ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

Διδακτορική Διατριβή

Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης

Ζαχαρίας Φροντιστής

Μηχανικός Περιβάλλοντος

Χανιά

Ιούλιος 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, με θέμα «Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης», εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης (ΠΚ). Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο Καθηγητή, Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ) για την υπόδειξη του θέματος, την άριστη καθοδήγησή του και συνεργασία μας καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής:

1. Δ. Βενιέρη, Λέκτορα, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ,
2. Ε. Διαμαντόπουλο, Καθηγητή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ,
3. Ν. Καλογεράκη, Καθηγητή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ,
4. Ι. Πούλιο, Αναπλ. Καθηγητη, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ,
5. Α. Κατσαούνη, Επικ. Καθηγητή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΠΠ,
6. Ν. Ξεκουκουλωτάκη, Επίκ. Καθηγητή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ,

για τις πολύτιμες υποδείξεις τους κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων καθώς και στη συγγραφή της διδακτορικής διατριβής.

Θα ήταν παράλειψη να ξεχάσω την Επικ. Καθηγήτρια Δέσπω Φάττα – Κάσινου, υπεύθυνη του εργαστηρίου Μηχανικής Περιβάλλοντος στο Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος Πανεπιστημίου Κύπρου για την βοήθεια της καθώς επίσης και τον Καθηγητή Χρήστο Κομνινέλλη, για την φιλοξενία στο Ecole Polytechnique Federal de Lausanne (EPFL).

Μεταξύ άλλων οφείλω ένα ευχαριστώ στο εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και περισσότερα στην κ. Ελισάβετ Κουκουράκη για την βοήθεια της στις αναλυτικές μετρήσεις καθώς και τον Καθηγητή E,Routledge (Institute for the Environment, Brunel University) για την παροχή των μικροοργανισμών για τις δοκιμές YES. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, ιδιαίτερα την Δρ. Ευθαλία Χατζησυμεών, για την πολύτιμη βοήθειά και υποστήριξη της όπως και την Δρ Βασιλεία Δασκαλάκη για την πολύ καλή συνεργασία.

Φτάνοντας προς το τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους τελειόφοιτους και αποφοίτους του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ: (α) Σωτήρη Φανουργιάκη, (β) Σπύρο Μωραΐτη, (γ) Ματθαίο Κουραμάνο, (δ) Βασίλη Δραγανίγο, (ε) Δέσποινα Δημητρακάκη, (στ) Μαρία Κωσταδήμα, καθώς και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες (α) Χριστίνα Μπρέμπου και (β) Ελένη Δημήτρουλα για την άψογη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια εκπόνησης των διπλωματικών και μεταπτυχιακών τους εργασιών στο εργαστήριο «Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων».

Τέλος, ευχαριστίες εκφράζονται στον Φορέα Ανασυγκρότησης Πυρόπληκτων Περιοχών για την οικονομική υποστήριξη μέσω υποτροφίας της εν λόγω έρευνας.

Ζαχαρίας Φροντιστής
Ιούλιος 2011

Στον πατέρα μου και

στην μνήμη της μητέρας μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... xiii

1. Εισαγωγή 2

2. Θεωρητικό υπόβαθρο 5

2.1. Ενδοκρινικοί διαταράκτες 5

2.1.1. Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών 5

2.1.2. Το ενδοκρινικό σύστημα 6

2.1.3. Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών 8

2.1.4. Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών 9

2.1.4.1. Σημειακές πηγές 9

2.1.4.2. Μη σημειακές πηγές 9

2.1.5. Δισφαινόλη Α (Bisphenol – A, BPA) 13

2.1.6. Στεροειδείς ορμόνες 19

2.2. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης 24

2.2.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση 26

2.2.3. Η διεργασία Fenton και photo Fenton 35

2.2.4. Ηλεκτροχημική οξείδωση 40

2.2.5. Η χημεία των υπερήχων 46

3.1.1. Παρασκευή διαλυμάτων 54

3.1.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως 55

3.1.3. Φωτοκαταλύτες 57

3.1.4. Πειράματα φωτοκατάλυσης 58

3.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών με καταλύτη λεπτό υμένιο TiO_2 ακινητοποιημένο σε υπόστρωμα τιτανίου παρουσία ηλιακού φωτός 59

3.2.2. Φωτοκαταλυτικά πειράματα 61

3.3. Εφαρμογή της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών 61

3.3.1. Υλικά 61

3.3.2. Πειράματα φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης 61

3.4. Εφαρμογή της διεργασίας Fenton και Solar Fenton για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών 62

3.4.1. Υλικά 62

3.4.2. Πειράματα Fenton και Solar Fenton 62

3.5. Ηλεκτροχημική οξείδωση για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών σε άνοδο BDD 63

3.5.1. Υλικά και ηλεκτροχημικά πειράματα 63

3.6. Εφαρμογή των υπερήχων στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών 65

3.6.1. Υλικά και πειράματα υπερήχων 65

3.7. Πρωτόκολλα και πειραματικές τεχνικές 66

3.7.1. Υγρή χρωματογραφία 66

3.7.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) 68

3.7.3. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) 68

3.7.4. Οικοτοξικότητα 68

3.7.5. Μέτρηση pH, αγωγιμότητας, χρώματος, αρωματικών ενώσεων, ολικών στερεών και υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα 69

3.7.6. Απολύμανση 69

3.7.7. Οιστρογονικότητα 70

3.7.8. Ακτινομετρική μέθοδος προσδιορισμού της ροής φωτονίων 75

3.7.9. Θερμιδομετρικός προσδιορισμός της ισχύος των υπερήχων 76

3.8. Νευρωνικά δίκτυα 76

3.8.1. Δομή νευρωνικού δικτύου 77

3.8.2. Διαδικασία μάθησης 79

3.8.3. Βελτιστοποίηση ενός νευρωνικού δικτύου 79

3.8.4. Έλεγχος της προσαρμογής του μοντέλου 80

3.8.5. Σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου 80

3.9. Παραγοντικός σχεδιασμός 81

3.9.1. Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων 81

3.9.2. Επίδραση και αλληλεπίδραση παραγόντων 83

4. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 παρουσία ακτινοβολίας UVA 86

4.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση 86

4.1.1. Ενεργότητα καταλυτών ... 86

4.1.2. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη ... 87

4.1.3. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ... 88

4.1.4. Η επίδραση της υδατικής μήτρας ... 90

4.1.5. Συνδυασμός φωτοκατάλυσης και υπερήχων ... 91

4.1.6. Μελέτη της οιστρογονικότητας των διαλυμάτων ... 92

4.2. Προσομοίωση φωτοκατάλυσης με την χρήση νευρωνικού δικτύου ... 93

4.2.1 Βελτιστοποίηση του αριθμού των νευρώνων ... 94

4.2.2. Έλεγχος και επιβεβαίωση του μοντέλου ... 96

4.2.3. Ανάλυση ευαισθησίας ... 97

4.3. Σύνοψη αποτελεσμάτων ... 99

5. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 παρουσία ηλιακού φωτός ... 100

5.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση ... 100

5.1.1. Ενεργότητα καταλυτών ... 100

5.1.2. Η επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου ... 102

5.1.3. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη ... 103

5.1.4. Επίδραση της συγκέντρωσης της EE2 ... 104

5.1.5. Η επίδραση της υδατικής μήτρας ... 105

5.1.6. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση μίγματος οιστρογόνων σε υπερκάθαρο νερό και σε λύματα ... 106

5.1.7. Οιστρογονικότητα ... 107

5.2. Προσομοίωση φωτοκατάλυσης με την χρήση νευρωνικού δικτύου ... 108

5.2.1 Βελτιστοποίηση του αριθμού των νευρώνων ... 108

5.2.2 Έλεγχος και επιβεβαίωση του μοντέλου ... 110

5.2.3 Ανάλυση ευαισθησίας ... 110

5.3. Σύνοψη αποτελεσμάτων ... 112

6. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως ZnO παρουσία ηλιακού φωτός ... 113

6.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση ... 113

6.1.1. Προκαταρκτικά πειράματα 113

6.1.2. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην οξείδωση της EE2 113

6.1.3. Ανάπτυξη εμπειρικού μοντέλου 118

6.1.3. Οιστρογονικότητα 119

6.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων 120

7. Επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας και του είδους του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική οξείδωση 122

7.1 Η επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας 122

7.2 Η επίδραση του είδους του καταλύτη 123

8. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών με καταλύτη λεπτό υμένιο TiO_2 ακινητοποιημένο σε υπόστρωμα τιτανίου παρουσία ηλιακού φωτός 125

8.1 Αποτελέσματα – Συζήτηση 125

8.1.1. Χαρακτηρισμός του καταλύτη 125

8.1.2. Η επίδραση της μάζας και του τύπου του καταλύτη 126

8.1.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA 129

8.1.4. Η επίδραση του pH 131

8.1.5. Κινητική της αποδόμησης 133

8.2. Σύνοψη αποτελέσμάτων 135

9. Εφαρμογή της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών 136

9.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση 136

9.1.1. Χαρακτηρισμός του καταλύτη 136

9.1.2. Φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός 136

9.1.3. Απόδοση της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης συγκριτικά με την φωτοκατάλυση και την ηλεκτρόλυση 138

9.1.4. Επίδραση του ρεύματος 139

9.1.5. Επίδραση της μάζας του καταλύτη 143

9.1.6. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA 144

9.1.7. Η επίδραση του pH και της υδατικής μήτρας 145

9.1.8. Απομάκρυνση της οικοτοξικότητας και της οιστρογονικότητας 147

9.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων 148

10. Εφαρμογή της διεργασίας Fenton και Solar Fenton για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών 151

10.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση 151

10.1.1. Προκαταρκτικά Πειράματα 151

10.1.2. Η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου 151

10.1.3. Η επίδραση της συγκέντρωσης του σιδήρου 153

10.1.4. Η επίδραση της ακτινοβολίας στην απομάκρυνση της ΕΕ2 155

10.1.5. Η επίδραση της ακτινοβολίας στην απομάκρυνση οργανικού υλικού 156

10.1.6. Αντιδράσεις απουσία H_2O_2 157

10.1.7. Η επίδραση της συγκέντρωσης και της δομής των οιστρογόνων 159

10.1.8. Η επίδραση στην οιστρογονικότητα 161

10.1.9. Εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων 162

10.1.10. Τοξικότητα 163

10.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων 164

11. Ηλεκτροχημική οξείδωση για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών σε άνοδο BDD 166

11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση 166

11.1.1. Η επίδραση της έντασης του ρεύματος 166

11.1.2. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2 167

11.1.3. Παραγωγή ενεργού χλωρίου 169

11.1.4. Η επίδραση του ηλεκτρολύτη 170

11.1.5. Απομάκρυνση οιστρογονικότητας και απολύμανση – Χρήση ηλεκτρόλυσης ως τριτοβάθμια επεξεργασία 171

11.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων 173

12. Εφαρμογή των υπερήχων στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών 175

12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση 175

12.1.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ΕΕ2 175

12.1.2. Η επίδραση της ισχύος 177

12.1.3. Η επίδραση της θερμοκρασίας 178

12.1.4. Η επίδραση του αερισμού 180

12.1.5. Η επίδραση της υδατικής μήτρας 181

12.1.6. Η επίδραση των οξειδωτικών και καταλυτών 184

12.1.7. Απομάκρυνση της οιστρογονικότητας 187

12.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων 188

13. Συμπεράσματα 190

14. Βιβλιογραφία 193

14.1. Ξένη βιβλιογραφία 193

14.2. Ελληνική βιβλιογραφία 204

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή έγινε διεξοδική μελέτη επιλεγμένων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης ως προς την αποτελεσματικότητα τους στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από υδατικά διαλύματα με ιδιαίτερη έμφαση στην περίπτωση των περιβαλλοντικών δειγμάτων (επεξεργασμένα υγρά απόβλητα).

Οι μέθοδοι που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν την ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) σε μορφή κόνεως υπό UVA ή προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, την ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) σε μορφή κόνεως υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, την ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία TiO_2 σε μορφή υμενίου υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, καθώς και την φωτοηλεκτροχημική οξείδωση σε υμένιο TiO_2 υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία.

Μελετήθηκαν ακόμη η διεργασία Fenton και Solar Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση με ηλεκτρόδιο αδάμαντα και η εφαρμογή της χημείας των υπερήχων.

Αποδείχθηκε ότι όλες οι μέθοδοι που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του αρχικού ρύπου. Ωστόσο η απομάκρυνση της οιστρογονικότητας που είναι ένας δείκτης που αντιπροσωπεύει τις πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών στους οργανισμούς λαμβάνει χώρα πολύ πιο αργά από την διάσπαση των ενδοκρινικών διαταρακτών σε πραγματικές περιβαλλοντικές μήτρες. Παράλληλα μελετήθηκε η ταυτόχρονη απόδοση ορισμένων διεργασιών ως προς την απολύμανση.

Η απόδοση των διεργασιών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Σε κάποιες περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε προσομοίωση με την χρήση τεχνητών νευρωνικών δικτύων η οποία μπορεί να προβλέψει με επιτυχία τα πειραματικά δεδομένα. Εφαρμόστηκε επίσης μεθοδολογία πειραματικού σχεδιασμού για την αξιολόγηση της επίδρασης των πειραματικών μεταβλητών στην απόδοση της φωτοκατάλυσης με ZnO και αναπτύχθηκαν μαθηματικά μοντέλα που κάνουν ικανοποιητική προσαρμογή εντός της περιοχής μελέτης ενώ χρησιμοποιήθηκαν επίσης εμπειρικά μοντέλα όπου αυτά ήταν διαθέσιμα.

Συγκριτικά με άλλες διεργασίες η ηλεκτροχημική οξείδωση με BDD φαίνεται να παρέχει μια ενοποιημένη προσέγγιση για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών και την πιθανή χρήση της διεργασίας ως τριτοβάθμια επεξεργασία σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Για παράδειγμα η ηλεκτροχημική οξείδωση σε πυκνότητα ρεύματος 2.1 mA/cm^2 επιτυγχάνει απομάκρυνση 100 μg/L EE2 σε χρόνο 3.5 λεπτών και απολύμανση (απομάκρυνση *E.coli*) σε μόλις 1.5 λεπτά, η οιστρογονικότητα μειώθηκε κατά 50% σε 30 λεπτά ενώ το οργανικό φορτίο της εκροής μειώνεται κατά 85% σε 30 λεπτά επεξεργασίας.

ΜΕΡΟΣ Α

ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Εισαγωγή

Το ενδοκρινικό σύστημα αποτελείται από ένα σύνολο αδένων και των ορμονών που παράγουν, οι οποίες δρουν στην ανάπτυξη, την εξέλιξη, την αναπαραγωγή και τη συμπεριφορά των ζώων και των ανθρώπων. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) είναι παράγοντες που φαίνεται να επηρεάζουν (ή να «διαταράσσουν») τη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος. Μεταξύ άλλων κυρίως οι φυσικές ορμόνες, οι συνθετικές ορμόνες και ορισμένα χημικά προϊόντα ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ng/L – μg/L) έχουν την ικανότητα να διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα. Προκαλούν διαταραχές στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη, ενώ θεωρούνται ύποπτες για ορισμένες μορφές καρκίνων.

Οι EDCs απομακρύνονται μόνο μερικώς από τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, επιπρόσθετα πολλοί ερευνητές έχουν αναφέρει την ύπαρξη EDCs σε εκροές από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε περιβαλλοντικά "κρίσιμες" συγκεντρώσεις. Υπό αυτό το πρίσμα, χρειάζεται μια επιπλέον επεξεργασία για την απομάκρυνση αυτών των ουσιών από τις δευτεροβάθμιες εκροές ώστε να εξασφαλίζεται η ασφαλής διάθεση των αποβλήτων στο περιβάλλον.

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την μείωση των ανθεκτικών και οιστρογονικά ενεργών ουσιών αλλά και την απολύμανση, ωστόσο η πλειονότητα των αντίστοιχων μελετών έχουν πραγματοποιηθεί σε απλές υδατικές μήτρες (υπερκάθαρο νερό).

Ο κύριος σκοπός της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση την απομάκρυνσης μικρορύπων και πιο συγκεκριμένα αντιπροσωπευτικών διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης (της φυσικής ορμόνης 17β – οιστραδιόλη, της συνθετικής ορμόνης 17α – αιθινυλ – οιστραδιόλη και της ουσίας δισφαινόλη Α, μιας χημικής ουσίας που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πλαστικών μπουκαλιών και δοχείων αποθήκευσης τροφίμων) από την υγρή φάση με την εφαρμογή διεργασιών προηγμένης οξείδωσης, εστιάζοντας περισσότερο σε πραγματικές υδατικές μήτρες (δευτεροβάθμια εκροή). Παράλληλα ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στην δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας, σε αντικατάσταση των τεχνητών πηγών φωτισμού, η οποία κάνει την προοπτική εφαρμογής των φωτοχημικών προηγμένων διεργασιών οξείδωσης ακόμα πιο ελκυστική, τόσο από οικονομική όσο και περιβαλλοντική άποψη.

Ειδικότερα οι επιμέρους στόχοι της διατριβής αναφέρονται παρακάτω :

- Εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.

Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας όπως συγκέντρωση των ενδοκρινικών διαταρακτών, ένταση και τύπος ακτινοβολίας (ηλιακή και UVA), είδος και συγκέντρωση καταλύτη (TiO_2, ZnO), διαβίβαση αέρα, pH, επίδραση της υδατικής μήτρας (υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό και βιολογικά επεξεργασμένα λύματα). Διερεύνηση πιθανής συνέργειας με άλλες διεργασίες προηγμένης οξείδωσης (υπέρηχοι). Παράλληλα, μελέτη της μεταβολής της οιστρογονικότητας κατά την αποδόμηση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Προσομοίωση της διεργασίας με την χρήση απλών κινητικών μοντέλων και παραγοντικού σχεδιασμού ή με την χρήση νευρωνικών δικτύων.

Παρασκευή καταλύτη υμενίου TiO_2 ακινητοποιημένου σε υπόστρωμα Ti και μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας. Επιπρόσθετα, μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης των ενδοκρινικών διαταρακτών σε υμένιο TiO_2.

- Εφαρμογή της διεργασίας Fenton και Solar Fenton στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.

Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας όπως συγκέντρωση και είδος των ενδοκρινικών διαταρακτών, συγκέντρωση του Fe^{2+} και του H_2O_2 και επίδραση του pH. Διερεύνηση του ρόλου της ηλιακής ακτινοβολίας. Μελέτη της μεταβολής της οιστρογονικότητας κατά την αποδόμηση των ενδοκρινικών διαταρακτών, καθώς και έρευνα για το δυναμικό της διεργασίας Fenton ως προς την απολύμανση.

- Εφαρμογή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.

Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας, όπως συγκέντρωση και είδος των ενδοκρινικών διαταρακτών, ένταση του ρεύματος, παρουσία και τύπος ηλεκτρολύτη και υδατική μήτρα. Μελέτη της μεταβολής της οιστρογονικότητας κατά την αποδόμηση των ενδοκρινικών διαταρακτών καθώς και της αποτελεσματικότητας της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως προς την απολύμανση.

- Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών με την βοήθεια υπερήχων.

Μελέτη των πειραματικών συνθηκών λειτουργίας που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας, όπως συγκέντρωση των ενδοκρινικών διαταρακτών, ισχύς των υπερήχων, προσθήκη ή μη καθώς και τύπος αερίων. Διερεύνηση της προσθήκης καταλυτών και της επίδρασης της θερμοκρασίας.

Μελέτη της μεταβολής της οιστρογονικότητας κατά την αποδόμηση των ενδοκρινικών διαταρακτών.

Συνοπτική αξιολόγηση των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης ως προς την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών.

2. Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1. Ενδοκρινικοί διαταράκτες

2.1.1. Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών

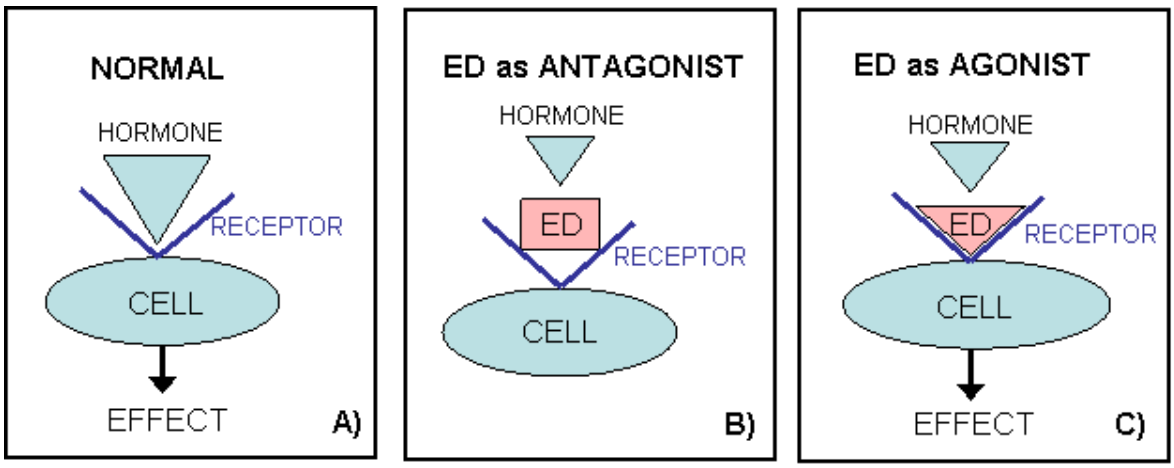
Τα ζώα και τα φυτά έχουν ένα σύστημα χημικών "αγγελιοφόρων", οι οποίοι ελέγχουν ποικίλες βασικές λειτουργίες όπως αναπαραγωγή, ανάπτυξη και συντήρηση. Στα ζώα αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί διάφορους αδένες στους οποίους παράγονται αυτοί οι χημικοί "αγγελιοφόροι" (ορμόνες), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται στα όργανα στόχους (target organs). Κύριες χημικές ουσίες μπορούν να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine system) για την παραγωγή μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης ή διαταραχής, η οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται ορμονικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs). Το πρόβλημα των ορμονικών διαταραχών (Endocrine Disruption – ED) ήταν εμφανές από την αρχή των δεκαετιών του 20ου αιώνα (Birkett and Lester, 2003), αλλά σχετικά πρόσφατα ήρθε στο προσκήνιο ως ένα σοβαρό θέμα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το φαινόμενο των ορμονικών διαταραχών αποτελεί θέμα που απασχολεί την κοινωνία από τις αρχές της δεκαετίας του '90. Ο λόγος που ήλθε στο προσκήνιο ήταν ότι μελέτες αποκάλυψαν πως οι EDCs είναι μια πιθανή αιτία προβλημάτων αναπαραγωγής στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού (Birkett and Lester, 2003).

Σε μελέτη των Carlsen et al. (1992) που βασίστηκε σε 61 προγενέστερες μελέτες εξετάστηκε η ποιότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών και διαπιστώθηκε ότι υπήρχε μια μείωση στην ποιότητα και στην ποσότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Παράλληλα από τη δεκαετία του '50 υπάρχουν ενδείξεις για ορμονικές διαταραχές στα συστήματα αναπαραγωγής κυρίως της άγριας πανίδας που προκύπτουν από την έκθεση της σε περιβαλλοντικούς ρύπους (π.χ. λεπτό κέλυφος αυγών εξαιτίας μικροβιοκτόνων και οιστρογόνων) (Birkett and Lester, 2003). Από τη δεκαετία του '40 έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών παραγομένων από τον άνθρωπο. Η γενιά μεταξύ 1950 και 1960 ήταν η πρώτη που υπέφερε από την έκθεση ρύπων (που ήταν συσσωρευμένοι στον παχύ μητρικό ιστό) καθώς αναπτύσσονταν στη μήτρα. Βέβαια, μετά το 2020 θα διαπιστωθεί πραγματικά κατά πόσο αυτές οι χημικές ουσίες επηρεάζουν την υγεία των

παιδιών που συλλαμβάνονται σήμερα τότε δηλαδή που εκείνα θα ενηλικιωθούν. Πολυάριθμες μελέτες στα θηλαστικά, πουλιά και ψάρια υποδεικνύουν πιθανές ορμονικές διαταραχές, η πλειονότητα των οποίων περιλαμβάνουν ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη.

2.1.2. Το ενδοκρινικό σύστημα

Στους πολυκύτταρους οργανισμούς είναι απαραίτητο να ρυθμιστεί και να ολοκληρωθεί η λειτουργικότητα των κυττάρων. Τα δύο συστήματα που καλούνται να το κάνουν αυτό είναι το νευρικό σύστημα και το ενδοκρινικό σύστημα. Το ενδοκρινικό σύστημα είναι σημαντικό στους φυσικούς και ζωικούς οργανισμούς διότι αυτό είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη, αναπαραγωγή, συντήρηση και τον μεταβολισμό (U.S. Environmental Protection Agency, 1997). Σε διαφορετικές περιοχές του σώματος αρκετοί αδένες που αποτελούν το ενδοκρινικό σύστημα παράγουν ορμόνες με διαφορετικές λειτουργίες (Birkett and Lester, 2003). Οι ενδοκρινείς αδένες αποτελούνται από υποθαλάμιους, βλεννογόνους, θυρεοειδείς, παραθυρεοειδείς, επινεφρίδιους αδένες, νευραδένες και όρχεις. Στη συνέχεια αυτές οι ορμόνες μεταφέρονται δια μέσου της κυκλοφορίας του αίματος στα όργανα στόχους όπου χρησιμοποιούνται για να υλοποιήσουν μια φυσική αντίδραση. Αυτά τα κύτταρα στόχοι αποτελούνται από μια "θέση πρόσδεσης" (binding site) (δέκτης) και μια "θέση επηρεαστή" (effector site) (Birkett and Lester, 2003). Όταν οι ορμόνες προσκολληθούν στο δέκτη η "θέση επηρεαστή" εναλλάσσεται και διαδοχικά παράγει την επιθυμητή αντίδραση (Σχήμα 2.1α). Κάποια μόρια "ελεύθερων" ορμονών δε θα φθάσουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, κυρίως από το ήπαρ και τους νεφρούς, σε μια διαδικασία που αποκαλείται "μεταβολική απέκκριση". Αυτή η διαδικασία διαφέρει ανάλογα με το είδος των ορμονών. Η διάρκεια ζωής μιας ορμόνης στο σώμα ποικίλει καθώς κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Κατά συνέπεια εάν ο ρυθμός μεταβολικής απέκκρισης είναι χαμηλός η ορμόνη παραμένει στο σώμα περισσότερο αρα αυξάνεται η διαθεσιμότητα της για αλληλεπίδραση με τους δέκτες καταλήγοντας σε περισσότερες αντιδράσεις. Όπως αναφέρθηκε τα μόρια των ορμονών έχουν γενικά μικρή διάρκεια ζωής στο σώμα εξαιτίας των μηχανισμών μεταβολικής απέκκρισης. Παρόλα αυτά, όταν οι EDCs είναι παρούσες αυτοί οι μηχανισμοί μπορεί να μην εφαρμοστούν οδηγώντας έτσι σε βιοσυσσώρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα.



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

Οι EDCs μπορεί τελικώς να αλληλεπιδράσουν με το ενδοκρινικό σύστημα (τέτοια αλληλεπίδραση τείνει να επηρεάσει τα συστήματα σταθερών σταδίων σεξουαλικής ανάπτυξης, π.χ. τα ανήλικα άτομα να είναι πιο ευαίσθητα). Οι θέσεις του δέκτη έχουν μεταξύ τους πολύ μεγάλη συγγένεια για μια συγκεκριμένη ορμόνη κι έτσι απαιτούνται μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί αντίδραση. Συνεπώς οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα έχουν υψηλή δραστικότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως "η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα" (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα τόσο λιγότερη ορμόνη απαιτείται). Παρά την υψηλή συγγένεια των θέσεων του δέκτη με ορμόνες είναι ωστόσο δυνατόν να προσδεθούν κι άλλες χημικές ενώσεις στους δέκτες αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι όσες EDCs είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν μια επίδραση και να καταλήξουν επίσης σε μια αντίδραση. Ορμονική διαταραχή συμβαίνει όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Τα είδη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1β και 2.1γ. Η χημική ουσία μπορεί να προσδεθεί στο δέκτη και να ενεργοποιήσει μια αντίδραση και για αυτό το λόγο να δράσει σαν "μίμος" ορμόνης. Αυτό ορίζεται ως αγωνιστική επίδραση (agonistic effect) (Σχήμα 2.1γ). Εάν η χημική ουσία (σε αυτή την περίπτωση παρεμποδιστής ορμόνης) προσδεθεί σε ένα δέκτη χωρίς να δημιουργηθεί αντίδραση αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προλαμβάνεται η φυσική ορμόνη από αλληλεπίδραση και αυτό εκφράζεται ως ανταγωνιστική επίδραση (antagonistic effect) (Σχήμα 2.1β). Άλλες επιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο ενδοκρινικό σύστημα είναι διαταραχή των

συνθέσεων και αφαίρεση των ορμονών όπως και των δεκτών τους και αλληλεπίδραση με πολλαπλές ορμόνες, από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ορμονικές διαταραχές είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως "μιμούνται" ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Sumpter, 1998).

2.1.3. Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών

Έχουν προταθεί πολλοί ορισμοί για ενδοκρινικούς διαταράκτες οι οποίοι έχουν γίνει αντικείμενο επισταμένων ερευνών. Ο όρος "ενδοκρινικός διαταράκτης" διατυπώθηκε για να συμπεριλάβει οποιεσδήποτε δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία που είναι επακόλουθο μεταβολών κάθε τμήματος του ενδοκρινικού συστήματος. Ο ακριβής ορισμός ενός "ενδοκρινικού διαταράκτη" που προτάθηκε στην ημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών στην ανθρώπινη υγεία και στην άγρια πανίδα (European Commission, 1996) είναι κοινά αναφερόμενος ως "Weybridge" και είναι ο εξής: *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι μια εξωγενής υπόσταση η οποία προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός άθικτου οργανισμού ή στους απογόνους του ως επακόλουθο των αλλαγών στην ενδοκρινή λειτουργία.* Πολλές χημικές ουσίες έχουν αποδειχθεί ότι δυνητικά προκαλούν ορμονικές διαταραχές, αλλά απαιτούνται περισσότερες έρευνες σε αυτό το πεδίο. Μελέτες, για παράδειγμα, σε οργανισμούς *in vitro*, όπως αναλύσεις ορμονικών προσδέσεων (Birkett and Lester, 2003), έχουν δείξει ότι κάποιες χημικές ουσίες καθορίζουν τις επιδράσεις ορμονικών διαταραχών. Ανάλογη δράση δεν έχει αποδειχθεί *in vivo*. Επομένως, απαιτείται ένας ξεχωριστός ορισμός του δυναμικού των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν πιο λεπτομερή ορισμό ενδοκρινικού διαταράκτη: *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει με τη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της αναπαραγωγής, ανάπτυξης και / ή συμπεριφοράς.* Ο ορισμός της EPA εκφράζει την ευρεία ποικιλία των μηχανισμών που πρόκειται απευθείας να εμπλακούν στη διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος. Επιπλέον ορισμοί, εκτός από της USEPA, προτείνονται από την Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC), (1998) και από το International Programme on Chemical Safety (IPCS) (Phillips and Harrison, 1999), αλλά στην ουσία είναι επαναδιατυπωμένες εκδόσεις των ορισμών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι EDCs μπορούν να εκδηλώσουν οιστρογονικότητα (estrogenic

activity) ή ανδρογονικότητα (androgenic activity). Ως οιστρογόνα (estrogens), ορίζονται "οι ορμόνες οι οποίες παράγονται από τις ωοθήκες και είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση και ανάπτυξη των χαρακτηριστικών του θηλυκού φύλου". Ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται "οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου " (Birkett and Lester, 2003).

2.1.4. Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών

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

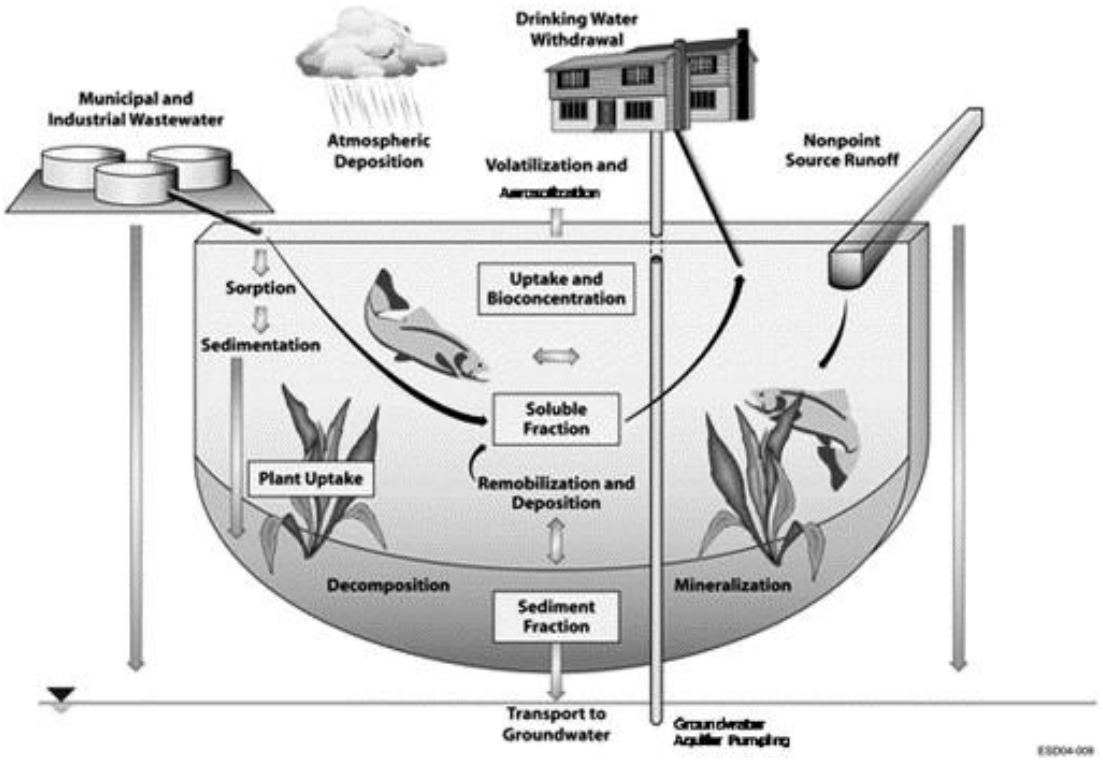
2.1.4.1. Σημειακές πηγές

Μια σημειακή πηγή είναι ένα αδιαμφισβήτητο σημείο εισόδου του ρύπου σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (συνήθως σε έναν υδατικό πόρο). Θα μπορούσε να είναι ένας αγωγός εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, μια υπερχείλιση (πλημμύρα), ή ένα γνωστό σημείο όπου πετάγονται κατ'επανάληψη απορρίμματα. Οι σημειακές πηγές είναι ευκολότερο να ελεγχθούν από τις μη σημειακές επομένως, όποτε είναι δυνατόν, οι μη σημειακές πηγές μετατρέπονται σε σημειακές. Οι σημειακές πηγές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την υπό μελέτη περιοχή. Σε ένα ποτάμιο σύστημα, η αποχέτευση από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι συνήθως ο κύριος παράγοντας ρύπανσης.

2.1.4.2. Μη σημειακές πηγές

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

Στο Σχήμα 2.2 φαίνονται σχηματικά οι κύριες πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών αλλά και η τύχη τους στο περιβάλλον, ενώ στον Πίνακα 2.2 συνοψίζεται η εμφάνιση και η τύχη διαφόρων ενδοκρινικών διαταρακτών σε υδατικά συστήματα (επιφανειακά και υπόγεια νερά αλλά και πόσιμο νερό), καθώς και η απομάκρυνση τους από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.



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

Πίνακας 2.1. Κύριες πηγές ενδοκρινικών διαταρακτών.

Όξινοι φθαλικοί εστέρες (PAEs), Δισφαινόλη Α (BPA), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφενύλια (PCBs), πολυβρωμιούχοι διφενυλεστέρες (PBDE), τεταρτο-βρωμοδισφαινόλη Α, (TBBA), τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζό-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριομένα διβενζοφουράνια (PCDFs)

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

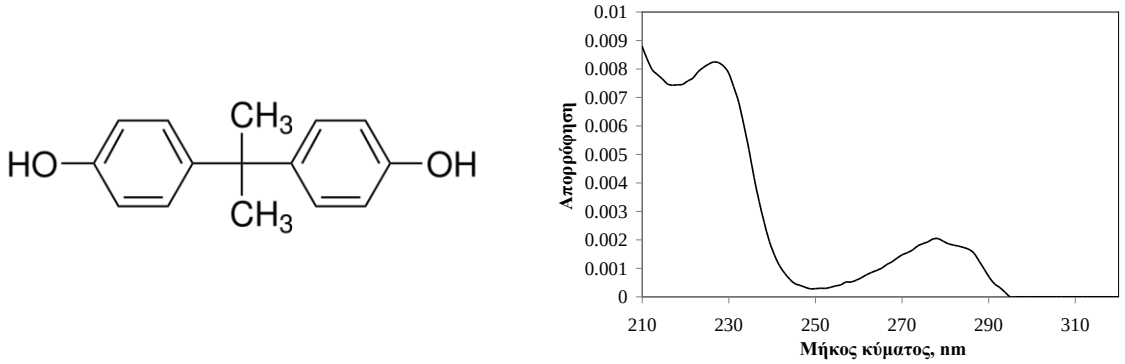
Πίνακας 2.2. Εμφάνιση και τύχη ενδοκρινικών διαταρακτών σε διάφορα υδατικά συστήματα. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε ng/L.

EDCs	Επιφανειακά νερά	Υπόγεια νερά	Πόσιμο νερό	Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων		
				Είσοδος	Έξοδος	Απομάκρυνση(%)
E1	< 0.1–3.4	Δ.Α–120	0.2–0.6	25–132	2.5–82	− 22 to 95
	0.2–6.6	Δ.Α–4.5		44	17	61 (μέση)
	< 0.3–7.2	Δ.Α–1.6		29–670	Δ.Α[a]–72	− 111 to 100
	5–12			19–78	1–96	− 55 to 98
	1.4–12.9			20–130	< 0.3–11	–[b]
	< 17–38			Δ.Α–18.3	Δ.Α–6.7	64–100
	Δ.Α–7.4			57.8–83.3	6.3–49.1	41–89
	Δ.Α–4.6			4–33	0–147	–
	1.1–3.0			230–510	Δ.Α	100
E2	< 0.3–5.5	Δ.Α–45	0.2–2.1	4.0–25	0.35–3.5	59–98
	0.6–1.0	6–66	2.6	11	1.6	85 (μέση)
	< 0.8–1.0	13–80	Δ.Α–2.6	35–125	Δ.Α–30	44–100
	2–6	Δ.Α–0.79		2.4–26	0.2–14.7	− 18.5 to 98.8
	Δ.Α-8.8			17–150	< 0.8	–
	< 0.7–1.7			22.0	0.95	96 (μέση)
	1.6–15.5			Δ.Α–161.6	Δ.Α–5.4	52–99
	Δ.Α–3.8			0–11	0–158	–
17α-E2	< 0.1–3.0	Δ.Α–0.21	0.3	< 0.7–15	< 0.4	–
	< 0.3–0.4			Δ.Α–1	Δ.Α–38	–
	Δ.Α–25			Δ.Α	Δ.Α	–
	0.15–2.0					
	Δ.Α–0.31					
E3	2–5	Δ.Α–0.16	–	24–188	0.43–18	77–99
	Δ.Α–3.3			72	2.3	97 (μέση)
	Δ.Α–3.1			23–48	Δ.Α–1	96.7 (μέση)
	Δ.Α–1.7			23–660	Δ.Α–275	18–100
	Δ.Α–1.9			138–381	< 1–4.9	> 7
	1.0–2.5			2–22	0–29	–
EE2	< 0.1–4.3	Δ.Α–0.94	0.15–0.5	0.40–13	Δ.Α–1.7	52–100
	< 0.3–0.4			4.9–7.1	2.7–4.5	33–45
	Δ.Α–1			< 0.3–5.9	< 0.3–2.6	–
	5.7–30.8			3–70	Δ.Α–5	33.3–100
	0.1–5.1			< 0.7–14.4	< 0.7–4.1	71–93
	Δ.Α–4.6			Δ.Α–1.2	Δ.Α–0.6	55
	1.1–2.9			0–2	0–178	–
BPA	< 8.8–1000	Δ.Α–7	0.5–2.0	332–339	13–36	90 (μέση)
	0.5–14	Δ.Α–930	5	250–5620	< 43–4090	92 (μέση)
	Δ.Α–600			720–2376	16–1840	10–99
	15–29			281–3642	6–50	90–98
	65–295			88–438	11–1054	–

2.1.5. Δισφαινόλη Α (Bisphenol – A, BPA)

2.1.5.1. Χημικές ιδιότητες

Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων δισφαινολών (bisphenols) αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται με ένα γεφυρωμένο άτομο άνθρακα (Σχήμα 2.3). Υδροξυλιωμένες δισφαινόλες με την ομάδα του υδροξυλίου (OH) στη θέση πάρα- [π.χ. δισφαινόλη Α (bisphenol – A, BPA)] και με μια γωνιακή διαμόρφωση είναι κατάλληλες για δεσμούς υδρογόνου με την πλευρά του αποδέκτη του υποδοχέα του οιστρογόνου. Η χαμηλή τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού ($\log K_{OW}$) υποδηλώνει λιποφιλικότητα της συγκεκριμένης ένωσης και την τάση της να προσδένεται σε στερεές φάσεις στα υδατικά οικοσυστήματα. Επομένως με μια τιμή $\log K_{OW}$ 3.5 είναι πιθανή η κατανομή σε φάση ιζήματος και για αυτό και η BPA έχει προσδιοριστεί σε ιζήματα κόλπων (Birkett and Lester, 2003).



Σχήμα 2.3. Χημική δομή και φάσμα απορρόφησης της BPA.

Η BPA εμφανίζει επίσης μέτρια υδατοδιαλυτότητα 120 mg/L και χαμηλή πτητικότητα (Staples et al., 1998), ενώ είναι σχεδόν απίθανο να υποστεί υδρόλυση και φωτόλυση (Birkett and Lester, 2003). Η οιστρογενής δραστηριότητα των υδροξυλιωμένων δισφαινολών επηρεάζεται από το μέγεθος και τη χημική φύση των υποκαταστατών στο κεντρικό γεφυρωμένο άτομο του άνθρακα (Birkett and Lester, 2003) με την πιο ενεργή ένωση να περιέχει δύο προπυλο – αλυσίδες στο γεφυρωμένο άνθρακα. Άλλες μελέτες (Bergeron et al., 1999, Schafer et al., 1999) σχετικά με την οιστρογονικότητα της BPA αναφέρουν ότι είναι 4 – 6 τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αντίστοιχη της 17β – οιστραδιόλης (17β – estradiol). Μια πρόσφατη μελέτη των Chen et al. (2002) έδειξε πως και άλλες υδροξυλιωμένες δισφαινόλες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές είναι ελαφρώς οιστρογενείς. Πλέον της ασθενούς οιστρογονικής συμπεριφοράς, η BPA έχει παρουσιάσει και κάποια αντί – ανδρογενή δραστηριότητα (Birkett and Lester, 2003).

2.1.5.2. Πηγές – χρήσεις BPA

Η BPA παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες, με ένα μεγάλο ποσοστό άνω του 90% να χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών, ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών και επιβραδυντικών φλόγας (Fromme et al., 2002). Τα πλαστικά που παράγονται χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων και ποτών όπως, για παράδειγμα, στην εσωτερική επένδυση των μεταλλικών κονσερβών φαγητού, τα καπάκια μπουκαλιών και τους αγωγούς ύδρευσης (Birkett and Lester, 2003). Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν προσθετικά σε θερμαντικό χαρτί, χρώματα σε σκόνες, στην οδοντιατρική (Birkett and Lester, 2003) και ως αντιοξειδωτικά σε πλαστικά (Staples et al., 1998, Fromme et al., 2002). Περίπου το 30% της παγκόσμιας παραγωγής λαμβάνει χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση καθώς, βάσει αναφορών, στη Γερμανία το 1995 παράχθηκαν 210.000 τόνοι (Fromme et al., 2002). Αποτελέσματα ερευνών (Birkett and Lester, 2003) έχουν δείξει ότι η BPA όταν υπάρχει στην εσωτερική επένδυση των κονσερβών φαγητού μπορεί να περάσει στο προϊόν και κατά συνέπεια αυτό να αποκτήσει οιστρογενή δράση. Κονσέρβες που περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε BPA έχουν ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στο περιεχόμενο της κονσέρβας να ανέρχεται σε 80 μg/kg (Birkett and Lester, 2003). Οι πειραματικές αυτές τιμές είναι σαφώς κάτω από το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις συγκεντρώσεις της BPA σε κονσέρβες φαγητού που είναι 3 mg/kg. Αποτελέσματα άλλων ερευνών δείχνουν ότι υπάρχει διαρροή της BPA από την κονσέρβα σε λαχανικά (Birkett and Lester, 2003). Εξαιτίας του γεγονότος ότι η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία αναμένεται να είναι παρούσα στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, τα επεξεργασμένα απόβλητα και την επεξεργασμένη ιλύ (Birkett and Lester, 2003). Οι Fromme et al. (2002) αναφέρουν χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων BPA σε επιφανειακά νερά (0.0005 – 0.41 μg/L) και σε ιζήματα (0.01 – 0.19 mg/kg). Η απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας αλλά και από τη διαρροή της από τα τελικά προϊόντα. Τα διασταλλάγματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμάτων μπορούν να θεωρηθούν ως σημαντική πηγή της BPA που υπάρχει στο περιβάλλον μιας και οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν είναι 269 μg/L (Yamamoto et al., 2001). Οι βιομηχανικές πηγές, όμως, θεωρείται πως είναι η κύρια πηγή της BPA (Birkett and Lester, 2003).

2.1.5.3. Συγκεντρώσεις της BPA στο υδατικό περιβάλλον

Συγκεντρώσεις της BPA μέχρι 490 ng/L έχουν πρσδιοριστεί σε ποταμούς (Birkett and Lester, 2003). Στα μέσα της δεκαετίας του '70 οι Matsumoto et al. (1977) και ο Matsumoto (1982) ανέλυσαν δείγματα από ποτάμια από διάφορες τοποθεσίες στην Ιαπωνία. Οι ερευνητές προσδιόρισαν την BPA μόνο σε ένα δείγμα με συγκέντρωση που κυμαινόταν από 0.01 – 0.09 μg/L (Matsumoto et al., 1977). Σε μια άλλη έρευνα όπου μελετήθηκαν 19 δείγματα από επιφανειακά νερά, στην πλειοψηφία των δειγμάτων (14) δεν ανιχνεύθηκε η BPA, ενώ σε τέσσερα δείγματα οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 0.06 – 0.11 μg/L και μόνο ένα δείγμα παρουσίασε συγκέντρωση 1.9 μg/L (Matsumoto, 1982). Σε εργασία των Hendriks et al. (1994), όπου πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στον ποταμό Ρήνο δεν αναφέρθηκαν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις της BPA σε εφτά δείγματα (όριο ανίχνευσης ~ 0.01 μg/L), ενώ σε ένα δείγμα αναφέρθηκε συγκέντρωση ίση με 0.119 μg/L. Με βάση τη χημική ανάλυση E-screen οι συγκεντρώσεις BPA από 2 έως 5 μg/L προκαλούν ορμονικές επιπτώσεις (Birkett and Lester, 2003). Η BPA είναι μετρίως τοξική στα ψάρια με τιμές LC_{50} (Lethal Concentration) και EC_{50} (Effective Concentration) από 1.1 και 10 mg/L, αντίστοιχα (Alexander et al., 1988). Με συγκεντρώσεις BPA, 640 g/L παρεχόμενες μέσω του νερού έχουν προκληθεί αναπαραγωγικά αποτελέσματα στο ψάρι (*Pimephales promelas*) (Birkett and Lester, 2003). Επίσης στο *Pimephales promelas* συγκέντρωση BPA 16 g/L υποδηλώνει αναστολή της σπερματογένεσης. Τα επίπεδα της BPA σε επιφανειακά νερά είναι τυπικά από μια έως αρκετές τάξεις μεγέθους χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά που παρατηρούνται στους εξεταζόμενους οργανισμούς (Staples et al., 1998). Το δυναμικό της βιοσυσσώρευσης στο βιόκοσμο είναι χαμηλό όταν σε ταχεία βιοαποδόμηση ο συντελεστής BCFs, που υποδηλώνει τον λόγο της συγκέντρωσης της BPA στον ιστό των υδάτινων οργανισμών προς το νερό που τους περιβάλλει, είναι μικρότερος από 100, σε πείραμα έχει τιμή 42 και με υπολογισμό είναι 196 (Gülden et al., 1998).

2.1.5.4. Βιοαποδόμηση

Οι χρόνοι ημιζωής της BPA κυμαίνονται από 1 μέχρι 180 ημέρες για το έδαφος, από 0.74 μέχρι 7.4 ώρες για την ατμόσφαιρα, από 3 μέχρι 360 ημέρες για τα υπόγεια νερά κι από 1 έως 150 ημέρες για τα επιφανειακά νερά (Groshart et al., 2001). Όταν η BPA βρεθεί στο έδαφος, παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια κινητικότητα, ενώ είναι πιθανό να αποδομηθεί κάτω από αερόβιες συνθήκες. Όσον αφορά στη μικροβιακή αποδόμηση της BPA, υπάρχουν ορισμένοι

μικροοργανισμοί που μπορούν να την αποδομήσουν. Οι μελέτες που αφορούν τη βιοαποδόμησή της όμως είναι αντικρουόμενες. Σύμφωνα με ορισμένες από αυτές, η BPA χαρακτηρίζεται ως βιοαποδομήσιμη ένωση υπό αερόβιες συνθήκες. Σε άλλες μελέτες, η βιοαποδόμησή της πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς ή δε λαμβάνει καθόλου χώρα (Groshart et al., 2001). Για την περίπτωση των αναερόβιων συνθηκών δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Τα διαφορετικά και αντικρουόμενα αποτελέσματα που αφορούν τη βιοαποδόμηση της BPA, είναι πιθανό να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, που εξετάστηκαν καθώς υπάρχουν διαφορές στην ποσότητα και το είδος των μικροοργανισμών, καθώς και τη συγκέντρωση της BPA. Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις της BPA μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να περιορίζουν ή να αναστέλλουν τη μικροβιακή αποδόμηση. Η προσαρμογή των μικροοργανισμών και η παρουσία οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά τη βιοαποδόμηση της BPA, έτσι σε συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστέθηκε BPA, η αποδόμηση είναι πιθανό να λάβει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Έχουν αναφερθεί χρόνοι ημιζωής της BPA σε υδατικά συστήματα, που κυμαίνονται από 24 ώρες έως 6 μήνες. Αντίθετα, σε υδατικά συστήματα, στα οποία είχε προστεθεί σταδιακά η ένωση, η αποδόμηση λαμβάνει χώρα με γρηγορότερους ρυθμούς. Σ' αυτή την περίπτωση, οι χρόνοι ημιζωής κυμαίνονται από 2.5 έως 4 ημέρες. Η απουσία οξυγόνου φαίνεται ότι επηρεάζει την αποδόμηση, καθώς οι χρόνοι ημιζωής σε υδατικά συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστίθεται η BPA υπό αναερόβιες συνθήκες κυμαίνονται από 96 ώρες μέχρι 24 μήνες (Groshart et al., 2001).

2.1.5.5. Βιοσυσσώρευση

Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος (USEPA) κατατάσσει τη BPA στις χημικές ενώσεις που δεν εμφανίζουν ενδιαφέρον, όσον αφορά στη βιοσυσσώρευση, μιας και οι πειραματικές ή οι βάσει μαθηματικών μοντέλων υπολογισμένες τιμές των συντελεστών βιοσυγκέντρωσης είναι μικρότερες από 1000 (EPA, 1995). Η τιμή αυτή αποτελεί κριτήριο κατάταξης των ενώσεων σε αυτές που παρουσιάζουν ή όχι ενδιαφέρον ως προς τη βιοσυσσώρευση. Επίσης, σύμφωνα με τον Gillete (1983), χημικές ενώσεις με συντελεστή βιοσυγκέντρωσης μικρότερο από 100 έχουν μικρή πιθανότητα να βιοσυσσωρευθούν. Ο Kawasaki (1980) ανέφερε τιμές συντελεστή βιοσυγκέντρωσης για τη BPA μικρότερες από 100. Τιμές, που υπολογίστηκαν με βάση την τιμή Kow ή τη διαλυτότητα, κυμαίνονται από 42 έως 196. Σ' αυτές τις περιπτώσεις, ωστόσο, δε λήφθηκαν υπόψη μεταβολικές διεργασίες (Staples et al., 1998).

2.1.5.6. Ενδοκρινική και τοξική δράση

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την ορμονική δράση της BPA, εξαιτίας της ικανότητάς της να μιμείται τη δράση ενδογενών ορμονών και να επηρεάζει την ενδοκρινική λειτουργία των οργάνων. Η ορμονική δράση της BPA συνίσταται στην ικανότητά της να συνδέεται με τους υποδοχείς οιστρογόνων στη θέση της 17β – οιστραδιόλης, προκαλώντας μ' αυτόν τον τρόπο ορμονικές διαταραχές. Η BPA εμφανίζει 10000 – 100000 φορές ασθενέστερη ορμονική δράση σε σχέση με το φυσικό οιστρογόνο 17β – οιστραδιόλη. Επίσης, δε θεωρείται καρκινογόνος ουσία. Η τοξικότητα της BPA έχει ήδη μελετηθεί από τη δεκαετία του '70, μελέτες που αφορούν στις επιπτώσεις της στο αναπαραγωγικό σύστημα έδειξαν ότι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50 mg/kg bw/day μπορούν να έχουν επιδράσεις στους οργανισμούς (Goodman et al., 2006). Παράλληλα δοκιμές σε θηλαστικά έδειξαν ότι μπορούν να προκληθούν τοξικές επιδράσεις με μικρότερες δόσεις BPA (2 – 20 μg/kg bw/day), που σχετίζονται περισσότερο με συγκεντρώσεις, που συναντώνται στο περιβάλλον (Vom Saal et al., 2005). Ωστόσο, η επίδραση της BPA στα ζώα και τον άνθρωπο δεν είναι πλήρως τεκμηριωμένη γιατί τα αποτελέσματα των δοκιμών δεν είναι πάντα επαναλήψιμα (Tyl et al., 2002). Από άλλες μελέτες προέκυψε ότι η συγκέντρωση της BPA για την οποία δεν παρατηρούνται επιπτώσεις (NOAEL, no-observed-adverse-effect-level) σε ποντίκια, είναι ίση με 5 mg/kg bw/day (Tyl et al., 2002). Με βάση αυτήν την τιμή και χρησιμοποιώντας την τιμή 100 ως παράγοντα αβεβαιότητας (10 για διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα είδη και 10 για διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα άτομα του ίδιου είδους), η ανεκτή τιμή καθημερινής πρόσληψης από τον άνθρωπο υπολογίστηκε ίση με 0.05 mg/kg bw/day (EFSA, 2006). Η ίδια τιμή προτάθηκε και από την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος βασισμένη σε μείωση του βάρους του σώματος που παρατηρήθηκε σε ποντίκια μετά τη χορήγηση 5 mg/kg bw/day BPA για 103 εβδομάδες και χρησιμοποιώντας κατάλληλο συντελεστή αβεβαιότητας (IRIS, 2002).

2.1.5.7. Έκθεση του ανθρώπου

Η έκθεση του ανθρώπου στη BPA μέσω της εισπνοής λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό ποσοστό εξαιτίας της πολύ χαμηλής τάσης ατμών της ένωσης (EU, 2003). Επίσης, η πρόσληψη μέσω του δέρματος δε θεωρείται συνηθισμένη με εξαίρεση τους ανθρώπους που εργάζονται σε εργοστάσια παραγωγής BPA καθώς και προϊόντων της. Η κυριότερη οδός πρόσληψής της θεωρείται η διατροφή. Επίσης, η χρήση της ένωσης στην οδοντιατρική στα οδοντικά

σφραγίσματα θεωρείται πηγή BPA για τον οργανισμό, η οποία όμως λαμβάνει χώρα για μικρό χρονικό διάστημα (Joskow et al., 2006).

Πίνακας 2.3. Οιστρογονικότητα των μεταλλικών νερών (Wagner and Ochlmann, 2009), SEM: Τυπικό σφάλμα, Κ.Ο.: κάτω από όριο ανίχνευσης.

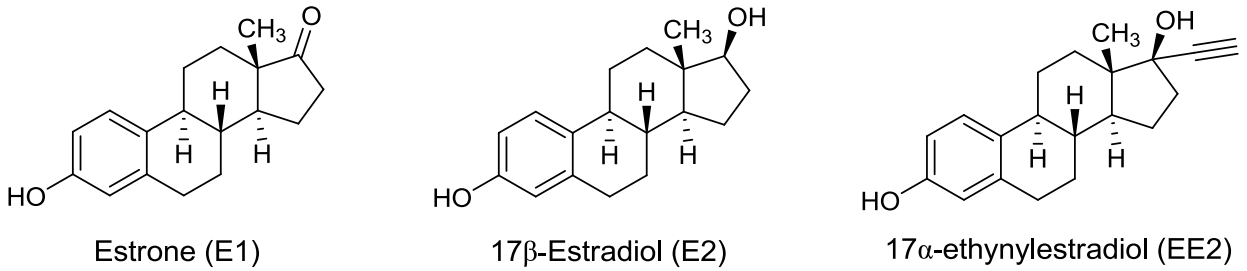
Υλικό	Χρήση	Όγκος	Οιστρογονικότητα, (ng/L)		
			Μέσος Όρος	SEM	Δείγματα
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	1	27.5	2.04	67
PET	Μιας χρήσης	1,5	29.4	2.31	71
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.7	Κ.Ο.	-	66
PET	Μιας χρήσης	0.5	4.38	1.55	69
PET	Επαναχρησιμοποιούμενο	1	Κ.Ο.	-	70
PET	Μιας χρήσης	1.5	3.23	0.82	70
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	1	73.0	4.99	67
PET	Μιας χρήσης	1.5	75.2	5.95	67
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.7	2.64	0.65	69
PET	Επαναχρησιμοποιούμενο	1	2.65	0.64	69
PET	Μιας χρήσης	1.5	26.1	2.12	68
PET	Επαναχρησιμοποιούμενο	1.5	18	1.57	68
PET	Μιας χρήσης	0.5	41.6	2.73	68
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.7	Κ.Ο.	-	71
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.75	Κ.Ο.	-	69
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.7	Κ.Ο.	-	69
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.75	Κ.Ο.	-	66
Γυαλί	Επαναχρησιμοποιούμενο	0.7	Κ.Ο.	-	66
Tetrapak	Μιας χρήσης	1	43.9	3.22	68
Tetrapak	Μιας χρήσης	2	14.5	1.35	65

Στον Πίνακα 2.3 συνοψίζονται μετρήσεις οιστρογονικότητας για διάφορες συσκευασίες μεταλλικών νερών. Όσον αφορά στη διατροφή, η έκθεση του ανθρώπου στη BPA οφείλεται σε

μεταφορά της ένωσης από τα υλικά συσκευασίας. Σύμφωνα με μελέτη εκτίμησης κινδύνου, η έκθεση του ανθρώπου στη BPA μέσω της τροφής υπολογίζεται να κυμαίνεται από 0.02 μg/kg bw/day έως 59 μg/kg bw/day στους ενήλικες (EU, 2003). Άμεση χημική ανάλυση των τροφίμων σε συνδυασμό με τους δείκτες κατανάλωσης έδειξαν, ότι η ημερήσια πρόσληψη BPA κυμαίνεται από 0.005 έως 0.37 μg/kg bw/day (Goodson et al., 2002; Thomson and Grounds, 2005; Wilson et al., 2007). Γενικά, η πρόσληψη της BPA είναι μικρότερη από 1 μg/kg bw/day (Kang et al., 2006). Θεωρώντας ότι η πρόσληψη της BPA πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεσπίσει ειδικό όριο «μετανάστευσης» (Specific Migration Limit – SML) της BPA από το δοχείο αποθήκευσης στην τροφή, το οποίο είναι ίσο με 3 mg/kg τροφής (EU, 2009).

2.1.6. Στεροειδείς ορμόνες

Οι στεροειδείς ορμόνες είναι μία ομάδα βιολογικά ενεργών ουσιών, οι οποίες δημιουργούνται από τη χοληστερόλη. Όλες οι ενώσεις αποτελούνται από τρεις εξαμελείς δακτυλίους κι έναν πενταμελή. Τα φυσικά στεροειδή εκκρίνονται από διάφορους αδένες στον άνθρωπο και τα ζώα. Περιλαμβάνουν τις προγεστερόνες, τα γλυκοκορτικοειδή, τα μεταλλοκορτικοειδή, τα ανδρογόνα και τα οιστρογόνα (Raven and Johnson, 1999). Τα οιστρογόνα (οιστραδιόλη, οιστρόνη και οιστριόλη) είναι κυρίως θηλυκές ορμόνες απαραίτητες για την ανάπτυξη και καλή λειτουργία του αναπαραγωγικού συστήματος, του δέρματος και του εγκεφάλου.



Σχήμα 2.4. Χημικές δομές των οιστρογόνων οιστρόνη (E1), 17*β* – οιστραδιόλη (E2) και 17*α* – αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2).

Οι προγεστερόνες (π.χ. προγεστερόνη) μπορούν να θεωρηθούν ως ορμονικοί σταθεροποιητές κυρίως των οιστρογόνων. Τα ανδρογόνα (π.χ. τεστοστερόνη) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπλαση των ιστών και κυρίως του δέρματος, των οστών και των μυών. Τα

γλυκοκορτικοειδή (π.χ. κορτισόλη) παράγονται στους επινεφρίδιους αδένες σε απόκριση παραγόντων, όπως συναισθηματική φόρτιση, σωματική άσκηση, ασθένεια ή πείνα. Όλες οι στεροειδείς ορμόνες ενεργούν καθώς συνδέονται με ενδοκυτταρικούς υποδοχείς. Επίσης, υπάρχουν ορισμένα συνθετικά στεροειδή, όπως η 17*α* – αιθινυλ – οιστραδιόλη και η μεστρανόλη, τα οποία χρησιμοποιούνται στα αντισυλληπτικά σκευάσματα. Στον Πίνακα 2.4 φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οιστρογόνων Ε1, Ε2 και ΕΕ2.

Πίνακας 2.4. Φυσικοχημικές ιδιότητες των οιστρογόνων οιστρόνη (Ε1), 17*β* – οιστραδιόλη (Ε2) και **1**7*α* – αιθινυλ – οιστραδιόλη. (Shareef et al., 2006).

Οιστρογόνο	**Οιστρόνη (Ε1)**	**17β – Οιστραδιόλη (Ε2)**	**17*α* – αιθινυλ – Οιστραδιόλη (ΕΕ2)**
IUPAC όνομα	1,3,5(10)-Estratrien-3-ol-17-one	1,3,5-Estratriene-3,17β-diol	17α-Ethynyl-1,3,5(10)-estratriene-3,17β-diol
Αριθμός CAS	53-16-7	50-28-2	57-63-6
Μοριακός τύπος	$C_{18}H_{22}O_2$	$C_{18}H_{24}O_2$	$C_{20}H_{24}O_2$
Μοριακό βάρος, g/mol	270.366	272.38	296.403
Μορφή	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη
Σημείο τήξεως	258-260 °C	176-180 °C	182-183 ºC
Διαλυτότητα, mg/L	1.30±0.08	1.51±0.04	9.20 ±0.04

2.1.6.1. Σύνθεση και χρήσεις

Η σύνθεση των οιστρογόνων στους οργανισμούς γίνεται από τη χοληστερόλη κι ένζυμα στους γενετικούς αδένες κι εκκρίνονται από τις ωοθήκες κατά τον αναπαραγωγικό κύκλο της ενήλικης γυναίκας κι από τον πλακούντα στις έγκυες γυναίκες. Είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη του ατόμου, την ανάπτυξη του αναπαραγωγικού συστήματος αλλά και κατά την περίοδο της εγκυμοσύνης. Τα φυσικά οιστρογόνα χρησιμοποιούνται ως φαρμακευτικά σκευάσματα σε περιπτώσεις ορμονοθεραπείας αλλά και σε γυναικολογικές ασθένειες. Επίσης,

χρησιμοποιούνται στη θεραπεία του προστάτη και του καρκίνου του στήθους. Η Ε2 είναι η πιο σημαντική από τις φυσικές στεροειδείς ορμόνες και πολύ σημαντική για τη βιομηχανική σύνθεση άλλων οιστρογόνων και αναβολικών φαρμάκων (Okkerman et al., 2001). Ακόμα, χρησιμοποιείται ως αυξητική ορμόνη στην κτηνιατρική (Archand – Hoy et al., 1998). Στις Η.Π.Α. η ετήσια χρήση συζευγμένων οιστρογόνων (στην ορμονοθεραπεία) και της Ε2 (ως αυξητική ορμόνη) υπολογίζεται σε 1687 και 0.58 τόνους, αντίστοιχα (Archand – Hoy et al., 1998). Οι συνθετικές στεροειδείς ορμόνες χρησιμοποιούνται επίσης σε φαρμακευτικά σκευάσματα για την αντιμετώπιση γυναικολογικών προβλημάτων και τη θεραπεία του καρκίνου του στήθους. Ωστόσο, η σημαντικότερη χρήση τους είναι στα αντισυλληπτικά χάπια. Υπολογίζεται ότι ετήσια χρησιμοποιούνται στις Η.Π.Α. 0.09 τόνοι αντισυλληπτικών (Archand – Hoy et al., 1998). Η βιομηχανική παρασκευή της Ε1 και της Ε2 ξεκινά με την ένωση ανδρο – 1,4 – διένιο – 3,7 – διόνη (ADD), η οποία είναι διαθέσιμη από τη μικροβιακή αποδόμηση της πλευρικής αλυσίδας των στερολών, σιτοστερόλης και χοληστερόλης. Η Ε1 προκύπτει με πυρόλυση της ADD από την οποία κατόπιν προκύπτει η Ε2 (Okkerman et al., 2001).

2.1.6.2. Περιβαλλοντική τύχη

Οι στεροειδείς ορμόνες καταλήγουν στο περιβάλλον κατά κύριο λόγο ως γλυκουρονίδια, τα οποία είναι αδρανείς ενώσεις. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές αποδομούνται από τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να προκύπτουν ελεύθερες στεροειδείς ορμόνες, οι οποίες είναι βιολογικά δραστικές. Επίσης, η τύχη των ενώσεων στο περιβάλλον εξαρτάται και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδατικών συστημάτων, όπως το περιεχόμενο σε στερεά και σε οργανικό άνθρακα και τις συνθήκες ροής (Okkerman et al., 2001).

2.1.6.3. Διαλυτότητα και εξάτμιση

Τα οιστρογόνα δεν εμφανίζουν υψηλές τιμές διαλυτότητας (Πίνακας 2.4). Η εξάτμιση των στεροειδών ορμονών από τα επιφανειακά νερά και το έδαφος στην ατμόσφαιρα θεωρείται αμελητέα (Okkerman et al., 2001).

2.1.6.4. Ρόφηση

Οι Jurgens et al. (1999) προσδιόρισαν τις τιμές των συντελεστών κατανομής $\log K_{oc}$ μεταξύ υδατικής φάσης και διαφόρων ιζημάτων για την οιστραδιόλη, που κυμαίνονται από 20 – 67 L/kg. Νωρίτερα, είχε βρεθεί πειραματικά ότι η Ε2 και η Ε1 κατανέμονται στο έδαφος σε

ποσοστά 56% και 59%, αντίστοιχα (Shore et al., 1993). Γενικά, οι στεροειδείς ενώσεις δεν προσροφώνται ισχυρά στο έδαφος ή το ίζημα. Ειδικά τα γλυκουρονίδια των ενώσεων είναι ιδιαίτερα διαλυτά στην υδατική φάση σε σχέση με τις ελεύθερες μορφές τους.

2.1.6.5. Υδρόλυση και φωτόλυση

Δεν υπάρχουν πληροφορίες που να αφορούν στην υδρόλυση των οιστρογόνων στο νερό. Όσον αφορά στη φωτόλυση, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα αντίδραση των ορμονών με ρίζες υδροξυλίου (Okkerman et al., 2001).

2.1.6.6. Βιοαποδόμηση

Η βιοαποδόμηση είναι σημαντική διεργασία, η οποία καθορίζει την τύχη των στεροειδών ορμονών σε ένα υδάτινο σύστημα. Οι ρυθμοί αποδόμησής τους έχουν μετρηθεί σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε αποικίες βακτηρίων, τα ποσοστά αποδόμησης των E1 και E2 κυμαίνονταν από 70 – 94% (Tabak, 1970). Συγκρίσιμοι ρυθμοί αποδόμησης βρέθηκαν και σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Οι Ternes et al., (1999) προσδιόρισαν μειωμένες τιμές της E2 και της EE2 μετά από διάστημα 5 ημερών κατά 75% και 89% αντίστοιχα. Παράλληλα μελετήθηκε η παρουσία οιστρογόνων σε εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων στη Γερμανία, τον Καναδά και τη Βραζιλία. Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα ήταν οι E1, E2 και EE2. Οι απομακρύνσεις των ενώσεων για την περίπτωση της μονάδας στη Βραζιλία ήταν αντίστοιχα ίσες με 83%, 99.9% και 78%. Οι διαφοροποιήσεις των θερμοκρασιών στις μελετώμενες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων θεωρήθηκε ότι επηρεάζουν τους ρυθμούς αποδόμησης των στεροειδών ορμονών. Με βάση το γεγονός ότι η αποδόμηση πραγματοποιείται κυρίως από μικροοργανισμούς, είναι πιθανό ο ρυθμός αποδόμησης στα επιφανειακά νερά να είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Υπό αερόβιες συνθήκες σε νερό ποταμού, η E2 μετατρέπεται στην E1 σε λίγες ημέρες (Jürgens, 1999). Σε άλλη μελέτη χρειάστηκαν 20 ημέρες για τη σταδιακή αποδόμηση των E1, E2 και EE2 (James, 1998). Υπό αναερόβιες συνθήκες στο ίζημα, η αποδόμηση πραγματοποιείται με βραδύτερους ρυθμούς και η μετατροπή της E2 προς E1 είναι αντιστρεπτή (Jürgens, 1999). Όσον αφορά στην EE2, αποδομείται με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις και χαρακτηρίζεται ως μη αποδομήσιμη ένωση.

2.1.6.7. Ενδοκρινική δράση

Τα οιστρογόνα υπάρχουν σε όλα τα θηλαστικά. Συνήθως εκκρίνονται ως μη δραστικές βιολογικά ενώσεις, γλυκουρονίδια, και καταλήγουν στα υγρά απόβλητα. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων προκύπτουν ελεύθερες ενώσεις, οι οποίες είναι βιολογικά δραστικές. Τα οιστρογόνα στο περιβάλλον μπορούν να αποτελέσουν ενδοκρινικούς διαταράκτες (Colborn, 1993). Η οιστραδιόλη είναι η πιο δραστική ορμόνη στα θηλαστικά. Η ικανότητά της να δεσμεύεται στους υποδοχείς οιστρογόνων είναι παρόμοια, ανεξάρτητα από το είδος του οργανισμού. Εξαιτίας της ικανότητας των ορμονών να συνδέονται σε υποδοχείς οιστρογόνων, έκθεση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να επιδρά στο αναπαραγωγικό σύστημα (π.χ. τα αντισυλληπτικά χάπια). Εξαιτίας της φύσης τους, τα οιστρογόνα υπάρχουν στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις, που δεν αναμένεται να έχουν επιπτώσεις στον άνθρωπο. Ωστόσο, ο υπερπληθυσμός, τον οποίο παρουσιάζουν πολλές περιοχές σε συνδυασμό με την παρουσία και άλλων χημικών ενώσεων, που δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, καθιστούν αναγκαία την καταγραφή των επιπέδων τους στο περιβάλλον και την παρακολούθησή τους. Οι επιπτώσεις των στεροειδών ορμονών στους οργανισμούς εξαρτώνται από τη δόση και τη διάρκεια της έκθεσης, επηρεάζοντας κυρίως το αναπαραγωγικό σύστημα. Τα οιστρογόνα στο ήπαρ μετατρέπονται προς γλυκουρονίδια ή θειϊκές ενώσεις, οι οποίες είναι διαλυτές. Η έκκριση γίνεται με τα ούρα και τα κόπρανα. Στα προϊόντα έκκρισης περιλαμβάνονται οι Ε2 και η Ε1. Η Ε2 οξειδώνεται εύκολα προς Ε1, που μεταβολίζεται μέσω της 16α – υδροξυ οιστρόνης προς Ε3. Όσον αφορά στην ΕΕ2, ο υδροξυ – μεταβολίτης της είναι προϊόν έκκρισης των γυναικών, που χρησιμοποιούν αντισυλλυπτικά χάπια. Ο μεταβολίτης αυτός δεν παρουσιάζει οιστρογόνο δράση.

2.1.6.8. Παρουσία στο περιβάλλον

Τα οιστρογόνα καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον κυρίως με τις απεκκρίσεις των ανθρώπων και των ζώων. Κυρίως απεκκρίνονται με τα ούρα ως μεταβολίτες συζευγμένοι με γλυκουρονικό οξύ ή θειϊκά ιόντα, οι οποίοι θεωρούνται βιολογικά αδρανείς (Archand – Hoy et al., 1998). Μικρές ποσότητες ελεύθερων οιστρογόνων απεκκρίνονται και με τα κόπρανα. Επομένως, τα οικιακά απόβλητα είναι μία σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον. Οι ποσότητες των ενώσεων που απεκκρίνονται από ένα άτομο εξαρτώνται από το φύλο, την ορμονική κατάσταση, τη χρήση αντισυλληπτικών χαπιών, την εγκυμοσύνη, το κάπνισμα. Οι γυναίκες σε κατάσταση εγκυμοσύνης εκκρίνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες οιστρογόνων, ενώ τα παιδιά τις

μικρότερες. Η έκκριση ορμονών πραγματοποιείται από όλα τα θηλαστικά. Οι μονάδες εκτροφής ζώων μπορούν, επίσης, να συμβάλλουν σημαντικά στο φορτίο των φυσικών οιστρογόνων στο περιβάλλον με τα απόβλητά τους (Archand – Hoy et al., 1998). Παράλληλα είναι δυνατόν στα απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής συνθετικών στεροειδών να περιέχονται τέτοιες ενώσεις. Τέλος, προστίθεται η συνεισφορά των φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, που περιέχουν στεροειδείς ενώσεις και απορρίπτονται στο περιβάλλον από τους καταναλωτές, είτε επειδή έχει περάσει η ημερομηνία λήξης τους είτε γιατί δεν έχει γίνει χρήση τους. Οι κύριες πηγές των ορμονών συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5. Κύριες πηγές στεροειδών ορμονών.

Πηγή στεροειδών ορμονών	Στεροειδής ορμόνη
Τροφή, (Κρέας, ψάρι, αυγά, χοιρινό, γαλακτοκομικά)	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, προγεστερόνη, τεστοστερόνη
Εκροή αστικών λυμάτων	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, 17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη
Ιλύς εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, 17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη
Αντισυλληπτικά χάπια	17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη
Θεραπεία αποκατάστασης ορμονών	Οιστρόνη, 17α – αιθινυλ - οιστραδιόλη και 17β – οιστραδιόλη.
Απορροές	Οιστραδιόλη, οιστρόνη
Γεωργικά απόβλητα	Οιστραδιόλη, οιστρόνη

2.1.6.9. Νομοθεσία

Το νομικό πλαίσιο που υπάρχει όσον αφορά στα οιστρογόνα έχει να κάνει με απαγόρευση της χρήσης της Ε2 και των παραγώγων της στην κτηνοτροφία και με μείωση της χρήσης της στα ζώα ακόμα και για θεραπευτικούς σκοπούς (2003/74/EC). Για τα περισσότερα από τα οιστρογόνα έχουν προσδιορισθεί τιμές συγκεντρώσεων, οι οποίες θεωρείται ότι δεν προκαλούν επιδράσεις σε ψάρια, τα οποία εκτίθενται σε αυτές. Για την Ε2 η τιμή είναι ίση με 1 ng/L, για την Ε1 ίση με 3 ng/L και για την ΕΕ2 ίση με 0.1 ng/L.

2.2. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης. Με τον όρο αυτό ορίζονται εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται κυρίως, αλλά όχι

αποκλειστικά, στην δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου $HO^{\bullet}$, οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2.8V, Πίνακας 2.6), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp et al., 2004).

Πίνακας 2.6. Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών ειδών.

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

Μερικές από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι ο οζονισμός (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV), το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) και photo Fenton ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$), η ηλεκτροχημική οξείδωση, η οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, η χρήση υπερήχων κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτει η Πολιτεία και η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με την ποιότητα των υδάτων.

2.2.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση

2.2.2.1. Βασικές αρχές

Την τελευταία δεκαετία υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης ως μεθόδου αντιρρύπανσης λόγω του ότι πρόκειται για μία διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον (Oppenlander, 2003; Parsons, 2004). Η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται τα εξής (Χατζησυμεών, 2009):

- Η χρήση φωτοκαταλυτών σχετικά χαμηλού κόστους.
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, γεγονός που συνεπάγεται, αφενός τη μείωση του λειτουργικού κόστους της μεθόδου, αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι $HO^{\bullet}$ αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και μέσω υπεροξειδικών ριζών και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Carp et al., 2004). Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Κατά τον φωτισμό ενός φωτοευαίσθητου ημιαγώγιμου υλικού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ΖΣ (e^-) διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ΖΑ δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές (h^+) στην ΖΣ, όπως περιγράφεται και στην παρακάτω αντίδραση (Oppenlander, 2003; Parsons, 2004; Konstantinou and Albanis, 2004; Pekakis et al., 2006):

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (2.1)$$

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

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad (2.2)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet \quad (2.3)$$

Οργανικές ενώσεις + $h^+ \rightarrow$ Προϊόντα οξείδωσης (2.4)

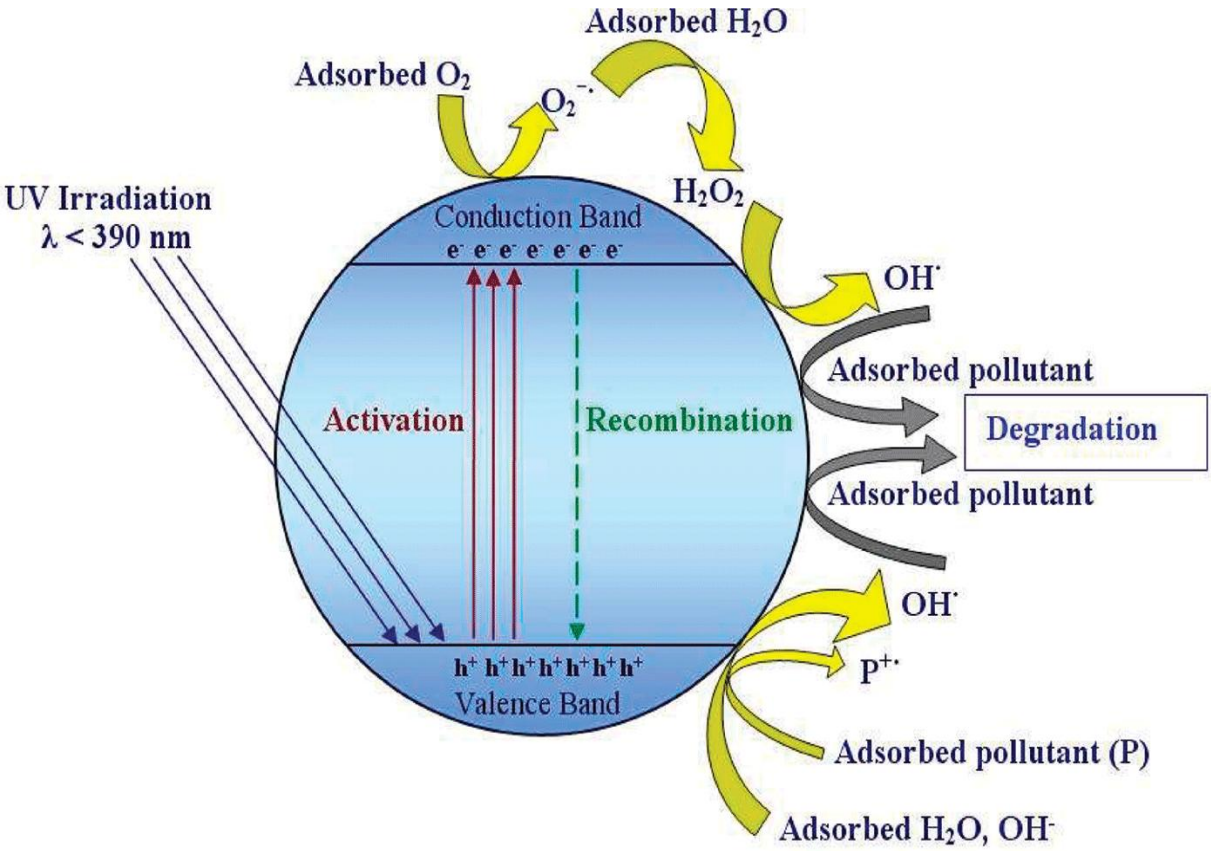
$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (2.5)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad (2.6)$$

Οργανικές ενώσεις + $e^- \rightarrow$ Προϊόντα αναγωγής (2.7)

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

Ρίζες ($HO^\bullet, HO_2^\bullet$) + Οργανικές ενώσεις→ Προϊόντα ανοργανοποίησης (2.8)



Σχήμα 2.5. Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης κόνεως, κατά τη φωτοδιέγερσή του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$: (A) και (B) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δέκτη A και (D) οξείδωση του δότη D (Hermann, 2010).

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ο καταλύτης TiO_2 είναι σχεδόν ο ιδανικός καταλύτης για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης καθώς χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω ιδιότητες (Carp et al., 2004; Gaya and Abdullah, 2008):

- Ικανότητα προσρόφησης αντιδρώντων ενώσεων υπό κατάλληλη ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$.
- Χημικά και βιολογικά αδρανής.
- Μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση.
- Χαμηλό κόστος.
- Εύκολη παραγωγή και χρήση.

Έν τούτοις, το μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, E_g=3.2 eV, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%) (Carp et al., 2004). Επιπρόσθετα, πρόσφατες έρευνες (Adams et al., 2006; Long et al., 2006; Xia et al., 2006) κατέδειξαν πιθανές τοξικές επιδράσεις από τη χρήση του TiO_2 στον ανθρώπινο οργανισμό.

Το TiO_2 απαντάται συνήθως σε τρείς κρυσταλλικές δομές, οι οποίες είναι η ανατάση, το ρουτίλιο και ο μπρουκίτης. Η δομή που υπερτερεί, όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική της δραστικότητα, είναι η πρώτη λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των HO^- και H_2O στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτο-διεγερμένων e^- και h^+. Ωστόσο, η ανατάση TiO_2 είναι θερμοδυναμικά πιο ασταθής και για θερμοκρασίες >600 ºC μετασχηματίζεται στη σταθερή φάση του ρουτιλίου, με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη (Carp et al., 2004).

2.2.2.2. Η επίδραση πέντε φυσικών παραμέτρων στην φωτο – ενεργότητα

Συγκέντρωση αντιδρώντων

Απαραίτητη για την εκκίνηση μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη τουλάχιστον ενός από τα αντιδραστήρια. Η προσρόφηση ενός αντιδραστηρίου i στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την ισόθερμη του Langmuir (Parsons, 2004) :

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1+K_i C_i} \qquad (2.9)$$

όπου θ_i είναι η κάλυψη της επιφάνειας από την ουσία i (η οποία μπορεί να παρουσιάζει σημαντική διαφορά στο σκοτάδι και κατά τον φωτισμό), K_i η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης και C_i η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα. Η ακτινοβόληση του ημιαγωγού στο στάδιο της χημικής ρόφησης είναι ικανή να μεταβάλλει τη θέση ισορροπίας του συστήματος (διάλυμα/ημιαγωγού) επιδρώντας στην ισχύ του δεσμού μεταξύ του προσροφημένου μορίου και της επιφάνειας του ημιαγωγού. Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη των αντιδρώντων και προϊόντων και γι’ αυτό χρησιμοποιούνται εξισώσεις ανάλογες με αυτές των θερμικών καταλυτικών αντιδράσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η

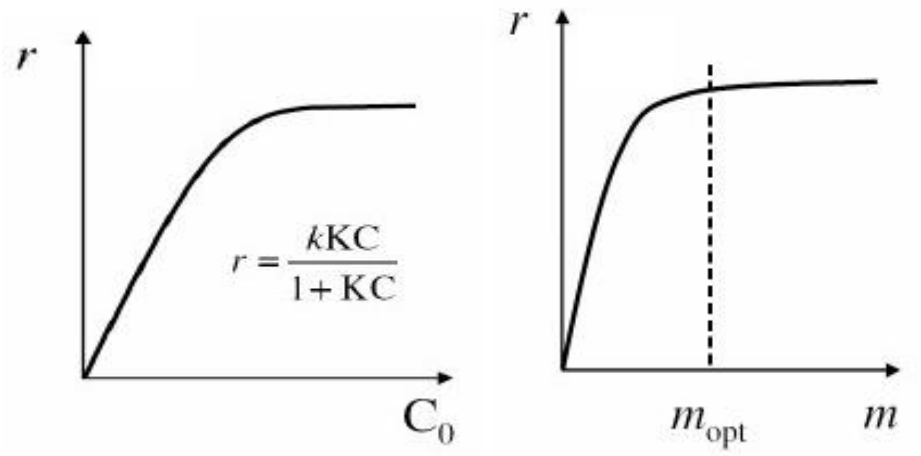
κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών περιγράφεται επαρκώς από το μοντέλο Langmuir-Hinselwood (LH) :

$$r=k\theta=k\frac{K_i C_i}{1+K_i C_i} \qquad (2.10)$$

όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.6.

Μάζα καταλύτη

Γενικά, ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, ως συνέπεια της αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας για τη ρόφηση των αντιδρώντων και στα ενεργά κέντρα που είναι διαθέσιμα για την διεξαγωγή των αντιδράσεων (Δασκαλάκη, 2009). Για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα, ο ρυθμός της αντίδρασης αρχικά αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της μάζας του καταλύτη μέχρι μια ορισμένη τιμή και στη συνέχεια φτάνει σε πλατό (Σχήμα 2.6β). Η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην πραγματική ετερογενή καταλυτική περιοχή ενώ το όριο της (m_{opt}) αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα φωτοκαταλύτη, για την οποία η επιφάνεια όλων των σωματιδίων ακτινοβολείται πλήρως. Για μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη παρατηρείται μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία οφείλεται, κυρίως σε μείωση της διείσδυσης του φωτός στο διάλυμα (Hermann, 2010).



Σχήμα 2.6. Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης συναρτήσει (α) της αρχικής συγκέντρωσης και (β) της μάζας του καταλύτη.

Θερμοκρασία

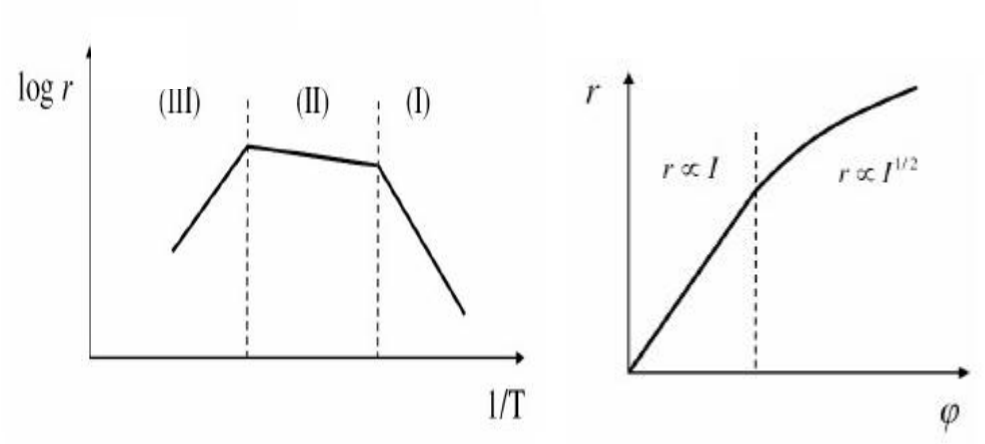
Ένας ημιαγωγός λόγω της υψηλής ενέργειας χάσματος που έχει, δεν μπορεί να διεγερθεί θερμικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό τα διάφορα στάδια μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης δεν επηρεάζονται από μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης είναι θεωρητικά μηδέν. Παρόλα αυτά ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την θερμοκρασία λόγω της ύπαρξης σκοτεινών αντιδράσεων, οι οποίες έχουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης (Δασκαλάκη, 2009). Τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι οι ισορροπίες ρόφησης – εκρόφησης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, η σταθεροποίηση των ενδιαμέσων, η διάχυση των ροφημένων ειδών και οι θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις, τόσο στην επιφάνεια του ημιαγωγού όσο και στην επιφάνεια του εναποτεθειμένου στον φορέα μέταλλου όταν υπάρχει, κ.λπ. Όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται σε εύρος τιμών που δεν πραγματοποιείται θερμικός μετασχηματισμός των αντιδρώντων ο ρυθμός της αντίδρασης συνήθως μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7α. Η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι μια τιμή οδηγεί αρχικά σε αύξηση του καταλυτικού ρυθμού (περιοχή Ι) και έπειτα στη σταθεροποιησή του (περιοχή ΙΙ). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού (περιοχή ΙΙΙ). Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται με βάση το μοντέλο Langmuir – Hinselwood (LH) υποθέτοντας ότι η ρόφηση και η εκρόφηση είναι θερμικά ενεργοποιούμενες διεργασίες (Δασκαλάκη, 2009).

Ενέργεια και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ενεργοποιούνται από φωτόνια επομένως και ο καταλυτικός ρυθμός μεταβάλλεται συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας, Ι. Για τιμές έντασης της τάξεως μερικών mW/cm^2 ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της έντασης, ενώ για τιμές μεγαλύτερες μιας κρίσιμης τιμής ο ρυθμός είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της έντασης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.7β.

pH διαλύματος

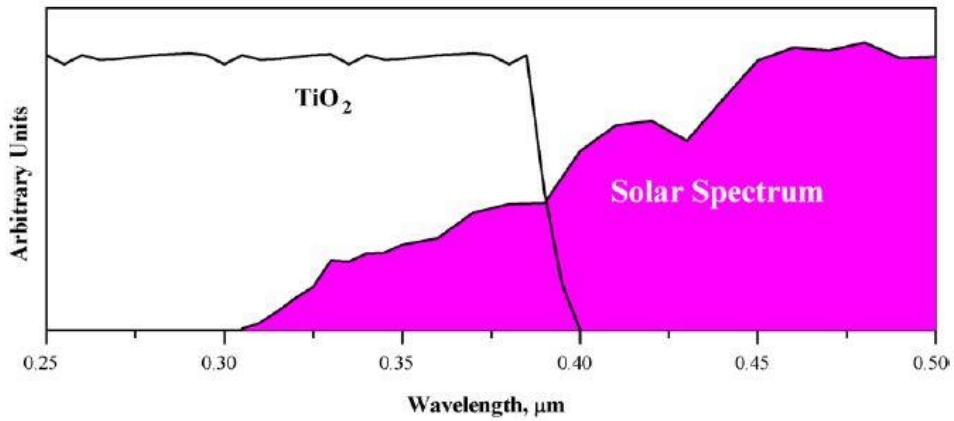
Ο ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, μιας και αυτό μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθώς και την ισορροπία προσρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού.



Σχήμα 2.7. Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει (α) του αντιστρόφου της θερμοκρασίας και (β) της έντασης προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

2.2.2.3. Ενίσχυση φωτοκαταλυτών

Το TiO_2 είναι ένας καταλύτης που δουλεύει σε ήπιες συνθήκες με ήπια οξειδωτικά. Παρόλα αυτά όταν η συγκέντρωση και ο αριθμός των ρύπων αυξάνει, η διεργασία γίνεται πιο πολύπλοκη και προκύπτουν προβλήματα όπως η απενεργοποίηση του καταλύτη, η αργή κινητική, η χαμηλή αποδοτικότητα στο φως και μηχανισμοί που δεν είναι δυνατόν να προβλεφθούν. Είναι φανερό λοιπόν ότι το καθαρό TiO_2 συνήθως χρειάζεται ενίσχυση για να ανταπεξέλθει σε πρακτικές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε άρση του πλεονεκτήματος των ήπιων συνθηκών λειτουργίας. Επίσης στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ορατό φως, το κόστος θα είναι πολύ μικρότερο από ότι στην περίπτωση του τεχνητού φωτισμού με λάμπες και η διεργασία θα είναι περισσότερο περιβαλλοντικά φιλική. Η οξειδοαναγωγική διαδικασία βασίζεται στην απομάκρυνση των οπών και των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού και δύο επιπλέον οξειδωτικά και αναγωγικά βήματα. Υπάρχουν δύο παράλληλες προσπάθειες έρευνας για να ισορροπήσουν αυτές τις ταχύτητες αντίδρασης, η μία είναι προσθέτοντας δότες ηλεκτρονίων (επιπρόσθετα οξειδωτικά) και η άλλη τροποποιώντας την δομή και την σύσταση του καταλύτη. Και στις δύο περιπτώσεις, η προσπάθεια είναι να ενισχυθεί ο ανταγωνισμός για τα ηλεκτρόνια και να αποφευχθεί η επανασύνδεση των ζευγών οπών και ηλεκτρονίων. Μια τρίτη προσέγγιση εστιάζει όχι μόνο στην αύξηση της κβαντικής απόδοσης αλλά στην εύρεση νέων καταλυτών με ενεργειακό χάσμα, στο οποίο ταιριάζει καλύτερα το ηλιακό φάσμα. Στο Σχήμα 2.8 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του TiO_2.



Σχήμα 2.8. Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής ηλιακής ακτινοβολίας.

Η ανάπτυξη φωτοκαταλυτών που επιδεικνύουν μεγαλύτερη ενεργότητα στο ηλιακό φως ($\lambda > 400$ nm) επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, ακόμη και κάτω από λιγοστή ακτινοβόληση εσωτερικού φωτισμού. Δυστυχώς η επιλογή εναλλακτικών υλικών αντί για το TiO_2 είναι περιορισμένη. Αυτό συμβαίνει γιατί ο κατάλληλος ημιαγωγός θα πρέπει να είναι (α) μη τοξικός, (β) σταθερός σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν δραστικά ή/και τοξικά χημικά, (γ) να μην υφίσταται φωτοδιάβρωση και (δ) χαμηλού κόστους.

2.2.2.4. Η φωτοηλεκτροχημική οξείδωση

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η ετερογενής κατάλυση ως μέθοδος αντιρρύπανσης όταν ο ημιαγωγός χρησιμοποιείται υπό την μορφή κόνεως, είναι η ανάγκη απομάκρυνσης του μετά το τέλος της επεξεργασίας. Η έρευνα διεθνώς έχει στραφεί στην προσπάθεια ακινητοποιήσεως του καταλύτη υπό μορφή λεπτού υμενίου επάνω σε αδρανή υποστρώματα ώστε να μην χρειάζεται ο διαχωρισμός του. Η ακινητοποίηση του καταλύτη και η χρήση του ως λεπτού υμενίου έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση της ενεργού επιφάνειας, καθώς και την απενεργοποίηση του μετά από κάποιο χρονικό διάστημα. Μια προσπάθεια να υπερκεραστεί αυτό το φαινόμενο είναι η συνδυαστική δράση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με κάποια άλλη μέθοδο (Πούλιος, 2007).

Ένας τρόπος με τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί η αντιστάθμιση του προβλήματος αυτού είναι η διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου των λεπτών υμένων του καταλύτη, τα οποία λειτουργούν ως άνοδοι ενός γαλβανικού στοιχείου. Η εφαρμογή ενός μικρού θετικού δυναμικού στον καταλύτη μέσω μιας κατάλληλης φωτοηλεκτροχημικής διάταξης, έχει ως αποτέλεσμα τη

δραστική αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξείδωση ως μέθοδος καταστροφής επιτυγχάνει, συγκριτικά με την απλή φωτοκαταλυτική οξείδωση, τουλάχιστον τριπλασιασμό της καταστροφής διάφορων οργανικών μορίων τόσο παρουσία τεχνητού όσο και ηλιακού φωτός, ενώ δεν χρειάζεται το επιπλέον στάδιο της διήθησης (Πούλιος, 2007; Egerton, 2011).

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

2.2.2.5. Πρόσφατες μελέτες φωτοκατάλυσης για την απομάκρυνση EDCs

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες αναφορικά με την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των EDCs. Οι Ohko et al. (2002) μελέτησαν την διάσπαση της E2 παρουσία UV ακτινοβολίας και TiO_2. Βρέθηκε ότι το οιστρογόνο αρχικής συγκέντρωσης 10^{-6} M υπέστη ανοργανοποίηση ύστερα από 3 ώρες αντίδρασης παρουσία 1 g/L καταλύτη με ένταση της UV ακτινοβολίας ίση με 6 mW/cm^2. Παράλληλα προσδιορίστηκε και η οιστρογονικότητα και βρέθηκε ότι τα παραπροϊόντα της διάσπασης της E2 είναι οιστρογονικώς ανενεργά. Σε μια παρόμοια μελέτη των Coleman et al. (2004) μελετήθηκε η απομάκρυνση των οιστρογόνων E2 και EE2 σε απιονισμένο νερό με την χρήση ακινητοποιημένου TiO_2 πάνω σε χαλαζία. Ο χρόνος ημίσειας ζωής των ορμονών ήταν μικρότερος από 10 λεπτά ενώ σημαντικό ρόλο φαίνεται ότι παίζει και η φωτόλυση μιας και η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε εκπέμπει και στις UVB και UVC περιοχές. Οι Zhang et al. (2007) μελέτησαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση των E2 και EE2 παρουσία UV ακτινοβολίας και TiO_2. Η διάσπαση των οιστρογόνων αυξήθηκε όταν το pH αυξήθηκε από το 2 στο 7.5, ενώ πάνω από αυτή την τιμή άρχισε να μειώνεται. Παράλληλα έγιναν πειράματα παρουσία χουμικών οξέων, γεγονός που αύξησε την απομάκρυνση των ουσιών λόγω της φωτοευαισθητοποίησης από τα χρωμοφόρα κέντρα των χουμικών οξέων. Η επίδραση του pH ως προς την φωτοκαταλυτική οξείδωση της E2 μελετήθηκε εκτενέστερα στην εργασία των Malygina et al. (2005). Η φωτοκατάλυση φαίνεται να ευνοείται σε αλκαλικά pH (9-11) γεγονός

που οφείλεται σε σημαντική αύξηση της προσρόφησης άρα και της μεταφοράς μάζας προς την επιφάνεια του καταλύτη που πραγματοποιείται σε αλκαλικές συνθήκες.

2.2.3. Η διεργασία Fenton και photo Fenton

2.2.3.1. Βασικές αρχές

Η ονομασία αντιδραστήριο Fenton, αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του σιδήρου. Το 1934 ο Fenton πρότεινε ότι κατά την αποδόμηση του H_2O_2 που καταλύεται από άλατα σιδήρου σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου ως ενεργά ενδιάμεσα, μέσω της οξείδωσης των ιόντων σιδήρου από το υπεροξείδιο του υδρογόνου :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \qquad (2.11)$$

Έχει υπολογισθεί ότι η αντίδραση Fenton παίζει σημαντικό ρόλο στις οξειδώσεις που πραγματοποιούνται στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού. Παρόλα αυτά, η διεργασία Fenton είναι γνωστή για τις εφαρμογές της στην οξείδωση οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η οξειδωτική δράση του συστήματος H_2O_2/Fe^{2+} μειώνεται δραστικά από την στιγμή που ο δισθενής σίδηρος έχει μετατραπεί σε τρισθενή. Παράλληλα η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων αντιδραστηρίων καθώς και η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης αποτελούν μειονέκτημα της μεθόδου. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της διεργασίας μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά των φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή και ηλιακό φως (αντιδραστήριο photo Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών υδροξυλίου, η παραγωγή μικρότερης ποσότητας λάσπης καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων :

$$Fe^{3+} + H_2O + hv(\lambda < 450nm) \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} + H^{+} \qquad (2.12)$$

Το αντιδραστήριο Fenton είναι αποδοτικό σε τιμές pH μεταξύ 2 και 4. Επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5 – 8). Αυτό συμβαίνει γιατί σε pH μεγαλύτερο του 4 σχηματίζεται οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου FeO(OH), το οποίο έχει πολύ μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει σε pH μεγαλύτερο του 4. Έρευνες έχουν δείξει ότι το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μεγαλύτερα pH ύστερα από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες δημιουργούν σύμπλοκα μόρια με τον τρισθενή σίδηρο και επομένως περιορίζεται η καθίζηση του FeO(OH) αλλά και επιτυγχάνεται καλύτερη φωτόλυση του τρισθενούς σιδήρου (στην περίπτωση του photo Fenton).

Η διεργασία Fenton μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων. Πολλές φορές όμως επιλέγεται η μερική οξείδωση ως στόχος της διεργασίας καθώς για την πλήρη ανοργανοποίηση απαιτείται μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων.

2.2.3.2. Αντίδραση Fenton στο σκοτάδι

Στη διεργασία Fenton εκτός από την αντίδραση (2.11) συμπεριλαμβάνεται πλήθος αντιδράσεων οι οποίες στην περίπτωση που δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στο διάλυμα είναι οι εξής :

Αντιδράσεις έναρξης :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \quad (2.11)$$

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

Αντιδράσεις διάδοσης :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (2.13)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow FeOOH^{2+} + H^{+} \quad (2.14)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \quad (2.15)$$

Μπορούν παράλληλα να αντιδράσουν με το δισθενή και τον τρισθενή σίδηρο ή και μεταξύ τους οδηγώντας στην απενεργοποίηση τους και στον τερματισμό της διεργασίας.

Τερματισμός :

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (2.16)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \quad (2.17)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O \quad (2.18)$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (2.19)$$

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

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow \text{Ενδιάμεσα προϊόντα} \quad (2.20)$$

$$\text{Ενδιάμεσα προϊόντα} + HO^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (2.21)$$

Από τις παραπάνω αντιδράσεις γίνεται σαφές ότι ο σίδηρος δρα ως καταλύτης. Όμως λόγω του ότι η αναγωγή του Fe^{3+} είναι πολύ πιο αργή της οξείδωσης του Fe^{2+}, ο σίδηρος υπάρχει κυρίως στην μορφή Fe^{3+}.

Ένας άλλος απλούστερος μηχανισμός που προτείνεται είναι ο σχηματισμός του ενδιάμεσου ιόντος FeO^{2+}. Σε αυτή την περίπτωση το ιόν FeO^{2+} θεωρείται ως το δραστικό οξειδωτικό είδος (αντί για τις $HO^{\bullet}$) και μπορεί να προκαλέσει οξείδωση των οργανικών ενώσεων σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Parsons, 2004) :

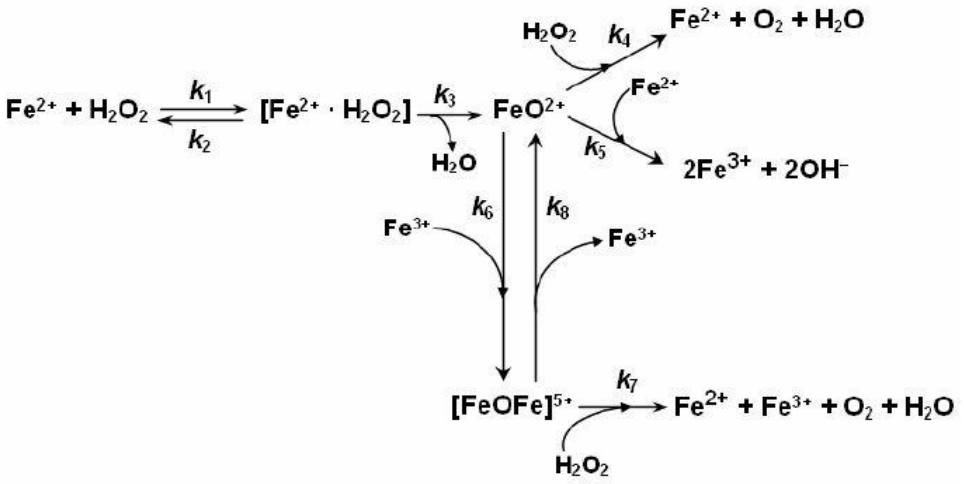
$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow FeO^{2+} + H_2O \qquad (2.22)$$

Στη συνέχεια το FeO^{2+} είναι δυνατό να αντιδράσει με έναν ή δύο ισοδύναμους αναγωγικούς παράγοντες :

$$FeO^{2+} + HA \rightarrow A + Fe^{3+} + HO^{-} \qquad (2.23)$$

$$FeO^{2+} + H_2A \rightarrow A + Fe^{2+} + H_2O \qquad (2.24)$$

Ο μηχανισμός οξείδωσης μέσω του ενδιαμέσου ιόντος FeO^{2+} περιγράφεται στο Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9. Μηχανισμός της διεργασίας Fenton (Kremer, 1999).

2.2.3.3. Αντιδραστήριο photo Fenton

Fe^{2+}/H_2O_2/Ακτινοβολία

Στην περίπτωση ακτινοβόλησης, ο τρισθενής σίδηρος καταλύει το σχηματισμό των ριζών $HO^{\bullet}$ και έτσι παράγονται επιπλέον ρίζες υδροξυλίου. Ταυτόχρονα καταλύεται η αργή αναγωγή του Fe^{3+} και ο σίδηρος μεταβαίνει από την μια οξειδωτική κατάσταση (III) στην άλλη (II) σύμφωνα

με τη αντίδραση (2.12). Η παραγωγή $HO^{\bullet}$ (ή των ιόντων FeO^{2+}) εξαρτάται από την διαθέσιμη ακτινοβολία και την ποσότητα του H_2O_2. Θεωρητικά για κάθε mol H_2O_2 που καταναλώνεται παράγονται δύο mol $HO^{\bullet}$ (αντίδραση 2.12). Τα σύμπλοκα σιδήρου που σχηματίζονται παίζουν μεγάλο ρόλο στην διαδικασία καθώς λαμβάνει χώρα πληθώρα αντιδράσεων.

2.2.3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία Fenton

Ο ρυθμός αντίδρασης των ομογενών διεργασιών Fenton είναι μέγιστος όταν το διάλυμα βρίσκεται σε pH περίπου ίσο με 3 και μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε ουδέτερο η αλκαλικό pH ο σίδηρος καταβυθίζεται ως αδιάλυτο ίζημα υδροξειδίου του σιδήρου $Fe(OH)_3$. Από την άλλη πλευρά σε μικρότερες τιμές, η αποδόμηση πολλών ενώσεων σχεδόν σταματάει. Σε pH 1, το υπεροξείδιο του υδρογόνου διαλυτοποιεί τα πρωτόνια και σχηματίζει οξώνιο H_3O^{2+}, το οποίο ενισχύει τη σταθερότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, μειώνοντας έτσι την αντίδραση του με τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου (Parsons, 2004). Γενικά το pH τείνει να αλλάζει κατά την διάρκεια της διεργασίας, συνεπώς απαιτείται συχνός έλεγχος και ρύθμιση του pH.

Συγκέντρωση Fe

Οι περισσότερες μελέτες της διεργασίας photo Fenton αφορούν συγκέντρωση σιδήρου μικρότερη από περίπου 0.02 mg/L υπάρχουν όμως και έρευνες για συγκέντρωση σιδήρου έως και 450 mg/L. Γενικά, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου, αυξάνεται και ο ρυθμός αντίδρασης (Malato et al., 2009). Για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η γεωμετρία του αντιδραστήρα και τα φαινόμενα απορρόφησης φωτονίων από άλλες ενώσεις. Γενικά οι αντιδραστήρες με μικρό οπτικό μήκος έχουν καλύτερη απόδοση. Επίσης το ηλιακό φως (Solar Fenton) αλλά και οι λάμπες μεσαίας πίεσης (300-500 nm) πλεονεκτούν ως προς την απόδοση της διεργασίας.

Συγκέντρωση οξειδωτικού

Το H_2O_2 σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μικρή απόδοση της διεργασίας Fenton λόγω της μικρής παραγωγής $HO^{\bullet}$ (αντίδραση. 2.11), ενώ αντίθετα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου και αποσυντίθεται. Έρευνες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της αντίδρασης Fenton ή για τον έλεγχο του βαθμού ανοργανοποίησης. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα της διεργασίας αφού ο έλεγχος της

προσθήκης H_2O_2 είναι σχετικά απλός. Η βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 σε σχέση με τη στοιχειομετρική απαιτούμενη ποσότητα μπορεί να διαφέρει σημαντικά και εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του ρύπου (Malato et al., 2009).

Λόγος Fe:H_2O_2

Γενικά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2. Ωστόσο τα ιόντα Fe^{2+} και το H_2O_2 δεν αντιδρούν μόνο προς την παραγωγή ριζών $HO^{\bullet}$, αλλά ταυτόχρονα παγιδεύουν τις ρίζες $HO^{\bullet}$ (αντιδράση 2.16). Είναι συνεπώς απαραίτητη η εύρεση του βέλτιστου λόγου Fe:H_2O_2. Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές λόγων που κυμαίνονται από 1:1 έως 1:100 με τις πιο συνηθισμένες τιμές να είναι μεταξύ 1:10 και 1:20 (Parsons, 2004).

Θερμοκρασία

Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης, η επίδραση αυτή όμως είναι μικρή, καθώς η αντίδραση (2.11) έχει πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Παράλληλα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η κατανάλωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, η οποία αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, για να φτάσει σε συγκεκριμένο επίπεδο ανοργανοποίησης του ολικού οργανικού άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω θερμικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου (Malato et al., 2009).

Συγκέντρωση και χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος

Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος επηρεάζει την διαδικασία αυξάνοντας τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση της ανοργανοποίησης. Ως προς τα χημικά χαρακτηριστικά μπορεί να ειπωθεί ότι η διεργασία photo Fenton ανταποκρίνεται επιτυχώς σε αρωματικούς και φαινολικούς ρύπους, ενώ οι αλειφατικές ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερη διάσπαση. Παράλληλα η διεργασία photo Fenton επηρεάζεται άμεσα από τα ανόργανα ιόντα που ελευθερώνονται κατά την διεργασία. Αυτά μπορούν τότε να παγιδεύσουν τις ρίζες $HO^{\bullet}$, είτε να σχηματίσουν μη δραστικά σύμπλοκα με τον Fe^{3+}. Επίσης τα θειικά ιόντα SO_4^{2-} αλλά και τα όξινα φωσφορικά ιόντα $H_2PO_4^-$ μειώνουν την δραστικότητα του Fe^{3+} ενώ τα χλωριόντα λειτουργούν ως παγίδες των $HO^{\bullet}$. Γενικά η σειρά παρεμπόδισης από τα ιόντα είναι $SO_4^{2--}>>Cl^-$

$>NO_3^-=ClO_4^-$. Επίσης η αυξημένη ποσότητα αμμωνίας δημιουργεί πρόβλημα στο σύστημα λόγω αύξησης του pH του δείγματος άρα και την καταβύθιση του καταλύτη (Malato et al., 2009).

Οξυγόνο

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

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \rightarrow RO^{\bullet} \qquad (2.25)$$

Παράλληλα το O_2 μπορεί να αντικαταστήσει το H_2O_2 στις αντιδράσεις Fenton, γεγονός όμως που μειώνει την διάσπαση των οργανικών ενώσεων.

2.2.3.5. Εφαρμογή της διεργασίας Fenton στην απομάκρυνση EDCs

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν σχετικά λίγες αναφορές για την διάσπαση των ενδοκρινικών διαταρακτών και ειδικότερα της EE2 με την διεργασία Fenton και photo Fenton. Αναλυτικότερα οι Feng et al. (2005) μελέτησαν την αποδόμηση της E1 σε απιονισμένο νερό υπό την επίδραση UVA ακτινοβολίας και ανέφεραν 100% και 57% μετατροπή ύστερα από 160 λεπτά αντίδρασης για αρχική συγκέντρωση της E1 ίση με 2.5 και 10 mg/L, αντίστοιχα, ενώ το pH ήταν ίσο με 3 και προστέθηκαν 28.3 mg/L H_2O_2 και 0.6 mg/L Fe^{3+}. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, η E1 ήταν πιο ανθεκτική στην διάσπαση συγκριτικά με τις E2 και EE2. Οι Zhao and Hu (2008) και οι Zhao et al. (2010) παρασκεύασαν έναν ετερογενή καταλύτη και μελέτησαν την οξείδωση της E2 υπό την επίδραση ακτινοβολίας UVA σε απιονισμένο νερό. Ανέφεραν διάσπαση 86% και 100% έπειτα από 480 λεπτά αντίδρασης σε pH ίσο με 6.5 – 7.5, αρχική συγκέντρωση E2 ίση με 272 μg/L, 330 mg/L H_2O_2 και 5 g/L α-FeOOH (Zhao and Hu, 2008) ή β-FeOOH (Zhao et al., 2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατροπή της E2 παρέμεινε σταθερή όταν το πείραμα επαναλήφθηκε σε πόσιμο νερό με τον καταλύτη α-FeOOH, ενώ ταυτοποιήθηκαν και αρκετά παραπροϊόντα. Παράλληλα η κινητική της αντίδρασης περιγράφηκε από το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood.

2.2.4. Ηλεκτροχημική οξείδωση

2.2.4.1. Βασικές αρχές

Με τον όρο ηλεκτροχημική οξείδωση εννοείται ένα σύστημα κατάλληλου ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου βρίσκεται το διάλυμα αποβλήτου και δύο ηλεκτροδίων εμβαπτισμένων μέσα σε

αυτό. Το σύστημα τροφοδοτείται με συνεχές ρεύμα από έναν ανορθωτή, τα άκρα του οποίου συνδέονται με τα ηλεκτρόδια του συστήματος (το θετικό άκρο του λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος), οπότε πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και στα δύο ηλεκτρόδια.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς η βιομηχανική χρήση ηλεκτροδίων τύπου DSA (dimensionally stable anodes) έχει επιφέρει μείωση στο λειτουργικό και πάγιο κόστος των μονάδων ηλεκτρόλυσης (Trasatti, 2000). Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου παρασκευάζονται από την απόθεση ενός ηλεκτροχημικά ενεργού οξειδίου πάνω σε υπόστρωμα κατάλληλου μετάλλου. Η επικάλυψη οξειδίου του μετάλλου μπορεί να είναι IrO_2, $RuO_2 - SnO_2$, Ta_2O_5, SnO_2, PtO_x κ.α., τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική δραστικότητα και ηλεκτροχημική σταθερότητα. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια η ηλεκτροχημική οξείδωση με χρήση ηλεκτροδίων αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο (boron-doped diamond, BDD) φαίνεται να είναι μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Το ηλεκτρόδιο αυτό θεωρείται ιδανική άνοδος για τη οξείδωση οργανικών ρύπων καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή δραστικότητα ως προς τη οξείδωση των ενώσεων αυτών και υψηλή απόδοση της χρησιμοποιούμενης ηλεκτρικής ενέργειας (Comninellis et al., 2008).

Η ηλεκτροχημική οξείδωση των αποβλήτων ουσιαστικά πραγματοποιείται με δύο τρόπους, οι οποίοι περιγράφονται παρακάτω (Israilides et al., 1997; Foti et al., 1997 Chatzisymeon et al., 2006) :

- Άμεση οξείδωση, η οποία πραγματοποιείται πάνω στο ηλεκτρόδιο ανόδου.
- Έμμεση οξείδωση από οξειδωτικά μέσα που είτε προϋπάρχουν στο διάλυμα ή σχηματίζονται κατά τη διάρκεια οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Η άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση των ρύπων πραγματοποιείται πάνω στην άνοδο, και στο Σχήμα 2.10 φαίνεται ένας γενικευμένος μηχανισμός των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x) κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου. Αρχικά λαμβάνει χώρα η διάσπαση του μορίου του H_2O πάνω στην επιφάνεια της ανόδου (MO_x), οπότε παράγονται προσροφημένες ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση (Comninellis, 1994) :

$$H_2O + MO_X \rightarrow MO_X\left(HO^{\bullet}\right) + H^+ + e^- \qquad (2.26)$$

Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα η αντίδραση έκλυσης οξυγόνου με δύο τρόπους, ανάλογα με το υλικό της ανόδου :

- Μέσω της φυσιορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Αυτές οι ρίζες οξειδώνονται ηλεκτροχημικά προς οξυγόνο, όπως περιγράφεται από την αντίδραση (2.27):

$$MO_X(HO^{\bullet}) \rightarrow MO_X + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^- \qquad (2.27)$$

  Η έκλυση οξυγόνου με αυτό τον τρόπο δεν επηρεάζεται πολύ από τη χημική φύση της επιφάνειας της ανόδου. Το ηλεκτρόδιο ανόδου δεν λαμβάνει μέρος στην αντίδραση αλλά παρέχει την απαραίτητη αδρανή επιφάνεια ώστε να γίνει η φυσική προσρόφηση των $MO_X(HO^{\bullet})$ που προήλθαν από τη διάσπαση του νερού. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται μη ενεργά, και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από PbO_2, SnO_2, BDD κ.α.

- Μέσω της χημειορόφησης των ριζών υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Οι ρίζες υδροξυλίου χημειοροφούνται πάνω στα ενεργά σημεία της ανόδου και η ηλεκτροχημική τους οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός υψηλότερου οξειδίου του μετάλλου (MO_{X+1}) :

$$MO_X(HO^{\bullet}) \rightarrow MO_{X+1} + H^+ + e^- \qquad (2.28)$$

  Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται στο αντιστρεπτό δυναμικό του οξειδοαναγωγικού ζεύγους MO_X / MO_{X+1}. Ακολούθως το τελικό στάδιο της έκλυσης οξυγόνου αποτελείται από τη διάσπαση του υψηλότερου οξειδίου της επιφάνειας της ανόδου προς τη χαμηλότερη κατάσταση οξείδωσης και οξυγόνο :

$$MO_{X+1} \rightarrow MO_X + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2.29)$$

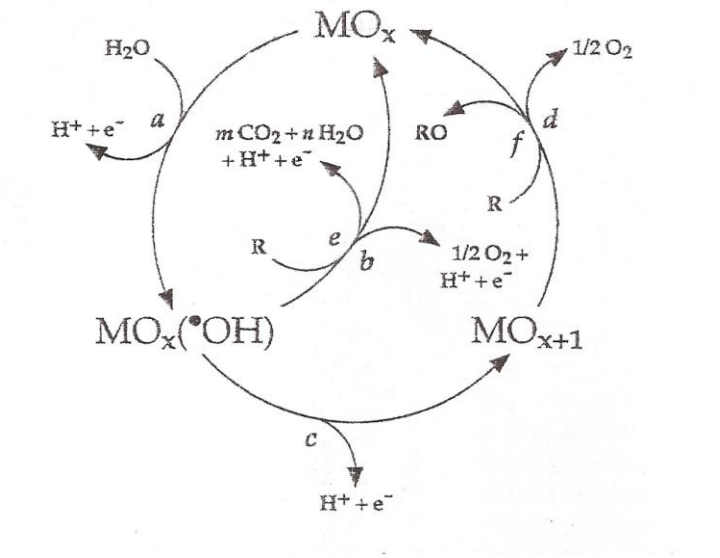
  Σε αυτή την περίπτωση η έκλυση οξυγόνου εξαρτάται από το υλικό κατασκευής της ανόδου εξαιτίας της άμεσης συμμετοχής της στην αντίδραση. Τα ηλεκτρόδια τέτοιου τύπου ονομάζονται ενεργά και στην κατηγορία αυτή ανήκουν ηλεκτρόδια οξειδίων, όπως IrO_2, RuO_2 κ.α.

Τέλος, στα μη ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων, οι φυσιοροφημένες ρίζες υδροξυλίου είτε οξειδώνονται προς οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση (2.27) είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμβάλλουν στην μη επιλεκτική οξείδωση αυτών προς διοξείδιο του άνθρακα :

$$MO_X(HO^{\bullet}) + R \rightarrow MO_X + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \qquad (2.30)$$

όπου R είναι το κλάσμα της οργανικής ένωσης, το οποίο δεν περιέχει ετεροάτομα και χρειάζεται ακόμη ένα άτομο οξυγόνου για να λάβει την πλήρως οξειδωμένη μορφή του. Όσον αφορά στα ενεργά ηλεκτρόδια ανόδων τα ηλεκτροενεργά χημειοροφημενα κέντρα MO_{X+1} είτε διασπώνται μέσω της αντίδρασης (2.27) προς οξυγόνο είτε, παρουσία οργανικών ενώσεων, συμμετέχουν στην επιλεκτική οξείδωση αυτών σύμφωνα με την αντίδραση :

$$MO_{X+1} + R \rightarrow MO_X + RO \qquad (2.31)$$



Σχήμα 2.10. Άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων με ταυτόχρονη έκλυση οξυγόνου, σε όξινο περιβάλλον: (a) Αντίδραση (2.26), (b) Αντίδραση (2.27), (c) Αντίδραση (2.28), (d) Αντίδραση (2.29), (e) Αντίδραση (2.30) και (f) Αντίδραση (2.31) (Foti et al., 1997).

Πρακτικά, όλα τα ηλεκτρόδια οξειδίων των μετάλλων παρουσιάζουν μία υβριδική συμπεριφορά καθώς και οι δύο τρόποι έκλυσης οξυγόνου λαμβάνουν χώρα. Η έμμεση οξείδωση των ρύπων λαμβάνει χώρα στον κυρίως όγκο του διαλύματος του αποβλήτου, όπου μεταφέρονται τα διάφορα οξειδωτικά σώματα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας, όπως το οξυγόνο, το χλώριο και οι υποχλωρίτες καταλήγοντας σε περαιτέρω μείωση του οργανικού

φορτίου. Επομένως, παρουσία NaCl, το οποίο είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης κατά την ηλεκτρόλυση αποβλήτων με χρήση ανόδου τύπου DSA, σχηματίζονται χλωρο-υδροξυ ρίζες πάνω στην επιφάνεια της ανόδου και στη συνέχεια οξειδώνουν το οργανικό φορτίο (Israilides et al., 1997), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :

$$H_2O + M + Cl^- \rightarrow M\left(ClOH^\bullet\right) + H^+ + 2e^- \quad (2.32)$$

$$R + M\left(ClOH^\bullet\right) \rightarrow M + R + H^+ + Cl^- \quad (2.33)$$

Αντιδράσεις ανάμεσα στο νερό και αυτές τις ρίζες κοντά στην άνοδο μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό ελεύθερου χλωρίου :

$$H_2O + M\left(ClOH^\bullet\right) + Cl^- \rightarrow M + O_2 + Cl_2 + 3H^+ + 4e^- \quad (2.34)$$

Επιπρόσθετα, υποχλωρίτες μπορούν να σχηματιστούν ως εξής :

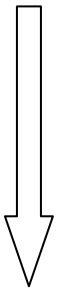
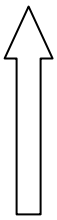
$$H_2O + Cl^- \rightarrow HOCl + H^+ + 2e^- \quad (2.35)$$

Γενικά, σε όξινα διαλύματα, το χλώριο είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας για την οξείδωση της οργανικής ύλης. Σε αλκαλικά διαλύματα ένας κύκλος χλωριόντων – χλωρίου λαμβάνει χώρα, από τον οποίο προκύπτουν OCl^-, ClO_3^- και ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι ρίζες είναι ισχυρά οξειδωτικά και έχουν κυρίαρχη δράση στα αλκαλικά διαλύματα. Οξειδωτικά δρουν επίσης το οξυγόνο και μικρές ποσότητες από όζον εν τω γεννάσθαι. Όσο αυξάνει το pH παρατηρείται αύξηση της συνολικής ποσότητας των οξειδωτικών παραγόντων (Israilides et al., 1997). Όλα αυτά τα οξειδωτικά είναι αρκετά σταθερά και μεταφέρονται στο κυρίως διάλυμα, όπου οξειδώνουν το οργανικό φορτίο. Γενικά, η χρήση του χλωρίου και του υποχλωρίτη μπορεί να οδηγήσει στην αποτελεσματική οξείδωση πολλών ανόργανων και οργανικών ρύπων, σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, τυπικά μεγαλύτερες από 3 g/L (Γκότση, 2004). Εν τούτοις, έχει αναφερθεί αύξηση της τοξικότητας των αποβλήτων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό οργανο-χλωριωμένων ενώσεων (Gotsi et al., 2005; Chatzisymeon et al., 2006), παρεμποδίζοντας έτσι την ευρεία εφαρμογή της.

Από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων είναι το υλικό κατασκευής της ανόδου. Γενικά, ισχύει ότι όσο μικρότερη είναι η αλληλεπίδραση του υλικού της ανόδου με τις ρίζες υδροξυλίου (μη ενεργή άνοδος), τόσο χαμηλότερη είναι η ηλεκτροχημική δραστικότητα (μικρός ρυθμός αντίδρασης 2.30) ως προς την έκλυση O_2 (άνοδος υψηλής υπέρτασης οξυγόνου) και τόσο υψηλότερη είναι η

ηλεκτροχημική δραστικότητα ως προς την οξείδωση των οργανικών ενώσεων (Kapalka et al., 2008).

Πίνακας 2.7. Οξειδωτική ικανότητα ανόδων κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση οργανικών ενώσεων σε όξινο περιβάλλον (Kapalka et al., 2008).

Υλικό Ανόδου	Δυναμικό οξείδωσης, V	Υπέρταση οξυγόνου, V	Ενθαλπία προσρόφησης των M-OH	Οξειδωτική ικανότητα ανόδου
RuO_2-TiO_2 (DSA-Cl_2)	1.4 – 1.7	0.18	Χημειορόφηση ριζών υδροξυλίου	
IrO_2-Ta_2O_5 (DSA-O_2)	1.5 – 1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7 – 1.9	0.3		
Ti/PbO_2	1.8 – 2	0.5		
Ti/SnO_2-Sb_2O_5	1.9 – 2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2 – 2.6	1.3	Φυσιορόφηση ριζών υδροξυλίου	

Στον Πίνακα 2.7 φαίνεται ότι το δυναμικό οξείδωσης της ανόδου (που αντιστοιχεί στο δυναμικό εκκίνησης της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου) σχετίζεται άμεσα με την υπέρταση της αντίδρασης έκλυσης οξυγόνου και την ενθαλπία προσρόφησης των ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια της ανόδου. Με άλλα λόγια, για ένα συγκεκριμένο υλικό ανόδου όσο υψηλότερη είναι η υπέρταση του οξυγόνου τόσο υψηλότερη είναι η οξειδωτική του ικανότητα (Χατζησυμεών, 2009).

2.2.4.2. Εφαρμογή ηλεκτροχημικής οξείδωσης στην απομάκρυνση EDCs

Λίγες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί αναφορικά με την ηλεκτροχημική οξείδωση για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Αναλυτικότερα οι Murugananthan et al. (2007) μελέτησαν την απομάκρυνση της E2 με την χρήση αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο σε απιονισμένο νερό παρουσία Na_2SO_4, $NaNO_3$, και NaCl ως ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτρόλυση οδήγησε σε πλήρη απομάκρυνση της E2 ενώ για υψηλές εντάσεις ρεύματος επιτεύχθηκε και ολική ανοργανοποίηση. Η απομάκρυνση της E2 ακολουθεί κινητική ψευδο – πρώτης τάξης ως προς το ρεύμα που εφαρμόζεται, ενώ φαίνεται ότι η επιλογή του ηλεκτρολύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην διεργασία. Δοκιμάστηκαν επίσης διαφορετικά υλικά για την άνοδο και επιβεβαιώθηκε η ανωτερότητα του BDD ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση. Σε μια

παρόμοια ερευνητική δουλειά των Yoshihara et al. (2009), μελετήθηκε η απομάκρυνση της E2 και της BPA σε απιονισμένο νερό. Προτάθηκε κινητική ψευδο – πρώτης τάξης ως προς το ρεύμα, ενώ το pH φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση με βέλτιστη τιμή γύρω στο 10. Σχεδόν ολική απομάκρυνση της E2 επιτεύχθηκε σε χρόνο 4.5 ωρών για ρεύμα 22.5 10^{-2} A h/L.

Σε μια άλλη έρευνα, οι Feng et al. (2010) μελέτησαν την απομάκρυνση της EE2 σε υπερκάθαρο νερό με την χρήση ηλεκτροδίου Ti – SnO_2. Προτάθηκε κινητική ψευδο – πρώτης τάξης με τιμές 0.112 min^{-1}, 0.053 min^{-1}, 0.0023 min^{-1} και 0.019 min^{-1} για αρχικές συγκεντρώσεις EE2 0.5, 2, 5 και 10 mg/L. Πραγματοποιήθηκε επίσης ένα πείραμα με αρχική συγκέντρωση EE2 2 mg/L με ηλεκτρολύτη 0.2 M Na_2SO_4 και ένταση ρεύματος ίση με 10 mA/cm^2 όπου μετρήθηκε παράλληλα και η μεταβολή της οιστρογονικότητας η οποία ήταν παρόμοια με την απομάκρυνση της EE2, δηλαδή 96.3% και 96.5% αντίστοιχα σε 15 λεπτά οξείδωσης. Παράλληλα η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα έφτασε το 78.5% σε 8 ώρες αντίδρασης. Τέλος οι Cui et al. (2009) μελέτησαν την απομάκρυνση της BPA για διαφορετικά ηλεκτρόδια ανόδου (Ti/BDD, Ti/Sb – SnO_2 και Ti/RuO_2) με την βέλτιστη απομάκρυνση της BPA να επιτυγχάνεται με ηλεκτρόδιο SnO_2, το οποίο όμως υποφέρει από γρήγορη απενεργοποίηση, επομένως το BDD φαίνεται ως το πιο υποσχόμενο υλικό.

2.2.5. Η χημεία των υπερήχων

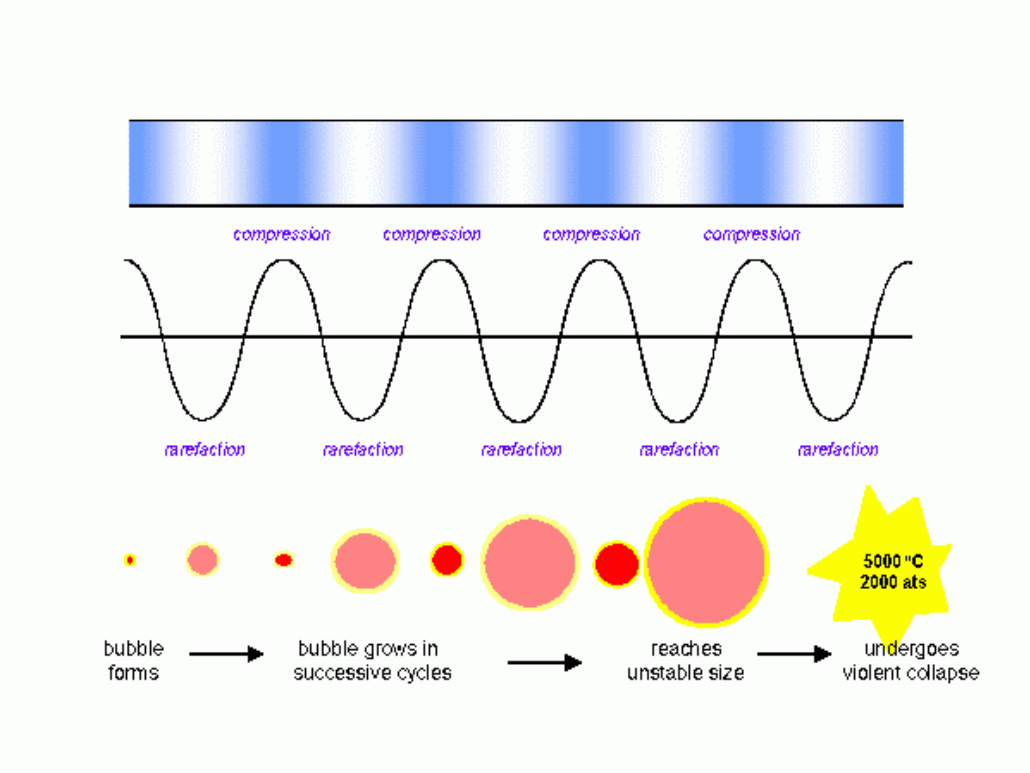
2.2.5.1. Βασικές αρχές

Η χημεία των υπερήχων (sonochemistry) ορίζεται ως η χημική δραστηριότητα που προκαλείται και/ή καταλύεται από κύματα υψηλής πίεσης σε ένα υγρό μέσο (Ince et al., 2001). Τα συστήματα εφαρμογής υπερήχων είναι πολύ ευαίσθητα και για να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας απαιτείται πολύ καλή γνώση των φυσικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Ως «υπέρηχος» ορίζεται κάθε ήχος που η συχνότητά του είναι μεγαλύτερη από αυτήν, την οποία αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο αυτί (δηλαδή πάνω από 16 kHz). Στην πράξη, διακρίνουμε τους υπερήχους σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τη χρήση τους (Mason and Cordemans, 1996): (α) υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικοί υπέρηχοι (2 – 10 MHz), (β) χαμηλής συχνότητας ή υπέρηχοι συμβατικής ισχύος 20 – 100 kHz και (γ) μέσης συχνότητας ή υπέρηχοι «χημικών φαινομένων» (300 – 1000 kHz). Όταν ένα υγρό εκτίθεται σε ένα ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ακουστικών δονήσεων

δημιουργούν ακουστική πίεση που εξαρτάται από τη συχνότητα. Η πίεση αυτή εκδηλώνεται με εναλλαγή κύκλων συμπίεσης και εκτόνωσης (Mason, 1990). Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο της εκτόνωσης του ακουστικού κύματος, έτσι ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη μοριακή απόσταση, το υγρό «σπάει» και σχηματίζονται κοιλότητες (cavities) που αποτελούνται από μικροφυσαλίδες γεμάτες με ατμό και αέρια (Mason, 1990; Dahlem et al., 1998).

Το φαινόμενο, που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση (acoustic cavitation) συντελείται σε τρία τουλάχιστον διαδοχικά στάδια: (α) δημιουργία του πυρήνα της φυσαλίδας (nucleation), (β) ανάπτυξη και επέκταση της φυσαλίδας και (γ) έκρηξη της φυσαλίδας (implosive collapse) (Suslick, 1990) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.11. Στο πρώτο στάδιο, μικροφυσαλίδες που βρίσκονται σε μικροκοιλότητες αιωρούμενων σωματιδίων δημιουργούν πυρήνες σπηλαίωσης (Suslick, 1990). Στο δεύτερο στάδιο οι φυσαλίδες μεγαλώνουν με τρόπο που εξαρτάται από την ένταση του υπέρηχου που εφαρμόζεται. Με υπέρηχους υψηλής συχνότητας, μια μικρή φυσαλίδα μεγαλώνει πολύ γρήγορα, ενώ σε μικρότερες εντάσεις μεγαλώνει με πολύ χαμηλότερο ρυθμό και διαρκεί πολύ περισσότερους ακουστικούς κύκλους πριν την έκρηξη (Suslick, 1990). Το τρίτο στάδιο συμβαίνει μόνο αν η ένταση του υπέρηχου υπερβεί ένα όριο (συνήθως μερικά W/cm^2 για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε συχνότητα 20 kHz).

Σε αυτό το σημείο οι μικροφυσαλίδες μεγαλώνουν τόσο ώστε δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από τον υπέρηχο και γίνεται βίαια έκρηξή τους, συμβαίνει δηλαδή η λεγόμενη «καταστροφική κατάρρευση» (catastrophic collapse) (Mason, 1990; Dahlem et al., 1998). Κατά το στάδιο της κατάρρευσης, η θερμοκρασία και η πίεση έχουν τόσο υψηλές τιμές που τα αέρια που βρίσκονται μέσα στη φυσαλίδα υφίστανται μοριακό θρυμματισμό, ο οποίος είναι το χαρακτηριστικό φαινόμενο στην ομογενή χημεία των υπερήχων (Crum, 1994; Dahlem et al., 1998; Kidak and Ince, 2006).



Σχήμα 2.11. Η κίνηση της φυσαλίδας σε εφαρμοσμένο ακουστικό πεδίο.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι λίγο πριν την κατάρρευση της φυσαλίδας παράγεται μια λάμψη φωτός που λέγεται υπερηχοφωταύγεια (sonoluminescence) και δίνει μια οξεία κορυφή στα 310 nm και μια ευρεία κορυφή σε όλο το ορατό φάσμα (Verrall et al., 1988; Crum, 1994). Το φάσμα υπερηχοφωταύγειας του νερού συσχετίζεται κυρίως με το σχηματισμό ειδών υψηλής ενέργειας (π.χ. διεγερμένες ρίζες υδροξυλίου) από τη μοριακή αποδόμηση των πεπιεσμένων αερίων και όχι τόσο με την ακτινοβολία μέλανος σώματος (Suslick et al., 1990; Crum, 1994; Lepoint-Mullie et al., 1996). Όπως και στη χημειοφωταύγεια, στην υπερηχοφωταύγεια πραγματοποιείται εισαγωγή πολύ μεγάλων ποσών ενέργειας σε πολύ μικρό χρόνο, αλλά στην υπερηχοφωταύγεια η μοριακή διέγερση γίνεται με θερμικό τρόπο ενώ στη χημειοφωταύγεια με τη βοήθεια ηλεκτρονίων (Suslick, 1990). Έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες για τη φυσική εξήγηση του σταδίου της κατάρρευσης (Rayleigh, 1917; Noltingk and Neppiras, 1950; Lepoint and Mullie, 1994; Dahlem et al., 1998). Η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσονται στη μικροφυσαλίδα λίγο πριν καταρρεύσει, μπορεί να φτάσουν μέχρι και 4200 – 5000 K και 200 – 500 atm, αντίστοιχα (Suslick, 1990; Dahlem et al., 1998). Οι συνθήκες αυτές διαρκούν ελάχιστα

(<10 μs), κάτι που σημαίνει ότι στην περιοχή αναπτύσσονται πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης, της τάξης των 10^{10} K/s (Suslick, 1990; Crum, 1994).

2.2.5.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της χημείας των υπερήχων

Τα περισσότερα συστήματα υπερήχων που έχουν πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές είναι ετερογενή, όπου η αύξηση της χημικής δραστικότητας γίνεται μέσω των φυσικών φαινομένων των υπερήχων, όπως η μεταφορά μάζας και ενέργειας, η επιφανειακή ενεργοποίηση και η ανάμιξη φάσεων (Suslick, 1990; Marguilis, 1994). Η ομογενής χημεία των υπερήχων σχετίζεται άμεσα με τις ακραίες συνθήκες που υπάρχουν στις μικροφυσαλίδες που καταρρέουν. Αυτές οι ακραίες συνθήκες έχουν μοναδικά καταλυτικά αποτελέσματα που οφείλονται στα χαρακτηριστικά του συστήματος των υπερήχων, δηλαδή στην ικανότητα δημιουργίας ενώσεων υψηλής ενέργειας και την πολύ υψηλή πίεση και θερμοκρασία σε μικροσκοπική κλίμακα (Suslick, 1990). Αυτά τα φαινόμενα αρχίζουν στα «σπήλαια» που αποτελούνται από μικροφυσαλίδες γεμάτες με ατμό του υγρού μέσου και/ή διαλυμένα πτητικά συστατικά και αέρια (Mason and Cordemans, 1996). Κατά την κατάρρευση αυτών των «σπηλαίων» σε υδατικά συστήματα, μόρια ατμού που έχουν παγιδευτεί στις μικροφυσαλίδες διασπώνται όπως στην πυρόλυση και δίνουν πολύ ενεργές ρίζες, όπως οι ρίζες υδροξυλίου $HO^{\bullet}$ (Hart and Henglein, 1985; Petrier et al., 1992; Mason et al., 1994; Serpone et al., 1994).

Σε μη υδατικούς οργανικούς διαλύτες ή υδατικά μέσα που περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις και συστατικά, η κατάρρευση δημιουργεί όχι μόνο ρίζες υδροξυλίου και υδρογόνου αλλά και οργανικές ρίζες, όπως αποδείχθηκε με φασματοσκοπία ESR (Seghal et al., 1982). Οι ρίζες υδροξυλίου που δημιουργούνται από την εφαρμογή υπερήχων στο νερό μπορεί να αντιδράσουν στην αέρια φάση ή μπορεί να επανενωθούν στη διεπιφάνεια αερίου – υγρού που είναι πιο ψυχρή και/ή στην κυρίως φάση του διαλύματος, και να δώσουν υπεροξείδιο του υδρογόνου και νερό, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Serpone et al., 1994) :

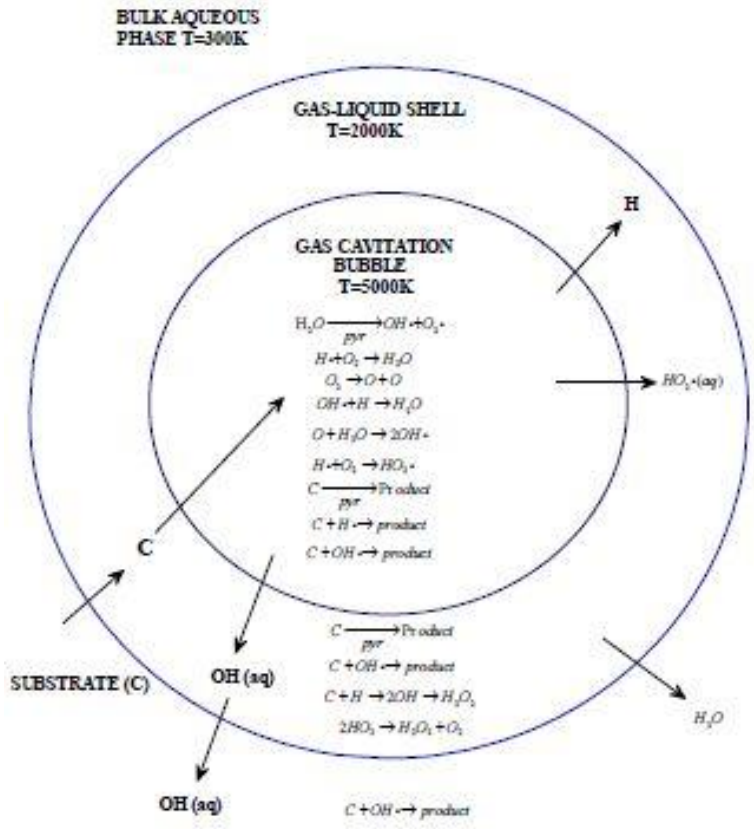
$$HO^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow H_2O \qquad (2.36)$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O^{\bullet} \qquad (2.37)$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad (2.38)$$

$$2H^{\bullet} \rightarrow H_2 \qquad (2.39)$$

Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου και ρίζες υπεροξειδίου στην αέρια φάση (λόγω της αποσύνθεσης του αέριου οξυγόνου) και ο συνδυασμός τους στη συνέχεια στις πιο ψυχρές περιοχές (διεπιφάνεια ή κυρίως όγκος διαλύματος) δίνει περισσότερο υπεροξείδιο του υδρογόνου (Petrier et al., 1994). Σύμφωνα με τους περισσότερους ερευνητές υπάρχουν τρεις πιθανές περιοχές για χημική αντίδραση, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.12 : (α) μέσα στην ίδια τη φυσαλίδα, (β) στη διεπιφάνεια ανάμεσα στη φυσαλίδα και το υγρό που την περιβάλλει και (γ) στον κυρίως όγκο του διαλύματος (Weavers, 1998). Κατά την επεξεργασία νερού ή υγρών αποβλήτων, οι οργανικοί ρύποι μπορεί να καταστραφούν είτε στις δύο πρώτες περιοχές με συνδυασμό πυρολυτικής αποσύνθεσης και υδροξυλίωσης, είτε στον κυρίως όγκο του υγρού με οξειδωτική αποδόμηση από τις ρίζες υδροξυλίου και το υπεροξείδιο του υδρογόνου.



Σχήμα 2.12. Σχηματική αναπαράσταση της φυσαλίδας σπηλαίωσης. Πιθανά κέντρα αντίδρασης.

Ο βαθμός οξείδωσης στην τρίτη περιοχή εξαρτάται από την ποσότητα ελεύθερων ριζών υδροξυλίου που είναι διαθέσιμες στο διάλυμα, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από το

χρόνο ζωής και τη διάρκεια κατάρρευσης των φυσαλίδων, αλλά και από τη γεωμετρία του δοχείου της αντίδρασης. Το φαινόμενο της σπηλαίωσης φαίνεται να είναι σημαντικότερο όταν η συχνότητα του κύματος είναι ίση με τη συχνότητα συντονισμού της φυσαλίδας (Mason, 1990). Η ακτίνα συντονισμού της φυσαλίδας που διεγείρεται από κύματα χαμηλής συχνότητας είναι ~170 μm (στα 20 kHz) και τα «σπήλαια» που παγιδεύουν τέτοιες φυσαλίδες θεωρούνται «σταθερά» με μέσο χρόνο ζωής ~10 μs (Mason, 1990; Petrier et al., 1994).

Σε αυτό το είδος σπηλαίωσης, η φάση της κατάρρευσης καθυστερεί για μερικούς κύκλους συμπίεσης και εκτόνωσης, οπότε υπάρχει ο χρόνος για να περάσουν στην αέρια φάση σημαντικές ποσότητες πτητικών διαλυμένων ουσιών και ατμών του διαλύτη (Mason, 1990). Οι Rayleigh – Plesset πρότειναν μια μη γραμμική, 2ης τάξης διαφορική εξίσωση που περιγράφει την ανάπτυξη και κατάρρευση της φυσαλίδας :

$$R\ddot{R}+\frac{3}{2}\dot{R}^2=\frac{1}{\rho}[(P_h+\frac{2\sigma}{Ro}-P_V)(\frac{Ro}{R})^{3K}-\frac{2\sigma}{R}-4ni\frac{\dot{R}}{R}-(P_h-P_a)] \qquad (2.40)$$

όπου $\dot{R}$ είναι η ταχύτητα του τοιχώματος της φυσαλίδας, $\ddot{R}$ είναι η επιτάχυνση του τοιχώματος του σπηλαίου, K είναι η πολυτροπική σταθερά του αερίου, P_v η τάση ατμών, R_o η αρχική ακτίνα του πυρήνα της φυσαλίδας, P_h η υδροστατική πίεση, P_a η ακουστική πίεση, και τέλος n_i και σ είναι το ιξώδες και η επιφανειακή τάση, αντίστοιχα.

Η αργή ανάπτυξη της φυσαλίδας και η μεγάλη διάρκεια κατάρρευσής της δίνουν το χρόνο για να συμβούν οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών στη διεπιφάνεια και έτσι παρεμποδίζεται η μεταφορά της ρίζας υδροξυλίου και άλλων ενεργών ειδών στο διάλυμα (Barbier and Petrier, 1996). Έτσι, οι υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας αναμένεται να έχουν καταστροφικά αποτελέσματα μόνο για υδρόφοβα συστατικά, τα οποία διαχέονται εύκολα μέσα στις φυσαλίδες. Αντίθετα, η ακτίνα συντονισμού των φυσαλίδων που έχουν δημιουργηθεί από υπέρηχους μέσης συχνότητας (300 – 1000 kHz) είναι εξαιρετικά μικρή (4.6 μs στα 500 kHz) και ο χρόνος ζωής τους πολύ βραχύς (0.6 μs κατά μέσο όρο). Η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσεται σε αυτά τα «σπήλαια» είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές στα «σταθερά σπήλαια» και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας εκλύονται στο γύρω χώρο κατά τη βίαιη κατάρρευσή τους (Mason, 1990). Κατά συνέπεια, οι υπέρηχοι μέσης συχνότητας είναι κατάλληλοι για την καταστροφή μη πτητικών οργανικών συστατικών. Το καταστροφικό αποτέλεσμα οφείλεται στην υψηλή πιθανότητα που έχουν οι ρίζες υδροξυλίου να βρεθούν στον κυρίως όγκο του διαλύματος μετά την κατάρρευση του ακουστικού «σπηλαίου» (Petrier et al.,

1992; Barbier and Petrier, 1996). Είναι λοιπόν προφανές ότι η επιλογή της κατάλληλης συχνότητας υπερηχητικών κυμάτων έχει μεγάλη σημασία για να επιτευχθεί ικανοποιητικός βαθμός καταστροφής των ρύπων. Η επιλογή βασίζεται κυρίως στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των συστατικών που θα υποστούν επεξεργασία, όπως η τάση ατμών, η διαλυτότητα και ο συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη – νερό (Suslick, 1990). Τα υδρόφοβα συστατικά με μεγάλη τάση ατμών έχουν την τάση να διαχέονται στην αέρια φάση της φυσαλίδας οπότε οι περιοχές όπου γίνεται καταστροφή τους είναι η διεπιφάνεια αερίου – υγρού και μέσα στη φυσαλίδα (Kotronarou et al., 1991). Έτσι, υδατικά διαλύματα που περιέχουν πτητικούς ρύπους πρέπει να εκτίθενται σε υπέρηχους υψηλής ισχύος (δημιουργία μακρόβιων σταθερών «σπηλαίων») για να γίνεται θερμική και οξειδωτική καταστροφή τους (Kotronarou et al., 1991; Weavers et al., 1998).

Αντίθετα, τα υδρόφιλα συστατικά, όταν έχουν χαμηλή τάση ατμών και χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν την τάση να παραμένουν στον κυρίως όγκο του διαλύματος αφού απωθούνται από την υδρόφοβη επιφάνεια της φυσαλίδας. Η περιοχή όπου γίνεται κατά συνέπεια η οξειδωτική καταστροφή αυτών των συστατικών είναι το υγρό μέσο, με την προϋπόθεση ότι μεταφέρονται αρκετές ρίζες υδροξυλίου από τη φυσαλίδα στο διάλυμα κατά την κατάρρευσή της. Η μεταφορά αυτή θα είναι μέγιστη όταν η κατάρρευση της φυσαλίδας γίνεται στιγμιαία, όταν δηλαδή χρησιμοποιούνται υπέρηχοι μέσης συχνότητας. Μπορεί ακόμα να συμβεί και θερμική πυρόλυση αυτών των μη πτητικών συστατικών όταν αυτά βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, οπότε γίνεται προσρόφησή τους στη διεπιφάνεια αερίου – υγρού όπου και αποσυντίθενται (Serpone et al., 1994).

2.2.5.3. Εφαρμογές των υπερήχων στην απομάκρυνση EDCs

Τα τελευταία χρόνια γίνεται αρκετή έρευνα στον τομέα της απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών μέσω υπερήχων. Πιο συγκεκριμένα οι Fu et al. (2007) μελέτησαν την σονόλυση των ορμονών EE2, E2 και E1 σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργο με ισχύ 1.1 W/mL και σε ένα αντιδραστήρα συνεχούς ροής με ισχύ 2.1 W/mL. Στις συνθήκες που εξετάστηκαν, η κινητική σταθερά μειώνεται όταν το pH αυξάνεται από 3 σε 7 ενώ παρατηρήθηκε μικρή αύξηση για την μεταβολή του από 7 σε 9 για την E1 και μείωση για τις E2 και EE2. Παράλληλα έγινε μια συσχέτιση της σταθεράς αποδόμησης με το μοριακό βάρος των προς μελέτη ενδοκρινικών διαταρακτών και βρέθηκε ότι για μεγαλύτερα μοριακά βάρη η κινητική σταθερά μειώνεται. Η

σειρά της αποδόμησης ήταν EE2>E2>E1. Σε μία άλλη μελέτη από την ίδια ομάδα ερευνητών (Suri et al., 2007), η απομάκρυνση της EE2 έφτασε το 98% σε 40 λεπτά σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ισχύος 2 kW και 95% σε 30 λεπτά για τον αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR και για ισχύ 4 kW. Η κινητική σταθερά αυξήθηκε με την ένταση των υπερήχων από 0.0798 min^{-1} στα 0.6 kW σε 0.0974 min^{-1} στα 2 kW. Σε μια άλλη δημοσίευση από την ίδια ερευνητική ομάδα (Suri et al., 2010) μελετήθηκε η επίδραση της αλκαλικότητας και της αλατότητας στην σονόλυση των ίδιων ουσιών σε αντιδραστήρα 2 kW (20 kHz). Μικρή αύξηση της αλκαλικότητας (από τα 0 στα 10 mM) δεν είχε σημαντική επίδραση στην κινητική της διεργασίας, ενώ για μεγάλες τιμές αλκαλικότητας (120 mM) παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ταχύτητας αντίδρασης. Η αύξηση της αλατότητας βελτίωσε την απομάκρυνση των οιστρογόνων (π.χ. η κινητική σταθερά για την απομάκρυνση της EE2 αυξήθηκε από 0.0483 min^{-1} σε 0.0905 min^{-1} για αλατότητα 0 και 0.17 M, αντίστοιχα), ενώ σε πειράματα που έγιναν με υψηλή αλατότητα και αλκαλικότητα η απόδοση της διεργασίας αυξήθηκε συγκριτικά με την περίπτωση της υψηλής αλκαλικότητας (π.χ. η κινητική σταθερά για την απομάκρυνση της EE2 με αλατότητα και αλκαλικότητα 0.17 M και 120 mM αντίστοιχα ήταν 0.0852 min^{-1} ενώ στην περίπτωση μηδενικής αλατότητας ήταν 0.0203 min^{-1}).

3. Πειραματική διαδικασία

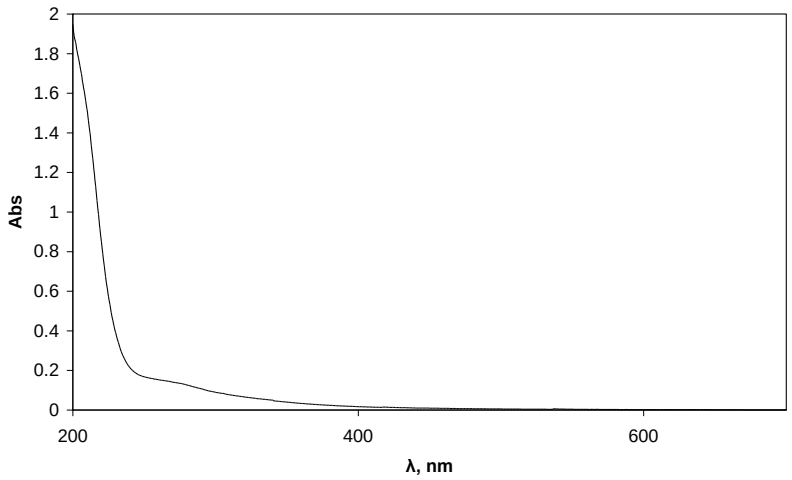
3.1.1. Παρασκευή διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα των ενδοκρινικών διαταρακτών σε υπερκάθαρο νερό και σε βιολογικά επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία λήφθηκαν πριν ή μετά το στάδιο της χλωρίωσης. Τα λύματα διήθηκαν πριν την πραγματοποίηση πειραμάτων με φίλτρα υάλου 0.45μm (με εξαίρεση τα πειράματα απολύμανσης που δεν προηγήθηκε διήθηση). Για την παρασκευή των διαλυμάτων, ζυγίστηκε μια μικρή ποσότητα οιστρογόνων περίπου 5 mg και διαλυτοποιήθηκαν σε 5 λίτρα είτε υπερκάθαρου νερού είτε επεξεργασμένου υγρού αποβλήτου με παρατεταμένη ανάδευσή τους, συνήθως για 2 έως 3 ημέρες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στο σκοτάδι, μιας και διαπιστώθηκε ότι οι εν λόγω ενώσεις δεν διαλυτοποιούνται εύκολα. Το προκύπτον διάλυμα με συγκέντρωση της τάξης του 1 mg/L (η ακριβής του συγκέντρωση μετρούταν κάθε φορά με υγρή χρωματογραφία) αραιωνόταν περαιτέρω για την παρασκευή των επιθυμητών διαλυμάτων των ενδοκρινικών διαταρακτών. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων πριν το στάδιο της χλωρίωσης από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Δήμου Χανίων, που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αυτής της εργασίας. Επίσης στο Σχήμα 3.1 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά επεξεργασμένων αστικών λυμάτων (Ε.Ε.Λ Χανίων).

Παράμετρος	**COD**	**TOC**	**pH**	**Αγωγιμότητα**	**SO_4^{2-}**	**NO_3^-**	**NO_2^-**	**Cl^-**	**HCO_3^-**
	mg/L	**mg/L**		**μS/cm**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**
Πριν την Χλωρίωση	24	7.8	8	820	60	26	57	220	188
Μετά την Χλωρίωση	27	8.2	8	820	53.6	36.8	37	171.8	194

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες που μελετήθηκαν ήταν οι: 17α – αιθινυλ-οιστραδιόλη (17α – ethinylestradiol ή EE2, *p.a.* > 98%, *Fluka*), η οποία χρησιμοποιήθηκε στις περισσότερες διεργασίες, ενώ κάποια πειράματα έγιναν επίσης και με τις ουσίες 17β – οιστραδιόλη (17β – estradiol ή E2, *p.a.* > 98%, *Sigma Aldrich*), οιστρόνη (estrone ή E1, *p.a.* > 99%, *Sigma Aldrich*) και δισφαινόλη Α (Bisphenol A ή BPA , *p.a.* > 99%, *Sigma Aldrich*).



Σχήμα 3.1. Απορρόφηση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων.

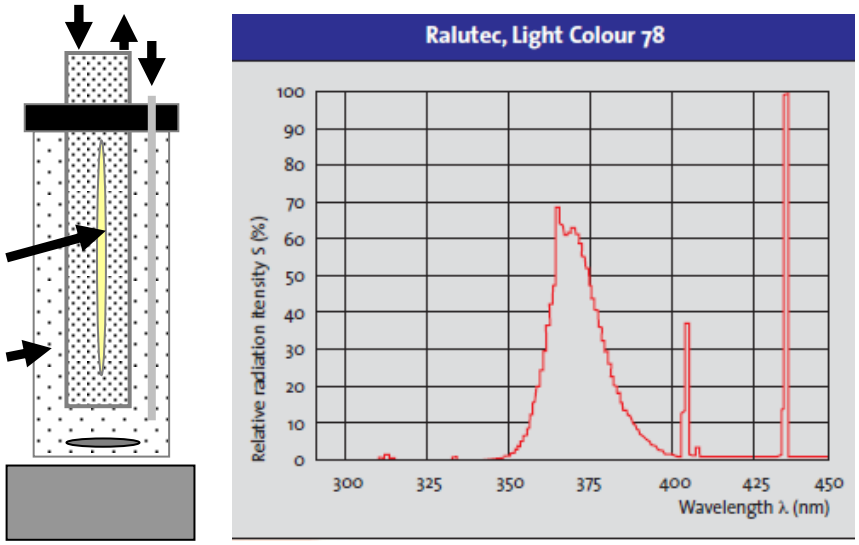
3.1.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως

3.1.2.1. Αντιδραστήρας UVA

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης UVA πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτο-αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας, του οποίου η προμήθεια έγινε από την Ace Glass (Vineland, NJ, USA) και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Πρόκειται για έναν αντιδραστήρα που αποτελείται από ένα εσωτερικό διπλό, γυάλινο τοίχωμα, όπου εσωκλείεται η λάμπα ακτινοβολίας και ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο, στο οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση φωτοκατάλυσης. Αυτά τα δύο τμήματα ενώνονται στο πάνω μέρος με εσωτερικό σπειρωτό βίδωμα με τη βοήθεια ενός νάυλον κυλινδρικού συνδέσμου. Το αντιδρών μίγμα τοποθετείται στο εξωτερικό κυλινδρικό τμήμα του αντιδραστήρα ενώ το εσωτερικό γυαλί διπλού τοιχώματος βυθίζεται μέσα στο αντιδρών μίγμα. Η λάμπα τοποθετείται μέσα στο εσωτερικό γυάλινο δοχείο και ψύχεται από νερό βρύσης, το οποίο κυκλοφορεί στο εσωτερικό του διπλού γυαλιού. Κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 28±2 ^{o}C. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία, η οποία εξέρχεται του αντιδραστήρα. Αυτή η γεωμετρία του αντιδραστήρα είναι ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UVA ακτινοβολίας, που εκπέμπει η λάμπα.

Η παροχή ακτινοβολίας UVA γίνεται μέσω μιας λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης (9 W, Radium). Το φάσμα εκπομπής της λάμπας αποτελείται από διάφορες φασματικές γραμμές στην

υπεριώδη UVA και την ορατή περιοχή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Η ροή φωτονίων που εκπέμπει η λάμπα προσδιορίστηκε ακτινομετρικά στα 4.69×10^{-6} einstein/s (Xekoukoulotakis et al., 2010).

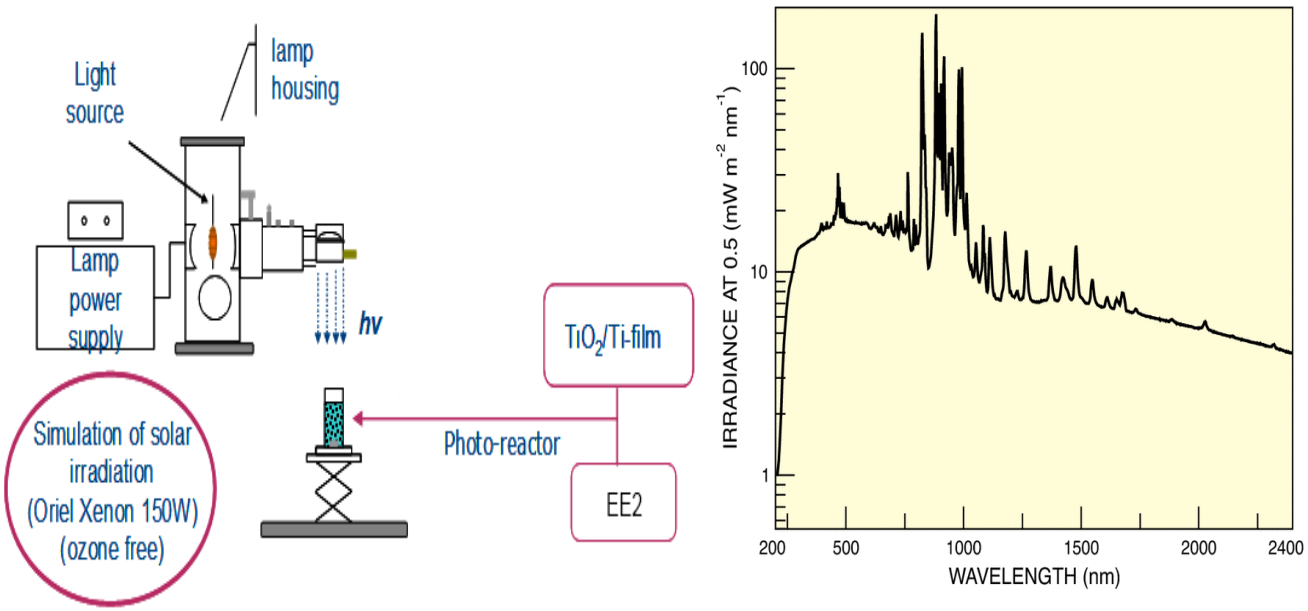


Σχήμα 3.2. Απεικόνιση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας υπεριώδοτς ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής της λάμπας Radius – UVA 9 W.

3.1.2.2. Ηλιακή φωτοκατάλυση

Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό και σε επεξεργασμένα υγρά απόβλητα τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W (το φάσμα εκπομπής της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 3.3). Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3, ενώ ο όγκος του διαλύματος ήταν 300 mL. Μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου ποτηριού ζέσεως κυκλοφορούσε νερό μέσω ενός ψυγείου – κυκλοφορητή για την ψύξη του μίγματος. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία που εξέρχεται του αντιδραστήρα.



Σχήμα 3.3. Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150 W.

3.1.3. Φωτοκαταλύτες

Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν οχτώ εμπορικά διαθέσιμοι φωτοκαταλύτες TiO_2. Τέσσερις εξ αυτών περιείχαν προσμίξεις άνθρακα (carbon doped TiO_2) οι οποίες τους καθιστούν δραστικούς στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Χρησιμοποιήθηκε επίσης καταλύτης ZnO. Οι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν, χωρίς καμία προεπεξεργασία και τα χαρακτηριστικά τους συνοψίζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2. Φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Α: Ανατάση, Ρ: Ρουτίλιο.

Καταλύτης	Πρόσμιξη	Μορφή	BET m^2/g	Μέγεθος σωματιδίου, nm	Προμηθευτής
P25	Όχι	A 75% P 25%	50	21	Degussa AG
Millenium PC 500	Όχι	A 100%	287	5 – 10	Millenium inorganic
Tronox AK1	Όχι	A 100%	90	20	Kerr McGee chemicals
Hombikat UV 100	Όχι	A>99%	>250	5	Sachleben Chemie
Kronos vlp 7000	άνθρακας	A>87.5%	>225	15	Kronos Worldwide
Kronos vlp 7001	άνθρακας	A>87.5%	>225	15	Kronos Worldwide
Kronos vlp 7100	άνθρακας	A>95%	>80	15	Kronos Worldwide
Kronos vlp 7101	άνθρακας	A>92.5%	>125	15	Kronos Worldwide
ZnO	-	-	-	-	Fluka

3.1.4. Πειράματα φωτοκατάλυσης

Σε ένα τυπικό πείραμα φωτοκατάλυσης, 300 mL διαλύματος που έχει παρασκευαστεί σύμφωνα με την §3.1 οδηγούνται προς επεξεργασία στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, το διάλυμα αναμιγνύεται με την κατάλληλη ποσότητα καταλύτη και αναδεύεται μαγνητικά για 30 λεπτά στο σκοτάδι ώστε να επέλθει η πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ενώσεων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 ή ZnO. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, ανάβει η λάμπα και το σημείο αυτό λαμβάνεται ως ο χρόνος εκκίνησης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Όλα τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH της υδατικής μήτρας, το οποίο ισούται με 8 περίπου στην περίπτωση των επεξεργασμένων αποβλήτων και 5.5 – 6 περίπου στην περίπτωση των πειραμάτων σε υπερκάθαρο νερό, και το

οποίο παρέμενε πρακτικά σταθερό κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Στην περίπτωση των πειραμάτων σε UVA η παροχή του αέρα ήταν συνεχής ενώ στην περίπτωση των πειραμάτων στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς διαβίβαση αέρα. Το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Ακόμη σε ορισμένα πειράματα που έγιναν στον ηλιακό προσομοιωτή χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο φίλτρο (FSQ – ND04 ακμής 50.8 χιλιοστών με οπτική πυκνότητα ίση με 0.4 και διαπερατότητα ίση με 39.8% στα 632.8 nm) που μειώνει την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που καταλήγει στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να εξετασθεί η επίδραση αυτής της μεταβλητής στην απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν δείγμα όγκου περίπου 2 mL το οποίο φυγοκεντρούταν στις 13200 rpm για χρονικό διάστημα 10 λεπτών για την απομάκρυνση του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης. Το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα μετά τη φυγοκέντρηση χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ενδοκρινικών διαταρακτών με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν, ώστε να αποφευχθούν τυχόν πειραματικά σφάλματα, και λήφθηκε ο μέσος όρος των δύο πειραμάτων.

Η πειραματική διάταξη των πειραμάτων με σονοφωτοκατάλυση είναι παρόμοια με αυτήν της φωτοκατάλυσης (Σχήμα 3.2) με μόνη διαφορά την προσθήκη της γεννήτριας υπερήχων. Επειδή δεν υπήρχε συσκευή η οποία να υποστηρίζει τον μηχανισμό και των δύο επεξεργασιών συγχρόνως, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιοκατασκευή. Η γεννήτρια των υπερήχων τέθηκε σε λειτουργία ταυτόχρονα με την έναρξη λειτουργίας της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας και η διαδικασία ακολουθήθηκε όπως ακριβώς στην φωτοκατάλυση.

3.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών με καταλύτη λεπτό υμένιο TiO_2 ακινητοποιημένο σε υπόστρωμα τιτανίου παρουσία ηλιακού φωτός

3.2.1. Υλικά

3.2.1.1. Παρασκευή καταλυτών

Τα ακινητοποιημένα υμένια TiO_2 σε υπόστρωμα τιτανίου παρασκευάστηκαν (α) με την τεχνική sol – gel και (β) με τον εμπορικό καταλύτη Degussa P25 και την μη ιονική επιφανειοδραστική ουσία Triton X-100. Ο πρώτος τύπος του καταλύτη (που θα ονομάζεται στο εξής TIP) προετοιμάστηκε με την εξής διαδικασία :

(α) 4.2 g της μη ιονικής επιφανειοδραστικής ουσίας Triton X-100 αναμιγνύονται με 22.8 mL αιθανόλης. Στην συνέχεια προστίθενται 3.9 mL οξικού οξέος και 2.16 mL προποξείδιο του τιτανίου υπό ισχυρή ανάδευση. Η αυτοοργάνωση της επιφανειοδραστικής ουσίας δρα σαν πρότυπο που καθορίζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Στην συνέχεια η επιφανειοδραστική ουσία καίγεται κατά την διάρκεια της πύρωσης. Έπειτα από λίγα λεπτά ανάδευσης ένα τετράγωνο κομμάτι τιτανίου (2.4X2.4 εκατοστά) εμβαπτίζεται μέσα στο παραπάνω διάλυμα και έπειτα αποσύρεται με σταθερή ταχύτητα. Το νανο – υμένιο που προκύπτει αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα για λίγα λεπτά και έπειτα πυρώνεται στους 530 °C για 10 λεπτά. Όταν το υμένιο βγει από τον φούρνο είναι διάφανο και οπτικά ομοιόμορφο. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται έως να επιτευχθεί η επιθυμητή ποσότητα διοξειδίου του τιτανίου στο υπόστρωμα Ti.

(β) Ο δεύτερος τύπος του καταλύτη (που θα ονομάζεται στο εξής P25) ετοιμάστηκε εφαρμόζοντας ένα λεπτό υμένιο διαλύματος κόνεως TiO_2 (που περιείχε 20 mg Degussa P25, 10 mL αιθανόλης και 1 g Triton X – 100) και στις δύο πλευρές του υποστρώματος Ti. Το υμένιο αφήνεται να στεγνώσει στην ατμόσφαιρα για λίγα λεπτά και έπειτα πυρώνεται σε φούρνο στους 550 για 10 λεπτά. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαλαμβάνεται μέχρι να επικαθήσει η επιθυμητή ποσότητα TiO_2 στο υπόστρωμα Ti. Και στις δύο μεθόδους παρασκευής προηγείται αμμοβόληση της επιφάνειας του υποστρώματος Ti, ώστε να υπάρχει καλή προσκόλληση των υμενίων στην επιφάνεια και στην συνέχεια ακολουθεί χημικός καθαρισμός (χρησιμοποιώντας 1 M οξικό οξύ στο σημείο βρασμού των 60°C) ώστε να επιτευχθεί μια εντελώς καθαρή επιφάνεια. Με τις δύο τεχνικές που περιγράφηκαν ετοιμάστηκαν δύο διαφορετικές μάζες καταλυτών (0.65 και 1.3 mg).

3.2.1.2. Χαρακτηρισμός καταλύτη

Ο καταλύτης χαρακτηρίστηκε με την τεχνική περίθλασης ακτινών (XRD) με την χρήση ενός περιθλασίμετρου Philips, PW1830/40 εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρου Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_a του Cu, λ=1.54056 A). Χρησιμοποιήθηκε επίσης ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με τη χρήση ενός μικροσκοπίου JEOL JMS-6300-F. Ο ηλεκτροχημικός – φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός του υμενίου TiO_2 έγινε με τη βοήθεια ενός ηλεκτρολυτικού κελιού σε σύζευξη με τον προσομοιωτή ηλιακού φωτός. Ο όγκος του ηλεκτρολύτη ήταν 40 mL ενώ ως κάθοδος χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ (MSE), Radiometer Analytical. Τα

βολταμμογραφήματα έγιναν τουλάχιστον τρεις φορές, καθώς τα προκαταρκτικά πειράματα έδειξαν ότι σταθερές συνθήκες επιτυγχάνονται έπειτα από την τρίτη φορά. Στην περίθλαση ακτινών XRD για τα φάσματα, η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης ήταν $2\theta = 20 - 70$ και η ταχύτητα σάρωσης $0.05^{o}/s$.

3.2.2. Φωτοκαταλυτικά πειράματα

Η πειραματική διαδικασία ήταν ίδια με την περίπτωση της § 3.1.4 όμως αντί για καταλύτη TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν τα υμένια που παρασκευάστηκαν επομένως δεν χρειάστηκε το στάδιο της φυγοκέντρησης για την απομάκρυνση του καταλύτη από τα δείγματα.

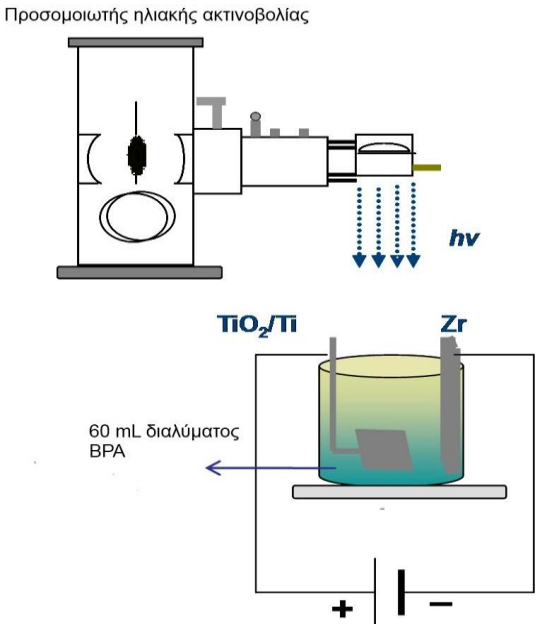
3.3. Εφαρμογή της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

3.3.1. Υλικά

Το υμένιο ακινητοποιημένου καταλύτη κατασκευάστηκε ομοίως με την § 3.2.1.1 (Υμένιο TIP).

3.3.2. Πειράματα φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης

Η πειραματική διαδικασία ήταν παρόμοια με την § 3.1.4 στην περίπτωση όμως της ηλεκτροχημικής οξείδωσης το υμένιο TiO_2 πέρα από τον ρόλο του ως φωτοκαταλύτης ήταν ταυτόχρονα και ηλεκτρόδιο ανόδου ενώ υπήρχε επιπλέον και μια ράβδος ζιρκονίας ως κάθοδος. Το ηλεκτρόδιο TiO_2 και η Zr συνδέθηκαν με το τον γαλβανοστάτη – ποτενσιοστάτη (Amel Instruments, model 2053) από τον οποίο ρυθμιζόταν και η επιθυμητή τιμή της έντασης του ρεύματος. Η διάταξη του φωτοηλεκτροχημικού αντιδραστήρα φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν γαλβανοστατικά, δηλαδή υπό σταθερό ρεύμα. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε επίσης το ηλεκτρόδιο ζιρκονίας.



Σχήμα 3.4. Διάταξη φωτοηλεκτροχημικού αντιδραστήρα.

3.4. Εφαρμογή της διεργασίας Fenton και Solar Fenton για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

3.4.1. Υλικά

Η ρύθμιση του pH στην όξινη περιοχή έγινε με 98% H_2SO_4, ενώ προστέθηκε ένυδρος θειικός σίδηρος, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (*Sigma Aldrich*). Χρησιμοποιήθηκε επίσης διάλυμα H_2O_2 35% (w/w), Merck.

3.4.2. Πειράματα Fenton και Solar Fenton

Στον αντιδραστήρα του Σχήματος 3.2 μεταφέρονται 300 mL διαλύματος των οιστρογόνων EE2, E2 και E1 διαλυμένα σε αστικό λύμα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, αρχικής συγκέντρωσης 200 μg/L. Το pH του υπό επεξεργασία αποβλήτου ρυθμίζεται στο 3 με τη χρήση διαλύματος H_2SO_4 1 M. Μετά τη ρύθμιση του pH, προστίθεται στο διάλυμα 40 μL, 100μL και 200μL πυκνού διαλύματος Fe^{2+} αρχικής συγκέντρωσης 37.33 g/L ώστε να επιτευχθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} 1 mg/L, 2.5 mg/L και 5 mg/L, αντίστοιχα. Στη συνέχεια προστίθεται κατάλληλη ποσότητα πυκνού διαλύματος H_2O_2 35% w/w ώστε να επιτευχθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις H_2O_2 όπως αυτές αναγράφονται στον Πίνακα 3.4. Στον Πίνακα 3.4 δίνεται επίσης η αναλογία H_2O_2 ως προς την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα για την πλήρη οξείδωση του οιστρογόνου EE2. Ακριβώς πριν την προσθήκη του H_2O_2 λαμβάνεται δείγμα το οποίο αντιστοιχεί σε χρόνο μηδέν και στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τοποθετείται κάτω από τον

προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε ξεκινάει το πείραμα φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα ομογενούς καταλυτικής οξείδωσης απουσία φωτεινής ακτινοβολίας (dark Fenton). Σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων το μίγμα αναδεύοταν συνεχώς με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπήρχε προσθήκη αέρα αλλά ο αντιδραστήρας ήταν ανοιχτός, δηλαδή σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα (open air equilibrium). Τα δείγματα που λαμβάνονται περιοδικά από τον αντιδραστήρα καθώς και το δείγμα σε χρόνο μηδέν συλλέγονται σε γυάλινα φιαλίδια που περιέχουν 100 μL διαλύματος Na_2SO_3, συγκέντρωσης 16 g/L έτσι ώστε να εξουδετερωθεί η εναπομένουσα ποσότητα H_2O_2.

Πίνακας 3.4. Αναλογία H_2O_2 ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα για την πλήρη οξείδωση του οιστρογόνου ΕΕ2, καθώς και αρχικές συγκεντρώσεις H_2O_2.

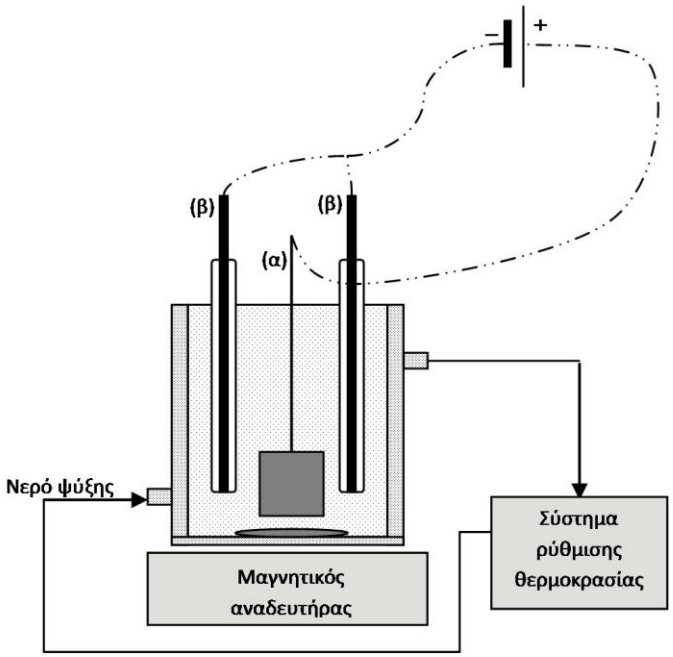
Αναλογία H_2O_2 ως προς τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα H_2O_2	**$[H_2O_2]$, mg/L**
0.579	1.51
0.792	2.06
1.65	4.3
3.3	8.6
5.7	15
6.6	17.2
7.7	20
13.2	34.4
33	86

3.5. Ηλεκτροχημική οξείδωση για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών σε άνοδο BDD

3.5.1. Υλικά και ηλεκτροχημικά πειράματα

Τα πειράματα ηλεκτρόλυσης πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, εργαστηριακής κλίμακας (Σχήμα 3.5), του οποίου η προμήθεια έγινε από την εταιρεία Metrohm. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια άνοδο BDD με ενεργό επιφάνεια ίση με 18 cm^2 και ως κάθοδο δύο ράβδους από ζιρκονία, η οποίες εσωκλείονται σε ένα πορώδες, πορσελάνινο δοχείο. Αυτό δεν επιτρέπει τη διέλευση του αέριου H_2 στον κύριο όγκο του διαλύματος, όπου σχηματίζεται αέριο O_2. Το διάλυμα των αποβλήτων βρίσκεται υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση.

Ο όγκος του διαλύματος αποβλήτου είναι 115 mL. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH των επεξεργασμένων λυμάτων που ήταν περίπου ίσο με 8, χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη ή με την προσθήκη 0.1 M Na_2SO_4 ή 0.1 M NaCl ώστε να μελετηθεί η επίδραση του είδους του ηλεκτρολύτη στην διάσπαση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Στα πειράματα που έγιναν σε όξινες συνθήκες χρησιμοποιήθηκε 0.1 M $HClO_4$ ως ηλεκτρολύτης.



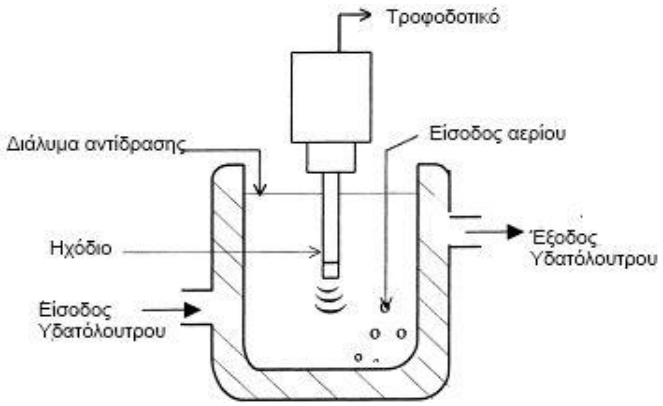
Σχήμα 3.5. Απεικόνιση ηλεκτρολυτικού κελιού εργαστηριακής κλίμακας, όπου (α) ηλεκτρόδιο ανόδου BDD και (β) ηλεκτρόδια καθόδου κατασκευασμένα από ζιρκονία.

Κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος λαμβάνονται δείγματα του 1 mL ανά τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να μετρηθεί η EE2 με υγρή χρωματογραφία ή 3 mL στην περίπτωση που μετρήθηκε το COD και η απορρόφηση.

3.6. Εφαρμογή των υπερήχων στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

3.6.1. Υλικά και πειράματα υπερήχων

Για τα πειράματα διάσπασης των ενδοκρινικών διαταρακτών με υπέρηχους χρησιμοποιήθηκε μία γεννήτρια υπερήχων που λειτουργούσε σε καθορισμένη συχνότητα 80 kHz και παρείχε ηλεκτρική ισχύ ως την τιμή των 150 W (Ultrason 250, LabPlant, England), ενώ ήταν συνδεμένη με ένα ηχόδιο από τιτάνιο διαμέτρου 1 cm για την παραγωγή των υπερήχων. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: 300 mL του προς επεξεργασία διαλύματος, το οποίο περιείχε την EE2 είτε σε υπερκάθαρο νερό είτε σε επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης, τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA). Μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου ποτηριού ζέσεως κυκλοφορούσε νερό μέσω ενός υδατόλουτρου για την ψύξη του μίγματος της αντίδρασης και την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 25 ºC. Το διάλυμα των αποβλήτων βρίσκεται υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Από το πάνω μέρος του δοχείου βυθίζεται το ηχόδιο της γεννήτριας υπερήχων στο διάλυμα κατά τα 2/3 περίπου και σε απόσταση 3 cm από τον πυθμένα του αντιδραστήρα και αρχίζει η συνεχόμενη ακτινοβόληση με υπέρηχους. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης της διεργασίας των υπερήχων.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα είτε σε ισορροπία με τον αέρα της ατμόσφαιρας (open air equilibrium), είτε με την προσθήκη οξυγόνου, αζώτου και ηλίου με τη βοήθεια πορώδους διαχυτήρα. Για να μελετηθεί η ετερογενής καταλυτική σονόλυση προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη TiO_2 P25 ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του καταλύτη στο

αιώρημα ενώ σε μια άλλη ομάδα πειραμάτων που εξετάσθηκε η ομογενής κατάλυση προστέθηκε επίσης Fe^{2+} και το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 3 με θειικό οξύ ώστε να μην καταβυθίζεται ο σίδηρος. Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα με την προσθήκη H_2O_2 για να εξετασθεί η επίδραση των οξειδωτικών στον ρυθμό της αντίδρασης.

3.7. Πρωτόκολλα και πειραματικές τεχνικές

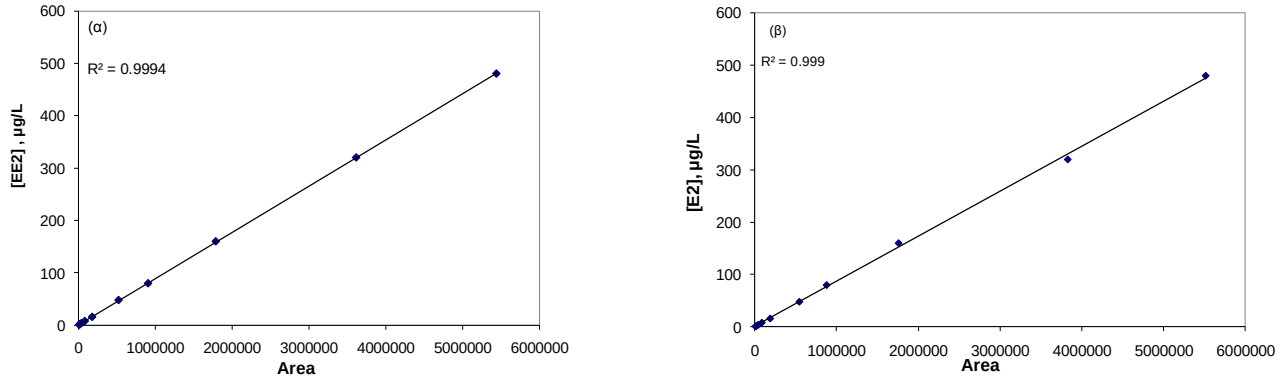
3.7.1. Υγρή χρωματογραφία

Η αναλυτική μεθοδολογία στηρίχθηκε στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού και φθορισμού (High Performance Liquid Chromatogaphy – UV/Vis Diode Array/Fluorescence, HPLC – DAD/Fluorescence). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματογράφο τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector). Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C_{18} με διαστάσεις 250×4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 ºC και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούταν από ισοκρατικό μίγμα ακετονιτριλίου/υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 65/35 κατ' όγκο, με ροή 1 mL/min.

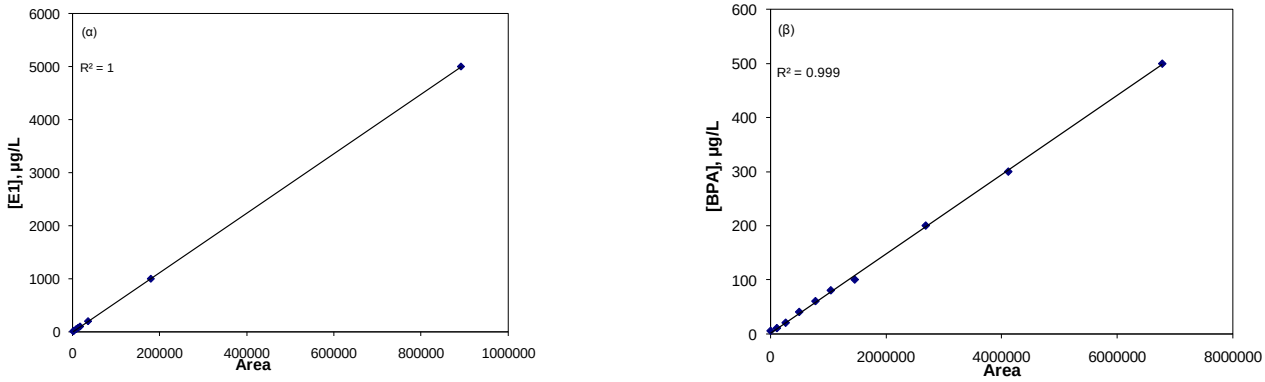
Οι ενώσεις E2, EE2 και BPA ανιχνεύτηκαν με τον ανιχνευτή φθορισμού, στον οποίο το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας ήταν 280 nm, ενώ το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ήταν 305 nm. Η ένωση E1 ανιχνεύτηκε με τον ανιχνευτή UV/Vis Diode Array, στον οποίο το μήκος κύματος ήταν 220 nm. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 7 λεπτά. Για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης, πρότυπα διαλύματα των ουσιών E1, E2 και EE2 συγκέντρωσης 100 mg/L σε ακετονιτρίλιο αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 1 έως 480 μg/L για τις ουσίες E2, EE2 και από 10 έως 1000 mg/L για την ουσία E1. Στην περίπτωση της BPA παρασκευάστηκαν επίσης διαλύματα σε μίγμα ακετονιτριλίου – νερού (5 – 95%) στο εύρος 1 έως 480 μg/L ύστερα από ζύγιση 10 mg της ουσίας BPA. Όλα τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν δύο φορές και λήφθηκε ο μέσος όρων των δύο τιμών. Στα Σχήματα 3.7 και 3.8 δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τα οιστρογόνα E1, E2, EE2 και την BPA, αντίστοιχα. Επιπλέον, στον Πίνακα 3.5 δίνονται οι χρόνοι συγκράτησης των ουσιών, t_R, καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των οιστρογόνων και της BPA.

Πίνακας 3.5. Χρόνοι συγκράτησης, t_R, όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών.

	Οιστρόνη (E1)	**17β – Οιστραδιόλη (E2)**	**17α – Αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2)**	**Δισφαινόλη Α (BPA)**
t_R, λεπτά	5.716	4.664	5.126	4.334
LOD, μg/L	2.95	1.95	2.11	2.32
LOQ, μg/L	9.83	0.59	0.63	0.68



Σχήμα 3.7. Καμπύλη βαθμονόμησης (α) EE2, (β) E2.



Σχήμα 3.8. Καμπύλη βαθμονόμησης (α) E1, (β) BPA.

3.7.2. Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Η πρότυπη μέθοδος προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand – COD) περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού ($Cr_2O_7^{2-}$), ενός καταλύτη (συνήθως άλας Ag) και θειϊκού οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα του αποβλήτου. Κατόπιν, το δείγμα θερμαίνεται για 2 ώρες στους 150 ^oC και τέλος μέσω της μέτρησης της απορρόφησής του προσδιορίζεται η συγκέντρωση του COD. Κατά τον πειραματικό προσδιορισμό του COD, λαμβάνονται 2 mL κατάλληλα αραιωμένου διαλύματος, τα οποία προστίθενται σε φιαλίδιο (0 – 150 mg/L), εμπορικά διαθέσιμο από την εταιρεία Hach – Lange, που περιέχει το αντιδραστήριο χώνευσης (86% θειϊκό οξύ, θειϊκό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου) και αφού το μίγμα αναδευτεί καλά αφήνεται να θερμανθεί στους 150 ^oC για 2 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση σε φασματοφωτόμετρο (Portable Data logging spectrophotometer της εταιρίας Hach, DR/2010), σε μήκος κύματος 620 nm. Η αρχική αραίωση του διαλύματος πρέπει να είναι τέτοια ώστε η ένδειξη του COD να βρίσκεται στην περιοχή μέτρησης του εμπορικού φιαλιδίου που χρησιμοποιείται, δηλαδή 0 – 150 mg/L (APHA, 1989).

3.7.3. Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) των αποβλήτων μετράται με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5050A της εταιρείας Shimadzu. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μία μικροποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται κατάλληλος καταλύτης οξείδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O. Το CO_2 από την οξείδωση του οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αερίου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

3.7.4. Οικοτοξικότητα

Οι βιοδοκιμές πραγματοποιούνται σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ISO 11348-2 σε LumiStox LPG321 LUMIStherm LTG053. Αυτές, βασίζονται στη διακοπή της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα θαλάσσια βακτηρία *Vibrio fischeri.* Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως τιμές EC_{50}

και EC_{20}. Η τιμή EC εκφράζει τη συγκέντρωση του δείγματος που προκαλεί 20% (EC_{20}) ή 50% (EC_{50}) παρεμπόδιση του φθορισμού των *V.fischeri*. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του EC_{50} τόσο υψηλότερη είναι η τοξικότητα του δείγματος.

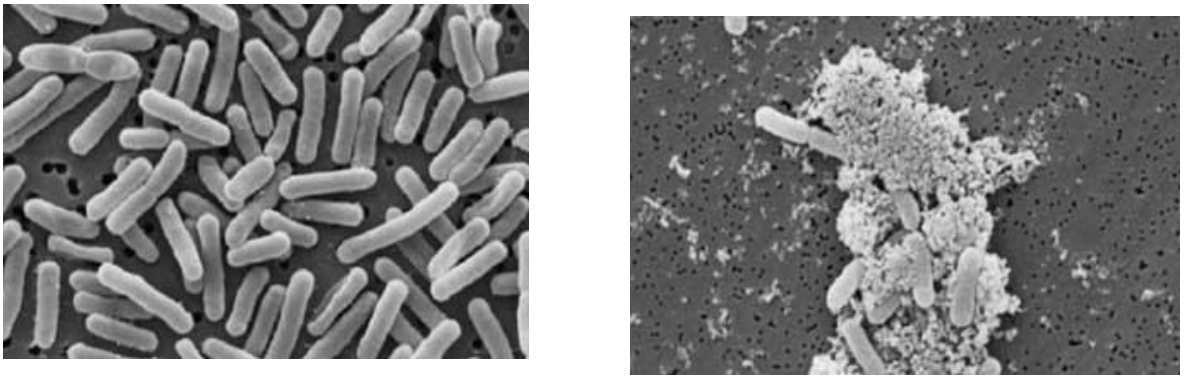
3.7.5. Μέτρηση pH, αγωγιμότητας, χρώματος, αρωματικών ενώσεων, ολικών στερεών και υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα

Όλες οι παρακάτω μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με πρότυπες τεχνικές και διαδικασίες (APHA, 1989). Μετρήσεις του pH των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός ψηφιακού πεχάμετρου, pH Meter 225, της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments. Η αγωγιμότητα των υγρών διαλυμάτων μετρήθηκε σε ένα ψηφιακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας Mettler – Toledo Instruments. Στα δείγματα που λαμβάνονται, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, μετράται και καταγράφεται το φάσμα της απορρόφησης του διαλύματος στο ορατό μήκος κύματος (400 – 700 nm), σε φασματοφωτόμετρο UVmini 1240, Shimadzu, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό. Η απομάκρυνση των αρωματικών ενώσεων των αποβλήτων ορίζεται ως η ποσοστιαία ελάττωση της απορρόφησης στα 254 nm, όπου και ανιχνεύονται οι αρωματικές ενώσεις. Η μέτρηση των ολικών στερεών πραγματοποιήθηκε μετά από διήθηση συγκεκριμένου όγκου του υγρού διαλύματος και ξήρανση του στερεού υπολείμματος στους 100 ^{o}C για 60 λεπτά. Η ποσότητα των στερεών που παραμένουν στο φίλτρο υποδηλώνει και την περιεκτικότητα του διαλύματος σε ολικά αιωρούμενα στερεά. Η συγκέντρωση του H_2O_2 μετρήθηκε με ειδικές ταινίες της εταιρίας Merck (peroxide test strips) στην περιοχή των 0 – 25 και 0 – 100 mg/L.

3.7.6. Απολύμανση

Η *Escherichia coli* είναι Gram αρνητικό αερόβιο μη σπορογόνο βακτήριο, μήκους 1 – 3 μm. Πρόκειται για έναν ευρέως διαδεδομένο μικροοργανισμό, αφού είναι το κυρίαρχο, δυνητικά αναερόβιο βακτήριο της ανθρώπινης εντερικής χλωρίδας. Η παρουσία του στο νερό ή τα τρόφιμα θεωρείται ότι δείχνει την άμεση ή έμμεση κοπρανώδη μόλυνση από λύματα και την πιθανή παρουσία άλλων παθογόνων, γι’ αυτό και χρησιμοποιείται ως δείκτης κοπρανώδους μόλυνσης, σύμφωνα με την Εθνική και Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Για τους παραπάνω λόγους η *E.coli* χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές μελέτες για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης ως προς την απολύμανση. Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται μια

εικόνα του βακτηρίου *E.coli* από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πριν και μετά από ηλεκτροχημική οξείδωση.



Σχήμα 3.9. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του βακτηριδίου *E.coli* πριν (αριστερά) και μετά την ηλεκτροχημική οξείδωση (δεξιά), (Diao et al., 2003).

Η ανίχνευση και η καταμέτρηση του βακτηρίου *E.coli* στο διάλυμα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική των διαδοχικών αραιώσεων και την επίστρωση των δειγμάτων σε στερεό θρεπτικό υλικό (καλλιεργητική μέθοδος). Για την σωστή καταμέτρηση των αποικιών του βακτηρίου λαμβανόταν δείγμα των 3 mL ανά τακτά χρονικά διαστήματα, το οποίο στην συνέχεια υφίστατο αραίωση σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 mL. Πιο συγκεκριμένα λαμβάνεται 1 mL από το αρχικό δείγμα το οποίο αναδεύεται με 9 mL υδατικού διαλύματος 0.8% (w/v %) NaCl. Έπειτα αραιώνεται διαδοχικά και σε καθεμιά από τις αραιώσεις χρησιμοποιήθηκαν 200 μL για την επίστρωση τους στο εκλεκτικό θρεπτικό HiCrome Agar και την καταμέτρηση των αποικιών. Τα τριβλία επωάστηκαν στους 37 ^{o}C για 24 ώρες πριν από την καταμέτρηση των αποικιών. Ο ελάχιστος ανιχνεύσιμος αριθμός των βακτηρίων σε αυτά τα πειράματα ήταν 1 CFU/mL, λαμβάνοντας υπόψη ότι 5 x 200 μL επιστρώθηκαν σε κάθε τριβλίο.

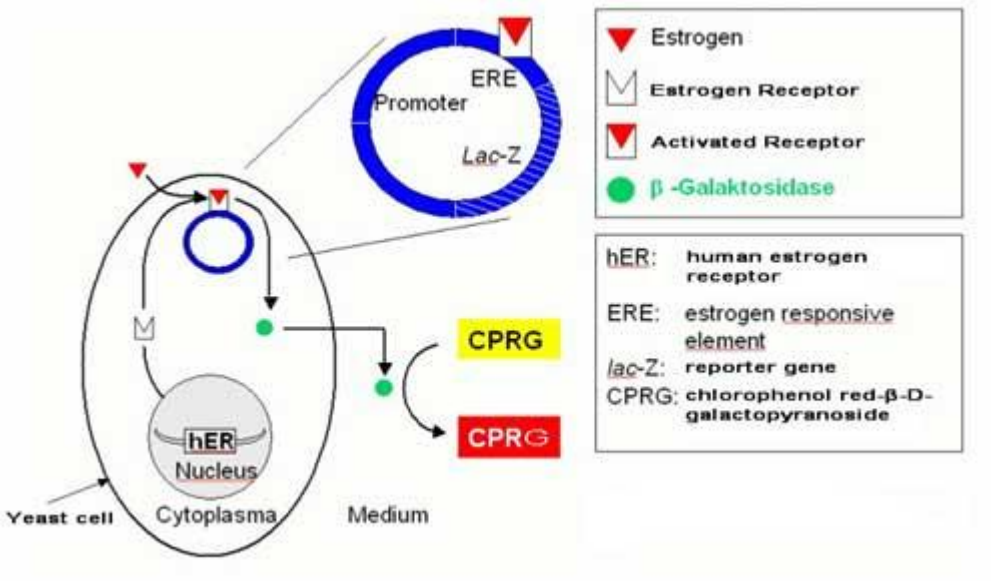
3.7.7. Οιστρογονικότητα

3.7.7.1. Γενετικά τροποποιημένοι ζυμομύκητες (YES Test)

Το Τμήμα Γενετικής της εταιρείας GlaxoSmithKline ανέπτυξε ένα ανασυνδυασμένο στέλεχος ζυμομύκητα (γονότυπος με νέο συνδυασμό γονιδίων), ώστε να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ουσιών, οι οποίες αλληλεπιδρούν με τον ανθρώπινο υποδοχέα οιστρογόνων (hER). Δεδομένου ότι τα κύτταρα των ζυμομυκήτων δεν περιέχουν φυσιολογικά κάποιον υποδοχέα οιστρογόνων, το ανασυνδυασμένο στέλεχος δημιουργήθηκε με την ένθεση της αλληλουχίας

DNA στο κύριο χρωμόσωμά του, η οποία κωδικοποιεί τον υποδοχέα hER. Τα κύτταρα του ζυμομύκητα περιέχουν επίσης πλασμίδια που φέρουν το γονίδιο αναφοράς *lac-Z* (κωδικοποιεί το ένζυμο β γαλακτοσιδάση), το οποίο χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η ενεργότητα του υποδοχέα (Routeledge and Sumpter, 1996; De Boever et al., 2001).

Στον ανασυνδυασμένο ζυμομύκητα ο ένθετος ανθρώπινος υποδοχέας οιστρογόνων (hER) εκφράζεται σε μια μορφή κατάλληλη να δεσμεύσει τις αλληλουχίες απόκρισης οιστρογόνων (estrogen-responsive sequences, ERS). Όταν στο εξωκυτταρικό περιβάλλον της ζύμης βρεθεί ένας ενεργός προσδέτης (αλληλουχία απόκρισης οιστρογόνων), αυτός δεσμεύεται στον υποδοχέα, ο οποίος κατόπιν αλληλεπιδρά με μεταγραφικούς παράγοντες, οδηγώντας έτσι στη μεταγραφή του γονιδίου (*lac-Z*) (Σχήμα 3.10). Το αποτέλεσμα αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η έκφραση του γονιδίου και η παραγωγή του ενζύμου β-γαλακτοσιδάση, το οποίο εκκρίνεται στο εξωκυτταρικό περιβάλλον. Η β-γαλακτοσιδάση έχει τη δυνατότητα να μεταβολίζει το κίτρινο χρωμογόνο υπόστρωμα β-χλωροφαινόλη (chlorophenol-red-β-galactopyranoside, CPRG), παράγοντας προϊόντα κόκκινου χρώματος, των οποίων η συγκέντρωση υπολογίζεται με μέτρηση της οπτικής απορρόφησης στα 540 nm.



Σχήμα 3.10. Σχηματική αναπαράσταση του υποδοχέα οιστρογόνων hER στην ανασυνδυασμένη ζύμη και του τρόπου δράσης του, κατά τη δέσμευσή του με οιστρογόνο (μεταβολισμός του χρωμογόνου CPRG και παραγωγή προϊόντων διαφορετικού χρώματος).

3.7.7.2. Παρασκευή διαλυμάτων για την μέτρηση οιστρογονικότητας

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα κάτωθι διαλύματα :

Θρεπτικό υλικό Α (Minimal Medium):

Παρασκευάστηκε προσθέτοντας 13.61 g δισόξινο θειικό κάλιο, 1.98 g, θειικό αμμώνιο, 4.2 g υδροξείδιο του καλίου, 0.2 g θειικό μαγνήσιο, 1mL διαλύματος θειικού σιδήρου (40 mg / 50 mL H_2O), 50 mg L – λυκίνη, 50 mg ιστιδίνη, 50 mg αδενίνη, 20 mg αργινίνη, 20 mg L – μεθιονίνη, 30 mg L – τυροσίνη, 30mg L – ισολευκίνη, 30 mg L – λυσίνη, 25 mg L – φενυλαλανίνη, 100mg L – γλουταμικό οξύ, 150 mg L – βαλίνη και 375 mg L – σερίνη σε 1 λίτρο υπερκάθαρου νερού.

Θρεπτικό υλικό Β (Gowth Medium):

Παρασκευάστηκε προσθέτοντας 5 mL διαλύματος γλυκόζης (20% κατά βάρος), 1.25 mL διαλύματος ασπαρτικού οξέος (4 mg/mL), 0.5 mL διαλύματος βιταμίνης, 0.4 mL διαλύματος L – θριονίνης και 125 μL διαλύματος θειώδους χαλκού σε 45 mL θρεπτικού υλικού Α.

Στην συνέχεια το θρεπτικό υλικό Β εμβολιάστηκε με 0.25 mL υγρής καλλιέργειας ζύμης και ακολούθησε επώαση στους 28 ºC για 24 ώρες περίπου, μέχρι η οπτική απορρόφησή της στα 620 nm να φτάσει την τιμή 1.

Διάλυμα ανάλυσης (Assay medium)

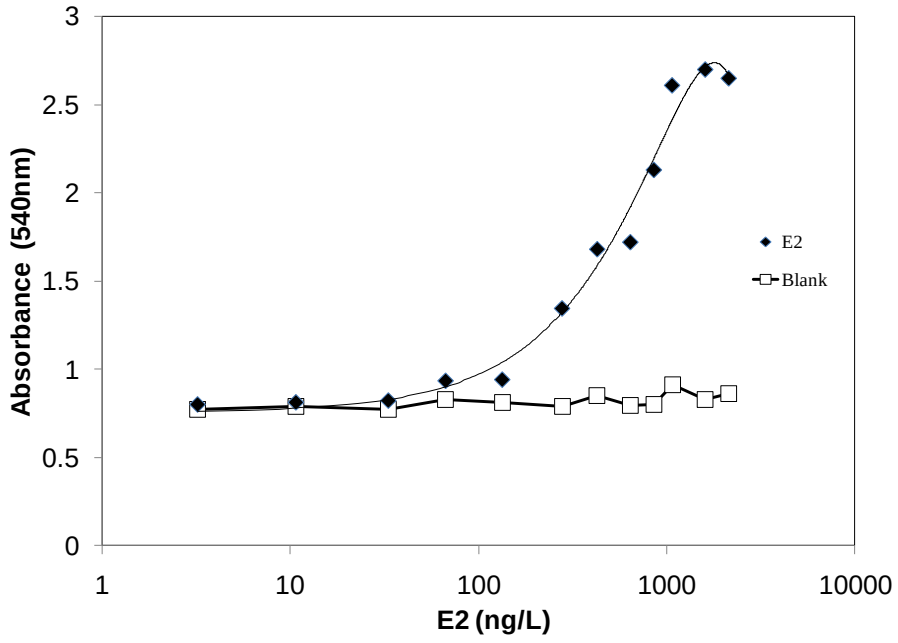
Το διάλυμα ανάλυσης προετοιμάστηκε προσθέτοντας 0.5 mL του χρωμογόνου CPRG σε 50 mL φρέσκου θρεπτικού Β. Ακολούθησε εμβολιασμός του υλικού με 2 mL από την επωασμένη υγρή καλλιέργεια.

Διάλυμα βιταμίνης

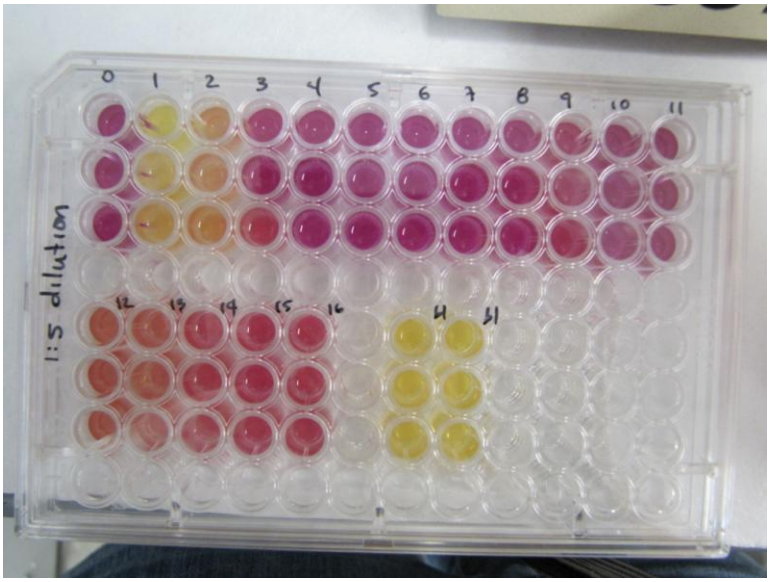
8 mg θιαμίνης, 8 mg πυριδοξίνη, 8mg παντοθενικό οξύ, 40 mg ινοσιτόλη και 20 mL διαλύματος βιοτίνης (2 mg/100 mL) σε 180 mL υπερκάθαρου νερού.

3.7.7.3. Πειραματική διαδικασία Yeast Estrogen Screening Test (YES)

Τα δείγματα προς μέτρηση αραιώθηκαν σειριακά και 10 μL από κάθε συγκέντρωση μεταφέρθηκαν σε πλάκα 96 πηγαδιών και αφέθηκαν να ξηρανθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια αποτέθηκε σε κάθε πηγάδι ποσότητα 200 μL από το εμβολιασμένο διάλυμα ανάλυσης, δηλαδή θρεπτικού που περιείχε τη ζύμη και το χρωμογόνο CPRG. Κάθε πλάκα περιείχε τουλάχιστον μια σειρά με δείγματα ελέγχου (blank) με μόνο το διάλυμα ανάλυσης (assay medium), καθώς επίσης και δείγματα (σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 3000 μg/L έως και 1.5 ng/L σε αιθανόλη) για τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης. Η 17β – οιστραδιόλη χρησιμοποιήθηκε ως ουσία αναφοράς (Σχήμα 3.11). Οι πλάκες ανακινήθηκαν καλά για 2 – 3 λεπτά και στη συνέχεια επωάστηκαν στους 32 ºC. Ύστερα από 3 μέρες πραγματοποιήθηκε μέτρηση της οπτικής απορρόφησης στα 540 nm και στα 620 nm (μέτρηση θολότητας) με την χρήση φωτόμετρου (LT-4000MS Microplate Reader, Labtech). Για την αποθήκευση και ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Manta PC analysis. Τα πηγάδια ελέγχου ήταν κίτρινα έως ελαφρώς πορτοκαλί λόγω δράσης της β-γαλακτοσιδάσης και θολά λόγω της ανάπτυξης της ζύμης. Τα θετικά δείγματα είχαν βαθύ κόκκινο χρώμα και αυξημένη θολότητα λόγω της ανάπτυξης ζύμης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.12.



Σχήμα 3.11. Καμπύλη βαθμονόμησης YES. Ουσία αναφοράς: 17β – οιστραδιόλη.



Σχήμα 3.12. Τεστ οιστρογονικότητας YES σε πλάκα 96 πηγαδιών. Κόκκινο χρώμα: Οιστρογονικά ενεργό, Κίτρινο χρώμα: Οιστρογονικά ανενεργό.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι όλες οι ουσίες δεν έχουν την ίδια οιστρογόνο δράση (αναφορικά με την E2 που λαμβάνεται συνήθως ως ουσία αναφοράς).

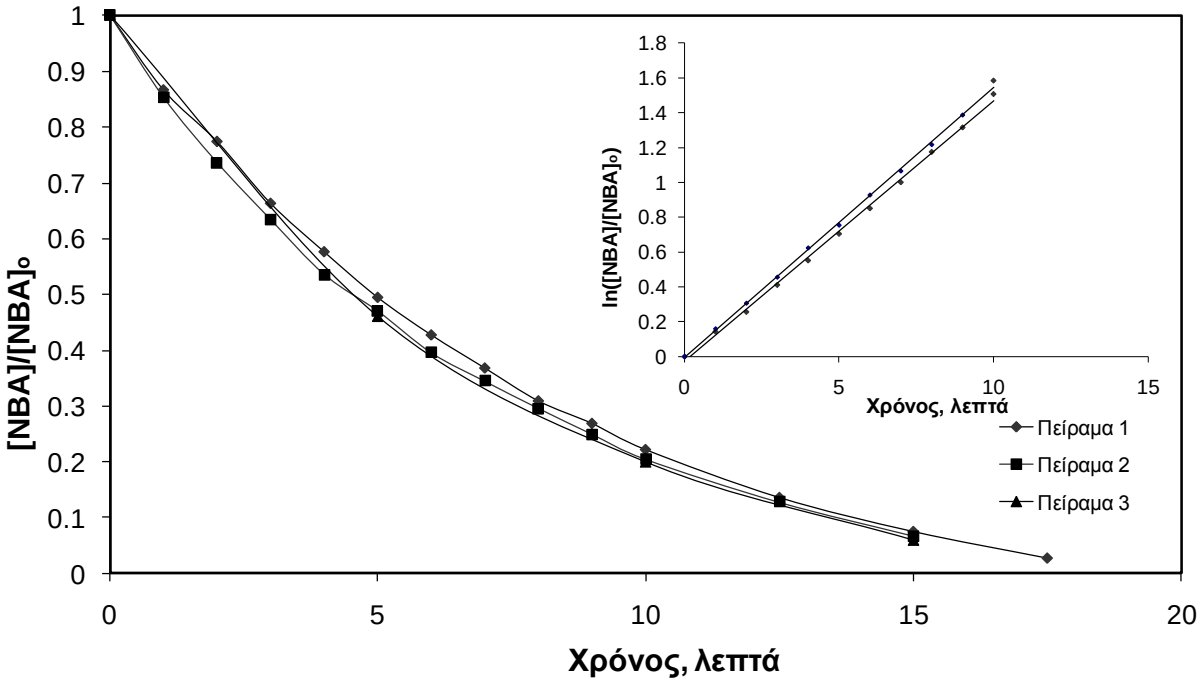
Τα φυτο – οιστρογόνα και τα ξενο – οιστρογόνα παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη οιστρογονική δράση αναφορικά με τα φυσικά ή συνθετικά οιστρογόνα. Στον Πίνακα 3.6 που προέρχεται από την εργασία των Beck et al. (2006) φαίνεται η οιστρογονικότητα διαφόρων ενδοκρινικών διαταρακτών, στους οποίους περιλαμβάνονται και αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη.

Πίνακας 3.6. Οιστρογονικότητα ενδοκρινικών διαταρακτών (Beck et al., 2006), EEF: Ισοδύναμη οιστρογονικότητα.

Ουσία	**EC_{50} (mol/L)**	**EEF από EC_{50}**
E2	1.8×10^{-10}	1
EE2	2.4×10^{-10}	1.25
E1	9.0×10^{-10}	2.5×10^{-1}
E3	2.2×10^{-8}	5.9×10^{-3}
BPA	1.5×10^{-6}	1.2×10^{-4}

3.7.8. Ακτινομετρική μέθοδος προσδιορισμού της ροής φωτονίων

Ο προσδιορισμός της ροής φωτονίων κατά την ακτινοβόληση διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την ακτινομετρική μέθοδο με χρήση νιτροβενζαλδεΰδης (NBA) η οποία μετατρέπεται φωτοχημικά σε 2 – νιτροβενζοϊκό οξύ (Allen et al., 2000; Galbavy et al., 2010). Στο Σχήμα 3.13 φαίνονται τρία επαναληπτικά πειράματα φωτόλυσης της NBA στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας Newport, για όγκο 300 mL. Η κβαντική απόδοση είναι 0.5 στα μήκη κύματος 300 – 410 nm τα οποία είναι εκείνα που απορροφάει η ουσία. Με την μέτρηση λοιπόν της συγκέντρωσης της NBA ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβόλησης μπορεί να υπολογιστεί η ένταση του φωτός σε einstein/(L s). Η μέτρηση της NBA πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια υγρής χρωματογραφίας (Waters Alliance , αναλογία ACN/H_2O 60/40 και ροή ίση με 1 mL/min), ενώ το μήκος κύματος του ανιχνευτή UV ήταν στα 258 nm. Τα πειραματικά δεδομένα έγιναν προσαρμογή σε μια κινητική πρώτης τάξης όπου ο συντελεστής συσχέτισης είχε τιμή R^2=0.998 – 0.999.



Σχήμα 3.13. Φωτοχημική μετατροπή της NBA σε 2 – ννιτροβενζοϊκό οξύ παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Ένθετο διάγραμμα: Κινητική πρώτης τάξης.

Με βάση τα παραπάνω η ροή των φωτονίων υπολογίστηκε ίση με 5.788 10^{-7} einstein/(L s) για τον αντιδραστήρα των 300 mL που χρησιμοποιήθηκε στα περισσότερα πειράματα αυτής της εργασίας.

3.7.9. Θερμιδομετρικός προσδιορισμός της ισχύος των υπερήχων

Για τον θερμιδομετρικό προσδιορισμό της ισχύος των υπερήχων πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάφορες τιμές ονομαστικής ισχύος υπερήχων με την υπερηχοβόληση 300 mL απιονισμένου νερού. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετρήθηκε η θερμοκρασία στο διάλυμα με την βοήθεια θερμομέτρου οινοπνεύματος και στην συνέχεια η ισχύς υπολογίστηκε από την σχέση :

$$\text{Ισχύς} = \left(\frac{dT}{dt}\right) C_p M \qquad (3.1)$$

όπου C_p είναι η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού (4.2g/ J K) και M είναι η μάζα του νερού.

Πίνακας 3.7. Θερμιδομετρικός προσδιορισμός ισχύος υπερήχων σε 60 λεπτά.

Ονομαστική ισχύς, W	Πραγματική ισχύς, W	Πυκνότητα ισχύος, W/L
150	12.2	40.6
105	13.7	45.7
75	12.3	41
45	8.1	26
30	5.25	17.5

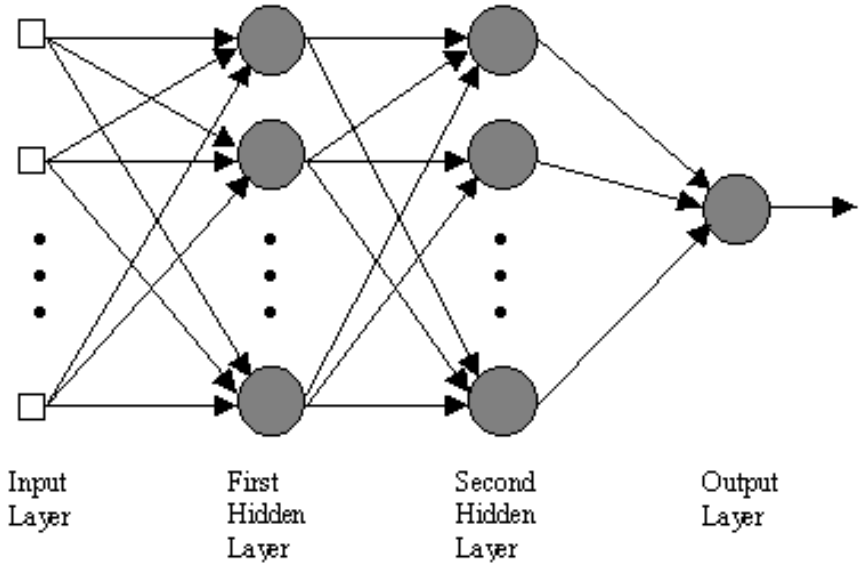
3.8. Νευρωνικά δίκτυα

Τα τελευταία χρόνια τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (A.N.N.) εφαρμόζονται με μεγάλη επιτυχία σε ένα ασυνήθιστα μεγάλο φάσμα τομέων της επιστήμης και της τεχνολογίας, όπως τα χρηματοοικονομικά, η ιατρική, η επιστήμη μηχανικού, η γεωλογία, η φυσική, η ρομποτική, η επεξεργασία σήματος κτλ. Στην πραγματικότητα, τα νευρωνικά δίκτυα εισάγονται οπουδήποτε τίθεται θέμα πρόβλεψης, ταξινόμησης ή ελέγχου (Σκιντζή, 2010). Η σαρωτική αυτή επιτυχία, μπορεί να αποδοθεί σε δύο βασικά στοιχεία: την ισχύ και την ευχρηστία, όπως αναγνώριση προτύπων, ταυτοποίηση και ταξινόμηση, αναγνώριση φωνής και συστήματα ελέγχου. Τα τελευταία χρόνια αυξάνεται διαρκώς η χρήση νευρωνικών δικτύων για την προσομοίωση των διεργασιών προηγμένης οξείδωσης (Khataee and Kasiri, 2010). Στην παρούσα διατριβή τα

νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιούνται για να προβλέψουν την οξειδωτική διάσπαση της ουσίας ΕΕ2 κατά την διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

3.8.1. Δομή νευρωνικού δικτύου

Η δημιουργία ενός αξιόπιστου και ισχυρού δικτύου εξαρτάται από την επιλογή των μεταβλητών της διεργασίας καθώς και από το διαθέσιμο σύνολο δεδομένων που χρησιμοποιείται για την εκπαίδευση (Despange and Massart, 1998). Κάθε δίκτυο αποτελείται από τεχνητούς νευρώνες ομαδοποιημένους ανά επίπεδα που συσχετίζονται μεταξύ τους με παράλληλες συνδέσεις. Η δύναμη αυτών των συνδέσεων καθορίζεται από τα βάρη που σχετίζονται με αυτές. Για κάθε Α.Ν.Ν. το πρώτο επίπεδο αποτελεί το επίπεδο εισόδου (ανεξάρτητη μεταβλητή) και το τελευταίο είναι το επίπεδο εξόδου (εξαρτημένη μεταβλητή). Μεταξύ αυτών των δύο μπορεί να βρίσκονται ένα ή παραπάνω επίπεδα που καλούνται κρυμμένα επίπεδα. Τα κρυμμένα επίπεδα δρουν ως ανιχνευτές και θεωρητικά μπορεί να υπάρχουν παραπάνω από ένα επίπεδα. Παρόλα αυτά σύμφωνα με την θεωρία ένα δίκτυο με ένα μόνο κρυμμένο επίπεδο και ένα επαρκώς μεγάλο αριθμό νευρώνων μπορεί να ερμηνεύσει οποιαδήποτε δομή εισόδου – εξόδου. (Pareek et al., 2002). Ο αριθμός των νευρώνων στο κρυμμένο επίπεδο καθορίζεται από την επιθυμητή ακρίβεια της πρόβλεψης, μπορεί επομένως να θεωρηθεί ως παράμετρος σχεδιασμού του Α.Ν.Ν. Στα δίκτυα «feed forward» όλοι οι νευρώνες ενός επιπέδου συνδέονται με όλους τους νευρώνες του επόμενου επιπέδου. Το επίπεδο εισόδου δρα ως κατανεμητής και η είσοδος σε αυτό το επίπεδο μεταβιβάζεται απευθείας στο κρυμμένο επίπεδο. Η είσοδος στο κρυμμένο επίπεδο και σε αυτό της εξόδου υπολογίζεται πραγματοποιώντας ένα σταθμισμένο άθροισμα των εισόδων που μεταβιβάζονται στους κρυμμένους νευρώνες. Αυτό το σταθμισμένο άθροισμα της εισόδου μεταφέρεται στο κρυμμένο επίπεδο όπου και μετασχηματίζεται με την βοήθεια μιας συνάρτησης ενεργοποίησης. Η έξοδος με την σειρά της δρα και αυτή ως ένας νευρώνας εισόδου – εξόδου όπου και πραγματοποιείται άλλος ένας μετασχηματισμός των δεδομένων. Το Σχήμα 3.14 δείχνει ένα τυπικό «feed forward» δίκτυο.



Σχήμα 3.14. Σχηματική απεικόνιση τεχνητού νευρωνικού δικτύου.

Η τοπολογία ενός A.N.N. καθορίζεται από τον αριθμό των επιπέδων του, τον αριθμό των κόμβων σε κάθε επίπεδο και την φύση των συναρτήσεων μετασχηματισμού. Η βελτιστοποίηση του A.N.N. είναι πιθανότατα το πιο σημαντικό βήμα στην ανάπτυξη ενός μοντέλου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες συναρτήσεις για την ενεργοποίηση των νευρώνων. Δύο από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις είναι η γραμμική και η σιγμοειδής (Demuth et al, 1993). Η γραμμική συνάρτηση είναι πολύ απλή, μεταφέρει απλώς την είσοδο στην έξοδο :

$$a = n \tag{3.2}$$

Η σιγμοειδής συνάρτηση παίρνει την είσοδο, η οποία μπορεί να έχει οποιαδήποτε τιμή από πλην έως συν άπειρο και μετατρέπει την έξοδο στο εύρος 0 έως 1. Η σιγμοειδής είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη συνάρτηση για τα κρυμμένο επίπεδα και αυτό της εισόδου και δίνεται από την σχέση :

$$\alpha = \frac{1}{1+e^{-n}} \tag{3.3}$$

Η σιγμοειδής συνάρτηση είναι μη γραμμική και χρησιμοποιείται ευρέως στα δίκτυα «back propagation» επειδή είναι παραγωγίσιμη.

3.8.2. Διαδικασία μάθησης

Από τις επιθυμητές ιδιότητες των A.N.N. η πιο σημαντική είναι η ικανότητα να μαθαίνει από το περιβάλλον για να βελτιώνει την απόδοση του. Αλλά τι είναι μάθηση; Δυστυχώς δεν υπάρχει γενικός ευρέως διαδεδομένος ορισμός καθώς αυτός ο όρος σχετίζεται με πολλές έννοιες και εξαρτάται από την οπτική γωνία του παρατηρητή. Η μάθηση είναι μια δυναμική και επαναλαμβανόμενη διαδικασία όπου μεταβάλλει τις παραμέτρους του δικτύου. Αυτή η διεργασία ανταποκρίνεται σε ένα σήμα που παίρνει το δίκτυο από το περιβάλλον του. Στις περισσότερες τοπολογίες η μάθηση έχει ως αποτέλεσμα μια αλλαγή στην συνοπτική αποδοτικότητα. Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι μάθησης: με επίβλεψη (supervised), με ενίσχυση (reinforcement) και χωρίς επίβλεψη (unsupervised) (Khattaee et al., 2010).

Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως πάρα πολλοί αλγόριθμοι εκμάθησης όπου μεταξύ άλλων οι σημαντικότεροι είναι ο αλγόριθμος πίσω διάδοσης (back propagation), ο αλγόριθμος Quasi-Newton και τέλος ο αλγόριθμος Levenberg – Marquardt (Khattaee et al., 2010), όπου είναι και αυτός που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία.

3.8.3. Βελτιστοποίηση ενός νευρωνικού δικτύου

Υπάρχουν γενικά τέσσερα βήματα στην διαδικασία εκπαίδευσης.

- Άθροιση των δεδομένων.
- Δημιουργία των αντικειμένων του δικτύου.
- Εκπαίδευση του δικτύου.
- Προσομοίωση της απόκρισης του δικτύου σε νέες εισόδους.

Συνήθως χρησιμοποιείται μια μαθηματική συνάρτηση σαν το μέσο τετραγωνικό σφάλμα (MSE) ως συνάρτηση σφάλματος. Η MSE μετράει την απόδοση του δικτύου σύμφωνα με την εξίσωση

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (y_{i,pred} - y_{i,\exp})^2}{N} \qquad (3.4)$$

όπου N είναι ο αριθμός των πειραματικών σημείων, $y_{i,pred}$ είναι η πρόγνωση του δικτύου $y_{i,exp}$ είναι η πειραματική απόκριση και i είναι ένας δείκτης των δεδομένων. Ο πρωταρχικός σκοπός

της εκπαίδευσης είναι η ελαχιστοποίηση της συνάρτησης σφάλματος ψάχνοντας για ένα σύνολο βαρών και πόλωσης που θα κάνουν το A.N.N. να παράγει αποτελέσματα τα οποία είναι ίσα ή πλησιάζουν τις τιμές εξόδου. Κάθε τοπολογία θα πρέπει να επαναληφθεί αρκετές φορές για να αποφευχθεί τυχαία συσχέτιση λόγω των τυχαίων αρχικών τιμών των βαρών.

3.8.4. Έλεγχος της προσαρμογής του μοντέλου

Για τον υπολογισμό των σφαλμάτων της προσομοίωσης, συγκρίνεται η έξοδος με την πειραματική απόκριση. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο γραμμές για να δείξουν την επιτυχία ή μη της πρόβλεψης. Η μία είναι η τέλεια προσαρμογή (δεδομένα πρόβλεψης = πειραματικά δεδομένα) πάνω στην οποία πρέπει να κινούνται όλα τα δεδομένα ενός ιδεατού μοντέλου. Η άλλη γραμμή είναι αυτή που προσαρμόζει καλύτερα τα δεδομένα σε ένα γράφημα διασποράς με εξίσωση y=αx+β και χαράσσεται με γραμμική παλινδρόμηση που βασίζεται στην ελαχιστοποίηση του τετραγώνου των σφαλμάτων. Αν υπάρχει τέλεια προσαρμογή (δηλαδή η έξοδος να ισούται ακριβώς με τα πειραματικά δεδομένα), η κλίση πρέπει να είναι 1 και η τομή με τον άξονα y να είναι 0. Η τρίτη μεταβλητή είναι ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της εξόδου και των πειραματικών δεδομένων. Είναι μία μέτρηση του πόσο καλά η μεταβολή της εξόδου εξηγείται από τα πειραματικά δεδομένα. Αν αυτός ο αριθμός είναι ίσος με 1 τότε υπάρχει τέλεια συσχέτιση μεταξύ εξόδου και πειραματικών δεδομένων (Khattaee et al., 2010).

3.8.5. Σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου

Σε ένα νευρωνικό δίκτυο τα βάρη είναι συντελεστές μεταξύ των τεχνητών νευρώνων. Επομένως κάθε βάρος αποφασίζει ποια αναλογία του εισερχόμενου σήματος θα μεταδοθεί στον νευρώνα. Ο πίνακας των βαρών του δικτύου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογισθεί η σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου. Ο Garson (1991) έχει προτείνει μια εξίσωση που βασίζεται στον διαχωρισμό των βαρών :

$$Ij = \frac{\sum_{m=1}^{m=Nh} ((\left|w_{jm}^{ih}\right| / \sum_{k=1}^{Ni} \left|w_{km}^{ih}\right|) \times \left|w_{mn}^{ho}\right|)}{\sum_{k=1}^{k=Ni} \left\{ \sum_{m=1}^{m=Nh} (\left|w_{km}^{ih}\right| / \sum_{k=1}^{Ni} \left|w_{km}^{ih}\right|) \times \left|w_{mn}^{ho}\right| \right\}} \text{``} \qquad (3.5)$$

όπου I_j είναι η σημαντικότητα της j μεταβλητής εισόδου, N_i και N_h είναι ο αριθμός των νευρώνων εισόδου και κρυφού επιπέδου αντίστοιχα. W είναι ο πίνακας με τα βάρη συσχέτισης όπου οι εκθέτες δείκτες i,h και ο αναφέρονται στα επίπεδα εισόδου, κρυφό και εξόδου ενώ οι δείκτες k,m και n αναφέρονται στους νευρώνες εισόδου, κρυφούς και εξόδου, αντίστοιχα.

3.9. Παραγοντικός σχεδιασμός

Ο παραγοντικός σχεδιασμός (factorial design of experiments) μελετά την ταυτόχρονη μεταβολή δύο ή περισσοτέρων παραγόντων σε κάποιο παρατηρούμενο μέγεθος το οποίο ονομάζεται μεταβλητή απόκρισης.

Μεταβλητή απόκρισης π.χ. μπορεί να είναι η απομάκρυνση COD, TOC, το χρώμα, η συγκέντρωση ενός προϊόντος κ.α. Με τον όρο παράγοντας εννοούμε κάποιο χαρακτηριστικό των συνθηκών του πειράματος π.χ. συγκέντρωση, pH, θερμοκρασία, πίεση κ.λπ. Ένας παράγοντας μπορεί να πάρει διάφορες τιμές, οι οποίες ονομάζονται επίπεδα, το δε σύνολο των επιπέδων όλων των παραγόντων μιας δεδομένης δοκιμής καλείται πειραματικός σχεδιασμός. Τα επίπεδα μπορεί να είναι είτε ποσοτικά είτε ποιοτικά. Εάν το πλήθος των παραγόντων σε ένα παραγοντικό πείραμα συμβολίζεται με K, το πλήθος των επιπέδων του πρώτου παράγοντα συμβολίζεται με λ_1, του δεύτερου παράγοντα με λ_2 και του τελευταίου K παράγοντα με λ_K, τότε το πλήθος των δοκιμών του παραγοντικού πειράματος είναι: $N = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \ldots \cdot \lambda_K$. Η διάταξη των N δοκιμών του πειράματος καλείται N παραγοντικός σχεδιασμός.

Στην απλούστερη περίπτωση που $\lambda_1 = \lambda_2 = \ldots = \lambda_K = 2$, ο σχεδιασμός λέγεται παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων με πλήθος δοκιμών 2^K (Χατζησυμεών, 2009). Ως επίδραση ενός παράγοντα ορίζεται η μεταβολή στη μεταβλητή απόκρισης λόγω αλλαγής του επιπέδου του συγκεκριμένου παράγοντα. Στην περίπτωση που δύο παράγοντες δεν δρουν στη μεταβλητή απόκρισης ανεξάρτητα (δηλαδή προσθετικά) και η επίδραση του ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο του άλλου (δηλαδή είναι διαφορετική για τα διάφορα επίπεδα του άλλου παράγοντα), τότε λέγεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων.

3.9.1. Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων

Επειδή υπάρχουν μόνο δύο επίπεδα για κάθε παράγοντα, μπορεί να υποτεθεί ότι η απόκριση είναι σχεδόν γραμμική σε όλο το εύρος μεταξύ των επιπέδων που επιλέγονται. Μια διαδικασία που μπορεί να δώσει πληροφορίες για το αν η γραμμικότητα ισχύει ή όχι είναι η διεξαγωγή

πειραμάτων στο μέσο του σχεδιασμού, επιπλέον αυτά τα πειράματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του τυπικού σφάλματος στην περίπτωση που δεν υπάρχουν επαναληπτικά πειράματα. Ο αριθμός των δοκιμών που απαιτεί ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα 2^K, στο οποίο εξετάζονται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των 2 επιπέδων των διαφόρων παραγόντων, αυξάνει γεωμετρικά όσο το Κ αυξάνει. Στις περιπτώσεις εκείνες που το Κ είναι μεγάλο, είναι δυνατόν να ληφθούν οι απαιτούμενες πληροφορίες εκτελώντας μόνο ένα μέρος του πλήρους παραγοντικού πειράματος. Οι κατάλληλοι σχεδιασμοί για αυτόν τον σκοπό καλούνται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί.

Πίνακας 3.8. Συμβολισμός ενός 2^3παραγοντικού πειράματος.

Π.Σ.	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Μ.Α.
(1)	-	-	-	+	+	+	-	Y_1
a	+	-	-	-	-	+	+	Y_2
b	-	+	-	-	+	-	+	Y_3
ab	+	+	-	+	-	-	-	Y_4
c	-	-	+	+	-	-	+	Y_5
ac	+	-	+	-	+	-	-	Y_6
bc	-	+	+	-	-	+	-	Y_7
abc	+	+	+	+	+	+	+	Y_8

Στα παραγοντικά πειράματα 2^K χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Οι παράγοντες συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα παριστάνεται με (–) ή (1), ενώ το υψηλό με (+) ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει τον κάθε παράγοντα (Χατζησυμεών, 2009). Ο Πίνακας 3.8 παρουσιάζει τους συμβολισμούς που χρησιμοποιούνται για ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα. Στην περίπτωση αυτή, οι παράγοντες είναι τρεις (K=3) και παριστάνονται με A, B και C. Τα ονόματα των $2^3 = 8$ δοκιμών είναι τα ακόλουθα: (1), a, b, ab, c, ac, bc και abc. Κάθε γράμμα του ονόματος της κάθε δοκιμής υποδηλώνει ποιος ή ποιοι παράγοντες βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο στην κάθε δοκιμή

(π.χ. στη δοκιμή ab οι παράγοντες A και B βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο και ο παράγοντας C στο χαμηλό του επίπεδο). Στη δοκιμή (1) και οι τρεις παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο.

3.9.2. Επίδραση και αλληλεπίδραση παραγόντων

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η επίδρασή του (effect) ισούται με τη διαφορά της μέσης τιμής της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών που γίνονται με τον παράγοντα στο υψηλό επίπεδο μείον τη μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών με τον παράγοντα στο χαμηλό επίπεδο. Για παράδειγμα για τον παράγοντα A σε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα, η επίδραση (ή αλλιώς κύρια επίδραση) δίδεται από τη σχέση :

$$\frac{Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8}{4} - \left(\frac{Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7}{4} \right) \qquad (3.6)$$

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η αλληλεπίδραση (interaction) δύο παραγόντων (π.χ. η AC) ισούται με τη διαφορά της επίδρασης που έχει ο ένας παράγοντας (π.χ. ο A), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο υψηλό του επίπεδο μείον την επίδραση του ιδίου παράγοντα (π.χ. του A), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο, διαιρούμενη δια του 2. Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση AC σε ένα 2^3 πείραμα, δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8}{4} - \left(\frac{Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7}{4} \right) \qquad (3.7)$$

Για την εκτίμηση της σημαντικότητας των επιδράσεων των κύριων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεών τους, όπου δεν υπάρχουν επαναληπτικά πειράματα, χρησιμοποιείται η μέθοδος του Lenth (Lenth, 1989). Κατά τη μέθοδο Lenth, αν θεωρηθεί ότι υπάρχουν m ανεξάρτητες επιδράσεις και ότι όλες έχουν την ίδια διακύμανση, υπολογίζεται το ψευδο – τυπικό σφάλμα (pseudo-standard error, PSE) της διεργασίας. Αρχικά υπολογίζεται το μέσο (*median*) των απολύτων τιμών των επιδράσεων και στη συνέχεια :

$$s_0 = 1.5 \times median \qquad (3.8)$$

Ακολούθως κάθε επίδραση, η οποία υπερβαίνει την τιμή του $2.5 \times s_0$ αποκλείεται και επαναπροσδιορίζονται το νέο μέσο και το PSE, ως PSE=1.5 × median, όπου median$<2.5 \times s_0$. Αφού προσδιοριστεί το PSE, πολλαπλασιάζεται με κατάλληλο συντελεστή $t_{0.95,d}$, ο οποίος

προκύπτει από κατάλληλους πίνακες t-κατανομών για διάστημα εμπιστοσύνης 95% και βαθμούς ελευθερίας ίσους με $m/3$, οπότε και υπολογίζεται το περιθώριο λάθους (Margin of Error, ME). Στην περίπτωση όπου υπάρχουν n επαναληπτικές μετρήσεις, το τυπικό σφάλμα υπολογίζεται από την σχέση :

$$SE = \frac{2S}{\sqrt{n2^k}} \qquad (3.9)$$

όπου το S υπολογίζεται από την σχέση

$$S^2 = \frac{1}{2^k(n-1)} \sum_{i=1}^{2^k} \sum_{j=1}^{n} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \qquad (3.10)$$

ΜΕΡΟΣ Β

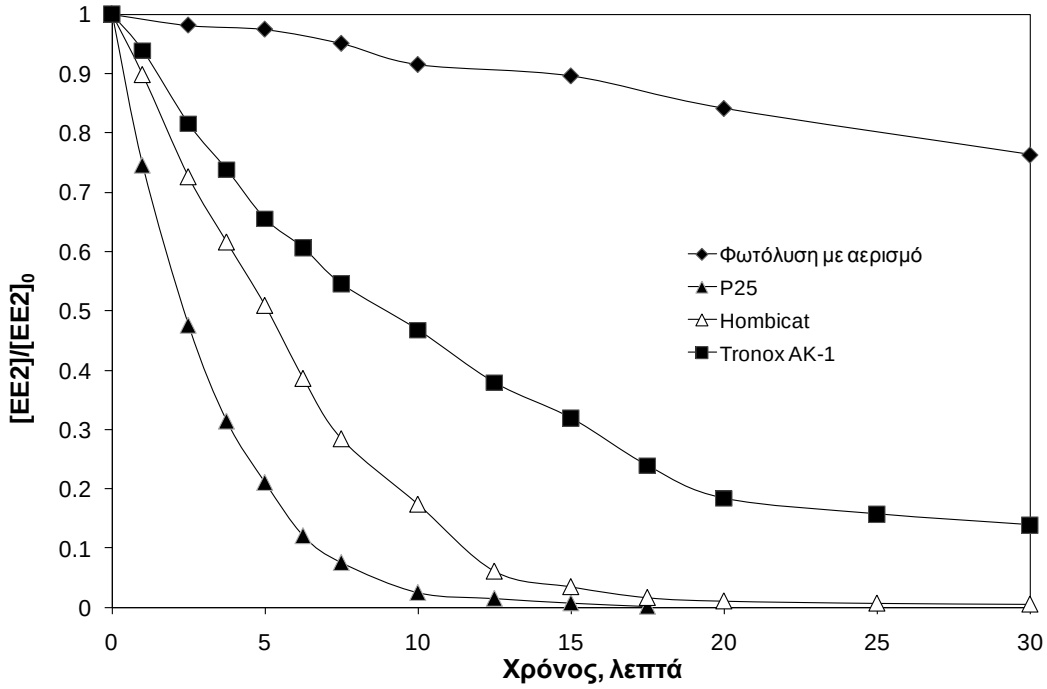
ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΗΣ ΚΟΝΕΩΣ

4. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 παρουσία ακτινοβολίας UVA

4.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

4.1.1. Ενεργότητα καταλυτών

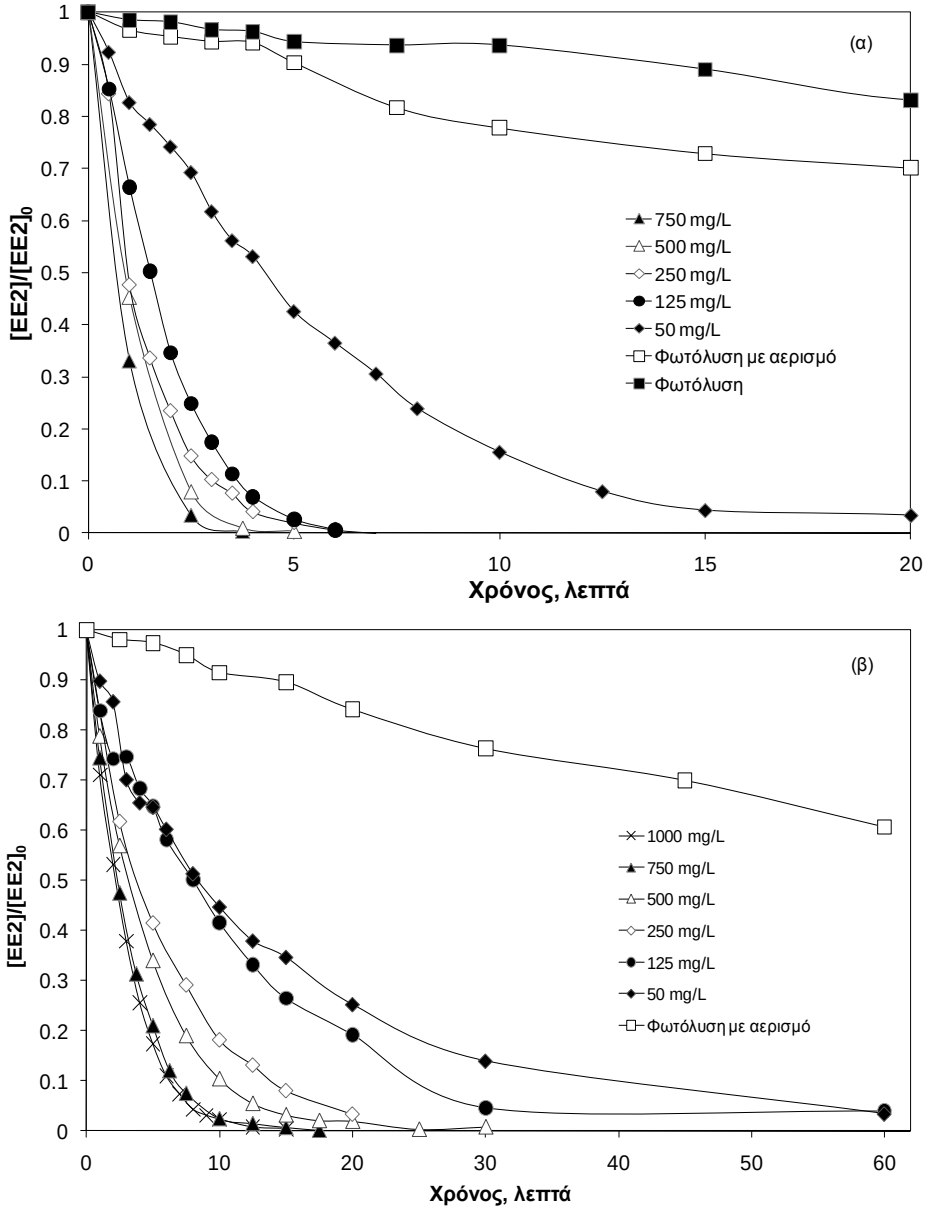
Για να μελετηθεί η σχετική ενεργότητα διαφόρων εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών (P25, Hombikat UV 100, Tronox AK – 1, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά φωτοκαταλυτικά πειράματα με αρχική συγκέντρωση EE2 100 μg/L σε βιολογικά επεξεργασμένα αστικά λύματα και 750 mg/L καταλύτη TiO_2. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.1 και όπως φαίνεται ο Degussa P25 είναι ο πιο δραστικός καταλύτης ως προς την απομάκρυνση της EE2. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση οδήγησε σε περίπου 98% απομάκρυνση της EE2 σε λιγότερο από 20 λεπτά. Η ανωτερότητα αυτή του Degussa έχει αποδοθεί (Martin et al.,1994; Emilio et al., 2006) στην πιο αργή επανασύνδεση των οπών με τα ηλεκτρόνια συγκριτικά με άλλους καταλύτες TiO_2. Μία άλλη εξήγηση αποδίδει την υψηλότερη ενεργότητα του P25 στην δομή του που είναι ένα μίγμα ανατάσης και ρουτιλίου που είναι πιο ενεργό από τις δύο ανεξάρτητες κρυσταλλικές φάσεις (Bickley et al., 1991). Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα όλα τα πειράματα που ακολούθησαν πραγματοποιήθηκαν με τον καταλύτη P25.



Σχήμα 4.1. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 100 μg/L EE2 από δευτεροβάθμια εκροή παρουσία 750 mg/L διαφόρων εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών TiO_2.

4.1.2. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην διάσπαση της ΕΕ2. Έγιναν πειράματα τόσο σε υπερκάθαρο νερό (50 – 750 mg/L TiO_2) όσο και σε δευτεροβάθμια εκροή (50 – 1000 mg/L TiO_2) για την απομάκρυνση 100 μg/L ΕΕ2. Όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 4.2α και 4.2β η μετατροπή αυξάνει με αύξηση της μάζας του καταλύτη τόσο στο υπερκάθαρο νερό όσο και στα αστικά λύματα μέχρι την συγκέντρωση των 750 mg/L, έπειτα από την οποία η απόδοση μένει πρακτικά σταθερή.



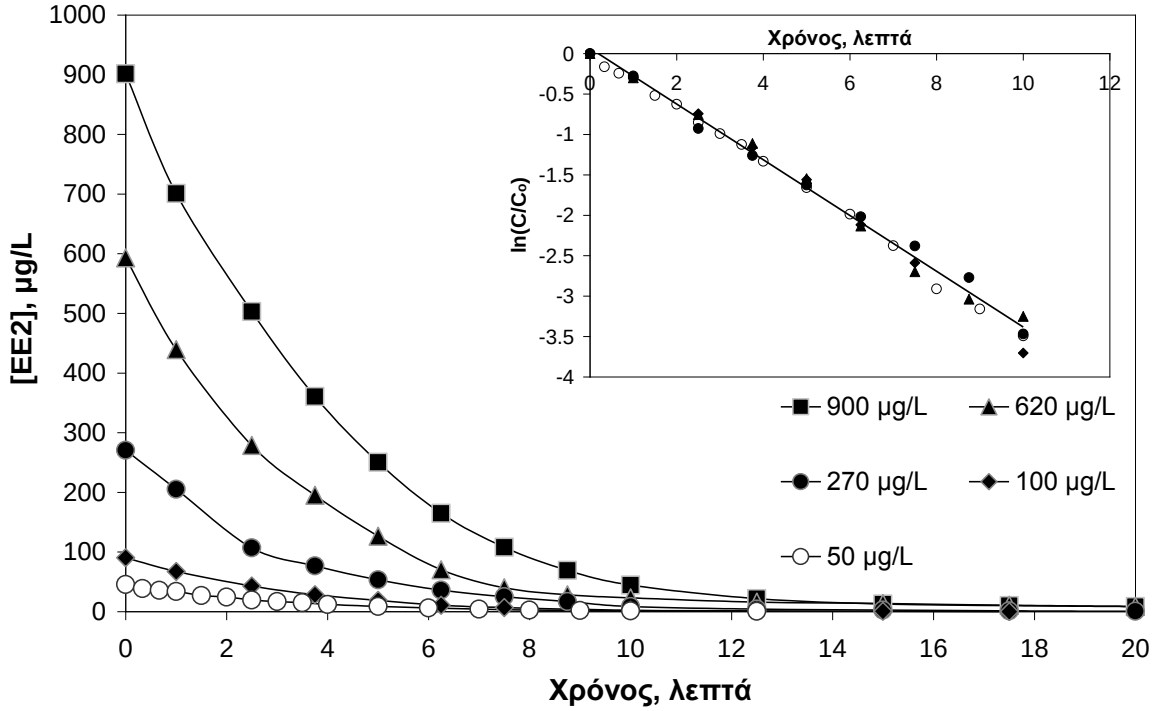
Σχήμα 4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη P25 στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση 100 μg/L ΕΕ2 σε (α) υπερκάθαρο νερό και (β) δευτεροβάθμια εκροή.

Η αύξηση αυτή της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας με την συγκέντρωση του καταλύτη υποδηλώνει ετερογενή καταλυτική συμπεριφορά, που εξηγείται ως εξής :

Το κλάσμα του φωτός που απορροφείται από τον ημιαγωγό προοδευτικά αυξάνεται σε αιωρήματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες TiO_2 και καταλήγει σε ένα πλατό (Abellan et al., 2009). Η συγκέντρωση πάνω από την οποία παρατηρείται αυτό το πλατό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (π.χ. γεωμετρία του αντιδραστήρα, συγκέντρωση της ουσίας, μήκος κύματος και ένταση της πηγής της ακτινοβολίας) και αντιστοιχεί στο σημείο όπου όλα τα σωματίδια του καταλύτη, δηλαδή όλη η εκτιθέμενη επιφάνεια ακτινοβολείται (Shareef et al., 2006). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μια σκέδαση (screening effect) των σωματιδίων λόγω της περίσσειας σωματιδίων που συγκαλύπτουν μέρος της φωτοευαίσθητης επιφάνειας και συνεπακόλουθα εμποδίζουν σε ένα βαθμό την διείσδυση του φωτός. Αυτό συνήθως έχει ως αποτέλεσμα η αποδόμηση να πιάνει ένα πλατό, ενώ σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη η μετατροπή μπορεί ακόμη και να μειώνεται λόγω της ανάκλασης του φωτός στην επιφάνεια του καταλύτη. Η απομάκρυνση της EE2 χωρίς προσθήκη καταλύτη δηλαδή με φωτόλυση φτάνει το 17% σε 20 λεπτά και αυξάνει στο 30% με αερισμό (φωτοοξείδωση) για τα πειράματα στο υπερκάθαρο νερό, ενώ στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής η φωτοοξείδωση στα 20 λεπτά φτάνει το 16% και αυξάνεται σε 40% σε 60 λεπτά ακτινοβόλησης.

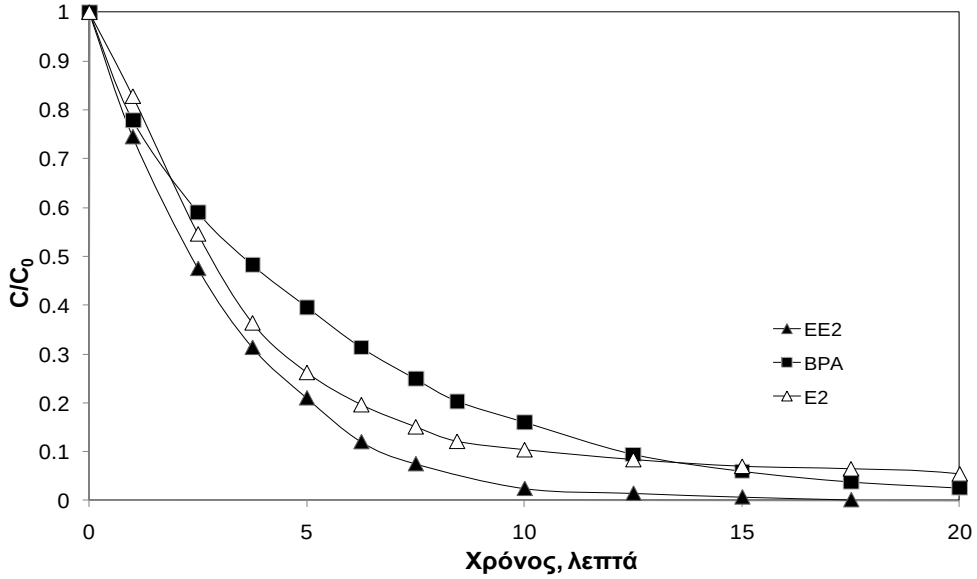
4.1.3. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης

Σε μια άλλη ομάδα πειραμάτων εξετάσθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 στην απόδοση της διεργασίας. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε 5 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις: 45, 90, 270, 620 και 900 μg/L σε δευτεροβάθμια εκροή και με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη ίση με 750 mg/L και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.3. Όπως φαίνεται στο ένθετο γράφημα η διεργασία φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης στο εύρος των συγκεντρώσεων 45 – 620 μg/L με την κινητική σταθερά να ισούται με 0.345 min^{-1}. Όταν η συγκέντρωση της EE2 αυξάνει στα 900 μg/L παρατηρείται μια μικρή απόκλιση από την κινητική πρώτης τάξης με μείωση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς, όπου ισούται με 0.28 min^{-1}.



Σχήμα 4.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ΕΕ2 στην φωτοκαταλυτική διάσπαση σε δευτεροβάθμια εκροή, 750 mg/L, P25. Ένθετο γράφημα: Κινητική πρώτης τάξης για [EE2]= 45 – 620 μg/L.

Στην συνέχεια για να διερευνηθεί η ικανότητα της φωτοκατάλυσης ως προς την διάσπαση και άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών μελετήθηκε η αποδόμηση των ουσιών Ε2 και BPA και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4. Φωτοκαταλυτική διάσπαση των ενδοκρινικών διαταρακτών ΕΕ2, BPA, Ε2 σε δευτεροβάθμια εκροή, [E2]=[EE2]=BPA=100 μg/L, 750 mg/L P25.

Όπως φαίνεται και οι τρεις ενδοκρινικοί διαταράκτες εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με σχεδόν ολική απομάκρυνση μέσα σε 20 λεπτά αντίδρασης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενομένη λαμβάνοντας υπόψη τις ομοιότητες στην δομή των τριών ενώσεων που εξετάστηκαν.

4.1.4. Η επίδραση της υδατικής μήτρας

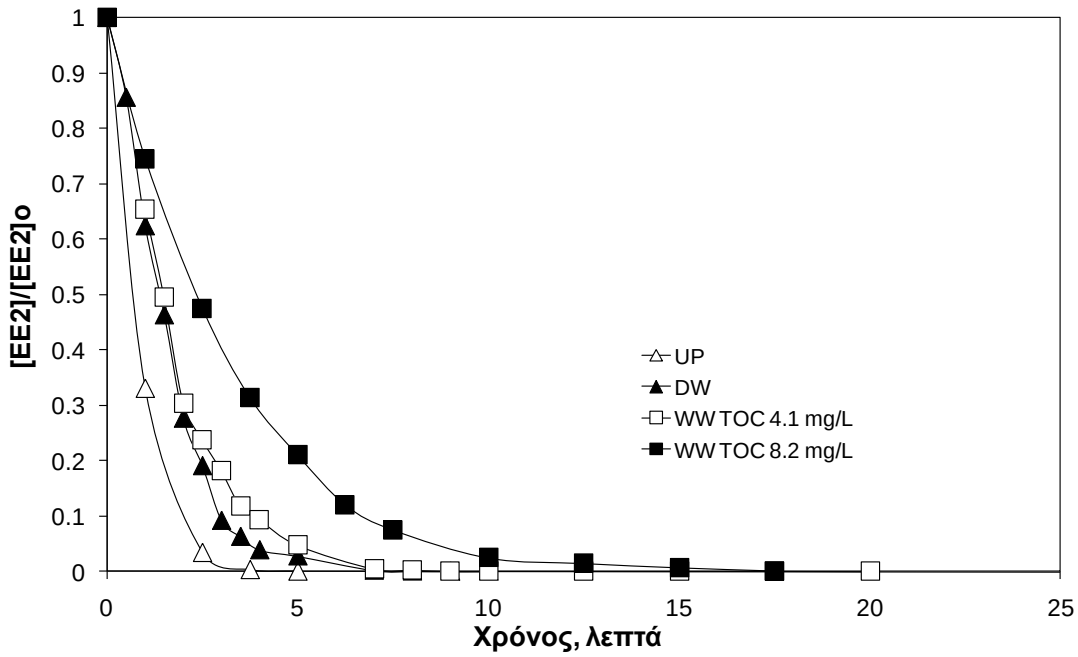
Για την εξέταση του ρόλου της υδατικής μήτρας στην φωτοκαταλυτική οξείδωση της ΕΕ2 πραγματοποιήθηκαν πειράματα στην ίδια αρχική συγκέντρωση ΕΕ2 (100 μg/L) και καταλύτη (750 mg/L P25) σε υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό και αραιωμένη και αναραίωτη δευτεροβάθμια εκροή και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 4.5. Η απόδοση ως προς την απομάκρυνση της ΕΕ2 στο πόσιμο νερό μειώνεται σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα στο υπερκάθαρο νερό. Στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής η μείωση αυτή είναι ακόμα μεγαλύτερη.

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004). Αποδίδεται στην παρουσία τόσο του οργανικού υλικού όσο και των διττανθρακικών στα αστικά λύματα και των διττανθρακικών στην περίπτωση του πόσιμου νερού. Τα ανόργανα είδη άνθρακα, διττανθρακικά και ανθρακικά ιόντα είναι παγίδες των ριζών υδροξυλίου (Parsons, 2004) επομένως αναμένεται να επιδρούν στον ρυθμό των αντιδράσεων των οργανικών ρύπων με τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω :

$$HO^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow {}^{\bullet}CO_3^- + H_2O \qquad k_{OH,HCO_3} = 1.5\times10^7\, M^{-1}s^{-1} \qquad (4.1)$$

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

Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών CO_3^-. Τέλος δεν πρέπει να αγνοηθεί ότι το φυσικό οργανικό υλικό που υπάρχει στην υδατική μήτρα ανταγωνίζεται με την ΕΕ2 ως προς την αντίδραση με τις πολύ ενεργές αλλά όχι εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου. Στην περίπτωση της εργασίας αυτής, η συγκέντρωση της ΕΕ2 αποτελεί μόλις το 1 – 6% του συνολικού οργανικού υλικού όταν η υδατική μήτρα είναι επεξεργασμένα αστικά λύματα.



Σχήμα 4.5. Η επίδραση της υδατικής μήτρας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση 100 μg/L EE2, [P25]=750 mg/L, UP: υπερκάθαρο νερό, DW: πόσιμο νερό, WW: δευτεροβάθμια εκροή.

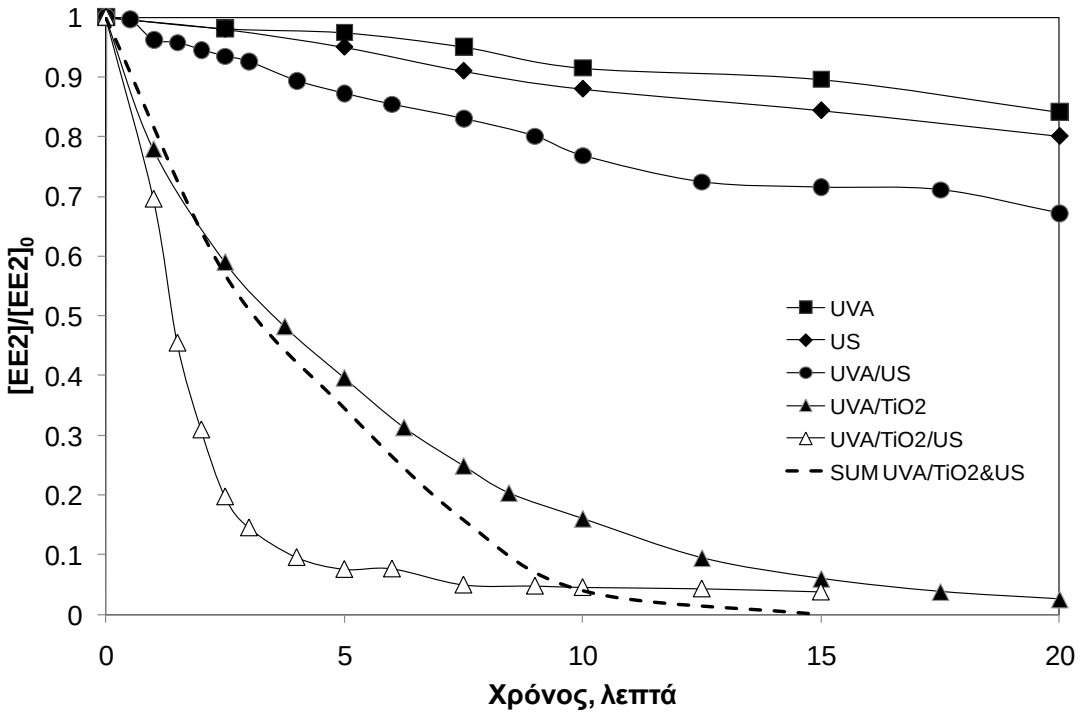
4.1.5. Συνδυασμός φωτοκατάλυσης και υπερήχων

Στην συνέχεια μελετήθηκε ο συνδυασμός της φωτοκατάλυσης με την ακτινοβόληση μέσω υπερήχων. Μελετήθηκε η αποδόμηση 100 μg/L EE2 παρουσία 750 mg/L TiO_2 P25 και ακτινοβολία UVA με συνεχή διαβίβαση αέρα, ενώ ταυτόχρονα στο διάλυμα ήταν βυθισμένο ένα ηχόδιο διαμέτρου 1 cm που παρήγαγε υπερήχους συχνότητας 80 kHz με ισχύ 150 W. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6 η εφαρμογή υπερήχων οδήγησε σε 5% μείωση έπειτα από 5 λεπτά αντίδρασης. Στην περίπτωση σύζευξης με φωτοκατάλυση, η διάσπαση έφτασε το 95% έπειτα από 5 λεπτά αντίδρασης, ενώ στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης απουσία υπερήχων, η τιμή αυτή ήταν 60%. Μια εκτίμηση της σονοφωτοκαταλυτικής ενίσχυσης (E) στην αποδόμηση λόγω της παρουσίας των υπερήχων μπορεί να γίνει με την εξίσωση:

$$E = \frac{k_{US,PC} - k_{PC}}{k_{US,PC}} \qquad (4.3)$$

όπου $k_{US,PC}$ και k_{PC} είναι οι φαινόμενες κινητικές πρώτης τάξης για την σονοφωτοκατάλυση και φωτοκατάλυση αντίστοιχα και ισούνται με 0.564 (R^2=0.97, για χρόνο 5 λεπτά) και 0.1824 min^{-1} (R^2=0.99), αντίστοιχα για τις συνθήκες του Σχήματος 4.6. Η τιμή της E είναι 67.6% γεγονός που

υποδηλώνει συνέργεια μεταξύ των δύο ανεξάρτητων μεταβλητών και η απόδοση της διεργασίας δεν ισούται απλά με το άθροισμα των ανεξάρτητων διεργασιών όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.6. Η συνεργιστική δράση των υπερήχων έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Velegraki et al., 2006; Kritikos et al., 2007) και μπορεί να σχετίζεται με μία αύξηση της παραγωγής των ενεργών ριζών υδροξυλίου που οφείλονται στη σονόλυση του νερού, καθώς και μια αύξηση της επιφάνειας του καταλύτη. Επίσης οι υπέρηχοι μπορούν να επιταχύνουν ενδεχομένως σημαντικά την μεταφορά μάζας των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη (που συνήθως είναι από τους πλέον περιοριστικούς παράγοντες της αντίδρασης), καθώς και να απομακρύνουν ακαθαρσίες από την επιφάνεια του TiO_2.

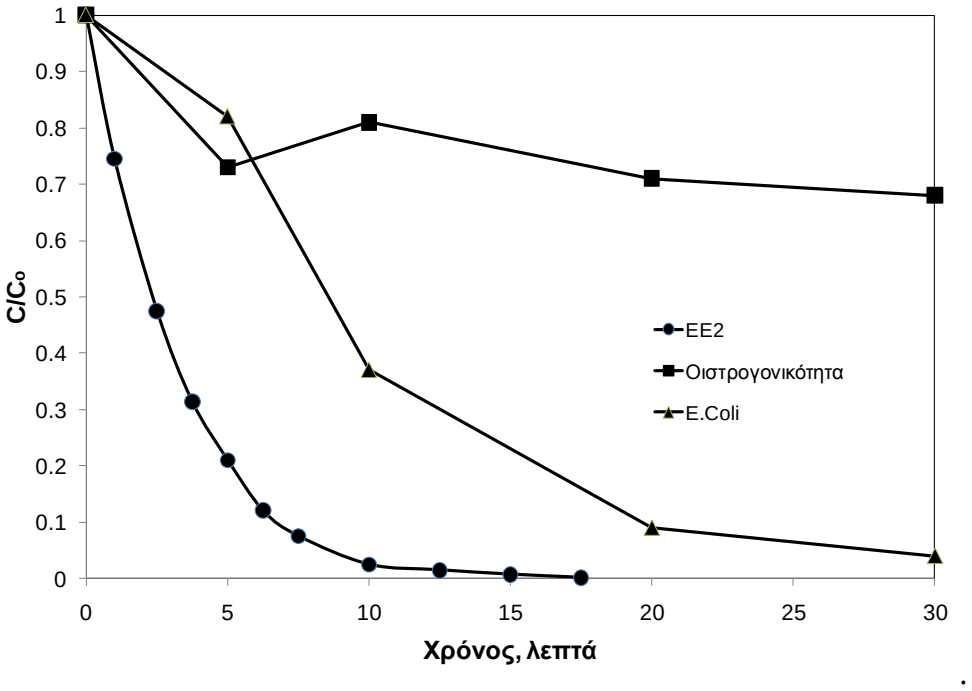


Σχήμα 4.6. Απομάκρυνση 100 μg/L EE2 από δευτεροβάθμια εκροή με φωτόλυση, φωτοκατάλυση, σονόλυση και σονοφωτοκατάλυση, 750 mg/L P25, υπέρηχοι 150 W και 80 kHz, SUM: Άθροισμα των ανεξαρτήτων διεργασιών.

4.1.6. Μελέτη της οιστρογονικότητας των διαλυμάτων

Μελετήθηκε επίσης η μεταβολή της οιστρογονικότητας των διαλυμάτων των οιστρογόνων σε δευτεροβάθμια εκροή, σε δείγματα τα οποία ελήφθησαν κατά την πορεία της σονοφωτοκαταλυτικής τους οξείδωσης, ενώ ταυτόχρονα μελετήθηκε και η απολύμανση ως προς την απομάκρυνση του βακτηρίου *E.coli.* Τα αποτελέσματα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.7

έδειξαν ότι τα φωτοκαταλυτικά επεξεργασμένα διαλύματα της ΕΕ2 εμφανίζουν οιστρογονικότητα ακόμα και μετά την πλήρη διάσπαση της ΕΕ2 όπως αυτή διαπιστώνεται με τη μέτρηση της συγκέντρωσής της με την υγρή χρωματογραφία. Τα παραπάνω αποτελέσματα οφείλονται πιθανότατα στο ότι κατά την σονοφωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2 σχηματίζονται ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης τα οποία και αυτά εμφανίζουν οιστρογονικότητα όπως διαπιστώνεται από τις μετρήσεις YES. Με βάση τα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι απαιτούνται σχετικά μεγάλοι χρόνοι φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των διαλυμάτων των οιστρογόνων σε δευτεροβάθμια εκροή για την πλήρη απομάκρυνση της οιστρογονικής τους δραστικότητας. Ως προς την απομάκρυνση των *E.coli* χρειάζονται περισσότερο από 30 λεπτά για την απολύμανση, αποτέλεσμα που συμφωνεί με την μελέτη των Paleologou et al. (2007) όπου επιτυγχάνεται απολύμανση σε 20 λεπτά με 500 mg/L P25.



Σχήμα 4.7. Σονοφωτοκαταλυτική απομάκρυνση 100 μg/L ΕΕ2, *E.coli* και μεταβολή της οιστρογονικότητας σε δευτεροβάθμια εκτοή, 750 mg/L P25, υπέρηχοι 150 W, 80 kHz.

4.2. Προσομοίωση φωτοκατάλυσης με την χρήση νευρωνικού δικτύου

Σε αυτή την εργασία για την προσομοίωση της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της ΕΕ2 με την βοήθεια των τεχνητών νευρωνικών δικτύων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Matlab R2011 με την επέκταση Neural Network Toolbox. Επιλέχτηκε ένα δίκτυο τριών επιπέδων (ένα

επίπεδο εισόδου, ένα κρυμμένο και τέλος ένα εξόδου) με την χρήση αλγόριθμου εκπαίδευσης "ανάστροφης μετάδοσης λάθους" (back propagation). Ο αλγόριθμος εκπαίδευσης που επιλέχθηκε ήταν ο αλγόριθμος Levenberg-Marquardt (trainlm). Για την ενεργοποίηση των νευρώνων του κρυμμένου επιπέδου χρησιμοποιήθηκε η σιγμοειδής συνάρτηση μεταφοράς (tansig), ενώ στην είσοδο και στην έξοδο χρησιμοποιήθηκε η γραμμική συνάρτηση μεταφοράς (purelin). Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι τα δεδομένα εισόδου κανονικοποιούνταν αυτόματα από το λογισμικό, δηλαδή έπαιρναν τιμές μεταξύ 0 και 1 πριν την εκτέλεση του αλγορίθμου εκπαίδευσης. Τα δεδομένα (222 ομάδες) διαιρέθηκαν σε δεδομένα εισόδου (input matrix p) και δεδομένα εξόδου (target matrix t). Οι μεταβλητές εισόδου και οι τιμές που πήραν φαίνονται στον Πίνακα 4.1, ενώ ως μεταβλητή εξόδου επιλέχθηκε η απομάκρυνση της ΕΕ2. Τα δεδομένα στην συνέχεια διαιρέθηκαν τυχαία σε δεδομένα εκπαίδευσης (70%), επαλήθευσης (15%) και ελέγχου (15%), επομένως η κάθε υποομάδα περιείχε 156, 33 και 33 δεδομένα αντίστοιχα. Η χρήση των δεδομένων ελέγχου γινόταν αυτόματα από τον αλγόριθμο, ώστε να αποφευχθεί το πρόβλημα της υπερ – προσαρμογής (overfitting).

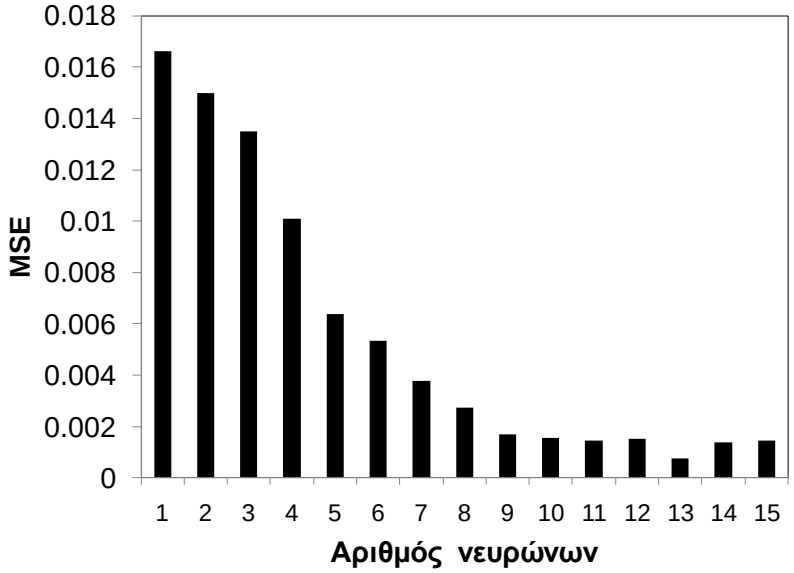
Πίνακας 4.1 Μεταβλητές εισόδου του τεχνητού νευρωνικού δικτύου.

Μεταβλητή εισόδου	Τιμή
Χρόνος, λεπτά	0 – 60
[TiO_2], mg/L	50 – 1000
$[EE2]_o$, μg/L	45.5 – 901
[TOC] μήτρας, mg/L	0 – 8.4
Αγωγιμότητα, μS/cm	5.5 – 810

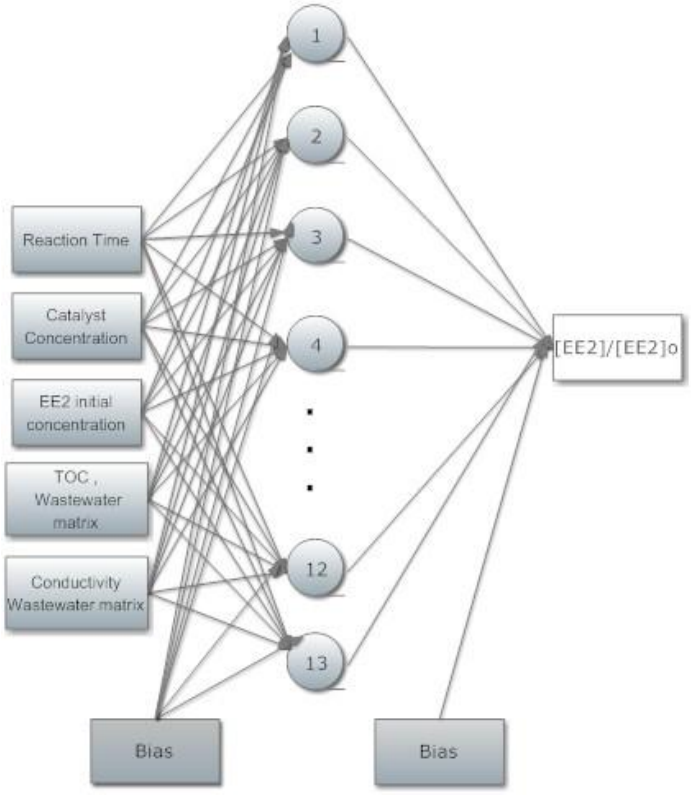
4.2.1 Βελτιστοποίηση του αριθμού των νευρώνων

Ο μέγιστος αριθμός των νευρώνων επιλέχθηκε βάσει της ελάχιστης τιμής του μέσου τετραγώνου σφάλματος (MSE) (Elmolla et al., 2010; Khataee et al., 2010). Η βελτιστοποίηση έγινε χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Levenberg – Marquardt και μεταβάλλοντας τον αριθμό των νευρώνων στο εύρος 1 – 15. Η προσομοίωση έγινε τουλάχιστον 5 φορές για κάθε τιμή ώστε να αποφευχθούν προβλήματα που μπορεί να οφείλονται στις τυχαίες τιμές που παίρνουν τα αρχικά βάρη κάθε φορά που εκπαιδεύεται το δίκτυο. Στο Σχήμα 4.8 φαίνεται η σχέση μεταξύ του αριθμού των νευρώνων και του MSE, όπως φαίνεται το MSE ήταν 0.0164 όταν

χρησιμοποιήθηκε ένας νευρώνας και μειώθηκε σε 0.00072 στην περίπτωση των 13 νευρώνων. Περαιτέρω αύξηση του αριθμού αυτού δεν οδήγησε σε μείωση του MSE. Επιλέχθηκε έτσι η τιμή 13 ως βέλτιστη τιμή και στο Σχήμα 4.9 φαίνεται η βέλτιστη δομή του δικτύου.



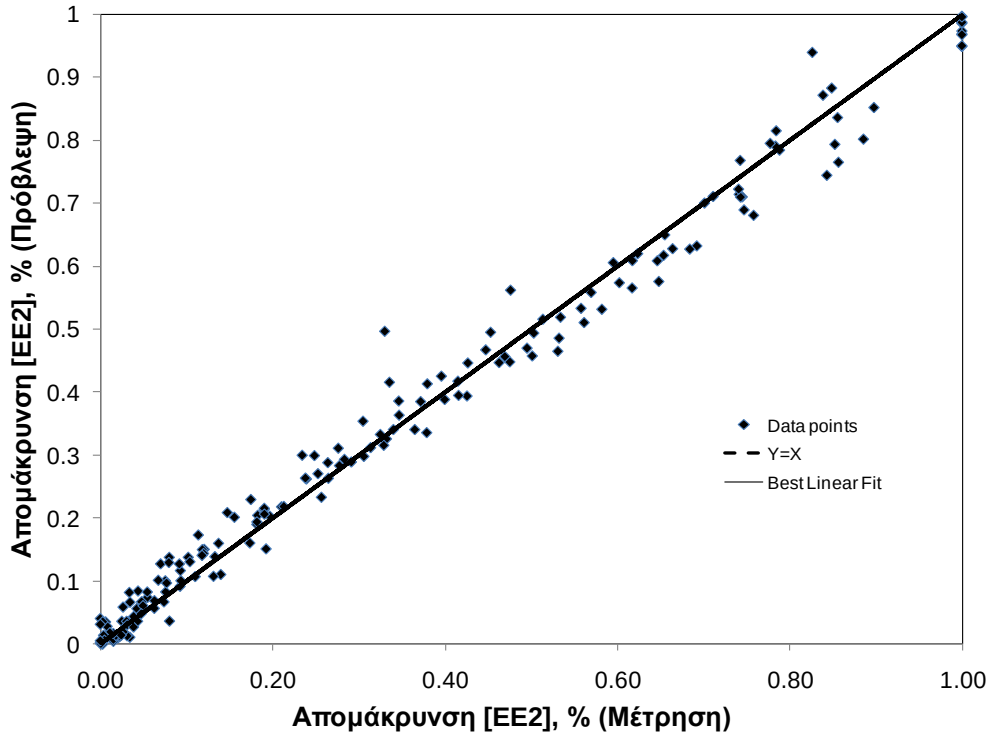
Σχήμα 4.8. Συσχέτιση μεταξύ του αριθμού των νευρώνων και του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (MSE).



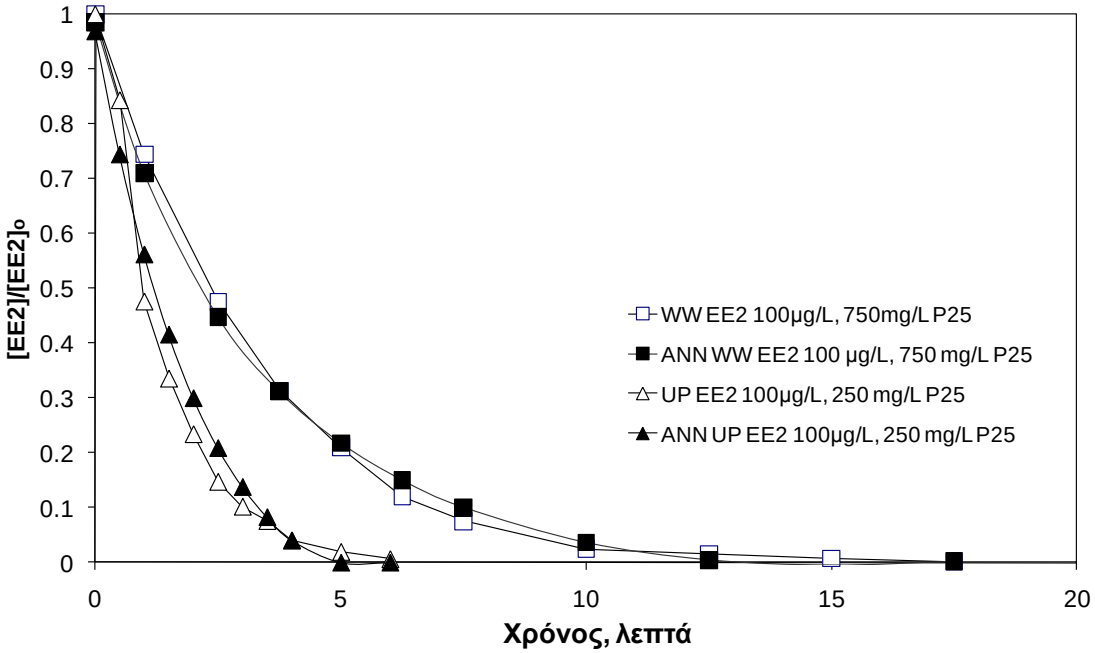
Σχήμα 4.9. Σχηματική αναπαράσταση νευρωνικού δικτύου.

4.2.2. Έλεγχος και επιβεβαίωση του μοντέλου

Στο Σχήμα 4.10 φαίνεται μια σύγκριση μεταξύ των πειραματικών τιμών της απομάκρυνσης της EE2 και των τιμών που υπολογίστηκαν από το μοντέλο. Το σχήμα περιέχει δύο γραμμές. Μία είναι αυτή της τέλειας προσαρμογής (y=x) μεταξύ πειραματικών δεδομένων κσι δεδομένων προσομοίωσης και η δεύτερη είναι η βέλτιστη γραμμή που προκύπτει από την γραμμική παρεμβολή των δεδομένων (y=αx+β). Ο συντελεστής R^2 ισούται με 0.994 γεγονός που συμφωνεί με αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Για παράδειγμα οι Toma et al. (2004) αναφέρουν ένα συντελεστή συσχέτισης 0.985 για την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των οξειδίων του αζώτου και οι Salari et al. (2005) 0.998 για την απομάκρυνση του MTBE με την διεργασία UV/H_2O_2.. Στο Σχήμα 4.11 φαίνεται η προσομοίωση με την βοήθεια του νευρωνικού δικτύου σε δύο τυπικά φωτοκαταλυτικά πειράματα, όπου φαίνεται ότι το μοντέλο μπορεί να προβλέψει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 4.10. Διάγραμμα υπολοίπων νευρωνικού δικτύου και πειραματικών τιμών.



Σχήμα 4.11. Προσομοίωση φωτοκαταλυτικών πειραμάτων μέσω νευρωνικού δικτύου.

4.2.3. Ανάλυση ευαισθησίας

Για να μελετηθεί η σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Garson που βασίζεται στον καταμερισμό των βαρών συσχέτισης (§3.2).

Στον Πίνακα 4.2 φαίνονται τα βάρη μεταξύ των τεχνητών νευρώνων που υπολογίστηκαν από το νευρωνικό δίκτυο. Παράλληλα στον Πίνακα 4.3 φαίνεται η σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση του Garson. Όλες οι μεταβλητές φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση της EE2.

Πιο σημαντική μεταβλητή φαίνεται να είναι ο χρόνος που ακολουθείται από την αγωγιμότητα , έπειτα η συγκέντρωση του καταλύτη ενώ τελευταίες έρχονται η αρχική συγκέντρωση της EE2 και το οργανικό φορτίο της υδατικής μήτρας που φαίνεται να έχουν παρόμοιες τιμές τουλάχιστον στο εύρος των τιμών που πραγματοποιήθηκε αυτή η εργασία.

Πίνακας 4.2. Βάρη του τεχνητού νευρωνικού δικτύου 5 – 8 – 1.

Νευρώνες	Χρόνος	TiO_2 mg/L	$[EE2]_o$ μg/L	TOC μήτρας, mg/L	Αγωγιμότητα, mS/cm	Απομάκρυνση EE2, %
1	1.53764	0.982186	0.994701374	-0.44103	-0.90914	-2.40124
2	-3.64354	1.11884	-0.54147200	-2.71862	-3.0725	-1.47531
3	-2.02585	-0.34478	1.420114092	0.988853	-1.50342	-1.36352
4	-0.39224	-0.03654	1.548429525	-0.42222	1.353924	3.634575
5	-1.90047	-1.02472	1.576929355	0.419648	-2.72433	-3.00407
6	3.048945	-1.41193	1.081351343	-1.89837	-3.21408	4.039788
7	-4.38209	0.551387	-0.11770629	-1.21532	-2.94864	2.112793
8	0.088965	1.89757	-1.45296734	0.09734	1.465299	1.203572
9	0.442358	-3.13383	-0.23744591	-1.08274	1.540996	-0.89676
10	-0.18396	-0.55574	2.248250784	-1.91393	-0.83784	1.392484
11	-0.94887	-1.50986	0.855426334	-0.37601	0.759601	2.58932
12	12.09814	-0.40191	0.068824702	0.033718	0.367257	-7.46583
13	2.950806	-0.59749	-0.97153608	0.924036	-0.95619	0.902249

Πίνακας 4.3. Σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου.

Μεταβλητή εισόδου	
Χρόνος, λεπτά	45.33
$[TiO_2]$, mg/L	21.53
$[EE2]_o$, μg/L	13.76
[TOC] μήτρας, mg/L	12.28
Αγωγιμότητα, mS/cm	24.38
Άθροισμα	100

4.3. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ΕΕ2 σε υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να μελετηθεί η επίδραση του τύπου του καταλύτη και της συγκέντρωσης του (στο εύρος 50 – 1000 mg/L), της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας (στο εύρος 45 – 900 μg/L) και της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση της ΕΕ2. Από τους 3 εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες ο P25 παρουσίασε σημαντική ενεργότητα ως προς την διάσπαση της ΕΕ2. Στις τυπικές συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα (100 μg/L ΕΕ2, 750 mg/L P25 καταλύτης και δευτεροβάθμια εκροή, επιτεύχθηκε ολική αποδόμηση της ΕΕ2 σε λιγότερο από 20 λεπτά αντίδρασης Η αποδόμηση μέσω υπερήχων 80 kHz και 150 W οδήγησε σε χαμηλή απομάκρυνση (20% έπειτα από 20 λεπτά αντίδρασης για 100 μg/L ΕΕ2). Η ταυτόχρονη εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας, διοξειδίου του τιτανίου και υπερήχων αύξησε την αποδόμηση συγκριτικά με αυτή που επιτυγχάνεται από την φωτοκατάλυση και την σονόλυση ξεχωριστά. Επίσης η συνολική επίδραση της σονοφωτοκατάλυσης ήταν μεγαλύτερη από την προσθετική επίδραση των δύο διεργασιών πράγμα που υποδηλώνει πιθανή συνέργεια. Η απομάκρυνση της οιστρογονικότητας έφτασε το 32% σε 30 λεπτά αντίδρασης γεγονός που υποδηλώνει ότι παραπροϊόντα από την οξείδωση της ΕΕ2 ή της δευτεροβάθμιας εκροής παρουσιάζουν οιστρογονικότητα. Παράλληλα στο ίδιο χρονικό διάστημα επιτεύχθηκε πλήρης καταστροφή του βακτηρίου *E.coli*.

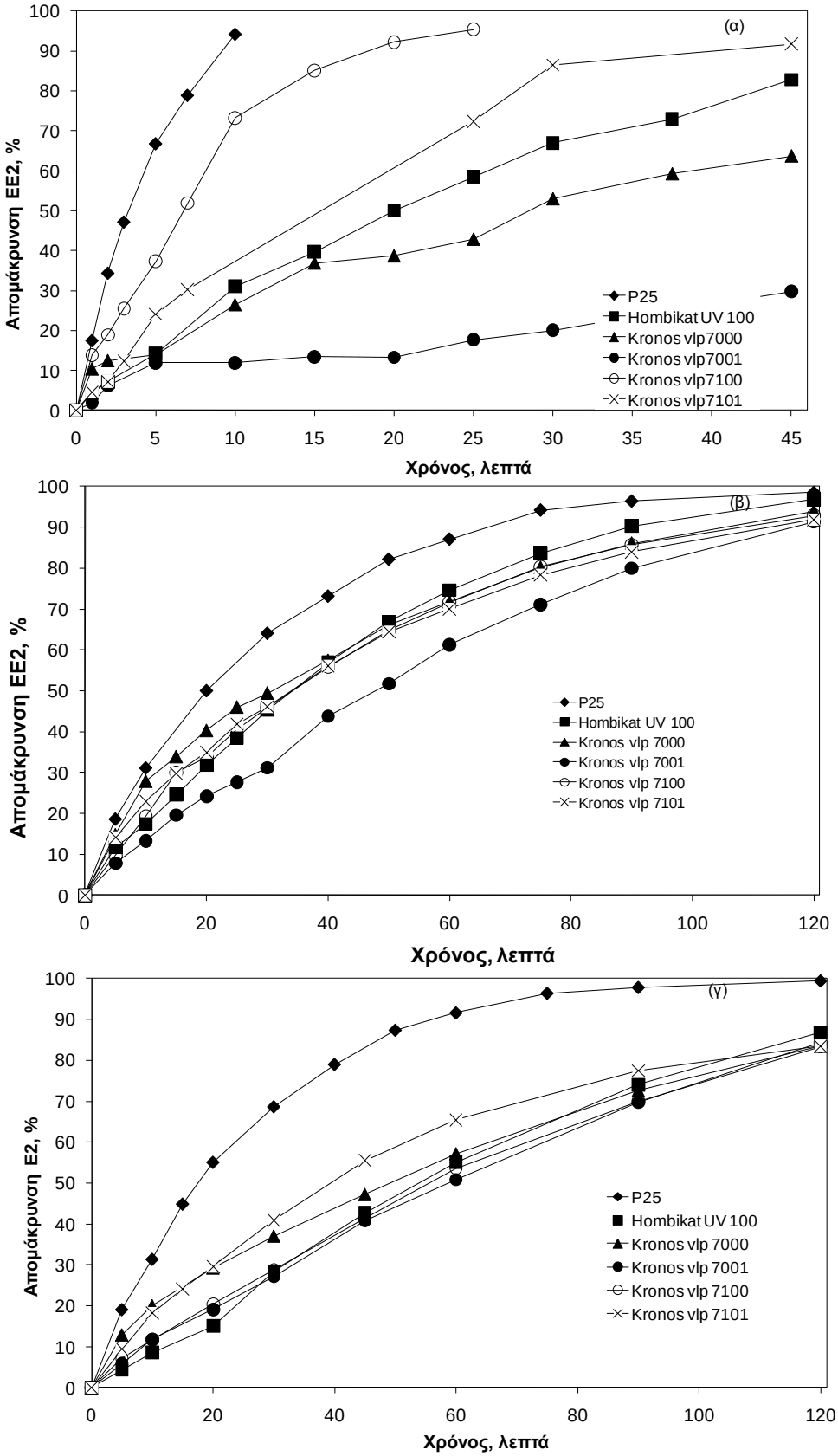
Ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο 13 νευρώνων μπορεί να προσομοιώσει επιτυχώς την φωτοκαταλυτική διεργασία, ενώ σύμφωνα με την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε όλες οι παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την προσομοίωση φαίνεται ότι είναι σημαντικές με την σειρά χρόνος > αγωγιμότητα > καταλύτης > αρχική συγκέντρωση ουσίας > ολικός οργανικός άνθρακας της υδατικής μήτρας.

5. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως TiO_2 παρουσία ηλιακού φωτός

5.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1.1. Ενεργότητα καταλυτών

Για να μελετηθεί η σχετική ενεργότητα διαφόρων εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ΕΕ2 και καταλύτη, δηλαδή 300 και 100 μg/L ΕΕ2, 50 και 250 mg/L καταλύτη σε υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή αντίστοιχα, ενώ πραγματοποιήθηκε και μια ομάδα πειραμάτων με 100 μg/L αρχική συγκέντρωση Ε2 και 250 mg/L καταλύτη σε δευτεροβάθμια εκροή. Χρησιμοποιήθηκαν έξι εμπορικά διαθέσιμα δείγματα καταλυτών TiO_2, εκ των οποίων τα τέσσερα, συγκεκριμένα τα Kronos vlp 7000, 7001, 7100 και 7101, περιείχαν προσμίξεις άνθρακα, γεγονός που προσδίδει στα δείγματα αυτά την ικανότητα να απορροφούν και στο ορατό μέρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι καταλύτες αυτοί έχουν καταστεί εμπορικά διαθέσιμοι σχετικά πρόσφατα και ως εκ τούτου δεν έχει μελετηθεί επαρκώς η φωτοκαταλυτική τους δραστικότητα. Θεωρητικά μπορούν να αξιοποιήσουν ένα μεγάλο μέρος του ηλιακού φάσματος. Οι άλλοι δύο φωτοκαταλύτες ήταν ο P25 και ο Hombikat UV 100. Τα δύο αυτά δείγματα TiO_2 ήταν καθαρά χωρίς προσμίξεις και απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.1 και όπως φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις ο P25 είναι ο πιο δραστικός καταλύτης ως προς την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών (τόσο για την Ε2 και την ΕΕ2 όσο και για τις δύο διαφορετικές μήτρες, υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή). Η φωτοκαταλυτική οξείδωση οδήγησε σε περίπου 95% απομάκρυνση της ΕΕ2 στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού, ενώ ο αντίστοιχος χρόνος ήταν 120 λεπτά στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής. Η αντίστοιχη απομάκρυνση της Ε2 στην δευτεροβάθμια εκροή επιτεύχθηκε στα 75 λεπτά. Η ανωτερότητα αυτή του P25 παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης υπό ακτινοβολία UVA και έχει αναλυθεί στην παράγραφο §4.1.



Σχήμα 5.1. Σύγκριση εμπορικά διαθέσιμων φωτοκαταλυτών: (α) [EE2]=300 μg/L, [TiO_2]=50mg/L, υπερκάθαρο νερό, (β) [EE2]=100 μg/L, [TiO_2]=250mg/L δευτεροβάθμια εκροή και (γ) [E2]=100 μg/L, [TiO_2]=250 mg/L, δευτεροβάθμια εκροή.

5.1.2. Η επίδραση του διαλυμένου οξυγόνου

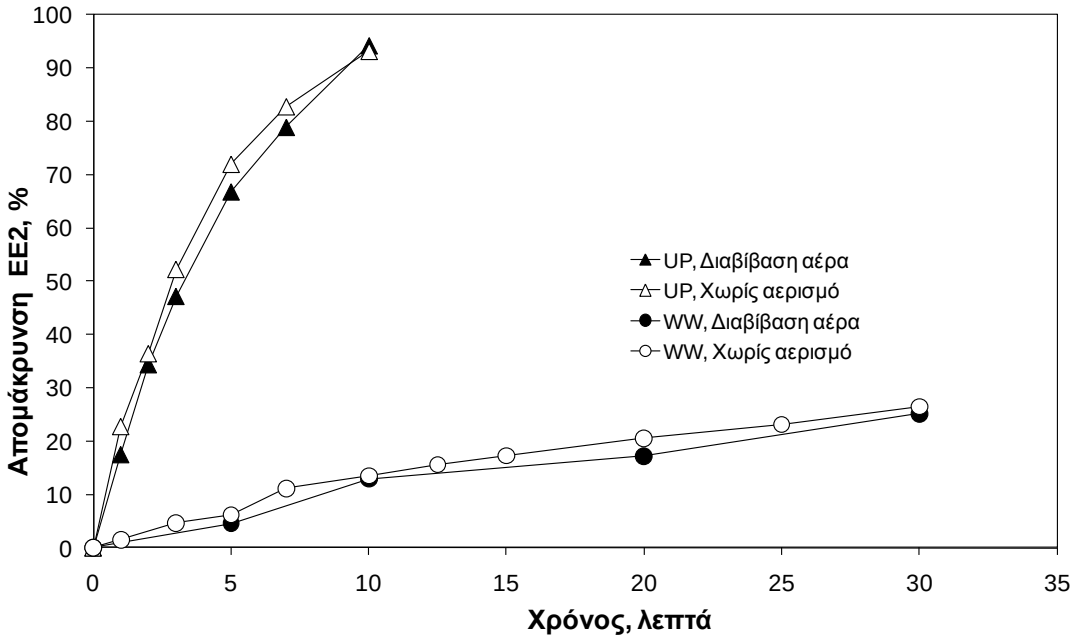
Γενικά η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στην υγρή φάση αναμένεται να βελτιώσει την φωτοκαταλυτική διάσπαση, μιας και το οξυγόνο παγιδεύει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια για τον σχηματισμό υπεροξειδικών ριζών :

$$e_{CB}^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad (5.1)$$

Η αντίδραση αυτή είναι σημαντική για την απόδοση της διεργασίας για δύο λόγους :

(α) αποφεύγεται ο μη επιθυμητός επανασυνδυασμός ηλεκτρονίων και οπών και

(β) δημιουργούνται πιο ενεργά οξειδωτικά είδη αφού οι ρίζες υπεροξειδίου μπορεί να αντιδράσουν με πρωτόνια που παρήχθηκαν κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού και τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Στο Σχήμα 5.2 φαίνεται μια σύγκριση μεταξύ των πειραμάτων που έγιναν χωρίς αερισμό (ο αντιδραστήρας όμως ήταν ανοιχτός και σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα) και με συνεχή διαβίβαση αέρα.

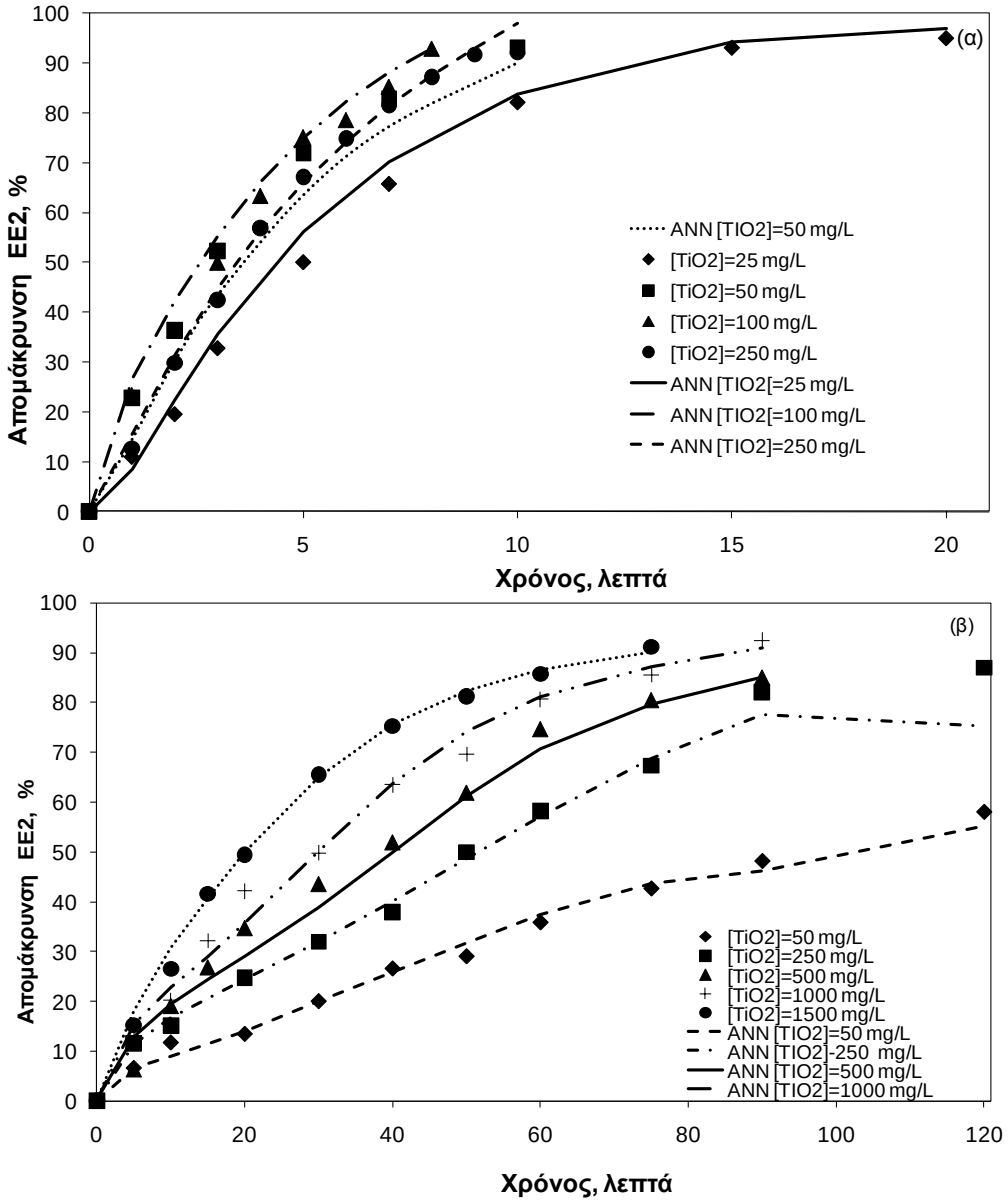


Σχήμα 5.2. Επίδραση της διαβίβασης αέρα στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση, 300 μg/L EE2 και 50 mg/L P25 σε υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή.

Όπως φαίνεται ο αερισμός πρακτικά δεν έχει καμία επίδραση στην φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της EE2 τόσο στο υπερκάθαρο νερό, όσο και στη δευτεροβάθμια εκροή.

5.1.3. Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην διάσπαση της ΕΕ2. Έγιναν πειράματα τόσο σε υπερκάθαρο νερό (25 – 250 mg/L TiO_2) όσο και σε δευτεροβάθμια εκροή (50 – 1500 mg/L TiO_2) για την απομάκρυνση 300 μg/L ΕΕ2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3α η απόδοση της αντίδρασης αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο υπερκάθαρο νερό μέχρι την συγκέντρωση των 50 mg/L, έπειτα από την οποία η απόδοση μένει πρακτικά σταθερή.

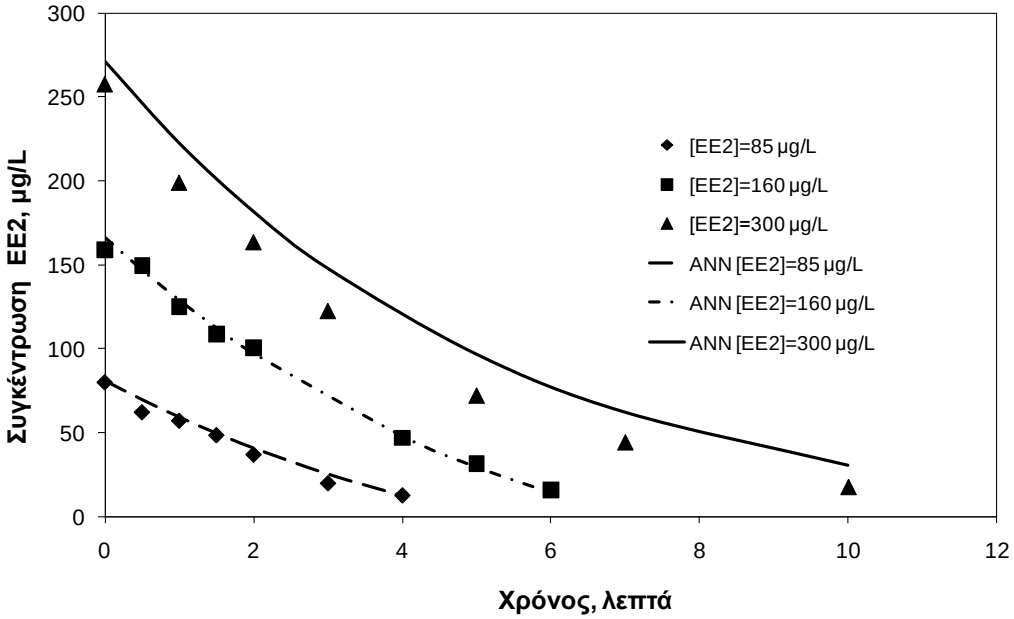


Σχήμα 5.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική διάσπαση 300 μg/L ΕΕ2 σε (α) υπερκάθαρο νερό, (β) δευτεροβάθμια εκροή, Α.Ν.Ν.: προσομοίωση με τεχνητό νευρωνικό δίκτυο.

Αντίστοιχα στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής (Σχήμα 5.3β) η απόδοση της διεργασίας αυξάνει σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του καταλύτη που μελετήθηκε. Η αύξηση αυτή της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας υποδηλώνει μια ετερογενή καταλυτική περιοχή αφού το κλάσμα του φωτός που απορροφείται από τον ημιαγωγό προοδευτικά αυξάνεται σε αιωρήματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες TiO_2 (Abellan et al., 2009) όπως τονίστηκε ήδη στην §4.1.2.

5.1.4. Επίδραση της συγκέντρωσης της EE2

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 από 85 μg/L έως 300 μg/L στη βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη (50 mg/L) και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.4. Όπως φαίνεται, όσο μειώνεται η αρχική συγκέντρωση της EE2 τόσο αυξάνεται η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασής, μιας και



Σχήμα 5.4. Φωτοκαταλυτική οξείδωση EE2 σε υπερκάθαρο νερό σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις EE2 παρουσία 50 mg/L P25, A.N.N.: προσομοίωση με τεχνητό νευρωνικό δίκτυο.

μειώνεται ο αριθμός των μορίων της ένωσης ενώ ο αριθμός των ενεργών κέντρων του καταλύτη παραμένει σταθερός και ως εκ τούτου η φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 επιτυγχάνεται πιο γρήγορα. Για παράδειγμα η μετατροπή της EE2 σε 4 λεπτά αντίδρασης για αρχική συγκέντρωση EE2 ίση με 85, 160 και 300 μg/L είναι 84%, 70% και 62.3%, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η αρχική ταχύτητα r_o είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αφού αν και η μετατροπή είναι

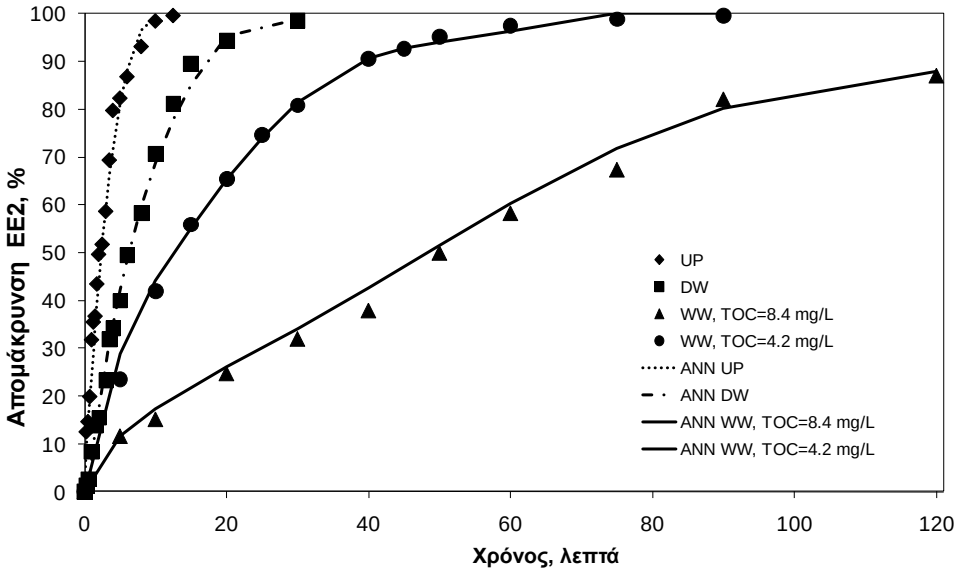
μικρότερη η συνολική μάζα ΕΕ2 που απομακρύνεται μεγαλώνει με την αύξηση της συγκέντρωσης όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Αρχική ταχύτητα αντίδρασης υπολογισμένη σε χρόνο 1 λεπτού.

[EE2], μg/L	[P25], mg/L	r_0, μg/(L min)
300	50	58.6
160	50	34.2
85	50	22.9

5.1.5. Η επίδραση της υδατικής μήτρας

Στο Σχήμα 5.5 φαίνεται η επίδραση της υδατικής μήτρας στην αποδόμηση 100 μg/L ΕΕ2 με καταλύτη 250 mg/L TiO_2. Η απομάκρυνση της ΕΕ2 στο πόσιμο νερό μειώνεται σε σχέση με το αντίστοιχο πείραμα στο υπερκάθαρο νερό. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία διττανθρακικών στο πόσιμο νερό, τα οποία είναι γνωστά για την δράση τους ως παγίδες των ριζών υδροξυλίου (§ 4.1.4). Πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα με αραιωμένη δευτεροβάθμια εκροή οπού προστέθηκαν 100 μg/L ΕΕ2 παρουσία 4.2 mg/L οργανικού υλικού και παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση της αποδόμησης ενώ με ένα επιπλέον πείραμα σε δευτεροβάθμια εκροή με 8.4 mg/L TOC η μείωση αυτή έγινε ακόμη μεγαλύτερη. Τα παραπάνω ευρήματα συμφωνούν με αντίστοιχα πειράματα UVA φωτοκατάλυσης (§ 4.1.4).

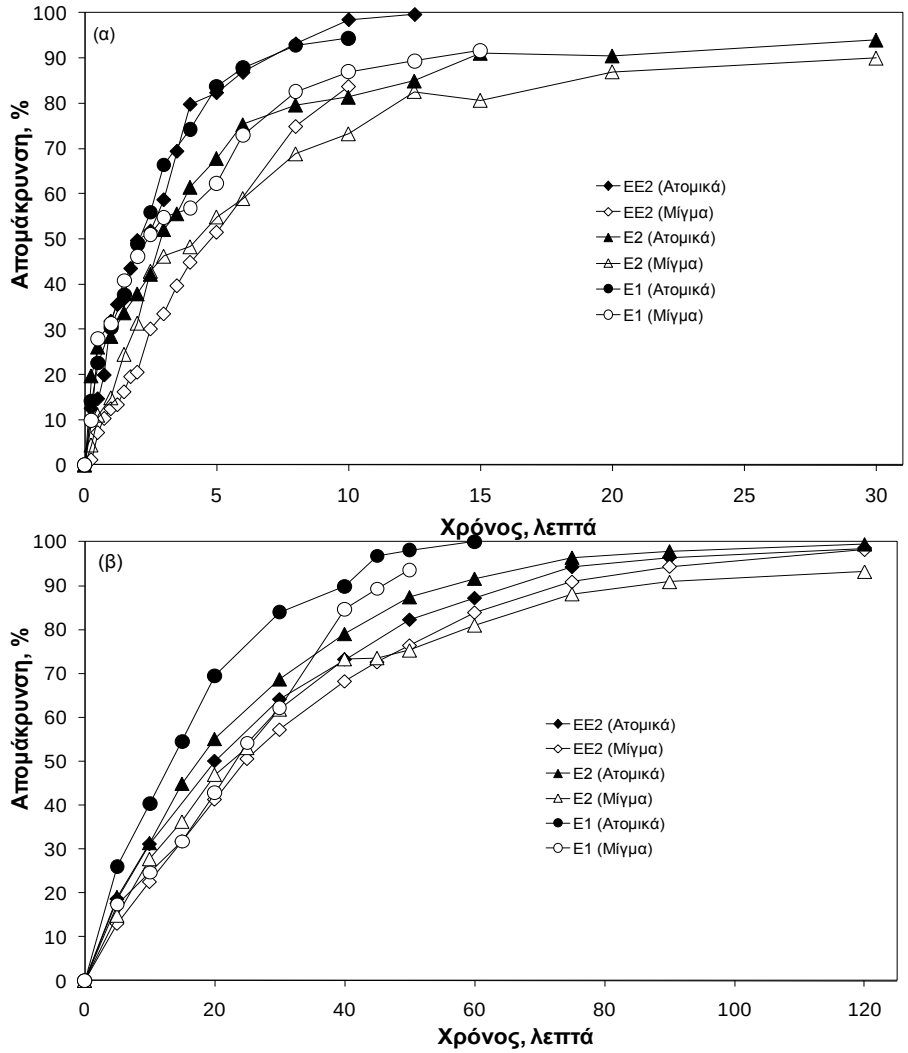


Σχήμα 5.5. Φωτοκαταλυτική διάσπαση σε υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό, αραιωμένη δευτεροβάθμια εκροή και δευτεροβάθμια εκροή, [ΕΕ2]=100 μg/L και [P25]=250 mg/L. A.N.N.: προσομοίωση με τεχνητό νευρωνικό δίκτυο.

Υπ' αυτή την οπτική φαίνεται ότι συστατικά που συνήθως βρίσκονται στα περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να εμποδίσουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση των ενδοκρινικών διαταρακτών στις συνθήκες που μελετήθηκαν.

5.1.6. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση μίγματος οιστρογόνων σε υπερκάθαρο νερό και σε λύματα

Σε μια ομάδα πειραμάτων μελετήθηκε η απομάκρυνση των ουσιών E1, E2, EE2 η καθεμία μόνη της αλλά και σε μίγμα των τριών σε αρχικές συγκεντρώσεις [E1]=200 μg/L, [E2]=100 μg/L και [EE2]=100 μg/L

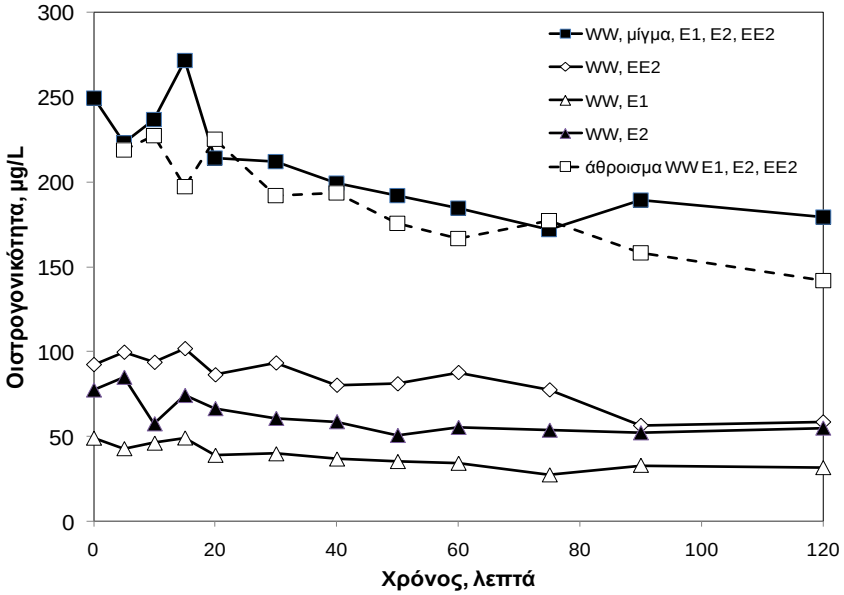


Σχήμα 5.6. Φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών E1, E2 EE2 μόνες τους και σε μίγμα σε (α) υπερκάθαρο νερό, (β) δευτεροβάθμια εκροή, [E2]=[EE2]=100 μg/L, [E1]=200 μg/L, [P25]=250 mg/L. A.N.N.: προσομοίωση με τεχνητό νευρωνικό δίκτυο.

αντίστοιχα παρουσία 250 mg/L TiO_2 και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.6. Όπως φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις η φωτοκαταλυτική οξείδωση των οιστρογόνων προχωράει γρηγορότερα όταν βρίσκεται το καθένα μόνο του απ' ότι στην περίπτωση που πραγματοποιείται φωτοκατάλυση στο μίγμα. Παρόλα αυτά οι διαφορές στον ρυθμό της αντίδρασης είναι σχετικά μικρές. Επίσης ο ρυθμός στην περίπτωση των πειραμάτων σε υπερκάθαρο νερό ήταν γρηγορότερος από ότι στα αστικά λύματα για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην §4.1.4.

5.1.7. Οιστρογονικότητα

Στην ίδια ομάδα φωτοκαταλυτικών πειραμάτων με την § 5.1.6 στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις οιστρογονικότητας και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.7. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η ουσία που συνεισφέρει περισσότερο στην οιστρογονικότητα είναι η EE2 (92.4 μg/L σε σύνολο 249.3), ακολουθεί η E2 (77.4 μg/L) ενώ τελευταία έρχεται η E1 με 49.2 μg/L παρότι βρίσκεται σε διπλάσια ποσότητα από τα άλλα δύο οιστρογόνα, γεγονός αναμενόμενο αφού δεν παρουσιάζουν όλες οι ουσίες την ίδια οιστρογονικότητα (Πίνακας 3.6). Η απομάκρυνση της οιστρογονικότητας σε όλες τις περιπτώσεις είναι μικρή και δεν ακολουθεί τις αντίστοιχες μετατροπές των οιστρογόνων όπως φαίνονται στο Σχήμα 5.6β.



Σχήμα 5.7. Μεταβολή της οιστρογονικότητας κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών E1, E2 και EE2 μόνες τους και σε μίγμα σε δευτεροβάθμια εκροή, [E2]=[EE2]=100 μg/L, [E1]=200 μg/L, [P25]=250 mg/L.

Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι κατά την διάσπαση των οιστρογόνων ή και την οξείδωση του οργανικού υλικού της δευτεροβάθμιας εκροής τα παραπροϊόντα που παράγονται έχουν και αυτά οιστρογονικότητα. Παράλληλα αξίζει να σημειωθεί ότι η οιστρογονικότητα στην περίπτωση του μίγματος ήταν περίπου ίδια με το άθροισμα των επιμέρους πειραμάτων με την καθεμία ουσία μόνη της.

5.2. Προσομοίωση φωτοκατάλυσης με την χρήση νευρωνικού δικτύου

Για την προσομοίωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ΕΕ2 υπό ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο και η διαδικασία ήταν ίδια με την §4.2. Οι μεταβλητές εισόδου φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

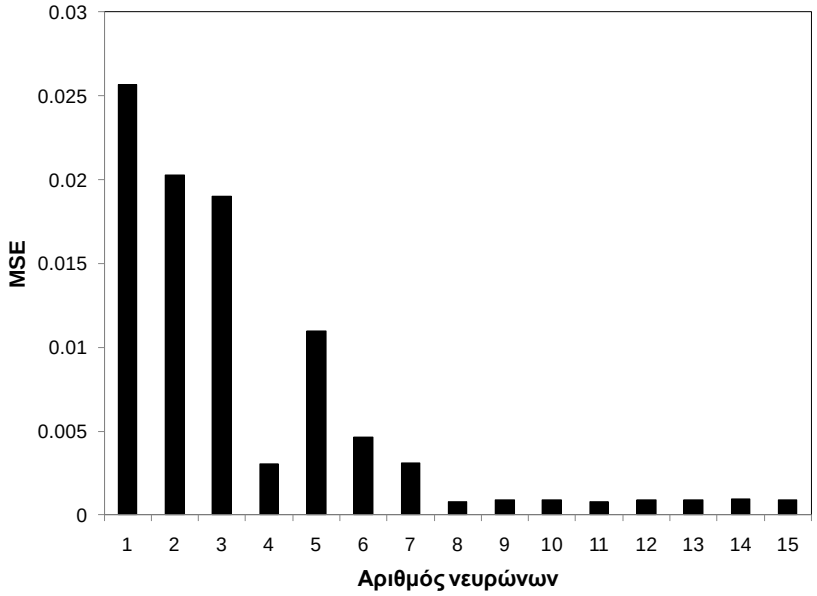
Πίνακας 5.2 Μεταβλητές εισόδου του τεχνητού νευρωνικού δικτύου.

Μεταβλητή εισόδου	Τιμή
Χρόνος, λεπτά	0 – 120
[TiO_2], mg/L	15 – 1500
[EE2]$_o$ μg/L	85 – 297
[TOC] μήτρας, mg/L	0 – 8.4
Αγωγιμότητα, μS/cm	5.5 – 810

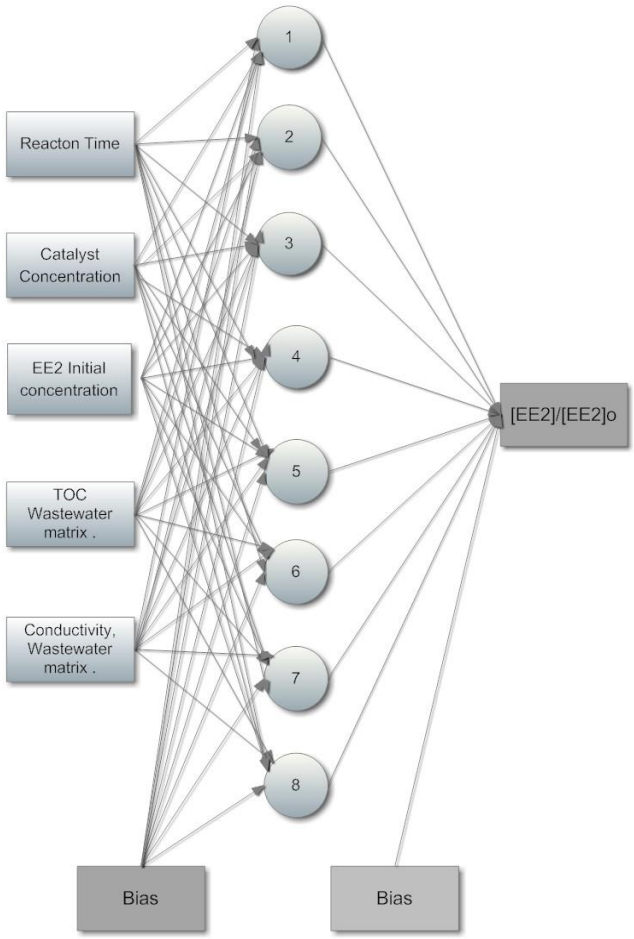
Τα δεδομένα (169 ομάδες) όπως και στην §4.2. διαιρέθηκαν σε δεδομένα εκπαίδευσης (70%), επαλήθευσης (15%) και ελέγχου (15%), επομένως η κάθε υποομάδα περιείχε 119, 25 και 25 ομάδες δεδομένων αντίστοιχα.

5.2.1 Βελτιστοποίηση του αριθμού των νευρώνων

Ο μέγιστος αριθμός των νευρώνων επιλέχθηκε βάσει της ελάχιστης τιμής MSE όπως και στην §4.2. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.8 η βέλτιστη τιμή του αριθμού των νευρώνων βρέθηκε ίση με 8 με μέσο τετραγωνικό σφάλμα (MSE) ίσο με 0.000774 ενώ στο Σχήμα 5.9 φαίνεται η βέλτιστη δομή του νευρωνικού δικτύου.



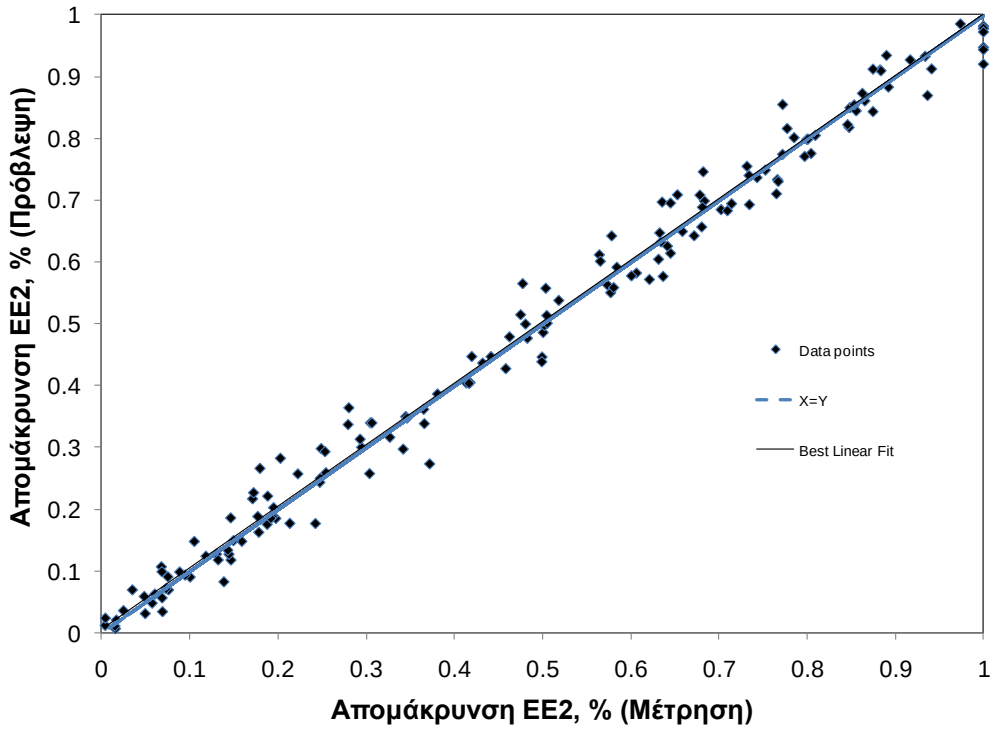
Σχήμα 5.8. Συσχέτιση μεταξύ του αριθμού των νευρώνων και του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (MSE).



Σχήμα 5.9. Αναπαράσταση του τεχνητού νευρωνικού δικτύου.

5.2.2 Έλεγχος και επιβεβαίωση του μοντέλου

Στο Σχήμα 5.10 φαίνεται μια σύγκριση μεταξύ των πειραματικών τιμών της απομάκρυνσης της ΕΕ2 και των τιμών που υπολογίστηκαν από το μοντέλο. Το σχήμα περιέχει δύο γραμμές : αυτή της τέλειας προσαρμογής (y=x) μεταξύ πειραματικών δεδομένων και δεδομένων προσομοίωσης και η δεύτερη είναι η βέλτιστη γραμμή που προκύπτει από την γραμμική παρεμβολή των δεδομένων (y=αx+b), η οποία είχε τιμή R^2=0.994. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχο νευρωνικό δίκτυο για την περίπτωση της UVA φωτοκατάλυσης (§4.2). Η προσαρμογή του νευρωνικού δικτύου στα πειραματικά δεδομένα φαίνεται ενδεικτικά και στα Σχήματα 5.3, 5.4 και 5.5 όπου το μοντέλο μπορεί να προβλέψει πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 5.10. Προσαρμογή νευρωνικού δικτύου: Σύγκριση μεταξύ των πειραματικών τιμών και των τιμών που προέκυψαν από την προσομοίωση.

5.2.3 Ανάλυση ευαισθησίας

Για να μελετηθεί η σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του Garson (εξίσωση 3.5) που βασίζεται στον καταμερισμό των βαρών συσχέτισης (§ 3.8.5). Στον Πίνακα 5.3 φαίνονται τα βάρη μεταξύ των τεχνητών νευρώνων που υπολογίστηκαν από το νευρωνικό δίκτυο. Παράλληλα στον Πίνακα 5.4 φαίνεται η σχετική σημαντικότητα των

μεταβλητών εισόδου όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση του Garson. Όλες οι μεταβλητές φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση της ΕΕ2.

Πίνακας 5.3. Βάρη του τεχνητού νευτωνικού δικτύου 5 – 8 – 1.

Νευρώνες	Χρόνος	TiO_2 mg/L	$[EE2]_o$ μg/L	TOC μήτρας, mg/L	Αγωγιμότητα, mS/cm	Απομάκρυνση ΕΕ2, %
1	-1.58521	-2.9607500	-0.141804569	1.210735075	-2.412070098	-4.22096772
2	-0.70142	-0.9751351	-0.606856204	-0.303350637	1.481520134	3.637533217
3	-2.41468	-0.9199706	0.819532714	-0.104235594	-0.573431381	-1.22716825
4	-7.12719	0.22811353	-0.144310913	0.334309838	-1.076031464	7.012272258
5	-1.95509	0.29677417	0.63801784	1.766716111	1.313216297	1.768131515
6	0.34568	-1.7879048	-0.51776237	-0.351934376	-0.914874403	5.609020525
7	-1.86343	-0.5475625	0.245566838	0.53293257	0.067701549	2.222889876
8	-1.47062	-1.9603607	0.941887007	-1.526882584	0.534614819	2.019490706

Πιο σημαντική μεταβλητή φαίνεται να είναι ο χρόνος και ακολουθεί η συγκέντρωση του καταλύτη, η αγωγιμότητα της υδατικής μήτρας, ενώ τελευταίες έρχονται η αρχική συγκέντρωση της ΕΕ2 και το οργανικό φορτίο της υδατικής μήτρας που φαίνεται να έχουν παρόμοιες τιμές τουλάχιστον στο εύρος που πραγματοποιήθηκε αυτή η εργασία.

Πίνακας 5.4 Σχετική σημαντικότητα των μεταβλητών εισόδου.

Μεταβλητή εισόδου	
Χρόνος, λεπτά	45.33
$[TiO_2]$, mg/L	17.53
$[EE2]_o$, μg/L	10.52
[TOC] μήτρας, mg/L	10.49
Αγωγιμότητα, mS/cm	16.13
Άθροισμα	100

5.3. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική οξείδωση τριών οιστρογόνων: E1, E2 και EE2 σε υδατικά διαλύματα με αιωρήματα TiO_2 ως φωτοκαταλύτες. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας ώστε να μελετηθεί η επίδραση του τύπου και της συγκέντρωσης του καταλύτη, η επίδραση της διαβίβασης του αέρα καθώς και η επίδραση της υδατικής μήτρας (υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό και επεξεργασμένα αστικά λύματα). Από τους διάφορους εμπορικά διαθέσιμα καταλύτες που δοκιμάστηκαν, ο P25 ήταν σημαντικά πιο ενεργός. Παράλληλα η παρουσία διαλυμένου οργανικού υλικού στα επεξεργασμένα λύματα και διττανθρακικών στο πόσιμο νερό καθυστερεί την αποδόμηση συγκριτικά με τα πειράματα που έγιναν στο υπερκάθαρο νερό. Υπ ’αυτό το πρίσμα, η σημαντική επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του καταλύτη ήταν πιο σαφής για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα αστικά λύματα ενώ η επίδραση του αερισμού ήταν πρακτικά μηδαμινή.

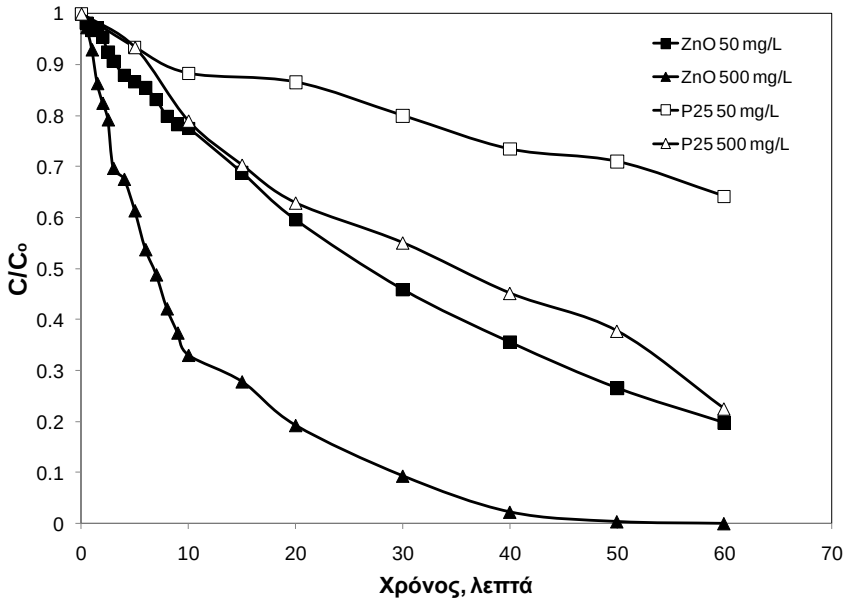
Η απομάκρυνση της οιστρογονικότητας είναι αρκετά μικρότερη από την απομάκρυνση των οιστρογόνων γεγονός που σημαίνει ότι πιθανότατα παράγονται παραπροϊόντα είτε από την διάσπαση των οιστρογόνων είτε από την δευτεροβάθμια εκροή που παρουσιάζουν οιστρογονικότητα. Παράλληλα ένα τεχνητό νευρωνικό δίκτυο 8 νευρώνων μπορεί να προσομοιώσει επιτυχώς την διεργασία, ενώ σύμφωνα με την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε όλες οι παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την προσομοίωση φαίνεται ότι είναι σημαντικές με την σειρά χρόνος > συγκέντρωση καταλύτη > αγωγιμότητα > αρχική συγκέντρωση ουσίας > ολικός οργανικός άνθρακας της υδατικής μήτρας.

6. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως ZnO παρουσία ηλιακού φωτός

6.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

6.1.1. Προκαταρκτικά πειράματα

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την απομάκρυνση 100 μg/L ΕΕ2 σε δευτεροβάθμια εκροή με καταλύτη ZnO και TiO_2. Ο καταλύτης ZnO είχε σε όλες τις περιπτώσεις καλύτερη απόδοση από τον P25. Για παράδειγμα, για συγκέντρωση καταλύτη ίση με 50 μg/L η απομάκρυνση σε 10 λεπτά για TiO_2 και ZnO σε 30 λεπτά αντίδρασης είναι 20% και 55%, αντίστοιχα, ενώ για συγκέντρωση καταλύτη ίση με 500 mg/L η απομάκρυνση στα 40 λεπτά φτάνει το 45% και 98% για TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με την έρευνα των Sakthivel et al., (2004) όπου μελέτησαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων υπό ηλιακή ακτινοβολία με καταλύτη TiO_2 και ZnO και δικαιολογείται από το γεγονός ότι το ZnO απορροφάει μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος.



Σχήμα 6.1. Φωτοκαταλυτική διάσπαση σε δευτεροβάθμια εκροή, [ΕΕ2]=100 μg/L.

6.1.2. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στην οξείδωση της ΕΕ2

Στο παρόν κεφάλαιο εφαρμόστηκε ένας παραγοντικός σχεδιασμός των πειραμάτων με τη βοήθεια του οποίου, μελετήθηκαν πέντε ανεξάρτητες μεταβλητές, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τη φωτοκαταλυτική διάσπασης της ΕΕ2. Αυτές ήταν η αρχική συγκέντρωση της

EE2, η συγκέντρωση του καταλύτη ZnO, η ένταση της ακτινοβολίας του ηλιακού προσομοιωτή, η υδατική μήτρα (υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή) και ο χρόνος επεξεργασίας οι τιμές των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 6.1. Σε αυτή την εργασία για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Minitab 16.

Πίνακας 6.1. Επίπεδα ανεξάρτητων μεταβλητών, UP :Υπερκάθαρο νερό, WW: Δευτεροβάθμια εκροή.

Επίπεδο τιμής	**X_1 $[EE2]_o$, μg/L**	**X_2 [ZnO] mg/L**	**X_3 , Ένταση ακτινοβολίας**	**X_4, Υδατική Μήτρα**	**X_5 Χρόνος, λεπτά**
-	100	50	60%	UP	2
+	500	500	100%	WW	10
0	300	275	80%	50% UP & 50% WW	6

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσον αφορά στην απομάκρυνση της EE2 (εξαρτημένη μεταβλητή Y_1) φαίνονται στον Πίνακα 6.2. Η στατιστική επεξεργασία της εξαρτημένης μεταβλητής σύμφωνα με τη μέθοδο του παραγοντικού σχεδιασμού περιλαμβάνει την εκτίμηση της μέσης επίδρασης, των κύριων επιδράσεων της κάθε μιας ανεξάρτητης παραμέτρου καθώς και των δύο ή μεγαλύτερων τάξεων αλληλεπιδράσεων, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 6.3.

Ένας τρόπος για να εκτιμηθεί το κατά πόσο μια επίδραση είναι στατιστικά σημαντική είναι το διάγραμμα Pareto και το διάγραμμα κατανομής των πιθανοτήτων. Το λογισμικό Minitab χαράσσει την γραμμή ΜΕ (Σχήμα 6.2) από την t κατανομή, με n βαθμούς ελευθερίας, όπου το n ισούται με τους βαθμούς ελευθερίας για τον προσδιορισμό του τυπικού σφάλματος (εξίσωση 3.9). Οι τιμές που στο διάγραμμα Pareto βρίσκονται δεξιά από την γραμμή ΜΕ ορίζονται ως στατιστικά σημαντικές ή ισοδύναμα οι τιμές που βρίσκονται κοντά στην γραμμή που χαράσσεται με βάση την τυπική απόκλιση στο διάγραμμα κατανομής των πιθανοτήτων δεν είναι στατιστικά σημαντικές και μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος.

Πίνακας 6.2. Πειράματα πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού. Συντελεστής απόκρισης Y_1: μg/L ΕΕ2 που απομακρύνεται.Ε2 που απομακρύνεται.

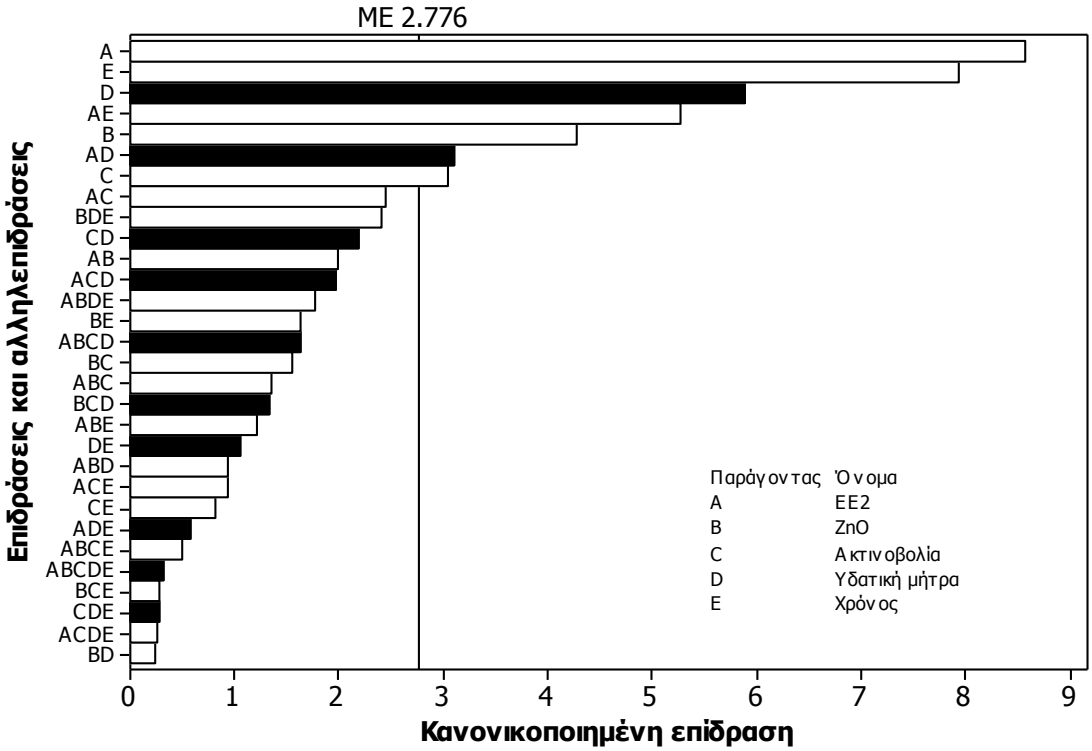
Αριθμός πειράματος	X_1 $[EE2]_o$, μg/L	X_2 [ZnO], mg/L	X_3 Ένταση Ακτινοβολίας	X_4, Υδατική μήτρα	X_5 Χρόνος, λεπτά	Y_1 Μείωση ΕΕ2, μg/L
1	-	-	-	+	+	22.1
2	+	-	-	-	-	56.0
3	-	-	+	-	-	21.5
4	+	+	+	-	-	236.9
5	+	-	-	+	-	12.9
6	-	+	+	-	-	68.4
7	-	+	+	+	-	18.6
8	+	-	+	+	+	90.63
9	+	+	-	-	+	210.6
10	-	+	-	-	+	97.3
11	+	-	-	-	+	253.7
12	-	-	-	-	+	54.1
13	+	-	+	+	-	19.6
14	-	+	+	-	+	99.7
15	-	+	-	+	-	5.8
16	+	+	-	+	-	23.8
17	-	-	-	+	-	4.9
18	+	-	+	-	+	317.9
19	-	-	-	-	-	14.4
20	-	+	+	+	+	59.7
21	+	+	+	-	+	459.8
22	+	+	-	+	+	247.4
23	+	+	-	-	-	78.2
24	+	+	+	+	+	284.8
25	-	+	-	-	-	51.5
26	-	-	+	+	-	5.5
27	+	-	-	+	+	61.4
28	+	-	+	-	-	91.4
29	+	+	+	+	-	19.6
30	_	-	+	+	+	18.1
31	_	-	+	-	+	70.3
32	_	+	-	+	+	49.5
33	0	0	0	0	0	67.3
34	0	0	0	0	0	116.0
35	0	0	0	0	0	144.2
36	0	0	0	0	0	145.5

Πίνακας 6.3. Μέση και κύριες επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των ανεξάρτητων μεταβλητών για την εξαρτημένη μεταβλητή Y_1 του πλήρους 2^5 παραγοντικού σχεδιασμού.

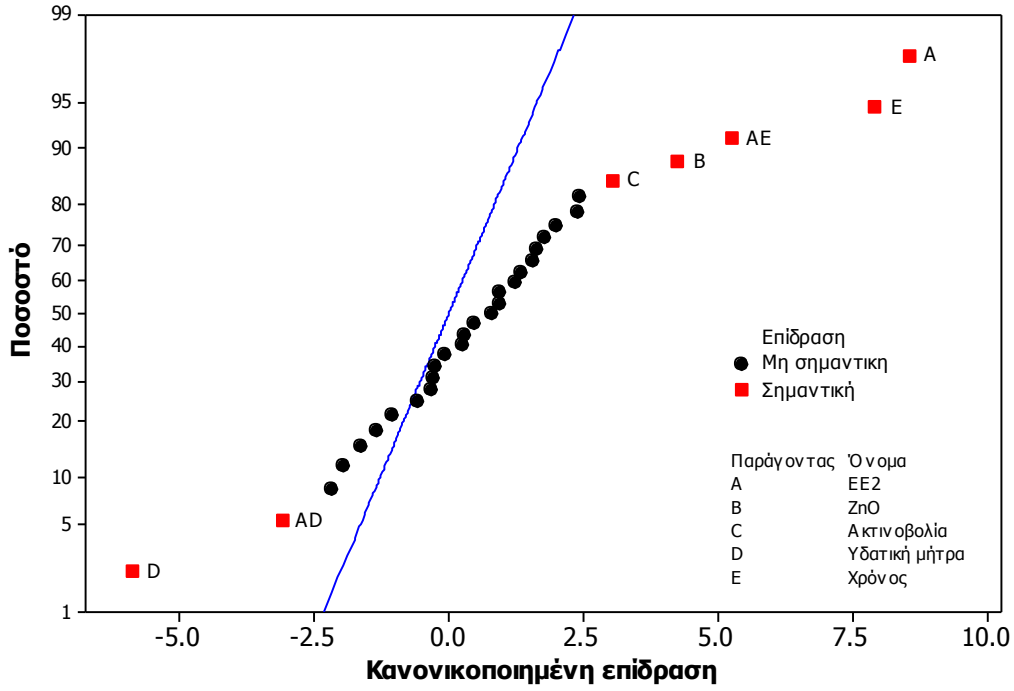
	Μείωση ΕΕ2, μg/L	
	Επίδραση	p-τιμή
Μέση επίδραση	99.99	0
Κύριες επιδράσεις		
X_1	112.70	0.001
X_2	56.08	0.013
X_3	39.93	0.038
X_4	-77.33	0.004
X_5	104.24	0.001
Αλληλεπιδράσεις 2ης τάξης		
X_1X_2	26.12	0.117
X_1X_3	32.14	0.071
X_1X_4	-40.71	0.036
X_1X_5	69.22	0.006
X_2X_3	20.48	0.194
X_2X_4	3.19	0.82
X_2X_5	21,51	0.177
X_3X_4	-28.83	0.093
X_3X_5	10.66	0.462
X_4X_5	-13.87	0.35
Αλληλεπιδράσεις 3ης τάξης		
$X_1X_2X_3$	17.69	0.249
$X_1X_2X_4$	12.39	0.399
$X_1X_2X_5$	16.05	0.289
$X_1X_3X_4$	-25.98	0.119
$X_1X_3X_5$	12.27	0.403
$X_1X_4X_5$	-7.52	0.597
$X_2X_3X_4$	-17.54	0.252
$X_2X_3X_5$	3.70	0.792
$X_2X_4X_5$	31.53	0.074
$X_3X_4X_5$	-3.56	0.8
Αλληλεπιδράσεις 4ης τάξης		
$X_1X_2X_3X_4$	-21.34	0.179
$X_1X_2X_3X_5$	6.4	0.651
$X_1X_2X_4X_5$	23.24	0.152
$X_1X_3X_4X_5$	-3.34	0.812
$X_2X_3X_4X_5$	-1.07	0.939
Αλληλεπιδράσεις 5ης τάξης		
$X_1X_2X_3X_4X_5$	-4.26	0.761
SE	6.564	

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 6.2 και 6.3 και οι πέντε παράγοντες που εξετάστηκαν φαίνεται ότι έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση. Η πλέον σημαντική επίδραση είναι αυτή της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2, ακολουθεί ο χρόνος, έπεται η υδατική μήτρα (η επίδραση της οποίας είναι αρνητική και φαίνεται με μαύρο χρώμα στο διάγραμμα Pareto, Σχήμα 6.2), η αλληλεπίδραση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και του χρόνου, η συγκέντρωση του καταλύτη ZnO και η επίδραση του χρόνου με την υδατική μήτρα (η οποία είναι επίσης αρνητική), ενώ τελευταία σημαντική επίδραση είναι αυτή της έντασης της ακτινοβολίας.

Η αύξηση της μάζας της ΕΕ2 είναι λογικό να οδηγεί σε αύξηση της μάζας που απομακρύνεται σε περίπτωση που η κινητική δεν είναι μηδενικής τάξης αλλά κυμαίνεται μεταξύ μηδενικής και πρώτης τάξης όπως στα περισσότερα φωτοκαταλυτικά συστήματα όπου μάλιστα το αντιδρών είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις (§ 2.2.2.2) ενώ και η αύξηση του καταλύτη οδηγεί σε παραπάνω ελεύθερα ενεργά κέντρα διαθέσιμα προς αντίδραση.



Σχήμα 6.2. Διάγραμμα Pareto των επιδράσεων στην απομάκρυνση της ΕΕ2 για τον πλήρη 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό, λευκό χρώμα: θετική επίδραση, μαύρο χρώμα: αρνητική επίδραση.



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα κανονικής κατανομής πιθανοτήτων των επιδράσεων στην απομάκρυνση της EE2 για τον πλήρη 2^5 παραγοντικό σχεδιασμό.

Ως προς την επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας συνήθως υπάρχει με εξάρτηση της κινητικής σταθεράς από την ένταση της ακτινοβολίας υψωμένη σε μία δύναμη μεταξύ 0.5 και 1 (§ 2.2.2.2).

Η υδατική μήτρα έχει αρνητική επίδραση στην φωτοκαταλυτική διεργασία λόγω της παρουσίας οργανικού φορτίου όσο και διαττανθρακικών τα οποία δρούν ως παγίδες των ριζών υδροξυλίων όπως αναφέρθηκε στην § 4.1.4.

6.1.3. Ανάπτυξη εμπειρικού μοντέλου

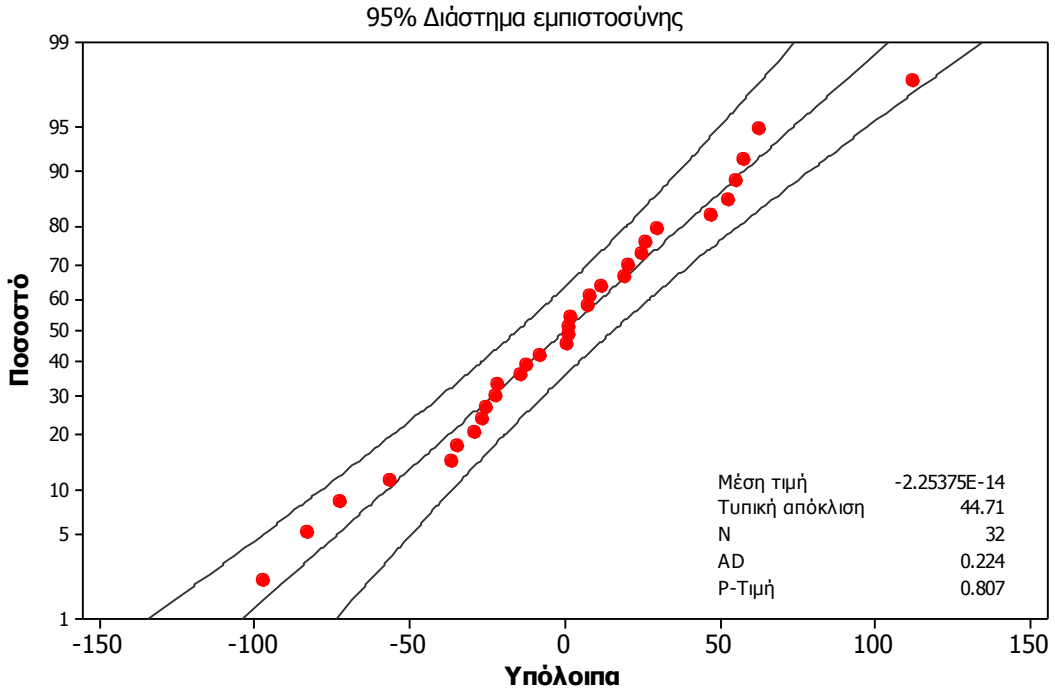
Βάσει των στατιστικά σημαντικών μεταβλητών και αλληλεπιδράσεων αναπτύχθηκε ένα μοντέλο το οποίο περιγράφει την απομάκρυνση της EE2 ως ακολούθως :

$$Y = 99.99 + 56.3X_1 + 28X_2 + 20X_3 - 38.7X_4 + 52.1X_5 - 20.3X_1X_4 + 34.6X_1X_5 \qquad (6.2)$$

όπου Y είναι η μάζα της EE2 που απομακρύνθηκε, και X_i είναι οι μετασχηματισμένες τιμές των ανεξάρτητων μεταβλητών σύμφωνα με την εξίσωση :

$$X_i = \frac{\left(Z_i - \frac{Z_{\text{ΥΨΗΛΗ}} + Z_{\text{ΧΑΜΗΛΗ}}}{2} \right)}{\left(\frac{Z_{\text{ΥΨΗΛΗ}} + Z_{\text{ΧΑΜΗΛΗ}}}{2} \right)} \qquad (6.3)$$

Η αξιοπιστία του μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε στον υπολογισμό των υπολοίπων. Η γραφική αναπαράσταση τους σε ένα διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων δίνεται στο Σχήμα 6.4. Φαίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν μια κανονική κατανομή με μέση τιμή κοντά στο 0, ενώ όλα τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται κοντά στην ευθεία γραμμή και μέσα στα όρια των γραμμών που ορίζουν το διάστημα εμπιστοσύνης που επιλέχθηκε να είναι 95%. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η προσαρμογή φαίνεται να είναι αρκετά καλή και οι παρατηρούμενες διαφορές στα υπόλοιπα μπορούν να εξηγηθούν ως λευκός θόρυβος.



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα κανονικής κατανομής των υπολοίπων για 95% διάστημα εμπισοσύνης για τον παράγοντα απόκρισης Υ.

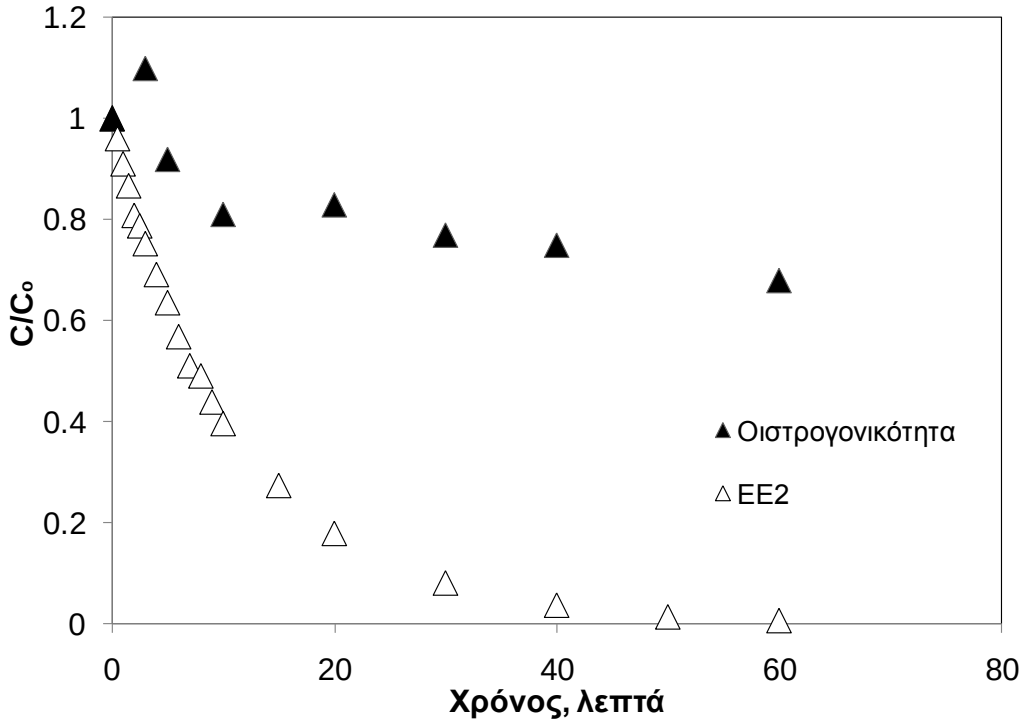
6.1.3. Οιστρογονικότητα

Τέλος πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με 500 μg/L EE2 σε επεξεργασμένα λύματα και 500 mg/L ZnO για να διερευνηθεί η μεταβολή της οιστρογονικότητας με την βοήθεια της δοκιμής

YES και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 6.5. Όπως φαίνεται η μεταβολή της οσιτρογονικότητας είναι σημαντικά πιο αργή από την αντίστοιχη μεταβολή στην συγκέντρωση της ΕΕ2. Αυτό υποδηλώνει ότι ένα μέρος των παραπροϊόντων από την διάσπαση της ΕΕ2 και του οργανικού υλικού είναι οιστρογονικώς ενεργά. Χρειάζεται λοιπόν περαιτέρω έλεγχος των παραπροϊόντων της αντίδρασης πράγμα που δεν κατέστη δυνατόν με τα αναλυτικά πρωτόκολλα αυτής της εργασίας.

6.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική οξείδωση της ΕΕ2 παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας με καταλύτη ZnO. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του παραγοντικού σχεδιασμού και οι παράγοντες που εξετάσθηκαν ήταν η αρχική συγκέντρωση της ΕΕ2, η συγκέντρωση του καταλύτη ZnO, η ένταση της ακτινοβολίας του ηλιακού προσομοιωτή, η υδατική μήτρα (υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή) και ο χρόνος επεξεργασίας.



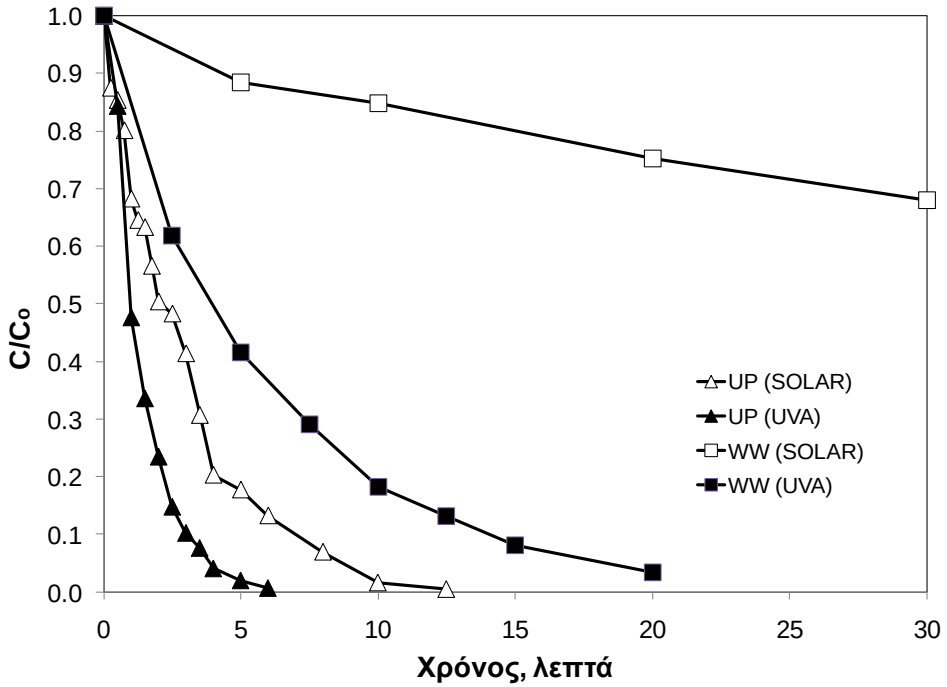
Σχήμα 6.5. Απομάκρυνση ΕΕ2 και οιστρογονικότητας. Συνθήκες [ΕΕ2]=500 μg/L, [ZnO]=500 mg/L, δευτεροβάθμια εκροή.

Στο εύρος των τιμών που εξετάσθηκε όλες οι παράμετροι ήταν στατιστικά σημαντικές και είχαν θετική επίδραση (δηλαδή αύξηση τους οδήγησε αύξηση της απομάκρυνσης της EE2) εκτός από την υδατική μήτρα όπου η αύξηση του οργανικού άνθρακα και της αλκαλικοτητάς της οδήγησε σε μείωση της απομάκρυνσης της EE2. Αναπτύχθηκε ένα εμπειρικό μοντέλο το οποίο μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την απομάκρυνση της EE2 ανάλογα με τις τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών. Η μελέτη της οιστρογονικότητας στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής έδειξε ότι παρότι η EE2 έχει απομακρυνθεί πλήρως ένα μεγάλο μέρος της οιστρογονικότητας παραμένει στο διάλυμα επομένως ένα μέρος των παραπροϊόντων από την διάσπαση της EE2 και του οργανικού υλικού των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων είναι οιστρογονικά ενεργά.

7. Επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας και του είδους του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική οξείδωση

7.1 Η επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα κεφάλαια 4 και 5 δείχνουν ότι η φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA ήταν σε κάθε περίπτωση πολύ γρηγορότερη από την αντίστοιχη με ηλιακή ακτινοβολία. Ενδεικτικά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.1 για αρχική συγκέντρωση ΕΕ2 100 μg/L και συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L η απομάκρυνση της ΕΕ2 ήταν 50% και 73% για την UVA και προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, αντίστοιχα. Αν από τα δεδομένα του Σχήματος 7.1 υπολογιστεί η κινητική σταθερά ψευδο – πρώτης τάξης στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού αυτή αυξάνεται από 0.3404 min^{-1} (R^2=0.987) σε 0.8364 (R^2=0.99). Επομένως η κινητική σταθερά είναι 2.5 φορές μεγαλύτερη στην περίπτωση της ακτινοβολίας UVA.



Σχήμα 7.1. Επίδραση της πηγής της ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ΕΕ2, [ΕΕ2]=100 μg/L, [P25]= 250 mg/L, UP: υπερκάθαρο νερό, WW: δευτεροβάθμια εκροή.

Στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής όπου υπάρχει επιπλέον ο ανταγωνισμός του οργανικού φορτίου με την ΕΕ2 για τις ενεργές και μη εκλεκτικές ρίζες υδροξυλίου αλλά και η παρουσία των διαττανθρακικών που δρουν και αυτά ως παγίδες των ριζών, οι διαφορές στην απόδοση είναι κατά πολύ μεγαλύτερες. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση της ΕΕ2 είναι 97%

στην περίπτωση της UVA και μειώνεται στο 25% στην περίπτωση της ηλιακής ακτινοβολίας μετά από 20 λεπτά αντίδρασης. Αν από τα δεδομένα του Σχήματος 7.1 υπολογιστεί η κινητική σταθερά ψευδο – πρώτης τάξης στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής αυτή αυξάνεται από 0.0115 min^{-1} (R^2=0.98) σε 0.167 (R^2=0.99). Επομένως η κινητική σταθερά είναι 14.5 φορές μεγαλύτερη στην περίπτωση της ακτινοβολίας UVA Τα αποτελέσματα αυτά δικαιολογούνται από το γεγονός ότι το TiO_2 απορροφάει σε ένα μικρό μόνο μέρος της ορατής περιοχής του φάσματος (Σχήμα 2.8). Ως προς την απομάκρυνση της οιστρογονικότητας τα αποτελέσματα δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα καθώς πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη αλλά και σε μίγμα οιστρογόνων στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Παρόλα αυτά από τα Σχήματα 4.7 και 5.7 φαίνεται ότι και οι δύο διεργασίες είχαν παρόμοια συμπεριφορά, δηλαδή η οιστρογονικότητα μειωνόταν πολύ πιο αργά με τον χρόνο συγκριτικά με την μείωση της EE2 γεγονός που υποδηλώνει ότι κατά την οξείδωση της EE2 ή και της δευτεροβάθμιας εκροής παράγονται παραπροϊόντα που παρουσιάζουν οιστρογονικότητα.

7.2 Η επίδραση του είδους του καταλύτη

Αν και κάποιος θα περίμενε ότι η χρησιμοποίηση καταλυτών ενισχυμένων με άνθρακα ώστε να απορροφούν καλύτερα την ηλιακή ακτινοβολία θα οδηγούσε σε καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση της EE2 στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, κάτι τέτοιο δεν αποδείχθηκε σε αυτή την εργασία, αφού σε όλες τις περιπτώσεις ο καταλύτης P25 είχε καλύτερη απόδοση από όλα τα εμπορικά διαθέσιμα TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν. (Σχήμα 5.1). Η ανωτερότητα αυτή του P25 δείχνει ξεκάθαρα ότι πλέον του φάσματος απορρόφησης είναι πολύ σημαντικές και άλλες ιδιότητες του καταλύτη, όπως η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια και η αργή επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών (§4.1.1).

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η χρησιμοποίηση διαφορετικών ημιαγωγών όπως το ZnO. Στις συνθήκες που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία το ZnO έδειξε καλύτερα αποτελέσματα από το TiO_2 στην απομάκρυνσης EE2 από δευτεροβάθμια εκροή με ηλιακή ακτινοβολία (§ 6.1). Ωστόσο το ZnO έχει ένα μεγάλο μειονέκτημα έναντι του TiO_2 παρουσιάζοντας διάβρωση και φωτοδιάβρωση κυρίως σε όξινα pH (Sakthivel et al., 2004). Παρόλα αυτά το pH στην περίπτωση των δευτεροβάθμιων εκροών κυμαίνεται μεταξύ 6 – 8 γεγονός που μειώνει σημαντικά την ένταση του φαινομένου και επομένως τα προβλήματα που προκύπτουν από την χρήση ZnO.

ΜΕΡΟΣ Γ

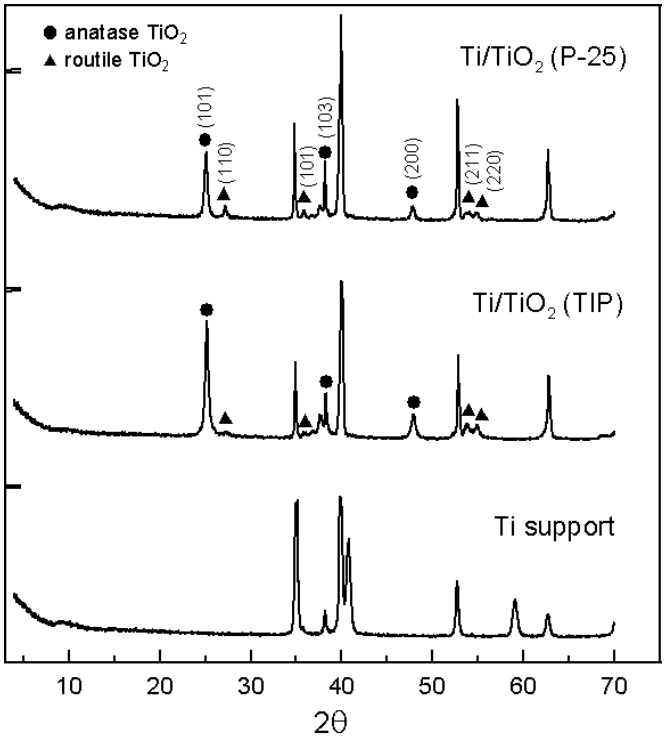
ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

8. Ετερογενής φωτοκατάλυση ενδοκρινικών διαταρακτών με καταλύτη λεπτό υμένιο TiO_2 ακινητοποιημένο σε υπόστρωμα τιτανίου παρουσία ηλιακού φωτός

8.1 Αποτελέσματα – Συζήτηση

8.1.1. Χαρακτηρισμός του καταλύτη

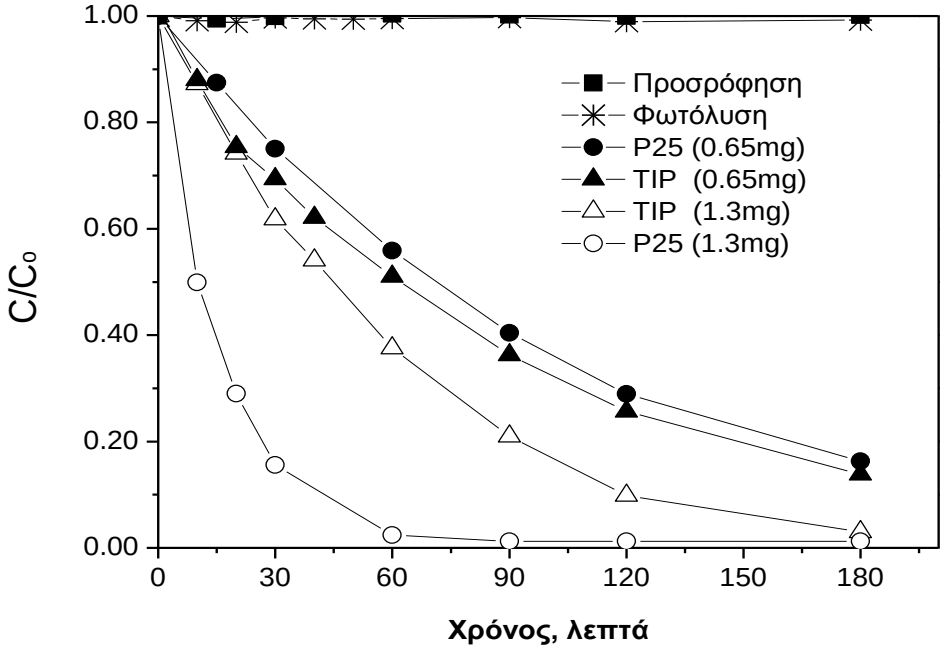
Οι μετρήσεις XRD έδειξαν ότι τα υμένια TiO_2 μπορούν να αναπτυχθούν επιτυχώς στο υπόστρωμα Ti χρησιμοποιώντας για την παρασκευή τους είτε την μέθοδο κόνεως είτε την μέθοδο sol – gel. Τόσο ο καταλύτης TIP, όσο και ο P25 περιέχουν κορυφές TiO_2 που μπορούν να αποδοθούν και στις δύο φάσεις: ανατάση και ρουτίλιο. Η σύσταση των φάσεων και για τους δύο καταλύτες υπολογίστηκε από τα ολοκληρώματα των αντίστοιχων κορυφών της ανατάσης (101) και του ρουτιλίου (110) και βρέθηκε ότι ισούται περίπου με 75% και 25% αντίστοιχα. Με την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer βρέθηκε επίσης ότι και στις δύο περιπτώσεις το μέγεθος των κρυστάλλων ήταν 25±3 μm. Στο Σχήμα 8.1 φαίνεται το φάσμα XRD των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.



Σχήμα 8.1. Φάσμα XRD των υμενίων P25 (0.65 mg) και TIP (0.65 mg) ακινητοποιημένων σε υπόστρωμα τιτανίου.

8.1.2. Η επίδραση της μάζας και του τύπου του καταλύτη

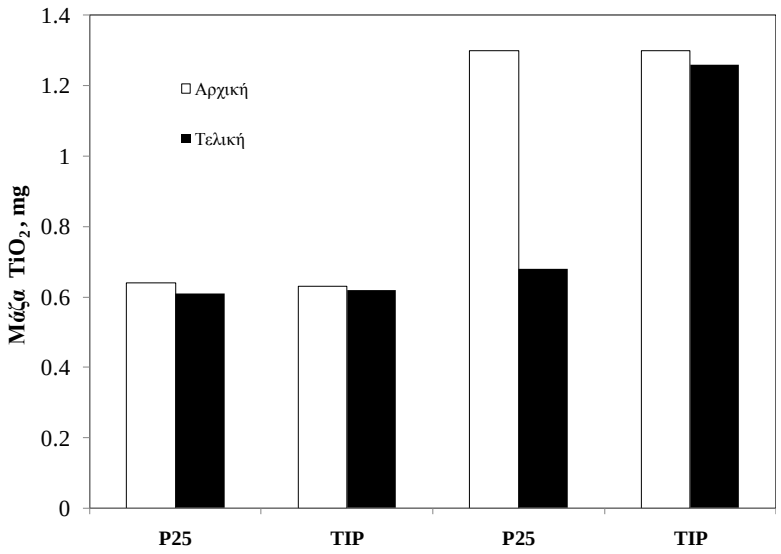
Για να μελετηθεί η επίδραση της μάζας και του τύπου του καταλύτη στην απομάκρυνση της BPA, πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα σε δύο διαφορετικές μάζες (0.65 και 1.3 mg) για τους καταλύτες P25 και TIP αντίστοιχα για αρχική τιμής συγκέντρωσης της BPA ίση με 300 μg/L σε υπερκάθαρο νερό και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.2. Αξίζει να αναφερθεί ότι απουσία καταλύτη (φωτόλυση) ή απουσία φωτός (προσρόφηση) η διάσπαση είναι αμελητέα. Από την άλλη πλευρά όταν το σύστημα ακτινοβολείται, η συγκέντρωση της BPA μειώνεται εκθετικά με τον χρόνο και με τους δύο καταλύτες. Στην περίπτωση της χαμηλής συγκέντρωσης (0.65mg) οι καταλύτες φαίνεται να έχουν την ίδια ενεργότητα, περίπου 85% απομάκρυνση της BPA έπειτα από 180 λεπτά αντίδρασης. Παρόλα αυτά όταν η μάζα διπλασιάζεται, στην περίπτωση του P25 η αποδόμηση της BPA ήταν πλήρης ύστερα από 60 λεπτά, ενώ παρόμοια απόδοση επιτεύχθηκε ύστερα από 180 λεπτά με τον καταλύτη TIP.



Σχήμα 8.2. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA υπο ηλιακή ακτινοβολία σε καταλύτη 0.65 mg P25 υμένιο, 1.3 mg P25 υμένιο, 0.65 mg TIP υμένιο και 1.3 mg TIP υμένιο. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, T=25^{o}C, pH φυσικό.

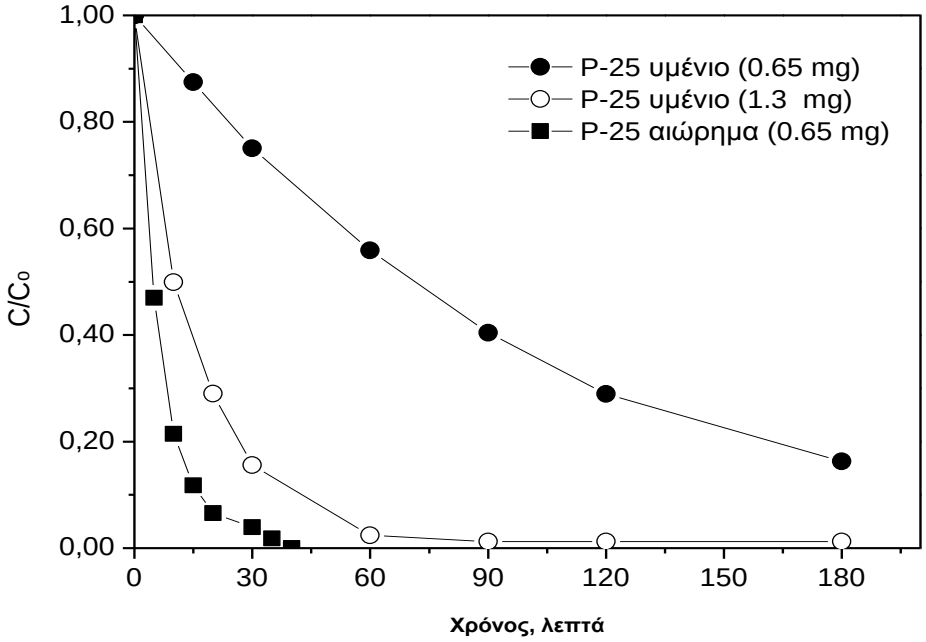
Παράλληλα για να μελετηθεί η σταθερότητα του καταλύτη στο υπόστρωμα μετρήθηκε η μάζα με ζύγιση πριν και μετά από το μεγαλύτερο σε διάρκεια πείραμα των 180 λεπτών, και τα

αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.3. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα, τα υμένια είναι αξιοσημείωτα σταθερά με την μείωση της ενεργού φάσης να μην υπερβαίνει ποτέ το 5% της αρχικής μάζας. Η εξαίρεση είναι ο καταλύτης P25 με μεγάλη μάζα, όπου σε αυτή την περίπτωση περίπου το 50% της ενεργού φάσης έχει διαλυθεί στο μίγμα μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει την αυξημένη ενεργότητα που παρατηρήθηκε στο Σχήμα 8.2, λόγω της συνεισφοράς του TiO_2 που έχει εκπλυθεί στον ρυθμό της αντίδρασης.



Σχήμα 8.3. Σύγιση των υμενίων μάζας 0.6 και 1.3 mg πριν και μετά από 180 λεπτά φωτοκατάλυτικής διάσπασης 300 μg/L BPA σε υπερκάθαρο νερό.

Για την επιβεβαίωση αυτής της υπόθεσης πραγματοποιήθηκε ένα επιπλέον πείραμα με 0.65 mg P25 υπό μορφή κόνεως, ποσότητα που ανταποκρίνεται στην μάζα διαλυμένου P25 έπειτα από 180 λεπτά. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.4 μαζί με τα αποτελέσματα του ακινητοποιημένου καταλύτη. Είναι φανερό ότι ο ακινητοποιημένος καταλύτης οδηγεί σε αρκετά μικρότερη μετατροπή από το αντίστοιχο σύστημα υπό την μορφή κόνεως (π.χ. 25% και 97%, αντίστοιχα έπειτα από 30 λεπτά αντίδρασης με 0.65 mg μάζα καταλύτη). Σύμφωνα μ' αυτή την οπτική, η συνεισφορά του διαλυμένου καταλύτη αναμένεται να είναι σημαντική στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης. Αυτή η συνεισφορά δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με ακρίβεια από τα δεδομένα που φαίνονται στο Σχήμα 8.4 επειδή η έκπλυση φαίνεται ότι συμβαίνει προοδευτικά κατά την διάρκεια της αντίδρασης, ενώ στο σύστημα της κόνεως ο καταλύτης έχει προστεθεί από την αρχή στο διάλυμα.



Σχήμα 8.4. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA υπό ηλιακή ακτινοβολία. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, T=25 ^{o}C, pH φυσικό.

Συνοψίζοντας, μια αύξηση της μάζας του TiO_2 οδηγεί σε μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα (όπως αποδεικνύεται στην περίπτωση του TIP) αλλά επίσης σε μείωση της σταθερότητας (όπως αποδεικνύεται στην περίπτωση του P25). Λόγω της μεγαλύτερης μηχανικής σταθερότητας της χαμηλότερης μάζας του καταλύτη όλα τα πειράματα που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν στην μάζα των 0.65 mg TiO_2.

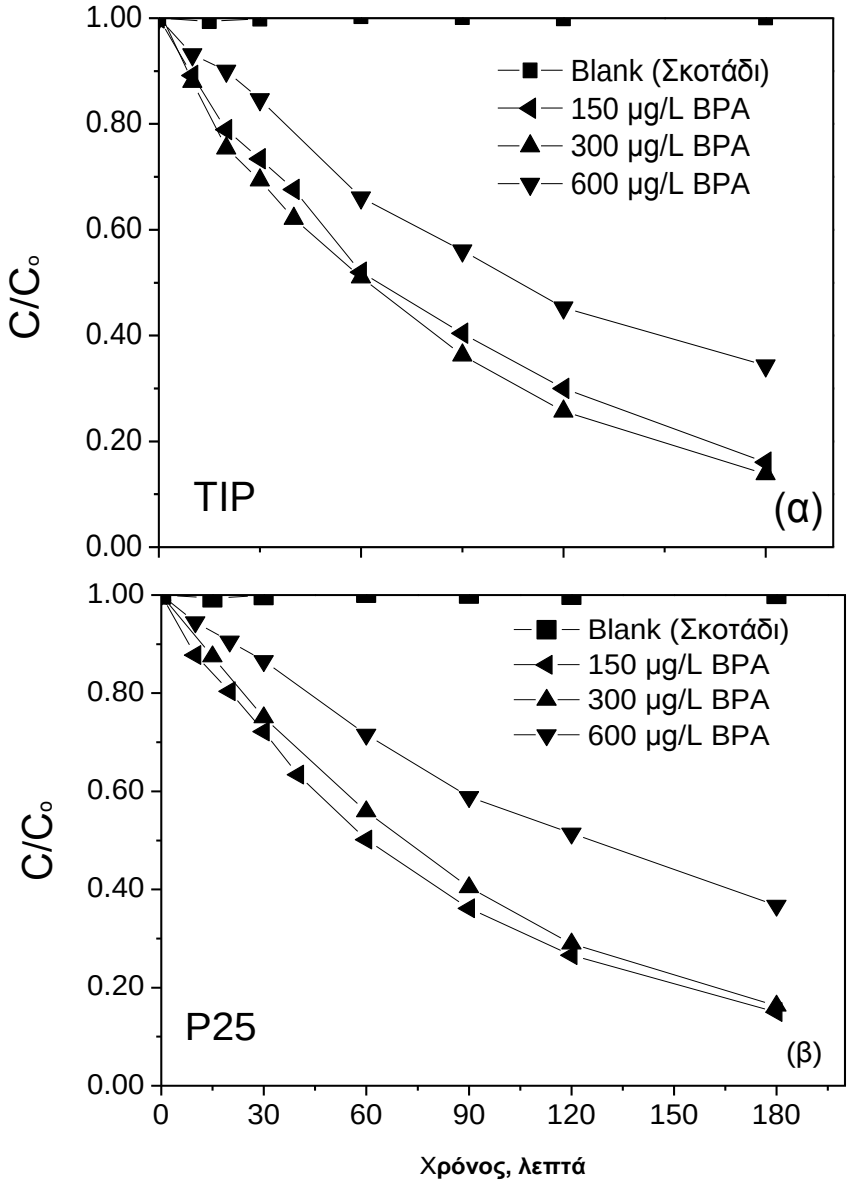
Σε ένα σύστημα ακινητοποιημένου καταλύτη, το αντιδρών διαχέεται από τον κύριο όγκο του διαλύματος μέσω ενός οριακού στρώματος ώστε να προσεγγίσει την διεπιφάνεια υγρού – καταλύτη. Στην συνέχεια τα μόρια διαχέονται μέσω των στρωμάτων του καταλύτη, ώστε να εντοπίσουν ενεργά κέντρα όπου και προσροφούνται και αντιδρούν. Για ακινητοποιημένους φωτοκαταλύτες το βέλτιστο πάχος του υμενίου εξαρτάται από τον βαθμό διείσδυσης του φωτός και το εύρος της περιοχής διαχωρισμού φορτίου. Μια αύξηση της μάζας του καταλύτη αυξάνει τον βαθμό αποδόμησης λόγω του ότι περισσότερα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα για την αντίδραση. Ταυτόχρονα υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί μείωσης μέσα στον καταλύτη, λόγω της αύξησης του πάχους του στρώματος του καταλύτη οι οποίοι θα περιορίζουν την παρουσία

οπών και των ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια. Ο ένας μηχανισμός είναι η εξασθένηση του φωτός λόγω της απορρόφησης από τον καταλύτη, ενώ ο άλλος είναι η αυξημένη πιθανότητα των οπών και των ηλεκτρονίων να επανασυνδεθούν, πιθανότατα λόγω του αυξημένου μήκους όπου πραγματοποιείται η διάχυση μεταξύ των κόκκων και τον κοιλοτήτων στο μικροπορώδες υμένιο. Μέσα στον κύριο όγκο του υμενίου του καταλύτη η μείωση του φωτός έχει εκθετική μορφή (Cullity, 1978; Mehrotra et al., 2005).

Όσο το πάχος του υμενίου αυξάνει σε κάποιο σημείο ο βαθμός διείσδυσης του φωτός είναι τέτοιος ώστε τα περισσότερα από τα ηλεκτρόνια και οι οπές παράγονται σχετικά κοντά στην διεπιφάνεια υγρού – στερεού. Σε αυτό το σημείο είναι μέγιστος ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Με περαιτέρω αύξηση του πάχους του υμενίου, οι οπές και τα ηλεκτρόνια παράγονται σχετικά μακριά από την διεπιφάνεια υγρού – καταλύτη και επομένως είναι πιο ευπαθή σε απώλειες λόγω επανασύνδεσης. Κατά συνέπεια μια περαιτέρω αύξηση του πάχους του υμενίου θα μειώσει τον βαθμό απόδοσης της φωτοκατάλυσης.

8.1.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA στην χαμηλότερη μάζα καταλύτη και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.5. Αυξάνοντας την συγκέντρωση της BPA από τα 150 στα 300 μg/L δεν υπάρχει πρακτικά καμία επίδραση στην μετατροπή της BPA σε κανέναν από τους δύο καταλύτες, ενώ μια περαιτέρω αύξηση από τα 300 μg/L στα 600 μg/L έχει ως αποτέλεσμα μείωση της μετατροπής. Για παράδειγμα στα 180 λεπτά η μετατροπή στα 300 μg/L είναι περίπου 85% και για τους δύο καταλύτες ενώ πέφτει στο 60-65% στα 600 μg/L. Για μια σταθερή μάζα καταλύτη, η απόδοση θα καθορίζεται από τον λόγο των κέντρων του καταλύτη ως προς τα μόρια της ουσίας. Σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. στην κλίμακα 150 – 300 μg/L στις πειραματικές συνθήκες αυτής της μελέτης), τα σωματίδια του καταλύτη είναι σε περίσσεια επομένως μπορούν να προσροφηθούν εκεί όλα τα μόρια της BPA.



Σχήμα 8.5. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA στο σκοτάδι και υπό ηλιακή ακτινοβολία με 0.65 mg καταλύτη (α) TIP και (β) P25 σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις BPA, T=25^{o}C, pH φυσικό.

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

(α) μια αύξηση των συντελεστών μοριακής απόσβεσης λόγω του σχηματισμού πολλών παραπροϊόντων της αντίδρασης σε σημαντικές συγκεντρώσεις, που απορροφούν ένα σημαντικό μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και

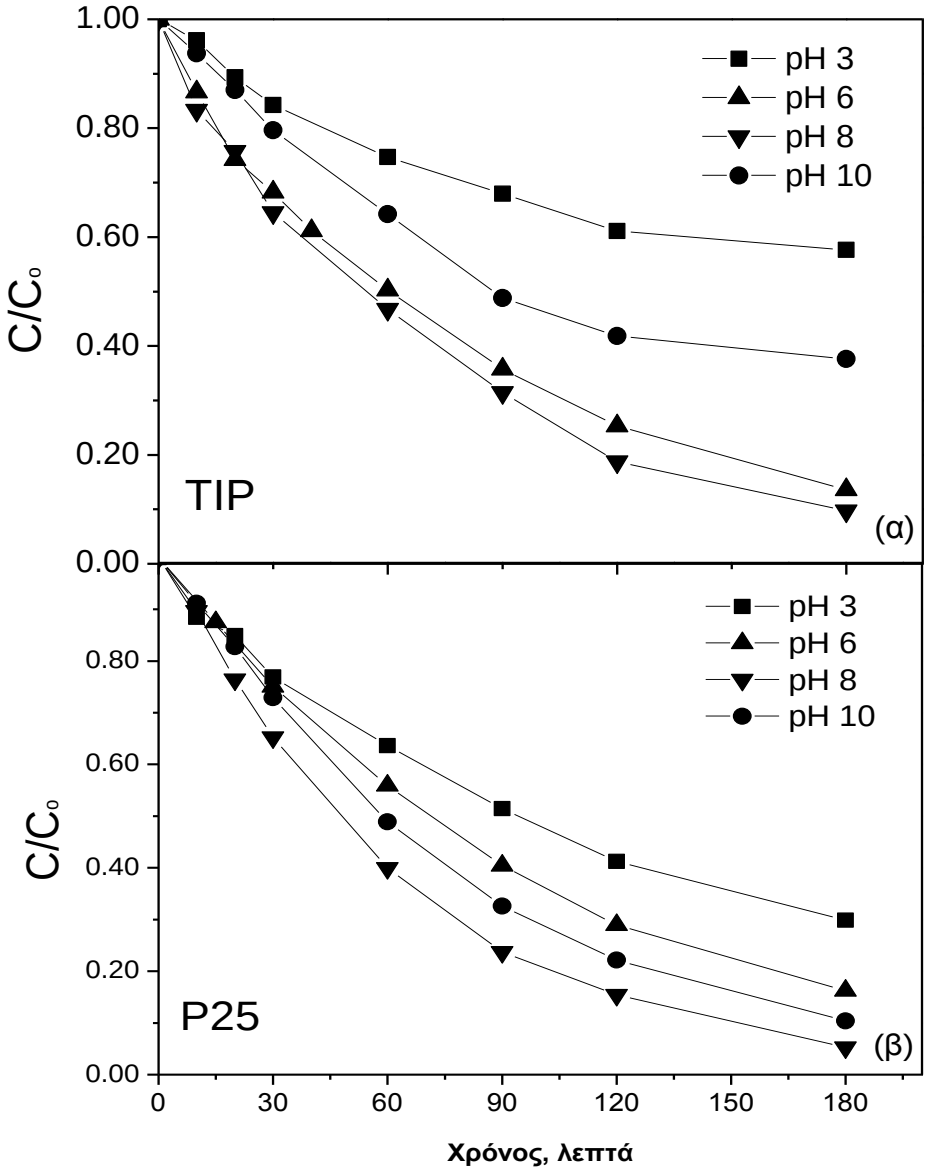
(β) λιγότερα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της BPA, επομένως υπάρχει ένας ανταγωνισμός ως προς την προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου και άλλων ενεργών ειδών που επιτίθενται στην BPA (Chen et al., 2000).

8.1.4. Η επίδραση του pH

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να διερευνηθεί η επίδραση του pH του διαλύματος στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση της BPA και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 8.6. Και για τους δύο καταλύτες μια αύξηση του pH από το 3 στο 8 οδηγεί σε μια σημαντική αύξηση της αποδόμησης της BPA. Αντίθετα μια περαιτέρω αύξηση του pH από το 8 στο 10 προκαλεί μια μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας. Πιο συγκεκριμένα στα 180 λεπτά η μετατροπή είναι 42%, 86%, 90% και 62% για αρχικές τιμές pH 3, 6, 8 και 10, αντίστοιχα για τον καταλύτη TIP, ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τον καταλύτη P25 είναι 70%, 84%, 95% και 90%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδεικτικά του σημαντικού ρόλου των ιδιοτήτων της επιφάνειας του οξειδίου του μετάλλου όταν μεταβάλλεται το pH. Η επίδραση του pH μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με την θεωρία του σημείου μηδενικής φόρτισης (zpc) του TiO_2, οπού συνήθως μεταβάλλεται μεταξύ 3.5 και 6.7 (Jain et al., 2008). Ως αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς η επιφάνεια του TiO_2 είναι κυρίως θετικά φορτισμένη κάτω από το σημείο μηδενικής φόρτισης και αρνητικά φορτισμένη πάνω από αυτό.

Επιπλέον η τιμή pKa της BPA είναι μεταξύ 9.6 – 10.2 (Bautista – Toledo et al., 2005) γεγονός που σημαίνει ότι η BPA είναι σε μοριακή μορφή κάτω από το pH 9.6, ενώ ο ιονισμός της προς σχηματισμό ανιόντων BPA^- και BPA^{2-} συμβαίνει σε τιμές pH κοντά στο 10. Στο pH 10, τόσο ο καταλύτης όσο και η BPA είναι αρνητικά φορτισμένοι και επομένως θα υπάρχει άπωση. Στο pH 3 η BPA δεν είναι φορτισμένη, επομένως δεν διευκολύνεται η έλξη στην επιφάνεια του καταλύτη. Επιπρόσθετα η αυξημένη απόδοση που παρατηρήθηκε στο pH 8 μπορεί μερικώς να οφείλεται στο ότι η παραγωγή ριζών υδροξυλίου ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες (Kaneco et al., 2004).

.



Σχήμα 8.6. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA υπό ηλιακή ακτινοβολία με 0.65 mg καταλύτη (α) TIP και (β) P25, σε διαφορετικές τιμές pH, T=25 ^{o}C και [BPA]=300 μg/L.

8.1.5. Κινητική της αποδόμησης

Το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για να περιγράψει την κινητική της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην υδατική φάση (Bautista-Toledo et al., 2005) :

$$r=-\frac{dC}{dt}=k\frac{KC}{1+KC} \qquad (2.10)$$

Όπου r είναι ο ρυθμός της αποδόμησης της ουσίας, k είναι η εγγενής σταθερά της αντίδρασης και K είναι η σταθερά της ισορροπίας προσρόφησης. Για την περίπτωση των συστημάτων όπου η συγκέντρωση της ουσίας, όπως και η προσρόφηση της στον καταλύτη είναι σχετικά χαμηλή (όπως στην περίπτωση της BPA) η εξίσωση 2.10 απλοποιείται στην :

$$-\frac{dC}{dt}=kKC=k_{app}C \Leftrightarrow \ln\frac{C_o}{C}=k_{app}t \qquad (8.1)$$

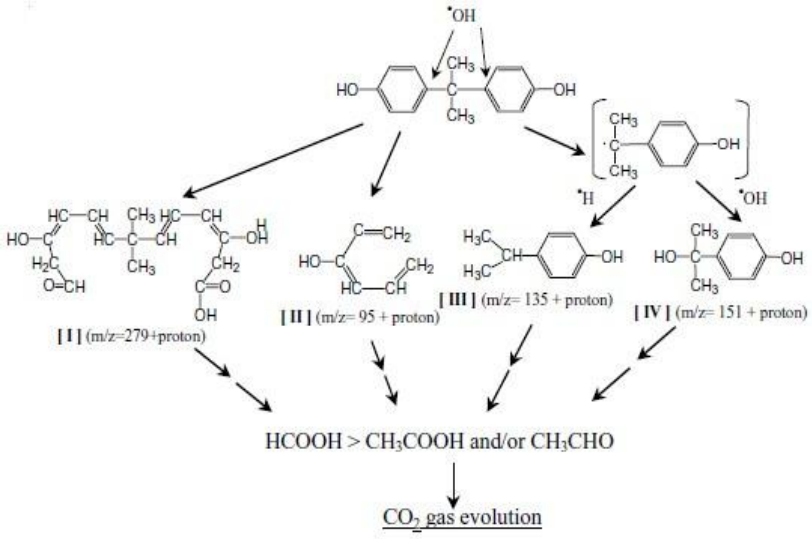
Όπου k_{app} είναι μια φαινόμενη κινητική σταθερά ψευδο – πρώτης τάξης.

Αν τα αποτελέσματα των Σχημάτων 8.2, 8.4 και 8.5 σχεδιασθούν στην μορφή της εξίσωσης (8.1), ευθείες γραμμές που περνούν από την αρχή των αξόνων προσαρμόζονται πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα (ο συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης R^2 είναι πάντα μεγαλύτερος από 0.99). Από τις κλίσεις των ευθειών που προκύπτουν μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές της σταθεράς k_{app}, οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 8.1. Ανάλογα δε με τις πειραματικές συνθήκες, η κινητική σταθερά παίρνει τιμές μεταξύ 0.24 και 1.2 min^{-1}.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της BPA πιθανότατα συμβαίνει μέσω της δημιουργίας ενδιάμεσων ενώσεων που τελικά θα ανοργανοποιηθούν σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Με τα αναλυτικά πρωτόκολλα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη (ανιχνευτές UV και φθορισμού) ο προσδιορισμός των παραπροϊόντων δεν κατέστη δυνατός. Στο Σχήμα 8.7 φαίνεται ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης που προτάθηκε από τους Watanabe et al. (2003). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η αποδόμηση των ενδιαμέσων με μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες είναι πιο δύσκολος από την θραύση του αρωματικού δακτυλίου και εκεί οφείλεται η δυσκολία στην ανοργανοποίηση της BPA.

Πίνακας 8.1 Κινητική σταθερά ψευδο – πρώτης τάξης k_{app} (min^{-1}), Δ.Κ.: δεν καθορίστηκε.

Μάζα καταλύτη	**pH=6**	**[BPA]=300 μg/L**
mg	**TIP**	**P25**
0.65	0.66	0.6
1.3	1.2	Δ.Κ.
[BPA]	**pH=6**	**Μάζα κατ. 0.65 mg**
	TIP	**P25**
150	0.6	0.66
300	0.66	0.6
600	0.36	0.36
pH	**Μάζα κατ. 0.65 mg**	**[BPA]=300 μg/L**
	TIP	**P25**
3	0.24	0.42
6	0.66	0.6
8	0.78	0.96
10	0.48	0.78



Σχήμα 8.7. Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτκής οξείδωσης της BPA (Watanabe et al., 2003).

8.2. Σύνοψη αποτελέσμάτων

Μελετήθηκε η αποδόμηση της BPA στην υδατική φάση μέσω ηλιακής φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με καταλύτες TiO_2 ακινητοποιημένους σε Ti. Η διεργασία που προτείνεται έχει συγκριτικά πλεονεκτήματα καθώς :

(α) χρησιμοποιεί ανανεώσιμη ενέργεια και προάγει την αειφορία και

(β) η ακινητοποίηση του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα επιτρέπει την εύκολη ανάκτηση του στο τέλος της διεργασίας επομένως και την επαναχρησιμοποίηση του.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτήν την μελέτη μπορεί να συνοψιστούν ως εξής :

Η ετερογενής ηλιακή φωτοκατάλυση είναι μια αποδοτική μέθοδος για την αποδόμηση της BPA στην υδατική φάση. Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως ο χρόνος ακτινοβόλησης, ο τύπος και η μάζα του φωτοκαταλύτη, η αρχική συγκέντρωση της BPA και το pH του διαλύματος. Η σταθερότητα του καταλύτη είναι μια παράμετρος κλειδί και εξαρτάται από την μέθοδο παρασκευής όπως επίσης και από την μάζα της ενεργού φάσης.

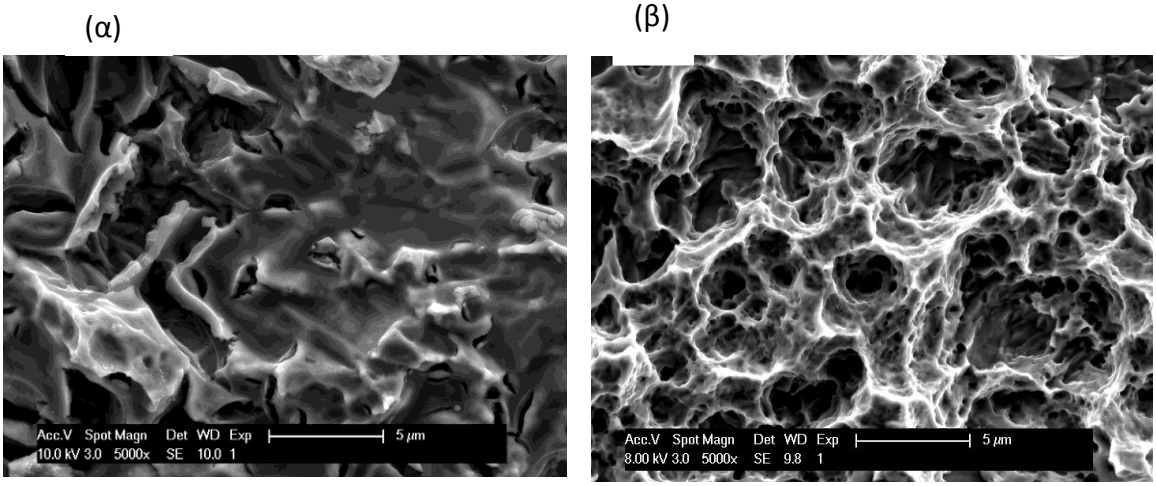
Ένας καταλύτης παρασκευασμένος με την μέθοδο sol – gel ήταν ιδιαίτερα σταθερός ανεξαρτήτως της μάζας της ενεργού φάσης, ενώ ο καταλύτης που παρασκευάστηκε από την επικάθιση πρόδρομης ένωσης και του εμπορικά διαθέσιμου P25 υπέφερε από σημαντική έκπλυση στην περίπτωση της αυξημένης μάζας. Η έκπλυση αυτή δεν επηρεάζει μόνο την ακεραιότητα του καταλύτη πάνω στο υπόστρωμα αλλά αλλάζει και την κινητική της διεργασίας λόγω της συνεισφοράς του διαλυματοποιημένου καταλύτη. Η αποδόμηση της BPA ακολουθεί κινητική ψευδο – πρώτης τάξης όπου υψηλότερες μετατροπές επιτυγχάνονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι τα επίπεδα της BPA σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι σχετικά χαμηλά (ακόμα χαμηλότερα από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη), η αποδόμηση φαίνεται αν πραγματοποιείται σχετικά εύκολα και σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας. Παράλληλα η απομάκρυνση της BPA ευνοείται σε pH 6 – 8 τιμές που είναι τυπικές των πραγματικών μητρών νερού και υγρών αποβλήτων.

9. Εφαρμογή της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

9.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

9.1.1. Χαρακτηρισμός του καταλύτη

Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης TIP που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο όπως και στο κεφάλαιο 8. Όπως φαίνεται από το φάσμα XRD στο Σχήμα 8.1 τα υμένια TiO_2 αναπτύχθηκαν επιτυχώς πάνω στο υπόστρωμα τιτανίου όπου και υπάρχουν κορυφές που αποδίδονται τόσο στην ανατάση (75%) όσο και στο ρουτίλιο (25%). Από την άλλη πλευρά οι εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου αποκαλύπτουν ότι η επιφάνεια του τιτανίου είναι υψηλά πορώδης λόγω της αμμοβολής και της χημικής επεξεργασίας που ακολούθησε. Αυτό επέτρεψε την δημιουργία ενός συνεχούς δικτύου επιπέδων διοξειδίου του τιτανίου με μεγάλη επιφάνεια, όπου υπάρχουν περισσότερα ενεργά κέντρα καταλύτη διαθέσιμα για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στο Σχήμα 9.1 φαίνεται η απεικόνιση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) του υμενίου TiO_2/Ti και του υποστρώματος Ti.

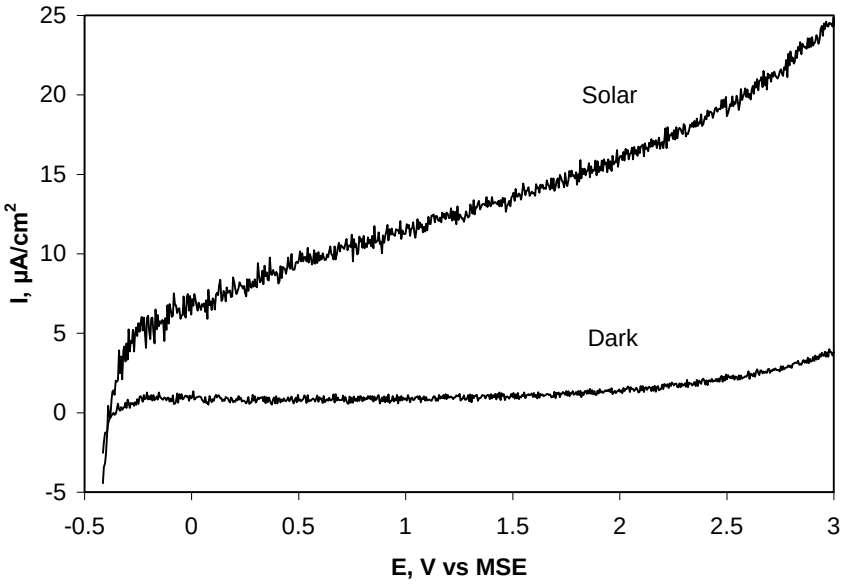


Σχήμα 9.1. Απεικόνιση SEM (α) των υμενίων TiO_2/Ti και (β) του υποστρώματος Ti.

9.1.2. Φωτοηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός

Επειδή οι περισσότερες εφαρμογές φωτοηλεκτροχημικών συστημάτων εμπλέκουν την μεταφορά ηλεκτρονίων στην διεπιφάνεια στερεού – ηλεκτρολύτη, συνήθως χρησιμοποιούνται τεχνικές που καταγράφουν την τάση που εφαρμόζεται με το αντίστοιχο ρεύμα. Πραγματοποιήθηκε γραμμική βολταμμετρία του ηλεκτροδίου Ti/TiO_2 σε 0.1 M $HClO_4$ στο σκοτάδι και παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας μεταξύ των -0.4 και 3 V (MSE) με ρυθμό σάρωσης τα 50 mV/s και τα

αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.2. Τα χαμηλά ρεύματα μεταξύ -0.4 και 1.8 V είναι μια τυπική συμπεριφορά ενός ημιαγωγού ν τύπου του TiO_2 που παρασκευάστηκε, ενώ η παρατηρούμενη αύξηση στο δυναμικό πέρα από τα +1.8 V (MSE) μπορεί να αποδοθεί στην αποδόμηση του νερού και στην οξυγόνου. Σε δυναμικά πιο αρνητικά από -0.4 εμφανίστηκε μια καθοδική κορυφή και μια ασαφής ανοδική κορυφή (δεν φαίνεται στο Σχήμα 9.2), με την πρώτη να αντιστοιχεί στην μείωση των επιφανειακών ειδών Ti(IV) και την δεύτερη στην επαναοξείδωση των ειδών Ti(III).



Σχήμα 9.2. Γραμμικό βολταμμογράφημα του υμενίου Ti/TiO_2 απουσία / παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, ρυθμός σάρωσης 50 mV/s, pH=1.

Αντίθετα, στην περίπτωση της ακτινοβόλησης πραγματοποιήθηκε μια σημαντική αύξηση του ανοδικού ρεύματος πάνω από τα -0.4V vs. MSE ως αποτέλεσμα των φωτοπαραγόμενων οπών. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Morisson, 1980; Finlkea, 1988; Memming 2001), η ακτινοβόληση μιας διεπιφάνειας ημιαγωγού – ηλεκτρολύτη με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος παράγει ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η ταυτόχρονη εφαρμογή θετικού ρεύματος στο δυναμικό ζώνης του ημιαγωγού παράγει μια κάμψη της αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους, η οποία στην συνέχεια προκαλεί έναν πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ειδών μέσα στα στρώματα. Με αυτό τον τρόπο έχουμε αύξηση του φωτορεύματος που αρχίζει να ρέει γεγονός που προάγει την

οξειδωτική αποδόμηση. Η διαφορά δυναμικού σπρώχνει τα ηλεκτρόνια προς το ηλεκτρόδιο καθόδου και αφήνει τις φωτοπαραγόμενες οπές να αντιδράσουν με το H_2O ή και το OH^- ώστε να σχηματίσουν ρίζες υδροξυλίου ή να επιτεθούν απευθείας στους οργανικούς ρύπους σύμφωνα με τις αντιδράσεις :

Άνοδος :

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 - e^-_{cb} + TiO_2 - h^+_{vb} \quad (9.1)$$

$$TiO_2 - h^+_{vb} + H_2O_g \rightarrow TiO_2 - OH^{\bullet}_S + H^+ \quad (9.2)$$

$$TiO_2 - h^+_{vb} + OH^-_S \rightarrow TiO - OH^{\bullet}_S \quad (9.3)$$

$$TiO_2 - e^-_{cb} + TiO_2 - h^+_{vb} \rightarrow \text{Επανασύνδεση} \quad (9.4)$$

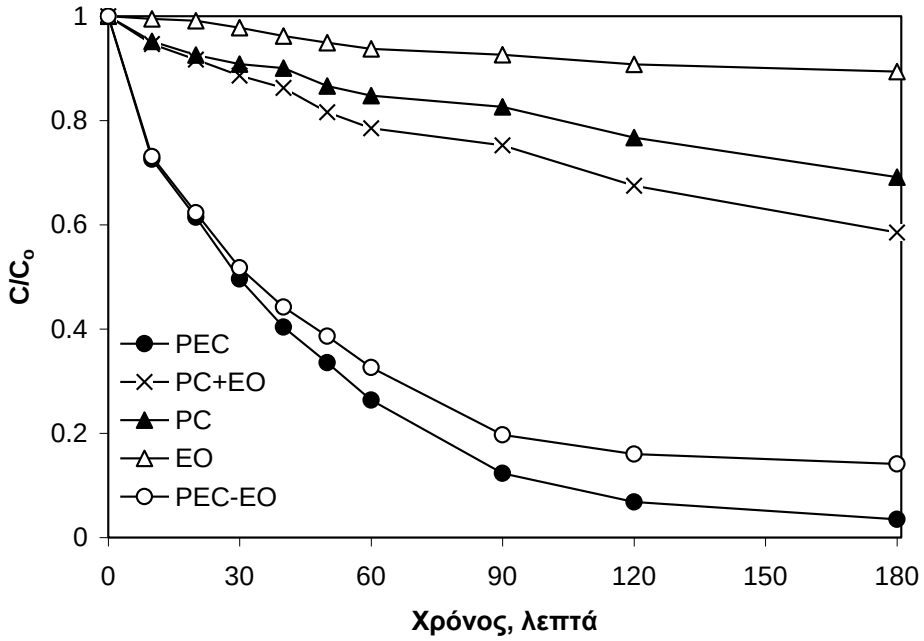
Κάθοδος :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (9.5)$$

όπου οι δείκτες c_b και v_b αντιπροσωπεύουν τη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα και h^+ και e^- τις φωτοπαραγόμενες οπές και ηλεκτρόνια, αντίστοιχα.

9.1.3. Απόδοση της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης συγκριτικά με την φωτοκατάλυση και την ηλεκτρόλυση

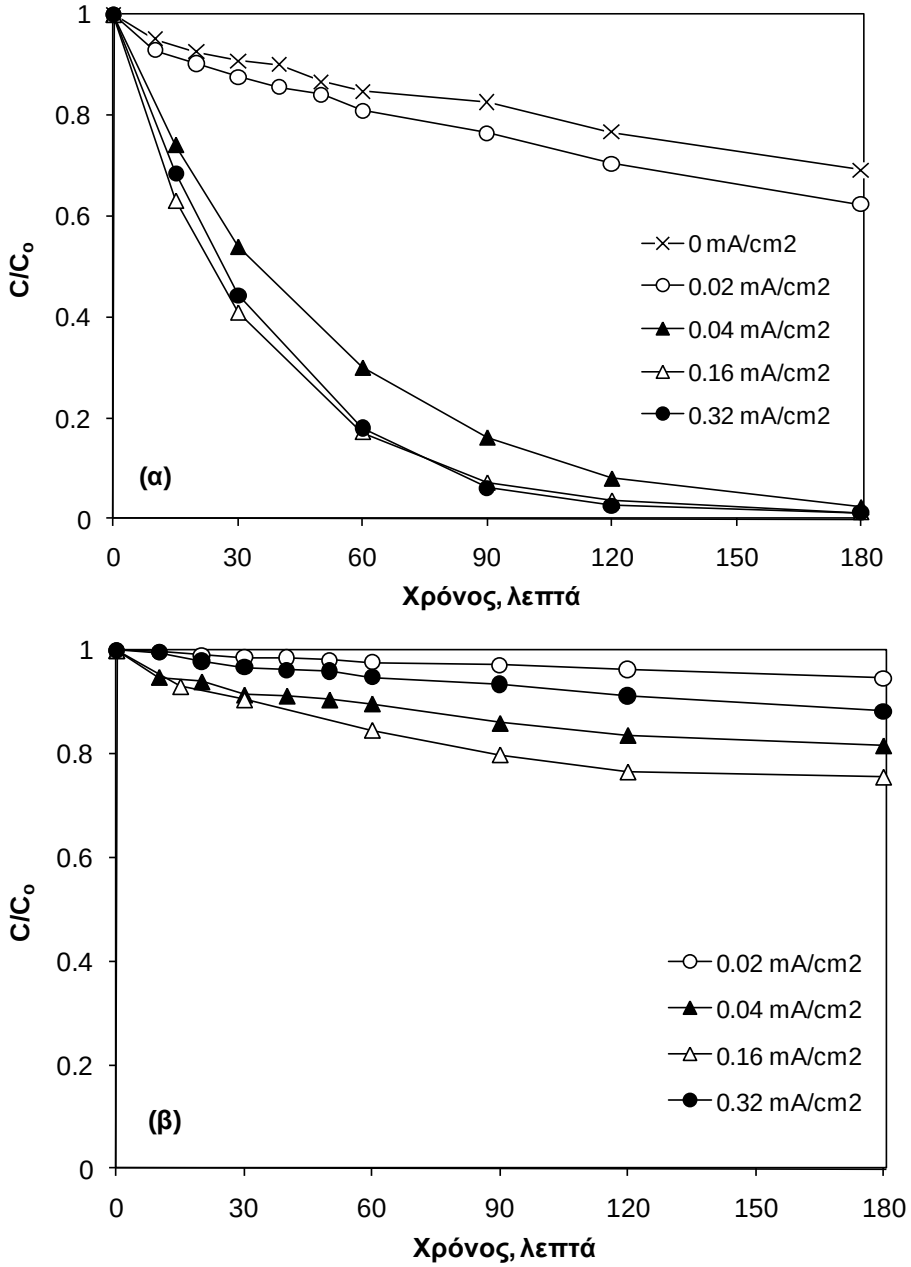
Στο Σχήμα 9.3 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA κατά την διάρκεια φωτοηλεκτροχημικής (PEC), φωτοκαταλυτικής (PC) και ηλεκτροχημικής (EO) επεξεργασίας στα 300 μg/L αρχικής συγκέντρωσης και σε pH ίσο με 1. Η φωτοκατάλυση πραγματοποιείται σχετικά αργά και οδηγεί σε μόλις 30% αποδόμηση έπειτα από 180 λεπτά αντίδρασης. Παρόλα αυτά η αποδόμηση αυξάνεται σημαντικά όταν εφαρμοστεί ρεύμα 0.08 mA/cm^2. Η ενισχυμένη απόδοση της φωτοηλεκτροχημικής διεργασίας μπορεί μόνο μερικώς να αποδοθεί στις αντιδράσεις ηλεκτροχημικής οξείδωσης και αυτό γιατί η ηλεκτροχημική οξείδωση μόνη της είχε ως αποτέλεσμα μόνο 10% μετατροπή στον ίδιο χρόνο. Η εφαρμογή ενός θετικού ρεύματος παράγει ένα πεδίο μεγαλύτερο από το δυναμικό κατωφλίου (flat band) του ηλεκτροδίου Ti/TiO_2, μειώνοντας έτσι την διαδικασία επανασύνδεσης που είναι ζωτική για την ενίσχυση της αποδόμησης των ουσιών.



Σχήμα 9.3. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA κατά την διάρκεια PEC, PC και EO. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L σε υπερκάθαρο νερό, I=0.08 mA/cm^2, pH=1, TiO_2 =2.6 mg.

9.1.4. Επίδραση του ρεύματος

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για να μελετηθεί η επίδραση της μεταβολής του ρεύματος στην κλίμακα 0.02 – 0.32 mA/cm^2 στην ηλεκτροχημική και φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση της BPA σε 300 μg/L αρχική συγκέντρωση και pH ίσο με 1 και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.4. Φαίνεται να υπάρχει ένα κατώφλι ρεύματος περίπου στα 0.02 mA/cm^2 κάτω από το οποίο δεν είναι προφανής η ενίσχυση της φωτοκατάλυσης. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μετατροπή της BPA 37% και 31% έπειτα από 180 λεπτά στα 0.02 και 0 mA/cm^2 αντίστοιχα. Αυξάνοντας το ρεύμα από τα 0.02 στα 0.04 mA/cm^2 παρατηρήθηκε μια έντονη επίδραση στην φωτοκατάλυση με αποτέλεσμα την πλήρη απομάκρυνση της BPA έπειτα από 120 – 180 λεπτά, ενώ όταν εφαρμόστηκαν μεγαλύτερες τιμές ρευμάτων δεν υπήρξε πρακτικά κάποια βελτίωση της απομάκρυνσης (ως προς την τελική μετατροπή της BPA).



Σχήμα 9.4. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA κατά την διάρκεια (α) φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης (PEC) και (β) ηλεκτροχημικής οξείδωσης (EO) συναρτήσει του ρεύματος. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, υπερκάθαρο νερό, pH=1, TiO_2=2.6 mg.

Αντίθετα με την φωτοηλεκτροχημική οξείδωση, μια αύξηση της έντασης του ρεύματος από 0.02 σε 0.16 mA/cm^2 βελτιώνει την απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Αναλυτικότερα η τελική μετατροπή της BPA ήταν 5%, 18% και 24% σε εντάσεις ρεύματος 0.02, 0.04 και 0.16 mA/cm^2, αντίστοιχα (Σχήμα 9.4β). Αξίζει να σημειωθεί ότι η λειτουργία στα 0.32 mA/cm^2 οδήγησε σε μειωμένη απόδοση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο

αποδομείται μερικώς σε αυτή την ένταση, χάνοντας περίπου το 25% της μάζας του έπειτα από 180 λεπτά αντίδρασης. Αυτό το φαινόμενο δεν συμβαίνει σε χαμηλότερα ρεύματα, όπως αποδείχθηκε ζυγίζοντας τα ηλεκτρόδια πριν και μετά την αντίδραση. Αντίθετα η φωτοηλεκτροχημική οξείδωση στα 0.32 mA/cm^2 δεν επηρεάστηκε από την μερική καταστροφή του ηλεκτροδίου και αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι :

(α) το εναπομείναν ηλεκτρόδιο είναι ακόμη αρκετά ενεργό για να επιτύχει γρήγορη αποδόμηση της BPA (3.5) ή/και

(β) το TiO_2 από την έκπλυση συνεισφέρει σημαντικά στην ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης, υπερνικώντας έτσι την μείωση της ενεργότητας λόγω της διαλυτοποίησης του καταλύτη.

Αυτό επιβεβαιώθηκε σε προκαταρκτικά πειράματα φωτοκατάλυσης με 0.65 mg P25 ακινητοποιημένου σε Ti ή ως αιώρημα στο διάλυμα, όπου ο ακινητοποιημένος καταλύτης έδωσε μακράν χαμηλότερες μετατροπές από το αντίστοιχο σύστημα σε αιώρηση.

Παλαιότερες μελέτες (Li et al., 2005; Brugnera et al., 2010) έχουν δείξει ότι η φωτοηλεκτροχημική διάσπαση της BPA μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική ψευδο – πρώτης τάξης (εξίσωση 8.1), όπου k_{PEC} είναι μια φαινόμενη κινητική σταθερά. Αν τα δεδομένα του Σχήματος 9.4α σχεδιασθούν με την μορφή της εξίσωσης 8.1 ευθείες γραμμές που περνούν από την αρχή των αξόνων ταιριάζουν πολύ καλά στα πειραματικά δεδομένα. Από τις κλίσεις των ευθειών που προκύπτουν μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές της σταθεράς k_{PEC} οι οποίες συνοψίζονται στον Πίνακα 9.1 μαζί με τις τιμές του συντελεστή γραμμικής παλινδρόμησης. Όπως φαίνεται η σταθερά k_{PEC} στα 0.02 mA/cm^2 είναι μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη από ότι στα 0.04 – 0.16 mA/cm^2. Ομοίως έγινε προσαρμογή των αντίστοιχων δεδομένων από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα σε κινητική ψευδο – πρώτης τάξης απ' όπου και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες σταθερές k_{PC}. Οι σταθερές αυτές μαζί με τις τιμές k_{PEC} χρησιμοποιήθηκαν για να ποσοτικοποιηθεί η φωτοηλεκτροχημική ενίσχυση (E) σύμφωνα με την σχέση :

$$E=\frac{k_{PEC}-k_{PC}}{k_{PEC}} \qquad (9.6)$$

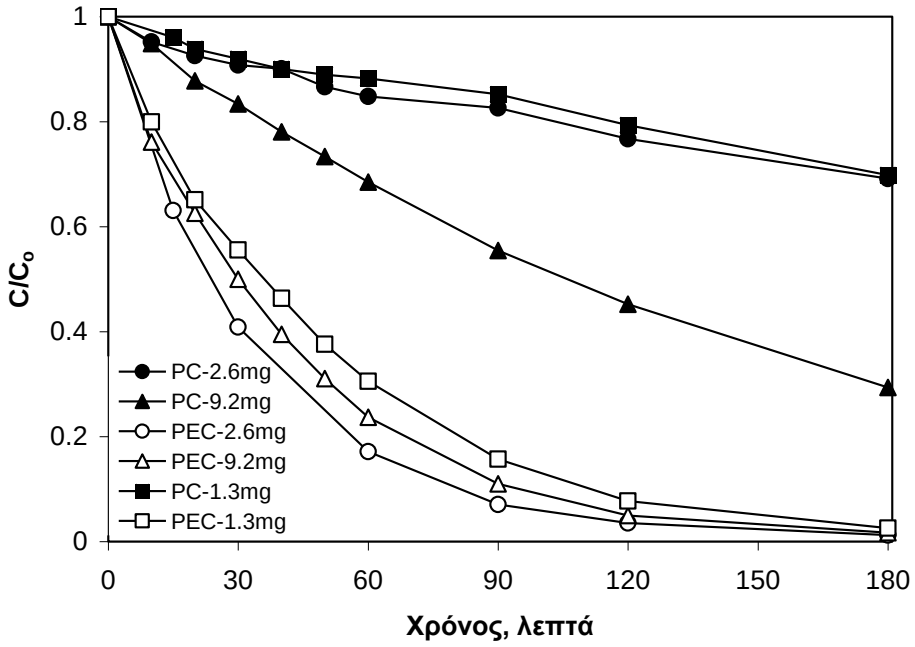
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.1, ο βαθμός της ενίσχυσης είναι μόλις 24% στα 0.02 mA/cm^2 αλλά αυξάνει στα 90.5±1.2 % για εντάσεις ρεύματος μεταξύ 0.04 και 0.16 mA/cm^2.

Πίνακας 9.1. Φαινομένη κινητική σταθερά και βαθμός ενίσχυσης (εξ. 9.6) της φωτοηλεκτροχημικής αποδόμησης της BPA σε διάφορες συνθήκες. Στην παρένθεση φαίνεται ο συντελεστής (R^2) της γραμμικής προσαρμογής (εξίσωση 8.1). Δ.Κ.: Δεν καθορίστηκε επειδή δεν πραγματοποιήθηκε το φωτοκαταλυτικό πείραμα.

C_o	I	pH	Υδατική	Μάζα	k_{PEC}	E
μg/L	mA/cm^2		μήτρα	καταλύτη, mg	10^{-3}/min	%
300	0.02	1	Υπ.νερό	2.6	2.9 (0.930)	24.1
300	0.04	1	Υπ.νερό	2.6	20.8 (0.999)	89.4
300	0.08	1	Υπ.νερό	2.6	20.6 (0.974)	89.3
300	0.16	1	Υπ.νερό	2.6	26.4 (0.983)	91.7
300	0.16	1	Υπ.νερό	9.2	23.6 (0.996)	72
300	0.16	1	Υπ.νερό	1.3	20.5 (0.998)	90.2
120	0.16	1	Υπ.νερό	2.6	32.4 (0.987)	97.2
500	0.16	1	Υπ.νερό	2.6	19.5 (0.988)	89.2
820	0.16	1	Υπ.νερό	2.6	11.2 (0.999)	Δ.Κ.
300	0.16	7.5	Υπ.νερό	2.6	22.8 (0.998)	53.1
300	0.16	8	Δευτ.εκροή	2.6	10.1 (0.977)	85.1

9.1.5. Επίδραση της μάζας του καταλύτη

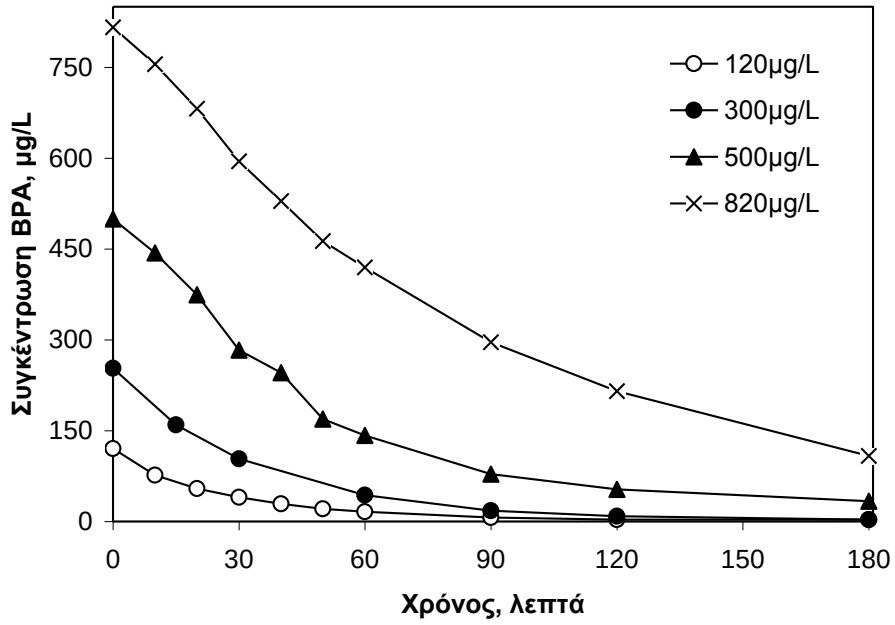
Στο Σχήμα 9.5 φαίνεται η επίδραση στην φωτοηλεκτροχημική και φωτοκαταλυτική αποδόμηση της BPA για αύξηση της μάζας του καταλύτη από τα 1.3 στα 9.2 mg, η αρχική συγκέντρωση της BPA είναι 300 μg/L και το pH ίσο με 1. Μία αύξηση στην μάζα του καταλύτη έχει πρακτικά μικρή επίδραση στην φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση με την σταθερά k_{PEC} να ισούται με 23.5±3 10^{-3} min^{-1} σε οποιαδήποτε μάζα. Παρόλα αυτά ο βαθμός της επίδρασης μειώνεται από 91±0.8% στα 1.3 – 2.6 mg σε 72% στα 9.2 mg. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίστοιχη τιμή της σταθεράς της φωτοκατάλυσης k_{PC} η οποία μένει σταθερή μεταξύ των 1.3 και 2.6 mg αυξάνει σχεδόν τρεις φορές στην περίπτωση που η μάζα του καταλύτη αυξάνει από τα 2.6 στα 9.2 mg. Σε ένα σύστημα ακινητοποιημένου φωτοκαταλύτη, το αντιδρών διαχέεται από τον κύριο όγκο του διαλύματος μέσω ενός οριακού στρώματος ώστε να φθάσει το διπλό στρώμα του ηλεκτροδίου όπου και προσροφείται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη όπου και αντιδρά. Το βέλτιστο πάχος του στρώματος εξαρτάται από τον βαθμό διείσδυσης του φωτός και το πλάτος του στρώματος που διανύουν τα φορτισμένα σωματίδια. Σε χαμηλές μάζες καταλύτη λιγότερες θέσεις στην επιφάνεια είναι διαθέσιμα για αντιδράσεις, περιλαμβάνοντας την δημιουργία λιγότερων οπών και ηλεκτρονίων, καθώς επίσης και δευτερευόντων οξειδωτικών ειδών. Στην περίπτωση της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης ο αποτελεσματικός διαχωρισμός των ηλεκτρονίων και τον οπών και συνεπακολούθως, η διαθεσιμότητα τους να αντιδράσουν για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, φαίνεται να είναι κρίσιμος αντισταθμίζοντας έτσι την μειωμένη παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε χαμηλότερες μάζες καταλύτη.



Σχήμα 9.5. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA κατά την διάρκεια PEC και PC συναρτήσει της μάζας του καταλύτη. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, υπερκάθαρο νερό, pH=1, I=0.16 mA/cm^2.

9.1.6. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA

Σε μια άλλη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA στην φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν 0.16 mA/cm^2, η μάζα καταλύτη ήταν 2.6 mg και το pH είχε την τιμή 1. Όπως φαίνεται τόσο στο Σχήμα 9.6 όσο και στον Πίνακα 9.1, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της BPA είχε ως αποτέλεσμα μείωση της κινητικής σταθεράς. Για παράδειγμα η k_{PEC} ήταν 32.4, 26.4, 19.5 και 11.1 10^{-3} min^{-1} στα 120, 300, 500 και 820 μg/L αντίστοιχα. Σε σταθερή μάζα καταλύτη, η αποδόμηση θα εξαρτάται κυρίως από τον λόγο των κέντρων του καταλύτη προς τα μόρια της ουσίας. Το γεγονός ότι η απομάκρυνση μειώνεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις BPA μπορεί να σχετίζεται με την διαθεσιμότητα λιγότερων ενεργών κέντρων, γεγονός που οδηγεί σε έναν ανταγωνισμό για την προσρόφηση μεταξύ της BPA και των παραπροϊόντων της αντίδρασης (των οποίων ο προσδιορισμός δεν κατέστη δυνατός με τα αναλυτικά πρωτόκολλα αυτής της μελέτης), στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό έχει ως επακόλουθο την μείωση της συγκέντρωσης των οξειδωτικών ειδών που επιτίθενται στην BPA (Jain et al., 2008).

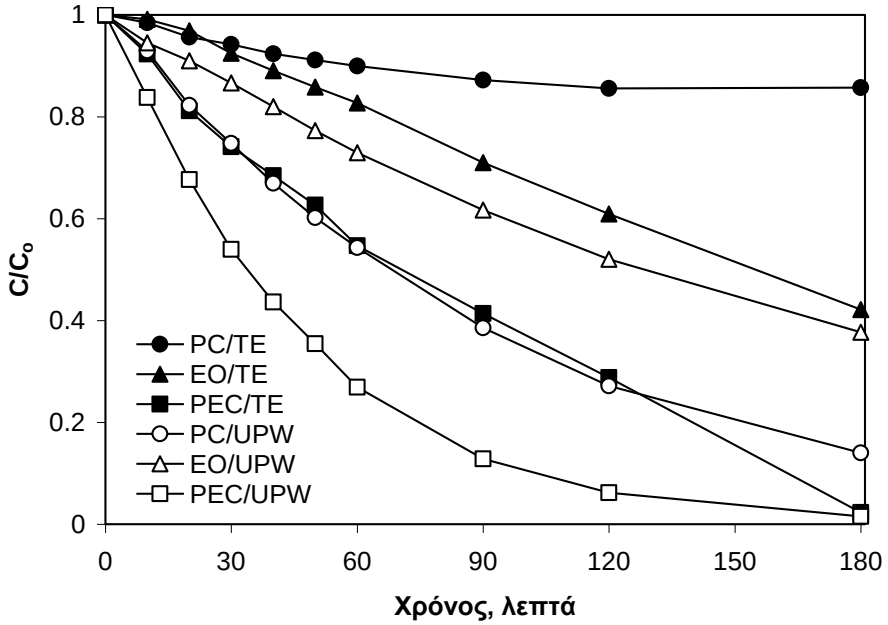


Σχήμα 9.6. Μεταβολή της συγκέντρωσης της BPA κατά την διάρκεια φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης της BPA. Συνθήκες: I=0.16 mA/cm^2, pH=1, TiO_2=2.6 mg.

9.1.7. Η επίδραση του pH και της υδατικής μήτρας

Στη συνέχεια μελετήθηκε η απομάκρυνση της BPA σε pH 7.5 και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.7. Συγκρίνοντας την απόδοση σε όξινες και σχεδόν ουδέτερες συνθήκες φαίνεται ότι η φωτοηλεκτροχημική οξείδωση είναι σχεδόν εξίσου γρήγορη και στις δύο περιπτώσεις με το k_{PEC} να ισούται με 26.4 και 22.8 10^{-3} min^{-1} σε pH 1 και 7.5, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το pH έμενε χωρίς έλεγχο κατά την διάρκεια της αντίδρασης, παρόλα αυτά δεν άλλαζε περισσότερο από 0.1 – 0.2 μονάδες. Είναι ενδιαφέρον ότι σε αντίθεση με την φωτοηλεκτροχημική οξείδωση, οι επιμέρους διεργασίες φαίνεται να ευνοούνται σε pH 7.5, όπου και η τελική μετατροπή ήταν 85% και 63% για την φωτοκατάλυση και την ηλεκτρόλυση αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές σε όξινες συνθήκες ήταν μόνο 31% και 24%. Από άποψη κινητικής η K_{pc} αυξάνεται 5 φορές μεταβαίνοντας από όξινες σε σχεδόν ουδέτερες συνθήκες και έτσι εξηγείται η μείωση της ενίσχυσης από 91.7% σε 53.1%. Στις τιμές pH που μελετήθηκαν, η BPA είναι σε μοριακή μορφή, αφού η τιμή pKa είναι μεταξύ 9.6 και 10.2 (Bautista – Toledo et al., 2005). Επομένως η επίδραση του pH δεν μπορεί να εξηγηθεί βάσει των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη, (ο οποίος θα είναι θετικά φορτισμένος

σε pH 1 και αρνητικά φορτισμένος σε pH 7.4) και της BPA. Η μείωση της απόδοσης στο pH 1 μπορεί μερικώς να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου μειώνεται σε χαμηλά pH.



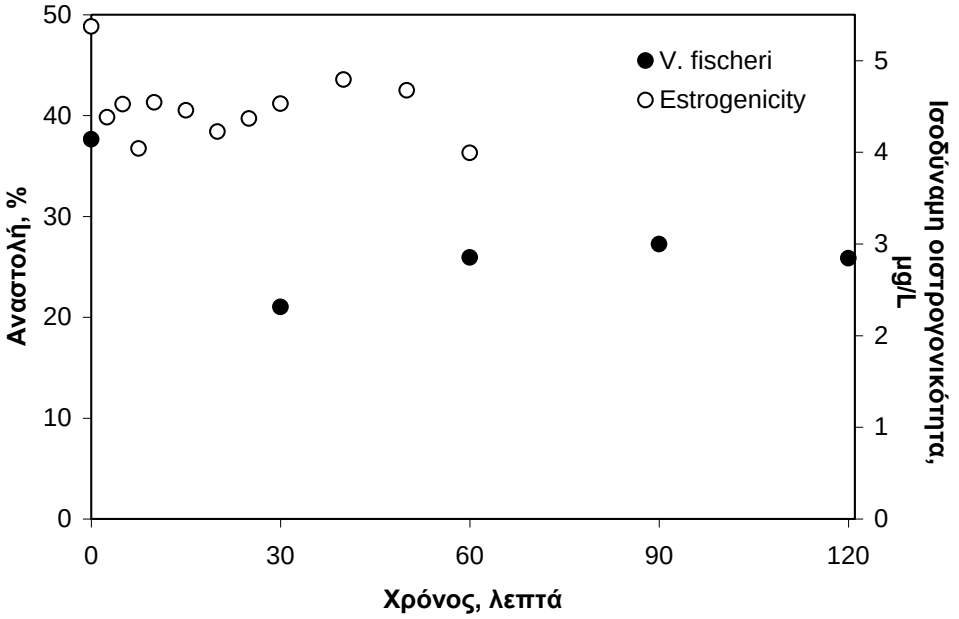
Σχήμα 9.7. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της BPA κατά την διάρκεια PEC, PC και EO σε υπερκάθαρο νερό (UPW) σε pH 7.5 και δευτεροβάθμια εκροή (TE) σε pH 8. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, I=0.16 mA/cm^2, TiO_2=2.6 mg.

Σε ένα τελικό σύνολο πειραμάτων, μελετήθηκε η απόδοση της διεργασίας σε επεξεργασμένα λύματα δευτεροβάθμιας εκροής στο φυσικό pH, χωρίς την προσθήκη ηλεκτρολύτη (pH=8 και αγωγιμότητα 0.81 mS/cm) και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.7. Η παρουσία 8.4 mg/L οργανικού άνθρακα (ποσότητα που είναι 35 φορές ο άνθρακας που περιέχεται σε 300 μg/L BPA) εμποδίζει την αποδόμηση, γεγονός που είναι πιο εμφανές για την φωτοηλεκτροχημική οξείδωση και την φωτοκατάλυση. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.1, η αποδόμηση στην δευτεροβάθμια εκροή μειώνεται 50% σχετικά με το υπερκάθαρο νερό, ενώ η αντίστοιχη μείωση για την σταθερά της φωτοκατάλυσης k_{PC} ήταν 7 φορές. Παρόλα αυτά, η φωτοηλεκτροχημική αποδόμηση της BPA γίνεται σημαντική έπειτα από 180 λεπτά αντίδρασης. Τα φωτοπαραγόμενα ενεργά είδη καταναλώνονται μερικώς καθώς επιτίθενται στο οργανικό υλικό της εκροής (γεγονός που είναι συνεπές με το γεγονός ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα). Αυτό εξηγεί την μειωμένη απόδοση στην περίπτωση της

εκροής συγκριτικά με το υπερκάθαρο νερό. Επίσης η παρουσία ανόργανων συστατικών όπως τα διττανθρακικά που δρουν ως παγίδες υδροξυλίου μπορεί σε κάποιο βαθμό να είναι υπεύθυνα για την μείωση της μετατροπής στην δευτεροβάθμια εκροή.

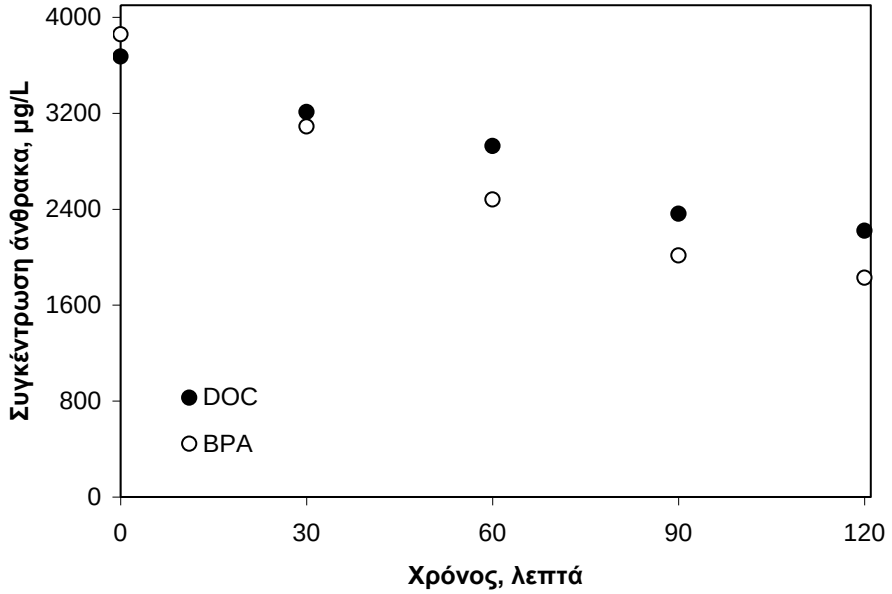
9.1.8. Απομάκρυνση της οικοτοξικότητας και της οιστρογονικότητας

Μελετήθηκε ακόμη η επίδραση της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης στην οιστρογονικότητα και την οικοτοξικότητα και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 9.8. Η BPA είναι ελαφρώς τοξική στα βακτήρια *V. fischeri* με 38% αναστολή της βιοφωταύγειας στα 300 μg/L, ενώ η τιμή αυτή μειώνεται στο 26% έπειτα από 120 λεπτά αντίδρασης, γεγονός που ανταποκρίνεται στην μείωση της συγκέντρωσης της BPA όπως αυτή φαίνεται στο Σχήμα 9.7. Παράλληλα, η BPA αντιστοιχεί σε 5 μg/L ισοδύναμης οιστρογονικότητας όπου μειώνεται κατά 25% έπειτα από 60 λεπτά. Αυτά τα αποτελέσματα συνεπάγονται ότι τα παραπροϊόντα της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης είναι λιγότερο τοξικά και οιστρογονικώς ενεργά από την BPA. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ταυτοποίηση παραπροϊόντων δεν κατέστη δυνατή με τα αναλυτικά πρωτόκολλα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την μελέτη. Παρόλα αυτά έγινε μια προσπάθεια να πραγματοποιηθεί ένα ισοζύγιο άνθρακα στην υγρή φάση μεταξύ της BPA και του οργανικού άνθρακα κατά την διάρκεια της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης σε υπερκάθαρο νερό.



Σχήμα 9.8. Μεταβολή της αναστολής των *V. fischeri* (αριστερός άξονας) και της οιστρογονικότητας (δεξιός άξονας) κατά την διάρκεια PEC σε υπερκάθαρο νερό σε pH 7.5. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, I=0.16 mA/cm^2, TiO_2=2.6 mg.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μεγάλη συγκέντρωση BPA ίση με 5 mg/L (που αντιστοιχεί σε οργανικό άνθρακα ίσο με 4 mg/L), ώστε να επιτυγχάνεται αξιόπιστη ανάλυση του οργανικού άνθρακα. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 9.9, ο περισσότερος εναπομένων άνθρακας στην υγρή φάση οφείλεται κυρίως στην BPA που δεν έχει αντιδράσει. Για παράδειγμα ο άνθρακας που περιέχεται στην BPA αντιστοιχεί στο 82% του διαλυμένου οργανικού άνθρακα έπειτα από 120 λεπτά αντίδρασης, όπου το 53% της BPA έχει απομακρυνθεί. Αυτό σημαίνει ότι τα περισσότερα από τα παραπροϊόντα δεν συσσωρεύονται στο διάλυμα αλλά ανοργανοποιούνται γρήγορα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.



Σχήμα 9.9. Ισοζύγιο άνθρακα κατά την διάρκεια PEC 5 mg/L BPA σε υπερκάθαρο νερό. Συνθήκες: [BPA]=300 μg/L, I=0.16 mA/cm^2, TiO_2 =2.6 mg, pH=7.5.

9.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η φωτοηλεκτροχημική οξείδωση της BPA πάνω σε λεπτό υμένιο Ti/TiO_2 παρουσία ηλιακού φωτός. Ο καταλύτης που αποτελείται κατά 75:25 από ανατάση και ρουτίλιο παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol – gel και χαρακτηρίστηκε με κυκλική βολταμμετρία. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα, όπου μελετήθηκε η επίδραση του εφαρμοζόμενου ρεύματος (0.02 – 0.32 mA/cm^2), η μάζα του καταλύτη (1.3 – 9.2 mg), η αρχική συγκέντρωση της ουσίας (180 – 920 μg/L), το pH του διαλύματος και η υδατική μήτρα (υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή).

Η αντίδραση φαίνεται να ευνοείται σε ρεύματα ανόδου έως και 0.04 mA/cm^2 και σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις, αλλά εμποδίζεται με την παρουσία του εναπομένοντος οργανικού υλικού και παγίδων υδροξυλίου (π.χ. διττανθρακικά) σε επεξεργασμένα αστικά λύματα. Επίσης ένα μοντέλο κινητικής ψευδο – πρώτης τάξης μπορεί να αναπαραστήσει καλά τα πειραματικά δεδομένα με την φαινόμενη κινητική σταθερά να παίρνει τιμές μεταξύ 2.9 και 32.4 10^{-3} min^{-1}. Εξετάστηκε επίσης η οξείδωση της BPA από την φωτοκατάλυση και την ηλεκτροχημική οξείδωση ξεχωριστά όπου οδηγεί σε μερική απομάκρυνση της BPA. Σε όλες τις περιπτώσεις η συνεισφορά του εφαρμοζόμενου ρεύματος στην φωτοκαταλυτική οξείδωση ήταν συνεργιστική με την απόδοση της συνδυαστικής διεργασίας να αυξάνει από 24% σε 97%, πιθανότατα λόγω του πιο αποτελεσματικού διαχωρισμού και χρήση των φωτοπαραγόμενων ειδών. Η ταυτόχρονη χρήση δύο η παραπάνω διεργασιών, ώστε να βελτιωθεί η απόδοση, φαίνεται ιδιαίτερα ελκυστική αν η συνολική επίδραση είναι συνεργιστική αντί για προσθετική. Αυτό φαίνεται να ισχύει στην συγκεκριμένη περίπτωση της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης αφού με την εφαρμογή σχετικά χαμηλών εντάσεων ρεύματος (μέχρι 0.04 – 0.08 mA/cm^2) ενισχύεται δραματικά ο ρυθμός της αντίστοιχης φωτοκαταλυτικής διεργασίας με το επίπεδο της ενίσχυσης να φθάνει το 97%.

Η απόδοση μεταβάλλεται από παραμέτρους όπως το ρεύμα που επιβάλλεται, η μάζα του καταλύτη, το pH του διαλύματος και η σύσταση της υδατικής μήτρας. Η παρουσία διαλυμένων ουσιών μπορεί μερικώς να καθυστερήσει την απομάκρυνση της BPA από τις δευτεροβάθμιες εκροές.

ΜΕΡΟΣ Δ

Solar Fenton

Ηλεκτροχημική οξείδωση

Υπέρηχοι

10. Εφαρμογή της διεργασίας Fenton και Solar Fenton για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

10.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

10.1.1. Προκαταρκτικά Πειράματα

Το μεγαλύτερο πρόβλημα της διεργασίας Fenton είναι η ανάγκη να πραγματοποιείται σε όξινες συνθήκες έτσι ώστε να διατηρείται ο σίδηρος διαλυμένος, γεγονός που προσθέτει επιπλέον κόστος για την μεταβολή των εκροών των λυμάτων σε όξινο pH και έπειτα εξουδετέρωση του για την διάθεση των εκροών (Malato et al., 2009). Υπ' αυτή την οπτική, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα με συγκέντρωση της EE2 ίση με 200 μg/L στο φυσικό pH της εκροής που ισούται με 8 και με συγκέντρωση Fe^{2+} 5 mg/L και 17.2 mg/L H_2O_2, δηλαδή ποσότητα υπεροξειδίου ίση με 10 φορές την στοιχειομετρικά αναγκαία για την ανοργανοποίηση της EE2. Σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες δεν παρατηρήθηκε διάσπαση, πιθανότατα λόγω της άμεσης καθίζησης του σιδήρου στο διάλυμα. Στην συνέχεια το πείραμα επαναλήφθηκε αλλά το pH αυτή την φορά ρυθμίστηκε στην τιμή 6, εκεί παρατηρήθηκε 43% οξείδωση μέσα σε 0.5 λεπτό αντίδρασης που αυξήθηκε αργά σε 53% ύστερα από 30 λεπτά. Όταν το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε σε συγκέντρωση H_2O_2 86 mg/L, η απομάκρυνση της EE2 έγινε 47% και 58% έπειτα από 0.5 και 30 λεπτά, αντίστοιχα. Συμπερασματικά, η λειτουργία σε φυσικό ή κοντά στο φυσικό pH δεν ήταν ικανοποιητική και στην συνέχεια όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο pH 3 το οποίο είναι και το βέλτιστο για την ομογενή αντίδραση Fenton (Malato et al., 2009).

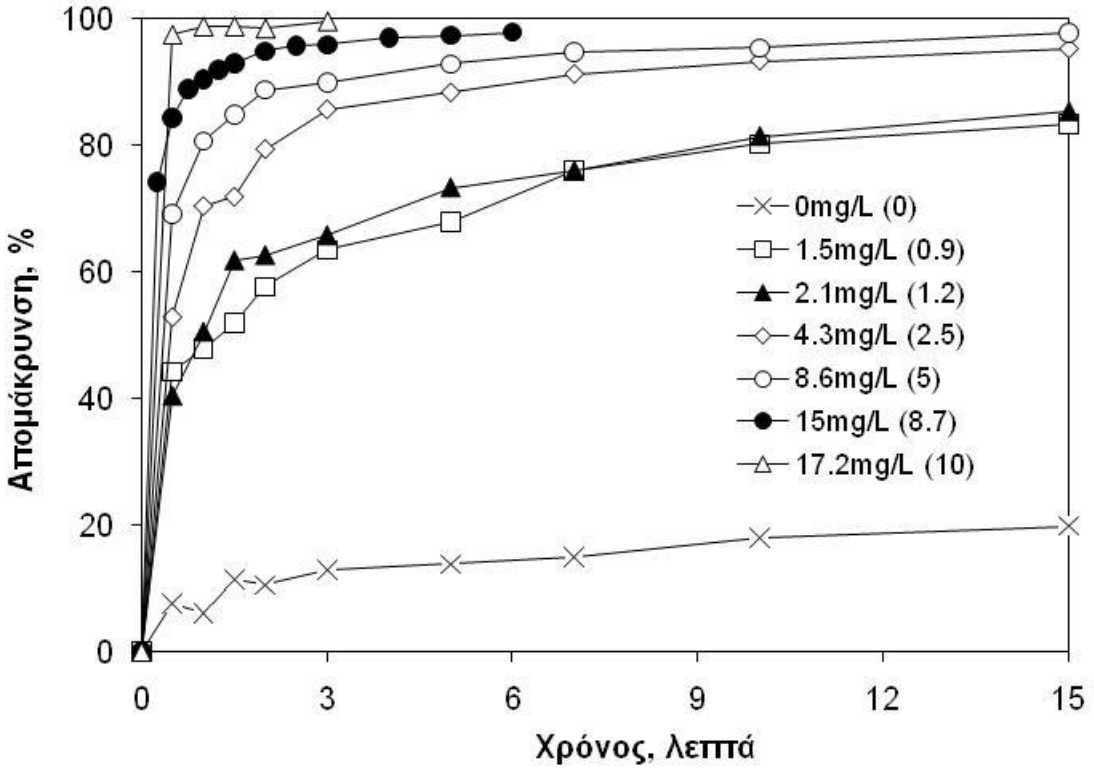
10.1.2. Η επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου

Στο Σχήμα 10.1 φαίνεται η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου για την διάσπαση 200 μg/L EE2 παρουσία 5 mg/L Fe^{2+}. Για συγκεντρώσεις H_2O_2 κοντά στην στοιχειομετρική ποσότητα που χρειάζεται για την ανοργανοποίηση της EE2, δηλαδή 1.5 – 2.1 mg/L, πραγματοποιήθηκε 85% διάσπαση έπειτα από 15 λεπτά, ενώ η αποδόμηση ήταν πλήρης στα 30 λεπτά. Υψηλότερες συγκεντρώσεις οξειδωτικού φαίνεται να έχουν μια σημαντική επίδραση στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, λαμβάνοντας υπόψη ότι πραγματοποιήθηκε διάσπαση μεγαλύτερη από 90% μεταξύ 0.5 και 7 λεπτών στα 17.2 και 43 mg/L αντίστοιχα. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 10.1, η οξείδωση συμβαίνει σε δύο βήματα: Ένα γρήγορο βήμα κατά τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης που ακολουθείται από ένα αρκετά πιο αργό. Οι Chan and Chu (2003), οι οποίοι μελέτησαν την διάσπαση της ατραζίνης μέσω της διεργασίας

Fenton πρότειναν ένα απλό μοντέλο για να περιγράψουν τις δύο διαφορετικές κινητικές περιοχές ως εξής :

$$\frac{t}{1-\frac{C}{C_o}} = \rho + \sigma t \Leftrightarrow \frac{d(\frac{C}{C_o})}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho+\sigma t)^2} \qquad (10.1)$$

όπου C και C_o είναι η συγκέντρωση της ουσίας σε χρόνο t και 0 αντίστοιχα, ενώ ρ και σ είναι δύο χαρακτηριστικές κινητικές σταθερές. Η σταθερά ρ αντιπροσωπεύει την αρχική ταχύτητα αντίδρασης (δηλαδή σε χρόνο t=0), ενώ η σταθερά σ αντιστοιχεί στην μέγιστη οξειδωτική ικανότητα στο τέλος της αντίδρασης.



Σχήμα 10.1. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην διάσπαση 200 μg/L EE2 με την διεργασία Solar Fenton με 5 mg/L Fe^{2+}. Οι αριθμοί στις παρενθέσεις δείχνουν πόσες φορές είναι η συγκέντρωση του H_2O_2 μεγαλύτερη από την στοιχειομετρικά απαιτούμενη.

Η προσαρμογή των δεδομένων του Σχήματος 10.1 στην εξίσωση 10.1 είναι εξαιρετική και οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές συνοψίζονται στον Πίνακα 10.1 (πειράματα 1 – 6). Αυξάνοντας την συγκέντρωση του H_2O_2 μέχρι την τιμή 17.2 mg/L, αυξάνει αντίστοιχα η αρχική ταχύτητα της

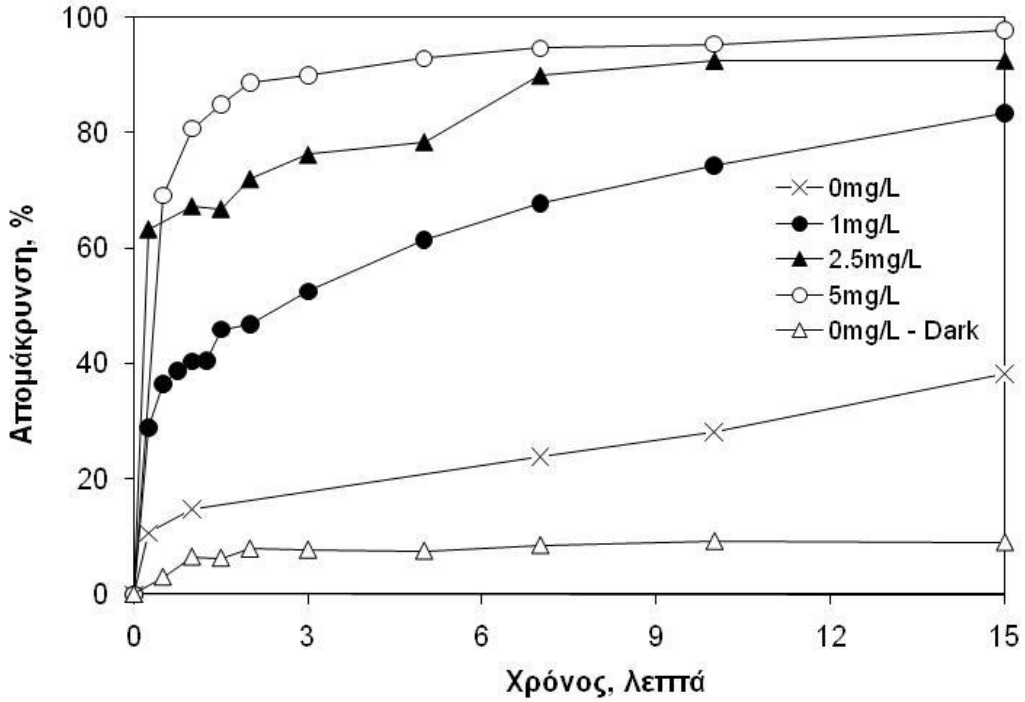
αντίδρασης, ενώ η μέγιστη ικανότητα οξείδωσης φαίνεται να επηρεάζεται μόνο από συγκεντρώσεις κοντά στην στοιχειομετρική. Πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα σε συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου έως και 86 mg/L (30 φορές η στοιχειομετρικά αναγκαία ποσότητα) και τα αποτελέσματα επίσης συνοψίζονται στον Πίνακα 10.1 (πειράματα 7 – 9). Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 17.2 mg/L φαίνεται ότι δρουν ανασταλτικά στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, παρόλα αυτά δεν επηρεάζεται ο τελικός βαθμός οξείδωσης. Αυτό συμβαίνει πιθανόν λόγω του γεγονότος ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε υπερβολικές συγκεντρώσεις δρα ως παγίδα των ελευθέρων ριζών (Malato et al., 2009).

10.1.3. Η επίδραση της συγκέντρωσης του σιδήρου

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα αποδόμησης 200 μg/L EE2 μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του Fe^{2+} στο εύρος 1 – 5 mg/L και με την προσθήκη 8.6 mg/L H_2O_2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.2 και στον Πίνακα 10.1 (πειράματα 4, 10 και 11), αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου αυξάνει την αρχική ταχύτητα, όμως και σε αυτή την περίπτωση η ολική οξείδωση της EE2 επιτυγχάνεται σε λιγότερο από 15 – 30 λεπτά ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε (τα δεδομένα για τα 30 λεπτά δεν φαίνονται στο Σχήμα 10.2). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποδόμηση κατά 39±1% που παρατηρείται έπειτα από 15 – 30 λεπτά ακτινοβόλησης απουσία σιδήρου. Η διάσπαση αυτή μπορεί μερικώς (δηλαδή 10 – 15%) να οφείλεται στην απευθείας δράση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό της EE2 απουσία φωτός. Το υπόλοιπο ποσοστό οφείλεται πιθανότατα στο ότι το H_2O_2 φωτολύεται προς δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες στην συνέχεια μπορούν να οξειδώσουν την EE2. Αυτό είναι πιθανόν να συμβαίνει καθώς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας της πηγής (>280 nm), συμπίπτει οριακά με το φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 που έχει μια «ουρά» στα 290 nm. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετρήθηκε η συγκέντρωση του σιδήρου της δευτεροβάθμιας εκροής αστικών λυμάτων και δεν υπερβαίνει τα 40 μg/L, ποσότητα που είναι απίθανο να συνεισφέρει στην διάσπαση που παρατηρήθηκε.

Πίνακας 10.1. Κινητική προσομοίωση της οξείδωσης της EE2 με την διεργασία Solar Fenton. Ο αριθμός των πειραματικών σημείων που έχει γίνει προσαρμογή στην εξίσωση (10.1) φαίνεται στην παρένθεση. Τα δεδομένα που υπερβαίνουν το όριο ποσοτικοποίησης δεν πάρθηκαν υπόψη. Το γράμμα D αντιπροσωπεύει το αντίστοιχο πείραμα. απουσία φωτός (Dark Fenton).

Πείραμα	EE2	Fe^{2+}	H_2O_2	ρ^{-1}	σ^{-1}	R^2
	μg/L	mg/L	mg/L	min^{-1}	%	%
1	200	5	1.5	0.68	94.3	99.7 (10)
1D	200	5	1.5	0.71	92.6	99.4 (11)
2	200	5	2.1	0.86	92.6	99.9 (10)
2D	200	5	2.1	1.14	92.6	99.9 (10)
3	200	5	4.3	1.78	100	99.9 (10)
3D	200	5	4.3	1.89	93.5	100 (10)
4	200	5	8.6	3.7	99	99.9 (9)
4D	200	5	8.6	4.35	96.2	100 (10)
5	200	5	15	11.1	99	100 (12)
5D	200	5	15	11.1	96.2	99.9 (12)
6	200	5	17.2	100	100	99.9 (5)
7	200	5	20	16.7	97.1	100 (12)
8	200	5	34.4	11.1	100	99.9 (9)
9	200	5	86	14.3	99	99.9 (8)
10	200	2.5	8.6	1.23	100	99.8 (10)
11	200	1	8.6	0.52	97.1	98.9 (13)
11D	200	1	8.6	0.61	76.4	99.4 (13)
12	315	5	8.6	3.84	99	99.9 (13)
13	70	5	8.6	4.35	99	99.9 (11)



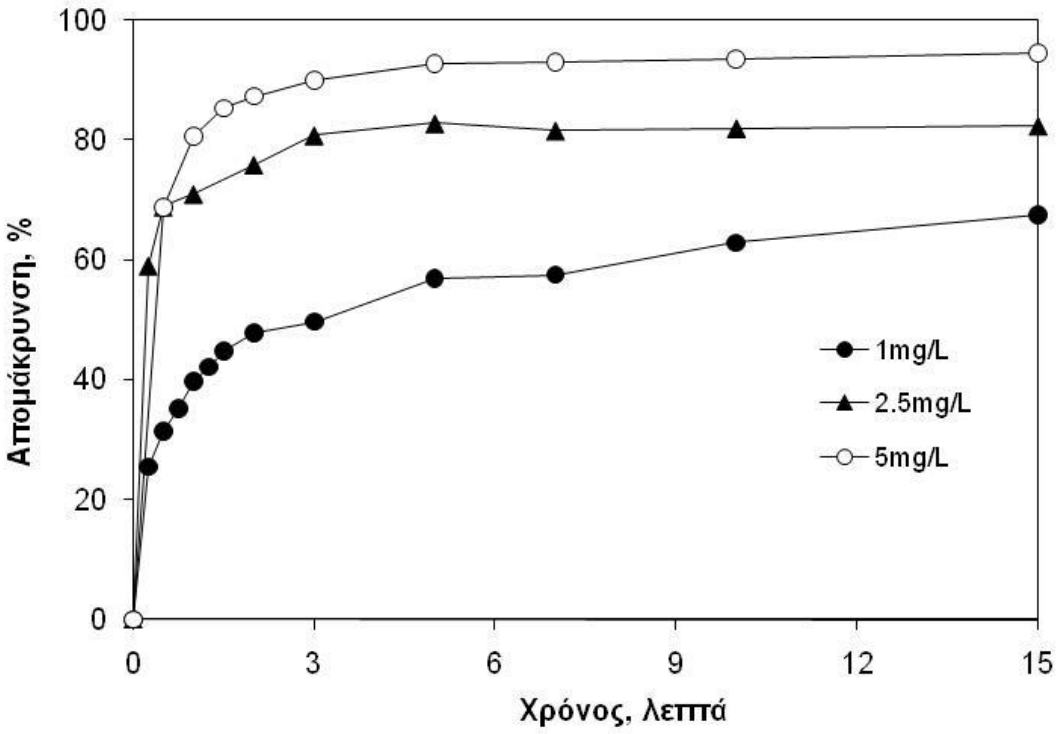
Σχήμα 10.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe^{2+} στην διάσπαση 200 μg/L EE2 με την διεργασία Solar Fenton, 8.6 mg/L H_2O_2, pH=3.

Προς επιβεβαίωση του παραπάνω ισχυρισμού πραγματοποιήθηκε ένα επιπλέον πείραμα προσθέτοντας 40 μg/L Fe^{2+}, όπου είχε ως αποτέλεσμα 43±1% μετατροπή ύστερα από 15 – 30 λεπτά αντίδρασης, δηλαδή μόλις 4% υψηλότερη από το αντίστοιχο πείραμα χωρίς την εξωτερική προσθήκη σιδήρου. Από την άλλη πλευρά πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης (ακτινοβόληση απουσία σιδήρου και υπεροξειδίου) για αρκετές ώρες, όπου η συγκέντρωση της EE2 έμεινε πρακτικά σταθερή, επομένως η απευθείας φωτόλυση της EE2 δεν ήταν δυνατή στις συνθήκες που εξετάστηκαν.

10.1.4. Η επίδραση της ακτινοβολίας στην απομάκρυνση της EE2

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάφορες συγκεντρώσεις Fe^{2+} και H_2O_2 απουσία ηλιακής ακτινοβολίας (Dark Fenton) για να μελετηθεί η επίδραση της ακτινοβολίας στην οξειδωτική διάσπαση της EE2 και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 10.1 (πειράματα D). Αν συγκριθούν τα αντίστοιχα πειράματα Solar και Dark Fenton των Σχημάτων 10.2 και 10.3 η θετική επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι προφανής σε χαμηλές

συγκεντρώσεις σιδήρου. Για παράδειγμα στα πρώτα 15 λεπτά η μετατροπή της ΕΕ2 στο σκοτάδι είναι 67% και 82% για 1 και 2.5 mg/L Fe^2 αντίστοιχα, ενώ οι τιμές παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας είναι 83% και 93% αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.3, η αντίδραση στο σκοτάδι συγκλίνει σε μια μέγιστη τιμή (πλατό), έπειτα από 5-7 λεπτά, αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εξάντληση του δισθενούς σιδήρου σύμφωνα με την αντίδραση (2.11). Αντίθετα ιόντα σιδήρου παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση 2.12, έτσι ώστε να συντηρείται ο οξειδοαναγωγικός κύκλος της διεργασίας Solar Fenton. Για συγκέντρωση Fe^{2+} ίση με 5 mg/L οι αντιδράσεις παρουσία και απουσία φωτός έχουν σχεδόν την ίδια απόδοση ως προς την αποδόμηση της ΕΕ2 ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκε. (Πειράματα 1D – 5D στον πίνακα 10.1).

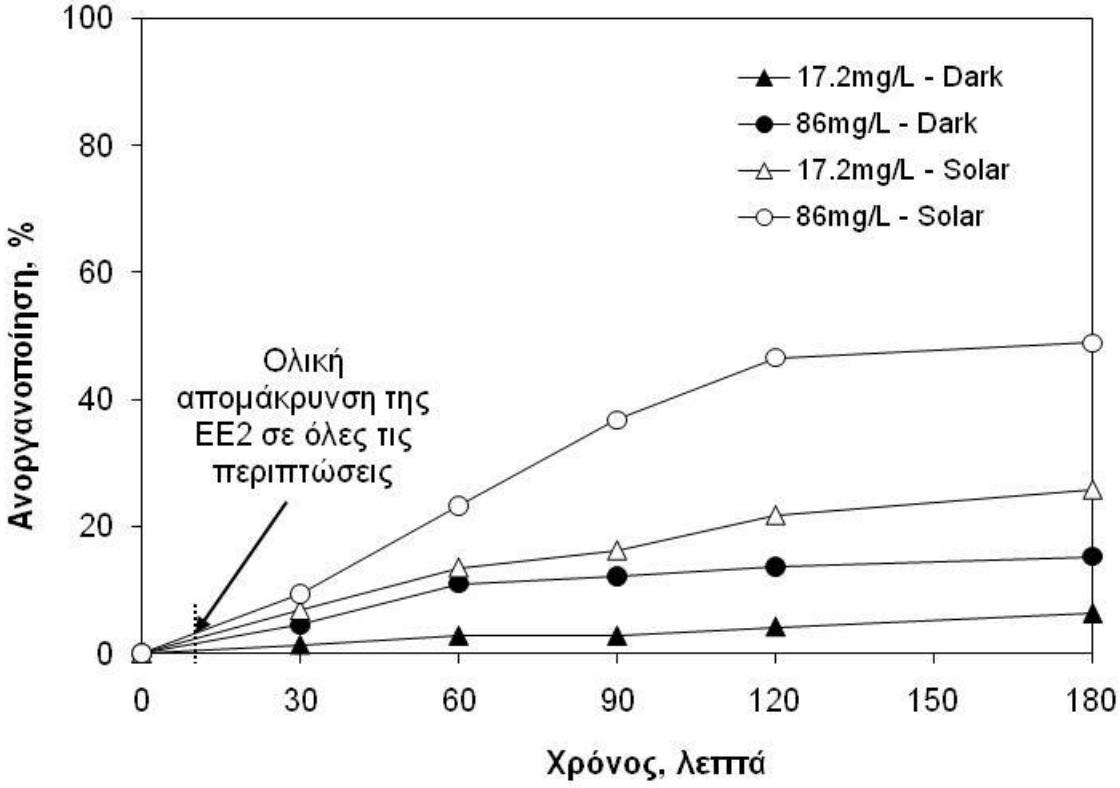


Σχήμα 10.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του Fe^{2+} στην διάσπαση 200 μg/L ΕΕ2 με την διεργασία Dark Fenton, 8.6 mg/L H_2O_2, pH=3.

10.1.5. Η επίδραση της ακτινοβολίας στην απομάκρυνση οργανικού υλικού

Αντίθετα με την εύκολη οξείδωση της ΕΕ2 (με ή χωρίς ηλιακή ακτινοβολία) στις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν το οργανικό φορτίο της εκροής το οποίο αποτελείται κυρίως από

ουσίες που σχετίζονται με την βιομάζα (π.χ. πολυσακχαρίτες) και χουμικές ουσίες (Dialynas et al., 2009) είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.4. Η ανοργανοποίηση μετρήθηκε στο 25 και 50% έπειτα από 180 λεπτά οξείδωσης Fenton παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας με 17.2 και 86 mg/L H_2O_2, αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές στο σκοτάδι ήταν μόλις 6% και 15%. Υπ' αυτή την οπτική, τόσο ο ρόλος της ακτινοβολίας όσο και το επίπεδο των αντιδραστηρίων Fenton που μελετήθηκαν είναι κρίσιμο για την απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα και κατά συνέπεια για την βελτίωση της ποιότητας της τελικής εκροής.



Σχήμα 10.4. Απομάκρυνση οργανικού φορτίου κατά την διάρκεια οξείδωσης 200 μg/L EE2 με τις διεργασίες Dark και Solar Fenton, 5 mg/L Fe^{2+} και διάφορες συγκεντρώσεις H_2O_2, pH=3.

10.1.6. Αντιδράσεις απουσία H_2O_2

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.5 η οξείδωση της EE2 πραγματοποιείται σε ένα σημαντικό βαθμό, δηλαδή 32% έπειτα από 30 λεπτά ακτινοβόλησης, με 5 mg/L Fe^{2+} χωρίς υπεροξείδιο του υδρογόνου. Πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα απουσία ηλιακού φωτός και η απομάκρυνση της EE2 ήταν αμελητέα. Γνωρίζοντας ότι δεν πραγματοποιείται φωτόλυση της EE2 όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, ο σίδηρος φαίνεται να παίζει ένα κυρίαρχο καταλυτικό ρόλο σε συνθήκες

φυσικού περιβάλλοντος (όπου συμμετέχουν για παράδειγμα το ηλιακό φως, το διαλυμένο οξυγόνο και το οργανικό υλικό της εκροής). Στην μελέτη των Wang et al. (2007) όπου μελετήθηκε η τύχη των οιστρογόνων κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος αναφέρεται 85% απομάκρυνση της EE2 έπειτα από δύο μέρες ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία 1 mg/L Fe^{2+}, η ίδια διάσπαση μπορεί να επιτευχθεί σε μία μέρα αν στο σύστημα προστεθεί ισομοριακή συγκέντρωση νιτρικών. Οι ερευνητές επίσης ανέφεραν ότι η διάσπαση της EE2 μπορούν να επιτευχθεί έπειτα από 13 μέρες παρουσία ισομοριακής συγκέντρωσης σιδήρου και νιτρικών. Η συνέργεια μεταξύ των διαφόρων περιβαλλοντικών παραγόντων πιστεύεται ότι εμπλέκει :

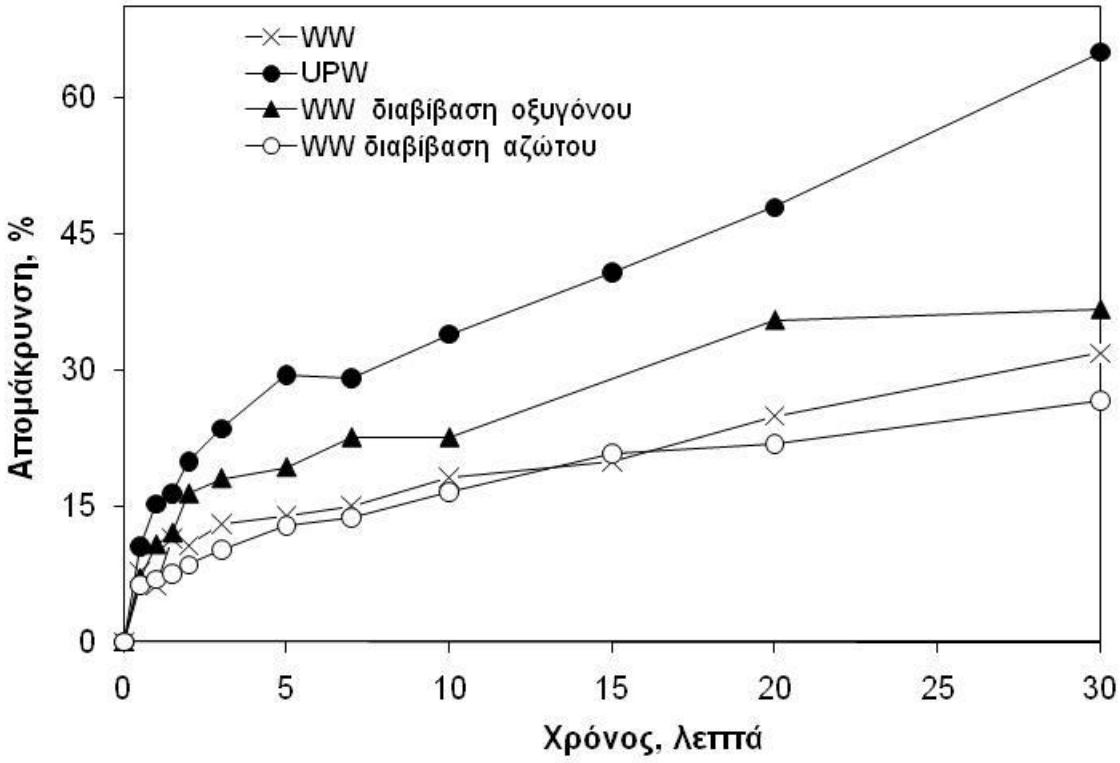
(α) διαλυμένο οξυγόνο που αντιδρά με Fe^{2+} σε όξινες συνθήκες όπου παράγεται τελικά H_2O_2, (αντιδράσεις 10.4 και 10.5) με συνέπεια να μπορεί έτσι να αρχίσει ο κύκλος Solar Fenton (Wang et al., 2010) :

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2{\cdot}^- \quad (10.4)$$

$$2O_2{\cdot}^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (10.5)$$

(β) τον σχηματισμό οργανικών ριζών από την αντίδραση συγκεκριμένων κλασμάτων του οργανικού υλικού όπως τα χουμικά οξέα με το ηλιακό φως και το οξυγόνο. Οι ρίζες αυτές στην συνέχεια μπορούν να οξειδώσουν τα οιστρογόνα (Leech et al., 2009).

Συγκρίνοντας τα πειράματα με και χωρίς αερισμό όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.5, φαίνεται ο σημαντικός ρόλος του οξυγόνου, πιο συγκεκριμένα στα 30 λεπτά αντίδρασης η διάσπαση ήταν 27% και 37% υπό την επίδραση αζώτου και οξυγόνου αντίστοιχα. Για να μελετηθεί ο ρόλος του οργανικού υλικού στην αποδόμηση της EE2 πραγματοποιήθηκε ένα ακόμα πείραμα στο υπερκάθαρο νερό που οδήγησε σε 65% μετατροπή ύστερα από 30 λεπτά, τιμή δύο φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή στην δευτεροβάθμια εκροή. Το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο αφού στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής ένα μέρος των οξειδωτικών ειδών χάνεται αφού επιτίθεται στο ανθεκτικό εναπομείναν οργανικό φορτίο αντί για τα οιστρογόνα.

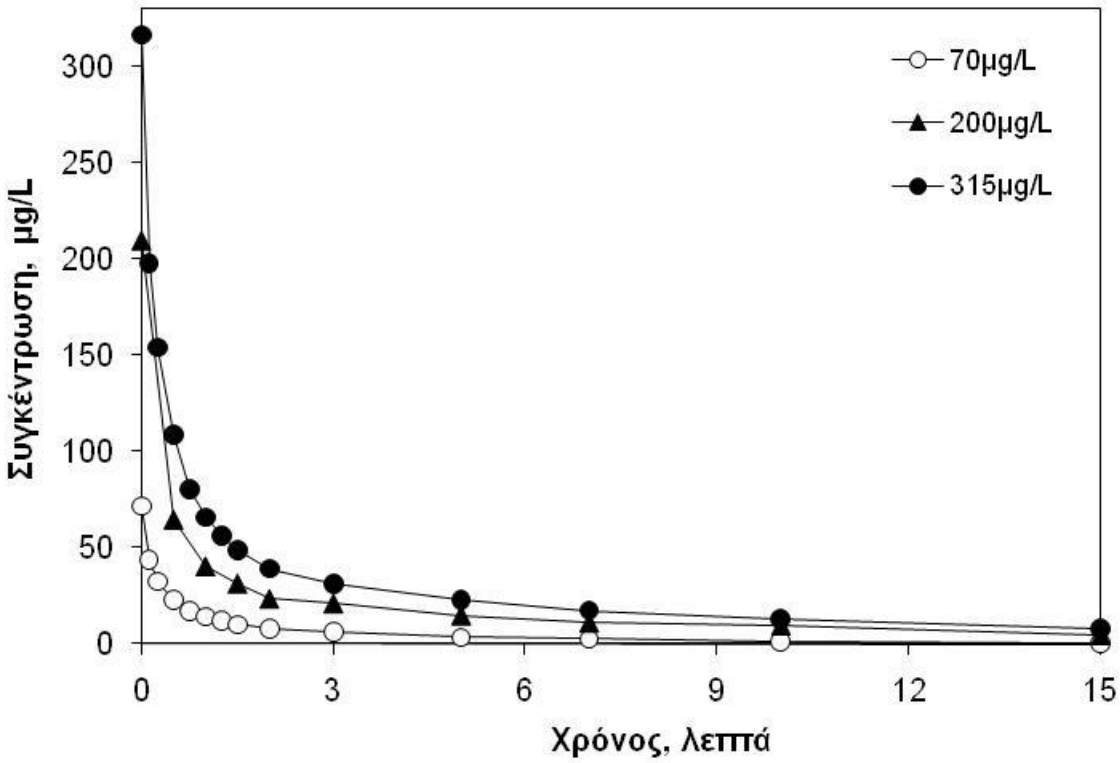


Σχήμα 10.5. Διάσπαση 200 μg/L ΕΕ2 υπό ηλιακή ακτινοβολία και 5 mg/L Fe^{2+} απουσία H_2O_2, pH=3, UP : υπερκάθαρο νερό, WW: δευτεροβάθμια εκροή.

10.1.7. Η επίδραση της συγκέντρωσης και της δομής των οιστρογόνων

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια ομάδα πειραμάτων όπου διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της ΕΕ2 στην αποδόμηση παρουσία 5 mg/L Fe^{2+} και 8.6 mg/L H_2O_2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.6 και στον Πίνακα 10.1 (πειράματα 12 και 13), η απομάκρυνση των οιστρογόνων ήταν μεγαλύτερη από 95% σε χρόνο 5 – 10 λεπτών ανεξαρτήτως αρχικής συγκέντρωσης. Σε ένα τελικό σύνολο πειραμάτων συγκρίθηκε η ενεργότητα των Ε1 και Ε2 σε σχέση με την ΕΕ2 και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 10.2. Όπως φαίνεται και τα τρία οιστρογόνα έχουν παρόμοια ενεργότητα με το μεγαλύτερο μέρος της μετατροπής να συμβαίνει μέσα στα πρώτα 5 – 10 λεπτά της αντίδρασης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη λαμβάνοντας υπόψη τις ομοιότητες των τριών μορίων. Σ' ένα τελευταίο πείραμα και τα τρία οιστρογόνα Ε1, Ε2 και ΕΕ2, προστέθηκαν ταυτόχρονα σε δευτεροβάθμια εκροή σε συγκεντρώσεις 200 μg/L το καθένα. Η ενεργότητα στο μίγμα των ουσιών ήταν πρακτικά η ίδια

με την περίπτωση του συστήματος με μία μόνο ουσία. Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιήθηκε ολική διάσπαση των οιστρογόνων σε 10 λεπτά. Παρόλα αυτά, η αρχική ταχύτητα καθυστέρησε ελαφρά (γεγονός που ήταν πιο εμφανές στην περίπτωση της EE2), πιθανότατα λόγω του γεγονότος ότι η αρχική συγκέντρωση των οιστρογόνων στο μίγμα ήταν 3 φορές όσο των ανεξαρτήτων πειραμάτων.



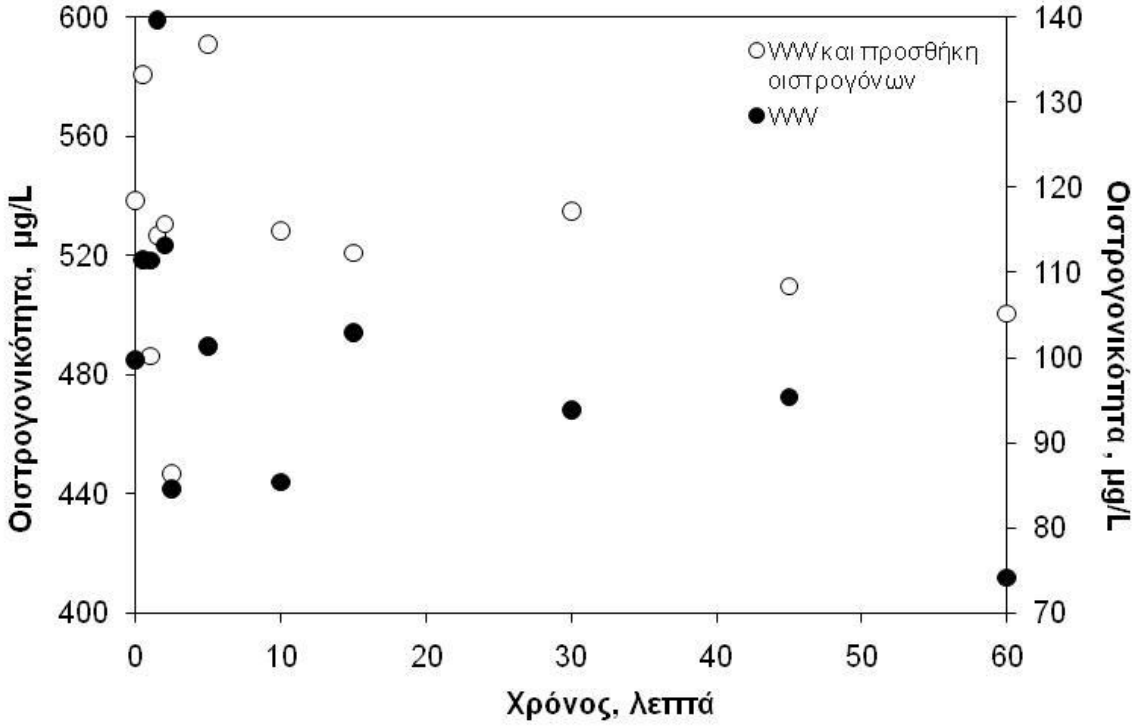
Σχήμα 10.6. Διάσπαση 315, 200 και 70 μg/L EE2 παρουσία 5 mg/L Fe^{2+} και 8.6 mg/L H_2O_2 με ηλιακή ακτινοβολία.

Πίνακας 10.2. Κινητική προσομοίωση της διάσπασης 200 μg/L οιστρογόνων με Solar Fenton για καθεμία ουσία μόνη της (S) και για μίγμα ουσιών (M) με 5 mg/L Fe^{2+} και 17.2 mg/L H_2O_2. Ο αριθμός των πειραματικών σημείων που έγιναν προσαρμογή στην εξ. (10.1) φαίνεται στην παρένθεση.

Σύστημα	Οιστρογόνο	ρ^{-1}, min^{-1}	σ^{-1}, %	R^2, %
S	E1	11.1	100	99.3 (8)
S	E2	6.67	99	99.9 (15)
S	EE2	100	100	99.9 (5)
M	E1	5.26	90	99.8 (10)
M	E2	4.76	100	99.9 (14)
M	EE2	4.55	99	99.9 (14)

10.1.8. Η επίδραση στην οιστρογονικότητα

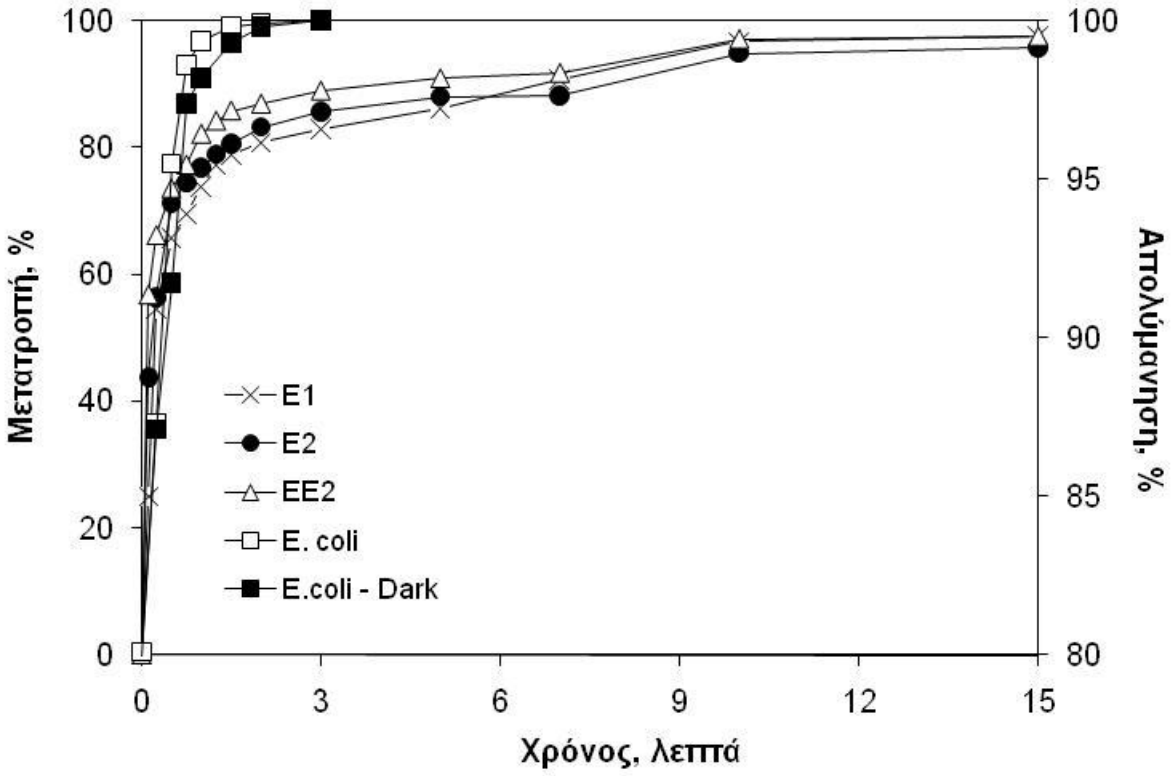
Στο Σχήμα 10.7 φαίνεται η μεταβολή της οιστρογονικότητας κατά την διάρκεια οξείδωσης με Solar Fenton στην περίπτωση που έλαβε χώρα οξείδωση μόνο της δευτεροβάθμιας εκροής, είτε της δευτεροβάθμιας εκροής όπου προστέθηκαν και τα τρία οιστρογόνα με συγκέντρωση του καθενός ίση με 200 μg/L. Η υδατική μήτρα αυτή καθεαυτή περιέχει 100 μg/L ισοδύναμης οιστρογονικότητας (δεξιός άξονας στο Σχήμα 10.7 και αυξάνεται στα 540 μg/L με την προσθήκη των οιστρογόνων (αριστερός άξονας στο Σχήμα 10.7). Κατά την διάρκεια της οξείδωσης η οιστρογονικότητα αυξάνει έως και 40% κατά την διάρκεια των πρώτων 5 λεπτών, γεγονός που υποδεικνύει πιθανότατα τον σχηματισμό παραπροϊόντων τα οποία είναι πιο οιστρογονικώς ενεργά από το οργανικό υλικό της εκροής. Τελικά η οιστρογονικότητα μειώνεται κατά 25% ως προς την αρχική συγκέντρωση. Στην περίπτωση που προστέθηκαν τα οιστρογόνα, η οιστρογονικότητα μειώνεται μόλις 10% ύστερα από 60 λεπτά αντίδρασης γεγονός που υποδηλώνει ότι το μεγαλύτερο μέρος της οιστρογονικότητας που παραμένει, οφείλεται τόσο στο εναπομείναν οργανικό υλικό της εκροής όσο και στα ενδιάμεσα που σχηματίζονται από την οξείδωση των ενδοκρινικών διαταρακτών και του οργανικού υλικού.



Σχήμα 10.7. Απομάκρυνση οιστρογονικότητας στην δευτεροβάθμια εκροή, παρουσία (αριστερός άξονας) ή απουσία (δεξιός άξονας) οιστρογόνων. Συνθήκες 5 mg/L Fe^{2+} και 8.6 mg/L H_2O_2 υπό ηλιακή ακτινοβολία.

10.1.9. Εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων

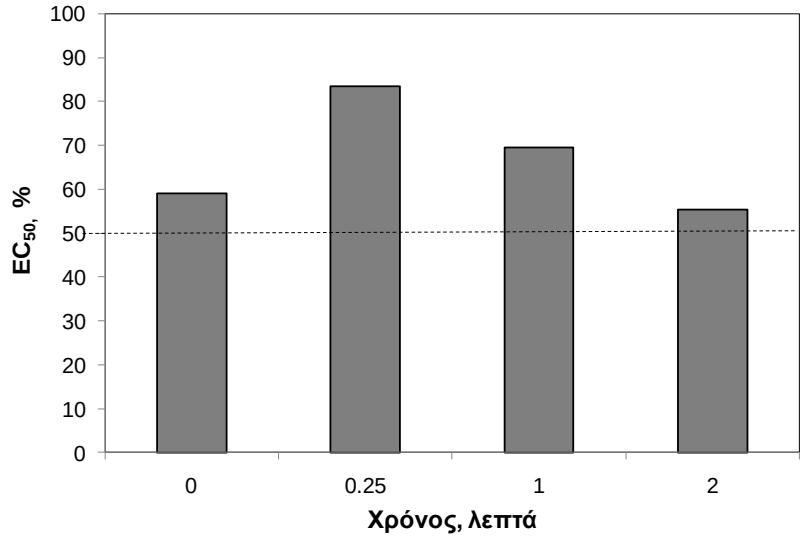
Για να διερευνηθεί κατά πόσο η διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτόχρονη οξειδωτική διάσπαση μικρορύπων και την απολύμανση, συλλέχθηκε δείγμα πριν το στάδιο της χλωρίωσης όπου προστέθηκε ένα μίγμα των τριών οιστρογόνων Ε1, Ε2 και ΕΕ2 και στην συνέχεια το διάλυμα υπέστη επεξεργασία με την διεργασία Solar Fenton. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.8, επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης οξείδωση σε χρόνο 10 – 15 λεπτών, ενώ ταυτόχρονα συμβαίνει ολική απομάκρυνση των *E.coli* σε μόλις 3 λεπτά ακτινοβόλησης. Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι το 80% της απενεργοποίησης των μικροοργανισμών συμβαίνει λόγω της οξίνισης της εκροής, ενώ παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στα αντίστοιχα πειράματα απουσία φωτός.



Σχήμα 10.8. Απομάκρυνση μίγματος οιστρογόνων και ταυτόχρονη απολύμανση με την διεργασία Solar Fenton. Συνθήκες 5 mg/L Fe^{2+} και 8.6 mg/L H_2O_2.

10.1.10. Τοξικότητα

Για την μελέτη της τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν πειράματα ομογενούς φωτοκατάλυσης (Solar Fenton) σε μίγμα και των τριών οιστρογόνων στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν για το σύστημα από τα πειράματα που προηγήθηκαν κατά το στάδιο της κινητικής μελέτης ($[Fe^{2+}]$=5 mg/L και $[H_2O_2]$=17.2 mg/L). Στο Σχήμα 10.9 παρουσιάζεται η οικοτοξικότητα που προκαλείται στο θαλάσσιο βακτήριο *V. fischeri* όταν πληθυσμός αυτού εκτεθεί για 15 λεπτά στο μίγμα των τριών ενδοκρινικών διαταρακτών. Προκύπτει ότι το εν λόγω μίγμα δεν προκαλεί τοξικότητα στον συγκεκριμένο βιολογικό δείκτη, αφού τόσο πριν (χρόνος 0) όσο και μετά από σημαντική μετατροπή (>80%, έπειτα από χρόνο 2 λεπτών) των δραστικών ουσιών, η τιμή του EC_{50} παραμένει πάνω από το όριο τοξικότητας (50%). Η χαμηλή οικοτοξικότητα που παρατηρήθηκε μπορεί να αποδοθεί στην πολύ χαμηλή συγκέντρωση (200 μg/L) των δραστικών ουσιών. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε η συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης είναι ήδη αρκετά μεγαλύτερη από τα πραγματικά επίπεδα συγκέντρωσης στα αστικά υγρά απόβλητα επομένως δεν κρίθηκε σκόπιμη η περαιτέρω αύξηση της.



Σχήμα 10.9. Μεταβολή οικοτοξικότητας του θαλάσσιου βακτηρίου *V. fischeri* υπό την επίδραση μίγματος ενδοκρινικών διαταρακτών για διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας με Solar Fenton. Πειραματικές συνθήκες: [E1]=[E2]=[EE2]=200 μg/L, $[Fe^{2+}]$=5 mg/L, $[H_2O_2]$=17.2 mg/L, δευτεροβάθμια εκροή.

10.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η απόδοση της ομογενούς οξείδωσης Fenton με την βοήθεια ηλιακής ακτινοβολίας για την απομάκρυνση της ΕΕ2 από εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων. Η ηλιακή ακτινοβολία προσομοιώθηκε με μια λάμπα Xenon 150 W και πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας την αρχική τιμή του pH, (3 – 8), την αρχική συγκέντρωση της ΕΕ2, (70 – 315 μg/L), την συγκέντρωση του H_2O_2 (1.5 – 86 mg/L) και του Fe^{2+} (1 – 5 mg/L)**.** Η ΕΕ2 οξειδώθηκε σχετικά εύκολα σε όξινες συνθήκες, με την ολική διάσπαση να πραγματοποιείται μέσα σε 5 – 10 λεπτά ακτινοβόλησης (τυπικές τιμές: 5 mg/L Fe^{2+}, 4.3 – 15 mg/L H_2O_2 και 200 μg/L ΕΕ2). Η διεργασία ακολουθεί δύο διαφορετικές κινητικές περιοχές, μια γρήγορη κατά τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης που ακολουθείται από ένα πιο αργό βήμα.

Η συνεισφορά των σκοτεινών αντιδράσεων Fenton στην αποδόμηση είναι σημαντική, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων Fenton. Παρόλα αυτά ο ευεργετικός ρόλος του ηλιακού φωτός ήταν αξιοσημείωτος σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ακόμα και απουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπως επίσης και για την ανοργανοποίηση του οργανικού υλικού της δευτεροβάθμιας εκροής. Εξετάστηκαν επίσης δύο φυσικές ορμόνες, η Ε1 και η Ε2 και η ενεργότητα τους ήταν σχεδόν ίδια με αυτή της ΕΕ2. Η διεργασία Solar Fenton είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία για την γρήγορη απομάκρυνση οιστρογόνων από περιβαλλοντικά δείγματα όπως οι δευτεροβάθμιες εκροές, παρόλα αυτά η οιστρογονικότητα που σχετίζεται με την υδατική μήτρα μπορεί να απομακρυνθεί μόνο μερικώς.

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι (α) η απλότητα της λειτουργίας της διεργασίας και (β) η χρήση ανανεώσιμης ενέργειας και μη δαπανηρού καταλύτη, κάνει την επεξεργασία ελκυστική. Παρόλα αυτά το κόστος που σχετίζεται με την χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου αλλά και η ανάγκη για μεταβολή του pH στις κατάλληλες συνθήκες (οξίνιση και μετέπειτα εξουδετέρωση) πρέπει να ληφθούν υπόψη ακόμα και στην περίπτωση που δεν υπάρχει η προσθήκη οξειδωτικών.

Υπ’ αυτό το πρίσμα, ο ρόλος του δίπτυχου ηλιακή ακτινοβολία / σίδηρος φαίνεται να είναι αποφασιστικός, αφού τα οιστρογόνα μπορούν να απομακρυνθούν κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος (ίσως με την εξαίρεση της μεταβολής του pH) ακόμα και χωρίς την προσθήκη οξειδωτικών. Η διεργασία φαίνεται επίσης να επιτυγχάνει απολύμανση, υπ’ αυτή την οπτική η διεργασία Solar Fenton θα μπορούσε να έχει τον ρόλο μιας τριτοβάθμιας επεξεργασίας τόσο για

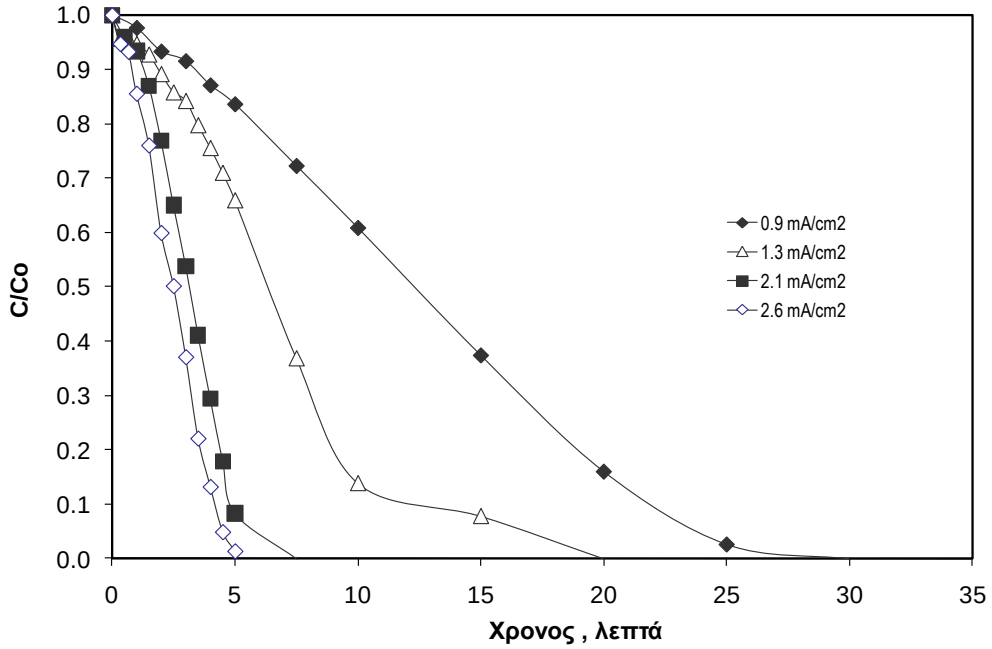
την απομάκρυνση συγκεκριμένων ενδοκρινικών διαταρακτών και άλλον μικρορύπων όσο και για την απομάκρυνση οργανικού υλικού αλλά και για την ταυτόχρονη απολύμανση των αστικών λυμάτων.

11. Ηλεκτροχημική οξείδωση για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών σε άνοδο BDD

11.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

11.1.1. Η επίδραση της έντασης του ρεύματος

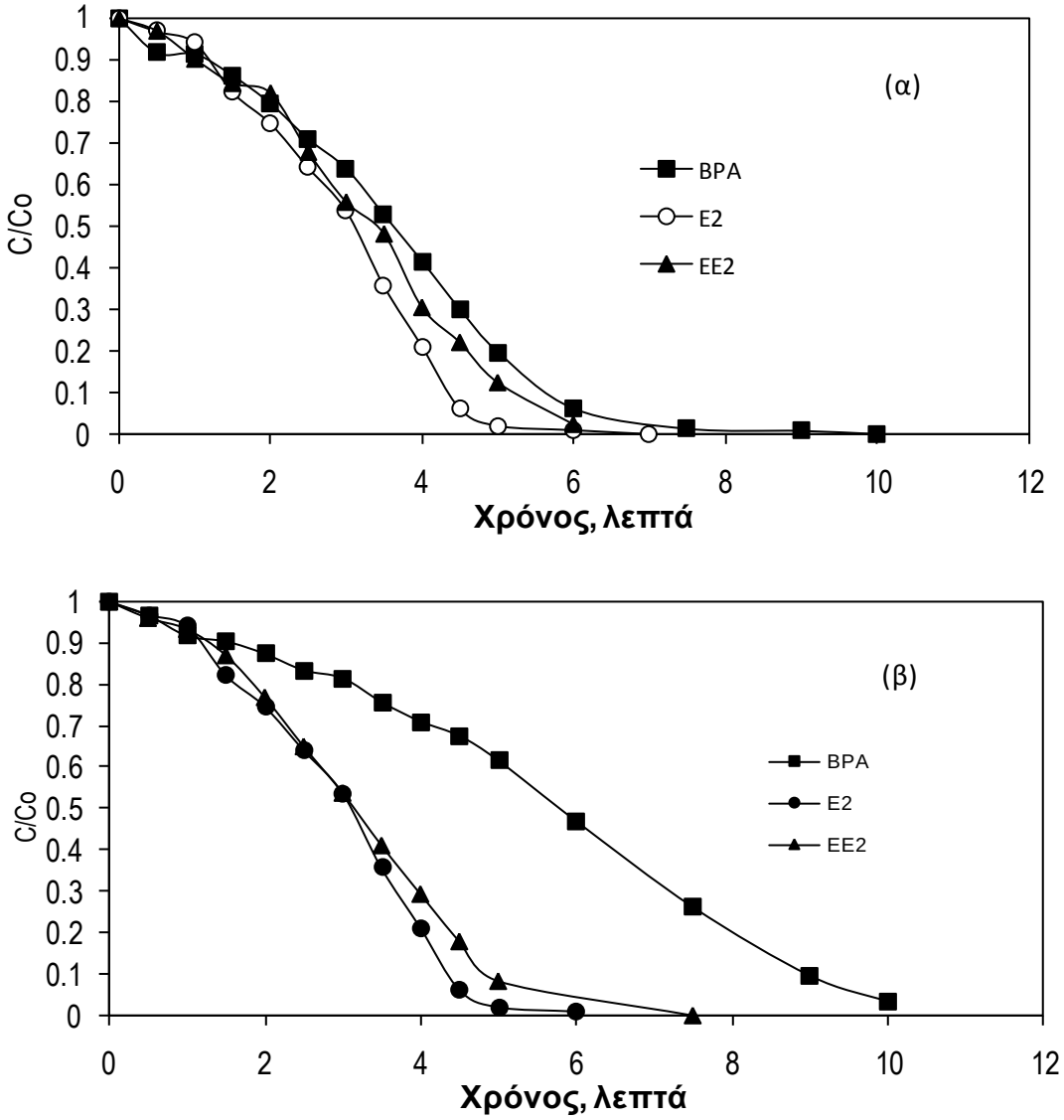
Για να μελετηθεί η επίδραση της έντασης του ρεύματος στην ηλεκτροχημική οξείδωση πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου μεταβαλλόταν η ένταση του ρεύματος στην κλίμακα 0.9 – 2.6 mA/cm^2 για την αποδόμηση 100 μg/L EE2 σε επεξεργασμένα λύματα δευτεροβάθμιας εκροής μετά το στάδιο της χλωρίωσης και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 11.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτή την σειρά των πειραμάτων δεν προστέθηκε ηλεκτρολύτης. Η απομάκρυνση αυξάνει με μια αύξηση της έντασης του ρεύματος και χρειάζονται περίπου 5 – 7 λεπτά για ολική μετατροπή της EE2 στα 2.6 – 2.1 mA/cm^2. Παρόλο που το οργανικό περιεχόμενο της EE2 αποτελεί μόνο το 1% του οργανικού υλικού της εκροής και αναμένεται να υπάρχει ανταγωνισμός για τις μη επιλεκτικές οξειδωτικές ρίζες επιτυγχάνεται χαμηλός χρόνος αντίδρασης.



Σχήμα 11.1. Επίδραση της έντασης του ρεύματος στην ηλεκτροχημική οξείδωση, [EE2]=100 μg/L, δευτεροβάθμια εκροή, pH=8.

Η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης δοκιμάστηκε και για την απομάκρυνση δύο άλλων ενδοκρινικών διαταρακτών, της BPA και της E2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.2 και οι τρεις

ενδοκρινικοί διαταράκτες δείχνουν μια παρόμοια ενεργότητα, γεγονός αναμενόμενο αφού οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν παρόμοια μοριακή δομή. Τα παραπάνω αποτελέσματα καθιστούν γενικότερα την διεργασία ελκυστική στην απομάκρυνση μικρορύπων. Πρέπει να τονιστεί ότι στα περιβαλλοντικά δείγματα υπάρχουν ταυτόχρονα πάρα πολλές ενώσεις που όμως συνήθως βρίσκονται σε αρκετά μικρότερες ποσότητες από τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν.

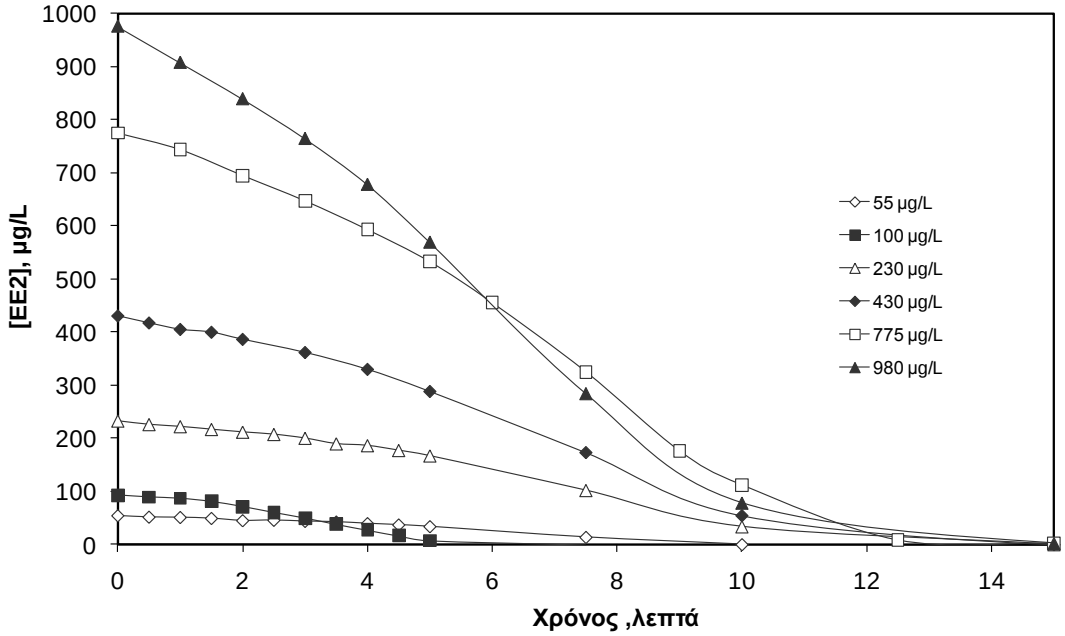


Σχήμα 11.2. Ηλεκτροχημική οξείδωση διαφόρων ενδοκρινικών διαταρακτών, (α) καθεμία μόνη της και (β) σε μίγμα, [EE2]=[BPA]=[E2]=100 μg/L, I=2.1 mA/cm^2, δευτεροβάθμια εκροή, pH=8.

11.1.2. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 στο εύρος 55 – 980 μg/L και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 11.3. Σε όλες τις περιπτώσεις επιτεύχθηκε

ολική απομάκρυνση της ΕΕ2 μέσα σε 15 λεπτά αντίδρασης. Κατά την διάρκεια των πρώτων σταδίων της αντίδρασης (π.χ. μέχρι τα 5 λεπτά η διάσπαση φαίνεται να είναι πρώτης τάξης ως προς την αρχική συγκέντρωση της ΕΕ2 στο εύρος των συγκεντρώσεων 100 – 775 μg/L), αν σχεδιασθεί ο λογάριθμος των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων με τον χρόνο η κινητική σταθερά υπολογίζεται σε 5.9±0.3 10^{-2} min^{-1}. Αυτός ο φαινόμενος ρυθμός κινητικής είναι σε συμφωνία με τιμές που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών (Nagata et al, 2006; Murugananthan et al., 2007; Feng et al., 2010).



Σχήμα 11.3. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ΕΕ2 στην ηλεκτροχημική οξείδωση, δευτεροβάθμια εκροή, pH=8, I=2.1 mA/cm^2.

Για χρόνους επεξεργασίας μεγαλύτερους από 5 λεπτά, ο ρυθμός διάσπασης γίνεται ταχύτερος. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένας ανταγωνισμός μεταξύ των ριζών υδροξυλίου που παράγονται ηλεκτροχημικά αλλά και άλλων οξειδωτικών ειδών μεταξύ της ΕΕ2 και του οργανικού υλικού της δευτεροβάθμιας εκροής, πράγμα που είναι πιο φανερό κατά τα πρώτα στάδια της αντίδρασης. Επίσης έπειτα από μια κρίσιμη τιμή ρεύματος, η αυξημένη παραγωγή ενεργού χλωρίου λόγω της ηλεκτρόλυσης των ιόντων χλωρίου που υπάρχουν ήδη στην δευτεροβάθμια εκροή αναμένεται να αυξήσουν την διάσπαση της ΕΕ2. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με μια παρόμοια μελέτη (Schmatz et al., 2009) που τονίζει την παρουσία του ηλεκτροχημικά παραγόμενου χλωρίου (από τα ιόντα χλωρίου που περιέχει το απόβλητο ή από αλάτι που

προστέθηκε) ως προς την απόδοση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης για την απολύμανση βιολογικά επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

11.1.3. Παραγωγή ενεργού χλωρίου

Σύμφωνα με την εργασία των Jeong et al. (2009) η παραγωγή ενεργού χλωρίου επιτυγχάνεται από την απευθείας οξείδωση των ιόντων Cl^- στην επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου (M) σύμφωνα με τις αντιδράσεις

$$M + Cl^- \rightarrow M(^{\bullet}Cl_{ad}) + e^- \quad (11.1)$$

$$2M(^{\bullet}Cl_{ad}) \rightarrow 2M + Cl_2 \quad (11.2)$$

Οι Jeong et al. (2009) μελέτησαν την παραγωγή χλωρίου με διαφορετικά υλικά ανόδου και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 11.1 :

Πίνακας 11.1. Σύγκριση της παραγωγής οξειδωτικών (ως ισοδύναμα mg/L Cl_2) για διαφορετικά ηλεκτρόδια ανόδου. [Ηλεκτρολύτης]=0.1 M, I = 100 mA/cm^2, χρόνος ηλεκτρόλυσης = 5 λεπτά. (Jeong et al., 2009).

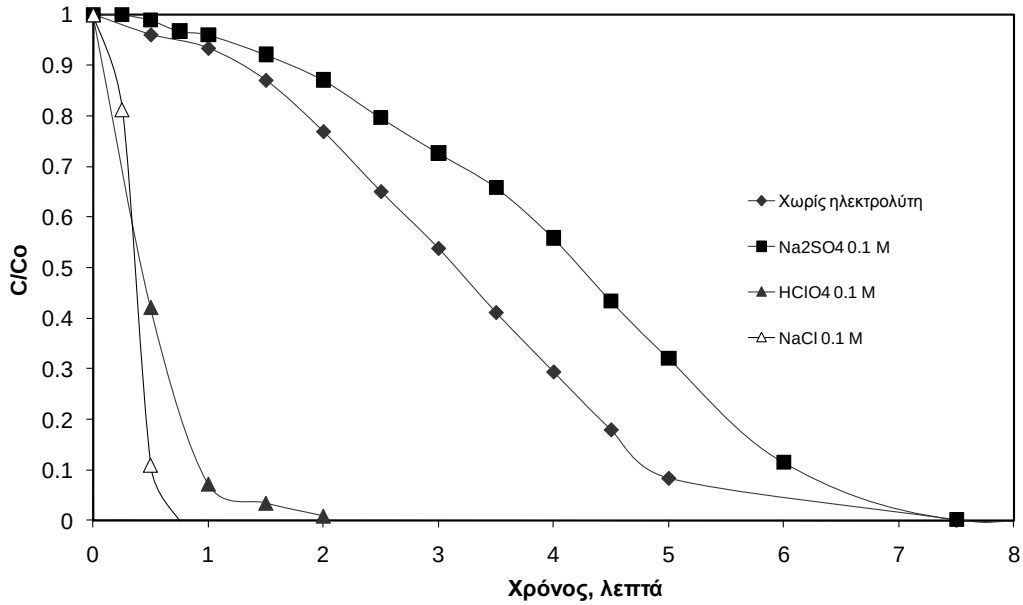
Ηλεκτρόδιο	**Ηλεκτρολύτης**			
	NaCl	**Na_2SO_4**	**$NaHCO_3$**	**NaH_2PO_4**
BDD	219	26	1.46	1.24
Ti/RuO_2	288	1.02	0.01	0.34
Ti/IrO_2	333	0.12	0.33	0.24
Ti/Pt-IrO_2	240	0.05	0.22	0.31
Pt	163	0.03	0.32	0.26

Σύμφωνα με τους Jeong et al. (2009) στην περίπτωση του BDD παράγεται ένα συγκεκριμένο επίπεδο ενεργού χλωρίου πράγμα που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός είναι διαφορετικός από την απευθείας οξείδωση τον ιόντων χλωρίου. Ο πιο πιθανός μηχανισμός φαίνεται να είναι η έμμεση οξείδωση των ιόντων Cl^- από τις ρίζες υδροξυλίου μιας και το BDD έχει εξαιρετική απόδοση ως προς την παραγωγή αυτών των ιδιαίτερα δραστικών και μη επιλεκτικών ριζών. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε εμμέσως από τους Jeong et al. (2009) αφού η παραγωγή χλωρίου από το BDD έγινε μηδενική όταν πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με βουτανόλη που χρησιμοποιείται ως παγίδα των υδροξυλίων ενώ στο ίδιο πείραμα με ηλεκτρόδιο ανόδου Ti/IrO_2 παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στην παραγωγή ενεργού χλωρίου αφού σε αυτή την περίπτωση η

μεγαλύτερη ποσότητα του χλωρίου παράγεται από την απευθείας οξείδωση των ιόντων Cl^-.

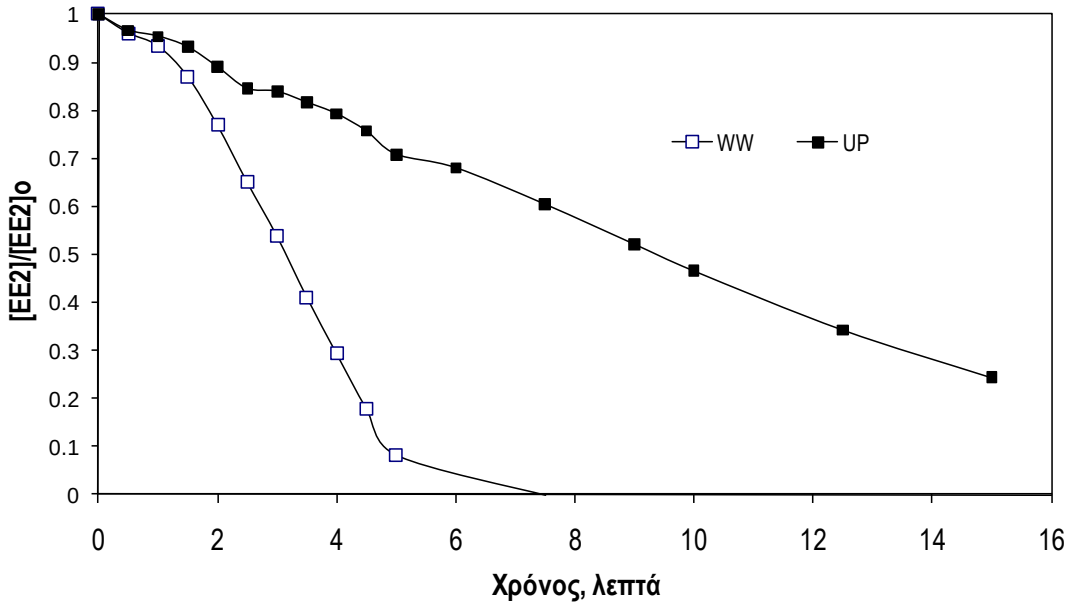
11.1.4. Η επίδραση του ηλεκτρολύτη

Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα προσθέτοντας στην εκροή 0.1 M NaCl (3550 mg/L Cl^-). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 11.4, πραγματοποιείται ολική διάσπαση της ΕΕ2 σε λιγότερο από 1 λεπτό, γεγονός που επιβεβαιώνει τον ευεργετικό ρόλο του χλωρίου και πιθανώς άλλων ηλεκτροπαραγομένων οξειδωτικών ειδών. Επιπλέον η αύξηση της αλατότητας οδήγησε και σε αύξηση της αγωγιμότητας της εκροής κατά μία τάξη μεγέθους (δηλαδή από 0.82 σε 8.9 mS/cm), γεγονός που οδήγησε στην μείωση της μέσης τάσης που εφαρμόζεται κατά 50% που συνεπάγεται μείωση του κόστους. Ο ρόλος των ιόντων χλωρίου επιβεβαιώθηκε εμμέσως με ένα πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε υπερκάθαρο νερό. Σε αυτή την περίπτωση για την αύξηση της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε 0.1 M υπερχλωρικό οξύ, το οποίο είναι αδρανής ηλεκτρολύτης, υπό την έννοια ότι δεν παράγει ενεργό χλώριο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.5 η αντίδραση στο νερό είναι σημαντικά πιο αργή από ότι στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής αν και κάποιος θα περίμενε το αντίθετο λόγω του ανταγωνισμού για τα οξειδωτικά είδη μεταξύ ΕΕ2 και δευτεροβάθμιας εκροής.



Σχήμα 11.4. Επίδραση του ηλεκτρολύτη στην ηλεκτροχημική οξείδωση, [EE2]=100 μg/L, I=2.1 mA/cm^2, δευτεροβάθμια εκροή, pH=8.

Παρόλα τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα του χλωριούχου νατρίου ως ηλεκτρολύτη, η χρήση του πρέπει να εξετάζεται με προσοχή λόγω του πιθανού σχηματισμού οργανοχλωριωμένων παραπροϊόντων (Gotsi et al., 2005; Perez et al., 2010). Πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι ο σχηματισμός τέτοιων παραπροϊόντων δεν αποδείχτηκε με τα αναλυτικά πρωτόκολλα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.



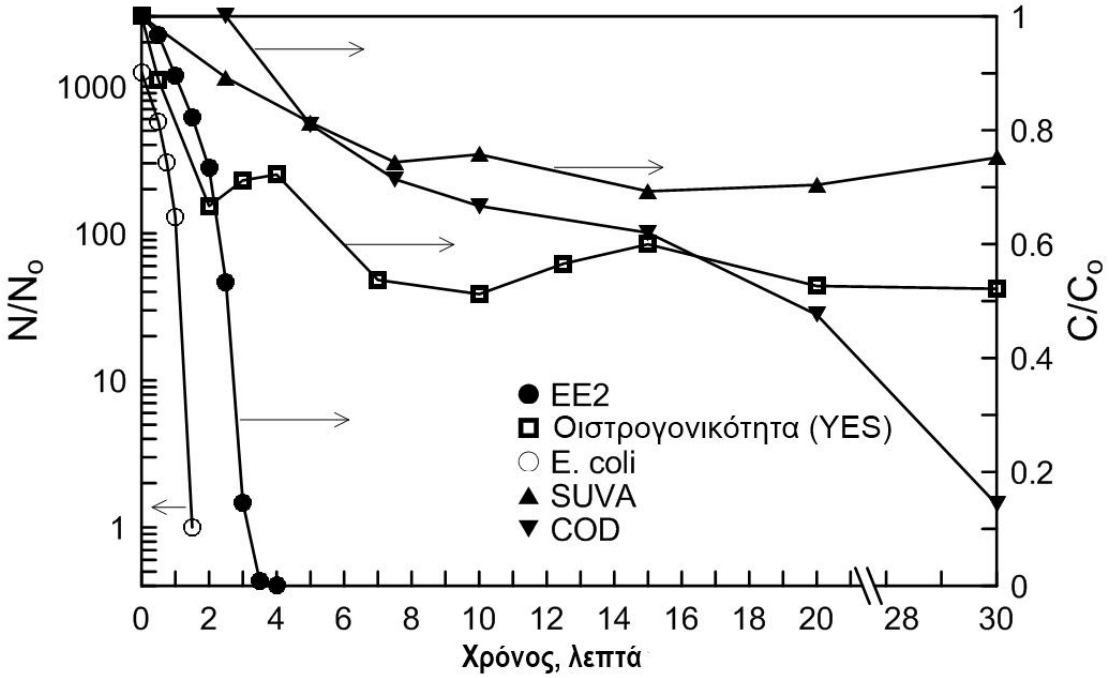
Σχήμα 11.5. Επίδραση της υδατικής μήτρας στην ηλεκτροχημική οξείδωση της EE2, [EE2]o=100 μg/L, I=2.1 mA/cm^2, 0.1 M $HClO_4$, UP: υπερκάθαρο νερό, WW: δευτεροβάθμια εκροή.

Υπ' αυτή την οπτική επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα προσθέτοντας 0.1 M Na_2SO_4 (9600 mg/L SO_4^{2-}) ως ηλεκτρολύτη, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση της αγωγιμότητας στα 19.8 mS/cm. Σε αυτή την περίπτωση ενδιαφέρουσα είναι η παρατήρηση ότι ο αρχικός ρυθμός της διάσπασης της EE2 μειώνεται αναφορικά με το πείραμα χωρίς προσθήκη ηλεκτρολύτη, παρόλα αυτά η ολική διάσπαση της EE2 πραγματοποιήθηκε περίπου στον ίδιο χρόνο. Παρά το γεγονός ότι από το SO_4^{2-} μπορούν να σχηματισθούν ρίζες $S_2O_8^{2-}$, είτε αυτό το μονοπάτι δεν ευνοείται στο pH 8, είτε υπάρχει μια επιλεκτικότητα του $S_2O_8^{2-}$ στην οξείδωση οργανικών διαφορετικών από την EE2.

11.1.5. Απομάκρυνση οιστρογονικότητας και απολύμανση – Χρήση ηλεκτρόλυσης ως τριτοβάθμια επεξεργασία

Κλείνοντας, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα σε δευτεροβάθμια εκροή πριν την χλωρίωση για να

μελετηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας ως τριτοβάθμια επεξεργασία. Στην εκροή η οποία περιείχε πληθυσμό *E.coli* (N) ίσο με 1250 αποικίες/mL προστέθηκαν 100 μg/L ΕΕ2 και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική οξείδωση στα 2.1 mA/cm^2. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 11.6 πραγματοποιείται ολική απολύμανση και απομάκρυνση της ΕΕ2 σε 1.5 και 3.5 λεπτά αντίδρασης αντίστοιχα. Αυτό συνεπάγεται κατανάλωση ενέργειας περίπου 0.2 kWh/m^3 εκροής. Από την άλλη μεριά, η συνολική οιστρογονικότητα μειώνεται κατά 50% έπειτα από 30 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης, γεγονός που σημαίνει ότι συγκεκριμένα παραπροϊόντα της οξείδωσης της ΕΕ2 αλλά και/ή κάποια συστατικά του οργανικού υλικού της εκροής διατηρούν ως ένα βαθμό την οιστρογονικότητα.



Σχήμα 11.6. Ταυτόχρονη απομάκρυνση της ΕΕ2 και *E.coli* από βιολογικά επεξεργασμένα λύματα πριν την χλωρίωση. Μεταβολή της οιστρογονικότητας, του COD και του δείκτη SUVA. Συνθήκες [EE2]=100 μg/L , I=2.1 mA/cm^2.

Πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι το 23% της οιστρογονικότητας της εκροής οφείλεται σε διαφορετικές ουσίες από την ΕΕ2. Παράλληλα η απομάκρυνση του COD έφτασε το 85% στα 30 λεπτά πράγμα που συνεπάγεται υψηλό βαθμό ανοργανοποίησης. Παράλληλα η τιμή SUVA της εκροής (που ορίζεται ως ο λόγος της απορρόφησης σε μήκος κύματος 254 nm ως προς τον ολικό οργανικό άνθρακα) μειώνεται από 1.6 πριν την επεξεργασία σε 1.2 L/(mg m), έπειτα από

30 λεπτά ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της μείωσης της συγκέντρωσης των χουμικών ουσιών που είναι πρόδρομες ενώσεις των επικίνδυνων τριαλομεθανίων (Ates et al., 2007). Υπ' αυτό το πρίσμα, τα αποτελέσματα είναι αναμφισβήτητα υποσχόμενα καθώς η οξείδωση με άνοδο BDD προσφέρει έναν εναλλακτικό τρόπο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων που θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του νερού.

11.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η οξείδωση της EE2 με την χρήση ανόδου αδάμαντα εμπλουτισμένου με βόριο από εκροή δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταβάλλοντας την ένταση του ρεύματος (0 – 2.6 mA/cm^2), την αρχική συγκέντρωση της EE2 (55 – 980 μg/L), τον τύπο των ηλεκτρολυτών (NaCl, $HClO_4$, Na_2SO_4) , την υδατική μήτρας (υπερκάθαρο νερό και δευτεροβάθμια εκροή) καθώς επίσης μελετήθηκε και η απομάκρυνση και άλλων διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης (E2 και BPA). Μελετήθηκε επίσης η ταυτόχρονη μεταβολή της οιστρογονικότητας και της απολύμανσης αλλά και η ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικού υλικού. Η διάσπαση της EE2 στην δευτεροβάθμια εκροή αυξάνει με αύξηση της έντασης του ρεύματος και χρειάζονται περίπου 5 – 7 λεπτά για ολική μετατροπή της EE2 στα 2.6 – 2.1 mA/cm^2. Η απομάκρυνση της EE2 φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση με την κινητική σταθερά να ισούται με $9\pm0.3\ 10^{-2}\ min^{-1}$, ενώ παρατηρήθηκε ότι για χρόνους επεξεργασίας μεγαλύτερους από 5 λεπτά, ο ρυθμός διάσπασης γίνεται ταχύτερος πιθανότατα λόγω της αυξημένης παραγωγής ενεργού χλωρίου εξαιτίας της ηλεκτρόλυσης των ιόντων χλωρίου που υπάρχουν ήδη στην δευτεροβάθμια εκροή.

Η προσθήκη 0.1 M Na_2SO_4 δεν οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης, ενώ αντίθετα με την προσθήκη 0.1 M NaCl παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση, ειδικότερα πραγματοποιείται ολική διάσπαση της EE2 σε λιγότερο από 1 λεπτό, γεγονός που επιβεβαιώνει τον ευεργετικό ρόλο του χλωρίου. Ο ρόλος των ιόντων χλωρίου επιβεβαιώθηκε εμμέσως με ένα πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε υπερκάθαρο νερό και ηλεκτρολύτη 0.1 M $HClO_4$, όπου η αντίδραση στο νερό είναι σημαντικά πιο αργή από ότι στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής αν και κάποιος θα περίμενε το αντίθετο λόγω του ανταγωνισμού για τα οξειδωτικά είδη μεταξύ EE2 και δευτεροβάθμιας εκροής.

Κλείνοντας, για να μελετηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας ως τριτοβάθμια επεξεργασία

πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα όπου προστέθηκαν 100 μg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή πριν το στάδιο της χλωρίωσης στα 2.1 mA/cm^2 όπου πραγματοποιείται πλήρης απολύμανση και απομάκρυνση της EE2 σε 1.5 και 3.5 λεπτά αντίδρασης, αντίστοιχα. Η απομάκρυνση της οιστρογονικότητας ήταν περίπου 50% στα 30 λεπτά οξείδωσης, πράγμα που υποδηλώνει τον σχηματισμό οιστρογονικά ενεργών παραπροϊόντων της EE2 ή του οργανικού υλικού. Παράλληλα η απομάκρυνση του COD έφτασε το 85% σε 30 λεπτά, ενώ ο δείκτης SUVA μειώθηκε από 1.6 σε 1.2 L/(mg m).

Η ηλεκτροχημική οξείδωση με BDD είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την ταυτόχρονη απομάκρυνση μικρορύπων, μικροοργανισμών και του εναπομείνοντος οργανικού φορτίου λυμάτων που προέρχονται από δευτεροβάθμια εκροή. Υπ' αυτό το πρίσμα, η διεργασία έχει τη δυναμική να επιτύχει τα αυστηρά όρια που πρέπει να πληρούνται για ασφαλή διάθεση ή για την επίτευξη υψηλής ποιότητας νερού για επαναχρησιμοποίηση.

12. Εφαρμογή των υπερήχων στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών

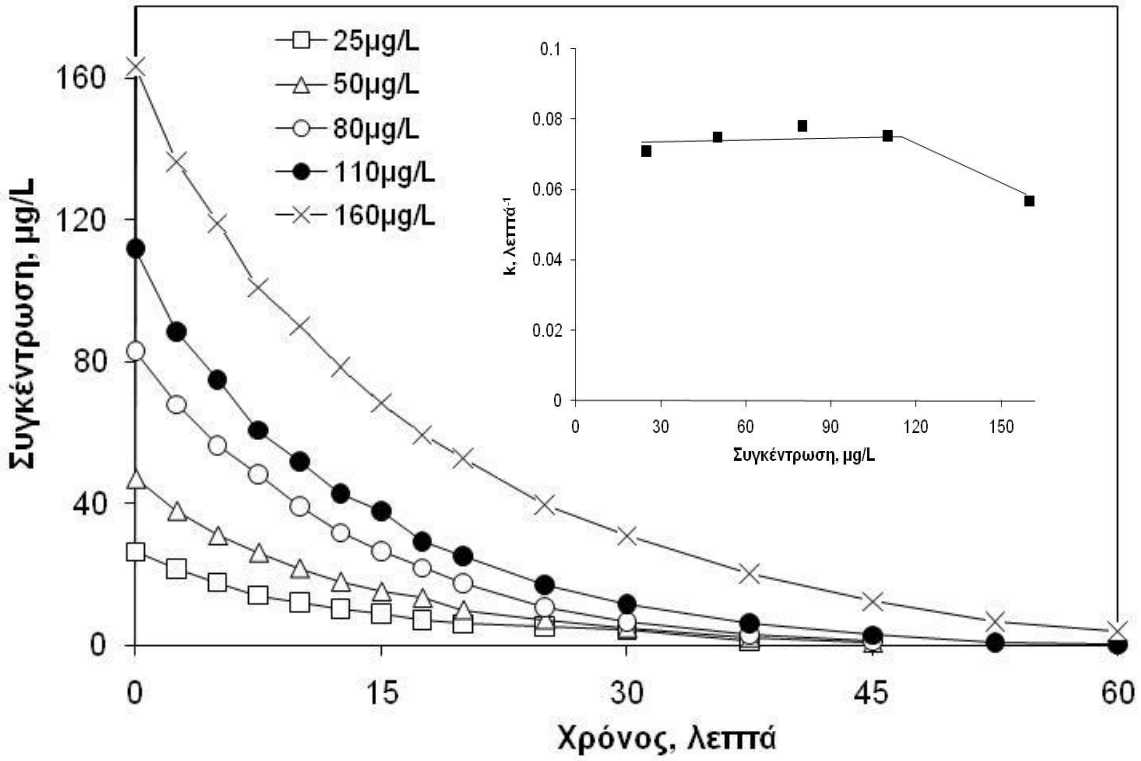
12.1. Αποτελέσματα – Συζήτηση

12.1.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ΕΕ2

Στο Σχήμα 12.1 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της ΕΕ2 ως συνάρτηση του χρόνου υπερηχοβόλησης και της αρχικής συγκέντρωσης του οιστρογόνου σε πυκνότητα ισχύος 46 W/L, στους 25 °C και στο φυσικό pH του διαλύματος. Για συγκεντρώσεις μεταξύ 25 και 110 μg/L η απομάκρυνση της ΕΕ2 είναι ανεξάρτητη της αρχικής συγκέντρωσης, για παράδειγμα είναι 33±1% και 67±1% ύστερα από 5 και 15 λεπτά υπερηχοβόλησης αντίστοιχα. Αυτή η συμπεριφορά είναι μια τυπική κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 8.1)

$$-dC/dt = kC \Leftrightarrow Ln(C_o/C) = kt \Leftrightarrow Ln(1-X) = kt \qquad (8.1)$$

όπου C και C_o είναι η συγκέντρωση της ΕΕ2 σε χρόνο t και 0 αντίστοιχα, X είναι η μετατροπή και k είναι η φαινόμενη κινητική σταθερά. Αν τα δεδομένα του Σχήματος 12.1 σχεδιαστούν με την μορφή της εξίσωσης 8.1, οι τιμές της κινητικής σταθεράς k μπορούν να υπολογιστούν από την κλίση των ευθειών που προκύπτουν. Πρέπει εδώ να αναφερθεί ότι σε αυτή την μελέτη η γραμμική προσαρμογή εφαρμόστηκε για μετατροπή μέχρι και 90% και ο συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης (R^2) ήταν συνήθως μεγαλύτερος από 99%. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 12.1 (ένθετο) η τιμή της κινητικής σταθεράς ισούται με 74.5±3.5 10^{-3} min^{-1} για συγκεντρώσεις ΕΕ2 μεταξύ 25 – 110 μg/L, αλλά μειώνεται στα 56.7 10^{-3} min^{-1} για συγκέντρωση ίση με 160 μg/L. Αυτό υποδεικνύει ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η κινητική αρχίζει να αποκλίνει από πρώτης τάξης, παρόλα αυτά η προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση 8.1 είναι και πάλι εξαιρετική. Για παράδειγμα, αν η αντίδραση ήταν μηδενικής τάξης ως προς την συγκέντρωση της ΕΕ2, θα μειωνόταν αναλογικά με την αύξηση της συγκέντρωσης, μια αύξηση 45% (από τα 110 στα 160 μg/L) έχει ως αποτέλεσμα 15 – 20% μείωση της μετατροπής έπειτα από 5 – 15 λεπτά αντίδρασης, όπου και φαίνεται να συμβαίνει η μετάβαση από την κινητική πρώτης τάξης σε χαμηλότερη τάξη. Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν σε συνάρτηση με το πιθανό μονοπάτι διάσπασης της ΕΕ2 μέσω υπερήχων.



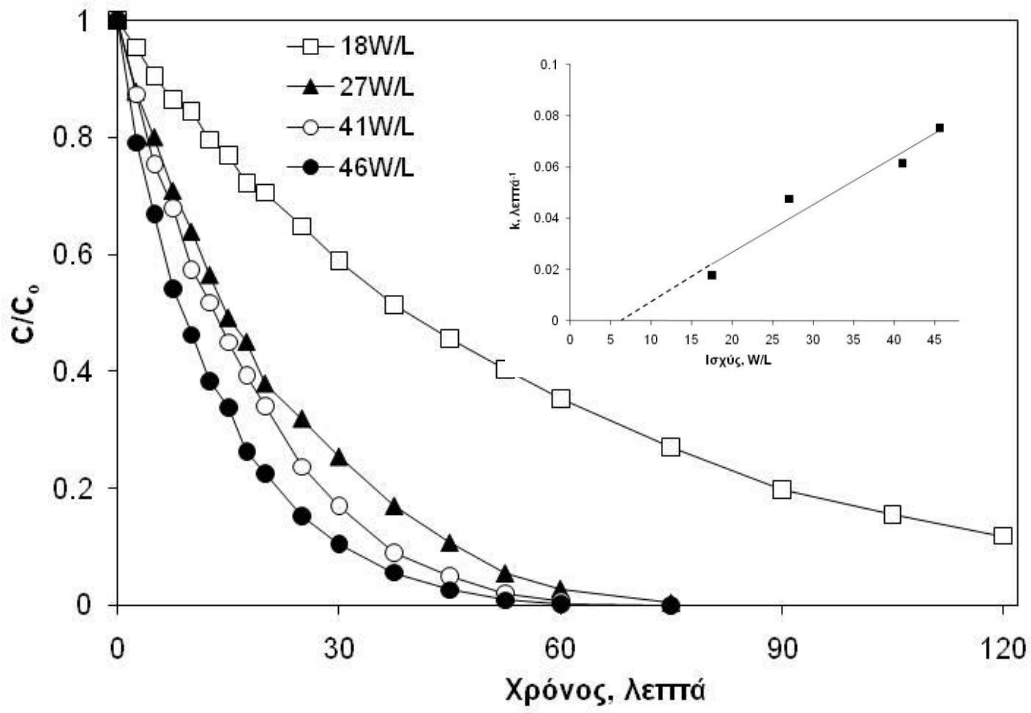
Σχήμα 12.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 στην διάσπαση σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύ, 25 °C και φυσικό pH. Ένθετο γράφημα: Αλλαγή της κινητικής σταθεράς συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης της EE2.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η διαλυτότητα της EE2 στο νερό (11.2 mg/L) είναι 2-3 τάξεις μεγαλύτερη από την συγκέντρωση όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και ότι είναι μη πτητική (η σταθερά Henry είναι $7.94\ 10^{-12}$ atm.m^3/mol (Fu et al., 2007), η αποδόμηση μέσω πυρόλυσης στο εσωτερικό των φυσαλίδων της ακουστικής σπηλαίωσης αναμένεται να είναι ασήμαντη. Αντίθετα οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται κατά την σονόλυση του νερού φαίνεται να είναι ο κύριος μηχανισμός αντίδρασης, τόσο στην διεπιφάνεια των φυσαλίδων, όσο και στον κύριο όγκο του διαλύματος. Οι ρίζες αυτές επίσης συνδυάζονται προς σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση 2.19. Επειδή ο ρυθμός παραγωγής των ριζών υδροξυλίου είναι συνάρτηση μόνο της εφαρμοζόμενης ισχύος των υπερήχων, αύξηση της συγκέντρωσης του οιστρογόνου αυξάνει την πιθανότητα οι ρίζες να επιτεθούν στην EE2 και συνεπακόλουθα, ο ρυθμός αυξάνεται γραμμικά στην κλίμακα 25 – 110 μg/L (ο αρχικός ρυθμός που υπολογίστηκε στα πρώτα 5 λεπτά της αντίδρασης είναι 1.74 και 7.42 μg/(L min) στα 25 και

110 μg/L αντίστοιχα) που υποδηλώνει κινητική πρώτης τάξης. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ΕΕ2, οι ρίζες υδροξυλίου γίνονται ο περιοριστικός παράγοντας και επομένως η αντίδραση γίνεται χαμηλότερης τάξης.

12.1.2. Η επίδραση της ισχύος

Στο Σχήμα 12.2 φαίνεται η επίδραση της μεταβολής την ισχύος στην αποδόμηση 110 μg/L ΕΕ2 στους 25 °C και στο φυσικό pH. Η μεγάλη επίδραση της ισχύος σχετίζεται με την αύξηση του φαινόμενου της ακουστικής σπηλαίωσης που πραγματοποιείται σε μεγάλες τιμές ισχύος. Όσο η ισχύς αυξάνει, ο αριθμός των φυσαλίδων που εκρήγνυνται επίσης αυξάνει, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένους ρυθμούς αποδόμησης (π.χ. από 47.5 10^{-3} σε 75.3 10^{-3} min^{-1} όταν η ισχύς αυξάνει από τα 27 στα 46 W/L). Η επίδραση αυτή συμφωνεί με παρεμφερείς μελέτες όπου αναφέρεται μια παρόμοια γραμμική συσχέτιση για την απομάκρυνση της BPA (Torres et al., 2008), χλωροφαινολών (Emery et al., 2003), χρωμάτων (Destaillats et al., 2006) και



Σχήμα 12.2 Επίδραση της ισχύος στην αποδόμηση 110 μg/L ΕΕ2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα, 25 °C και φυσικό pH. Ένθετο γράφημα: Αλλαγή της κινητικής σταθεράς συναρτήσει της ισχύος.

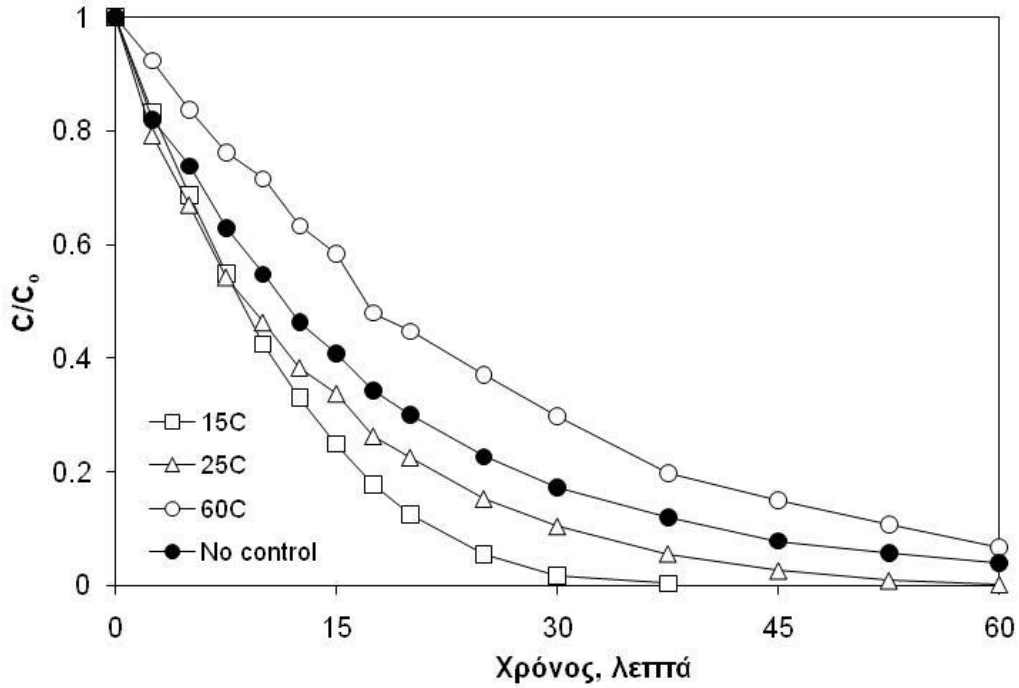
φαρμακευτικών ουσιών (Mendez – Arriaga et al., 2008; Quesada – Penate et al., 2009). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η εμφάνιση μιας τιμής κατωφλιού στα 6 W/L κάτω από την οποία δεν πραγματοποιείται οξείδωση. Πραγματοποιήθηκε ένα επιπλέον πείραμα προς επιβεβαίωση της τιμής του κατωφλιού όπου η απομάκρυνση που παρατηρήθηκε ήταν αμελητέα, δηλαδή 5% ύστερα από 60 λεπτά.

12.1.3. Η επίδραση της θερμοκρασίας

Στο Σχήμα 12.3 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας του διαλύματος στην αποδόμηση 110 μg/L EE2 σε 46 W/L ισχύος και στο φυσικό pH. Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της θερμοκρασίας για τα πειράματα που έγιναν στους 15, 25 και 60 °C ενώ έγινε και ένα πείραμα χωρίς έλεγχο θερμοκρασίας. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία αυξήθηκε προοδευτικά από την θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 25 °C) έως και τους 65 °C λόγω της έκλυσης της θερμότητας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η παρατήρηση ότι η αποδόμηση ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου ολική απομάκρυνση επιτυγχάνεται έπειτα από 30 λεπτά αντίδρασης, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τα πειράματα στην υψηλή θερμοκρασία ήταν μόνο 70%. Το γεγονός ότι η απομάκρυνση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος αντιδραστήρα φαίνεται να σχετίζεται με την επίδραση της θερμοκρασίας τόσο στο κατώφλι ενέργειας για τον σχηματισμό των σπηλαίων, όσο και με την ένταση της εσωτερικής έκρηξης της φυσαλίδας (Thompson et al., 1999). Η μέγιστη θερμοκρασία (T_{max}) όπου επιτυγχάνεται κατά την διάρκεια της κατάρρευσης της φυσαλίδας δίνεται από την σχέση :

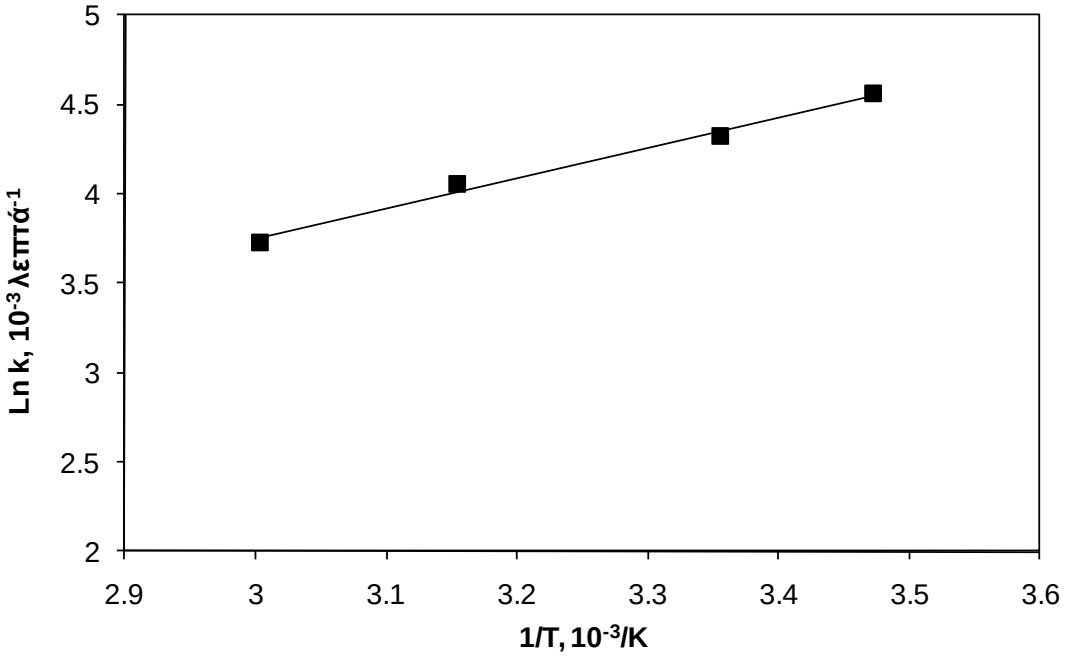
$$T_{max} = (\gamma - 1) T_o P / P_o \qquad (12.1)$$

όπου T_o είναι η θερμοκρασία του διαλύματος, P_o είναι η τάση ατμών του διαλύματος, P είναι η πίεση στο υγρό κατά την διάρκεια της κατάρρευσης και γ είναι η πολυτροπική σταθερά του αερίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοείται η δημιουργία φυσαλίδων λόγω της αύξησης της τάσης ατμών. Παρόλα αυτά αυτό το πλεονέκτημα μειώνεται από το γεγονός ότι το σπήλαιο περιέχει περισσότερο ατμό, πράγμα που μειώνει την ένταση της έκρηξης της φυσαλίδας και επομένως την μέγιστη θερμοκρασία T_{max}. Επιπλέον η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να βοηθά την εξάτμιση της υγρής φάσης, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των πυρήνων που είναι διαθέσιμοι για τον σχηματισμό σπηλαίων.



Σχήμα 12.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση 110 μg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύ, 25 °C και φυσικό pH.

Το εύρημα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Fu et al. (2007) όπου μελετήθηκε η απομάκρυνση ενός μίγματος επτά οιστρογόνων (στα οποία συμπεριλαμβάνεται η EE2), μέσω υπέρηχων συχνότητας 20 kHz, κάτω από έλεγχο της θερμοκρασίας στους 20 °C, αλλά και χωρίς έλεγχο θερμοκρασίας. Η μετατροπή στο μίγμα ήταν 45% ύστερα από 90 λεπτά αντίδρασης στους 20 °C, αλλά μειωνόταν στο 20% σε 85 °C (που ήταν και η τελική θερμοκρασία στο διάλυμα στο πείραμα χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας). Στο Σχήμα 12.4 φαίνεται η μεταβολή της κινητικής σταθεράς ως προς την θερμοκρασία με τη μορφή μιας εξίσωσης τύπου Arrhenius. Για το εύρος των πειραματικών συνθηκών που εξετάσθηκαν, η κινητική σταθερά φαίνεται να μειώνεται εκθετικά με την θερμοκρασία. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι για τα πειράματα χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας λήφθηκε υπόψη μια μέση θερμοκρασία 44 °C.



Σχήμα 12.4. Μεταβολή της κινητικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας, 110 μg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύος, 25 °C και φυσικό pH.

12.1.4. Η επίδραση του αερισμού

Όλα τα πειράματα που συζητήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους πραγματοποιήθηκαν σε ανοιχτό σύστημα σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα (open air equilibrium). Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την αποδόμηση 110 μg/L EE2 σε ισχύ 46 W/L και στους 25 °C στο φυσικό pH με συνεχή προσθήκη αέρα, οξυγόνου ή ήλιου. Η κινητική σταθερά που υπολογίστηκε από τα αντίστοιχα διαγράμματα συγκέντρωσης χρόνου ήταν 64.4 10^{-3} και 67.7 10^{-3} min^{-1} για αέρα και οξυγόνο, αντίστοιχα αλλά αυξήθηκε στην τιμή 81 10^{-3} min^{-1} για το ήλιο. Η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας αυξάνει με την αύξηση της πολυτροπικής σταθεράς σύμφωνα με την εξίσωση (12.1) και έτσι εξηγείται η εξαιρετική απόδοση του ηλίου (γ=1.67) συγκριτικά με τα διατομικά αέρια (γ=1.4). Από την άλλη πλευρά, το διαλυμένο οξυγόνο φαίνεται να προάγει την αποδόμηση λόγω της παραγωγής επιπρόσθετων οξειδωτικών ειδών σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :

$$O_2 \rightarrow {}^{\bullet}O + {}^{\bullet}O \qquad (12.2)$$

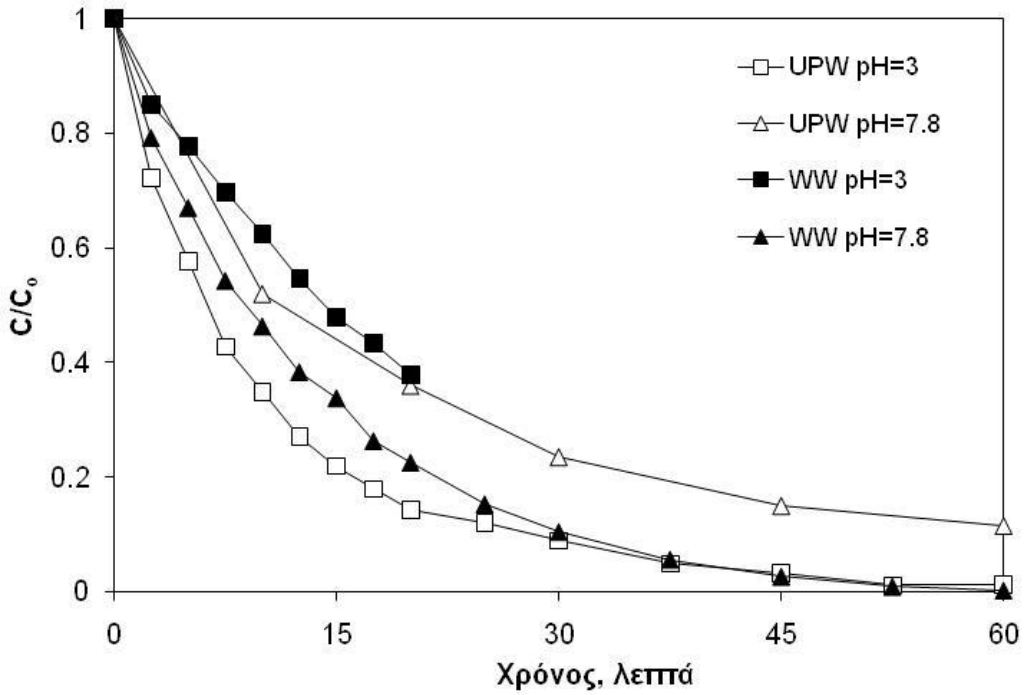
$$H_2O_2 + {}^{\bullet}O \rightarrow {}^{\bullet}HO_2 + HO^{\bullet} \qquad (12.3)$$

$$O_2 + {}^{\bullet}H \rightarrow {}^{\bullet}HO_2 \qquad (12.4)$$

Επιπλέον η θερμική αγωγιμότητα του οξυγόνου (στον αέρα) είναι μόλις 26.2 mW/(m.K) στους 27 °C, μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη από αυτή του ηλίου (156.7 mW/(m.K) (Lide et al., 2006). Αυτό θα μπορούσε να μειώσει την ποσότητα της θερμότητας που διαχέεται κατά την διάρκεια της κατάρρευσης των φυσαλίδων, γεγονός που κάνει πιο έντονη την ακουστική σπηλαίωση. Επομένως, η επωφελής επίδραση της υψηλότερης θερμοκρασίας που παράγεται από το ήλιο φαίνεται να υπερνικά την παραγωγή περισσότερων ριζών και τη διάχυση μικρότερης θερμότητας που σχετίζεται με το οξυγόνο (ή τον αέρα). Επειδή και τα τρία αέρια έχουν συγκρίσιμες διαλυτότητες (δηλαδή 1.4 10^{-5}, 2.3 10^{-5} και 0.7 10^{-5} mol fraction στους 25 °C και μία ατμόσφαιρα για αέρα, οξυγόνο και ήλιο αντίστοιχα (Lide et al., 2006), ο αριθμός των μορίων που είναι διαθέσιμα να δράσουν ως πυρήνες για την σπηλαίωση θα είναι παρόμοιος, επομένως δεν επηρεάζει την σχετική ενεργότητα.

12.1.5. Η επίδραση της υδατικής μήτρας

Μελετήθηκε η επίδραση της υδατικής μήτρας στην αποδόμηση 110 μg/L EE2 με ισχύ 46 W/L στους 25 °C και στο φυσικό pH. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.5, η απομάκρυνση της EE2 από την δευτεροβάθμια εκροή είναι πιο γρήγορη από ότι στο υπερκάθαρο νερό με τις αντίστοιχες κινητικές σταθερές να είναι 75.3 10^{-3} και 39.9 10^{-3} min^{-1}. Το αποτέλεσμα αυτό, σε πρώτη ανάγνωση, προκαλεί έκπληξη αφού η δευτεροβάθμια εκροή περιέχει 7.8 mg/L οργανικού υλικού, που έχει βρεθεί ότι είναι ανθεκτικό στην ακτινοβόληση υπερήχων σε συνθήκες παρόμοιες με αυτή την εργασία, αλλά και σε άλλες τεχνολογίες προηγμένης οξείδωσης (Dialynas et al., 2008). Λαμβάνοντας υπόψη ότι (α) η συγκέντρωση της EE2 αντιπροσωπεύει μόνο το 1.1% του οργανικού άνθρακα στην δευτεροβάθμια εκροή και (β) η κινητική θα προσεγγίζει την μηδενική τάξη ως προς το ολικό περιεχόμενο σε άνθρακα, κάποιος θα ανάμενε χαμηλότερες μετατροπές στα επεξεργασμένα λύματα από ότι στο υπερκάθαρο νερό, αφού το μεγαλύτερο μέλος της ενέργειας των υπερήχων θα καταναλωνόταν προς την οξείδωση του οργανικού υλικού.



Σχήμα 12.5. Αποδόμηση 110 μg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύ, 25 °C και pH=7.8 (φυσικό) ή 3. UP: υπερκάθαρο νερό, WW: δευτεροβάθμια εκροή.

Η πολυπλοκότητα της σύνθεσης της υδατικής μήτρας θα μπορούσε να δράσει θετικά με κάποιους από τους παρακάτω τρόπους :

(α) Η παρουσία των ιόντων χλωρίου μπορεί να αυξήσει την δρώσα δύναμη για την μεταφορά μάζας από το υγρό διάλυμα προς την διεπιφάνεια, στην οποία και ενισχύεται η αποδόμηση (φαινόμενο εξαλάτωσης). Οι Suri et al. (2010) έχουν αναφέρει ότι η κινητική σταθερά για την απομάκρυνση 10 μg/L EE2 σε υπερκάθαρο νερό στα 20 kHz αυξάνει οριακά παρουσία 100 mg/L χλωριδίων αλλά διπλασιάζεται για συγκέντρωση 10 g/L. Έχει αναφερθεί και σε άλλες έρευνες ο θετικός ρόλος της αλατότητας για την αποδόμηση αρκετών οργανικών όπου συμπεριλαμβάνονται οι ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικά (Sanchez – Prado et al., 2008). Επίσης η οξειδωτική δράση των σουλφιδίων και των νιτρικών που υπάρχουν στην δευτεροβάθμια εκροή δεν μπορεί να αποκλειστεί καθώς και τα δύο ανάγονται παρουσία οργανικών συστατικών (Fanning et al., 2000; Mougin et al., 2007).

(β) Πρόσφατες έρευνες έχουν αποδείξει τον ευεργετικό ρόλο των διττανθρακικών ως προς την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών με τους υπέρηχους (Petrier et al., 2010; Chiha et

al., 2011) ή υπεριώδη ακτινοβολία (Tercero et al., 2007). Στην μελέτη των Petrier et al. (2010) βρέθηκε ότι η προσθήκη διττανθρακικών στην κλίμακα 12 – 500 mg/L αύξησε τον αρχικό ρυθμό απομάκρυνσης για συγκέντρωση BPA στο εύρος 5 – 27 μg/L μέχρι και 3 φορές. Στην μελέτη των Chiha et al. (2011), αναφέρθηκε ότι επιτεύχθηκε ολική απομάκρυνση 50 μg/L – διμέθυλο- βενζυλική φαινόλη ύστερα από 8 λεπτά επεξεργασίας παρουσία 250 mg/L διττανθρακικών, ενώ η αντίστοιχη τιμή χωρίς τα διττανθρακικά ήταν 70%. Από την άλλη πλευρά, οι Suri et al. (2010) ανέφεραν ότι δεν υπήρχε επίδραση της αλκαλικότητας στην αποδόμηση μέσω υπερήχων 10 μg/L EE2 και για συγκέντρωση διττανθρακικών ίση με 610 mg/L, αλλά αντιθέτως παρατηρήθηκε μια ισχυρά αντίθετη επίδραση στα 7.3 g/L. Πολλοί ερευνητές πιστεύουν (Espinoza et al., 2007; Petrier et al., 2010; Chiha et al., 2011) ότι τα διττανδθρακικά παγιδεύουν τις ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση (4.1) για να σχηματίσουν ανθρακικές ρίζες οι οποίες στην συνέχεια επανασυνδυάζονται :

$$^{\bullet}CO_3^- + {}^{\bullet}CO_3^- \rightarrow CO_2 + CO_4^{2-} \qquad (12.5)$$

Αν και το δυναμικό οξείδωσης των ανθρακικών ριζών είναι 35% χαμηλότερο από αυτό των ριζών υδροξυλίου, η αντικατάσταση των δεύτερων από τις πρώτες μπορεί να αυξήσει την αποδόμηση επειδή η αντίδραση (12.3) είναι δύο τάξης μεγέθους γρηγορότερη από την αντίδραση (2.19) (Chiha et al., 2011). Με άλλα λόγια, οι ρίζες ανθρακικών έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα από ότι οι ρίζες υδροξυλίου να αντιδράσουν με την EE2 αντί να επανασυνδυαστούν.

(γ) Ο οργανικός άνθρακας, ο οποίος αποτελείται από προϊόντα που σχετίζονται με την βιομάζα και ουσίες που μοιάζουν με χουμικά, υφίσταται μερική οξείδωση από τους υπερήχους (Dialynas et al., 2008). Είναι λογικό ότι δημιουργούνται κάποια ενδιάμεσα προϊόντα του οργανικού υλικού τα οποία ευνοούν την διάσπαση της EE2 μέσω ριζών.

Η επίδραση της υδατικής μήτρας μελετήθηκε στην συνέχεια σε όξινες συνθήκες. Μειώνοντας το pH από 7.8 σε 3 μειώθηκε η κινητική σταθερά της διάσπασης της EE2 στα επεξεργασμένα λύματα από 75.3 10^{-3} σε 48.4 10^{-3} min^{-1}, αλλά το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού, όπου η κινητική σταθερά αυξήθηκε από 39.9 10^{-3} σε 10.1 10^{-2} min^{-1}. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ξεκάθαρα την επίδραση της υδατικής μήτρας των λυμάτων στην απομάκρυνση της EE2. Για παράδειγμα, η απουσία διττανθρακικών και θειικών σε pH 3, μπορεί να δικαιολογήσει την μείωση της κινητικής σταθεράς που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των επεξεργασμένων λυμάτων (δεν μετρήθηκαν θειικά σε pH 3 πιθανότατα λόγω της αναγωγής τους σε θειώδη / σουλφίδια). Από την άλλη πλευρά, η επίδραση του pH στο υπερκάθαρο νερό όπου

δεν υφίσταται επίδραση της υδατικής μήτρας μπορεί να εξηγηθεί από την κατάσταση ιονισμού της ΕΕ2, της οποίας η τιμή pK_a είναι 10.2 (Fu et al., 2007). Η μοριακή μορφή της ΕΕ2 κυριαρχεί σε όξινες συνθήκες, πράγμα που κάνει το οιστρογόνο πιο υδρόφοβο, επομένως και πιο δεκτικό στις αντιδράσεις κοντά στην φυσαλίδα της σπηλαίωσης. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την εργασία των Fu et al. (2007), οι οποίοι ανέφεραν ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης της ΕΕ2 σε υπερκάθαρο νερό αυξήθηκε 2.3 φορές όταν το pH μειώθηκε από 7 σε 3. Σε αυτή την έρευνα η σταθερά αυξήθηκε 2.5 φορές για μείωση του pH από 7.8 σε 3.

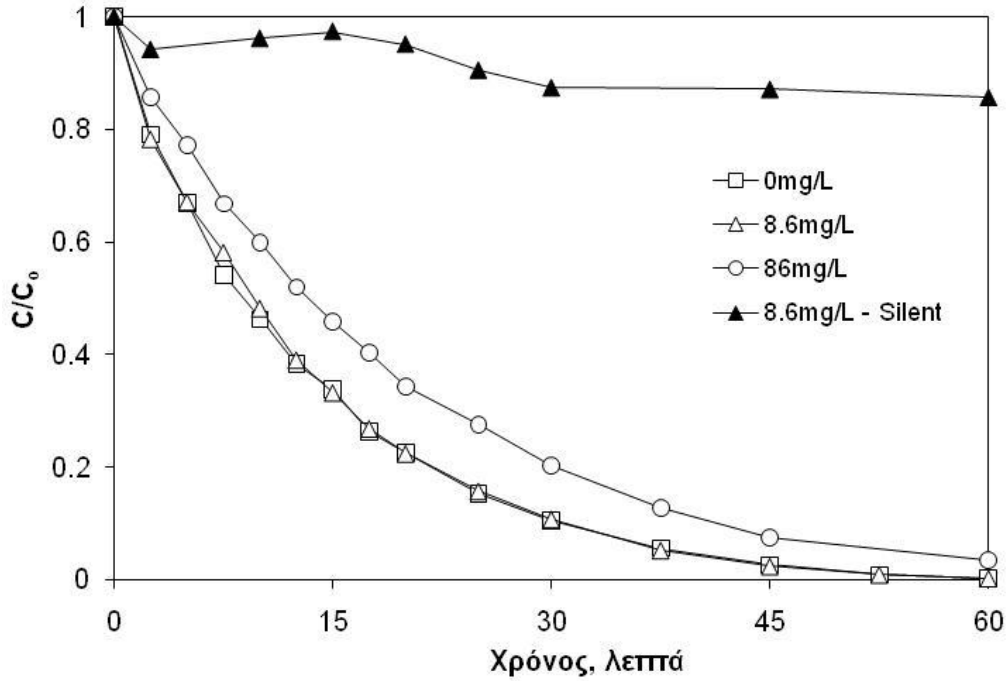
12.1.6. Η επίδραση των οξειδωτικών και καταλυτών

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στην διάσπαση 110 μg/L ΕΕ2 με υπέρηχους ισχύος 46 W/L στους 25 °C και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 12.6. Ο λόγος που χρησιμοποιείται υπεροξείδιο είναι για ενισχυθεί η αποδόμηση της ΕΕ2 εφόσον παράγονται περισσότερες ρίζες μέσω της αντίδρασης (12.3), καθώς επίσης και κατά την αντίδραση του υδρογόνου με το H_2O_2:

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}H \rightarrow H_2O + HO^{\bullet} \qquad (12.6)$$

Παρόλα αυτά η προσθήκη 8.6 mg/L H_2O_2 δεν είχε καμιά επίδραση στην αποδόμηση ενώ μια αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου κατά 10 φορές οδήγησε σε αντίθετη επίδραση, η κινητική σταθερά για το πείραμα των 86 mg/L H_2O_2 είναι 30% χαμηλότερη από αυτή των πειραμάτων 0 – 8.6 mg/L. Στις συνθήκες που εξετάστηκαν, τα ενεργά οξειδωτικά φαίνεται να είναι σε περίσσεια αναφορικά με την συγκέντρωση της ΕΕ2, επομένως μια επιπλέον προσθήκη ριζών ωφελεί πολύ λίγο την κινητική ή έχει ακόμα και αντίθετα αποτελέσματα επειδή το H_2O_2 σε μεγάλες συγκεντρώσεις δρα ως παγίδα των ριζών (Zhang et al., 2011). Μια άλλη πιθανή εξήγηση εμπλέκει τις ζώνες όπου πιθανότατα πραγματοποιείται η διάσπαση της ΕΕ2 και η αποσύνθεση του H_2O_2. Εάν η διάσπαση της ΕΕ2 πραγματοποιείται κυρίως στην διεπιφάνεια, μπορεί να εκμεταλλευτεί μονάχα μερικώς τις επιπλέον ρίζες που παράγονται με την προσθήκη H_2O_2 στο διάλυμα. Από την άλλη πλευρά, εάν υποτεθεί ότι πραγματοποιείται σονόλυση του H_2O_2, σε κάποιο βαθμό, στην φυσαλίδα σπηλαίωσης λόγω τον ακραίων τοπικών συνθηκών το υπεροξείδιο αποσυντίθεται θερμικά σε νερό και οξυγόνο αντί για ενεργές ρίζες όπως θα αναμενόταν (Manousaki et al., 2004). Αν οι παραπάνω υποθέσεις είναι σωστές, τότε ένα μέρος της ενέργειας των υπερήχων καταναλώνεται για να επιτευχθεί η αποδόμηση του H_2O_2, η οποία

πραγματοποιείται μέσω μη χρήσιμων ανιδράσεων. Για να μελετηθεί ο ρόλος του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην διάσπαση της ΕΕ2 πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα με H_2O_2 8.6 mg/L χωρίς υπέρηχο όπου και μετρήθηκε μια οριακή απομάκρυνση της ΕΕ2, (π.χ. 10% στα 60 λεπτά).

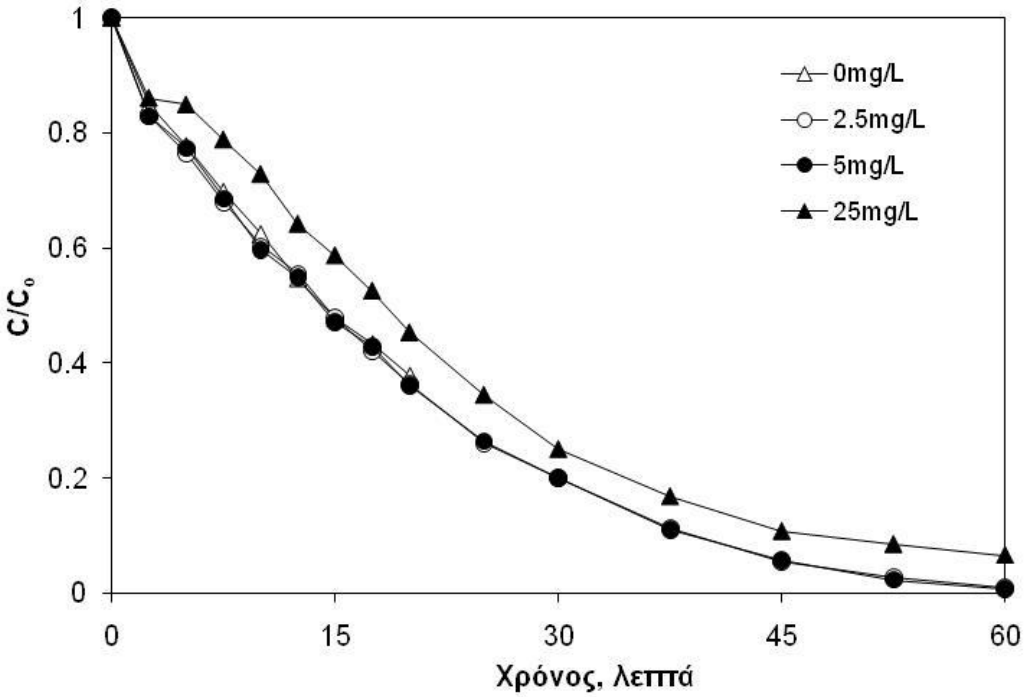


Σχήμα 12.6. Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην διάσπαση 110 μg/L ΕΕ2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύς 25 °C και φυσικό pH.

Σε μια άλλη ομάδα πειραμάτων μελετήθηκε ο ρόλος των ιόντων σιδήρου για την διάσπαση 110 μg/L ΕΕ2 σε ισχύ 46 W/L, θερμοκρασία 25 °C και pH=3. Η λογική ήταν να προσομοιωθεί η διεργασία Fenton μεταξύ του σιδήρου και του υπεροξειδίου του υδρογόνου που παράγεται μέσω από την αντίδραση 12.3 ώστε να παράγονται περισσότερες ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση (2.11).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.7, η προσθήκη σιδήρου σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν είχε καμία επίδραση στην αποδόμηση με την κινητική σταθερά να είναι $49.2 \pm 0.7\ 10^{-3}\ min^{-1}$ στα 0 – 5 mg/L Fe^{2+}; αυτό συνεπάγεται ότι η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου μέσα στο διάλυμα είναι αρκετά υψηλή για να διασπάσει την ΕΕ2. Ενδιαφέρον έχει η παρατήρηση ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στα 25 mg/L οδηγεί σε μείωση της κινητικής σταθεράς κατά 25%. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην δράση του σιδήρου ως παγίδα για τις ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση (2.16).

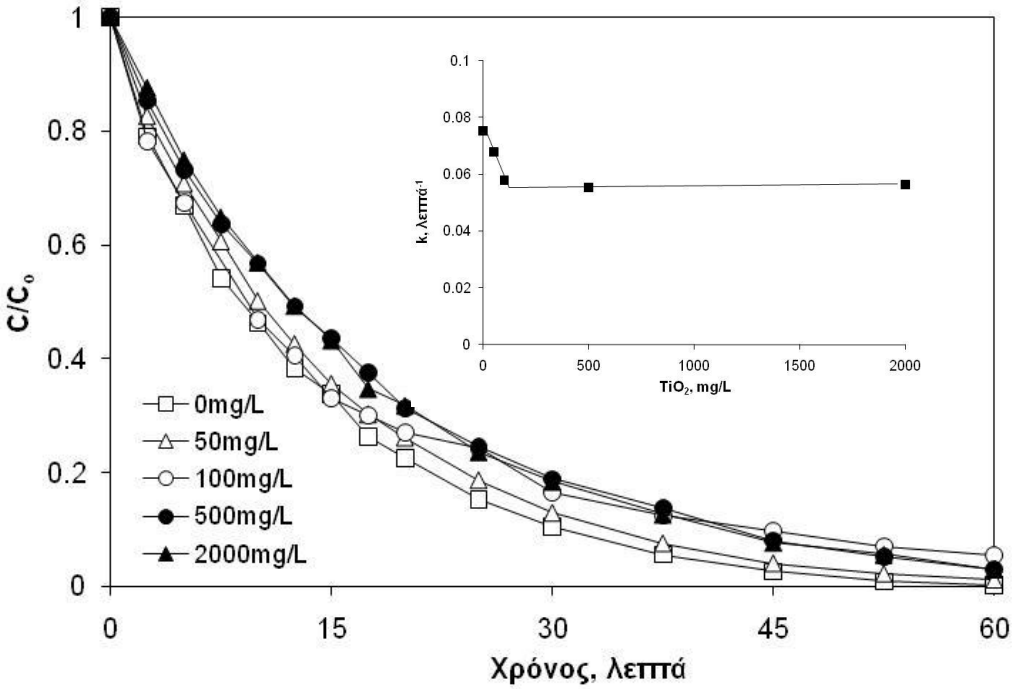
Οι Tezcanli et al. (2011) οι οποίοι μελέτησαν την αποδόμηση δικλοφενάκης 10 mg/L μέσω υπερήχων 861 kHz παρουσία 0.6 – 28 mg/L Fe^{2+}, ανέφεραν ανασταλτική δράση για συγκέντρωση σιδήρου μεγαλύτερη από 0.6 mg/L. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν επίσης και σε πειράματα με ετερογενή σίδηρο.



Σχήμα 12.7. Επίδραση της συγκέντρωσης Fe^{2+} στην διάσπαση 110 μg/L EE2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύ, 25 °C και φυσικό pH.

Σε ένα τελευταίο σύνολο πειραμάτων διερευνήθηκε η επίδραση 50 – 2000 mg/L διοξειδίου του τιτανίου για την απομάκρυνση 110 μg/L EE2 σε ισχύ 46 W/L και θερμοκρασία 25 °C και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 12.8. Θεωρητικά τα σωματίδια μπορούν να αυξήσουν την διάσπαση παρέχοντας περισσότερους πυρήνες για τον σχηματισμό των φυσαλίδων (Berberidou et al., 2007; Torres et al., 2008; Taghizadeh et al., 2011). Επίσης μπορεί να λάβει χώρα διέγερση του TiO_2 λόγω της φωταύγειας που πιθανόν παράγεται από τους υπερήχους, η οποία έχει ένα μήκος κύματος κάτω από τα 375 nm και μπορεί, επομένως, να ενεργοποιήσει φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις (Mrowetz et al., 2003). Από την άλλη πλευρά, τα σωματίδια μπορεί να είναι υπεύθυνα για την εξασθένηση του ήχου, πράγμα που οδηγεί σε μείωση της αποδόμησης (Berberidou et al 2007; Torres et al., 2008; Taghizadeh et al., 2011). Επομένως η συνολική επίδραση των σωματιδίων θα υπαγορεύεται από την σχετική σημαντικότητα των δύο αντίθετων

φαινόμενων. Στην μελέτη αυτή, η συνολική επίδραση φαίνεται να είναι αρνητική για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, με την κινητική σταθερά να είναι έως και 25% χαμηλότερη από την περίπτωση στην οποία δεν προστίθεται καταλύτης (ένθετο στο Σχήμα 12.8).

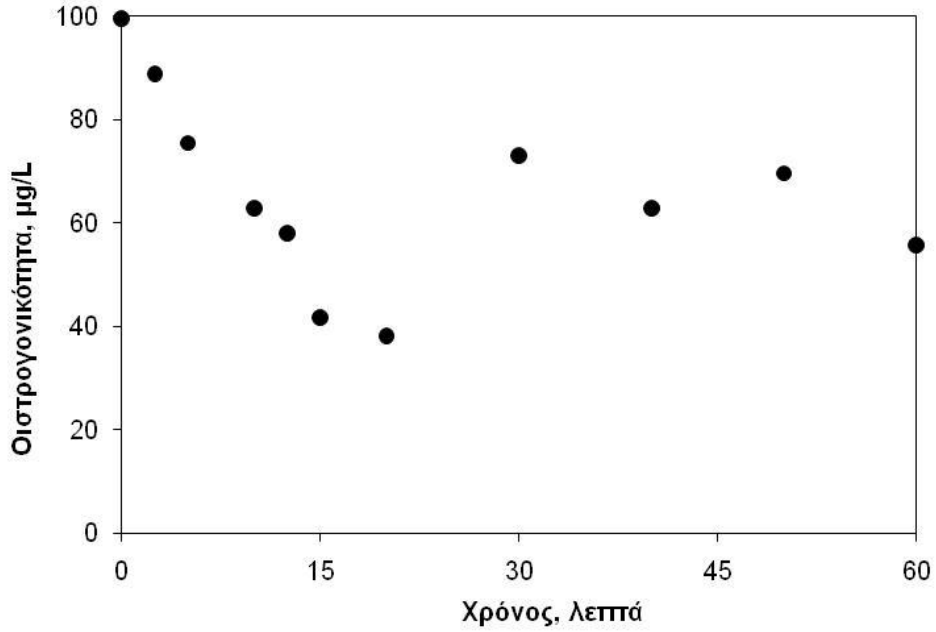


Σχήμα 12.8. Επίδραση της συγκέντρωσης TiO_2 στην διάσπαση 110 μg/L ΕΕ2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύ, 25 °C και φυσικό pH. Ένθετο γράφημα: Αλλαγή της κινητικής σταθεράς συναρτήσει της συγκέντρωσης του TiO_2.

12.1.7. Απομάκρυνση της οιστρογονικότητας

Στο Σχήμα 12.9 φαίνεται η μεταβολή της ολικής οιστρογονικότητας της εκροής για την απομάκρυνση 110 μg/L ΕΕ2 σε ισχύ 46 W/L και θερμοκρασία 25 °C. Η οιστρογονικότητα που υπάρχει στην εκροή είναι 22 μg/L ενώ η υπόλοιπη οφείλεται στην προσθήκη της ΕΕ2. Όπως φαίνεται, η οιστρογονικότητα μειώνεται κατά 60% έπειτα από 20 λεπτά αντίδρασης που συμπίπτει με 78% απομάκρυνση της ΕΕ2 (όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.3 στους 25 °C). Αν τα δεδομένα του Σχήματος 12.9 μέχρι τα 20 λεπτά σχεδιαστούν με την μορφή της εξίσωσης (8.1), η κινητική σταθερά που υπολογίζεται είναι 49.7 10^{-3} min^{-1}, 35% μικρότερη από την αντίστοιχη σταθερά διάσπασης της ΕΕ2. Στην συνέχεια η οιστρογονικότητα αυξάνει απότομα και έπειτα πέφτει ελαφρά οδηγώντας σε μια τελική απομάκρυνση 45% ύστερα από 60 λεπτά. Τα

αποτελέσματα αυτά σημαίνουν ότι κάποια παραπροϊόντα είτε της αποδόμησης της ΕΕ2, είτε του οργανικού φορτίου είναι αναλογικά πιο οιστρογονικά απ' ότι οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται.



Σχήμα 12.9. Μεταβολή της οιστρογονικότητας κατά την διάρκεια αποδόμησης 110 μg/L ΕΕ2 σε δευτεροβάθμια εκροή σε ισορροπία με τον αέρα σε 46 W/L ισχύ, 25 °C και φυσικό pH.

12.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Μελετήθηκε η οξειδωτική διάσπαση μέσω υπερήχων της συνθετικής ορμόνης ΕΕ2 σε δευτεροβάθμια εκροή. Η ακτινοβόληση των υπερήχων έγινε από μια γεννήτρια υπερήχων τύπου ηχοδίου με συχνότητα λειτουργίας 80 kHz. Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών συνθηκών λειτουργίας, όπως η συγκέντρωση του οιστρογόνου (25 – 260 μg/L), η ισχύς (18 – 46 W/L), η θερμοκρασία (15 – 60 °C), η προσθήκη αερίων (αέρας, οξυγόνο, ήλιο), το pH του διαλύματος (3 και 7.8), καθώς επίσης και η προσθήκη οξειδωτικών (υπεροξείδιο του υδρογόνου) ή καταλυτών (TiO_2, Fe^{2+}), στην κινητική της αποδόμησης της ΕΕ2. Η απομάκρυνση της ΕΕ2 στο εύρος 25 – 110 μg/L ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση ενώ η κινητική είναι χαμηλότερης τάξης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στις συνθήκες που εξετάστηκαν ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει γραμμικά με την ισχύ και μειώνεται εκθετικά με την θερμοκρασία. Η συνεχής διαβίβαση αέρα ή οξυγόνου είχε πολύ μικρή επίδραση συγκριτικά με την περίπτωση

όπου υπήρχε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, ενώ το ήλιο είχε μια οριακά θετική επίδραση. Η σύνθεση της δευτεροβάθμιας εκροής (ανόργανα και οργανικά) φαίνεται να ενισχύει τη διάσπαση συγκριτικά με τα πειράματα σε υπερκάθαρο νερό. Παρόλα αυτά, η προσθήκη H_2O_2 (8.6 και 86 mg/L), Fe^{2+} (2.5 – 25 mg/L) ή TiO_2 (50 – 2000 mg/L) δεν είχε καμία, ή και σε κάποιες περιπτώσεις είχε αρνητική, επίδραση στην κινητική της διεργασίας.

13. Συμπεράσματα

Από την παρούσα διατριβή προκύπτει ότι όλες οι μέθοδοι που μελετήθηκαν είχαν πολύ καλά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του αρχικού ρύπου, αλλά ο χρόνος μέσα στον οποίο επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνση διαφέρει σημαντικά για κάθε διεργασία.

(α) Ως προς τις φωτοκαταλυτικές τεχνικές, στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης υπό ηλιακή ακτινοβολία η χρησιμοποίηση εμπορικά διαθέσιμων ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 δεν απέδωσε τα αναμενόμενα αποτελέσματα αφού ο καταλύτης P25 είχε καλύτερα αποτελέσματα σε όλες τις περιπτώσεις. Αντίθετα, η χρήση ZnO έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από το TiO_2 στα πειράματα στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, δεν πρέπει όμως να παραβλέπεται το πρόβλημα της διάβρωσης και φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει ο ZnO αν και το πρόβλημα αυτό είναι λιγότερο σημαντικό στο pH των περιβαλλοντικών δειγμάτων. Η φωτοκατάλυση με UVA έδωσε πολύ ταχύτερη αποδόμηση από την αντίστοιχη με ηλιακή ακτινοβολία, ενώ παράλληλα η ταυτόχρονη χρήση των υπερήχων φαίνεται να έχει συνεργιστική δράση.

(β) Δύο από τα σημαντικότερα προβλήματα της εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι (1) ο διαχωρισμός του καταλύτη και (2) η επανασύνδεση των οπών με τα ηλεκτρόνια και επομένως και η πτώση της απόδοσης της διεργασίας. Η φωτοηλεκτροχημική οξείδωση φαίνεται πολλά υποσχόμενη στην αντιμετώπιση αυτών το προβλημάτων αφού η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου οδήγησε σε ενίσχυση της φωτοκατάλυσης έως και 97%. Παρόλα αυτά πρέπει να αναφερθεί ότι η απόδοση είναι ακόμα χαμηλότερη από ότι τα αντίστοιχα φωτοκαταλυτικά συστήματα με καταλύτη υπό μορφή κόνεως.

(γ) Η εφαρμογή των υπερήχων δίνει ανταγωνιστικά αποτελέσματα με άλλες τεχνολογίες, πρέπει όμως να αναφερθεί ότι πολύ μεγάλο μέρος της ενέργειας που προσφέρεται καταλήγει σε θερμότητα με επακόλουθο την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Επιπρόσθετα σε αντίθεση με άλλες τεχνικές, η απόδοση της διεργασίας μπορεί να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

(δ) Η χρήση υβριδικών τεχνικών (φωτοηλεκτροχημική οξείδωση και σονοφωτοκατάλυση) φαίνεται πολλά υποσχόμενη βελτιώνοντας σημαντικά την απόδοση των επιμέρους διεργασιών και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

(ε) Αν και η διεργασία Fenton φαίνεται να υπερτερεί των άλλων διεργασιών, εντούτοις πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι το μεγάλο μειονεκτημά της είναι η ανάγκη οξίνισης των αποβλήτων σε pH κοντά στο 3 για την αποφυγή της καταβύθισης του σιδήρου και ύστερα εξουδετέρωσης τους για

την ασφαλή διάθεση των επεξεργασμένων εκροών. Το γεγονός αυτό καθιστά την διεργασία δύσκολα εφαρμόσιμη στην περίπτωση μεγάλων όγκων αποβλήτων, όπως για παράδειγμα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Υπ΄ αυτή την οπτική, η ηλεκτροχημική οξείδωση με BDD φαίνεται να παρέχει μια πιο ενοποιημένη προσέγγιση στο πρόβλημα της απομάκρυνσης των ενδοκρινικών διαταρακτών λαμβάνοντας υπόψη και τον υψηλό βαθμό απολύμανσης που επιτεύχθει σε μόλις 2 λεπτά αλλά την μείωση κατά 85% του COD σε 30 λεπτά επεξεργασίας. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα η διεργασία έχει τη δυναμική να επιτύχει τα αυστηρά όρια που πρέπει να πληρούνται για ασφαλή διάθεση ή για την επίτευξη υψηλής ποιότητας νερού για επαναχρησιμοποίηση. Ωστόσο, δεν πρέπει να αγνοηθεί ο κίνδυνος της αύξησης της τοξικότητας λόγω των οργανοχλωριωμένων ουσιών που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση παρουσία ιόντων χλωρίου, επομένως χρειάζεται περαιτέρω έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση.

(στ) Ένα από τα σημαντικότερα συμπεράσματα αυτής της διατριβής είναι ο σημαντικός ρόλος της υδατικής μήτρας στην απόδοση των διεργασιών προηγμένης οξείδωσης, Ιδιαίτερα ενδιαφέρον είναι ότι αυτή η επίδραση δεν είναι η ίδια σε όλες τις διεργασίες αλλά σε άλλες (φωτοκατάλυση) είναι αρνητική, σε άλλες (φωτοηλεκτροχημική οξείδωση) είναι πολύ μικρή, ενώ το πλέον ενδιαφέρον είναι ότι υπάρχει μια ομάδα τεχνικών (υπέρηχοι, ηλεκτροχημική οξείδωση με BDD) που επωφελούνται από την σύνθετη φύση των πραγματικών περιβαλλοντικών δειγμάτων. Αν και όλες οι διεργασίες που εφαρμόστηκαν έχουν ως κοινό παρανομαστή την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, φαίνεται ότι αυτό δεν είναι ο μόνος μηχανισμός που οδηγεί στην απομάκρυνση των EDCs.

(ζ) Η επεξεργασία των EDCs σε δευτεροβάθμια εκροή είχε ως αποτέλεσμα, με όλες τις τεχνικές μείωση της οιστρογονικότητας, που είναι ένας δείκτης που αντιπροσωπεύει τις πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών στους οργανισμούς. Η μείωση όμως αυτή δεν ακολούθησε τον ρυθμό μείωσης της EE2, γεγονός που σημαίνει ότι κατά την διάσπαση της EE2 αλλά και της οξείδωσης της δευτεροβάθμιας εκροής παράγονται παραπροϊόντα τα οποία έχουν οιστρογονικότητα. Τα αποτελέσματα αυτά πρέπει να αντιμετωπίζονται με σκεπτικισμό καθώς διεθνώς υπάρχει ελάχιστη βιβλιογραφία αναφορικά με την μεταβολή της οιστρογονικότητας σε πραγματικές υδατικές μήτρες, αλλά και με τον προσδιορισμό της στην περίπτωση περιβαλλοντικών δειγμάτων που περιέχουν μίγματα EDCs.

Σε μερικές ομάδες πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν και άλλοι ενδοκρινικοί διαταράκτες (E1, E2, BPA) και φαίνεται ότι η απόδοση των διεργασιών αλλάζει μόνο ελαφρά ανάλογα με την χημική

δομή της ένωσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα καθιστούν γενικότερα τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης ελκυστικές για την απομάκρυνση μικρορύπων, δομένου ότι στα περιβαλλοντικά δείγματα υπάρχουν ταυτόχρονα πάρα πολλές ενώσεις που όμως συνήθως βρίσκονται σε αρκετά μικρότερες ποσότητες από τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν.
Τέλος στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ο καινοτόμος χαρακτήρας της εν λόγω διατριβής, όσον αφορά στην συνεισφορά της στην επιστήμη και ειδικότερα στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και ειδικότερα μικρορύπων ο οποίος συνίσταται στα παρακάτω :

- Πραγματοποίηση της πλειοψηφίας των πειραμάτων σε δευτεροβάθμια εκροή. Αν και υπάρχουν αρκετές εφαρμογές στην βιβλιογραφία για την απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών, η συντριπτική πλειοψηφία αφορά στην περίπτωση πρότυπων διαλυμάτων σε υπερκάθαρο νερό.

- Μελέτη της οιστρογονικότητας σε μίγμα ενδοκρινικών διαταρακτών καθώς και της μεταβολής της κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων.

- Έρευνα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης υπό ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιώντας ενισχυμένους καταλύτες TiO_2 και σύγκριση τους με το ZnO, αλλά και σύγκριση των αποτελεσμάτων με την φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA.

- Εφαρμογή τεχνητών νευρωνικών δικτύων για την προσομοίωση της φωυοκαταλυτικής αποδόμησης των EDCs.

- Παρασκευή καταλυτών TiO_2 σε υπόστρωμα Ti και εφαρμογή της φωτοηλεκτροχημικής οξείδωσης παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας.

- Χρησιμοποίηση του BDD ως ηλεκτρόδιο ανόδου, το BDD είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό και υπάρχουν ελάχιστες εφαρμογές του στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.

- Διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ως τριτοβάθμια επεξεργασία.

14. Βιβλιογραφία

14.1. Ξένη βιβλιογραφία

Abellan, M.N., Gimenez, J. and Esplugas, S. (2009) Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. Catalysis Today 144(1-2), 131-136.

Adams, L.K., Lyon, D.Y. and Alvarez, P.J.J. (2006) Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2, SiO_2, and ZnO water suspensions. Water Research 40(19), 3527-3532.

Alexander, H.C., Dill, D.C., Smith, L.W., Guiney, P.D. and Dorn, P. (1988) Bisphenol A: acute aquatic toxicity. Environmental Toxicology and Chemistry 7(1), 19-26.

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

Arcand-Hoy, L., Nimrod, A. and Benson, W. (1998) Endocrine-modulating substances in the environment: estrogenic effects of pharmaceutical products. International Journal of Toxicology 17(2), 139-150.

Barbier, P. and Petrier, C. (1996) Study at 20 kHz and 500 kHz of the ultrasound-ozone advanced oxidation system: 4-nitrophenol degradation. Journal of Advanced Oxidation Technologies 1, 154-159.

Beck, I.C., Bruhn, R. and Gandrass, J. (2006) Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen. Chemosphere 63(11), 1870-1878.

Berberidou, C., Poulios, I., Xekoukoulotakis, N.P. and Mantzavinos, D. (2007) Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions. Applied Catalysis B-Environmental 74(1-2), 63-72.

Bergeron, R.M., Thompson, T.B., Leonard, L.S., Pluta, L. and Gaido, K.W. (1999) Estrogenicity of bisphenol A in a human endometrial carcinoma cell line. Molecular and Cellular Endocrinology 150(1-2), 179-187.

Bickley, R.I., Gonzalezcarreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L. and Tilley, R.J.D. (1991) A Structural Investigation of Titanium-Dioxide Photocatalysts. Journal of Solid State Chemistry 92(1), 178-190.

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

Carlsen, E., Giwercman, A., Keiding, N. and Skakkeb k, N.E. (1992) Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. British Medical Journal 305(6854), 609-613.

Carp, O., Huisman, C. and Reller, A. (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry 32(1-2), 33-177.

Chan, K.H. and Chu, W. (2003) Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. Chemosphere 51(4), 305-311.

Chatzisymeon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Coz, A., Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D. (2006) Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. Journal of Hazardous Materials 137(2), 998-1007.

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

Chiha, M., Hamdaoui, O., Baup, S. and Gondrexon, N. (2011) Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water. Ultrasonics Sonochemistry 18(5), 943-950.

Colborn, T., vom Saal, F.S. and Soto, A.M. (1993) Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. Environmental Health Perspectives 101(5), 376-284.

Coleman, H., Routledge, E., Sumpter, J., Eggins, B. and Byrne, J. (2004) Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. Water Research 38(14-15), 3233-3240.

Comninellis, C. (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. Electrochimica Acta 39(11-12), 1857-1862.

Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulios, I. and Mantzavinos, D. (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for RD. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83(6), 769-776.

Crisp, T.M., Clegg, E.D., Cooper, R.L., Anderson, D.G., Baetcke, K., Hoffmann, J.L., Morrow, M.S., Rodier, D.J., Schaeffer, J.E. and Touart, L.W. (1997) Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis, EPA

Crum, L. (1994) Sonoluminescence, sonochemistry, and sonophysics (35). Journal of the Acoustical Society of America 95(1), 559-562.

Cui, Y., Li, X. and Chen, G. (2009) Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. Water Research 43(7), 1968-1976.

Dahlem, O., Demaiffe, V., Halloin, V. and Reisse, J. (1998) Direct sonication system suitable for medium scale sonochemical reactors. AIChE Journal 44(12), 2724-2730.

De Boever, P., Demar , W., Vanderperren, E., Cooreman, K., Bossier, P. and Verstraete, W. (2001) Optimization of a yeast estrogen screen and its applicability to study the release of estrogenic isoflavones from a soygerm powder. Environmental Health Perspectives 109(7), 691.

Demuth, H. and Beale, M. (1993) Neural network toolbox for use with MATLAB.

Despagne, F. and Massart, D.L. (1998) Neural networks in multivariate calibration. Analyst 123(11), 157-178.

Destaillats, H., Alderson, T.W., 2nd and Hoffmann, M.R. (2001) Applications of ultrasound in NAPL remediation: sonochemical degradation of TCE in aqueous surfactant solutions. Environmental Sciences and Technology 35(14), 3019-3024.

Dialynas, E., Mantzavinos, D. and Diamadopoulos, E. (2008a) Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. Water Research 42(18), 4603-4608.

Diao, H., Li, X., Gu, J., Shi, H. and Xie, Z. (2004) Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction. Process Biochemistry 39(11), 1421-1426.

EFSA, E. (2005) Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with Food (AFC) on a request from the commission related to treatment of poultry carcasses with chlorine dioxide, acidified sodium chlorite, trisodium phosphate and peroxyacids. The EFSA Journal 242, 1-17.

Egerton, T.A. (2011) Does photoelectrocatalysis by TiO2 work? Journal of Chemical Technology and Biotechnology. DOI: 10.1002/jctb.2616

Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. and Eltoukhy, M.M. (2010) The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. Journal of Hazardous Materials 179(1-3), 127-134.

Emery, R.J., Papadaki, M. and Mantzavinos, D. (2003) Sonochemical degradation of phenolic pollutants in aqueous solutions. Environmental Technology 24(12), 1491-1500.

Emilio, C.A., Litter, M.I., Kunst, M., Bouchard, M. and Colbeau-Justin, C. (2006) Phenol photodegradation on platinized-TiO2 photocatalysts related to charge-carrier dynamics. Langmuir 22(8), 3606-3613.

EU, Directive 2003/74/EC of the European Parliament and of the council of 22 September 2003

Foti, G., Gandini, D. and Comninellis, C. (1997) Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. Current Topics in Electrochemistry 5, 71-78.

Fanning, J.C. (2000) The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. Coordination Chemistry Reviews 199, 159-179.

Feng, X., Ding, S., Tu, J., Wu, F. and Deng, N. (2005) Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. Science of the Total Environment 345(1-3), 229-237.

Feng, Y., Wang, C., Liu, J. and Zhang, Z. (2010) Electrochemical degradation of 17-alpha-ethinylestradiol (EE2) and estrogenic activity changes. Journal of Environmental Monitoring 12(2), 404-408.

Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J. and Wenzel, A. (2002) Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. Water Research 36(6), 1429-1438.

Fu, H., Suri, R.P.S., Chimchirian, R.F., Helmig, E. and Constable, R. (2007) Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions. Environmental Science & Technology 41(16), 5869-5874.

Guelden, M., Turan, A. and Seibert, H. (1998) Endocrinically active chemicals and their occurrence in surface waters. http://hdl.handle.net/10068/234297

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

Garson, G.D. (1991) Interpreting neural-network connection weights. Artificial Intelligence Expert 6(4), 46-51.

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

Goodman, J.E., McConnell, E.E., Sipes, I.G., Witorsch, R.J., Slayton, T.M., Yu, C.J., Lewis, A.S. and Rhomberg, L.R. (2006) An updated weight of the evidence evaluation of reproductive

and developmental effects of low doses of bisphenol A. Critical Reviews in Toxicology 36(5), 387-457.

Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. and Mantzavinos, D. (2005) Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. Water Research 39(17), 4177-4187.

Groshart, C., Okkerman, P. and Pijnenburg, A. (2001) Chemical study on bisphenol A. Report/Rijksinstituut voor Kust en Zee (Netherlands).

Hart, E.J. and Henglein, A. (1985) Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. The Journal of Physical Chemistry 89(20), 4342-4347.

Herrmann, J.M. (2010) Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.216 (3), 85-93

Isariebel, Q.P., Carine, J.L., Ulises-Javier, J.H., Anne-Marie, W. and Henri, D. (2009) Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. Ultrasonics Sonochemistry 16(5), 610-616.

Israilides, C., Vlyssides, A., Mourafeti, V. and Karvouni, G. (1997) Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. Bioresource Technology 61(2), 163-170.

Jurgens, M., Williams, R. and Johnson, A. (1999) Fate and behaviour of steroid oestrogens in rivers: a scoping study. Bristol, UK: Institute of Hydrology, Environment Agency. Report.

Joskow, R., Barr, D.B., Barr, J.R., Calafat, A.M., Needham, L.L. and Rubin, C. (2006) Exposure to bisphenol A from bis-glycidyl dimethacrylate-based dental sealants. The Journal of the American Dental Association 137(3), 353-362.

Kang, J.H., Kondo, F. and Katayama, Y. (2006) Human exposure to bisphenol A. Toxicology 226(2-3), 79-89.

Kapalka, A., Foti, G. and Comninellis, C. (2008) Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry 38(1), 7-16.

Kawasaki, M. (1980) Experiences with the test scheme under the chemical control law of Japan: an approach to structure-activity correlations. Ecotocixology. and environmental safety 4(4), 444-454.

Khataee, A.R. and Kasiri, M.B. (2010) Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical 331(1-2), 86-100.

Kidak, R. and Ince, N.H. (2006) Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. Ultrasonics Sonochemistry 13(3), 195-199.

Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A. (2004) TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations:: A review. Applied Catalysis B: Environmental 49(1), 1-14.

Kotronarou, A., Mills, G. and Hoffmann, M.R. (1991) Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. The Journal of Physical Chemistry 95(9), 3630-3638.

Kremer, M.L. (1999) Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. Physical Chemistry Chemical Physics 1(15), 3595-3605.

Kritikos, D.E., Xekoukoulotakis, N.P., Psillakis, E. and Mantzavinos, D. (2007) Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. Water Research 41(10), 2236-2246.

Leech, D.M., Snyder, M.T. and Wetzel, R.G. (2009) Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17 beta-estradiol in water. Science of the Total Environment 407(6), 2087-2092.

Lenth, R.V. (1989) Quick and easy analysis of unreplicated factorials. Technometrics 31(4), 469-473.

Lepoint, T. and Mullie, F. (1994) What exactly is cavitation chemistry? Ultrasonics Sonochemistry 1(1), 13-22.

Lepoint-Mullie, F., De Pauw, D. and Lepoint, T. (1996) Analysis of the 'new electrical model'of sonoluminescence. Ultrasonics Sonochemistry 3(1), 73-76.

Li, X.Z., He, C., Graham, N. and Xiong, Y. (2005) Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a Au-TiO_2/ITO film. Journal of Applied Electrochemistry 35(7), 741-750.

Long, T., Saleh, N. and Tilton, R. LowryGV & Veronesi B. (2006) Titanium Dioxide (P25) produces reactive oxygen species in Immortalized brain microglia (BV2): Implications for nanoparticle neurotoxicity. Environmental Science and. Technology 40, 4346.

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

Malygina, T., Preis, S. and Kallas, J. (2005) The role of pH in aqueous photocatalytic oxidation of beta-estradiol. International Journal of Photoenergy 7(4), 187-191

Manousaki, E., Psillakis, E., Kalogerakis, N. and Mantzavinos, D. (2004) Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. Water Research 38(17), 3751-3759.

Margulis, M. (1994) Fundamental problems of sonochemistry and cavitation. Ultrasonics Sonochemistry 1(2), S87-S90.

Mason, T. and Cordemans, E. (1996) Ultrasonic intensification of chemical processing and related operations: a review. Chemical Engineering Research & Design 74(5), 511-516.

Mason, T.J. (1990) Chemistry with ultrasound, Chapman & Hall.

Matsumoto, G. (1982) Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments-III: Phenols and aromatic acids in polluted and unpolluted waters. Water Research 16(5), 551-557.

Matsumoto, G., Ishiwatari, R. and Hanya, T. (1977) Gas chromatographic-mass spectrometric identification of phenols and aromatic acids in river waters. Water Research 11(8), 693-698.

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

Noltingk, B.E. and Neppiras, E.A. (1950) Cavitation produced by ultrasonics. Proceedings of the Physical Society. Section B 63, 674-685

Ohko, Y., Iuchi, K., Niwa, C., Tatsuma, T., Nakashima, T., Iguchi, T., Kubota, Y. and Fujishima, A. (2002) 17β-estradiol degradation by TiO2 photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. Environmental Science & Technology 36(19), 4175-4181.

Okkerman, P., Groshart, C. and Pijnenburg, A. (2001) Chemical study on estrogens. Report/Rijksinstituut voor Kust en Zee (Netherlands).

Oppenlander, T. (2003) Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH, 2003.

Paleologou, A., Marakas, H., Xekoukoulotakis, N.P., Moya, A., Vergara, Y., Kalogerakis, N., Gikas, P. and Mantzavinos, D. (2007) Disinfection of water and wastewater by TiO_2 photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation. Catalysis Today 129(1-2), 136-142.

Pareek, V., Brungs, M., Adesina, A. and Sharma, R. (2002) Artificial neural network modeling of a multiphase photodegradation system. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149(1-3), 139-146.

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

Pekakis, P.A., Xekoukoulotakis, N.P. and Mantzavinos, D. (2006) Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO_2 photocatalysis. Water Research 40(6), 1276-1286.

Perez, G., Gomez, P., Ibanez, R., Ortiz, I. and Urtiaga, A.M. (2010) Electrochemical disinfection of secondary wastewater treatment plant (WWTP) effluent. Water Science and Technology 62(4), 892-897.

Petrier, C., Jeunet, A., Luche, J.L. and Reverdy, G. (1992) Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. Journal of the American Chemical Society 114(8), 3148-3150.

Petrier, C., Lamy, M.F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V. and Gondrexon, N. (1994) Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. The Journal of Physical Chemistry 98(41), 10514-10520.

Petrier, C., Torres-Palma, R., Combet, E., Sarantakos, G., Baup, S. and Pulgarin, C. (2010) Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions. Ultrasonics Sonochemistry 17(1), 111-115.

Phillips, B. and Harrison, P. (1999) Overview of the endocrine disrupters issue. Issues in Environmental Science and Technology 12, 1-26.

Raven, P and Johnson, S (1999) Biology 5th edition. McGraw Hill

Rayleigh, L. (1917) On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. Phil. Mag 34(200), 94-98.

Routledge, E.J. and Sumpter, J.P. (1996) Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. Environmental Toxicology and Chemistry 15(3), 241-248.

Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. and Murugesan, V. (2003) Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2. Solar Energy Materials and Solar Cells 77(1), 65-82.

Sanchez-Prado, L., Barro, R., Garcia-Jares, C., Llompart, M., Lores, M., Petrakis, C., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. and Psillakis, E. (2008) Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. Ultrasonics Sonochemistry 15(5), 689-694.

Schafer, T.E., Lapp, C.A., Hanes, C.M., Lewis, J.B., Wataha, J.C. and Schuster, G.S. (1999) Estrogenicity of bisphenol A and bisphenol A dimethacrylate in vitro. Journal of Biomedical Materials Research 45(3), 192-197.

Schmalz, V., Dittmar, T., Haaken, D. and Worch, E. (2009) Electrochemical disinfection of biologically treated wastewater from small treatment systems by using boron-doped diamond (BDD) electrodes - Contribution for direct reuse of domestic wastewater. Water Research 43(20), 5260-5266.

Sehgal, C., Yu, T., Sutherland, R. and Verrall, R. (1982) Use of 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl to investigate the chemical behavior of free radicals induced by ultrasonic cavitation. The Journal of Physical Chemistry 86(15), 2982-2986.

Serpone, N., Terzian, R., Hidaka, H. and Pelizzetti, E. (1994) Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. The Journal of Physical Chemistry 98(10), 2634-2640.

Shareef, A., Angove, M.J., Wells, J.D. and Johnson, B.B. (2006) Aqueous solubilities of estrone, 17 beta-estradiol, 17 alpha-ethynylestradiol, and bisphenol A. Journal of Chemical and Engineering Data 51(3), 879-881.

Shore, L.S., Gurevitz, M. and Shemesh, M. (1993) Estrogen as an environmental pollutant. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 51(3), 361-366.

Staples, C.A., Dome, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S.T. and Harris, L.R. (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere 36(10), 2149-2173.

Suri, R.P.S., Nayak, M., Devaiah, U. and Helmig, E. (2007) Ultrasound assisted destruction of estrogen hormones in aqueous solution: Effect of power density, power intensity and reactor configuration. Journal of Hazardous Materials 146(3), 472-478.

Suri, R.P.S., Singh, T.S. and Abburi, S. (2010) Influence of Alkalinity and Salinity on the Sonochemical Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous Solution. Environmental Science & Technology 44(4), 1373-1379.

Suslick, K.S. (1990) Sonochemistry. Science 247(4949), 1439-1445

Tabak, H.H. and Bunch, R.L. (1970) Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. Developments in Industrial Microbiology 11, 367-376.

Taghizadeh, M.T. and Abdollahi, R. (2011) Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO_2 nanoparticles. Ultrasonics Sonochemistry 18(1), 149-157.

Tercero Espinoza, L.A., Neamtu, M. and Frimmel, F.H. (2007) The effect of nitrate, Fe(III) and bicarbonate on the degradation of bisphenol A by simulated solar UV-irradiation. Water Research 41(19), 4479-4487.

Ternes, T.A., Stumpf, M., Mueller, J., Haberer, K., Wilken, R.D. and Servos, M. (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. The Science of the Total Environment 225(1-2), 81-90.

Thomson, B. and Grounds, P. (2005) Bisphenol A in canned foods in New Zealand: an exposure assessment. Food Additives & Contaminants: Part A 22(1), 65-72.

Toma, F.L., Guessasma, S., Klein, D., Montavon, G., Bertrand, G. and Coddet, C. (2004) Neural computation to predict TiO_2 photocatalytic efficiency for nitrogen oxides removal. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry 165(1-3), 91-96.

Torres, R.A., Nieto, J.I., Combet, E., Petrier, C. and Pulgarin, C. (2008) Influence of TiO_2 concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. Applied Catalysis B-Environmental 80(1-2), 168-175.

Trasatti, S. (2000) Electrocatalysis: understanding the success of DSA(R). Electrochimica Acta 45(15-16), 2377-2385.

Tyl, R., Myers, C., Marr, M., Thomas, B., Keimowitz, A., Brine, D., Veselica, M., Fail, P., Chang, T. and Seely, J. (2002) Three-generation reproductive toxicity study of dietary bisphenol A in CD Sprague-Dawley rats. Toxicological Sciences 68(1), 121.

Velegraki, T., Poulios, I., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., Samaras, P. and Mantzavinos, D. (2006) Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution. Applied Catalysis B-Environmental 62(1-2), 159-168.

Verrall, R. and Sehgal, C. (1988) Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects.

Vom Saal, F.S. and Hughes, C. (2005) An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment. Environmental Health Perspectives 113(8), 926-933

Wagner, M. and Oehlmann, J. (2009) Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles. Environmental Science and Pollution Research 16(3), 278-286.

Wang, L.Z., Zhang, F.F., Liu, R.H., Zhang, T.Y., Xue, X.Y., Xu, Q. and Liang, X.M. (2007) $FeCl_3/NaNO_2$: An efficient photocatalyst for the degradation of aquatic steroid estrogens under natural light irradiation. Environmental Science & Technology 41(10), 3747-3751.

Weavers, L.K., Ling, F.H. and Hoffmann, M.R. (1998) Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis. Environmental Science & Technology 32(18), 2727-2733.

Wilson, N.K., Chuang, J.C., Morgan, M.K., Lordo, R.A. and Sheldon, L.S. (2007) An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. Environmental Research 103(1), 9-20.

Xekoukoulotakis, N.P., Xinidis, N., Chroni, M., Mantzavinos, D., Venieri, D., Hapeshi, E. and Fatta-Kassinos, D. (2010) UV-A/TiO_2 photocatalytic decomposition of erythromycin in water: Factors affecting mineralization and antibiotic activity. Catalysis Today 151(1-2), 29-33.

Xia, T., Kovochich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J.I., Wiesner, M.R. and Nel, A.E. (2006) Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. Nano Letters 6(8), 1794-1807.

Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H. and Nakasugi, O. (2001) Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. Chemosphere 42(4), 415-418.

Yaping, Z. and Jiangyong, H. (2008) Photo-Fenton degradation of 17β-estradiol in presence of α-FeOOHR and H_2O_2. Applied Catalysis B: Environmental 78(3-4), 250-258.

Yoshihara, S. and Murugananthan, M. (2009) Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. Electrochimica Acta 54(7), 2031-2038.

Zhang, K.J., Gao, N.Y., Deng, Y., Lin, T.F., Ma, Y., Li, L. and Sui, M.H. (2011) Degradation of bisphenol-A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide. Journal of Environmental Sciences-China 23(1), 31-36.

Zhang, Y., Zhou, J. and Ning, B. (2007) Photodegradation of estrone and 17 [beta]-estradiol in water. Water Research 41(1), 19-26.

Zhao, Y., Jiangyong, H. and Chen, H. (2010) Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst [beta]-FeOOH/resin. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 212(2-3), 94-100.

14.2. Ελληνική βιβλιογραφία

Γκότση, Μ. (2004) Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση, μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Δασκαλάκη, Β (2009) Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

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

Σκιντζή, Ε (2010) Προσομοίωση παροχών καρστικών πηγών με χρήση νευρωνικών δικτύων, μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Χατζησυμεών, Ε. (2009) Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.