



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΗΛΙΑΚΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΩΝ:
ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ**

ΕΚΠΟΝΗΣΗ :ΚΩΣΤΑΔΗΜΑ ΜΑΡΙΑ ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

Χανιά, 2011

Περιεχόμενα

Πρόλογος	iv
Περίληψη	v
Εισαγωγή	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	2
Ενδοκρινικοί Διαταράκτες	2
1.1. Το Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών	2
1.2. Το ενδοκρινικό σύστημα	3
1.3. Προέλευση και τύχη ενδοκρινικών διαταρακτών	5
1.4. Επιπτώσεις της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον, τα ζώα και τον άνθρωπο	8
1.5. Συνθετική ορμόνη 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2	10
1.6. Εφαρμογές φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	13
Ετερογενής Φωτοκατάλυση	13
2.1. Εισαγωγή στις Εξελεγμένες Διεργασίες Οξειδωσης.....	13
2.1.1. Γενικά	13
2.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξειδωσης	16
2.2. Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση	17
2.3. Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο	18
2.4. Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης	19
2.5. Ημιαγώγιμοι καταλύτες – TiO_2	22
2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης.....	23
2.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	30
Πειραματική Διαδικασία	30
3.1. Παρασκευή καταλυτών	30
3.1.1. Καταλύτες BiVO_4	30
3.1.2. Καταλύτες TiO_2	31
3.1.3. Ακίνητοποιημένοι καταλύτες ZnO σε υπόστρωμα υάλου.....	32
3.2. Πειραματικός Εξοπλισμός	33
3.3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	36
3.4. Ακτινομετρική μέθοδος προσδιορισμού της ροής φωτονίων	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	39
Συζήτηση Αποτελεσμάτων	39
4.1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως	39
4.1.1. Επίδραση διαφόρων καταλυτών TiO_2 , υπό μορφή κόνεως	39
4.1.2. Επίδραση διαφόρων καταλυτών BiVO_4 , υπό μορφή κόνεως	40
4.2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση με ακίνητοποιημένο καταλύτη ZnO σε υπόστρωμα υάλου	42
4.2.1. Επίδραση της ακίνητοποιημένης μάζας του ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα	42
4.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE_2	44
4.2.3. Επίδραση της έντασης και της πηγής ακτινοβολίας.....	45
4.2.4. Επίδραση της υδατικής μήτρας.....	47
4.2.5. Επίδραση της προσθήκης οξειδωτικών (H_2O_2)	48
4.2.6. Επίδραση της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	52
Συμπεράσματα	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	56
Βιβλιογραφία	56

Πρόλογος

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

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Διονύσιο Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτό τον καιρό.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Δρ. Χημικού Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και προς την Λέκτορα Δανάη Βενιέρη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Η βοήθεια του Ζαχαρία Φροντιστή και της Θάλειας Χατζησυμεών ήταν πολύ σημαντική καθ'όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ιδιαίτερω γι αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε καθ όλη την διάρκεια φοίτησης μου στα Χανιά.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση της 17α-αιθινυλοιστραδιόλης (EE2), η οποία απαντάται σε επιφανειακά νερά και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Η EE2 είναι συνθετική ορμόνη που χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια και προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και σε άλλους οργανισμούς του περιβάλλοντος.

Κατά την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι ημιαγωγοί ως φωτοκαταλύτες, οι οποίοι μελετήθηκαν ως προς την απόδοσή τους όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της EE2 με το χρόνο προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτές υπεριώδους-ορατού και φθορισμού.

Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δέκα καταλύτες TiO_2 και BiVO_4 υπό μορφή αιωρήματος ημιαγώγιμης κόνεως. Παρατηρήθηκε ότι ο πιο αποτελεσματικός ήταν ο TiO_2 Degussa P25, παρουσία του οποίου επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση της EE2 μετά από 10 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Τα πειράματα των διάφορων καταλυτών TiO_2 ήταν πιο αποτελεσματικά στην διάσπαση της EE2 σε σχέση με τα πειράματα των διαφόρων καταλυτών BiVO_4 . Επίσης, πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα με ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO σε υπόστρωμα υάλου. Φτιάχτηκαν 5 γυάλινα υποστρώματα στα οποία τοποθετήθηκαν 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις μάζας ZnO . Επιλέχτηκε ως πιο αποτελεσματικός στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 ο καταλύτης $\text{ZnO}(2)$ με τον οποίο πραγματοποιήθηκαν όλα τα επόμενα πειράματα. Μελετήθηκαν διάφορες επιδράσεις προκειμένου να εξακριβωθεί σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 ήταν η μεγαλύτερη. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2, η επίδραση της έντασης και της πηγής της ακτινοβολίας, η επίδραση της υδατικής μήτρας, η επίδραση της προσθήκης οξειδωτικών (H_2O_2) και η επίδραση της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη $\text{ZnO}(2)$.

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι οι διάφοροι καταλύτες TiO_2 έφεραν την μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 στον λιγότερο χρόνο. Ακολούθησαν οι διάφοροι καταλύτες ZnO οι οποίοι έδειξαν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τέλος, στους διάφορους καταλύτες BiVO_4 δεν παρατηρήθηκαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2.

Εισαγωγή

Η διαχείριση και επεξεργασία των αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Όμως, κατά την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων στους υδάτινους αποδέκτες έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη ουσιών λεγόμενες ως ενδοκρινικοί διαταράκτες οι οποίες προκαλούν ορμονικές διαταραχές στον άνθρωπο αλλά και σε άλλους οργανισμούς.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) είναι ουσίες που δύσκολα διασπώνται κατά την επεξεργασία τους στον βιολογικό καθαρισμό λόγω των πολύπλοκων μορίων τους με αποτέλεσμα να εισβάλλουν στο ενδοκρινικό σύστημα ενός οργανισμού προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία αυτού. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες παρατηρούνται επίσης σε εκροές βιομηχανικών λυμάτων, σε γεωργικές απορροές, στα διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α. και γενικότερα στη φύση λόγω της ατμοσφαιρικής κατακάθισης και απορροής. 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.

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η διάσπαση της 17α- αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) η οποία ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Η ουσία αυτή χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Έχουν βρεθεί υψηλά ποσοστά της EE2 σε νερά ποταμών, λιμνών αλλά και στη θάλασσα και μελέτες έδειξαν ότι επηρεάζεται αρνητικά η υγεία των θηλαστικών (πουλιά, ψάρια) και του ανθρώπου. Οι επιπτώσεις που έχουν καταγραφεί είναι μείωση της ευθραυστότητας των αυγών σε πτηνά ψάρια και χελώνες, θηλυκοποίηση των αρσενικών ψαριών, προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών, ερπετών ,πτηνών και θηλαστικών καθώς και αλλαγές στο ανοσοποιητικό σύστημα θαλάσσιων θηλαστικών. Σε κάποιες περιπτώσεις ,οι παραπάνω επιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν και μείωση στους διάφορους πληθυσμούς. Η ανάγκη αντιμετώπισης αυτών των επιπτώσεων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης όπως η ετερογενής φωτοκατάλυση με την οποία θα διερευνηθεί η διάσπαση της EE2 στην παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

1.1. Το Ορισμός 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. Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν λεπτομερή ορισμό ενδοκρινικού διαταράκτη: Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει με τη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της αναπαραγωγής, ανάπτυξης και / ή συμπεριφοράς. Ο ορισμός της EPA εκφράζει την ευρεία ποικιλία των μηχανισμών που πρόκειται απευθείας να εμπλακούν στη διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος. 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 ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs). Οι EDCs μπορούν να εκδηλώσουν οιστρογονικότητα (estrogenic activity) ή ανδρογονικότητα (androgenic activity). Ως οιστρογόνα (estrogens), ορίζονται "οι ορμόνες οι οποίες παράγονται από τις ωοθήκες και είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση και ανάπτυξη των χαρακτηριστικών του θηλυκού φύλου" (Birkett and Lester, 2003). Βρίσκονται σε αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Όπως όλες οι στεροειδείς ορμόνες, έτσι και τα οιστρογόνα γρήγορα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και μέσα στο κύτταρο αλληλεπιδρούν με τους οιστρογόνους υποδοχείς. Οι τύποι των οιστρογόνων που υπάρχουν είναι τα στεροειδή και τα μη-στεροειδή:

Στεροειδή

Τα τρία κύρια φυσικά οιστρογόνα που υπάρχουν στις γυναίκες είναι η οιστρόνη (E1), η οιστραδιόλη (E2) και η οιστριόλη (E3). Η οιστραδιόλη είναι η επικρατούσα μορφή οιστρογόνου στις μη εγκυμονούσες γυναίκες, η οιστρόνη

παράγεται κατά την διάρκεια της εμμηνόπαυσης και η οιστριόλη είναι το κύριο οιστρογόνο κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης.

Μη-Στεροειδή

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

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

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

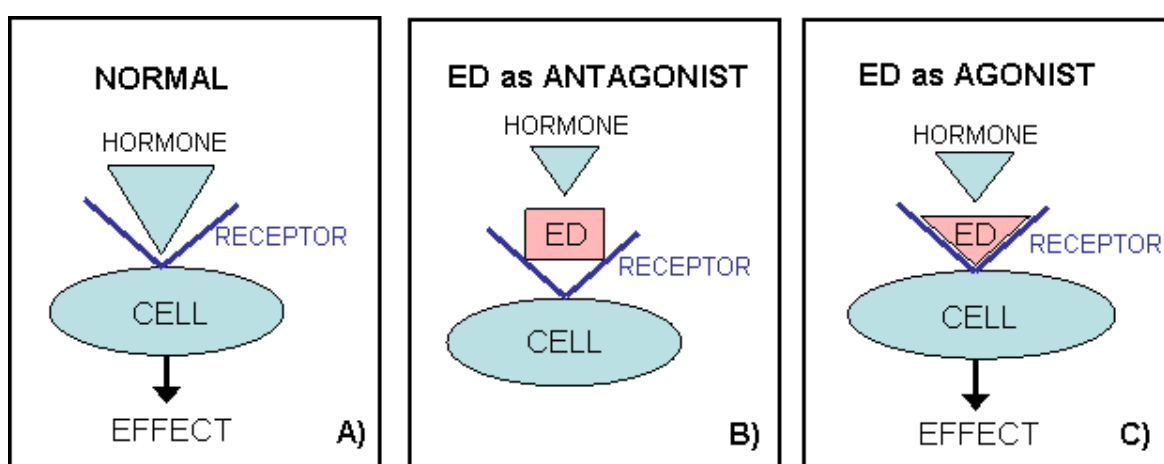
Ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται "οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου " (Birkett and Lester, 2003).

1.2. Το ενδοκρινικό σύστημα

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 τόσο στα φυτά όσο και τους οργανισμούς διότι αυτό είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη, αναπαραγωγή, συντήρηση και τον μεταβολισμό (U.S. Environmental Protection Agency, 1997). Σε διαφορετικές περιοχές του σώματος αρκετοί αδένες που αποτελούν το ενδοκρινικό σύστημα παράγουν ορμόνες με διαφορετικές λειτουργίες (Birkett and Lester, 2003). Οι ενδοκρινείς αδένες αποτελούνται από υποθαλάμιους, βλεννογόνους, θυρεοειδείς, παραθυρεοειδείς, επινεφρίδιους αδένες, νευραδένες και όρχεις. Στη συνέχεια αυτές οι ορμόνες μεταφέρονται δια μέσου της κυκλοφορίας του αίματος στα όργανα στόχους όπου χρησιμοποιούνται για να υλοποιήσουν μια φυσική αντίδραση. Αυτά τα κύτταρα στόχοι αποτελούνται από μια "θέση πρόσδεσης" (binding site) (δέκτης) και μια "θέση επηρεαστή" (effector site) (Birkett and Lester, 2003). Όταν οι ορμόνες προσκολληθούν στο δέκτη η "θέση επηρεαστή" εναλλάσσεται και διαδοχικά παράγει την επιθυμητή αντίδραση (Σχήμα 1.2α). Κάποια μόρια "ελεύθερων" ορμονών δε θα φθάσουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, κυρίως

από το ήπαρ και τους νεφρούς, σε μια διαδικασία που αποκαλείται “μεταβολική απέκκριση”. Αυτή η διαδικασία διαφέρει ανάλογα με το είδος των ορμονών. Η διάρκεια ζωής μιας ορμόνης στο σώμα ποικίλει καθώς κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Κατά συνέπεια εάν ο ρυθμός μεταβολικής απέκκρισης είναι χαμηλός η ορμόνη παραμένει στο σώμα περισσότερο άρα αυξάνεται η διαθεσιμότητα της για αλληλεπίδραση με τους δέκτες καταλήγοντας σε περισσότερες αντιδράσεις.

Όπως αναφέρθηκε τα μόρια των ορμονών έχουν γενικά μικρή διάρκεια ζωής στο σώμα εξαιτίας των μηχανισμών μεταβολικής απέκκρισης. Παρόλα αυτά, όταν οι EDCs είναι παρούσες αυτοί οι μηχανισμοί μπορεί να μην εφαρμοστούν οδηγώντας έτσι σε βιοσυσσώρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα.



Σχήμα 1.2. Διαδικασίες ορμονικών διαταραχών: (α) Φυσική αντίδραση, (β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση (Φροντιστής, 2011).

Οι EDCs μπορεί τελικώς να αλληλεπιδράσουν με το ενδοκρινικό σύστημα (τέτοια αλληλεπίδραση τείνει να επηρεάσει τα συστήματα σταθερών σταδίων σεξουαλικής ανάπτυξης, π.χ. τα ανήλικα άτομα να είναι πιο ευαίσθητα). Οι θέσεις του δέκτη έχουν μεταξύ τους πολύ μεγάλη συγγένεια για μια συγκεκριμένη ορμόνη κι έτσι απαιτούνται μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί αντίδραση. Συνεπώς οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα έχουν υψηλή δραστικότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως “η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα” (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα τόσο λιγότερη ορμόνη απαιτείται). Παρά την υψηλή συγγένεια των θέσεων του δέκτη με ορμόνες είναι ωστόσο δυνατόν να προσδεθούν κι άλλες χημικές ενώσεις στους δέκτες αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι όσες EDCs είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν μια επίδραση και να καταλήξουν επίσης σε μια αντίδραση. Ορμονική διαταραχή συμβαίνει όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών

αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Τα είδη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2β και 1.2γ. Η χημική ουσία μπορεί να προσδεθεί στο δέκτη και να ενεργοποιήσει μια αντίδραση και για αυτό το λόγο να δράσει σαν “μίμος” ορμόνης. Αυτό ορίζεται ως αγωνιστική επίδραση (agonistic effect) (Σχήμα 1.2γ). Εάν η χημική ουσία (σε αυτή την περίπτωση παρεμποδιστής ορμόνης) προσδεθεί σε ένα δέκτη χωρίς να δημιουργηθεί αντίδραση αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προλαμβάνεται η φυσική ορμόνη από αλληλεπίδραση και αυτό εκφράζεται ως ανταγωνιστική επίδραση (antagonistic effect) (Σχήμα 1.2β). Άλλες επιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο ενδοκρινικό σύστημα είναι διαταραχή των συνθέσεων και αφαίρεση των ορμονών όπως και των δεκτών τους και αλληλεπίδραση με πολλαπλές ορμόνες, από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ορμονικές διαταραχές είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως “μιμούνται” ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Φροντιστής, 2011).

1.3. Προέλευση και τύχη ενδοκρινικών διαταρακτών

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες 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. Γενικά οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, δηλαδή σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές και συνοψίζονται στον Πίνακα 1.3.1.

Σημειακές πηγές

Μια σημειακή πηγή είναι ένα αδιαμφισβήτητο σημείο είσοδος του ρύπου σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (συνήθως σε έναν υδατικό πόρο). Θα μπορούσε να είναι ένας αγωγός εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, μια υπερχειλίση (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.

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 κατακράτηση και η απορροή. Το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η είσοδος του ρύπου εξαρτάται από τον τύπο της πηγής, την τοποθεσία και της 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 (Φροντιστής, 2011).

Πίνακας 1.3.1 Κύριες πηγές ενδοκρινικών διαταρακτών. Όξινοι φθαλικοί εστέρες (PAEs), Δισφαινόλη Α (BPA), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφενύλια (PCBs), πολυβρωμιούχοι διφενυλεστερες (PBDE), τεταρτο-βρωμοδισφαινόλη Α, (TBBA), τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζό-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCDFs) (Φροντιστής, 2011).

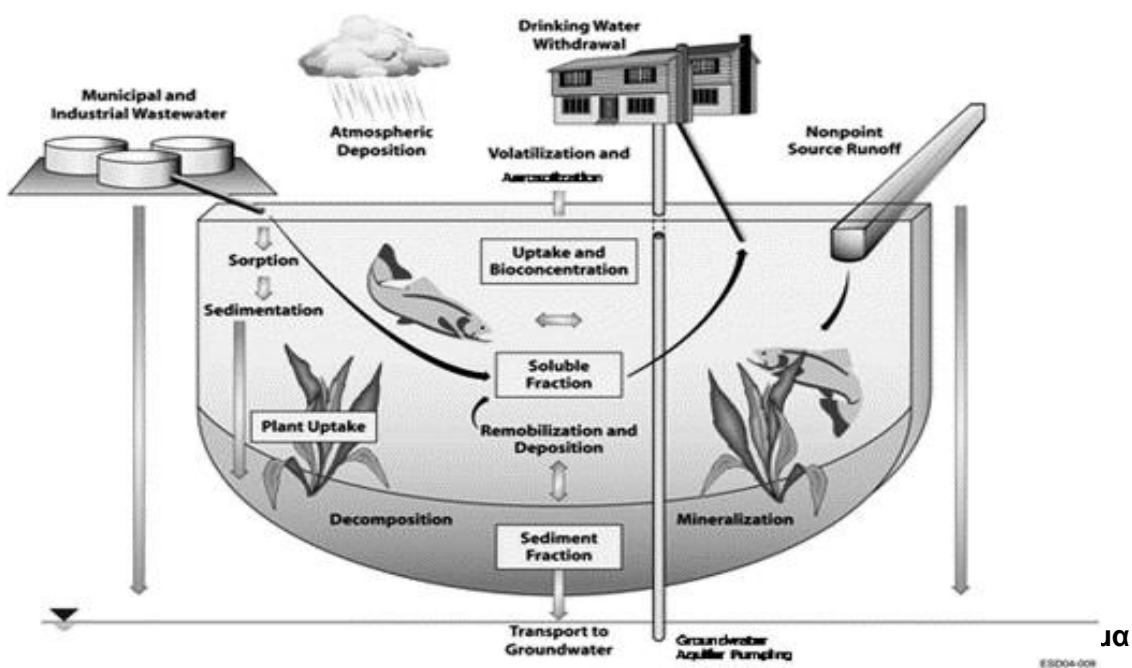
Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά	Σημειακή	Οιστρογόνα, Επιφανειοδραστικές, PAEs, BPA
	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	
Εκροή βιομηχανικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά	Σημειακή	Επιφανειοδραστικές, PAHs, PCBs, PBDEs, φυτοφάρμακα, PAEs, BPA
	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	
Χρώματα για πλοία	Επιφανειακά νερά	Σημειακός	TBT
Γεωργικές απορροές (ζώα)	Επιφανειακά νερά	Μη σημειακή	Οιστρογόνα
	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	
Αστικές απορροές	Επιφανειακά νερά	Μη σημειακή	Φυτοφάρμακα, PAHs
	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	

Ο Πίνακας 1.3.1 συνεχίζεται

Συνέχεια Πίνακα 1.3.1

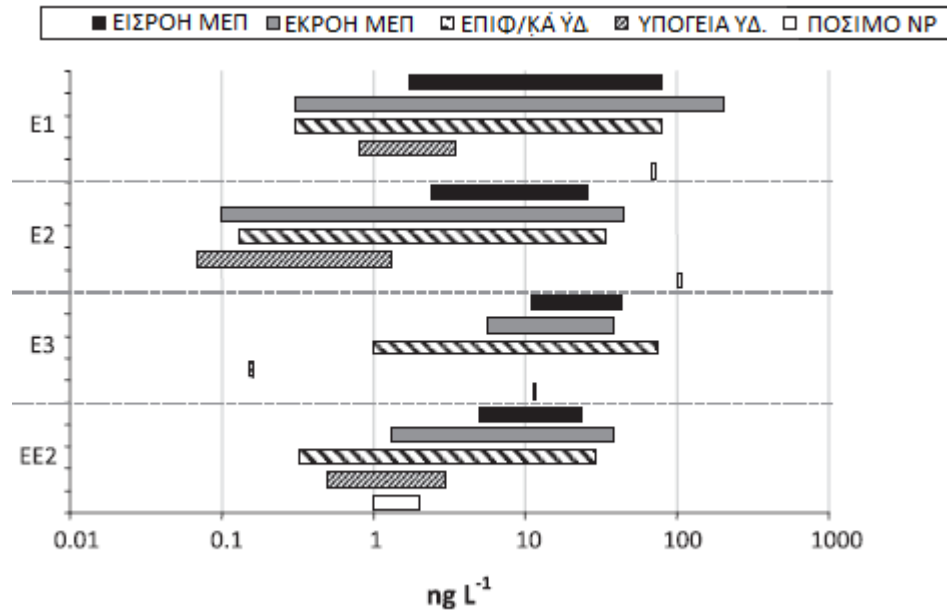
Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	PAHs,PBDEs, TBBA, BPA, PAEs
Ατμοσφαιρική εναπόθεση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs,PCBs, PCDDs, PCDFs, PBDEs,TBBA, φυτοφάρμακα
Φύση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, ορμόνες

Στο Σχήμα 1.3.2 φαίνονται σχηματικά οι κύριες πηγές των ενδοκρινικών διαταρακτών αλλά και η τύχη τους στο περιβάλλον.



1.3.2. Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και της τύχης των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον (Φροντιστής, 2011).

Στο παρακάτω σχήμα 1.3.3 απεικονίζεται η παρουσία των ξενοοιστρογόνων E1, E2 ,E3 και EE2 στο υδάτινο περιβάλλον:



Σχήμα 1.3.3. Ανιχνευμένες συγκεντρώσεις ξενοοιστρογόνων στο υδάτινο περιβάλλον. ΕΙΣΡΟΗ ΜΕΠ= εισροή μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ΕΚΡΟΗ ΜΕΠ= εκροή μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ΕΠΙΦ/ΚΑ ΥΔ= επιφανειακά ύδατα, ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔ= υπόγεια ύδατα, ΠΟΣΙΜΟ ΝΡ = πόσιμο νερό (Pereira et al., 2011).

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

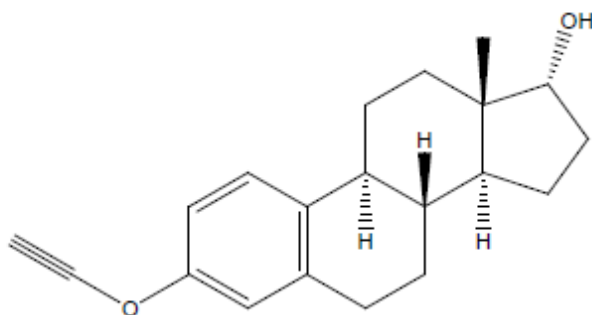
Τα ζώα και τα φυτά έχουν ένα σύστημα χημικών “αγγελιοφόρων”, οι οποίοι ελέγχουν ποικίλες βασικές λειτουργίες όπως αναπαραγωγή, ανάπτυξη και συντήρηση. Στα ζώα αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί διάφορους αδένες στους οποίους παράγονται αυτοί οι χημικοί “αγγελιοφόροι” (ορμόνες), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται 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 ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs). Το πρόβλημα των ορμονικών διαταραχών (Endocrine Disruption – ED) ήταν εμφανές από την αρχή των δεκαετιών του 20^{ου} αιώνα (Birkett and Lester, 2003), αλλά σχετικά πρόσφατα ήρθε στο προσκήνιο ως ένα σοβαρό θέμα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το φαινόμενο των ορμονικών διαταραχών αποτελεί θέμα που απασχολεί την κοινωνία από τις αρχές της δεκαετίας του '90. Ο λόγος που ήλθε στο προσκήνιο ήταν ότι

μελέτες αποκάλυψαν πως οι EDCs είναι μια πιθανή αιτία προβλημάτων αναπαραγωγής στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού (Birkett and Lester, 2003).

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

1.5. Συνθετική ορμόνη 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2

Η αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα παράγωγο της οιστραδιόλης. Θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο και εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια στόματος καθώς χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις νέες συνταγές παρασκευής του αντισυλληπτικού χαπιού. Η 17α-αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα από τα πιο κοινά φάρμακα και η δομή της φαίνεται στην εικόνα 1.5. παρακάτω:



Εικόνα 1.5. Δομή Αιθινυλοιστραδιόλης – EE2 (Δραγανίγος, 2009).

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

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

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

Η EE2 απορροφείται στο λεπτό έντερο και φτάνει σε όριο αιχμής 2 ώρες μετά. Στη συνέχεια υποβάλλεται σε εκτεταμένο μεταβολισμό στο συκώτι. Η Αιθινυλοιστραδιόλη και τα προϊόντα μεταβολισμού της εκκρίνονται μαζί με την χολή. Λόγω του φαινομένου της εντεροηπατικής κυκλοφορίας, παρατηρείται μια δεύτερη

κορυφή αρκετές ώρες μετά. Μεγάλες αποκλίσεις υπάρχουν στην συνολική διαδικασία απορρόφησης η οποία μπορεί να τροποποιηθεί από φάρμακα (π.χ. αντιβιοτικά) που επηρεάζουν την εντεροηπατική κυκλοφορία ή τα ένζυμα του συκωτιού. Σ' αυτή την κυκλοφορία η EE2 είναι σχεδόν πλήρως δεσμευμένη σε αλβουμίνη του πλάσματος. Μεταβολίζεται με υδροξύλωση του αρωματικού δακτυλίου και εκκρίνεται με τα περιττώματα και τα ούρα. Η EE2 είναι ορμονικά δραστική ενεργοποιώντας τον οιστρογενή υποδοχέα και έτσι είναι ένα οιστρογόνο και απελευθερώνεται στο περιβάλλον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σαν ξενοοιστρογόνο από τα ούρα και τα περιττώματα των γυναικών που έχουν πάρει το αντισυλληπτικό χάπι.

Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι παρόλο που στο βιολογικό καθαρισμό αλλά και στα νερά ποταμών και λιμνών η EE2 υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L), μπορεί να προκαλέσει βλαβερές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από τις ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, τη μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και την αύξηση των καρκίνων στους όρχεις και στο μαστό που προκαλεί όταν δρα ως EDC, υπάρχουν και οι παρακάτω επιπτώσεις που ενδέχεται να προκληθούν. Οι επιπτώσεις αυτές περιλαμβάνουν πόνους στην ουροδόχο κύστη, κόκκινο ή θολό χρώμα στα ούρα, πόνους σε όλο το κορμί, βήχα και βλέννα, μείωση της ποσότητας των ούρων, δύσκολη και οδυνηρή ούρηση, ξήρανση του λαιμού, πόνο στα αυτιά, υπερβολικά αέρια στο στομάχι ή στο έντερο, αίσθημα φόβου, θυμού ή λύπης, συχνή ανάγκη για ούρηση, γενικό αίσθημα αδιαθεσίας και τέλος πονοκέφαλο πολύ δυνατό και παρατεταμένο (Δραγανίγος, 2009).

1.6. Εφαρμογές φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.

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 (Φροντιστής, 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ετερογενής Φωτοκατάλυση

2.1. Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξειδωσης

2.1.1. Γενικά

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο ευτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία, όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Μάνιος, 2003).

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

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

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

Η ραγδαία ανάπτυξη των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση και αφετέρου στους ολόένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες είναι απλές και καθαρές, οικονομικά αποτελεσματικές και σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών και συγχρόνως απολύμανση (Δραγανίγος, 2009).

Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεση τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων ($O_2^{\bullet-}$), το υπεροξείδιο υδρογόνου (H_2O_2) και οι ρίζες υδροξυλίου ($OH^\bullet$), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημία που προκαλείται από τη δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species - ROS) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα στο θάνατο. Αρκετή δουλειά έχει γίνει εξετάζοντας τη βακτηριοκτόνο επίδραση του φωτοκαταλύτη TiO_2 μέσα από ένα ευρύ φάσμα οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηριδίων, μυκήτων, αλγών και καρκινικών κυττάρων. Εντούτοις, η κατανόηση του φωτοχημικού μηχανισμού της βιοκτονίας – βακτηριοκτονίας δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φώτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτονίας δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Εντούτοις, γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία ROS όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο (Rincon and Pulgarin, 2005).

Σημαντικότερο από τα δραστικά ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου ($OH^\bullet$), οι οποίες με δυναμικό οξειδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 2.1.1.), και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας 2.1.1. Δυναμικό οξειδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών (Πούλιος).

Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F ₂	3,03	MnO ₄	1,68
OH[•]	2,80	ClO ₂	1,57
O	2,42	HClO	1,49
O ₃	2,07	Cl ₂	1,36
H ₂ O ₂	1,78	Br ₂	1,09

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξειδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H⁺ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανοιγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και ανοίγει. Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών (Πούλιος).

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constants) οξειδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου (Δραγανίγος, 2009).

Πίνακας 2.1.2. Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : $d^{-3}mol^{-1}s^{-1}$) οξειδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων (Δραγανίγος, 2009).

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

2.1.2. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης είναι τα ακόλουθα:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των $OH^\bullet$ είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.

- Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

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

- Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Πούλιος).

2.2. Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

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

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως $\text{OH}^\bullet$) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ημιαγώγιμης κόνεως) ο οποίος ενεργοποιείται από ακτινοβολία υπεριώδη (UVA) ή ορατή. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει τη φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική. Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , BiVO_4) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Μάνιος, 2003).

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

Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με άλλες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό

φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση (Dalrymple et al., 2007).

2.3. Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Γενικά ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

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

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

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

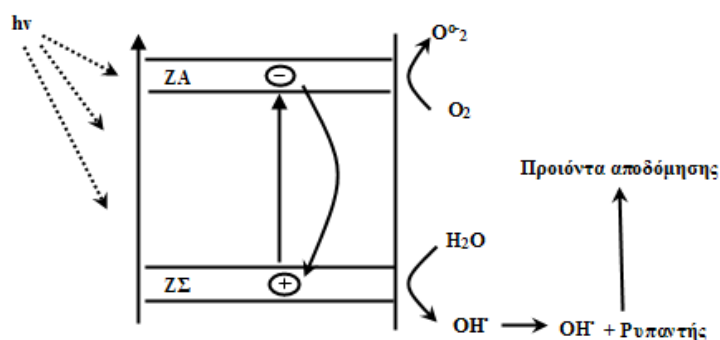
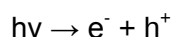
ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα (Παλαιολόγου, 2007).

2.4. Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης

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

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια e^- , η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (ΖΣ) και μια μη κατειλημμένη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος E_g .

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($h\nu > E_g$) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$) και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 2.4.1.). Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη:



Εικόνα 2.4.1.

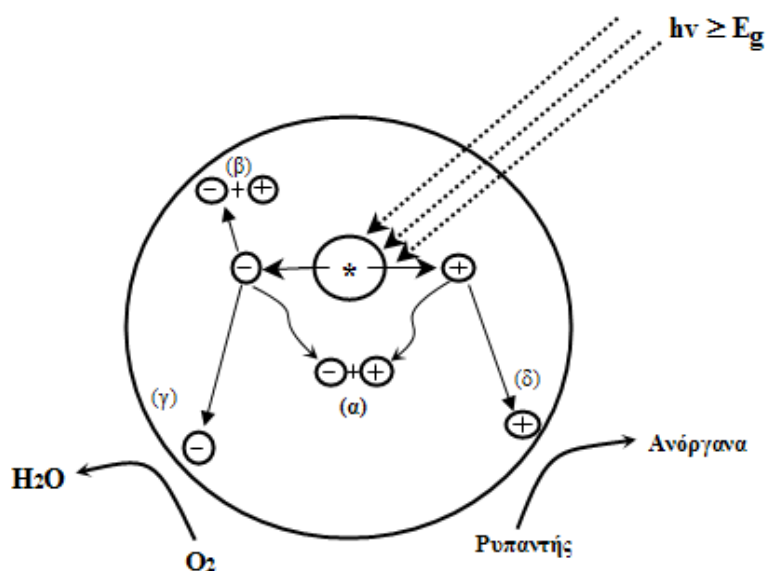
Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) (Parsons, 2004).

Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια με μορφή θερμότητας, είτε να ακολουθήσουν διαφορετικές κατευθύνσεις και να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγωγίμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).

Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο κύριο μέρος του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργοποιημένων ζευγών οπών - ηλεκτρονίων. Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης του φωτοκαταλύτη (Ξυνίδης, 2009).

Η ενεργειακή διαφορά E_g καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Τσίμας, 2007).

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγωγίμο φωτοκαταληγμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου φαίνονται στην Εικόνα 2.4.2. (Parsons, 2004).

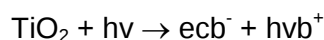


Εικόνα 2.4.2. Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγίμης σκόνης με μικροφωτο-ηλεκτροχημικό στοιχείο (Parsons, 2004).

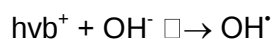
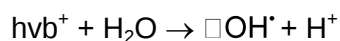
- (α) Επανασύνδεση ζεύγους οπής - ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κόκκου.
- (β) Επανασύνδεση ζεύγους οπής - ηλεκτρονίου στην επιφάνεια.
- (γ) Μείωση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη.
- (δ) Οξειδωση του ρύπου ή ενός οξειδωμένου ενδιάμεσου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

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία είναι οι εξής (Ξεκουκουλωτάκης, 2008) :

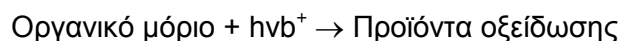
Ακτινοβόληση καταλύτη TiO_2 και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:



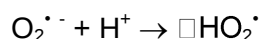
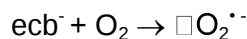
Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής (h^+) οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα και συγκεκριμένα, οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται με την αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων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



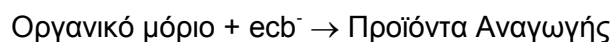
Οξειδωση προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα:



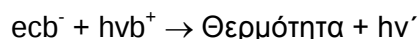
Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας (e^-) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το O_2 , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί ως δέκτης e^- :



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



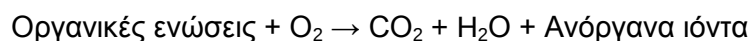
Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργημένων οπών :



Ετερογενής TiO_2 φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες TiO_2 :



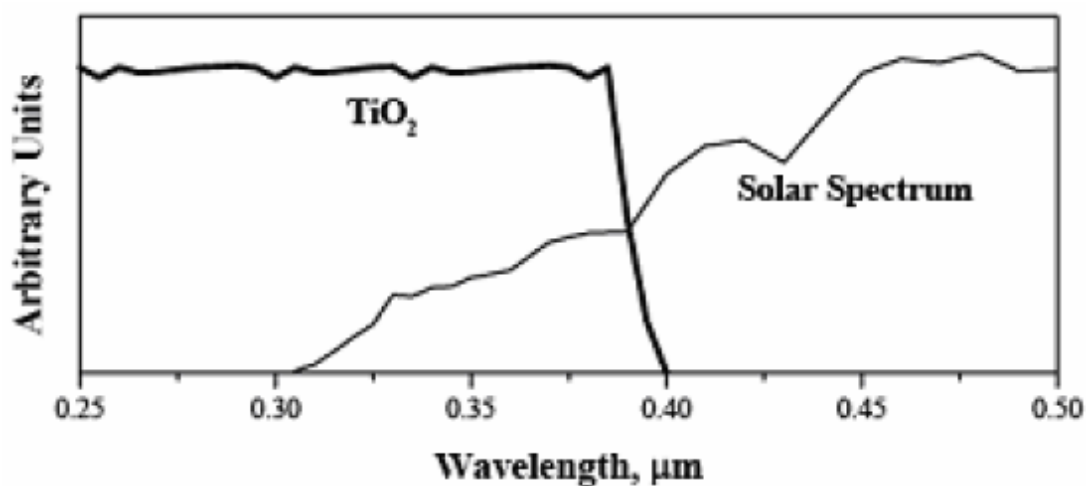
Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, TiO_2 και ακτινοβολήση του διαλύματος η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



2.5. Ημιαγώγιμοι καταλύτες – TiO_2

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες, που επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στο περιβαλλοντικό όσο και τον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS (Παλαιολόγου, 2007), BiVO_4 .

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για την εξυγίανση υδάτων πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και τέλος, θα πρέπει να μπορεί να ενεργοποιηθεί από το ηλιακό φως. Δυστυχώς κανένα υλικό δεν ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το υλικό που τις προσεγγίζει περισσότερο είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, το διοξείδιο του τιτανίου (Titanium Dioxide – TiO_2). Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος $<388\text{nm}$). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5-6% - Διάγραμμα 2.5.) (Parsons, 2004).



Διάγραμμα 2.5. Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Rincon and Pulgarin, 2005).

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν επίσης ότι το TiO_2 παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό (Πούλιος).

Παρολ' αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρόοδο της διαδικασίας. Βέβαια ο καταλύτης αυτής της μορφής μπορεί να ακινητοποιηθεί σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη. Σαν συνέπεια όμως αυτού η επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται (Aguedach et al., 2004).

2.6. Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

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

Συγκέντρωση καταλύτη

Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες που μελετούν την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Αν και τα αποτελέσματα

ποικίλουν, σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ακτινοβολία, η γεωμετρία του, αλλά και ο τύπος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερος σημαντικά στον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης. Το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που η ακτινοβολία γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) (Malato, 2004).

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

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Gogate et al., 2004).

Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2 .

Η παρουσία αέριου ρεύματος επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato, 2004).

pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{rzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{rzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Dutta et al, 2004).

Θερμοκρασία

Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20-80 °C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής (Τσίμας, 2007).

Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

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

Τύπος του αντιδραστήρα

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού $\text{OH}^\bullet$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των $\text{OH}^\bullet$ με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $\text{OH}^\bullet$. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $\text{OH}^\bullet$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη (Konstantinou and Albanis, 2004).

Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις ($0\text{--}20 \text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας.

Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου (Gogate et al., 2004).

Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Εν γένει μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα CO_3^{3-} , HC^{3-} (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl^- (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα.

Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate et al., 2004).

2.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω:

- Η καταστροφή οργανικών μορίων: Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
- Χαμηλό κόστος: Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους (Μάνιος, 2003).
- Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.

- Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου (Ξεκουκουλωτάκης, 2008).
- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση: Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξειδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού (Μάνιος, 2003).

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

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

- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία (Gogate et al., 2004).

Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου καταλυτών έτσι ώστε είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσχευθούν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνήσει τις μεθόδους για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου καταλυτών έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως οι ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός (Dalrymple et al., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματική Διαδικασία

3.1. Παρασκευή καταλυτών

3.1.1. Καταλύτες BiVO_4

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν καταλύτες βαναδικού βισμούθιου (BiVO_4 -) με διάφορες μεθόδους. Το BiVO_4 απορροφά ισχυρά στην περιοχή του ορατού φάσματος λόγω της ειδικής και μονό-κρυσταλλικής νανοδομής του. Τα σωματίδια BiVO_4 συντέθηκαν σε ένα υδατικό μέσο σε ατμοσφαιρική πίεση. Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν αναλυτικής καθαρότητας.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των υπερήχων. Η βασική αρχή της μεθόδου στηρίζεται στον σχηματισμό των σωματιδίων ο οποίος οφείλεται κυρίως στην φάση μετατροπής, μια διαδικασία που προκαλείται από την ακτινοβολία με υπερήχους. Νανομεγέθη (nanosized) BiVO_4 με υψηλά ορατή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα που προκαλείται από το φως, συνετέθη επιτυχώς μέσω υπερηχητικά βοηθούμενης μεθόδου με πολυαιθυλική γλυκόλη (PEG). Για την σύνθεση των PEG1BiVO_4 και PEG2BiVO_4 σε μία τυπική προετοιμασία (Shang et al., 2009; Liu et al., 2009), αρχικά αραιώθηκαν $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και NH_4VO_3 σε 10 mL υδατικού διαλύματος HNO_3 και 10 mL υδατικού διαλύματος NaOH αντίστοιχα (μοριακή αναλογία 1:1). Στη συνέχεια αναμείχθηκαν τα υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα να παρασκευαστεί ένα διάλυμα 20 mL το οποίο είχε αποκτήσει ελαφρώς κίτρινο διαυγές χρώμα. Στη συνέχεια, στο παραπάνω μείγμα προστέθηκε πολυαιθυλική γλυκόλη 20000, ως επιφανειοδραστική ουσία. Το διάλυμα που παρασκευάστηκε, στη συνέχεια, εκτέθηκε σε υπερηχητική ακτινοβολία σε αέρα περιβάλλοντος, σε υδατόλουτρο στους 60°C . Στο αρχικό στάδιο, το διάλυμα παρέμεινε διαφανές και στη συνέχεια έγινε νεφελώδες. Μια μικρή ποσότητα κιτρινωπού ιζήματος καταβυθίστηκε μετά από μισή ώρα επεξεργασίας και στη συνέχεια η ποσότητα του κιτρινωπού ιζήματος αυξανόταν συνεχώς με την πάροδο του χρόνου, ενώ το χρώμα του ιζήματος έγινε σταδιακά υποκίτρινο. Τα κίτρινα ιζήματα υπεβλήθησαν σε φυγοκέντρηση, πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και αιθανόλη υψηλής καθαρότητας έως ότου η τιμή του pH να γίνει 7 και στη συνέχεια αποξηράθηκαν με αέρα 60°C για 10 ώρες. Μετά τα κίτρινα ιζήματα πυρώθηκαν στους 450°C για 2 ώρες για να παραχθούν οι κρύσταλλοι του BiVO_4 .

Μια άλλη κλασική μέθοδος παρασκευής κόνεως είναι η υδροθερμική. Για την σύνθεση του hydroBiVO_4 σε μια τυπική προετοιμασία (Zhon et al., 2010) αρχικά αραιώθηκαν $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και NH_4VO_3 σε 10mL υδατικού διαλύματος HNO_3 και 10mL υδατικού διαλύματος NaOH αντίστοιχα (μοριακή αναλογία 1:1). Μετά αναμείχθηκαν τα υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα διάλυμα 20mL το οποίο είχε αποκτήσει ελαφρώς κίτρινο διαυγές χρώμα. Στη συνέχεια προστέθηκαν 20 mL απιονισμένου νερού και 0.75 g K_2SO_4 στα 40mL υδατικού διαλύματος (18,75 g/L K_2SO_4) σε θερμοκρασία δωματίου. Το εναιώρημα που προέκυψε μεταφέρθηκε μέσα σε ένα αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα χωρητικότητας 300 ml, διατηρήθηκε σε θερμοκρασία 200°C για 24 ώρες και στη συνέχεια κρύωσε μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος με φυσικό τρόπο. Το εναιώρημα συλλέχθηκε μετά από φιλτράρισμα, πλύθηκε με απεσταγμένο νερό έως η τιμή του pH να γίνει 7 και αποξηράθηκε με αέρα στους 60°C για 20 h.

Άλλη μέθοδος παρασκευής κόνεως είναι η παρασκευή BiVO_4 με μικροκύματα. Για την σύνθεση των σωματιδίων microBiVO_4 (Zhang et al., 2008) αρχικά αραιώθηκαν $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και NH_4VO_3 σε 10mL υδατικού διαλύματος HNO_3 και 10mL υδατικού διαλύματος NaOH αντίστοιχα (μοριακή αναλογία 1:1). Στη συνέχεια 0,0123 g cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) προστέθηκαν σε 20 mL (0,615 g/L) του παραπάνω διαλύματος. Μετά το ανακάτεμα των διαλυμάτων για 10 min, τα διαλύματα αναμείχθηκαν μεταξύ τους. Κατά την μείξη των διαλυμάτων, τα διαυγή μετατράπηκαν άμεσα σε ένα έντονο πορτοκάλιο-κίτρινο χρώμα. Η μέτρηση της τιμής του pH έδειξε 1. Στη συνέχεια, το δοχείο τοποθετήθηκε στο κέντρο ενός φούρνου μικροκυμάτων Daewoo 2.450 MHz (700 W) και ακτινοβολήθηκε για 40 min με ισχύ 50%. Μετά την έκθεση στην ακτινοβολία, τα δείγματα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό έως ότου η τιμή του pH να γίνει 7 και ξηράθηκαν στους 77°C για 20 h.

3.1.2. Καταλύτες TiO_2

Μελετήθηκαν διάφοροι καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι με άζωτο, οι οποίοι είχαν παρασκευαστεί στο εργαστήριο «Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων», βάσει της εργασίας των Nosaka et al. (2005). Οι καταλύτες αυτοί έχουν σχεδιαστεί για να απορροφούν στο ηλιακό φάσμα φωτός και μελετήθηκε η ικανότητάς τους να διασπούν την ΕΕ2. Μελετήθηκαν δείγματα που παρασκευάστηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορους χρόνους παραμονής. Όλοι οι καταλύτες, υπό μορφή κόνεως, που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω εργασία φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1. Διάφοροι καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι με άζωτο και BiVO_4 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Διακυμάνσεις των παραμέτρων παρασκευής τους.

Δείγμα	Πρόσθετες ενώσεις	Μέθοδος κρυσταλλοποίησης ημιαγωγού	Θερμοκρασία πυρακτώσεως (°C) – Χρόνος πυράκτωσης
PEG0BiVO ₄	-	υπέρηχοι	2 h
PEG1BiVO ₄	20 g/L PEG	υπέρηχοι	
HydroBiVO ₄	18,75 g/L K ₂ SO ₄	υδροθερμική	200 °C -- 24 h
MicroBiVO ₄	0,615 g/L CTAB	μικροκύματα	40 min
Degussa P25*			
N3003TiO ₂	άζωτο	πύρωση	300 °C – 3 h
N4003TiO ₂	άζωτο	πύρωση	400 °C – 3 h
N5003TiO ₂	άζωτο	πύρωση	500 °C – 3 h
N4001TiO ₂	άζωτο	πύρωση	400 °C – 1 h

* Ο καταλύτης Degussa P25 είναι εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης.

3.1.3. Ακίνητοποιημένοι καταλύτες ZnO σε υπόστρωμα υάλου

Για την σύνθεση καταλυτών ZnO σε υπόστρωμα υάλου χρησιμοποιήθηκε η θερμική μέθοδος. Υδατικό διάλυμα ZnO παρασκευάστηκε αρχικά με την προσθήκη 4 gr ZnO (Fluka, ZnO amorphous) σε ένα λίτρο απεσταγμένου ύδατος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάδευση του διαλύματος με τη βοήθεια υπερηχητικής ακτινοβολίας (T460H, Windaus) με συχνότητα 30 kHz για 3 h για να αυξηθεί η διασπορά του ZnO στο νερό. Κόπηκαν πέντε γυάλινες αντικειμενοφόρες πλάκες μικροσκοπίου σε κατάλληλες διαστάσεις (2.5 x 2.5 cm²), οι οποίες αρχικά τοποθετήθηκαν σε αραιωμένο διάλυμα 0.5% HF για 24 hours με σκοπό να καθαριστούν πλήρως. Στην συνέχεια πλύθηκαν με υδατικό διάλυμα NaOH (0,01M) έτσι ώστε να αυξηθεί ο αριθμός των OH ομάδων (Behnajady et al., 2007). Στο στάδιο αυτό το υδατικό διάλυμα 4 g/L ZnO τοποθετήθηκε με την χρησιμοποίηση πιπέτας στις πέντε γυάλινες πλάκες. Παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα με διαφορετικές ποσότητες διαλύματος ZnO τοποθετημένο πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα, οι οποίες φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.2. Στην συνέχεια οι

γυάλινες πλάκες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 120° C για ξήρανση. Αμέσως μετά οι γυάλινες πλάκες ψήθηκαν στους 540° C για 3 h έτσι ώστε να γίνει καλά η επαφή του τοποθετημένου διαλύματος πάνω στην γυάλινη πλάκα. Τέλος, οι γυάλινες πλάκες ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό για να αφαιρεθούν τα σωματίδια ZnO που δεν προσκολλήθηκαν επαρκώς στο γυαλί.

Πίνακας 3.2. Καταλύτες ZnO ακινητοποιημένοι πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Διακυμάνσεις των παραμέτρων παρασκευής τους.

Δείγμα	Διάλυμα ZnO που εγχύθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα (mL)	Μάζα ZnO που ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα (mg)	Θερμοκρασία πυρακτώσεως (°C) – Χρόνος πυράκτωσης
ZnO(1)	0,2 mL	1,2 mg	500 °C – 3 h
ZnO(2)	0,5 mL	2,7 mg	500 °C – 3 h
ZnO(3)	11 mL	16,2 mg	500 °C – 3 h
ZnO(4)	2mL	2,7 mg	500 °C – 3 h
ZnO(5)	Βύθισμα(3 φορές)	1,2 mg	500 °C – 3 h

3.2. Πειραματικός Εξοπλισμός

Αντιδραστήρας

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας ασυνεχής αντιδραστήρας ή αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor) χωρητικότητας 500 mL. Αυτός ο αντιδραστήρας θεωρείται ως κλειστό σύστημα γιατί κατά την διάρκεια της λειτουργίας του δεν υπάρχουν εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές. Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό διπλότοιχο ποτήρι ζέσεως Ace Glass (Vineland, NJ, USA) που τοποθετούνταν πάνω σε μια πλάκα που δημιουργεί μαγνητικό πεδίο και με την χρήση ενός μαγνήτη πραγματοποιούνταν πλήρης ανάδευση σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων ώστε να επιτυγχάνεται «ομοιογένεια» από την άποψη της συγκέντρωσης. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W. Με την βοήθεια της λάμπας η οποία προσομοίωνε την ηλιακή ακτινοβολία διερχόταν η τελευταία στο διάλυμα έτσι ώστε να διασπαστεί ο οργανικός ρύπος 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη. Το τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου καλύπτεται από αλουμινόχαρτο πάνω στο οποίο ανακλάται η ακτινοβολία που εξέρχεται του αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά φίλτρα στην λάμπα όπως φίλτρο που λειτουργεί μόνο στο ορατό φάσμα και φίλτρα διαφορετικής ισχύος για να διακρίνουμε τις διαφορές των αποτελεσμάτων.

Ζύγιση

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

Φυγοκέντρωση

Στο τέλος των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης, έπρεπε να απομακρυνθεί ο καταλύτης, στις περιπτώσεις που βρισκόταν υπό μορφή κόνεως, για να μην προκύψουν εσφαλμένα αποτελέσματα στις μετρήσεις που πραγματοποιούνται μετά στον χρωματογράφο. Για το λόγο αυτό γινόταν φυγο-κέντρωση των δειγμάτων, που λαμβάνονταν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για 10 min και με ταχύτητα 13200 rpm. Για την φυγοκέντρωση χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf.

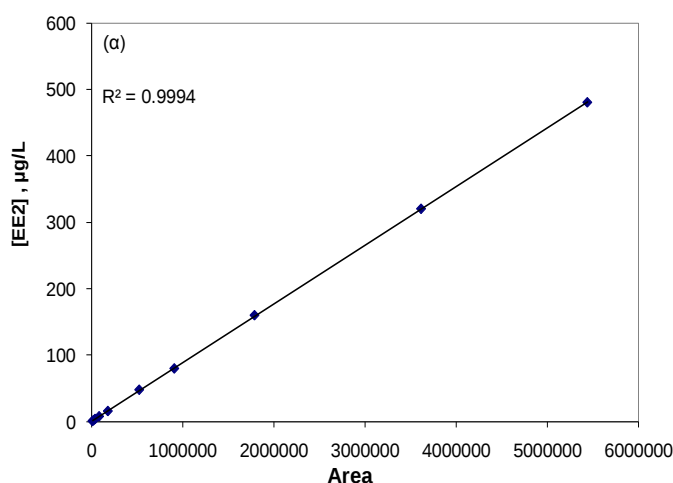
Υγρή χρωματογραφία

Η αναλυτική μεθοδολογία στηρίχθηκε στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού και φθορισμού (High Performance Liquid Chromatography – 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 C₁₈ με διαστάσεις 250×4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούταν από ισοκρατικό μίγμα ακετονιτριλίου/υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 65/35 κατ' όγκο, με ροή 1 mL/min. Η ενώση EE2 ανιχνεύτηκε με τον ανιχνευτή φθορισμού, στον οποίο το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας ήταν 280 nm, ενώ το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ήταν 305 nm. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 7 λεπτά. Για την κατασκευή της καμπυλης βαθμονόμησης, πρότυπα διαλύματα της ουσίας EE2 συγκέντρωσης 100 mg/L σε ακετονιτρίλιο αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 1 έως 480 μg/L. Όλα τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν δύο φορές και λήφθηκε ο μέσος όρων των δύο τιμών. Στον Πίνακα 3.2.4 δίνονται οι χρόνοι συγκράτησης των ουσιών, t_R , καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των οιστρογόνων και της BPA. Επιπλέον, στο Σχήμα 3.2.5 δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για την EE2 (Φροντιστής, 2011).

Πίνακας 3.2.4. Χρόνοι συγκράτησης, t_R , όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών (Φροντιστής, 2011).

	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 3.2.5. Καμπύλη βαθμονόμησης (α) EE2 (Φροντιστής, 2011).



3.3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Αρχικά παρασκευαζόταν διάλυμα 300 mL με συγκέντρωση αιθινυλοιστραδιόλης [EE2] = 100 µg/L. Το διάλυμα αυτό αναδευόταν μαγνητικά καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος χωρίς να γίνεται διαβίβαση αέρα. Στη συνέχεια λαμβανόταν το αρχικό δείγμα πριν από την προσθήκη του καταλύτη. Ο καταλύτης είτε βρισκόταν υπό μορφή σκόνης στο διάλυμα είτε ήταν ακινητοποιημένος πάνω σε υπόστρωμα υάλου. Στην πρώτη περίπτωση ακολουθούσε η ζύγιση 150 mg του εκάστοτε καταλύτη σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως και η προσθήκη του στο διάλυμα. Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 30 min, χωρίς ακτινοβολία στο σκοτάδι, προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών αιθινυλοιστραδιόλης στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην δεύτερη περίπτωση ο ακινητοποιημένος καταλύτης τοποθετούνταν μέσα στο διάλυμα με τη βοήθεια ενός σίδερου που το συγκρατούσε σταθερό και εδώ γινόταν μαγνητική ανάδευση για 15 λεπτά χωρίς ακτινοβολία στο σκοτάδι. Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης με ακινητοποιημένο καταλύτη σε υπόστρωμα υάλου παρασκευαζόταν 63 mL διαλύματος με συγκέντρωση αιθινυλοιστραδιόλης [EE2] = 100 µg/L. Ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν στο ίδιο σημείο της μαγνητικής πλάκας σε όλα τα πειράματα. Αυτό γινόταν για να δέχεται συνεχώς ο αντιδραστήρας την ίδια ποσότητα ακτινοβολίας και να μην παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις μεταξύ των πειραμάτων. Μετά την πάροδο 30 min ή των 15 min για τον ακινητοποιημένο καταλύτη άρχιζε η ακτινοβολία του διαλύματος και ουσιαστικά ξεκινούσε η διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτή ήταν η χρονική στιγμή $t=0$ για το πείραμα. Σε κάθε πείραμα και για τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα των 1,5 mL

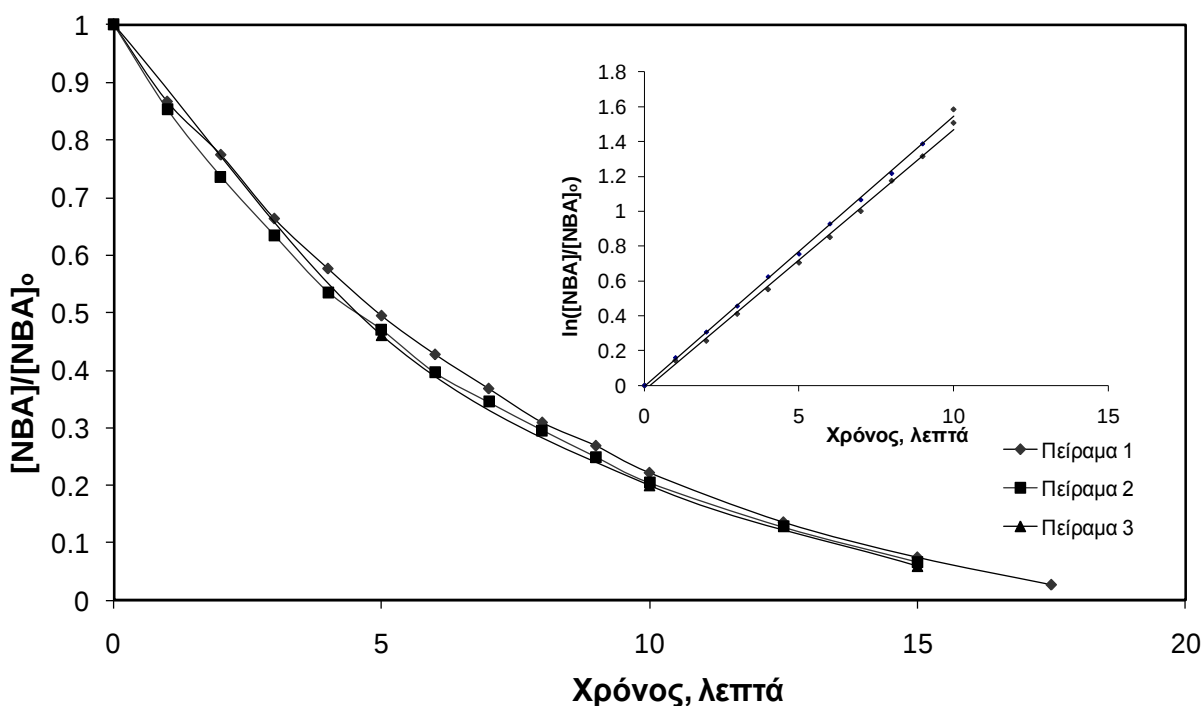
περίπου και το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Σε κάποια πειράματα χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα φίλτρα που λειτουργούν μόνο στο ορατό φάσμα ή φίλτρα που μειώνουν την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που καταλήγει στον αντιδραστήρα, έτσι ώστε να εξετασθεί η επίδραση αυτών των μεταβλητών στην απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Τα δείγματα φυγοκεντρίζονταν στις 13200 rpm για χρονικό διάστημα 10 min για την απομάκρυνση του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν τα υμένια που παρασκευάστηκαν δεν χρειάστηκε το στάδιο της φυγοκέντρωσης για την απομάκρυνση του καταλύτη από τα δείγματα. Το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα μετά τη φυγοκέντρωση χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ενδοκρινικών διαταρακτών με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιούνταν τα πειράματα φωτοκατάλυσης ήταν σταθερή στους 25 °C, δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μικρή απόκλιση ± 2 °C. Τα δείγματα των 1,5 mL λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Στα αρχικά πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως, όπου ο όγκος του διαλύματος ήταν 300 mL τα χρονικά αυτά διαστήματα ήταν : 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 min ενώ στα μετέπειτα πειράματα με ακινητοποιημένο καταλύτη σε υπόστρωμα υάλου όπου ο όγκος ήταν 63mL οι χρόνοι ήταν 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 min. Καθώς ο όγκος του υγρού αποβλήτου μειώθηκε στα 63 mL (η συγκέντρωση της EE2 παρέμεινε ίδια, [EE2]=100μg/L) οι μετρήσεις μειώθηκαν έτσι ώστε να μην μειωθεί αισθητά ο συνολικός όγκος του υγρού αποβλήτου. Παρόλα αυτά η διάρκεια στα μετέπειτα πειράματα ήταν μεγαλύτερη καθώς σε αυτά ο ρυθμός διάσπασης της EE2 ήταν μικρότερος. Τέλος, όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη που χρησιμοποιούνταν, καθαρίζονταν και ξεπλένονταν προσεκτικά μόνο με απιονισμένο και υπερκάρθαρο νερό.

3.4. Ακτινομετρική μέθοδος προσδιορισμού της ροής φωτονίων

Ο προσδιορισμός της ροής φωτονίων κατά την ακτινοβόληση διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την ακτινομετρική μέθοδο με χρήση νιτροβενζαλδεϋδης (NBA) η οποία μετατρέπεται φωτοχημικά σε 2 – νιτροβενζοϊκό οξύ (Allen et al., 2000; Galbavy et al., 2010). Στο Σχήμα 3.4 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 ακτινοβολήσης μπορεί να υπολογιστεί η ένταση του φωτός σε $\text{einstein}/(\text{L s})$ και η ροή φωτονίων μιας πηγής σε W/m^2 . 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 3.4. Φωτοχημική μετατροπή της NBA σε 2 – νιτροβενζοϊκό οξύ παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Ένθετο διάγραμμα: Κινητική πρώτης τάξης (Φροντιστής, 2011).

Με βάση τα παραπάνω η ροή των φωτονίων υπολογίστηκε ίση με $9 \cdot 10^{-5} \text{ einstein}/(\text{L s})$ ή $2 \text{ W}/\text{m}^2$, για τον αντιδραστήρα των 300 mL που χρησιμοποιήθηκε στα περισσότερα πειράματα αυτής της εργασίας (Φροντιστής, 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

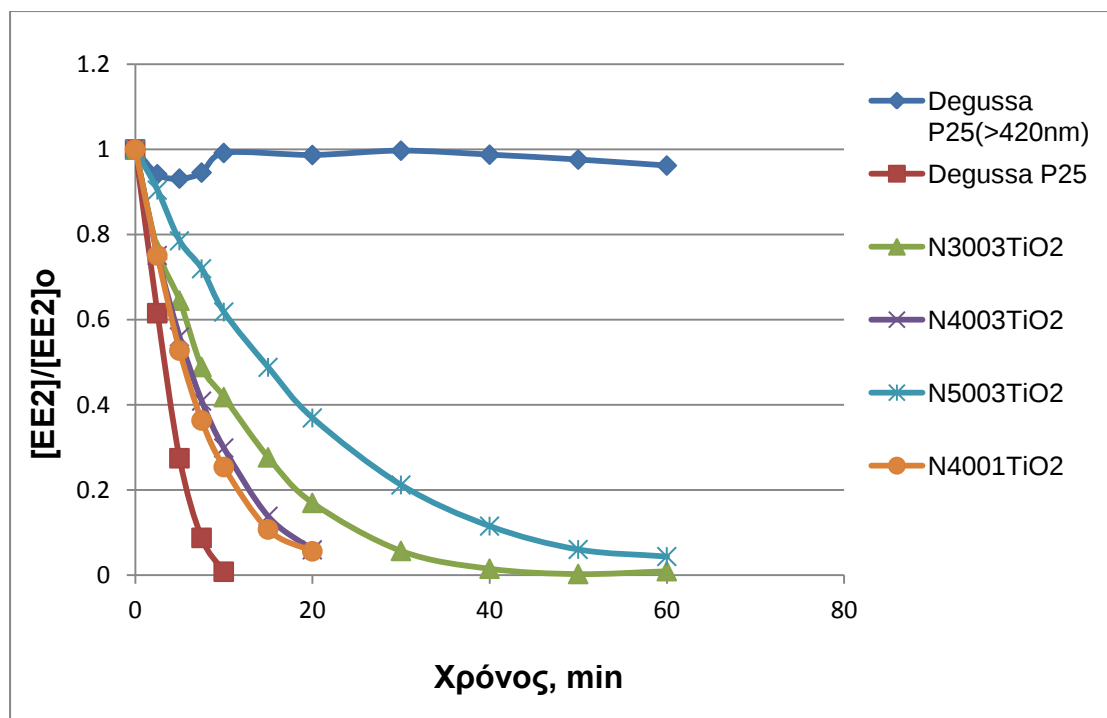
4.1. Ετερογενής Φωτοκατάλυση σε αιώρημα ημιαγώγιμης κόνεως

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δέκα διαφορετικοί καταλύτες που ήταν σε μορφή σκόνης για να καταλήξουμε στον καταλληλότερο για την οξειδωση της αιθινυλοιστραδιόλης (EE2). Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 3.1. παραπάνω.

Τα αποτελέσματα των δέκα καταλυτών ομαδοποιήθηκαν σε δυο διαγράμματα ανάλογα με το είδος του καταλύτη έτσι ώστε να διακριθεί ποιος είναι πιο αποδοτικός ως προς την διάσπαση της EE2.

4.1.1. Επίδραση διαφόρων καταλυτών TiO_2 , υπό μορφή κόνεως

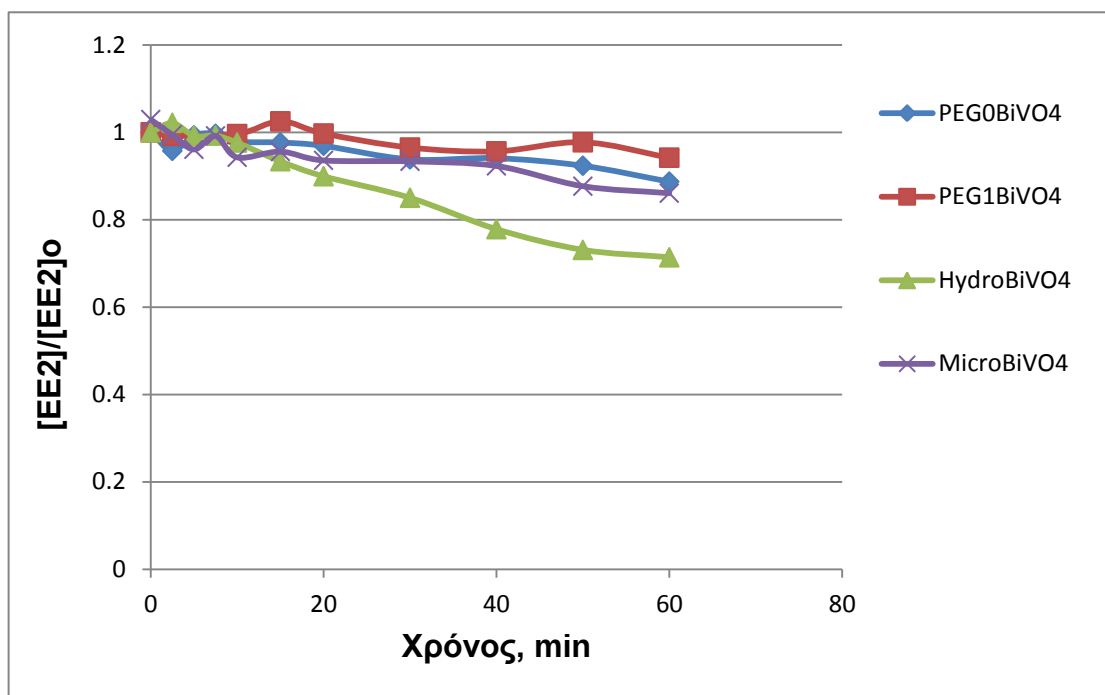
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.1.1. ο καταλύτης που επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα είναι ο Degussa P25, παρουσία του οποίου διασπάστηκε πλήρως η EE2 στα πρώτα 10 min της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ακολουθούν οι καταλύτες N4001TiO_2 και N4003TiO_2 παρουσία των οποίων η EE2 διασπάστηκε κατά 90% μετά από 20 min επεξεργασίας. Ο ρυθμός διάσπασης των καταλυτών N3003TiO_2 και N5003TiO_2 ήταν χαμηλότερος από αυτόν των N4001TiO_2 και N4003TiO_2 . Ωστόσο, παρουσία των N3003TiO_2 και N5003TiO_2 επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση της EE2 μετά από 60 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης Degussa P25, ο οποίος παρατηρήθηκε ότι φέρει την υψηλότερη απόδοση σε σχέση με τους άλλους, χρησιμοποιήθηκε και με φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ότι ο Degussa P25 δεν είχε ικανοποιητική απόδοση ως προς τη διάσπαση της EE2 μιας και στα 60 min η συγκέντρωση της EE2 μειώθηκε από 0,1 mg/L σε 0,096mg/L δηλαδή σημειώθηκε κάτω από 10% διάσπαση της ουσίας. Επομένως συμπεραίνεται ότι σημαντικό ρόλο παίζει η υπεριώδη ακτινοβολία στη διάσπαση της Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) παρουσία του Degussa P25 ως φωτοκαταλύτη. Αυτό φαίνεται να είναι αναμενόμενο καθώς είναι γνωστό ότι ο Degussa P25 (εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης) απορροφά ακτινοβολία που βρίσκεται κυρίως στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και ελάχιστη στην ορατή περιοχή.



Διάγραμμα 4.1.1. Επίδραση διαφόρων καταλυτών TiO_2 , υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Αρχική συγκέντρωση $[\text{EE2}]=100\mu\text{g/L}$, Θερμοκρασία 25°C , Συγκέντρωση καταλύτη $[\text{TiO}_2]=150\text{mg}$, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 300mL .

4.1.2. Επίδραση διαφόρων καταλυτών BiVO_4 , υπό μορφή κόνεως

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.1.2. τα αποτελέσματα των διαφόρων καταλυτών BiVO_4 παρουσίασαν μικρά ποσοστά διάσπασης της ουσίας Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2). Ο καταλύτης που επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα είναι ο HydroBiVO_4 παρουσία του οποίου η EE2 έδειξε 30% διάσπαση της συγκέντρωσης EE2 σε 60 min. Ακολουθούν οι καταλύτες MicroBiVO_4 και PEG0BiVO_4 παρουσία των οποίων η EE2 διασπάστηκε κατά 10% μετά από 60 min επεξεργασίας. Τέλος, ακολουθεί ο καταλύτης PEG1BiVO_4 ο οποίος επέφερε ποσοστό διάσπασης της ουσίας λιγότερο από 10% μετά από 60 min φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας.



Διάγραμμα 4.1.2. Επίδραση διαφόρων καταλυτών BiVO₄, υπό μορφή κόνεως στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Αρχική συγκέντρωση [EE2]=100μg/L, Θερμοκρασία 25°C, Συγκέντρωση καταλύτη [BiVO₄]=150mg, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 300mL.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα 4.1.1. και 4.1.2. παρατηρήθηκε ότι οι διάφοροι καταλύτες TiO₂ φέρουν υψηλότερη απόδοση στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2 σε σχέση με τους διάφορους καταλύτες BiVO₄. Αναλυτικότερα, παρουσία του καταλύτη Degussa P25 επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση της EE2 στα πρώτα 10 min της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Ενώ όλοι οι υπόλοιποι καταλύτες TiO₂ παρουσίασαν υψηλότερη απόδοση όσον αναφορά στη διάσπαση της EE2 από ότι οι διάφοροι καταλύτες BiVO₄. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι ο καταλύτης Degussa P25 όταν χρησιμοποιήθηκε με φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία επέφερε την ίδια απόδοση ως προς τη διάσπαση της ουσίας EE2 με τον λιγότερο αποδοτικό καταλύτη των BiVO₄ δηλαδή τον PEG1BiVO₄. Επίσης, πολύ σημαντικό είναι ότι οι διάφοροι καταλύτες TiO₂ διασπούν πλήρως την EE2 σε μικρό χρονικό διάστημα. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι καταλύτες N3003TiO₂ και N5003TiO₂, οι οποίοι παρουσιάζουν πλήρη διάσπαση της EE2 μετά τα 60 min επεξεργασίας (περισσότερο χρόνο από ότι οι άλλοι καταλύτες TiO₂) έχουν καλύτερη απόδοση ως προς την φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 από ότι τον αποδοτικότερο καταλύτη των BiVO₄, δηλαδή τον HydroBiVO₄ που διασπά την EE2 κατά 30% μετά από 60 min επεξεργασίας.

4.2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση με ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO σε υπόστρωμα υάλου

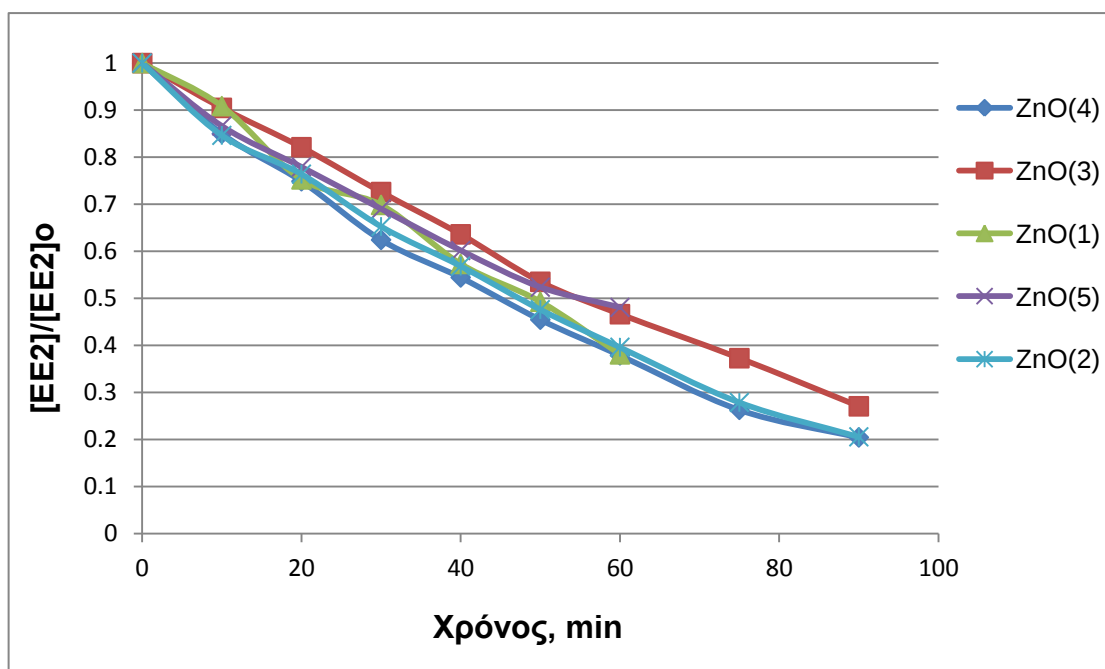
Κατά την διάρκεια των πειραμάτων με ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO σε υπόστρωμα υάλου μελετήθηκαν διάφορες επιδράσεις των λειτουργικών παραμέτρων της φωτοκαταλυτικής διεργασίας προκειμένου να εξακριβωθεί σε ποιες συνθήκες η φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 ήταν η υψηλότερη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της μάζας του καταλύτη, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2, η επίδραση της έντασης και της πηγής της ακτινοβολίας, η επίδραση της υδατικής μήτρας, η επίδραση της προσθήκης οξειδωτικών (H_2O_2) και η επίδραση της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 3.2. παραπάνω.

4.2.1. Επίδραση της ακινητοποιημένης μάζας του ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα

Μελετήθηκε η επίδραση της ακινητοποιημένης μάζας του ZnO πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα με την πραγματοποίηση 5 πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μάζες του καταλύτη ZnO. Παρόλο που στα 5 γυάλινα υποστρώματα τοποθετήθηκαν διαφορετικές ποσότητες του διαλύματος 4 g/L ZnO παρατηρήθηκε για κάποια υμένια ότι η μάζα του καταλύτη που τελικά ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη από την αρχική ποσότητα του διαλύματος 4 g/L ZnO που αρχικά εγχύθηκε (Πίνακας 3.2.) . Αναλυτικότερα, οι καταλύτες ZnO(1) και ZnO(5) φέρουν μάζα ίση με 1,2 mg, οι καταλύτες ZnO(2) και ZnO(4) φέρουν μάζα ίση με 2,7 mg και ο καταλύτης ZnO(3) ίση με 16,2 mg. Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.2.1., παρουσία των καταλυτών ZnO(2) και ZnO(4) παρατηρήθηκε 80% διάσπαση της EE2 μετά από 90 min επεξεργασίας. Ακολουθεί ο καταλύτης ZnO(1) ο οποίος επέφερε 60% διάσπαση της ουσίας μετά από 60 min επεξεργασίας, αλλά είναι δύσκολη η σύγκριση της απόδοσης του καθώς δεν φαίνεται η απόδοση του καταλύτη στα 90 min. Αμέσως μετά ο καταλύτης ZnO(5) ο οποίος φέρει την ίδια μάζα καταλύτη με τον ZnO(1), παρουσιάζει 50% διάσπαση της EE2 μετά από 60 min επεξεργασίας. Η χαμηλότερη απόδοση του καταλύτη ZnO(5) στα 60 min επεξεργασίας σε σχέση με τον ZnO(1) οι οποίοι έχουν ίδια μάζα καταλύτη ίσως να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο παρασκευής των υμενίων αυτών. Αναλυτικότερα, στον καταλύτη ZnO(1) το διάλυμα ZnO εγχύθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα με την χρησιμοποίηση πιπέτας ενώ στον καταλύτη ZnO(5) το γυάλινο υπόστρωμα βυθίστηκε 3 φορές στο διάλυμα ZnO. Τέλος παρατηρήθηκε 70%

διάσπαση της EE2 παρουσία του καταλύτη ZnO(3) μετά από 90 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Παρόλο που ο καταλύτης ZnO(3) έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση μάζας παρουσιάζει την μικρότερη διάσπαση της EE2 σε σχέση με τους άλλους καταλύτες στα 90 min επεξεργασίας.

Επομένως παρατηρείται ότι παρουσία των ZnO(2) και ZnO(4) με συγκέντρωση καταλύτη 2,7 mg ZnO πραγματοποιήθηκε μεγαλύτερη διάσπαση της EE2. Επιλέχθηκε για την πραγματοποίηση των επόμενων πειραμάτων ο καταλύτης ZnO(2) καθώς οπτικά η μάζα του καταλύτη παρατηρήθηκε να είναι πιο ομοιόμορφα κατανεμημένη πάνω στο υπόστρωμα υάλου σε σχέση με αυτήν του καταλύτη ZnO(4).

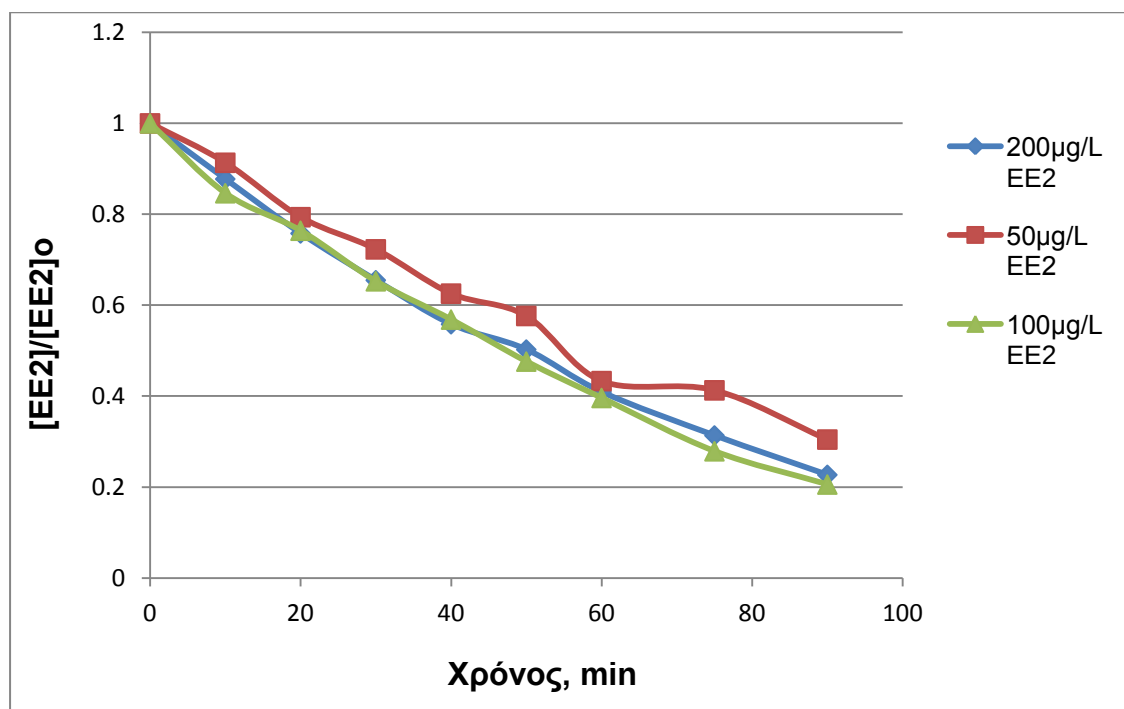


Διάγραμμα 4.2.1. Επίδραση της μάζας του ZnO που ακινητοποιήθηκε πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Αρχική συγκέντρωση $[EE2]=100\mu g/L$, Θερμοκρασία $25^{\circ}C$, Μάζες των ακινητοποιημένων καταλυτών $[ZnO(1)]=1,2mg$, $[ZnO(2)]=2,7mg$, $[ZnO(3)]=16,2mg$, $[ZnO(4)]=2,7mg$ και $[ZnO(5)]=1,2mg$, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63mL κατά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

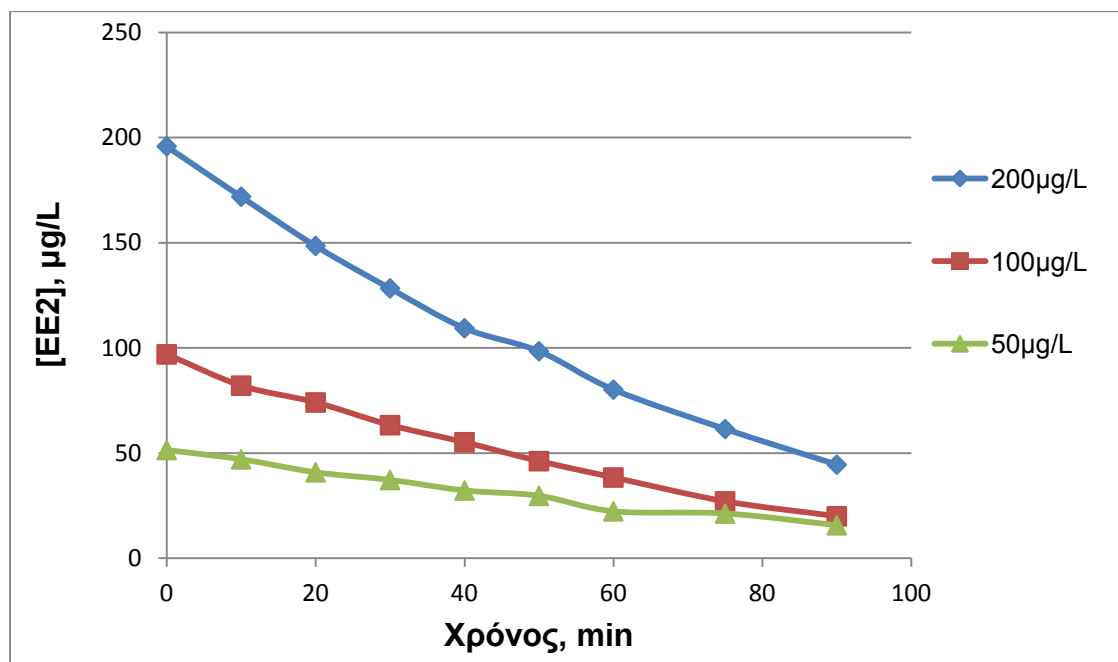
4.2.2. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2

Μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 παρουσία του καταλύτη ZnO(2). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την μισή ποσότητα της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 (100μg/L) και με την διπλάσια ποσότητα αυτής για να διαπιστωθεί σε ποια περίπτωση η φωτοκαταλυτική διάσπαση της ουσίας ήταν πιο ικανοποιητική. Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.2.2.α. η διάσπαση της EE2 με συγκέντρωση 100 μg/L είναι 80% μετά από 90 min επεξεργασίας ενώ με συγκέντρωση EE2 200 μg/L η διάσπαση είναι ελαφρώς μικρότερη. Παρόλα αυτά με συγκέντρωση ουσίας ίση με 50 μg/L παρατηρείται διάσπαση της EE2 κατά 70%. Επομένως η αύξηση της συγκέντρωσης της EE2 από τα 50 στα 100μg/L έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση της μετατροπής κατά 10%. Όμως, περαιτέρω αύξηση από τα 100 στα 200 μg/L δεν έχει κάποια πρακτική επίδραση στην μετατροπή της EE2.

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



Διάγραμμα 4.2.2.α. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2. Θερμοκρασία 25°C, Μάζα ακινητοποιημένου καταλύτη [ZnO(2)]=2,7mg, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63 mL.



Διάγραμμα 4.2.2.β. Μεταβολή της συγκέντρωσης της EE2 σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Θερμοκρασία 25°C, Ποσότητα ακινητοποιημένου καταλύτη [ZnO(2)]=2,7mg, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63 mL.

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

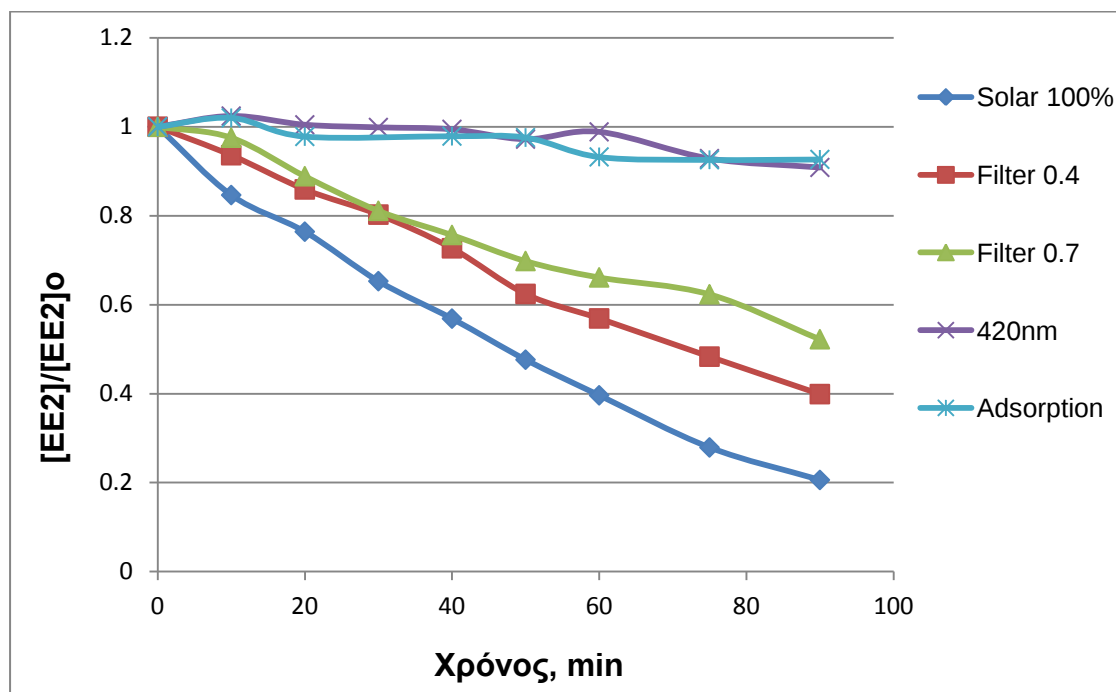
(β) λιγότερα ενεργά κέντρα είναι διαθέσιμα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της BPA, επομένως υπάρχει ένας ανταγωνισμός ως προς την προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ριζών υδροξυλίου και άλλων ενεργών ειδών που επιτίθενται στην BPA (Chen et al., 2000).

4.2.3. Επίδραση της έντασης και της πηγής ακτινοβολίας

Μελετήθηκαν διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του συστήματος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη διαφοροποίηση της έντασης και της πηγής της ακτινοβολίας. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα που δεν επιτρέπουν στο 70% (Filter 0.7) και στο 40% (Filter 0.4) της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας να διαχυθεί στο υπό ακτινοβόληση διάλυμα, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία, δηλαδή από 420 nm και κάτω, από το φάσμα εκπομπής του ηλιακού φωτός. Εφαρμόζοντας αυτό το φίλτρο μελετήθηκε η επίδραση της πηγής ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική απόδοση.

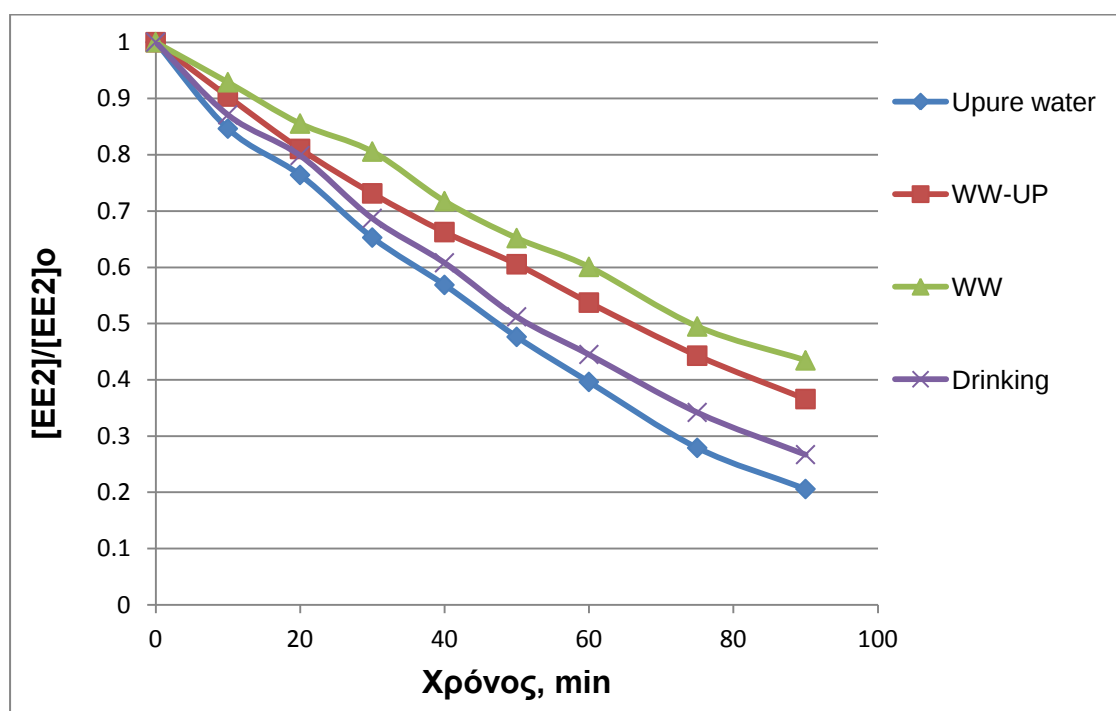
Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.2.3. χωρίς την χρησιμοποίηση φίλτρου στην πηγή ακτινοβολίας (Solar 100%) η διάσπαση της EE2 φτάνει το 80% στα 90 min επεξεργασίας. Όμως παρατηρείται ότι με μείωση της ισχύος της ακτινοβολίας κατά 40% (Filter 0.4) η απόδοση στην διάσπαση της EE2 μειώνεται στο 60%. Με περαιτέρω μείωση της ισχύς στο 70% (Filter 0.7) παρατηρείται ότι η διάσπαση της EE2 γίνεται 50% μετά από 90 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Επομένως, όσο μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας τόσο πέφτει και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της EE2. Παρατηρείται επίσης πως όταν χρησιμοποιείται φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία (δηλαδή μήκος κύματος >420nm) τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά καθώς η διάσπαση της ουσίας φτάνει το 10% μετά τα 90 min επεξεργασίας. Ίδιο ποσοστό διάσπασης της EE2 παρατηρείται στην περίπτωση που το σύστημα αφεθεί υπό συνεχή ανάδευση στο σκοτάδι, δηλαδή χωρίς την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, παρουσία καταλύτη (adsorption).



Διάγραμμα 4.2.3. Επίδραση της έντασης και της πηγής ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Αρχική συγκέντρωση [EE2]=100μg/L, Θερμοκρασία 25 °C, Ποσότητα ακινητοποιημένου καταλύτη [ZnO(2)]=2,7mg, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63 mL.

4.2.4. Επίδραση της υδατικής μήτρας

Μελετήθηκε η επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοκαταλυτική οξείδωση της EE2 με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο νερό, πόσιμο νερό και αραιωμένη και αναραιωτή δευτεροβάθμια εκροή. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 4.2.4. τα πειράματα με το υπερκάθαρο νερό επέφεραν την μεγαλύτερη διάσπαση της EE2 με απόδοση 80% στα 90 min επεξεργασίας. Στο πόσιμο νερό παρατηρήθηκε μικρότερη απόδοση στην διάσπαση της EE2 δηλαδή 70%. Πολύ μικρότερη διάσπαση απέδωσαν τα αραιωμένα λύματα όπου η διάσπαση της EE2 έφτασε το 60% στα 90 min επεξεργασίας. Τέλος τα αναραιωτά λύματα παρουσίασαν λίγη χαμηλότερη διάσπαση από τα αραιωμένα στον ίδιο χρόνο.



Διάγραμμα 4.2.4. Επίδραση της υδατικής μήτρας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2, UP:υπερκάθαρο νερό, Drinking: πόσιμο νερό, WW: δευτεροβάθμια εκροή. Αρχική συγκέντρωση $[EE2]=100\mu\text{g/L}$, Θερμοκρασία 25°C , Ποσότητα ακινητοποιημένου καταλύτη $[ZnO(2)]=2,7\text{mg}$, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63 mL.

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

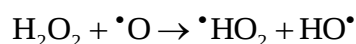
αντιδράσεων των οργανικών ρύπων με τις ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι παρακάτω :



Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών $\text{CO}_3^\bullet$. Τέλος, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός 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 (Φροντιστής, 2011).

4.2.5. Επίδραση της προσθήκης οξειδωτικών (H_2O_2)

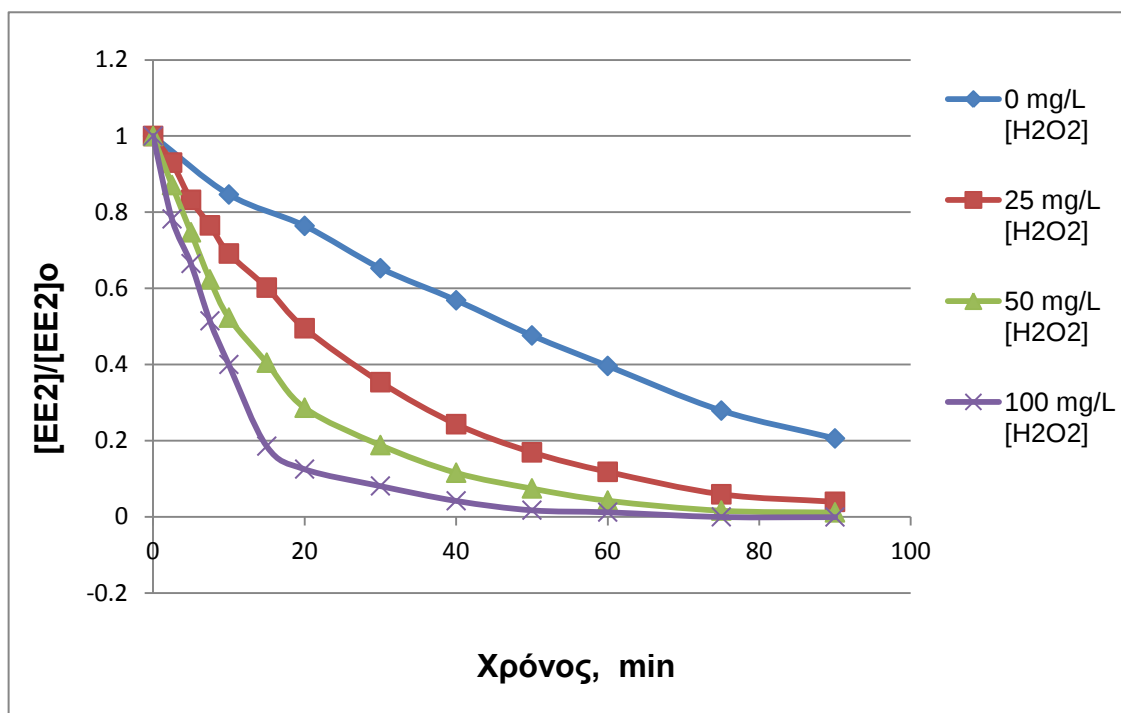
Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στην διάσπαση των 100 $\mu\text{g/L}$ ΕΕ2. Ο λόγος που χρησιμοποιείται υπεροξείδιο είναι για να ενισχυθεί η αποδόμηση της ΕΕ2 εφόσον παράγονται περισσότερες ρίζες μέσω της αντίδρασης



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



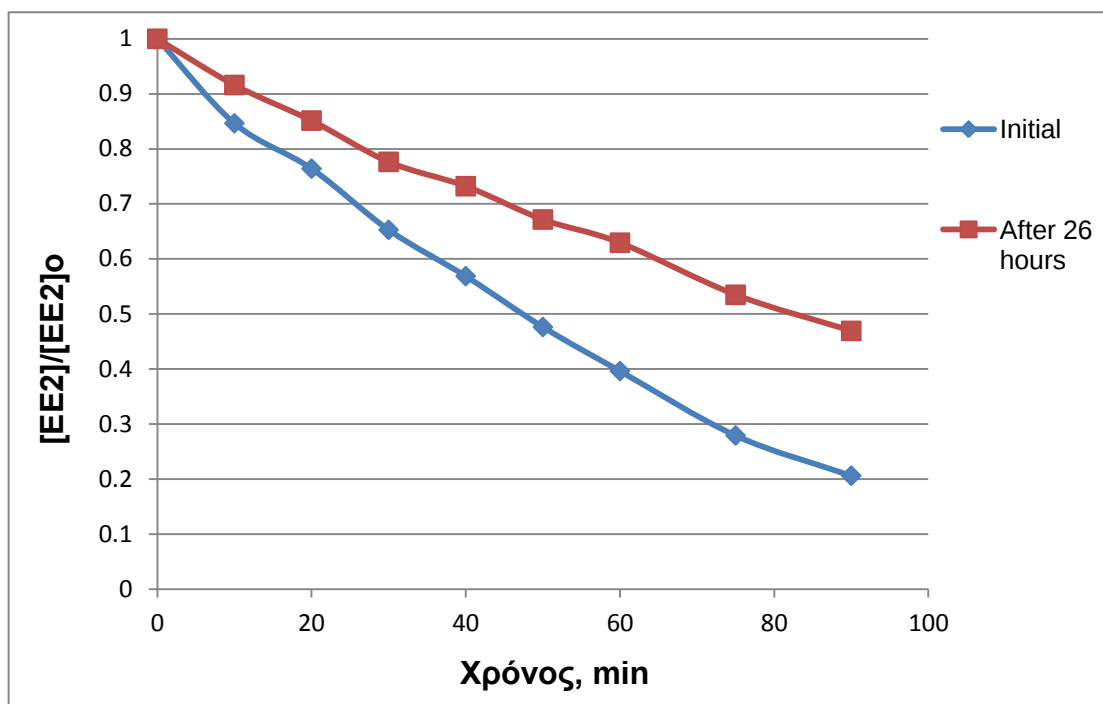
Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.2.5. χωρίς την προσθήκη H_2O_2 η διάσπαση της ΕΕ2 φέρει 80% απόδοση μετά από 90 min φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Όμως με την προσθήκη 25mg/L H_2O_2 φαίνεται πως η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται και η ουσία διασπάται πλήρως στα 75 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Με την προσθήκη 50 mg/L H_2O_2 παρατηρείται πλήρης διάσπαση της ουσίας στα 60 min επεξεργασίας. Περαιτέρω προσθήκη υπεροξειδίου, δηλαδή παρουσία 100 mg/L H_2O_2 , παρατηρούνται τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα καθώς η πλήρης διάσπαση της ΕΕ2 λαμβάνει χώρα μετά από 50 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Επομένως, συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της προσθήκης του υπεροξειδίου έως τα 100 mg/L η πλήρης διάσπαση συμβαίνει σε όλο και μικρότερο χρονικό διάστημα.



Διάγραμμα 4.2.5. Επίδραση της προσθήκης H_2O_2 στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Αρχική συγκέντρωση $[\text{EE2}]=100\mu\text{g/L}$, Θερμοκρασία 25°C , Ποσότητα ακινητοποιημένου καταλύτη $[\text{ZnO}(2)]=2,7\text{mg}$, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63 mL .

4.2.6. Επίδραση της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη

Πολύ σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης της EE2 με ακινητοποιημένο καταλύτη $\text{ZnO}(2)$ σε υπόστρωμα υάλου αποτελεί η σταθερότητα του καταλύτη πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.2.6. το πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με τον καταλύτη $\text{ZnO}(2)$ απέδωσε 80% διάσπαση της EE2 μετά τα 90 min επεξεργασίας. Μετά από 26 h πειραμάτων παρατηρήθηκε η διάσπαση της ουσίας να είναι 50% στα 90 min επεξεργασίας. Αυτή η διαφορά στην απόδοση της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της EE2 οφείλεται στην έκλυση μιας σημαντικής ποσότητας της αρχικής μάζας ($2,7\text{ mg}$) του καταλύτη μέσα στο διάλυμα. Ως αποτέλεσμα να μειώνεται στο κάθε μετέπειτα πείραμα από το αρχικό η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της ουσίας. Άλλο ένα σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί η έκλυση της μάζας του καταλύτη στο διάλυμα καθώς αυτή λειτουργεί σαν αιώρημα το οποίο συνεισφέρει στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία με αποτέλεσμα σε κάποια πειράματα να ανέβαινε η απόδοση του συστήματος από αυτόν τον παράγοντα.



Διάγραμμα 4.2.6. Επίδραση της επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Αρχική συγκέντρωση $[EE2]=100\mu g/L$, Θερμοκρασία $25\text{ }^{\circ}C$, Ποσότητα ακινητοποιημένου καταλύτη $[ZnO(2)]=2,7mg$, Όγκος του αποβλήτου ίσος με 63 mL .

Η σταθερότητα του καταλύτη είναι μια παράμετρος κλειδί και εξαρτάται από την μέθοδο παρασκευής όπως επίσης και από την μάζα της ενεργού φάσης (Φροντιστής, 2011).

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 των 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. Σ' 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 (Φροντιστής, 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας διαπιστώθηκαν διάφορα συμπεράσματα τα οποία απορρέουν από τα πειράματα που διεξήχθησαν. Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα της παρούσας διατριβής φαίνονται παρακάτω:

1. Η συνθετική ορμόνη 17-α Αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) η οποία αποτελεί κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, τα ζώα και το περιβάλλον αποδείχθηκε πως μπορεί να διασπαστεί κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό και σε μερικές περιπτώσεις να διασπαστεί πλήρως με την μέθοδο της ηλιακής ετερογενούς φωτοκατάλυσης.
2. Για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι με άζωτο ή μη και διάφοροι καταλύτες BiVO_4 υπό μορφή σκόνης με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας τους κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση. Τα πειράματα των διάφορων καταλυτών TiO_2 ήταν πιο αποτελεσματικά όσον αναφορά στην διάσπαση της EE2 σε σχέση με τα πειράματα των διάφορων καταλυτών BiVO_4 . Παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης που επέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα είναι ο Degussa P25, παρουσία του οποίου διασπάστηκε πλήρως η EE2 στα πρώτα 10 min της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης Degussa P25, που προαναφέρθηκε φέρει την υψηλότερη απόδοση σε σχέση με τους άλλους, χρησιμοποιήθηκε με φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία και έφερε τα ίδια αποτελέσματα με τον καταλύτη PEG1BiVO_4 ο οποίος παρουσιάζει την χαμηλότερη διάσπαση της EE2. Επομένως συμπεραίνεται ότι σημαντικό ρόλο παίζει η υπεριώδη ακτινοβολία στη διάσπαση της Αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) παρουσία του Degussa P25 ως φωτοκαταλύτη. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι διάφοροι καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι με άζωτο διασπούν την ουσία σε πολύ ικανοποιητικό χρόνο. Αναλυτικότερα οι καταλύτες N3003TiO_2 και N5003TiO_2 που διασπούν πλήρως την EE2 σε 60 min επεξεργασίας (περισσότερο χρόνο από ότι οι άλλοι καταλύτες TiO_2), παρουσιάζουν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα από τον πιο αποτελεσματικό καταλύτη των BiVO_4 τον HydroBiVO_4 ο οποίος διασπά την EE2 κατά 30% σε 60 min επεξεργασίας.
3. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2. Διεξήχθησαν πειράματα με διαφορετικές ποσότητες του καταλύτη ZnO ακινητοποιημένες πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα και πιο αποτελεσματικός αποδείχθηκε ο καταλύτης $\text{ZnO}(2)$

ο οποίος είχε ακινητοποιημένη μάζα ZnO ίση με 2,7mg. Παρουσία του καταλύτη ZnO(2) παρατηρήθηκε διάσπαση της ουσίας κατά 80% στα 90 min επεξεργασίας. Ωστόσο ο καταλύτης ZnO(3) με την μεγαλύτερη ποσότητα μάζας ακινητοποιημένου ZnO ίση με 16,2 mg ZnO παρουσίασε την μικρότερη διάσπαση της EE2 σε σχέση με τους υπόλοιπους. Με τη διαφοροποίηση κάποιων παραμέτρων και παρουσία του καταλύτη ZnO(2) παρατηρήθηκε κάτω υπό ποιες συνθήκες η διάσπαση της EE2 ήταν ικανοποιητικότερη. Παρακάτω φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των διαφόρων επιδράσεων:

α. Μελετώντας την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της EE2 παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση της EE2 από τα 50 στα 100μg/L έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση της μετατροπής κατά 10%, ενώ μια περαιτέρω αύξηση από τα 100 στα 200 μg/L δεν έχει κάποια πρακτική επίδραση στην μετατροπή της EE2. Αναλυτικότερα η διάσπαση της ουσίας με συγκέντρωση 100 μg/L είναι 80% μετά από 90 min επεξεργασίας ενώ με συγκέντρωση ουσίας 200 μg/L η διάσπαση είναι ελαφρώς μικρότερη. Παρόλα αυτά με συγκέντρωση ουσίας ίση με 50 μg/L παρατηρείται διάσπαση της EE2 κατά 70%. Επομένως συμπεραίνεται πως μετά από ένα σημείο η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης δεν επιφέρει μεγαλύτερη διάσπαση της ουσίας.

β. Παρατηρήθηκε ότι χωρίς την χρησιμοποίηση φίλτρου στην πηγή ακτινοβολίας η διάσπαση της EE2 έφτασε το 80% στα 90 min επεξεργασίας. Όμως με μείωση της ισχύος της ηλιακής ακτινοβολίας κατά 40% η απόδοση στην διάσπαση της ουσίας μειώθηκε στο 60%. Με περαιτέρω μείωση της ισχύς της ακτινοβολίας στο 70% παρατηρήθηκε πως η διάσπαση της EE2 έγινε 50% στα 90 min φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Επομένως, όσο μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας τόσο πέφτει και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της EE2. Παρατηρείται επίσης πως όταν χρησιμοποιείται φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία (δηλαδή μήκος κύματος >420nm) τα αποτελέσματα δεν είναι ικανοποιητικά καθώς η διάσπαση της ουσίας φτάνει το 10% μετά τα 90 min επεξεργασίας. Ίδιο ποσοστό διάσπασης της EE2 παρατηρείται στην περίπτωση που το σύστημα λειτουργήσει μόνο με την προσρόφηση δηλαδή χωρίς την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

γ. Με την διαφοροποίηση της υδατικής μήτρας στη φωτοκαταλυτική οξειδωση της EE2 παρατηρήθηκε ότι τα πειράματα με το υπερκάρθαρο νερό επέφεραν την μεγαλύτερη διάσπαση της EE2 με απόδοση 80% στα 90 min επεξεργασίας. Στο πόσιμο νερό παρατηρήθηκε μικρότερη απόδοση στην διάσπαση

της EE2 περίπου λίγο παραπάνω από 70%. Πολύ μικρότερη διάσπαση απέδωσαν τα αραιωμένα λύματα όπου η διάσπαση της ουσίας έφτασε το 60% στα 90 min επεξεργασίας. Τέλος τα αναραιώτα λύματα παρουσίασαν λίγη χαμηλότερη διάσπαση από τα αραιωμένα στον ίδιο χρόνο. Επομένως συμπεραίνεται ότι όταν υπάρχει φυσικό οργανικό υλικό στην υδατική μήτρα η απόδοση της διάσπασης μειώνεται καθώς το οργανικό υλικό ανταγωνίζεται την EE2.

δ. Με την προσθήκη οξειδωτικού (H_2O_2) παρατηρήθηκε αύξηση της διάσπασης της EE2. Αναλυτικότερα, με την προσθήκη 25mg/L H_2O_2 φαίνεται πως η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται και η ουσία διασπάται πλήρως στα 75 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Με την προσθήκη 50 mg/L H_2O_2 παρατηρείται πλήρης διάσπαση της ουσίας στα 60 min επεξεργασίας. Περαιτέρω προσθήκη υπεροξειδίου, δηλαδή με 100 mg/L H_2O_2 παρατηρούνται τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα καθώς η πλήρης διάσπαση της ουσίας γίνεται στα 50 min επεξεργασίας. Όταν όμως η φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 συμβαίνει χωρίς την παρουσία οξειδωτικών η διάσπαση της ουσίας είναι 80% μετά από 90 min. Επομένως συμπεραίνεται ότι με την αύξηση της προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου έως τα 100 mg/L η πλήρης διάσπαση της EE2 πραγματοποιείται σε όλο και μικρότερο χρονικό διάστημα.

4. Μία πολύ σημαντική παράμετρος στα πειράματα με τον ακινητοποιημένο καταλύτη ZnO(2) πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα είναι η σταθερότητα του. Το πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με τον καταλύτη ZnO(2) απέδωσε 80% διάσπαση της EE2 μετά τα 90 min επεξεργασίας. Μετά από πειράματα 26 h παρατηρήθηκε η διάσπαση της ουσίας να είναι 50% στα 90 min επεξεργασίας. Αυτή η διαφορά στην απόδοση της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της EE2 οφείλεται στην έκλυση μιας σημαντικής ποσότητας της αρχικής μάζας (2,7 mg) του καταλύτη μέσα στο διάλυμα. Επομένως ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρησιμοποίησης ακινητοποιημένου καταλύτη πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού στην ετερογενή φωτοκατάλυση αποτελεί η χαμηλή σταθερότητα του.

5. Συνολικά για την διάσπαση της EE2 ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης από όλους όσους χρησιμοποιήσαμε είναι ο Degussa P25 παρουσία του οποίου επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση της EE2 μετά από 10 min φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ακολουθούν οι υπόλοιποι καταλύτες TiO_2 εμπλουτισμένοι με άζωτο, οι οποίοι διέσπασαν πλήρως την EE2 μέσα σε 60 min επεξεργασίας (εκτός του Degussa P25 που χρησιμοποιήθηκε με φίλτρο που κόβει την υπεριώδη ακτινοβολία). Τα αμέσως καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν παρουσία του

ακίνητοποιημένου καταλύτη $\text{ZnO}(2)$ πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού με βέλτιστη απόδοση διάσπασης της EE2 να ανέρχεται στο 80% μετά από 90 min επεξεργασίας. Αξίζει να αναφερθεί ότι παρουσία αυτού του καταλύτη και με προσθήκη 100mg/L H_2O_2 στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε πλήρης διάσπαση της EE2 μέσα στα 50 min της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Ακολουθούν, οι υπόλοιποι καταλύτες ZnO με τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης $\text{ZnO}(1)$ με 60% διάσπαση της EE2 σε 60 min επεξεργασίας, ο καταλύτης $\text{ZnO}(5)$ με 50% διάσπαση σε 60 min και ο $\text{ZnO}(3)$ με 70% διάσπαση σε 90 min. Τέλος, ο λιγότερο ικανοποιητικός καταλύτης είναι ο HydroBiVO_4 ο οποίος επέφερε 30% διάσπαση της EE2 σε 60 min επεξεργασίας και παρόλο αυτά είναι ο πιο αποτελεσματικός από τους υπόλοιπους καταλύτες BiVO_4 που μελετήθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ξένη Βιβλιογραφία

Aguedach A., Brosillon S., Morvan J, Lhadi E.K., Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 57(1), 55-62, 2005.

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

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

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

Rincon A.G. and Pulgarin C., Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater, *Catalysis Today* 101, 331–344, 2005.

Shang M., Wang W., Zhou L., Sun S., Yin W., Nanosized BiVO₄ with high visible-light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant. *Journal of Hazardous Materials* 172, 338-344, 2009.

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

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

Dutta P.K., Ray A.K, Sherma V.K., Millero F.,J., Adsorption of arsenite and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 278(2), 270–275, 2004.

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

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

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

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

Konstantinou I.K. and Albanis T.A., TiO_2 - assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, 2004.

Liu W., Cao L., Su G., Liu H., Wang X., Zhang L., Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO_4 particles with hollow structure and its photocatalytic property. *Journal of Ultrasonics Sonochemistry* 17, 669-674, 2010.

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

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

Nosaka Y., Matsushita M., Nishino J., Nosaka A.Y., Nitrogen- doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds. *Journal of Science and Technology of Advanced Materials* 6(2), 143-148, 2005.

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

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

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

Zhang H.M., Liu J.B., Wang H., Zhang W.X., Yan H., Rapid microwave-assisted synthesis of phase controlled BiVO_4 nanocrystals and research on photocatalytic properties under visible light irradiation. *Journal of Nanopart Res* 10, 767-774, 2008.

Zhon Y., Vuille K., Heel A., Probst B., Kontic R., Patzke G.R., An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate. *Journal of Applied Catalysis A: General* 375, 140-148, 2010.