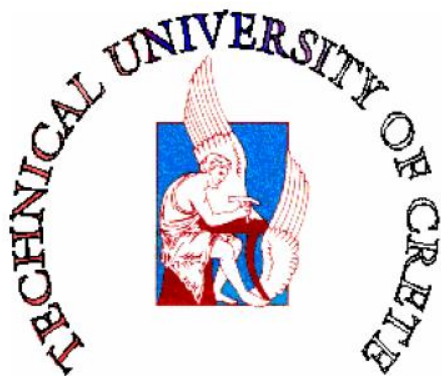




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*«Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από
δευτεροβάθμια εκροή με ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία
ηλιακού φωτός»*

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΔΗΜΗΤΡΟΥΛΑ ΕΛΕΝΗ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ (Επιβλέπων καθηγητής)

ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ

ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΑΝΙΑ 2011

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια απόκτησης του Μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών, στον τομέα Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής μηχανικής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης. Τα πειράματα καθώς και οι αναγκαίες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση της παρούσας εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία μας.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στην κ. Δανάη Βενιέρη για τις γνώσεις που μου μετέφερε για την διεκπεραίωση μέρους των πειραμάτων αυτής της εργασίας όσο και για τον χρόνο που διέθεσε η ίδια και ο κ. Νίκος Ξεκουκουλωτάκης, που αποτέλεσαν τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για την αξιολόγηση και την εξαυτής της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ζαχαρία Φροντιστή και την Βασιλεία Δασκαλάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους σε όλη την διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων, για τις υποδείξεις τους καθώς και για την άριστη συνεργασία που είχαμε.

Τέλος ευχαριστώ πολύ την μητέρα μου, τον αδερφό μου Διονύση Δημήτρουλα και τους φίλους μου Άρη Τσαούση, Γιάννη Πετράκη, Ελένη Μιχαλοδημητράκη, Λεωνίδα Βεργισάκη, Μαρία Πολίτη, Ματίνα Πατσουράκου, Μελίνα Κλωθάκη, Σορίνα Χατουτσίδου, Σταύρο Χριστοφιλόπουλο, Στέλιο Μιχαϊλάκη και Χριστίνα Μπρέμπου που με ενίσχυσαν με την ηθική τους συμπαράσταση.

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών 17α – αιθινυλοιστραδιόλης (EE2), BPA και φαινόλης. Μελετήθηκαν λύματα εκροής δευτεροβάθμιας δεξαμενής καθίζησης του βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Χανίων, στα οποία γινόταν προσθήκη των ουσιών. Ο λόγος που ελέγχθηκαν οι συγκεκριμένες ουσίες ως προς την διάσπασή τους ήταν γιατί αυτές όταν συναντώνται στο περιβάλλον είναι πιθανό να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και σε περιβαλλοντικούς οργανισμούς.

Δοκιμάστηκαν δεκατρείς καταλύτες για την διάσπαση των ουσιών οι οποίοι ήταν προσμίξεις διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με άλλα στοιχεία, με στόχο την εύρεση του βέλτιστου. Αυτός που προέκυψε ήταν ο 0,5%Pt/ TiO_2 . Οι μετρήσεις που έγιναν για τον προσδιορισμό της μεταβολής των συγκεντρώσεων των ουσιών ήταν υγρή φασματοσκοπία υψηλής πίεσης (HPLC) καθώς και ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

Για να προκύψει συμπέρασμα για το πως επιδρά η μεταβολή των αρχικών συγκεντρώσεων των EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκατάλυσης δοκιμάστηκαν οι συγκεντρώσεις των 100, 200 και 300μg/L με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/ TiO_2 τα 500mg/L. Από αυτόν τον πειραματικό κύκλο βρέθηκε ότι οι καμπύλες των 300 και 200μg/L έχουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ η καμπύλη των 100μg/L δείχνει να αποκλίνει από αυτή.

Ως προς την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη (0,5%Pt/ TiO_2) η οποία θα επιτύγχανε διάσπαση των υπό μελέτη ουσιών δοκιμάστηκαν τα 125, 250, 500mg/L και 1g/L με συγκέντρωση των EE2, BPA και φαινόλης τα 300μg/L σε διάλυμα λυμάτων και προέκυψε σαν βέλτιστη αυτή του 1g/L.

Στον πειραματικό κύκλο για την εύρεση της επίδρασης της υδατικής μήτρας χρησιμοποιήθηκαν λύματα δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού και υπερκάθαρο νερό. Σκοπός των πειραμάτων ήταν ο έλεγχος επίδρασης της παρουσίας ιόντων που υπάρχουν στα λύματα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο ρυθμός διάσπασης των ουσιών είναι ταχύτερος σε υπερκάθαρο νερό από ότι σε λύμα.

Από τα πειράματα που ελέγχθηκε πως επιδρά η αλλαγή της έντασης ακτινοβολίας (εντάσεις ακτινοβολίας 100%, 70%, 40%, 20%) αλλά και του μήκους κύματος (υπεριώδης και ορατή ακτινοβολία) στην διάσπαση των ΕΕ2, ΒΡΑ και φαινόλης προέκυψε ως προς την ένταση ακτινοβολίας ότι είναι ανάλογη του ρυθμού διάσπασης των ουσιών μέχρι την μείωση της έντασης στο 40%, αφού σε μείωση της έντασης στο 20% παρουσιάζονται σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα με αυτή του 40%. Ως προς το μήκος κύματος ακτινοβολίας προέκυψε ότι ο καταλύτης 0,5%Pt/TiO₂ διασπά τις ουσίες σε μήκος κύματος >420nm (ορατή ακτινοβολία). Αυτό το αποτέλεσμα χρήζει περαιτέρω έρευνας λόγω του ότι οι καταλύτες που δοκιμάστηκαν σε όλα τα πειράματα έχουν την ιδιότητα να απορροφούν μόνο στο UV και όχι στο ορατό.

Ο τελευταίος πειραματικός κύκλος που πραγματοποιήθηκε αφορούσε στην απολύμανση των λυμάτων καθώς και στον έλεγχο της οιστρογονικότητας των ουσιών. Για τον έλεγχο της απολύμανσης των λυμάτων χρησιμοποιήθηκε ως δείκτης ο μικροοργανισμός E. Coli και προέκυψε ότι επιτυγχάνεται απολύμανση μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Ως προς τον έλεγχο της οιστρογονικότητας προέκυψε ότι ναι μεν οι ουσίες διασπώνται σε απλούστερες ενώσεις οι οποίες όμως παραμένουν οιστρογονικά ενεργές.

Περιεχόμενα:

1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	13
1.1 Εισαγωγή στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης	13
1.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση	14
1.2.1 Βασικές αρχές	14
1.2.2 Επίδραση φυσικών παραμέτρων στην φωτο-ενεργότητα	18
1.2.2.1 Συγκέντρωση αντιδρώντων	18
1.2.2.2 Μάζα καταλύτη	19
1.2.2.3 Ενέργεια και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας	20
1.2.2.4 pH διαλύματος.....	20
1.2.3 Ενίσχυση φωτοκαταλυτών.....	21
1.2.3.1 Ενίσχυση καταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης (Transition Metal Doping)	23
1.2.3.2 Ενίσχυση καταλυτών με μη-μεταλλικά στοιχεία	24
1.2.3.3 Εναπόθεση μετάλλου (Metal Deposition)	24
1.3 Πρόσφατες έρευνες φωτοκατάλυσης για την απομάκρυνση EDCs	26
1.4 Ενδοκρινικοί διαταράκτες.....	27
1.4.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών.....	27
1.5 Το ενδοκρινικό σύστημα	28
1.6 Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών	31
1.7 Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών.....	32
1.8 ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α (BISPHENOL – A, BPA).....	33
1.8.1 Χημικές ιδιότητες	33
1.8.2 Πηγές-χρήσεις BPA	34
1.8.3 Βιοαποδόμηση	35
1.8.4 Βιοσυσσώρευση.....	36
1.8.5 Έκθεση του ανθρώπου.....	36
1.9 Στεροειδείς ορμόνες.....	37

1.9.1	Σύνθεση και χρήσεις.....	38
1.9.2	Περιβαλλοντική τύχη.....	39
1.9.3	Διαλυτότητα, Ρόφηση και εξάτμιση.....	39
1.9.4	Βιοαποδόμηση	39
1.9.5	Παρουσία στο περιβάλλον.....	40
1.10	Νομοθεσία	40
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
2.1	Ηλιακή φωτοκατάλυση.....	41
2.1.1	Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας	41
2.2	Πειραματική Διαδικασία	42
2.3	Χημικά Αντιδραστήρια – Υλικά.....	43
2.4	Πειραματικός Εξοπλισμός.....	44
2.5	Αναλυτικές Μέθοδοι Ανάλυσης	47
2.6	Υγρή χρωματογραφία	48
1.5	Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	50
1.7	Απολύμανση.....	50
1.8	Οιστρογονικότητα	52
1.8.1	Γενετικά τροποποιημένοι ζυμομύκητες (YES TEST)	52
1.8.2	Παρασκευή διαλυμάτων για την μέτρηση οιστρογονικότητας.	53
1.8.3	Πειραματική διαδικασία Yeast Estrogen Screening Test (YES).....	54
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
3.1	Επιλογή Βέλτιστου Καταλύτη ως προς BET	57
3.2	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.....	66
3.3	Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη.....	69
3.4	Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας.....	74
3.5	Επίδραση έντασης και μήκους κύματος της ακτινοβολίας	77

3.6 Έλεγχος απολύμανσης και οιστρογονικότητας	80
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	83
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	89
I) Επιλογή Βέλτιστου Καταλύτη ως προς BET	89
II) Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.....	96
Συγκέντρωση των EE2, BPA, φαινόλης = 100mg/L η καθεμία:	96
Συγκέντρωση των EE2, BPA, φαινόλης = 200mg/L η καθεμία:	96
Συγκέντρωση των EE2, BPA, φαινόλης = 300mg/L η καθεμία:	97
III) Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη	98
IV) Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας	100
V) Επίδραση έντασης και μήκους κύματος της ακτινοβολίας	101
VI) Έλεγχος απολύμανσης και οιστρογονικότητας.....	105

Περιεχόμενα Πινάκων:

Πίνακας 1.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών ειδών.	13
Πίνακας 1.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του οιστρογόνου 17α – αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2) (Shareef et al., 2006)	38
Πίνακας 2.1: Χρόνοι συγκράτησης, t_R , όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών	49
Πίνακας 2.2: Οιστρογονικότητα ενδοκρινικών διαταρακτών (Iris- Constanze Bec et al., 2006)	56
Πίνακας 3.1: Κινητικές σταθερές φαινόλης, BPA και EE2	68

Περιεχόμενα σχημάτων:

Σχήμα 1.1: Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης, κατά τη φωτοδιέγερσή του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$: (Α) και (Β) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δέκτη Α και (D) οξείδωση του δότη D (Carp et al., 2004).	16
Σχήμα 1.2: Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (r) συναρτήσει (α) της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας και (β) της μάζας του καταλύτη.	19
Σχήμα 1.3: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της έντασης προσπίπτουσας ακτινοβολίας.	20
Σχήμα 1.4: Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής ηλιακής ακτινοβολίας.	22
Σχήμα 1.5: Ενίσχυση φωτοκαταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης για απόκριση στην ορατή περιοχή του φάσματος 24	24
Σχήμα 1.6: Σχηματικά η μετακίνηση των ηλεκτρονίων στο φράγμα Schottky μετά από ακτινοβόληση σωματιδίου ημιαγωγού-φωτοκαταλύτη τροποποιημένο με μέταλλο 25	25
Σχήμα 1.7: Διαδικασίες ορμονικών διαταραχών: (α) Φυσική αντίδραση, (β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση. 29	29
Σχήμα 1.8: Χημική δομή της BPA 33	33
Σχήμα 1.9: Φάσμα απορρόφησης της BPA..... 34	34
Σχήμα 1.10: Χημική δομή οιστρογόνου 17α - αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2)..... 37	37
Σχήμα 2.1: Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (α) και φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150 Watt (β)..... 41	41
Σχήμα 2.2: Καμπύλη βαθμονόμησης (α) EE2, β) BPA, γ) Φαινόλης..... 49	49
Σχήμα 2.3: Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο του βακτηριδίου E.coli πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ηλεκτροχημική οξείδωση (Diao et al, 2004)..... 51	51
Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του υποδοχέα οιστρογόνων hER στην ανασυνδυασμένη ζύμη και του τρόπου δράσης του, κατά τη	

δέσμευσή του με οιστρογόνο (μεταβολισμός του χρωμογόνου CPRG και παραγωγή προϊόντων διαφορετικού χρώματος). 53

Σχήμα 2.5: Καμπύλη βαθμονόμησης YES. Ουσία αναφοράς: 17β – Οιστραδιόλη. 55

**Σχήμα 2.6: Τεστ οιστρογονικότητας YES σε πλάκα 96 πηγαδιών.
Κόκκινο χρώμα: Οιστρογονικά ενεργό, Κίτρινο χρώμα: οιστρογονικά
ανενεργό. 55**

Περιεχόμενα γραφημάτων:

Γράφημα 1: Καταλύτης 0,5% Pt / TiO ₂	57
Γράφημα 2: Καταλύτης N -TiO ₂	58
Γράφημα 3: Καταλύτης 0,5%Pt/ N -TiO ₂	58
Γράφημα 4: Καταλύτης P -TiO ₂	59
Γράφημα 5: Καταλύτης 0,5% Pt/P - TiO ₂	59
Γράφημα 6: Καταλύτης 4%CaO-TiO ₂	60
Γράφημα 7: Καταλύτης 0,5% Pt / 4%CaO - TiO ₂	60
Γράφημα 8: Καταλύτης 0,5%Pt/ 0,5%Ag - TiO ₂	61
Γράφημα 9: Καταλύτης 0,5% Pt (0,12%Na) / TiO ₂	61
Γράφημα 10: Καταλύτης 0,5%Pt(0,1%K)/TiO ₂	62
Γράφημα 11: Καταλύτης Kronos	62
Γράφημα 12: Καταλύτης Degussa 300° C.....	63
Γράφημα 13: Καταλύτης Degussa P25	63
Γράφημα 14: Παρουσίαση συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων των καταλυτών για την BPA (και κατ' επέκταση των EE2, φαινόλης) βάση του οποίου έγινε επιλογή βέλτιστου καταλύτη.	64
Γράφημα 15: Απεικόνιση απόδοσης καταλύτη 0,5% Pt / TiO ₂ στη διάσπαση των EE2,BPA, φαινόλης.....	65
Γράφημα 16: Ρυθμός διάσπασης της PHENOL σε συγκεντρώσεις 300ppb, 200ppb, 100ppb με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/TiO ₂ 500ppm.	66
Γράφημα 17: Ρυθμός διάσπασης της BPA σε συγκεντρώσεις 300ppb, 200ppb, 100ppb με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/TiO ₂ 500ppm.	67
Γράφημα 18: Ρυθμός διάσπασης της EE2 σε συγκεντρώσεις 300ppb, 200ppb, 100ppb με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/TiO ₂ 500ppm.	67
Γράφημα 19: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ τα 125mg/L.	69

Γράφημα 20: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ τα 250mg/L.	70
Γράφημα 21: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ τα 500mg/L.....	70
Γράφημα 22: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ το 1g/L.....	71
Γράφημα 23: Συνολική απεικόνιση όλων των συγκεντρώσεων του καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ για την BPA.....	71
Γράφημα 24: Συνολική απεικόνιση όλων των συγκεντρώσεων του καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ για την EE2.	72
Γράφημα 25: Συνολική απεικόνιση όλων των συγκεντρώσεων του καταλύτη 0,5%Pt / TiO ₂ για την φαινόλη.	72
Γράφημα 26: Απεικόνιση διάσπασης της BPA σε λύμα (ww) και σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure).	74
Γράφημα 27: Απεικόνιση διάσπασης της EE2 σε λύμα (ww) και σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure).	75
Γράφημα 28: Απεικόνιση διάσπασης της φαινόλης σε λύμα (ww) και σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure).	75
Γράφημα 29: Απεικόνιση αποτελεσμάτων για την BPA σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας και σε μήκος κύματος >420nm.....	77
Γράφημα 30: Απεικόνιση αποτελεσμάτων για την PHENOL σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας και σε μήκος κύματος >420nm.....	78
Γράφημα 31: Απεικόνιση αποτελεσμάτων για την EE2 σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας και σε μήκος κύματος >420nm.....	78
Γράφημα 32: Απεικόνιση αποτελεσμάτων ως προς την απολύμανση, την οιστρογονικότητα και την διάσπαση των EE2, BPA και φαινόλης μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.	81

1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Εισαγωγή στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για τις διεργασίες προηγμένης οξείδωσης. Με τον όρο αυτό ορίζονται εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, στην δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου $\text{HO}^\bullet$, οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο, μετά το φθόριο, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας ή και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2,8V, Πίνακας 1.1), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων των αποβλήτων (Carp et al., 2004).

Πίνακας 1.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών ειδών.

Χημικό είδος	Δυναμικό οξείδωσης, V
Φθόριο (F_2)	3,05
Ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$)	2,80
Όζον (O_3)	2,076
Υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2)	1,776
Ρίζες υπεροξειδίου ($\text{HO}_2^\bullet$)	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα (MnO_4^-)	1,507
Υποχλωριώδες οξύ (HClO)	1,482
Χλώριο (Cl_2)	1,36
Οξυγόνο (O_2)	1,229

Μερικές από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι ο οζονισμός (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV), το αντιδραστήριο Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) και photo Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), η

ηλεκτροχημική οξείδωση, η οξείδωση σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, η χρήση υπερήχων, κ.α. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτει η Πολιτεία και η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με την ποιότητα των υδάτων.

1.2 Ετερογενής φωτοκατάλυση

1.2.1 Βασικές αρχές

Την τελευταία δεκαετία υπήρξε ραγδαία ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης ως μέθοδος αντιρρύπανσης λόγω του ότι πρόκειται για μία διεργασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον (Orpenlander, 2003; Parsons, 2004). Η παρουσία καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση. Πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι τα ακόλουθα (Παπαδάμ, 2005):

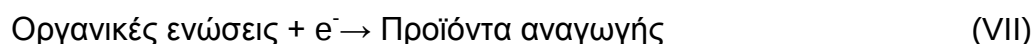
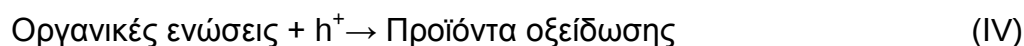
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα μεγάλης σημασίας για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Χρήση φωτοκαταλυτών σχετικά χαμηλού κόστους.
- Δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, γεγονός που συνεπάγεται, τη μείωση του λειτουργικού κόστους της μεθόδου καθώς και την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι $\text{HO}^\bullet$ αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Carp et al., 2004). Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών

τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g). Κατά τον φωτισμό ενός φωτοευαίσθητου ημιαγώγιμου υλικού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ΖΣ (e^-) διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγώγιμου ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ΖΑ δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές (h^+) στην ΖΣ, όπως περιγράφεται και στην παρακάτω αντίδραση (Oppenlander, 2003; Parsons, 2004; Konstantinou and Albanis, 2004; Pekakis et al., 2006):



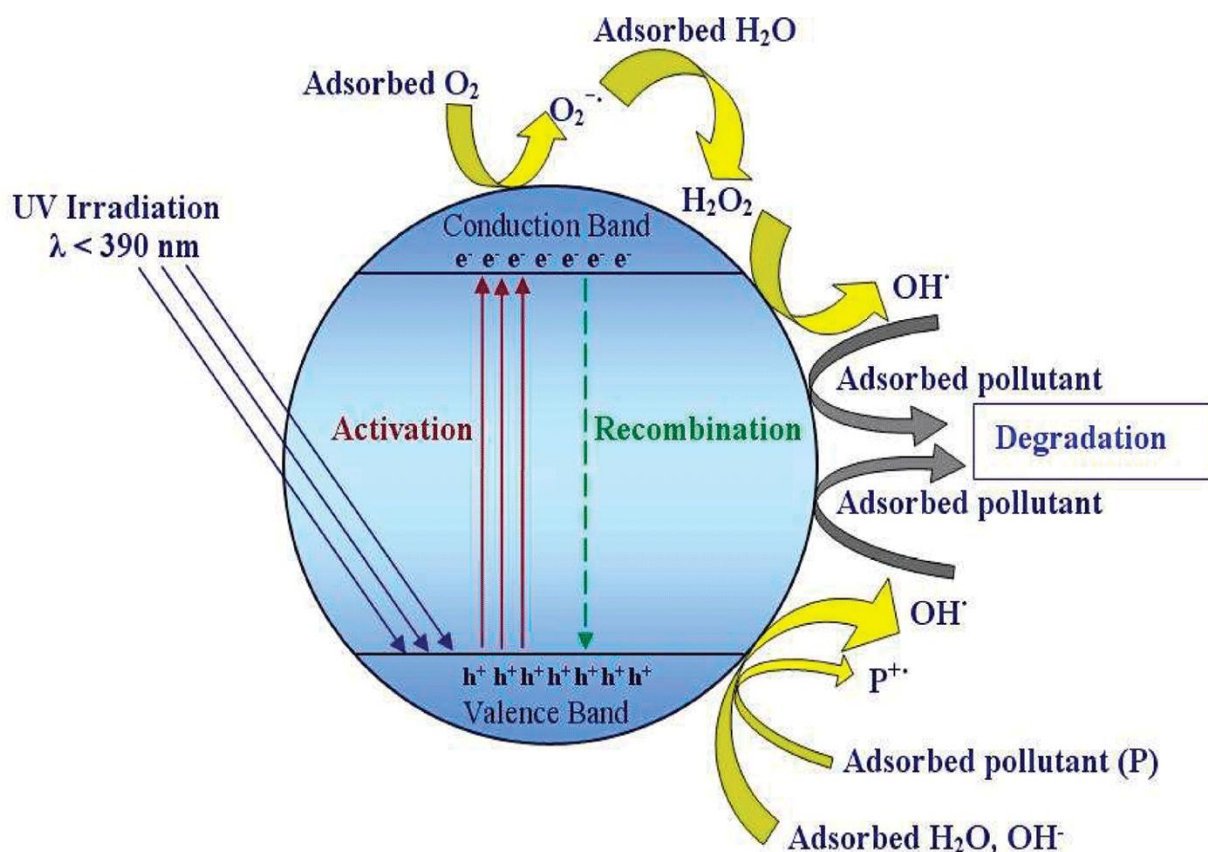
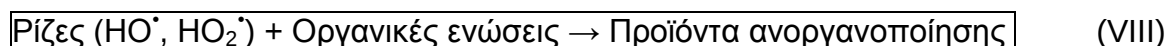
Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n – τύπου ημιαγώγιμου, όπως το TiO_2 , τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτο-παραγόμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα HO^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγώγιμου και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (Σχήμα 1.1), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Όπου:

h^+ : θετική οπή στην επιφάνεια του καταλύτη

Οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$) και υπεριοξυλίου ($\text{HO}_2^\bullet$) που δημιουργούνται συντελούν στην ανοργανοποίηση των περισσοτέρων εκ των οργανικών ενώσεων συμβάλλοντας έτσι σημαντικά στην μείωση του COD των αποβλήτων.



Σχήμα 1.1: Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης, κατά τη φωτοδιέγερσή του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$: (A) και (B) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δέκτη A και (D) οξείδωση του δότη D (Carp et al., 2004).

Ο ρόλος του ημιαγώγου στη φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν σημαντικά

στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ο καταλύτης TiO_2 είναι σχεδόν ο ιδανικός καταλύτης για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις οξείδωσης καθώς χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω ιδιότητες (Carp et al., 2004; Gaya and Abdullah, 2008):

- Ικανότητα προσρόφησης αντιδρώντων ενώσεων υπό κατάλληλη ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$. Χαμηλό ρυθμό επανασύνδεσης των h^+/e^- , τόσο στο εσωτερικό όσο και στην επιφάνεια του κόκκου.
- Χημικά και βιολογικά αδρανής.
- Μεγάλη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση.
- Χαμηλό κόστος.
- Εύκολη παραγωγή και χρήση.

Ωστόσο, το μεγάλο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, $E_g=3,2$ eV, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%) (Carp et al., 2004). Επιπρόσθετα, πρόσφατες έρευνες (Adams et al., 2006; Long et al., 2006; Xia et al., 2006) κατέδειξαν πιθανές τοξικές επιδράσεις από τη χρήση του TiO_2 στον ανθρώπινο οργανισμό.

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

1.2.2 Επίδραση φυσικών παραμέτρων στην φωτο-ενεργότητα

1.2.2.1 Συγκέντρωση αντιδρώντων

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

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (I)$$

Όπου:

$\theta_i \rightarrow$ η κάλυψη της επιφάνειας από την ουσία i (η οποία μπορεί να παρουσιάζει σημαντική διαφορά στο σκοτάδι και κατά τον φωτισμό),

$K_i \rightarrow$ η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης και

$C_i \rightarrow$ η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα.

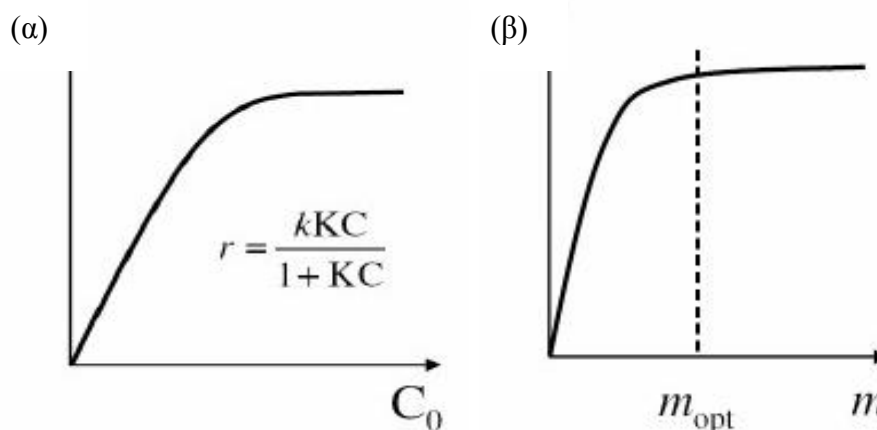
Η ακτινοβολήση του ημιαγωγού στο στάδιο της χημικής ρόφησης μπορεί να μεταβάλλει τη θέση ισορροπίας του συστήματος (διάλυμα/ημιαγωγού) επιδρώντας στην ισχύ του δεσμού μεταξύ του προσροφημένου μορίου και της επιφάνειας του ημιαγωγού. Ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη των αντιδρώντων και προϊόντων και γι' αυτό χρησιμοποιούνται εξισώσεις ανάλογες με αυτές των θερμικών καταλυτικών αντιδράσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών περιγράφεται επαρκώς από το μοντέλο Langmuir-Hinselwood (LH) :

$$r = k\theta = k \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (II)$$

όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2.

1.2.2.2 Μάζα καταλύτη

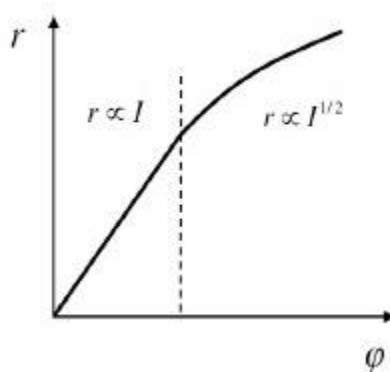
Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι ανάλογος της ποσότητας καταλύτη. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας για τη ρόφηση των αντιδρώντων καθώς και στα ενεργά κέντρα που είναι διαθέσιμα για την διεξαγωγή των αντιδράσεων (Δασκαλάκη, 2009). Για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα, ο ρυθμός αντίδρασης αρχικά αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της μάζας του καταλύτη μέχρι μια ορισμένη τιμή και στη συνέχεια φτάνει σε πλατό (Σχήμα 1.2β). Η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην πραγματική ετερογενή καταλυτική περιοχή ενώ το όριο της (m_{opt}) αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα καταλύτη, για την οποία η επιφάνεια όλων των σωματιδίων ακτινοβολείται πλήρως. Σε μεγαλύτερες ποσότητες καταλύτη παρατηρείται μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία οφείλεται, κυρίως σε μείωση της διείσδυσης του φωτός στο διάλυμα λόγω θολότητας (Hermann, 2010)



Σχήμα 1.2: Ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (r) συναρτήσει (α) της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας και (β) της μάζας του καταλύτη.

1.2.2.3 Ενέργεια και ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ενεργοποιούνται από φωτόνια επομένως και ο καταλυτικός ρυθμός μεταβάλλεται συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας, I . Για τιμές έντασης της τάξεως μερικών mW/cm^2 ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της έντασης, ενώ για τιμές μεγαλύτερες μιας κρίσιμης τιμής ο ρυθμός είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της έντασης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.3 (Φροντιστής Ζαχαρίας, 2011)



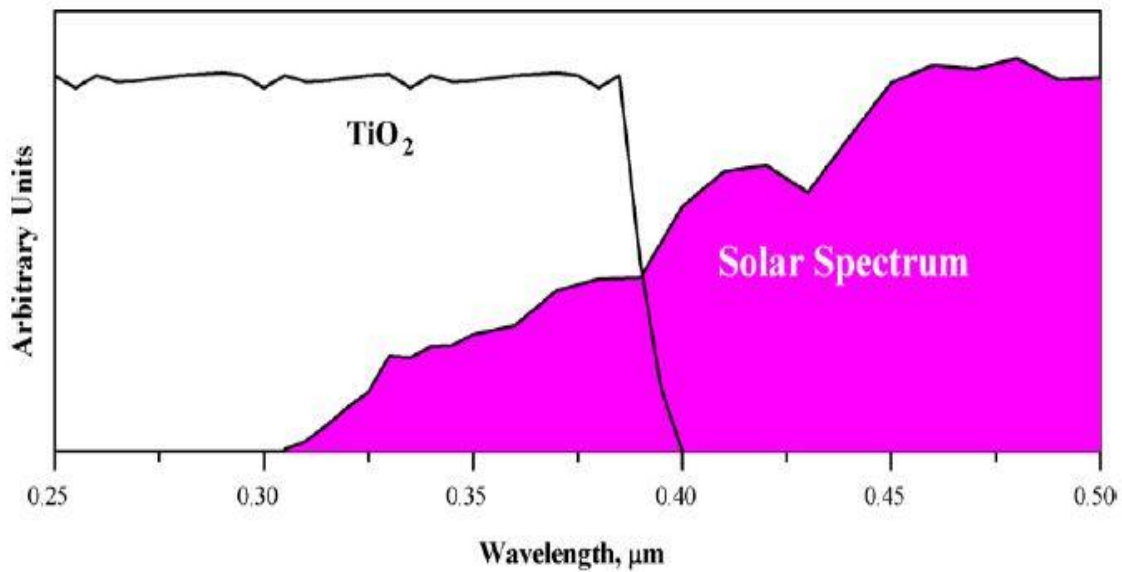
Σχήμα 1.3: Μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει της έντασης προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

1.2.2.4 pH διαλύματος

Ο ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, αφού αυτό μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθώς και την ισορροπία προσρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Φροντιστής Ζαχαρίας, 2011)

1.2.3 Ενίσχυση φωτοκαταλυτών

Το TiO_2 είναι ένας καταλύτης που δουλεύει σε ήπιες συνθήκες με ήπια οξειδωτικά. Η διεργασία μπορεί να γίνει πιο πολύπλοκη στην περίπτωση που ο αριθμός των ρύπων αυξηθεί. Σε αυτή την περίπτωση προκύπτουν προβλήματα όπως είναι η αργή κινητική, η απενεργοποίηση του καταλύτη, η χαμηλή αποδοτικότητα στο φως και μηχανισμοί που δεν είναι δυνατόν να προβλεφθούν. Έτσι προκύπτει πως το καθαρό TiO_2 συνήθως χρειάζεται ενίσχυση για να φανεί αποδοτικό σε πρακτικές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε άρση του πλεονεκτήματος των ήπιων συνθηκών λειτουργίας. Επίσης σε περίπτωση χρησιμοποίησης ορατού φωτός, το κόστος θα είναι πολύ μικρότερο από ότι σε περίπτωση τεχνητού φωτισμού με λάμπες και έτσι η διεργασία θα είναι περισσότερο περιβαλλοντικά φιλική. Η οξειδοαναγωγική διαδικασία βασίζεται στην απομάκρυνση των οπών και των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού και δύο επιπλέον οξειδωτικά και αναγωγικά βήματα. Υπάρχουν δύο παράλληλες προσπάθειες έρευνας για να ισορροπήσουν αυτές τις ταχύτητες αντίδρασης, η μία είναι προσθέτοντας δότες ηλεκτρονίων (επιπρόσθετα οξειδωτικά) και η άλλη τροποποιώντας την δομή και την σύσταση του καταλύτη. Και στις δύο περιπτώσεις, η προσπάθεια είναι να ενισχυθεί ο ανταγωνισμός για τα ηλεκτρόνια και να αποφευχθεί η επανασύνδεση των ζευγών οπών και ηλεκτρονίων. Μια τρίτη προσέγγιση εστιάζει όχι μόνο στην αύξηση της κβαντικής απόδοσης αλλά και στην εύρεση νέων καταλυτών με ενεργειακό χάσμα, στο οποίο ταιριάζει καλύτερα το ηλιακό φάσμα (Φροντιστής Ζαχαρίας, 2011). Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης του TiO_2 .



Σχήμα 1.4: Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής ηλιακής ακτινοβολίας.

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

1.2.3.1 Ενίσχυση καταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης (Transition Metal Doping)

Για να πραγματοποιηθεί διεύρυνση της απόκρισης ενός ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (π.χ. TiO_2) στο ορατό φως, μπορούν να γίνουν κατάλληλες τροποποιήσεις στις ηλεκτρονικές ιδιότητες του ημιαγωγού. Η συνηθέστερη μέθοδος τροποποίησης είναι η δημιουργία νέων ζωνών μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Αυτό επιτυγχάνεται ενισχύοντας το φωτοκαταλύτη με ξένα κατιόντα (*doping*), τα οποία μπορεί να έχουν σθένος είτε μεγαλύτερο είτε μικρότερο από το σθένος του ημιαγωγού. Στην πρώτη περίπτωση δημιουργούνται στάθμες δότη μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ στη δεύτερη δημιουργούνται στάθμες δέκτη κοντά στη ζώνη σθένους (Σχήμα 1.5).

Εκτεταμένη έρευνα πραγματοποιήθηκε από τους Choi et al., οι οποίοι μελέτησαν 21 διαφορετικά κατιόντα για την ενεργοποίηση του TiO_2 στο ορατό φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας και παρατήρησαν ότι εισάγοντας μέταλλα στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 διαμορφώνονται ενεργειακά επίπεδα μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ως εξής:



όπου M^n , M^{n+} μέταλλα και ιόντα μετάλλου αντίστοιχα.

Τα μεταφερόμενα φορτία, ηλεκτρόνια και οπές, από το μέταλλο στον ημιαγωγό μπορούν εναλλακτικά να επανασυνδεθούν ως εξής:

παγίδα ηλεκτρονίου:

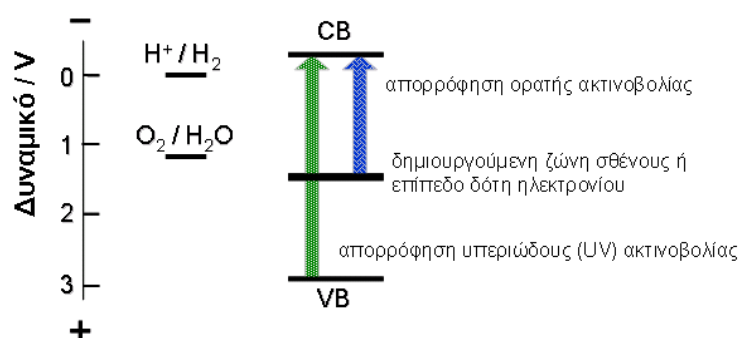


παγίδα οπής :



Το ενεργειακό επίπεδο $M^{n+} / M^{(n-1)+}$, πρέπει να είναι λιγότερο αρνητικό από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , ενώ το ενεργειακό επίπεδο $M^{n+} / M^{(n+1)+}$ πρέπει να είναι λιγότερο θετικό από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Για τη διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, που ο διαχωρισμός των φορέων φορτίων είναι σημαντικός παράγοντας, τα μέταλλα πρέπει να εμφυτεύονται κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η πλήρης γνώση των χαρακτηριστικών της δομής και των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ημιαγωγών είναι απαραίτητη για την κατανόηση της φωτοχημικής τους συμπεριφοράς. Επίσης, η λεπτομερής διαδικασία της παρασκευής φαίνεται να είναι πολύ σημαντική για τον καθορισμό των ιδιοτήτων του κάθε δείγματος.



Σχήμα 1.5: Ενίσχυση φωτοκαταλυτών με μέταλλα μετάπτωσης για απόκριση στην ορατή περιοχή του φάσματος

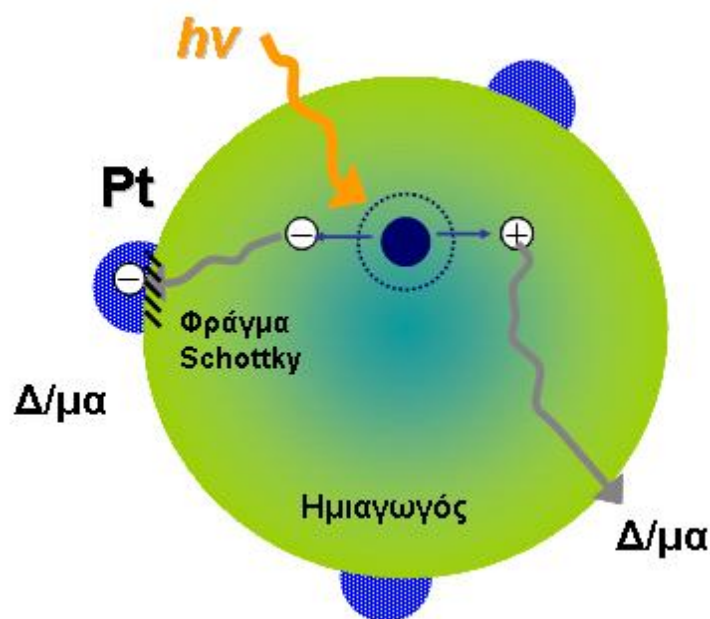
1.2.3.2 Ενίσχυση καταλυτών με μη-μεταλλικά στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια, η επιστημονική έρευνα έχει στραφεί στη διεύρυνση του φάσματος απορρόφησης ημιαγωγών με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (π.χ TiO_2) χρησιμοποιώντας ανιόντα (μη μεταλλικά στοιχεία), όπως το άζωτο (N), το θείο (S), ο άνθρακας (C) και ο φώσφορος (P). Τα ανιόντα αυτά, σε αντίθεση με τα κατιόντα, όταν εισέρχονται στην κρυσταλλική δομή ημιαγωγών όπως το TiO_2 δεν δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων και επομένως αυξάνεται η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ημιαγωγού. Οι ημιαγωγοί αυτού του είδους συμβολίζονται ως $\text{TiO}_{2-x}\text{Z}_x$, όπου $\text{Z} = \text{N}, \text{S}, \text{C}$ και P .

1.2.3.3 Εναπόθεση μετάλλου (Metal Deposition)

Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τροποποιεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες προκαλώντας ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στα μέταλλα. Κατά συνέπεια, λόγω της μείωσης της πυκνότητας των ηλεκτρονίων μέσα στον ημιαγωγό παρατηρείται αύξηση της οξύτητας των υδροξυλομάδων, που επηρεάζει τη φωτοενεργότητα του

ημιαγωγού. Ταυτόχρονα ανάμεσα στον ημιαγωγό και το μέταλλο σχηματίζεται φράγμα Schottky, το οποίο συμπεριφέρεται σα μια ικανή παγίδα ηλεκτρονίων, παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση των φωτο-δημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Σχηματικά η μετακίνηση των ηλεκτρονίων στο φράγμα Schottky μετά από ακτινοβολήση σωματιδίου ημιαγωγού-φωτοκαταλύτη τροποποιημένο με μέταλλο

Οι διεσπαρμένοι κρυσταλλίτες του μετάλλου μπορούν επίσης να συμπεριφερθούν και ως κλασσικοί θερμικοί καταλύτες, επηρεάζοντας έτσι το ρυθμό των “σκοτεινών” αντιδράσεων ή/και την εκλεκτικότητα των προϊόντων.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συνήθως σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που εμπεριέχουν αέρια όπως οξυγόνο ή υδρογόνο ως αντιδρώντα ή προϊόντα.

1.3 Πρόσφατες έρευνες φωτοκατάλυσης για την απομάκρυνση EDCs

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σχετικά 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 3hr αντίδρασης παρουσία 1 g/L καταλύτη με ένταση της UV ακτινοβολίας ίσης με 6 mW/cm^2 . Παράλληλα προσδιορίστηκε και η οιστρογονικότητα και βρέθηκε ότι τα παραπροϊόντα της διάσπασης της E2 είναι οιστρογονικώς ανενεργά. Σε παρόμοια έρευνα 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 10min ενώ σημαντικό ρόλο φάνηκε να παίζει και η φωτόλυση αφού η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε εξέπεμπε 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 οξειδωση 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.

1.4 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

1.4.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών

Τα ζώα και τα φυτά έχουν ένα σύστημα χημικών “αγγελιοφόρων”, οι οποίοι ελέγχουν ποικίλες βασικές λειτουργίες όπως αναπαραγωγή, ανάπτυξη και συντήρηση. Στα ζώα αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί διάφορους αδένες στους οποίους παράγονται αυτοί οι χημικοί “αγγελιοφόροι” (ορμόνες), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται στα όργανα στόχους (target organs).

Κύριες χημικές ουσίες μπορούν να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine system) για την παραγωγή μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης ή διαταραχής η οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται 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 20ου αιώνα (Birkett and Lester, 2003), αλλά σχετικά πρόσφατα ήρθε στο προσκήνιο ως ένα σοβαρό θέμα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.

Το φαινόμενο των ορμονικών διαταραχών αποτελεί θέμα που απασχολεί την κοινωνία από τις αρχές της δεκαετίας του '90. Ο λόγος που ήρθε 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).

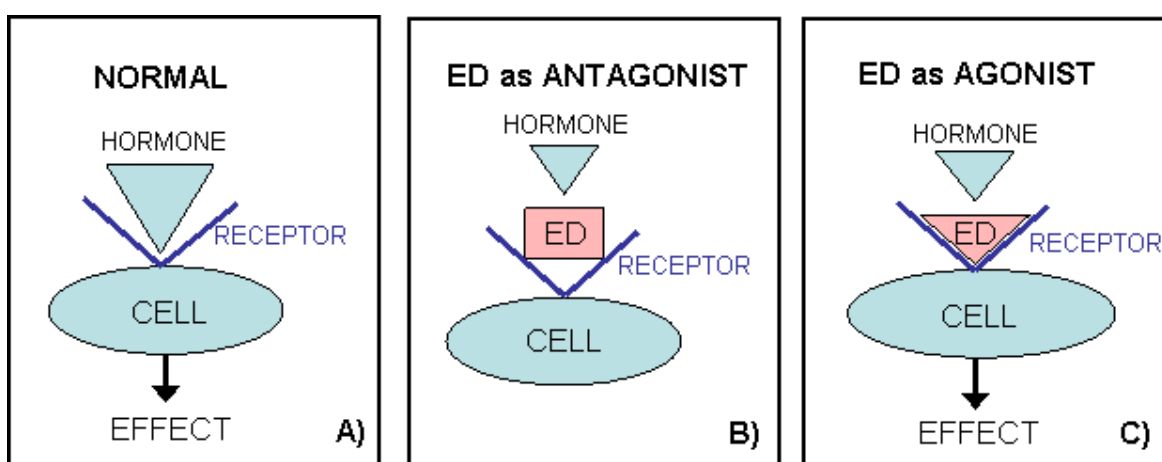
Σε μελέτη των Carlsen et al. (1992) που βασίστηκε σε 61 προγενέστερες μελέτες εξετάστηκε η ποιότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών και διαπιστώθηκε ότι υπήρχε μια μείωση στην ποιότητα και στην ποσότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Παράλληλα από τη δεκαετία 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.

1.5 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 στους 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 1.7α). Κάποια μόρια “ελεύθερων” ορμονών δε θα φθάσουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, κυρίως από το ήπαρ και τα νεφρά, 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 1.7: Διαδικασίες ορμονικών διαταραχών: (α) Φυσική αντίδραση, (β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση.

Οι EDCs μπορεί τελικώς να αλληλεπιδράσουν με το ενδοκρινικό σύστημα (τέτοια αλληλεπίδραση τείνει να επηρεάσει τα συστήματα σταθερών σταδίων σεξουαλικής ανάπτυξης, π.χ. τα ανήλικα άτομα να είναι πιο ευαίσθητα). Οι θέσεις του δέκτη έχουν μεταξύ τους πολύ μεγάλη συγγένεια για μια συγκεκριμένη ορμόνη κι έτσι απαιτούνται μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί αντίδραση. Συνεπώς οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα έχουν υψηλή δραστικότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως “η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα” (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητα τόσο λιγότερη ορμόνη απαιτείται). Παρά την υψηλή συγγένεια των θέσεων του δέκτη με ορμόνες είναι ωστόσο δυνατόν να προσδεθούν κι άλλες χημικές

ενώσεις στους δέκτες αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι όσες EDCs είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν μια επίδραση και να καταλήξουν επίσης σε μια αντίδραση. Ορμονική διαταραχή συμβαίνει όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Τα είδη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.7β και 1.7γ. 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 1.7γ). 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 1.7β). Άλλες επιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο ενδοκρινικό σύστημα είναι διαταραχή των συνθέσεων και αφαίρεση των ορμονών όπως και των δεκτών τους και αλληλεπίδραση με πολλαπλές ορμόνες, από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ορμονικές διαταραχές είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως “μιμούνται” ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Sumpter, 1998).

1.6 Ορισμοί ενδοκρινικών διαταρακτών

Ο όρος “ενδοκρινικός διαταράκτης” συμπεριλαμβάνει όλες τις αρνητικές επιπτώσεις για την υγεία που μπορούν να προκύψουν από μεταβολές κάθε τμήματος του ενδοκρινικού συστήματος. Ο ακριβής ορισμός ενός “ενδοκρινικού διαταράκτη” για την ανθρώπινη υγεία και την άγρια πανίδα (European Commission, 1996) είναι κοινά αναφερόμενος ως “Weybridge” και είναι ο ακόλουθος, *Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι μια εξωγενής υπόσταση η οποία προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός άθικτου οργανισμού ή στους απογόνους του ως επακόλουθο των αλλαγών στην ενδοκρινή λειτουργία.*

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

1.7 Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες όπως και όλοι οι άλλοι ρύποι μπορούν να προέλθουν από αρκετές πηγές. Οι ρυπαντές αυτοί μπορεί να έχουν επίδραση στην ανθρώπινη υγεία καθώς και στην πανίδα αλλά και επίδραση σε συσσώρευση τους στο περιβάλλον. Επίσης αρκετοί EDCs έχουν ανιχνευθεί σχεδόν παντού στο περιβάλλον. Γενικά οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές.

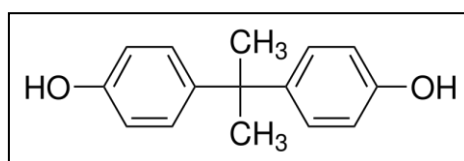
Μια σημειακή πηγή θα μπορούσε να είναι ένας αγωγός εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, μια υπερχείλιση (πλημμύρα) ή ακόμα και ένα γνωστό σημείο όπου πετάγονται κατ' επανάληψη απορρίμματα. Οι σημειακές πηγές είναι ευκολότερο να ελεγχθούν από τις μη σημειακές. Οι σημειακές πηγές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την υπό μελέτη περιοχή. Σε ένα ποτάμιο σύστημα, η αποχέτευση από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι συνήθως ο κύριος παράγοντας ρύπανσης.

Οι μη σημειακές πηγές (μερικές φορές καλούνται και πηγές διάχυσης) δεν έχουν ένα καθορισμένο σημείο εισόδου. 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.

1.8 ΔΙΣΦΑΙΝΟΛΗ Α (BISPHENOL – A, BPA)

1.8.1 Χημικές ιδιότητες

Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων δισφαινολών (bisphenols) αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται με ένα γεφυρωμένο άτομο άνθρακα (Σχήμα 1.8). Υδροξυλιωμένες δισφαινόλες με την ομάδα του υδροξυλίου (OH) στη θέση πάρα- [π.χ. δισφαινόλη Α (bisphenol – A, BPA)] και με μια γωνιακή διαμόρφωση είναι κατάλληλες για δεσμούς υδρογόνου με την πλευρά του αποδέκτη του υποδοχέα του οιστρογόνου.

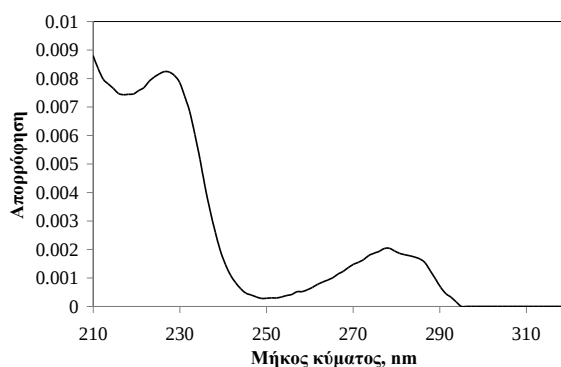


Σχήμα 1.8: Χημική

δομή της BPA

Η χαμηλή τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού ($\log K_{OW}$) υποδηλώνει λιποφιλικότητα της συγκεκριμένης ένωσης και την τάση της να προσδένεται σε στερεές φάσεις στα υδατικά οικοσυστήματα. Επομένως με μια τιμή $\log K_{OW}$ 3,5 είναι πιθανή η κατανομή σε φάση ιζήματος και για αυτό και η BPA έχει παρουσιαστεί σε ιζήματα κόλπων (Birkett and Lester, 2003).

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



Σχήμα 1.9: Φάσμα απορρόφησης της BPA.

1.8.2 Πηγές-χρήσεις BPA

Η BPA παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες. Παρακάτω αναφέρονται χρήσεις – πηγές της BPA:

- Σε ποσοστό άνω του 90% χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών, ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών και επιβραδυντικών φλόγας (Fromme et al., 2002). Τα πλαστικά που παράγονται χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων και ποτών όπως, για παράδειγμα, στην εσωτερική επένδυση των μεταλλικών κονσερβών φαγητού, τα καπάκια μπουκαλιών και τους αγωγούς ύδρευσης (Birkett and Lester, 2003).
- Σαν προσθετικό σε θερμαντικό χαρτί, χρώματα σε σκόνες, στην οδοντιατρική (Birkett and Lester, 2003)
- Ως αντιοξειδωτική σε πλαστικά (Staples et al., 1998, Fromme et al., 2002).

Περίπου το 30% της παγκόσμιας παραγωγής γίνεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (Fromme et al., 2002). Αποτελέσματα ερευνών (Birkett and Lester, 2003) έχουν δείξει ότι η BPA όταν υπάρχει στην εσωτερική επένδυση των κονσερβών φαγητού μπορεί να περάσει στο προϊόν και κατά συνέπεια αυτό να αποκτήσει οιστρογενή δράση. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η BPA χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και τη βιομηχανία αναμένεται η εμφάνιση της στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, τα επεξεργασμένα απόβλητα και την επεξεργασμένη ιλύ (Birkett and Lester, 2003).

Η απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας αλλά και από τη διαρροή της από τα τελικά προϊόντα. Τα διασταλλάγματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων μπορούν να θεωρηθούν ως σημαντική πηγή της BPA που υπάρχει στο περιβάλλον μιας και οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν είναι 269μg/L (Yamamoto et al., 2001). Οι βιομηχανικές πηγές, όμως, θεωρείται πως είναι η κύρια πηγή της BPA (Birkett and Lester, 2003).

1.8.3 Βιοαποδόμηση

Οι χρόνοι ημιζωής της BPA κυμαίνονται από 1 μέχρι 180 ημέρες για το έδαφος, από 0,74 μέχρι 7,4 ώρες για την ατμόσφαιρα, από 3 μέχρι 360 ημέρες για τα υπόγεια νερά κι από 1 έως 150 ημέρες για τα επιφανειακά νερά (Groshart et al., 2001). Όταν η BPA βρεθεί στο έδαφος, παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια κινητικότητα, ενώ είναι πιθανό να αποδομηθεί κάτω από αερόβιες συνθήκες. Όσον αφορά στη μικροβιακή αποδόμηση της BPA, υπάρχουν ορισμένοι μικροοργανισμοί που μπορούν να την αποδομήσουν. Μελέτες που αφορούν τη βιοαποδόμησή της, όμως, είναι αντικρουόμενες. Σύμφωνα με ορισμένες από αυτές, η BPA χαρακτηρίζεται ως βιοαποδομήσιμη ένωση υπό αερόβιες συνθήκες. Σε άλλες μελέτες, η βιοαποδόμησή της πραγματοποιείται με πολύ αργούς ρυθμούς ή δε λαμβάνει καθόλου χώρα (Groshart et al., 2001). Για την περίπτωση των αναερόβιων συνθηκών δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα. Τα διαφορετικά και αντικρουόμενα αποτελέσματα που αφορούν τη βιοαποδόμηση της BPA, είναι πιθανό να οφείλονται στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, που εξετάστηκαν καθώς υπάρχουν διαφορές στην ποσότητα και το είδος των μικροοργανισμών, καθώς και τη συγκέντρωση της BPA.

Υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις της BPA μπορεί να είναι τοξικές για τους μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα να περιορίζουν ή να αναστέλλουν τη μικροβιακή αποδόμηση. Η προσαρμογή των μικροοργανισμών και η παρουσία οξυγόνου επηρεάζουν σημαντικά τη βιοαποδόμηση της BPA, έτσι σε συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστέθηκε BPA, η αποδόμηση είναι πιθανό να λάβει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Έχουν αναφερθεί χρόνοι

ημιζωής της BPA σε υδατικά συστήματα, που κυμαίνονται από 24 ώρες έως 6 μήνες.

Αντίθετα, σε υδατικά συστήματα, στα οποία είχε προστεθεί σταδιακά η ένωση, η αποδόμηση λαμβάνει χώρα με γρηγορότερους ρυθμούς. Σ' αυτή την περίπτωση, οι χρόνοι ημιζωής κυμαίνονται από 2,5 έως 4 ημέρες. Η απουσία οξυγόνου φαίνεται ότι επηρεάζει την αποδόμηση, καθώς οι χρόνοι ημιζωής σε υδατικά συστήματα, στα οποία ξαφνικά προστίθεται η BPA υπό αναερόβιες συνθήκες κυμαίνονται από 96 ώρες μέχρι 24 μήνες (Groshart et al, 2001).

1.8.4 Βιοσυσσώρευση

Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος κατατάσσει τη BPA στις χημικές ενώσεις που δεν εμφανίζουν ενδιαφέρον, ως προς την βιοσυσσώρευσή τους, μιας και οι πειραματικές ή οι βάσει μαθηματικών μοντέλων υπολογισμένες τιμές των συντελεστών βιοσυγκέντρωσης είναι μικρότερες από 1000 (EPA, 1995), όπου αυτή είναι και η τιμή που αποτελεί κριτήριο κατάταξης των ενώσεων σε αυτές που παρουσιάζουν ή όχι ενδιαφέρον ως προς τη βιοσυσσώρευσή τους.

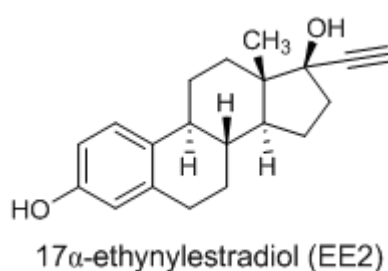
1.8.5 Έκθεση του ανθρώπου

Η έκθεση του ανθρώπου στη BPA μέσω της εισπνοής λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό ποσοστό εξαιτίας της πολύ χαμηλής τάσης ατμών της ένωσης (EU, 2003). Πρόσληψη μέσω του δέρματος δε θεωρείται συνηθισμένη με εξαίρεση τους ανθρώπους που εργάζονται σε εργοστάσια παραγωγής BPA καθώς και προϊόντων της. Επίσης, χρήση της ένωσης γίνεται στην οδοντιατρική στα οδοντικά σφραγίσματα η οποία όμως λαμβάνει χώρα για μικρό χρονικό διάστημα (Joskow et al., 2006). Η κυριότερη οδός πρόσληψής της θεωρείται η διατροφή.

Όσον αφορά στη διατροφή, η έκθεση του ανθρώπου στη BPA οφείλεται σε μεταφορά της ένωσης από τα υλικά συσκευασίας. Γενικά, η πρόσληψη της BPA είναι μικρότερη από 1μg/kg bw/day (Kang et al., 2006). Θεωρώντας ότι η πρόσληψη της BPA πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεσπίσει ειδικό όριο «μετανάστευσης» (Specific Migration Limit – SML) της BPA από το δοχείο αποθήκευσης στην τροφή, το οποίο είναι ίσο με 3mg/kg τροφής (EU, 2009).

1.9 Στεροειδείς ορμόνες

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



Σχήμα 1.10: Χημική δομή οιστρογόνου 17α - αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2).

Οι προγεστερόνες (π.χ. προγεστερόνη) μπορούν να θεωρηθούν ως ορμονικοί σταθεροποιητές κυρίως των οιστρογόνων. Τα ανδρογόνα (π.χ. τεστοστερόνη) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των ιστών και κυρίως του δέρματος, των οστών και των μυών. Τα γλυκοκορτικοειδή (π.χ. κορτισόλη) παράγονται στους επινεφρίδιους αδένες σε απόκριση παραγόντων, όπως συναισθηματική φόρτιση, σωματική άσκηση, ασθένεια ή πείνα. Όλες οι στεροειδείς ορμόνες ενεργούν καθώς συνδέονται με ενδοκυτταρικούς υποδοχείς. Επίσης, υπάρχουν ορισμένα συνθετικά στεροειδή, όπως η 17α – αιθινυλ – οιστραδιόλη και η μεστρανόλη, τα οποία χρησιμοποιούνται στα αντισυλληπτικά σκευάσματα. Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του οιστρογόνου EE2.

Πίνακας 1.2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του οιστρογόνου 17α – αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2) (Shareef et al., 2006)

	17α – αιθινυλ – οιστραδιόλη
IUPAC όνομα	17 ^α -Ethinyl-1,3,5(10)-estratriene-3,17β-diol
Αριθμός CAS	57-63-6
Μοριακός τύπος	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Μοριακό βάρος, g/mol	296,403
Μορφή	Άσπρη κρυσταλλική σκόνη
Σημείο τήξεως	182-183 °C
Διαλυτότητα, mg/L	9,20 ±0,04

1.9.1 Σύνθεση και χρήσεις

Η σύνθεση των οιστρογόνων στους οργανισμούς γίνεται από τη χοληστερόλη κι ένζυμα στους γενετικούς αδένες κι εκκρίνονται από τις ωοθήκες κατά τον αναπαραγωγικό κύκλο της ενήλικης γυναίκας κι από τον πλακούντα στις έγκυες γυναίκες. Είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη του ατόμου, την ανάπτυξη του αναπαραγωγικού συστήματος αλλά και κατά την περίοδο της εγκυμοσύνης. Οι φυσικές αλλά και οι συνθετικές στεροειδείς ορμόνες παρουσιάζουν αρκετές χρήσεις. Βρίσκονται σε φαρμακευτικά σκευάσματα σε περιπτώσεις ορμονοθεραπείας, χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση γυναικολογικών προβλημάτων καθώς και για τη θεραπεία του καρκίνου του στήθους όπως και για θεραπεία του προστάτη. Ωστόσο, η σημαντικότερη χρήση τους είναι στα αντισυλληπτικά χάπια. Υπολογίζεται ότι ετήσια χρησιμοποιούνται στις Η.Π.Α. 0,09 τόνοι αντισυλληπτικών (Archand-Hoy et al., 1998).

1.9.2 Περιβαλλοντική τύχη

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

1.9.3 Διαλυτότητα, Ρόφηση και εξάτμιση

Τα οιστρογόνα δεν εμφανίζουν υψηλές τιμές διαλυτότητας. Οι τιμές για τις EE2 είναι ακόμα μικρότερες. Η εξάτμιση των στεροειδών ορμονών από τα επιφανειακά νερά και το έδαφος στην ατμόσφαιρα θεωρείται αμελητέα (Okkerman et al., 2001). Τέλος, γενικά οι στεροειδείς ενώσεις δεν προσροφώνται ισχυρά στο έδαφος ή το ίζημα.

1.9.4 Βιοαποδόμηση

Η βιοαποδόμηση είναι σημαντική διεργασία, η οποία καθορίζει την τύχη των στεροειδών ορμονών σε ένα υδάτινο σύστημα. Οι ρυθμοί αποδόμησης τους έχουν μετρηθεί σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο Stumpf (1996) προσδιόρισε μειωμένες τιμές βιοαποδόμησης της EE2 (κατά 89%) μετά από διάστημα 5 ημερών. Την βιοαποδόμηση των στεροειδών ορμονών επηρεάζουν οι διαφοροποιήσεις των θερμοκρασιών. Με βάση το γεγονός ότι η αποδόμηση πραγματοποιείται κυρίως από μικροοργανισμούς, είναι πιθανό ο ρυθμός αποδόμησης στα επιφανειακά νερά να είναι μικρότερος σε σχέση με αυτόν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.

Τέλος όσον αφορά στην EE2, αποδομείται με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις και χαρακτηρίζεται ως μη αποδομήσιμη ένωση.

1.9.5 Παρουσία στο περιβάλλον

Τα οιστρογόνα καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον κυρίως με τις απεκκρίσεις των ανθρώπων και των ζώων. Κυρίως απεκκρίνονται με τα ούρα ως μεταβολίτες συζευγμένοι με γλυκουρονικό οξύ ή θειικά ιόντα, οι οποίοι θεωρούνται βιολογικά αδρανείς (Archand – Hoy et al., 1998). Μικρές ποσότητες ελεύθερων οιστρογόνων απεκκρίνονται και με τα κόπρανα. Επομένως, τα οικιακά απόβλητα είναι μία σημαντική πηγή αυτών των ενώσεων στο περιβάλλον. Οι ποσότητες των ενώσεων που απεκκρίνονται από ένα άτομο εξαρτώνται από το φύλο, την ορμονική κατάσταση, τη χρήση αντισυλληπτικών χαπιών, την εγκυμοσύνη, το κάπνισμα. Οι γυναίκες σε κατάσταση εγκυμοσύνης εκκρίνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες οιστρογόνων, ενώ τα παιδιά τις μικρότερες. Η έκκριση ορμονών πραγματοποιείται από όλα τα θηλαστικά. Οι μονάδες εκτροφής ζώων μπορούν, επίσης, να συμβάλλουν σημαντικά στο φορτίο των φυσικών οιστρογόνων στο περιβάλλον με τα απόβλητά τους (Archand – Hoy et al., 1998). Παράλληλα είναι δυνατόν στα απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής συνθετικών στεροειδών να περιέχονται συνθετικές στεροειδείς ενώσεις. Τέλος, προστίθεται η συνεισφορά των φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, που περιέχουν στεροειδείς ενώσεις και απορρίπτονται στο περιβάλλον από τους καταναλωτές, είτε επειδή έχει περάσει η ημερομηνία λήξης τους είτε γιατί δεν έχει γίνει χρήση τους.

1.10 Νομοθεσία

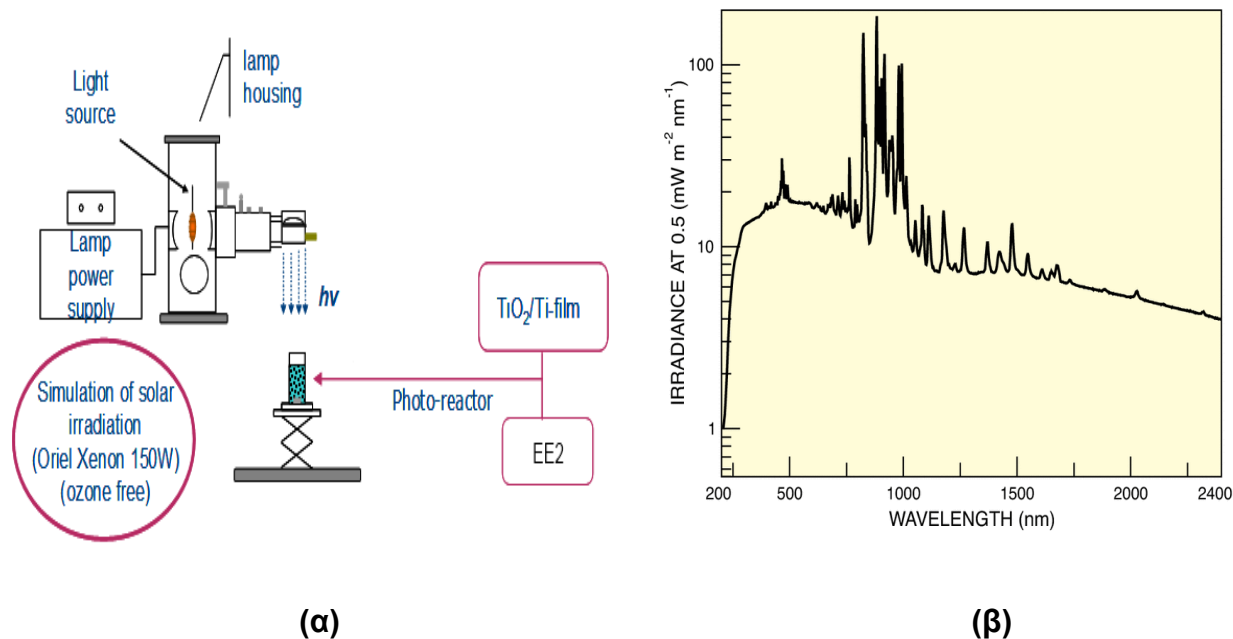
Το νομικό πλαίσιο που υπάρχει όσον αφορά στα οιστρογόνα έχει να κάνει με απαγόρευση της χρήσης της E2 και των παραγώγων της στην κτηνοτροφία και με μείωση της χρήσης της στα ζώα ακόμα και για θεραπευτικούς σκοπούς (2003/74/EC). Για τα περισσότερα από τα οιστρογόνα έχουν προσδιορισθεί τιμές συγκεντρώσεων, οι οποίες θεωρείται ότι δεν προκαλούν επιδράσεις σε ψάρια, τα οποία εκτίθενται σε αυτές. Για την E2 η τιμή είναι ίση με 1ng/l, για την E1 ίση με 3ng/L και για την EE2 ίση με 0,1ng/L.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Ηλιακή φωτοκατάλυση

2.1.1 Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της φωτόλυσης με ηλιακή ακτινοβολία πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υπερκάθαρο νερό και σε επεξεργασμένα υγρά απόβλητα τα οποία λήφθηκαν πριν το στάδιο της χλωρίωσης (στην έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας). Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150W (το φάσμα εκπομπής της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 2.1). Ο αντιδραστήρας ήταν ένα κυλινδρικό ποτήρι ζέσεως των 150mL, Ace Glass (Vineland, NJ, USA) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1, ενώ ο όγκος του διαλύματος ήταν 60mL.



Σχήμα 2.1: Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (α) και φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150 Watt (β).

2.2 Πειραματική Διαδικασία

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης γινόταν παρασκευή διαλύματος συνολικού όγκου 60mL. Αυτό το διάλυμα αποτελούταν από τις υπό μελέτη ουσίες EE2, BPA, φαινόλη καθώς και από λύματα εξόδου της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, πριν ακριβώς την δεξαμενή χλωρίωσης, του βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων του Δήμου Χανίων.

Το παραπάνω διάλυμα των 60mL τοποθετούταν στον αντιδραστήρα (ποτήρι ζέσεως των 150mL) και αναδευόταν με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για 5min με στόχο την ομοιογένειά του.

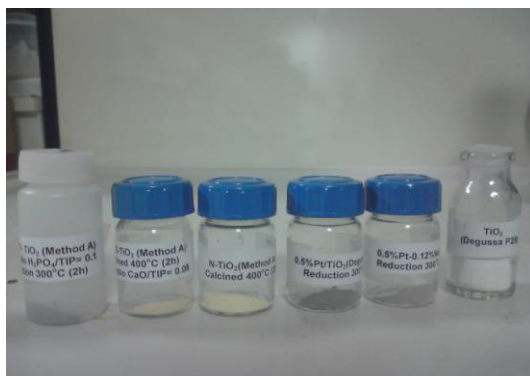
Στο τέλος του χρονικού διαστήματος των 5min γινόταν προσθήκη επιθυμητής ποσότητας καταλύτη και συνεχιζόταν η ανάδευση του διαλύματος για ακόμη 10min με στόχο την ισορροπία προσρόφησης - εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η λυχνία ηλεκτροδοτείται από την αρχή της προετοιμασίας του πειράματος ώστε να αναπτύξει μέχρι την χρησιμοποίησή της σταθερή θερμοκρασία. Ύστερα από το πέρας, λοιπόν, των 10min λαμβανόταν ποσότητα 0,7mL (initial) η οποία εισαγόταν αρχικά σε errendorf το οποίο περιείχε και 0,7mL υπερκάθαρου νερού. Στο σημείο αυτό άναβε η λάμπα και γινόταν τοποθέτηση του αντιδραστήρα ακριβώς κάτω από τη συγκεντρωμένη δέσμη φωτός που απελευθέρωνε. Με χρήση χρονομέτρου ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δειγμάτων ποσότητας 0,7mL με στόχο την μετέπειτα ανάλυση τους ώστε να φανεί εάν και κατά πόσο υπήρξε μείωση της συγκέντρωσης των ουσιών EE2, BPA, φαινόλης με την μέθοδο της φωτοκατάλυσης.

Όλα τα δείγματα που λαμβάνονταν τοποθετούνταν αρχικά σε errendorfs (όπου όλα περιείχαν εκτός από τα 0,7mL δείγματος και 0,7mL υπερκάθαρου νερού) τα οποία μέχρι το τέλος του πειράματος φυλάσσονταν σε σκιερό μέρος ώστε να εμποδίζεται η διαδικασία της φωτοκατάλυσης από τον φυσικό φωτισμό που υπήρχε στον χώρο του εργαστηρίου.

Στη συνέχεια αυτά τοποθετούνταν σε φυγόκεντρο σε 13200rpm για 10min ώστε να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός υγρής και στερεής φάσης, δηλαδή, διαχωρισμός του καταλύτη από το διάλυμα. Τέλος γινόταν συλλογή ποσότητας 0,8mL του αιωρήματος και τοποθέτησή του σε vial ώστε στη συνέχεια να αναλυθεί με την μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας (HPLC) για να διαπιστωθεί τυχόν μείωση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ουσιών.

2.3 Χημικά Αντιδραστήρια – Υλικά

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων είχαν σχεδιασθεί στο Πανεπιστήμιο Πατρών και βάση για την δημιουργία τους αποτέλεσε ο εμπορικός καταλύτης Degussa P25 ο οποίος χρησιμοποιήθηκε και αυτούσιος για να συγκριθεί στο τέλος με τους υπόλοιπους καταλύτες και να προκύψει ο βέλτιστος. Οι καταλύτες που ελέγχθησαν ήταν οι ακόλουθοι:



0,5% Pt/TiO₂

N-TiO₂

0,5%Pt/N-TiO₂

P-TiO₂

0,5%Pt/P-TiO₂

4%CaO-TiO₂

0,5Pt/4%CaO-TiO₂

0,5%Pt/0,5%Ag-TiO₂

0,5%Pt(0,12%Na)/TiO₂

0,5%Pt(0,1%K)/TiO₂



Τα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων προέρχονταν από την έξοδο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας πριν ακριβώς την δεξαμενή χλωρίωσης του βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων του Δήμου Χανίων.

Για όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε επίσης υπερκάθαρο νερό για την αραιώση των δειγμάτων που λαμβάνονταν απ' τον αντιδραστήρα. Αυτή η αραιώση συνέβαινε πριν την φυγοκέντρηση των δειγμάτων.

Τέλος χρησιμοποιήθηκαν οι ουσίες EE2, BPA, φαινόλη σε διάλυμα λυμάτων.

2.4 Πειραματικός Εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα φωτοκατάλυσης είναι ο ακόλουθος:

Ζυγός SBC 21 της εταιρείας
SCALTEC



Μαγνητικός αναδευτήρας για
ομογενοποίηση των δειγμάτων



Ποτήρι ζέσεως των 150ml που
αποτελέσε τον αντιδραστήρα
εντός του οποίου
πραγματοποιούνταν όλες οι
αντιδράσεις φωτοκατάλυσης

Λάμπα εκπομπής ηλικάκης ακτινοβολίας από την οποία διοχετευόταν φως εντός του αντιδραστήρα για την επίτευξη της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διεργασίας



Φυγόκεντρος Centrifuge
5415D



Ένα ποτήρι ζέσεως των 150ml που αποτέλεσε τον αντιδραστήρα εντός του οποίου πραγματοποιούνταν όλες οι αντιδράσεις φωτοκατάλυσης με στόχο την μείωση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ουσιών. Σημαντικό να σημειωθεί θα ήταν ότι δεν υπήρξε ποτέ αλλαγή αυτού του ποτηριού ζέσεως γιατί οι διαστάσεις του αντιδραστήρα είναι σημαντικής σημασίας για την διεργασία της φωτοκατάλυσης αφού μια οποιαδήποτε αλλαγή της γεωμετρίας

του αντιδραστήρα θα μπορούσε να επιφέρει διαφοροποιήσεις των αποτελεσμάτων.

Οι μετρήσεις που έγιναν για την διεκπεραίωση των πειραμάτων ήταν μετρήσεις συγκεντρώσεων των ουσιών EE2, BPA, φαινόλης στα υπό μελέτη δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή κάθε πειράματος υπήρχε γνωστή συγκέντρωση των ουσιών EE2, BPA, φαινόλης εντός του δείγματος. Με την διαδικασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης αναμενόταν μετά το τέλος κάθε πειράματος να εντοπίζονται μικρότερες συγκεντρώσεις (από τις αρχικές) αυτών των ουσιών στα λύματα.

Όλες οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την HPLC (αναλυτική μέθοδος υγρής χρωματογραφίας). Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις TOC.

2.5 Αναλυτικές Μέθοδοι Ανάλυσης

Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) καθώς και η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

**Υγρή Χρωματογραφία
Υψηλής Πίεσης (HPLC)**



**Μέτρηση ολικού οργανικού
άνθρακα (TOC)**



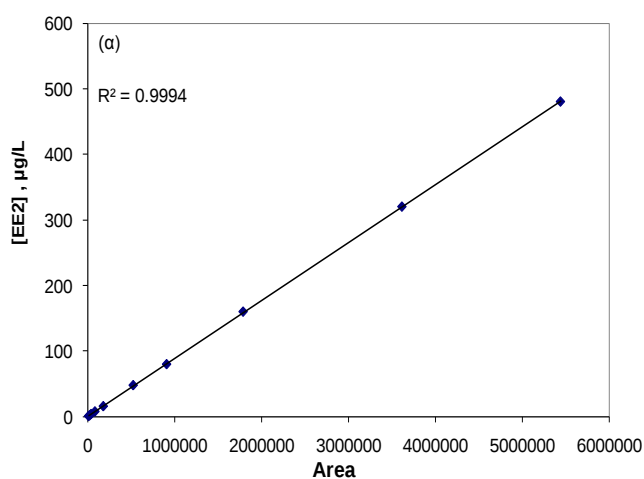
2.6 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

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 250×4,6mm και μέγεθος σωματιδίων 5μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30°C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100μL. Η κινητή φάση αποτελούνταν από ισοκρατικό μίγμα ακετονιτριλίου/υπερκάθαρου νερού σε αναλογία 65/35 κατ' όγκο, με ροή 1mL/min.

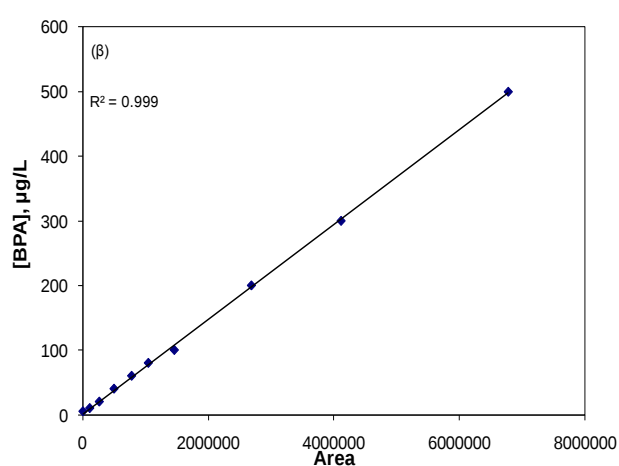
Οι ενώσεις EE2 και BPA ανιχνεύθηκαν με τον ανιχνευτή φθορισμού, στον οποίο το μήκος κύματος της διεγείρουσας ακτινοβολίας ήταν 280 nm, ενώ το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ήταν 305 nm. Η φαινόλη ανιχνεύτηκε σε μήκος κύματος τα 220nm. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 7 λεπτά. Για την κατασκευή των καμπυλών 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. Στην περίπτωση της BPA παρασκευάστηκαν επίσης διαλύματα σε μίγμα ακετονιτριλίου – νερού (5 – 95%) στο εύρος 1 έως 480 μg/L ύστερα από ζύγιση 10 mg της ουσίας BPA. Όλα τα πρότυπα διαλύματα αναλύθηκαν δύο φορές και λήφθηκε ο μέσος όρων των δύο τιμών. Στο Σχήμα 2.2 δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για το οιστρογόνο EE2 και την BPA, αντίστοιχα. Επιπλέον, στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι χρόνοι συγκράτησης των ουσιών, t_R, καθώς και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οιστρογόνου και της BPA.

Πίνακας 2.1: Χρόνοι συγκράτησης, t_R , όρια ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και όρια ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) των ενδοκρινικών διαταρακτών

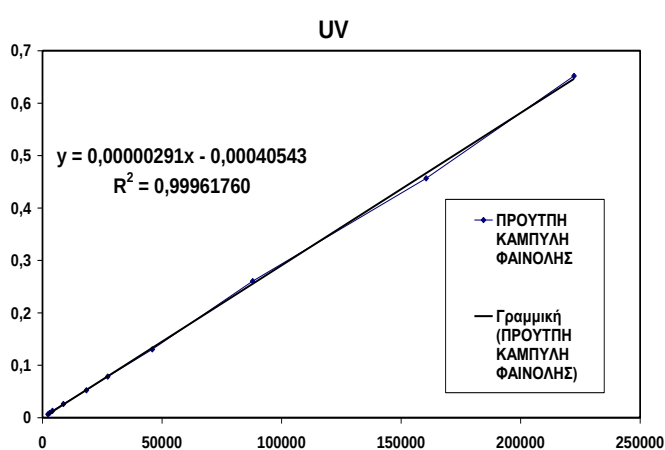
	Φαινόλη	17 ^α – Αιθινυλ – οιστραδιόλη (EE2)	Δισφαινόλη Α (BPA)
t_R , λεπτά	3,770	5,126	4,334
LOD, $\mu\text{g/L}$	0,78	2,11	2,32
LOQ, $\mu\text{g/L}$	2,65	0,63	0,68



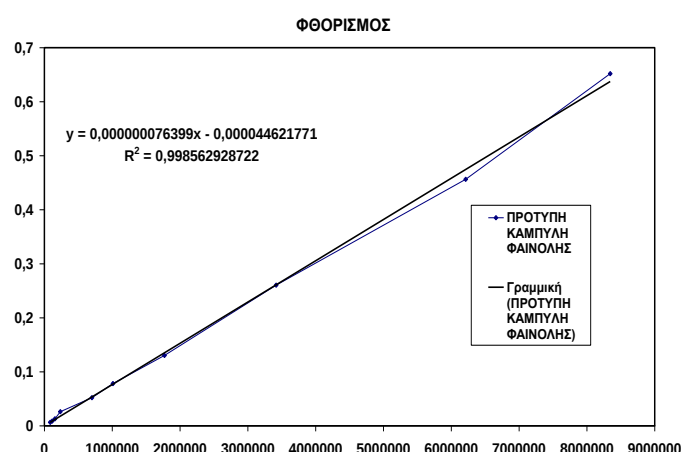
(α)



(β)



(γ)



(δ)

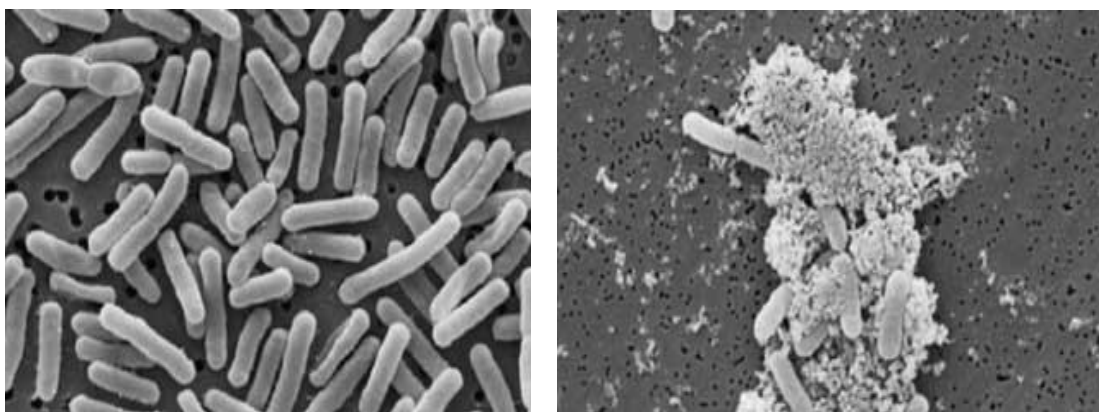
Σχήμα 2.2: Καμπύλη βαθμονόμησης (α) EE2, (β) BPA, (γ) Φαινόλης

1.5 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) των αποβλήτων μετράται με τη μέθοδο της καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός TOC αναλυτή 5050A της εταιρείας Shimadzu. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το δείγμα ομογενοποιείται και αραιώνεται καταλλήλως ενώ μία μικροποσότητα αυτού εισάγεται στον αντιδραστήρα υψηλών θερμοκρασιών, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται κατάλληλος καταλύτης οξειδωσης. Το νερό ατμοποιείται και ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται προς CO₂ και H₂O. Το CO₂ από την οξείδωση του οργανικού και ανόργανου άνθρακα μεταφέρεται μέσω ενός αερίου ρεύματος προς μέτρηση σε έναν ανιχνευτή υπερύθρου (non-dispersive infrared analyzer) (APHA, 1989).

1.7 Απολύμανση

Η *Escherichia coli* είναι Gram αρνητικό αερόβιο μη σπορογόνο βακτήριο, μήκους 1-1,5-3μm. Πρόκειται για έναν ευρέως διαδεδομένο μικροοργανισμό, αφού είναι το κυρίαρχο, δυνητικά αερόβιο βακτήριο της ανθρώπινης εντερικής χλωρίδας. Σύμφωνα με την Εθνική και Ευρωπαϊκή νομοθεσία αποτελεί για τα νερά ή/και τα τρόφιμα δείκτη άμεσης ή έμμεσης κοπρανώδους μόλυνσης από λύματα και δείχνει την πιθανή παρουσία και άλλων παθογόνων. Για τους παραπάνω λόγους η *E.coli* χρησιμοποιείται σε πάρα πολλές μελέτες για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης ως προς την απολύμανση.



Σχήμα 2.3: Εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο του βακτηριδίου *E.coli* πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ηλεκτροχημική οξείδωση (Diao et al, 2004)

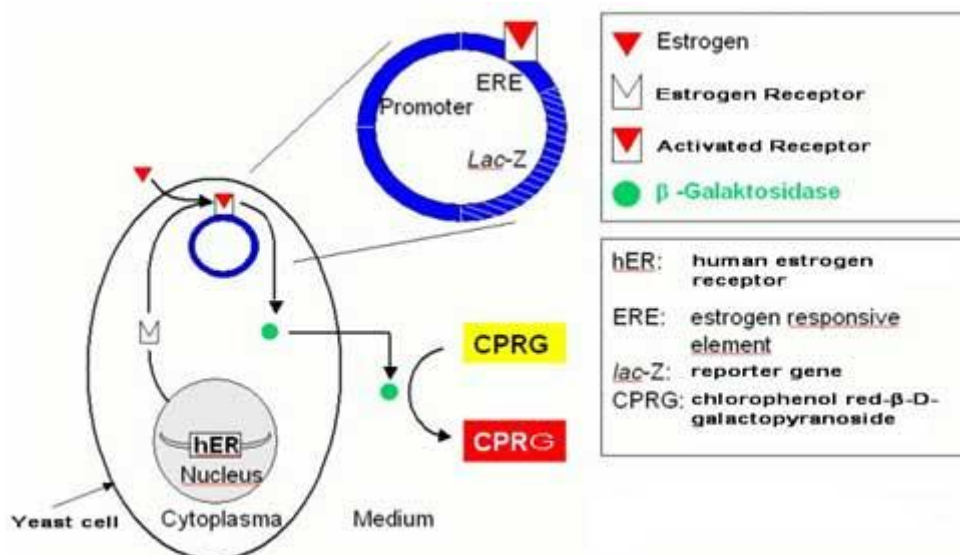
Στο Σχήμα 2.3 φαίνεται μια εικόνα του βακτηρίου *E.coli* από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πριν και μετά από ηλεκτροχημική οξείδωση. Η ανίχνευση και η καταμέτρηση του βακτηρίου *E.coli* στο διάλυμα της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική των διαδοχικών αραιώσεων και την επίστρωση των δειγμάτων σε στερεό θρεπτικό υλικό (καλλιεργητική μέθοδος). Για την σωστή καταμέτρηση των αποικιών του βακτηρίου λαμβανόταν δείγμα των 3mL ανά τακτά χρονικά διαστήματα, το οποίο στην συνέχεια υφίστατο αραιώση σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 10mL. Πιο συγκεκριμένα λαμβάνεται 1mL από το αρχικό δείγμα το οποίο αναδεύεται με 9mL υδατικού διαλύματος 0,8% (w/v %) NaCl. Έπειτα αραιώνεται διαδοχικά και σε καθεμιά από τις αραιώσεις χρησιμοποιήθηκαν 200μL για την επίστρωση τους στο εκλεκτικό θρεπτικό HiCrome Agar και την καταμέτρηση των αποικιών. Τα τριβλία επωάστηκαν στους 37 °C για 24 ώρες πριν από την καταμέτρηση των αποικιών. Ο ελάχιστος ανιχνεύσιμος αριθμός των βακτηρίων σε αυτά τα πειράματα ήταν 1 CFU (αποικία)/mL, λαμβάνοντας υπόψη ότι 5 x 200μL επιστρώθηκαν σε κάθε τριβλίο.

1.8 Οιστρογονικότητα

1.8.1 Γενετικά τροποποιημένοι ζυμομύκητες (YES TEST)

Το Τμήμα Γενετικής της εταιρείας GlaxoSmithKline ανέπτυξε ένα ανασυνδυασμένο στέλεχος ζυμομύκητα (γονότυπος με νέο συνδυασμό γονιδίων), ώστε να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ουσιών, οι οποίες αλληλεπιδρούν με τον ανθρώπινο υποδοχέα οιστρογόνων (hER). Δεδομένου ότι τα κύτταρα των ζυμομυκήτων δεν περιέχουν φυσιολογικά κάποιον υποδοχέα οιστρογόνων, το ανασυνδυασμένο στέλεχος δημιουργήθηκε με την ένθεση της αλληλουχίας DNA στο κύριο χρωματόσωμά του, η οποία κωδικοποιεί τον υποδοχέα hER. Τα κύτταρα του ζυμομύκητα περιέχουν επίσης πλασμίδια που φέρουν το γονίδιο αναφοράς *lac-Z* (κωδικοποιεί το ένζυμο β γαλακτοσιδάση), το οποίο χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η ενεργότητα του υποδοχέα (Routeledge et Al., 1996; De Boever et al., 2001).

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



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του υποδοχέα οιστρογόνων hER στην ανασυνδυασμένη ζύμη και του τρόπου δράσης του, κατά τη δέσμευσή του με οιστρογόνο (μεταβολισμός του χρωμογόνου CPRG και παραγωγή προϊόντων διαφορετικού χρώματος).

1.8.2 Παρασκευή διαλυμάτων για την μέτρηση οιστρογονικότητας.

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαλύματα:

Θρεπτικό υλικό A (Minimal Medium):

Παρασκευάστηκε προσθέτοντας 13,61g δισόξινο θειικό κάλιο, 1,98g θειικό αμμώνιο, 4,2g υδροξείδιο του καλίου, 0,2g θειικό μαγνήσιο, 1mL διαλύματος θειικού σιδήρου (40mg / 50mL H₂O), 50mg L – λυκίνη, 50mg ιστιδίνη, 50mg αδενίνη, 20mg αργινίνη, 20mg L-μεθιονίνη, 30mg L-τυροσίνη, 30mg L – ισολευκίνη, 30mg L – λυσίνη, 25mg L – φενυλαλανίνη, 100mg L – γλουταμικό οξύ, 150mg L – βαλίνη και 375mg L – σερίνη σε 1L υπερκάθαρου νερού.

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

Θρεπτικό υλικό B (Growth Medium):

Παρασκευάστηκε προσθέτοντας 5mL διαλύματος γλυκόζης (20% κατά βάρος), 1,25mL διαλύματος ασπαρτικού οξέος (4mg/mL), 0,5mL διαλύματος βιταμίνης, 0,4mL διαλύματος L – θριονίνης και 125μL διαλύματος θειώδους χαλκού σε 45mL θρεπτικού υλικού A.

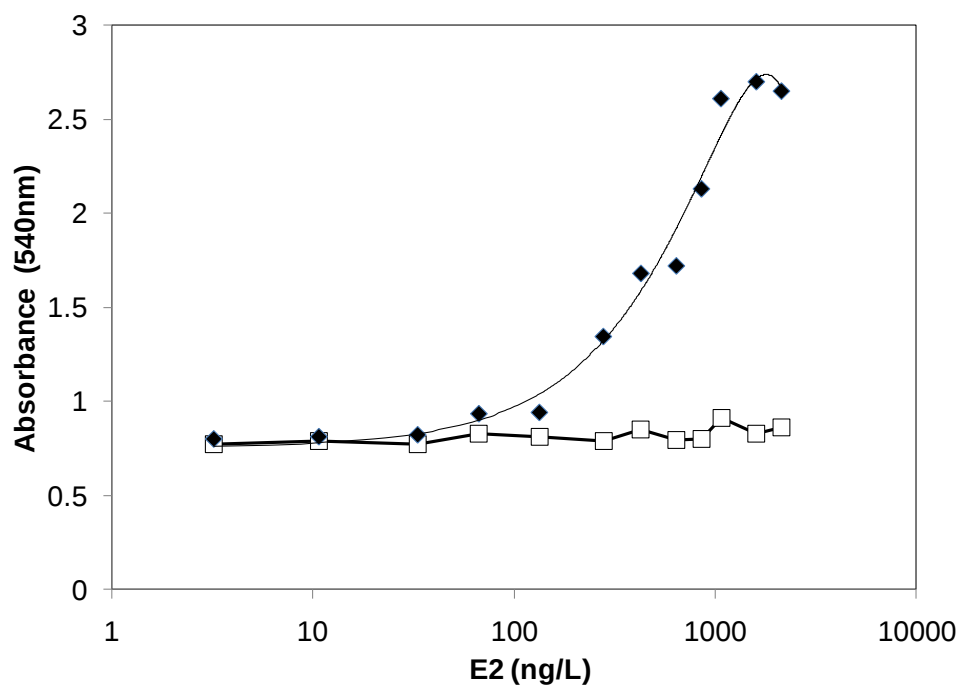
Στην συνέχεια το θρεπτικό υλικό B εμβολιάστηκε με 0,25mL υγρής καλλιέργειας ζύμης και ακολούθησε επώαση στους 28°C για 24hr περίπου, μέχρι η οπτική απορρόφησή της στα 620nm να φτάσει την τιμή 1.

Διάλυμα ανάλυσης (Assay medium)

Το διάλυμα ανάλυσης προετοιμάστηκε προσθέτοντας 0,5mL του χρωμογόνου CPRG σε 50mL φρέσκου θρεπτικού B. Ακολούθησε εμβολιασμός του υλικού με 2mL από την επωασμένη υγρή καλλιέργεια.

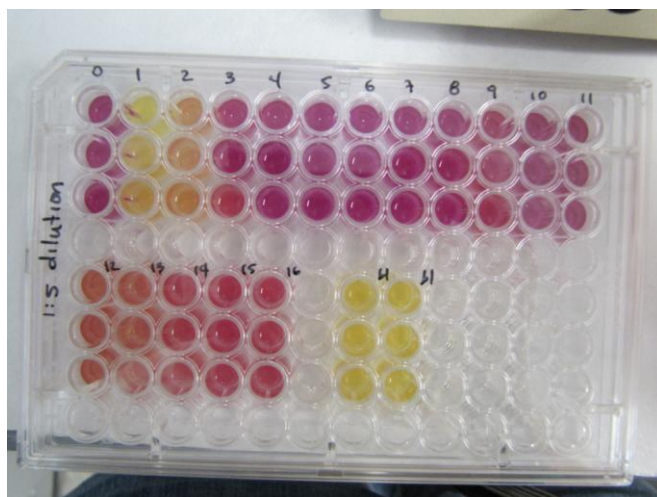
1.8.3 Πειραματική διαδικασία Yeast Estrogen Screening Test (YES)

Τα δείγματα προς μέτρηση αραιώθηκαν σειριακά και 10μL από κάθε συγκέντρωση μεταφέρθηκαν σε πλάκα 96 πηγαδιών και αφέθηκαν να ξηρανθούν σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια αποτέθηκε σε κάθε πηγάδι ποσότητα 200μL από το εμβολιασμένο διάλυμα ανάλυσης (Seeded assay medium), δηλαδή θρεπτικού που περιείχε τη ζύμη και το χρωμογόνο CPRG. Κάθε πλάκα περιείχε τουλάχιστον μια σειρά με δείγματα ελέγχου (blank) με μόνο το διάλυμα ανάλυσης (assay medium), καθώς επίσης και δείγματα (σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 3000μg/L έως και 1,5ng/L σε αιθανόλη) για τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης. Η 17β – οιστραδιόλη χρησιμοποιήθηκε ως ουσία αναφοράς, επειδή αυτή συνηθίζεται να χρησιμοποιείται γι' αυτό τον σκοπό (Σχήμα 2.5). Οι πλάκες ανακινήθηκαν καλά για 2 – 3min και στη συνέχεια επώαστηκαν στους 32°C. Ύστερα από 3 μέρες πραγματοποιήθηκε μέτρηση της οπτικής απορρόφησης στα 540nm και στα 620nm (μέτρηση θολότητας) με την χρήση φωτόμετρου (LT-4000MS Microplate Reader, Labtech). Για την αποθήκευση και ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Manta PC analysis. Τα πηγάδια ελέγχου ήταν κίτρινα έως ελαφρώς πορτοκαλί λόγω δράσης της β-γαλακτοσιδάσης και θολά λόγω της ανάπτυξης της ζύμης. Τα θετικά δείγματα είχαν βαθύ κόκκινο χρώμα και αυξημένη θολότητα λόγω της ανάπτυξης ζύμης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.6 (Φροντιστής Ζαχαρίας, 2011)



Σχήμα 2.5: Καμπύλη βαθμονόμησης YES. Ουσία αναφοράς: 17β – Οιστραδιόλη.

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



Σχήμα 2.6: Τεστ οιστρογονικότητας YES σε πλάκα 96 πηγαδιών. Κόκκινο χρώμα: Οιστρογονικά ενεργό, Κίτρινο χρώμα: οιστρογονικά ανενεργό.

Τα φυτο-οιστρογόνα και τα ξενο-οιστρογόνα παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη οιστρογονική δράση αναφορικά με τα φυσικά ή συνθετικά οιστρογόνα. Στον Πίνακα 2.2 που προέρχεται από την εργασία των Iris-Constanze Bec et al.(2006) φαίνεται η οιστρογονικότητα διαφόρων ενδοκρινικών διαταρακτών, στους οποίους περιλαμβάνονται και αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη.

Πίνακας 2.2: Οιστρογονικότητα ενδοκρινικών διαταρακτών (Iris-Constanze Bec et al., 2006)

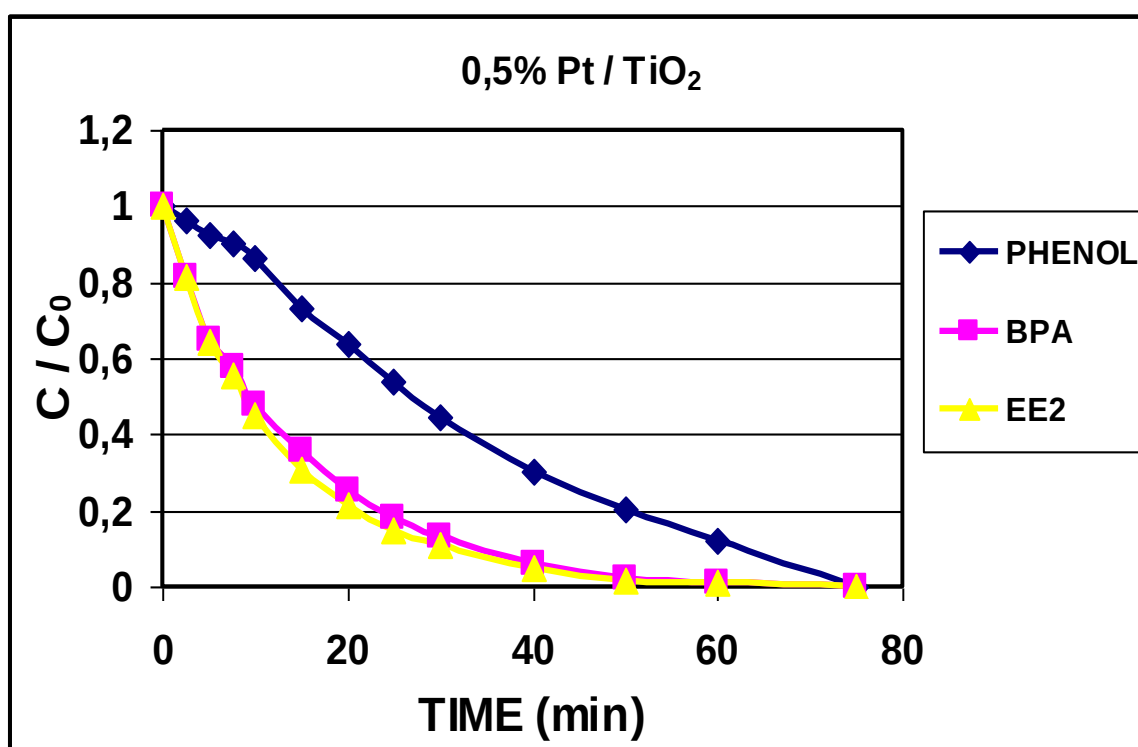
Ανάλυση	EC50 (mol/l)	EEF από EC50
E2	$1,8 \times 10^{-10}$	1
EE2	$2,4 \times 10^{-10}$	1,25
E1	$9,0 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-1}$
E3	$2,2 \times 10^{-8}$	$5,9 \times 10^{-3}$
BPA	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-4}$

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

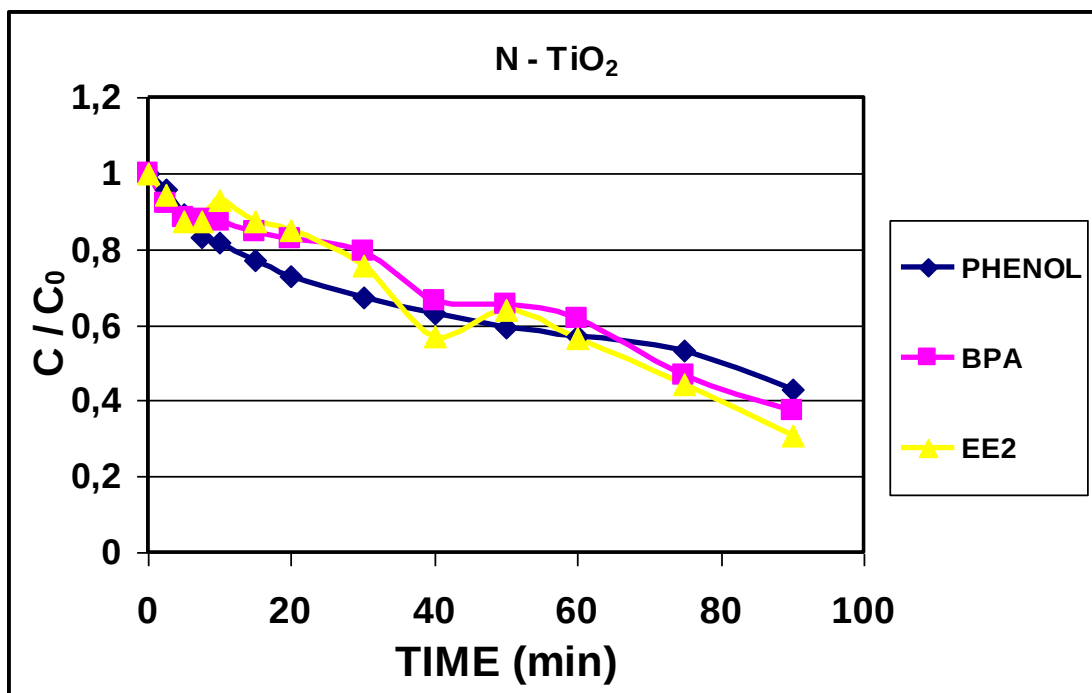
3.1 Επιλογή Βέλτιστου Καταλύτη ως προς BET

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την εξέλιξη αυτών των πειραμάτων παρασκευάστηκαν στο Πανεπιστήμιο Πατρών για την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών. Αυτοί συγκρίθηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια (BET). Η ειδική επιφάνεια κάθε καταλύτη ήταν 42 m²/g (που ισοδυναμεί με 500 mg/L του καταλύτη Degussa P-25) ενώ η συγκέντρωση των BPA, EE2 και φαινόλης ήταν τα 300μg/L σε διάλυμα λυμάτων από την δευτεροβάθμια εκροή του βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Χανίων.

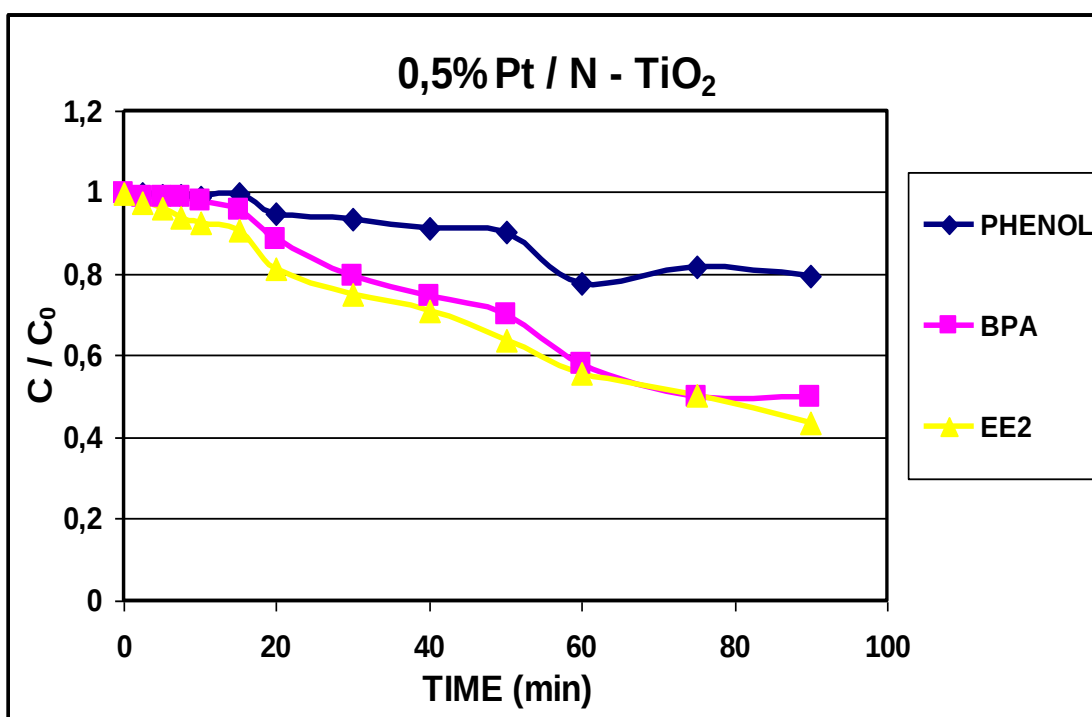
Τα αποτελέσματα, λοιπόν, που προέκυψαν από τον παραπάνω κύκλο πειραμάτων παρουσιάζονται ακολούθως.



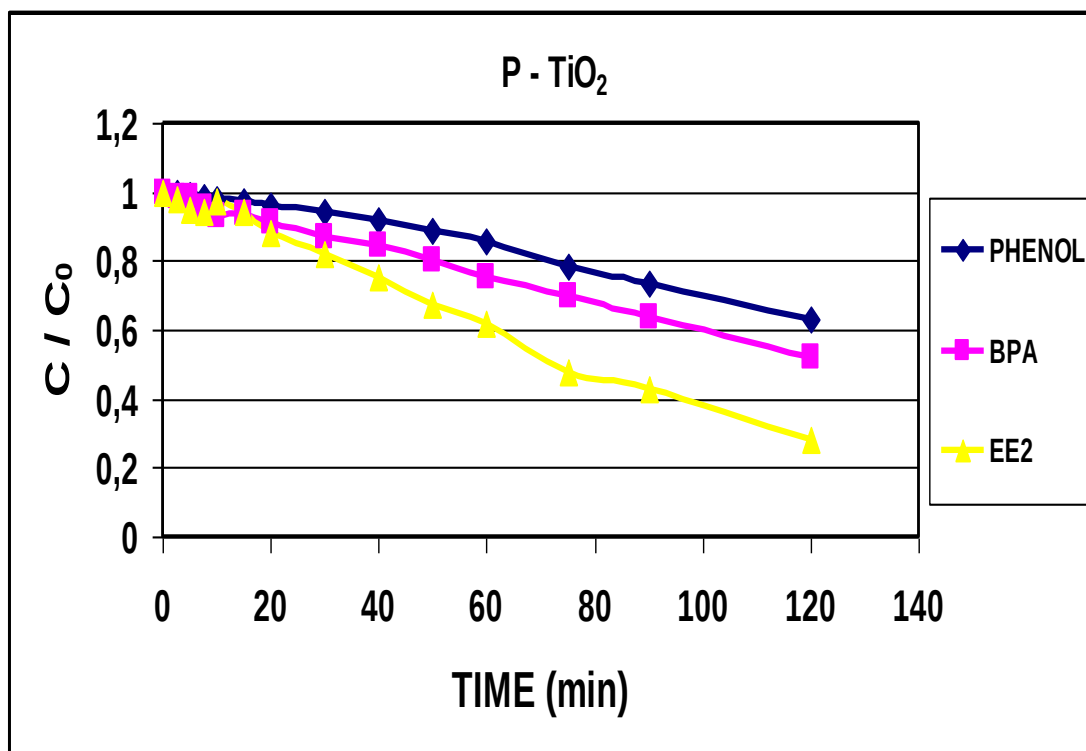
Γράφημα 1: Καταλύτης 0,5% Pt / TiO₂



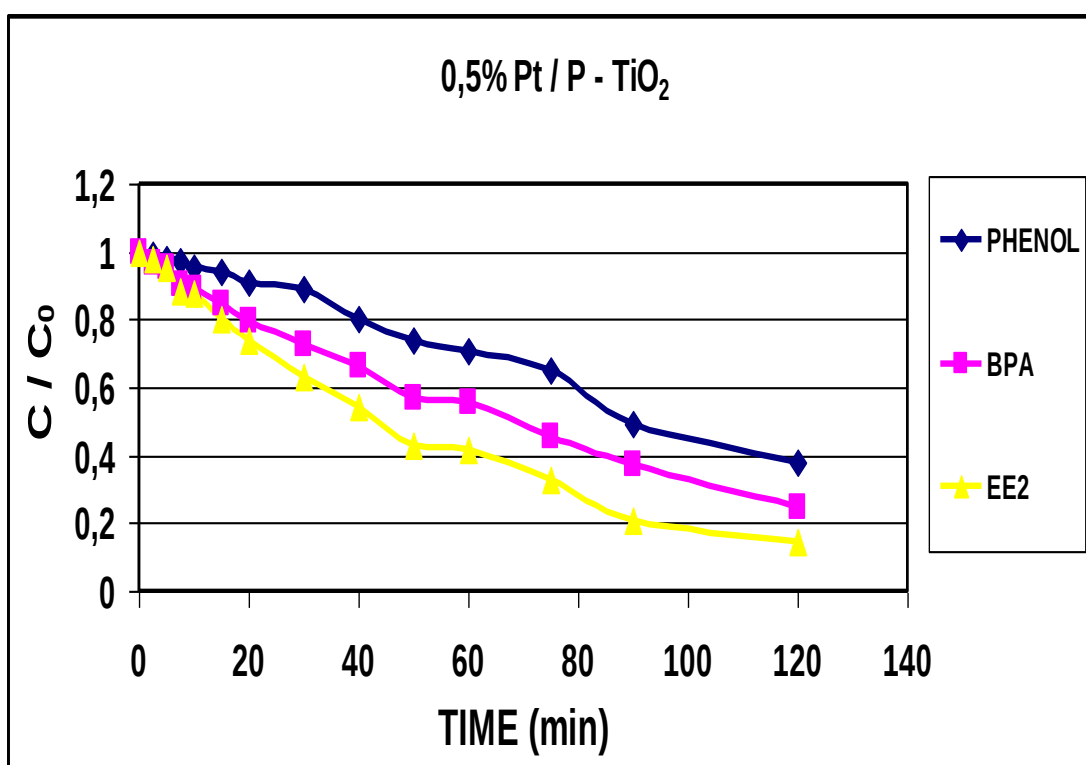
Γράφημα 2: Καταλύτης N -TiO₂



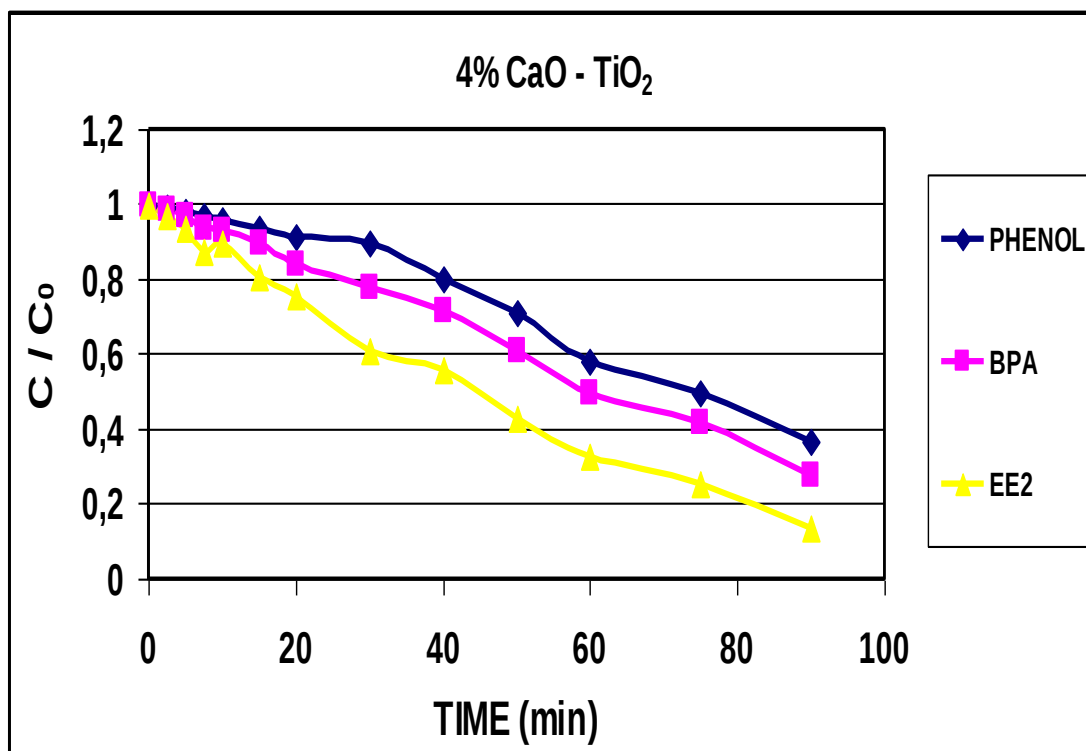
Γράφημα 3: Καταλύτης 0,5%Pt/ N -TiO₂



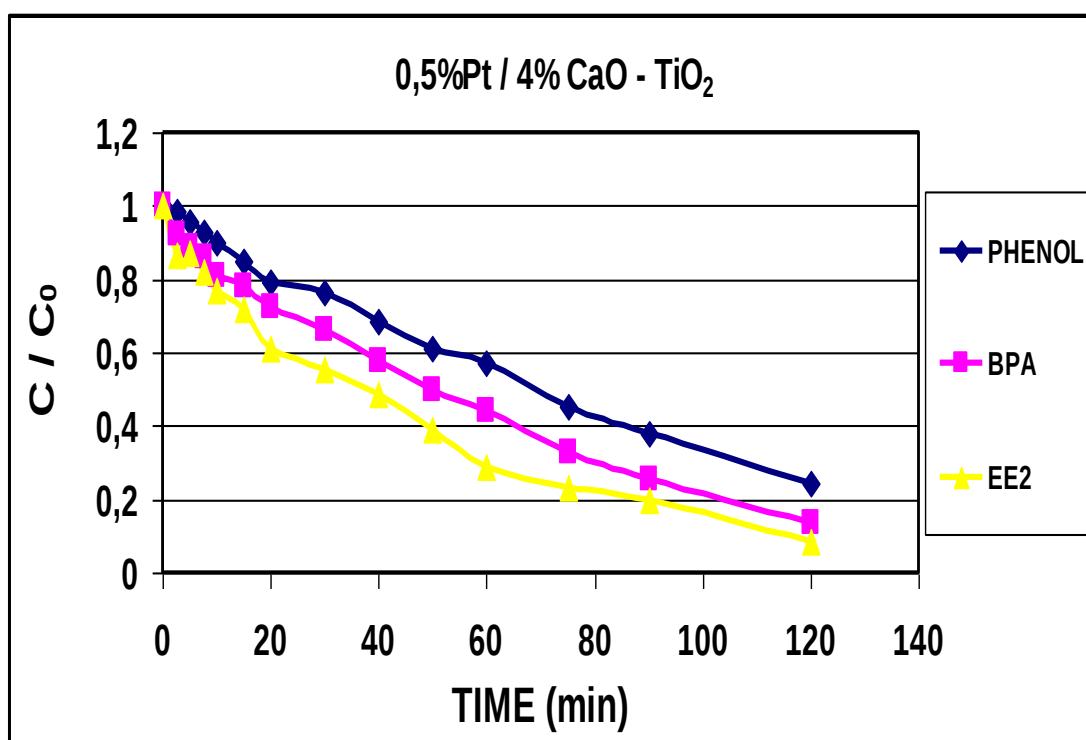
Γράφημα 4: Καταλύτης P -TiO₂



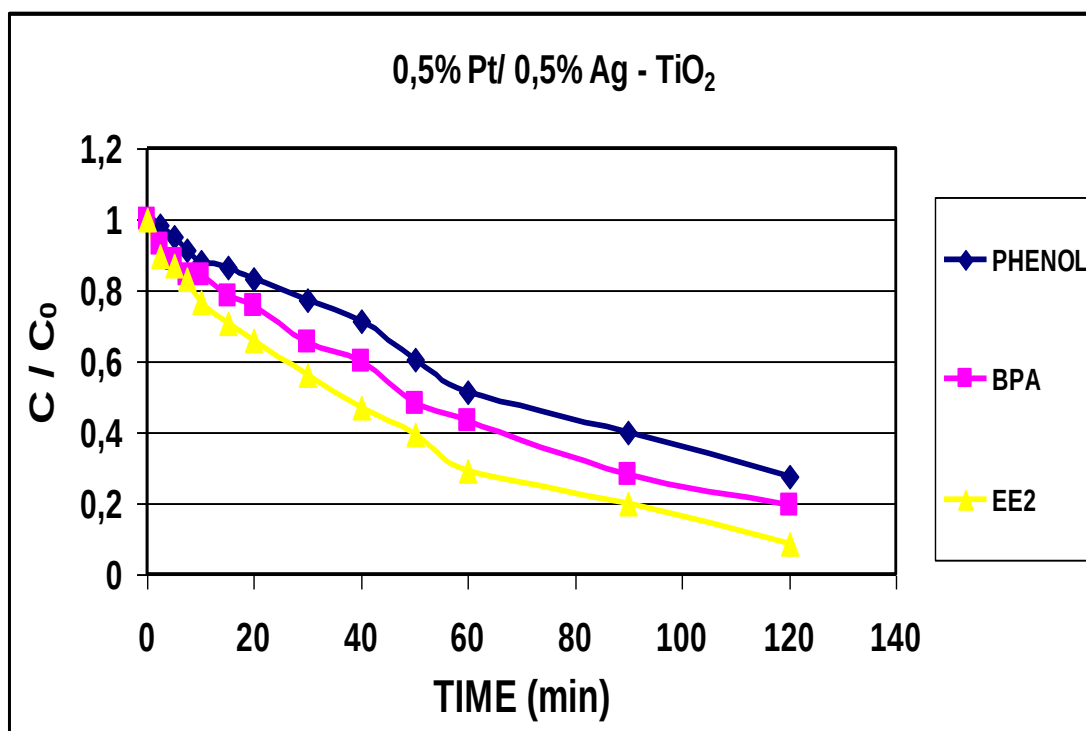
Γράφημα 5: Καταλύτης 0,5% Pt/P - TiO₂



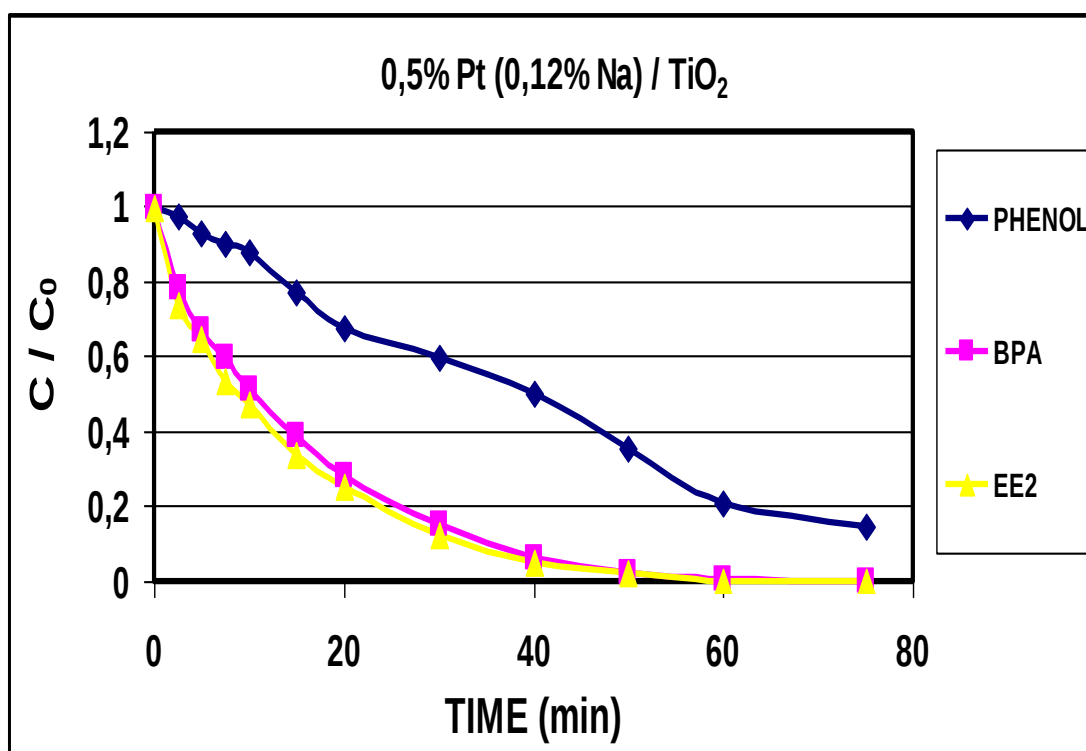
Γράφημα 6: Καταλύτης 4%CaO-TiO₂



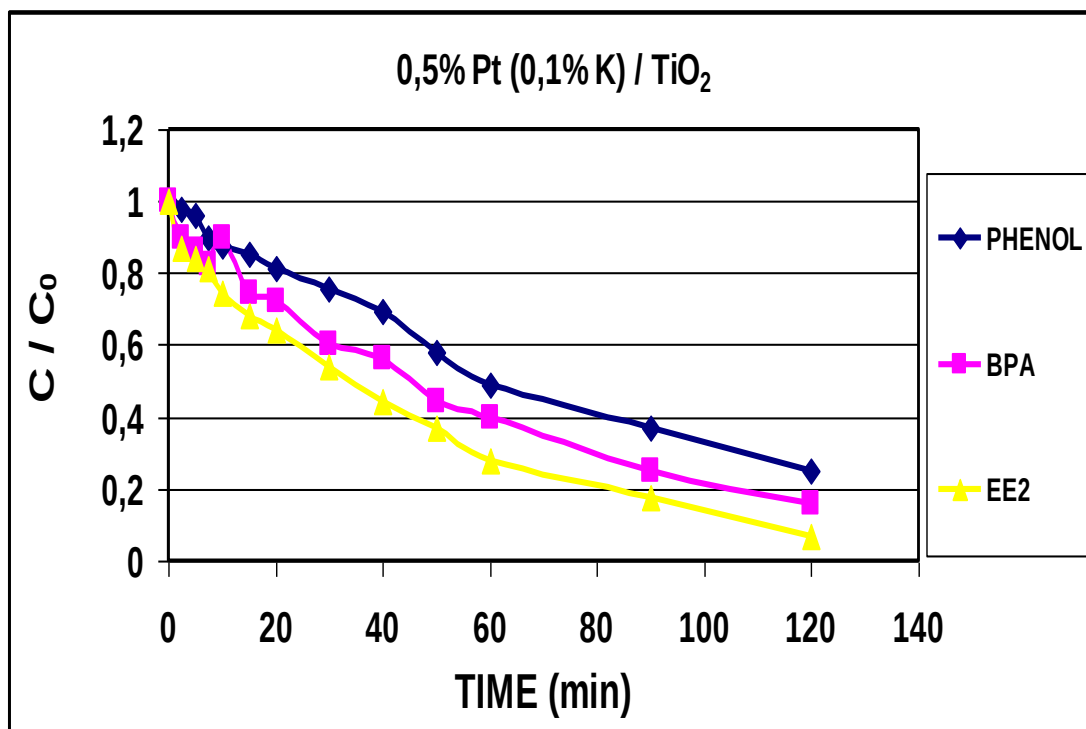
Γράφημα 7: Καταλύτης 0,5% Pt / 4%CaO - TiO₂



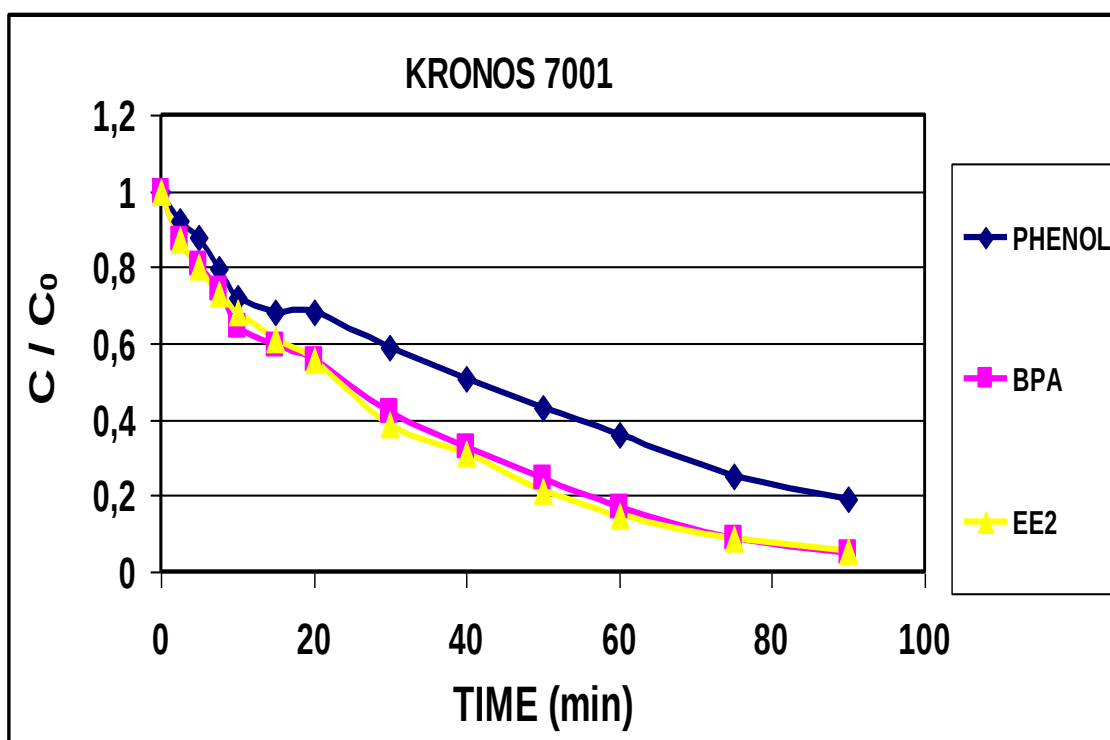
Γράφημα 8: Καταλύτης 0,5%Pt/ 0,5%Ag - TiO₂



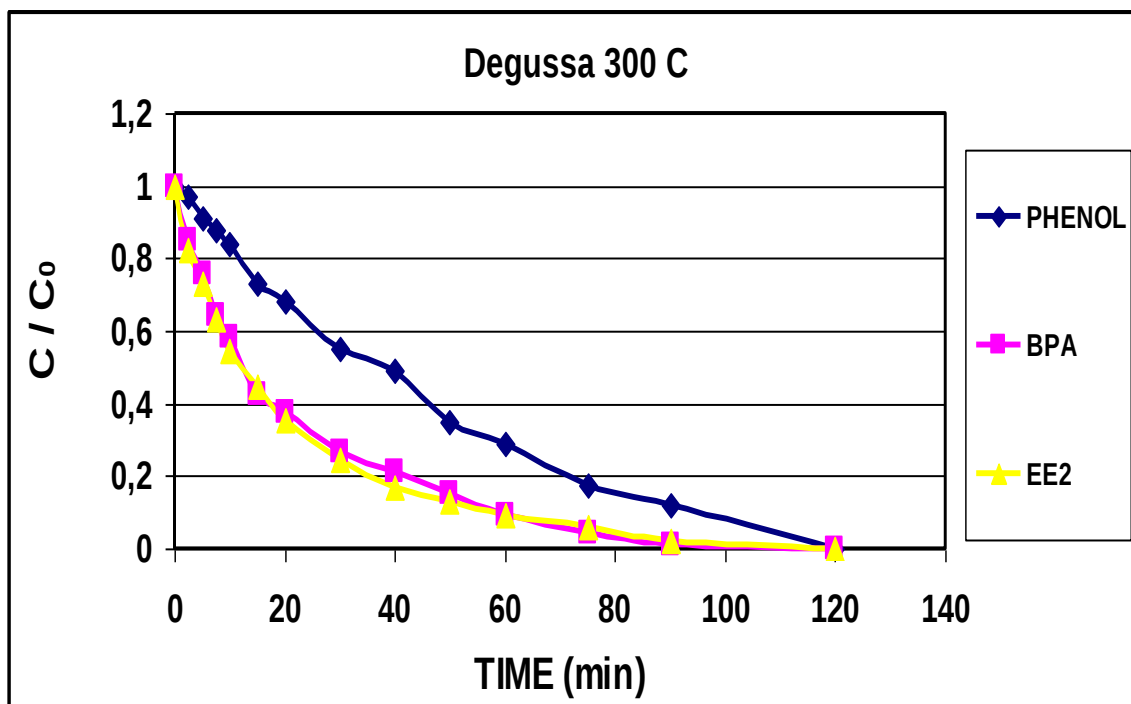
Γράφημα 9: Καταλύτης 0,5% Pt (0,12%Na) / TiO₂



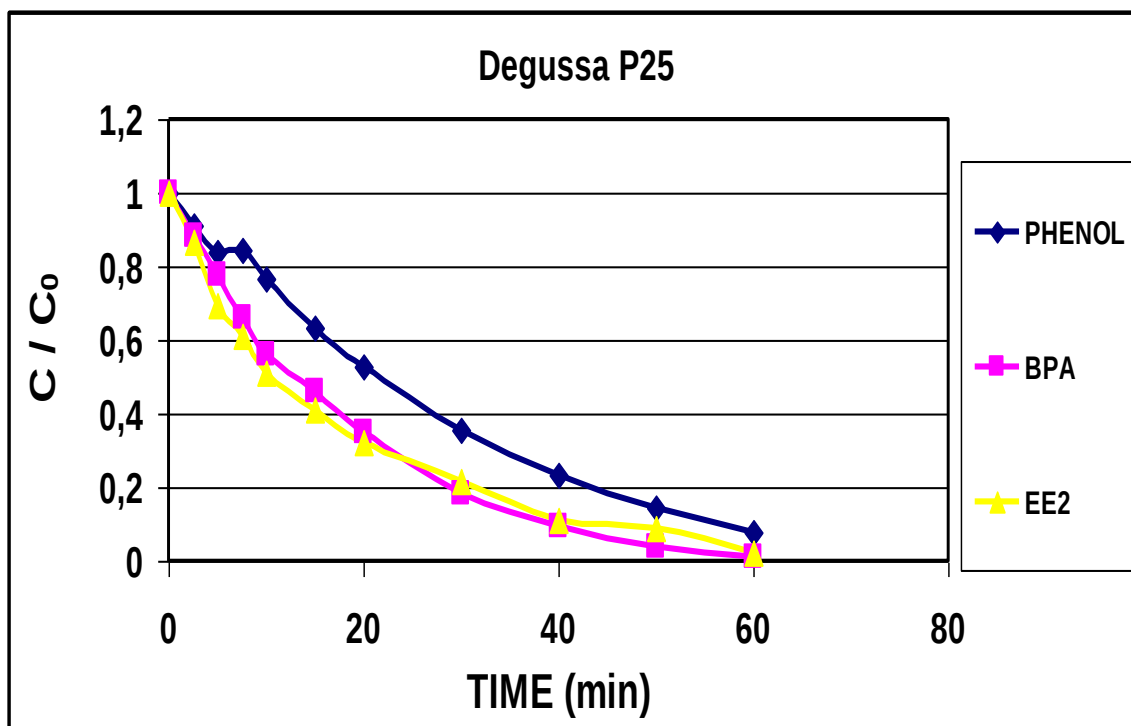
Γράφημα 10: Καταλύτης 0,5%Pt(0,1%K)/TiO₂



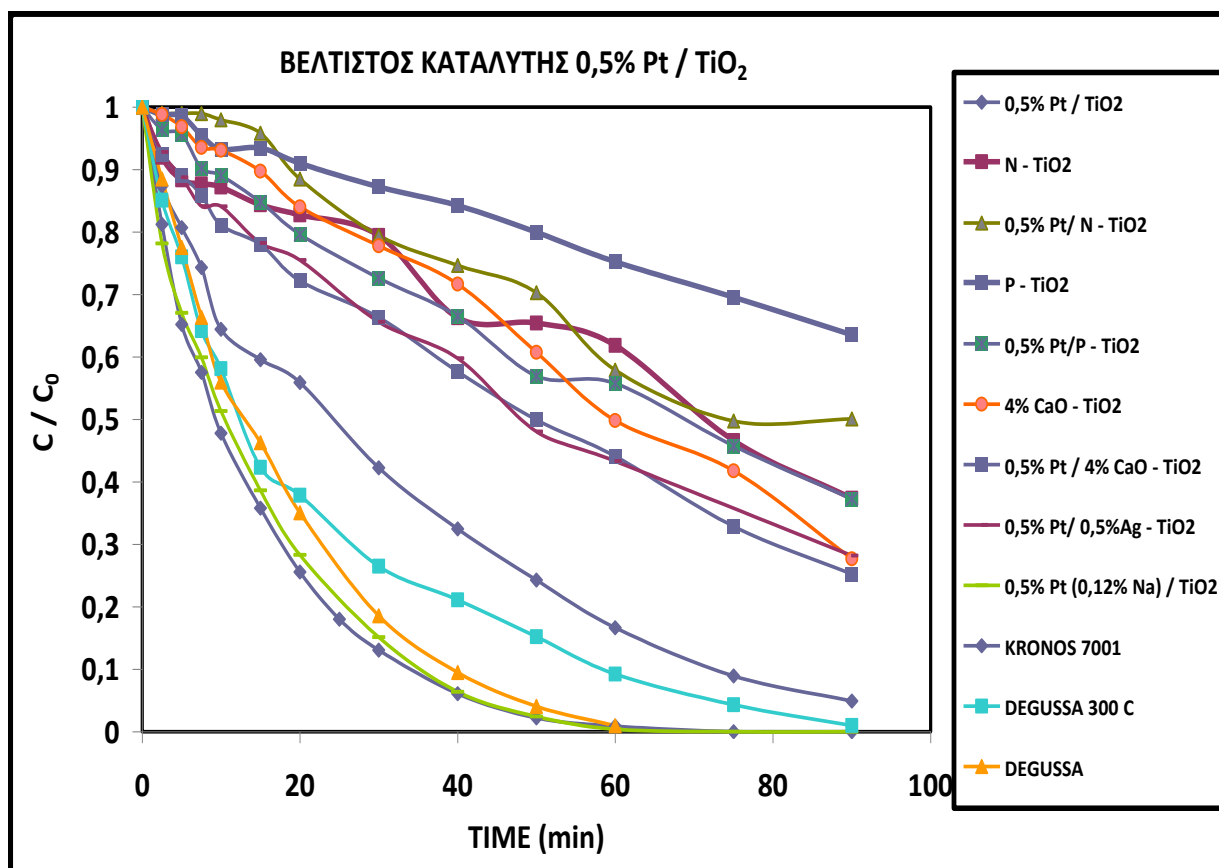
Γράφημα 11: Καταλύτης Kronos



Γράφημα 12: Καταλύτης Degussa 300° C



Γράφημα 13: Καταλύτης Degussa P25

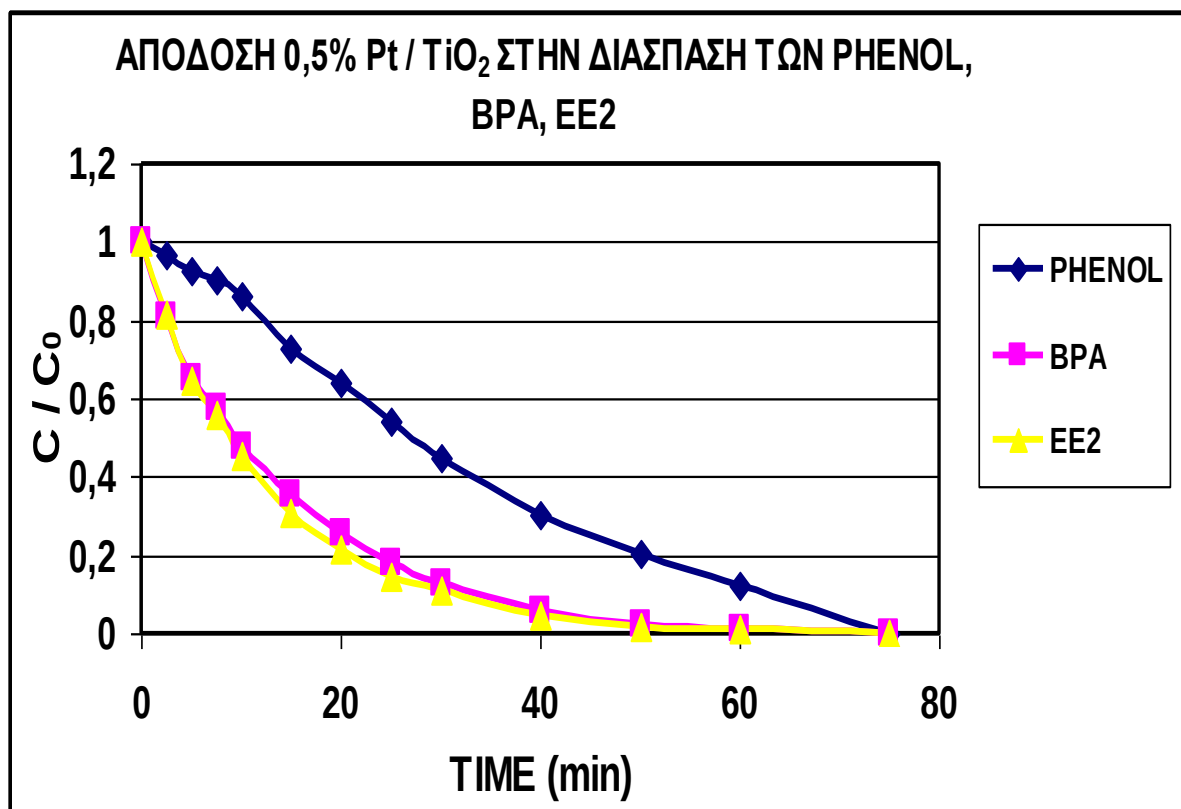


Γράφημα 14: Παρουσίαση συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων των καταλυτών για την BPA (και κατ' επέκταση των EE2, φαινόλης) βάση του οποίου έγινε επιλογή βέλτιστου καταλύτη.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που έδωσε η HPLC όσον αφορά την διάσπαση των ουσιών BPA, EE2 και φαινόλης ο καταλύτης 0,5% Pt / TiO₂ φαίνεται να υπερτερεί εν συγκρίσει με τους υπόλοιπους καταλύτες που ελέγχθηκαν και έτσι αυτός είναι που θα χρησιμοποιηθεί σε όλα τα πειράματα από αυτό το σημείο και πέρα. Για παράδειγμα με τον καταλύτη 0,5% Pt / TiO₂ στα 30min η απομάκρυνση της EE2, BPA ήταν περίπου 80-90% ενώ της φαινόλης περίπου 50%. Για τους υπόλοιπους καταλύτες στον χρόνο των 30min παρατηρούνται κατά πολύ μικρότερες απομακρύνσεις των υπό μελέτη ουσιών.

Επιπλέον από το παραπάνω γράφημα φαίνεται ότι οι καταλύτες 0,5% Pt/TiO₂, 0,5%Pt(0,12%Na)/TiO₂ και Degussa έχουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την διάσπαση των BPA, EE2 και φαινόλης και ότι αυτοί έχουν

καταφέρει πλήρη διάσπαση αυτών των ουσιών σε χρόνο 60min. Επιλέγεται τελικά ως βέλτιστος καταλύτης ο 0,5% Pt/TiO₂ γιατί παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερο ρυθμό διάσπασης των ουσιών έως και τον χρόνο των 30min. Μετά από αυτή την χρονική στιγμή φαίνεται ο 0,5% Pt/TiO₂ να διασπά τις ουσίες ακριβώς με τον ίδιο ρυθμό με αυτόν του καταλύτη 0,5%Pt(0,12%Na)/TiO₂.



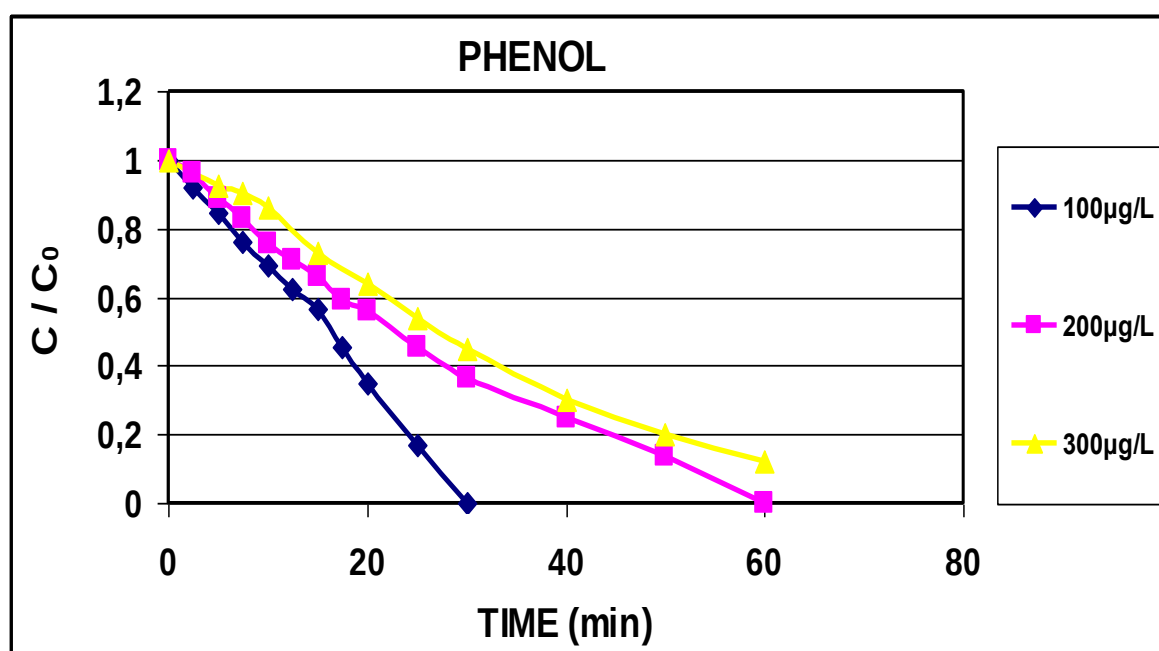
Γράφημα 15: Απεικόνιση απόδοσης καταλύτη 0,5% Pt / TiO₂ στη διάσπαση των EE2,BPA, φαινόλης

Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται πως ως προς τον ρυθμό διάσπασής τους η BPA και η EE2 τείνουν να έχουν την ίδια συμπεριφορά, πράγμα αναμενόμενο επειδή έχουν παρόμοια μοριακή δομή. Η φαινόλη όμως φαίνεται ότι δεν διασπάται με τον ίδιο ρυθμό και ότι μέχρι τον χρόνο των 60min δεν έχει ολοκληρωθεί η διάσπασή της.

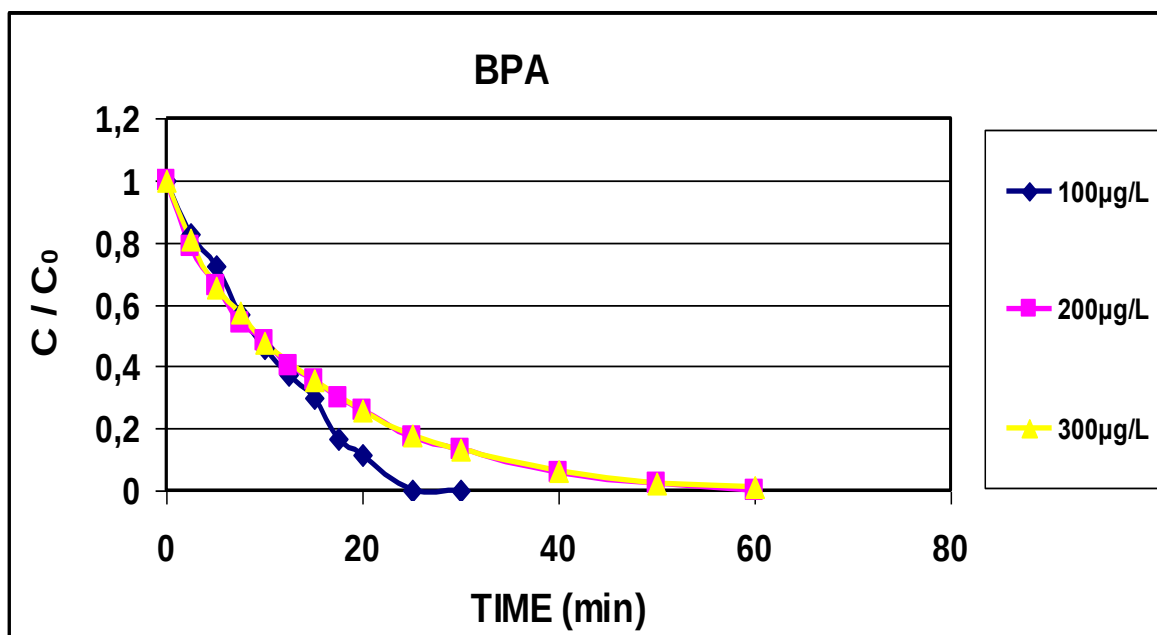
3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας

Κατά την εξέλιξη αυτού του πειραματικού κύκλου μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής των αρχικών συγκεντρώσεων των EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Οι συγκεντρώσεις οι οποίες ελέγχθηκαν ήταν τα 300μg/L, τα 200μg/L και τα 100μg/L σε διάλυμα λυμάτων από την δευτεροβάθμια εκροή του βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Χανίων και με συγκέντρωση του καταλύτη 0,5% Pt/TiO₂ τα 500mg/L.

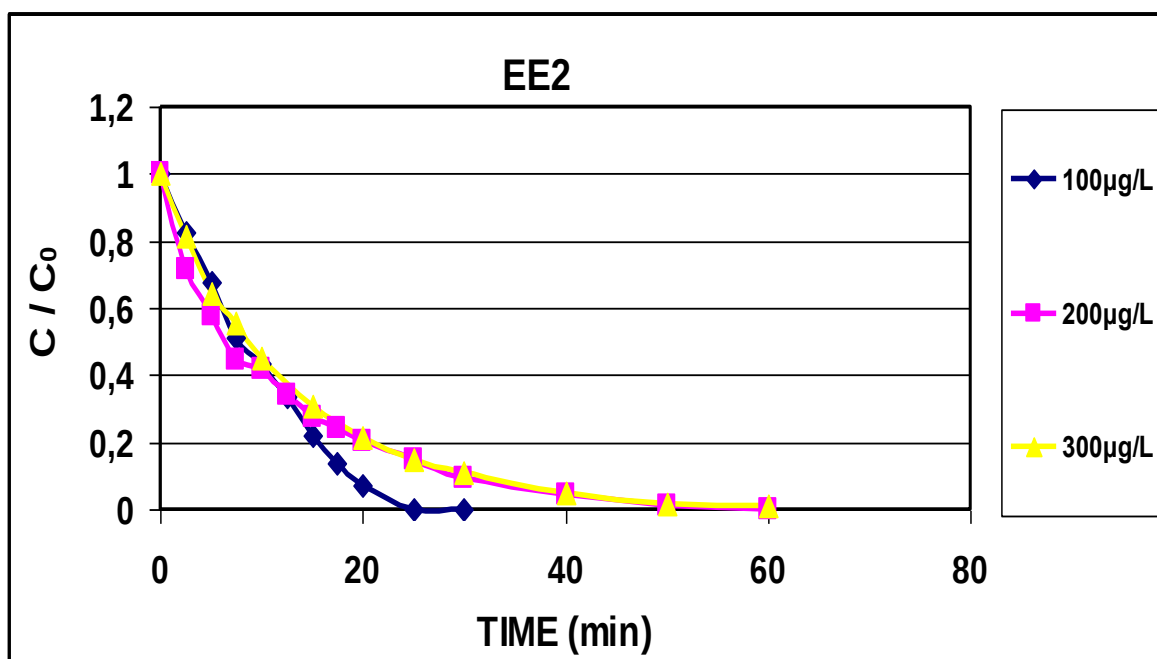
Ακολουθούν τα διαγράμματα απεικόνισης των αποτελεσμάτων που έδωσε η HPLC για καθεμία ουσία ξεχωριστά και με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη τα 500mg/L σε όλες τις συγκεντρώσεις (300μg/L, 200μg/L και 100μg/L).



Γράφημα 16: Ρυθμός διάσπασης της PHENOL σε συγκεντρώσεις 300ppb, 200ppb, 100ppb με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/TiO₂ 500ppm.



Γράφημα 17: Ρυθμός διάσπασης της BPA σε συγκεντρώσεις 300ppb, 200ppb, 100ppb με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/TiO₂ 500ppm.



Γράφημα 18: Ρυθμός διάσπασης της EE2 σε συγκεντρώσεις 300ppb, 200ppb, 100ppb με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt/TiO₂ 500ppm.

Αυτό που παρατηρείται από τα παραπάνω τρία γραφήματα είναι ότι οι καμπύλες που προέκυψαν για τις συγκεντρώσεις των 300 και 200ppb έχουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ η καμπύλη των 100ppb δείχνει να αποκλίνει από αυτή την συμπεριφορά. Στον πίνακα 3.1 φαίνεται η κινητική σταθερά ψευδο-πρώτης τάξης.

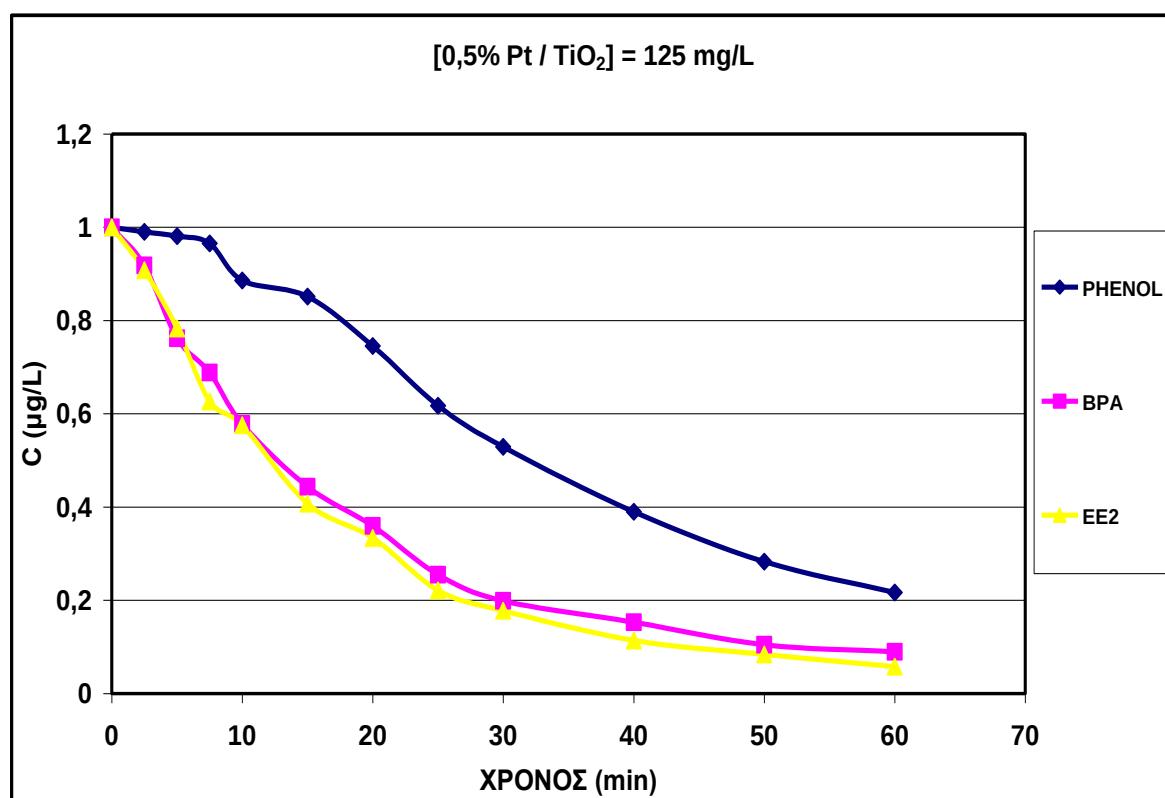
Πίνακας 3.1: Κινητικές σταθερές φαινόλης, BPA και EE2

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΟΥΣΙΩΝ (μg/L)	K_{Phenol} (min⁻¹)	K_{BPA} (min⁻¹)	K_{EE2} (min⁻¹)
100	0,0426	0,1039	0,1079
200	0,0487	0,069	0,0753
300	0,0352	0,0761	0,0779

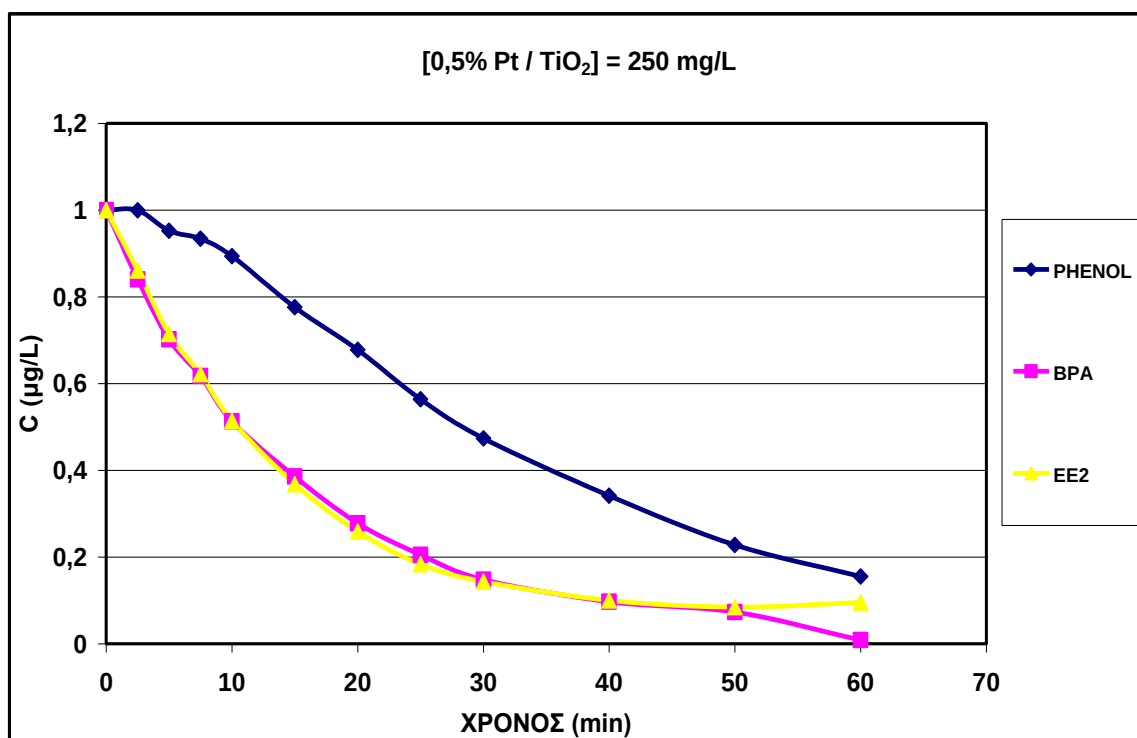
Τέλος αυτό που προκύπτει είναι ότι για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των ουσιών EE2, BPA, φαινόλης χρειάζεται και περισσότερος χρόνος αποδόμησης. Για παράδειγμα η φωτοκαταλυτική διάσπαση της EE2 για αρχική συγκέντρωση 100μg/L έχει ολοκληρωθεί σε 25min ενώ για αρχική συγκέντρωση 300μg/L χρειάζονται 60min.

3.3 Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη

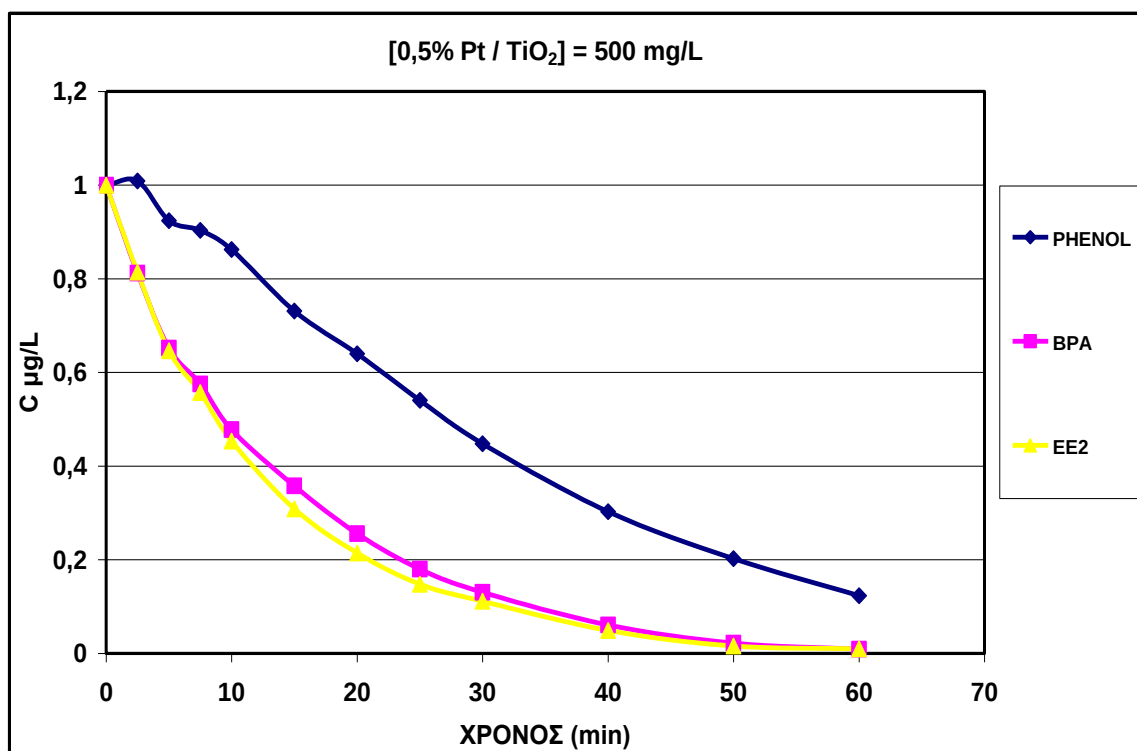
Σκοπός αυτού του κύκλου πειραμάτων ήταν να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη 0,5%Pt/TiO₂ που θα επιτύγχανε διάσπαση των υπό μελέτη ουσιών. Οι συγκεντρώσεις του καταλύτη 0,5%Pt/TiO₂ που δοκιμάστηκαν ήταν τα 125mg/L, 250mg/L, 500mg/L και 1g/L ενώ η συγκέντρωση των EE2, BPA και φαινόλης ήταν στα 300μg/L σε διάλυμα λυμάτων από την δευτεροβάθμια εκροή του βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Χανίων.



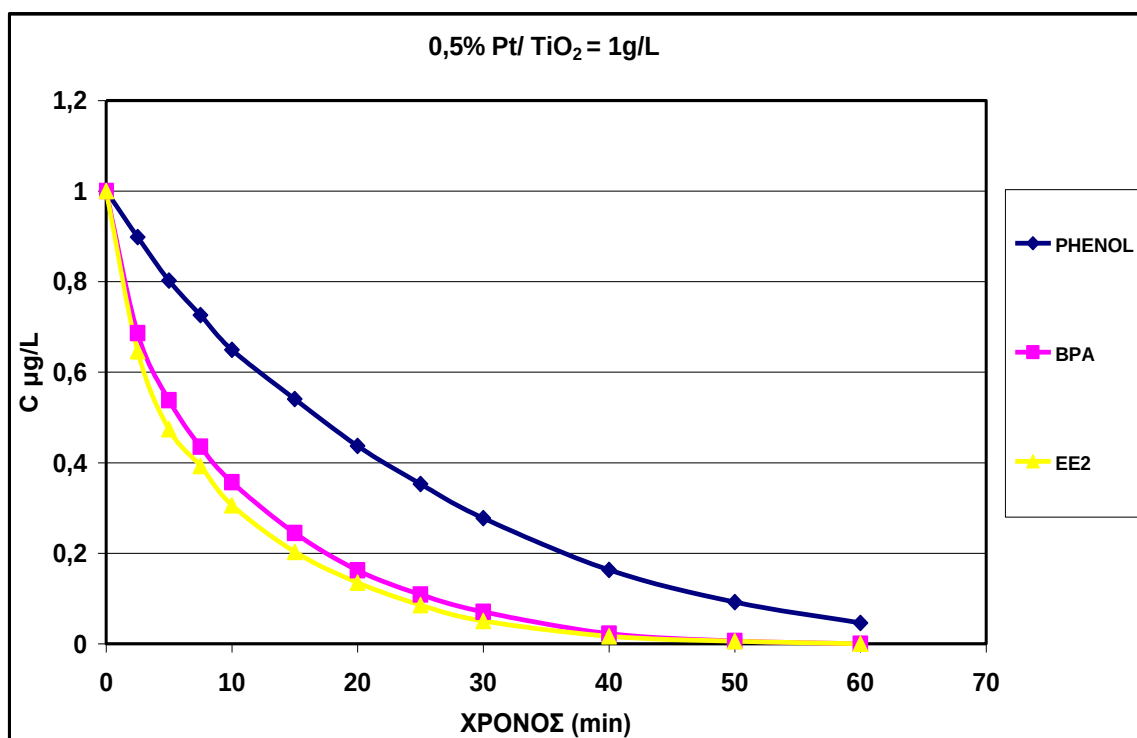
Γράφημα 19: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ τα 125mg/L.



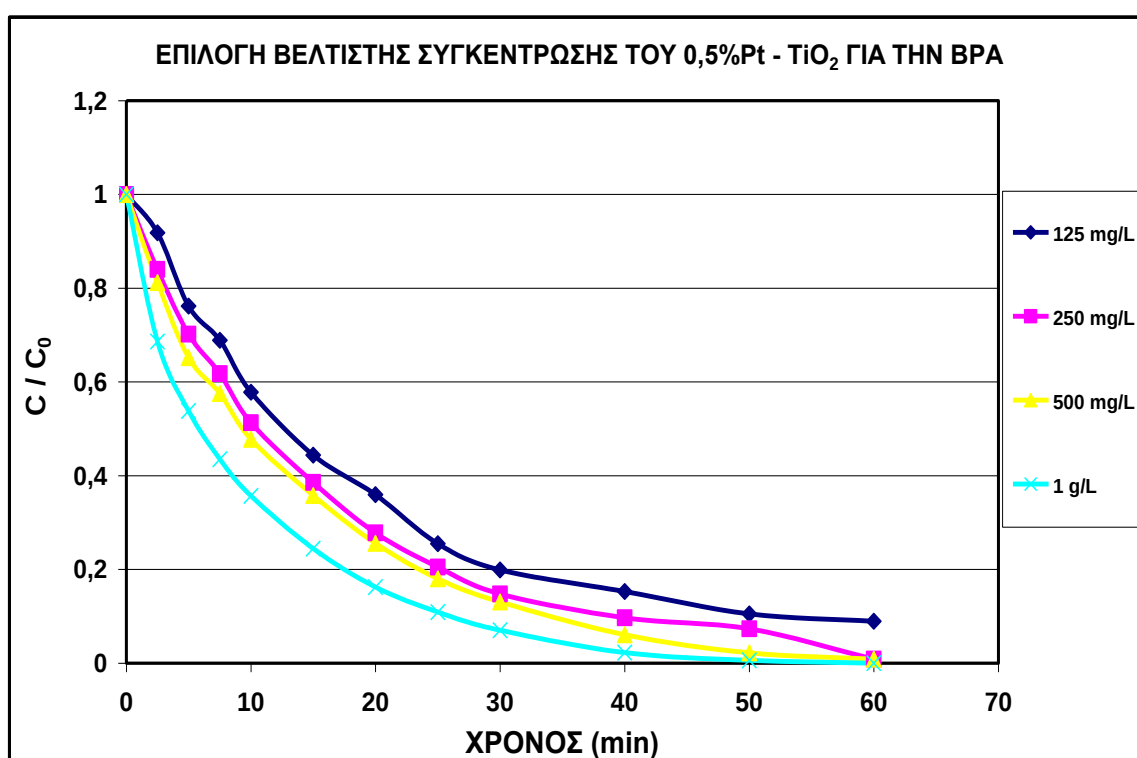
Γράφημα 20: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ τα 250mg/L.



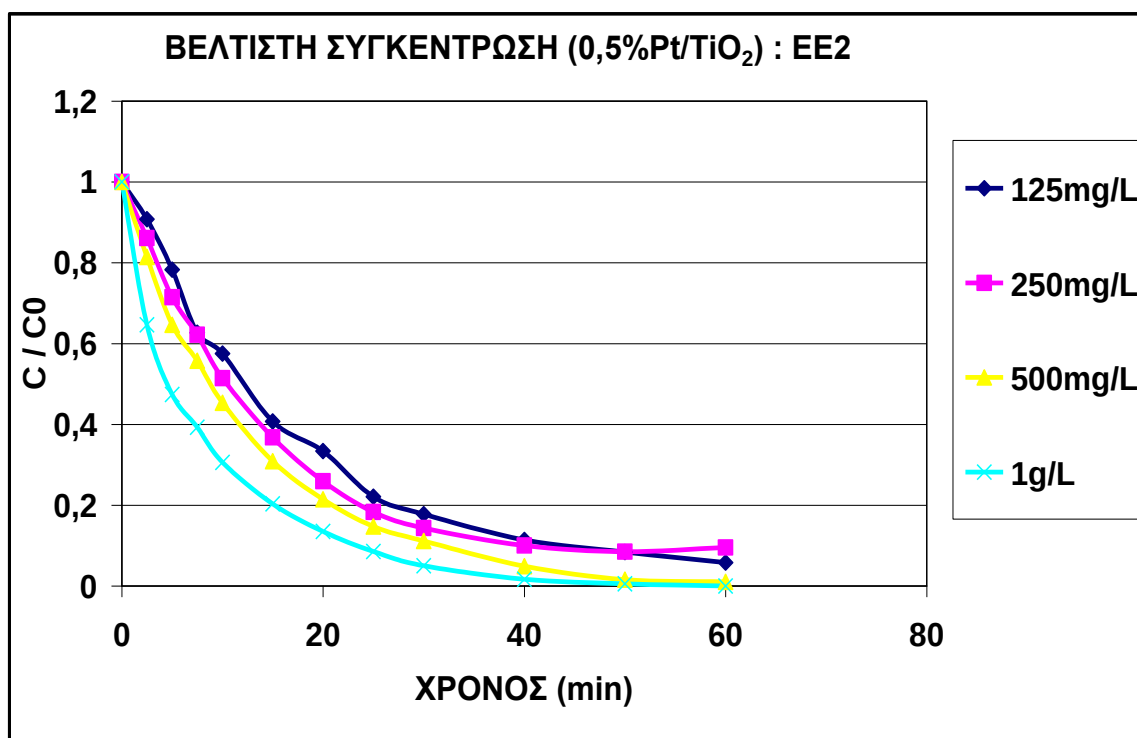
Γράφημα 21: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των EE2,BPA και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ τα 500mg/L.



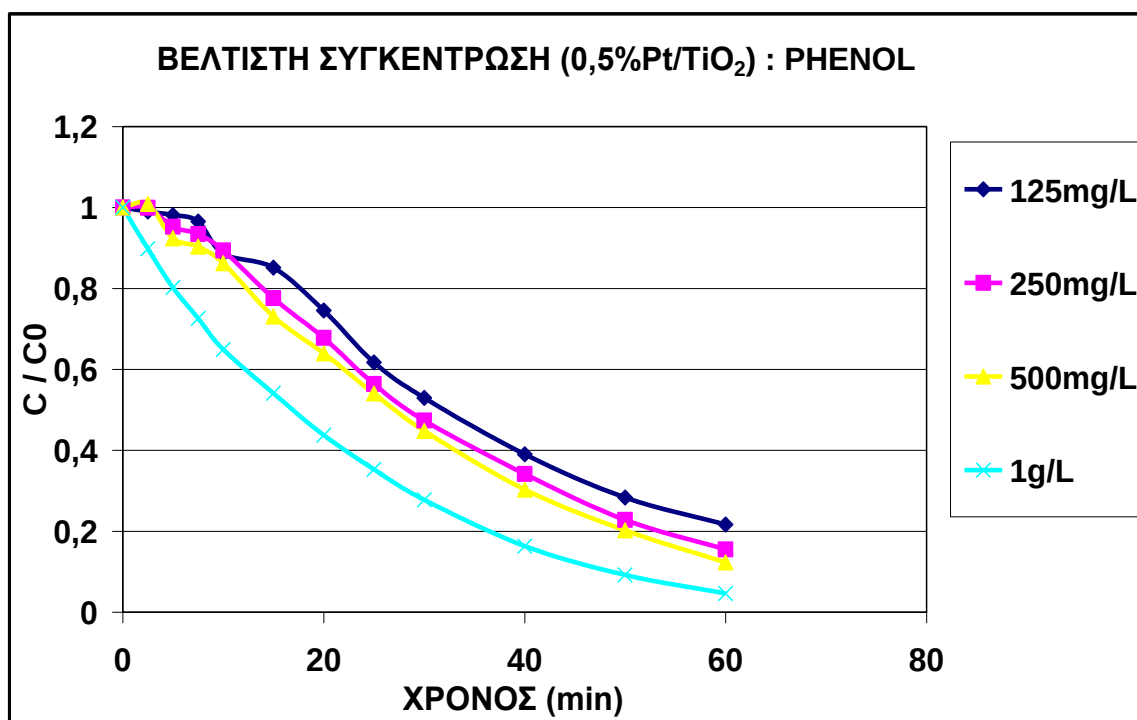
Γράφημα 22: Απόδοση φωτοκαταλυτικής διάσπασης των ΕΕ2,ΒΡΑ και φαινόλης με συγκέντρωση καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ το 1g/L.



Γράφημα 23: Συνολική απεικόνιση όλων των συγκεντρώσεων του καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ για την ΒΡΑ.



Γράφημα 24: Συνολική απεικόνιση όλων των συγκεντρώσεων του καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ για την EE2.



Γράφημα 25: Συνολική απεικόνιση όλων των συγκεντρώσεων του καταλύτη 0,5%Pt / TiO₂ για την φαινόλη.

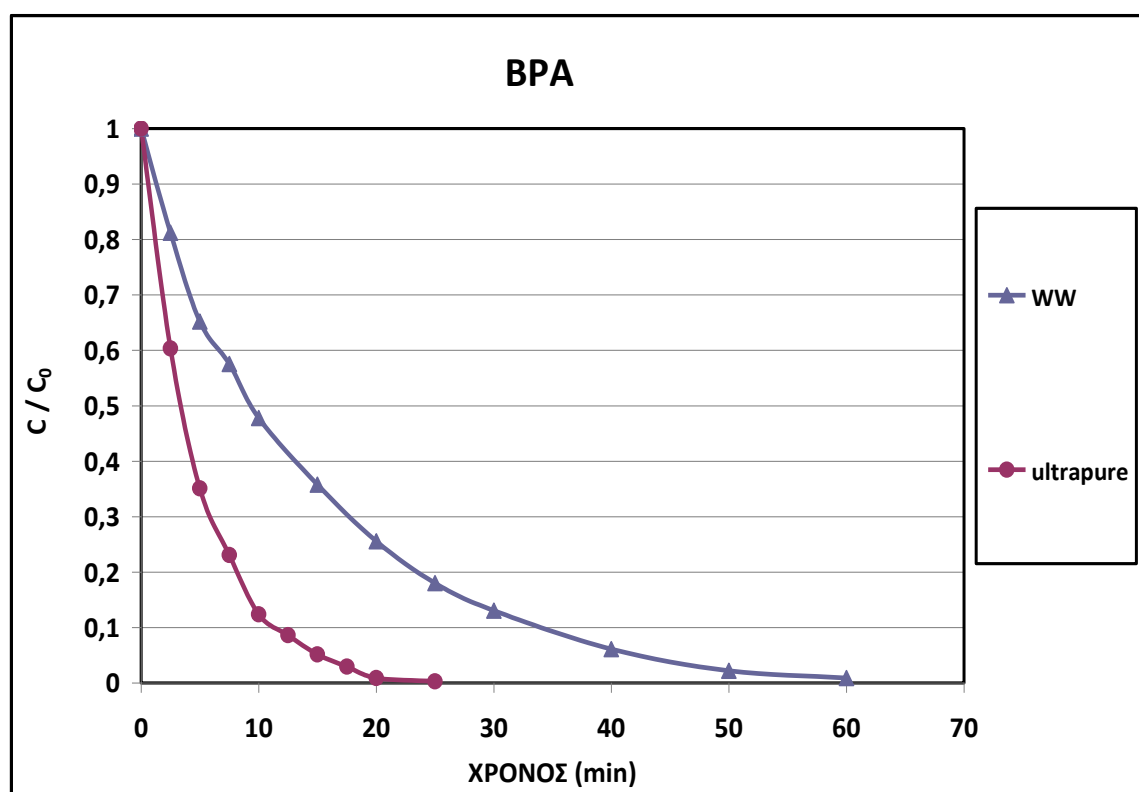
Το κλάσμα του φωτός που απορροφάται από τον ημιαγωγό προοδευτικά αυξάνεται σε αιωρήματα που περιέχουν μεγάλες ποσότητες TiO_2 και καταλήγει σε ένα πλατό (Abellan et al., 2009). Η συγκέντρωση πάνω από την οποία παρατηρείται αυτό το πλατό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες (π.χ. γεωμετρία του αντιδραστήρα, συγκέντρωση της ουσίας, μήκος κύματος και ένταση της πηγής της ακτινοβολίας) και αντιστοιχεί στο σημείο όπου όλα τα σωματίδια του καταλύτη, δηλαδή όλη η εκτιθέμενη επιφάνεια ακτινοβολείται (Shareef et al., 2006). Στο εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν δεν παρατηρήθηκε η ύπαρξη πλατό.

Τέλος από τα παραπάνω διαγράμματα αυτό που προκύπτει είναι ότι δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν ως προς την συγκέντρωση του καταλύτη. Παρόλα αυτά η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη από αυτές που μελετήθηκαν προέκυψε να είναι αυτή του 1g/L.

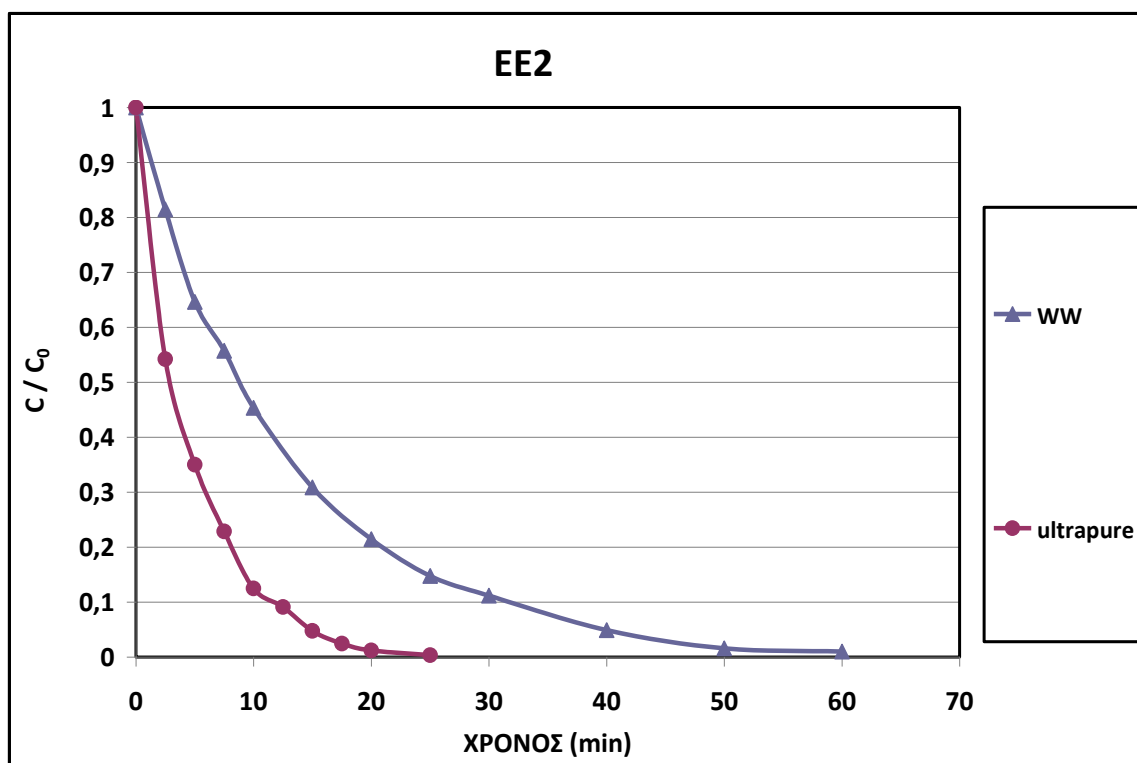
3.4 Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας

Σε αυτό τον πειραματικό κύκλο πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δύο υδατικές μήτρες, σε υπερκάθαρο νερό καθώς και σε λύματα δευτεροβάθμιας εκροής του βιολογικού καθαρισμού του Δήμου Χανίων. Ο σκοπός αυτού του πειραματικού κύκλου ήταν να ελεγχθεί κατά πόσο επιδρά η παρουσία ιόντων που υπάρχουν στα λύματα στην φωτοκαταλυτική διάσπαση των EE2, BPA και φαινόλης. Η διεργασία της φωτοκατάλυσης που έλαβε χώρα και στις δύο υδατικές μήτρες που ελέγχθηκαν έγινε κάτω από ίδιες συνθήκες έτσι ώστε τα αποτελέσματα που θα προέκυπταν να μπορούσαν να συγκριθούν. Έτσι η διαδικασία της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση των EE2, BPA και φαινόλης στα 300μg/L η καθεμία και συγκέντρωση καταλύτη τα 500mg/L.

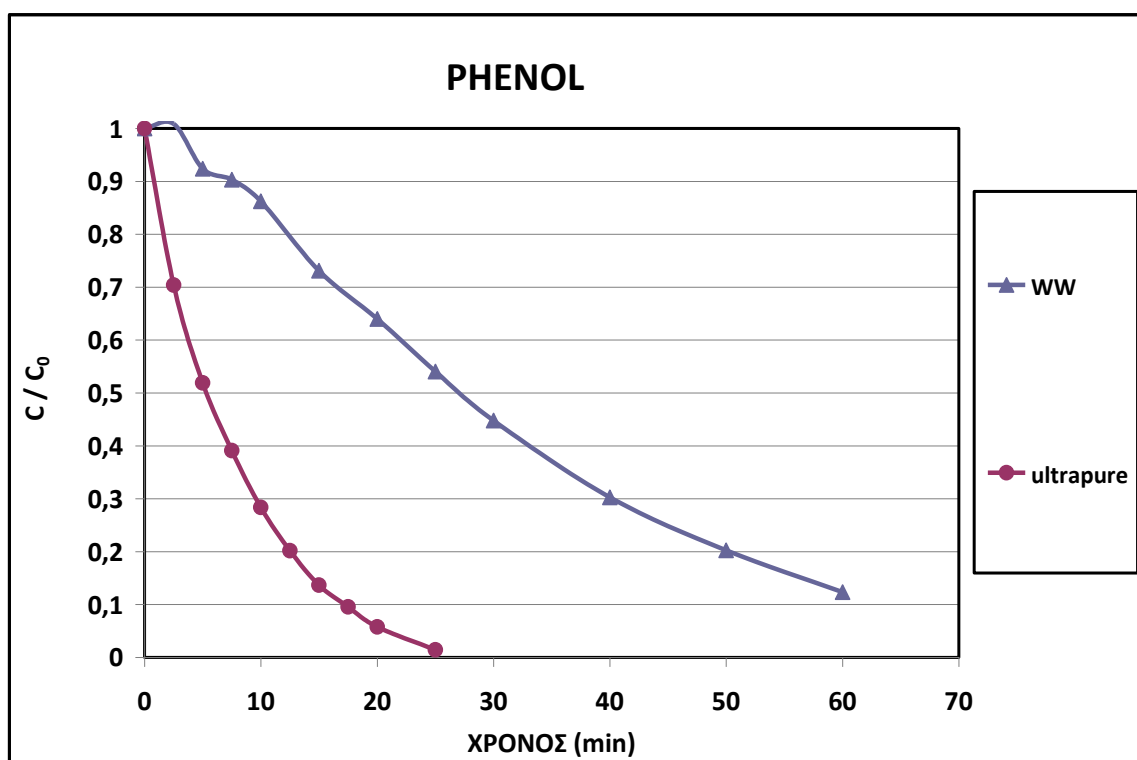
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτό τον κύκλο πειραμάτων παρουσιάζονται ακολούθως:



Γράφημα 26: Απεικόνιση διάσπασης της BPA σε λύμα (ww) και σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure).



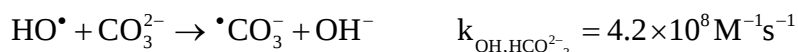
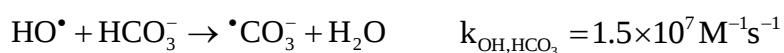
Γράφημα 27: Απεικόνιση διάσπασης της EE2 σε λύμα (ww) και σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure).



Γράφημα 28: Απεικόνιση διάσπασης της φαινόλης σε λύμα (ww) και σε υπερκάθαρο νερό (ultrapure).

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα δύο παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι ο ρυθμός διάσπασης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης είναι γρηγορότερος σε υπερκάθαρο νερό από ότι σε λύμα. Επίσης προκύπτει ότι ο χρόνος διάσπασης των ουσιών σε υπερκάθαρο νερό είναι μικρότερος (25min) από ότι σε λύμα (60min).

Η αρνητική επίδραση της πραγματικής υδατικής μήτρας σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές (Parsons, 2004) και 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 :

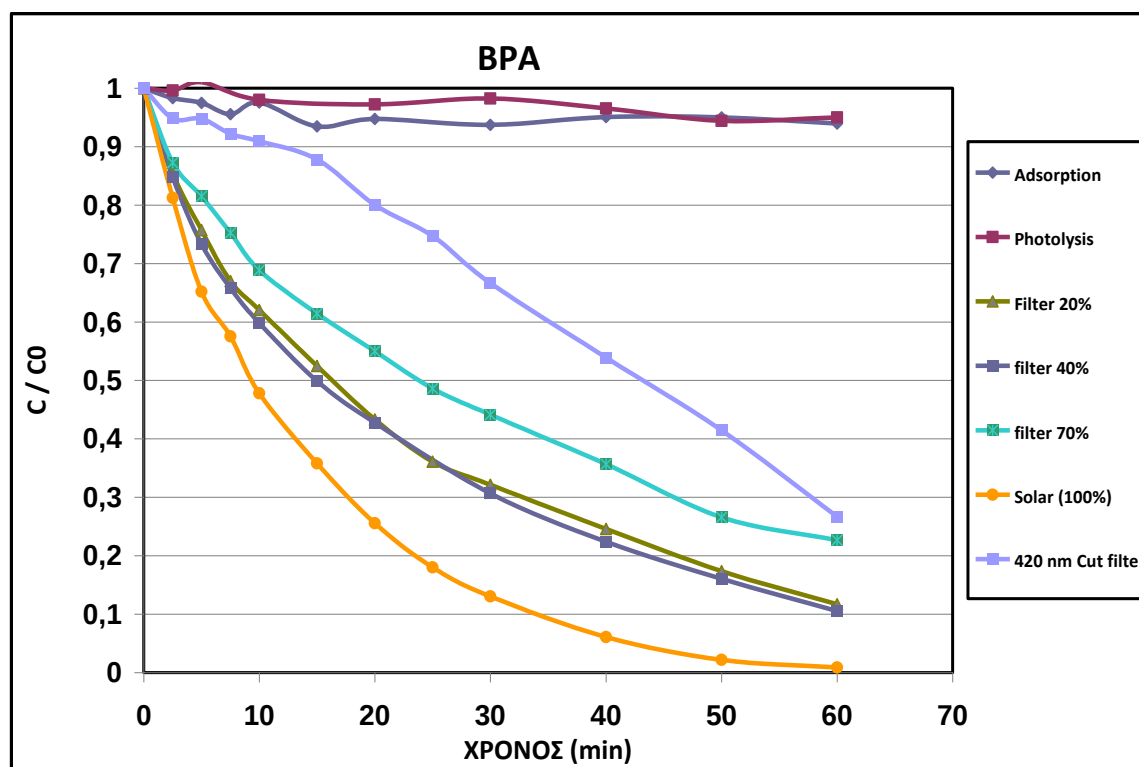


Επομένως παρουσία διττανθρακικών και ανθρακικών ιόντων ένα μέρος των ριζών υδροξυλίου αντιδρά προς σχηματισμό οργανικών ριζών $\text{CO}_3^\bullet$ και έτσι καθυστερεί παρουσιάζεται καθυστέρηση στην αποδόμηση των υπό μελέτη ουσιών.

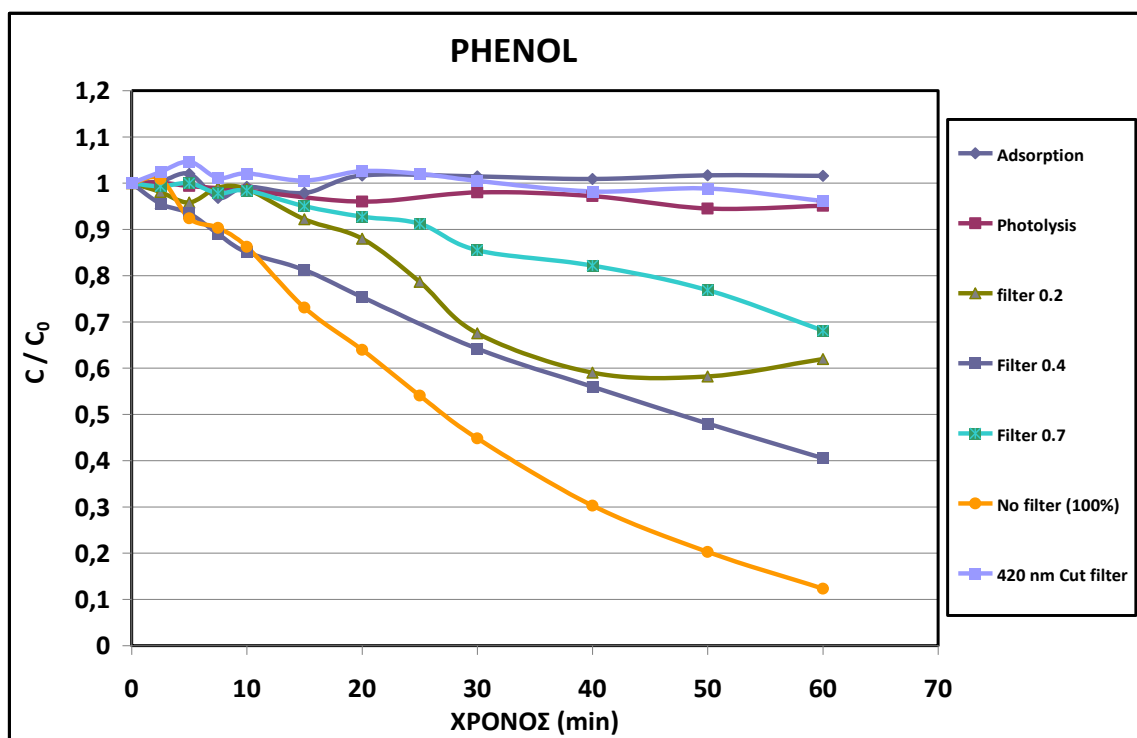
3.5 Επίδραση έντασης και μήκους κύματος της ακτινοβολίας

Σε αυτό τον κύκλο πειραμάτων ελέγχθηκε πως επιδρά η αλλαγή της έντασης ακτινοβολίας αλλά και του μήκους κύματος στην διαδικασία διάσπασης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης με την διεργασία της φωτοκατάλυσης. Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε με συγκέντρωση των EE2, BPA και φαινόλης στα 300 $\mu\text{g/L}$ η καθεμία και συγκέντρωση καταλύτη τα 500mg/L.

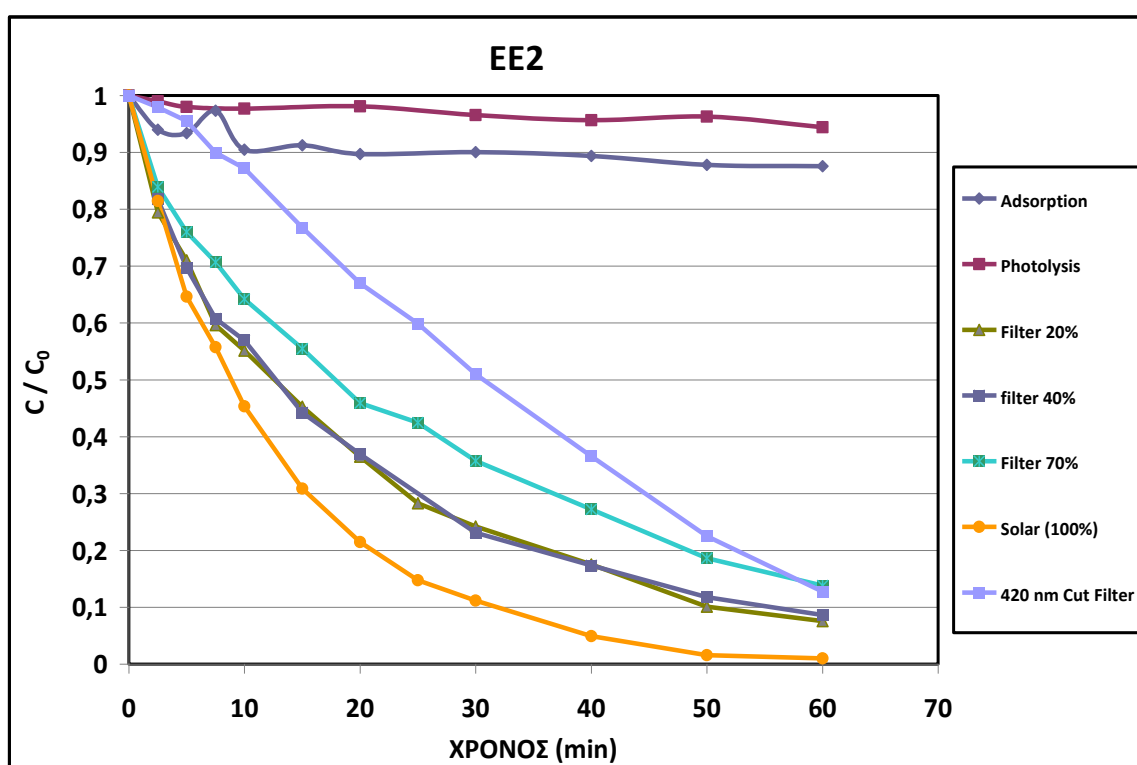
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτό τον κύκλο πειραμάτων παρουσιάζονται ακολούθως:



Γράφημα 29: Απεικόνιση αποτελεσμάτων για την BPA σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας και σε μήκος κύματος >420nm.



Γράφημα 30: Απεικόνιση αποτελεσμάτων για την PHENOL σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας και σε μήκος κύματος >420nm.



Γράφημα 31: Απεικόνιση αποτελεσμάτων για την EE2 σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας και σε μήκος κύματος >420nm.

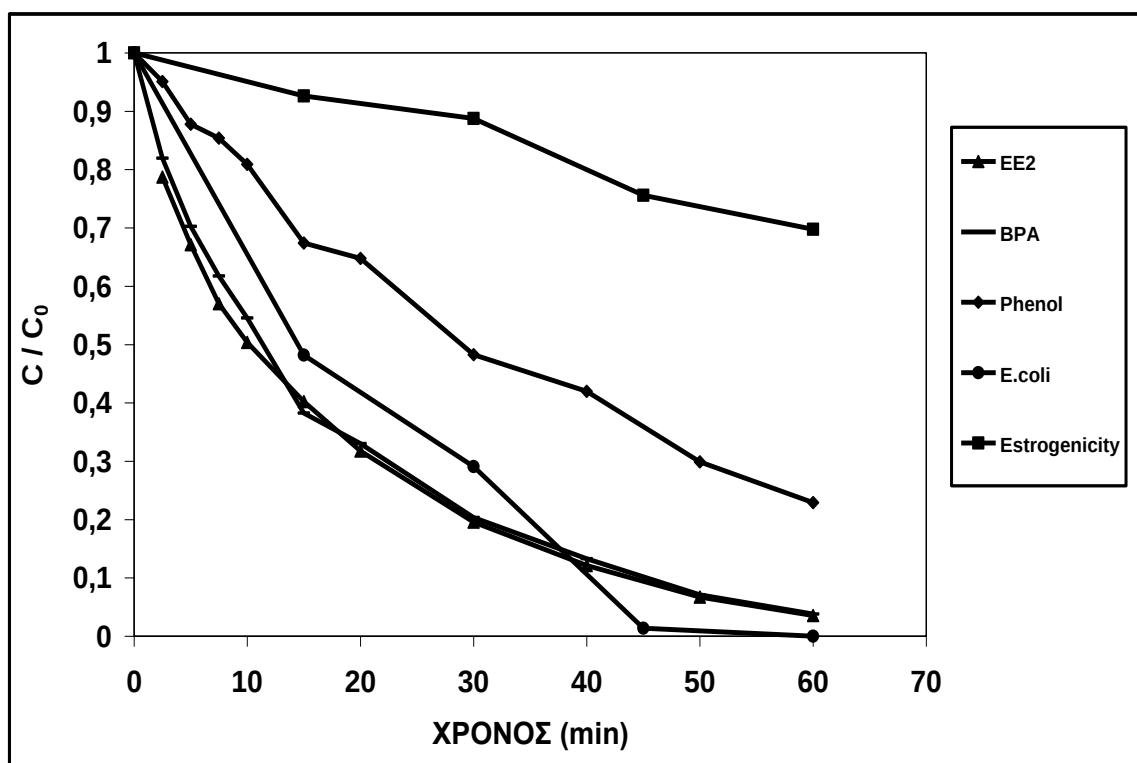
Από τα παραπάνω διαγράμματα για τα πειράματα της προσρόφησης όπως και της φωτόλυσης φαίνεται ότι δε παρουσιάζεται κάποια σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των υπό μελέτη ουσιών.

Ως προς την μείωση της έντασης ακτινοβολίας κατά 70% παρατηρείται ότι ο ρυθμός διάσπασης των ουσιών είναι πιο αργός συγκριτικά με μείωση της ακτινοβολίας κατά 40% και 20%. Για μείωση της έντασης ακτινοβολίας 20% και 40% για τις ουσίες EE2, BPA φαίνεται ότι ο ρυθμός αντίδρασης τείνει να είναι ο ίδιος. Σε ηλιακή ακτινοβολία 100% ο ρυθμός αντίδρασης είναι πολύ μεγαλύτερος συγκριτικά με τον ρυθμό αντίδρασης για μείωση της έντασης ακτινοβολίας κατά 20%, 40% και 70%. Τέλος σε ηλιακή ακτινοβολία 100% φαίνεται ότι η διάσπαση των ουσιών EE2, BPA έχει ολοκληρωθεί ενώ η φαινόλη δείχνει να χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα ακόμα για την πλήρη διάσπαση της. Τέλος από την καμπύλη όπου έχουμε μονάχα ορατή ακτινοβολία μήκους κύματος $>420\text{nm}$, φαίνεται ότι ο καταλύτης $0,5\%\text{Pt} / \text{TiO}_2$ διασπά τις υπό μελέτη ουσίες. Αυτό ήταν ένα μη αναμενόμενο αποτέλεσμα αφού όλοι οι καταλύτες που δοκιμάστηκαν στην παρούσα εργασία έχουν την ιδιότητα να απορροφούν μόνο στο UV και όχι στο ορατό. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται εν μέρει σε συμφωνία με την εργασία των Egerton and Mattinson (2007) οι οποίοι αν και δεν είδαν κάποια μεταβολή στο φάσμα απορρόφησης του Ρουτιλίου με την προσθήκη Pt, η διάσπαση της ουσίας DCA στην περίπτωση της ορατής ακτινοβολίας ήταν 3 φορές πιο γρήγορη από την αντίστοιχη σε πειράματα UV χωρίς την ενίσχυση της πλατίνας. Ωστόσο απέδωσαν το φαινόμενο σε ένα μικρό μέρος της ακτινοβολίας στο φάσμα 400-410 nm κάτι που δεν ισχύει στην περίπτωση μας αφού το φάσμα της ακτινοβολίας είναι $>420\text{nm}$.

3.6 Έλεγχος απολύμανσης και οιστρογονικότητας

Αυτός ο κύκλος πειραμάτων, αρχικά, πραγματοποιήθηκε για να ελεγχθεί μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εκτός από την διάσπαση των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης αν πραγματοποιείται και απολύμανση των λυμάτων. Σαν δείκτης μικροοργανισμός χρησιμοποιήθηκε ο μικροοργανισμός E. Coli ο οποίος αποτελεί δείκτη κοπρανώδους μόλυνσης. Έγινε όμως και έλεγχος της οιστρογονικότητας των δειγμάτων για να ελεγχθεί κατά πόσον οι EE2, BPA και φαινόλη παρόλο που φαινόταν ότι διασπώνται αν αυτές τελικά ανοργανοποιούνται πλήρως ή αν διασπώνται σε άλλες ενώσεις οι οποίες όμως παραμένουν οιστρογονικά δραστικές. Ο λόγος που αποφασίστηκε να εξετασθούν τα δείγματα ως προς την οιστρογονικότητα τους προέκυψε γιατί σε κάποια δείγματα που έγινε έλεγχος του TOC, ύστερα από την διεργασία της φωτοκατάλυσης, βρέθηκε ότι παρόλο που οι συγκεντρώσεις των EE2, BPA και φαινόλης φαινόταν σχεδόν να έχουν μηδενίσει, στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, το ίδιο το TOC προέκυπτε σχεδόν αμετάβλητο. Αυτό σημαίνει ότι παρόλο που φαίνεται, από όλα τα αποτελέσματα, ότι οι συγκεντρώσεις των EE2, BPA και φαινόλης μειώνονται έως και μηδενίζονται αυτές φαίνεται να μην ανοργανοποιούνται αλλά να μετατρέπονται σε άλλες ενώσεις οι οποίες ελέγχθηκαν με μετρήσεις YES ως προς την οιστρογονικότητα τους.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ως προς την απολύμανση των δειγμάτων και ως προς την οιστρογονικότητα των δειγμάτων παρουσιάζονται ακολούθως:



Γράφημα 32: Απεικόνιση αποτελεσμάτων ως προς την απολύμανση, την οιστρογονικότητα και την διάσπαση των EE2, BPA και φαινόλης μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι ταυτόχρονα με την μείωση των συγκεντρώσεων των EE2, BPA και φαινόλης μέσω της φωτοκαταλυτικής διεργασίας επιτυγχάνεται και απολύμανση των λυμάτων αφού παρουσιάζεται μείωση και τελικά μηδενισμός της συγκέντρωσης του μικροοργανισμού-δείκτη κοπρανώδους μόλυνσης *E. Coli* (αρχική συγκέντρωση της *E. Coli* 1200 CFu / mL).

Ως προς την διάσπαση των ουσιών προκύπτει ότι η EE2 και η BPA έχουν παρόμοια συμπεριφορά και ότι διασπώνται πλήρως μέχρι τον χρόνο των 60min ενώ η φαινόλη φαίνεται να χρειάζεται περισσότερο χρόνο για την διάσπαση της.

Τέλος ως προς την οιστρογονικότητα των δειγμάτων τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις YES δεν ήταν ικανοποιητικά. Πιο συγκεκριμένα παρόλο που φαίνεται μείωση των συγκεντρώσεων των ουσιών η καμπύλη της οιστρογονικότητας δε δείχνει να μειώνεται κατά τον ίδιο τρόπο

(παρατηρείται μείωση περίπου κατά 30%). Αυτό συνεπάγεται ότι οι ουσίες ναι μεν διασπώνται αλλά δεν ανοργανοποιούνται. Αυτό σημαίνει ότι ουσιαστικά αυτές μετατρέπονται κατά την διάσπαση τους σε άλλες ενώσεις οι οποίες όμως παραμένουν αρκετά ενεργές ως προς την οιστρογονικότητά τους. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η αρχική οιστρογονικότητα του δείγματος που λήφθηκε από τον βιολογικό καθαρισμό και πριν την προσθήκη σε αυτό των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης ήταν περίπου 7 $\mu\text{g/L}$.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ως προς την επιλογή του βέλτιστου καταλύτη από αυτούς που δοκιμάστηκαν βρέθηκε καλύτερος ο 0,5% Pt / TiO₂.

Ως προς την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι οι καμπύλες των 300 και 200μg/L έχουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ η καμπύλη των 100μg/L δείχνει να αποκλίνει από αυτή.

Ως προς την επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη βρέθηκε να είναι αυτή του 1g/L κατά την οποία προέκυψε διάσπαση των ουσιών BPA και EE2 σε χρόνο περίπου 40min ενώ για την φαινόλη φαίνεται να χρειάζονται περισσότερα από 60min.

Ένα άλλο σημαντικό συμπέρασμα αυτής της διατριβής είναι ο ρόλος της υδατικής μήτρας στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, όπου φαίνεται ότι σε υπερκάθαρο νερό τα αποτελέσματα είναι καλύτερα απ' ότι αυτά που αναφέρονται σε λύματα βιολογικού καθαρισμού ύστερα από την δευτεροβάθμια επεξεργασία.

Ως προς την επίδραση της έντασης ακτινοβολίας το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι αυτή είναι ανάλογη του ρυθμού διάσπασης των EE2, BPA και φαινόλης μέχρι την μείωση της έντασης στο 40%, αφού σε μείωση της έντασης στο 20% προκύπτουν σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα με αυτή του 40%.

Ως προς το μήκος κύματος ακτινοβολίας το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ο καταλύτης 0,5%Pt/TiO₂ διασπά τις ουσίες σε μήκος κύματος >420nm (ορατή ακτινοβολία).

Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης των EE2, BPA και φαινόλης προέκυψε ικανοποιητικός, αλλά δε συνέβη το ίδιο και με την οιστρογονικότητα η οποία προέκυψε να έχει μειωθεί περίπου κατά 30%. Αυτό σημαίνει ότι κατά την διάσπαση των ουσιών παράγονται παραπροϊόντα τα οποία είναι οιστρογονικώς ενεργά. Αυτό αποτελεί δείκτη που αντιπροσωπεύει τις πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών για τους οργανισμούς. Τα αποτελέσματα αυτά πρέπει να αντιμετωπίζονται με σκεπτικισμό καθώς διεθνώς υπάρχει ελάχιστη βιβλιογραφία αναφορικά με την μεταβολή της

οιστρογονικότητας σε πραγματικές υδατικές μήτρες, αλλά και με τον προσδιορισμό της στην περίπτωση περιβαλλοντικών δειγμάτων που περιέχουν μίγματα EDCs.

Ως προς την απολύμανση των λυμάτων μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι αυτή επιτυγχάνεται αφού η συγκέντρωση της E.Coli μηδενίζεται μέχρι τον χρόνο των 60min.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία:

Adams L.K., Lyon D.Y. and Alvarez P.J.J. (2006) Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research* 40(19), 3527-3532.

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

APHA, 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17th ed, American Public Health Association.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Photochemistry Reviews 9(1), 1-12.

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

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

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

Konstantinou I.K. and Albanis T.A. (2004) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations:: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49(1), 1-14.

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

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

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

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

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

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

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

Pekakis P.A., Xekoukoulotakis N.P. and Mantzavinos D. (2006) Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* 40(6), 1276-1286.

Raven P and Johnson S (1999) Biology 5th edition. McGraw Hill
Routledge E.J. and Sumpter J.P. (1996) Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. Environmental Toxicology and Chemistry 15(3), 241-248.

Staples C.A., Dome P.B., Klecka G.M., Oblock S.T. and Harris L.R. (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere 36(10), 2149-2173.

Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J., Haberer K., Wilken R.D. and Servos M. (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. The Science of the Total Environment 225(1-2), 81-90.

Xia T., Kovochich M., Brant J., Hotze M., Sempf J., Oberley T., Sioutas C., Yeh J.I., Wiesner M.R. and Nel A.E. (2006) Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. Nano Letters 6(8), 1794-1807.

Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H. and Nakasugi O. (2001) Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. Chemosphere 42(4), 415-418.

Zhang Y., Zhou J. and Ning B. (2007) Photodegradation of estrone and 17 [beta]-estradiol in water. Water Research 41(1), 19-26.

Ελληνική Βιβλιογραφία:

Δασκαλάκη Β. (2009) Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Δραγανίγος Β. (2009) Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2 στο νερό, διπλωματική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Δρόσου Α. (2009) Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες, μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Μαζιώτη Α. (2010) Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιομάζα, διπλωματική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Μπρέμπου Χ. (2009) Φωτοκαταλυτική διάσπαση σουλφαμεθοξαζόλης στο νερό, διπλωματική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Φροντιστής Ζ. (2011) Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Χατζησυμεών Ε. (2009) Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών, διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης.

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Ι) Επιλογή Βέλτιστου Καταλύτη ως προς ΒΕΤ

Καταλύτης 1:

0,5% Pt / TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,965	0,812	0,814
5	0,924	0,652	0,646
7,5	0,903	0,575	0,557
10	0,862	0,478	0,453
15	0,731	0,358	0,309
20	0,640	0,256	0,214
25	0,540	0,180	0,148
30	0,448	0,131	0,112
40	0,303	0,061	0,049
50	0,202	0,022	0,016
60	0,123	0,009	0,010
75	0,000	0,000	0,000
90	0,000	0,000	0,000

Καταλύτης 2:

N - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,957	0,920	0,942
5	0,893	0,883	0,872
7,5	0,831	0,877	0,872
10	0,818	0,872	0,927
15	0,771	0,844	0,875
20	0,726	0,827	0,848
30	0,672	0,795	0,754
40	0,628	0,663	0,569
50	0,593	0,654	0,639
60	0,571	0,618	0,563
75	0,531	0,466	0,445
90	0,430	0,374	0,308

Καταλύτης 3:

0,5% Pt/ N - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,997	0,990	0,974
5	0,991	0,990	0,961
7,5	0,992	0,990	0,941
10	0,987	0,980	0,924
15	0,999	0,958	0,909
20	0,948	0,885	0,815
30	0,935	0,794	0,753
40	0,913	0,747	0,711
50	0,901	0,703	0,637
60	0,780	0,579	0,557
75	0,817	0,497	0,502
90	0,793	0,501	0,436

Καταλύτης 4:

P - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,995	0,988	0,978
5	0,991	0,986	0,948
7,5	0,987	0,955	0,945
10	0,980	0,932	0,974
15	0,973	0,935	0,941
20	0,961	0,910	0,883
30	0,945	0,872	0,819
40	0,919	0,842	0,752
50	0,888	0,800	0,672
60	0,854	0,752	0,617
75	0,781	0,696	0,480
90	0,733	0,635	0,431
120	0,632	0,519	0,281

Καταλύτης 5:

0,5% Pt/P - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,992	0,964	0,981
5	0,978	0,956	0,955
7,5	0,972	0,902	0,885
10	0,952	0,890	0,878
15	0,944	0,848	0,805
20	0,912	0,796	0,740
30	0,888	0,726	0,634
40	0,801	0,665	0,544
50	0,739	0,569	0,431
60	0,709	0,557	0,415
75	0,651	0,458	0,331
90	0,493	0,373	0,207
120	0,381	0,247	0,146

Καταλύτης 6:

4% CaO - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,991	0,988	0,970
5	0,978	0,969	0,937
7,5	0,967	0,935	0,871
10	0,955	0,931	0,894
15	0,933	0,897	0,805
20	0,912	0,840	0,755
30	0,893	0,778	0,610
40	0,802	0,716	0,556
50	0,712	0,607	0,428
60	0,578	0,498	0,326
75	0,498	0,418	0,252
90	0,367	0,277	0,138

Καταλύτης 7:

0,5% Pt / 4% CaO - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,987	0,924	0,867
5	0,958	0,891	0,870
7,5	0,930	0,859	0,822
10	0,900	0,811	0,769
15	0,851	0,780	0,716
20	0,794	0,722	0,609
30	0,765	0,663	0,556
40	0,683	0,576	0,485
50	0,609	0,499	0,388
60	0,571	0,441	0,289
75	0,452	0,329	0,233
90	0,378	0,252	0,198
120	0,244	0,137	0,083

Καταλύτης 8:

0,5% Pt/ 0,5%Ag - TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,982	0,928	0,897
5	0,953	0,887	0,869
7,5	0,912	0,841	0,831
10	0,880	0,841	0,767
15	0,865	0,782	0,708
20	0,833	0,755	0,662
30	0,772	0,656	0,563
40	0,712	0,598	0,469
50	0,603	0,480	0,395
60	0,512	0,433	0,292
90	0,399	0,282	0,199
120	0,278	0,192	0,086

Καταλύτης 9:

0,5% Pt (0,12% Na) / TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,976	0,782	0,737
5	0,932	0,670	0,647
7,5	0,900	0,599	0,535
10	0,877	0,513	0,475
15	0,770	0,386	0,336
20	0,677	0,283	0,251
30	0,600	0,151	0,123
40	0,499	0,064	0,053
50	0,354	0,024	0,024
60	0,211	0,004	0,002
75	0,145	0,000	0,000
90	0	0,000	0,000

Καταλύτης 10:

0,5%Pt(0,1%K) / TiO ₂			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,00	1,00	1,00
2,5	0,979	0,901	0,872
5	0,963	0,865	0,842
7,5	0,901	0,822	0,811
10	0,875	0,901	0,743
15	0,852	0,743	0,682
20	0,812	0,724	0,643
30	0,756	0,605	0,542
40	0,691	0,561	0,441
50	0,582	0,445	0,371
60	0,491	0,399	0,278
90	0,367	0,249	0,178
120	0,249	0,159	0,070

Καταλύτης 11:

Kronos			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,923	0,874	0,873
5	0,877	0,807	0,799
7,5	0,799	0,743	0,733
10	0,718	0,644	0,684
15	0,682	0,596	0,611
20	0,680	0,559	0,554
30	0,588	0,423	0,386
40	0,507	0,325	0,308
50	0,433	0,243	0,210
60	0,360	0,167	0,146
75	0,250	0,089	0,087
90	0,190	0,049	0,056

Καταλύτης 12:

DEGUSSA P25			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,914	0,885	0,867
5	0,837	0,775	0,692
7,5	0,842	0,663	0,612
10	0,765	0,560	0,511
15	0,634	0,463	0,411
20	0,525	0,351	0,325
30	0,357	0,185	0,219
40	0,236	0,095	0,113
50	0,142	0,041	0,087
60	0,076	0,010	0,020

Καταλύτης 13:

DEGUSSA 300 °C			
TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,970	0,851	0,821
5	0,910	0,760	0,732
7,5	0,880	0,642	0,634
10	0,840	0,581	0,544
15	0,730	0,423	0,450
20	0,680	0,379	0,352
30	0,550	0,265	0,245
40	0,491	0,211	0,168
50	0,351	0,152	0,132
60	0,288	0,092	0,092
75	0,176	0,043	0,060
90	0,120	0,010	0,020
120	0,000	0,000	0,000

II) Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών EE2, BPA και φαινόλης στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας

Συγκέντρωση των EE2, BPA, φαινόλης = 100mg/L η καθεμία:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,918	0,826	0,827
5	0,845	0,723	0,679
7,5	0,762	0,566	0,512
10	0,690	0,461	0,433
12,5	0,626	0,374	0,334
15	0,563	0,300	0,221
17,5	0,455	0,168	0,140
20	0,349	0,115	0,071
25	0,168	0,000	0,000
30	0,000	0,000	0,000

Συγκέντρωση των EE2, BPA, φαινόλης = 200mg/L η καθεμία:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,960	0,786	0,717
5	0,886	0,660	0,578
7,5	0,830	0,539	0,448
10	0,754	0,481	0,418
12,5	0,708	0,401	0,341
15	0,663	0,354	0,273
17,5	0,595	0,298	0,240
20	0,562	0,260	0,204
25	0,454	0,174	0,147
30	0,367	0,131	0,095
40	0,250	0,055	0,041
50	0,136	0,021	0,009
60	0,000	0,000	0,000

Συγκέντρωση των ΕΕ2, ΒΡΑ, φαινόλης = 300mg/L η καθεμία:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	-	0,812	0,814
5	0,924	0,652	0,646
7,5	0,903	0,575	0,557
10	0,862	0,478	0,453
15	0,731	0,358	0,309
20	0,640	0,256	0,214
25	0,540	0,180	0,148
30	0,448	0,131	0,112
40	0,303	0,061	0,049
50	0,202	0,022	0,016
60	0,123	0,009	0,010

III) Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη

Συγκέντρωση καταλύτη 0,5% Pt / TiO₂ = 1g/L:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,898	0,686	0,646
5	0,802	0,538	0,474
7,5	0,726	0,435	0,393
10	0,649	0,357	0,306
15	0,541	0,245	0,203
20	0,437	0,162	0,135
25	0,353	0,109	0,086
30	0,277	0,071	0,050
40	0,163	0,022	0,017
50	0,092	0,006	0,006
60	0,046	0,000	0,000

Συγκέντρωση καταλύτη 0,5% Pt / TiO₂ = 500mg/L:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	1,009	0,812	0,814
5	0,924	0,652	0,646
7,5	0,903	0,575	0,557
10	0,862	0,478	0,453
15	0,731	0,358	0,309
20	0,640	0,256	0,214
25	0,540	0,180	0,148
30	0,448	0,131	0,112
40	0,303	0,061	0,049
50	0,202	0,022	0,016
60	0,123	0,009	0,010

Συγκέντρωση καταλύτη 0,5% Pt / TiO₂ = 250mg/L:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,999	0,840	0,861
5	0,952	0,702	0,714
7,5	0,934	0,618	0,622
10	0,894	0,513	0,514
15	0,776	0,386	0,368
20	0,678	0,278	0,259
25	0,564	0,205	0,183
30	0,474	0,148	0,143
40	0,341	0,097	0,100
50	0,228	0,073	0,085
60	0,155	0,009	0,095

Συγκέντρωση καταλύτη 0,5% Pt / TiO₂ = 125mg/L:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,990	0,918	0,908
5	0,981	0,762	0,783
7,5	0,965	0,689	0,627
10	0,886	0,578	0,575
15	0,851	0,444	0,407
20	0,746	0,360	0,334
25	0,617	0,255	0,221
30	0,529	0,199	0,178
40	0,390	0,153	0,114
50	0,283	0,105	0,084
60	0,217	0,090	0,058

IV) Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας

- Υδατική μήτρα υπερκάθαρο νερό:

TIME (min)	$C/C_{0,PHENOL}$	$C/C_{0,BPA}$	$C/C_{0,EE2}$
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,704	0,603	0,542
5	0,519	0,351	0,350
7,5	0,391	0,231	0,229
10	0,284	0,124	0,125
12,5	0,202	0,086	0,091
15	0,137	0,051	0,048
17,5	0,096	0,029	0,024
20	0,057	0,009	0,012
25	0,014	0,003	0,003

- Υδατική μήτρα λύματα από την έξοδο δευτεροβάθμιας επεξεργασίας βιολογικού καθαρισμού:

TIME (min)	$C/C_{0,PHENOL}$	$C/C_{0,BPA}$	$C/C_{0,EE2}$
0	1,000	1,000	1,000
2,5	1,009	0,812	0,814
5	0,924	0,652	0,646
7,5	0,903	0,575	0,557
10	0,862	0,478	0,453
15	0,731	0,358	0,309
20	0,640	0,256	0,214
25	0,540	0,180	0,148
30	0,448	0,131	0,112
40	0,303	0,061	0,049
50	0,202	0,022	0,016
60	0,123	0,009	0,010

Υ) Επίδραση έντασης και μήκους κύματος της ακτινοβολίας

- Ένταση ακτινοβολίας 100% (αρχική ένταση ακτινοβολίας):

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	1,009	0,812	0,814
5	0,924	0,652	0,646
7,5	0,903	0,575	0,557
10	0,862	0,478	0,453
15	0,731	0,358	0,309
20	0,640	0,256	0,214
25	0,540	0,180	0,148
30	0,448	0,131	0,112
40	0,303	0,061	0,049
50	0,202	0,022	0,016
60	0,123	0,009	0,010

- Ένταση ακτινοβολίας μειωμένη κατά 20% της αρχικής:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,981	0,855	0,794
5	0,958	0,757	0,710
7,5	0,990	0,670	0,596
10	0,987	0,620	0,551
15	0,922	0,525	0,453
20	0,880	0,433	0,365
25	0,787	0,361	0,283
30	0,675	0,321	0,242
40	0,590	0,246	0,175
50	0,582	0,173	0,101
60	0,620	0,117	0,076

- Ένταση ακτινοβολίας μειωμένη κατά 40% της αρχικής:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,955	0,847	0,817
5	0,934	0,733	0,697
7,5	0,890	0,658	0,608
10	0,851	0,598	0,569
15	0,812	0,499	0,442
20	0,753	0,427	0,369
30	0,642	0,307	0,231
40	0,560	0,224	0,173
50	0,480	0,160	0,118
60	0,405	0,105	0,086

- Ένταση ακτινοβολίας μειωμένη κατά 70% της αρχικής:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,993	0,873	0,839
5	1,000	0,815	0,760
7,5	0,978	0,752	0,707
10	0,984	0,689	0,642
15	0,950	0,614	0,555
20	0,927	0,550	0,459
25	0,912	0,486	0,425
30	0,855	0,441	0,358
40	0,822	0,357	0,272
50	0,769	0,266	0,186
60	0,681	0,227	0,138

- Μήκος κύματος ακτινοβολίας 420nm:

TIME (min)	$C/C_{0,PHENOL}$	$C/C_{0,BPA}$	$C/C_{0,EE2}$
0	1,000	1,000	1,000
2,5	1,024	0,948	0,979
5	1,046	0,948	0,955
7,5	1,011	0,922	0,899
10	1,021	0,909	0,872
15	1,005	0,878	0,768
20	1,026	0,800	0,670
25	1,020	0,747	0,599
30	1,005	0,667	0,510
40	0,982	0,539	0,365
50	0,988	0,414	0,225
60	0,961	0,267	0,127

- Πείραμα προσρόφησης:

TIME (min)	$C/C_{0,PHENOL}$	$C/C_{0,BPA}$	$C/C_{0,EE2}$
0	1,000	1,000	1,000
2,5	1,004	0,983	0,940
5	1,020	0,975	0,934
7,5	0,968	0,956	0,973
10	0,992	0,976	0,905
15	0,979	0,935	0,912
20	1,017	0,947	0,897
30	1,015	0,937	0,900
40	1,009	0,951	0,894
50	1,017	0,950	0,878
60	1,016	0,940	0,876

- Πείραμα φωτόλυσης:

TIME (min)	$C/C_{0,PHENOL}$	$C/C_{0,BPA}$	$C/C_{0,EE2}$
0	1,000	1,000	1,000
2,5	1,001	0,996	0,990
5	0,994	1,010	0,980
10	0,984	0,980	0,977
20	0,960	0,972	0,981
30	0,980	0,982	0,966
40	0,972	0,966	0,956
50	0,945	0,944	0,963
60	0,951	0,950	0,944

VI) Έλεγχος απολύμανσης και οιστρογονικότητας

- Αποτελέσματα πειράματος σε <<φρέσκο>> λύμα βιολογικού καθαρισμού ύστερα από την δευτεροβάθμια επεξεργασία για τις ουσίες EE2, BPA και φαινόλη:

TIME (min)	C/C _{0,PHENOL}	C/C _{0,BPA}	C/C _{0,EE2}
0	1,000	1,000	1,000
2,5	0,951	0,819	0,787
5	0,878	0,702	0,671
7,5	0,854	0,618	0,570
10	0,809	0,545	0,504
15	0,674	0,382	0,402
20	0,648	0,330	0,318
30	0,483	0,204	0,196
40	0,420	0,133	0,121
50	0,299	0,071	0,067
60	0,229	0,038	0,035
75	0,135	0,008	0,010
90	0,000	0,000	0,000
120	0,000	0,000	0,000

- Αποτελέσματα πειράματος σε <<φρέσκο>> λύμα βιολογικού καθαρισμού ύστερα από την δευτεροβάθμια επεξεργασία ως προς την οιστρογονικότητα και τον δείκτη – μικροοργανισμό απολύμανσης E. Coli:

TIME (min)	C/C _{0,E.Coli}	C/C _{0,Estrogenicity}
0	1,000	1,000
15	0,482	0,926
30	0,291	0,888
45	0,014	0,756
60	0,000	0,698