



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ**
UNIVERSITY OF PATRAS

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

ΜΑΡΙΑ ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ

Msc Χημικός

**ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ
ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΓΡΙΝΙΟ 2013

**ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ
ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων
του Πανεπιστημίου Πατρών
Υπό

ΜΑΡΙΑ ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ

Για την Απόκτηση του Τίτλου του Διδάκτορα
του Πανεπιστημίου Πατρών

ΑΓΡΙΝΙΟ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2013

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Υπό

ΜΑΡΙΑ ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ

**ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ**

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κωνσταντίνου Ιωάννης
(Επιβλέπων)

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Διαχείρισης
Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Δεληγιαννάκης Ιωάννης

Καθηγητής, Τμήμα Διαχείρισης
Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Χισκιά Αναστασία

Χημικός / Βαθμίδα Α', Ινστιτούτο
Φυσικοχημείας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Βαϊμάκης Τιβέριος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Παπαδάκη Μαρία

Καθηγήτρια, Τμήμα Διαχείρισης
Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων,
Πανεπιστήμιο Πατρών

Λαμπροπούλου Δήμητρα

Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο
Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή έχει τίτλο «Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων προτεραιότητας σε υδατικά συστήματα» και εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ρύπανσης και Τεχνολογιών Προστασίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου. Μέρος της παρούσας διατριβής εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής, Οργανικής και Βιοχημικής ανάλυσης υψηλής Ευκρίνειας-ORBITRAP-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πρόσβαση στις υπηρεσίες της Μονάδας.

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου. Αποτελεί ένα από τα ερευνητικά έργα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που έχουν χρηματοδοτηθεί στο πλαίσιο του προγράμματος Ηράκλειτος II μετά από αξιολόγηση. Η εν λόγω ερευνητική πρόταση υποβλήθηκε για αξιολόγηση κατά την περίοδο όπου το τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων αποτελούσε τμήμα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με έδρα το Αγρίνιο με το Π.Δ. 96/98. Εν συνεχεία το τμήμα εντάχθηκε στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας που ιδρύθηκε τον Σεπτέμβριο του 2009 με το άρθρο 40 του Ν. 3794 (ΦΕΚ Α 156/4.9.2009). Τον Ιούνιο του 2013 το Πανεπιστήμιο Δυτικής Ελλάδας καταργήθηκε με το Π.Δ. 89/4-6-2013 (ΦΕΚ Α' 130/5-6-13) και το Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων και οι υπηρεσίες του εντάχθηκαν στο Πανεπιστήμιο Πατρών.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η συστηματική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων ρύπων προτεραιότητας και αναδυόμενων ρύπων. Οι ενώσεις DEET, metribuzin, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη, πενταχλωροφαινόλη, βενζοϊκό οξύ, Cr(VI) και φαινολικές ενώσεις επιλέχθηκαν ως αντιπροσωπευτικές ενώσεις ρύπων που περιλαμβάνονται σε λίστες ρύπων προτεραιότητας της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η επιλογή των ενώσεων βασίστηκε στα δεδομένα της διαθέσιμης βιβλιογραφίας με έμφαση τη συχνότητα και τα επίπεδα ανίχνευσής τους σε υδατικά συστήματα, τη χημική κατηγορία, την υπολειμματικότητά τους και τις επιδράσεις τους στο οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία και τέλος στις περιορισμένες υπάρχουσες εφαρμογές προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων για τη διάσπαση τους.

Με στόχο την εφαρμογή αποτελεσματικών μεθόδων για την απομάκρυνση των παραπάνω ενώσεων από τα υγρά απόβλητα και τα υδατικά συστήματα μελετήθηκε συστηματικά η φωτοκαταλυτική τους αποικοδόμηση με τη χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και φωτοκαταλυτών διοξειδίου του τιτανίου. Η έρευνα επικεντρώθηκε στον έλεγχο και στη βελτιστοποίηση των σημαντικότερων παραμέτρων που επιδρούν στην απόδοση της διεργασίας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων, η δραστηριότητα διαφορετικών μορφών TiO_2 , η βελτιστοποίηση της διεργασίας, ο ρυθμός αποδόμησης των ρύπων, ο βαθμός ανοργανοποίησης, η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός των ενδιάμεσων προϊόντων μετασχηματισμού των επιλεγμένων ρύπων και τέλος η μεταβολή της τοξικότητας.

Για την υλοποίηση του στόχου της διατριβής αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν αναλυτικές μεθοδολογίες για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των επιλεγμένων ενώσεων σε φυσικά νερά και επεξεργασμένα λύματα με τη χρήση σύγχρονων τεχνικών εκχύλισης και χρωματογραφικών τεχνικών ανάλυσης. Για την ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης τους και των σχηματιζόμενων ριζών εφαρμόστηκαν προηγμένες τεχνολογίες φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας και φασματοσκοπικές τεχνικές EPR. Ο έλεγχος της τοξικότητας των ενδιάμεσων προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τη δοκιμή τοξικότητας Mictotox, με την οποία προσδιορίζεται η αναστολή της βιοφωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio Fischeri* που προκαλείται από την επίδραση των τοξικών ουσιών.

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

.....Ένα ταξίδι, για μένα, ξεκινά από τη στιγμή που θα αποφασίσω να το πραγματοποιήσω. Φθάνοντας στη δική μου Ιθάκη, μετά από τρία χρόνια επιμονής, υπομονής, επίπονης προσπάθειας, ενθουσιασμού, στιγμών χαράς, άγχους και απογοήτευσης.....

Χαίρομαι για τις πολύτιμες γνώσεις που απέκτησα....., Χαίρομαι για τους αξιόλογους ανθρώπους που γνώρισα και συνεργάστηκα....., Χαίρομαι που κάθε δυσκολία έγινε γνώση και εμπειρία....., Χαίρομαι που διαπιστώνω ότι είχα πάντα ανθρώπους δίπλα μου.....

Κάποιες φορές θες να πεις τόσα πολλά για έναν άνθρωπο και δε μπορείς γιατί διαπιστώνεις ότι τα λόγια είναι πάντα λίγα για να αποτιμήσουν τη σημαντική προσφορά ενός δασκάλου-επιστήμονα που ήταν πάντα παρών όλα αυτά τα χρόνια..... Στον Αναπληρωτή Καθηγητή **κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου** υπεύθυνο για την ανάθεση του θέματος και την επίβλεψη της διατριβής μου θέλω ολόψυχα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες για την πολύτιμη καθοδήγηση και την αμέριστη επιστημονική και ηθική υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια της πολυετούς συνεργασίας μας. Αποτέλεσε συνοδοιπόρο και έναν πολύτιμο σύμμαχο κατά τη διάρκεια της πολύχρονης αυτής προσπάθειας, συμβάλλοντας σημαντικά στην ερευνητική μου κατάρτιση και εκπαίδευση καθώς και στη διαμόρφωση της επιστημονικής μου σκέψης. Παρά τις αυξημένες υποχρεώσεις του, ήταν πάντα κοντά μου για να υπερκεράσει κάθε πρόβλημα που αντιμετώπιζα, να ακούσει τους προβληματισμούς μου, ουσιαστικούς ή ανούσιους, μεταδίδοντας παράλληλα την εμπιστοσύνη και την αισιοδοξία του. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για την εξασφάλιση των απαιτούμενων υλικοτεχνικών μέσων όλα τα χρόνια της συνεργασίας μας καθώς και για τη δυνατότητα που μου προσέφερε να ασχοληθώ ερευνητικά με διάφορα επιστημονικά θέματα πέρα από το πλαίσιο της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή **κ. Γιάννη Δεληγιαννάκη** και μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής για την άριστη συνεργασία και την καθοριστική συμβολή του στην εξέλιξη της διατριβής αυτής. Οι συζητήσεις, οι εύστοχες παρατηρήσεις του και οι πολύτιμες συμβουλές του αποτέλεσαν πηγές γόνιμου προβληματισμού και έμπνευσης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Ερευνήτρια **Α' κα Χισκιά Αναστασία** για τη συμμετοχή της στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις της στην εξέλιξη της διατριβής.

Τις θερμές μου ευχαριστίες θέλω να εκφράσω και στην Καθηγήτρια **κα. Παπαδάκη Μαρία**, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την άψογη συνεργασία σε όλη τη διάρκεια της διατριβής μου, την ουσιαστική ενθάρρυνση και στήριξη και τις πάντα εποικοδομητικές συζητήσεις. Τη **Λέκτορα κα. Λαμπροπούλου Δήμητρα**, ευχαριστώ για την ποιοτική συνεργασία,

τα πάντα θετικά της σχόλια και για τη συμμετοχή της στην επταμελή εξεταστική επιτροπή. Ευχαριστώ επίσης τους Καθηγητές κ. Βαϊμάκη Τιβέριο και κ. Μαντζαβίνο Διονύσιο για τη συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα ακόμη να απευθύνω:

* Στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Χελά Δήμητρα του Τμήματος Διοίκησης Επιχειρήσεων Αγροτικών Προϊόντων και Τροφίμων για τη φιλοξενία στο χώρο του εργαστηρίου Φυτικής Παραγωγής και για την παραχώρηση βασικού, για την διδακτορική μου έρευνα, εργαστηριακού εξοπλισμού.

* Στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δημήτρη Βλαστό για την άριστη συνεργασία, τις πάντα παραγωγικές συζητήσεις και την ακούραστη διάθεση του να συμμεριστεί οποιοδήποτε μικρό ή μεγάλο επιστημονικό ή μη προβληματισμό.

* Στη φίλη και συνάδελφο Δρ. Αναστασία Καρακίτσου, για τη βοήθεια στην εκμάθηση της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας, για την άψογη συνεργασία και το φιλικό κλίμα στο εργαστήριο Φυτικής Παραγωγής.

* Στον Δρ. Γιαννακά Άρη για την παρασκευή των τροποποιημένων καταλυτών TiO_2 .

Για τις ατέλειωτες ώρες που περάσαμε μαζί θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Ενόργανης Περιβαλλοντικής Ανάλυσης για τη φιλική ατμόσφαιρα, αλλά κυρίως τους συνεργάτες και φίλους Δρ. Χαράλαμπο Σκουτέλη, κ. Ιωάννη Γεωργίου και κ. Χρήστο Δαϊκόπουλο για την άριστη συνεργασία, τις πολύωρες συζητήσεις, τις άπειρες στιγμές γέλιου και την πολύτιμη κάθε είδους βοήθεια στο εργαστήριο.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, στη θεία μου Ειρήνη και στις φίλες μου, Μάγδα και Κατερίνα για τη διαρκή και πολύπλευρη συμπαράσταση σε όλες τις στιγμές της ζωής μου.....

Αντωνοπούλου Μαρία

Νοέμβριος, 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σύγχρονες οικιακές, γεωργικές, βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες του ανθρώπου συνέβαλαν στην εισαγωγή ενός αυξανόμενου αριθμού οργανικών και ανόργανων ρύπων στα υδάτινα συστήματα. Η ανάγκη αντιμετώπισης του προβλήματος της ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων και αποτελεσματικών μεθόδων για την απομάκρυνση έμμονων και μη βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων από το νερό και τα υγρά απόβλητα. Τα τελευταία χρόνια, παρά την εντατική χρήση των συμβατικών μεθόδων αντιρρύπανσης (βιολογική επεξεργασία, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, κροκίδωση κ.α.) μελετάται εναλλακτικά η εφαρμογή των αποκαλούμενων Προχωρημένων Οξειδωτικών Διεργασιών (Advanced Oxidation Processes). Οι διεργασίες αυτές βασίζονται στη δημιουργία ενδιάμεσων υψηλής δραστηριότητας (κυρίως ριζών υδροξυλίου, HO[•]) με τη χρήση διαφόρων πηγών ενέργειας, όπως ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας και ηλιακής ακτινοβολίας. Μεταξύ των διαφόρων Π.Ο.Μ.Α, σημαντική θέση κατέχει η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση επιλεγμένων ρύπων προτεραιότητας και αναδύομενων ρύπων που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες όπως: το DEET, το metribuzin, η 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη, η πενταχλωροφαινόλη, το βενζοϊκό οξύ, το Cr(VI) και οι φαινολικές ενώσεις. Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν η πιο δραστική εμπορικά διαθέσιμη μορφή του TiO₂, Degussa (Evonik) P-25 και τροποποιημένο TiO₂ με άζωτο και φθόριο με απόκριση στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας.

Για το σύνολο των ενώσεων που μελετήθηκαν, η έρευνα επικεντρώθηκε: i) στη μελέτη της κινητικής της αποδόμησης των επιλεγμένων ρύπων και της ολικής ανοργανοποίησης τους με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, ii) στη μελέτη της επίδρασης λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των ρύπων και στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών με την εφαρμογή των δύο ευρέως χρησιμοποιούμενων χημειομετρικών μεθόδων, της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης (RSM) και των τεχνητών νευρωνικών δικτύων (ANNs), iii) στην ανίχνευση και ταυτοποίηση ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης των οργανικών ρύπων με φασματομετρικές τεχνικές όπως υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) και αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας με την τεχνική ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, iv) στη συνεισφορά των δραστικών ειδών

οξυγόνου, οπών και ηλεκτρονίων, στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων, ν) στη μελέτη του ρόλου των φυσικών συστατικών (χουμικά και φουλβικά οξέα) διαφόρων υδατικών συστημάτων καθώς και στην εκτίμηση της επίδρασης του υδατικού μέσου στην κινητική της διεργασίας, vi) στην εκτίμηση της τοξικότητας πριν και κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

Η μέθοδος του κεντρικού σύνθετου πειραματικού σχεδιασμού και των τεχνητών νευρωνικών δικτύων χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του TiO_2 , της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων και της έντασης της ακτινοβολίας για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων σε δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα. Και οι τρεις μελετώμενοι παράγοντες βρέθηκαν σημαντικοί για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων. Οι βέλτιστες συνθήκες για την % διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων και στα δευτεροβάθμια και στα τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα βρέθηκαν να είναι οι εξής: συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων = 3 mg L^{-1} , συγκέντρωση του καταλύτη = 300 mg L^{-1} και ένταση ακτινοβολίας = 600 W m^{-2} . Υπό τις βέλτιστες συνθήκες ακολουθήθηκε κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης για την οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ήταν 26,7 λεπτά και 25,7 λεπτά για το δείγμα της δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας επεξεργασίας, αντίστοιχα. Για τη διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος, η φωτοκαταλυτική οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων μελετήθηκε επίσης σε υπερκάθαρο νερό. Ο ρυθμός διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων επιβραδύνεται σημαντικά στα δείγματα των επεξεργασμένων αποβλήτων. Η επιβράδυνση αυτή αποδίδεται στην οργανική και ανόργανη ύλη που είναι διαλυμένη στα επεξεργασμένα απόβλητα.

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του δυαδικού συστήματος Cr(VI) /βενζοϊκού οξέος (BA) μελετήθηκε με τη χρήση τροποποιημένου TiO_2 με άζωτο και φθόριο ως φωτοκαταλύτη. Η ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική επεξεργασία του δυαδικού συστήματος Cr(VI) και BA βρέθηκε να βελτιώνει σημαντικά την αναγωγή/οξείδωση των υποστρωμάτων οδηγώντας σε πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) και σε αποδόμηση του BA. Η μέθοδος του κεντρικού σύνθετου πειραματικού σχεδιασμού και της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του TiO_2 , της αναλογίας Cr(VI) /BA και του pH στην ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση Cr(VI) /BA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι τρεις μελετώμενοι παράγοντες είναι σημαντικοί τόσο στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) όσο και στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του BA. Οι βέλτιστες συνθήκες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση του Cr(VI) και την αποικοδόμηση του

BA βρέθηκαν να είναι οι εξής: συγκέντρωση του καταλύτη = 600 mg L^{-1} , αναλογία $\text{Cr(VI)/BA} = 5$ και $\text{pH} = 4$. Υπό τις βέλτιστες συνθήκες, η φωτοκαταλυτική οξείδωση του BA και η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) παρουσιάζει εκθετική μείωση και ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης.

Όμοια με το δυαδικό σύστημα Cr(VI)/BA , η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP μελετήθηκε με τη χρήση τροποποιημένου TiO_2 με άζωτο και φθόριο παρουσία οξαλικού οξέος, με στόχο την αποχλωρίωση της. Όπως προηγουμένως, χρησιμοποιήθηκε κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός τριών μεταβλητών βασισμένος στη μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP. Οι βέλτιστες συνθήκες για την αποικοδόμηση της PCP βρέθηκαν να είναι οι εξής: συγκέντρωση του καταλύτη = 600 mg L^{-1} , αναλογία $\text{OA/PCP} = 2$ και $\text{pH} = 10$. Ο ρόλος των δραστικών ειδών, $\text{HO}^\bullet$ και e^- στο μηχανισμό της αντίδρασης μελετήθηκε με την προσθήκη κατάλληλων παγίδων (scavengers) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ρίζες $\text{HO}^\bullet$ συνεισφέρουν σημαντικά στην αποικοδόμηση της PCP. Κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP ταυτοποιήθηκαν συνολικά 7 προϊόντα διάσπασης σε $\text{pH} 10$ και 6 προϊόντα διάσπασης σε $\text{pH} 4$ με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας με την τεχνική ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap). Σύμφωνα με τα προϊόντα διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν η αποικοδόμηση της PCP ακολουθεί οξειδωτικό μηχανισμό και στις δυο τιμές pH (4 και 10), οδηγώντας στο σχηματισμό λιγότερο χλωριωμένων και υδρόξυ παραγώγων.

Η μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης του TiO_2 , της αρχικής συγκέντρωσης του DEET και της έντασης της ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού και μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης σε σύγκριση με τη μεθοδολογία των τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET ($C_{\text{DEET}}=10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2}=100 \text{ mg L}^{-1}$ και $I=750 \text{ W m}^{-2}$) επιτυγχάνεται πλήρως σε περίπου 45 λεπτά, ενώ για την ανοργανοποίηση του αιωρήματος κατά 85% απαιτούνται 240 λεπτά ακτινοβολήσης. Το DEET και ο ολικός οργανικός άνθρακας παρουσιάζουν εκθετική μείωση ακολουθώντας κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης ($C = C_0 e^{-kt}$). Οι φαινόμενες σταθερές διάσπασης ήταν $k=10,28 \times 10^{-2} \text{ λεπτά}^{-1}$ και $k=0,81 \times 10^{-2} \text{ λεπτά}^{-1}$ και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής 6,7 λεπτά και 85,6 λεπτά για το DEET και τον ολικό οργανικό άνθρακα αντίστοιχα. Όσον αφορά στα ανόργανα ιόντα που παράγονται, παρατηρήθηκε ότι η απελευθέρωση των νιτρικών ιόντων ακολουθεί το ρυθμό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα στο διάλυμα. Η ποσότητα του

αζώτου που προκύπτει μετά από 240 λεπτά ακτινοβόλησης αντιστοιχεί σχεδόν στο 100% της στοιχειομετρικής ποσότητας του. Τα προϊόντα μετασχηματισμού ταυτοποιήθηκαν με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας και υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) ενώ οι ενδιάμεσες ρίζες ανιχνεύθηκαν με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού. Με βάση τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας, το μόριο του DEET υφίσταται υδροξυλίωση σε τρία διαδοχικά στάδια, ακολουθούμενη από οξείδωση της υδρόξυ ομάδας, απαλκυλίωση και εν συνεχεία διάνοιξη του δακτυλίου. Ο ρόλος των δραστικών ειδών, $\text{HO}^\bullet$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ και h^+ στο μηχανισμό της αντίδρασης μελετήθηκε με την προσθήκη κατάλληλων παγίδων (scavengers) και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ρίζες $\text{HO}^\bullet$ και $\text{O}_2^{\bullet-}$ διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση του DEET. Η τοξικότητα εκφρασμένη ως η επί τοις % αναστολή της βιοφωταύγειας του *Vibrio Fischeri* κυμάνθηκε κάτω από 25% καθόλη τη διάρκεια ακτινοβόλησης του δείγματος, αποδεικνύοντας ότι τα προϊόντα διάσπασης του είναι σχετικά χαμηλής επικινδυνότητας. Μετά από 30 λεπτά ακτινοβόλησης η % αναστολή της βιοφωταύγειας μειώνεται κάτω από 10%. Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση οργανικής φυσικής ύλης στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET. Η παρουσία χουμικού οξέος από λιγνίτη βρέθηκε να έχει αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET και αύξηση της συγκέντρωσης του οδηγεί σε αύξηση της επιβράδυνσης του ποσοστού διάσπασης. Αντίθετα, μια μικρή αύξηση στο ρυθμό αποικοδόμησης του DEET παρατηρήθηκε με την προσθήκη 0,5 και 1 mg L⁻¹ συνθετικού χουμικού οξέος και όλων των μελετώμενων συγκεντρώσεων φουλβικού οξέος.

Όμοια με τις υπόλοιπες ενώσεις, η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του metribuzin μελετήθηκε με τη χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας σε υδατικά αιωρήματα TiO₂ Degussa P25. Πλήρης αποικοδόμηση του metribuzin ($C_{\text{MET}}=10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2}=100 \text{ mg L}^{-1}$ και $I=750 \text{ W m}^{-2}$) επιτυγχάνεται σε 40 λεπτά, με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 6,4 λεπτά και φαινόμενη σταθερά διάσπασης $k=10,85 \times 10^{-2} \text{ λεπτά}^{-1}$. Κατά το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση του TOC βρέθηκε μικρότερη από 25%. Ο αργός ρυθμός αποδόμησης του TOC υποδηλώνει το σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων που απαιτούν παρατεταμένη ακτινοβόληση για τη διάσπαση τους. Ακτινοβόληση του διαλύματος για 300 λεπτά, οδηγεί σε απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά περίπου 80%, που σημαίνει ότι πλήρης ανοργανοποίηση μπορεί να επιτευχθεί, αλλά απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβόλησης. Όσον αφορά στα ανόργανα ιόντα που παράγονται, η συγκέντρωση των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων μετά από 300 λεπτά φωτισμού αντιστοιχεί στο 62,5% της συνολικής

ποσότητας του αζώτου που υπάρχει στο μόριο του metribuzin. Αντίθετα, η τελική συγκέντρωση θείου που προσδιορίστηκε στο διάλυμα μετά από 300 λεπτά ακτινοβολήσης αντιστοιχεί περίπου στο 97% της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας του, υποδεικνύοντας το σχηματισμό θειούχων οργανικών ενδιάμεσων προϊόντων στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Από τη σημαντική ανασταλτική επίδραση που παρατηρείται υπό την παρουσία ισοπροπανόλης και οξαλικού οξέος στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του metribuzin, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι ρίζες $\text{HO}^\bullet$ παρουσιάζουν μεγάλη συνεισφορά στη φωτοκαταλυτική οξειδωση του ζιζανιοκτόνου. Τα προϊόντα διάσπασης του metribuzin ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας και υγρή χρωματογραφία-συζευγμένη φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap). Με βάση τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν, προτείνεται ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διάσπασης του ζιζανιοκτόνου, ο οποίος περιλαμβάνει αντιδράσεις υδροξυλίωσης της τερτ-βούτυλο ομάδας, απόσπασης της αμινο- και θείο-μέθυλο ομάδας, οξειδωσης και απαλκυλίωσης. Στην περίπτωση του metribuzin, η μείωση της τοξικότητας είναι άμεσα συνυφασμένη με την ανοργανοποίηση του υδατικού διαλύματος και πλήρης αποτοξικοποίηση επιτυγχάνεται μετά από 300 λεπτά ακτινοβολήσης. Στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας παρατηρήθηκε αύξηση της τοξικότητας, υποδηλώνοντας πιθανότατα το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων υψηλότερης τοξικότητας από τη μητρική ένωση είτε την ανάπτυξη συνεργιστικών δράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων.

Όσον αφορά στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνης, πλήρης διάσπαση λαμβάνει χώρα σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% σε χρόνο ακτινοβολίας 20 λεπτών ($C_{\text{IPMP}}=10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2}=100 \text{ mg L}^{-1}$ και $I=600 \text{ W m}^{-2}$). Σε αντίθεση με την ταχύτητα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της μητρικής ένωσης, ο ρυθμός απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα είναι ιδιαίτερος αργός παρουσιάζοντας χρόνο ημιπεριόδου ζωής 100,4 λεπτά. Η ποσότητα του αζώτου που προκύπτει μετά από 240 λεπτά ακτινοβολήσης αντιστοιχεί σχεδόν στο 55% της στοιχειομετρικής ποσότητας του. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα κινητικής με χρήση παρεμποδιστών υπέδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω των ριζών $\text{HO}^\bullet$ και με μικρότερη συμμετοχή των θετικών οπών και της ανιονικής ρίζας υπεροξειδίου. Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP, σύμφωνα με τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν με τις οργανολογίες της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας και της υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) περιλαμβάνει κυρίως αντιδράσεις

υδροξυλίωσης, οξειδωσης και απαλκυλίωσης της ισοπρόπυλο αλυσίδας. Η % αναστολή της βιοφωταύγειας της IPMP κυμάνθηκε κάτω από 25% καθόλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Τόσο το αρχικό υπόστρωμα όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης δεν εμφανίζουν σημαντική ανασταλτική επίδραση στη βιοφωταύγεια του βακτηρίου *Vibrio Fischeri*.

Γενικά, η ετερογενής φωτοκατάλυση αποδείχθηκε ιδιαίτερος αποτελεσματική για την πλήρη απομάκρυνση όλων των μελετώμενων ρύπων με γρήγορες κινητικές διάσπασης ακόμη και με τη χρήση μικρών συγκεντρώσεων καταλύτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών ρύπων-μοντέλων και της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης μπορεί να αποτελέσει μια αποδοτική εναλλακτική πρόταση αντιρρύπανσης έναντι των κλασσικών μεθόδων. Η ουσιαστική λύση σε προβλήματα ρύπανσης αποφεύγοντας τη μεταφορά των ρύπων από τη μία φάση στην άλλη, η δυνατότητα χρήσης και αξιοποίησης ήπιων μορφών ενέργειας όπως η ηλιακή ακτινοβολία και η σύζευξη της μεθόδου με άλλες βιολογικές ή/και φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας αποδεικνύουν τις μεγάλες προοπτικές που παρουσιάζει.

SUMMARY

The increasing level of global industrialization and urbanization has led to the transport and introduction of various organic and inorganic contaminants in aquatic environment. In order to avoid deterioration of water resources, considerable efforts have been devoted to develop suitable purification methods that can easily remove recalcitrant (persistent) and non-biodegradable contaminants from water and wastewater. In this context, Advanced Oxidation Processes (AOPs), based on in situ generation of highly reactive radical species, mainly HO[•] by using solar, chemical or other forms of energy are being studied as alternative to the conventional water and wastewater treatment methods such as activated carbon adsorption, biological treatment, chemical coagulation etc. Among AOPs, heterogeneous photocatalysis using semiconductor solids appears as an emerging destructive technology, being the focus of numerous investigations in recent years.

In the present thesis the photocatalytic removal of selected priority pollutants and emerging contaminants belonging in different chemical categories has been investigated in detail. DEET, metribuzin, 2 isopropyl-3-methoxy pyrazine, pentachlorophenol (PCP), benzoic acid (BA), Cr(VI) and phenolic compounds were selected as target compounds. The commercial form of TiO₂ (Degussa P25) and NF-codoped TiO₂, a material with improved photo efficiency and visible light response were used as photocatalysts. The main objectives of this thesis were: i) to evaluate the kinetics of selected pollutants disappearance and mineralization, ii) to investigate the effect of significant parameters on the total process efficiency as well as to optimize the photocatalytic procedure by means of chemometric optimization tools such as central composite design, response surface methodology and artificial neural networks, iii) to identify the transformation products formed during the photocatalytic treatment by using powerful analytical techniques such as high resolution accurate mass LC-MS, GC-MS and EPR spectroscopy, iv) to assess the role of the reactive species in the reaction mechanism using different scavengers, v) to assess the macroscopic effects of DOM (HA, FA) and water matrix on the photocatalytic degradation and vi) to evaluate the toxicity along the photocatalytic process.

The effect of major operating factors, namely the mass of TiO₂, the initial concentration of total phenols and the irradiation intensity on process efficiency was studied using central composite design and artificial neural networks. The influence of each parameter on the variable studied was assessed. All of the variables (initial concentration of the substrate, concentration of TiO₂ and UV light intensity) were found to have significant effects on the

photocatalytic efficiency. Optimization results showed that maximum photocatalytic efficiency was achieved at the following conditions: $C_{\text{TPH}}=3 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2}=300 \text{ mg L}^{-1}$ and $I=600 \text{ W m}^{-2}$. Under optimized conditions the degradation followed pseudo-first order kinetic model. Half lives ($t_{1/2}$) of 26.7 min and 25.7 min were recorded for total phenols for secondary and tertiary samples, respectively. For the assessment of water matrix effect, the photocatalytic oxidation of total phenolic compounds was also studied in milli-Q water. Wastewater matrix was found to play a detrimental effect on total phenols photocatalytic degradation, likely due to the presence of dissolved organic and inorganic matter.

The simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of benzoic acid (BA) were investigated in aqueous suspensions using NF-codoped TiO_2 and simulated solar irradiation. A considerable enhancement of the photocatalytic efficiency was observed for the binary system indicating a synergistic effect. The effects of three operational parameters such as NF-codoped TiO_2 mass, ratio Cr(VI)/BA and pH on the overall photocatalytic efficiency were investigated using central composite design and response surface methodology (RSM). It was found that the variables considered have important effects both on Cr(VI) removal and BA degradation efficiency. The optimum conditions for simultaneous removal of Cr(VI) and BA were found as follows: $C_{\text{NF-TiO}_2} = 600 \text{ mg L}^{-1}$, Cr(VI)/BA ratio= 5 and pH= 4. Under the optimum conditions, the removal for both Cr(VI) and BA followed a pseudo- first order kinetic model.

Similarly to the system Cr(VI)/BA, the photocatalytic degradation of PCP was investigated in the presence of NF-codoped TiO_2 focusing on the influence of parameters such as catalyst concentration, OA/PCP ratio and pH on the photocatalytic efficiency that was optimized and modeled by response surface methodology (RSM). Optimization results showed that maximum photocatalytic efficiency was achieved at the following conditions: $C_{\text{NF-TiO}_2} = 600 \text{ mg L}^{-1}$, OA/PCP ratio= 2 and pH=10. The contribution of $\text{HO}^\bullet$ and e^- produced during the photocatalytic treatment was investigated with the addition of scavengers. It was found that $\text{HO}^\bullet$ was the major reactive species involved in PCP degradation. The phototransformation products formed during the photocatalytic process were investigated and characterized by means of high resolution accurate mass LC-MS and GC-MS. The photocatalysed transformation of PCP was found to proceed through the formation of seven (7) and six (6) products at pH 10 and 4, accordingly. The photocatalytic degradation was essentially proceeded through an oxidative mechanism at both pH values occurring rapidly by attack of the photocatalytically generated $\text{HO}^\bullet$ radicals.

The photocatalytic degradation of insect repellent DEET, in aqueous TiO_2 suspensions was systematically optimized by both response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs) based on a multivariate central composite design (CCD). The individual and interaction effects of three main operating factors (mass of TiO_2 , initial DEET concentration and irradiation intensity) on process efficiency were estimated, proving their important effect on % DEET removal. Complete degradation of DEET ($C_{\text{DEET}}=10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2}=100 \text{ mg L}^{-1}$ and $I=750 \text{ W m}^{-2}$) by heterogeneous photocatalysis took place in 45 min, whereas carbon mineralization (85%) was achieved within 240 min irradiation. The degradation for both DEET and TOC followed pseudo-first order kinetics according to the Langmuir-Hinshelwood model. Rates constants of $k_{\text{app}}=10.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $0.81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and half lives ($t_{1/2}$) of 6.7 min and 85.6 min were recorded for DEET and TOC respectively. The quantitative recovery of nitrogen as nitrate ions was achieved after long irradiation periods since nitrogen mineralization (100%) was achieved within 240 min of irradiation. Under the photocatalytic treatment numerous degradation products were identified with high resolution accurate mass liquid chromatography (HR-LC-MS) and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). Low temperature Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy was also used to study the photoinduced radicals created during the initial events of the photocatalytic oxidation of DEET by TiO_2 . On the basis of identified products and photoinduced radicals, a proposed pathway of photocatalytic degradation of DEET is presented, involving mono- and poly- hydroxylation followed by the oxidation of the alcohol groups, cleavage of the alkyl chains and ring opening. The role of reactive oxygen species, $\text{HO}^\bullet$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ and h^+ was investigated by adding appropriate scavengers to the reaction medium and the results suggest that $\text{HO}^\bullet$ and $\text{O}_2^{\bullet-}$ play a major role in the degradation of DEET. The measurement of acute toxicity, evaluated using the *Vibrio Fischeri* bacteria test, showed that the transformation of DEET proceeds through the formation of low toxicity intermediate compounds. Moreover, the photocatalysis of DEET was examined using aqueous TiO_2 suspensions in the presence of various concentrations of humic acid (HA) and fulvic acid (FA) in order to simulate the influence of natural organic matter (NOM) present during water treatment. Photodegradation of DEET was hindered after the addition of a lignite HA, whereas a slight increase of the photocatalytic activity was observed using low concentrations of the synthetic HA. The addition of FA was found more beneficial for the photocatalytic degradation of DEET.

Photocatalytic degradation of metribuzin (MET) was investigated in aqueous suspensions using TiO_2 Degussa P25 as photocatalyst. Complete degradation of MET ($C_{\text{MET}}=10 \text{ mg L}^{-1}$,

$C_{TiO_2}=100\text{ mg L}^{-1}$ and $I=750\text{ W m}^{-2}$) was obtained after 40 min of irradiation with a k and half life of $10.85 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ and 6.4 min, accordingly. On the other hand, the corresponding TOC exhibited a slight decrease, indicating that TOC removal followed a much slower rate than MET degradation. These observations indicated the formation of more stable intermediates, which needed long irradiation time to achieve complete removal. Near-complete TOC (80%) removal was achieved after 300 min irradiation time. The evolution of inorganic ions released into the solution after 300 min of irradiation, showed that nitrogen was released as NO_3^- and NH_4^+ and reaches about 62.5% of the expected stoichiometric nitrogen amount at the end of the photocatalytic process. In contrast, 97% of the stoichiometric concentration of sulphate ions was formed within this irradiation time. Scavenging experiments indicated the $HO^\bullet$ as the main species in the MET oxidation while h^+ contributes also to the degradation in a lesser extent. The major degradation intermediates were identified by HR-LC-MS and GC-MS, which allowed the proposal of a tentative pathway for the photocatalytic transformation of MET. The photocatalysed transformation of MET proceeds through the formation of various products, involving reactions of hydroxylation, detachment of amino and thio-methyl group, oxidation and dealkylation. Toxicity assays using *Vibrio Fischeri* demonstrated an increase in % inhibition of the luminescent bacterium in the first treatment stages. These observations clearly demonstrate the formation of intermediate compounds of higher toxicity than the parent one, while synergistic effects among them could also be considered. At prolonged irradiation times the toxicity is smoothly decreased until complete detoxification of the irradiated solution is achieved.

As regards the photocatalytic abatement of 2-isopropyl-3-methoxy pyrazine (IPMP), it was shown to degrade within 20 min following pseudo-first order kinetic ($C_{IPMP}=10\text{ mg L}^{-1}$, $C_{TiO_2}=100\text{ mg L}^{-1}$ and $I=600\text{ W m}^{-2}$). Although IPMP degradation is achieved in a few minutes, TOC reduction follows much slower rate and complete mineralization of organic carbon was achieved only after 240 min of irradiation, showing a half life of 100.4 min. At the same time, only 55% of the organic nitrogen was mineralized and is mainly transformed into ammonium ions and in a negligible extent into nitrate ions. Hydroxyl radicals ($HO^\bullet$) were determined to be the predominant reactive species during photocatalysis by means of scavenging experiments. Based on by-product identification using HR-LC-MS and GC-MS techniques a possible multi-step degradation scheme was proposed. The pathways mainly include hydroxylation, oxidation and dealkylation of isopropyl chain. Finally, Microtox bioassay was employed in evaluating the ecotoxicity of solutions treated by the photocatalytic process. The % inhibition of the luminescent bacterium *Vibrio Fischeri* varies below 25%

during the photocatalytic treatment, indicating the formation of intermediate compounds of low toxicity.

According to the results obtained for the photocatalytic oxidation of the studied organic pollutants-models and photocatalytic reduction of Cr(VI), heterogeneous photocatalysis was shown to be a great potential as a sustainable treatment technology. Its inherent destructive nature, not involving mass transfer, the potential use of solar radiation as well as the combination of heterogeneous photocatalysis with biological and/or physicochemical methods make this method particularly attractive for environmental decontamination and detoxification.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	1
1.1.	Νερό και υδάτινα συστήματα	1
1.2.	Το πρόβλημα του νερού	5
1.3.	Οργανικοί ρύποι και υδάτινο περιβάλλον	11
1.4.	Διεργασίες διάσπασης αναδυσόμενων οργανικών ρύπων στο περιβάλλον	11
1.4.1.	Βιοδιάσπαση.....	12
1.4.2.	Αβιοτικές διεργασίες.....	13
1.4.2.1.	Υδρόλυση.....	13
1.4.2.2.	Οξείδωση	15
1.4.2.3.	Αναγωγή.....	16
1.4.2.4.	Φωτοδιάσπαση.....	17
1.5.	Άμεση φωτόλυση.....	19
1.6.	Έμμεση φωτοδιάσπαση	20
1.7.	Αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης των υδατικών συστημάτων.....	21
1.8.	Επιλεγμένοι ρύποι προτεραιότητας	24
1.8.1.	DEET (N, N diethyl toluamide)	24
1.8.2.	Metribuzin(4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one.....	26
1.8.3.	Ενώσεις που προσδίδουν γεύση και οσμή-H περίπτωση της 2-ισοπρόπυλο-3-μεθοξύ πυραζίνης.....	28
1.8.4.	Φαινολικές ενώσεις	33
1.8.5.	Βενζοϊκό οξύ	37
1.8.6.	Εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)).....	39
1.8.7.	Πενταχλωροφαινόλη	44
1.9.	Σκοπός και αντικείμενο διατριβής.....	47
2.	ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗΣ (Π.Ο.Μ.Α)	50
2.1.	Γενικά για τις Π.Ο.Μ.Α.....	50
2.2.	Δραστικά ενδιάμεσα είδη κατά την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α.....	53
2.3.	Πλεονεκτήματα- Μειονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.	57
2.4.	Συνδυασμός των Π.Ο.Μ.Α. με φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	59
2.5.	Φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α.	65
2.5.1.	Φωτόλυση.....	67
2.5.2.	Φωτόλυση υπεριώδους ακτινοβολίας υπό κενό (Vacuum UV, VUV)	67
2.5.3.	UV/H ₂ O ₂	68
2.5.4.	O ₃ /UV - O ₃ /UV/H ₂ O ₂	70
2.5.5.	Διεργασία Fenton και Photo- Fenton	72
3.	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	74

3.1.	Εισαγωγή	74
3.2.	Ετερογενής φωτοκατάλυση ως τεχνολογία αντιρρύπανσης.....	76
3.3.	Φωτοκαταλύτες στην ΕΦ	78
3.3.1.	Θεμελιώδεις αρχές-Ενεργειακές Ζώνες & Αγωγιμότητα των ημιαγωγών	78
3.3.2.	Επίπεδο Fermi	81
3.3.3.	Επιφανειακές ιδιότητες	82
3.3.4.	Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη	83
3.3.5.	Φωτοδιέγερση ημιαγωγών	85
3.3.6.	Τύποι φωτοκαταλυτών στην ΕΦ-Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης.....	87
3.3.7.	Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2).....	89
3.4.	Τροποποίηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 -Ακινητοποίηση του TiO_2	93
3.4.1.	Εισαγωγή.....	93
3.4.2.	Σύνθετοι ή συζευγμένοι ημιαγωγοί (Composite or coupled semiconductors)...	94
3.4.3.	Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις (Dye sensitization).....	96
3.4.4.	Ενίσχυση με ιόντα μετάλλων	97
3.4.5.	Εναπόθεση ευγενών μετάλλων	99
3.4.6.	Ενίσχυση με ιόντα αμετάλλων	100
3.4.7.	Ακινητοποίηση	103
3.5.	Βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	106
3.5.1.	Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	106
3.5.2.	Ταχύτητα αντίδρασης της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	113
3.6.	Επίδραση λειτουργικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση	117
3.6.1.	Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος	117
3.6.2.	Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη	118
3.6.3.	Επίδραση του pH του διαλύματος.....	119
3.6.4.	Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβολήσης	120
3.6.5.	Επίδραση οξειδωτικών	120
3.6.6.	Επίδραση ανόργανων ιόντων, διαλυτών και χουμικών οξέων.....	121
3.6.7.	Επίδραση του οξυγόνου	123
3.7.	Εφαρμογές της Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης για την απομάκρυνση ρύπων	124
4.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ- ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ	128
4.1.	Χημειομετρία.....	128
4.2.	Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης (Response Surface Methodology, RSM)....	129
4.2.1.	Εισαγωγή.....	129

4.2.2.	Βήματα/ Στάδια εφαρμογής της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης (RSM).....	130
4.2.2.1.	Διαλογή των παραμέτρων (Screening of variables)	130
4.2.2.2.	Επιλογή πειραματικού σχεδιασμού	131
4.2.2.3.	Κεντρικός Σύνθετος Πειραματικός Σχεδιασμός (Central Composite Design, CCD).....	135
4.2.2.4.	Προσαρμογή μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα-Εκτίμηση μοντέλου.....	137
4.2.2.5.	Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών.....	138
4.2.2.6.	Μελέτη επιβεβαίωσης (Confirmation study)	140
4.3.	Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (Artificial Neural Networks)	141
4.3.1.	Εισαγωγή.....	141
4.3.2.	Μοντέλο τεχνητού νευρώνα.....	142
4.3.3.	Αρχιτεκτονική (τοπολογία) τεχνητών νευρωνικών δικτύων.....	143
4.3.4.	Πολλαπλών στιβάδων ή Πολυστιβαδικά νευρωνικά δίκτυα (Multi-layer perceptrons, MLPs).....	145
4.3.4.1.	Βασικά χαρακτηριστικά πολυστιβαδικών τεχνητών νευρωνικών δικτύων	147
4.3.4.2.	«Εκπαίδευση»/«Εκμάθηση» νευρωνικών δικτύων.....	148
4.3.5.	Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα τεχνητών νευρωνικών δικτύων	151
5.	ΥΛΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	153
5.1.	Πρότυπες ενώσεις-Διαλύτες-Αντιδραστήρια-Υλικά	153
5.1.1.	Πρότυπες ενώσεις.....	153
5.1.2.	Διαλύτες	153
5.1.3.	Αντιδραστήρια-Υλικά	153
5.2.	Συσκευές-Αναλυτικά Όργανα	155
5.2.1.	Συσκευές	155
5.2.2.	Αναλυτικά Όργανα.....	155
5.3.	Πειραματική πορεία φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης.....	156
5.4.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων προτεραιότητας	157
5.5.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων	159
5.6.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI).....	159
5.7.	Μελέτη ανοργανοποίησης των οργανικών ρύπων	159
5.7.1.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC). 160	
5.7.2.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανιόντων (νιτρικών, νιτρωδών, θεικών και χλωριούχων ιόντων)	161
5.7.3.	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων	162
5.8.	Προσδιορισμός της τοξικότητας- Η τεχνική Microtox	162

5.9.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων προτεραιότητας.....	163
5.9.1.	Εκχύλιση υδατικών δειγμάτων.....	164
5.9.2.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων προτεραιότητας με σύστημα αέριας χρωματογραφίας- φασματομετρίας μάζας	165
5.9.3.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων προτεραιότητας με σύστημα υγρής χρωματογραφίας-υπερυψηλής πίεσης- συζευγμένης φασματομετρίας μαζών UPLC-ESI-MS/ MS με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών LIT-Orbitrap	167
5.10.	Φασματοσκοπία ηλεκτρομαγνητικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)	169
5.11.	Στοιχειακή Ανάλυση	169
6.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Cr(VI)-BENZOΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ PENTACHΛΩΡΟΦΑΙΝΟΛΗΣ-ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....	170
6.1.	Φωτοκαταλυτική οξείδωση επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων	170
6.1.1.	Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τα πολυστιβαδικά νευρωνικά δίκτυα	170
6.1.1.1.	Επιλογή παραμέτρων και πειραματικού σχεδιασμού	170
6.1.1.2.	Πειραματικός σχεδιασμός.....	171
6.1.1.3.	Επίδραση των παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα - Βελτιστοποίηση διεργασίας	182
6.1.1.4.	Μελέτη επίδρασης υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων.....	183
6.2.	Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του δυαδικού συστήματος Cr(VI)-Βενζοϊκού Οξέος (BA).....	186
6.2.1.	Εκτίμηση της πιθανής συνεργιστικής δράσης της ταυτόχρονης φωτοοξείδωσης- φωτοαναγωγής του Cr(VI) και BA	186
6.2.2.	Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του Cr (VI) και του Βενζοϊκού οξέος με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης	189
6.2.2.1.	Επιλογή των παραμέτρων	189
6.2.2.2.	Επιλογή του πειραματικού σχεδιασμού	189
6.2.2.3.	Μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του Cr(VI) με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης.	189
6.2.2.4.	Μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του Βενζοϊκού οξέος με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης.	200
6.2.3.	Επικύρωση του μοντέλου - Κινητική φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) και οξείδωσης του Βενζοϊκού Οξέος στις βέλτιστες συνθήκες.....	208
6.3.	Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης.....	210

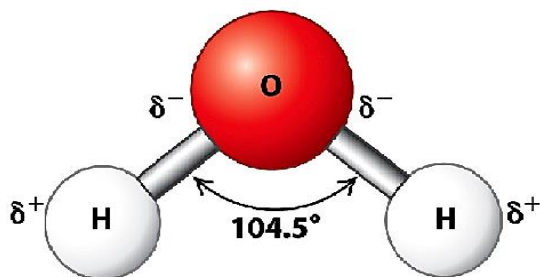
6.3.1.	Προκαταρκτικά πειράματα φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP.....	210
6.3.2.	Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP.....	217
6.3.2.1.	Επίδραση των παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP	221
6.3.2.2.	Επικύρωση μοντέλου-Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP στις βέλτιστες συνθήκες.....	228
6.3.3.	Συνεισφορά HO [•] και ηλεκτρονίων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP	229
6.3.4.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας	231
7.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΚΤΟΝΟΥ DEET.....	241
7.1.	Προκαταρκτικά Πειράματα: Προσρόφηση στο σκοτάδι και άμεση φωτόλυση.....	241
7.2.	Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης	242
7.2.1.	Επιλογή παραμέτρων-Κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός-Ανάπτυξη και αξιολόγηση μοντέλου	242
7.2.2.	Επίδραση των παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET	247
7.3.	Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET με Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα	252
7.4.	Σύγκριση της Μεθοδολογίας Επιφάνειας Απόκρισης-Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων	256
7.5.	Κινητική φωτοκαταλυτικής διάσπασης - Μελέτη ανοργανοποίησης του DEET ...	258
7.6.	Συνεισφορά δραστικών ειδών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET	261
7.7.	Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας.....	265
7.7.1.	Υδροξυλιωμένα προϊόντα	269
7.7.2.	Οξειδωμένα προϊόντα.....	273
7.7.3.	Απαλκυλιωμένα προϊόντα μετασχηματισμού	274
7.7.4.	Προϊόντα διάνοιξης.....	276
7.8.	Ταυτοποίηση ενδιάμεσων οργανικών ριζών κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET	279
7.8.1.	Ταυτοποίηση οργανικών ριζών	281
7.9.	Πορείες διάσπασης του βιοκτόνου DEET	281
7.10.	Μελέτη μεταβολής τοξικότητας	290
7.11.	Επίδραση οργανικής ύλης στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET.....	291
7.11.1.	Επίδραση χουμικών και φουλβικών οξέων στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET	292

7.11.2. Επίδραση χουμικών οξέων και φουλβικού οξέος εδάφους στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση του DEET.....	298
8. ΦΩΤΟΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ METRIBUZIN ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΗ ΑΚΤΙΝΟΜΥΚΗΤΩΝ 2-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΟ -3-ΜΕΘΟΞΥ ΠΥΡΑΖΙΝΗΣ	302
8.1. Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του Metribuzin	302
8.1.1. Κινητική φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης του Metribuzin	302
8.1.2. Συνεισφορά δραστικών ειδών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του MET	305
8.1.3. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού του MET με τεχνικές φασματομετρίας μάζας.	307
8.1.4. Μελέτη μεταβολής τοξικότητας.....	319
8.2. Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διάσπαση της 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνης (IPMP).....	320
8.2.1. Κινητική φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης της IPMP	320
8.2.2. Συνεισφορά δραστικών ειδών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP	322
8.2.3. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας.	324
8.2.4. Μελέτη μεταβολής τοξικότητας.....	337
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	338
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	343
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	

1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

1.1. Νερό και υδάτινα συστήματα

Το νερό αποτελεί τον πολυτιμότερο φυσικό πόρο του πλανήτη και απαραίτητο στοιχείο για τη ζωή και την ανθρωπότητα. Καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό της γης, συνιστά τα υδάτινα συστήματα και ρυθμίζει τις ιδιότητες τους (Malato et al., 2003). Βρίσκεται και στις τρεις κοινές καταστάσεις της ύλης (στερεή, υγρή, αέρια) και λόγω της γωνιακής διάταξης των



Σχήμα 1.1: Δομή μορίου νερού (Lodish et al., 2008).

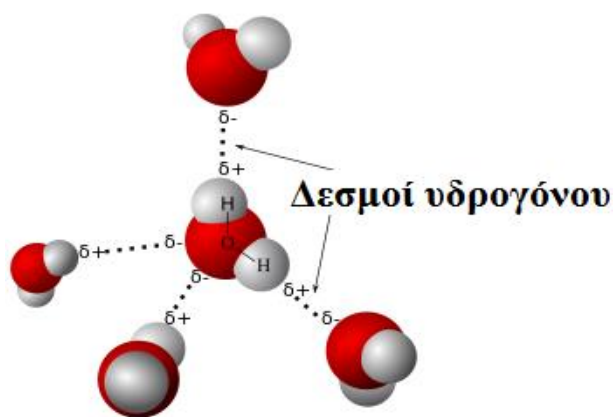
δεσμών O-H (περίπου 105°) (Σχήμα 1.1), το μόριο του νερού παρουσιάζει υψηλή διπολική ροπή. Το αρνητικό φορτίο είναι συγκεντρωμένο στο άτομο του οξυγόνου προς την πλευρά των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και το θετικό φορτίο

στον ενδιάμεσο χώρο ανάμεσα στα άτομα υδρογόνου. Η πόλωση των δεσμών στο μόριο του νερού έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη

ισχυρών διαμοριακών ηλεκτροστατικών έλξεων, των δεσμών υδρογόνου (hydrogen bonds), μεταξύ του ηλεκτροθετικού ατόμου του υδρογόνου ενός μορίου και των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων του οξυγόνου ενός γειτονικού μορίου νερού (Σχήμα 1.2) (Manahan, 2000).

Η μοριακή του δομή, αν και απλή, οδηγεί σε μοναδικές ιδιότητες, που το καθιστούν ζωτικό στοιχείο για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής στον πλανήτη Γη και του προσδίδουν ρυθμιστικό ρόλο στην οικονομία και τη σύγχρονη τεχνολογική ανάπτυξη. Η

μεγάλη θερμοχωρητικότητα, η υψηλή διηλεκτρική σταθερά, η μεγάλη διαλυτική ικανότητα είναι μερικές από τις



Σχήμα 1.2: Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού (Manahan, 2000).

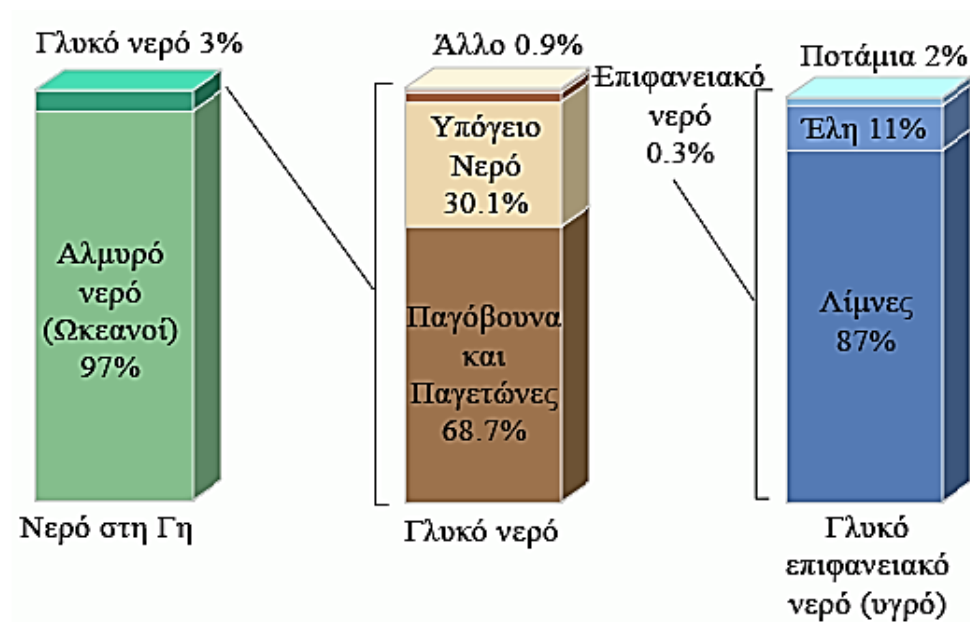
χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 (Manahan, 2000; Φυτιάνος και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2009).

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού (Manahan, 2000; Φυτιάνος και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2009; Αλμπάνης, 1999).

Ιδιότητα	Σύγκριση με άλλες ενώσεις	Σημασία για το φυσικό και βιολογικό περιβάλλον
Θερμοχωρητικότητα $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ Λανθάνουσα θερμότητα τήξης	Μεγαλύτερη από όλα τα υγρά, εξαιρούμενης της NH_3 Μεγαλύτερη όλων, εξαιρούμενης της NH_3	Εμποδίζει μεγάλες διακυμάνσεις θερμοκρασίας Θερμοστατικό αποτέλεσμα στο σημείο πήξης λόγω απορρόφησης ή απελευθέρωσης λανθάνουσας θερμότητας
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης $585 \text{ cal g}^{-1} \text{ } 20^\circ \text{C}$ Θερμική διαστολή	Μεγαλύτερη από όλες τις ενώσεις Η θερμοκρασία της μέγιστης πυκνότητας ελαττώνεται με την αύξηση της αλατότητας (καθαρό νερό 4°C)	Δρα ρυθμιστικά στη μεταφορά θερμότητας και νερού στην ατμόσφαιρα Σημαντικό ρόλο στην κατανομή της θερμοκρασίας και τη στρωματοποίηση των υδάτινων μαζών στις λίμνες. (Τα γλυκά νερά και το αραιό θαλασσινό νερό αποκτούν τη μέγιστη πυκνότητα τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο πήξης.)
Επιφανειακή τάση	Μεγαλύτερη όλων των υγρών	Ιδιότητα σημαντική για τη φυσιολογία του κυττάρου. Ελέγχει ορισμένα επιφανειακά φαινόμενα και το σχηματισμό σταγόνων.
Διαλυτική ικανότητα	Διαλύει τις περισσότερες ενώσεις και σε μεγαλύτερες ποσότητες από όλα τα υγρά	Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση διαφόρων φυσικών και βιολογικών φαινομένων.
Διηλεκτρική σταθερά	Το καθαρό νερό έχει την υψηλότερη από όλα τα υγρά	Υψηλός βαθμός διάστασης των ανόργανων ουσιών
Ηλεκτρολυτική διάσταση	Πολύ μικρή	Το νερό είναι μια ουδέτερη ένωση με ίσο αριθμό H^+ και OH^-
Διαύγεια	Σχετικά μεγάλη	

Αν και η υδρόσφαιρα καταλαμβάνει τα $\frac{3}{4}$ της επιφάνειας της γης, το νερό είναι ένας περιορισμένος φυσικός πόρος. Από το σύνολο του νερού που υπάρχει στη γη, το μεγαλύτερο ποσοστό (97%) ανήκει στους ωκεανούς και είναι ακατάλληλο για άμεση χρήση, λόγω της

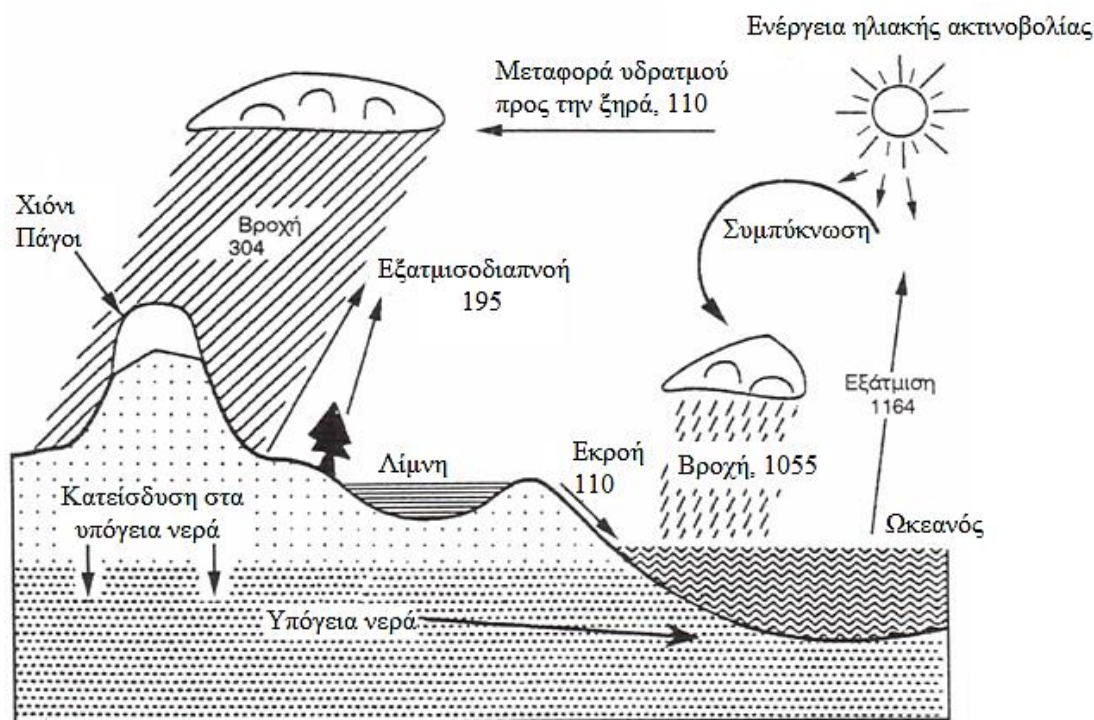
υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα. Αντίθετα, το γλυκό νερό (χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα) αποτελεί μόνο το 3% της συνολικής ποσότητας του νερού στον πλανήτη μας και από αυτό το μεγαλύτερο μέρος του, περίπου 70%, βρίσκεται σε στερεή κατάσταση (παγετώνες και παγόβουνα) και το υπόλοιπο 30% σε μη προσβάσιμους υδροφόρους ορίζοντες (Σχήμα 1.3). Επομένως, ένα πολύ μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του νερού είναι διαθέσιμο για ανθρώπινη χρήση και η διατήρησή του είναι ζωτικής σημασίας (El-Ghonemy, 2012).



Σχήμα 1.3: Παγκόσμια κατανομή του νερού της γης (El-Ghonemy, 2012).

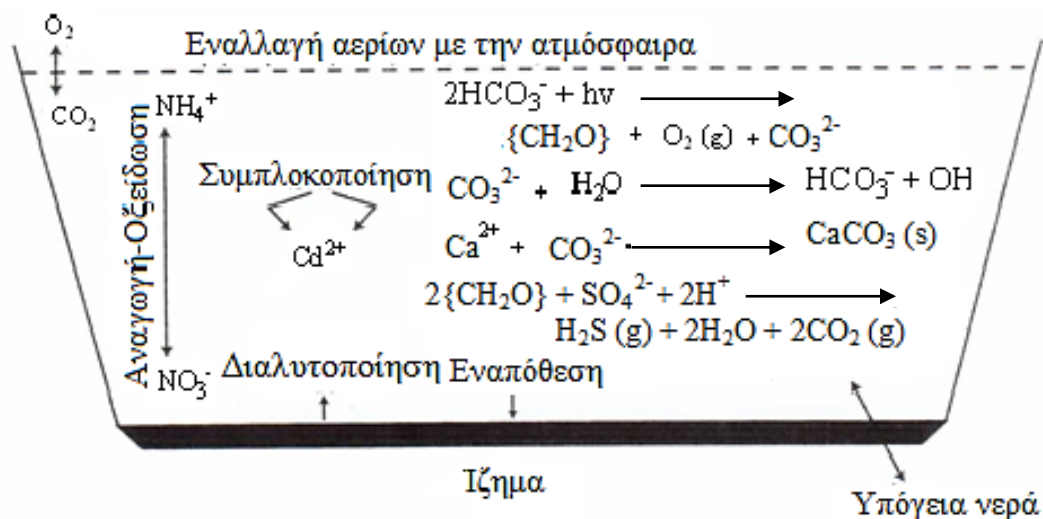
Τα υδάτινα συστήματα λειτουργούν, συνδέονται και αλληλοεξαρτώνται του υδρολογικού κύκλου του νερού (Σχήμα 1.4). Ο κύκλος του νερού περιλαμβάνει τη μεταφορά νερού σε διαφορετικές υδάτινες μάζες που υποδιαιρούνται σε μικρότερες ανάλογα με τα φυσικά τους χαρακτηριστικά όπως: ωκεανοί, θάλασσες, λίμνες, ποταμοί, χείμαρροι, λιμνοθάλασσες, παράκτιες περιοχές, υγρότοποι, υδρατμοί της ατμόσφαιρας και υπόγεια νερά. Υπάρχει σημαντική φυσική αλληλεπίδραση και διασύνδεση της υδρόσφαιρας και της λιθόσφαιρας η οποία είναι τμήμα της γεώσφαιρας που είναι προσιτό στο νερό. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες επηρεάζουν καθοριστικά αυτές τις αλληλεπιδράσεις επιταχύνοντας κυρίως τις επιμέρους διεργασίες τους. Μετατροπές ή επεμβάσεις (μετατροπές δασών ή υγροτόπων σε αγροτικές εκτάσεις ή εντατικοποίηση της αγροτικής παραγωγής) που ελαττώνουν τη βλάστηση και τη διαπνοή (απώλεια των υδρατμών από τα φυτά) επηρεάζει το μικροκλίμα της περιοχής, με αποτέλεσμα την αύξηση των βροχοπτώσεων, τη διάβρωση των εδαφών, τη

συσσώρευση ιζημάτων και την αλλαγή των χημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των υδατικών συστημάτων (Spiro and Stigliani, 2002; Manahan, 2000; Βαλαβανίδης, 2008).



Σχήμα 1.4: Ο Υδρολογικός κύκλος του νερού και οι ποσότητες (τρισεκατομμύρια λίτρα ανά ημέρα) του νερού που μεταφέρονται από και προς την ατμόσφαιρα (Manahan, 2000; Φυτιάνος και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2009).

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νερών είναι αποτέλεσμα σημαντικών διεργασιών και ισορροπιών που επήλθαν μετά από αιώνες. Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των νερών είναι η οξύτητα και η αλκαλικότητα (pH) λόγω της διάλυσης αλάτων διαφόρων οξέων και βάσεων, και συμπλοκών μετάλλων και μεταλλοειδών. Οι χημικές διεργασίες στο υδάτινο περιβάλλον περιλαμβάνουν ποικίλες αντιδράσεις όπως οξέο-βασικές, διαλυτοποίησης, οξειδοαναγωγικές και αντιδράσεις συμπλοκοποίησης (Σχήμα 1.5). Σε αντιδράσεις συμπλοκοποίησης εκτός από μεταλλικά ιόντα λαμβάνουν μέρος και οργανικές ουσίες με πολύπλοκη δομή, όπως χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα, κ.λπ. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής λαμβάνουν χώρα για έναν μεγάλο αριθμό ενώσεων στα υδατικά συστήματα καταλυόμενες συχνά από μέταλλα ή/και βακτήρια του νερού. Στη χημεία φυσικών υδάτων, ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα, κατά τη φωτοσύνθεση των φυκών μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση του pH του νερού, λόγω απομάκρυνσης του διαλυμένου CO_2 , μετατροπή των ιόντων HCO_3^- σε ιόντα CO_3^{2-} τα οποία αντιδρούν με κατιόντα ασβεστίου στο νερό και καταβυθίζεται CaCO_3 (Manahan, 2000; Βαλαβανίδης, 2008).



Σχήμα 1.5: Οι κυριότερες χημικές διεργασίες και αντιδράσεις σε φυσικά νερά (Manahan, 2000; Φυτιάνος και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2009).

1.2. Το πρόβλημα του νερού

Η έλλειψη και η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού αποτελούν δύο από τις πλέον μεγάλες προκλήσεις του αιώνα που διανύουμε (Eltawil et al., 2009) και εν δυνάμει ανασταλτικούς παράγοντες για την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη σε παγκόσμιο επίπεδο (Singh, 2007). Οι σύγχρονες παραγωγικές δραστηριότητες και η εντατικοποίηση των υφιστάμενων, οι κλιματικές αλλαγές και οι ανάγκες που προκύπτουν από την αύξηση του πληθυσμού και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, οδηγούν διαρκώς σε μεγαλύτερη ζήτηση νερού κατάλληλης ποιότητας (Verstraete et al., 2009). Ταυτόχρονα, η συνεχής υποβάθμιση της ποιότητας των υδατικών πόρων μέσω των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι βασικότερες επιδράσεις της ρύπανσης στα υδάτινα συστήματα περιλαμβάνουν δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα του ύδατος, την καταστροφή των φυσικών ενδιαιτημάτων (habitat) των υδρόβιων οργανισμών, οξείες και υπό-οξείες τοξικές επιδράσεις για την υγεία τους και κατ' επέκταση στην υγεία των ανθρώπων (Βλαχογιάννη και Βαλαβανίδης, 2010; Ahmed et al., 2010).

Η παρακολούθηση των ποσοτικών και ποιοτικών δεδομένων της τελευταίας δεκαετίας αναδεικνύει την ύπαρξη σημαντικών προβλημάτων που σχετίζονται με το νερό και είναι χαρακτηριστικά της περιοχής που επικεντρωνόμαστε. Σύμφωνα με στοιχεία διεθνών οργανισμών (Ταμείο Ηνωμένων Εθνών για τα Παιδιά (United Nations Children's Fund (UNICEF)) και Παγκόσμιος Οργανισμός υγείας (World Health Organization (WHO)) περισσότεροι από 1,1 δισεκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε κατάλληλους υδατικούς πόρους και περίπου 2,4 δισεκατομμύρια ζουν σε συνθήκες υγιεινής που δεν

πληρούν τις βασικές προδιαγραφές (Tarrass and Benjelloun, 2012). Στις αναπτυσσόμενες χώρες, η έλλειψη καθαρού πόσιμου νερού και επαρκών συνθηκών υγιεινής συντελούν στο θάνατο 1,6 εκατομμυρίων ανθρώπων ετησίως (Tarrass and Benjelloun, 2012). Οι προβλέψεις για το μέλλον είναι δυσοίωνες, αφού το 2050 εκτιμάται ότι δυο με επτά δισεκατομμύρια άνθρωποι δεν θα έχουν πρόσβαση σε επαρκή αποθέματα νερού (United Nations, 2006).

Αν και οι χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης διαθέτουν άφθονους υδατικούς πόρους και ιδιαίτερα καλές συνθήκες υγιεινής σε σύγκριση με άλλες χώρες του πλανήτη, τα τελευταία χρόνια έχουν έλθει αντιμέτωπες με το πρόβλημα της ρύπανσης του νερού (Bixio et al., 2006; Malato et al., 2003). Η θεαματική πρόοδος της βιομηχανίας και των τεχνολογιών καθώς και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου ζωής, ειδικά στις βιομηχανικές χώρες του κόσμου, συνετέλεσαν στην εισαγωγή ενός αυξανόμενου αριθμού ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον, με διαφορετικές ιδιότητες και φυσικοχημική συμπεριφορά όπως βαρέα μέταλλα, παρασιτοκτόνα, θρεπτικά υλικά αλλά και αναδυόμενους ρύπους όπως ενδοκρινικούς διαταράκτες, φαρμακευτικές ενώσεις κ.α. (Malato et al., 2009).

Παρά το γεγονός ότι κατά τις τελευταίες δεκαετίες το ζήτημα της προστασίας των υδατικών πόρων λάμβανε όλο και μεγαλύτερες διαστάσεις και προβολή, μόνο τα τελευταία χρόνια έγινε σαφές ότι η ζωή στον πλανήτη απειλείται άμεσα από την αλόγιστη χρήση και ρύπανση του νερού (Houtman, 2010). Τα τελευταία χρόνια, τόσο σε παγκόσμιο αλλά κυρίως σε ευρωπαϊκό επίπεδο, παρατηρείται μια προσπάθεια για θέσπιση διαρκώς αυστηρότερων νόμων και διατάξεων που αφορούν την πολιτική περιβάλλοντος, αντικατοπτρίζοντας την αυξημένη ανάγκη για βέλτιστη και βιώσιμη χρήση των υδατικών πόρων (Pera-Titus et al., 2004). Πριν από μερικά χρόνια η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος EPA (Environmental Protection Agency) επικεντρώθηκε σε 126 επιλεγμένες ενώσεις και στοιχεία, που ονομάστηκαν ρύποι προτεραιότητας (priority pollutants) και περιλαμβάνουν πέντε κύριες κατηγορίες: 1) Μέταλλα, 2) Φυτοφάρμακα και πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), 3) Ημιπτητικές οργανικές ενώσεις, 4) Πτητικά οργανικά και 5) Υπόλοιπες χημικές ενώσεις (Woodard and Curran, 2006)

Το 2000 η Ευρωπαϊκή ένωση αναγνωρίζοντας τη σπουδαιότητα του νερού ως αγαθού πρωταρχικής σημασίας για την επιβίωση του ανθρώπου και των οικοσυστημάτων καθώς και την ανάγκη βελτίωσης της ποιότητας και προστασίας των υδάτινων πόρων, θέσπισε την Οδηγία-Πλαίσιο που έθεσε τα θεμέλια για τη διαχείριση και προστασία των υδατικών πόρων. Η Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά 2000/60/ΕΕ αποτελεί μία ολιστική και καινοτόμο προσπάθεια προστασίας και διαχείρισης των υδατικών πόρων και θεσπίζει ένα πλαίσιο για την προστασία

όλων των υδάτινων συστημάτων (εσωτερικών επιφανειακών, μεταβατικών, παράκτιων και υπόγειων υδάτων) ώστε (2000/60/ΕΕ):

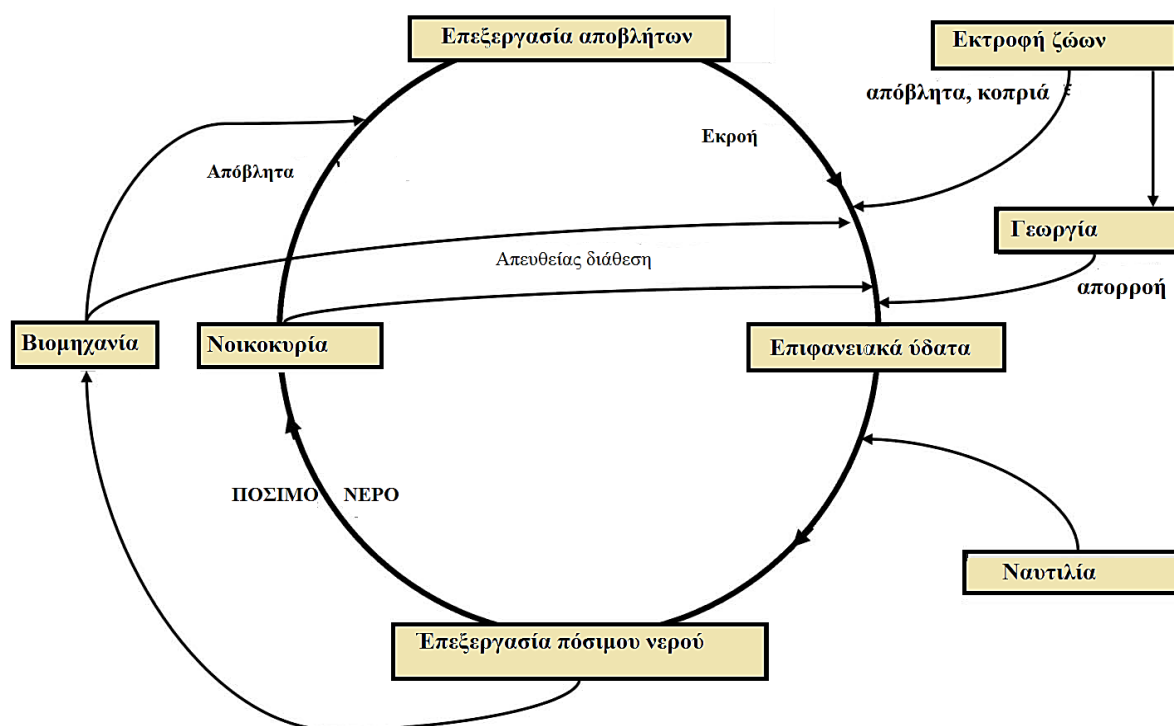
- ☒ Να αποτρέπεται η περαιτέρω υποβάθμιση των υδάτων και να προστατεύονται και να βελτιώνονται οι υδατικοί πόροι.
- ☒ Να προωθείται η βιώσιμη διαχείριση των υδάτων, μέσω της μακροπρόθεσμης προστασίας των υδατικών πόρων.
- ☒ Να ενισχύεται η βελτίωση του υδάτινου περιβάλλοντος μέσω εφαρμογής συγκεκριμένων μέτρων για τη σταδιακή μείωση της απόρριψης ρυπαντικών ουσιών προτεραιότητας και την εξάλειψη της απόρριψης τοξικών ρυπαντικών ουσιών προτεραιότητας.
- ☒ Να εξασφαλίζεται η προοδευτική μείωση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων και να αποτρέπεται η περαιτέρω ρύπανση τους.
- ☒ Να συμβάλει στο μετριασμό (εξομάλυνση) των επιπτώσεων από πλημμύρες και ξηρασίες.

Για την εναρμόνιση της Κοινοτικής Οδηγίας στο ελληνικό δίκαιο το 2003 εκδόθηκε ο Νόμος 3199 για την προστασία και διαχείριση των υδάτων. Σε μεγάλο βαθμό ο Ν. 3199/2003 αναφέρεται στη διοικητική οργάνωση του εθνικού φορέα διαχείρισης με τη θέσπιση της Εθνικής Επιτροπής Υδάτων με όλους τους αρμόδιους φορείς, του Εθνικού Συμβουλίου Υδάτων, της Κεντρικής Υπηρεσίας Υδάτων, των Διευθύνσεων Υδάτων των Περιφερειών και των Περιφερειακών Συμβουλίων Υδάτων (Ν. 3199/2003). Η εναρμόνιση ουσιαστικών θεμάτων της Οδηγίας πραγματοποιήθηκε με την έκδοση του Προεδρικού Διατάγματος 51/2007 το οποίο καθορίζει μέτρα και διαδικασίες για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ (ΠΔ 51/2007).

Το 2001 με την Απόφαση 2455/2001/ΕΚ και την ενσωμάτωση της στην κοινοτική οδηγία του 2000 η Ευρωπαϊκή Ένωση εξέδωσε μία λίστα με 33 ενώσεις προτεραιότητας λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο παραμονής τους στο περιβάλλον, την τοξικότητά τους, τη βιοσυσσωρευση, τη διαδομένη χρήση και την ανίχνευση τους σε επιφανειακά ύδατα, οι οποίες ταξινομούνται σε επικίνδυνους και μη-επικίνδυνους ρύπους προτεραιότητας (Bueno et al., 2012). Από τους 33 συνολικά ρύπους που καθορίζονται ως ρύποι προτεραιότητας οι 25 έχουν χαρακτηριστεί ως επικίνδυνοι. Πιο πρόσφατα στην Κοινοτική Οδηγία 2008/105/ΕΚ (2008/105/ΕΚ) αναγράφονται για πρώτη φορά πρότυπα ποιότητας για την εξασφάλιση της προστασίας του υδάτινου περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας (Bueno et al., 2012) (Παραρτήματα Ι). Σε μελλοντικά στάδια υλοποίησης της Οδηγίας Πλαίσιο αναμένεται η αναθεώρηση του καταλόγου των ρύπων προτεραιότητας

καθώς ήδη, με πρόταση του 2012 που βρίσκεται σε διαδικασία ανασκόπησης της αξιολόγησης προτείνεται η προσθήκη 15 νέων ενώσεων, περιλαμβάνοντας αναδυόμενους ρύπους όπως φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (EC. Proposal 2011/0429; Bueno et al., 2012; Pomies et al., 2013) (Παράρτημα Ι).

Ως «αναδυόμενοι ρύποι» ορίζονται οι χημικές ουσίες οι οποίες δεν περιλαμβάνονται στους ήδη υπάρχοντες κανονισμούς της ποιότητας των υδάτων, δεν έχει προηγουμένως μελετηθεί η επίδρασή τους στο περιβάλλον και φαίνεται να έχουν δυνητικές αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία (Zuloaga et al., 2012; Prieto-Rodríguez et al., 2013a). Στην ευρεία κατηγορία των «αναδυόμενων ρύπων» περιλαμβάνονται πολυάριθμες κατηγορίες και υποκατηγορίες ουσιών και οι μεταβολίτες αυτών, μεταξύ των οποίων φαρμακευτικές ενώσεις, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, φυτοφάρμακα, πρόσθετα τροφίμων, κτηνιατρικά φάρμακα και σκευάσματα κ.α. (Lapworth et al., 2012). Ενδεικτικές κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων και αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ενώσεων της κάθε κατηγορίας συνοψίζονται στον Πίνακα 1.2 (Farré et al., 2008), ενώ οι διεργασίες μεταφοράς τους στο υδάτινο περιβάλλον παρίστανται γραφικά στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Διεργασίες μεταφοράς οργανικών ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον (Houtman, 2010).

Οι ουσίες αυτές διαχωρίζονται από τους κλασσικούς περιβαλλοντικούς ρύπους και εντοπίζονται συχνά τα τελευταία χρόνια σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, σε ιζήματα, στο

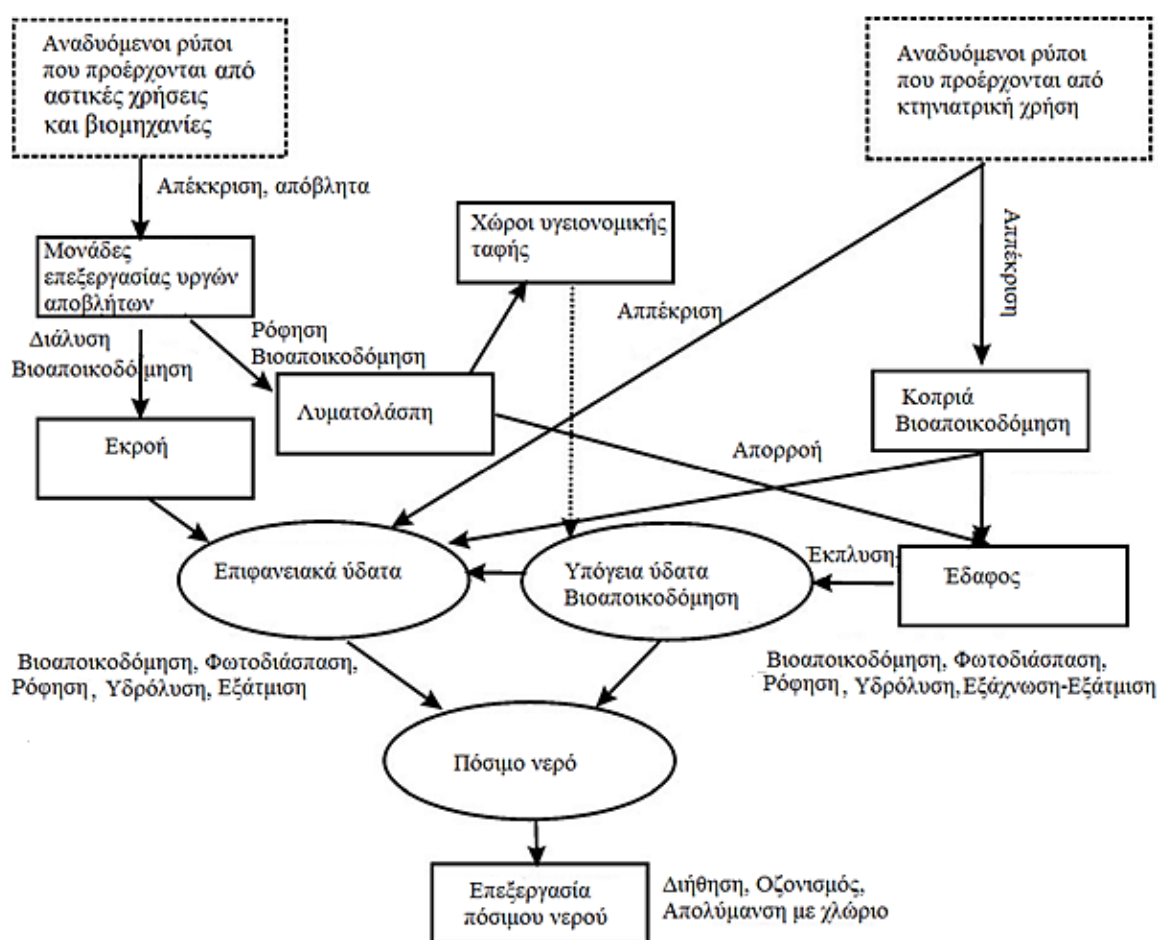
έδαφος και στον αέρα (Matamoros et al., 2012). Κύρια οδός μεταφοράς των αναδυόμενων οργανικών μικρορύπων στα επιφανειακά ύδατα είναι οι μονάδες επεξεργασίας των υγρών αστικών αποβλήτων μέσω της διοχέτευσης των επεξεργασμένων λυμάτων σε διάφορα υδάτινα συστήματα που έχουν χαρακτηριστεί ως αποδέκτες όπως υδατορεύματα, θάλασσες, ποταμοί κ.α. Στα αστικά λύματα ανιχνεύονται ευρύτατα παραπροϊόντα του ανθρώπινου μεταβολισμού και διάφορες χημικές ενώσεις καθημερινής χρήσης αποτελώντας μια από τις βασικότερες πηγές εισόδους οργανικών μικρορύπων στο υδάτινο περιβάλλον εξαιτίας της μερικής απομάκρυνσης των ρύπων κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας τους. Επομένως οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων γίνονται όλο και περισσότερο στόχος μελέτης όσο αφορά την ποιότητα των εκροών που καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες και το βαθμό απομάκρυνσης των οργανικών μικρορύπων που επιτυγχάνεται (Choubert et al., 2011; Stamatis et al., 2010).

Πίνακας 1.2: Ενδεικτικές κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων και αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ενώσεων της κάθε κατηγορίας (Farré et al., 2008; Stuart et al., 2012).

Κατηγορίες ενώσεων	Παραδείγματα
Φυτοφάρμακα και μεταβολίτες	Glyphosate, chloridazon, metribuzin, clopyralid, bentazone, dichlorprop
Ναρκοτικές ουσίες	Αμφεταμίνη, κοκαΐνη, τετραϋδροκανναβινόλη
Επιβραδυντικά φλόγας	Χλωροαλκάνια (C ₁₀ -C ₁₃), εξάβρωμοκυκλοδεκανίο, πολυβρωμιούχοι διφαινύλο αιθέρες, τετράβρωμο δισφαινόλη Α, τρι-(2-χλωροαιθύλο)φωσφορικός εστέρας
Πρόσθετα βενζίνης	Διάλυτο αιθέρες, μέθυλο-t-βούτυλο αιθέρας
Βιομηχανικά πρόσθετα και αντιδραστήρια	Χηλικά αντιδραστήρια (EDTA), αρωματικοί σουλφο-εστέρες
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας	Βενζοφαινόνη, N,N-διαίθυλο-τολουαμίδη, μεθυλοβενζυλιδένιο, τρικλοσάνη,
Αρώματα, εντομοαπωθητικά, σαπούνια, αντιμικροβιακά, αντιηλιακά	πολυκυκλικές και μακροκυκλικές ενώσεις αρωματικών ενώσεων
Φαρμακευτικές ουσίες	
Αναλγητικά και αντί-φλεγμονώδεις ουσίες, ανθρώπινα και κτηνιατρικά αντιμικροβιακά, αντιεπιληπτικά, ρυθμιστές λιπιδίων του αίματος, ψυχιατρικά φάρμακα, αντικαρκινικά φάρμακα, καρδιαγγειακά φάρμακα (β-αναστολείς), Β2-Συμπαθητικομιμητικά, Σκιαγραφικά	Ακετυλ-σαλικυλικό οξύ, δικλοφαινόνη, διαζεπάμη, καρβαμαζεπίνη, βεξαφιμπράτη, ιοπραμίδη, ιοπαμιδόλη
Στεροειδή και ορμόνες	Διαιθυλοστιλβεστρόλη, οιστραδιόλη, οιστριόλη, οιστρόνη
Επιφανειοδραστικές ουσίες και μεταβολίτες	Αλκυλοφαινόλες (εννεϋλοφαινόλη, οκτυλ-φαινόλη), αιθοξυλιωμένες άλκυλοφαινόλες, εστέρες αλκύλ-φαινολών
Νέες κατηγορίες	Νανοϋλικά, 1,4 διοξάνιο, προϊόντας απολύμανσης πισίνας, ενώσεις που προσδίδουν γεύση και οσμή

1.3. Οργανικοί ρύποι και υδάτινο περιβάλλον

Μετά την είσοδο τους στο υδάτινο περιβάλλον, οι οργανικοί ρύποι υπόκεινται σε μία σειρά διεργασιών μετασχηματισμού-αποδόμησης (βιοαποικοδόμηση, χημική διάσπαση, φωτοδιάσπαση), δέσμευσης και μεταφοράς (ρόφιση, εξάτμιση-εξάχνωση, επιφανειακή απορροή, έκπλυση) (Konstantinou et al., 2010; Farré et al., 2008) (Σχήμα 1.7). Η τύχη των αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον και οι διεργασίες στις οποίες υπόκεινται σχετίζονται άμεσα με τη δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων τους (διαλυτότητα στο νερό, τάση ατμών, πολικότητα κ.α.) (Farré et al., 2008).



Σχήμα 1.7: Διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης των οργανικών αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον (Farré et al., 2008).

1.4. Διεργασίες διάσπασης αναδυόμενων οργανικών ρύπων στο περιβάλλον

Ως διάσπαση ή μετατροπή μιας ένωσης αναφέρεται η εξαφάνιση της μητρικής ένωσης από το περιβάλλον μέσω αλλαγών-τροποποιήσεων που υφίσταται η χημική της δομή (Sijm et

al., 2007; Konstantinou et al., 2010). Στο περιβάλλον η διάσπαση ή η μετατροπή μιας ένωσης λαμβάνει χώρα είτε μέσω αβιοτικών είτε μέσω βιοτικών διεργασιών (Sijm et al., 2007). Ανάλογα με το περιβαλλοντικό σύστημα (υπόγεια ύδατα, επιφανειακά ύδατα, ιζήματα) στο οποίο κατανέμονται οι ρύποι, υπόκεινται σε διαφορετικές διεργασίες μετατροπής-διάσπασης, που μπορούν να μετατρέψουν τους οργανικούς ρύπους σε μια σειρά προϊόντων διάσπασης-μετασχηματισμού τα οποία συχνά παρουσιάζουν διαφορετική περιβαλλοντική συμπεριφορά και διαφορετικές οικοτοξικολογικές ιδιότητες από τις μητρικές ενώσεις (Farré et al., 2008). Οι κυριότεροι παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό διάσπασης των οργανικών ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον είναι το pH, η θερμοκρασία, η ένταση ακτινοβολίας και οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν (Sijm et al., 2007).

1.4.1. Βιοδιάσπαση

Η διεργασία κατά την οποία η μετατροπή στη χημική δομή των οργανικών ενώσεων επέρχεται από τη δράση διαφόρων μικροοργανισμών, όπως μυκήτων, αλγών, βακτηριών και μικροβίων καλείται βιοδιάσπαση ή βιολογική διάσπαση-μετατροπή. Η βιοδιάσπαση κατέχει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων τόσο στο υδάτινο όσο και στο χερσαίο περιβάλλον. Συνίσταται στη δράση των μικροοργανισμών, οι οποίοι είτε προκαλούν το μεταβολισμό των οργανικών ρύπων παράγοντας προϊόντα διάσπασης (μεταβολίτες) περισσότερο ή λιγότερο τοξικά έναντι των μητρικών ενώσεων, είτε χρησιμοποιούν τα οργανικά μόρια ως πηγή τροφής και ενέργειας για την ανάπτυξη τους διασπώντας τα σε μικρότερα μόρια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου η βιολογική διάσπαση λαμβάνει χώρα υπό τη δράση ανώτερων μικροοργανισμών, οι οργανικές ενώσεις μπορούν να διασπαστούν πλήρως σε συστατικά όπως διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, νερό και διάφορα ιόντα. Αντίθετα, σε περιπτώσεις μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών (πολύ αργή κινητική βιοδιάσπασης), οι οργανικοί ρύποι που βρίσκονται στο υδατικό περιβάλλον μπορούν να συσσωρευτούν στους μικροοργανισμούς και σε οργανισμούς των κατώτερων τροφικών επιπέδων και μέσω της τροφικής αλυσίδας σε οργανισμούς που απαρτίζουν όλο το περιβαλλοντικό σύστημα (βιομεγέθυνση) (Sijm et al., 2007). Η κινητική βιοδιάσπασης στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από τα χαρακτηριστικά των υδάτινων συστημάτων, τη συγκέντρωση ανόργανης και οργανικής ύλης, την ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων, τη θερμοκρασία, το οξειδοαναγωγικό δυναμικό και την προσαρμογή των μικροοργανισμών (Dąbrowska et al., 2004). Οι συνήθεις μηχανισμοί βιολογικής διάσπασης των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον αναφέρονται στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί (Schnoor, 1992).

Πίνακας 1.3: Συνήθεις μηχανισμοί βιολογικής διάσπασης οργανικών ρύπων στο περιβάλλον (Schnoor, 1992).

Αναγωγή νίτρο-ομάδων	$\text{RNO}_2 \longrightarrow \text{RNH}_2$
Αναγωγική αποαλογονοποίηση	$\text{RCCl}_2\text{R} \longrightarrow \text{RCClR} + \text{Cl}^-$
Αποαλκυλίωση	$\text{ROCH}_3 \longrightarrow \text{ROH} + \text{HCHO}$
Αποκαρβοξυλίωση	$\text{RCOOH} \longrightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$
Οξείδωση	$\text{RCH}_3 \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$
B- οξείδωση	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Εποξείδωση	$\text{RC}=\text{CR} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RC}-\text{CR} \end{array}$
Οξείδωση S	$\text{R}_2\text{S} \longrightarrow \text{R}_2\text{SO}$
Οξείδωση άμινο-ομάδων	$\text{RNH}_2 \longrightarrow \text{RNO}_2$
Σχάση δακτυλίων	$\text{Ar}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CHOCHCHCHCOHCOOH}$
Υδρολυτική αποαλογονοποίηση	$\text{RCHClCH}_3 \longrightarrow \text{RCHOHCH}_3 + \text{Cl}^-$
Υδροξυλίωση	$\text{Ar} \longrightarrow \text{ArOH}$

1.4.2. Αβιοτικές διεργασίες

Οι αβιοτικές διεργασίες αποτελούν αναμφισβήτητα τις σημαντικότερες οδούς διάσπασης-μετατροπής των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον και διαχωρίζονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες (Sijm et al., 2007):

- ☞ Υδρόλυση: μεταβολή της χημικής δομής της ένωσης με απευθείας αντίδραση με το νερό.
- ☞ Οξείδωση: η διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων από τη χημική ένωση σε δέκτες ηλεκτρονίων, οξειδωτικά είδη.
- ☞ Αναγωγή: η αντίστροφη διεργασία της οξείδωσης δηλαδή η μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα αναγωγικό μέσο σε μια χημική ένωση για να αναχθεί.
- ☞ Φωτοχημικές διεργασίες: μετατροπή της δομής λόγω αλληλεπίδρασης με το ηλιακό φως.

1.4.2.1. Υδρόλυση

Υδρόλυση καλείται η χημική αντίδραση της οργανικής ένωσης με το νερό. Σε μία τυπική υδρολυτική αντίδραση, μια χημική ομάδα του ρύπου αντικαθίσταται από μια ομάδα υδροξυλίου (Sijm et al., 2007). Η υδρόλυση οργανικών ενώσεων ανήκει στην ευρύτερη

κατηγορία αντιδράσεων που αναφέρεται ως πυρηνόφιλη αντικατάσταση και κατά την οποία ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο (χημικό είδος πλούσιο σε ηλεκτρόνια που περιέχει ένα αδέσμευτο ζεύγος ηλεκτρονίων) αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρονιόφιλο άτομο (το κέντρο της αντίδρασης που έχει έλλειμμα ηλεκτρονίων). Η αντίδραση της υδρόλυσης λαμβάνει χώρα με διάφορους μηχανισμούς οι οποίοι μπορούν να προσδιοριστούν από το είδος του κέντρου της αντίδρασης. Συχνά απαντώμενοι μηχανισμοί είναι οι άμεσες και έμμεσες πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις και πυρηνόφιλες προσθήκες ή αποσπάσεις (Κωνσταντίνου, 2000).

Εκτός της πυρηνόφιλης προσβολής των μορίων νερού (ουδέτερη υδρόλυση) οι υδρολυτικές αντιδράσεις καταλύονται από ιόντα υδρογόνου (H^+) και ιόντα υδροξυλίου (OH^-) που σχηματίζονται κατά τη διάσταση του νερού με αποτέλεσμα την εμφάνιση της όξινης και βασικής υδρόλυσης, αντίστοιχα. Η καταλυτική δράση των παραπάνω ιόντων συνίσταται στο γεγονός ότι μπορούν να αντιδράσουν ακολουθώντας μία εναλλακτική πορεία η οποία ευνοείται ενεργειακά. Στην όξινη υδρόλυση, τα H^+ έλκουν ηλεκτρόνια από το άτομο που συνδέεται με την αποχωρούσα ομάδα, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την πυρηνόφιλη προσβολή του από τα μόρια νερού. Στη βασική υδρόλυση, τα OH^- ως ισχυρότερα πυρηνόφιλα από το νερό οδηγούν στη γρηγορότερη προσβολή του οργανικού υποστρώματος και κατ' επέκταση στην επιτάχυνση της υδρόλυσης (Κωνσταντίνου, 2000). Η σπουδαιότητα της υδρόλυσης έγκειται στη δημιουργία περισσότερο πολικών ενώσεων μετά την εισαγωγή της ομάδας υδροξυλίου, οι οποίες αφενός παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό και αφετέρου χαμηλότερη λιποφιλία από τις μητρικές ενώσεις. Καθώς οι συγκεντρώσεις κατιόντων υδρογόνου και ανιόντων υδροξυλίου μεταβάλλονται από αλλαγές στην τιμή του pH, ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται σημαντικά από την οξύτητα ή την αλκαλικότητα του υδάτινου υποστρώματος (Sijm et al., 2007). Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην υδρολυτική διάσπαση οργανικών ρύπων είναι η θερμοκρασία, η περιεχόμενη οργανική ύλη, τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα και η ιοντική ισχύς του υδατικού μέσου (Wolfe et al., 1989; Mabey and Mill, 1978).

Χαρακτηριστικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων που υφίστανται υδρολυτική διάσπαση και τα προϊόντα υδρόλυσης τους παρατίθενται στον Πίνακα 1.4. Ωστόσο, συγκεκριμένες κατηγορίες ενώσεων που περιλαμβάνουν αλκάνια, αλκένια, βενζόλιο, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις (PAHs), αλκοόλες και κετόνες παρουσιάζουν συχνά σταθερότητα ως προς την υδρόλυση (Sijm et al., 2007).

Πίνακας 1.4: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα υδρολυτικά ασταθών οργανικών ενώσεων και τα προϊόντα υδρόλυσης τους (R, R', R'' αντιπροσωπεύουν αρωματικούς δακτυλίους ή αλειφατικές αλυσίδες και X: άτομο αλογόνου) (Sijm et al., 2007).

Εστέρες $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR}' \end{array}$	Καρβοξυλικά οξέα + Αλκοόλη $\longrightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \text{R}'\text{OH}$
Αμίδια $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$	Καρβοξυλικά οξέα + Αμίνη $\longrightarrow \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{R}' \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
Καρβαμίδια $\text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR}' \end{array}$	Αμίνη + Αλκοόλη + Διοξείδιο του άνθρακα $\longrightarrow \text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{R}'\text{OH} + \text{CO}_2$
Οργανοφωσφορικά $\text{RO}-\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{array}$	Φωσφορικός διεστέρας + Αλκοόλη $\longrightarrow \text{RO}-\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{array} + \text{ROH}$
Αλογονωμένα Αλκάνια $\text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \\ \text{R}'' \end{array}-\text{X}$	Αλκοόλη + Ιόν αλογόνου $\longrightarrow \text{R}'-\text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \\ \text{R}'' \end{array}-\text{OH} + \text{X}^-$

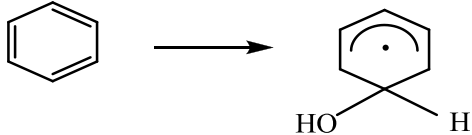
1.4.2.2. Οξείδωση

Οξείδωση είναι η χημική διεργασία κατά την οποία ένα οξειδωτικό μέσο (με έλλειμμα σε ηλεκτρόνια) προσλαμβάνει ηλεκτρόνια από την ένωση που οξειδώνεται. Παραδείγματα οξειδωτικών ειδών τα όποια εμφανίζονται σε περιβαλλοντικές συνθήκες σε ικανοποιητικά υψηλές συγκεντρώσεις και αντιδρούν σχετικά γρήγορα με οργανικές ενώσεις είναι: οι αλκόξυ ρίζες (RO[•]), οι υπερόξυ ρίζες (RO₂[•]), οι ρίζες υδροξυλίου (HO[•]), το οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂), το όζον (O₃) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Η πλειονότητα αυτών των οξειδωτικών ειδών δημιουργούνται άμεσα ή έμμεσα από την αλληλεπίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με ενώσεις που περιέχονται στο περιβαλλοντικό υπόστρωμα παράγοντας μια ενεργειακά διεγερμένη κατάσταση του μορίου, η οποία εν συνεχεία μπορεί να αντιδράσει απευθείας με το οξυγόνο ή να διασπαστεί προς σχηματισμό ριζών, που αντιδρούν εκ νέου με το οξυγόνο. Η οξείδωση εκτός από διεργασία μετατροπής των οργανικών μικρορύπων στα επιφανειακά ύδατα αποτελεί την κύρια διεργασία μετατροπής των οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα (Haag and Yao, 1992). Οι γενικές οξειδωτικές

αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε περιβαλλοντικά συστήματα συνοψίζονται στον Πίνακα 1.5 (Sijm et al., 2007). Για την πρόβλεψη του ρυθμού οξείδωσης χημικών ενώσεων σε υδατικά συστήματα απαιτείται η γνώση (Sijm et al., 2007):

- ☞ Του είδους και της συγκέντρωσης των οξειδωτικών ειδών στα περιβαλλοντικά συστήματα.
- ☞ Της σταθεράς ταχύτητας οξείδωσης του οξειδωτικού μέσου με μία συγκεκριμένη ομάδα του μορίου.
- ☞ Του νόμου ταχύτητας της κάθε διεργασίας.

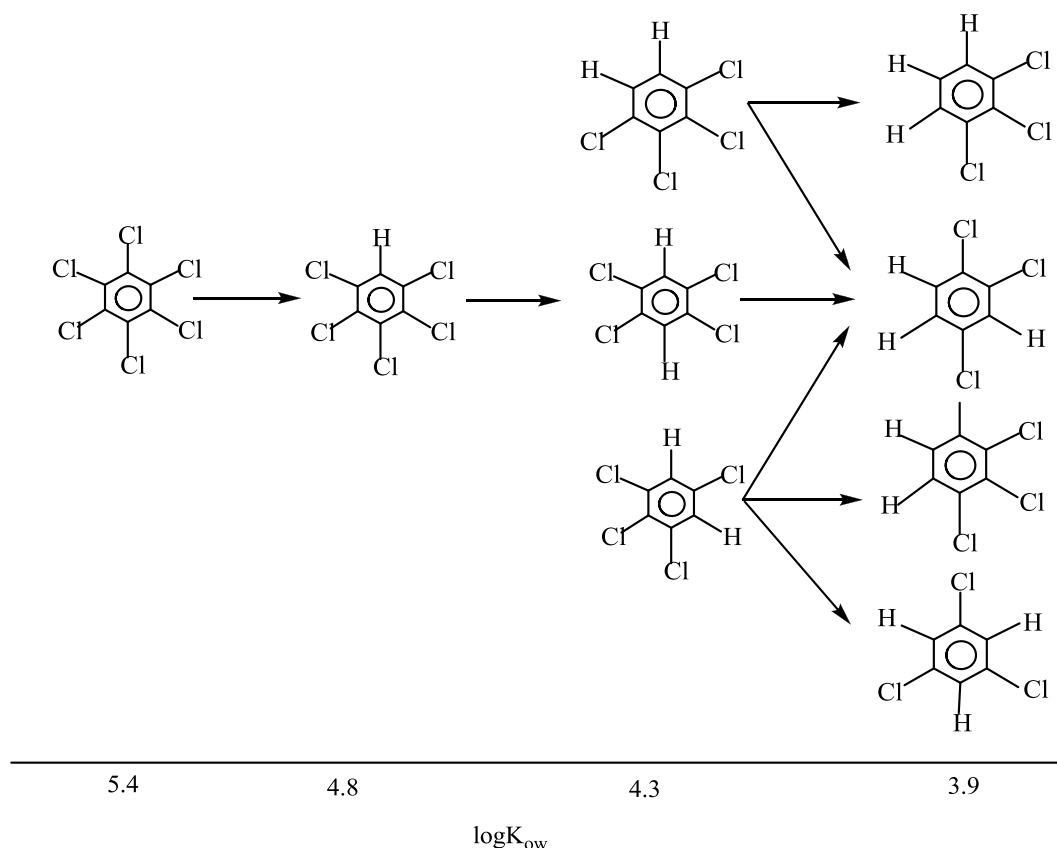
Πίνακας 1.5: Γενικές οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε περιβαλλοντικά συστήματα (Sijm et al., 2007).

Απόσπαση ατόμου υδρογόνου (H)	
$RO_n^\bullet + H-C \begin{array}{c} \\ \end{array}$	$\longrightarrow RO_nH + \cdot C \begin{array}{c} \\ \end{array}$
Προσθήκη στους διπλούς δεσμούς	
$HO^\bullet / RO_2^\bullet + \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ RO_2C-C^\bullet \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} / \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ HOC-C^\bullet \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
Προσθήκη $HO^\bullet$ στους αρωματικούς δακτυλίους	
$HO^\bullet +$	
Μεταφορά ατόμων οξυγόνου από ρίζες $RO_2^\bullet$ σε πυρηνόφιλα υποστρώματα	
$RO_2^\bullet + NO$	$\longrightarrow RO^\bullet + NO_2$

1.4.2.3. Αναγωγή

Αναγωγή είναι η χημική διεργασία κατά την οποία ηλεκτρόνια μεταφέρονται από ένα δότη ηλεκτρονίου (αναγωγικό) στην ένωση που θα αναχθεί. Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχει αποδείξει τη σημαντική συνεισφορά των αναγωγικών αντιδράσεων στην απομάκρυνση πολλών οργανικών μικρορύπων, όπως οργανικών ενώσεων που περιέχουν μία ή περισσότερες νίτρο-ομάδες, αζωτούχων ενώσεων, αλογονωμένων αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων (συμπεριλαμβάνοντας πολυχλωριωμένα διφαινόλια (PCBs) ακόμη και διοξίνες) (Wolfe and Macalady 1992). Όμοια με τα προϊόντα υδρόλυσης, τα αναγωγικά προϊόντα είναι συνήθως πιο πολικά από τα μητρικά μόρια, με αρκετά διαφορετικές ιδιότητες και ως εκ τούτου διαφορετική περιβαλλοντική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το

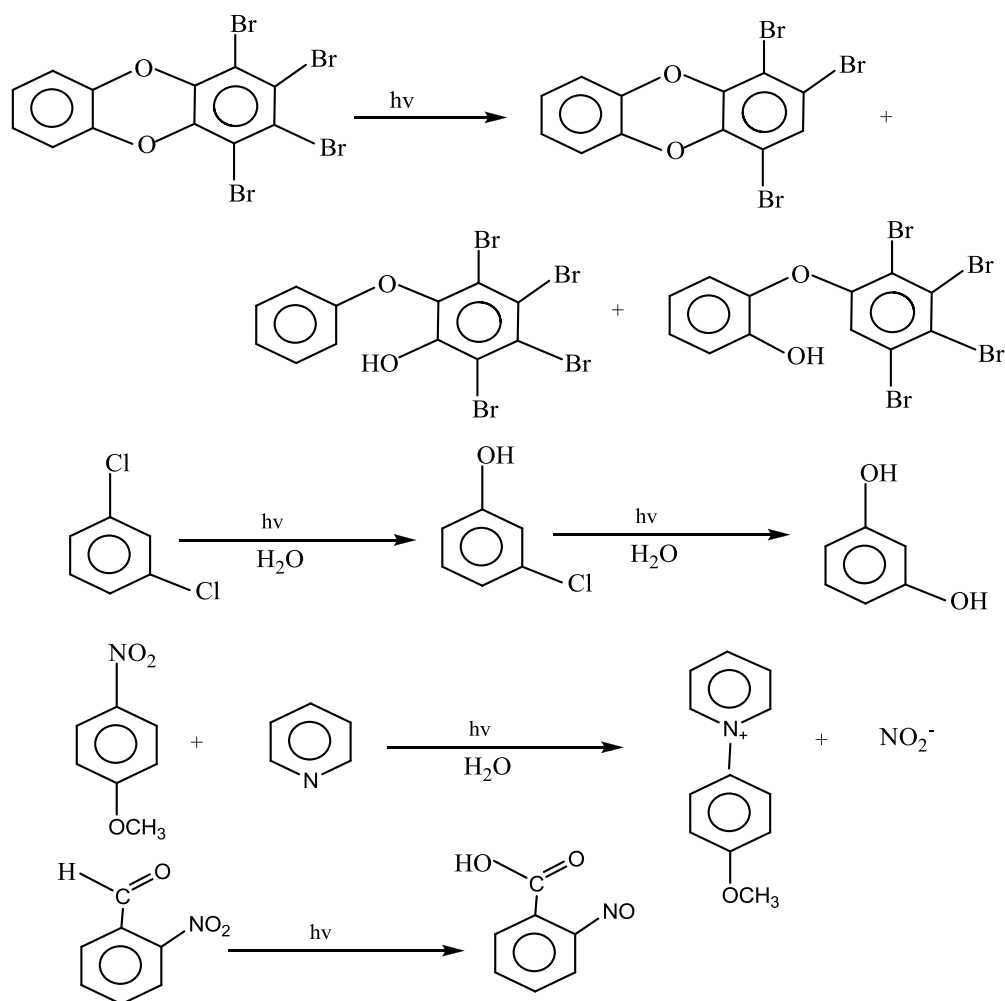
εξάχλωρο-βενζόλιο το οποίο ανάγεται σε λιγότερο χλωριωμένα παράγωγα (περισσότερο πολικά) στο υδατικό περιβάλλον (Σχήμα 1.8, Sijm et al., 2007). Οι αναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα σε ένα πλήθος αναγωγικών συστημάτων όπως στη λυματολάσπη, σε αναερόβια αναγωγικά συστήματα, σε κορεσμένα εδαφικά συστήματα, σε ανοξικά ιζήματα, σε αναγωγικά συστήματα πορφυρινών, σε διαλύματα διαφόρων χημικών αντιδραστηρίων καθώς επίσης και στη γαστρονομική οδό ασπόνδυλων ειδών. Οι παράγοντες που επιδρούν στην κινητική των αντιδράσεων είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υδατικού μέσου, η θερμοκρασία, το pH και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του οργανικού μικρορύπου.



Σχήμα 1.8: Αναγωγική αποχλωρίωση του εξάχλωρου-βενζολίου και ο λογάριθμος των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$) της μητρικής ένωσης και των προϊόντων αναγωγής του (Sijm et al., 2007).

1.4.2.4. Φωτοδιάσπαση

Ανάμεσα στις διάφορες διεργασίες που αφορούν στη διάσπαση οργανικών μικρορύπων στο υδάτινο περιβάλλον, σημαντική θέση κατέχει η φωτοδιάσπαση (Konstantinou et al., 2010). Χαρακτηριστικά παραδείγματα φωτοχημικών αντιδράσεων παρατίθενται στο Σχήμα 1.9 (Sijm et al., 2007).



Σχήμα 1.9: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα φωτοχημικής μετατροπής οργανικών ρύπων (Sijm et al., 2007).

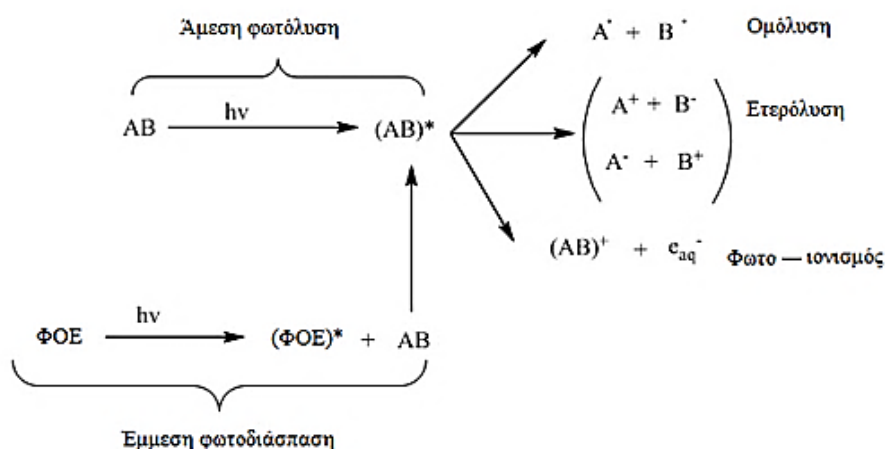
Η απόδοση μιας φωτοχημικής διεργασίας είναι ενδεικτική της αποτελεσματικότητας με την οποία τα αρχικά μόρια μετατρέπονται σε προϊόντα. Ως κβαντική ή φωτονιακή απόδοση Φ (quantum yield) μιας οποιαδήποτε διεργασίας ορίζεται ως το κλάσμα:

$$\Phi = \frac{\text{αριθμός μορίων που υφίστανται μεταβολή}}{\text{αριθμό φωτονίων που απορροφήθηκαν}} \quad (1.1)$$

Η κβαντική απόδοση είναι πάντα μικρότερη ή ίση της μονάδας. Οι κβαντικές αποδόσεις μπορούν να διαφέρουν σημαντικά, ακόμη και πολλές τάξεις μεγέθους, εξαρτώμενες από τη φύση του μορίου που απορροφά φως και τις αντιδράσεις στις οποίες υπόκειται (Sijm et al., 2007).

Η φωτοδιάσπαση των ρύπων στα φυσικά υδάτινα συστήματα λαμβάνει χώρα με δύο μηχανισμούς: α) με απευθείας απορρόφηση του φωτός από την ένωση (άμεση φωτόλυση), β) με απορρόφηση του ηλιακού φωτός από άλλα συστατικά του νερού που ονομάζονται

φωτοευαισθητοποιητές (έμμεση φωτοδιάσπαση) (Konstantinou et al., 2010; Sakkas et al., 2006). Η διάκριση αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 1.10 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.10: Μηχανισμοί φωτοδιάσπασης οργανικών μικρορύπων στο υδάτινο περιβάλλον (ΦΟΕ: φυσικές οργανικές ενώσεις) (Sakkas et al., 2006).

Η άμεση και η έμμεση φωτόλυση, περιλαμβάνοντας τις φωτοεπαγόμενες αντιδράσεις με τη διαλυτή οργανική ύλη και διάφορα δραστικά είδη, αποτελούν σημαντικές διεργασίες για τους οργανικούς ρύπους που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους, ετεροάτομα και άλλες λειτουργικές ομάδες οι οποίες είτε μπορούν να απορροφήσουν άμεσα ηλιακή ακτινοβολία είτε να αντιδράσουν με τα φωτοπαραγόμενα δραστικά είδη των φυσικών υδάτων όπως H_2O_2 , $\text{HO}^\bullet$, $^1\text{O}_2$ κ.α. (Arnold and McNeill, 2007; Boreen et al., 2003; Doll and Frimmel, 2003).

Η φωτοδιάσπαση επηρεάζεται σημαντικά από παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στη φασματική κατανομή και στην ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας όπως η γεωγραφική θέση, η εποχή, η διάρκεια της ακτινοβολίας και η απορρόφηση της UV-B ακτινοβολίας από το όζον της ατμόσφαιρας. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό φωτοδιάσπασης οργανικών ενώσεων στα φυσικά νερά είναι η θολερότητα, η περιεχομένη οργανική ύλη και τα αιωρούμενα σωματίδια (Sakkas et al., 2006).

1.5. Άμεση φωτόλυση

Η άμεση φωτόλυση συνίσταται στην απευθείας απορρόφηση του ηλιακού φωτός από τους οργανικούς ρύπους και οδηγεί στη διέγερση τους σε υψηλότερες ενεργειακά καταστάσεις (απλή, τριπλή διεγερμένη κατάσταση) οι οποίοι εν συνεχεία υπόκεινται σε αντιδράσεις ομόλυσης, ετερόλυσης και φωτο-ιονισμού (Σχήμα 1.10). Άλλες αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα ως αποτέλεσμα άμεσης απορρόφησης φωτός από τους οργανικούς

ρύπους είναι η ισομερείωση, η απόσπαση ατόμων υδρογόνου, η ενδομοριακή διευθέτηση, οι αντιδράσεις διμερισμού-προσθήκης, η κυκλοποίηση και οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου (Sakkas et al., 2006). Ωστόσο, η ικανότητα του ρύπου να υπόκειται σε χημικές μεταβολές/μετατροπές μετά την απορρόφηση φωτονίων εξαρτάται άμεσα από τη δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου του και ποικίλει σημαντικά μεταξύ των διαφόρων οργανικών ενώσεων. Η άμεση φωτόλυση των περισσότερων οργανικών ρύπων υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός αναμένεται να είναι ιδιαίτερος μικρή, καθώς η πλειονότητα αυτών απορροφά φως σε σχετικά χαμηλά μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας και το ηλιακό φως που φθάνει στην επιφάνεια της γης περιλαμβάνει μόνο ένα περιορισμένο μέρος των μικρών μηκών κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας (Sakkas et al., 2006).

1.6. Έμμεση φωτοδιάσπαση

Η έμμεση φωτοδιάσπαση συνίσταται στην απορρόφηση του ηλιακού φωτός από χημικές ενώσεις, συνήθως φυσικές οργανικές ενώσεις των υδάτινων συστημάτων όπως χουμικά και φουλβικά οξέα, που ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές. Οι ενώσεις αυτές είτε μεταφέρουν την ενέργεια στο υδατικό μέσο που διατίθεται για τη διάσπαση των μικρορύπων μέσω αντιδράσεων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.10, είτε παράγουν δραστικά ενδιάμεσα που διασπούν τους οργανικούς ρύπους. Τα δραστικά ενδιάμεσα που μπορούν να παραχθούν περιλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$), άλκυλο υπερόξυ ρίζες ($\text{ROO}^\bullet$), υδρουπερόξυ ($\text{HO}_2^\bullet$) και ανθρακικές ρίζες ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), ιόντα υπεροξειδίου (O_2^-), οξυγόνο απλής κατάστασης ($^1\text{O}_2$), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και ενυδατωμένων ηλεκτρονίων (e_{aq}^-). Επιπλέον, τα μεταλλικά ιόντα και τα αιωρούμενα ή κolloειδή σωματίδια των υδάτινων συστημάτων παρουσιάζουν ιδιαίτερη φωτοχημεία, η μελέτη της οποίας παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον. Ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων (μέσω μεταφοράς φορτίου) και ημιαγωγιμών σωματίδιων (μέσω της δημιουργίας του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου) έχει αποδειχθεί να συνεισφέρουν σημαντικά στη φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων σε υδατικά υποστρώματα (Konstantinou et al., 2010; Sakkas et al., 2006).

Η παρουσία των ριζών $\text{HO}^\bullet$ στα φυσικά νερά είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω της ισχυρής οξειδωτικής ικανότητάς τους, αλλά και επειδή είναι μη εκλεκτικά αντιδραστήρια ικανά να προσβάλλουν πλήθος οργανικών ενώσεων. Οι πιθανές πηγές ριζών $\text{HO}^\bullet$ στα φυσικά ύδατα περιλαμβάνουν φωτολυτικές αντιδράσεις NO_3^- και NO_2^- ιόντων καθώς και χρωμοφόρων ενώσεων. Επιπλέον, οι $\text{CO}_3^{\bullet-}$, παραγόμενες από τις αντιδράσεις μεταξύ $\text{HO}^\bullet$ και ανθρακικών ή/και όξινων ανθρακικών ιόντων, αντιδρούν ταχύτατα με πλούσιες σε ηλεκτρόνια ενώσεις, μειώνοντας σημαντικά την ανθεκτικότητα των οργανικών ρύπων. Σημαντική συνεισφορά στη

φωτοδιάσπαση οργανικών μικρορύπων παρουσιάζουν και οι άλκυλο υπερόξυ ρίζες οι οποίες παράγονται από την αντίδραση μεταξύ οξυγόνου τριπλής κατάστασης και διεγερμένων χρωμοφόρων, και οξυγόνου απλής κατάστασης, παραγόμενου από την απορρόφηση ηλιακού φωτός από τα φυσικά χρωμοφόρα (Sakkas et al., 2006).

Η διεγερση των χρωμοφόρων και η δημιουργία βραχύβιων τριπλών ενεργειακών καταστάσεων οδηγούν στη διάσπαση οργανικών μικρορύπων μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου ή/και απόσπασης ηλεκτρονίου. Μεγάλη σπουδαιότητα για τις φωτοαντιδράσεις των φυσικών νερών έχει επίσης η δημιουργία e_{aq}^- , ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των χρωμοφόρων ενώσεων με την ηλιακή ακτινοβολία. Η ικανότητα των δραστικών ειδών να συνεισφέρουν στη φωτοδιάσπαση των ρύπων υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζεται σημαντικά από τη σύσταση των φυσικών υδάτων. Οι συγκεντρώσεις των χουμικών και φουλβικών ενώσεων στα φυσικά ύδατα ποικίλουν από 0,3 έως 30 mg L⁻¹, ενώ οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και όξινων ανθρακικών ιόντων από 3 έως 323 μM και 0,4 έως 4,4 μM, αντίστοιχα.

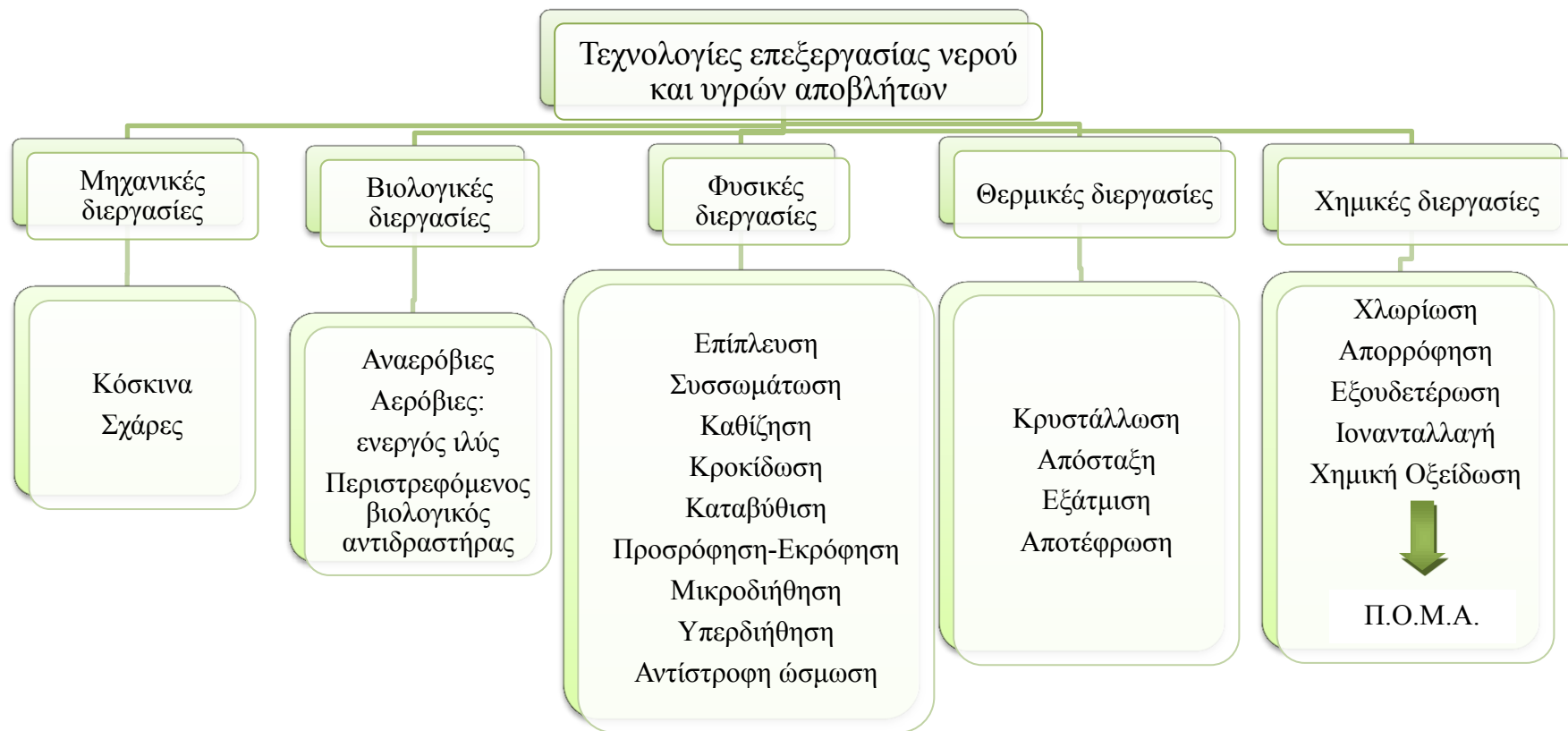
Σημαντικό μειονέκτημα της ευαισθητοποιημένης φωτοδιάσπασης είναι η ανάγκη χρήσης φωτός μεγαλύτερων μήκων κύματος από αυτά που αντιστοιχούν στο φάσμα απορρόφησης του ρύπου (Sakkas et al., 2006). Ωστόσο, η διαλυτή οργανική ύλη των φυσικών υδάτων μπορεί να δράσει επίσης ως οπτικό φίλτρο, δεσμεύοντας το μεγαλύτερο μέρος του φωτός και ως εκ τούτου να επιφέρει αρνητική επίπτωση στη φωτόλυση των οργανικών μικρορύπων. Ο μειωμένος ρυθμός φωτολυτικής διάσπασης αποδίδεται επίσης στη δέσμευση των οργανικών ρύπων από τη διαλυτή οργανική ύλη μέσω υδροφοβικών δυνάμεων ή δυνάμεων Wan der Wals. Ο μειωμένος ρυθμός φωτολυτικής διάσπασης στο θαλασσινό νερό σχετίζεται άμεσα με την παγίδευση ριζών HO[•] και άλλων δραστικών ενδιάμεσων από τα ιόντα χλωρίου (Sakkas et al., 2006).

1.7. Αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης των υδατικών συστημάτων

Η προστασία της ποιότητας των υδατικών πόρων μέσω της ολοκληρωμένης επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και η διασφάλιση της ανάκτησης-ανακύκλωσης των υγρών αποβλήτων για την επαναχρησιμοποίηση τους μετά από κατάλληλη επεξεργασία, αποτελούν τις δύο κύριες συνιστώσες στην προσπάθεια για τη βέλτιστη και βιώσιμη χρήση των υδατικών πόρων (Pablos et al, 2013; Malato et al., 2009). Σήμερα, με τη γενικότερη ευαισθητοποίηση σε θέματα περιβάλλοντος και την προώθηση της αειφόρου ανάπτυξης προβάλλει επιτακτική η ανάγκη για την εύρεση νέων μεθόδων ικανών να αντιμετωπίσουν τα προβλήματα ρύπανσης του νερού (Pera-Titus et al., 2004).

Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας (βιολογικές, θερμικές, μηχανικές, φυσικοχημικές και χημικές διεργασίες), χαρακτηριστικά παραδείγματα των οποίων αναφέρονται στο Σχήμα 1.11 έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα για την απομάκρυνση υδατικών ρύπων δίνοντας σημαντικές λύσεις στην απομάκρυνση της ρύπανσης, αλλά παρουσιάζοντας ταυτόχρονα σημαντικά μειονεκτήματα και περιορισμούς (Oppenländer, 2003). Οι βιολογικές μέθοδοι αν και βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή και σε πολλές περιπτώσεις καθίστανται αποτελεσματικές, είναι αργές διαδικασίες απαιτώντας μεγάλους χρόνους αντίδρασης και δε μπορούν να εφαρμοστούν σε τοξικά απόβλητα λόγω απενεργοποίησης των μικροοργανισμών. Αρκετές άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας (προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και άλλα υλικά, κροκίδωση, καθίζηση, ιονανταλλαγή, υπερδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση) έχουν προταθεί για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων, οι οποίες όμως δεν οδηγούν στη διάσπαση των ρύπων, αλλά στη μεταφορά τους από την υδατική στη στερεή φάση, απαιτώντας ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας για την απομάκρυνση των δευτερογενών αποβλήτων. Παρόλο που με την εφαρμογή χημικών μεθόδων οξείδωσης επιτυγχάνεται πλήρης καταστροφή των ρύπων-στόχων, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες αντιδραστηρίων ενώ πολλές φορές εμφανίζονται καινούργια προβλήματα, όπως στην περίπτωση της χλωρίωσης κατά την εφαρμογή της οποίας δύναται να δημιουργηθούν καρκινογόνα και μεταλλαξιγόνα χλωριωμένα παράγωγα (Chong et al., 2010a). Όμοια, οι θερμικές μέθοδοι εμφανίζουν σημαντικές εκπομπές ενώσεων οι οποίες μπορεί να είναι πιο επικίνδυνες από τις μητρικές ενώσεις (Kim and Ihm, 2011).

Με σκοπό την αντιμετώπιση των προαναφερθέντων μειονεκτημάτων και περιορισμών, τα τελευταία χρόνια μελετάται εναλλακτικά η εφαρμογή μιας ομάδας οξειδωτικών τεχνικών, των αποκαλούμενων Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων (Advanced Oxidation Processes, AOPs). Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης βασίζονται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων και κυρίως των ριζών $\text{HO}^\bullet$ και μπορούν να οδηγήσουν στην αποικοδόμηση των ρύπων σε CO_2 , H_2O και ανόργανες ενώσεις ή τουλάχιστον στη μετατροπή τους σε λιγότερο έως καθόλου τοξικές ενώσεις (Chong et al., 2010a).

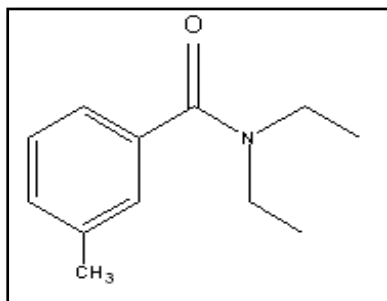


Σχήμα 1.11: Τεχνολογίες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων (Oppenländer, 2003).

1.8. Επιλεγμένοι ρύποι προτεραιότητας

Από το σύνολο των ρύπων που περιλαμβάνονται σε διεθνείς λίστες προτεραιότητας, οι ενώσεις που επιλέχθηκαν να μελετηθούν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες και είναι: το DEET, το metribuzin, η 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη, η πενταχλωροφαινόλη, το βενζοϊκό οξύ, το Cr(VI) και οι φαινολικές ενώσεις. Η εκτεταμένη ανίχνευση τους σε υδατικά συστήματα και σε επεξεργασμένα απόβλητα, η υπολειμματικότητα τους, οι τοξικές επιδράσεις που παρουσιάζει η πλειονότητα των επιλεγμένων ρύπων στο οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία αλλά και οι περιορισμένες γνώσεις που αφορούν τις εφαρμογές προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων για τη διάσπαση τους από το υδάτινο περιβάλλον αποτέλεσαν το έναυσμα για τη μελέτη της απομάκρυνσης τους με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Γενικά χαρακτηριστικά των επιλεχθέντων ρύπων καθώς και στοιχεία σχετικά με την τύχη τους στο περιβάλλον, την αποικοδόμηση και την τοξικότητα τους παρουσιάζονται στη συνέχεια αυτής της ενότητας. Οι φυσιοχημικές ιδιότητες των οργανικών ρύπων συνοψίζονται στο Παράρτημα I της παρούσας διατριβής.

1.8.1. DEET (N, N diethyl toluamide)



Το DEET, με χημική ονομασία N,N-διαίθυλο-μέτα τολουαμίδη, ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των δι-άλκυλο υποκατεστημένων αρωματικών αμιδίων και είναι ένα διαδεδομένο εντομοαπωθητικό με ευρεία χρήση στις σύγχρονες κοινωνίες. Το DEET αναπτύχθηκε από το Υπουργείο Γεωργίας των Ηνωμένων Πολιτειών το 1946 για την προστασία του Αμερικάνικου Στρατού ενάντια των τσιμπημάτων των εντόμων και τον έλεγχο της εξάπλωσης (μετάδοσης) μολυσματικών ασθενειών. Η δράση του στοχεύει στη μείωση ή την αναστολή της ικανότητας ανίχνευσης του λακτικού οξέος, το οποίο είναι το κύριο διεγερτικό για τον εντοπισμό των οργανισμών, από τους αισθητήριους μηχανισμούς των εντόμων (Costanzo et al., 2007).

Σήμερα, στις Ηνωμένες Πολιτείες υπάρχουν περισσότερα από 225 προϊόντα που περιέχουν το DEET ως δραστική ουσία σε περιεκτικότητες που ποικίλλουν από 4% έως 100% για απευθείας εφαρμογή στο δέρμα και σε είδη ρουχισμού (Costanzo et al., 2007). Σύμφωνα με εκτιμήσεις, κυρίως για το έτος 1990, η μέση ετήσια οικιακή χρήση του DEET στις Ηνωμένες Πολιτείες ανερχόταν σε 1,8 εκατομμύρια kg, ποσότητα άμεσα συγκρίσιμη με

την ετήσια χρήση εντομοκτόνων όπως το methyl parathion, carbaryl, carbofuran, aldicarb και diazinon που κυμαίνεται από 1,5 έως 2,2 εκατομμύρια kg (Sandstrom et al., 2005).

Εκτιμήσεις μοντέλων για την περιβαλλοντική τύχη του DEET, προβλέπουν την κατανομή του κυρίως στα ύδατα (79%) και στο έδαφος (20,7%) ενώ αμελητέα ποσοστά (0,1% και 0,2%) κατανέμονται στον αέρα και στα ιζήματα, αντίστοιχα (Weeks et al., 2012). Η κινητικότητα του στο έδαφος χαρακτηρίζεται μέτρια και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής του στα επιφανειακά ύδατα ποικίλουν από μερικές μέρες έως εβδομάδες (Weeks et al., 2012).

Το μικρό ποσοστό του DEET που παραμένει στην ατμόσφαιρα υπόκειται σε φωτοοξείδωση μέσω μηχανισμού ριζών υδροξυλίου με χρόνους ημιπεριόδου ζωής από 10,2 – 15 ώρες. Όσο αφορά την τύχη του DEET στο νερό, θεωρείται ανθεκτικό τόσο στην υδρόλυση σε μια περιοχή τιμών pH από 4 μέχρι και 9 όσο και στη φωτόλυση κυρίως σε ουδέτερο pH. Η βιοαποικοδόμηση του DEET στο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από τη φύση και το βαθμό της μικροβιακής δραστηριότητας στο εκάστοτε περιβαλλοντικό σύστημα (Weeks et al., 2012). Η βιοαποικοδόμηση του DEET με μύκητες, λαμβάνει χώρα με ταυτόχρονη παραγωγή μεταβολιτών και συγκεκριμένα των N-αίθυλο-μέτα-τολουαμίδη, N-οξειδίου-N-διαίθυλο-μέτα τολουαμίδη και N-οξειδίου-N-αίθυλο-μετα τολουαμίδη. Μέσω της δράσης βακτηρίων, το DEET διασπάται πρωταρχικά προς μέθυλο-βένζο-εστέρα και διαίθυλο-αμίνη (Seo et al., 2005). Εν συνεχεία ο μέθυλο-βένζο-εστέρας μεταβολίζεται προς 3 μέθυλο-κατεχόλη και μέσω διάνοιξης του αρωματικού δακτυλίου σε ενώσεις που χρησιμοποιούνται στον κύκλο του Krebs (Rivera-Cancel et al., 2007).

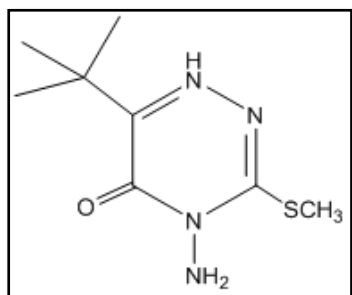
Παρά την ευρεία χρήση του, σε ποσότητες σχεδόν όμοιες με αυτές γεωργικών εντομοκτόνων, δεν έχει πραγματοποιηθεί εκτίμηση οικολογικού κινδύνου καθώς το DEET έχει χαρακτηριστεί από την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, US EPA) ως φυτοφάρμακο οικιακής χρήσης (indoor-residential use pesticide). Από τον περιορισμένο αριθμό των τοξικολογικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί, το DEET έχει χαρακτηριστεί ως ασθενώς τοξικό για τα ψάρια του γλυκού νερού και τους υδατικούς ασπόνδυλους οργανισμούς (US EPA, 1998). Οι συγκεντρώσεις οξείας επίδρασης για τα διάφορα υδάτινα είδη κυμαίνονται από 4 έως 388 mg L⁻¹. Οι συγκεντρώσεις των χρόνιων μη παρατηρούμενων επιδράσεων (NOEK: No observable effect concentration) για τα δαφνοειδή και τα πράσινα μικροφύκη ποικίλουν από περίπου 0,5 έως 24 mg L⁻¹ (Weeks et al., 2012).

Για τους ανθρώπους και ιδιαίτερα για άτομα νεαρής ηλικίας υπερβολική χρήση του DEET έχει συσχετιστεί με επιληπτικές κρίσεις, λόγω των ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων του DEET με τη χολινεστεράση, ένα ένζυμο απαραίτητο για λειτουργία του νευρικού

συστήματος του ανθρώπου και άλλων σπονδυλωτών (Sudakin and Trevanthen, 2003; Costanzo et al., 2007). Επιπλέον, γενotoξικές μελέτες του DEET, κατέληξαν σε πιθανή καρκινογόνο δράση του στα ανθρώπινα κύτταρα του ρινικού βλεννογόνου (Tisch et al., 2002).

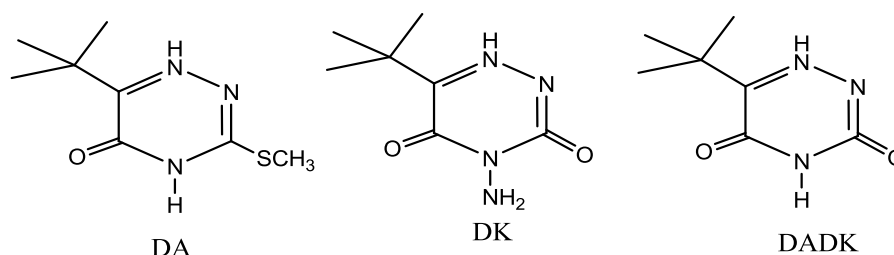
Όσον αφορά στην τύχη του στο περιβάλλον, το DEET έχει ανιχνευθεί σε πολλές χώρες παγκοσμίως σε επίπεδα συγκεντρώσεων $\mu\text{g L}^{-1}$ και ng L^{-1} σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, σε επεξεργασμένα λύματα ακόμη και σε πόσιμο νερό (Costanzo et al., 2007; Weigel et al., 2004; Barnes et al., 2008; Stackelberg et al., 2004; Quednow and Püttmann, 2009; Schwarzbauer and Heim, 2005; Barnes et al., 2008; Calza et al., 2011). Οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται μεταξύ 0,6 και 1300 ng L^{-1} σε ποταμούς (Quednow and Püttmann, 2009; Calza et al., 2011) και μεταξύ 8 και 1500 ng L^{-1} σε παράκτια ύδατα (Costanzo et al., 2007). Αντίθετα, στο θαλασσίνο νερό έχουν ανιχνευθεί μικρότερες συγκεντρώσεις DEET που κυμαίνονται από 0,4 έως 13 ng L^{-1} (Weigel et al., 2004). Σε υπόγεια ύδατα στις Ηνωμένες Πολιτείες ανιχνεύθηκε η μέγιστη υπολειμματική συγκέντρωση των $13,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Barnes et al., 2008). Υψηλές συγκεντρώσεις DEET μέχρι 3000 ng L^{-1} έχουν αναφερθεί στην είσοδο μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Costanzo et al., 2007) ενώ συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 έως 1500 ng L^{-1} έχουν αναφερθεί για επεξεργασμένα απόβλητα (Costanzo et al., 2007; Weigel et al., 2004). Δεδομένα από μελέτες σε πόσιμο νερό επεξεργασμένο με συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας έδειξαν την παρουσία του DEET σε μέγιστη συγκέντρωση 66 ng L^{-1} (Stackelberg et al., 2004). Το DEET μεταφέρεται στα φυσικά υδάτινα συστήματα κυρίως από τις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Costanzo et al., 2007), αποτελεί έναν αναδυόμενο οργανικό ρύπο (Weeks et al., 2012) και η μελέτη της τύχης και απομάκρυνσης του από το υδάτινο περιβάλλον παρουσιάζει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον.

1.8.2. Metribuzin(4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-one



Το metribuzin με χημική ονομασία (4-άμινο-6-τερτ-βούτυλο-3-μέθυλο-θείο-1,2,4-τριαζιν-5(4H)-όνη) είναι ένα εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο, που ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των τριαζινονών και χρησιμοποιείται ευρύτατα σε καλλιέργειες κηπευτικών όπως τομάτας, καρότου, μηδικής, σπαραγγιού και πατάτας για την καταπολέμηση ετήσιων πλατύφυλλων και αγρωστωδών ζιζανίων (Henriksen et al., 2002; Kumar et al., 2010). Ο μηχανισμός δράσης του

επικεντρώνεται στην αναστολή της φωτοσύνθεσης, παρεμποδίζοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II με αποτέλεσμα την αναστολή της ανάπτυξης και την εξουδετέρωση των ζιζανίων (Štěpánová et al., 2012). Η διαλυτότητα του στο νερό είναι μεγάλη και η προσρόφηση του στα σωματίδια του εδάφους εξαρτάται από το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους (Henriksen et al., 2002). Το metribuzin, παρουσιάζοντας μεγάλο δυναμικό έκπλυσης και κινητικότητα μέσω του εδάφους ανιχνεύεται ευρύτατα σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Αν και στο περιβάλλον ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις που δε ξεπερνούν τα $1,81 \mu\text{g L}^{-1}$, μελέτες μοντελοποίησης δείχνουν ότι το εν λόγω ζιζανιοκτόνο μπορεί να φθάσει ακόμη και τη συγκέντρωση των $390 \mu\text{g L}^{-1}$ σε απορροές επιφανειακών υδάτων. Όπως όλα τα φυτοφάρμακα, το metribuzin εισάγεται στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα είτε μέσω της ατμοσφαιρικής διασποράς (drift), είτε μέσω της επιφανειακής απορροής (runoff) και κατακόρυφης κατείσδυσης (leaching) και η μελέτη της τύχης του στο περιβάλλον παρουσιάζει αξιοσημείωτο ενδιαφέρον (Štěpánová et al., 2012). Στο περιβάλλον το metribuzin διασπάται μέσω χημικών, φωτοχημικών και βιοχημικών διεργασιών προς τρεις κύριους μεταβολίτες, το deamino-metribuzin (DA), diketo-metribuzin (DK) και deamino-diketo-metribuzin (DADK) (Σχήμα 1.12) (Kjaer et al., 2005; Henriksen et al., 2002).



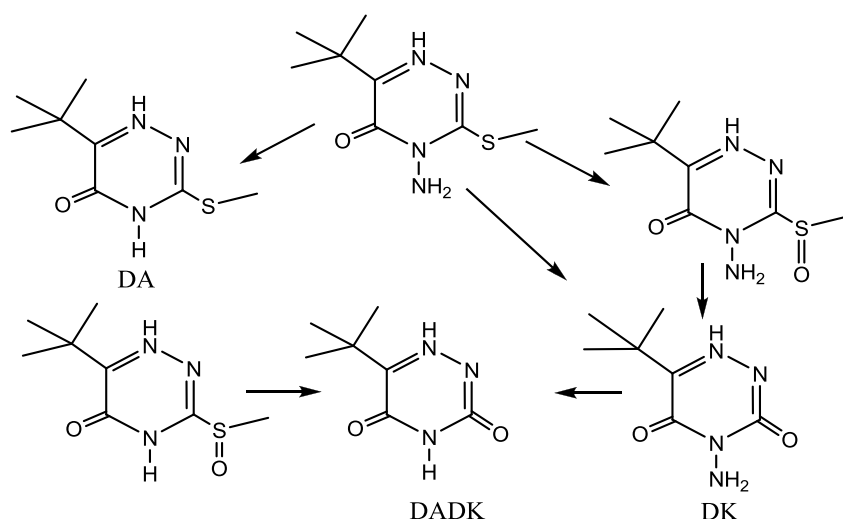
Σχήμα 1.12: Κύριοι μεταβολίτες του metribuzin στο περιβάλλον (Henriksen et al., 2002).

Οι μεταβολίτες του ανιχνεύονται στο περιβάλλον σε επίπεδα συγκεντρώσεων από 0,1-1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, ενώ έχουν ανιχνευθεί και σε περιπτώσεις όπου η πρόδρομη ένωση, δεν ανιχνευόταν (Henriksen et al., 2002). Η φωτολυτική διάσπαση του metribuzin κρίνεται σημαντική παρουσιάζοντας σύντομους χρόνους ημιπεριόδου ζωής μικρότερους από 1 ημέρα, συμβάλλοντας σημαντικά στη διάσπαση του σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε φυσικό λιμναίο νερό (< 7 ημέρες) (Štěpánová et al., 2012). Στο έδαφος έχει μεγαλύτερο χρόνο ημιπεριόδου ζωής που κυμαίνεται μεταξύ 1,5- 4 μηνών και συνδέεται ισχυρά με εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (Štěpánová et al., 2012). Η φωτολυτική διάσπαση του metribuzin στο επιφανειακό έδαφος συμβάλει επίσης στην αποδόμηση του, με χρόνο

ημιπεριόδου ζωής που κυμαίνεται από 14 έως 25 ημέρες (Štépanová et al., 2012). Η πιθανή πορεία διάσπασης του metribuzin στο έδαφος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.13.

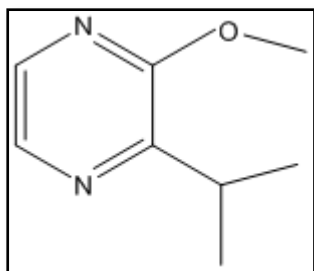
Όσον αφορά στην τύχη του ζιζανιοκτόνου στο νερό, παρουσιάζει ανθεκτικότητα στην υδρόλυση σε μία περιοχή τιμών pH από 4 έως 9 στους 25 °C. Με αύξηση της θερμοκρασίας (50 °C) δύναται να διασπάται υδρολυτικά, παρουσιάζοντας όμως εξαιρετικά αργή κινητική (Pesticide Properties Database, Environmental Fate - Ecotoxicology - Human Health).

Το metribuzin παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα ως προς τα ασπόνδυλα υδάτινων οικοσυστημάτων (*Daphnia Magna*) και τα ψάρια. Με βάση μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακές συνθήκες το metribuzin παρουσιάζει οξεία τοξικότητα σε μακρόφυτα και φύκη του γλυκού νερού και είναι πιο τοξικό από την atrazine, alachlor και το metolachlor για την υδατική πανίδα (Fairchild and Sappington, 2002; Štépanová et al., 2012).



Σχήμα 1.13: Πιθανή πορεία διάσπασης του metribuzin σε εδαφικά συστήματα (Henriksen et al., 2002).

1.8.3. Ενώσεις που προσδίδουν γεύση και οσμή-Η περίπτωση της 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνης



Η οσμή και η γεύση στο νερό είναι δύο οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που προέρχονται από διάφορες χημικές ουσίες οι οποίες εναποτίθενται στο φυσικό περιβάλλον ως μητρικές ενώσεις ή/και ως μεταβολίτες/προϊόντα μετασχηματισμού από διάφορες πηγές εισόδου, όπως παρίστανται γραφικά στο Σχήμα 1.14. Τα φαινόμενα δυσάρεστης οσμής και γεύσης στο πόσιμο νερό σχετίζονται με πολλές κατηγορίες οργανικών ουσιών οι οποίες προσδίδουν γαιώδη οσμή

ή την οσμή μούχλας είτε προσομοιάζουν οσμές φρούτων, ξύλου, ψαριού, αποσύνθεση γρασιδιού κ.λ.π. Κύρια αίτια εισόδου αυτών των ενώσεων στο νερό είναι ο ευτροφισμός των υδάτινων συστημάτων ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως η γεωργία ή η διάθεση των αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων. Πλούσια σε θρεπτικά αποθέματα νερού ανατρέπουν τη φυσιολογική ροή της τροφικής αλυσίδας και οδηγούν σε ανεξέλεγκτη ανάπτυξη των μπλε-πράσινων φυκών (κυανοβακτήρια) και των ακτινομυκήτων. Τα προϊόντα μεταβολισμού αυτών των μικροοργανισμών είναι οι περισσότεροι πιθανές αιτίες δημιουργίας γεύσης και οσμής στα επιφανειακά νερά (Paerl et al., 2011; Pearsall, 1932; Gorham et al., 1974; Ptacnik et al., 2008). Στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζονται προϊόντα μεταβολισμού των ακτινομυκήτων και των κυανοπράσινων φυκών που προσδίδουν οσμή στο νερό και τα αντίστοιχα όρια τους. Αν και οι ενώσεις αυτές δεν αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, η ύπαρξη τους συνδέεται άμεσα με νερό κακής ποιότητας (McGuire, 1995).

Η αποτελεσματική επεξεργασία των ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή στο νερό προκειμένου να επιτευχθούν επίπεδα συγκέντρωσης κάτω από το ανθρώπινο όριο ανίχνευσης αποτελεί αναμφισβήτητη μια μεγάλη πρόκληση για την επεξεργασία πόσιμου νερού από βιομηχανίες και δημοτικές επιχειρήσεις ύδρευσης. Σε γενικές γραμμές, η απομάκρυνση των περισσότερων ενώσεων αυτής της κατηγορίας από το πόσιμο νερό είναι ένα δύσκολο εγχείρημα, καθώς το όριο οσμής είναι εξαιρετικά χαμηλό, συνήθως στην περιοχή των ng L^{-1} (Πίνακας 1.6).

Σύμφωνα με αποτελέσματα μελετών, η εφαρμογή των κοινών οξειδωτικών (χλώριο, διοξείδιο του χλωρίου, υπερμαγγανικό κάλιο) κρίνεται αναποτελεσματική για την απομάκρυνση δύο από των πιο μελετημένων ενώσεων αυτής της κατηγορίας οι οποίες παράγουν οσμή γαιώδους μούχλας, της γεωσμίνης (geosmin, GSM) και της 2-μεθυλο-ισοβορνεόλης (2-methylisoborneol, MIB) (Korategere et al., 2004; Glaze et al., 1990; Song and O'Shea, 2007; Qi et al., 2010) λόγω της ανθεκτικότητας των τριτοταγών αλκοολών προς την οξείδωση (Rosenfeldt et al., 2005). Μόνο λίγες τεχνολογίες επεξεργασίας νερού έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία για την απομάκρυνση των ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή στο νερό και περιλαμβάνουν τη χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα (GAC), κονιοποιημένου ενεργού άνθρακα (PAC), την κροκίδωση παρουσία υδροξειδίου του αργιλίου (alum) και τα αμμόφιλτρα (Jung et al., 2004; Cook et al., 2001), παρουσιάζοντας όμως πολλούς περιορισμούς και μειονεκτήματα. Κύρια μειονεκτήματα των εν λόγω τεχνολογιών είναι οι σχετικά υψηλές απαιτούμενες δόσεις PAC και GAC, η μειωμένη ικανότητα προσρόφησης λόγω της παρουσίας της φυσικής οργανικής ύλης (NOM), η δυσκολία και το κόστος για την αναγέννηση του ενεργοποιημένου άνθρακα (Qi et al., 2009; Zoschke et al., 2012; Song and

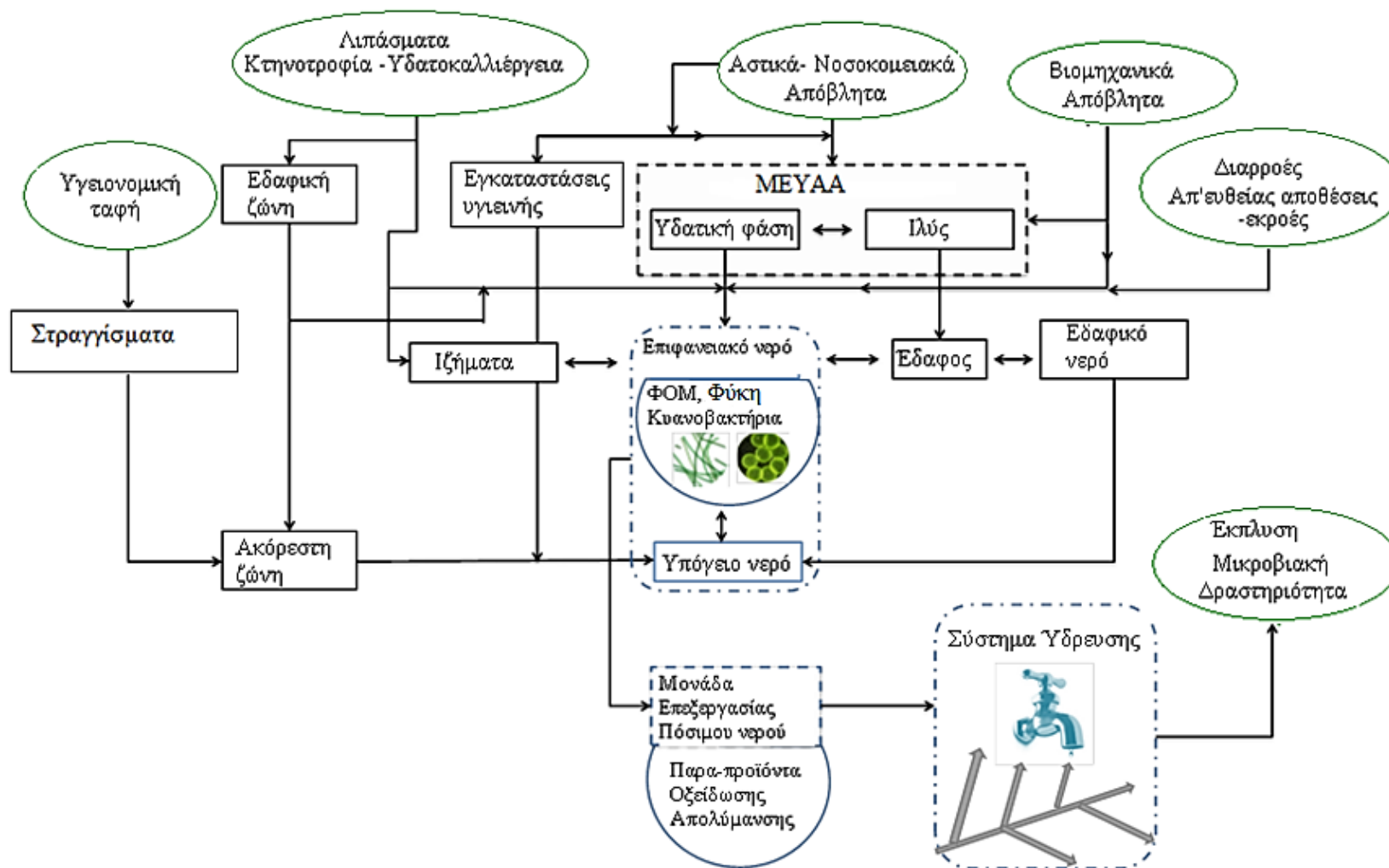
O'Shea, 2007). Αν και η μέθοδος της θερμικής οξείδωσης σε υψηλή θερμοκρασία και τα βιόφιλτρα έχουν επίσης κριθεί ως αποτελεσματικές, το υψηλό κόστος λειτουργίας και η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων που απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία είναι σημαντικά μειονεκτήματα που περιορίζουν την εφαρμογή τους (Sun et al., 2008).

Η μη επαρκής απομάκρυνση των ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή στο πόσιμο νερό με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ζήτηση για καθαρό νερό καλής ποιότητας έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνολογιών πιο αποτελεσματικών στην επεξεργασία του νερού. Πρόσφατα, η εφαρμογή προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων/τεχνολογιών για την απομάκρυνση των εν λόγω ενώσεων σε διάφορα υδατικά υποστρώματα (π.χ. πόσιμο νερό ή / και των υπόγειων υδάτων, φορητές νερό, λυμάτων) έχει προσελκύσει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Η γεωσμίνη και η 2-μέθυλο-ισοβορνεόλη αποτελούν τις πιο μελετημένες ενώσεις της κατηγορίας αυτής (Antonopoulou et al., 2014).

Στην παρούσα διατριβή, επιλέχθηκε να μελετηθεί η 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυράζινη, η οποία ανιχνεύεται ευρύτατα σε υδατικούς ταμιευτήρες πόσιμου νερού (An et al., 2012). Βασικό κριτήριο που οδήγησε στην επιλογή της παραπάνω ένωσης είναι οι περιορισμένες γνώσεις που αφορούν στην απομάκρυνση της με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης καθώς και στην τύχη της στο υδάτινο περιβάλλον. Η 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυράζινη, αποτελεί μεταβολίτη ακτινομυκήτων και βακτηρίων του εδάφους και ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των ουσιών που προσδίδουν δυσάρεστη οσμή και γεύση στα φυσικά ύδατα και κατ' επέκταση στο πόσιμο νερό ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των 0.2 ng L⁻¹ (An et al., 2012).

Πίνακας 1.6: Παραδείγματα ενώσεων που προσδίδουν δυσάρεστη οσμή στο πόσιμο νερό και είναι προϊόντα μεταβολισμού βακτηρίων, μυκήτων και φυκών (Young et al.,1996; Cotsaris et al., 1995; Peter and Von Gunten, 2007; Khiari et al., 2002; Jo and Dietrich, 2009).

Γεωσμίνη	Οσμή	Όριο οσμής (ng L ⁻¹)	Πηγή
2-μέθυλο-ισοβορνεόλη	Γαιώδης, μούχλας	4	Κυανοβακτήρια και ακτινομύκητες
2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυράζινη	Γαιώδης, μούχλας	15	Κυανοβακτήρια και ακτινομύκητες
2-ισοβούτυλο-3-μεθόξυ πυράζινη	Αποσύνθεση βλάστησης, καπνού, σκόνης, νωπού χαρτιού	0,2	Ακτινομύκητες, Βιοχημική αποσύνθεση γρασιδιού
β-ιονόνη	Ξύλου, μούχλας, κάρβουνου	1	Φύκη
β-κυκλοκιτράλη	Βιολέτας	7	Πράσινα φύκη και κυανοβακτήρια
Cis-3-εξεν -1-όλη	Φρουτώδης	19.000	Κυανοβακτήρια
1-πεντεν-3-όνη	Γρασιδιού	70.000	Φύκη
Διμέθυλο τρισουλφίδιο	Ψαριού	1250	Φύκη και κυανοβακτήρια
3-μέθυλο-1-βουτανάλη	Σήψης φυτών	10	Βιολογική αποσύνθεση των φυκών και του γρασιδιού
Trans,cis-2,6-εννεανοδιενάλη	Πετρελαίου και ορυκτών καυσίμων	150	Κυανοβακτήρια
Trans-2,trans-4-δεκαδιενάλη	Αγγουριού	20	Πράσινα φύκη
Trans-2,trans-4-επταδιενάλη	Ψαριού/αγγουριού/ελαιώδης	300	Φύκη
Γεωσμίνη	Ψαριού/γρασιδιού/ελαιώδης	25.000	Φύκη



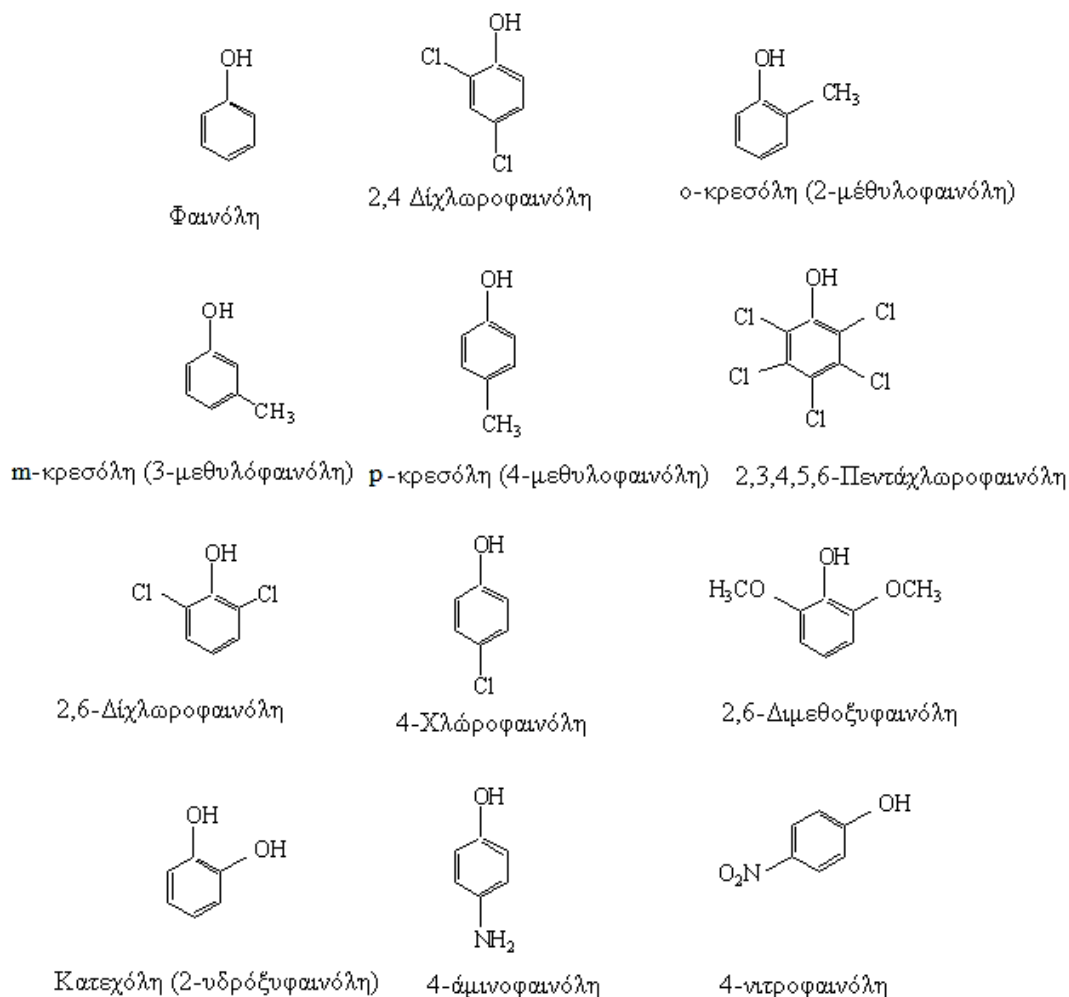
Σχήμα 1.14: Προέλευση και πηγές ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή στο περιβάλλον, MEYAA: Μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων (Antonopoulou et al., 2014).

1.8.4. Φαινολικές ενώσεις

Ο όρος φαινολικές ενώσεις (phenols, total phenols, phenolics, total phenolics and phenolic compounds) αναφέρεται στις οργανικές αρωματικές ενώσεις στις οποίες μία τουλάχιστον ομάδα υδροξυλίου συνδέεται με το βενζολικό δακτύλιο (Breton et al., 2003). Η φαινόλη αποτελεί τη βασική δομική μονάδα για την ευρεία κατηγορία των φαινολικών ενώσεων. Η χημική δομή της φαινόλης και συχνά μελετώμενων φαινολικών ενώσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.15. Στην καθαρή της μορφή, η φαινόλη είναι ένα άχρωμο λευκό προς το ελαφρά χρωματισμένο ροζ στερεό με έντονη οσμή και όριο οσμής τα $0,04 \text{ mg L}^{-1}$. Η φαινόλη διαλύεται στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες, η πτητικότητά της χαρακτηρίζεται ως μέτρια και είναι ουσία ιδιαίτερα εύφλεκτη (Agarry et al., 2008). Η φαινόλη είναι ένα ασθενές οξύ και στη δισταμένη της μορφή (pK_a 9,99) υφίσταται αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης και οξειδωσης (Agarry et al., 2008). Αν και δρα σαν ένα ασθενές οξύ στο νερό, εξαιτίας της μεγάλης σταθεράς διάστασης που παρουσιάζει, δεν διίσταται στα pH που απαντώνται στα υδάτινα συστήματα. Στο νερό υπόκειται σε διάφορες διαδικασίες, όπως βιοαποδόμηση, φώτο-οξειδωση, φωτόλυση και εξάτμιση (Breton et al., 2003). Η φαινόλη χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία ως πρώτη ύλη για την παρασκευή φαινολικών ρητινών, καπρολακτάμης (που χρησιμεύει στην παραγωγή νάιλον και άλλων συνθετικών ινών), δισφαινόλης (για παραγωγή εποξικών ουσιών και άλλων ρητινών) και ιατρικών φαρμακευτικών σκευασμάτων (Grabowska et al., 2012; Agarry et al., 2008). Επιπλέον πολλά υδρόξυ-παράγωγα της όπως η κατεχόλη, η υδροκινόνη και η πυραγόλη χρησιμοποιούνται σε ποικίλες βιομηχανικές διεργασίες (Lobo et al., 2013).

Η φαινόλη και τα παράγωγα της αποτελούν μια από τις πιο διαδεδομένες κατηγορίες υγρών ρύπων. Στο περιβάλλον εισέρχονται μέσω υγρών αποβλήτων από πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως παραγωγή λαδιού, απόσταξη κρασιού, επεξεργασία χάρτου και χαρτοπολτού, παραγωγή φαινολικών ρητινών, χρωμάτων, υφασμάτων, προϊόντων μετάλλου και χάλυβα και προϊόντων πετρελαίου μεταξύ άλλων (Breton et al., 2003; Grabowska et al., 2012; Agarry et al., 2008). Οι συγκεντρώσεις των φαινολών σε υγρά απόβλητα κυμαίνονται από 10 έως 300 mg L^{-1} και μπορούν να φθάσουν τα $4,5 \text{ g L}^{-1}$ σε υγρά απόβλητα υψηλού φορτίου (Al-Khalid and El-Naas, 2012). Σημαντική πηγή ρύπανσης αποτελούν επίσης διάφορα γεωργικά φάρμακα τα οποία σε συνθήκες περιβάλλοντος διασπώνται σε φαινολικές ενώσεις (Czaplicka, 2004), ενώ ένας μεγάλος αριθμός χλωριωμένων φαινολών μπορεί να παραχθεί κατά τη διαδικασία χλωρίωσης του πόσιμου νερού (Rodríguez et al., 2000). Μεταξύ των αποβλήτων που φέρουν υψηλό φαινολικό φορτίο και απελευθερώνονται στο υδάτινο περιβάλλον είναι επίσης τα απόβλητα της ελαιοπαραγωγικής διαδικασίας, που αποτελούν μία

από τις βασικές πηγές φαινολικών ενώσεων για το Ελλαδικό περιβάλλον. Στα απόβλητα του ελαιοτριβείου έχουν ανιχνευθεί πάνω από 30 φαινολικές ενώσεις και οι κυριότερες μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες: α) στα παράγωγα κινναμωμικού οξέος, β) στα παράγωγα βενζοϊκού οξέος και γ) στα παράγωγα της τυροσόλης (Justino et al., 2012).



Σχήμα 1.15: Χημικές δομές αντιπροσωπευτικών φαινολικών ενώσεων (Al-Khalid and El-Naas, 2012).

Η US EPA σε οδηγία της από το 1978, συμπεριέλαβε 11 φαινολικές ενώσεις μεταξύ των κυριότερων ρύπων για τα ύδατα σε βιομηχανικές περιοχές (Πίνακας 1.7). Η Ευρωπαϊκή ένωση έχει θεσπίσει ως ανώτερο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό των ολικών φαινολικών ενώσεων τα $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, ενώ η συγκέντρωση κάθε φαινολικής ένωσης δε θα πρέπει να ξεπερνά τα $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Grabowska et al., 2012).

Πίνακας 1.7: Φαινολικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στον κατάλογο ρύπων προτεραιότητας της US EPA (Rodriguez et al., 2000).

Φαινόλη	2,4-Διχλωρο-φαινόλη
2,4 Δίνιτρο-φαινόλη	4-Χλώρο-3μέθυλοφαινόλη
2-νιτρο-φαινόλη	2,4,6-Τρίχλωρο-φαινόλη
4-νιτρο-φαινόλη	Πενταχλωρο-φαινόλη
2-Μέθυλο-4,6-δίνιτροφαινόλη	2-Χλώρο-φαινόλη
2,4-Διμέθυλο-φαινόλη	

Οι φαινολικές ενώσεις είναι σχετικά πολικές ενώσεις, με μεγάλο εύρος πτητικότητας (από μη πτητικές έως πτητικές ενώσεις) και σχετικά διαλυτές στο νερό. Η διαλυτότητα τους μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των υποκαταστατών τους (Πίνακας 1.8) (Czaplicka, 2004). Αποτέλεσμα των διαφορετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων των φαινολών, του βαθμού υποκατάστασης καθώς επίσης και της θέσης των υποκαταστατών σε κάθε ένωση είναι μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών συμπεριφορών κάθε φαινολικής ένωσης στο υδάτινο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, η φαινόλη και τα μόνο-υποκατεστημένα παράγωγα της μεταφέρονται εύκολα από το νερό στο περιβάλλον και παρουσιάζουν μεγάλη συσσώρευση στα ιζήματα βιοτόπων. Αντίθετα, τα πολυποκατεστημένα παράγωγα των φαινολών και ιδιαίτερα η πενταχλωροφαινόλη παρουσιάζουν μικρή μεταφορά από το νερό, προσροφούνται έντονα στην οργανική ύλη του εδάφους όπου και παραμένουν μεγάλα χρονικά διαστήματα και βιοσυσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό των ζώων (Αλμπάνης, 1999).

Όλα τα χλώρο-υποκατεστημένα παράγωγα παρουσιάζουν βακτηριοκτόνο δράση, φυτοτοξικότητα και ικανότητα βιοσυσσώρευσης ιδιότητες οι οποίες μεγεθύνονται με την αύξηση των χλωρίων στο μόριο και την υποκατάσταση μακριά από την όρθο θέση του δακτυλίου (Πίνακας 1.9) (Pera-Titus et al., 2004). Η υψηλότερη τοξικότητα των πολυχλωριωμένων φαινολών σχετίζεται άμεσα με την αύξηση στην λιποφιλία η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερη πρόσληψη από τους οργανισμούς (Pera-Titus et al., 2004).

Οι φαινολικές ενώσεις στο περιβάλλον υφίστανται διάφορες χημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι φαινόλες οξειδώνονται εύκολα, ενώ οι χλωροφαινόλες είναι ανθεκτικές στην οξείδωση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Αντίθετα τόσο οι φαινόλες όσο και οι χλωροφαινόλες αποικοδομούνται υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Έτσι με την επίδραση του ηλιακού φωτός η φαινόλη μετατρέπεται σε υδροκινόνη, ενώ το 50% της πενταχλωροφαινόλης μετατρέπεται μέσα σε δέκα μέρες προς χλωροανιλινικό οξύ και διάφορες βενζοκινόνες. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η βιοαποικοδόμηση των χλωροφαινολών, η οποία λαμβάνει χώρα στο έδαφος κυρίως με κατάλληλους μικροοργανισμούς (Φυτιάνος και Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2009).

Πίνακας 1.8: Ιδιότητες μερικών νίτρο- και χλώρο-υποκατεστημένων φαινολών (Breton et al., 2003; Czaplicka, 2004).

Ένωση	Διαλυτότητα στο νερό g L ⁻¹ (20° C)	LogK _{ow}	pKa
Φαινόλη	88,36	1,50	9,99
2,4 Δίνιτρο-φαινόλη	5,6	1,53	4,09
2-νιτρο-φαινόλη	2,1	1,78	7,21
4-νιτρο-φαινόλη	16	1,90	7,16
2-Μέθυλο-4,6- δίνιτροφαινόλη	-	2,12	4,34
2-Χλωρο-φαινόλη	28	2,12-2,17	8,3-8,6
3-Χλωρο-φαινόλη	26	2,48-2,50	8,8-9,1
4-Χλωρο-φαινόλη	27	2,35-2,44	9,1-9,4
4-Χλώρο-3μέθυλοφαινόλη	3,850	3,10	9,55
2,3-Διχλωρο-φαινόλη	-	3,15-3,19	6,4-7,8
2,4-Διχλωρο-φαινόλη	4,50	2,75-3,30	7,5-8,1
2,5-Διχλωρο-φαινόλη	-	3,20-3,24	6,4-7,5
2,6-Διχλωρο-φαινόλη	-	2,57-2,86	6,7-7,8
3,4-Διχλωρο-φαινόλη	-	3,13-3,44	7,4-8,7
3,5-Διχλωρο-φαινόλη	-	2,57-3,56	6,9-8,3
2,4-Διμέθυλο-φαινόλη	17	2,42	10,6
2,3,4-Τρίχλωρο-φαινόλη	0,22	3,49-4,07	6,5-7,7
2,3,5-Τρίχλωρο-φαινόλη	0,22	3,84-4,56	6,8-7,4
2,3,6-Τρίχλωρο-φαινόλη	-	3,88	6,0-7,1
2,4,5-Τρίχλωρο-φαινόλη	0,948	3,72-4,10	7,0-7,7
3,4,5-Τρίχλωρο-φαινόλη	-	4,01-4,39	7,7-7,8
2,4,6-Τρίχλωρο-φαινόλη	0,434	3,60-4,05	6-7,4
2,3,4,5-Τετράχλωρο-φαινόλη	0,166	4,21-5,16	6,2-7,0
2,3,4,6-Τετράχλωρο-φαινόλη	0,183	4,10-4,81	5,3-5,6
2,3,5,6-Τετράχλωρο-φαινόλη	0,100	5,2-5,5	5,2-5,5
Πενταχλωρο-φαινόλη	0,014	5,01-5,86	4,7-4,9

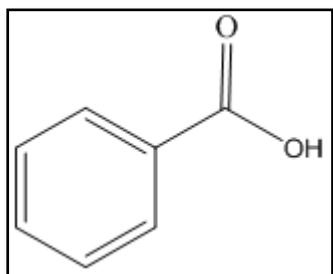
- , μη διαθέσιμο (δεν βρεθήκαν στοιχεία)

Πίνακας 1.9: Τοξικότητα χλώρο-υποκατεστημένων φαινολών (Pera-Titus et al., 2004).

Ένωση	Daphnia magna 24h-LC ₅₀ (mg L ⁻¹)		Ποντίκια 24h-LC ₅₀ (mg kg ⁻¹)	
	Εύρος	Μέση	Ολική	Υποδόρια
2-Χλώρο-φαινόλη	16,60-19,30	17,95	670	950
3-Χλώρο-φαινόλη	13,80-17,79	15,75	570	1030
4-Χλώρο-φαινόλη	5,79-10,34	8,07	261	1390
2,3-Διχλώρο-φαινόλη	4,09-6,30	5,19	-	-
2,4-Διχλώρο-φαινόλη	2,48-2,89	2,68	580	1730
2,5-Διχλώρο-φαινόλη	-	4,50	-	-
2,6-Διχλώρο-φαινόλη	8,69-10,08	9,38	2940	1730
3,4-Διχλώρο-φαινόλη	2,55-2,98	2,77	-	-
3,5-Διχλώρο-φαινόλη	1,85-2,33	2,09	-	-
2,3,4-Τρίχλώρο-φαινόλη	2,00-2,48	2,24	-	-
2,3,5-Τρίχλώρο-φαινόλη	2,06-2,50	2,28	-	-
2,3,6-Τρίχλώρο-φαινόλη	6,25-8,52	7,38	-	-
2,4,5-Τρίχλώρο-φαινόλη	1,88-2,29	2,08	820	2260
3,4,5-Τρίχλώρο-φαινόλη	0,82-0,93	5,47	-	-
2,4,6-Τρίχλώρο-φαινόλη	4,93-6,01	0,88	2800	-
2,3,4,5-Τετράχλώρο-φαινόλη	1,52-1,98	1,76	572	-
2,3,4,6-Τετράχλώρο-φαινόλη	-	2,70	140	210
2,3,5,6-Τετράχλώρο-φαινόλη	1,87-2,66	2,27	109	-
Πενταχλώρο-φαινόλη	0,62-0,89	0,76	50	100

Daphnia magna >72 h, Σκληρότητα νερού: 200 mg L⁻¹ (CaCO₃), Διαλυμένο οξυγόνο > 2.27 mg L⁻¹, Θερμοκρασία: 20°C, LC₅₀: Συγκέντρωση χλωροφαινολών που προκαλούν το θάνατο του 50% του πληθυσμού του υπό μελέτη οργανισμού.

1.8.5. Βενζοϊκό οξύ



Το βενζοϊκό οξύ είναι το απλούστερο αρωματικό οξύ και έχει ευρεία χρήση ως συντηρητικό σε διατροφικά προϊόντα, φαρμακευτικά σκευάσματα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας λόγω των αντιβακτηριδιακών και αντιμυκητιακών ιδιοτήτων του σε pH < 4 (Korotkova et al., 2005). Στη βιομηχανία το βενζοϊκό οξύ παρασκευάζεται με καταλυτική οξείδωση του μέθυλοβενζολίου (τολουολίου) και εφαρμόζεται ευρύτατα για την παρασκευή πολλών οργανικών χημικών προϊόντων (Ajmera et al., 2002).

Το βενζοϊκό οξύ επιλέχθηκε να μελετηθεί καθώς μπορεί να προσομοιώσει ως προς τη δομή, πολλές αρωματικές οργανικές ενώσεις που αποτελούν επικίνδυνους και έμμενους ρύπους και απαντώνται ευρύτατα στα απόβλητα πολλών βιομηχανικών εφαρμογών. Το βενζοϊκό οξύ αποτελεί την πρόδρομη ένωση πολλών ενώσεων που απαντώνται συχνά σε αγρό-βιομηχανικά απόβλητα όπως υδροξυβενζοϊκό, πρωτοκατεχοϊκό, βανιλικό, γαλλικό, βερατρικό και συριγγικό οξύ (Πίνακας 1.10) και παρουσιάζουν μικρή βιοαποικοδόμηση και αρκετά υψηλή οικοτοξικότητα (Velegaki and Mantzavinos, 2008). Παρόλο που η τοξικότητα αυτών των ενώσεων, πολλές φορές δεν είναι τόσο υψηλή όσο ρύπων άλλων κατηγοριών (π.χ. φυτοφαρμάκα ή βαρέα μέταλλα), η υψηλή συγκέντρωσή τους (έως και αρκετά γραμμάρια ανά λίτρο) στα αγρό-βιομηχανικά απόβλητα, είναι συχνά αιτία αναστολής ή ακόμη και θανάτου των μικροοργανισμών που απαντώνται σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων (Gernjak et al., 2003).

Στην ατμόσφαιρα, το βενζοϊκό οξύ, έχει σχετικά μικρό χρόνο παραμονής με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 13 ημέρες καθώς διασπάται μέσω αντιδράσεων με τις φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου. Έχοντας μέγιστο μήκος κύματος τα 228 nm και μη απορροφώντας πάνω από τα 290 nm, η άμεση φωτόλυση του στο υδατικό περιβάλλον δεν είναι σημαντική. Το βενζοϊκό οξύ παρουσιάζει μέτρια κινητικότητα στο έδαφος ($K_{oc}=250 \text{ L kg}^{-1}$), ενώ με βάση τη σταθερά προσρόφησης από την περιεχόμενη οργανική ύλη (K_{oc}) δεν αναμένεται να προσροφάται σε αιωρούμενα στερεά και ιζήματα. Όσον αφορά στην τύχη του στο νερό, το βενζοϊκό οξύ θεωρείται ανθεκτικό στην υδρόλυση δεδομένου ότι η ένωση αυτή δεν διαθέτει λειτουργικές ομάδες που υδρολύονται σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Το βενζοϊκό οξύ έχει ανιχνευθεί εκτός από τα επιφανειακά νερά, σε υπόγεια ύδατα κοντά σε χώρους υγειονομικής ταφής, σε νερό της βροχής και του χιονιού και στην ατμόσφαιρα λόγω εκπομπής του από τα βενζινοκίνητα οχήματα (Hazardous Substances Data Bank (HSDB)/ Enviromental fate/Exposure Summary).

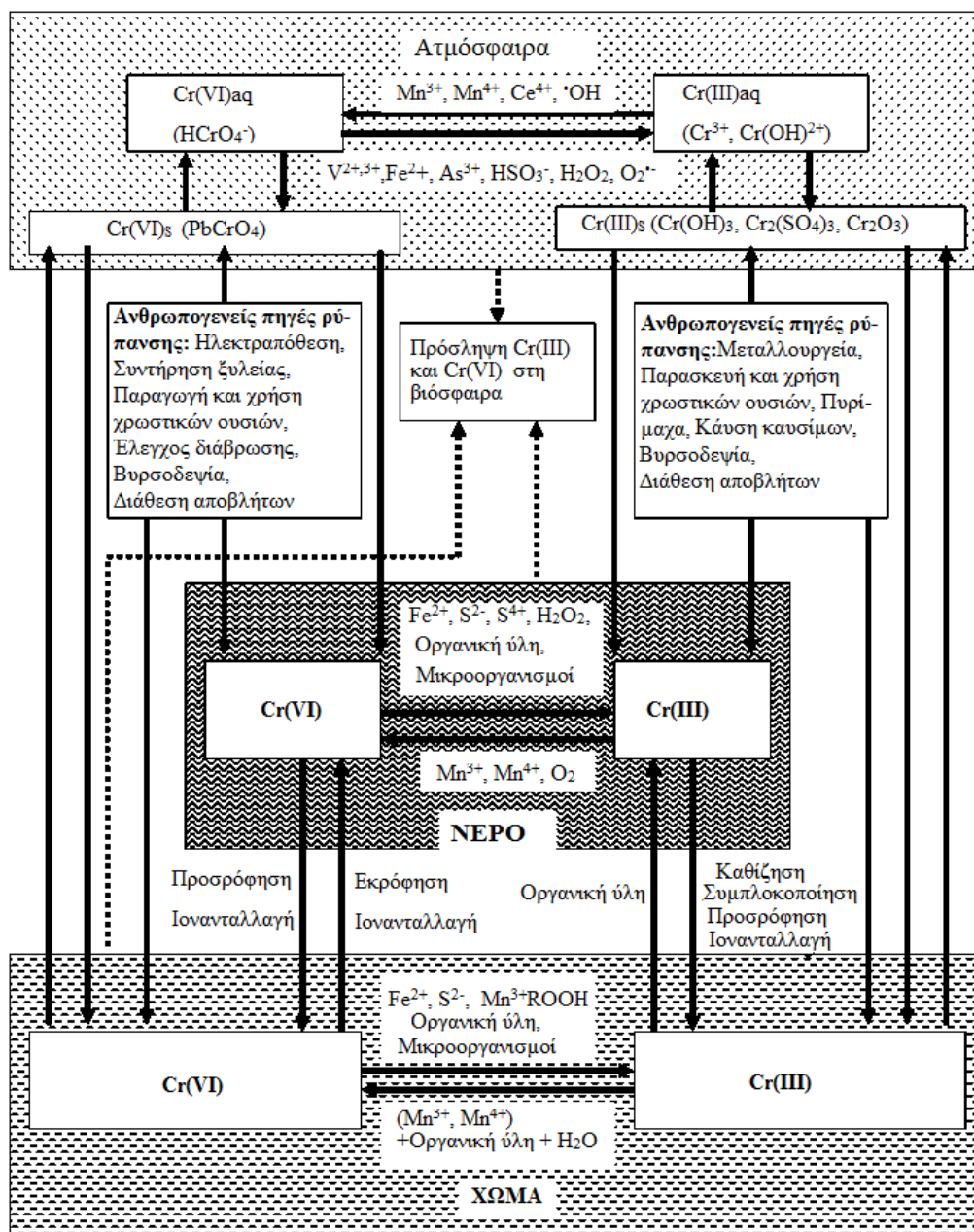
Το βενζοϊκό οξύ δεν παρουσιάζει πολύ υψηλή τοξικότητα και δεν βιοσυσσωρεύεται στο ανθρώπινο σώμα, καθώς μετά την πρόσληψη του αντιδρά με τη γλυκίνη προς σχηματισμό ιππουρικού οξέος, το οποίο αποβάλλεται με τα ούρα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) και η Διεθνής Οργάνωση Τροφίμων και Γεωργίας (FAO), έχουν ορίσει ως μέγιστη υπολειμματική συγκέντρωση ημερήσιας πρόσληψης τα $5\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ajmera et al., 2002)

Πίνακας 1.10: Παράγωγα βενζοϊκού οξέος, συχνά απαντώμενα σε αγρό-βιομηχανικά απόβλητα (όνομα κατά IUPAC, μοριακό βάρος, χημικός τύπος και δομή) (Justino et al., 2012; Gernjak et al., 2003).

<u>Βανιλικό οξύ</u> 4-υδροξύ-3-μεθοξύ βενζοϊκό οξύ 168,15 <chem>COc1cc(C(=O)O)ccc(O)c1</chem> $C_8H_8O_4$	<u>Γαλλικό οξύ</u> 3,4,5-τριυδροξύ βενζοϊκό οξύ 170,12 <chem>Oc1cc(C(=O)O)cc(O)c1O</chem> $C_7H_6O_5$
<u>Βερατρικό οξύ</u> 3,4-διμεθόξύ βενζοϊκό οξύ 182,17 <chem>COc1cc(C(=O)O)cc(OC)c1</chem> $C_9H_{10}O_4$	<u>Συριγγικό οξύ</u> 4-υδροξύ-3,5-διμεθόξύ βενζοϊκό οξύ 198,17 <chem>COc1cc(C(=O)O)cc(OC)c1O</chem> $C_9H_{10}O_5$
<u>Πρωτοκατεχοϊκό οξύ</u> 3,4-διυδροξύ βενζοϊκό οξύ 154,12 <chem>Oc1cc(C(=O)O)ccc(O)c1</chem> $C_7H_6O_4$	<u>Υδροξύβενζοϊκό οξύ</u> 4-υδροξύ βενζοϊκό οξύ 138,12 <chem>Oc1ccc(C(=O)O)cc1</chem> $C_7H_6O_3$

1.8.6. Εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))

Το χρώμιο είναι το 21^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης και το 6^ο πιο άφθονο των μετάλλων μετάπτωσης, με αποτέλεσμα να είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση και να εμφανίζεται με συγκεντρώσεις υποβάθρου ($\mu\text{g L}^{-1}$ - mg L^{-1}) στο νερό, στον αέρα, στο χώμα και σε πετρώματα (Gheju, 2011). Ο κύκλος του χρωμίου στο περιβάλλον παρίσταται γραφικά στο Σχήμα 1.16 (Gheju, 2011).



Σχήμα 1.16: Κύκλος χρωμίου στο περιβάλλον (Gheju, 2011).

Όπως όλα τα μέταλλα μετάπτωσης, το χρώμιο υπάρχει σε πολλές οξειδωτικές καταστάσεις. Η υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση (+VI), αντιστοιχεί στο συνολικό αριθμό των 3d και 4s ηλεκτρονίων και απαντάται σε πολλές ενώσεις ενώ η χαμηλότερη (-IV), απαντάται μόνο σε μερικές οργανομεταλλικές ενώσεις όπως το $\text{Na}_4\text{Cr}(\text{CO})_4$ (Gheju, 2011).

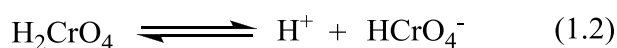
Το στοιχειακό χρώμιο $\text{Cr}(0)$ είναι ένα αργυρότεφο μέταλλο που δεν συναντάται ποτέ στη φύση, ενώ οι καταστάσεις +II, +IV και +V είναι ασταθείς οξειδωτικές μορφές του χρωμίου και μετατρέπονται γρήγορα προς το τρισθενές και εξασθενές χρώμιο (Gheju, 2011). Στα φυσικά υδάτινα οικοσυστήματα, οι ενώσεις χρωμίου είναι θερμοδυναμικά σταθερές μόνο

στις +III και +VI οξειδωτικές καταστάσεις και χαρακτηρίζονται από διαφορετική τοξικότητα και χημική συμπεριφορά (Gheju, 2011). Υπό οξειδωτικές συνθήκες υπερισχύουν οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, ενώ υπό αναγωγικές συνθήκες επικρατούν οι ενώσεις τρισθενούς χρωμίου (Gheju, 2011). Παρουσία δοτών ηλεκτρονίων όπως οργανικής ύλης και αναγωγικών ανόργανων ενώσεων (Fe(II) και S^{2-}) το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενή είδη (Kotás and Stasicka, 2000).

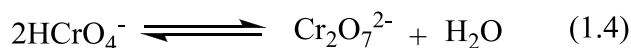
Αν και το εξασθενές χρώμιο Cr(VI), είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου, συναντάται σπάνια στη φύση και είναι κυρίως αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Μεταξύ των βαρέων μετάλλων, το Cr(VI) χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία (Gheju, 2011). Είναι ένας από τους πιο συχνά απαντώμενους τοξικούς ρύπους σε απόβλητα προερχόμενα από τη βιομηχανία χρωμάτων και χρωστικών, τη βιομηχανία επιμεταλλώσεων, τη βυρσοδεψία, τη κλωστοϋφαντουργεία και τη συντήρηση ξύλου μεταξύ άλλων, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,5 έως 270.000 mg L⁻¹ (Chiha et al., 2006).

Το Cr(VI), αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα για τα υδατικά συστήματα λόγω της μεγάλης ικανότητας έκπλυσης του από το έδαφος και της μεγάλης διαλυτότητας του στο νερό, γεγονός που καθιστά αναποτελεσματικές πολλές τεχνικές απομάκρυνσης του από το νερό όπως η κροκίδωση-καθίζηση κ.α. (Barrera-Díaz et al., 2012). Τα μέταλλα, σε αντίθεση με αρκετούς οργανικούς ρύπους δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και τείνουν να συσσωρεύονται σε ιστούς ζωντανών οργανισμών και να συγκεντρώνονται στην τροφική αλυσίδα (Barrera-Díaz et al., 2012).

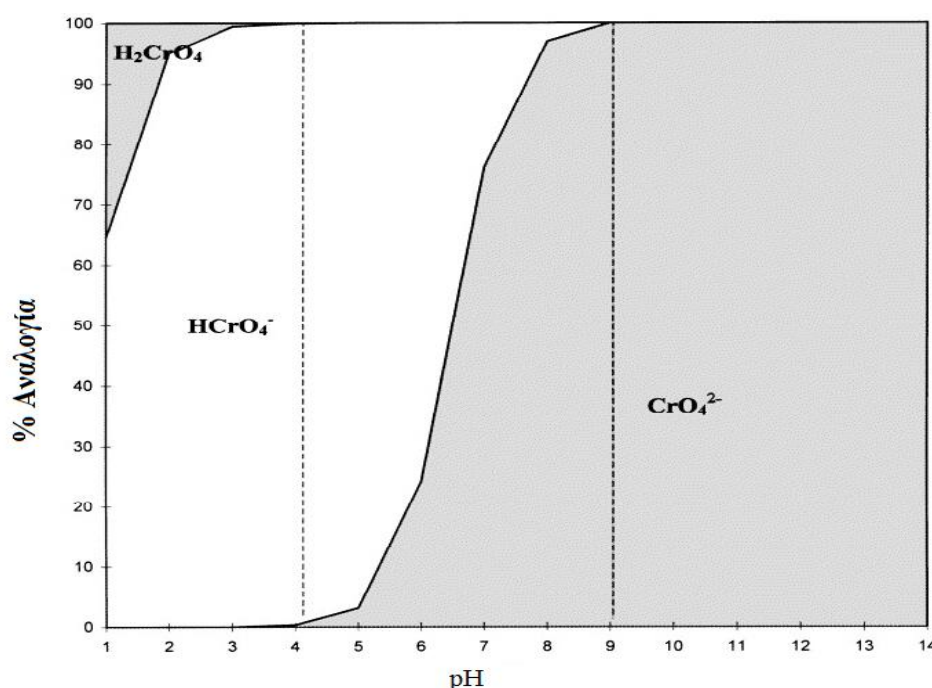
Οι μορφές με τις οποίες εμφανίζεται το Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα αλλά και η σχετική αναλογία τους εξαρτώνται άμεσα από το pH και την ολική συγκέντρωση του Cr(VI). Η εξάρτηση των μορφών αυτών από το pH παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.17. Σε pH>1 επικρατεί η αποπρωτονιωμένη μορφή του ισχυρού οξέος H₂CrO₄ (αντίδραση 1.2), ενώ σε pH>7 ενοείται αποκλειστικά ο σχηματισμός χρωμικών ιόντων, CrO₄²⁻ (αντίδραση 1.3) (Kotás and Stasicka, 2000):



Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6, η επικρατέστερη μορφή για συγκεντρώσεις ολικού Cr(VI) μέχρι 10⁻² M είναι η αποπρωτονιωμένη HCrO₄⁻, η οποία μετατρέπεται σε διχρωμικά ιόντα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, σύμφωνα με την αντίδραση 1.4 (Kotás and Stasicka, 2000):



Εντός της φυσιολογικής διακύμανσης του pH στα φυσικά ύδατα το Cr(VI) βρίσκεται υπό τη μορφή χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-}), διχρωμικών ιόντων ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και της αποπρωτονιωμένης μορφής HCrO_4^- . Τα ιόντα αυτά αποτελούν αρκετά διαλυτές μορφές του χρωμίου και με μεγάλη κινητικότητα στα περιβαλλοντικά συστήματα (εδαφικά, υδάτινα, ατμοσφαιρικά) (Kotaś and Stasicka, 2000).



Σχήμα 1.17: % Αναλογία χημικών ειδών Cr (VI) σε υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) 1×10^{-6} M και τιμών pH από 1-14. Οι διακεκομμένες, κατακόρυφες γραμμές αντιπροσωπεύουν την κλίμακα pH των φυσικών υδάτων (Kotaś and Stasicka, 2000).

Το Cr(VI) παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στους περισσότερους ζώντες οργανισμούς σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ και υπάρχουν ενδείξεις για την καρκινογόνο και μεταλλαξιγόνο δράση του (Chung et al., 2006). Σε αντίθεση με το Cr(VI), το Cr(III) παρουσιάζει πολύ χαμηλή τοξικότητα και σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα σε ουδέτερα και αλκαλικά pH (Park et al., 2008).

Ως εκ τούτου το Cr(VI) θεωρείται σήμερα ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και για τα επίπεδα χρωμίου (ολικού και εξασθενούς) τα επιτρεπτά όρια στα ύδατα έχουν θεσπιστεί ιδιαίτερα αυστηρά. Σύμφωνα με US EPA η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση των εκροών Cr(VI) στα επιφανειακά νερά είναι τα $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, ενώ το αντίστοιχο όριο για το

ολικό χρώμιο στα επιφανειακά νερά έχει θεσπιστεί στα 2 mg L^{-1} (Park et al., 2008). Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 50388/2704/ Ε 103 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ μηνιαία και 1,2 έως 3 mg L^{-1} ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι να είναι 50 μg L^{-1} (ΚΥΑ 50388/2704/ Ε 103). Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και ειδικότερα Cr(VI) στον ποταμό Ασωπό οδήγησε στη θέσπιση της Κοινής Υπουργικής Απόφασης υπ' αριθμόν 20488 “Καθορισμός Περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και Οριακών Τιμών Εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στην λεκάνη απορροής του Ασωπού”. Ως οριακές τιμές εκπομπών Cr(VI) και ολικού χρωμίου στα απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανικές και λοιπές δραστηριότητες που αναπτύσσονται εντός της λεκάνης ορίζονται τα 30 μg L^{-1} και τα 200 μg L^{-1} , αντίστοιχα. Τα Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα (ΠΠΠ) που θεσπίστηκαν για τον ποταμό Ασωπό, τους παραποτάμους του και τα ρέματα που βρίσκονται στην υδρογεωλογική λεκάνη του παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.11 (ΚΥΑ) 20488/19/5/2010.

Πίνακας 1.11: Ποιοτικά Περιβαλλοντικά Πρότυπα για τη λεκάνη απορροής του ποταμού Ασωπού (ΚΥΑ 20488/19/5/2010).

Παράμετρος	Μονάδα	Ετήσια Μέση συγκέντρωση	Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση
Ολικό χρώμιο	$\mu\text{g L}^{-1}$	23 (< $40 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$) 42 ($40\text{-}50 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$) 50 (> $50 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$)	110
Cr (VI)	$\mu\text{g L}^{-1}$	3	11

Στο πόσιμο νερό, έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή ένωση με την Οδηγία 98/83/ΕΚ και το Παγκόσμιο Οργανισμό υγείας ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (Barrera-Díaz et al., 2012; 98/83/EC). Στις ΗΠΑ, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (Πίνακας 1.12), θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (Barrera-Díaz et al., 2012). Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο.

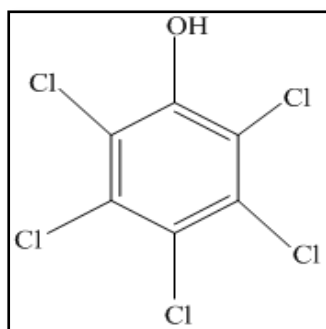
Οι ολοένα αυξανόμενες περιβαλλοντικές απαιτήσεις που επιβάλλονται με αυστηρούς όρους από τη νομοθεσία για την απομάκρυνση του τοξικού Cr(VI) από τα ύδατα και τα υδατικά απόβλητα οδήγησαν στην εφαρμογή νέων, εναλλακτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών. Τα τελευταία χρόνια, η φωτοκαταλυτική αναγωγή Cr(VI) προς το λιγότερο τοξικό Cr(III) συγκεντρώνει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον (Wang et al.,

2009a). Η απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα και τα υδατικά συστήματα μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά μέσω της φωτοαναγωγικής διεργασίας που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξείδωση. Η ταυτόχρονη δε ύπαρξη στο προς επεξεργασία νερό ή απόβλητο, ενώσεων που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρει σημαντικά στην απόδοση της φωτοαναγωγικής διεργασίας. Η συνεργιστική αυτή δράση δίνει τη δυνατότητα επεξεργασίας σύνθετων αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους (Wang et al., 2009a). Στα πλαίσια αυτής της δυνατότητας στην εν λόγω διατριβή επιλέχθηκε να μελετηθεί το συνεργιστικό σύστημα βενζοϊκού οξέος-Cr(VI).

Πίνακας 1.12: Επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης του ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό (Barrera-Díaz et al., 2012).

Χώρα	Μέγιστο επιτρεπτό όριο στο πόσιμο νερό (mg L ⁻¹)
Ηνωμένες Πολιτείες	0,1
Καναδάς	0,05
Μεξικό	0,05
Διεθνής	0,05

1.8.7. Πενταχλωροφαινόλη



Η πενταχλωροφαινόλη (pentachlorophenol, PCP), η περισσότερο υποκατεστημένη χλωροφαινόλη, χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως μυκητοκτόνο, βακτηριοκτόνο, ζιζανιοκτόνο, εντομοκτόνο, βιοκτόνο και συντηρητικό ξυλείας για πολλά χρόνια (Ren et al., 2012; Sung et al., 2012). Επίσης αποτελεί μεταβολίτη αποικοδόμησης πολλών χλωριωμένων φυτοφαρμάκων και πιθανό προϊόν χλωρίωσης της φαινόλης στην επεξεργασία χλωρίωσης του νερού (Carvalho et al., 2011). Λόγω των τοξικών επιδράσεων της στο σύνολο των ζώντων οργανισμών και στο περιβάλλον η PCP έχει χαρακτηριστεί ως ρύπος προτεραιότητας από την EPA και την Ευρωπαϊκή ένωση και υπόκειται σε αυστηρό ανώτατο όριο του 1 μg L⁻¹ για το πόσιμο νερό (Shih et al., 2011). Τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος για την ετήσια μέση συγκέντρωση (ΕΜΣ-ΠΠΠ) και τη μέγιστη επιτρεπτή

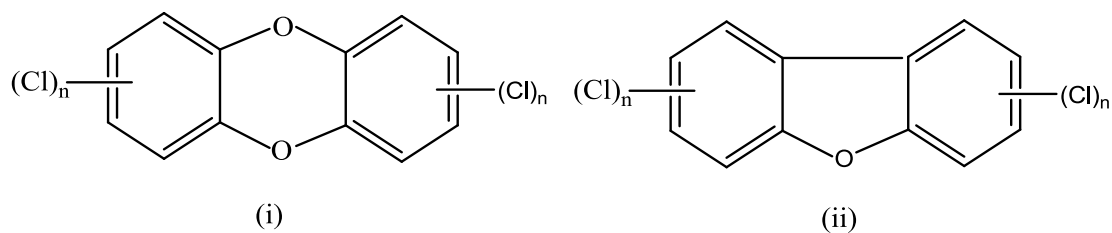
συγκέντρωση (ΜΕΣ-ΠΠΠ) της πενταχλωροφαινόλης στα επιφανειακά ύδατα που θεσπίστηκαν με την Οδηγία 2008/105/ΕΚ δίνονται στο Παράρτημα Ι της παρούσα διατριβής.

Χρόνια έκθεση στην PCP μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο συκώτι, τα νεφρά, το αίμα και στο νευρικό σύστημα (Shih et al., 2011). Έχει αποδειχθεί ότι η PCP προκαλεί παρεμπόδιση της οξειδωτικής φωσφορύλωσης, μεταβάλλει την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μεμβρανών και αναστέλλει τα κυτταρικά ένζυμα όπως την αδενοσίνη τριφωσφατάση (ATPase) (Zhao et al., 2006). Έχει επίσης χαρακτηριστεί ως μία ένωση που προκαλεί ενδοκρινική δυσλειτουργία, ενώ υπάρχουν ενδείξεις για την καρκινογόνο, μεταλλαξιγόνο και τερατογόνο δράση της (Carvalho et al., 2011; Wei et al., 2013). Ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις μεταξύ του 0,1 και 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ μπορεί να επηρεάσει ευαίσθητους οργανισμούς και να επιφέρει δυσμενείς επιδράσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα (Zhao et al., 2006).

Παρόλο που η παραγωγή και η χρήση της έχει περιοριστεί σημαντικά σε πολλές χώρες, η μη ορθολογική διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων σε συνδυασμό με την εκτεταμένη χρήση του παρελθόντος και την τάση της να βιοσυσσωρεύεται έχει οδηγήσει στην παρουσία αυτού του τοξικού οργανικού μικρορύπου σε διάφορους υδάτινους αποδέκτες (McLellan et al., 2007). Η PCP έχει ανιχνευθεί στον αέρα, στο έδαφος, σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα ακόμη και σε δείγματα ανθρώπινων ούρων, σε μητρικό γάλα και σε ποικίλους ανθρώπινους λιπώδεις ιστούς (Sung et al., 2012).

Στα επιφανειακά ύδατα η PCP παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα (ανθεκτικότητα) στην υδρόλυση και σε οξειδωτικές αντιδράσεις. Σε αερόβιες συνθήκες, ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής της μπορεί να φθάσει τους τρεις μήνες. Αντίθετα, ο χρόνος παραμονής της στο έδαφος και τα ιζήματα μπορεί να είναι και μερικά χρόνια (Pera-Titus et al., 2004). Η προσρόφηση της στο έδαφος και στα ιζήματα εξαρτάται ισχυρά από το pH, παρουσιάζοντας χαμηλή προσροφητική ικανότητα σε ουδέτερα και βασικά εδάφη και υψηλή σε όξινα. Η φωτολυτική διάσπαση της κρίνεται σημαντική καθώς θεωρείται ότι αποτελεί μια από τις κύριες οδούς αποδόμησης της ένωσης στο υδατικό περιβάλλον, οδηγώντας σε ενδιάμεσα χλωριωμένα προϊόντα, όπως τετραχλωροφαινόλες, τετραχλωροδιόλες, κινόνες, χλωροανιλινικό οξύ και διχλωρομαλεικό οξύ μεταξύ άλλων (Zhao et al., 2006). Αν και η βιοαποικοδόμηση της PCP είναι δυνατή αποτελεί μία ιδιαίτερος αργή διαδικασία (Subramanian et al., 2010). Ως παραπροϊόντα καύσης και διάφορων φωτοχημικών διεργασιών της πενταχλωροφαινόλης αναφέρονται οι πολυχλωριωμένες διβένζο-p-διοξίνες και τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (Σχήμα 1.18), ενώσεις κατά πολύ πιο τοξικές από τη μητρική ένωση (Shih et al., 2011; Sung et al., 2012).

Εξαιτίας της τοξικής και ανθεκτικής φύσης της PCP, οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας αδυνατούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά το ζήτημα της απομάκρυνσης της (Ren et al., 2012). Εμφανίζεται, λοιπόν επιτακτική η ανάγκη να βρεθούν νέοι μέθοδοι ικανές να επιλύσουν οριστικά το πρόβλημα ρύπανσης του νερού από τον τοξικό αυτό ρύπο οδηγώντας είτε στην πλήρη αποδόμηση είτε στη διάσπαση του προς λιγότερο έως καθόλου τοξικές ενώσεις (Wei et al., 2013).



Σχήμα 1.18: Πιθανά προϊόντα καύσης και φωτοχημικών αντιδράσεων της PCP, (i) Πολυχλωριωμένες διβενζο-p-διοξίνες, (ii) Πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (Shih et al., 2011; Sung et al., 2012).

1.9. Σκοπός και αντικείμενο διατριβής

Τα τελευταία χρόνια, η θέσπιση αυστηρότερων σε σχέση με το παρελθόν νομοθετικών διατάξεων και ορίων ποιότητας που θέτουν ως στόχο την προστασία των υδατικών πόρων και την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων, οδήγησε στην ανάπτυξη μιας ευρείας κατηγορίας νέων, εναλλακτικών και αποδοτικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών και ανόργανων ενώσεων από το νερό, των αποκαλούμενων Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης. Στην ευρύτερη κατηγορία των Π.Ο.Μ.Α., ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη και εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης που συνδυάζει τη χρήση ημιαγωγικών υλικών και ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας ή ακόμη και ηλιακής ακτινοβολίας.

Μελέτες των τελευταίων δεκαετιών έχουν τεκμηριώσει επιστημονικά την αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης αλλά και τις αξιόλογες προοπτικές που παρουσιάζει για την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων ρύπανσης τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Πέραν όμως από τη χρήση της ως τεχνολογία απομάκρυνσης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων, η φωτοκαταλυτική διεργασία προσεγγίζεται ως μια μέθοδος μελέτης της τύχης των ρύπων-μοντέλων στο υδάτινο περιβάλλον. Τα οξείδια που περιέχονται στα υδατικά συστήματα μπορούν να δράσουν ως φωτοευαισθητοποιητές παράγοντας δραστικά ενδιάμεσα είδη όπως $\text{HO}^\bullet$ και $\text{O}_2^{\bullet-}$ μετέχοντας σε αντιδράσεις που περιγράφονται από τη φωτοχημεία των ημιαγωγικών υλικών. Παρόλο που η φωτοκαταλυτική τεχνολογία έχει καταστεί αντικείμενο εκτενούς ερευνητικής μελέτης, παρουσιάζοντας σημαντικά στοιχεία «πράσινης τεχνολογίας», οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται μεμονωμένα στην κινητική μελέτη της αποικοδόμησης συγκεκριμένων ρύπων, στη σύγκριση εμπορικά διαθέσιμων, τροποποιημένων και ακινητοποιημένων καταλυτικών υλικών, στη μελέτη επίδρασης διάφορων λειτουργικών παραμέτρων χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και στην ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η συστηματική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων ρύπων προτεραιότητας και αναδυόμενων ρύπων. Η επιλογή των ενώσεων βασίστηκε στην εκτεταμένη ανίχνευση τους στα υδατικά συστήματα σε παγκόσμιο επίπεδο ή/και στην ευρεία χρήση τους αλλά και στις περιορισμένες γνώσεις που αφορούν στην τύχη τους στον περιβάλλον και σε οξειδωτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης. Οι ενώσεις που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες και είναι οι εξής: DEET (αρωματικό αμίδιο), metribuzin (τριαζινόνη), 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη (πυραζίνη), πενταχλωροφαινόλη (χλωροφαινόλη), βενζοϊκό οξύ (αρωματικό οξύ), Cr(VI) (βαρέο μέταλλο) και φαινολικές ενώσεις. Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν η πιο

δραστική εμπορικά διαθέσιμη μορφή TiO_2 , το TiO_2 Degussa P-25, και τροποποιημένα σωματίδια TiO_2 με άζωτο και φθόριο παρασκευασμένα με τη μέθοδο πηκτής-γαλακτώματος (sol-gel). Τα τροποποιημένα σωματίδια TiO_2 με άζωτο και φθόριο επιλέχθηκαν να μελετηθούν με γνώμονα την απόκριση τους στο ηλιακό φως και κατ'επέκταση την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων φιλικών προς το περιβάλλον για την αντιμετώπιση προβλημάτων ρύπανσης. Το χαμηλό σχετικά εύρος συγκεντρώσεων του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, επιλέχθηκε με κριτήριο τη μελέτη της συμπεριφοράς των ρύπων-μοντέλων σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων της τάξης των $\mu\text{g} \cdot \text{mg L}^{-1}$ αλλά και την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης. Επιπλέον κριτήριο αποτέλεσε η εξαγωγή συμπερασμάτων εφαρμόσιμων σε πιλοτικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπου η διεργασία διαχωρισμού του καταλύτη είναι επιβεβλημένη και διευκολύνεται σημαντικά από τη χρήση χαμηλών συγκεντρώσεων. Για το σύνολο των ενώσεων που μελετήθηκαν, η έρευνα επικεντρώθηκε:

✱ Στη μελέτη της κινητικής της αποδόμησης των επιλεγμένων ρύπων και της ολικής ανοργανοποίησης τους με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

✱ Στη μελέτη και βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των επιλεγμένων ενώσεων σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (π.χ. αρχική συγκέντρωση ρύπου, συγκέντρωση καταλύτη, ένταση της ακτινοβολίας και pH) και της απομάκρυνσης του ρυπαντικού φορτίου με την εφαρμογή των δύο ευρέως χρησιμοποιούμενων χημειομετρικών μεθόδων, της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης (RSM) και των νευρωνικών δικτύων (ANNs). Έτσι επιλέχθηκε να μελετηθεί η διάσπαση της πενταχλωροφαινόλης και του βενζοϊκού οξέος-Cr (VI) με τη μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης, των ολικών φαινολικών ενώσεων με νευρωνικά δίκτυα ενώ στο DEET πραγματοποιήθηκε σύγκριση των δύο μεθοδολογιών.

✱ Στην ανίχνευση και ταυτοποίηση ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης των οργανικών ρύπων DEET, metribuzin, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ-πυραζίνη και πενταχλωροφαινόλη, με αναλυτικές τεχνικές όπως υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβεια μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) και αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας με την τεχνική ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI). Για το DEET οι παραπάνω αναλυτικές τεχνικές συνδυάστηκαν με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) για την ανίχνευση ενδιάμεσων οργανικών ριζών κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του.

✱ Στην κινητική μελέτη σχηματισμού και αποδόμησης των προϊόντων μετασχηματισμού που ταυτοποιήθηκαν.

✱ Στη συνεισφορά των δραστικών ειδών οξυγόνου, οπών και ηλεκτρονίων, στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων (DEET, metribuzin, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη, πενταχλωροφαινόλη) με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων-παγίδων.

✱ Στην εκτίμηση της τοξικότητας πριν και κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των DEET, metribuzin, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ-πυραζίνη με το βακτήριο βιοφωταύγειας *Vibrio Fischeri*, εκφρασμένη ως επί τοις % αναστολή της βιοφωταύγειας του βακτηρίου.

✱ Στη μελέτη του ρόλου των φυσικών συστατικών (χουμικά και φουλβικά οξέα) των υδατικών συστημάτων καθώς και στην εκτίμηση της επίδρασης του υδατικού μέσου στην κινητική της διεργασίας. Ως εκ τούτου στην παρούσα διατριβή εκτιμήθηκε η επίδραση δύο τύπων χουμικών οξέων, χουμικό οξύ από λιγνίτη (Lignite Humic acid, LHA) με κυρίως αλειφατικό χαρακτήρα και συνθετικό χουμικό οξύ (humic acid like polycondensate, HALP) πλούσιο σε αρωματικούς δακτυλίους και φουλβικού οξέος εδάφους στη φωτοκαταλυτική και φωτολυτική αποικοδόμηση του DEET ενώ η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των φαινολικών ενώσεων μελετήθηκε σε επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.

Στοιχεία πρωτοτυπίας της παρούσας διατριβής αποτελούν κυρίως τα ακόλουθα: i) η πλήρης κινητική και μηχανιστική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης των DEET, metribuzin, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη και της πενταχλωροφαινόλης παρουσία τροποποιημένου καταλύτη με άζωτο και φθόριο που παρουσιάζεται για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή, ii) η εφαρμογή προηγμένων τεχνολογιών φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας, ο συνδυασμός τους με φασματοσκοπικές τεχνικές για την ανίχνευση των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης και η συνεισφορά των δραστικών ειδών με τη χρήση κατάλληλων παγίδων iii) η ταυτόχρονη απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος και του Cr(VI) μέσω φωτοκαταλυτικών διεργασιών, δύο ρύπων συχνά απαντώμενων σε βιομηχανικά απόβλητα και του συνόλου των ολικών φαινολικών ενώσεων από επεξεργασμένα αστικά απόβλητα, iv) η χρήση Τεχνητών νευρωνικών δικτύων (ΤΝΔ) στη βελτιστοποίηση και στη μοντελοποίηση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών που αποτελεί μια από τις λιγοστές μελέτες που υπάρχουν για την εφαρμογή ΤΝΔ στη φωτοκατάλυση όπως επίσης και η σύγκριση της μεθοδολογίας ΤΝΔ με αυτή των επιφανειών απόκρισης.

2. ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (Π.Ο.Μ.Α)

2.1. Γενικά για τις Π.Ο.Μ.Α

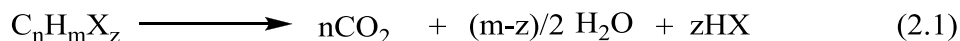
Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της αφομοιωτικής ικανότητας του υδάτινου περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση της κοινωνίας για την περιβαλλοντική υποβάθμιση, οδήγησε στην ανάγκη έρευνας, εφαρμογής και ανάπτυξης καινοτόμων μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων και την αποδόμηση νέων και αναδυόμενων ρύπων (Konstantinou and Albanis, 2003; Abdel daïem et al., 2012). Στην προσπάθεια να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή επεξεργασία των αποβλήτων και των υδατικών πόρων με το μικρότερο δυνατό κόστος μια σειρά από νέες, εναλλακτικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες απορρύπανσης μελετούνται και εφαρμόζονται καθημερινά. Τα τελευταία χρόνια, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, Π.Ο.Μ.Α (Advanced Oxidation Processes, AOPs)", κερδίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε παγκόσμιο επίπεδο χρησιμοποιώντας φιλικά προς το περιβάλλον αντιδραστήρια που μπορούν να οδηγήσουν στην ολική καταστροφή/οξείδωση των χημικών ειδών ή στη μετατροπή τους σε πλέον ακίνδυνες μορφές μέσω μιας σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Antonopoulou et al., 2012a; Suty et al., 2004).

Ο όρος «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)» εισήχθη για πρώτη φορά το 1987 από τον Glaze και τους συνεργάτες του (Glaze et al., 1987) για να ορίσουν τις διεργασίες εκείνες οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$) σε επαρκή ποσότητα ώστε να επιτευχθεί ο αποτελεσματικός καθαρισμός του ύδατος. Σήμερα ως προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι ορίζονται οι χημικές οξειδωτικές διεργασίες που στηρίζονται στην παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών, κυρίως ριζών $\text{HO}^\bullet$, οδηγώντας στην ολική αποδόμηση του στοχευόμενου ρύπου (Youmin et al., 2012, Homem and Santos, 2011). Οι Π.Ο.Μ.Α περιλαμβάνουν φωτοχημικές, μη-φωτοχημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους (Sirés and Brillas, 2012) και κοινό χαρακτηριστικό τους είναι η *in situ* δημιουργία ριζών $\text{HO}^\bullet$ υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και ατμοσφαιρικής πίεσης (Sharma et al., 2012). Οι κυριότερες μέθοδοι που περιλαμβάνονται στην κατηγορία των Π.Ο.Μ.Α και η κατηγοριοποίησή τους σε φωτοχημικές, μη-φωτοχημικές και ηλεκτροχημικές συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1 (Biń and Sobera-Madej, 2012; Sirés and Brillas, 2012).

Πίνακας 2.1: Συνοπτική αναφορά και κατηγοριοποίηση των κυριότερων μεθόδων που ανήκουν στην κατηγορία των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) (Biñ and Sobera-Madej, 2012; Sirés and Brillas, 2012).

<u>Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης Π.Ο.Μ.Α</u>
Φωτοχημικές
H_2O_2 / UV O_3 /UV UV/ O_3 / H_2O_2 H_2O_2 /UV TiO_2 /UV, ηλιακή TiO_2 /UV/ H_2O_2 Fe^{2+} / H_2O_2 / UV (Photo Fenton) UV φωτόλυση Υπό κενό υπεριώδης ακτινοβολία (Vacuum UV, VUV)
Μη φωτοχημικές
O_3 και O_3 / H_2O_2 (Οζονόλυση) Fe^{2+} / H_2O_2 (αντιδραστήριο Fenton) Υγρή οξείδωση (Wet Oxidation) Ραδιόλυση (Radiolysis) Οξείδωση σε υπερκρίσιμες συνθήκες (SCWO) Υπέρηχοι (Sonolysis) Υπέρηχοι/ H_2O_2
Ηλεκτροχημικές
Ανοδική οξείδωση Ηλεκτροχημική-Fenton (Electro-Fenton, EF) Φώτο-ηλεκτροχημική-Fenton (Photoelectro- Fenton,PEF)

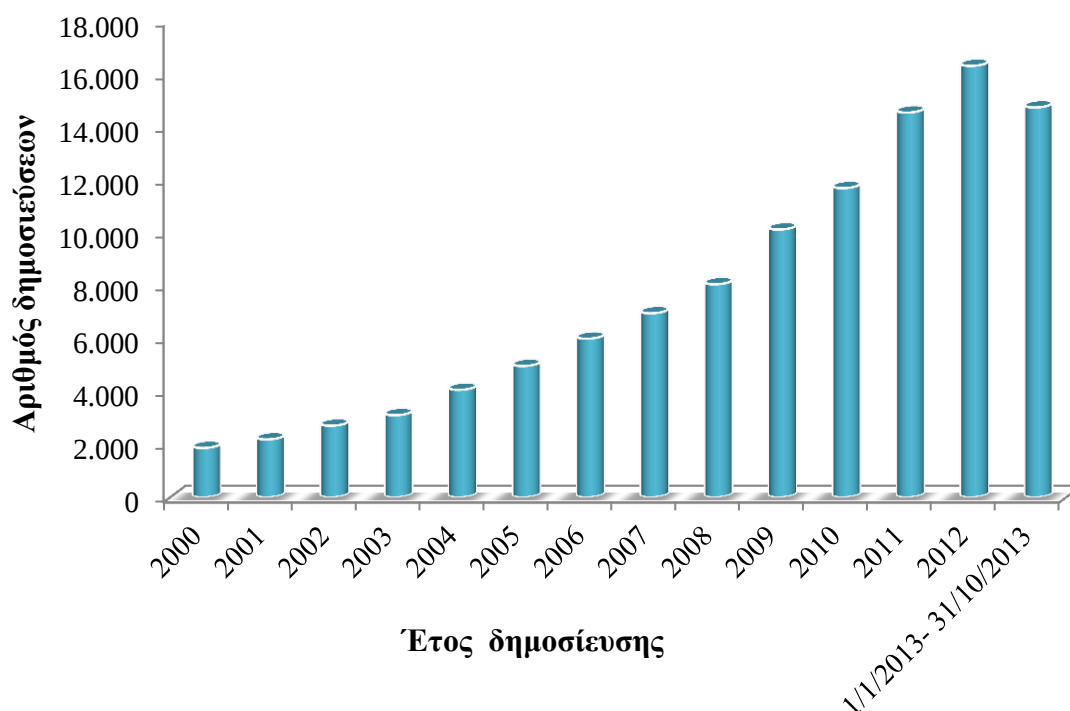
Σε αντίθεση με τα κοινά οξειδωτικά που παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα, οι Π.Ο.Μ.Α. έχουν την ικανότητα να αποικοδομούν ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων. Οι ρίζες $HO^\bullet$, ο κυρίαρχος οξειδωτικός παράγοντας των Π.Ο.Μ.Α, ως ηλεκτρονιόφιλα χημικά είδη αντιδρούν ταχεία και μη επιλεκτικά με την πλειοψηφία των πλούσιων σε ηλεκτρόνια οργανικών ενώσεων, οδηγώντας τελικά στην πλήρη ανοργανοποίηση τους σύμφωνα με την αντίδραση 2.1 (Sharma et al., 2012):



Τα τελευταία τριάντα χρόνια, οι Π.Ο.Μ.Α. σημειώνουν ραγδαία ανάπτυξη κυρίως για τους εξής δύο λόγους: (α) την ποικιλία των τεχνολογιών που περιλαμβάνουν και (β) το εύρος των εφαρμογών τους. Η επεξεργασία υδάτων με Π.Ο.Μ.Α. αποτελεί αντικείμενο εκτενούς έρευνας καλύπτοντας ποικίλους τομείς (Comninellis et al., 2008) όπως:

- ❖ Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων π.χ. απόβλητα διυλιστηρίων/ποτοποιείων, κλωστοϋφαντουργίας, κοιτασμάτων πετρελαίου, χαρτοπολτού και χαρτιού, επιμετάλλωσης και αγροχημικών αποβλήτων.
- ❖ Επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων συμπεριλαμβανομένων των νοσοκομειακών και αποβλήτων σφαγείων.
- ❖ Απομάκρυνση παθογόνων και επίμονων/ανθεκτικών φαρμακευτικών υπολειμμάτων με την ικανότητα να διαταράσσουν τις κανονικές λειτουργίες των ορμονών (ενδοκρινικοί διαταράκτες) από επεξεργασμένα αστικά απόβλητα (Μονάδα Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) (δηλ. μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία).
- ❖ Απομάκρυνση οργανικών μικρορύπων όπως φυτοφαρμάκων και βαρέων μετάλλων (π.χ. χρώμιο, αρσενικό) από το νερό.

Παρόλο που οι διεργασίες αυτές έχουν ως πεδίο εφαρμογής κυρίως την επεξεργασία των λυμάτων, η εφαρμογή τους έχει επεκταθεί και σε άλλους τομείς όπως στην επεξεργασία υπόγειου ύδατος, τη λυματολάσπη, την αποκατάσταση εδαφών, την παραγωγή υπερκάθαρου νερού, την επεξεργασία πτητικών οργανικών ενώσεων καθώς και στον έλεγχο οσμών (Comninellis et al., 2008). Το ενδιαφέρον που συγκεντρώνουν οι διεργασίες αυτές, τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από τον κλάδο της βιομηχανίας, αντικατοπτρίζεται από τον αυξανόμενο αριθμό δημοσιεύσεων σε επιστημονικά περιοδικά, ευρεσιτεχνιών και διεθνών επιστημονικών συνεδρίων με θέμα τις περιβαλλοντικές εφαρμογές των Π.Ο.Μ.Α (Comninellis et al., 2008). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μεταξύ των ετών 2000 και 2013 (31/10/2013) έχουν δημοσιευθεί περισσότερα από 100.000 άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά της βιβλιογραφικής βάσης δεδομένων του Scopus, ενώ ο αριθμός δημοσιεύσεων ανά έτος παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Δημοσιεύσεις σχετιζόμενες με τις Π.Ο.Μ.Α από το έτος 2000 έως 31/10/2013 (Πηγή: Advanced search στο Scopus, Ημερομηνία: 31.10.2013, λέξεις κλειδιά: advanced oxidation processes).

2.2. Δραστικά ενδιάμεσα είδη κατά την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αποτελεσματικότητα των Π.Ο.Μ.Α στηρίζεται στη δημιουργία ενδιάμεσων υψηλής δραστηριότητας και κυρίως ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο (2,8 V) μετά το φθόριο (3,03 V) (Pera-Titus et al., 2004). Οι ρίζες υδροξυλίου, οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των οποίων συνοψίζονται στο Σχήμα 2.2, παρουσιάζουν υψηλή και μη εκλεκτική δραστηριότητα και μπορούν να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις οργανικές ενώσεις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό (Pera-Titus et al., 2004; Oppenländer, 2003). Αποτελούν πολύ διαδεδομένα ενδιάμεσα είδη με μικρή διάρκεια ζωής, η οποία εξαρτάται σημαντικά από το χημικό τους περιβάλλον (Oppenländer, 2003). Παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης, όξινων ανθρακικών και ανθρακικών ιόντων η διάρκεια ζωής τους έχει υπολογιστεί ότι είναι της τάξης των 10 μs (Oppenländer, 2003).

Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και οι αντιδράσεις τους με διάφορα οργανικά υποστρώματα είναι κινητικά ελεγχόμενες με πολύ υψηλές σταθερές ταχύτητας δεύτερης τάξης (Oppenländer, 2003). Οι περισσότερες αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα που συμμετέχουν ρίζες υδροξυλίου έχουν σταθερές αντίδρασης της τάξης των 10^6

έως $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ενώ αντιδρούν 10^6 - 10^{12} φορές πιο γρήγορα σε σύγκριση με άλλα οξειδωτικά όπως το όζον (Litter, 2005). Στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί συγκρίνονται οι τιμές των σχετικών ταχυτήτων αντίδρασης διαφόρων χημικών ενώσεων με όζον και $\text{HO}^\bullet$.

Πίνακας 2.2: Σταθερές ταχυτήτων οξείδωσης (k : $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) διαφόρων οργανικών ενώσεων με ρίζες υδροξυλίου και όζον (Litter, 2005; Parsons and Williams, 2004).

Ενώσεις	$\text{HO}^\bullet$	O_3
Χλωρο-βενζόλιο	4×10^9	0,75
Βενζόλιο	$7,8 \times 10^9$	2
Τολουόλιο	$7,8 \times 10^9$	14
Φαινόλες	$10^9 - 10^{10}$	10^3
Αρωματικές	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Κετόνες	$10^9 - 10^{10}$	1
Αλκοόλες	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Αλκάνια	$10^6 - 10^9$	10^{-2}
Χλωριωμένα αλκένια	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Τρίχλωρο-αιθυλένιο	4×10^9	17
Τετράχλωρο-αιθυλένιο	$1,7 \times 10^9$	<0,1
n-βουτανόλη	$4,6 \times 10^9$	0,6
tert- βουτανόλη	$0,4 \times 10^9$	0,03



Σχήμα 2.2: Ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες των ριζών $\text{HO}^\bullet$ (Oppenländer, 2003).

Οι αντιδράσεις με τις οποίες οι $\text{HO}^\bullet$ προσβάλλουν τις οργανικές ενώσεις περιλαμβάνουν κυρίως απόσπαση υδρογόνου, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη και μεταφορά ηλεκτρονίου. Η απόσπαση υδρογόνου αποτελεί την πρώτη πορεία οξειδωσης πολλών ενώσεων που διαθέτουν υδρογόνα (αντίδραση 2.2). Η αντίδραση προχωρά αλυσιδωτά (έναρξη, διάδοση, τερματισμός) με προσβολή τόσο των μητρικών ενώσεων όσο και των ενδιάμεσων προϊόντων και οδηγεί στην πλήρη αποδόμηση των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανες ενώσεις (Oppenländer, 2003; Litter, 2005). Μέσω της απόσπασης υδρογόνου και της επακόλουθης δημιουργίας οργανικών ριζών, οι οποίες αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο παράγονται υπεροξειδικές ρίζες (αντίδραση 2.3).



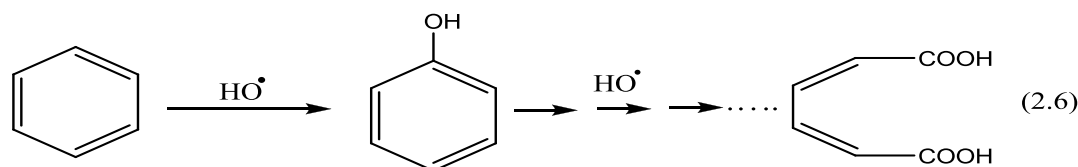
Οι ρίζες $\text{HO}^\bullet$ ως ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια, παίρνουν επίσης μέρος σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, κυρίως με πυρηνόφιλα αλκένια (αντίδραση 2.4):



Ο μηχανισμός οξειδωσης μπορεί επίσης να προχωρήσει μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου σύμφωνα με την αντίδραση 2.5 που ακολουθεί (Oppenländer, 2003):



Εάν ο ρύπος-στόχος είναι μία οργανική αρωματική ένωση, το πρώτο στάδιο οξειδωσης περιλαμβάνει υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου, ενώ περαιτέρω προσβολή ριζών $\text{HO}^\bullet$ οδηγεί στη διάνοιξη του δακτυλίου (Σχήμα 2.3) και στη δημιουργία κορεσμένων αλειφατικών δομών (Litter, 2005).



Σχήμα 2.3: Οξείδωση βενζολίου με ρίζες $\text{HO}^\bullet$ (Litter, 2005).

Οι ρίζες υδροξυλίου αν και αποτελούν τον κυρίαρχο οξειδωτικό παράγοντα και κοινό σημείο αναφοράς όλων των Π.Ο.Μ.Α, παράγονται μέσω διαφορετικών μηχανισμών για κάθε μία από τις μεθόδους της κατηγορίας αυτής. Αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις δημιουργίας ριζών $\text{HO}^\bullet$ σε διάφορες Π.Ο.Μ.Α δίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Αντιδράσεις δημιουργίας ριζών HO[•] σε διάφορες Π.Ο.Μ.Α (Malato et al., 2003).

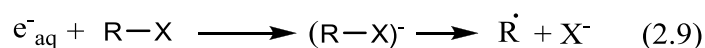
Π.Ο.Μ.Α.	Κύρια αντίδραση	Μήκος κύματος ενεργοποίησης (nm)
UV/H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2 \text{HO}^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/O ₃	$\text{O}_3 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}^1(\text{D})$ $\text{O}^1(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HO}^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ / O ₃	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/TiO ₂	$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{TiO}_2 (h^+ + e^-)$ $\text{TiO}_2 h^+ + \text{OH}^-_{\text{ad}} \longrightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\bullet_{\text{ad}}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{TiO}_2 (h^+ + e^-)$ $\text{TiO}_2 h^+ + \text{OH}^-_{\text{ad}} \longrightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\bullet_{\text{ad}}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + e^-_{\text{CB}} \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$	$\lambda < 580 \text{ nm}$
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{HO}^\bullet$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	

Εκτός από τις ρίζες HO[•], ενυδατωμένα ηλεκτρόνια, e⁻_{aq} και άτομα υδρογόνου, H[•], παράγονται σε μικρότερο βαθμό κατά την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α (Oppenländer, 2003).

Όμοια με τις ρίζες HO[•], τα άτομα υδρογόνου παίρνουν μέρος σε αντιδράσεις απόσπασης υδρογόνου (αντίδραση 2.7) και προσθήκης σε διπλούς δεσμούς (αντίδραση 2.8) οδηγώντας στο σχηματισμό οργανικών ριζών (Oppenländer, 2003).



Τα ενυδατωμένα ηλεκτρόνια, ως πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, αντιδρούν με αλογονωμένες οργανικές ενώσεις καθώς και με υποστρώματα που έχουν θετικότερο δυναμικό αναγωγής προκαλώντας μεταφορά ηλεκτρονίου σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.9 και 2.10 (Oppenländer, 2003):



Διάφορα άλλα δραστικά είδη που παράγονται στις περισσότερες διαδομένες μεθόδους που συγκαταλέγονται σε αυτή την κατηγορία συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5: Δραστικά είδη που παράγονται κατά την εφαρμογή των διαφορετικών Π.Ο.Μ.Α (Konstantinou and Albanis, 2004; Wojnárovits and Takács 2008; Homem and Santos, 2011).

Π.Ο.Μ.Α.	Δραστικά είδη
O ₃	HO [•] , HO ₂ [•] , HO ₃ [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
O ₃ /H ₂ O ₂	HO [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
Διεργασίες Fenton: H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	HO [•] , HO ₂ [•]
Διεργασίες Photo-Fenton	HO [•]
UV(λ= 185nm and 254 nm), UV/O ₃ ,	HO [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ /H ₂ O ₂ ,	
Ετερογενής φωτοκατάλυση	HO [•] , h ⁺ , O ₂ ^{-•} , e ⁻ , ¹ O ₂ , HO ₂ [•]
(UV/Vis με TiO ₂ , ZnO)	
Επεξεργασία με υπερήχους	HO [•] , [•] H
γ-ραδιόλυση	HO [•] , [•] H, e ⁻ _{aq}

2.3. Πλεονεκτήματα- Μειονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.

Για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας που εφαρμόζονται σήμερα οι οποίες πολλές φορές αποδεικνύονται μη αποτελεσματικές, είτε μεταφέροντας το πρόβλημα της ρύπανσης από τη μία φάση στην άλλη είτε αδυνατώντας να αποδημήσουν σταθερούς μη-βιοαποικοδομήσιμους οργανικούς ρύπους από το προς επεξεργασία νερό ή απόβλητο (βιολογική επεξεργασία) μελετάται εναλλακτικά η εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α (Konstantinou and Albanis, 2003; Ahmed et al., 2010; Antonopoulou et al., 2012a). Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των εν λόγω μεθόδων, τα οποία συνετέλεσαν στην ταχεία ανάπτυξη και ευρεία εφαρμογή τους τα τελευταία χρόνια (Esplugas et al., 2002; Sharma et al., 2012; Litter, 2005; Lopez et al., 2003; Comninellis et al., 2008, Antonopoulou and Konstantinou, 2013) συνοψίζονται στα εξής:

☑ Δημιουργία δραστικών ειδών και κυρίως των HO[•], που αποτελούν ισχυρά, μη εκλεκτικά οξειδωτικά, και αντιδρούν με πολύ γρήγορες κινητικές με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις.

- ☑ Η παραγωγή των ριζών $\text{HO}^\bullet$ και των άλλων δραστικών ειδών πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους, επιτρέποντας την εναρμόνιση με της εκάστοτε ειδικές απαιτήσεις επεξεργασίας.
- ☑ Εφαρμόζονται για την αντιμετώπιση ενός ευρέως φάσματος περιβαλλοντικών προβλημάτων ρύπανσης.
- ☑ Σε πολλές περιπτώσεις, απαιτούν μικρότερη κατανάλωση ενέργειας από μερικές συμβατικές μεθόδους, ιδιαίτερα για επεξεργασία αποβλήτων με τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD, μικρότερες των 5 g L^{-1} .
- ☑ Μπορούν να αποδομήσουν έμμενους ρύπους οι οποίοι παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε άλλες μεθόδους επεξεργασίας όπως τη βιολογική.
- ☑ Συντελούν στην οριστική επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος "ρύπανση" και σε ιδανικές συνθήκες επιτυγχάνεται πλήρης αποικοδόμηση ενός ευρέως φάσματος ρύπων προς CO_2 , H_2O και ανόργανα συστατικά.
- ☑ Η δυνατότητα ταυτόχρονης χρήσης υπερϊώδους ακτινοβολίας και οξειδωτικών μέσων.
- ☑ Είναι ήπιες τεχνικές επεξεργασίας, εφόσον δεν απαιτούν ειδικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- ☑ Εφαρμόζονται με επιτυχία ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων που αγγίζουν τα επίπεδα των $\mu\text{g L}^{-1}$.
- ☑ Δυνατότητα χρήσης ηλιακής ακτινοβολίας μειώνοντας το κόστος λειτουργίας.
- ☑ Δυνατότητα σύζευξης με άλλες μεθόδους και χρησιμοποίησής τους ως μεθόδους προ-επεξεργασίας και μετα-επεξεργασίας.

Αν και η μεγάλη ποικιλία των διαθέσιμων τεχνικών Π.Ο.Μ.Α σε συνδυασμό με την μικρή εκλεκτικότητα της δράσης των $\text{HO}^\bullet$, τις καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικές στο χώρο της επεξεργασίας των υδάτων και των υγρών αποβλήτων, δε στερούνται περιορισμών και μειονεκτημάτων, με βασικότερο αυτό του απαιτούμενου υψηλού κόστους (Pera-Titus et al., 2004). Συγκεκριμένα, κάνουν χρήση αντιδραστηρίων όπως όζον (O_3), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) κλπ. και τεχνητών πηγών ακτινοβολίας όπως η υπερϊώδης με αποτέλεσμα την αύξηση τόσο του λειτουργικού όσο και του ενεργειακού κόστους (Esplugas et al., 2002). Η πλειοψηφία των μεθόδων αυτών κρίνεται βέλτιστη για την εφαρμογή σε απόβλητα με τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD, μικρότερες των 5 g L^{-1} , καθώς υψηλότερες συγκεντρώσεις COD απαιτούν κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων ή ηλεκτρική ενέργεια για την ακτινοβολήση και κατά συνέπεια αύξηση του κόστους (Pera-Titus et al., 2004). Ένας επιπλέον περιοριστικός παράγοντας είναι η παρουσία ανόργανου ή/και οργανικού φορτίου καθώς και αιωρούμενων σωματιδίων στο προς επεξεργασία νερό

και απόβλητο τα οποία δρουν ανασταλτικά στη λειτουργία των Π.Ο.Μ.Α (Pera-Titus et al., 2004; Litter, 2005).

2.4. Συνδυασμός των Π.Ο.Μ.Α. με φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Με σκοπό τη βελτίωση της αποδοτικότητας και την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος, στο μικρότερο δυνατό χρόνο και με το μικρότερο δυνατό κόστος στον τομέα της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων καθίσταται απαραίτητη η συνδυαστική χρήση των διαθέσιμων τεχνικών επεξεργασίας (Augugliaro et al., 2006). Ο προσδιορισμός της βέλτιστης μεθόδου ή του βέλτιστου συνδυασμού για κάθε περίπτωση επεξεργασίας παρουσιάζει ιδιαίτερη πολυπλοκότητα ενώ εξαρτάται άμεσα από το βαθμό της απομάκρυνσης που επιδιώκεται και από την επεξεργασία που θα συνδυάζει τη μέγιστη απόδοση με το χαμηλότερο κόστος (Oller et al., 2011). Οι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή τεχνολογιών για την επεξεργασία αποβλήτων είναι (Oller et al., 2011):

- ✧ Οι ποιοτικές παράμετροι του αρχικού αποβλήτου.
- ✧ Η απομάκρυνση των αρχικών ρύπων.
- ✧ Οι υπάρχουσες εναλλακτικές συμβατικές μέθοδοι.
- ✧ Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου απορρύπανσης.
- ✧ Η ολική απόδοση των συστημάτων επεξεργασίας.
- ✧ Η εκτίμηση του ολικού κόστους.
- ✧ Η εκτίμηση του κύκλου ζωής για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής επίδοσης των τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτων.
- ✧ Η δυνατότητα χρήσης του επεξεργασμένου νερού.

Η σύζευξη μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους εξής πέντε τρόπους (Comninellis et al., 2008):

- 1) Ταυτόχρονη εφαρμογή δύο τεχνικών της κατηγορίας των Π.Ο.Μ.Α όπως UV/H₂O₂, UV/O₃, O₃/H₂O₂, UV/O₃/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, US/αντιδραστήριο Fenton, UV/αντιδραστήριο Fenton, WAO/H₂O₂, ηλεκτρόλυση/αντιδραστήριο Fenton κλπ. Η σύζευξη δύο Π.Ο.Μ.Α στοχεύει στην αύξηση του ρυθμού παραγωγής των δραστικών ειδών και ως εκ τούτου στη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο συνδυασμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση TiO₂ με τη σονόλυση, όπου η συνεργιστική δράση των υπερήχων σχετίζεται με την αύξηση των ριζών HO[•] μέσω της σονόλυσης του νερού και την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη. Ταυτοχρόνως, η χρήση υπερήχων μπορεί να επιταχύνει τη μεταφορά μάζας των αντιδραστηρίων στην

επιφάνεια του TiO_2 καθώς και να συνεισφέρει στην απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών από την επιφάνεια του, συμβάλλοντας σημαντικά στη βελτίωση της ολικής απόδοσης.

2) Διαδοχική εφαρμογή δύο τεχνικών της κατηγορίας των Π.Ο.Μ.Α, με σκοπό την αύξηση της εκλεκτικότητας. Η περίπτωση αυτή θεωρείται κατάλληλη για βιομηχανικά απόβλητα πολύπλοκης σύνθεσης που περιέχουν οργανικές ενώσεις πολλών κατηγοριών με διαφορετικές ιδιότητες οξείδωσης ως προς τα διάφορα οξειδωτικά είδη.

3) Εφαρμογή μίας τεχνικής διαχωρισμού και μεταφοράς των ρύπων π.χ. κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση από την υγρή σε άλλη φάση πριν την επεξεργασία με Π.Ο.Μ.Α.

4) Εφαρμογή μιας μεθόδου Π.Ο.Μ.Α. ως πρωτογενής επεξεργασία, με στόχο την αύξηση της ικανότητας βιοδιάσπασης και τη μείωση της τοξικότητας του αποβλήτου ακολουθούμενη από μια δευτερογενή επεξεργασία βιολογικής μεθόδου.

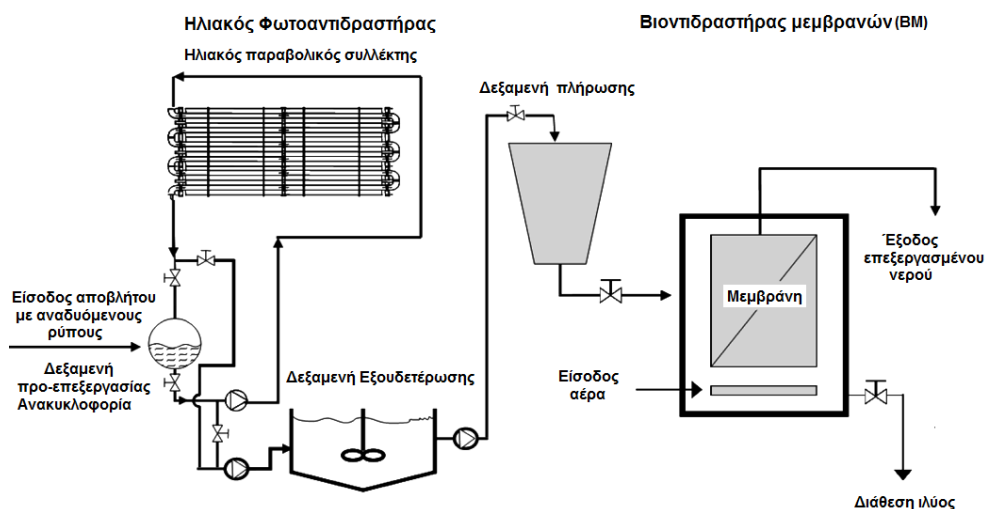
5) Σύζευξη φυσικών, βιολογικών και προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων, που αποτελούν ιδανικό συνδυασμό για επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων.

Από το σύνολο των ανωτέρω συνδυαστικών τεχνικών, αυτή που κάνει χρήση της βιολογικής επεξεργασίας και μιας από τις Π.Ο.Μ.Α. αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη συνδυαστική τεχνική επικεντρώνοντας το επιστημονικό ενδιαφέρον (Oller et al., 2011; Comninellis et al., 2008; Mantzavinos and Psillakis, 2004; Tabrizi and Mehrvar 2005; Augugliaro et al., 2006; Ikehata and El-Din, 2006; Gaya and Abdullah, 2008). Ο συνδυασμός αυτός παρουσιάζει πλεονεκτήματα, καθώς στηρίζεται στη μεγάλη δραστηριότητα και πολύ μικρή εκλεκτικότητα των Π.Ο.Μ.Α., λόγω της παραγωγής των ριζών υδροξυλίου, και στην αδυναμία της βιολογικής επεξεργασίας να επεξεργαστεί αποτελεσματικά ενώσεις σταθερές στη βιοδιάσπαση, όντας παράλληλα η πιο εύκολα εφαρμοζόμενη και οικονομική τεχνική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Comninellis et al., 2008).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η επεξεργασία περιλαμβάνει ένα στάδιο προκατεργασίας με Π.Ο.Μ.Α., με στόχο την μετατροπή των ρύπων σε περισσότερο βιοαποδομήσιμες ενώσεις, οι οποίες στη συνέχεια υφίστανται βιολογική επεξεργασία προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης διάσπαση τους στο συντομότερο χρονικό διάστημα και με το μικρότερο κόστος (Sarria et al., 2003; Mantzavinos and Psillakis, 200; Casas López et al., 2010). Συζευγμένη διάταξη ηλιακού φωτοαντιδραστήρα και βιοαντιδραστήρα μεμβρανών απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.

Αν και λιγότερο συνηθισμένη αλληλουχία, η βιολογική επεξεργασία μπορεί να προηγείται της επεξεργασίας με Π.Ο.Μ.Α ούτως ώστε να επιτυγχάνεται πρώτα η απομάκρυνση του βιοαποδομήσιμου τμήματος του αποβλήτου. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η οικονομικά ασύμφορη εφαρμογή της Π.Ο.Μ.Α σε ρύπους που μπορούν να

μπορούν να αποδομηθούν με την οικονομικότερη μέθοδο της βιολογικής επεξεργασίας (Mantzavinos and Psillakis 2004; Oller et al., 2011).



Σχήμα 2.4: Σχηματική διάταξη συζευγμένου ηλιακού φωτοαντιδραστήρα-βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Casas López et al., 2010).

Από την κατηγορία των Π.Ο.Μ.Α ο οζονισμός/οζονίωση αποτελεί την πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδο προ-επεξεργασίας αρκετών κατηγοριών αποβλήτων. Κύριο πλεονέκτημα του όζοντος (O_3) έναντι των άλλων οξειδωτικών ειδών είναι η ικανότητα του να διασπά απευθείας συγκεκριμένες ενώσεις πέραν της έμμεσης οξειδωτικής του δράσης μέσω των ελεύθερων ριζών (Mantzavinos and Psillakis, 2004). Η ομογενής και ετερογενής φωτοκατάλυση έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ευρύτατα ως μέθοδος προ-επεξεργασίας των αποβλήτων. Κύριος περιορισμός των καταλυτικών συστημάτων είναι η ανάγκη απομάκρυνσης και/ή ανάκτησης του καταλύτη πριν τη βιολογική επεξεργασία, που συνήθως απαιτεί ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας. Άλλες μέθοδοι που εφαρμόζονται ευρέως τα τελευταία χρόνια περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές διεργασίες, την υγρή οξείδωση και τους υπερήχους (Mantzavinos and Psillakis, 2004).

Οι συνδυαστικές αυτές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και σε πιλοτικές μονάδες για την επεξεργασία επιβαρυνμένων υποστρωμάτων όπως υγρά απόβλητα ελαιουργείου, απόβλητα από βιομηχανίες χαρτιού ή χαρτοπολτού, απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας, βυρσοδεψίας, βιομηχανίας τροφίμων, γαλακτοβιομηχανίας, στραγγίσματα χώρων υγειονομικής ταφής αλλά και υδατικών διαλυμάτων αναδυόμενων ρύπων (Mantzavinos and Psillakis 2004; Oller et al., 2011).

Παρόλα αυτά η προ-επεξεργασία με Π.Ο.Μ.Α ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις να μην επιδρά στο βαθμό βιοδιασπασιμότητας του αποβλήτου ή ακόμη και να επιδρά αρνητικά

σε αυτές. Η ανασταλτική/ αρνητική αυτή επίδραση οφείλεται κύριως στους εξής τέσσερις λόγους (Mantzavinos and Psillakis 2004; Oller et al., 2011): α) στο σχηματισμό παραπροϊόντων που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη βιοδιάσπαση από τις αρχικές ενώσεις, β) στην έλλειψη εκλεκτικότητας στην προσβολή πιο ανθεκτικών ενώσεων κατά τη χημική προ-επεξεργασία, γ) σε αναποτελεσματικές συνθήκες λειτουργίας, όπως οι πολύ έντονες οξειδωτικές συνθήκες που μπορεί να οδηγήσουν σε οργανικό φορτίο με μικρή μεταβολική αξία για τους μικροοργανισμούς και δ) στη χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξειδωτικού ή/και του καταλύτη, τα οποία είναι τοξικά για διάφορους μικροοργανισμούς.

Οι περιορισμοί αυτοί υπογραμμίζουν την ανάγκη ολοκληρωμένης μελέτης του συστήματος, που θα λαμβάνει υπόψη όλες αυτές τις επιδράσεις καθώς ο τρόπος επίδρασης των συνθηκών λειτουργίας (διάρκεια εφαρμογής της διεργασίας, τύπος οξειδωτικού και / ή καταλύτη, δόση και τοξικότητα, θερμοκρασία, κλπ.) στο απόβλητο κατά τη διάρκεια της προ-επεξεργασίας έχει αποδειχθεί να συμβάλει σημαντικά στη βελτιστοποίηση της συζευγμένης τεχνικής. Οι μελέτες αυτές με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών περιλαμβάνουν τη διερεύνηση της κινητικής της αντίδρασης διάσπασης, του μηχανισμού αντίδρασης, της επίδρασης των κατιόντων και ανιόντων που συνυπάρχουν στο απόβλητο, την αξιολόγηση της επίδρασης της χημικής προ-επεξεργασίας στην τοξικότητα και βιοαποικοδομησιμότητα του αποβλήτου και την εφαρμογή των κατάλληλων τεχνικών προσδιορισμού της βιοαποικοδόμησης και της τοξικότητας (Amat et al., 2003, 2007; Sirtori et al., 2009; Radjenovic et al., 2009).

Το Σχήμα 2.5 συνοψίζει τους παράγοντες/παραμέτρους που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την αξιολόγηση της εφαρμογής μιας συνδυαστικής τεχνικής που περιλαμβάνει μία Π.Ο.Μ.Α. και μία βιολογική μέθοδο για την επεξεργασία τοξικών και/ή μη-βιοαποδομήσιμων βιομηχανικών αποβλήτων. Αυτό το γενικό διάγραμμα απεικονίζει όχι μόνο τις αναγκαίες χημικές και βιολογικές αναλύσεις που πρέπει να πραγματοποιηθούν για την εκτίμηση του ρυπαντικού φορτίου και της βιοαποικοδομησιμότητας του αποβλήτου για μία συγκεκριμένη στρατηγική επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων αλλά και τις δυνητικές στρατηγικές που πρέπει να ακολουθηθούν ανάλογα με τα ειδικά χαρακτηριστικά κάθε αποβλήτου (Oller et al., 2011).

Οι παράμετροι που σχετίζονται με τις συνθήκες της διεργασίας και πρέπει να ελέγχονται κατά τη διάρκεια εφαρμογής της επιλεγμένης Π.Ο.Μ.Α περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση του καταλύτη (Fe(II), Fe(III), TiO₂, κ.λπ.), του υπεροξειδίου του υδρογόνου ή/και του όζοντος, την ένταση της ακτινοβολίας, το pH και τη θερμοκρασία (Oller et al., 2011). Ως δείκτες για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της χημικής οξείδωσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα

οι συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon) και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand) (Oller et al., 2011).

Με τον κατάλληλο συνδυασμό των δύο αυτών δεικτών προκύπτουν επίσης οι έννοιες της απομάκρυνσης του COD μέσω μόνο μερικής οξείδωσης (COD_{partox}) και της απόδοσης της μερικής οξείδωσης (μ), σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.11 και 2.12, αντίστοιχα (Mantzavinos and Psillakis 2004):

$$COD_{partox} = \left(\frac{COD_{αρχικό}}{TOC_{αρχικό}} \right) - \left(\frac{COD}{TOC} \right) TOC \quad (2.11)$$

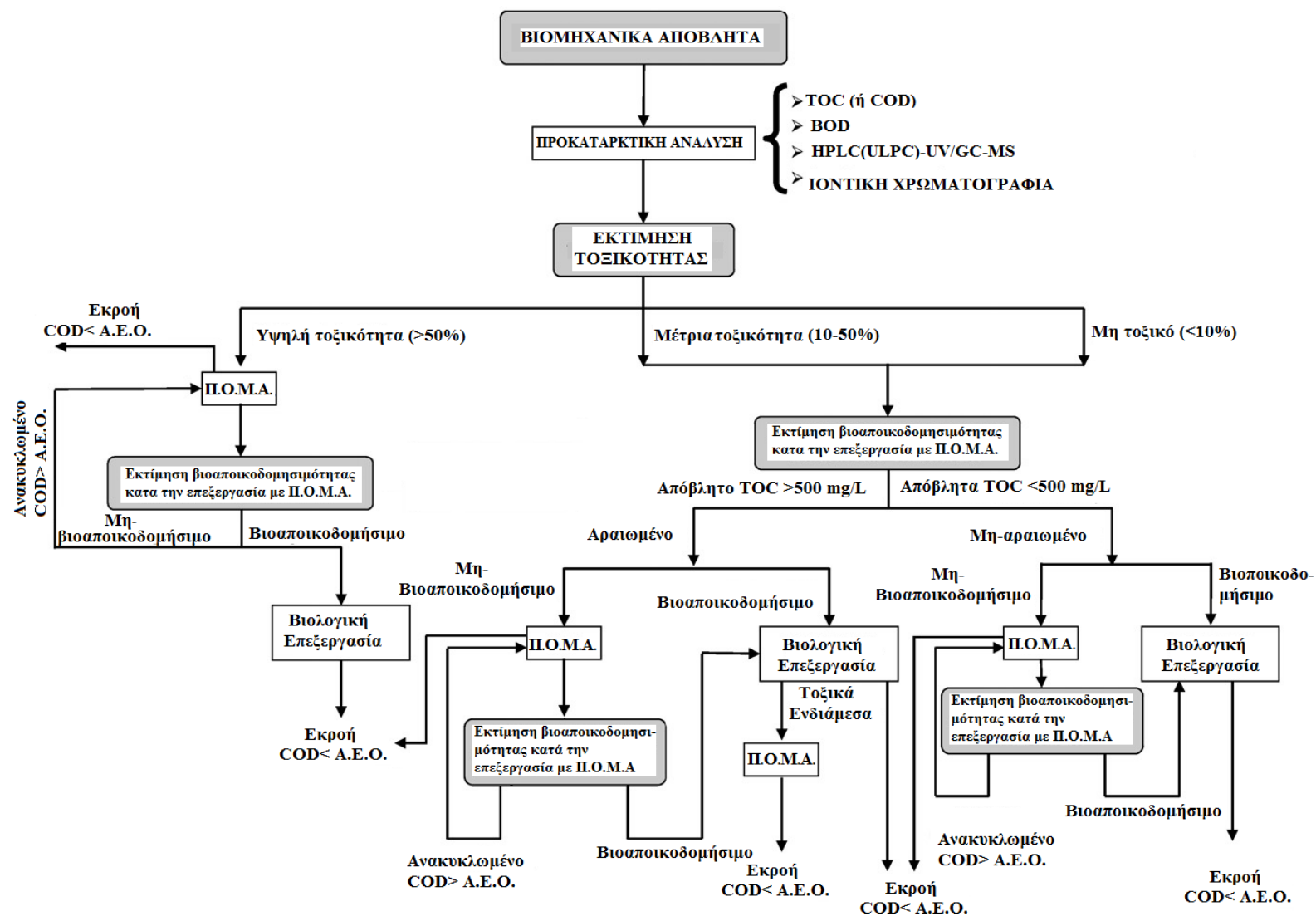
$$\mu = \frac{(COD_{partox})}{(COD_{αρχικό} - COD)} \quad (2.12)$$

Η απόδοση της μερικής οξείδωσης μ , μπορεί να πάρει τιμές που κυμαίνονται από 0 έως 1. Το μ λαμβάνει την τιμή 1 όταν συμβαίνουν αντιδράσεις μερικής οξείδωσης και την τιμή 0 στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα. μόνο ολική οξείδωση.

Το TOC και το COD μπορούν επίσης να συνδυαστούν για τον υπολογισμό του δείκτη AOSC (Average Oxidation State of Carbon) που περιγράφει το μέσο βαθμό οξείδωσης του οργανικού φορτίου (εξίσωση 2.13) και μπορεί να πάρει τις τιμές μεταξύ -4 (π.χ. στο μεθάνιο) και $+4$ (π.χ. στο διοξείδιο του άνθρακα). Κύριο μειονέκτημα του δείκτη AOSC είναι η δυνατότητα του να δώσει πληροφορίες για το βαθμό οξείδωσης του αποβλήτου μόνο μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή χωρίς να μπορεί να περιγράψει την πρόοδο της μερικής οξείδωσης από την έναρξη της επεξεργασίας (Mantzavinos and Psillakis 2004).

$$AOSC = 4 \frac{(TOC - COD)}{TOC} \quad (2.13)$$

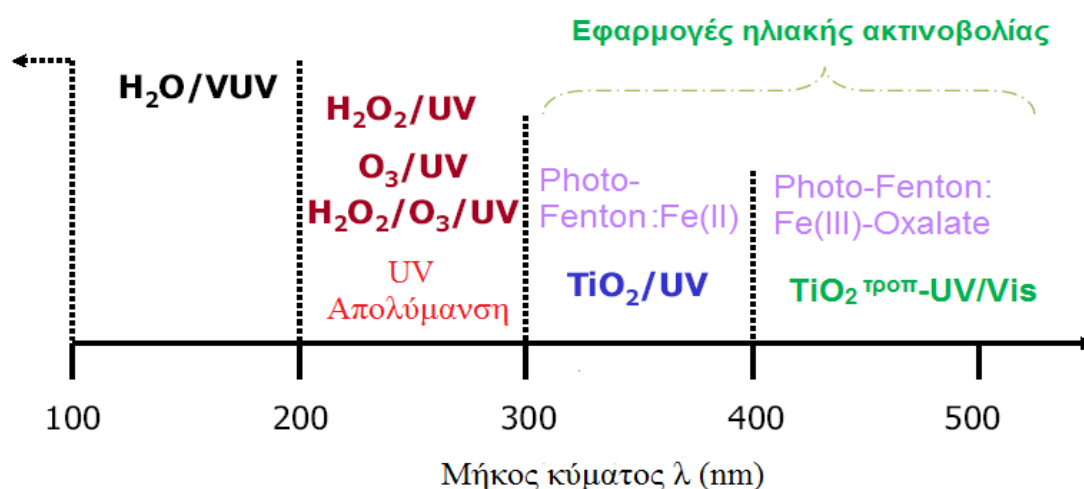
Ως μέτρο της αερόβιας βιοαποικοδομησιμότητας χρησιμοποιείται συνήθως η βιοχημική απαίτηση οξυγόνου (BOD). Προκειμένου να εκτιμηθεί περαιτέρω η αποτελεσματικότητα των τεχνολογιών επεξεργασίας αλλά και η καταλληλότητα διάθεσης του αποβλήτου σε φυσικούς αποδέκτες πραγματοποιούνται μετρήσεις τοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς όπως *Daphnia Magna*, *Vibrio Fischeri*, *Artemia Salina* και *Selenastrum capricornutum* (Mantzavinos and Psillakis 2004).



Σχήμα 2.5: Στρατηγική επιλογής της βέλτιστης διεργασίας για ένα τοξικό και/ή μη-βιοαποικοδομήσιμο βιομηχανικό απόβλητο
Α.Ε.Ο: Ανώτερο επιτρεπτό όριο (Oller et al. 2011).

2.5. Φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α.

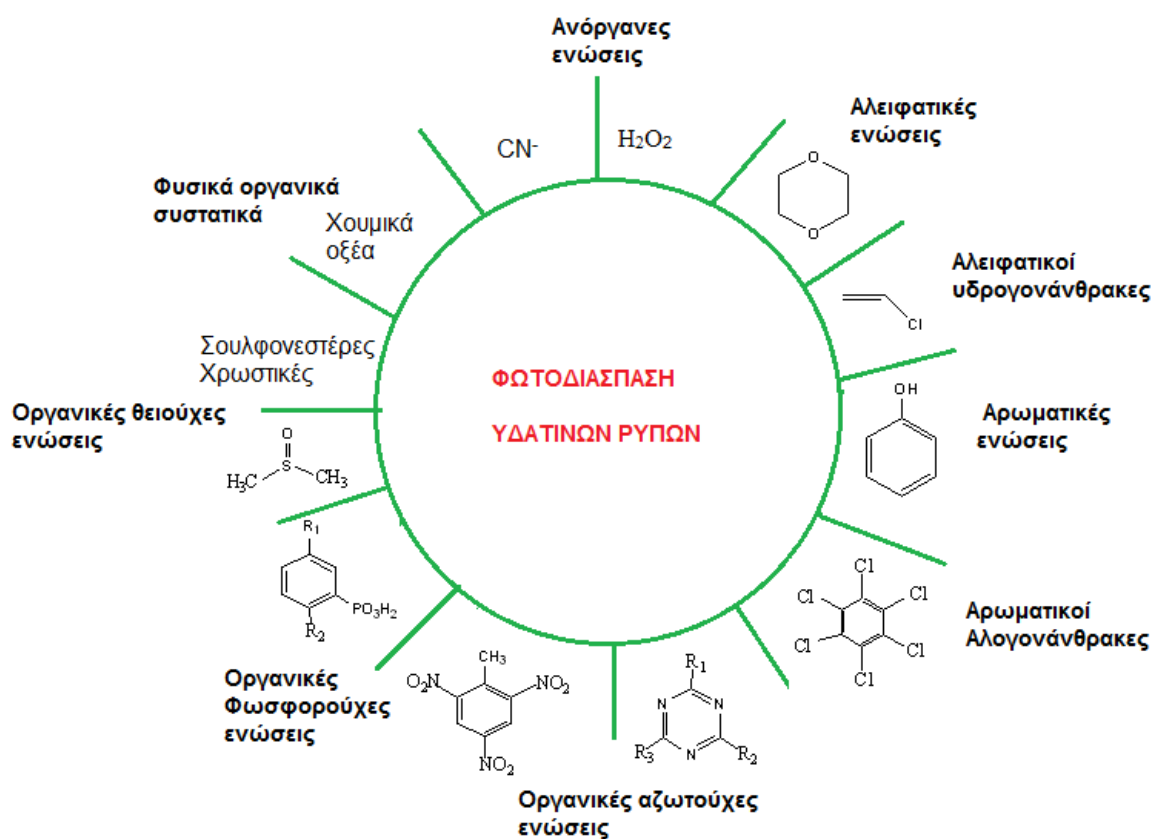
Στην ευρεία κατηγορία των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης, σημαντική θέση κατέχουν οι φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, κυρίως ριζών $\text{HO}^\bullet$, με τη χρήση διαφόρων ειδών ακτινοβολίας (Stefan, 2004). Για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων προς τη δημιουργία των δραστικών ειδών χρησιμοποιείται κυρίως το υπεριώδες (UV-A,B,C) και το ορατό (Vis) τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να λάβει χώρα μια οξειδωτική διαδικασία εξαρτάται άμεσα από το σύστημα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των δραστικών ειδών (Σχήμα 2.6) (Oppenländer, 2003).



Σχήμα 2.6: Κατηγοριοποίηση φωτοχημικών Π.Ο.Μ.Α. σύμφωνα με το εύρος μήκων κύματος ενεργοποίησης (Oppenländer, 2003).

Από το χρησιμοποιούμενο σύστημα εξαρτάται και η δυνατότητα χρήσης του ηλιακού φωτός ως πηγή ακτινοβολίας. Πρέπει, ωστόσο, να λαμβάνεται υπόψη ότι μόνο το 3-5% της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της γης βρίσκεται στην περιοχή του υπεριώδους (Litter, 2005). Συνήθως, η εφαρμογή ακτινοβολίας αυξάνει σημαντικά την απόδοση των οξειδωτικών μεθόδων, καθώς οδηγεί κατά κανόνα στο σχηματισμό επιπλέον ποσοτήτων ριζών $\text{HO}^\bullet$. Ως πηγές φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν λυχνίες υδραργύρου (χαμηλής, μέτριας, υψηλής πίεσης) ή λυχνίες ξένου που εκπέμπουν στο εγγύς υπεριώδες φάσμα, ενώ σε μερικές περιπτώσεις δύναται να χρησιμοποιηθεί ακόμη και το ηλιακό φως (Oppenländer, 2003; Litter, 2005). Για τις εφαρμογές που απαιτούν μικρά μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας, ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται συνήθως λυχνίες ξένου με μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής στα 172 nm (Oppenländer, 2003).

Ήδη τα τελευταία χρόνια η απομάκρυνση ενός τεράστιου αριθμού χημικών ειδών με τη χρήση φωτοχημικών Π.Ο.Μ.Α με ή χωρίς την παρουσία οξειδωτικών ειδών και φωτοκαταλυτών έχει προσελκύσει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Έτσι, έχουν μελετηθεί συστήματα για την απομάκρυνση ανόργανων ιόντων όπως ελεύθερων και συμπλεγμένων κυανιούχων ιόντων, νιτρωδών και νιτρικών ιόντων, βαρέων μετάλλων (Cr(VI), Hg (0, II)) και οργανικών μορίων όπως αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων και των παραγώγων τους, κορεσμένων και ακόρεστων αλογονωμένων υδρογονοανθράκων, οργανικών ενώσεων που περιλαμβάνουν άζωτο, φώσφορο και θείο και φυσικών υδάτινων συστατικών όπως χουμικά οξέα (Oppenländer, 2003). Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ρύπων που αποδομούνται με φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.7 (Oppenländer, 2003).



Σχήμα 2.7: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ρύπων που αποδομούνται με φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α σε υδατικά διαλύματα (Oppenländer, 2003).

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, μιας από τις πλέον χρησιμοποιούμενες φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α, η οποία περιγράφεται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο, ενώ στη συνέχεια αυτής της ενότητας αναπτύσσονται συνοπτικά οι υπόλοιπες φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α.

2.5.1. Φωτόλυση

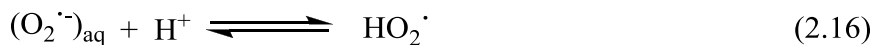
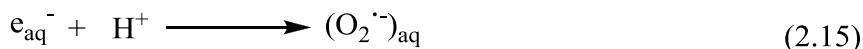
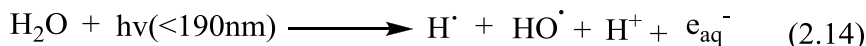
Η διεργασία αυτή στηρίζεται στην αλληλεπίδραση του τεχνητού ή φυσικού φωτός με το μόριο-στόχο και την επαγωγή φωτοχημικών αντιδράσεων οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην αποδόμηση του σε ενδιάμεσα προϊόντα. Η φωτολυτική διάσπαση λαμβάνει χώρα είτε με την απευθείας απορρόφηση του φωτός από το ρύπο οδηγώντας στη φωτολυτική σχάση των δεσμών του (άμεση φωτόλυση) είτε μέσω οξειδωτικών ειδών όπως ριζών $\text{HO}^\bullet$ και $\text{O}_2^\bullet$ ικανών να αποδομήσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων (έμμεση φωτόλυση) (Trono et al., 2009; Sharma et al., 2012). Στην έμμεση φωτόλυση, τα δραστικά οξειδωτικά είδη παράγονται κατά τη φωτόλυση χημικών και ανόργανων ενώσεων που συνυπάρχουν στο υδατικό δείγμα-περιβάλλον. Η αποτελεσματικότητα της φωτολυτικής αποδόμησης εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, όπως είναι το φάσμα απορρόφησης των ουσιών, η ένταση της ακτινοβολίας και το είδος του υδατικού υποστρώματος και συχνά ενισχύεται όταν η ακτινοβολία συνδυάζεται με την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ή του O_3 , διεργασίες που θα περιγραφούν παρακάτω (Homem and Santos, 2011).

Η επεξεργασία με χρήση της UV ακτινοβολίας έχει κυρίως εφαρμοστεί για την απολύμανση του πόσιμου νερού. Σε σύγκριση με τη χλωρίωση, η φωτολυτική διεργασία επιτυγχάνει την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού τοξικών χλωριωμένων παραπροϊόντων (Pereira et al., 2007). Η τεχνολογία αυτή με τη χρήση λυχνιών που εκπέμπουν υπεριώδη μονοχρωματική ακτινοβολία 254 nm έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση πολλών κατηγοριών χημικών ενώσεων όπως τρι-αλογονωμένων παραγώγων μεθανίου, χλωρομεθανίων, χλωροαιθανίων, χλωριωμένων αρωματικών ενώσεων και χλωροφαινολών. Κύρια μειονεκτήματα της φωτολυτικής διεργασίας που περιορίζουν την εφαρμογή της στην απορρύπανση των υδάτων και των αποβλήτων είναι οι χαμηλές κβαντικές αποδόσεις που επιτυγχάνονται, η δυνατότητα εφαρμογής μόνο σε ενώσεις που απορροφούν από τα 200-300 nm και το σχετικά υψηλό κόστος (Litter, 2005).

2.5.2. Φωτόλυση υπεριώδους ακτινοβολίας υπό κενό (Vacuum UV, VUV)

Η διεργασία αυτή κάνει χρήση ακτινοβολίας με μήκη κύματος < 190 nm. Η διέγερση οδηγεί τις περισσότερες φορές στην ομολυτική διάσπαση των δεσμών διαφόρων οργανικών ενώσεων στην υγροποιημένη ή αέρια φάση (Litter, 2005). Ωστόσο, η υψηλή ενέργεια που σχετίζεται με μήκη κύματος χαμηλότερα από 190 nm μπορεί να φωτοδιασπάσει το νερό και να οδηγήσει στο σχηματισμό ισχυρά οξειδωτικών παραγόντων όπως ριζών $\text{HO}^\bullet$ καθώς επίσης και αναγωγικών ειδών όπως ριζών υδρογόνου και ενυδατωμένων ηλεκτρονίων (αντίδραση

2.14). Εν συνεχεία τα δραστικά αναγωγικά είδη, σε υδατικά διαλύματα παρουσία οξυγόνου παράγουν $\text{HOO}^\bullet$ και $\text{O}_2^{\bullet-}$ (αντιδράσεις 2.15-2.17) (Oppenländer, 2003).



Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για αποδόμηση ρύπων στην υδατική φάση και σε ρεύμα αέρα υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία, για την παραγωγή υπερκάθαρου (ultrapure) νερού και για την επεξεργασία ενώσεων που είναι δύσκολο να οξειδωθούν όπως χλωριωμένοι (π.χ. χλωρομεθάνιο) και φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες (Litter, 2005).

2.5.3. UV/H₂O₂

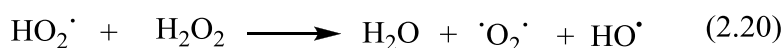
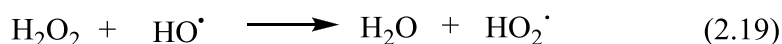
Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 , αποτελεί μια πολύ διαδεδομένη ένωση στη φύση, συχνά απαντώμενη σε φυσικά νερά όπως θαλασσίνο και γλυκό νερό σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν από 0,5-14 $\mu\text{g L}^{-1}$ και 1-30 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα και στον ατμοσφαιρικό αέρα σε συγκεντρώσεις από 0,1-1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Τα υδατικά διαλύματα του H_2O_2 είναι εύκολα στη χρήση και χρησιμοποιούνται κυρίως σε αντιδράσεις οξείδωσης, περιλαμβάνοντας διαδικασίες λεύκανσης, σε χημικές συνθέσεις, στον καθαρισμό του πόσιμου νερού και στις Π.Ο.Μ.Α για την επεξεργασία ύδατος και υγρών αποβλήτων (Oppenländer, 2003).

Η φωτοχημεία του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα έχει ανασκοπηθεί εκτενώς από τους Lunak και Sedlak (1992), δίνοντας έμφαση στη μεγάλη πολυπλοκότητα που παρουσιάζει. Σύμφωνα με τον μηχανισμό αντίδρασης που πρότειναν οι Haber και Weiss, οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται ($\text{HO}^\bullet$) κατά την ακτινοβολήση του H_2O_2 προκαλούν έναν αλυσιδωτό μηχανισμό ριζών (αντιδράσεις 2.18-2.24). Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία επιδρά στη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και συγκεκριμένα επιφέρει την ομολυτική διάσπαση του δεσμού O-O και την παραγωγή ριζών $\text{HO}^\bullet$ εκκινώντας έναν κύκλο διάδοσης που οδηγεί τελικά στο σχηματισμό νερού και οξυγόνου (Oppenländer, 2003).

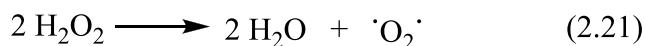
Έναρξη



Διάδοση



Ολική αντίδραση:



Τερματισμός



Η διεργασία UV/H₂O₂ έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την αποδόμηση ενός μεγάλου φάσματος οργανικών ρύπων όπως φαρμακευτικών ουσιών, χρωστικών ενώσεων, πτητικών οργανικών ενώσεων, φυτοφαρμάκων, επιφανειοδραστικών ουσιών, ενώσεων που προσδίδουν γεύση και οσμή κ.α. (Abramovic et al., 2010; He et al., 2012; Olmez Hanci et al., 2011).

Η μέθοδος της οξείδωσης οργανικών ρύπων με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι από τις πρώτες Π.Ο.Μ.Α. που έχουν μελετηθεί και τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει συνοψίζονται στα εξής: i) το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι εμπορικά διαθέσιμο, θερμικά σταθερό και παρουσιάζει ευκολία στη μεταφορά και αποθήκευση του, ii) λόγω απεριόριστης διαλυτότητας στο νερό, αποτελεί σημαντική πηγή ριζών HO[•] παράγοντας 2 ρίζες HO[•] ανά μόριο H₂O₂, iii) απλός σχεδιασμός του συστήματος και εύκολη εφαρμογή της μεθόδου και iv) δεν παρουσιάζει εκπομπές αερίων (Litter, 2005).

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της τεχνικής αυτής σχετίζεται με το χαμηλό συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, 19,66 M⁻¹ cm⁻¹ στα 254 nm, με αποτέλεσμα να μπορεί να εκμεταλλευτεί μόνο ένα μικρό τμήμα του φάσματος. Ειδικά σε περιπτώσεις που οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο διάλυμα απορροφούν επίσης, λειτουργώντας ως εσωτερικά φίλτρα, η χρήση ιδιαίτερα υψηλών συγκεντρώσεων H₂O₂ είναι απαραίτητη (Tuhkanen, 2004). Ο ρυθμός της φωτολυτικής διάσπασης σε υδατικά διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου εξαρτάται από την τιμή του pH του διαλύματος και βρέθηκε να ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες. Η τάση αυτή αποδίδεται στον υψηλότερο συντελεστή μοριακής απορρόφησης των υπεροξειδικών ανιόντων HO₂⁻ στα 254 nm (240 M⁻¹ cm⁻¹) (Lopez et al., 2003).

2.5.4. O₃/UV - O₃/UV/H₂O₂

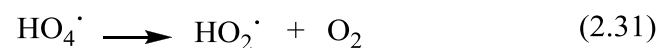
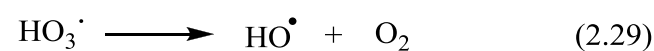
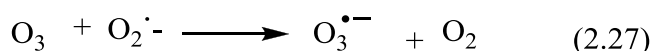
Το όζον (O₃) είναι μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου που παράγεται με τη διαβίβαση οξυγόνου ή αέρα δια μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων. Είναι μετρίως σταθερό, τοξικό και ισχυρά οξειδωτικό αέριο (E₀= +2,07 V) με έντονη βακτηριοκτόνο δράση. Τυπικές εφαρμογές του περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την οργανική σύνθεση, την απολύμανση του πόσιμου νερού και την επεξεργασία υδάτων και υδατικών αποβλήτων. Η χρήση του όζοντος για την επεξεργασία πόσιμου νερού προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του χλωρίου καθώς αποφεύγεται ο σχηματισμός επιβλαβών χλωριούχων οργανικών ενώσεων (π.χ. CHCl₃), που σχηματίζονται από την αντίδραση του χλωρίου με φυσικά οργανικά συστατικά του ύδατος. Λόγω της μέτριας σταθερότητας του το όζον διασπάται σε χρονικό διάστημα μερικών ημερών σχηματίζοντας τη σταθερότερη μορφή του, το μοριακό οξυγόνο, O₂. Παρουσία καταλυτών, υψηλών θερμοκρασιών και υπεριώδους ακτινοβολίας μικρότερης από τα 315 nm (UV-B/UV-C) η διάσπαση του αυξάνεται σημαντικά (Oppenländer, 2003; Litter, 2005).

Το όζον μπορεί να αντιδράσει άμεσα με τις περισσότερες ενώσεις οι οποίες περιέχουν διπλούς δεσμούς (όπως C=C, C=N, N=N κτλ.), συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες (OH, OCH₃, CH₃) και άτομα οξυγόνου, αζώτου, φωσφόρου και θείου με μεγάλες ταχύτητες αντίδρασης και έμμεσα μέσω ριζών HO[•], παραγόμενων από τη διάσπαση του υπό αλκαλικές συνθήκες (Umar et al., 2013, Ayoub et al., 2010). Η διάσπαση του όζοντος σε υδατικά διαλύματα λαμβάνει χώρα μέσω σχηματισμού ριζών υδροξυλίου και ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες καθώς τα ανιόντα υδροξειδίου είναι απαραίτητα για την έναρξη των αλυσιδωτών αντιδράσεων 2.25-2.31 (Umar et al., 2013):

Έναρξη



Διάδοση



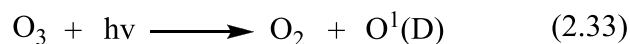
Τερματισμός

Περιλαμβάνει οποιοδήποτε ανασυνδυασμό των ριζών $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ και $\text{O}_2^{\bullet-}$

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης τεχνικής συχνά βελτιώνεται είτε με την εφαρμογή υπεριώδους ακτινοβολίας είτε με την προσθήκη H_2O_2 ή καταλυτών. Η προσθήκη H_2O_2 οδηγεί σε σημαντική βελτίωση του συστήματος καθώς εκκινεί τη διάσπαση του όζοντος και ως εκ τούτου την παραγωγή $\text{HO}^\bullet$, σύμφωνα με την αντίδραση 2.32 (Litter, 2005):



Όμοια, ο συνδυασμός της υπεριώδους ακτινοβολίας με το όζον επιφέρει σημαντική βελτίωση και η τεχνική αυτή αποτελεί σήμερα μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες Π.Ο.Μ.Α. Η επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μικρότερα από 300 nm περιλαμβάνει τη φωτολυτική ομόλυση του όζοντος και στη συνέχεια την παραγωγή ριζών $\text{HO}^\bullet$ (Litter, 2005). Οι κύριες αντιδράσεις (2.33-2.36) που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτόλυση του όζοντος είναι οι εξής (Zyilan and Insen, 2013):

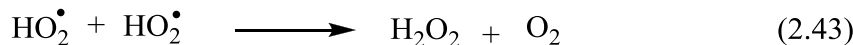
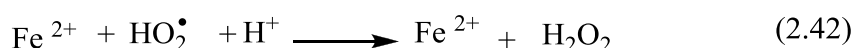
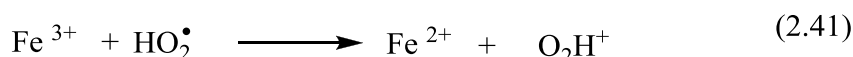
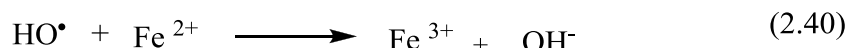
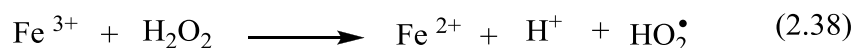
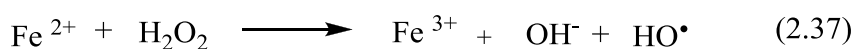


Η ταυτόχρονη δε ακτινοβόληση του συστήματος $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ επιφέρει ακόμη πιο σημαντική βελτίωση στην αποδοτικότητα της θερμικής διεργασίας και ιδιαίτερα στην πολύ αργή αντίδραση 2.32 (Litter, 2005).

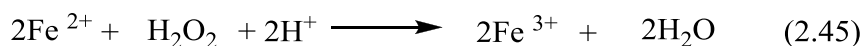
Σε αντίθεση με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης ($\epsilon_{254} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) στα 254 nm και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία νερού με ανόργανη και οργανική ύλη που απορροφά ισχυρά την υπεριώδη ακτινοβολία. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και χρησιμοποιείται για την επεξεργασία πόσιμου νερού, για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο, για τον αποχρωματισμό αποβλήτων και για την αποδόμηση οργανικών ενώσεων (Litter, 2005).

2.5.5. Διεργασία Fenton και Photo- Fenton

Το αντιδραστήριο Fenton, αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1890 από τον H.J.H. Fenton και αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και δισθενούς σιδήρου (Fe(II)–H₂O₂) με ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες (Gan et al., 2009). Η οξείδωση με το αντιδραστήριο Fenton μπορεί να είναι είτε ομογενής είτε ετερογενής, με την πρώτη να είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη. Στην ομογενή οξείδωση, το αντιδραστήριο Fenton αποτελείται από διάλυμα H₂O₂ και άλατα σιδήρου (Fe(II)) σε όξινο περιβάλλον (Homem and Santos, 2011). Ο μηχανισμός αντίδρασης για την κλασσική διεργασία Fenton μπορεί να περιγραφεί με τις αντιδράσεις 2.37-2.44 (Deng and Englehardt, 2006; Umar et al., 2010):



Η αντίδραση του Fe(II) με το H₂O₂ οδηγεί στο γρήγορο σχηματισμό των πολύ ισχυρών οξειδωτικών ριζών HO[•] σύμφωνα με την αντίδραση 2.37. Η συνολική αντίδραση 2.44 των αντιδράσεων 2.37-2.43 μπορεί να οριστεί ως η διάσπαση του H₂O₂ σε H₂O και O₂ παρουσία σιδήρου ως καταλύτη. Η αντίδραση 2.45 υποδεικνύει το σημαντικό ρόλο των κατιόντων H⁺ στη διάσπαση του H₂O₂ (όξινο περιβάλλον) (Umar et al., 2010).



Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης τεχνικής βελτιώνεται σημαντικά κατά την ακτινοβολήση του συστήματος με υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία (διεργασία photo-Fenton). Με εφαρμογή της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται η επαναφορά του σιδήρου στην αρχική του οξειδωτική βαθμίδα (Fe(II)) μέσω αναγωγής του Fe(III) (αντίδραση 2.46), παράγοντας έτσι ένα φωτοκαταλυτικό κύκλο όπου ο σίδηρος παίζει το ρόλο του καταλύτη και παράλληλα επιτυγχάνεται δημιουργία ριζών HO[•] από τη φωτόλυση των συμπλοκών του Fe (III) (Prieto-Rodríguez et al., 2013b).



Η παραγωγή ριζών $\text{HO}^\bullet$ μέσω της φωτολυτικής διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (αργή αντίδραση) είναι επίσης πιθανή κατά την ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία (Homem and Santos, 2011).

Η αποδοτικότητα αυτών των μεθόδων εξαρτάται άμεσα από το pH (βέλτιστο σε pH 3), τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του καταλύτη, του H_2O_2 και του οργανικού ρύπου, καθιστώντας απαραίτητη τη βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων. Αν και το είδος αυτών των διεργασιών είναι ιδιαίτερα ελκυστικό παρουσιάζοντας αρκετά πλεονεκτήματα (τη δυνατότητα χρησιμοποίησης του ηλιακού φωτός, τα χαμηλού κόστους αντιδραστήρια, ο σίδηρος είναι από τα πιο άφθονα στοιχεία στην φύση και μη τοξικός, το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περιβαλλοντικά ασφαλές και εύκολο στην χρήση), οι χαμηλές τιμές pH, η δημιουργία λάσπης και η δυσκολία απομάκρυνσης του καταλύτη από το επεξεργασμένο νερό ή απόβλητο αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες (Homem and Santos, 2011, Bobu et al., 2008).

3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1. Εισαγωγή

Αν και ο ορισμός της φωτοκατάλυσης αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας στην επιστημονική κοινότητα, ο όρος φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διεργασία κατά την οποία ένα υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται παρουσία φωτός με αποτέλεσμα την τροποποίηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς ο ίδιος να μετασχηματίζεται. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται από τη συμβατική κατάλυση ως προς τον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης. Στην περίπτωση της θερμικής κατάλυσης, ο καταλύτης ενεργοποιείται μέσω θερμότητας ενώ σε αυτή της φωτοκατάλυσης η ενεργοποίηση πραγματοποιείται μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας (Kondarides, 2010). Όπως όλες οι καταλυτικές αντιδράσεις έτσι και οι φωτοκαταλυτικές διακρίνονται σε δύο γενικές κατηγορίες, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος, στις ομογενείς και στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις με την ετερογενή φωτοκατάλυση να αποτελεί αντικείμενο εκτενούς μελέτης τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ευρείας χρήσης της σε ποικίλες περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές καθώς επίσης και στην οργανική σύνθεση (Kondarides, 2010).

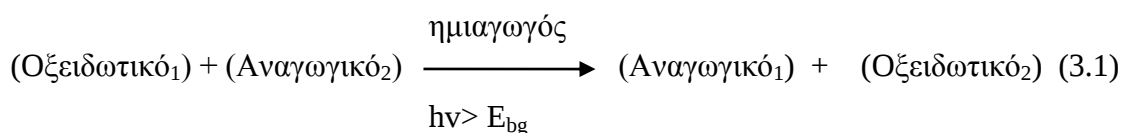
Ανάλογα με το υπόστρωμα στο οποίο εμφανίζεται η αρχική διέγερση η ετερογενής φωτοκατάλυση διακρίνεται σε δύο κατηγορίες (Lu et al., 2011):

- 1) Όταν η αρχική φωτοδιέγερση πραγματοποιείται στο καταλυτικό υπόστρωμα και ο φωτοδιεγερμένος καταλύτης μεταφέρει ένα ηλεκτρόνιο ή ενέργεια στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου, η διαδικασία καλείται άμεση καταλυτική φωτοαντίδραση (catalyzed photoreaction).
- 2) Όταν η αρχική φωτοδιέγερση εμφανίζεται σε ένα ροφημένο μόριο, το οποίο στη συνέχεια αλληλεπιδρά με τη θεμελιώδη κατάσταση του καταλυτικού υποστρώματος, η διαδικασία αναφέρεται σαν ευαισθητοποιημένη φωτοαντίδραση ή φωτοκατάλυση (sensitized photoreaction).

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ημιαγωγοί λόγω της ηλεκτρονιακής τους δομής, της ικανότητας τους να απορροφούν φως και να μεταφέρουν φορτίο μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών και των χαρακτηριστικών χρόνων ζωής των διεγερμένων καταστάσεων τους. Η ενεργοποίηση των ημιαγωγικών υλικών και η διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας επιτυγχάνεται με την απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Η διέγερση των ηλεκτρονίων (e^-) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας

έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικά φορτισμένων οπών (h^+) στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (Kondarides, 2010). Τα φωτοεπαγόμενα ζεύγη e^-h^+ μπορούν στη συνέχεια να επανασυνδεθούν και να αποβάλλουν την αποθηκευμένη ενέργεια σαν θερμότητα ή να αντιδράσουν με μόρια που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να δράσουν ως δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων προκαλώντας διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σύμφωνα με τα σχετικά δυναμικά που χαρακτηρίζουν την επιφάνεια και τα προσροφημένα μόρια (Kondarides, 2010; Mills and Lee, 2004).

Η συνολική φωτοκαταλυτική αντίδραση με τη χρήση ενός ημιαγωγού και της απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης που προέρχεται από την ενέργεια των κβάντων της υπεριώδους ή της ορατής ακτινοβολίας συχνά περιγράφεται με την παρακάτω αντίδραση (Kondarides, 2010):



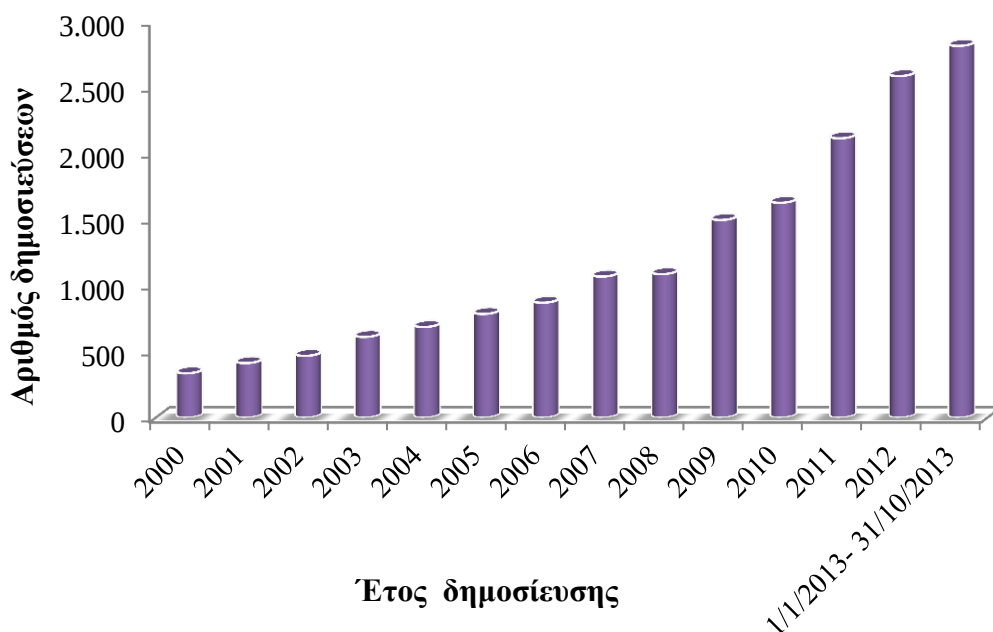
Σε αντίθεση με τις συμβατικές θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις, στις οποίες εφαρμόζονται υψηλές συνθήκες πίεσης και/ή θερμοκρασίας, η φωτοκατάλυση απαιτεί ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και στην περίπτωση ενεργοποίησης του καταλύτη με την ηλιακή ακτινοβολία οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι ιδιαίτερα χαμηλές. Επιπλέον, σημαντικό χαρακτηριστικό των φωτοκαταλυτών σε σύγκριση με τους θερμικούς καταλύτες είναι η ικανότητα τους να οδηγούν αντιδράσεις σε «ανηφορική θερμοδυναμική κατεύθυνση» δηλαδή να ενεργοποιούν αντιδράσεις μετασχηματισμού αντιδρώντων προς προϊόντα με υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Kondarides, 2010).

Από την άποψη αυτή, ο διαχωρισμός των φωτοκαταλυτικών και φωτοσυνθετικών αντιδράσεων έγκειται στο πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs της αντίδρασης 3.1. Η αντίδραση με αρνητική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$) είναι φωτοκαταλυτική. Ως εκ τούτου η αντίδραση είναι αυθόρμητη και η ενέργεια της ακτινοβολίας χρησιμοποιείται για να υπερκεραστεί το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης της διαδικασίας. Αφετέρου, η αντίδραση που περιλαμβάνει θετική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ($\Delta G^\circ > 0$) είναι φωτοσυνθετική. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυθόρμητων αντιδράσεων με αρνητική τιμή στη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs είναι η οξείδωση οργανικών ρύπων στην αέρια ή υγρή φάση, ενώ παράδειγμα φωτοσυνθετικής αντίδρασης, όπου η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs είναι θετικός αριθμός είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς μοριακό υδρογόνο και οξυγόνο (Kondarides, 2010; Δεληγιαννάκης, 2011).

3.2. Ετερογενής φωτοκατάλυση ως τεχνολογία αντιρρύπανσης

Η ετερογενής φωτοκατάλυση (ΕΦ), η πλέον χρησιμοποιούμενη Προχωρημένη Οξειδωτική Μεθόδος Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), αποτελεί μια από τις κυριότερες εναλλακτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης οργανικών ρύπων τόσο από το νερό όσο και από τον αέρα. Η φωτοκατάλυση μπορεί να προσδιοριστεί ως η διεργασία στην οποία η επιτάχυνση της αντίδρασης επιτυγχάνεται όταν ένας ημιαγωγός αλληλεπιδρά με φως επαρκούς ενέργειας (ή συγκεκριμένου μήκους κύματος) για την παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση ενός ρύπου. Κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και για την παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών απαιτείται η ταυτόχρονη πραγματοποίηση τουλάχιστον δύο αντιδράσεων. Τυπικά, η πρώτη περιλαμβάνει την οξείδωση των προσροφημένων μορίων νερού από τις φωτοπαραγόμενες σπές και η δεύτερη την αναγωγή ενός δέκτη ηλεκτρονίων (συνήθως του διαλυμένου οξυγόνου) από τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια, για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}^\bullet$) και υπεροξειδικών ανιονικών ριζών ($\text{O}_2^{\bullet-}$) αντίστοιχα (Pelaez et al., 2012). Γίνεται φανερό, ότι η διεργασία της φωτοκατάλυσης υποδηλώνει κυρίως τη δημιουργία καταλυτικών δραστικών ειδών χρησιμοποιώντας τη φωτεινή ακτινοβολία παρά τη δράση του φωτός σαν καταλύτη στην αντίδραση (Testino et al., 2007).

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τη διεργασία αυτή αποτελεί απόδειξη για την αποτελεσματικότητα και τις προοπτικές που παρουσιάζει για την αντιμετώπιση προβλημάτων ρύπανσης (Malato et al., 2009). Ενδεικτικά, αναφέρεται, ότι μεταξύ των ετών 2000 και 2013 δημοσιεύτηκαν πάνω από 16.000 άρθρα που σχετίζονται με τη φωτοκατάλυση σε επιστημονικά περιοδικά της βιβλιογραφικής βάσης δεδομένων του Scopus, ενώ στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται ο αριθμός δημοσιεύσεων ανά έτος για το ίδιο χρονικό διάστημα (2000-2013).



Σχήμα 3.1: Δημοσιεύσεις σχετιζόμενες με την ετερογενή φωτοκατάλυση από το έτος 2000 έως 31/10/2013 (Πηγή: Advanced search στο Scopus, Ημερομηνία: 31.10.2013, λέξεις κλειδιά: heterogeneous photocatalysis).

Η τεχνολογία αυτή φαίνεται να αποτελεί μια ισχυρή εναλλακτική πρόταση στον τομέα της περιβαλλοντικής απορρύπανσης παρουσιάζοντας όλα τα πλεονεκτήματα μιας Π.Ο.Μ.Α που αναφέρθηκαν αναλυτικά στην παράγραφο 2.3. Επιπρόσθετα πλεονεκτήματα της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Konstantinou and Albanis, 2003; Kabra et al., 2004; Wang et al., 1999; Herrmann, 1999; Malato et al., 2009; Akpan and Hameed, 2009) είναι:

- ✓ Η δυνατότητα εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι εφαρμόσιμη και στη στερεή φάση.
- ✓ Η απουσία υπολειμματικών υλικών (δευτερογενή απόβλητα) που να απαιτούν κάποια μορφή διαχείρισης.
- ✓ Η απουσία παρεμπόδισης ή μικρή παρεμπόδιση από διαλυμένα ιόντα που συνυπάρχουν με τους ρύπους σε φυσικά ύδατα και σε υγρά απόβλητα.
- ✓ Η πλήρης διάσπαση των οργανικών ρύπων επιτυγχάνεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.
- ✓ Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι χαμηλού κόστους, καθώς επίσης βιολογικά και χημικά αδρανείς. Ο πλέον χρησιμοποιούμενος καταλύτης, το TiO_2 , είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, μη τοξικός, φθηνός και χημικά σταθερός σε ευρεία περιοχή τιμών του pH.
- ✓ Η δυνατότητα ανάκτησης είναι πιθανή, ειδικά για τα μέταλλα, τα οποία μετατρέπονται στις λιγότερες τοξικές ή μη τοξικές μεταλλικές τους καταστάσεις.

✓ Η δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη και επαναχρησιμοποίησής του, με αποτέλεσμα τη μείωση του λειτουργικού κόστους αλλά και την αποφυγή επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με επιπλέον ρύπους.

✓ Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν υπόκεινται σε περιορισμούς αντιδραστήρων, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε με τη μορφή αιωρήματος, είτε με την ακινητοποίηση τους σε διάφορα αδρανή υποστρώματα.

Κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν α) ο δύσκολος διαχωρισμός των σωματιδίων του ημιαγωγού μετά το τέλος της διεργασίας όταν χρησιμοποιείται με τη μορφή αιωρήματος οπότε κρίνεται αναγκαία και η ύπαρξη ενός επιπλέον σταδίου επεξεργασίας για το διαχωρισμό του καταλύτη (Seabra et al., 2011) και β) η εκμετάλλευση μόνο του 5% της ηλιακής ακτινοβολίας όταν χρησιμοποιείται το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης καθώς για την ενεργοποίηση του απαιτούνται φωτόνια με μήκη κύματος $< 400 \text{ nm}$ (Σχήμα 3.2) (Malato et al., 2009).

3.3. Φωτοκαταλύτες στην ΕΦ

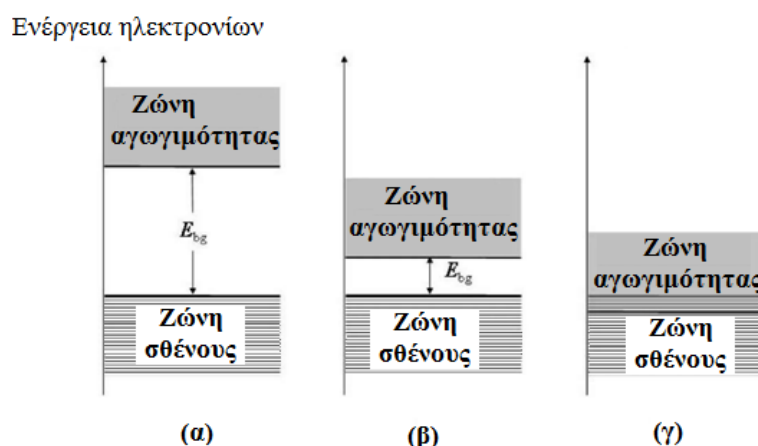
Με τον όρο φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση αναφέρονται τα στερεά τα οποία μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν έχουν καταναλωθεί μετά το τέλος της συνολικής αντίδρασης. Τέτοιοι καταλύτες είναι συνήθως τα ημιαγώγιμα στερεά (de Lasa et al., 2005).

3.3.1. Θεμελιώδεις αρχές-Ενεργειακές Ζώνες & Αγωγιμότητα των ημιαγωγών

Η ηλεκτρονιακή δομή των αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών μπορεί να περιγραφεί με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών. Εξαιτίας του πολύ μεγάλου αριθμού ατόμων που υπάρχουν και αλληλεπιδρούν σε ένα στερεό υλικό, τα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα είναι πολύ κοντά κατανεμημένα σχηματίζοντας ενεργειακές ζώνες. Κάθε ζώνη έχει διαφορετική ενέργεια και τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τις ζώνες με σειρά αυξανόμενης ενέργειας, όμοια με τον τρόπο που τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τροχιακά σε ένα άτομο. Η υψηλότερα ενεργειακά κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και η χαμηλότερα ενεργειακά τελείως κενή ή μερικώς κατειλημμένη ορίζεται ως ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Οι ζώνες αυτές είναι κατ' αντιστοιχία των υψηλότερα ενεργειακά κατειλημμένων μοριακών τροχιακών HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) και των χαμηλότερα ενεργειακά μη κατειλημμένων μοριακών τροχιακών LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας

χωρίζονται με το ενεργειακό χάσμα (band gap energy, E_{bg}) το οποίο ισούται με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ του κατώτερου σημείου της ζώνης αγωγιμότητας (E_{CB}) και του υψηλότερου σημείου της ζώνης σθένους (E_{VB}) (Kondarides, 2010).

Τα στερεά υλικά ανάλογα με το βαθμό κάλυψης των ζωνών τους με ηλεκτρόνια και το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος τους διακρίνονται σε μονωτές, ημιαγωγούς και αγωγούς (Σχήμα 3.2). Για να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια να ρέουν μέσα σε ένα στερεό υλικό υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, θα πρέπει είτε τα ηλεκτρόνια να καταλαμβάνουν μια μερικώς κατειλημμένη ζώνη είτε να μπορούν να καταλάβουν μια κοντινή κενή ζώνη. Στην περίπτωση των μονωτών οι κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες διαχωρίζονται από τις κενές από ένα μεγάλο ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μην μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντίθετα, στους αγωγούς όπως στα μέταλλα η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται οπότε σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν σε όλο το εύρος του στερεού, ως αποτέλεσμα μιας εφαρμοζόμενης τάσης. Στην περίπτωση των ημιαγωγών όπου το ενεργειακό χάσμα είναι σε γενικές γραμμές μικρότερο από 4 eV, είναι δυνατή η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας είτε μέσω θερμικής είτε μέσω φωτονικής διέγερσης (Kondarides, 2010). Κάθε ηλεκτρόνιο που διεγείρεται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνει στη ζώνη σθένους μια οπή. Αμφότερα, τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και οι οπές (κενά) που δημιουργούνται στη ζώνη σθένους συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (Παπαγεωργόπουλος, 2001).



Σχήμα 3.2: Ενεργειακό διάγραμμα για (α) μονωτές, (β) ημιαγωγούς και (γ) αγωγούς (Kondarides, 2010).

Οι ημιαγωγοί χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στους ενδογενείς και στους εξωγενείς ημιαγωγούς. Ενδογενείς είναι οι κρύσταλλοι των ημιαγωγών που είναι απόλυτα καθαροί, μη περιέχοντας ξένα άτομα στο κρυσταλλικό τους πλέγμα (Καρύμπακας, 2001).

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) ισούται με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p). Τυπικά παραδείγματα ενδογενών ημιαγωγών είναι: Si, Ge, GaAs, SiC κ.α. Σε θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός οι ενδογενείς ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors) δεν περιέχουν φορείς φορτίου και συμπεριφέρονται σαν μονωτές (Kondarides, 2010).

Οι ημιαγωγοί στους οποίους το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει ξένες προσμίξεις (ξένα άτομα) και οι προσμίξεις ελέγχουν την πυκνότητα των φορέων φορτίου ονομάζονται ημιαγωγοί προσμίξεων ή εξωγενείς ημιαγωγοί (Καρύμπακας, 2001; Παπαγεωργόπουλος, 2001). Τα ξένα άτομα μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του κρυστάλλου είτε μπορούν να εισχωρήσουν σε κάποιο βάθος στο πλέγμα κάτω από ορισμένες συνθήκες (Καρύμπακας, 2001). Εξωγενείς ημιαγωγοί (extrinsic semiconductors) προκύπτουν από την ενσωμάτωση ατόμων πρόσμιξης στο κρυσταλλικό πλέγμα των ενδογενών ημιαγωγών με μία διαδικασία γνωστή ως ενίσχυση/εμπλουτισμός (doping) (Kondarides, 2010). Αυτά τα άτομα, σε καθορισμένη ποσότητα μέσα στον κρύσταλλο, μπορούν να διαδραματίσουν σπουδαιότατο ρόλο στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού (Καρύμπακας, 2001). Η προσθήκη π.χ. του βορίου B στο καθαρό πυρίτιο Si σε αναλογία 1 άτομο B ανά 10^5 άτομα Si, αυξάνει την αγωγιμότητα του καθαρού πυριτίου κατά 10^3 φορές σε θερμοκρασία δωματίου. Σε ημιαγωγούς ενώσεων όπως GaAs, μια στοιχειομετρική έλλειψη ενός ατόμου ενεργεί ως πρόσμιξη. Οι ημιαγωγοί αυτοί είναι γνωστοί ως ελλιπής ημιαγωγοί (deficit semiconductors) (Παπαγεωργόπουλος, 2001).

Η ενίσχυση μεταβάλλει τη σχετική συγκέντρωση των φορέων φορτίων του ημιαγωγού, η οποία εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του ενισχυτή. Αν και ο αριθμός των ελεύθερων οπών και ηλεκτρονίων μεταβάλλεται, ο ενισχυμένος ημιαγωγός παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερος. Ανάλογα με τον τύπο πρόσμιξης και κατ' επέκταση τον φορέα φορτίου που υπερισχύει οι εξωγενείς ημιαγωγοί διακρίνονται σε n-τύπου και p-τύπου. Στους n-τύπου ημιαγωγούς, κυρίαρχοι φορείς φορτίου (φορείς πλειονότητας) είναι τα ηλεκτρόνια και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων n είναι ίση με τη συγκέντρωση της πρόσμιξης του δότη, ενώ στους p-τύπου ημιαγωγούς, φορείς πλειονότητας είναι οι οπές και η συγκέντρωσή τους p είναι ίση με τη συγκέντρωση της πρόσμιξης του δέκτη (Kondarides, 2010).

Ειδικότερα, τα άτομα πρόσμιξης που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζονται δότες (donor impurities) και οι ενισχυμένοι ημιαγωγοί με άτομα δότη ονομάζονται n-τύπου ημιαγωγοί. Παραδείγματος χάρη, όταν άτομα που ανήκουν στην ομάδα V του περιοδικού πίνακα (π.χ. As, P, Sb) εισαχθούν στο πλέγμα του πυριτίου (Si) που ανήκει στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα και έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, κάθε άτομο

πρόσμιξης συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο πλέγμα αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την ικανότητα του ημιαγωγού να άγει τον ηλεκτρισμό (Kondarides, 2010). Θεωρώντας ως πρόσμιξη το As, το άτομο του As εντός του κρυστάλλου Si καταλαμβάνει τη θέση ενός κανονικού ατόμου Si και παρουσιάζει σθένος πέντε διαθέτοντας τα τέσσερα ηλεκτρόνια του στο σχηματισμό τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών με τα τέσσερα γειτονικά άτομα του Si. Το πέμπτο ηλεκτρόνιο κινείται ελεύθερα στη ζώνη αγωγιμότητας του Si. Στην περίπτωση αυτή κυριαρχούν οι αρνητικοί (negative) φορείς φορτίου και ο ημιαγωγός αυτός του Si με πρόσμιξη πεντασθενών ατόμων ονομάζεται ημιαγωγός πρόσμιξης τύπου-n, ενώ το άτομο πρόσμιξης (As), που δίνει ένα ηλεκτρόνιο στο Si ονομάζεται δότης. Ο κρύσταλλος στο σύνολο του παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερος διότι το ηλεκτρόνιο παραμένει εντός του κρυστάλλου και εξουδετερώνεται από το θετικό ιόν του As^+ (Παπαγεωργόπουλος, 2001). Κατά αντιστοιχία, άτομα πρόσμιξης που δέχονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ονομάζονται δέκτες (acceptor impurities) και οι ενισχυμένοι ημιαγωγοί με άτομα δέκτη ονομάζονται p-τύπου ημιαγωγοί. Παραδείγματος χάρη, ημιαγωγοί p-τύπου προκύπτουν από την ενσωμάτωση ατόμων της ομάδα III του περιοδικού πίνακα (π.χ. B, Al, In, Ga) στο κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου (Si), όπου τα άτομα πρόσμιξης δεν μπορούν να σχηματίσουν επαρκή αριθμό δεσμών με τα άτομα Si που τα περιβάλλουν. Ως αποτέλεσμα, οι προσμίξεις αυτές να αποσπούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους ενδογενούς κρυστάλλου για τη συμπλήρωση του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών με τα γειτονικά άτομα, δημιουργώντας έτσι οπές στη ζώνη σθένους (Kondarides, 2010). Όταν, για παράδειγμα ο δέκτης είναι ένα τρισθενές άτομο βορίου B σε καθαρό κρύσταλλο Si, το B καταλαμβάνει τη θέση του τετρασθενούς Si και σχηματίζει πλήρης ομοιοπολικούς δεσμούς μόνο με τα τρία γειτονικά άτομα του Si, ενώ ο τέταρτος ομοιοπολικός δεσμός είναι ελλιπής κατά ένα ηλεκτρόνιο. Ο τελευταίος δεσμός συμπληρώνεται αποσπώντας ένα ηλεκτρόνιο από ένα δεσμό Si-Si, δηλαδή από τη ζώνη σθένους του Si, αφήνοντας μια οπή στη ζώνη σθένους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι οπές αποκτούν ενέργεια και μετακινούνται στη ζώνη σθένους όπου και συμβάλουν στην αγωγιμότητα ως θετικοί (positive) φορείς. Γι' αυτό και οι ημιαγωγοί προσμίξεων με δέκτες είναι γνωστοί και ως ημιαγωγοί p-τύπου (Παπαγεωργόπουλος, 2001).

3.3.2. Επίπεδο Fermi

Η συμπεριφορά των ημιαγωγών μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση της ενέργειας επιπέδου Fermi (EF). Η κατανομή των ηλεκτρονίων στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις υπακούει στην θερμοδυναμική ισορροπία της συνάρτησης κατανομής Fermi-Dirac. Η

Figure 1 consists of three sub-diagrams labeled (a), (b), and (c), each showing the relative positions of the conduction band (CB) and valence band (VB) edges and the Fermi level (E_F).

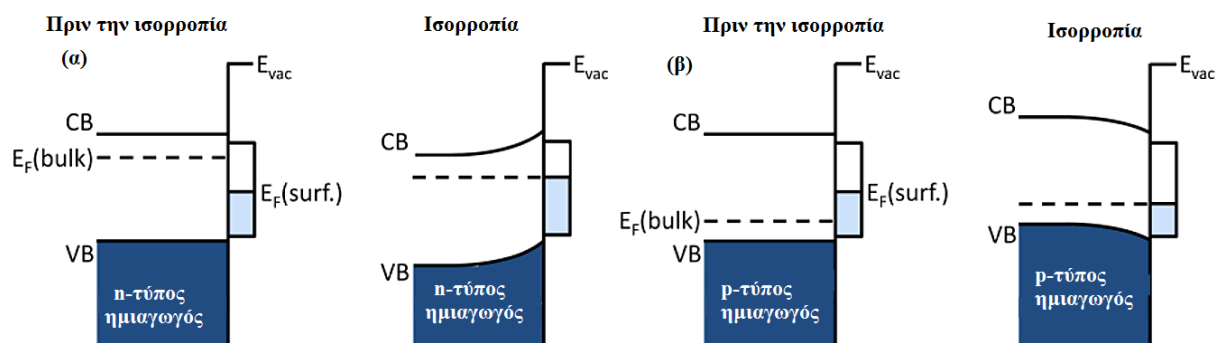
- (a)** The conduction band (CB) is represented by a solid gray rectangle. The valence band (VB) is represented by a series of horizontal lines. The Fermi level (E_F) is indicated by a dashed line. The CB edge is above the VB edge, and the Fermi level is below the CB edge.
- (b)** The conduction band (CB) is represented by a solid gray rectangle. The valence band (VB) is represented by a series of horizontal lines. The Fermi level (E_F) is indicated by a dashed line. The CB edge is above the VB edge, and the Fermi level is below the CB edge.
- (c)** The conduction band (CB) is represented by a solid gray rectangle. The valence band (VB) is represented by a series of horizontal lines. The Fermi level (E_F) is indicated by a dashed line. The CB edge is above the VB edge, and the Fermi level is below the CB edge.

3.3.3. Επιφανειακές ιδιότητες

82

σχηματισμό δεσμών μεταξύ των επιφανειακών ατόμων και αυτών μιας άλλης φάσης (π.χ. ηλεκτρολύτης) (Kondarides, 2010).

Η παρουσία επιφανειακών καταστάσεων προκαλεί μεταφορά φορτίων μεταξύ της κυρίως μάζας του ημιαγωγού και της επιφάνειάς του για την επίτευξη θερμικής ισορροπίας. Κατά συνέπεια, η πυκνότητα φορτίου στην περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού αποκλίνει από την πυκνότητα φορτίου στην κατάσταση ισορροπίας με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας φορτισμένης περιοχής στο εσωτερικό του ημιαγωγού, η οποία ονομάζεται στιβάδα φορτίου (space charge region, SCR) (Kondarides, 2010). Κατά το σχηματισμό της στιβάδας φορτίου παράγεται ηλεκτροστατικό δυναμικό, V_S , το οποίο προκαλεί μία κάμψη στην κλίση των ζωνών κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού (band bending). Για n -τύπου ημιαγωγούς, όπου τα ηλεκτρόνια από τα επίπεδα των δεκτών που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια μεταφέρονται σε επιφανειακές καταστάσεις, οι ζώνες κάμπτονται προς τα επάνω (Σχήμα 3.4α). Αντίθετα, σε έναν p -τύπου ημιαγωγό οι ζώνες έχουν κλίση προς τα κάτω (Σχήμα 3.4β), καθώς τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τις επιφανειακές καταστάσεις στα επίπεδα δεκτών (Kondarides, 2010).



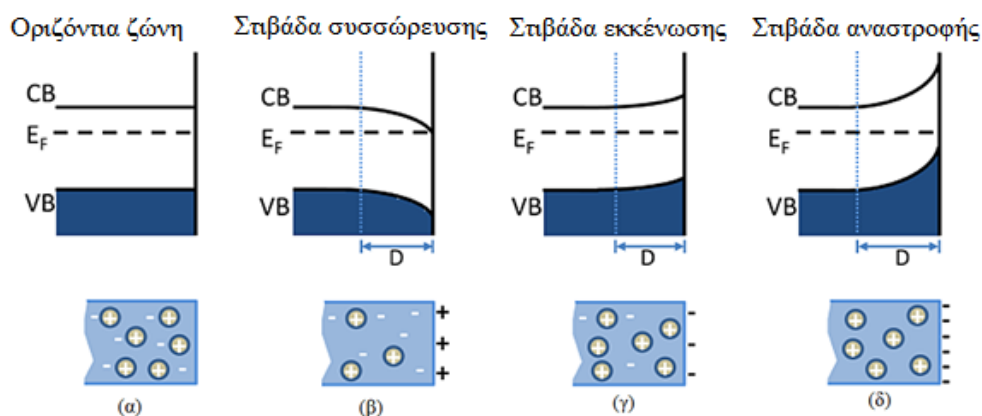
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της κάμψης των ζωνών στην επιφάνεια ημιαγωγού n -τύπου και ημιαγωγού p -τύπου (Zhang and Yates, 2012).

3.3.4. Επαφή ημιαγωγού-ηλεκτρολύτη

Όταν ένας ημιαγωγός έρθει σε επαφή με ένα υγρό διάλυμα, λαμβάνει χώρα διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου έως ότου τα επίπεδα Fermi των δύο φάσεων αποκτήσουν την ίδια ενέργεια και επιτευχθεί ηλεκτροστατική ισορροπία. Η τάση που έχουν οι δύο φάσεις να προσλάβουν ή να χάνουν ηλεκτρόνια αποτελούν τη σημαντική παράμετρο του φαινομένου αυτού. Απουσίας στιβάδας φορτίου το σύστημα βρίσκεται στο δυναμικό οριζόντιας ζώνης (flat band potential) (Σχήμα 3.5α). Οι τρεις πιθανές διαμορφώσεις της στιβάδας φορτίου για έναν n -τύπου ημιαγωγό που βρίσκεται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη απεικονίζονται στο

Σχήμα 3.5(β,γ,δ) και είναι οι: στιβάδα συσσώρευσης (accumulation layer), στιβάδα εκκένωσης (depletion layer) και στιβάδα αναστροφής (Kondarides, 2010; Zhang and Yates, 2012).

Όταν στη διεπιφάνεια του συστήματος υπάρχει θετικό φορτίο αυξάνεται η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια μέσα στην περιοχή της στιβάδας φορτίου και σχηματίζεται η στιβάδα συσσώρευσης (Σχήμα 3.5β). Όταν αρνητικά φορτία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια του συστήματος, η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων κοντά στην επιφάνεια είναι μικρότερη από αυτή στο εσωτερικό του ημιαγωγού και σχηματίζεται η στιβάδα εκκένωσης (Σχήμα 3.5γ). Όταν η εκκένωση του φορέα πλειονότητας φορτίου εκτείνεται βαθιά μέσα στον ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους από ότι στη ζώνη αγωγιμότητας. Κατά συνέπεια η περιοχή της επιφάνειας του ημιαγωγού εμφανίζεται να είναι p-τύπου ενώ το κυρίως σώμα παρουσιάζει συμπεριφορά n-τύπου και η στιβάδα φορτίου που δημιουργείται ονομάζεται στιβάδα αναστροφής (Σχήμα 3.5δ). Αντίστοιχες διαμορφώσεις της στιβάδας φορτίου παρατηρούνται και σε p-τύπου ημιαγωγούς, όπου οι ευκίνητοι φορείς φορτίου είναι οι οπές (Kondarides, 2010; Zhang and Yates, 2012).

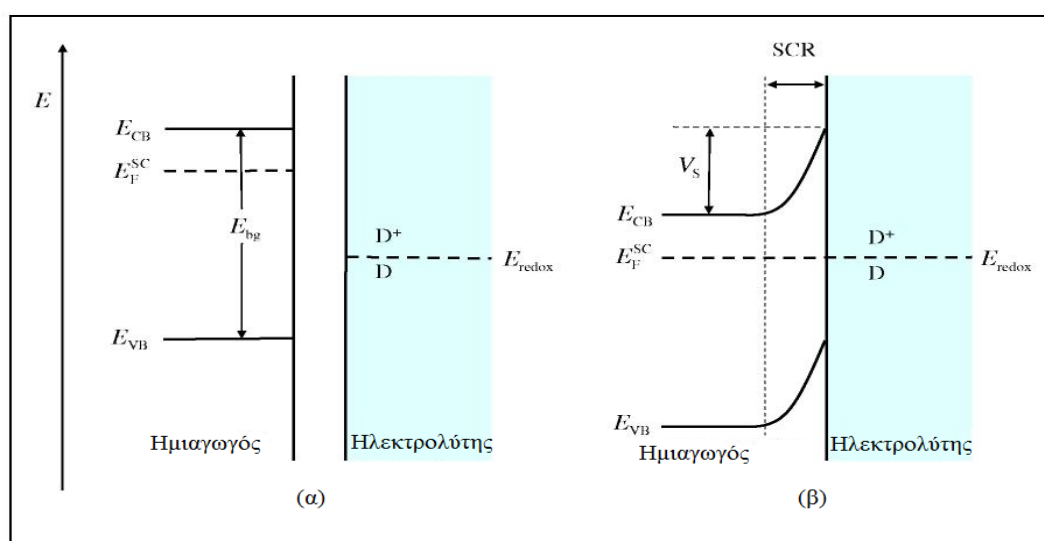


Σχήμα 3.5: Σχηματισμός στιβάδας φορτίου και κάμψη ζώνης ενός συστήματος ημιαγωγού n-τύπου και ενός ηλεκτρολύτη α) δυναμικό οριζόντιας ζώνης, β) στιβάδα συσσώρευσης, γ) στιβάδα εκκένωσης και δ) στιβάδα αναστροφής (Zhang and Yates, 2012).

Ενδεικτικά στο Σχήμα 3.6 παρατίθεται μία πιο λεπτομερής σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού στιβάδας εκκένωσης κατά την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη D/D^+ και το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι ενεργειακά υψηλότερα από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους D/D^+ (E_{redox}).

Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια ρέουν από τον υψηλότερης ενέργειας n-τύπου ημιαγωγό προς τα χαμηλότερης ενέργειας οξειδοαναγωγικά είδη του ηλεκτρολύτη. Τα θετικά φορτία ακολουθώντας την αντίστροφη πορεία μετακινούνται από τα οξειδωμένα είδη του

διαλύματος του ηλεκτρολύτη προς τον n-τύπου ημιαγωγό. Τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια δεν συνεισφέρουν σημαντικά στο ηλεκτροχημικό δυναμικό της υγρής φάσης αλλά επηρεάζουν κατά πολύ το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού. Αποτέλεσμα της ανακατανομής των φορτίων είναι η εμφάνιση δυναμικού V_s , κατά μήκος της διεπιφάνειας του ημιαγωγού με τον ηλεκτρολύτη, κυρίως στην πλευρά του ημιαγωγού που εντοπίζεται έλλειμμα φορέων φορτίου (Kondarides, 2010). Προκειμένου να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισορροπία και να εξισωθούν τα επίπεδα Fermi και στις δύο πλευρές της διεπιφάνειας λαμβάνει χώρα κάμψη των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους χωρίς όμως να μεταβάλλεται η θέση των άκρων τους (Kondarides, 2010).



Σχήμα 3.6: Ενεργειακό διάγραμμα ενός n-τύπου ημιαγωγού και ενός ηλεκτρολύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη D/D^+ όπου $EF^{SC} > EF_{redox}$: (α) πριν και (β) μετά την επαφή (Kondarides, 2010).

3.3.5. Φωτοδιέγερση ημιαγωγών

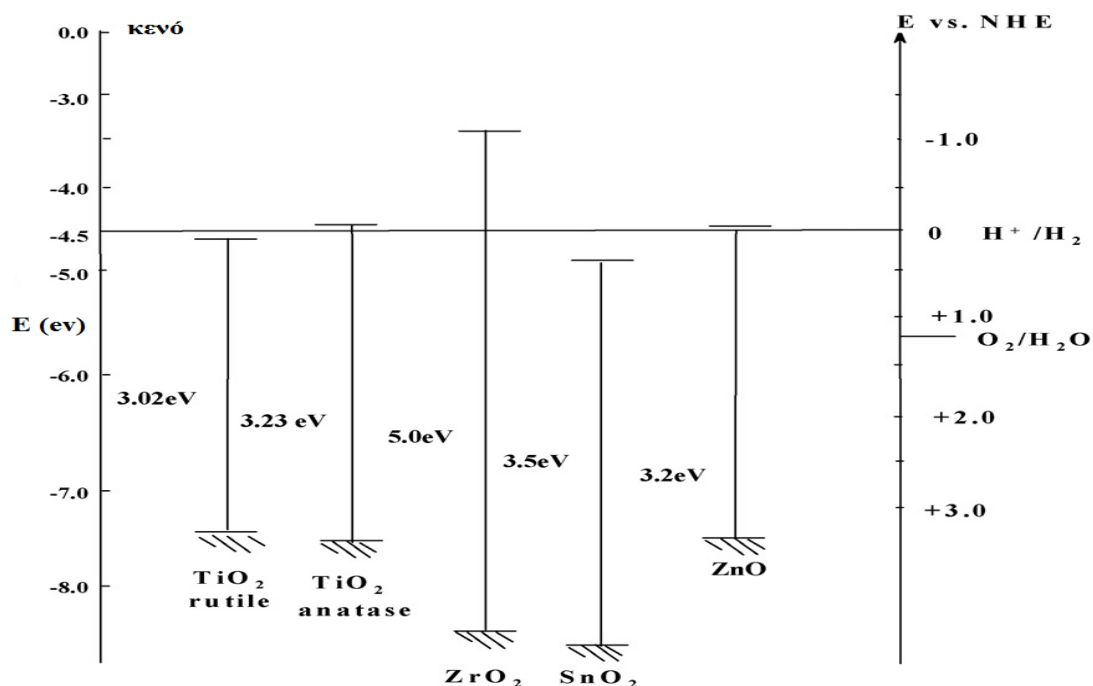
Όταν ένας ημιαγωγός ακτινοβοληθεί με κατάλληλη ενέργεια, η απορρόφηση ενός φωτονίου επιτρέπει σε ένα ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού στη ζώνη αγωγιμότητας, δηλαδή δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Οι φωτοδημιουργούμενοι φορείς φορτίου μπορούν να παράγουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια των ημιαγωγών, με ενώσεις που υπάρχουν στο διάλυμα πριν την επανασύνδεση τους. Αναγκαία συνθήκη για τη φωτοδιέγερση είναι η ενέργεια του φωτονίου να υπερβαίνει την ενέργεια χάσματος ζωνών, E_{bg} , δηλαδή: $h\nu \geq E_{bg}$ (Malato et al., 2009; Lu et al., 2011). Το μέγιστο μήκος κύματος (nm) που προκαλεί διέγερση δίνεται από την εξίσωση 3.2 που ακολουθεί:

$$\lambda_{\text{μέγιστο}} = \frac{1240}{E_{\text{bg}}} \quad (3.2)$$

Όλα τα φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από το μέγιστο μήκος κύματος (οριακή τιμή) απορροφούνται από τον ημιαγωγό. Από την εξίσωση 3.2 προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ζώνης χάσματος (eV), τόσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος απορρόφησης στο φώς (nm) ενώ συγχρόνως το οξειδοαναγωγικό δυναμικό των αντίστοιχων φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών γίνεται μεγαλύτερο (Lu et al., 2011).

Αν η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την τιμή του $\lambda_{\text{μεγ.}}$, η περίσσεια ενέργειας που απορροφάται, μετατρέπεται σε ενέργεια δόνησης ή σε άλλες μορφές και τελικά διαχέεται προς το περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας. Ως εκ τούτου, η φωτονική ενέργεια που αποθηκεύεται μέσω του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής είναι ίση με την ενέργεια της ζώνης χάσματος. Η ενέργεια που απορροφά ένας ημιαγωγός από φωτόνια στο φάσμα του υπεριώδους/ορατού (UV/vis), είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των χημικών δεσμών (Kondarides, 2010).

Η ικανότητα ενός ημιαγωγού να συμμετέχει σε φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίου σε προσροφημένα είδη πάνω στην επιφάνεια του καθορίζεται από τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών του ημιαγωγού και τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά του προσροφημένου είδους. Το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας (E_{CB}) του ημιαγωγού απαιτείται να είναι σημαντικά υψηλότερο (περισσότερο αρνητικό) από το δυναμικό ενός δέκτη e^- και το δυναμικό της ζώνης σθένους (E_{VB}) του ημιαγωγού να είναι σημαντικά χαμηλότερο (περισσότερο θετικό) από το δυναμικό των ενώσεων-δοτών e^- . Οι θέσεις των ζωνών διαφόρων ημιαγωγών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7. Η εσωτερική κλίμακα ενέργειας απεικονίζεται στην αριστερή πλευρά για σύγκριση με τη στάθμη του κενού και στη δεξιά πλευρά για σύγκριση με το NHE (Normal Standard Hydrogen Electrode, Κανονικό Δυναμικό Υδρογόνου) (Gaya and Abdullah, 2008).



Σχήμα 3.7: Ενέργειες και θέσεις ζωνών διαφόρων ημιαγωγών σε υδατικούς ηλεκτρολύτες σε pH=0 (Gaya and Abdullah, 2008).

3.3.6. Τύποι φωτοκαταλυτών στην ΕΦ-Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης

Για να θεωρηθεί ένα ημιαγώγιμο υλικό κατάλληλο για χρήση ως φωτοκαταλύτης στην αποδόμηση οργανικών ενώσεων πρέπει να συγκεντρώνει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: α) να είναι φωτοενεργό, β) να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί την ακτινοβολία της ορατής ή της εγγύς υπεριώδους περιοχής του φάσματος, γ) το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του ζεύγους $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$ να βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού δ) να είναι βιολογικά και χημικά αδρανές, ε) να είναι σταθερό ως προς τη φωτοδιάβρωση, στ) να έχει χαμηλό κόστος και ζ) να μην είναι τοξικό (Bhatkhande et al., 2001; Gaya and Abdullah, 2008).

Για να είναι εφικτή η εκκίνηση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων από ένα φωτοχημικά ενεργό ημιαγώγο θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι θετικό έτσι ώστε να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα είναι ικανές να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Παράλληλα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι αρνητικό ώστε να πραγματοποιείται και η αναγωγή του προσροφημένου οξυγόνου (Bhatkhande et al., 2001).

Πολλά ημιαγώγιμα υλικά μεταξύ των οποίων πολλά οξείδια και σουλφίδια, όπως διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO_3), το θειούχο κάδμιο (CdS), ο θειούχος ψευδάργυρος (ZnS) έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατάλυση μιας μεγάλης σειράς χημικών

αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται ορισμένα ημιαγώγιμα υλικά μαζί με το ενεργειακό χάσμα και το μήκος κύματος ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίησή τους (Malato et al., 2009; Quiroz et al., 2011). Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα ως φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, το TiO_2 έχει αποδειχθεί ως ο πλέον αποτελεσματικός για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ανόργανων και οργανικών ρύπων (Malato et al., 2009; Konstantinou and Albanis, 2003; Herrmann, 2005).

Ημιαγωγοί όπως τα σουλφίδια των μετάλλων (CdS) και το GaP , ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, κρίνονται ακατάλληλοι για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, λόγω της μη σταθερότητας τους στα υδατικά μέσα (φωτοανοδική διάβρωση) (Malato et al., 2009). Ακατάλληλο κρίνεται και το οξείδιο του σιδήρου (αιματίτης) καθώς παρουσιάζει το μειονέκτημα της φωτοκαθοδικής διάβρωσης (Bhatkhande et al., 2001). Αν και το ενεργειακό χάσμα του ZnO είναι ισοδύναμο με αυτό της μορφής του ανατάση του TiO_2 , το ZnO παρουσιάζει επίσης αστάθεια στα υδατικά μέσα (Bhatkhande et al., 2001).

Πίνακας 3.1: Ενεργειακό χάσμα και μήκος κύματος ακτινοβολίας που απαιτείται για την ενεργοποίηση ορισμένων ημιαγώγιμων υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες (Malato et al., 2009; Quiroz et al., 2011).

Φωτοκαταλύτης	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Μήκος κύματος για την ενεργοποίηση (nm)
TiO_2 (ανατάσης)	3,2	387
SnO_2	3,9	318
ZnO	2,8	440
ZnS	3,7	336
WO_3	2,8	443
CdS	2,5	497
CdO	2,1	590
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
BaTiO_3	3,3	375
Fe_2O_3	2,2	565
SrTiO_3	3,4	365

3.3.7. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου έχει ερευνηθεί συστηματικά εδώ και πολλά χρόνια. Έχει μάλιστα αποδειχθεί ότι αποτελεί έναν εξαιρετικά αποδοτικό ημιαγωγό για την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων σε υδατική ή αέρια φάση. Σήμερα είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος καταλύτης στην ετερογενή φωτοκατάλυση καθώς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων ημιαγωγικών υλικών και συνοψίζονται στα εξής (Malato et al., 2009; Konstantinou and Albanis, 2003):

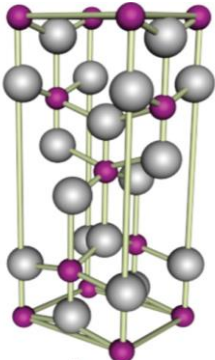
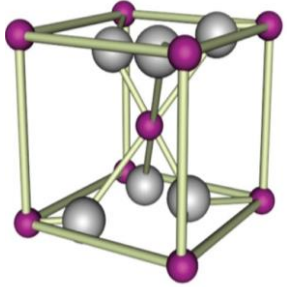
- ☑ Μη τοξικός
- ☑ Βιολογικά και χημικά αδρανής
- ☑ Υψηλή σταθερότητα
- ☑ Χαμηλό κόστος
- ☑ Ευρέως διαθέσιμος
- ☑ Μπορεί πολύ εύκολα να ακινητοποιηθεί σε κατάλληλα υποστρώματα
- ☑ Δυνατότητα χρήσης της φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας.

Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου λόγω της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου. Είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές με τις οποίες απαντάται είναι το ρουτίλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής μορφής καθώς και ο μπρουκίτης (brookite), με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3,2 eV, του ρουτίλιου 3,0 eV και περίπου 3,2 eV του μπρουκίτη. Η κρυσταλλική μορφή του ρουτίλιου θερμοδυναμικά είναι η περισσότερη σταθερή. Και οι τρεις κρυσταλλικές μορφές μπορούν να παρασκευαστούν στο εργαστήριο, με τις μετασταθείς μορφές του ανατάση και του μπρουκίτη να μετατρέπονται στο θερμοδυναμικά σταθερό ρουτίλιο με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (calcination) που να ξεπερνούν περίπου τους 600° C. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή (Pelaez et al., 2012). Οι δυο πιο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του TiO_2 είναι το ρουτίλιο και ο ανατάσης. Στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των φυσικών ιδιοτήτων των δύο πιο συνηθισμένων απαντώντων μορφών του TiO_2 (Pelaez et al., 2012; Khataee et al., 2011a).

Από τις δύο αυτές μορφές του TiO_2 , του ανατάση και του ρουτίλιου έχει αποδειχθεί ότι η πρώτη διαθέτει τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα (Pelaez et al., 2012). Η συμπεριφορά αυτή της μορφής του ανατάση του TiO_2 αποδίδεται στη θέση των ζωνών αγωγιμότητας του, που είναι ευνοϊκότερη για την εκκίνηση των αντιδράσεων που

περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων. Η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα της δομής του ρουτιλίου σε σχέση με αυτή της δομής του ανατάση, οφείλεται στην πιο γρήγορη επανασύνδεση του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στη δομή του ρουτιλίου καθώς επίσης και στη μικρότερη ικανότητα φώτο-προσρόφησης του οξυγόνου (Δεληγιαννάκης, 2011). Σύμφωνα με μια πρόσφατη μελέτη, πολύ σταθερές επιφανειακές ομάδες υπεροξειδίου μπορούν να διαμορφωθούν στη μορφή του ανατάση κατά τη διάρκεια αντιδράσεων φώτο-οξειδωσης αλλά όχι στο ρουτίλιο (Δεληγιαννάκης, 2011). Καθώς, η παρασκευή της μορφής του ανατάση ευνοείται κινητικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίας ($< 600^{\circ}\text{C}$), η εν λόγω μορφή παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση και κατάλυση (Herrmann, 2005).

Πίνακας 3.2: Φυσικές και δομικές ιδιότητες ανατάση και ρουτιλίου (Pelaez et al., 2012; Khataee et al., 2011a).

Ιδιότητες	Ανατάσης	Ρουτίλιο
Μοριακό βάρος (g/mol)	79,88	79,88
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	1825	1825
Σημείο βρασμού ($^{\circ}\text{C}$)	2500-3000	2500-300
Απορρόφηση φωτός (nm)	<390	<415
Σκληρότητα (Mohr)	5,5	6,5-7,0
Δείκτης διάθλασης	2,55	2,75
Διηλεκτρική σταθερά	31	114
Κρυσταλλική δομή	Τετραγωνική	Τετραγωνική
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος a	3,78	4,59
Σταθερά κρυσταλλικού Πλέγματος c	9,52	2,96
Πυκνότητα (g cm^{-3})	3,79	4,13
Μήκος δεσμού Ti-O ($\text{\AA}$)	1,94 (4) – 1,97 (2)	1,95 (4) – 1,98 (2)
Δομή κρυστάλλου (Τα γκρι και μωβ σφαιρίδια αναπαριστούν τα άτομα του οξυγόνου και του τιτανίου, αντίστοιχα)		

Πολλοί τύποι TiO_2 που παρασκευάζονται βιομηχανικά με την κρυσταλλική δομή του ανατάση ή του ρουτίλιου, έχουν μελετηθεί για την αποδόμηση οργανικών ρύπων με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Τύποι TiO_2 που έχουν χρησιμοποιηθεί στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων σε υδατικά μέσα (Herrmann et al., 2002; Vione et al., 2005; Gumy et al., 2006; Achilleos et al., 2010; Hapeshi et al., 2010; Ahmed et al., 2011; Santiago et al., 2013; Dimitrakopoulou et al., 2012).

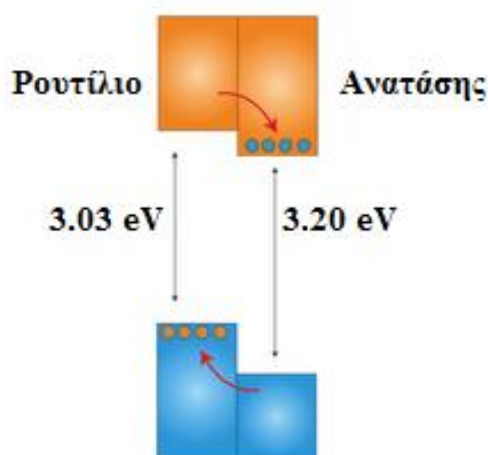
Τύπος TiO_2	Ενεργός επιφάνεια ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Μέγεθος κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλλική δομή
Degussa P25	50	Ανατάσης: 24 ± 2 , Ρουτίλιο: 37 ± 3	Ανατάσης: Ρουτίλιο 75:25
Millennium PC/10	11	66 ± 5	Ανατάσης
Millennium PC/25	23	35 ± 5	Ανατάσης
Millennium PC/50	43	23 ± 5	Ανατάσης
Millennium PC/100	90 ± 10	1200	Ανατάσης
Millennium PC105	75-95	15-25	Ανατάσης
Millennium PC/500	287	5-10	Ανατάσης
Wackeherr's "Oxyde de titane standard"	$8,5 \pm 1,0$	300	Ανατάσης
Hombikat UV-100	334	< 10	Ανατάσης
ST-01	217	7	Ανατάσης
ST-21	69	20	Ανατάσης
ST-41	11	200	Ανατάσης
Travancore Titanium Products (TTP)	9,82	-	-
Rhodia	150	-	Ανατάσης
Tayca AMT-100	56	30	Ανατάσης
Tayca AMT-600	290	6	Ανατάσης
Aldrich Anatase AA	190-290	15	Ανατάσης
Evonik P25 (πρώην Degussa)	53,2	Ανατάσης: 22, Ρουτίλιο: 25	Ανατάσης: Ρουτίλιο 80: 20
Tronox AK1	90	20	Ανατάσης
Tronox TR	5.5	300	Ρουτίλιο
Tronox TR-HP2	7	-	Ρουτίλιο
Kemira UV-TITANL 581	52	25	Ρουτίλιο

Η πλέον χρησιμοποιούμενη μορφή του TiO_2 για ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές που ταυτόχρονα έχει παρουσιάσει τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο P-25 της εταιρείας Degussa (Evonik). Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μείγμα

ανατάση/ρουτιλίου με % αναλογία περίπου 70:30 αντίστοιχα και παράγεται με υδρόλυση του TiCl_4 σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1200°C παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Η σκόνη του P-25 έχει ενεργό επιφάνεια $55 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ και μέση διάμετρο σωματιδίου 30 nm (Akpan and Hameed, 2009; Malato et al., 2009). Η αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του P-25 έχει αποδοθεί στη θετική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο μορφών TiO_2 , του ανατάση και του ρουτιλίου και στην παρεμπόδιση της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών (Yu et al., 2006; Pelaez et al., 2012).

Αν και πλήθος μελετών έχουν πραγματοποιηθεί, το ενεργειακό επίπεδο των ζωνών των δύο μορφών αποτελεί αντικείμενο συζήτησης ανάμεσα στους ερευνητές. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου μεταπηδούν στη χαμηλότερη ενεργειακά ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση ενώ οι φωτοεπαγόμενες οπές του ανατάση μετακινούνται προς τη ζώνη αγωγιμότητας του ρουτιλίου (Scanlon et al., 2013) (Σχήμα 3.8). Ωστόσο η σύζευξη του ανατάση και του ρουτιλίου δεν οδηγεί πάντα σε συνεργιστικά φαινόμενα ενώ σχετίζεται άμεσα με το σχήμα των σωματιδίων και τα σχετικά επίπεδα Fermi, των δύο κρυσταλλικών μορφών πριν από την επαφή μεταξύ τους (Sun and Smirniotis, 2003).

Αξίζει να αναφερθεί ότι η σύγκριση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας δύο ή περισσότερων φωτοκαταλυτών παρουσιάζει ιδιαίτερη δυσκολία καθώς πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες όπως η ενεργός επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων του καταλύτη, η διασπορά που επιτυγχάνεται στο υδατικό μέσο, η βέλτιστη ποσότητα του καταλύτη για το εκάστοτε φωτοκαταλυτικό σύστημα, η φύση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ρύπου-στόχου (διαλυτότητα, υδροφοβικότητα, προσρόφηση, παρουσία ετεροατόμων κ.λπ.) (Herrmann et al., 2002).



Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση του διαχωρισμού φορτίου στη νανοσύνθετη δομή ανατάση-ρουτιλίου (Scanlon et al., 2013).

3.4. Τροποποίηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 —Ακίνητοποίηση του TiO_2

3.4.1. Εισαγωγή

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Λόγω όμως του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος, το TiO_2 είναι φωτοενεργό μόνο στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας που αποτελεί μόνο το περίπου το 5% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη, περιορίζοντας σημαντικά τις εφαρμογές σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή. Μία επιπλέον παράμετρος που επιδρά αρνητικά στη φωτοκαταλυτική δράση του είναι η γρήγορη επανασύνδεση οπής/ηλεκτρονίου (Malato et al., 2009; Pelaez et al., 2012).

Με σκοπό να υπερκεραστούν οι παραπάνω περιορισμοί/μειονεκτήματα, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στη χημική (άμεση) τροποποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος του ημιαγωγού κυρίως μέσω της ενίσχυσης/εμπλουτισμού (doping) με ιόντα αμετάλλων και μεταλλικών στοιχείων και μέσω της εναπόθεσης ευγενών μετάλλων (depositing) στην επιφάνεια του καταλύτη, και στην έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με τη χρήση άλλων ημιαγωγίμων υλικών και οργανικών ενώσεων που απορροφούν στο ορατό φως (Malato et al., 2009; Pelaez et al., 2012). Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής έμφαση έχει δοθεί και στη μορφολογική τροποποίηση του TiO_2 με την ανάπτυξη ημιαγωγίμων δομών TiO_2 με μέγεθος σωματιδίων της τάξης μερικών νανομέτρων και με επιφανειακά χαρακτηριστικά τα οποία οδηγούν σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και μειωμένη επανασύνδεση φορτίων (Pelaez et al., 2012). Κατά την τελευταία δεκαετία οι μονοδιάστατες ημιαγωγίμες νανοδομές TiO_2 , όπως οι νανοσωλήνες, οι νανολωρίδες, οι νανοίνες, οι νανοράβδοι και ιδιαίτερα οι αυτοοργανωμένες νανοσωληνοειδείς συστοιχίες αναπτυγμένες σε μεταλλικό υπόστρωμα τιτανίου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον κυρίως λόγω των χαρακτηριστικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που οφείλονται στη μονοδιάστατη δομή τους στη νανοκλίμακα. Οι δομές αυτές περιλαμβάνουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως τα ελεγχόμενα μορφολογικά χαρακτηριστικά, το ελεγχόμενο πορώδες, τη διανυσματική μεταφορά των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων (vectorial electron transport) και τη χαμηλή επανασύνδεση φορέων φορτίων που οδηγούν σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους αποδοτικότητας (Pelaez et al., 2012).

Ένας ακόμη σημαντικός περιοριστικός παράγοντας που αφορά τη χρήση του TiO_2 υπό τη μορφή αιωρημάτων, είναι η ανάγκη ύπαρξης ενός επιπλέον οικονομικά ασύμφορου

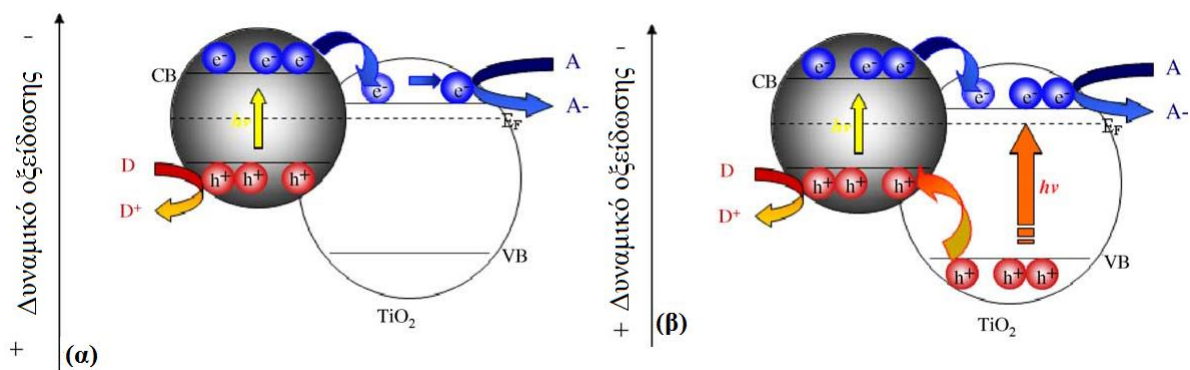
σταδίου επεξεργασίας που απαιτείται για την απομάκρυνση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον συγκεντρώνει η ανάπτυξη και παρασκευή ακινητοποιημένων μορφών TiO_2 σε κατάλληλα υποστρώματα όπως γυαλί, κεραμικά, φύλλα αλουμινίου ή χάρτου κ.α. (Seabra et al., 2011).

3.4.2. Σύνθετοι ή συζευγμένοι ημιαγωγοί (Composite or coupled semiconductors)

Η σύζευξη του TiO_2 με έναν ημιαγωγό μικρού ενεργειακού χάσματος αποτελεί ελκυστική προσέγγιση στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης επιτυγχάνοντας καλύτερο διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου και διευρύνοντας ταυτόχρονα το φάσμα απόκρισης του ημιαγωγού στην ορατή ακτινοβολία. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι συζευγμένες δομές σχετίζονται με τον αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίων, την αύξηση του χρόνου ζωής των φορέων φορτίου και τη βελτίωση της διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου στο προσροφημένο υπόστρωμα (Bessekhouad et al., 2005).

Για την επιτυχημένη ενδοσωματιδιακή μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ημιαγωγού που θεωρείται ως ευαισθητοποιητής και του TiO_2 , η ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 θα πρέπει να είναι περισσότερο ανοδική από την αντίστοιχη του ημιαγωγού-ευαισθητοποιητή. Ακτινοβολήση του συζευγμένου συστήματος με ορατή ακτινοβολία, οδηγεί σε διέγερση μόνο του ευαισθητοποιητή και τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται κατά τη διέγερση μεταπηδούν και συσσωρεύονται από τη ζώνη αγωγιμότητας του στη ζώνη αγωγιμότητας του μη ενεργοποιημένου TiO_2 (Σχήμα 3.9α). Εάν η ζώνη σθένους του ημιαγωγού που δρα ως ευαισθητοποιητής είναι περισσότερο καθοδική από τη ζώνη σθένους του TiO_2 , οι φωτοεπαγόμενες οπές παραμένουν στη ζώνη σθένους του ενεργοποιημένου ημιαγωγού (Bessekhouad et al., 2005).

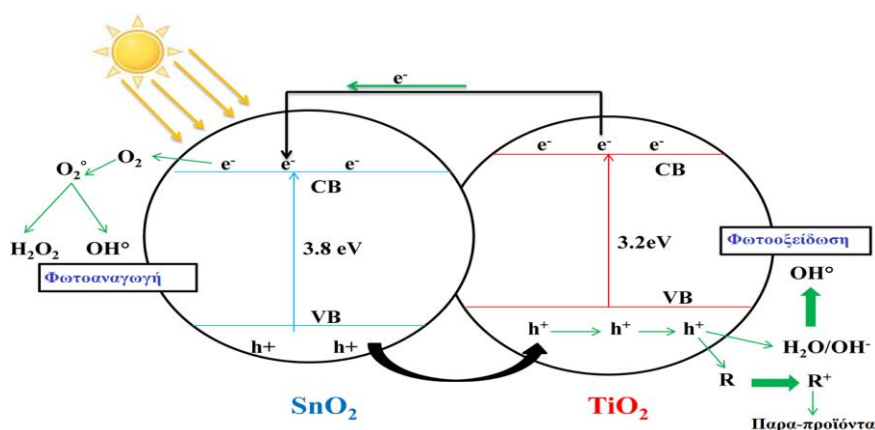
Στην περίπτωση χρήσης υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας και τα δύο ημιαγωγικά υλικά διεγείρονται (Σχήμα 3.9β) και τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη αγωγιμότητας του ευαισθητοποιητή, ως αποτέλεσμα της ενεργοποίησής του με την ορατή ακτινοβολία, σε αυτή του TiO_2 . Η μεταφορά ηλεκτρονίων οδηγεί σε συσσώρευση υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 λόγω και της παρουσίας των ηλεκτρονίων από την φωτοενεργοποίησή του. Αντίστοιχα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές οδηγούνται από τη ζώνη σθένους του TiO_2 στη ζώνη σθένους του φωτοευαισθητοποιητή με την ταυτόχρονη παρουσία υψηλής συγκέντρωσης οπών στη διεπιφάνεια ευαισθητοποιητή-ηλεκτρολύτη (Bessekhouad et al., 2005).



Σχήμα 3.9: (α) Ενεργειακό διάγραμμα που απεικονίζει τη σύζευξη δύο ημιαγωγών όπου η μεταφορά e^- λαμβάνει χώρα από το φώτο-ενεργοποιημένο ημιαγωγό προς το μη ενεργοποιημένο TiO_2 , (β) διάγραμμα που απεικονίζει τη σύζευξη δύο ημιαγωγών όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά e^- και h^+ (Bessekhouad et al., 2005).

Επιπλέον, το TiO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φωτοευαίσθητοποιητής για ορισμένους ημιαγωγούς που παρουσιάζουν ασθενής φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σύζευξη του διοξειδίου του τιτανίου με το διοξείδιο του κασσιτέρου ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$), του οποίου η ζώνη αγωγιμότητας είναι πιο θετική (0,5 V) σε σχέση με την αντίστοιχη του TiO_2 . Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 στη ζώνη αγωγιμότητας του SnO_2 και οι οπές συσσωρεύονται στη ζώνη σθένους του TiO_2 (Σχήμα 3.10) (Daghrir et al., 2013).

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει στη σύνθεση συζευγμένων δομών ημιαγωγών και χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι δομές των: ZnO/TiO_2 (Marci et al., 2001), CdS/TiO_2 (Ghows and Enterazi, 2011) και $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ (Brahimi et al., 2007), WO_3/TiO_2 , SiC/TiO_2 (Keller and Garin, 2003). Οι συζευγμένες δομές υπέδειξαν σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης μειώνοντας δραστικά την επανασύνδεση οπής-ηλεκτρονίου αλλά και επεκτείνοντας την κλίμακα ενέργειας της φωτοδιέγερσης του συστήματος σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και πλέον βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην αποδόμηση οργανικών ενώσεων καθώς επίσης στη διάσπαση του νερού αλλά και σε φωτοβολταϊκά συστήματα (Pelaez et al., 2012). Για παράδειγμα ο συνδυασμός TiO_2/CdS αποδείχθηκε ότι οδηγεί σε βελτιωμένη απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της 2-χλωροφαινόλης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας. Σύμφωνα με το φάσμα απορρόφησης της ετεροδομής TiO_2/CdS είναι δυνατή η απορρόφηση φωτονίων με μήκη κύματος μέχρι 520 nm (Doong et al., 2001). Πέραν των συνεργιστικών φαινομένων, όπως του διαχωρισμού των φορτίων, η σύζευξη των ημιαγωγών αποτελεί τρόπο βελτίωσης και της φωτοσταθερότητας των ημιαγωγών και γενικότερα τρόπο αντιστάθμισης των μειονεκτημάτων κάθε ημιαγωγικού υλικού (Pelaez et al., 2012).



Σχήμα 3.10: Συζευγμένη δομή SnO₂/TiO₂ (Daghrir et al., 2013).

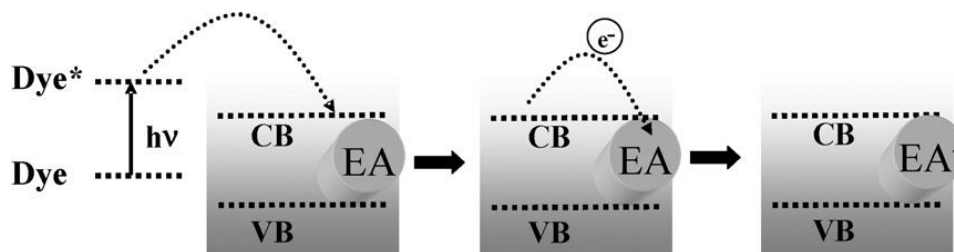
3.4.3. Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις (Dye sensitization)

Η ευαισθητοποίηση με χρωστικές ενώσεις έχει χαρακτηριστεί από πολλούς ερευνητές ως ο πιο αποτελεσματικός τρόπος της διεύρυνσης της απόκρισης του TiO₂ στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας (Pelaez et al., 2012; Xu and Langford, 2001). Ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης, όπως συχνά αποκαλείται, στηρίζεται στη διέγερση της έγχρωμης ένωσης στην απλή ή τριπλή διεγερμένη κατάσταση (Dye*) υπό ορατή ακτινοβολία. Αν η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης είναι πιο αρνητική (υψηλότερη) από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, τότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας και η χρωστική μετατρέπεται σε κατιονική ρίζα (Dye⁺). Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στον ημιαγωγό μπορούν να ξεκινήσουν αναγωγικές αντιδράσεις και να ανάγουν το δέκτη ηλεκτρονίων που είναι προσροφημένος στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο μηχανισμός διέγερσης, μεταφοράς ηλεκτρονίου και επαναφοράς της χρωστικής στην αρχική της μορφή φαίνονται στο Σχήμα 3.11, ενώ μπορεί να περιγραφεί με τις αντιδράσεις 3.3-3.5 (Malato et al., 2009):



Στην περίπτωση απουσίας οξειδοαναγωγικού ζεύγους, το φωτοκαταλυτικό σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση της ίδιας της χρωστικής ένωσης. Η δυνατότητα αυτή κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο αριθμό χρωμοφώρων ενώσεων που υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα υφαντουργίας και άλλων βιομηχανιών. Η ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση συνήθως οδηγεί σε γρήγορη διάσπαση χρωμοφώρων

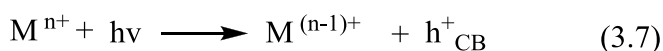
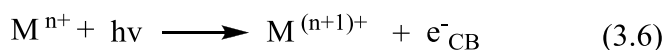
ενώσεων προς μικρότερα οργανικά μόρια, οδηγώντας τελικά στην πλήρη ανοργανοποίηση τους (Malato et al., 2009).



Σχήμα 3.11: Μηχανισμός διέγερσης ευαισθητοποιητή (Χρωστική, Dye) υπό την παρουσία προσροφημένου στην επιφάνεια οργανικού δέκτη ηλεκτρονίων (EA) (Malato et al., 2009).

3.4.4. Ενίσχυση με ιόντα μετάλλων

Μία ενδιαφέρουσα προσέγγιση για την επέκταση της απόκρισης ενός ημιαγωγού με μεγάλο ενεργειακό χάσμα όπως το TiO_2 στο ορατό φάσμα είναι η ενίσχυση/εμπλουτισμός του ημιαγωγού, γνωστή ως doping, με μεταλλικά ιόντα. Κατά την ενσωμάτωση των μεταλλικών ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 , νέα ενεργειακά επίπεδα διαμορφώνονται μέσα στο φάσμα του ημιαγωγού σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.6 και 3.7 (Malato et al., 2009):



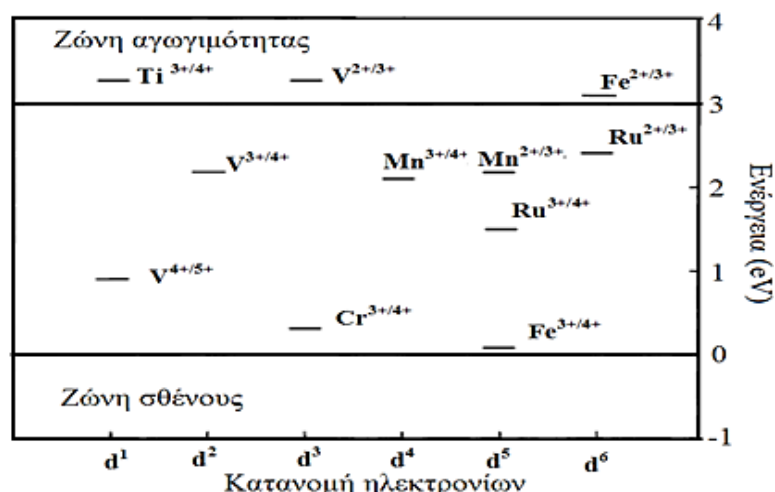
όπου M^n , M^{n+} είναι το μέταλλο και το ιόν μετάλλου αντίστοιχα.

Τα ιόντα μετάλλων μπορούν να αυξήσουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 λόγω της δυνατότητας των μεταλλικών ιόντων να παγιδεύουν είτε ηλεκτρόνια είτε οπές σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.8 και 3.9 που ακολουθούν (Malato et al., 2009):



Το ενεργειακό επίπεδο $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ πρέπει να είναι λιγότερο αρνητικό από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , ενώ το επίπεδο $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n+1)+}$ πρέπει να είναι λιγότερο θετικό από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Για τη διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, όπου ο διαχωρισμός των φορέων φορτίου είναι σημαντικός παράγοντας, τα μεταλλικά ιόντα θα πρέπει να ενσωματώνονται κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Malato et al., 2009).

Η ενσωμάτωση διαφόρων μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Cr, V, Co, Ni, Mn, Cu, Ru, Pt, Au κ.ά.) στο TiO_2 επέδειξε θετική επίδραση στην επέκταση της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό και σε πολλές περιπτώσεις είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δραστικότερων φωτοκαταλυτών (Malato et al., 2009; Liu et al., 2011). Στο Σχήμα 3.12 που ακολουθεί παρίσταται γραφικά η δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας μετά την ενσωμάτωση μετάλλων μετάπτωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα TiO_2 .



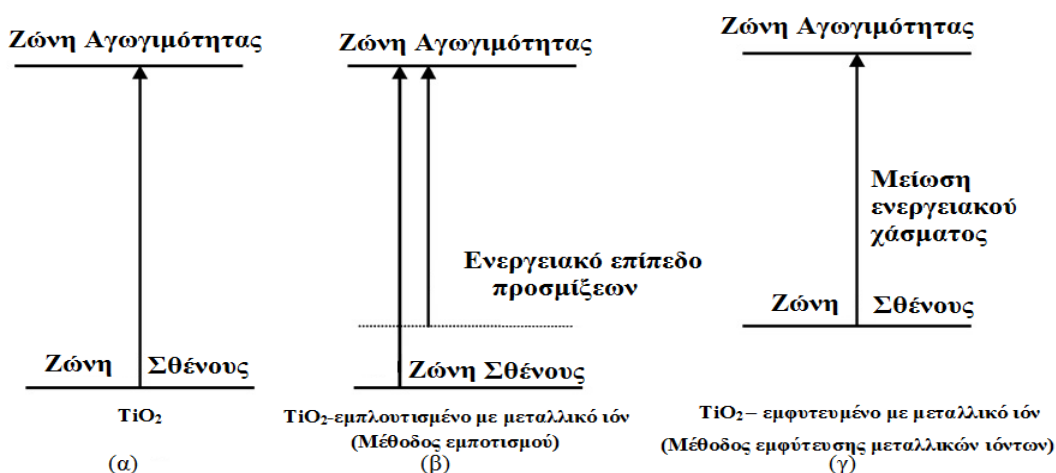
Σχήμα 3.12: Ενεργειακά επίπεδα προσμίξεων ιόντων μετάλλων στη μορφή του ρουτιλίου TiO_2 (Choi et al., 1994).

Αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρατηρήθηκε επίσης κατά τον εμπλουτισμό του TiO_2 με συγκεκριμένες αναλογίες ιόντων σπάνιων γαιών (λανθανίδες / ακτινίδες: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ιόντα Gd επέδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα λόγω της ικανότητας τους να μεταφέρουν τους φορείς φορτίων στη διεπιφάνεια του καταλύτη-διαλύματος (Malato et al., 2009).

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται άμεσα από τη φύση και από την ποσότητα του μεταλλικού ιόντος-ενισχυτή. Η υπέρβαση μιας βέλτιστης ποσότητας του μεταλλικού ιόντος οδηγεί σε μείωση της φωτοενεργότητας επειδή πλέον τα μεταλλικά ιόντα δρουν σαν κέντρα επανασύνδεσης οπής-ηλεκτρονίου (Pelaez et al., 2011, Malato et al., 2009). Πιθανός περιοριστικός παράγοντας της εκτεταμένης χρήσης αυτών των καταλυτών είναι επίσης η φωτοδιάβρωση (Malato et al., 2009).

Μία νέα και πολλά υποσχόμενη μέθοδος που οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης του TiO_2 στην περιοχή του ορατού είναι επίσης η εμφύτευση ιόντων μετάλλων (Metal ion implantation) (Anpo and Takeuchi, 2003; Yamashita et al., 2003). Η μέθοδος αυτή

οδηγεί στο σχεδιασμό και στην ανάπτυξη δεύτερης γενιάς καταλυτών TiO_2 , μέσω «βομβαρδισμού» με ιόντα μετάλλων υψηλής ενέργειας τα οποία διοχετεύονται στο πλέγμα του οξειδίου, χωρίς να καταστρέφεται η επιφανειακή δομή του (Malato et al., 2009). Με τον τρόπο αυτό τροποποιούνται οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του TiO_2 και μετατοπίζεται η φώτο-απόκριση του στην ορατή περιοχή μέχρι τα 600 nm. Η αποτελεσματική μείωση του ενεργειακού χάσματος αποδίδεται στην υποκατάσταση των ιόντων Ti από τα μεταλλικά ιόντα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού (Malato et al., 2009). Στην εμφύτευση ιόντων μετάλλου, τα μεταλλικά ιόντα επιταχύνονται αρκετά για να έχουν επαρκή κινητική ενέργεια και να εμφυτευτούν μέσα στην κύρια μάζα του TiO_2 . Ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια, τα ιόντα μετάλλων μπορούν να έχουν διαφορετικές αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του ημιαγωγού (Yamashita et al., 2002). Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση πολλών μετάλλων μετάπτωσης, όπως V, Cr, Fe και Ni σε συνδυασμό με εφαρμογή υψηλής τάσης, οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της ζώνης απορρόφησης του TiO_2 στην περιοχή του ορατού, με διαφορετικά επίπεδα αποτελεσματικότητας (Malato et al., 2009). Στο Σχήμα 3.13 που ακολουθεί παρίστανται γραφικά οι ενεργειακές ζώνες του TiO_2 , του χημικά τροποποιημένου TiO_2 με εμποτισμό και του TiO_2 με εμφύτευση ιόντων μετάλλου.

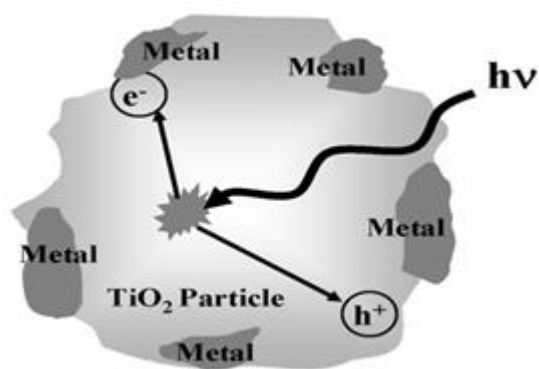


Σχήμα 3.13: Δομές των ενεργειακών ζωνών α) του TiO_2 , β) χημικά εμπλουτισμένου TiO_2 με τη μέθοδο του εμποτισμού και γ) TiO_2 με εμφύτευση ιόντων μετάλλου (Malato et al., 2009).

3.4.5. Εναπόθεση ευγενών μετάλλων

Στα πλαίσια της προσπάθειας βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO_2 έμφαση έχει δοθεί τις τελευταίες δεκαετίες στην εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του. Εναπόθεση ευγενών μετάλλων όπως Ag, Au, Pt, Pd κ.α. βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική αποδοτικότητα, δρώντας ως παγίδες ηλεκτρονίων και ως εκ τούτου

παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση του ζεύγους οπής/ηλεκτρονίου (Li and Li 2001; Behar et al., 2006; Zeng et al., 2007; Wang et al., 2008; You et al., 2005). Η εναπόθεση ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη τροποποιεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, προκαλώντας ροή ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού στο μέταλλο (Σχήμα 3.14) (Ni et al., 2007). Η παρουσία των μετάλλων μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης οπής-ηλεκτρονίου, οδηγώντας σε αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου και υψηλότερες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Πολύ σημαντική παράμετρος αποτελεί η βέλτιστη συγκέντρωση μετάλλου, καθώς αφενός εναπόθεση υψηλής ποσότητας οδηγεί σε μειωμένη προσρόφηση φωτονίων από το TiO_2 και αφετέρου τα μεταλλικά ιόντα δύναται να δράσουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων (Malato et al., 2009). Η εναπόθεση με ευγενή μέταλλα στην επιφάνεια του TiO_2 μπορεί να γίνει με τις τεχνικές του εμποτισμού (impregnation), της φώτο-εναπόθεσης (photodeposition) και της εναπόθεσης-καθίζησης (deposition-precipitation).



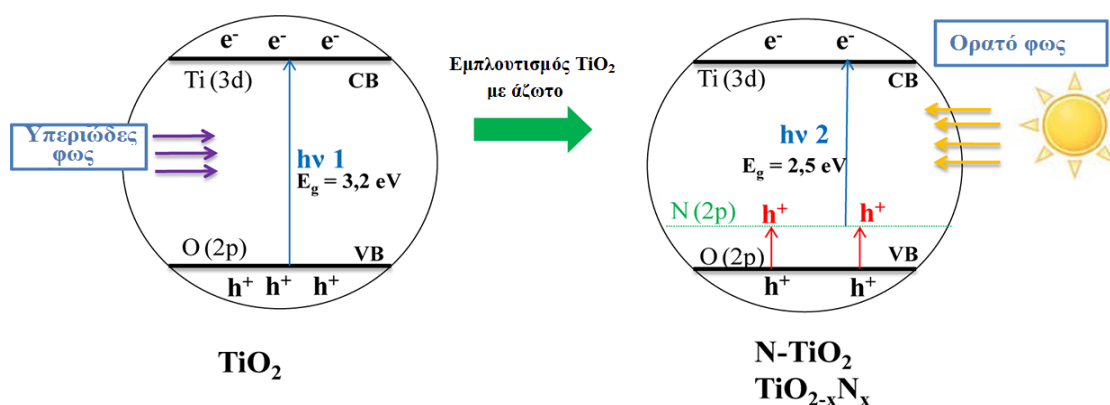
Σχήμα 3.14: Δέσμευση ηλεκτρονίων από μέταλλο που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του TiO_2 (Malato et al., 2009). Metal: μέταλλο, TiO_2 particle: σωματίδιο TiO_2 .

3.4.6. Ενίσχυση με ιόντα αμετάλλων

Μια εξίσου σημαντική μέθοδος ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του TiO_2 που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και θεωρείται ιδιαίτερα υποσχόμενη είναι ο εμπλουτισμός του TiO_2 με αμέταλλα και κυρίως με S, C, N και F που οδηγεί στη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ($\text{TiO}_2 < 3,2 \text{ eV}$). Τα ανιόντα αυτά όταν εισέρχονται στην κρυσταλλική δομή του TiO_2 δεν δρουν ως κέντρα επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων με αποτέλεσμα να αυξάνουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ημιαγωγού (Malato et al., 2009). Η μεταβολή στο πλέγμα και ο σχηματισμός ενδιάμεσων σημείων παγίδευσης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας λόγω ηλεκτρονιακών διαταράξεων έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (Hamal and Klabunde, 2007). Πέραν όμως της μείωσης του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και την

επέκταση της απορρόφησης του στο ορατό φάσμα, η ύπαρξη των θέσεων παγίδευσης ανάμεσα στις ζώνες του TiO_2 αυξάνουν το χρόνο ζωής των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου (Pelaez et al., 2012).

Ο εμπλουτισμός του TiO_2 με μη-μεταλλικά στοιχεία έχει αποκτήσει αυξανόμενη δυναμική ως μια ιδιαιτέρως αποτελεσματική τεχνική στην επέκταση της φωτοευαισθητοποίησης του ημιαγωγού στο ορατό φάσμα, με το άζωτο να αποτελεί την πιο ιδανική επιλογή εμπλουτιστή/ενισχυτικού (dopant) (Σχήμα 3.15). Το άζωτο μπορεί εύκολα να εισαχθεί στην κρυσταλλική δομή του TiO_2 , λόγω του παρόμοιου ατομικού μεγέθους του με το οξυγόνο, της μικρής ενέργειας ιοντισμού του και της υψηλής σταθερότητας που παρουσιάζει. Το τροποποιημένο TiO_2 με άζωτο έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την αποδόμηση πολλών ρύπων από υδατικά μέσα όπως φαινολών και των χρωστικών methylene blue, methylene orange και rhodamine B με τη χρήση ορατής ακτινοβολίας καθώς και για την απομάκρυνση αέριων ρύπων όπως πτητικές οργανικές ενώσεις, οξείδια του αζώτου κ.α. (Pelaez et al., 2012).



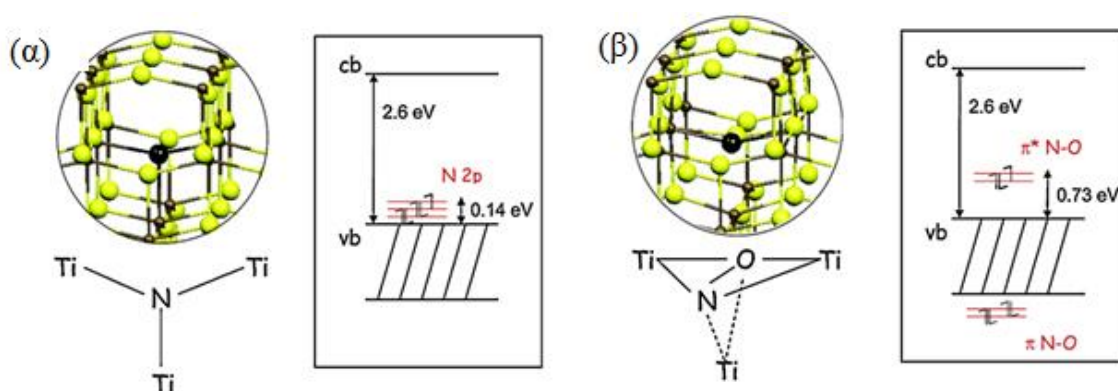
Σχήμα 3.15: Ενεργειακά επίπεδα TiO_2 εμπλουτισμένου με άζωτο (Daghrir et al., 2010; Giannakas et al., 2013a).

Για την αποτελεσματική ενσωμάτωση του αζώτου σε TiO_2 είτε στην κυρίως μάζα του καταλύτη ή στην επιφάνεια του έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλες μέθοδοι, όπως εναπόθεση με ιοντοβολή (Nakano et al., 2005; Mwabora et al., 2004; Lee et al., 2009; Martínez-Ferrero et al., 2007; Abadias et al., 2010), εμφύτευση ιόντων (Premkumar, 2004; Jinlong et al., 2010) (Kafizas et al., 2010; Dunnill et al., 2009; Sarantopoulos et al., 2009), ατομική εναπόθεση στιβάδων (Pore et al., 2006), παλμική εναπόθεση με λέιζερ (Zhao et al., 2008) κ.α. Πολλές από τις μεθόδους αυτές έχουν επίσης εφαρμοστεί για τον εμπλουτισμό μονοδιάστατων νανοδομημένων δομών TiO_2 (Pelaez et al., 2012). Ωστόσο, η πιο ευέλικτη τεχνική για τη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2

τροποποιημένων με άζωτο είναι η μέθοδος πηκτής-γαλακτώματος (sol-gel), καθώς οι χρησιμοποιούμενες πειραματικές διατάξεις είναι απλές και επιτρέπουν τον έλεγχο της νανοδομής, της μορφολογίας και του πορώδους του υλικού (Pelaez et al., 2012).

Αν και οι περισσότερες μελέτες έχουν εστιάσει στον εμπλουτισμό/ στην ενίσχυση του κρυσταλλικού πλέγματος της μορφής του ανατάση με άζωτο, η τροποποίηση της συζευγμένης δομής ανατάση-ρουτιλίου έχει πραγματοποιηθεί με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων κατά τη σύνθεση με τη μέθοδο πηκτής-γαλακτώματος (Etacheri et al., 2010; Li and Shang, 2008). Σύμφωνα με τους Etacheri et al. (2010) τροποποιημένες δομές ανατάση-ρουτιλίου με άτομα αζώτου βρέθηκαν να είναι εννέα φορές περισσότερο φωτοκαταλυτικά ενεργές σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 450 nm σε σύγκριση με τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη Degussa (Evonik) P25.

Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι κατά τη χημική τροποποίηση του TiO_2 με άζωτο είναι δυνατόν να επιτευχθεί η σύνθεση δύο διαφορετικών δομών, με το άζωτο να βρίσκεται είτε σε ενδοπλεγματικές είτε σε παραπλεγματικές θέσεις (Σχήμα 3.16) (Pelaez et al., 2012; Dozzi and Selli, 2013). Στην περίπτωση της ενδοπλεγματικής υποκατάστασης (substitutional) το άζωτο αντικαθιστά ένα άτομο O και εισέρχεται στη δομή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το άζωτο εισάγεται παραπλεγματικά (interstitial) ως ατέλεια χωρίς να καταλάβει τη θέση κάποιου ατόμου. Αν και πλήθος μελετών έχουν πραγματοποιηθεί, η θέση του αζώτου που προσδίδει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αποτελεί αντικείμενο συζήτησης ανάμεσα στους ερευνητές (Dunnill et al., 2009; Oropeza et al., 2010; Romero-Gomez et al., 2009; Braun et al., 2010).



Σχήμα 3.16: Χημική τροποποίηση του TiO_2 (ανατάση) με άζωτο α) σε ενδοπλεγματικές β) σε παραπλεγματικές θέσεις (Dozzi and Selli, 2013).

Η ενίσχυση του TiO_2 με φθόριο αν και δεν μετατοπίζει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, βελτιώνει την επιφανειακή οξύτητα, προκαλώντας τη δημιουργία ανηγμένων

ιόντων Ti^{3+} λόγω της αντιστάθμισης φορτίου μεταξύ των ιόντων F^- και Ti^{4+} . Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός φορτίου και βελτιώνεται η αποδοτικότητα των φωτοεπαγόμενων διεργασιών (Czoska et al., 2008). Έχει επίσης αναφερθεί ότι η εισαγωγή του φθορίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 μπορεί να αυξήσει τη θερμοκρασία μετασχηματισμού του ανατάση σε ρουτίλιο. Ο Padmanabhan και οι συνεργάτες του συνέθεσαν επιτυχώς TiO_2 ενισχυμένο με F χρησιμοποιώντας ισοπροποξείδιο του τιτανίου με τρίφθορο-οξικό οξύ με τη μέθοδο πηκτής-γαλακτώματος. Ο τροποποιημένος καταλύτης με φθόριο παρουσίασε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τον εμπορικά διαθέσιμο Degussa (Evonik) P25, ενώ ταυτόχρονα διατηρούσε την κρυσταλλική μορφή του ανατάση σε θερμοκρασίες μέχρι 900°C (Padmanabhan et al., 2007). Η χημική τροποποίηση του TiO_2 με άνθρακα, φώσφορο και θείο έχει επίσης οδηγήσει στην επέκταση της απόκρισης του ημιαγωγού στο ορατό φάσμα (Irie et al., 2003; Sakthivel and Kisch, 2003).

Μία άλλη ενδιαφέρουσα προσέγγιση που οδηγεί στην μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (TiO_2) και στην ενεργοποίηση του στην περιοχή του ορατού φάσματος είναι ο συν-εμπλουτισμός (συν-ενίσχυση) με άζωτο-φθόριο (N-F), άζωτο-ιώδιο (N-I) και άζωτο-θείο (N-S) (Giannakas et al., 2013a). Σύμφωνα με μελέτες που αφορούν την επίδραση της εισαγωγής φθορίου και αζώτου στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, η διπλά εμπλουτισμένη δομή διατηρεί τα πλεονεκτήματα της ενίσχυσης με άζωτο διευρύνοντας την απόκριση του TiO_2 στο ορατό φάσμα καθώς και το σημαντικό ρόλο της εισαγωγής του φθορίου στο διαχωρισμό των φορέων φορτίου. Μελετώντας περαιτέρω την επίδραση του διπλού εμπλουτισμού, αποδείχθηκε η ύπαρξη συνεργιστικών φαινομένων. Ειδικότερα, αποδείχθηκε ότι η εισαγωγή φθορίου σε χημικά τροποποιημένο με άζωτο ημιαγωγό αναστέλλει τη μετατροπή της φάσης του ανατάση σε ρουτίλιο και αποτρέπει την απομάκρυνση αζώτου από το πλέγμα του υλικού κατά τη διάρκεια θέρμανσης του υλικού (Wu et al., 2010). Πρόσφατες μελέτες με EPR απέδειξαν ότι τα ιόντα φθορίου ευνοούν σημαντικά τη δημιουργία πλεγματικών Ti^{3+} σε συν-εμπλουτισμένο με άζωτο-φθόριο (N-F) TiO_2 οδηγώντας σε μία χαμηλότερης ενέργειας πορεία μεταφοράς ηλεκτρονίου σε σχέση με το εμπλουτισμένο με N- TiO_2 (Giannakas et al., 2013a).

3.4.7. Ακίνητοποίηση

Αν και το TiO_2 είναι έως σήμερα ο πλέον υποσχόμενος φωτοκαταλύτης για περιβαλλοντικές εφαρμογές, η δυσκολία του σταδίου απομάκρυνσής του από τα επεξεργασμένα απόβλητα στο τέλος της διαδικασίας καθαρισμού αυτών, παραμένει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Προκειμένου να ξεπεραστούν οι πρακτικές αυτές δυσκολίες το

ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην ανάπτυξη ακινητοποιημένων δομών TiO_2 (νανοκρυσταλλικών υμενίων) επάνω σε κατάλληλα υποστρώματα (Seabra et al., 2011).

Υποστρώματα κατάλληλα για την εναπόθεση καταλυτών θα πρέπει να είναι χημικά αδρανή, να έχουν μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να μην υφίστανται φωτοδιάβρωση, να μην απορροφούν την υπεριώδη ή ορατή ακτινοβολία και να ευνοούν την ανάπτυξη ισχυρών φυσικοχημικών δεσμών με τον καταλύτη χωρίς να επηρεάζει τη δραστηριότητα του. Επιπλέον, η φυσική διαμόρφωση τους θα πρέπει να επιτρέπει τον τελικό διαχωρισμό υγρής/στερεής φάσης καθώς και το σχεδιασμό αντιδραστήρων που να διευκολύνουν τις διεργασίες μεταφοράς μάζας (Shan et al., 2010; Faramarzpour et al., 2009; Pozzo et al., 1997). Σήμερα, υμένια TiO_2 έχουν παρασκευαστεί με εναπόθεση ποσότητας καταλύτη σε μία ποικιλία υποστρωμάτων όπως για παράδειγμα υποστρώματα από ζεόλιθο, άνθρακα, γυαλί, χαλαζία, πολυαιθυλένιο, πυρίτιο, ατσάλι, κεραμικά, ίνες υάλου, οπτικές ίνες ακόμη και σε χαρτί και υφάσματα (Adams et al., 2013; Guillard et al., 2003) κ.α. χρησιμοποιώντας μια ποικιλία τεχνικών εναπόθεσης ανάμεσα στις οποίες η τεχνική πηκτής-γαλακτώματος (sol-gel), η τεχνική της απόθεσης χημικών ατμών (chemical vapor deposition), οι τεχνικές επίστρωσης με εμβάπτιση (dip coating), η ηλεκτροφορητική εναπόθεση (electrophoretic deposition), η εξάτμιση με δέσμη ιόντων (ion beam evaporation), η υδροθερμική μέθοδος (hydrothermal methods) και πολλές ακόμη (Wang et al., 2010).

Εκτός από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι ακινητοποιημένες μορφές του TiO_2 και άπτονται της πρακτικής εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (ευκολία στην απομάκρυνση του καταλύτη στο τέλος της επεξεργασίας και στη χρήση του στον αντιδραστήρα), σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου ακινητοποίησης είναι η δυνατότητα εφαρμογής δυναμικού πόλωσης στο υμένιο. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται αποτελεσματικός διαχωρισμός των φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου (οπών και ηλεκτρονίων) και βελτίωση της κβαντικής απόδοσης (Δεληγιαννάκης, 2011).

Εντούτοις, παρά τις τόσες προσπάθειες, δεν είναι ακόμα σαφές αν αυτή η μέθοδος είναι καταλληλότερη από άποψη μηχανικής σταθερότητας και φωτοχημικής ικανότητας. Συχνά, οι ακινητοποιημένοι καταλύτες οδηγούν σε μειωμένη φωτοκαταλυτική αποδοτικότητά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αιωρήματα. Η μεταβολή της δραστηριότητας του καταλύτη κατά την ακινητοποίηση του έχει συσχετιστεί κυρίως με τη μείωση της δραστηρικής επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας σχηματισμού συσσωματωμάτων και σύζευξης με το υλικό υποστήριξης του και με τη μεταβολή της κρυσταλλικής δομής του καταλύτη κατά το σχηματισμό των υμενίων (Pozzo et al., 1997). Η παγίδευση σωματιδίων του καταλύτη σε μικροπόρους του

υποστηρικτικού υλικού, όπου η ακτινοβολία δεν μπορεί να διεισδύσει και οι μεταβολές στην ενεργειακή δομή των ζωνών, εξαιτίας του σχηματισμού δεσμών με το υποστηρικτικό υλικό και/ή του μικρού μεγέθους σωματιδίων του υμενίου μπορούν επίσης να μεταβάλλουν τη δραστηριότητα του καταλύτη (Pozzo et al., 1997). Επίσης η αναγέννηση του καταλύτη είναι ίσως ευκολότερη με τη χρήση αιωρημάτων, ενώ υπάρχουν ενδείξεις ότι η λεπτή διαμόρφωση του φωτοκαταλύτη μπορεί να είναι ευαίσθητη στη δηλητηρίαση και την μόνιμη απενεργοποίηση. Έτσι, απαιτούνται ειδικές προσπάθειες για την προσαρμογή της μορφολογίας της επιφάνειας των λεπτών υμενίων για τις φωτοκαταλυτικές απαιτήσεις επεξεργασίας υδάτων και υδατικών αποβλήτων (Δεληγιαννάκης, 2011).

3.5. Βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

3.5.1. Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

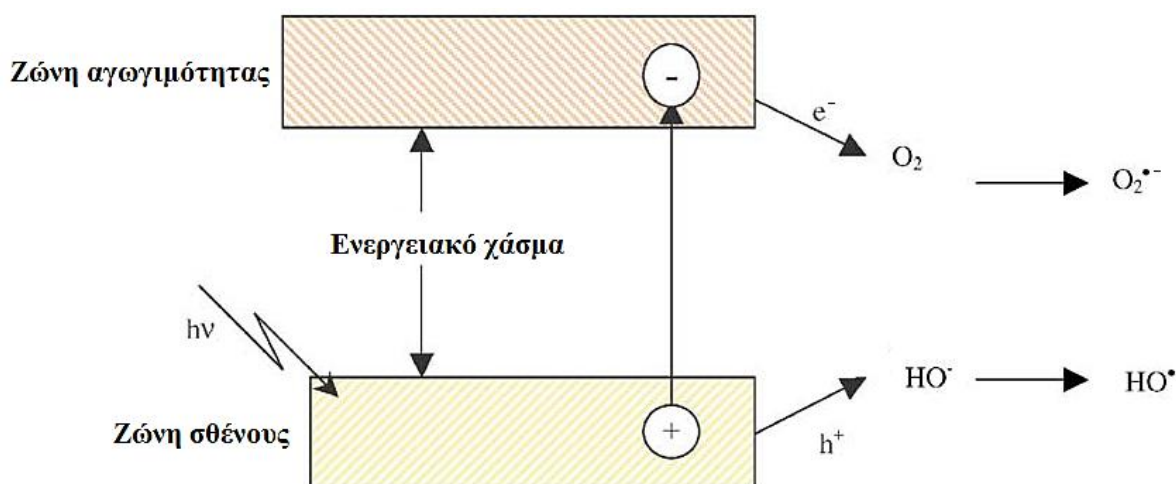
Η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα μέσα αντίδρασης: στην αέρια φάση, στην υγρή οργανική φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Στην υγρή φάση, όπως και στην κλασική ετερογενή κατάλυση, η ολική διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης περιλαμβάνει τα εξής πέντε ανεξάρτητα στάδια (Herrmann, 2005):

1. Μεταφορά των αντιδρώντων ενώσεων από την υγρή φάση στην επιφάνεια του καταλύτη.
2. Προσρόφηση, τουλάχιστον μιας από τις αντιδρώντες ενώσεις, στην επιφάνεια του καταλύτη.
3. Αντίδραση στην προσροφημένη φάση.
4. Εκρόφηση του προϊόντος ή των προϊόντων της αντίδρασης από την επιφάνεια του καταλύτη.
5. Απομάκρυνση των προϊόντων από την περιοχή της διεπιφάνειας.

Η ενεργοποίηση του καταλύτη δεν σχετίζεται με τα στάδια 1,2,4,5 παρόλο που πραγματοποιείται φωτοπροσρόφηση ή φωτοεκρόφηση των αντιδρώντων και κυρίως του οξυγόνου. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται στο Στάδιο 3 το οποίο μπορεί να διαχωριστεί στα εξής τρία επιμέρους στάδια (Herrmann, 2005):

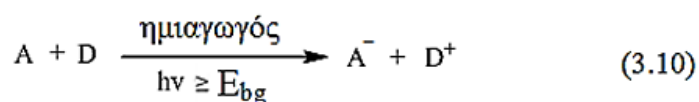
- 3.1. Απορρόφηση των φωτονίων από το ημιαγώγιμο στερεό και όχι από τα αντιδρώντα.
- 3.2. Φωτογένεση των ζευγών θετικής οπής-ηλεκτρονίου ως αποτέλεσμα της διέγερσης του ημιαγωγού με ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας και διαχωρισμός του ζεύγους.
- 3.3 Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων όπως ρόφηση ιόντων (ionosorption) (π.χ. στην περίπτωση O_2 , NO), εξουδετέρωση φορτίου, σχηματισμός ριζών, επιφανειακές αντιδράσεις.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ως φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση χρησιμοποιούνται συνήθως ημιαγωγοί (Mills and Lee, 2004). Κατά την ακτινοβόληση ενός ημιαγωγού με φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος ($h\nu > E_g$), αυτός διεγείρεται δημιουργώντας ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων (h^+e^-) (Σχήμα 3.17). Το ηλεκτρόνιο λόγω της αυξημένης ενέργειας του μεταπηδά από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας έτσι μία θετική οπή (h^+) στη ζώνη σθένους. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (από +1,0 μέχρι +3,5V έως προς το NHE ανάλογα με τον ημιαγωγό), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας ισχυρά αναγωγικά (+0,5 έως -1,5V ως προς το NHE) (Litter, 2005)

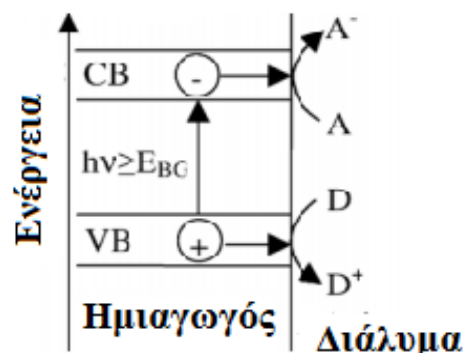


Σχήμα 3.17: Ζώνη σθένους, ζώνη αγωγιμότητας και δημιουργία ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου σε ημιαγωγούς (Pera-Titus et al., 2004).

Κατά την απουσία κατάλληλων ενώσεων που δεσμεύουν τα φωτοδημιουργούμενα είδη (ηλεκτρόνια και οπές), η ενέργεια που αποθηκεύεται στον ημιαγωγό αποβάλλεται μέσα σε μερικά νανοδευτερόλεπτα (ns) εξαιτίας της επανασύνδεσής τους. Αν όμως υπάρχουν κατάλληλες ενώσεις για να αντιδράσουν, είτε με το ηλεκτρόνιο είτε με την οπή, τότε η επανασύνδεση αποτρέπεται και μπορούν να συμβούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, αν υπάρχει ένας ηλεκτρονιοδότης, D, προσροφημένος στην επιφάνεια του ημιαγωγού, οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν να αντιδράσουν άμεσα ή έμμεσα με αυτόν και να παράγουν ένα οξειδωμένο προϊόν D^+ . Όμοια, αν υπάρχει ένας ηλεκτρονιοδέκτης A στην επιφάνεια του ημιαγωγού, τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν να αντιδράσουν άμεσα ή έμμεσα με αυτόν και να παράγουν ένα προϊόν αναγωγής A^- . Σε αυτή την περίπτωση, η ολική αντίδραση μπορεί να συνοψιστεί ως εξής (Mills and Lee, 2004) :

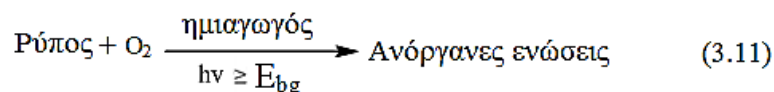


Οι ενεργειακές διαβαθμίσεις των διεργασιών που πραγματοποιούνται στην αντίδραση απεικονίζονται στο Σχήμα 3.18 που ακολουθεί.

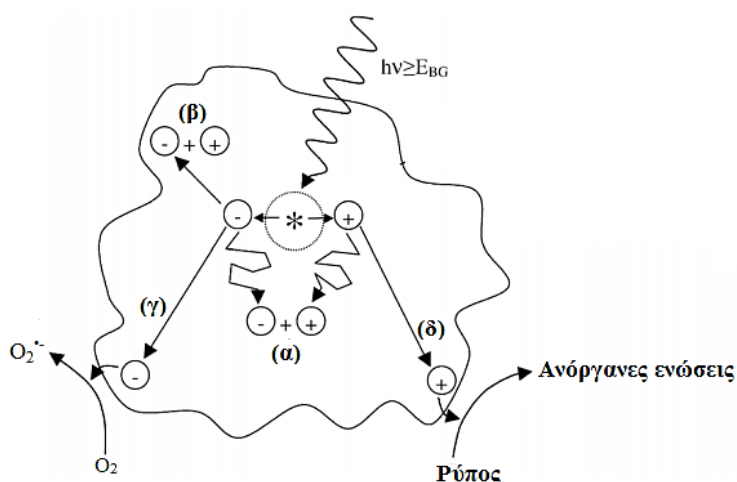


Σχήμα 3.18: Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειών των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκατάλυση (Mills and Lee, 2004).

Κατά την εφαρμογή της ΕΦ για το καθαρισμό του νερού, ο δέκτης ηλεκτρονίων είναι κατά κανόνα το διαλυμένο οξυγόνο και ο δότης ηλεκτρονίων, D, είναι ο ρύπος και η ολική αντίδραση είναι η εξής:

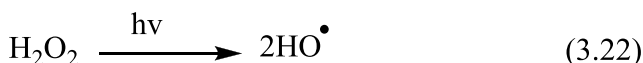
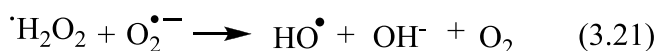
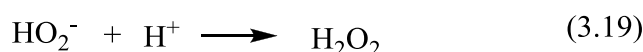
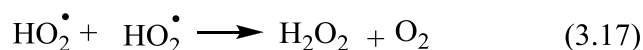
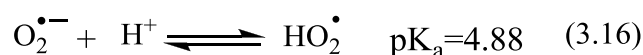
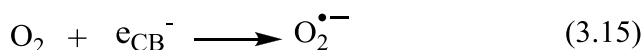
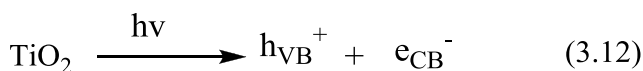


Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο σωματίδιο του ημιαγωγίμου φωτοκατάλυτη κατά την αντίδραση 3.11 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.19. Μετά την φωτοενεργοποίηση, επανασύνδεση του ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου μπορεί να συμβεί (α) στο εσωτερικό του ημιαγωγού ή (β) στην επιφάνεια του σωματιδίου, (γ) τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια μπορούν να ανάγουν το προσροφημένο οξυγόνο σε υπεροξειδικά ανιόντα (δ) οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν το προσροφημένο ρύπο, σε ανόργανες ενώσεις, συνήθως CO₂ και H₂O (Mills and Lee, 2004).



Σχήμα 319: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που πραγματοποιούνται σε ένα ημιαγωγίμο σωματίδιο μετά από τη φωτοδιέγερση του σε υδατικό διάλυμα που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο και ρύπο που μπορεί να οξειδωθεί (Mills and Lee, 2004).

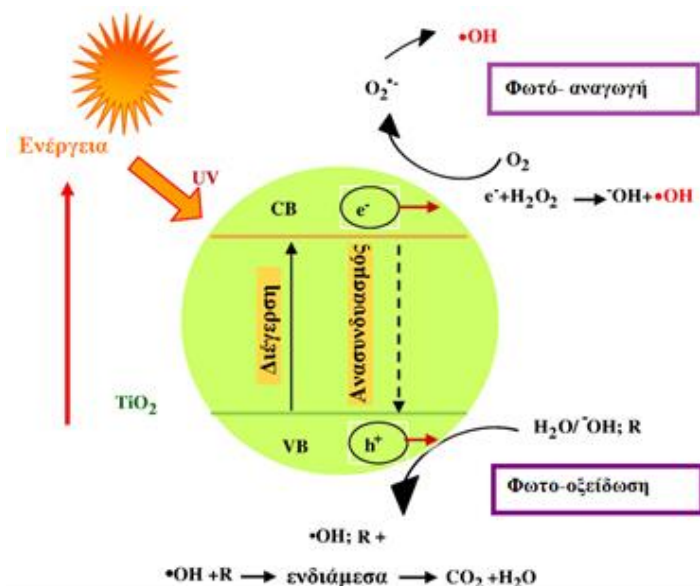
Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου αναπαρίσταται γραφικά στο Σχήμα 3.20 ενώ οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη φωτοκατάλυση δίνονται με τις χημικές εξισώσεις 3.12-3.22 (Wang et al., 1999):



Η φωτοκαταλυτική οξείδωση ξεκινά με τη διέγερση του καταλύτη και τη δημιουργία του ζεύγους οπής/ηλεκτρονίου (αντίδραση 3.12). Οι φορείς φορτίου μπορούν να παγιδευτούν ως ατέλειες δομής στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού, είτε να επανασυνδεθούν, απελευθερώνοντας ενέργεια. Εναλλακτικά, οι φορείς φορτίου μπορούν να διαχυθούν στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να εκκινήσουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Σχήμα 3.20) με τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Pelaez et al., 2012).

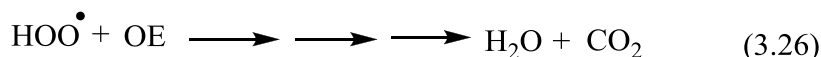
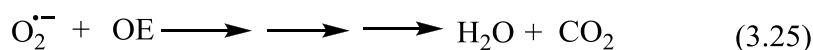
Οι φωτοδημιουργούμενες οπές μπορούν να αντιδράσουν είτε με μόρια νερού τα οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη (αντίδραση 3.13) είτε με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου (αντίδραση 3.14) οδηγώντας στο σχηματισμό των πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του ημιαγωγού το οποίο ανάγεται προς την ανιονική ρίζα του υπεροξειδίου (αντίδραση 3.15), η οποία εν συνεχεία αντιδρά με κατιόντα υδρογόνου παράγοντας υπερόξυ ρίζες (αντίδραση 3.16) (Pelaez et al., 2012). Ανασυνδυασμός των υπερόξυ ριζών οδηγεί στο σχηματισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου (αντίδραση 3.17), το οποίο μπορεί να δράσει και ως δέκτης ηλεκτρονίων και ως άμεση πηγή ριζών υδροξυλίων

λόγω της ομολυτικής διάσπασης του δεσμού O-O υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ($\lambda < 300 \text{ nm}$) (Carp et al., 2004).



Σχήμα 3.20: Σχηματική αναπαράσταση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε ένα σωματίδιο TiO_2 (Ahmed et al., 2010).

Η οξείδωση των οργανικών ενώσεων (OE) μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε άμεσα από τις φωτοδημιουργούμενες σπές (αντίδραση 3.23) είτε έμμεσα κυρίως από τις πολύ δραστικές ρίζες υδροξυλίου (αντίδραση 3.24) αλλά και από τα δραστικά είδη οξυγόνου (αντίδραση 3.25-3.26) που παράγονται κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία (Pelaez et al., 2012; Gaya and Abdullah, 2008).



Στην περίπτωση μεταλλικών ιόντων τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν να ανάγουν το μέταλλο σύμφωνα με την αντίδραση 3.27 (Litter, 2009):



Εναλλακτικά, το μέταλλο μπορεί να οξειδωθεί από τις σπές και τις ρίζες υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση 3.28 (Litter, 2009):



Ανεξάρτητα από τον κύριο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ενώσεων, και στην άμεση και στην έμμεση οξείδωση, ο ρόλος των φαινομένων της διεπιφανειακής μεταφοράς και της επανασύνδεσης των φορέων φορτίου στη συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι καθοριστικός. Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούν ισχυρά ανταγωνιστικές πορείες, οι οποίες καθορίζουν την απόδοση του συστήματος καθώς επηρεάζουν το χρόνο ζωής των ειδών που εμπλέκονται στη διεργασία. Ως εκ τούτου, αύξηση του χρόνου ζωής των φωτοπαραγόμενων φορτίων δηλαδή καθυστέρηση ή αναστολή της επανασύνδεσης τους ή αύξηση της διεπιφανειακής σταθεράς ταχύτητας μεταφοράς του ηλεκτρονίου επιφέρει αύξηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (Carp et al., 2004). Οι χρόνοι σχηματισμού των φορέων φορτίου (e^- , h^+) είναι της τάξης των fs, της παγίδευσης και της επανασύνδεσης τους κυμαίνονται μεταξύ 0,1-100 ns και της μεταφοράς τους στη διεπιφάνεια στερεού-αερίου φτάνουν έως και τα ms (Πίνακας 3.4) (Mills and Lee, 2004).

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής των χημικών ειδών που εμπλέκονται στον φωτοκαταλυτικό μηχανισμό TiO_2 (Mills and Lee, 2004).

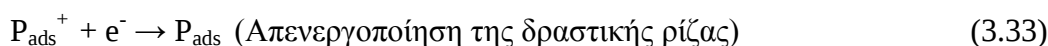
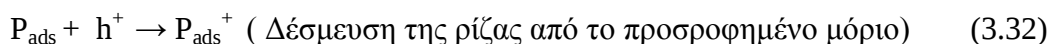
Διεργασία	Χαρακτηριστικοί χρόνοι
Δημιουργία φορτίων $TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	fs
Παγίδευση φορτίων $h^+ + >Ti^{IV}OH \rightarrow \{Ti^{IV}OH^{*+}\}$ $e^- + >Ti^{IV}OH \rightleftharpoons \{Ti^{III}OH\}$ $e^- + >Ti^{IV} \rightarrow >Ti^{III}$	10 ns 100 ps 10 ns
Επανασύνδεση φορτίων $e^- + \{Ti^{IV}OH^{*+}\} \rightarrow >Ti^{IV}OH$ $h^+ + >Ti^{III}OH \rightarrow >Ti^{IV}OH$	100 ns 10ns
Διεπιφανειακή μεταφορά φορτίου $\{Ti^{IV}OH^{*+}\} + \text{οργανικός ρύπος} \rightarrow >Ti^{IV}OH + \text{οξειδωμένα ενδιάμεσα}$ $\{Ti^{III}OH\} + O_2 \rightarrow Ti^{IV}OH + O_2^{\bullet-}$	100 ns ms

Στην περίπτωση της άμεσης οξείδωσης, προτείνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων (Pera Titus et al., 2004):

(α) Ο μηχανισμός Langmuir- Hinshelwood

Ο μηχανισμός Langmuir-Hinshelwood περιγράφεται από τις αντιδράσεις 3.29-3.34 και περιλαμβάνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων οπών από τα προσροφημένα οργανικά μόρια (P_{ads}) και τη δημιουργία μιας προσροφημένης δραστικής ρίζας (P_{ads}^+). Η δραστική αυτή

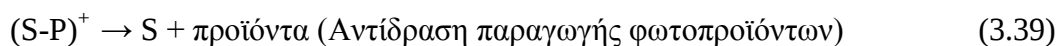
ρίζα είτε απενεργοποιείται, κατά την επανασύνδεση της με ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας είτε μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων οδηγεί στο σχηματισμό άλλων προϊόντων επαναφέροντας ταυτόχρονα και την επιφάνεια του καταλύτη στην αρχική της κατάσταση (S).



όπου P: οργανικά μόρια, P_{ads} : προσροφημένα οργανικά μόρια και S: επιφάνεια του καταλύτη.

(β) Ο μηχανισμός Eley- Rideal

Ο μηχανισμός Eley-Rideal περιλαμβάνει τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών από τις ατέλειες της επιφάνειας του καταλύτη (S) προς σχηματισμό ενεργών επιφανειακών κέντρων (S^+). Αυτά τα επιφανειακά κέντρα αντιδρούν με τα οργανικά μόρια για να δημιουργήσουν τα είδη ($S-P^+$) τα οποία στη συνέχεια διασπώνται περαιτέρω παράγοντας φωτοκαταλυτικά προϊόντα ή επανασυνδέονται με τα ηλεκτρόνια και απενεργοποιούνται. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την οξείδωση ενός οργανικού μορίου, σύμφωνα με το μηχανισμό Eley- Rideal δίνονται από τις αντιδράσεις 3.35-3.39:



όπου P: οργανικά μόρια και S: επιφάνεια του καταλύτη.

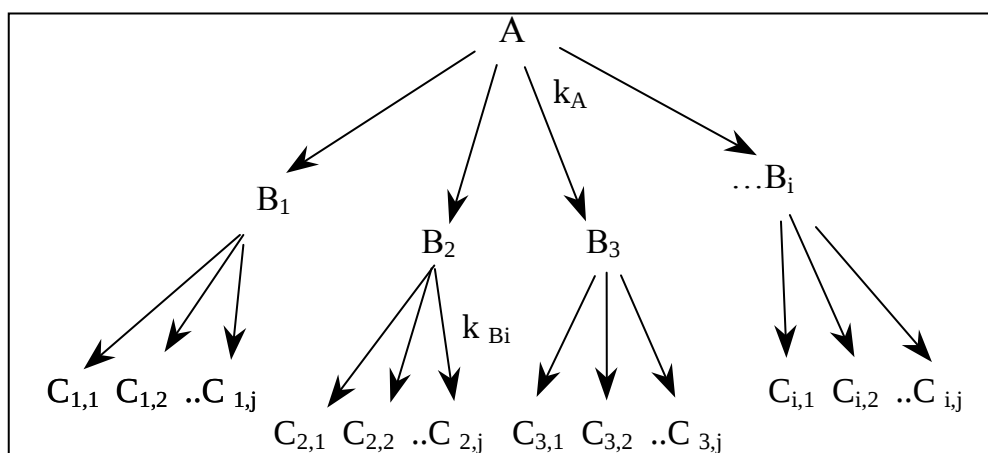
Γενικά, δεν ακολουθείται πάντα ο ίδιος κύριος μηχανισμός διάσπασης των οργανικών ενώσεων και η άμεση ή έμμεση οξείδωση τους εξαρτάται από τις ιδιότητες του καταλύτη και των οργανικών ενώσεων. Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν: α) μελέτες με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού συντονισμού (Electron Spin Resonance, ESR) που απέδειξαν την ύπαρξη των

ριζών υδροξυλίου σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από όλα τα υπόλοιπα δραστικά είδη σε υδατικά δείγματα που έχει προστεθεί διοξείδιο του τιτανίου και εν συνεχεία έχουν ακτινοβοληθεί, β) την αναγκαιότητα της επιφανειακής υδροξυλίωσης του καταλύτη για τη διάσπαση οργανικών ρύπων, γ) την επίδραση του κινητικού ισοτοπικού φαινομένου που υποδηλώνει την κινητική σημασία της δημιουργίας των $\text{HO}^\bullet$ στη φωτοκαταλυτική διεργασία και δ) το σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα αντιδράσεων υδροξυλίωσης (Bhatkhande et al., 2001).

Σε γενικές γραμμές, η δομή της ένωσης και η συγκέντρωση της στο διάλυμα μπορούν να επηρεάσουν το μηχανισμό οξείδωσης, οδηγώντας είτε στην άμεση είτε στην έμμεση οξείδωση (Hoffmann et al., 1995). Σε περιπτώσεις όπου οι συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων είναι υψηλές, αυξάνεται η πιθανότητα της απευθείας αντίδρασης της φωτοπαραγόμενης οπής με την ένωση αντί της αντίδρασης με το νερό και την παραγωγή ριζών υδροξυλίου (Fujishima et al., 1999).

3.5.2. Ταχύτητα αντίδρασης της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η πολυπλοκότητα που παρουσιάζει η περιγραφή της κινητικής που ακολουθεί μια φωτοκαταλυτική διεργασία είναι απόρροια της αλληλεπίδρασης της ετερογενούς επιφάνειας με το διαλύτη και τα διάφορα υποστρώματα σε διαφορετικό βαθμό και αυξάνεται λόγω της επίδρασης των φωτονίων στη φύση και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του καταλύτη αλλά και στην ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης. Έτσι η παρατηρούμενη κινητική μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας πρέπει να θεωρείται ως φαινόμενη σύμφωνα με το απλουστευμένο μοντέλο των φαινομενικών διαδοχικών και παράλληλων αντιδράσεων του Σχήματος 3.21 (Bahnemann et al., 1994; Κωνσταντίνου, 2000).



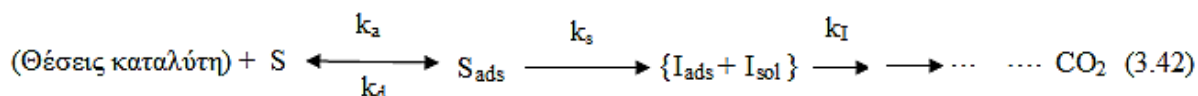
Σχήμα 3.21: Πορεία κινητικής των αρχικών σταδίων της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ένωσης A (Bahnemann et al., 1994, Κωνσταντίνου, 2000).

Η σταθερά k_A εκφράζει το άθροισμα των επιμέρους σταθερών ($\Sigma k_{Ai}=k_A$) των αντιδράσεων μετατροπής της ένωσης A σε B_i (i είναι ο αριθμός των πιθανών διαθέσιμων κέντρων στην ένωση A, από την οποία σχηματίζονται i ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία συμβολίζονται ως B) ως αποτέλεσμα της προσβολής του από τα παραγόμενα οξειδωτικά είδη. Η σταθερά k_B χαρακτηρίζει τις διαδοχικές και παράλληλες αντιδράσεις καταστροφής των ενδιάμεσα σχηματιζόμενων προϊόντων (Bahnemann et al., 1994; Κωνσταντίνου, 2000). Σύμφωνα με τα παραπάνω ο ρυθμός καταστροφής του A ή ο ρυθμός εμφάνισης των ενδιάμεσων B_i δίνεται από τις κινητικές εξισώσεις 3.40 και 3.41 (Bahnemann et al., 1994; Κωνσταντίνου, 2000):

$$[A_{(t)}] = [A_{(0)}] \exp\{-k_A t\} \quad (3.40)$$

$$[B_{i(t)}] = \frac{k_A[A_0]}{k_B - k_A} \{\exp(-k_A t) - \exp(-k_B t)\} \quad (3.41)$$

Παρόλο που αρκετές οργανικές ουσίες προσροφούνται ελάχιστα στην επιφάνεια του καταλύτη στο σκοτάδι, η παρουσία του φωτός μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη διεργασία της φώτο-προσρόφησης του υποστρώματος στα σωματίδια του καταλύτη και να μεταβάλλει την κινητική της διάσπασης του. Η προσρόφηση ενός μέρους του οργανικού υποστρώματος (S) στις ενεργές επιφανειακές θέσεις του καταλύτη ($Ti^{IV}\text{-OH}$) περιγράφεται από την αντίδραση 3.42 (Κωνσταντίνου, 2000):



όπου k_a και k_d οι σταθερές προσρόφησης, εκρόφησης αντίστοιχα, k_s το άθροισμα των σταθερών σχηματισμού των διαφόρων ενδιάμεσων στην προσροφημένη φάση ή στο διάλυμα (I_{ads} και I_{sol} αντίστοιχα) και k_I το άθροισμα των σταθερών διάσπασης των παραπάνω ενδιάμεσων. Η κινητική της παραπάνω αντίδρασης περιγράφεται από την εξίσωση 3.43:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{k_s K_S N_S [S]}{1 + \alpha K_S [S]} \quad (3.43)$$

όπου $[S]$ η συγκέντρωση του υποστρώματος, $\alpha = \frac{(k_s + k_I)}{k_I}$, $K_S = \frac{k_a}{(k_d + k_s)}$ ο συντελεστής φώτο-προσρόφησης για τα διάφορα υποστρώματα, και N_S ο αριθμός των οξειδωτικών ενεργών θέσεων (Κωνσταντίνου, 2000).

Η παραπάνω εξίσωση έχει ανάλογη μορφή με την εξίσωση 3.44 που περιγράφει την κινητική Langmuir-Hinshelwood:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (3.44)$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και K η σταθερά προσρόφησης του αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη (Κωνσταντίνου, 2000).

Ένας μεγάλος αριθμός πειραματικών μελετών έχουν αποδείξει ότι η κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης πολυάριθμων οργανικών ρύπων παρουσία TiO_2 ως φωτοκαταλύτη και ακτινοβολίας ακολουθεί το κινητικό μοντέλο των Langmuir- Hinshelwood (Konstantinou and Albanis, 2003; Konstantinou and Albanis, 2004; Gaya and Abdullah, 2008; Malato et al., 2009). Όταν η οργανική ένωση έχει σχετικά μικρή συγκέντρωση (συνήθως της τάξης millimole L^{-1}), $KC \ll 1$ και η ανωτέρω εξίσωση 3.44 μπορεί να απλοποιηθεί στη φαινομενική εξίσωση πρώτης τάξης 3.45:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kKt = k_{app}t \quad \text{ή} \quad C_t = C_0 e^{-k_{app} t} \quad (3.45)$$

όπου k_{app} είναι η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης και μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση $\ln \frac{C_0}{C}$ συναρτήσεως του χρόνου t . Στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων της οργανικής ένωσης ($KC \gg 1$), ο ρυθμός αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης (Konstantinou and Albanis, 2004).

Η κινητική διάσπασης των οργανικών ενώσεων εξαρτάται άμεσα από την επιφανειακή διεργασία της προσρόφησης του μορίου στον καταλύτη. Οι ισόθερμες προσρόφησης των οργανικών ενώσεων έχουν τύπο L κατά Giles, δηλαδή δεν υπάρχει ισχυρός ανταγωνισμός για τις θέσεις του καταλύτη μεταξύ των μορίων H_2O και του οργανικού ρύπου. Οι ισόθερμες προσρόφησης ακολουθούν το μοντέλο Langmuir που υποδηλώνει την ύπαρξη μονομοριακού στρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη (Konstantinou and Albanis, 2004).

Η κινητική πρώτης τάξης περιγράφει ικανοποιητικά αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα: α) μεταξύ ρίζας και οργανικού μορίου που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, β) μεταξύ ενός οργανικού μορίου που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη και μιας οξειδωτικής ρίζας που βρίσκεται στο διάλυμα, γ) μεταξύ μιας προσροφημένης ρίζας στην επιφάνεια του καταλύτη και ενός οργανικού μορίου που βρίσκεται στο διάλυμα και δ) μεταξύ ενός οργανικού μορίου και μίας ρίζας που βρίσκονται στο διάλυμα (Konstantinou and Albanis, 2004). Αν και η αρχική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, δεν είναι εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων που να αφορούν το αν η διεργασία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια, στο διάλυμα ή στη διεπιφάνεια (Konstantinou and Albanis, 2004).

Σε μικρό αριθμό περιπτώσεων η κινητική των φωτοκαταλυτικών διεργασιών μπορεί να περιγραφεί επαρκώς με το μοντέλο Eley-Rideal (ER). Το κινητικό αυτό μοντέλο χρησιμοποιείται για τις αντιδράσεις: α) που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των προσροφημένων δραστικών ειδών και του υποστρώματος στο διάλυμα και β) του προσροφημένου υποστρώματος στον καταλύτη και των δραστικών ειδών στο διάλυμα. Η κινητική της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ προσροφημένων δραστικών ειδών (A) και ενός υποστρώματος (B) στο διάλυμα περιγράφεται από την εξίσωση 3.46 (Ollis, 2005; Brosillon et al., 2008; Kondarides, 2010):

$$r = k\theta_A C_B \quad (3.46)$$

όπου θ_A είναι το κλάσμα κάλυψης της επιφάνειας του καταλύτη από τα δραστικά είδη. Με αντικατάσταση του $\theta_A = \frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A}$ σύμφωνα με την ισόθερμη Langmuir η εξίσωση 3.46 μετασχηματίζεται στην εξίσωση 3.47:

$$r = k \frac{K_1 C_A}{1 + K_1 C_A} C_B \quad (3.47)$$

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις του A και θεωρώντας τη συγκέντρωση σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η εξίσωση 3.47 μετασχηματίζεται στην εξίσωση ψεύδο-πρώτης τάξης 3.48 ως προς το υπόστρωμα B:

$$r = kK_1 C_A C_B = k_{ER} C_B \quad (3.48)$$

όπου k_{ER} είναι η σταθερά της ταχύτητας μετασχηματισμού του υποστρώματος B

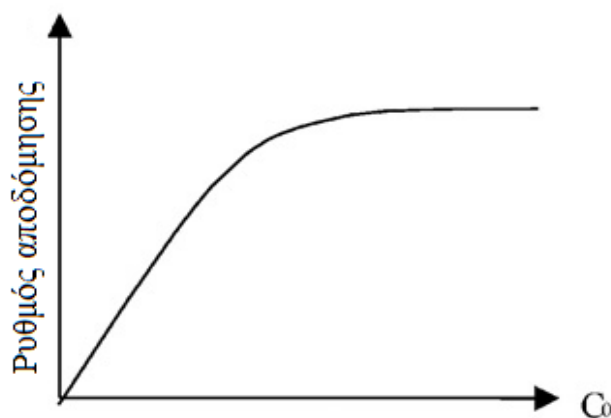
Σε υψηλές συγκεντρώσεις του A, $K_1 C_A \gg 1$, η εξίσωση 3.47 μετασχηματίζεται επίσης σε εξίσωση πρώτης τάξης ως προς το υπόστρωμα B.

Όμοια η κινητική της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα μεταξύ του προσροφημένου υποστρώματος (B) στον καταλύτη και των δραστικών ειδών (A) στο διάλυμα σε μικρές συγκεντρώσεις του οργανικού υποστρώματος θα περιγράφεται από μία εξίσωση ψεύδο-πρώτης τάξης (Ollis, 2005; Brosillon et al., 2008; Kondarides, 2010).

3.6. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση

3.6.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος

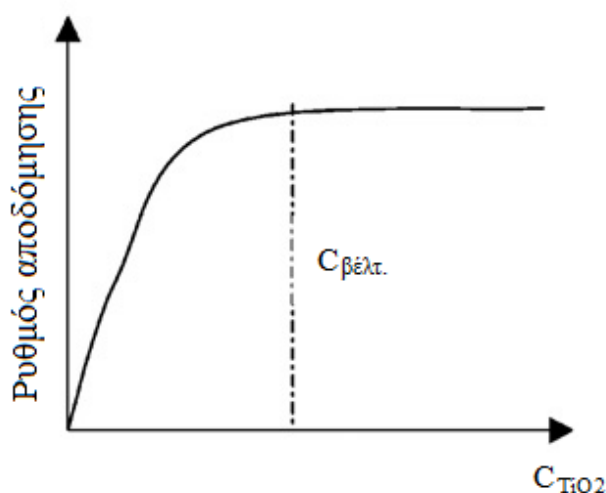
Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού όσο και για την πρακτική εφαρμογή της διεργασίας. Γενικά, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αρχικού υποστρώματος μέχρι ενός επιπέδου, πέραν του οποίου διαπιστώνεται μείωση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης (Σχήμα 3.22). Η ταχύτητα της αντίδρασης συνδέεται άμεσα με την πιθανότητα αντίδρασης των σχηματιζόμενων ριζών $\text{HO}^\bullet$ και των θετικών οπών h^+ με τα μόρια του υποστρώματος (ρύπου). Ως εκ τούτου, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα, αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης σχηματιζόμενων ριζών και των μορίων του ρύπου, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης. Αντίθετα με περαιτέρω αύξηση του υποστρώματος, η φωτοκαταλυτική απόδοση μειώνεται. Η μείωση αυτή πιθανότατα οφείλεται στη μείωση του ρυθμού σχηματισμού των δραστικών ριζών $\text{HO}^\bullet$ καθώς και στο γεγονός ότι στα ενεργά κέντρα του καταλύτη προσροφώνται ανταγωνιστικά με το νερό μόρια του υποστρώματος. Επιπλέον, σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπου και ιδιαίτερα για τις ενώσεις που φέρουν χρωμοφόρες ομάδες, μειώνεται το ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του TiO_2 , λόγω της απορρόφησης φωτονίων από τα μόρια του υποστρώματος (UV screening effect) οδηγώντας στη δημιουργία λιγότερων δραστικών ειδών, $\text{HO}^\bullet$ και $\text{O}_2^{\bullet-}$ και ως εκ τούτου στη μείωση της απόδοσης της διεργασίας (Konstantinou and Albanis, 2004).



Σχήμα 3.22: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του οργανικού ρύπου στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (Herrmann, 2010).

3.6.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Ο αρχικός ρυθμός φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε αιωρήματα έχει βρεθεί ότι είναι απευθείας ανάλογος με τη συγκέντρωση του καταλύτη, μέχρι ενός επιπέδου πέραν του οποίου ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται ανεξάρτητος από αυτή ή μπορεί και να μειώνεται (Σχήμα 3.23). Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη συνδέεται άμεσα με την παρουσία των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια του TiO_2 καθώς και με τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο αιώρημα. Η αρχική αύξηση της ταχύτητας, αποδίδεται στον πολλαπλασιασμό των φωτοενεργών κέντρων και ως εκ τούτου στην αύξηση των δραστικών οξειδωτικών ειδών, κυρίως των $\text{HO}^\bullet$, που παράγονται και προσβάλλουν τους οργανικούς ρύπους όσο η ποσότητα του στο αιώρημα αυξάνεται. Από ένα σημείο όμως και μετά, που χαρακτηρίζεται ως βέλτιστο, η προσθήκη καταλύτη δεν επιταχύνει την αποδόμηση καθώς η περίσσεια των σωματιδίων του καταλύτη εμποδίζουν την απορρόφηση των φωτονίων που φθάνουν στο δείγμα και έτσι δεν είναι δυνατόν να ενεργοποιηθεί το σύνολο της ποσότητας του καταλύτη. Επιπλέον, υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε αύξηση του σκεδασμού του φωτός και σε συσσωμάτωση των σωματιδίων του, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ενεργό του επιφάνεια και τα δραστικά κέντρα. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, από την πηγή της ακτινοβολίας και από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου (Konstantinou and Albanis, 2004; Rauf and Ashraf, 2009; Malato et al., 2009).



Σχήμα 3.23: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του καταλύτη στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (Herrmann, 2010).

3.6.3. Επίδραση του pH του διαλύματος

Εξαιτίας του αμφοτερικού χαρακτήρα του TiO_2 , όπως και των περισσότερων οξειδίων ημιαγωγών σε υδατικά αιωρήματα, ένας σημαντικός παράγοντας της αντίδρασης που επιδρά στο φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων είναι το pH των αιωρημάτων. Ωστόσο, η ερμηνεία της επίδρασης του pH στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας παρουσιάζει δυσκολία λόγω των πολλών ισορροπιών που μπορούν να μεταβληθούν με τη μεταβολή του (Konstantinou and Albanis, 2004).

Πρώτος παράγοντας που μεταβάλλεται σημαντικά με την μεταβολή του pH είναι η κατάσταση ιοντισμού της επιφάνειας του καταλύτη. Στην περίπτωση του TiO_2 της εταιρείας Degussa (P-25), όπου το ισοηλεκτρικό σημείο έχει προσδιοριστεί σε pH 6,8, σε τιμές pH μικρότερες από 6,8, επικρατούν οι θετικά φορτισμένες ομάδες (αντίδραση 3.49) και ευνοείται η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων μορίων. Αντίθετα, σε pH μεγαλύτερο από 6,8 επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες (αντίδραση 3.50) και άρα αυξάνει η έκταση της προσρόφησης θετικά φορτισμένων μορίων (Konstantinou and Albanis, 2004; Gaya and Abdullah, 2008; Malato et al., 2009).

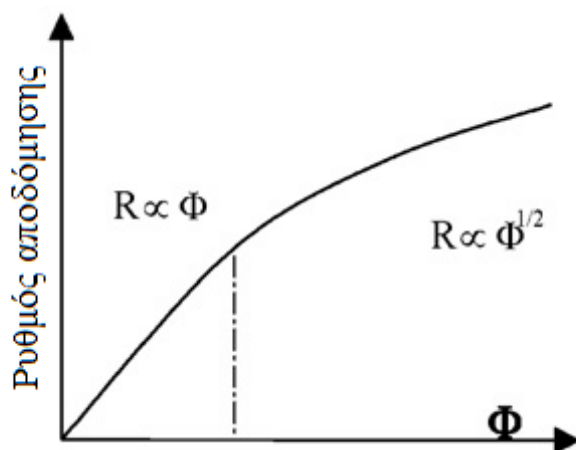


Κατά συνέπεια, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης του υποστρώματος, το καθοριστικό δηλαδή στάδιο για τη φωτοκαταλυτική πορεία της αντίδρασης (Konstantinou and Albanis, 2004).

Κατά δεύτερο λόγο, το pH του διαλύματος επηρεάζει τη δημιουργία ριζών $\text{HO}^\bullet$ που προκύπτουν από την αντίδραση μεταξύ των φωτοπαραγόμενων οπών και ιόντων υδροξυλίου (HO^-). Σε χαμηλές τιμές pH οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία ριζών $\text{HO}^\bullet$ μέσω των οποίων πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης έχει παρατηρηθεί σε αλκαλικά διαλύματα καθώς ευνοείται ο σχηματισμός ριζών $\text{HO}^\bullet$ αφού περισσότερα OH^- είναι διαθέσιμα στην επιφάνεια του TiO_2 . Ένας άλλος τρόπος επίδρασης της τιμής του pH, σχετίζεται με την τάση των σωματιδίων του TiO_2 να συσσωματώνονται σε όξινες συνθήκες με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας που είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση του ρύπου και κατά συνέπεια της αποτελεσματικής απορρόφησης των φωτονίων (Konstantinou and Albanis, 2004; Ahmed et al., 2011).

3.6.4. Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης

Όσον αφορά στην ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, συνοψίζοντας τις μέχρι τώρα ερευνητικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι σε χαμηλή ένταση φωτός ($0 - 20 \text{ mW cm}^{-2}$) η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε μέτρια ένταση φωτός ($\sim 25 \text{ mW cm}^{-2}$) η ταχύτητα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της έντασης του φωτός ενώ σε μεγάλη ένταση φωτός η ταχύτητα είναι ανεξάρτητη της έντασης του φωτός (Σχήμα 3.24). Η παραπάνω επίδραση της έντασης του φωτός στην ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης οφείλεται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στο σχηματισμό και την επανασύνδεση ηλεκτρονίου–οπής. Σύμφωνα με μελέτες σε χαμηλή ένταση επικρατεί ο σχηματισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων–οπών, ενώ όσο αυξάνεται η ένταση του φωτός, η επανασύνδεση ηλεκτρονίου–οπής δρα ανταγωνιστικά προς το μηχανισμό σχηματισμού (Ahmed et al., 2011; Konstantinou and Albanis, 2004). Επιπλέον, σε υψηλές εντάσεις, η προσφερόμενη ακτινοβολία δε μπορεί να απορροφηθεί εξ ολοκλήρου από το διαθέσιμο φωτοκαταλύτη, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοαποικοδόμησης (Konstantinou and Albanis, 2004).



Σχήμα 3.24: Επίδραση της έντασης ακτινοβολίας στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (Herrmann, 2010).

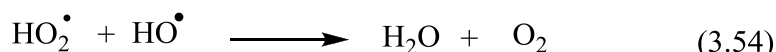
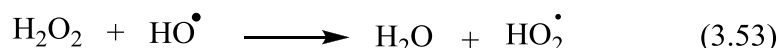
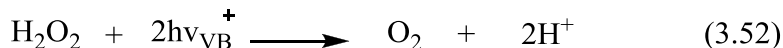
3.6.5. Επίδραση οξειδωτικών

Γενικά, η προσθήκη οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, επιδρά θετικά στη φωτοαποικοδόμηση οργανικών ενώσεων διαφόρων χημικών κατηγοριών (Konstantinou and Albanis, 2004; Ahmed et al., 2011). Παρουσία φωτοκαταλυτών τα οξειδωτικά μέσα αντιδρούν είτε με τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια προς το σχηματισμό ενδιάμεσων δραστικών οξειδωτικών ριζών ($\text{HO}^\bullet$ και $^\bullet\text{SO}_4$) είτε δρουν ως παγίδες των φωτοπαραγόμενων

ηλεκτρονίων του TiO_2 αναστέλλοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής στην επιφάνεια του καταλύτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.47-3.51 που ακολουθούν (Konstantinou and Albanis, 2004):



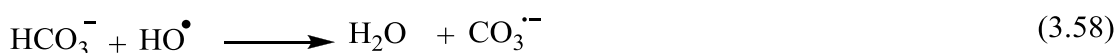
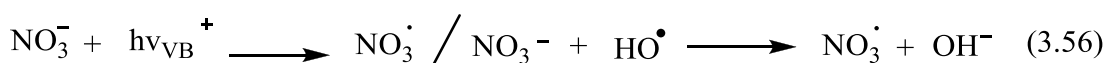
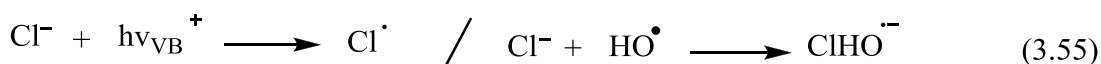
Σε μεγάλες όμως συγκεντρώσεις, το υπεροξείδιο του υδρογόνου δεν επιφέρει περεταίρω βελτίωση του ρυθμού αποδόμησης καθώς μπορεί να δράσει ως παγίδα των ριζών $\text{HO}^\bullet$ και των οπών σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.52-3.54. Επιπλέον, το H_2O_2 μπορεί να προσροφηθεί στα σωματίδια του TiO_2 και να τροποποιήσει τα επιφανειακά χαρακτηριστικά τους οδηγώντας σε μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO_2 (Konstantinou and Albanis, 2004).



3.6.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, διαλυτών και χουμικών οξέων

Η παρουσία ανόργανων ιόντων, οργανικών διαλυτών και χουμικών οξέων, συστατικών που συχνά συνυπάρχουν με τους ρύπους στα φυσικά ύδατα και απόβλητα έχει αποδειχθεί να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Οι ενώσεις αυτές είτε συναγωνίζονται με τα μόρια των οργανικών ουσιών προκειμένου να προσροφηθούν στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του καταλύτη είτε απενεργοποιούν τον καταλύτη, μειώνοντας το ρυθμό διάσπασης των ρύπων. Πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οργανικοί διαλύτες όπως ακετονιτρίλιο και αιθανόλη επιφέρουν σημαντική μείωση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Όμοια, η παρουσία ανόργανων ιόντων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα οδηγεί κατά κανόνα σε μειωμένους ρυθμούς αποδόμησης, οι οποίοι σχετίζονται με την ιδιότητα των ανιόντων να δρουν σαν παγίδες των οπών και των

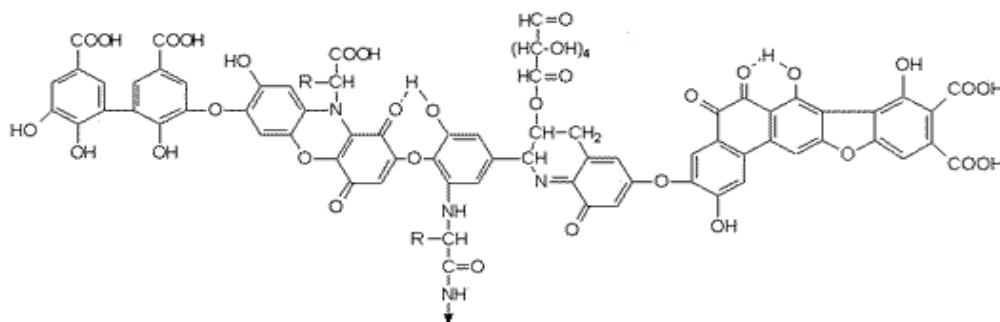
ριζών $\text{HO}^\bullet$ (αντιδράσεις 3.55-3.60) (Konstantinou and Albanis, 2004). Από τα ανιονικά είδη που έχουν μελετηθεί (HCl , NaCl , NaNO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 και NaHCO_3), το HCl παρουσίασε τη μεγαλύτερη αναστολή ακολουθούμενο από το H_3PO_4 . Ο σχηματισμός ανόργανων ιοντικών ριζών (π.χ. $\text{Cl}^\bullet$, $\text{NO}_3^\bullet$) που λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης των ανιόντων με τις οπές και τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$, δεν επιταχύνει τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση καθώς οι παραγόμενες ρίζες παρουσιάζουν μικρότερη οξειδωτική ικανότητα από τις $\text{HO}^\bullet$ και h^+ . Παράλληλα, η ισχυρή προσρόφηση των ανιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (Konstantinou and Albanis, 2004).



Η παρουσία χουμικών οξέων (προτεινόμενη δομή, Σχήμα 3.25) στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, επιδρά συνήθως αρνητικά, προκαλώντας μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης των οργανικών ενώσεων. Η αρνητική επίδραση των χουμικών οξέων σχετίζεται αφενός με την προσρόφηση τους στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία και οδηγεί σε κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη, δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της οργανικής ένωσης-ρύπου και αφετέρου με τη δράση τους ως οπτικό φίλτρο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας την αποτελεσματική απορρόφηση της από τον καταλύτη (Konstantinou and Albanis, 2004; Lin and Lin, 2007).

Επιπλέον, η επίδραση διαφόρων μεταλλικών ιόντων (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} και Cd^{2+}) έχει μελετηθεί και έχει βρεθεί μια διττή δράση για ορισμένα από αυτά. Η επίδραση τους εξαρτάται από τον τύπο της οργανικής ένωσης και μπορεί να επιταχύνουν ή να επιβραδύνουν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση. Για παράδειγμα, η προσθήκη Cu^{2+} και Fe^{3+} βρέθηκε να μειώνει την αναγωγή του O_2 από τα e^- , παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα το σχηματισμό δραστικών ειδών όπως $\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HOO}^\bullet$, $\text{HO}^\bullet$ με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της φωτοαποικοδόμησης (Konstantinou and Albanis, 2004). Αντιθέτως, προσθήκη συγκεκριμένων συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων όπως Fe^{3+} και Cu^{2+} σε πειράματα

φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του ζιζανιοκτόνου glyphosate και διαφόρων φαινολικών ενώσεων έχει βρεθεί να επιταχύνουν τη διεργασία λόγω παγίδευσης των e^- από τα μεταλλικά ιόντα που ευνοεί την αναστολή της επανασύνδεσης $h^+ - e^-$ και τη δημιουργία δραστικών ειδών όπως $HO^\bullet$ και $O_2^{\bullet-}$ (Ahmed et al., 2010; Ahmed et al., 2011; Shifu and Liu, 2007). Άλλες φωτοκαταλυτικές μελέτες χρωστικών απέδειξαν ότι ιόντα όπως το Zn^{2+} , Cd^{2+} και Al^{3+} επηρεάζουν πολύ λίγο τη φωτοαντίδραση μεταβάλλοντας την έκταση της προσρόφησης της οργανικής ένωσης στον καταλύτη (Konstantinou and Albanis, 2004).



Σχήμα 3.25: Προτεινόμενη δομή χουμικού οξέος σύμφωνα με Steveston (1982), R:άρυλο, άλκυλο ή αρυλο-άλκυλο ομάδες (Peña-Méndez et al., 2005).

3.6.7. Επίδραση του οξυγόνου

Το οξυγόνο είναι ουσιαστικής σημασίας για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων. Το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο ως ένα έντονα ηλεκτρονιόφιλο είδος, έχει την ικανότητα να δεσμεύει τα ηλεκτρόνια παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων καθώς επίσης να μετέχει σε αντιδράσεις παραγωγής δραστικών ειδών όπως $HO^\bullet$, H_2O_2 , $O_2^{\bullet-}$ (Malato et al., 2009). Δεδομένης της στοιχειομετρίας της συνολικής αντίδρασης ανοργανοποίησης ενός οργανικού ρύπου (αντίδραση 3.11) η παρουσία του οξυγόνου είναι αναγκαία και δε δρα ανταγωνιστικά με τα υπόλοιπα αντιδρώντα κατά την προσρόφηση τους στην επιφάνεια του καταλύτη, δεδομένου ότι η οξειδωση γίνεται σε διαφορετικό σημείο του καταλύτη απ' ότι η αναγωγή (Σχήμα 3.20). Ωστόσο η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία αυξάνεται παρουσία μοριακού οξυγόνου, δεν διαφοροποιείται σημαντικά κατά τη χρήση αέρα ($P_{O_2}=0,21$ bar) ή καθαρού οξυγόνου ($P_{O_2}=1$ bar) (Malato et al., 2009). Σημαντικό μειονέκτημα του οξυγόνου αποτελεί η μικρή διαλυτότητα του (~ 8 mg L^{-1}) σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με αποτέλεσμα πολλές φορές να κρίνεται αναγκαία η προσθήκη οξειδωτικών ειδών όπως H_2O_2 , προκειμένου να αποτραπεί η επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων (Herrmann, 1995).

3.7. Εφαρμογές της Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης για την απομάκρυνση ρύπων

Η έρευνα για τη χρήση του TiO_2 ως ένα φωτοαγώγιμο υλικό ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 στο πανεπιστήμιο του Τόκιο με την εφαρμογή του σε φωτοηλεκτροχημικές ηλιακές κυψελίδες (photoelectrochemical solar cells), και έλαβε σημαντική ώθηση το 1972 όταν οι Fujishima και Honda επέτυχαν τη φωτοεπαγόμενη διάσπαση του νερού σε ηλεκτρόδια TiO_2 χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης, και ουσιαστικά τη δημιουργία της πρώτης φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας. Η πρωτοποριακή αυτή έρευνα έδωσε το έναυσμα μιας νέας εποχής στην ετερογενή φωτοκατάλυση (Fujishima et al., 2007). Η δυνατότητα εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με τη χρήση TiO_2 ως καταλύτη στον τομέα της περιβαλλοντικής ρύπανσης αποδείχθηκε για πρώτη φορά από τους Frank και Bard το 1977 οι οποίοι ανέφεραν τη φωτοκαταλυτική αναγωγή κυανιούχων ιόντων σε υδατικά συστήματα (Pelaez et al., 2012). Έκτοτε, εντατική έρευνα απέδειξε τη φωτοκαταλυτική δράση ημιαγώγιμων υλικών για την αποδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων, χαρακτηρισμένων ως περιβαλλοντικών ρύπων (Fujishima et al., 2007). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ενός σημαντικού αριθμού μελετών, η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη απομάκρυνση ενός μεγάλου αριθμού οργανικών αλλά και ανόργανων ρυπαντών, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο ουσιαστικά το πρόβλημα της ρύπανσης και όχι απλά μεταθέτοντάς το, και ξεπερνώντας ταυτόχρονα τα προβλήματα εκλεκτικότητας που εμφανίζουν πολλές από τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης (Herrmann, 2005).

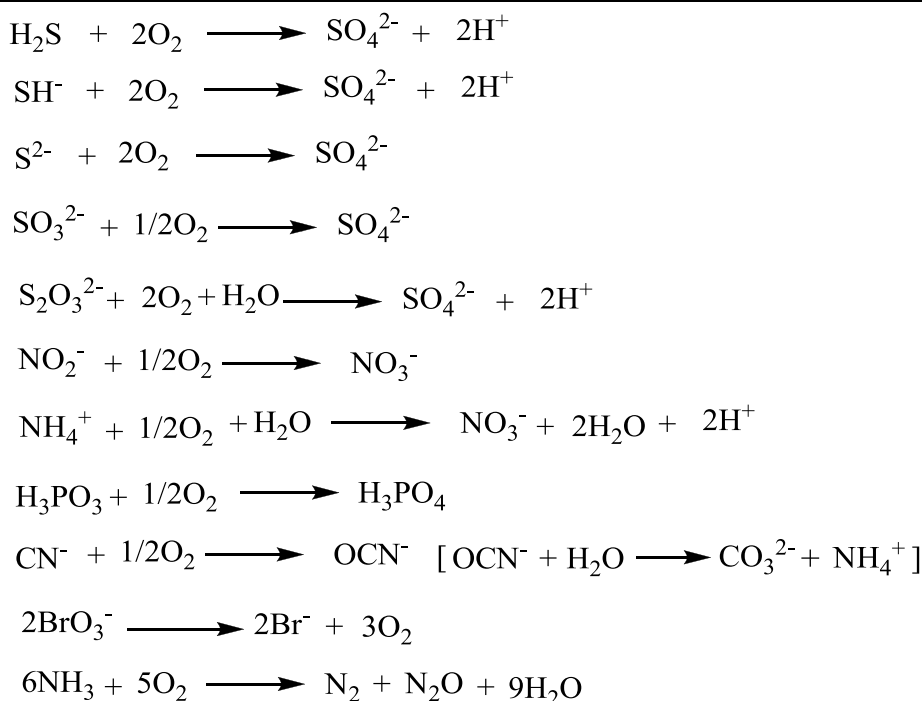
Το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον που εκδηλώθηκε τα τελευταία χρόνια σε παγκόσμιο επίπεδο, οδήγησε στην εργαστηριακή μελέτη ενός ευρέος φάσματος οργανικών ρύπων που απαντώνται σε υγρά απόβλητα και ανιχνεύονται ευρύτατα σε υδατικά συστήματα όπως, οργανικά οξέα, αλειφατικές ενώσεις, φαινόλες, χλωροφαινόλες, φυτοφάρμακα διαφορετικών χημικών κατηγοριών, φαρμακευτικές ενώσεις, προϊόντων προσωπικής φροντίδας, χρωστικές ουσίες και ενδοκρινικούς διαταράκτες μεταξύ άλλων (Konstantinou and Albanis, 2003; Konstantinou and Albanis, 2004; Pera-Titus et al., 2004; Lambropoulou et al., 2008; Ahmed et al., 2010; Herrmann, 2005). Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα οργανικών ενώσεων που αποδομούνται με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Ενδεικτικός κατάλογος των υδατικών ρύπων που αποδομούνται/ανοργανοποιούνται με τη διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Herrmann, 2005; Sin et al., 2012; Lambropoulou et al., 2008; Martínez et al., 2011; Antonopoulou and Konstantinou, 2013; Rafqah et al., 2006; Yang et al., 2010).

Κατηγορία	Παραδείγματα
Αλκάνια	Μεθάνιο, ισοβουτάνιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο, παραφίνη
Αλογονωμένα αλκάνια	Μόνο-,δι-, τρι- και τετράχλωρο-μεθάνιο, τριβρωμοαιθάνιο, 1,1,2-τριφθορο-2,2,2-τρίχλωροαιθάνιο
Αλειφατικές αλκοόλες	Μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπρόπυλοαλοκόλη γλυκόζη, σακχαρόζη
Αλειφατικά	Φορμικό, αιθανικό, διμέθυλοαιθανικό, προπανικό και οξαλικό
Καρβοξυλικά οξέα	οξύ
Αλκένια	Κυκλοεξάνιο, propenem
Αλογονωμένα αλκένια	Διχλωροαιθάνιο, 1,1,2 τρίχλωροαιθάνιο
Αρωματικές ενώσεις	Βενζόλιο, ναφθαλένιο
Αλογονωμένες αρωματικές ενώσεις	Χλωροβενζόλιο, βρωμοβενζόλιο, 1,2- διχλωροβενζόλιο
Νίτρο-αλογονωμένες αρωματικές ενώσεις	3,4-δίχλωρονιτροβενζόλιο
Φαινόλες	Φαινόλη, υδροκινόνη, κατεχόλη, ο,m-p-κρεσόλη, 4-μέθυλο κατεχόλη
Αλογονωμένες φαινόλες	2-,3-,4-Χλωρο-φαινόλη, πενταχλωροφαινόλη, 4-φθοροφαινόλη, 3,4- διφθοροφαινόλη
Αρωματικά καρβοξυλικά οξέα	Βενζοϊκό , 4-άμινο βενζοϊκό, φθαλικό, σαλικυλικό, μέτα και πάρα-υδροξύβεζοϊκό οξύ
Πολυμερή	Πολυαιθυλένιο, Πολυβινυλοχλωρίδιο
Επιφανειοδραστικές ενώσεις	Δωδεκυλο θειικό νάτριο, πολυαιθυλενογλυκόλη, φωσφορικό τριμεθύλιο, φωσφορικό τετραβουτυλαμμώνιο
Φυτοφάρμακα-ζιζανιοκτόνα	Atrazine, simazine, prometon, propetryne, bentazon, DDT, butylate, eptam, molinate lindane, monuron, diuron, isoproturon, propachlor, propanil, cinosulfuron, propoxur....
Οργανοφωσφορικές ενώσεις	Tetrachlorvinphos, fenitrothion, chlorpyrifos, diazinon, azinphos methyl, methidathion, diazinon, malathion
Χρωστικές ενώσεις	Methylene blue, rhodamine B, methyl orange, acid range 7, acid yellow 17, acid red 27, congo red, basic yellow 15
Φαρμακευτικές ενώσεις	Bezafibrate, atenolol, diclofenac, metoprolol, propranolol
Προϊόντα προσωπικής Φροντίδας	DEET, Triclosan, Triclocarban
Ενδοκρινικοί διαταράκτες	Δισφαινόλη Α, φθαλικοί εστέρες, DEHP

Εκτός από τη δυνατότητα απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων, η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην απομάκρυνση τοξικών ανόργανων ιόντων από υδατικά μέσα οξειδώνοντας τα σε ακίνδυνες ή λιγότερο τοξικές ενώσεις. Για παράδειγμα, τα νιτρώδη οξειδώνονται σε νιτρικά, τα θειούχα, θειώδη και θειο-θειικά ιόντα μετατρέπονται σε θειικά ιόντα ενώ τα κυανιούχα μετατρέπονται σε ισοκυανιούχα και νιτρικά ιόντα ακόμη και σε μοριακό άζωτο. Σε γενικές γραμμές, τα κεντρικά στοιχεία (S, N, P, C) μετατρέπονται στη μέγιστη οξειδωτική τους κατάσταση. Οι εν λόγω αντιδράσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 (Herrmann, 2005).

Πίνακας 3.6: Φωτοκαταλυτική απορρύπανση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν ανόργανα ιόντα (Herrmann, 2005; Mills and Lee, 2004).



Σημαντική είναι επίσης η δυνατότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την απομάκρυνση πολύτιμων αλλά και τοξικών βαρέων μετάλλων, όπως χρωμίου, υδραργύρου, ουρανίου κ.α. (Mishra et al., 2007; Litter, 2009; Aman et al., 2011). Στην περίπτωση αυτά τα μέταλλα ανάγονται ή οξειδώνονται από τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και από τις φωτοδημιουργούμενες οπές ή/και τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$, αντίστοιχα. Η φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να μετατρέψει τα ιοντικά είδη είτε στις μεταλλικά στερεές μορφές τους οι οποίες και επικάθονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα μαζί με την απομάκρυνση του καταλύτη να λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση του μετάλλου από το επεξεργασμένο απόβλητο είτε να τα μετατρέψει σε λιγότερο τοξικά και διαλυτά είδη (Litter, 2009).

Παρόλο που η μελέτη μεμονωμένων ουσιών αποτελεί αντικείμενο εκτενούς έρευνας, μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα εστιάζεται και στην εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την επεξεργασία προσομοιωμένων και πραγματικών υγρών αποβλήτων και υδάτων. Ενδεικτικά παραδείγματα πραγματικών υδατικών αποβλήτων και ρυπασμένων υδάτων που έχουν επεξεργαστεί με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης περιλαμβάνουν:

- ◆ Απόβλητα μονάδας βιολογικού καθαρισμού (Antonopoulou et al., 2012a).
- ◆ Απόβλητα ελαιουργείου (Chatzisyneon et al., 2009).
- ◆ Απόβλητα κλωστοϋφαντουργίας (Sahoo et al., 2012).
- ◆ Απόβλητα βιομηχανίας χαρτιού και χαρτοπολτού (Ghaly et al., 2011).
- ◆ Υπόγεια υδάτα (Bahnemann, 2004).
- ◆ Προσομοιωμένα υπόγεια ύδατα επιμολυσμένα με βενζίνη (Tiburtius et al., 2005).

Φωτοκαταλυτική μονάδα επεξεργασίας τοξικών αποβλήτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.26.

Τέλος, υπάρχουν μελέτες που αποδεικνύουν την αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης κυρίως με τη χρήση TiO_2 για την απολύμανση του νερού. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των ριζών $\text{HO}^\bullet$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτική τους δράση οδηγούν στην καταστροφή των μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηρίων, πρωτόζωων και σπόριων (Dalrymple et al., 2010).



Σχήμα 3.26: Φωτοκαταλυτική μονάδα επεξεργασίας τοξικών αποβλήτων (Μαδρίτη, Ισπανία). Αριστερά: Σύστημα Διαχωρισμού TiO_2 , Δεξιά: Σύνθετος παραβολικός ηλιακός φωτοαντιδραστήρας (Malato et al., 2009).

4. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΕΣ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΑΠΟΚΡΙΣΗΣ-ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ

4.1. Χημειομετρία

Ο όρος Χημειομετρία εισήχθη για πρώτη φορά το 1974 από τον Word και σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) ως Χημειομετρία ορίζεται η επιστήμη που συνδέει της μετρήσεις που γίνονται σε ένα χημικό σύστημα ή μια χημική διεργασία με την κατάσταση του συστήματος μέσω της εφαρμογής μαθηματικών ή στατιστικών μεθόδων. Η χημειομετρία σήμερα εφαρμόζεται ευρύτατα στο πεδίο της φυσικοχημείας (μελέτες κινητικής και ισορροπίας), της οργανικής χημείας (βελτιστοποίηση των αντιδράσεων), της θεωρητικής χημείας, της χρωματογραφίας και της φασματοσκοπίας και κατ'επέκταση σε κάθε εφαρμογή αυτών των τεχνικών όπως στον περιβαλλοντικό έλεγχο (monitoring), στην παρακολούθηση βιομηχανικών διεργασιών, στη βιολογία, στην ιατροδικαστική επιστήμη κ.α. (Luciano et al., 2010).

Η Χημειομετρία έχει αναγνωριστεί ως κλάδος της αναλυτικής χημείας από τα μέσα της δεκαετίας του 1970. Δεν αποτελεί από μόνη της ένα εργαλείο αλλά περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος μεθόδων, εκ των οποίων οι βασικότερες συνοψίζονται παρακάτω (<http://ull.chemistry.uakron.edu/chemometrics/index.html>):

- ❖ Βασική στατιστική
- ❖ Επεξεργασία σήματος
- ❖ Βελτιστοποίηση
- ❖ Παραγοντική ανάλυση
- ❖ Πειραματικός σχεδιασμός
- ❖ Μοντελοποίηση με επιφάνειες απόκρισης
- ❖ Βαθμονόμηση
- ❖ Ανίχνευση
- ❖ Αναγνώριση μοτίβου
- ❖ Εύρεση σε βιβλιοθήκες
- ❖ Νευρωνικά δίκτυα

Στην παρούσα διατριβή, οι χημειομετρικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και την εκτίμηση της επίδρασης επιλεγμένων παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση επιλεγμένων ρύπων.

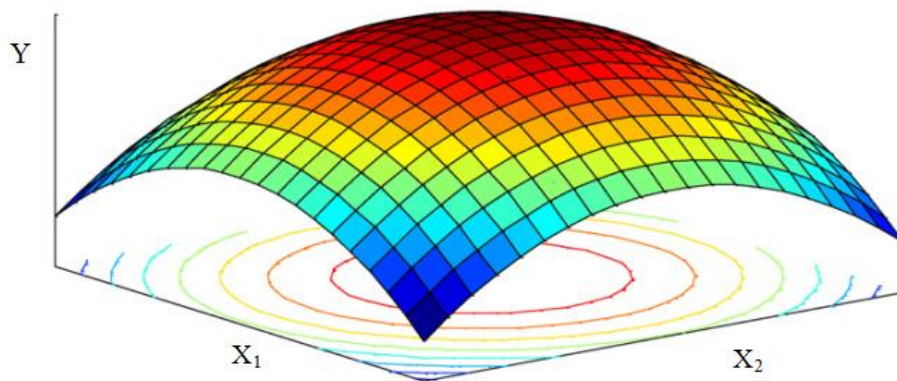
4.2. Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης (Response Surface Methodology, RSM)

4.2.1. Εισαγωγή

Ο όρος βελτιστοποίηση χρησιμοποιείται ευρέως στην επιστήμη της χημείας ως μέσο εύρεσης εκείνων των συνθηκών όπου εφαρμόζονται σε μία διεργασία και παράγεται η μέγιστη δυνατή απόκριση. Παραδοσιακά, ο «συμβατικός» τρόπος βελτιστοποίησης περιλαμβάνει τη μελέτη της επίδρασης μίας παραμέτρου κάθε φορά στη μελετώμενη απόκριση (One-variable/factor-at-a-time). Καθώς μεταβάλλεται μόνο μία παράμετρος οι άλλες διατηρούνται σταθερές. Κύρια μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η αδυναμία μελέτης/απεικόνισης της συνολικής επίδρασης των παραμέτρων στην απόκριση καθώς δεν λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων που μελετώνται και η μειωμένη αποτελεσματικότητα πρόβλεψης των πραγματικών βέλτιστων τιμών. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή είναι αφενός χρονοβόρα καθώς απαιτεί μεγάλο αριθμό πειραμάτων και αφετέρου οικονομικά ασύμφορη (δαπανηρή) λόγω χρήσης μεγάλων ποσοτήτων αντιδραστηρίων και εργαστηριακών αναλωσίμων (Bezerra et al., 2008; Antonopoulou and Konstantinou, 2013).

Με στόχο την αντιμετώπιση των παραπάνω μειονεκτημάτων και περιορισμών που θέτει ο παραδοσιακός τρόπος προσέγγισης βέλτιστων συνθηκών, χρησιμοποιούνται οι πολυπαραγοντικές στατιστικές τεχνικές. Μεταξύ των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων πολυπαραγοντικών τεχνικών για την εύρεση βέλτιστων τεχνικών είναι η Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης (Bezerra et al., 2008). Σε αντίθεση με τη μονοπαραγοντική ανάλυση, η οποία συγκλίνει σε σημεία κοντινά στις πραγματικές βέλτιστες συνθήκες, η Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης μπορεί να προσδιορίσει το ακριβές βέλτιστο σημείο (Sakkas et al., 2010).

Η Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης ή Μεθοδολογία αποκριτικής επιφάνειας (Response Surface Methodology, RSM) αναπτύχθηκε από τους Box & Wilson και αποτελείται από ένα σύνολο μαθηματικών και στατιστικών τεχνικών που εφαρμόζονται για την ανάπτυξη, βελτίωση και αριστοποίηση διεργασιών σε διάφορα πεδία (Aggelopoulos et al., 2013). Εφαρμόζεται για τη μοντελοποίηση και διερεύνηση διεργασιών όπου η επιλέξιμη απόκριση επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους με απώτερο στόχο τη βελτιστοποίηση της κάθε παραμέτρου προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση. Ο όρος ‘επιφάνεια απόκρισης’ προέρχεται από την τρισδιάστατη γραφική απεικόνιση (Σχήμα 4.1) βελτιστοποίησης ενός συστήματος όπου διερευνάται η επίδραση δύο ή περισσότερων παραγόντων στη μεταβλητή απόκρισης (Hibbert, 2012).



Σχήμα 4.1: Επιφάνεια απόκρισης επίδρασης δύο παραμέτρων (Hibbert, 2012).

4.2.2. Βήματα/ Στάδια εφαρμογής της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης (RSM)

Τα κύρια στάδια που ακολουθούνται για την εφαρμογή της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης ως μεθόδου βελτιστοποίησης συνοψίζονται στα εξής (Bezerra et al., 2008):

- 1) Επιλογή των ανεξάρτητων παραμέτρων (παραγόντων) που επιδρούν σημαντικά στην υπό μελέτη απόκριση του συστήματος μέσω διερευνητικών πειραματικών σχεδιασμών και η οριοθέτηση του εύρους των επιπέδων τους με βάση το αντικείμενο της έρευνας και την εμπειρία του ερευνητή.
- 2) Επιλογή του μοντέλου του πειραματικού σχεδιασμού και η διεξαγωγή των πειραμάτων, σύμφωνα με την πειραματική μήτρα.
- 3) Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει τα πειραματικά αποτελέσματα και αξιολόγηση του μοντέλου.
- 4) Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών.
- 5) Μελέτη επιβεβαίωσης, που διεξάγεται υπό την εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών.

4.2.2.1. Διαλογή των παραμέτρων (Screening of variables)

Το στάδιο της διαλογής των παραμέτρων αποτελεί το πρωταρχικό στάδιο της εφαρμογής της Μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης. Καθώς η απόκριση του υπό μελέτη συστήματος επηρεάζεται από ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, όπου ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της μικρής επίδρασης της καθεμίας είναι πρακτικά αδύνατος, κρίνεται απαραίτητη η επιλογή των παραμέτρων που επιδρούν σημαντικά στην απόκριση του συστήματος. Για το σκοπό αυτό, διεξάγονται διερευνητικοί σχεδιασμοί (screening designs), όπου ταυτοποιούνται και προσδιορίζονται οι παράγοντες και οι αλληλεπιδράσεις αυτών που έχουν μέγιστες επιδράσεις στην υπό μελέτη απόκριση. Με αυτό τον τρόπο οι παράγοντες με μικρή ή μηδενική επίδραση στην απόκριση εξαιρούνται από το μετέπειτα πειραματικό σχεδιασμό, ενώ οι σημαντικοί

μελετώνται λεπτομερώς. Συνδυάζοντας την αποτελεσματικότητα και το χαμηλό κόστος, οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι σχεδιασμοί στα διερευνητικά πειράματα είναι οι πλήρως ή κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί (Bezerra et al., 2008).

Μία συνήθης πρακτική στην RSM είναι η κωδικοποίηση των επιπέδων των παραμέτρων, η μετατροπή δηλαδή των πραγματικών τιμών σε αδιάστατες τιμές. Η σημαντικότητα της κωδικοποίησης έγκειται στη δυνατότητα της διερεύνησης παραμέτρων με διαφορετικό εύρος τιμών, χωρίς οι παράμετροι με την σημαντικότερη επίδραση στην απόκριση να επηρεάζουν την εκτίμηση των λιγότερο σημαντικών. Για τη μετατροπή της πραγματικής τιμής (z_i) σε κωδικοποιημένη τιμή (x_i) χρησιμοποιείται η εξίσωση 4.1:

$$x_i = \left(\frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \right) \beta_d \quad (4.1)$$

όπου Δz_i είναι η απόσταση ανάμεσα στην πραγματική τιμή στο κεντρικό σημείο και την πραγματική τιμή στο μέγιστο ή ελάχιστο επίπεδο μιας παραμέτρου, β_d είναι η κύρια κωδικοποιημένη οριακή τιμή του πίνακα για κάθε παράμετρο και z_i^0 είναι η πραγματική τιμή στο κεντρικό σημείο (Bezerra et al., 2008).

4.2.2.2. Επιλογή πειραματικού σχεδιασμού

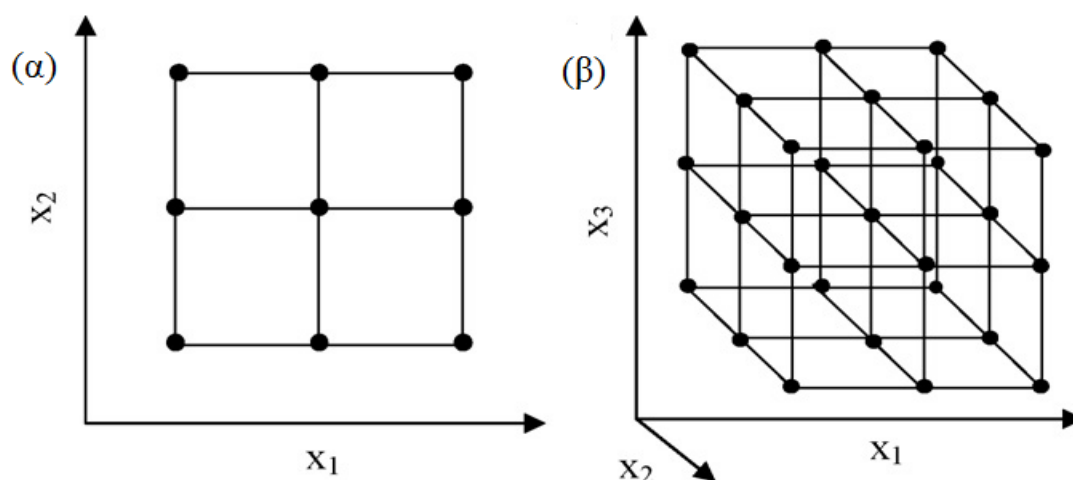
Η επιλογή του κατάλληλου πειραματικού σχεδιασμού αποτελεί το πιο σημαντικό στάδιο πριν την εφαρμογή της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ανάπτυξη της επιφάνειας απόκρισης και έως εκ τούτου την ακρίβεια στην πρόβλεψη. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι πειραματικοί σχεδιασμοί στη μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης είναι (Khataee et al., 2011a):

α) Ο τριών επιπέδων πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός

Ο τριών επιπέδων πειραματικός σχεδιασμός αποτελείται από όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των επιπέδων των παραμέτρων, οι οποίοι μελετώνται σε τρία επίπεδα: χαμηλό, μεσαίο ή κεντρικό και υψηλό. Ο απαιτούμενος αριθμός πειραμάτων (N) ορίζεται από τη σχέση $N=3^K$, όπου K είναι ο αριθμός των υπό μελέτη παραμέτρων. Η γραφική αναπαράσταση στο χώρο ενός πλήρως παραγοντικού σχεδίου δύο και τριών παραμέτρων σε τρία επίπεδα απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2 (Khataee et al., 2011a).

Ο τριών επιπέδων πειραματικός σχεδιασμός προκύπτει από την προσθήκη ενδιάμεσων ή κεντρικών σημείων στον παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων 2^K , και το κύριο μειονεκτήματα του είναι ο μεγάλος αριθμός πειραμάτων, που οδηγεί σε μη επιθυμητές

υψηλής τάξης αλληλεπιδράσεις. Για την μελέτη πολλών παραμέτρων, ο αριθμός των δυνατών συνδυασμών γίνεται απαγορευτικά μεγάλος, οπότε η εφαρμογή του κρίνεται κατάλληλη για μελέτη λιγότερων από πέντε παραμέτρων (Khataee et al., 2011a).



Σχήμα 4.2: Γραφική απεικόνιση παραγοντικού σχεδιασμού τριών επιπέδων για τη βελτιστοποίηση (α) δύο παραμέτρων (x_1 και x_2), (β) τριών παραμέτρων (x_1 , x_2 και x_3) (Bezerra et al., 2008).

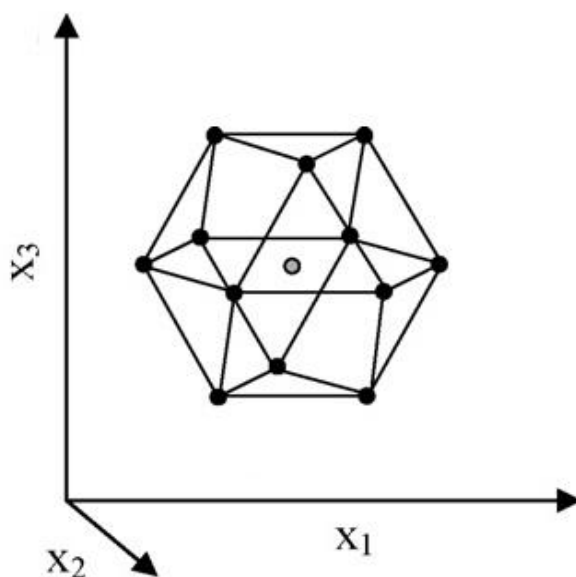
Η εφαρμογή του παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού τριών επιπέδων δεν είναι συχνή και η χρήση του έχει περιοριστεί στη βελτιστοποίηση δύο παραμέτρων (μεταβλητών). Ένας τυπικός τριών επιπέδων πειραματικός σχεδιασμός για δύο παράγοντες με κωδικοποιημένες τιμές δίνεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Τριών επιπέδων πειραματικός σχεδιασμός για δύο παραμέτρους με κωδικοποιημένες τιμές (Bezerra et al., 2008).

Αριθμός Πειράματος	Παράγοντας 1- x_1	Παράγοντας 2- x_2
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

β) Σχεδιασμός Doehlert

Το 1970, ο Doehlert ανέπτυξε ένα πειραματικό σχεδιασμό όπου μελετώνται παράγοντες ετερογενών επιπέδων, το σχεδιασμό ομοιόμορφου κελύφους (uniform shell). Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση που οι παράγοντες υπόκεινται είτε σε οικονομικούς περιορισμούς είτε σε περιορισμούς λόγω οργανολογίας καθώς και όταν η μελέτη μια μεταβλητής σε μέγιστο και ελάχιστο επίπεδο παρουσιάζει ενδιαφέρον. Ο απαιτούμενος αριθμός πειραμάτων για τον εν λόγω σχεδιασμό ορίζεται από τη σχέση $N = K^2 + K + C_0$ όπου K είναι ο αριθμός των παραμέτρων και C_0 ο αριθμός των κεντρικών σημείων. Ένα κεντρικό σημείο περιβαλλόμενο από έξι σημεία ενός κανονικού εξαγώνου αναπαριστά τον εν λόγω πειραματικό σχεδιασμό για δύο παράγοντες. Για τρεις μεταβλητές ορίζεται η γεωμετρική δομή του Σχήματος 4.3. Πλεονεκτήματα αυτού του σχεδιασμού αποτελούν ο μικρός αριθμός των απαιτούμενων πειραματικών σημείων για την εφαρμογή του και η υψηλή αποδοτικότητα του στη εύρεση των βέλτιστων συνθηκών (Khataee et al., 2011a).



Σχήμα 4.3: Γραφική απεικόνιση σχεδιασμού Doehlert για τη βελτιστοποίηση τριών παραμέτρων (x_1 , x_2 και x_3) (Khataee et al., 2011a).

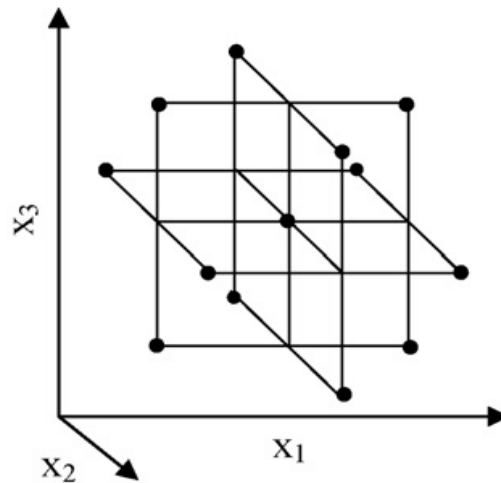
γ) Σχεδιασμοί Box-Behnken (BBD)

Το 1960 οι Box-Behnken ανέπτυξαν πρότυπα πειραματικών σχεδιασμών τριών επιπέδων $(-1, 0, +1)$ για κάθε παράγοντα, που ισαπέχουν. Ο αριθμός N των πειραμάτων που απαιτούνται υπολογίζεται από τη σχέση $N = 2K(K-1) + C_0$ όπου K είναι ο αριθμός των παραμέτρων και C_0 ο αριθμός των κεντρικών σημείων. Ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken για τρεις

παράγοντες με τις κωδικοποιημένες τιμές δίνεται στον Πίνακα 4.2. Ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken στο χώρο αναπαρίσταται ως κύβος χωρίς να περιέχει στις κορυφές του σημεία με τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές των παραμέτρων. Για παράδειγμα, ένας πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken για τη βελτιστοποίηση τριών παραμέτρων με τις κωδικοποιημένες τιμές x_1 , x_2 , x_3 και τα 13 πειραματικά σημεία απεικονίζεται στο Σχήμα 4.4. Σε σύγκριση με των 3 επιπέδων παραγοντικό σχεδιασμό που απαιτεί 27 πειράματα ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken παρουσιάζεται πιο οικονομικός και αποτελεσματικός. Αν και ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken παρέχει αρκετά σημεία που βρίσκονται εντός του πεδίου τιμών των παραμέτρων, δεν παρέχει τιμές για τις ακραίες περιπτώσεις συνδυασμών αυτών. Παρουσιάζεται όμως ιδιαιτέρως αποτελεσματικός στις περιπτώσεις όπου η μη διεξαγωγή πειραμάτων στους ακραίους συνδυασμούς των παραμέτρων είναι επιθυμητή, λόγω μη ικανοποιητικής πρόβλεψης της τιμής της μεταβλητής απόκρισης στις τιμές αυτές (Khataee et al., 2011a).

Πίνακας 4.2: Πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken για τρεις παραμέτρους με κωδικοποιημένες τιμές (Bezerra et al., 2008).

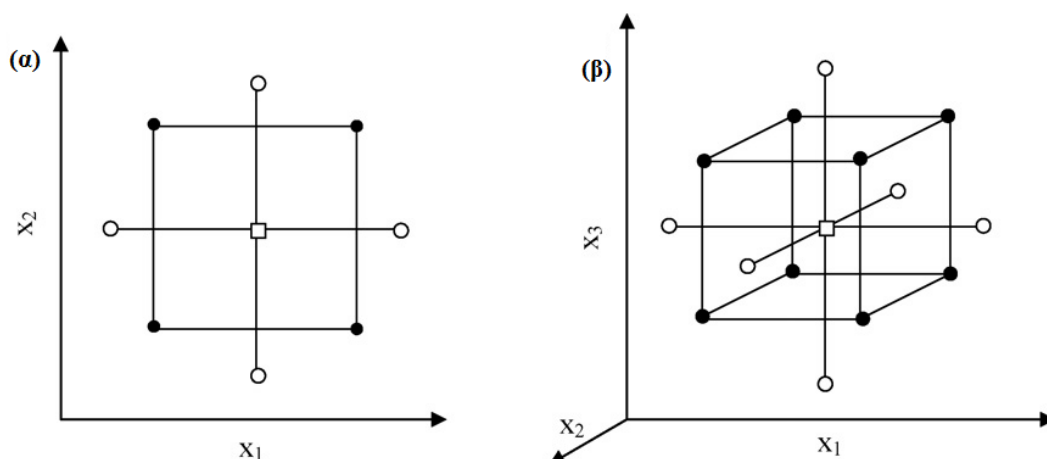
Αριθμός Πειράματος	Παράγοντας 1- x_1	Παράγοντας 2- x_2	Παράγοντας 3- x_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0



Σχήμα 4.4: Γραφική απεικόνιση Box-Behnken πειραματικού σχεδιασμού για τρεις παραμέτρους (x_1 , x_2 και x_3) (Khataee et al., 2011a).

4.2.2.3. Κεντρικός Σύνθετος Πειραματικός Σχεδιασμός (Central Composite Design, CCD)

Ο Κεντρικός Σύνθετος Πειραματικός Σχεδιασμός αναπτύχθηκε από τους Box και Wilson το 1951 (Box and Wilson, 1951) και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την προσαρμογή δευτεροβάθμιων μοντέλων. Ένας CCD σχεδιασμός αποτελείται από έναν πλήρη ή κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό δύο επιπέδων με την προσθήκη αξονικών (axial) ή ακτινωτών (star) σημείων που απέχουν απόσταση α από το κέντρο και τουλάχιστον ένα κεντρικό σημείο στο κέντρο της πειραματικής περιοχής. Το Σχήμα 4.5 απεικονίζει έναν CCD για τη βελτιστοποίηση δύο και τριών παραμέτρων (Khataee et al., 2011a).



Σχήμα 4.5: Γραφική απεικόνιση κεντρικού σύνθετου πειραματικού σχεδιασμού για τη βελτιστοποίηση α) δύο παραμέτρων x_1 και x_2 ($\alpha = 1,41$) και β) τριών παραμέτρων x_1 , x_2 και x_3 ($\alpha = 1,68$). Όπου (●) είναι τα σημεία του παραγοντικού σχεδιασμού, (○) είναι τα ακτινωτά σημεία και (□) είναι το κεντρικό σημείο (Khataee et al., 2011a).

Ο απαιτούμενος αριθμός πειραμάτων δίνεται από τη σχέση $N = 2^K + 2K + C_0$ όπου K είναι ο αριθμός των παραμέτρων και C_0 ο αριθμός των κεντρικών σημείων. Όλοι οι παράμετροι μελετώνται σε 5 επίπεδα $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζεται ένας τυπικός κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός: α) δύο παραμέτρων και β) τριών παραμέτρων (Bezerra et al., 2008). Τα πειράματα (N) στον CCD κατανέμονται ως εξής (Khataee et al., 2011a):

1. Πλήρως (ή κλασματικά) 2^K παραγοντικά πειράματα, όπου τα επίπεδα των παραμέτρων έχουν κωδικοποιηθεί στις τιμές $-1, +1$. Αυτά τα πειραματικά σημεία είναι τα μόνα που συνεισφέρουν στην εκτίμηση των όρων αλληλεπίδρασης.
2. Αξονικά (axial) ή ακτινωτά (star) πειράματα που απέχουν απόσταση α από το κέντρο με συντεταγμένες $(\pm\alpha, 0, 0), (0, \pm\alpha, 0), \dots (0, 0, \pm\alpha)$. Τα αξονικά σημεία δεν συνεισφέρουν στην εκτίμηση των όρων αλληλεπίδρασης. Στην περίπτωση που υπάρχει καμπυλότητα, τα αξονικά σημεία είναι απαραίτητα για την εκτίμηση των δευτεροβάθμιων όρων.
3. Κεντρικά σημεία (C_0) $(0, 0, 0)$, τα οποία δίνουν τη δυνατότητα εκτίμησης του καθαρού σφάλματος και συνεισφέρουν στην εκτίμηση των δευτεροβάθμιων όρων.

Πίνακας 4.3: Τυπικός κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός: α) δύο παραμέτρων και β) τριών παραμέτρων με κωδικοποιημένες τιμές (Bezerra et al., 2008).

α)	Δύο παραμέτρων		β)	Τριών παραμέτρων		
	x_1	x_2		x_1	x_2	x_3
Παραγοντικός	-1	-1	Παραγοντικός	-1	-1	-1
Σχεδιασμός	1	-1	Σχεδιασμός	+1	-1	-1
	-1	1		-1	+1	-1
	1	1		+1	+1	-1
Αξονικά	$-\alpha$	0		-1	-1	+1
σημεία	α	0		+1	-1	+1
	0	$-\alpha$		-1	+1	+1
	0	α		+1	+1	+1
Κεντρικό	0	0	Αξονικά	$-\alpha$	0	0
σημείο			σημεία	$+\alpha$	0	0
				0	$-\alpha$	0
				0	$+\alpha$	0
				0	0	$-\alpha$
				0	0	$+\alpha$
			Κεντρικό	0	0	0
			σημείο			

Ο CCD είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος σχεδιασμός για τη βελτιστοποίηση τεχνολογιών απομάκρυνσης ρύπων όπως ετερογενή και ομογενή φωτοκατάλυση, προσρόφηση, βιολογική επεξεργασία κ.α. καθώς επιτρέπει τη λεπτομερή διερεύνηση της καμπυλότητας των επιφανειών απόκρισης (Khataee et al., 2011a). Άλλοι πειραματικοί σχεδιασμοί, με μικρότερη εφαρμογή από τους προαναφερθέντες είναι: οι σχεδιασμοί Hoke (Hoke designs), οι κορεσμένοι σχεδιασμοί Box-Draper (Box-Draper designs) και οι υβριδικοί σχεδιασμοί (hybrid designs) (Khataee et al., 2011a).

4.2.2.4. Προσαρμογή μαθηματικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα-Εκτίμηση μοντέλου

Για την περιγραφή της συσχέτισης των παραμέτρων με την εκάστοτε απόκριση Y που προσδιορίζεται πειραματικά με τη χρήση των πειραματικών σχεδιασμών είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων. Στη μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης, το απλούστερο μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί βασίζεται στην εξίσωση πρώτου βαθμού 4.2 (Bezerra et al., 2008; Sakkas et al., 2010):

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (4.2)$$

όπου k είναι ο αριθμός των μεταβλητών, β_0 είναι σταθερά, β_i αντιπροσωπεύει τους συντελεστές των παραμέτρων της εξίσωσης, x_i αντιπροσωπεύει τις μεταβλητές και ε είναι το υπόλειμμα (Bezerra et al., 2008; Sakkas et al., 2010).

Στην περίπτωση που οι αποκρίσεις παρουσιάζουν καμπυλότητα είναι απαραίτητη η εφαρμογή ενός μοντέλου που περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων (factor interactions ή FI μοντέλο) και η εξίσωση 4.2 μετασχηματίζεται στην εξίσωση 4.3 (Bezerra et al., 2008; Sakkas et al., 2010):

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.3)$$

όπου β_{ij} είναι οι συντελεστές των αλληλεπιδράσεων των παραμέτρων x_i, x_j .

Όταν το γραμμικό ή το FI μοντέλο κρίνεται ανεπαρκές για την περιγραφή της συσχέτισης των παραμέτρων με την εκάστοτε απόκριση Y μελετάται η εφαρμογή ενός δευτεροβάθμιου πολυωνυμικού μοντέλου σύμφωνα με την εξίσωση 4.4 (Bezerra et al., 2008; Sakkas et al., 2010):

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.4)$$

όπου β_{ii} είναι οι συντελεστές των δευτεροβάθμιων όρων x_i^2 .

Η Ανάλυση Διακύμανσης (Analysis of Variance, ANOVA) αποτελεί ένα ιδιαίτερο αποδοτικό εργαλείο για την εκτίμηση του πειραματικού μοντέλου που μελετάται. Για την εκτίμηση του μοντέλου χρησιμοποιούνται ο συντελεστής συσχέτισης (R^2), ο διορθωμένος συντελεστής συσχέτισης ($R^2_{adj.}$), η δοκιμή της έλλειψης προσαρμογής (Lack of fit test), η δοκιμή F και η δοκιμή t μεταξύ άλλων. Τέλος, η καταλληλότητα του μοντέλου υποδεικνύεται από τη γραφική παράσταση των υπολειμμάτων και από το γράφημα συσχέτισης πειραματικών και προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών. Όταν το μοντέλο είναι καλά προσαρμοσμένο στα πειραματικά δεδομένα, η γραφική παράσταση των υπολειμμάτων παρουσιάζει συμπεριφορά κανονικής κατανομής. Σε περίπτωση μεγάλου υπολείμματος, δεν μπορούν να εξαχθούν ακριβή συμπεράσματα για τα δεδομένα της πειραματικής περιοχής (Bezerra et al., 2008; Sakkas et al., 2010).

4.2.2.5. Προσδιορισμός βέλτιστων συνθηκών

Η συνάρτηση επιθυμίας (Desirability function) είναι μία δημοφιλής και καθιερωμένη τεχνική για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό των τιμών των μεταβλητών για τη βελτιστοποίηση μίας ή περισσότερων αποκρίσεων. Η συνάρτηση επιθυμίας αναπτύχθηκε αρχικά από τον Harrington και τροποποιήθηκε από τον Derringer και Suich. Η μεθοδολογία αυτή βασίζεται στην κατασκευή μίας συνάρτησης επιθυμίας για κάθε μελετώμενη απόκριση (y_i), μετατρέποντας τις μετρούμενες (πειραματικές) τιμές που σχετίζονται με κάθε απόκριση σε μια αδιάστατη μεμονωμένη κλίμακα επιθυμίας (d_i). Η κάθε επιμέρους συνάρτησης επιθυμίας κυμαίνεται από $d=0$ (ελάχιστο) για τιμές εκτός στόχου έως 1 (μέγιστο) στις βέλτιστες συνθήκες. Η μετατροπή αυτή καθιστά εφικτό το συνδυασμό αποτελεσμάτων με διαφορετικές τάξεις μεγέθους που λαμβάνονται για τις μελετώμενες παραμέτρους (Bezerra et al., 2008; Sakkas et al., 2010).

Για διάφορες αποκρίσεις και παραμέτρους, η ολική συνάρτηση επιθυμίας (D), ορίζεται ως ο γεωμετρικός μέσος των επιμέρους επιθυμιών (d_i), σύμφωνα με την εξίσωση 4.5:

$$D = (d_1 \times d_2 \times d_3 \dots d_n)^{1/n} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{1/n} \quad (4.5)$$

όπου n είναι ο αριθμός των προσδιοριζόμενων αποκρίσεων στη διαδικασία βελτιστοποίησης (Sakkas et al., 2010). Έτσι, η ταυτόχρονη διαδικασία βελτιστοποίησης στοχεύει στην εύρεση των επιπέδων των παραμέτρων που επιδεικνύουν την ολική μέγιστη επιθυμία (Bezerra et al.,

2008). Η εφαρμογή των συναρτήσεων επιθυμίας στις διεργασίες βελτιστοποίησης πολλαπλών αποκρίσεων συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της αποδοτικότητας, της αντικειμενικότητας και του χαμηλού κόστους (Bezerra et al., 2008).

Η κατεύθυνση προς την οποία πρέπει να στραφεί ο πειραματικός σχεδιασμός για την επίτευξη των βέλτιστων συνθηκών υποδεικνύεται και από τις τρισδιάστατες επιφάνειες που προκύπτουν από την οπτικοποίηση (visualization) της προβλεπόμενης εξίσωσης του μοντέλου. Σε περίπτωση που η πειραματική περιοχή δεν μπορεί να μετατοπιστεί προς τα κάποια κατεύθυνση, τότε θα πρέπει να επιλεγθούν οι καλύτερες συνθήκες ανάμεσα σε αυτές που μελετώνται (Bezerra et al., 2008). Στο Σχήμα 4.6 απεικονίζονται τρεις επιφάνειες απόκρισης για τη βελτιστοποίηση δύο παραμέτρων. Στη Σχήμα 4.6 (α) απεικονίζεται η επιφάνεια όπου το μέγιστο σημείο τοποθετείται μέσα στην πειραματική περιοχή. Στην επιφάνεια (β) το μέγιστο σημείο είναι εκτός πειραματικής περιοχής, ενώ η επιφάνεια απόκρισης (γ) παρουσιάζει πλατώ “plateau” (Hibbert, 2012).

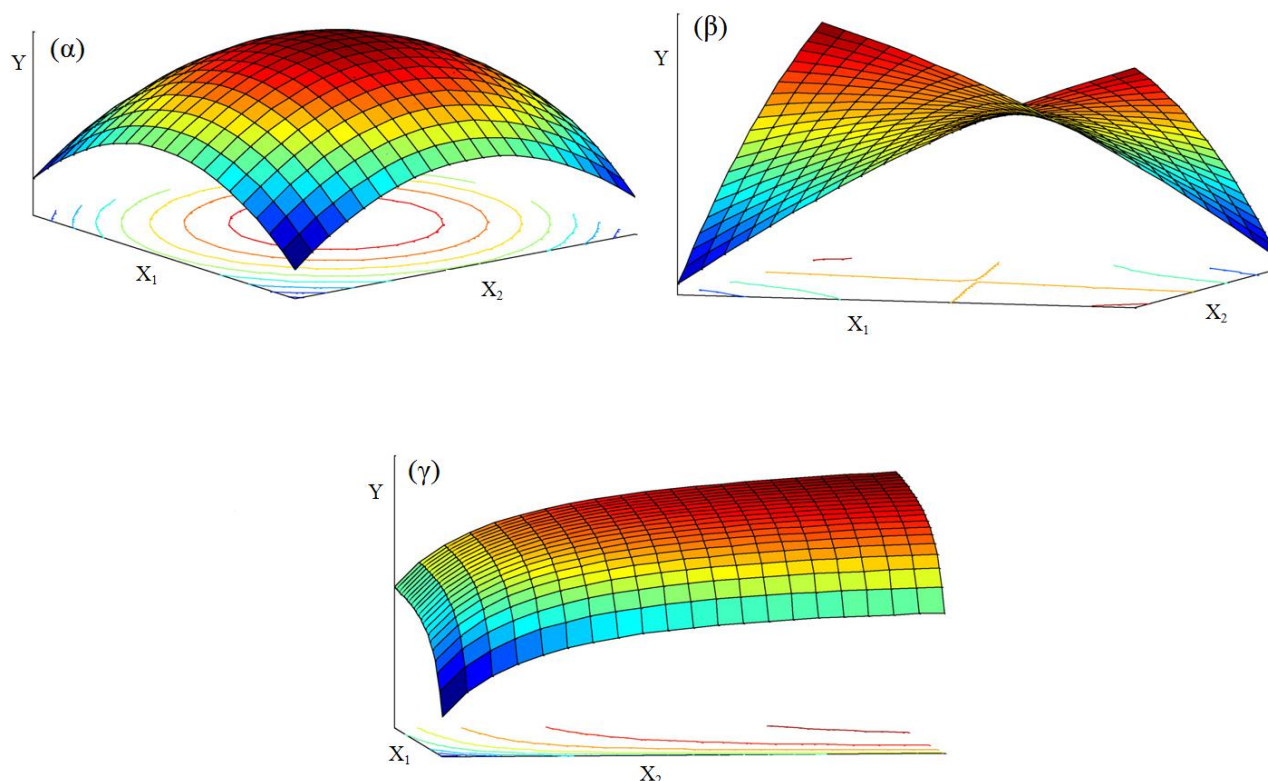
Στα δευτεροβάθμια μοντέλα, οι συντεταγμένες του κρίσιμου σημείου (βέλτιστο, ελάχιστο, σαγματοειδές) μπορούν επίσης να υπολογιστούν με τη βοήθεια της πρώτης παραγώγου της μαθηματικής εξίσωσης, η οποία περιγράφει την επιφάνεια απόκρισης και είναι ίση με το μηδέν. Για παράδειγμα, η εξίσωση δεύτερου βαθμού για δύο μεταβλητές είναι (Bezerra et al., 2008):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (4.6)$$

και για τον υπολογισμό των συντεταγμένων του βέλτιστου σημείου υπολογίζονται οι τιμές x_1 και x_2 επιλύοντας τις εξισώσεις πρώτου βαθμού 4.7 και 4.8 που ακολουθούν:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = \beta_1 + 2\beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 = 0 \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = \beta_2 + 2\beta_{22} x_2 + \beta_{12} x_1 = 0 \quad (4.8)$$



Σχήμα 4.6: Επιφάνειες απόκρισης συναρτήσει δύο παραμέτρων x_1 και x_2 (Hibbert, 2012).

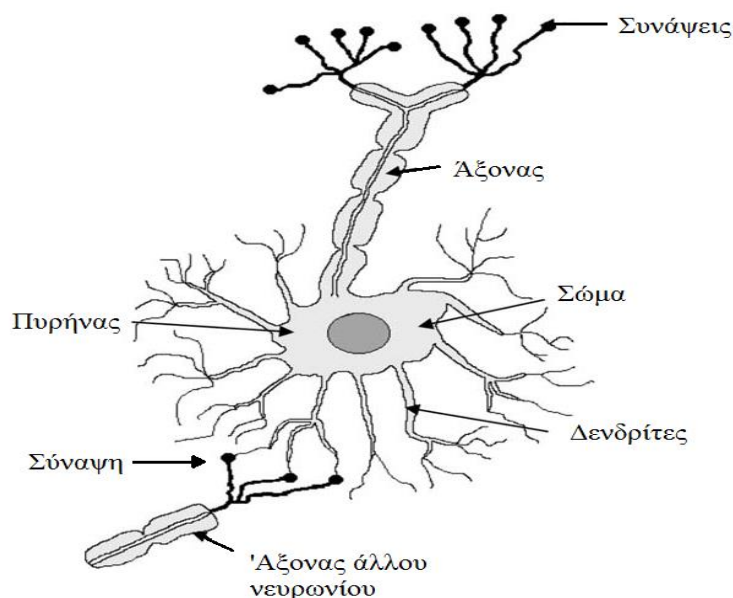
4.2.2.6. Μελέτη επιβεβαίωσης (Confirmation study)

Η μελέτη επιβεβαίωσης αποτελεί το τελευταίο κύριο στάδιο εφαρμογής της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης ως μεθόδου βελτιστοποίησης, διεξάγεται υπό τις βέλτιστες συνθήκες και περιλαμβάνει σύγκριση των εξαγόμενων αποτελεσμάτων της μελέτης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο. Η συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων επιβεβαίωσης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο, υποδηλώνουν αφενός την επάρκεια του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά το μελετώμενο σύστημα. Αφετέρου, υποδεικνύεται η ανοχή του μοντέλου σε εξωτερικούς θορύβους και μεταβολές στα επίπεδα των παραμέτρων (Sakkas et al., 2010).

4.3. Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα (Artificial Neural Networks)

4.3.1. Εισαγωγή

Η ανάπτυξη των τεχνητών νευρωνικών δικτύων και η εφαρμογή τους σαν ευφυή υπολογιστικά συστήματα έχει την απαρχή της στα βιολογικά νευρωνικά δίκτυα. Ο νευρώνας είναι ένα κύτταρο στον εγκέφαλο με κύρια λειτουργία του τη συγκέντρωση, επεξεργασία και διάδοση ηλεκτρικών σημάτων. Κάθε νευρώνας (Σχήμα 4.7) είναι ένα εξειδικευμένο κύτταρο το οποίο αποτελείται από το κυτταρικό κορμό ή σώμα (soma) ο οποίος περιέχει τον κυτταρικό πυρήνα (nucleus). Από τον κυτταρικό κορμό διακλαδίζεται ένας αριθμός ινών, που καλούνται δενδρίτες (dendrites) και μία μοναδική μεγάλη ίνα που καλείται άξονας (axon). Ένας νευρώνας συνδέεται με 10 έως 100.000 άλλους νευρώνες, μέσω σημείων σύνδεσης που λέγονται συνάψεις (Russel and Norvig, 2003).



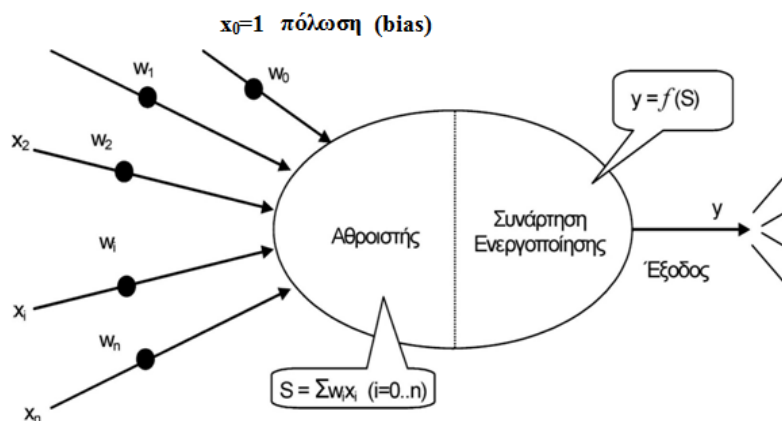
Σχήμα 4.7: Δομή βιολογικού νευρώνα (Kalogirou, 2004).

Οι συνάψεις μέσω χημικών διαδικασιών επιταχύνουν ή επιβραδύνουν τη ροή ηλεκτρικών φορτίων προς το σώμα του νευρώνα. Τα ηλεκτρικά σήματα που εισέρχονται στο σώμα των νευρώνων μέσω των δενδριτών συνδυάζονται και μόνο αν το αποτέλεσμα υπερβαίνει ένα ορισμένο επίπεδο κατωφλίου το σήμα διαδίδεται προς τους άλλους νευρώνες (Βλαχάβας κ.α., 2006). Τα σήματα ελέγχουν την εγκεφαλική δραστηριότητα βραχυπρόθεσμα και επιτρέπουν επίσης μακροπρόθεσμες αλλαγές στη θέση και τη συνεκτικότητα των νευρώνων (Russel and Norvig, 2003). Η ικανότητα του εγκεφάλου να λαμβάνει πολύπλοκες αποφάσεις εκπληκτικά γρήγορα οφείλεται αφενός στην υπολογιστική ικανότητα του εγκεφάλου και αφετέρου στη

διαμοιρασμένη σε όλο του τον όγκο πληροφορία που περιέχει λειτουργώντας σαν ένα παράλληλο και κατανεμημένο υπολογιστικό σύστημα. Αυτά τα χαρακτηριστικά αποτελούν και το βασικότερο κίνητρο στην προσπάθεια να μοντελοποιηθεί ο ανθρώπινος εγκέφαλος με τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (Βλαχάβας κ.α., 2006).

4.3.2. Μοντέλο τεχνητού νευρώνα

Ένας τεχνητός νευρώνας είναι μια μονάδα επεξεργασίας της πληροφορίας, θεμελιώδης για τη λειτουργία ενός νευρωνικού δικτύου, τα μέρη του οποίου αντιστοιχούν άμεσα με αυτά του βιολογικού νευρώνα. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.8, ένας τεχνητός νευρώνας δέχεται κάποια σήματα εισόδου, $x_1, x_2, \dots, x_n$, τα οποία μεταβάλλονται από μία τιμή βάρους w_i (weight) η οποία μπορεί να είναι θετική ή αρνητική και ο ρόλος της αντιστοιχεί με το ρόλο της σύναψης στο βιολογικό δίκτυο (Βλαχάβας κ.α., 2006).



Σχήμα 4.8: Μοντέλο τεχνητού νευρώνα (Βλαχάβας κ.α., 2006).

Το σώμα του τεχνητού νευρώνα χωρίζεται σε δύο μέρη (Βλαχάβας κ.α., 2006):

α) Στον αθροιστή (sum) ο οποίος προσθέτει τα επηρεασμένα από τα βάρη σήματα παράγοντας μια ποσότητα S (εξίσωση 4.9):

$$S = \sum w_i x_i \quad (i = 0, \dots, n) \quad (4.9)$$

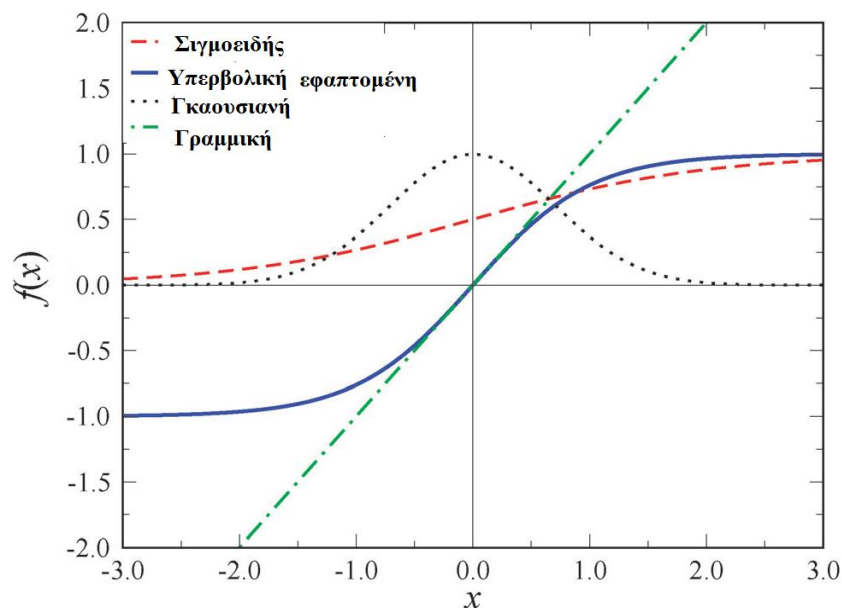
β) Στη συνάρτηση ενεργοποίησης (activation function), $f(S)$, η οποία διαμορφώνει την τελική τιμή του σήματος εξόδου y , σε συνάρτηση με την ποσότητα S και την τιμή κατωφλίου της συνάρτησης ενεργοποίησης.

Το μοντέλο του τεχνητού νευρώνα περιλαμβάνει ακόμη ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο ερέθισμα και αναφέρεται ως πόλωση (bias) ή παράγοντας προδιάθεσης του νευρώνα. Θεωρείται ως σταθμισμένο βάρος και συχνά συμβολίζεται ως w_0 . Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα βάρη, επιδρά συνεχώς σε μια τιμή εισόδου $x_0=1$ (Βλαχάβας κ.α., 2006).

Οι συναρτήσεις ενεργοποίησης σε ένα τεχνητό νευρώνα, δέχονται τα σήματα εισόδου και παράγουν μία έξοδο η οποία ανήκει σε ένα προκαθορισμένο πεδίο τιμών (Ματσατσίνης κ.α, 2005). Αν και ο αριθμός των συναρτήσεων ενεργοποίησης μπορεί να είναι πρακτικά άπειρος, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες είναι οι εξής (Behler, 2011):

- I. Γραμμική συνάρτηση
- II. Κατά τμήματα γραμμική συνάρτηση
- III. Βηματική συνάρτηση
- IV. Ταυτοτική συνάρτηση
- V. Υπερβολική εφαπτομένη
- VI. Σιγμοειδής συναρτήσεις π.χ. λογιστική
- VII. Γκαουσιανή συνάρτηση.

Με εξαίρεση τη γραμμική συνάρτηση, όλες οι υπόλοιπες εισάγουν το στοιχείο της μη γραμμικότητας στη δυναμική ενός τεχνητού νευρώνα. Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τέσσερις τυπικές περιπτώσεις συναρτήσεων ενεργοποίησης (Behler, 2011).



Σχήμα 4.9: Ευρέως χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις ενεργοποίησης (Behler, 2011).

4.3.3. Αρχιτεκτονική (τοπολογία) τεχνητών νευρωνικών δικτύων

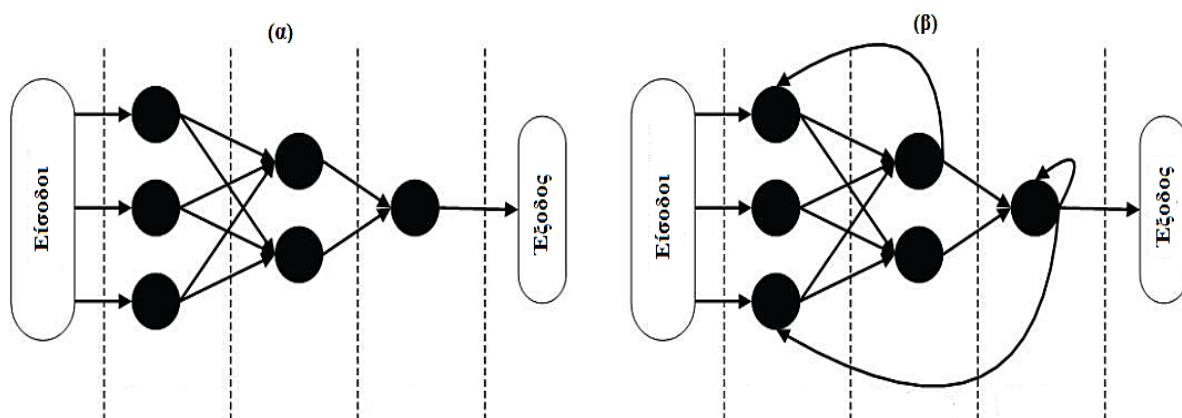
Το τεχνητό νευρωνικό δίκτυο είναι μία ομάδα διασυνδεδεμένων τεχνητών νευρώνων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με συντονισμένο τρόπο. Είναι στην πραγματικότητα ένα μαζικός παράλληλα καταναμημένος επεξεργαστής που έχει τη φυσική ροπή να αποθηκεύει εμπειρική γνώση και να τη διαθέτει προς χρήση (Kalogirou, 2004). Μοιάζει με τον ανθρώπινο εγκέφαλο σε δύο σημεία (Kalogirou, 2004):

- α) Το δίκτυο αποκτά τη γνώση από το περιβάλλον μέσω μίας διαδικασίας μάθησης.
 β) Οι σύνδεσμοι μεταξύ των νευρώνων, γνωστοί ως συναπτικά βάρη, χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση της γνώσης (Kalogirou, 2004).

Τα τεχνητά νευρωνικά αποτελούνται από ένα πλήθος τεχνητών νευρώνων που είναι οργανωμένοι σε μία σειρά από στιβάδες ή επίπεδα (layers). Το πρώτο από αυτά τα επίπεδα ονομάζεται επίπεδο εισόδου (input layer) και χρησιμοποιείται για την εισαγωγή δεδομένων. Στη συνέχεια, ακολουθούν προαιρετικά ένα ή περισσότερα κρυμμένα επίπεδα (hidden layer) και στο τέλος υπάρχει το επίπεδο εξόδου (output layer) (Kalogirou, 2004). Οι νευρώνες έχουν δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να λειτουργούν παράλληλα. Πρώτον, η πληροφορία που χρειάζεται κάθε νευρώνας την αποκτά από τις εισόδους του και μόνο και δεύτερον παράγουν μία μόνο τιμή εξόδου. Η τιμή αυτή μεταδίδεται διαμέσου των συνδέσεων στους υπόλοιπους νευρώνες ή αποτελεί μέρος της συνολικής εξόδου του νευρώνα (Ματσατσίνης κ.α., 2005).

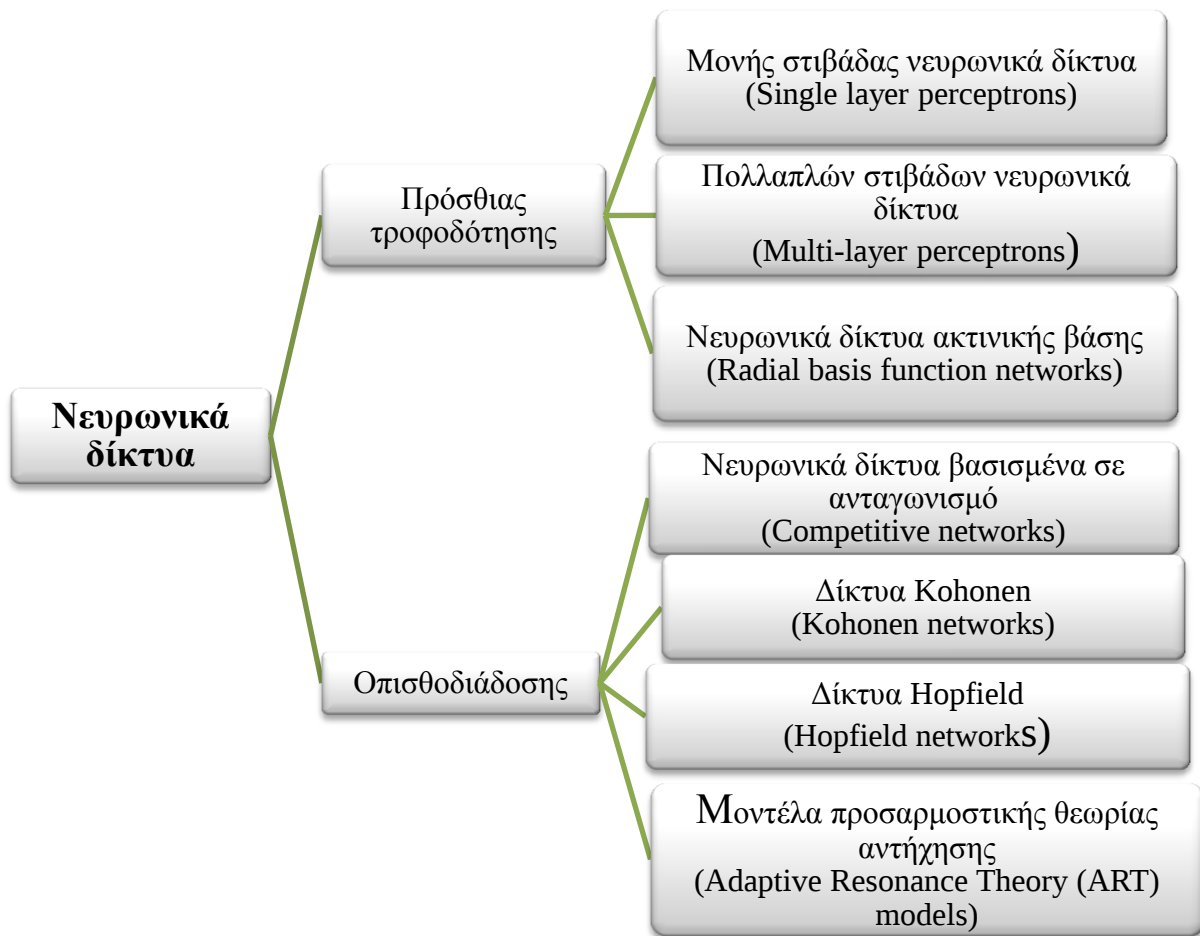
Τα νευρωνικά δίκτυα μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες ανάλογα με τον κανόνα εκμάθησης/εκπαίδευσης, τη συνάρτηση και την αρχιτεκτονική (τοπολογία) του δικτύου (Chiang et al., 2004). Η αρχιτεκτονική ενός νευρωνικού δικτύου αντιπροσωπεύει μια διαμόρφωση που δείχνει την ομαδοποίηση των μονάδων (νευρώνων) καθώς επίσης και τη διασύνδεση μεταξύ τους. Με βάση τις αρχιτεκτονικές τους δομές τα νευρωνικά δίκτυα μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Kamruzzaman et al., 2006):

- α) Στα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα πρόσθιας τροφοδότησης (feed forward), όπου η ροή πληροφορίας είναι μονής κατεύθυνσης και συγκεκριμένα το σήμα των πληροφοριών διαδίδεται προς την πρόσθια κατεύθυνση (Σχήμα 4.10α).
 β) Στα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα οπισθοδιάδοσης/ανατροφοδότησης (feedback), όπου οι τελικές εξοδοί ανατροφοδοτούνται πάλι στο πρώτο επίπεδο εισαγωγής (Σχήμα 4.10β).



Σχήμα 4.10: Τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (α) πρόσθιας τροφοδότησης (feed forward), (β) οπισθοδιάδοσης/ανατροφοδότησης (Krenker et al., 2011).

Τυπικά νευρωνικά δίκτυα κάθε κατηγορίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11 που ακολουθεί.

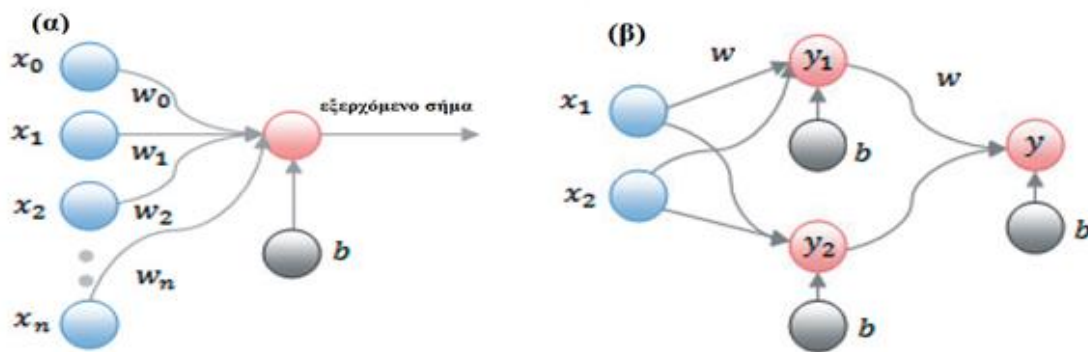


Σχήμα 4.11: Ταξινόμηση τεχνητών νευρωνικών δικτύων με αρχιτεκτονική πρόσθιας τροφοδότησης και οπισθοδιάδοσης (Jain et al., 1996).

4.3.4. Πολλαπλών στιβάδων ή Πολυστιβαδικά νευρωνικά δίκτυα (Multi-layer perceptrons, MLPs)

Η ανάπτυξη των τεχνητών νευρωνικών δικτύων βασίστηκε στην αρχική ιδέα του Rosenblatt (1958), ο οποίος εισήγαγε την έννοια της μονάδας του Perceptron (Αισθητήρα ή Λειτουργικό Νευρωνικό Δίκτυο). Η πιο απλή μορφή perceptron είναι το μονοστρωματικό που είναι μία απλή τοπολογία δικτύου πρόσθιας τροφοδότησης χωρίς κρυφά επίπεδα και ιστορικά αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Η δομή του νευρωνικού δικτύου μονής στιβάδας περιλαμβάνει έναν αριθμό εισερχόμενων ($x_1, x_2, \dots, x_n$), έναν αριθμό βαρών ($w_1, w_2, \dots, w_n$), μία πόλωση και ένα εξερχόμενο σήμα και απεικονίζεται στο Σχήμα 4.12α (Farmaki et al., 2010).

Οι περιορισμένες όμως δυνατότητες του νευρωνικού δικτύου μονής στιβάδας, οδήγησε στην προοδευτική ανάπτυξη περισσότερο προχωρημένων μοντέλων, των Πολλαπλών στιβάδων ή Πολυστιβαδικών Νευρωνικών δικτύων (Σχήμα 4.12β): η προσθήκη των ενδιάμεσων στιβάδων έδρασε καταλυτικά και μπόρεσε να δοθεί λύση σε ένα πλήθος προβλημάτων με τη βοήθεια των τεχνητών νευρωνικών δικτύων (Farmaki et al., 2010).



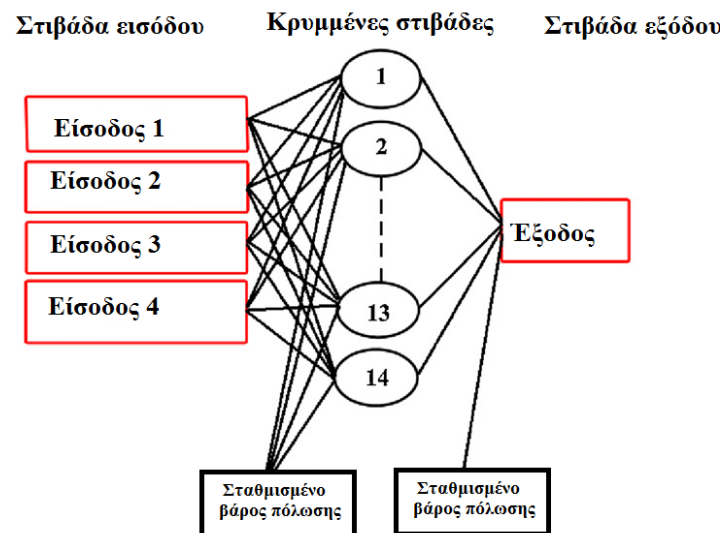
Σχήμα 4.12: Απεικόνιση (α) των νευρωνικών δικτύων μονής στιβάδας και (β) πολλαπλών στιβάδων (Farmaki et al., 2010).

Τα Πολυστιβαδικά Νευρωνικά δίκτυα, αποτελούν γενίκευση του μονοστρωματικού perceptron και περιλαμβάνουν εκτός από τη στιβάδα εισόδου και τη στιβάδα εξόδου (αποκρίσεων), ένα ή περισσότερα στρώματα κρυμμένων/κρυφών στιβάδων (hidden layers). Με την προσθήκη ενός ή περισσότερων κρυμμένων επιπέδων, το δίκτυο έχει την δυνατότητα να προσεγγίζει συναρτήσεις μεγαλύτερης πολυπλοκότητας (Khataee and Kasiri, 2010).

Κάθε νευρώνας δέχεται μια σειρά τιμών εισόδου και αποδίδει μια τιμή εξόδου. Οι νευρώνες του πρώτου κρυμμένου επιπέδου λαμβάνουν ως τιμές εισόδου τις τιμές των νευρώνων του επιπέδου εισόδου με το οποίο είναι συνδεδεμένοι μέσω των συνάψεων. Όλα τα υπόλοιπα κρυμμένα επίπεδα λαμβάνουν ως τιμές εισόδου, τις τιμές εξόδου των νευρώνων των κρυμμένων επιπέδων με τα οποία είναι συνδεδεμένα. Το σύνολο των τιμών εξόδου στο επίπεδο εξόδου (τελευταίο επίπεδο του δικτύου), αποτελεί και την απόκριση του δικτύου για τα δεδομένα που εισάγονται στους κόμβους εισόδου (Khataee and Kasiri, 2010). Στο Σχήμα 4.13 απεικονίζεται ένα δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης με μία κρυμμένη στιβάδα και 14 νευρώνες (Khataee and Kasiri, 2010).

Τα Πολυστιβαδικά Νευρωνικά δίκτυα (Multi-layer perceptions, MLPs) αποτελούν τα πλέον χρησιμοποιούμενα δίκτυα της κατηγορίας των νευρωνικών δικτύων πρόσθιας τροφοδότησης (Jain et al., 1996). Η βασική λειτουργία που επιτελεί ένα πολυστιβαδικό perceptron (MLP) είναι η απεικόνιση (mapping) του σήματος από το χώρο των εισόδων στο

χώρο των εξόδων, χρησιμοποιώντας τα ζεύγη εκπαίδευσης και τους κατάλληλους αλγορίθμους εκπαίδευσης (Al-Bulushi et al., 2012). Έτσι το MLP έχει χρησιμοποιηθεί με ιδιαίτερη επιτυχία για την κατασκευή συστημάτων πρόβλεψης (prediction), για την ταξινόμηση προτύπων (classification), για την κατασκευή μοντέλων από δεδομένα (data fitting), για τον έλεγχο συστημάτων, μέχρι και για την επίλυση μερικών διαφορικών εξισώσεων. Επιπλέον, τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά εργαλεία της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης (Agatonovic-Kustrin and Beresford, 2000; Bezarra et al., 2008).



Σχήμα 4.13: Δίκτυο πρόσθιας τροφοδότησης με μία κρυμμένη στιβάδα και 14 νευρώνες (Khataee and Kasiri, 2010).

4.3.4.1. Βασικά χαρακτηριστικά πολυστιβαδικών τεχνητών νευρωνικών δικτύων

Τα βασικά χαρακτηριστικά των πολυστιβαδικών τεχνητών νευρωνικών δικτύων μπορούν να συνοψιστούν στα εξής (Farmaki et al., 2010):

1. Τα εισερχόμενα δεδομένα $x_1, x_2, \dots, x_i$.
2. Μια ομάδα μονάδων επεξεργασίας (οι νευρώνες).
3. Συνδέσεις για κάθε μονάδα (κάθε σύνδεση καθορίζεται από βάρη w_{ij} μεταξύ των μονάδων i και j).
4. Εξερχόμενα δεδομένα (output, y_j), ένα για κάθε νευρώνα.
5. Ένα σταθμισμένο βάρος πόλωσης b (bias) για κάθε νευρώνα.
6. Ένας κανόνας “διάδοσης ή εισόδου”, ο οποίος καθορίζει (αποφασίζει / διαχωρίζει) τα πραγματικά εισερχόμενα δεδομένα (άθροισμα S) από τα εξωτερικά εισερχόμενα δεδομένα / ερεθίσματα X_i .

7. Μια συνάρτηση “ενεργοποίησης” f (συνήθως σιγμοειδή), η οποία καθορίζει την σχέση ανάμεσα στο άθροισμα των εισερχομένων και το εξερχόμενο y_j της μονάδας.
8. Μια μέθοδος (αλγόριθμος) για τη διαρκή ενημέρωση του μοντέλου και αξιολόγηση της πληροφoρίας.

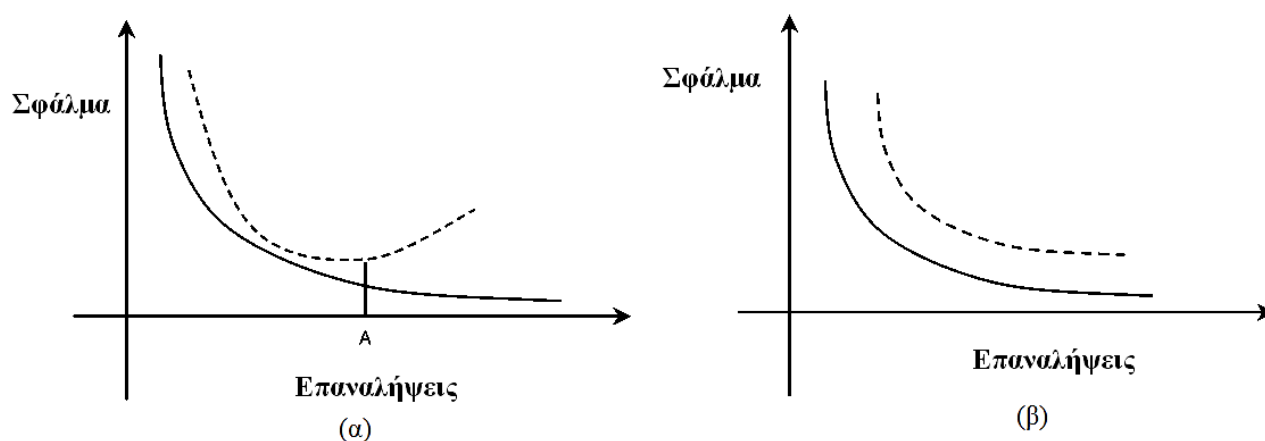
4.3.4.2. «Εκπαίδευση»/«Εκμάθηση» νευρωνικών δικτύων

Μεταξύ των εξαιρετικών ιδιοτήτων των νευρωνικών δικτύων, η ικανότητα της εκμάθησης «learning» από το περιβάλλον για τη βελτίωση της απόδοσης του είναι αναμφισβήτητη η πιο σημαντική. Η μάθηση είναι μια δυναμική και επαναληπτική διαδικασία που τροποποιεί τις παραμέτρους του δικτύου. Αυτή η διαδικασία είναι μια ανταπόκριση στα σήματα που δέχεται το δίκτυο από το περιβάλλον του. Η πολυσύνθετη συσχέτιση του όρου εκπαίδευση με διάφορες έννοιες που εξαρτώνται από την οπτική γωνία των επιστημών κάνει ιδιαίτερα δύσκολη τη συμφωνία για ένα κοινά αποδεκτό ορισμό (Khataee and Kasiri, 2010). Σύμφωνα με τον ορισμό που προτάθηκε από τους Mendel και McClaren (1970) η εκμάθηση είναι μια διαδικασία με την οποία οι μη εξαρτημένες παράμετροι ενός νευρωνικού δικτύου προσαρμόζονται μέσω μιας διαδικασίας διέγερσης από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το δίκτυο (Mendel and McClaren, 1970).

Στα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα χρησιμοποιούνται δύο τύποι εκπαίδευσης: η επιβλεπόμενη (supervised) και η μη επιβλεπόμενη (unsupervised) εκπαίδευση. Η επιβλεπόμενη ή με επίβλεψη εκμάθηση είναι μία διαδικασία που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός εξωτερικού εκπαιδευτή που γνωρίζει εις βάθος το περιβάλλον στο οποίο εξελίσσεται ο νευρώνας (Khataee and Kasiri, 2010). Κάνει χρήση μιας ομάδας δειγμάτων (cases ή pattern) η οποία περιέχει εισερχόμενα δεδομένα (inputs) συνδυασμένα με τις εξερχόμενες αποκρίσεις (outputs) με σκοπό να χτίσει μια σχέση μεταξύ τους. Οι εξερχόμενες αποκρίσεις είναι ήδη γνωστές από την αρχή και τα ΤΝΔ υπολογίζουν και διαμορφώνουν κατάλληλα τα βάρη, κατά τη διάρκεια μιας σειράς εποχών (epochs iterations), ώστε οι θεωρητικές τιμές και οι υπολογιζόμενες αποκρίσεις να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερες (Farmaki et al., 2010). Αυτό σημαίνει ότι το σφάλμα πρόβλεψης στην ομάδα εκμάθησης ελαχιστοποιείται με την κατάλληλη διαμόρφωση των βαρών. Αν το μοντέλο εκπαιδευτεί σωστά, θα είναι ικανό να προβλέψει τις εξερχόμενες αποκρίσεις καθώς πλέον θα γνωρίζει τη σχέση μεταξύ εισερχομένων και εξερχόμενων αποκρίσεων (Farmaki et al., 2010). Η εκπαίδευση συνήθως τερματίζεται και ως εκ τούτου επιτυγχάνεται όταν το κριτήριο ελέγχου της ποιότητας του δικτύου, δηλαδή το μέσο σφάλμα του συνόλου εκπαίδευσης ή η μεταβολή του φθάσει μία

επιθυμητή τιμή. Θα πρέπει δηλαδή η συνάρτηση σφάλματος που μετράει τη διαφορά μεταξύ υπολογισμένων (calculated) και επιθυμητών (desirable) αποκρίσεων, να ελαχιστοποιηθεί (Antonopoulou et al., 2012a). Στη μη επιβλεπόμενη εκπαίδευση το δίκτυο εφοδιάζεται με μια ομάδα ελέγχου χωρίς να δίνεται καμία διαθέσιμη βοήθεια για την επιθυμητή απόκριση (Farmaki et al., 2010).

Ένα δίκτυο με περισσότερα από τα αναγκαία βάρη, δημιουργεί μία πολύπλοκη συνάρτηση και είναι επιρρεπές στην «υπέρ-εκπαίδευση» (over-learning)/ «υπέρ-προσαρμογή» (over-training). Αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο μπορεί να απομνημονεύσει την ομάδα των νευρώνων εκμάθησης και ως εκ τούτου η δυνατότητα του για γενίκευση περιορίζεται καθώς καθίσταται λιγότερο ικανό να γενικεύσει σε άλλα ζεύγη εισερχόμενων-εξερχόμενων. Η λύση στο πρόβλημα της υπέρ-προσαρμογής του δικτύου δίνεται από τη χρήση μιας ομάδας δειγμάτων-δεδομένων, της ομάδας επικύρωσης (validation ή selection set). Η ομάδα αυτή αξιολογεί την απόδοση του νευρωνικού δικτύου από ανεξάρτητη σκοπιά: καθώς διεξάγεται η εκμάθηση υπολογίζονται τα σφάλματα εκπαίδευσης και επικύρωσης. Εάν το πρώτο μειώνεται και το δεύτερο αυξάνεται, τότε το δίκτυο τείνει προς την υπέρ-εκπαίδευση (Σχήμα 4.14α). Στην περίπτωση που τα σφάλματα εκπαίδευσης και επικύρωσης συγκλίνουν, τότε το δίκτυο έχει εκπαιδευτεί σωστά (Σχήμα 4.14β). Όμοια, ένα δίκτυο που δεν διαθέτει την απαραίτητη πολυπλοκότητα και περιλαμβάνει λιγότερα από τα απαραίτητα βάρη μπορεί να αποτύχει να μοντελοποιήσει τα δεδομένα, οδηγώντας σε ατελή μάθηση (Farmaki et al., 2010).



Σχήμα 4.14: (α) Υπέρ-προσαρμογή ενός δικτύου (ξεκινά στο σημείο Α). Η συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει την ομάδα εκμάθησης, ενώ η διακεκομμένη γραμμή την ομάδα επικύρωσης β) Ιδανική καμπύλη απόδοσης ενός δικτύου (Farmaki et al., 2010).

Τα πολυστιβαδικά perceptron είναι κατάλληλα για την επίλυση πλήθους πολύπλοκων προβλημάτων και εκπαιδεύονται με επιβλεπόμενη μάθηση χρησιμοποιώντας συνήθως τον

αλγόριθμο ανάστροφης διάδοσης λάθους (Back Propagation, BP). Ο αλγόριθμος ανάστροφης διάδοσης λάθους είναι μια διαδικασία βελτιστοποίησης επικλινούς καθόδου (gradient descent optimization procedure) η οποία ελαχιστοποιεί το μέσο τετραγωνικό σφάλμα μεταξύ της επιθυμητής εξόδου και της εξόδου του δικτύου. Η παραπάνω διαδικασία ελαχιστοποίησης μπορεί να θεωρηθεί σαν μια αναζήτηση του ολικού ελαχίστου της συνάρτησης του σφάλματος, η οποία έχει σαν παραμέτρους τις τιμές των βαρών. Η διόρθωση που γίνεται κάθε φορά προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει το σφάλμα διαλέγοντας να κάνει εκείνες τις αλλαγές που φαίνεται να το μειώνουν τοπικά. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου ένα δίκτυο που εκπαιδεύεται με αυτή τη μέθοδο πέφτει σε τοπικά ελάχιστα (local minima) ή/και παραλύει πλήρως (network paralysis) (Βλαχάβας κ.α., 2006). Σημαντικό πλεονέκτημα του αλγορίθμου ανάστροφης διάδοσης είναι οι χαμηλές απαιτήσεις του σε μνήμη σε σχέση με άλλους αλγορίθμους (Farmaki et al., 2010).

Ένας βελτιωμένος αλγόριθμος, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπου εφαρμόζεται και ο αλγόριθμος ανάστροφης διάδοσης και ενδείκνυται για δίκτυα με μεγάλο αριθμό βαρών και/ή πολλαπλών μονάδων εξόδου είναι ο αλγόριθμος συζυγών κλίσεων (conjugate gradient algorithm). Ο εν λόγω αλγόριθμος υπολογίζει το μέσο σφάλμα από όλα τα ζεύγη τιμών του συνόλου εκπαίδευσης, πριν την ενημέρωση των βαρών στο τέλος κάθε εποχής (Farmaki et al., 2010). Ο αλγόριθμος συζυγών κλίσεων για ένα δεδομένο αριθμό επαναλήψεων κατάφερε να μειώσει το σφάλμα πιο γρήγορα και να οδηγήσει σε μικρότερες τιμές σφάλματος (Bishop, 1992)

Οι μέθοδοι ψεύδο-Newton (Quasi-Newton) έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την εκπαίδευση των τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι ο αλγόριθμος Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Ο εν λόγω αλγόριθμος υπολογίζει μόνο μια προσέγγιση του αντιστρόφου του Εσσιανού πίνακα και δεν απαιτεί τον υπολογισμό των παραγώγων δευτέρας τάξεως. Έχει καλές ιδιότητες σύγκλισης και παρουσιάζει αριθμητική σταθερότητα. Ωστόσο, κύριο μειονέκτημα του αλγορίθμου BFGS είναι η ανάγκη για τον υπολογισμό της προσέγγισης του αντιστρόφου του Εσσιανού πίνακα σε κάθε επανάληψη, που καθιστά τη μέθοδο αυτή υπολογιστικά ακριβή. Επιπλέον, οι απαιτήσεις του σε χώρο αποθήκευσης είναι αυξημένες ειδικά σε μεγάλης κλίμακας προβλήματα (Farmaki et al., 2010; Khataee and Kasiri, 2010; Bishop, 1995).

4.3.5. Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα τεχνητών νευρωνικών δικτύων

Τα πλεονεκτήματα των τεχνητών νευρωνικών δικτύων συνοψίζονται στα εξής (Farmaki et al., 2010):

- ☑ Δεν απαιτείται καμία γνώση για τις συσχετίσεις ανάμεσα στις εισερχόμενες (inputs) και εξερχόμενες μεταβλητές (outputs). Οι σχέσεις αφομοιώνονται με διαρκή, επαναλαμβανόμενη εκπαίδευση.
- ☑ Η συνολική διαδικασία εύρεσης του βέλτιστου μοντέλου “αφομοιώνει” όσο το δυνατό λιγότερες μεταβλητές με τη μέγιστη δυνατή πληροφορία.
- ☑ Επιτρέπουν και ενθαρρύνουν μη γραμμικές σχέσεις μεταξύ των δεδομένων, με αποτέλεσμα την καλύτερη προσαρμογή σε αυτά και αποδοτικότερη προσέγγιση της επιθυμητής συνάρτησης.
- ☑ Παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στο “θόρυβο”, παρέχοντας ακριβείς προβλέψεις ανεξάρτητα από την παρουσία αβέβαιων δεδομένων και σφαλμάτων μέτρησης.
- ☑ Προσφέρουν υψηλό βαθμό “παραλληλίας”, το οποίο συνεπάγεται γρήγορη επεξεργασία αποτελεσμάτων και μεγαλύτερη ανοχή σε μικρή ικανότητα επεξεργασίας του υπολογιστικού συστήματος (hardware).
- ☑ Η εκπαίδευση, η ευκολία στη χρήση και η προσαρμοστικότητα των δικτύων επιτρέπουν την αναβάθμιση των μοντέλων, αλλάζοντας την εσωτερική τους δομή, ανάλογα με τις αλλαγές του “περιβάλλοντος”.
- ☑ Η ικανότητα “γενίκευσης”, η οποία επιτρέπει την εφαρμογή καινούργιων δεδομένων εισόδου διαφορετικά από αυτά για τα οποία εκπαιδεύτηκε δίνοντας ορθές εξόδους.
- ☑ Τα νευρωνικά δίκτυα θεωρητικά μπορούν να προσεγγίσουν οποιαδήποτε συνεχή συνάρτηση.
- ☑ Η λειτουργία τους βασίζεται σε λιγότερες παραδοχές και περιορισμούς για την κατανομή των δεδομένων, από ότι οι παραδοσιακές στατιστικές τεχνικές.
- ☑ Η ποικιλία μοντέλων (αρχιτεκτονικών δομών και αλγορίθμων) προσφέρουν πολλές δυνατότητες επίλυσης σε πληθώρα προβλημάτων.
- ☑ Πολλές τεχνικές των νευρωνικών δικτύων μπορούν να “λειτουργήσουν” ανεξάρτητα, αξιοποιώντας και επιλέγοντας μεταβλητές, “κατασκευάζοντας” το μοντέλο και επικυρώνοντας αυτό σε επόμενο στάδιο, χωρίς την βοήθεια άλλων μεθόδων.

Δε πρέπει ωστόσο να παραληφθεί η αναφορά σε κάποια μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, στα οποία συγκαταλέγονται τα εξής (Farmaki et al., 2010):

- ✖ Η τελική λύση εξαρτάται από τις αρχικές συνθήκες του δικτύου. Οι διαδικασίες εκμάθησης και επικύρωσης φαίνεται να εξαρτώνται πλήρως από τα αρχικά βάρη.
- ✖ Το τελικό αποτέλεσμα είναι σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ένα αποτέλεσμα “black-box”.
- ✖ Είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς τη σχετική σημασία των εισερχόμενων μεταβλητών. Αρκετοί συνδυασμοί αυτών, πρέπει να δοκιμαστούν, εφόσον η πληθώρα μεταβλητών μπορεί εύκολα να οδηγήσει σε υπέρ-προσαρμογή του μοντέλου.
- ✖ Συνήθως υπάρχουν πολλά τοπικά ελάχιστα στην επιφάνεια σφάλματος. Είναι σχεδόν απίθανο να εγγυηθεί κάποιος ότι έχει απόλυτα προσεγγίσει το συνολικό ελάχιστο.
- ✖ Χρειάζεται συνήθως μεγάλος αριθμός δειγμάτων για την “εκπαίδευση” του δικτύου.
- ✖ Η επέκταση των αποτελεσμάτων τους για διευρυμένες περιοχές δεδομένων (extrapolation) είναι απαγορευτική.
- ✖ Δεν είναι πάντα προσαρμόσιμα σε νέα δεδομένα και συνήθως σε τέτοιες περιπτώσεις, απαιτείται η επανεκπαίδευση του δικτύου.

5. ΥΛΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1. Πρότυπες ενώσεις-Διαλύτες-Αντιδραστήρια-Υλικά

5.1.1. Πρότυπες ενώσεις

- ☞ Metribuzin, πενταχλωροφαινόλη, φαινόλη σε στερεή μορφή καθαρότητας 99,9% του οίκου Sigma Aldrich.
- ☞ DEET σε υγρή μορφή καθαρότητας 97,6% του οίκου Sigma Aldrich (Fluka).
- ☞ 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη σε υγρή μορφή καθαρότητας >98% του οίκου TCI (TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO.).
- ☞ $K_2Cr_2O_7$ σε στερεή μορφή υψηλής καθαρότητας >98% του οίκου Fluka.
- ☞ Κυστεΐνη υψηλής καθαρότητας της εταιρείας Perkin Elmer.

5.1.2. Διαλύτες

- ☞ Υπερκάθαρο νερό milli-Q ειδικής αντίστασης 18,2 MΩ cm στους 25°C.
- ☞ Νερό χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-grade) του οίκου Merck (Darmstadt, Germany).
- ☞ Ακετονιτρίλιο χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-grade) του οίκου Merck (Darmstadt, Germany).
- ☞ Μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας (HPLC-grade) του οίκου Merck (Darmstadt, Germany).
- ☞ Οξικός αιθυλεστέρας υψηλής καθαρότητας του οίκου Carl Roth GmbH&Co.
- ☞ Ισοπροπανόλη υψηλής καθαρότητας του οίκου Merck (Darmstadt, Germany).

5.1.3. Αντιδραστήρια-Υλικά

- ☞ TiO_2 της εταιρείας Degussa (Evonik) P25 με αναλογία ανατάση/ρουτιλίου 75:25, μη πορώδες, με μέσο μέγεθος κόκκων 30 nm και ενεργό επιφάνεια $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.
- ☞ TiO_2 τροποποιημένο με άζωτο και φθόριο παρασκευασμένο με τη μέθοδο πηκτής-γαλακτώματος (sol-gel).
- ☞ Χουμικό οξύ από λιγνίτη (Lignite Humic acid, LHA) που έχει απομονωθεί σύμφωνα με το πρωτόκολλο απομόνωσης της Διεθνούς Ένωσης Χουμικών Ενώσεων (International Humic Substances Society, IHSS) (Drosos et al., 2009).

- Συνθετικό χουμικό οξύ (humic acid like polycondensate, HALP) που παρασκευάστηκε μέσω οξειδωτικού συμπολυμερισμού γαλλικού και πρωτοκατεχοϊκού οξέος (Giannakopoulos et al., 2009).
- Φουλβικό οξύ εδάφους (FA) που έχει απομονωθεί σύμφωνα με το πρωτόκολλο απομόνωσης της Διεθνούς Ένωσης Χουμικών Ενώσεων (International Humic Substances Society, IHSS) (Drosos et al., 2009).
- Αζίδιο του νατρίου (NaN_3) του οίκου Sigma-Aldrich.
- Ιωδιούχο κάλιο (KI) του οίκου Sigma-Aldrich.
- Πάρα-βενζοκινόνη (BQ) του οίκου Sigma-Aldrich.
- Οξαλικό οξύ (HCOOHCOOH) του οίκου Merck.
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu του οίκου Merck.
- Θεικό οξύ (H_2SO_4) 95-97% του οίκου Merck.
- Φορμικό οξύ (HCOOH) 98% του οίκου Merck.
- Φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) 85% του οίκου Riedel de Hën.
- Ανυδρο ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) του οίκου Fluka.
- Όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) του οίκου Merck.
- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) του οίκου Riedel de Hën.
- Χλωριούχο νάτριο (NaCl) του οίκου Merck.
- Νιτρικό κάλιο (KNO_3) του οίκου Merck.
- Ανυδρο θεικό νάτριο (Na_2SO_4) του οίκου J.T. Baker.
- Νιτροπρωσσικό νάτριο ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) του οίκου Sigma-Aldrich.
- Κιτρικό τρι-νάτριο ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) του οίκου Merck.
- Υποχλωριώδες νάτριο (NaClO) του οίκου Sigma Aldrich.
- Διάλυμα για την ενεργοποίηση (reconstitution) των βακτηρίων *Vibrio Fischeri* που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις τοξικότητας της εταιρείας SDI.
- Μεμβράνες διήθησης πόρων 0,45 μm HVLP της Millipore (Bedford, USA).
- Φίλτρα διήθησης Millex PVDF πόρων 0,45 μm της Millipore (Bedford, USA).
- Φίλτρα διήθησης Syringe-RC-Membrane πόρων 0,20 μm (Sortorius, Stedim Biotech, GmbH, Germany).
- Μίκρο-στήλες (catridges) εκχύλισης Oasis HLB (divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer) (60mg, 3 mL) του οίκου Waters (Mildford, MA, USA).

5.2. Συσκευές-Αναλυτικά Όργανα

5.2.1. Συσκευές

- ☞ Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας Suntest XLS+ του οίκου Atlas (Germany)
- ☞ Μαγνητικός αναδευτήρας VELP SCIENTIFICA.
- ☞ Συσκευή εκχύλισης 12 θέσεων (Visiprep Supelleo Bellefonte, Pa, USA) συνδεδεμένη με αντλία κενού KnFLAB (LABOPORT).
- ☞ Λουτρό υπερήχων Ultrasonic Cleaner Branson 200.
- ☞ Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού της εταιρείας Millipore Academic (Bedford, USA).

5.2.2. Αναλυτικά Όργανα

- ☞ Σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (Dionex P680 HPLC Chromatography) με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (Dionex PDA-100) και με χρωματογραφική στήλη Discovery C18, (250 mm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος πόρων) της εταιρείας Supelco (Bellefonte, PA, USA).
- ☞ Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας Dionex ICS-1500 με καταστολέα αγωγιμότητας (Dionex) ASRS Ultra II self-generating suppressor και στήλη ανιόντων IonPac (250 mm μήκος × 4 mm εσωτερική διάμετρος).
- ☞ Σύστημα αέριας χρωματογραφίας QP 2010 με ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας GC-MS με ιοντισμό πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (EI, Electron impact) της εταιρείας Shimadzu και χρωματογραφική στήλη SLB-5 ms (30 mm μήκος 0,25 mm εσωτερική διάμετρος και πάχους 0,25 μm) της Supelco (Bellefonte, PA, USA). Η οργανολογία ήταν εφοδιασμένη με αυτόματο δειγματολήπτη Shimadzu AOC-20s.
- ☞ Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής πίεσης UPLC-ESI-MS/MS της εταιρείας Thermo Fisher Scientific (Germany) με τεχνολογία γραμμικής παγίδας ιόντων (LIT, Linear Ion trap) και παγίδας ιόντων Orbitrap εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη Accela 2.2.1 200 θέσεων και χρωματογραφική στήλη C18 Hypersil Gold (100 mm x 2,1 mm εσωτερική διάμετρος, 1,9 μm μέγεθος πόρων) (Thermo Fisher Scientific, San Jose, USA).
- ☞ Αυτόματος αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα TOC V-csh της εταιρείας Shimadzu
- ☞ Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης της εταιρείας Hitachi, μοντέλο U-2000.

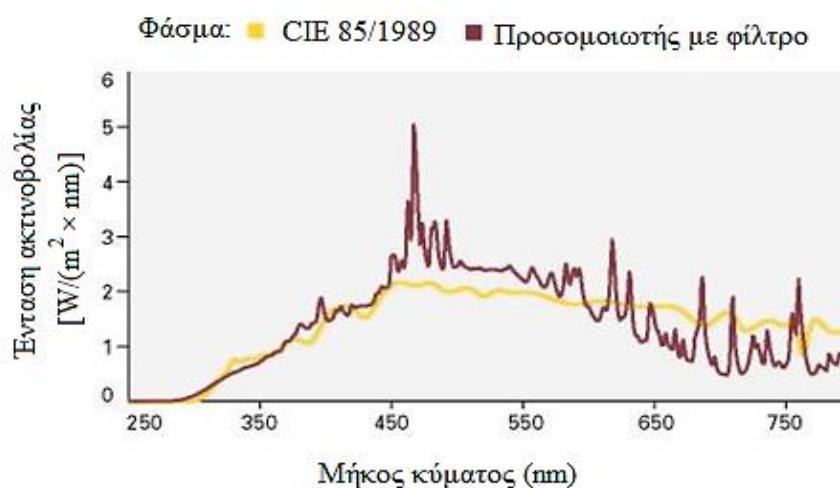
- ☞ Φασματοσκοπία ηλεκτρομαγνητικού παραμαγνητικού συντονισμού, με φασματόμετρο ER 200D της Bruker με συχνόμετρο της εταιρείας Agilent 5310A και λυχνία (Klystron) ως πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.
- ☞ Στοιχειακός αναλυτής της εταιρείας Perkin Elmer μοντέλο Series II 2400.
- ☞ Τοξικόμετρο Microtox Model 500 Analyzer (Azur Enviromental).
- ☞ Πεχάμετρο της εταιρείας Hanna μοντέλο HI 8424

5.3. Πειραματική πορεία φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης

Τα πειράματα φωτόλυσης και φωτοκατάλυσης των υδατικών διαλυμάτων όλων των μελετώμενων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas. Ο προσομοιωτής είναι εφοδιασμένος με λάμπα ξένου (Xe) ισχύος 2,2 kW και ειδικά φίλτρα για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκη κύματος $\lambda < 290$ nm. Το φάσμα εκπομπής του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Ο θάλαμος ακτινοβολήσης, στο κέντρο του οποίου τοποθετείται διπλότοιχος αντιδραστήρας Duran[®] (9,7cm εσωτερική διάμετρο, 12,8 cm εξωτερική διάμετρο, 9,5 cm ύψος δοχείου του αντιδραστήρα και 17,8 cm ολικό ύψος) ψυχόμενος με κυκλοφορία νερού, περικλείεται από κάτοπτρα για την επίτευξη της πλήρους ομογενοποίησης του φωτός, ψύχεται με κυκλοφορία αέρα και περιλαμβάνει ειδικούς αισθητήρες ρύθμισης και ελέγχου της θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας. Στα πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, ο καταλύτης (TiO_2 , NF- TiO_2) προστίθεται 30 λεπτά πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης σε 250 mL υδατικού διαλύματος και τίθεται υπό συνεχή ανάδευση, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης της διαλυμένης ένωσης στα σωματίδια του καταλύτη. Η ρύθμιση του pH σε όσα πειράματα ήταν απαραίτητη έγινε με την προσθήκη κατάλληλου όγκου οξέος (H_2SO_4) ή βάσης (NaOH) πριν την προσθήκη του καταλύτη. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβανόταν δείγματα όγκου 15 mL, διηθούνταν για την απομάκρυνση του καταλύτη και εν συνεχεία πραγματοποιούνταν οι απαραίτητες αναλύσεις. Για τα πειράματα με τις ενώσεις DEET, metribuzin, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ-πυραζίνη και βενζοϊκό οξύ χρησιμοποιήθηκαν οι μεμβράνες διήθησης πόρων 0,45 μm HVLP της Millipore (Bedford, USA), για την απομάκρυνση του καταλύτη. Για την πενταχλωροφαινόλη χρησιμοποιήθηκαν τα φίλτρα διήθησης Millex PVDF πόρων 0,45 μm της Millipore (Bedford, USA), ενώ για χουμικά οξέα χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα διήθησης Syringe-RC-Membrane πόρων 0,20 μm (Sartorius, Stedim Biotech, GmbH, Germany).



Σχήμα 5.1: Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas.

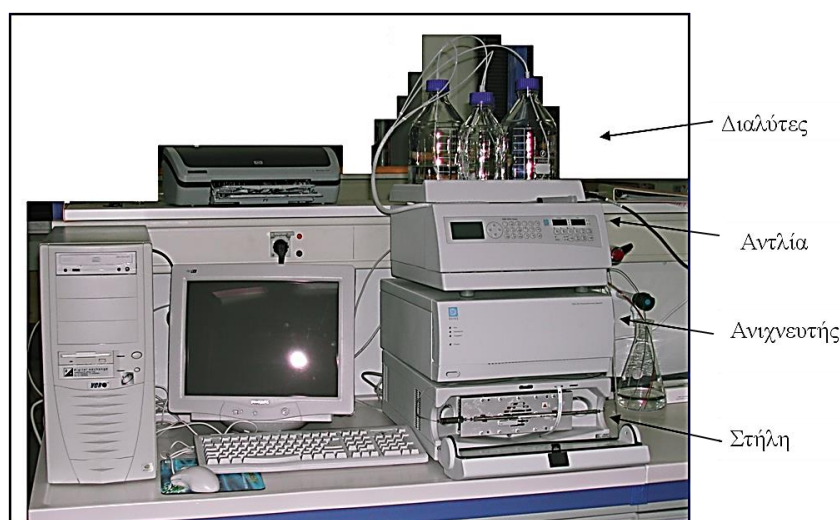


Σχήμα 5.2: Φάσμα εκπομπής προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (Atlas).

5.4. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων προτεραιότητας

Οι συγκεντρώσεις των οργανικών ρύπων προτεραιότητας, στα υδατικά δείγματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της εκάστοτε διεργασίας (προσρόφιση, φωτόλυση, φωτοκατάλυση) προσδιορίστηκαν σε σύστημα υγρής χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography) της εταιρείας Dionex. Το δείγμα (20 μL) εισήχθη στο σύστημα με απευθείας έγχυση και ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών νερού pH:3/ακετονιτριλίου, ανάλογα με το ρύπο (μητρική ένωση) που προσδιοριζόταν κάθε φορά. Η έκλουση έγινε ισοκρατικά με ρυθμό ροής 1 mL min^{-1} και θερμοκρασία 40°C . Η ανίχνευση των υπό μελέτη ρύπων πραγματοποιήθηκε στο κατάλληλο μήκος κύματος, ανάλογα με το φάσμα απορρόφησης τους. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται

τα κυριότερα χαρακτηριστικά της χρωματογραφικής ανάλυσης για κάθε μελετώμενο οργανικό ρύπο. Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό Chromeleon. Η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) του χρωματογραφικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης των DEET, metribuzin, βενζοϊκού οξέος, IPMP και PCP κυμάνθηκε από 0 % έως 3,8 %, από 0,5% έως 5,1%, από 1,1 % έως 4,2 %, από 0,2 % έως 5,6 % και 1,2 % έως 4,4%, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.3: Σύστημα χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης HPLC DIONEX P680.

Πίνακας 5.1: (Α) Μήκος κύματος ανίχνευσης λ (nm), κινητική φάση, χρόνος κατακράτησης R_t (λεπτά), όριο ανίχνευσης LOD (mg L^{-1}) και όριο ποσοτικοποίησης LOQ (mg L^{-1}) του χρωματογραφικού προσδιορισμού των επιλεγμένων οργανικών ενώσεων, (Β) Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης και συντελεστής συσχέτισης R^2 .

(Α) Ένωση	λ (nm)	Κινητή φάση ($\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$)	R_t (λεπτά)	LOD (mg L^{-1})	LOQ (mg L^{-1})
DEET	210	50:50	7,817	0,03	0,10
Metribuzin	211	70:30	4,167	0,03	0,10
Benzoic acid	228	70:30	8,033	0,02	0,07
ISMP	212	30:70	6,100	0,04	0,13
PCP	214	25:75	5,600	0,02	0,07
(Β) Ένωση	Εξίσωση πρότυπης καμπύλης			R^2	
DEET	$y=2,45x - 0,03$			0,9999	
Metribuzin	$y=1,10x + 0,11$			0,9999	
Benzoic acid	$y=1,66x - 0,12$			0,9998	
ISMP	$y=1,14x + 0,04$			1,000	
PCP	$y=5,55x - 0,1$			0,9999	

5.5. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων

Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Folin-Ciocalteu (Box, 1983). Η εν λόγω μέθοδος ανιχνεύει το σύνολο των υδρόξυ-φαινυλομάδων (phenolic hydroxyl groups) που περιέχονται σε ένα δείγμα, χωρίς όμως να τις διαχωρίζει. Το κύριο αντιδραστήριο της μεθόδου, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-μολυβδαινικά ($H_3PMo_{12}O_{40}$) και φωσφο-βολφραμικά ($H_3PW_{12}O_{40}$) ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μείγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 765 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, η αλκαλικότητα των δειγμάτων ρυθμίστηκε με διάλυμα Na_2CO_3 . Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ολικών φαινολικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με την πρότυπη καμπύλη αναφοράς με εξίσωση $y = 0,11 + 0,008x$ και $R^2 = 0,9998$. Η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) του φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων κυμάνθηκε από 0,2 % έως 9,1%.

5.6. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI)

Ο προσδιορισμός του Cr (VI) πραγματοποιήθηκε με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο του διφαινυλο-καρβαζιδίου (diphenyl-carbazide). Η μέθοδος στηρίζεται στο σχηματισμό ερυθροπορφυρού διαλύματος με την προσθήκη του διφαινύλου καρβαζιδίου σε ισχυρώς όξινες συνθήκες (Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 3500-Cr D. 3-59). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε με την πρότυπη καμπύλη αναφοράς με εξίσωση $y = 4,11 + 0,005x$ και $R^2 = 0,9997$. Η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) του φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης του Cr (VI) κυμάνθηκε από 0,3 % έως 8,5%.

5.7. Μελέτη ανοργανοποίησης των οργανικών ρύπων

Στην προσπάθεια να εκτιμηθεί ο βαθμός ανοργανοποίησης των μητρικών ενώσεων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα και ανόργανων ιόντων που μπορεί να προκύψουν από την αποδόμηση των μελετώμενων οργανικών ρύπων ανάλογα με τη χημική τους δομή, εκτός του βενζοϊκού οξέος λόγω της μη ύπαρξης ετεροατόμου. Για το

DEET, 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη και metribuzin προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών ιόντων, ενώ για την πενταχλωροφαινόλη η συγκέντρωση των χλωριούχων ιόντων. Επιπλέον για το metribuzin, λόγω της ύπαρξης ατόμου θείου στο μόριο του, προσδιορίστηκε και η συγκέντρωση των θειικών ιόντων.

5.7.1. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Για την εκτίμηση του βαθμού ανοργανοποίησης των οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα στον αναλυτή TOC V-csh της εταιρείας Shimadzu (Σχήμα 5.4) με απευθείας έγχυση των διηθημένων δειγμάτων που είχαν ληφθεί ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διαδικασία της ακτινοβόλησης. Η αρχή λειτουργίας του αυτομάτου αναλυτή TOC, στηρίζεται στην καταλυτική οξείδωση του ολικού άνθρακα (TC) προς διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο διέρχεται από ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer) και ποσοτικοποιείται. Ακολούθως, ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται ο ανόργανος άνθρακας (IC) υπό τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα, μετά τη διέλευση του δείγματος από διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και τη μετατροπή των ανθρακικών αλάτων σε διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, ο οργανικός άνθρακας υπολογίζεται από τη διαφορά ολικού και ανόργανου άνθρακα.

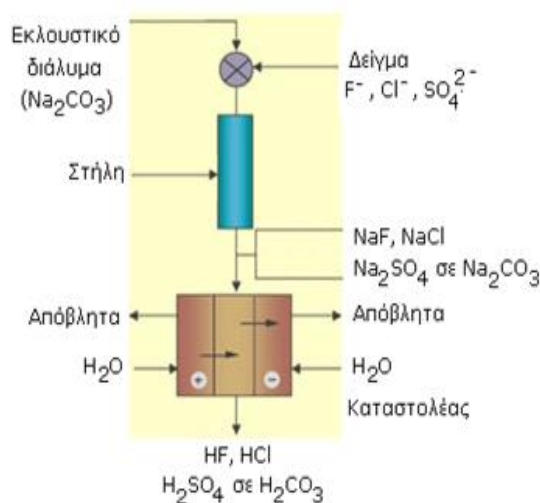
Για τον προσδιορισμό του μη πτητικού οργανικού άνθρακα (NPOC), το δείγμα οξινίζεται με φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) σε pH 2 με 3. Ακολούθως διαβιβάζεται φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) το οποίο απομακρύνει το διαλυμένο στο δείγμα διοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα. Στο δείγμα παραμένει μόνο ο οργανικός μη πτητικός άνθρακας. Αν στο δείγμα περιέχεται και πτητικός οργανικός άνθρακας, αυτός απομακρύνεται με αυτή τη διαδικασία. Κατόπιν το δείγμα (το οποίο περιέχει πλέον μόνο τον μη πτητικό οργανικό άνθρακα), εισάγεται στο σωλήνα καύσης όπου οξειδώνεται και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Το φέρον αέριο ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα ανιχνεύεται. Η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα κυμάνθηκε από 2,8 % έως 10,5%.



Σχήμα 5.4: Αυτόματος αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα TOC V-csh της εταιρείας Shimadzu.

5.7.2. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανιόντων (νιτρικών, νιτρωδών, θεικών και χλωριούχων ιόντων)

Ο προσδιορισμός των νιτρικών, νιτρωδών, θεικών και χλωριούχων ιόντων πραγματοποιήθηκε με ιοντικό χρωματογράφο Dionex ICS1500 εφοδιασμένο με στήλη IonPac AS9-HC (250 mm μήκος × 4 mm εσωτερική διάμετρος) και καταστολέα αγωγιμότητας ASRS Ultra II. Δείγμα 25 μL εισήχθη με απευθείας έγχυση στο σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας (Σχήμα 5.5) και ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα άνυδρου NaHCO_3 συγκέντρωσης 9 mM με ταχύτητα ροής 1 mL min^{-1} . Στον Πίνακα 5.2 συνοψίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά της χρωματογραφικής ανάλυσης για κάθε μελετώμενο ανιόν. Η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) του χρωματογραφικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης των Cl^- , NO_2^- , NO_3^- και SO_4^{2-} ιόντων κυμάνθηκε από 0,2 % έως 3,5%, από 1,2 % έως 5,5%, από 0,9 % έως 4,7% και από 0,6 % έως 3,6 %, αντίστοιχα.



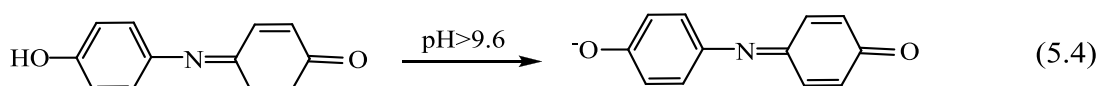
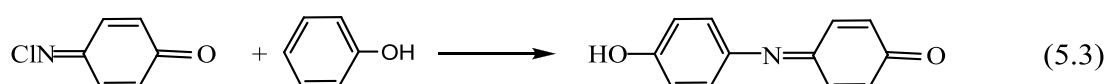
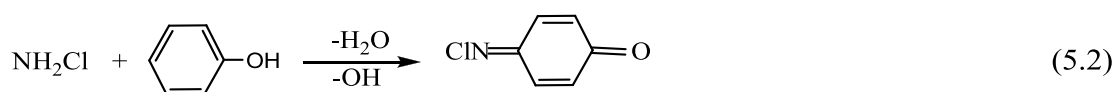
Σχήμα 5.5: Οργανολογία ιοντικής χρωματογραφίας με καταστολέα εκλούσματος (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).

Πίνακας 5.2: Χρόνος κατακράτησης Rt (λεπτά), όριο ανίχνευσης LOD (mg L⁻¹), όριο ποσοτικοποίησης LOQ (mg L⁻¹), εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης και συντελεστής συσχέτισης R² του χρωματογραφικού προσδιορισμού των ανόργανων ανιόντων.

Ανιόν	Rt (λεπτά)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	R ²
Cl ⁻	4,907	0,05	0,17	y=0,15x - 0,009	0,9996
NO ₂ ⁻	5,710	0,05	0,17	y=0,08x - 0,006	0,9989
NO ₃ ⁻	7,690	0,05	0,17	y=0,07x - 0,002	1,000
SO ₄ ²⁻	12,317	0,03	0,10	y=0,1x - 0,001	0,9998

5.7.3. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων

Τα αμμωνιακά ιόντα προσδιορίστηκαν με τη φασματοφωτομετρική μέθοδο Solorzano, σχηματισμού του κυανού της ινδοφαινόλης (Solarzano, 1969). Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση της αμμωνίας με υποχλωριώδες νάτριο και φαινόλη σε αλκαλικό περιβάλλον προς το σχηματισμό του κυανού της ινδοφαινόλης, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5.1-5.4. Η απορρόφηση του κυανού της ινδοφαινόλης μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά σε μήκος κύματος 640 nm, με τη χρήση φασματοφωτόμετρου Hitachi U-2000. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των NH₄⁺ πραγματοποιήθηκε με την πρότυπη καμπύλη αναφοράς με εξίσωση: y= 0,99 + 0,008x και R² =0,0096. Η σχετική τυπική απόκλιση (% RSD) του φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης των NH₄⁺ κυμάνθηκε από 0,1 % έως 5,3%.



5.8. Προσδιορισμός της τοξικότητας- Η τεχνική Microtox

Για τη μελέτη της τοξικότητας των δειγμάτων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα βακτήρια *Vibrio Fischeri*. Τα

συγκεκριμένα βακτήρια εκπέμπουν βιοφωταύγεια ως παραπροϊόν της κυτταρικής τους αναπνοής και της μεταβολικής διαδικασίας. Η αναστολή της βιοφωταύγειας τους υποδεικνύει το μειωμένο ρυθμό αναπνοής και κατά συνέπεια, υποδηλώνει τη συνύπαρξη τους με τοξικές προς αυτά ενώσεις, οι οποίες παρεμποδίζουν την ομαλή κυτταρική δραστηριότητα τους. Χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Microtox test (Microtox 500 Analyzer, Azur Enviromental) και ο χρόνος έκθεσης των βακτηρίων είναι 5 και 15 λεπτά (Σχήμα 5.6). Αρχικά, τα βακτήρια καθώς βρισκόταν σε κατεψυγμένη μορφή ενεργοποιήθηκαν με κατάλληλο διάλυμα ενεργοποίησης της εταιρείας Azur Enviromental. Οι μετρήσεις τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν με βάσει το πρωτόκολλο της εταιρείας 82% Microtox screening test protocol (συγκέντρωση δείγματος 82%). Η λήψη και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το εξειδικευμένο λογισμικό MicrotoxOmni™. Η επί τοις % επίδραση (% effect) υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί:

$$\% \text{ Επίδραση} = \left(\frac{G_t}{1 + G_t} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

όπου $G(t)$ μετά από ένα χρονικό διάστημα t ορίζεται ως το κλάσμα της βιοφωταύγειας των βακτηρίων στο δείγμα αναφοράς (I_{tc}) προς την τιμή της βιοφωταύγειας μετά την έκθεση των βακτηρίων (I_{ts}) στο δείγμα μειωμένο κατά μία μονάδα και δίνεται από την εξίσωση 5.6:

$$G_t = \frac{I_{tc}}{I_{ts}} - 1 \quad (5.6)$$



Σχήμα 5.6: Συσκευή δοκιμασίας Microtox.

5.9. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων προτεραιότητας.

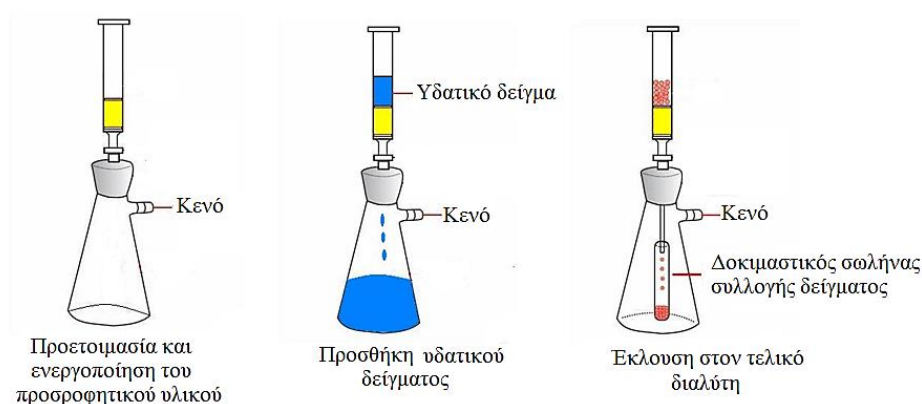
Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας GC-MS QP2000 της εταιρείας Shimadzu και με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής πίεσης UPLC-ESI-MS/MS της Thermo Fisher

Scientific (Germany) με τεχνολογία γραμμικής παγίδας ιόντων (LIT, Linear Ion trap) και παγίδας ιόντων Orbitrap της Thermo Fisher Scientific, Germany.

5.9.1. Εκχύλιση υδατικών δειγμάτων

Για την εκχύλιση των υδατικών δειγμάτων που ελήφθησαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία των επιλεγμένων οργανικών ρύπων ακολουθήθηκε η εκχύλιση δια της στερεής φάσης (solid phase extraction). Για την εφαρμογή της χρησιμοποιήθηκαν μικροστήλες Oasis HLB 60 mg, 3 mL. Για τις ενώσεις DEET, 2-ισοπρόπυλο 3-μεθόξυ πυραζίνη και metribuzin, η ενεργοποίηση στηλών εκχύλισης έγινε με προσθήκη 3 mL ακετονιτρίλιου και 3 mL υπερκάθολου νερού με σταθερή ροή 1 mL min⁻¹. Εν συνεχεία προστέθηκε 20 mL υδατικού δείγματος το οποίο διηθήθηκε με σταθερή ροή 10 mL min⁻¹. Οι στήλες παρέμειναν υπό κενό και ρεύμα αζώτου για 30 λεπτά και 5 λεπτά αντίστοιχα ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας.

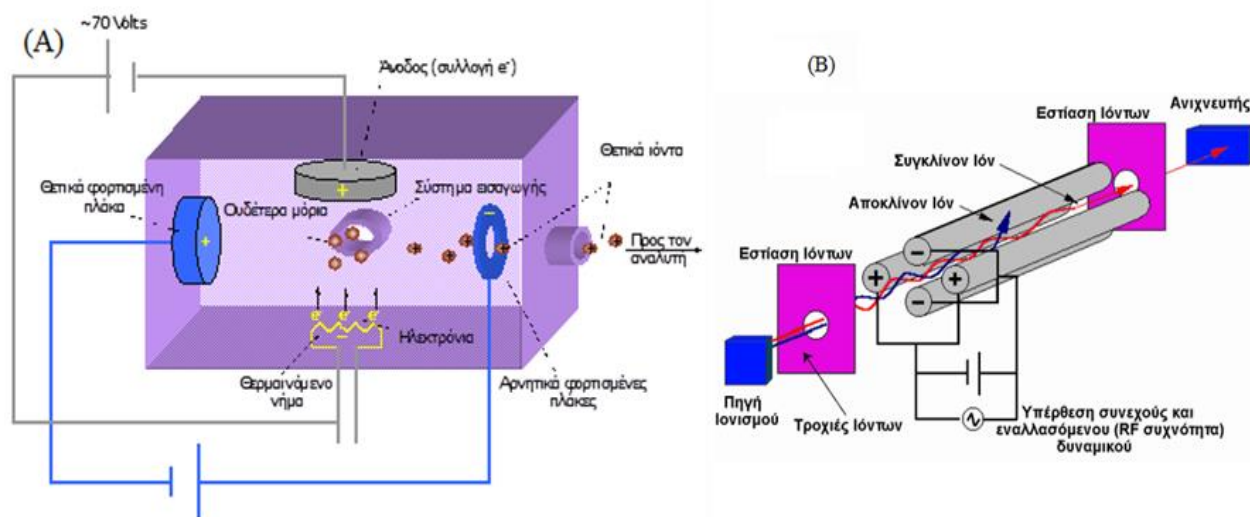
Ακολούθησε, η έκλυση των ενώσεων που κατακρατήθηκαν στην στήλη εκχύλισης σε δύο βήματα με 2 x 2 mL ακετονιτρίλιου και συμπύκνωση του δείγματος σε ατμόσφαιρα αζώτου σε τελικό όγκο 0,5 mL. Για την πενταχλωροφαινόλη, η ενεργοποίηση των μικροστηλών εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 2 mL οξικού αιθυλεστέρα, 2 mL μεθανόλης και 2 mL υπερκάθολου νερού. Στη συνέχεια προστέθηκαν 10 mL δείγματος, οι μικροστήλες ξηράνθηκαν σύμφωνα με την πιο πάνω διαδικασία και η έκλυση του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε 2 στάδια με 2 mL οξικού αιθυλεστέρα. Ακολούθησε συμπύκνωση σε ατμόσφαιρα αζώτου του δείγματος σε τελικό όγκο 0,5 mL και πραγματοποιήθηκε η χρωματογραφική ανάλυση. Τα διαδοχικά στάδια της υγρής-στερεής εκχύλισης παρίστανται γραφικά στο Σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7: Διαδικασία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης με μικροστήλες Oasis (Thomatou et al., 2010).

5.9.2. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων προτεραιότητας με σύστημα αέριας χρωματογραφίας- φασματομετρίας μάζας

Η ταυτοποίηση των ενδιαμέσων προϊόντων έγινε με αέριο χρωματογράφο QP-2010 συζευγμένο με ανιχνευτή μάζας, της εταιρείας Shimadzu, εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη Shimadzu AOC-20s. Ο διαχωρισμός των ενώσεων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση τριχοειδούς στήλης SLB-5ms column (30 m x 0,25 mm και πάχους 0,25 μm) της Supelco (Bellefonte, PA, USA). Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο. Τα δείγματα εγχύθηκαν χωρίς διαμοιρασμό ροής (splitless), με χρήση εσωτερικού θαλάμου εξάτμισης από σιλιανοποιημένη ύαλο. Οι ενώσεις των δειγμάτων ιονίστηκαν θετικά μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική ενέργεια 70 eV (Σχήμα 5.8). Επιλέχθηκε η λειτουργία πλήρους σάρωσης για τον αναλυτή μάζας σε εύρος m/z 50-500 amu για τις ενώσεις DEET, πενταχλωροφαινόλη Metribuzin και m/z 40-400 amu. για την 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη. Το λογισμικό Lab Solution (GC-MS Solution) χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη και την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων και των φασμάτων μάζας. Τα χαρακτηριστικά και οι συνθήκες του χρωματογραφικού συστήματος και του ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών για κάθε μία από τις μελετώμενες ενώσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 5.3.



Σχήμα 5.8: (A) Πηγή ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (EI: Electron Impact/Electron Ionisation), (B) Σχηματική αναπαράσταση αναλυτή απλού τετραπόλου (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).

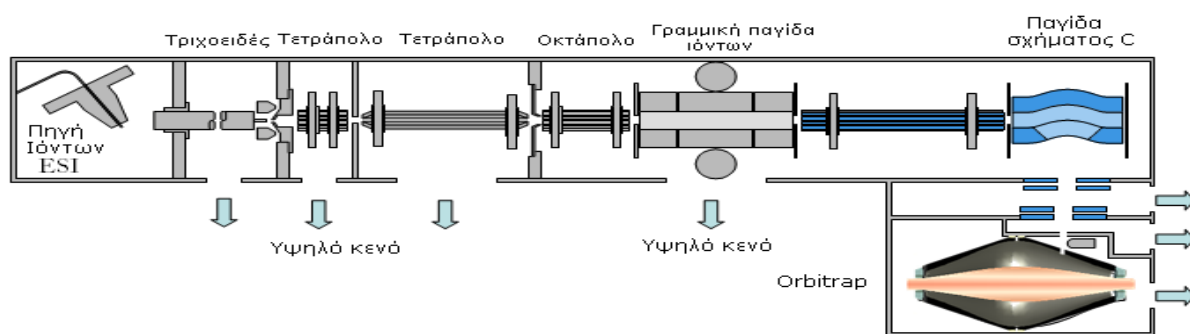
Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά χρωματογραφικής ανάλυσης για την ανίχνευση των προϊόντων μετασχηματισμού των επιλεγμένων οργανικών ρύπων στο σύστημα GC-MS της εταιρείας Shimadzu.

Οργανική ένωση	DEET	Metribuzin	IPMP	PCP
Ροή αερίου στήλης (ml min ⁻¹)	1,70	1,70	1,70	1,70
Θερμοκρασία Πηγής (° C)	250	200	200	200
Θερμοκρασία Εισαγωγέα (° C)	220	220	220	220
Θερμοκρασία γραμμής διασύνδεσης και μεταφοράς (° C)	250	280	280	280
Όγκος δείγματος (μL)	1	1	1	1
Μέθοδος ιοντισμού	Θετικός μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων	Θετικός μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων	Θετικός μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων	Θετικός μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	0 °C - 60 °C - 2 min	0 °C - 70 °C - 2 min	0 °C - 50 °C - 4 min	0 °C - 70 °C - 2 min
Ρυθμός (°C min ⁻¹)-Θερμοκρασία (° C)-	6 °C - 280 °C - 2 min	6 °C - 280 °C - 2 min	6 °C - 280 °C - 2 min	6 °C - 280 °C - 2 min
Διατήρηση (min)	10 °C - 300 °C - 2 min	10 °C - 300 °C - 2 min	10 °C - 300 °C - 2 min	10 °C - 300 °C - 2 min
Χρόνος ανάλυσης (min)	44,67	43,00	48,33	43,00

5.9.3. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων διάσπασης των επιλεγμένων οργανικών ρύπων προτεραιότητας με σύστημα υγρής χρωματογραφίας-υπερυψηλής πίεσης-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών UPLC-ESI-MS/ MS με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών LIT-Orbitrap

Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων πραγματοποιήθηκε επίσης με σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής πίεσης UPLC-ESI-MS/MS της Thermo Fisher Scientific (Germany) με τεχνολογία γραμμικής παγίδας ιόντων (LIT, Linear Ion trap), και παγίδας ιόντων Orbitrap εφοδιασμένο με χρωματογραφική στήλη C18 Hypersil Gold, 100 mm x 2,1 mm εσωτερική διάμετρο και 1,9 μm μέγεθος πόρων (Thermo Fisher Scientific, San Jose, USA). Η διάταξη φασματομετρίας μάζας σε σειρά με γραμμική παγίδα ιόντων και αναλυτή Orbitrap (LIT-Orbitrap) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9.

Ως αέριο αποδιαλύτωσης και εκνέφωσης στον ανιχνευτή συζευγμένης φασματομετρίας μαζών χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο, που παραγόταν από γεννήτρια αζώτου (NiGen LC-MS 40-1, Brezza-Claind). Τα χαρακτηριστικά και οι συνθήκες της χρωματογραφικής ανάλυσης για κάθε μία από τις μελετώμενες ενώσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4. Για τη λειτουργία της τεχνικής της δίδυμης φασματομετρίας μαζών χρησιμοποιείται αργό καθαρότητας 99,9995%. Το λογισμικό Xcalibur 1.2 χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη και την επεξεργασία των χρωματογραφημάτων και των φασμάτων μάζας. Πριν από την ανάλυση, ο ανιχνευτής φασματομετρίας μαζών τύπου παγίδας ιόντων βαθμονομήθηκε εξωτερικά στην περιοχή σάρωσης m/z 70-650 ώστε να λειτουργεί το όργανο με ακρίβεια μάζας $\leq \pm 5$ ppm. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με διακριτική ικανότητα 60.000.



Σχήμα 5.9: Διάταξη φασματομετρίας μάζας σε σειρά με γραμμική παγίδα ιόντων και αναλυτή Orbitrap (LIT-Orbitrap) (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).

Πίνακας 5.4: Χαρακτηριστικά χρωματογραφικής ανάλυσης για την ανίχνευση των προϊόντων μετασχηματισμού των επιλεγμένων οργανικών ρύπων στο σύστημα UPLC-ESI-MS/MS της Thermo Fisher.

Οργανική ένωση		DEET Metribuzin IPMP	PCP
Ροή διαλυτών (μl min ⁻¹)		300	300
Όγκος δείγματος (μL)		10	10
Θερμοκρασία στήλης (°C)		40	40
Διαλύτης A		Νερό/ 5mM NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	Νερό/ 5mM NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂
Διαλύτης B		Μεθανόλη/5mM NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	Μεθανόλη/5mM NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂
Πρόγραμμα έκλουσης (A/B)	βαθμωτής	90/10 στα 0 min 0/100 στα 14 min 90/10 στα 20 min	90/10 στα 0 min 90/10 στα 0,5 min 0/100 στα 6 min 0/100 στα 8 min 90/10 στα 8,1 min 90/10 στα 12 min
Χρόνος ανάλυσης (min)		20	12
Μέθοδος ιοντισμού		Θετικός ιοντισμός μέσω ηλεκτροψεκασμού	Αρνητικός ιοντισμός μέσω ηλεκτροψεκασμού
Δυναμικό πηγής kV		3,70	2,90
Θερμοκρασία τριχοειδούς (°C)	μεταλλικού	320	320
Ροή αερίου αποδιαλύτωσης (arbitrary units)		8	10
Ροή αερίου περιβάλλουσας ροής (arbitrary units)		30	35
Δυναμικό πρόσκρουσης (eV)		35	35
Δυναμικό μεταλλικού τριχοειδούς (V)		40,00	-30,00

5.10. Φασματοσκοπία ηλεκτρομαγνητικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR)

Για την μελέτη των φωτοεπαγόμενων ριζών που δημιουργήθηκαν στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET με τη χρήση TiO_2 ως καταλύτη χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία ηλεκτρομαγνητικού συντονισμού. Τα φάσματα καταγράφηκαν με φασματόμετρο ER 200D της Bruker σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77 K, εφοδιασμένο με συχνόμετρο της εταιρείας Agilent 5310A. Πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ήταν μια λυχνία (Klystron), η οποία παρείχε μικροκύματα σταθερής συχνότητας στην περιοχή των 9-10 GHz (X-Band). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με προσθήκη 4 mg και 7 mg TiO_2 με 200 mg L^{-1} υδατικού διαλύματος DEET, σε σωληνάκι χαλαζία μήκους 25 cm και διαμέτρου 5 mm της εταιρείας Wilmad. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε θερμοκρασία υγρού αζώτου χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος δειγματοφορέας (dewar) από quartz με επάργυρα τοιχώματα της εταιρείας Wilmad Glass. Για τον χειρισμό και την επικοινωνία μεταξύ φασματόμετρου μαγνήτη και συχνόμετρου καθώς και για τη λήψη και καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό σε περιβάλλον LabView. Η φασματική προσομοίωση των σημάτων EPR πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Sinfonia.

5.11. Στοιχειακή Ανάλυση

Ο προσδιορισμός της % κατά βάρος περιεκτικότητας σε C, H, N και S των χουμικών οξέων και του φουλβικού οξέος εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε με τον αυτοματοποιημένο στοιχειακό αναλυτή της Perkin Elmer μοντέλο Series II 2400. 5-6 mg του υλικού τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματολήπτη από κασσίτερο ο οποίος σφραγίστηκε αεροστεγώς και τοποθετήθηκε στην ειδική υποδοχή του οργάνου. Κατά τη διαδικασία της μέτρησης πραγματοποιείται καύση και αεριοποίηση του δείγματος στους 975 °C. Τα αέρια που προκύπτουν από την καύση του δείγματος διαχωρίζονται με στήλη διαχωρισμού και οδηγούνται στον ανιχνευτή. Για την βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκε πρότυπο δείγμα κυστεΐνης (C:29,99%, H:5,09%, N:11,6%, S:26,69%). Ο υπολογισμός του οξυγόνου έγινε σύμφωνα με την εξίσωση 5.7 (Giannakopoulos et al., 2009):

$$[\text{O}] \% = 100 - \frac{([\text{C}] + [\text{H}] + [\text{N}] + [\text{S}])}{100} \quad (5.7)$$

6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ Cr(VI)-BENZOΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΧΛΩΡΟΦΑΙΝΟΛΗΣ-ΟΞΑΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

6.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων σε επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα που ελήφθησαν από τη δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία της Μονάδας Επεξεργασίας Υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) του δήμου Αγρινίου, με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η μελέτη της επίδρασης λειτουργικών παραμέτρων στην αποικοδόμηση των φαινολικών ενώσεων των επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων και η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού και νευρωνικών δικτύων. Μετά την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών, μελετήθηκε η επίδραση του υποστρώματος στην κινητική της αποικοδόμησης τους.

6.1.1. Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τα πολυστιβαδικά νευρωνικά δίκτυα

6.1.1.1. Επιλογή παραμέτρων και πειραματικού σχεδιασμού

Το στάδιο της επιλογής των παραμέτρων αποτελεί το πρωταρχικό και ένα ιδιαιτέρως σημαντικό στάδιο για την ανάπτυξη ενός αξιόπιστου νευρωνικού δικτύου με σημαντική ικανότητα πρόβλεψης. Καθώς η απόκριση του υπό μελέτη συστήματος επηρεάζεται από ένα μεγάλο αριθμό παραμέτρων, όπου ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της επίδρασης της καθεμίας είναι πρακτικά αδύνατος, κρίνεται απαραίτητη η επιλογή των παραμέτρων που επιδρούν σημαντικά σε αυτή (Khataee and Kasiri, 2010).

Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι μεταξύ άλλων η γεωμετρία του αντιδραστήρα, η ένταση της ακτινοβολίας, η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη, ο χρόνος αντίδρασης, το pH και η μάζα του καταλύτη (Antonopoulou et al., 2012a; Konstantinou and Albanis, 2004). Με βάση τα δεδομένα της διαθέσιμης βιβλιογραφίας και προκαταρκτικών πειραμάτων (Αντωνοπούλου, 2010), επιλέχθηκε η μελέτη της επίδρασης των εξής τριών παραμέτρων: της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών

φαινολικών ενώσεων, της συγκέντρωσης του καταλύτη και της έντασης της ακτινοβολίας. Η απόκριση (Y) που προσδιορίστηκε πειραματικά αντιστοιχεί στο ποσοστό (%) διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης. Επιλέχθηκε η ποσοστιαία διάσπαση των φαινολικών ενώσεων καθώς ο κύριος στόχος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ήταν η διάσπαση του συνόλου των ενώσεων που φέρουν φαινολικό δακτύλιο στα επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.

6.1.1.2. Πειραματικός σχεδιασμός

Η επιλογή του κατάλληλου πειραματικού σχεδιασμού αποτελεί ένα επίσης πολύ σημαντικό στάδιο για την εφαρμογή των νευρωνικών δικτύων καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ακρίβεια στην πρόβλεψη (Bezerra et al., 2008). Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τους τρεις παράγοντες που επιλέχθηκαν, χρησιμοποιήθηκε κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός για την εκτίμηση της επίδρασης του κάθε παράγοντα, της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους αλλά και τελικά τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων. Ο απαιτούμενος αριθμός πειραμάτων υπολογίστηκε από τη σχέση $N = 2^K + 2K + C_0$ όπου K είναι ο αριθμός των παραμέτρων και C_0 ο αριθμός των κεντρικών σημείων. Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για την απόκριση (Y) που αντιστοιχεί στο % ποσοστό διάσπασης των φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του TiO_2 (x_1), την αρχική συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων (x_2) και την ένταση της ακτινοβολίας (x_3). Η συγκέντρωση του TiO_2 κυμάνθηκε από 32-368 mg L^{-1} , η αρχική συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων από 2,32-5,68 mg L^{-1} και τέλος η ένταση της ακτινοβολίας κυμάνθηκε από 332-600 W m^{-2} .

Το σύνολο των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή των τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Οι επιλεγμένοι παράμετροι (η συγκέντρωση του TiO_2 (x_1), η αρχική συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων (x_2) και η ένταση της ακτινοβολίας (x_3)) χρησιμοποιήθηκαν ως είσοδοι και ως έξοδος χρησιμοποιήθηκε η μετρούμενη απόκριση Y (% διάσπαση). Η αρχιτεκτονική δομή των τεχνητών νευρωνικών δικτύων διερευνήθηκε με τη χρήση του στατιστικού λογισμικού Statistica 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, USA).

Τα νευρωνικά δίκτυα που ερευνήθηκαν περιελάμβαναν τα πολυστιβαδικά νευρωνικά δίκτυα (ΠΝΔ) με 1 έως 14 κρυμμένους νευρώνες. Για την εκπαίδευση τους εφαρμόστηκαν τρεις αλγόριθμοι ανάστροφης διάδοσης: ο αλγόριθμος επικλινούς καθόδου (gradient descent), ο Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno και ο αλγόριθμος συζυγών κλίσεων (conjugate gradient descent). Διενεργήθηκαν στο σύνολο 17 πειράματα από τα οποία τα 14 χρησιμοποιήθηκαν ως

δεδομένα για την εκπαίδευση των δικτύων. Ως κριτήριο τερματισμού τέθηκε το μέσο τετραγωνικό σφάλμα (Root Mean Square, RMS) (εξίσωση 6.1):

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{im} - X_{ip})^2}{n}} \quad (6.1)$$

όπου X_{im} είναι οι πειραματικές τιμές εξόδου, X_{ip} είναι οι προβλεπόμενες τιμές εξόδου από το δίκτυο και n ο αριθμός των δεδομένων (Antonopoulou et al., 2012a).

Η διαδικασία εκπαίδευσης ολοκληρώθηκε όταν η διαφορά μεταξύ των υπολογισμένων τιμών εξόδου από το νευρωνικό δίκτυο και των πειραματικών τιμών εξόδου έφθασε την ελάχιστη τιμή της. Κατά τη διαδικασία επιβεβαίωσης, κάθε δίκτυο που εξετάστηκε ελέγχθηκε με τις τρεις πειραματικές πορείες επιβεβαίωσης και υπολογίστηκε η τιμή RMS, η οποία πρέπει να είναι η χαμηλότερη δυνατή και να προσεγγίζει την τιμή RMS της διαδικασίας εκπαίδευσης (Ranjan et al., 2011) .

Πίνακας 6.1: Κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός και πειραματικά αποτελέσματα της % διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων σε δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα.

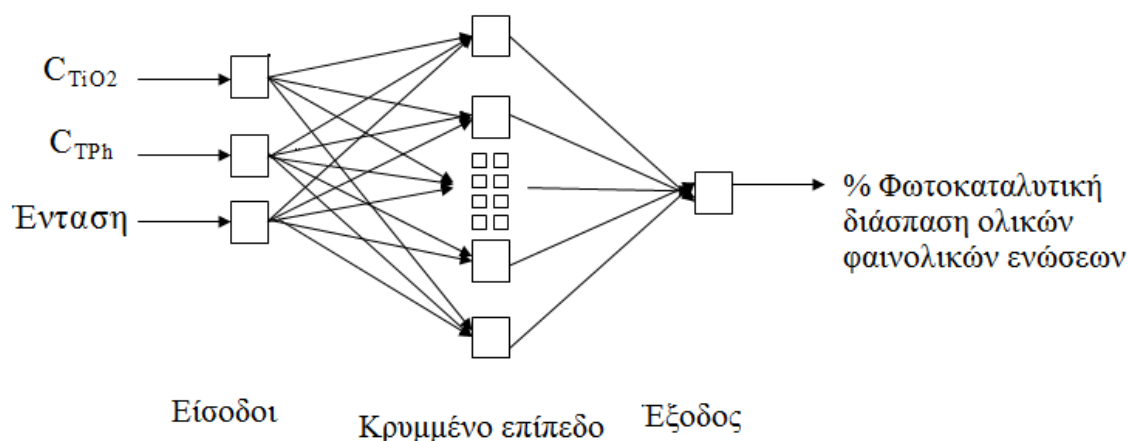
Αρ. Πειρ.	$C_{TiO_2-x_1}$	C_{TPH-x_2}	Ένταση- x_3	% Διάσπαση ολικών φαινολικών ενώσεων	
				Απόβλητα από δευτεροβάθμια επεξεργασία	Απόβλητα από τριτοβάθμια επεξεργασία
1	100	3	400	11,2	10,0
2	300	3	400	32,4	30,0
3	100	5	400	1,9	2,3
4	300	5	400	19,3	17,2
5	100	3	600	12,3	13,5
6	300	3	600	36,6	35,9
7	100	5	600	5,1	4,0
8	300	5	600	20,0	22,5
9	200	4	500	15,3	19,3
10	200	4	500	16,8	16,3
11	200	4	500	12,6	14,5
12	32	4	500	2,26	3,5
13	368	4	500	32,6	27,5
14	200	2,32	500	22,5	24,1
15	200	5,68	500	12,5	7,3
16	200	4	330	10,0	10,5
17	200	4	668	19,0	19,3

Οι δομές και οι τιμές των στατιστικών δεικτών των βέλτιστων πολυστιβαδικών νευρωνικών δικτύων για την % διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα δίνονται στον Πίνακα 6.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.2: Δομές και τιμές των στατιστικών δεικτών των βέλτιστων πολυστιβαδικών νευρωνικών δικτύων (ΠΝΔ) που περιγράφουν την οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα.

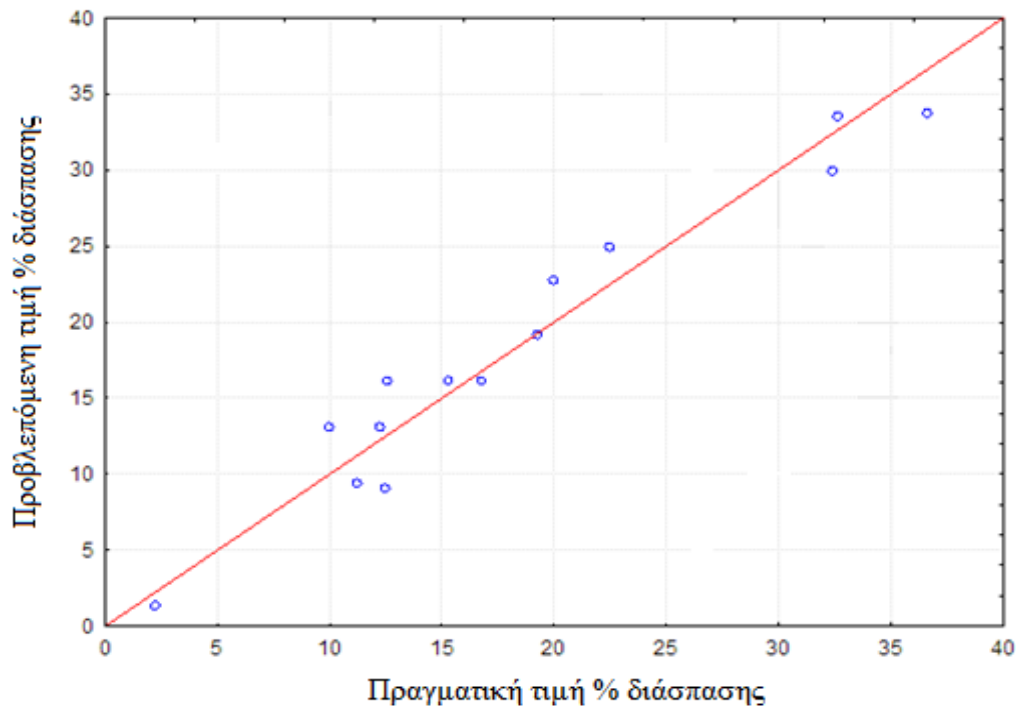
	Δομή Π.Ν.Δ.	RMS Εκπαίδευσης	RMS Επιβεβαίωσης	R ²	MAE
Δευτεροβάθμια επεξεργασία	3-12-1	0,045	0,0024	0,972	1,877
Τριτοβάθμια επεξεργασία	3-4-1	0,036	0,016	0,983	1,232

Ένα πολυστιβαδικό νευρωνικό δίκτυο με αρχιτεκτονική δομή «3-12-1» (Σχήμα 6.1) δηλαδή 3 εισόδους, 12 νευρώνες στο κρυμμένο επίπεδο και 1 έξοδο κρίθηκε η βέλτιστη δομή για την οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα. Τα συνδεδετικά βάρη των επιπέδων του νευρωνικού δικτύου 3-12-1 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.



Σχήμα 6.1: Αρχιτεκτονική δομή τεχνητού νευρωνικού δικτύου για την % διάσπαση ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.

Ο καταλληλότερος αλγόριθμος για την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου ήταν ο αλγόριθμος συζυγών κλίσεων στην 69^η εποχή, ενώ τα RMS εκπαίδευσης και επιβεβαίωσης ήταν 0,045 και 0,0024 αντίστοιχα. Η συμφωνία των δύο μέσων τετραγωνικών σφαλμάτων υποδεικνύει ότι το νευρωνικό δίκτυο δεν υφίσταται υπέρ-προσαρμογή ενώ η καταλληλότητα του νευρωνικού δικτύου για πρόβλεψη επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα του Σχήματος 6.2, όπου αναπαριστά τη συσχέτιση των προβλεπόμενων τιμών εξόδου του δικτύου με τις τιμές που προσδιορίστηκαν πειραματικά (Boti et al., 2009). Η υψηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης (0,972) αντιπροσωπεύει τη γραμμική σχέση μεταξύ των δύο μεταβλητών.



Σχήμα 6.2: Συσχέτιση μεταξύ πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών % διάσπασης ολικών φαινολικών ενώσεων σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.

Η επί τοις % σχετική σημαντικότητα κάθε εισερχόμενης παραμέτρου εκτιμήθηκε με την μέθοδο που έχει προταθεί από τον Garson (1991) σύμφωνα με την εξίσωση 6.2 (Gevrey et al., 2003; Khataee and Kasiri, 2010):

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} \left((|w_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_h} |w_{km}^{ih}|) \times |w_{mn}^{ho}| \right)}{\sum_{k=1}^{N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{N_h} \left((|w_{jm}^{ih}| / \sum_{k=1}^{N_h} |w_{km}^{ih}|) \times |w_{mn}^{ho}| \right) \right\}} \quad (6.2)$$

όπου I_j είναι η σχετική σημαντικότητα κάθε εισερχόμενης παραμέτρου στην εξερχόμενη απόκριση, N_i και N_h είναι ο αριθμός των εισερχόμενων και κρυμμένων νευρώνων, αντίστοιχα και w είναι τα συνδετικά βάρη. Οι δείκτες k, m και n αντιστοιχούν στους εισερχόμενους,

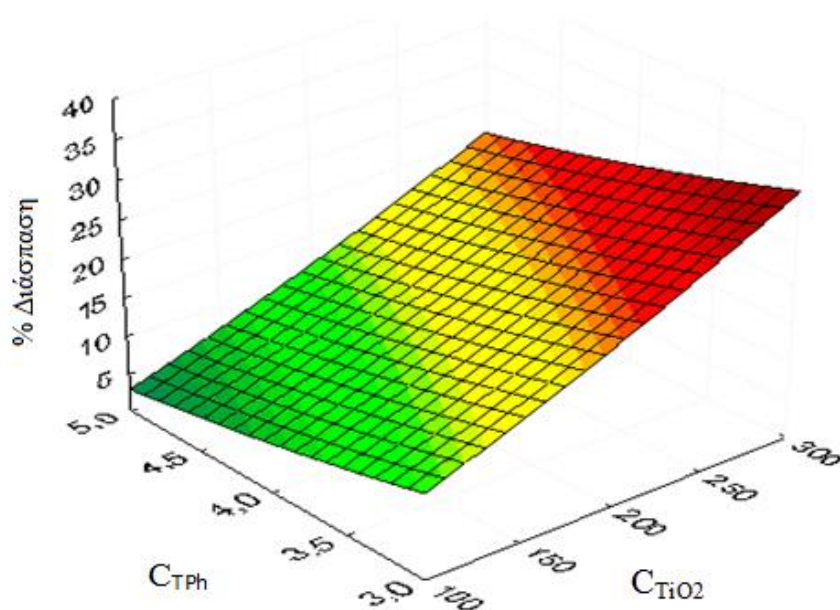
κρυμμένους και εξερχόμενους νευρώνες, ενώ οι εκθέτες i, h και o αντιστοιχούν στην εισερχόμενη, κρυμμένη και εξερχόμενη στιβάδα.

Με βάση την εξίσωση 6.2 και τις τιμές των συνδετικών βαρών του Πίνακα 6.3, η σχετική σημαντικότητα της συγκέντρωσης του TiO_2 , της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων και της έντασης της ακτινοβολίας βρέθηκε ίση με 21,2%, 33,5% και 45,3% αντίστοιχα.

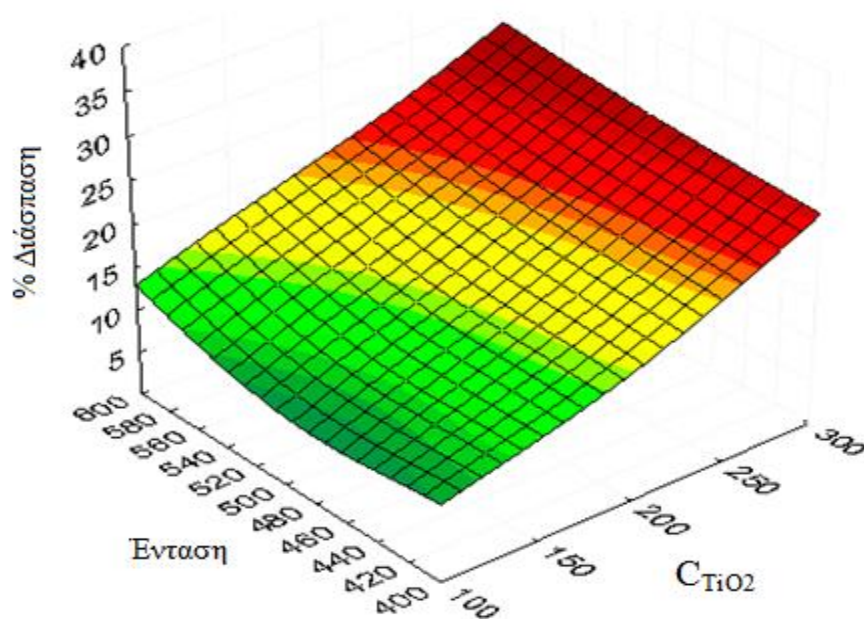
Πίνακας 6.3: Πίνακας βαρών του νευρωνικού δικτύου 3-12-1.

Νευρώνας	$C_{\text{TiO}_2-X_1}$	$C_{\text{TPH}-X_2}$	Ένταση- x_3	% Διάσπαση ολικών φαινολικών
1	0,415092	-0,639900	0,065680	0,692235
2	-0,310661	0,557442	-0,026525	0,016652
3	-0,026949	-0,030330	0,092911	-0,404857
4	0,306008	0,029681	-0,460770	0,405644
5	0,027712	0,120365	0,137271	-0,904665
6	0,086393	0,101527	-0,165533	0,546312
7	-0,041661	0,147375	0,156153	0,117812
8	-0,057817	0,034823	-0,036541	-0,323144
9	-0,040401	0,117560	0,054027	-0,092296
10	0,141610	-0,134079	0,102215	0,178220
11	-0,003683	-0,064961	0,101741	0,498227
12	0,007288	0,029955	0,156659	0,451093

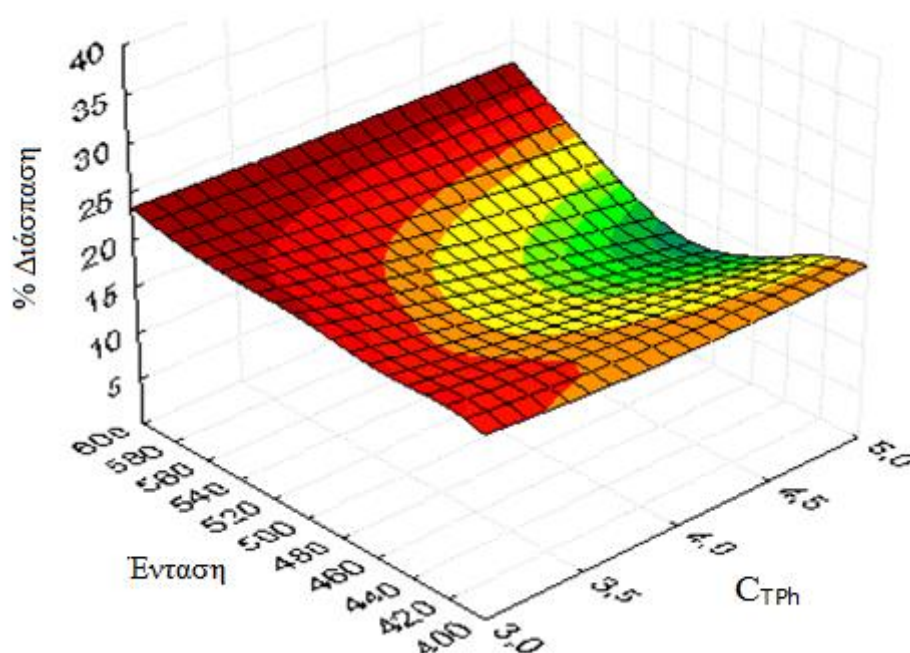
Η δομή του βέλτιστου νευρωνικού δικτύου χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των τρισδιάστατων επιφανειών απόκρισης της % διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα. Συγκεκριμένα, στα Σχήματα 6.3, 6.4 και 6.5 παρουσιάζονται οι επιφάνειες απόκρισης όπου απεικονίζουν γραφικά την επίδραση δύο παραμέτρων κάθε φορά συναρτήσει του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης.



Σχήμα 6.3: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του καταλύτη και της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων (C_{TPh}).

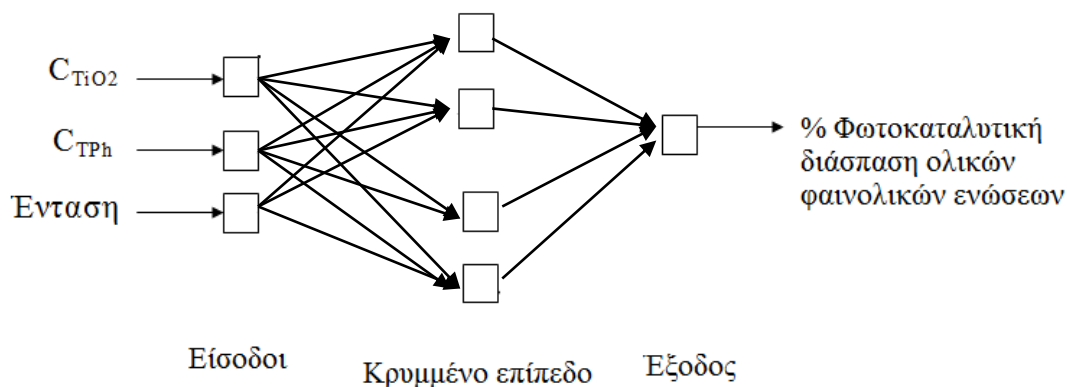


Σχήμα 6.4: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του καταλύτη και της έντασης της ακτινοβολίας.

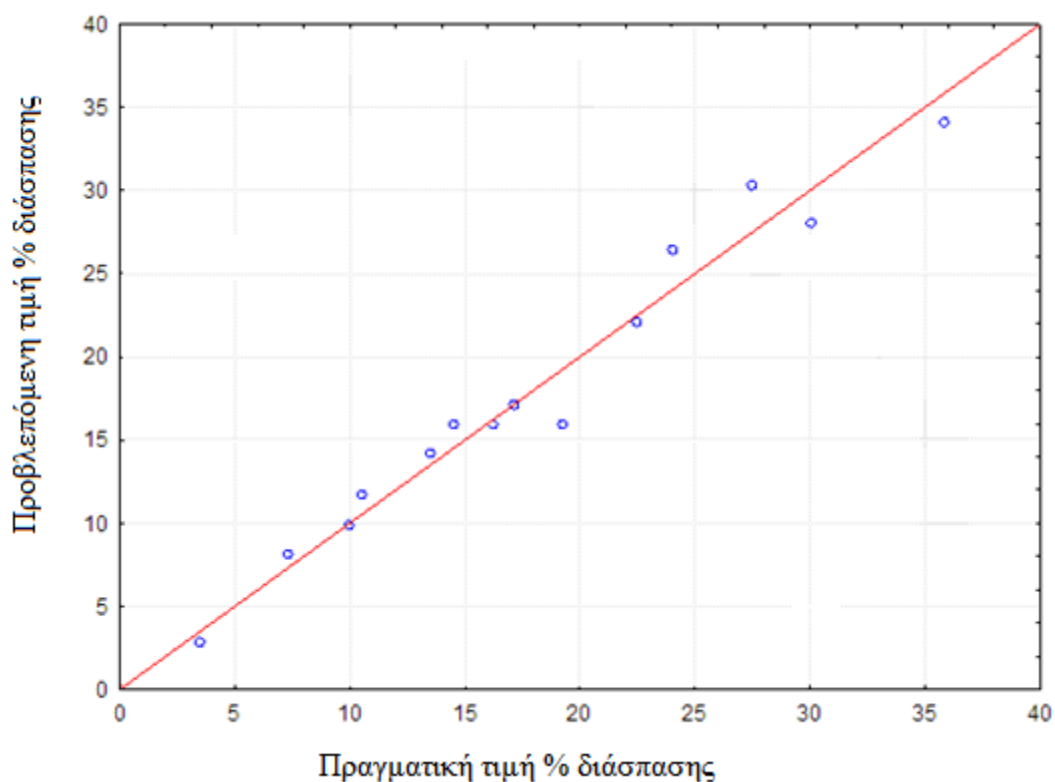


Σχήμα 6.5: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων σε συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας και της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων (C_{TPh}).

Για την οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα τριτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα, το νευρωνικό δίκτυο με αρχιτεκτονική δομή «3-4-1» δηλαδή 3 εισόδους, 4 νευρώνες στο κρυμμένο επίπεδο και 1 έξοδο (Σχήμα 6.6) κρίθηκε ως το βέλτιστο πολυστιβαδικό νευρωνικό δίκτυο. Τα συνδετικά βάρη των επιπέδων του νευρωνικού δικτύου 3-4-1 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4. Ο αλγόριθμος Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno στην 22^η εποχή βρέθηκε ο καταλληλότερος αλγόριθμος για την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου, ενώ τα σφάλματα εκπαίδευσης και επιβεβαίωσης ήταν 0,036 και 0,016 αντίστοιχα. Η καλή συσχέτιση των πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 6.7 αποδεικνύει την καταλληλότητα του νευρωνικού δικτύου για πρόβλεψη. Όμοια με τα δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα, η δομή αυτή του νευρωνικού δικτύου χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των τρισδιάστατων επιφανειών απόκρισης της % διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων στα τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα, που απεικονίζονται στα Σχήματα 6.8, 6.9 και 6.10.



Σχήμα 6.6: Αρχιτεκτονική δομή τεχνητού νευρωνικού δικτύου για την % διάσπαση ολικών φαινολικών ενώσεων σε τριτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.



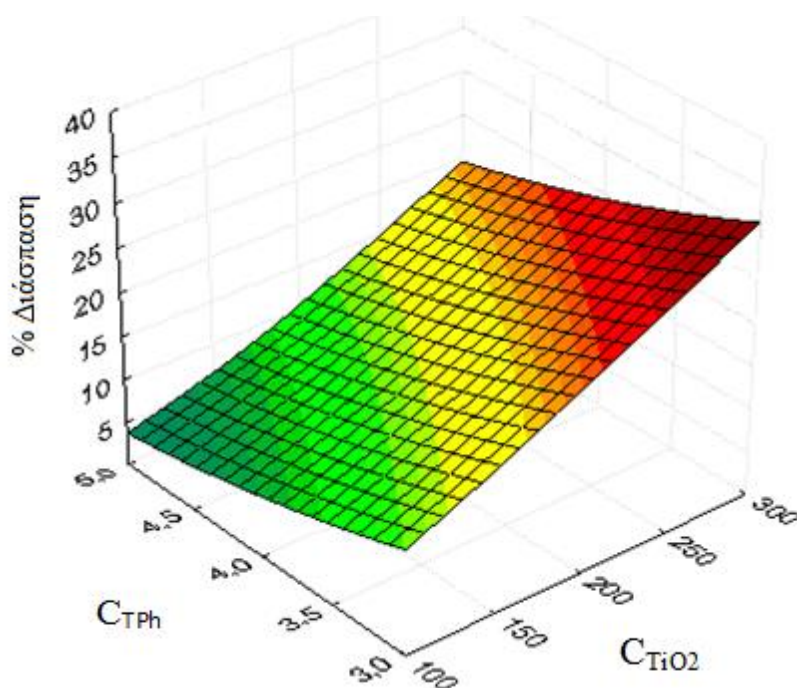
Σχήμα 6.7: Συσχέτιση μεταξύ πραγματικών τιμών και προβλεπόμενων % διάσπασης ολικών φαινολικών ενώσεων σε τριτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.

Η σχετική σημαντικότητα της συγκέντρωσης του TiO_2 , της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων και της έντασης της ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων υπολογίστηκε με την εξίσωση 6.2 και βρέθηκε ίση με 39,3%, 28,5% και 32,2% αντίστοιχα. Οι διαφοροποιήσεις της σημαντικότητας των παραμέτρων ως προς τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα

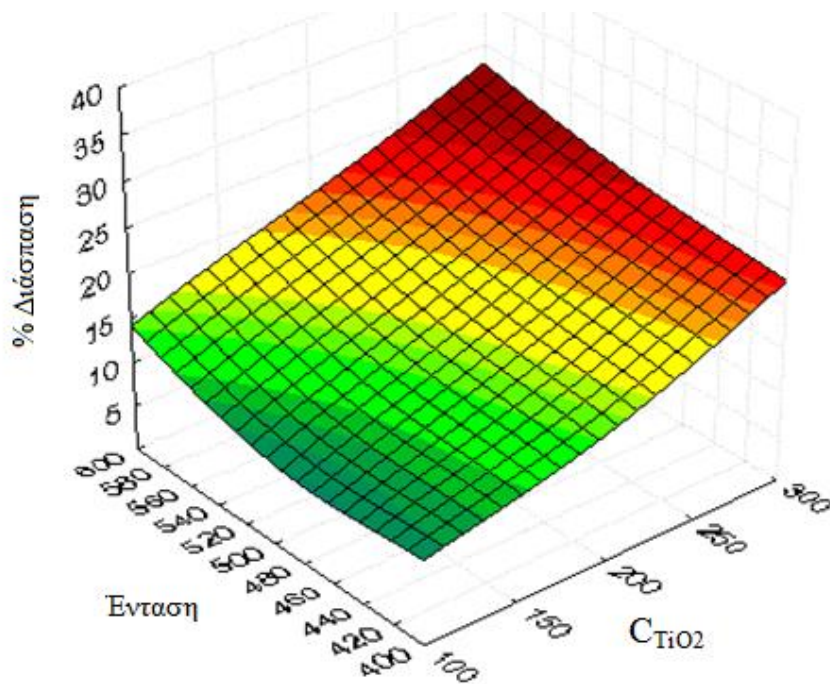
δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα αποδίδεται στην επίδραση του υποστρώματος.

Πίνακας 6.4: Πίνακας βαρών του νευρωνικού δικτύου 3-4-1.

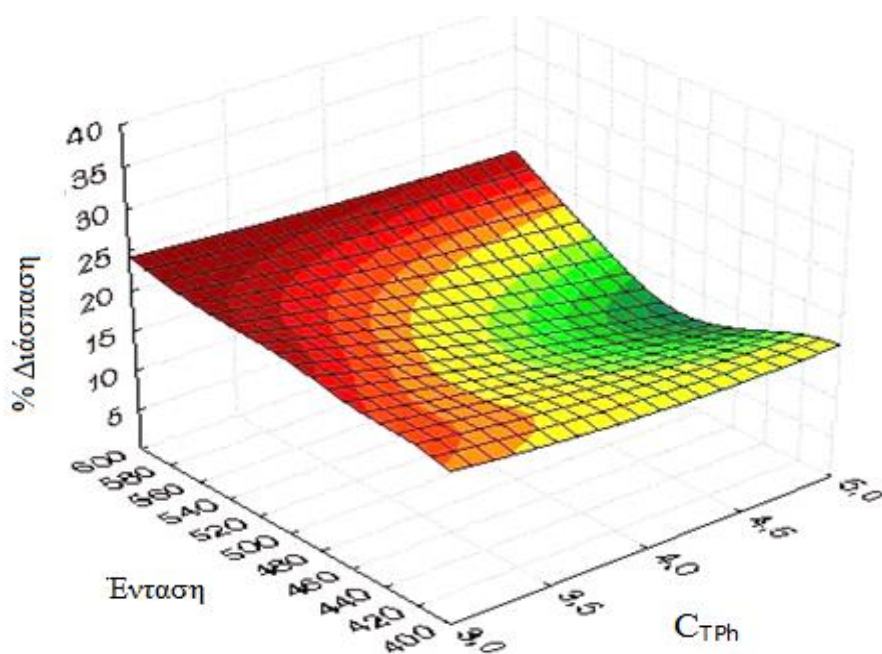
Νευρώνας	$C_{TiO_2}-x_1$	$C_{phenol}-x_2$	Intensity- x_3	% Διάσπαση ολικών φαινολικών
1	-0,91309	0,06909	0,0670	0,59901
2	0,8347	-0,39059	1,16795	-0,83276
3	-0,43682	-0,17872	-0,47409	-1,04601
4	0,12311	0,42413	0,16630	1,16128



Σχήμα 6.8: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων των τριτοβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του καταλύτη και της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων (C_{TPh}).



Σχήμα 6.9: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων των τριτοβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων σε συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



Σχήμα 6.10: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων των τριτοβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων σε συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας και της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων (C_{Ph}).

6.1.1.3. Επίδραση των παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα - Βελτιστοποίηση διεργασίας

Η αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού διάσπασης των φαινολικών ενώσεων (Σχήμα 6.3 και 6.8). Η αύξηση της διάσπασης εξηγείται επαρκώς με την αύξηση των φωτοενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη, όσο η ποσότητα του στο αιώρημα αυξάνεται. Αυξάνονται επομένως και τα δραστικά οξειδωτικά είδη, κυρίως οι $\text{HO}^\bullet$ που παράγονται κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία οξειδώνοντας τις οργανικές ενώσεις. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί, ότι στη μελέτη αυτή επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν σχετικά μικρές συγκεντρώσεις καταλύτη και ως εκ τούτου το ποσοστό αποικοδόμησης αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 στην περιοχή μελέτης. Πολλές μελέτες, έχουν δείξει ότι υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της διεύθυνσης της ακτινοβολίας και σε σκεδασμό του φωτός καθώς επίσης και σε συσσωμάτωση των σωματιδίων των ημιαγώγιμων στερεών ελαττώνοντας την ενεργό επιφάνεια και τα δραστικά κέντρα του καταλύτη και τελικά να επιφέρουν μείωση στο ρυθμό αποδόμησης (Konstantinou and Albanis, 2004; Ahmed et al., 2010; Sakkas et al., 2011). Στον Πίνακα 6.5 παρατίθεται ενδεικτικά, η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη που βρέθηκε σε μελέτες που αφορούν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση διαφόρων φαινολικών ενώσεων.

Από τα Σχήματα 6.4 και 6.9 παρατηρείται ότι η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον αντιδραστήρα οδηγεί σε αύξηση του βαθμού διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων. Η παραπάνω επίδραση οφείλεται στην αύξηση των φωτονίων που απορροφώνται από τα σωματίδια του καταλύτη διεγείροντας τον σε μεγαλύτερο βαθμό και αυξάνοντας ταυτόχρονα την παραγωγή των δραστικών ζευγών h^+/e^- .

Σε αντίθεση με τις άλλες δύο παραμέτρους, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων (Σχήμα 6.5, 6.10) οδηγεί σε σταδιακή μείωση του ποσοστού αποδόμησης τους. Αυτό συμβαίνει διότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φαινολικών ενώσεων απαιτεί περισσότερα δραστικά οξειδωτικά είδη για τη διάσπαση. Μείωση του ποσοστού αποδόμησης των φαινολικών ενώσεων με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης μπορεί επίσης να οφείλεται σε αύξηση του σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία μπορούν να προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη και να δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα οξειδωτικά είδη. Όπως επαληθεύεται, τα ποσοστά προσρόφησης των ολικών φαινολικών ενώσεων αρχικής συγκέντρωσης 3 mg L^{-1} και 5 mg L^{-1} σε 300 mg L^{-1} καταλύτη ήταν 6,5 % και 10,0 % για τα δευτεροβάθμια και 5,2 % και 9,7 % για τα

τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα, αντίστοιχα. Επίσης, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων, αυξάνεται πιθανότατα και η κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη από τις φαινολικές ενώσεις μειώνοντας την απορρόφηση του φωτός από το TiO_2 και τον αριθμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών e^-/h^+ . Ο σχηματισμός μικρότερου αριθμού φωτοεπαγόμενων φορέων φορτίου οδηγεί σε μειωμένη παραγωγή των πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου (Sleiman et al., 2007).

Από τις επιφάνειες απόκρισης, οι βέλτιστες συνθήκες για την % διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων και στα δευτεροβάθμια και στα τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα βρέθηκαν να είναι οι εξής:

- ✓ συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων: 3 mg L^{-1}
- ✓ συγκέντρωση TiO_2 : 300 mg L^{-1}
- ✓ ένταση ακτινοβολίας: 600 W m^{-2}

Πίνακας 6.5: Επίδραση της τιμής του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση φαινολών και υποκατεστημένων φαινολών.

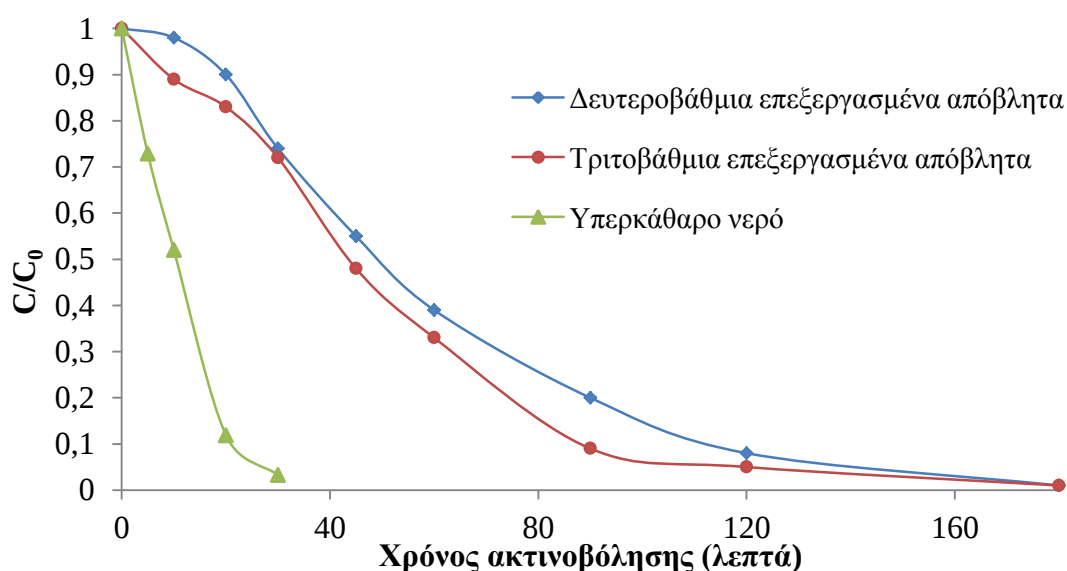
Ρύπος	Σύστημα επεξεργασίας	Περιοχή μελέτης $C_{\text{καταλύτη}}$	Βέλτιστο $C_{\text{καταλύτη}}$	Αναφορά
4-Νιτροφαινόλη	Ηλιακή ακτινοβολία/ ZnO	0,2-2,0	0,6	Parida et al., 2006
Φαινόλη	Ηλιακή ακτινοβολία/ ZnO	0,5-3,5	2,5	Pardeshi and Patil, 2008
4-Χλωροφαινόλη	UV/ TiO_2	1,0-5,0	2,0	Venkatachalam et al., 2007
Φαινόλη	UV/ ZnO	1,0-3,0	2,0	Lathasree et al., 2004
2-Χλωροφαινόλη	UV/ Co-TiO_2	0,005-0,03	0,01	Barakat et al., 2005
Φαινόλη	UV/ TiO_2	1,0-4,0	2,0	Hong et al., 2001
Φαινόλη	UV/ Pr-TiO_2	0,2-1,2	1,0	Chiou and Juang, 2007

6.1.1.4. Μελέτη επίδρασης υποστρώματος στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ολικών φαινολικών ενώσεων

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του υποστρώματος, η φωτοκαταλυτική οξείδωση των ολικών φαινολικών ενώσεων μελετήθηκε σε τρία διαφορετικά υδατικά υποστρώματα (υπερκάθαρο νερό και απόβλητα από την έξοδο δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας

επεξεργασίας της ΜΕΥΑ της πόλης του Αγρινίου). Η αποδόμηση των ενώσεων στα τρία διαφορετικά υδατικά υποστρώματα σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.11.

Ο ρυθμός διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων επιβραδύνεται σημαντικά στα δείγματα των επεξεργασμένων αποβλήτων. Η επιβράδυνση αυτή αποδίδεται στην οργανική και ανόργανη ύλη που είναι διαλυμένη στα επεξεργασμένα απόβλητα. Η αρνητική επίδραση της οργανικής ύλης, σχετίζεται με την προσρόφηση της στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του καταλύτη, η οποία αφενός μπορεί να δράσει ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια των ολικών φαινολικών ενώσεων και αφετέρου μπορεί να επιφέρει απενεργοποίηση της επιφάνειας του καταλύτη, μειώνοντας το ρυθμό διάσπασης των φαινολικών ενώσεων. Επιπλέον, μπορεί να δράσει ως φίλτρο της ακτινοβολίας, παρεμποδίζοντας την αποτελεσματική απορρόφηση της από τον καταλύτη και αναστέλλοντας τη φωτοδιέγερση του (Konstantinou and Albanis, 2004). Η παρουσία ιόντων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μπορεί να οδηγήσει επίσης σε μειωμένους ρυθμούς αποδόμησης, οι οποίοι σχετίζονται με την ιδιότητα των ανιόντων να δρουν σαν παγίδες των οπών και των ριζών $\text{HO}^\bullet$ (Konstantinou and Albanis, 2004). Αν και παράλληλη δημιουργία ανόργανων ιοντικών ριζών ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{NO}_3^\bullet$) λιγότερο δραστικών από τις ρίζες υδροξυλίου λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης των ανιόντων με τις οπές και τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$, η ισχυρή προσρόφηση των ανιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να αναστείλει τη φωτοκαταλυτική οξείδωση (Konstantinou and Albanis, 2004).



Σχήμα 6.11: Κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων σε υπερκάθαρο νερό και επεξεργασμένα αστικά απόβλητα ($[\text{TPh}] = 3 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 600 \text{ W m}^{-2}$).

Οι σταθερές ταχύτητας και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής που υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο ψεύδο-πρώτης τάξης καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης δίνονται στον Πίνακα 6.6. Η δυνατότητα εφαρμογής της κινητικής ψεύδο-πρώτης τάξης επιβεβαιώνεται από τους υψηλούς συντελεστές συσχέτισης $R^2 > 0,9724$.

Πίνακας 6.6: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων σε υπερκάθαρο νερό και σε δείγματα επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Ολικές φαινολικές ενώσεις	$k \times 10^{-2} (\text{λεπτά}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{λεπτά})$	R^2
Υπερκάθαρο νερό	11,8	5,9	0,9814
Δευτεροβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα	2,6	26,7	0,9724
Τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα	2,8	25,7	0,9853

Οι μικρές διαφοροποιήσεις στην κινητική διάσπασης των ολικών φαινολικών ενώσεων στα δευτεροβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα απόβλητα οφείλονται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων (C_{TPH} , TOC, $C_{\text{ιόντων}}$). Οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων και της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων των δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αποβλήτων και της τελικής εκροής της MEYA Αγρινίου παρατίθενται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακα 6.7: Μέσες τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας και της τελικής εκροής της MEYA Αγρινίου.

Παράμετρος	Δευτεροβάθμια επεξεργασία	Τελική εκροή
pH	7,54	7,25
Αγωγιμότητα ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	654,5	510,6
Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (mg L^{-1})	34,2	1,45
Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο COD (mg L^{-1})	24,8	8,75
Ολικός οργανικός άνθρακας TOC (mg L^{-1})	8,32	4,28
Ολικός Φώσφορος (mg L^{-1})	3,2	1,85
Νιτρικά ιόντα (mg L^{-1})	22,65	8,54
Ολικές φαινολικές ενώσεις (mg L^{-1})	0,65	0,54

6.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του δυαδικού συστήματος Cr(VI)-Βενζοϊκού Οξέος (BA)

6.2.1. Εκτίμηση της πιθανής συνεργιστικής δράσης της ταυτόχρονης φωτοοξειδωσης-φωτοαναγωγής του Cr(VI) και BA

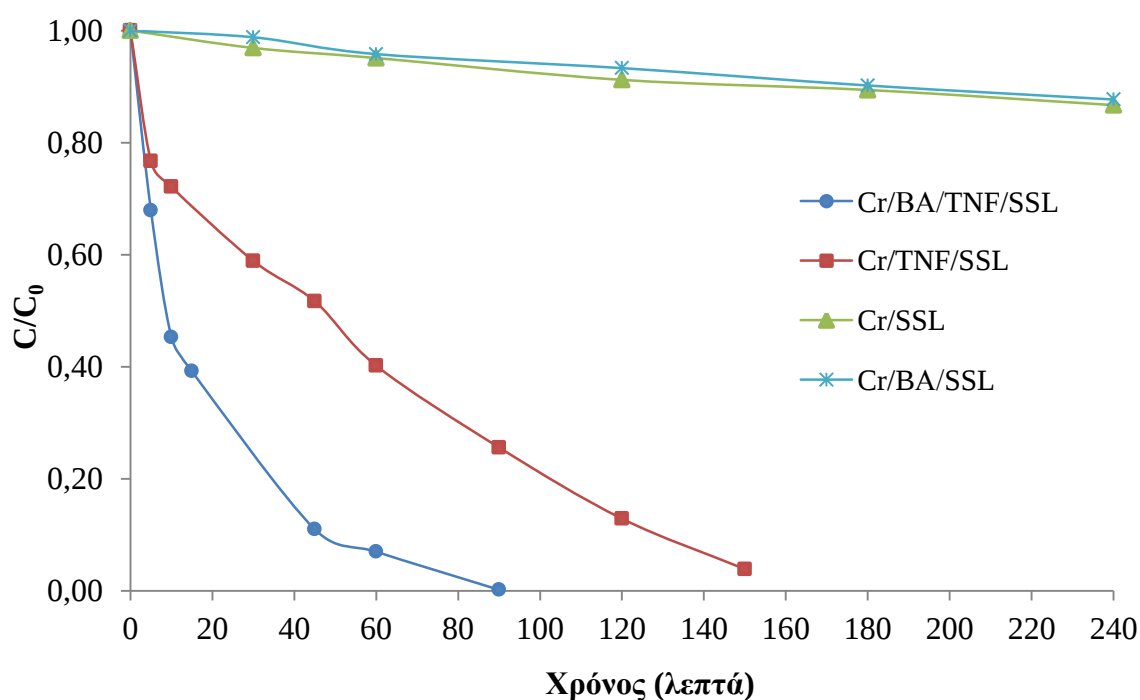
Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του δυαδικού συστήματος Cr(VI)/βενζοϊκού οξέος (BA) μελετήθηκε με τη χρήση τροποποιημένου TiO_2 με άζωτο και φθόριο (NF- TiO_2) ως φωτοκαταλύτη. Ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης παρουσιάζει την κρυσταλλική μορφή του ανατάση και έχει μέση διάμετρο σωματιδίου 17 nm και ενεργειακό χάσμα ίσο με 2,96 eV. Ο χαρακτηρισμός του υλικού με ηλεκτρονική παραμαγνητική φασματοσκοπία απέδειξε την ύπαρξη α) παραμαγνητικών κέντρων N και ιδιαίτερα των φωτοδραστικών $\text{Nb}^\bullet$ σωματιδίων, β) πλεγματικών (lattice) ιόντων Ti^{3+} και γ) επιφανειακών υπεροξειδικών ανιόντων. Ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στον τροποποιημένο καταλύτη TiO_2 με N/F λαμβάνει χώρα μεταξύ των ριζών $\text{Nb}^\bullet$ και των ιόντων Ti^{3+} ($\text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{Nb}^\bullet$) (Giannakas et al., 2013a).

Πριν την ανάπτυξη του πειραματικού σχεδιασμού και με σκοπό την εκτίμηση της πιθανής συνεργιστικής δράσης της ταυτόχρονης φωτοοξειδωσης-φωτοαναγωγής των επιλεγμένων ρύπων, BA και Cr(VI), πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα. Για το λόγο αυτό τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μονά και δυαδικά συστήματα σε pH=2. Η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI) και του BA ήταν 0,1 mM και 0,01 mM αντίστοιχα, η συγκέντρωση του NF- TiO_2 ήταν 500 mg L⁻¹ και η ένταση της ακτινοβολίας 750 W m⁻² καθόλη τη διάρκεια της ακτινοβολήσης. Στα Σχήματα 6.12 και 6.13 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του Cr(VI) και του BA σε συνάρτηση με το χρόνο σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες.

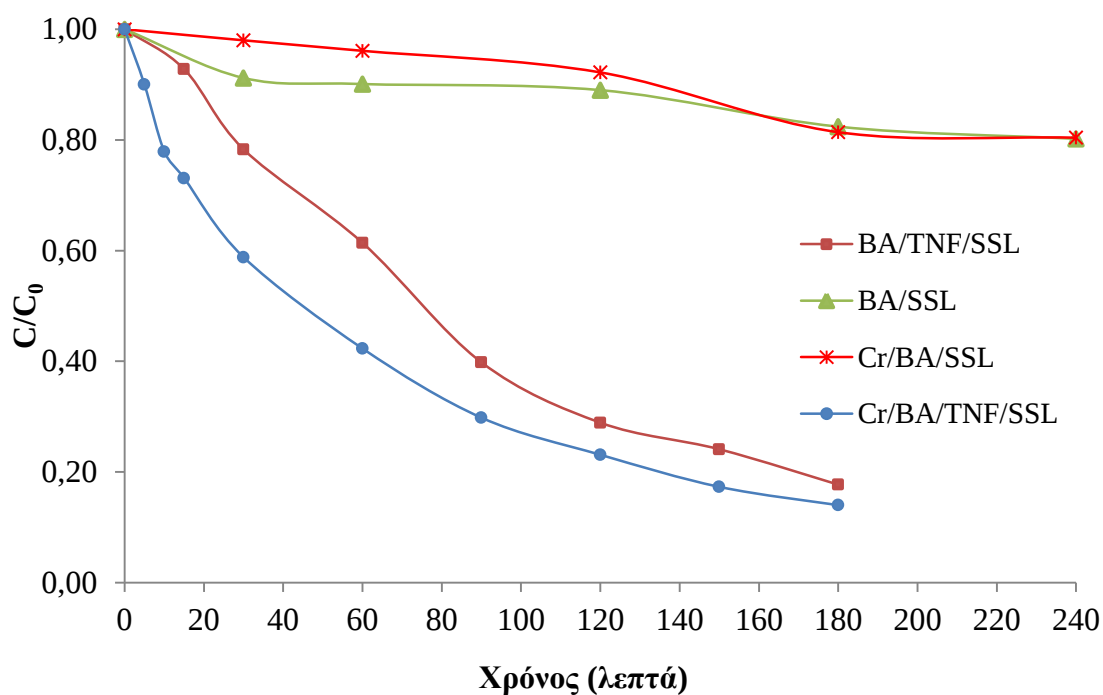
Τα ποσοστά προσρόφησης των Cr(VI) και BA στο δυαδικό σύστημα μετά από 30 λεπτά στο σκοτάδι ήταν 12,5% και 6% αντίστοιχα, ενώ μετά από 240 λεπτά ανάδευσης του διαλύματος στο σκοτάδι υπό την παρουσία NF- TiO_2 δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή τόσο στη συγκέντρωση του οργανικού ρύπου όσο και στη συγκέντρωση του μετάλλου. Η διάσπαση του BA και η αναγωγή του Cr(VI) κατά τη διάρκεια άμεσης φωτόλυσης (απουσία καταλύτη) των μονών συστημάτων είναι αργές διεργασίες οδηγώντας σε μικρά ποσοστά απομάκρυνσης. Όμοια, χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης παρατηρήθηκε και για τους δύο ρύπους στο δυαδικό σύστημα μετά από 240 λεπτά ακτινοβολίας, υποδηλώνοντας μη δραστική αλληλεπίδραση μεταξύ Cr(VI) και BA στη φωτοχημική διεργασία.

Στα μονά συστήματα, η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) λαμβάνει χώρα σε 150 λεπτά ακτινοβολήσης, ενώ αποδόμηση του BA κατά περίπου 75% επιτυγχάνεται μετά από 180 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας. Η ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική επεξεργασία του δυαδικού συστήματος Cr(VI) και BA βελτιώνει σημαντικά την αναγωγή/οξείδωση των υποστρωμάτων οδηγώντας σε πλήρη απομάκρυνση του Cr(VI) και σε αποδόμηση του BA κατά 80% μετά από 90 και 180 λεπτά εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, αντίστοιχα.

Στο δυαδικό σύστημα, η μείωση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών καθώς οι οπές ή/και ρίζες HO[•] προσβάλλουν αποτελεσματικά το BA, οδηγούν στην αύξηση της συνολικής απόδοσης. Η αύξηση του ρυθμού απομάκρυνσης επιβεβαίωσε επίσης το ρόλο του Cr(VI) ως αποτελεσματικό δέκτη των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων. Από τη μελέτη των μονών και δυαδικών συστημάτων, επιβεβαιώνεται η δυνατότητα ταυτόχρονης απομάκρυνσης των δύο ρύπων καθώς επίσης και η συνεργιστική δράση μεταξύ των φωτοκαταλυτικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

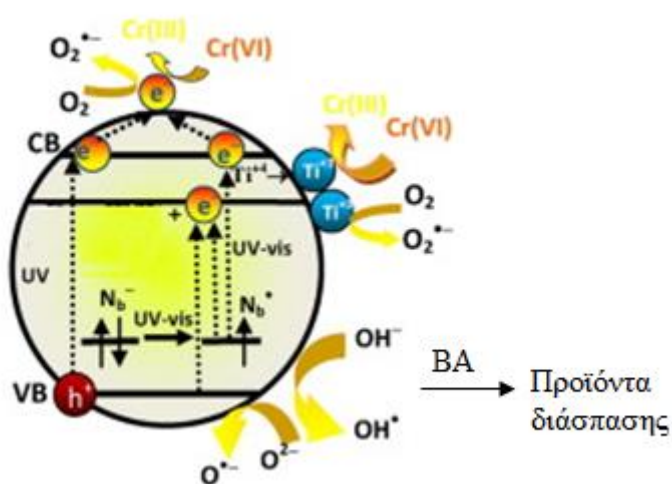


Σχήμα 6.12: Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) στα μονά και δυαδικά συστήματα με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (simulated solar irradiation, SSL) ([Cr(VI)] = 0,1 mM, [BA] = 0,01 mM, [NF-TiO₂(TNF)] = 500 mg L⁻¹, pH = 2).



Σχήμα 6.13: Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του BA στα μονά και δυαδικά συστήματα με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (simulated solar irradiation, SSL) ($[\text{Cr(VI)}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{BA}] = 0,01 \text{ mM}$, $[\text{NF-TiO}_2 \text{ (TNF)}] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$).

Με βάση τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων στο Σχήμα 6.14 προτείνεται γραφικά ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αναγωγής Cr(VI) και διάσπασης του BA σε ένα σωματίδιο NF-TiO_2 .



Σχήμα 6.14: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αναγωγής Cr(VI) και διάσπασης του BA σε ένα σωματίδιο NF-TiO_2 (Giannakas et al., 2013b).

6.2.2. Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του Cr (VI) και του Βενζοϊκού οξέος με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης

6.2.2.1. Επιλογή των παραμέτρων

Για τη μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του Cr (VI) και του βενζοϊκού οξέος εφαρμόστηκε η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση με έμφαση στις μελέτες που πραγματεύονται την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων και τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων οδήγησε στην επιλογή των εξής τριών παραμέτρων: της συγκέντρωσης του καταλύτη, του pH και της αναλογίας Cr (VI)/BA.

6.2.2.2. Επιλογή του πειραματικού σχεδιασμού

Ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός που επιλέχθηκε αποτελείται από 17 πειράματα, στον οποίο συνδυάστηκαν οι τρεις μεταβλητές με τρία κεντρικά σημεία. Η αναλογία Cr(VI)/BA κυμάνθηκε από 1,59-18,41, το pH από 1,95-12,05 και τέλος η συγκέντρωση του τροποποιημένου καταλύτη NF-TiO₂ κυμάνθηκε από 63,64-736,36 mg L⁻¹. Ως μετρήσιμες αποκρίσεις χρησιμοποιήθηκαν η επί τοις % απομάκρυνση του Cr(VI) και η επί τοις % διάσπαση του BA μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης για κάθε σειρά πειραμάτων. Ο πειραματικός σχεδιασμός και τα πειραματικά αποτελέσματα της % φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του Cr(VI) και της % διάσπασης του BA παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.8.

6.2.2.3. Μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του Cr(VI) με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης.

Με βάση την ανάλυση παλινδρόμησης, την έλλειψη προσαρμογής (Lack-of-fit) και την ανάλυση διακύμανσης, το μοντέλο που βρέθηκε καταλληλότερο για την περιγραφή του υπό μελέτη συστήματος είναι το πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού. Το μοντέλο περιγράφει τη συσχέτιση των παραμέτρων (με την κωδικοποιημένη τους μορφή) με την επί τοις % φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του Cr (VI) σύμφωνα με την εξίσωση 6.3:

$$\% \text{ Απομάκρυνση Cr (VI)} = +46,32 + 13,54 \cdot x_1 - 18,57 \cdot x_2 - 16,22 \cdot x_3 + 1,63 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,51 \cdot x_1 \cdot x_3 + 5,88 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1,41 \cdot x_1^2 + 7,73 \cdot x_2^2 - 5,11 \cdot x_3^2 \quad (6.3)$$

Η πολυωνυμική εξίσωση με τις πραγματικές παραμέτρους παίρνει τη μορφή της εξίσωσης 6.4:

$$\begin{aligned} \% \text{ Απομάκρυνση Cr (VI)} = & +123,32 + 0,086 \cdot \text{TiO}_2 - 13,31 \cdot \text{Αναλογία Cr (VI)/BA} - 1,04 \cdot \text{pH} \\ & + 1,63 \times 10^{-3} \cdot C_{\text{TiO}_2} \cdot \text{Αναλογία Cr (VI)/BA} - 8,48 \times 10^{-4} \cdot C_{\text{TiO}_2} \cdot \text{pH} + 0,39 \cdot \text{Αναλογία Cr(VI)/BA} \\ & - 3,54 \times 10^{-5} \cdot C_{\text{TiO}_2}^2 + 0,31 \cdot \text{Αναλογία Cr (VI)/BA}^2 - 0,56783 \cdot \text{pH}^2 \quad (6.4) \end{aligned}$$

Πίνακας 6.8: Κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός και πειραματικά αποτελέσματα της % απομάκρυνσης του Cr (VI) και του BA.

Αριθμ. Πειρ.	$C_{\text{TiO}_2-x_1}$	Αναλογία Cr/BA- x_2	pH- x_3	Απομάκρυνση Cr(VI) (%)	Διάσπαση BA (%)
1	200	5	10	32,4	2,5
2	600	15	4	55,2	49,5
3	400	1,59	7	100	17,5
4	400	18,41	7	36,4	32,8
5	600	5	10	55,0	5,1
6	600	5	4	100	36,6
7	400	10	1,95	59,0	47,9
8	400	10	7	46,0	9,5
9	200	5	4	76,2	23,1
10	200	15	10	4,6	6,6
11	400	10	12,05	4,9	2,8
12	200	15	4	24,1	30,4
13	400	10	7	45,6	8,2
14	63,64	10	7	18,9	2,7
15	736,36	10	7	65,8	17,2
16	400	10	7	47,4	8,7
17	600	15	10	33,0	12,1

Η ανάλυση διακύμανσης που παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.9 απέδειξε τη σημαντικότητα του δευτεροβάθμιου πολυωνυμικού μοντέλου με βάση την υψηλή τιμή του λόγου F (1841,56) και το μικρό επίπεδο σημαντικότητας ($p < 0,0001$) στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής σε σχέση με το καθαρό σφάλμα καθώς και οι υψηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης του μοντέλου ($R^2 = 0,9996$) και του διορθωμένου (ως προς τους βαθμούς ελευθερίας) συντελεστή συσχέτισης πολλαπλού προσδιορισμού ($R^2_{\text{adj.}} =$

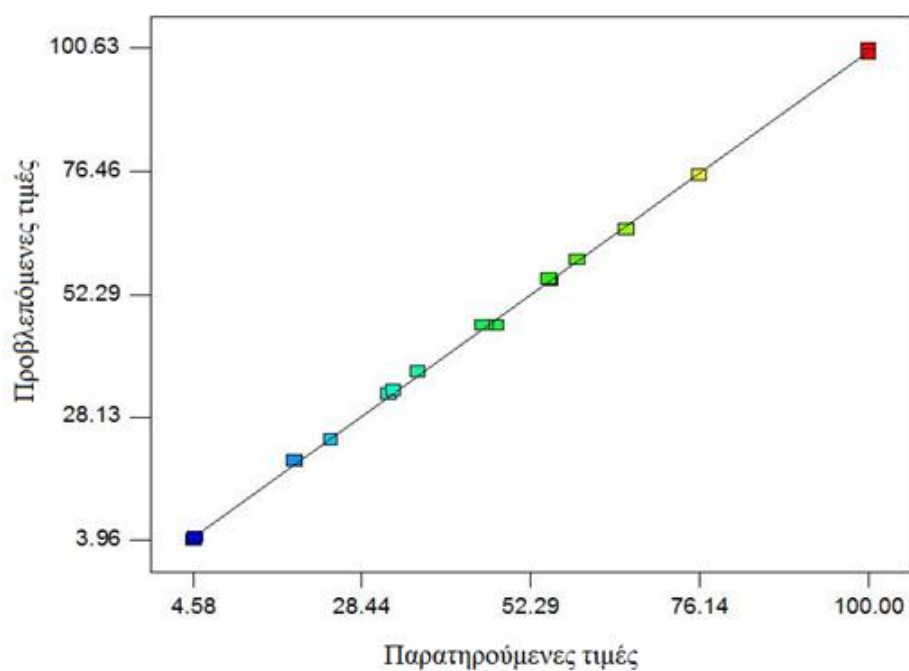
0,9990) επιβεβαιώνουν επίσης την καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο ακολουθεί γραμμική συσχέτιση (Σχήμα 6.15) υποδεικνύοντας την καταλληλότητα του μοντέλου να περιγράψει την υπό μελέτη απόκριση. Οι προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο για την % απομάκρυνση του Cr(VI) δίνονται στον Πίνακα 6.10. Το διάγραμμα κανονικής πιθανότητας των κανονικοποιημένων καταλοίπων του Σχήματος 6.16 δείχνει ότι όλα τα σημεία προσεγγίζουν την ευθεία γραμμή και ακολουθούν κανονική κατανομή αποδεικνύοντας επίσης την καλή προσαρμογή του μοντέλου. Η καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα υποστηρίζεται ακόμη από τη χαμηλή τιμή του συντελεστή διακύμανσης ($CV = 1,84\%$).

Πίνακας 6.9: Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για την επί τοις % φωτοκαταλυτικής απομάκρυνση Cr(VI).

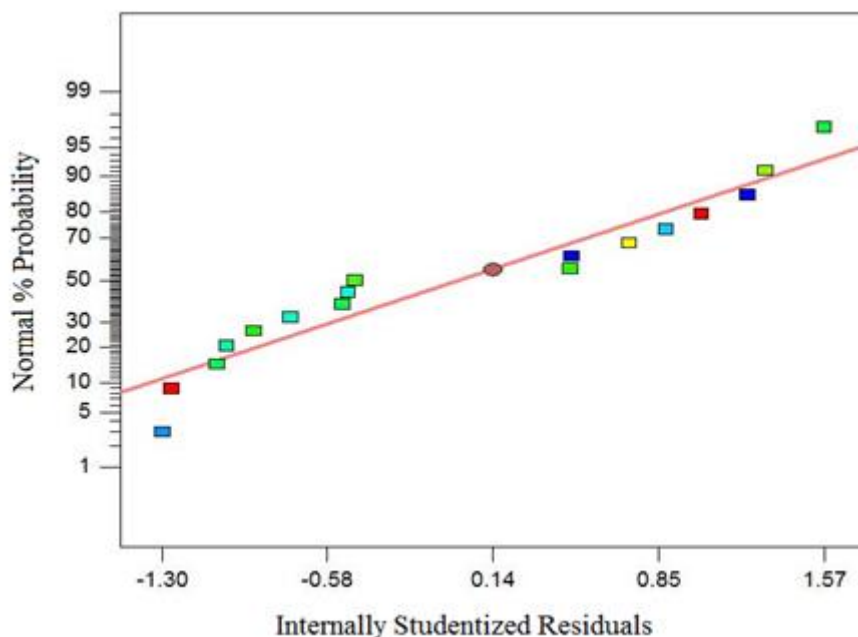
Παράμετροι	Άθροισμα Τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Μέσο τετράγωνο	Τιμή F	Τιμή p
Μοντέλο	12510,88	9	1390,10	1841,56	<0,0001
x_1 -TiO ₂ mg L ⁻¹	2504,00	1	2504,00	3317,23	<0,0001
x_2 -Αναλογία Cr(VI)/BA	4710,52	1	4710,52	6240,35	<0,0001
x_3 -pH	3593,50	1	3593,50	4760,57	<0,0001
$x_1 x_2$	21,35	1	21,35	28,29	0,0011
$x_1 x_3$	2,07	1	2,07	2,74	0,1416
$x_2 x_3$	276,95	1	267,95	366,89	<0,0001
x_1^2	22,49	1	22,49	29,79	0,0009
x_2^2	674,33	1	674,33	893,34	<0,0001
x_3^2	294,43	1	294,43	390,05	<0,0001
Υπόλειμα	5,28	7	0,75		
Έλλειψη προσαρμογής	3,34	5	0,67	0,69	0,6829
Σφάλμα	1,95	2	0,97		
Διορθωμένο σύνολο	12516,17	16			

Πίνακας 6.10: Προβλεπόμενες τιμές (από το δευτεροβάθμιο μοντέλο) % απομάκρυνσης Cr(VI).

Αριθμ. Πειρ.	Πειραματικές τιμές (%) Απομάκρυνσης Cr(VI)	Προβλεπόμενες τιμές (%) Απομάκρυνσης Cr(VI)
1	32,4	32,6
2	55,2	55,40
3	100	99,43
4	36,4	36,97
5	54,95	55,0
6	100	100
7	59,0	59,2
8	46,0	46,32
9	76,2	75,8
10	4,6	3,96
11	4,9	4,6
12	24,1	23,6
13	45,6	46,32
14	18,9	19,6
15	65,8	65,1
16	47,4	46,32
17	33,0	33,3



Σχήμα 6.15: Συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων και προβλεπόμενων τιμών της φωτοκαταλυτικής αναγωγής Cr(VI).



Σχήμα 6.16: Διάγραμμα κανονικής πιθανότητας των κανονικοποιημένων καταλοίπων (Internally Studentized Residuals).

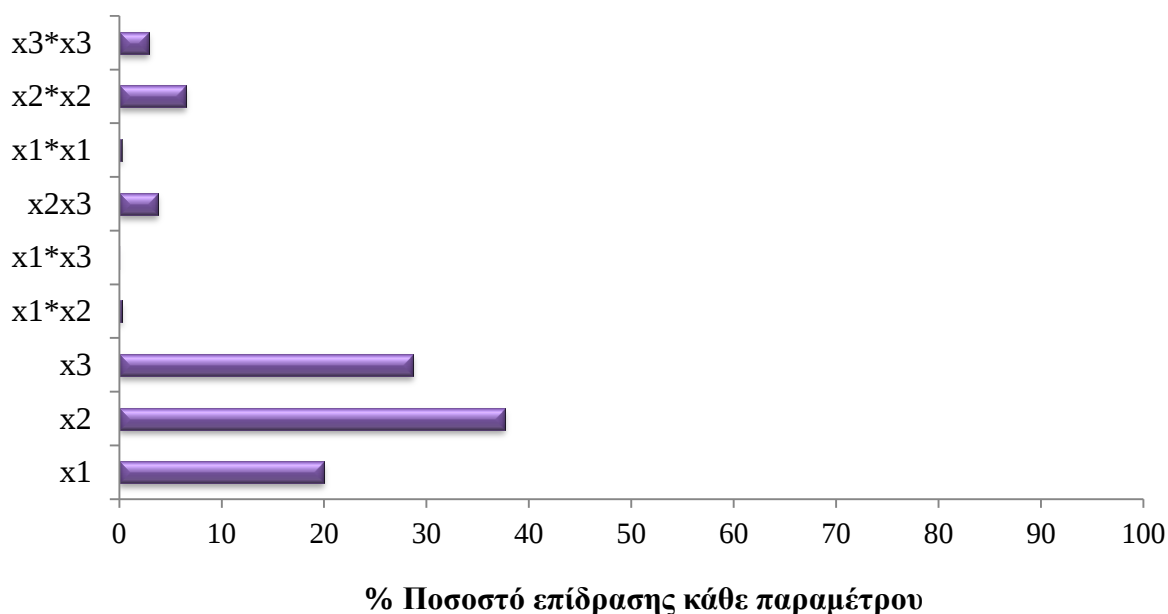
Η σημαντικότητα κάθε παραμέτρου στο μοντέλο εκτιμήθηκε με το επίπεδο σημαντικότητας (p-value) θέτοντας διάστημα εμπιστοσύνης 95%. Όσο μικρότερο είναι το επίπεδο της στατιστικής σημαντικότητας, τόσο πιο σημαντική επίδραση εμφανίζει ο όρος στην απομάκρυνση του υποστρώματος (Chong et al., 2010b). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση του καταλύτη (x_1), η αναλογία Cr(VI)/BA (x_2), το pH (x_3), οι δευτέρου βαθμού επιδράσεις και των τριών παραμέτρων, x_1^2 , x_2^2 , x_3^2 καθώς επίσης και η αλληλεπίδραση μεταξύ της αναλογίας Cr(VI)/BA(x_2) και pH(x_3) είναι ιδιαιτέρως σημαντικοί παράμετροι ($p \leq 0,0009$). Με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, η αλληλεπίδραση μεταξύ συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1) και αναλογίας Cr(VI)/BA (x_2) εμφανίζει επίσης σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI). Σε αντίθεση με τα παραπάνω και με το επίπεδο σημαντικότητας να ισούται με 0,1416, η αλληλεπίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1) και του pH (x_3) αποδείχθηκε στατιστικά μη σημαντική στην απόκριση του συστήματος.

Το ποσοστό επίδρασης της κάθε παραμέτρου στην απόκριση Y υπολογίστηκε σύμφωνα με την ανάλυση Pareto και την εξίσωση 6.5 (Fathinia et al., 2010):

$$P_i = \left(\frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right) \quad (6.5)$$

όπου β_i οι συντελεστές των γραμμικών, τετραγωνικών και όρων αλληλεπίδρασης του δευτεροβάθμιου πολυωνυμικού μοντέλου.

Το Διάγραμμα Pareto είναι ένα ευρείας χρήσης εργαλείο και σημαντικός τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων ανάλυσης για την εύρεση των πιο σημαντικών παραμέτρων. Παρουσιάζει γραφικά τη σχετική βαρύτητα των παραμέτρων στην απόκριση Y, απεικονίζοντας με απλό τρόπο το πόσο σημαντική είναι η επίδραση μιας παραμέτρου στη μελετώμενη απόκριση συγκριτικά με τις υπόλοιπες (Fathinia et al., 2010). Από το διάγραμμα Pareto του Σχήματος 6.17, τα κύρια ποσοστά επίδρασης ήταν τα ακόλουθα: η αναλογία Cr(VI)/BA (x_2) (37,6%), το pH (x_3) (28,7%), η συγκέντρωση του καταλύτη (x_1) (20,0%) και οι δευτέρου βαθμού επιδράσεις της αναλογίας Cr(VI)/BA(x_2^2) (6,5%).



Σχήμα 6.17: Διάγραμμα Pareto της % επίδρασης των παραμέτρων στην απόκριση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης που περιγράφει τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του Cr(VI).

Το πρόσημο των συντελεστών υποδεικνύει θετικές ή αρνητικές επιδράσεις στην απόκριση Y του συστήματος. Θετικοί συντελεστές των μεταβλητών δείχνουν ότι η αποικοδόμηση αυξάνεται παρουσία υψηλών επιπέδων των αντίστοιχων μεταβλητών εντός του μελετώμενου εύρους, ενώ αρνητικές επιδράσεις δείχνουν ότι η αποικοδόμηση αυξάνεται παρουσία χαμηλών επιπέδων των αντίστοιχων μεταβλητών. Θετικοί συντελεστές διανυσματικού γινομένου των παραμέτρων υποδηλώνουν συνεργιστική επίδραση μεταξύ των μεταβλητών, ενώ οι αρνητικοί συντελεστές, ανταγωνιστική δράση μεταξύ των μεταβλητών (Antonopoulou and Konstantinou, 2013; Sakkas et al., 2011).

Η συγκέντρωση του καταλύτη επέδειξε θετικές επιδράσεις, οδηγώντας σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων NF-TiO₂ (x_1). Αντίθετα, το αρνητικό πρόσημο των συντελεστών των άλλων δύο παραμέτρων, της

αναλογίας Cr(VI)/BA (x_2) και του pH (x_3) δείχνει ότι η αναγωγή αυξάνεται παρουσία χαμηλών επιπέδων των αντίστοιχων μεταβλητών.

Οι τετραγωνικοί όροι x_i^2 υποδεικνύουν τον τρόπο κύρτωσης της επιφάνειας απόκρισης (καμπυλότητα της επιφάνειας) (Antonopoulou and Konstantinou, 2013). Το αρνητικό πρόσημο των τετραγωνικών όρων της συγκέντρωσης του καταλύτη και του pH υποδεικνύουν αποκλίνουσα επιφάνεια (concave) επιφάνεια, ενώ το θετικό πρόσημο της αναλογίας Cr(VI)/BA συγκλίνουσα (convex) (Antonopoulou and Konstantinou, 2013).

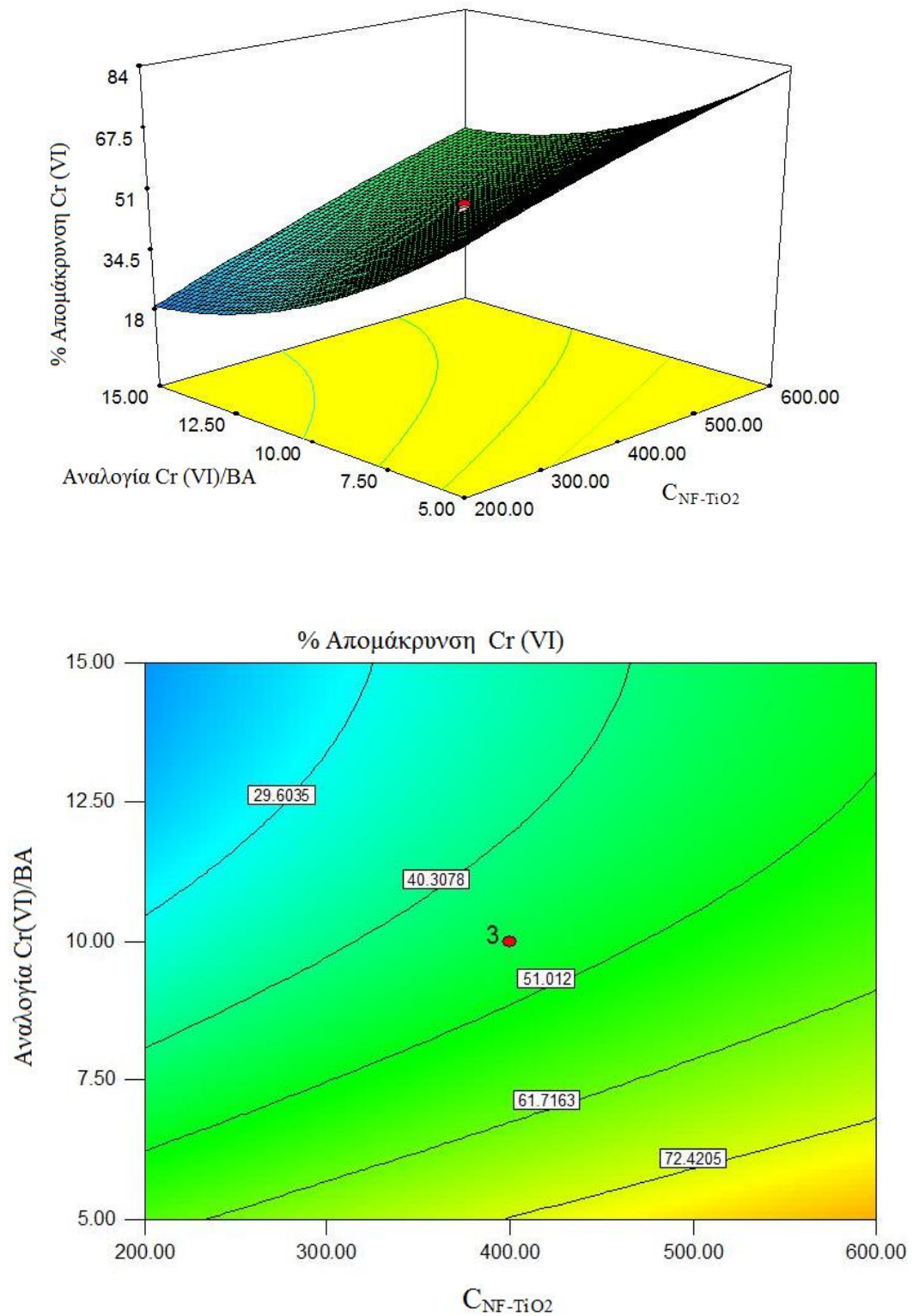
Η επίδραση της κάθε παραμέτρου ξεχωριστά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους παρίστανται γραφικά με τις επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά γραφήματα των Σχημάτων 6.18, 6.19, 6.20. Η αλληλεπίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη NF-TiO₂ και της αναλογίας Cr(VI)/BA παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18. Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη και μείωση της αναλογίας Cr(VI)/BA οδηγεί σε επιτάχυνση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr(VI). Η επί τοις % απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Η αύξηση της διάσπασης μπορεί να εξηγηθεί αφενός με την αύξηση του αριθμού των θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη και αφετέρου με τη δημιουργία περισσότερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη καθώς η ποσότητα του στο αιώρημα αυξάνεται.

Αντίθετα με αύξηση της αναλογίας Cr(VI)/BA και κατ'επέκταση αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI), παρατηρείται μείωση στην απομάκρυνση του Cr(VI). Καθώς η συγκέντρωση Cr(VI) στο διάλυμα αυξάνεται, τόσο περισσότερα μεταλλικά ιόντα προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη. Όμοια, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια που απαιτούνται για την απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνονται και ως εκ τούτου τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια δεν επαρκούν για την απομάκρυνση του ρύπου-μετάλλου σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ταυτόχρονα, αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) προκαλεί μείωση στη διείσδυση της ακτινοβολίας και αύξηση του σκεδασμού του φωτός με αποτέλεσμα να μην ενεργοποιείται το σύνολο της ποσότητας του καταλύτη και να σχηματίζονται λιγότερα φωτοεπαγόμενα δραστικά ζεύγη οπής-ηλεκτρονίου.

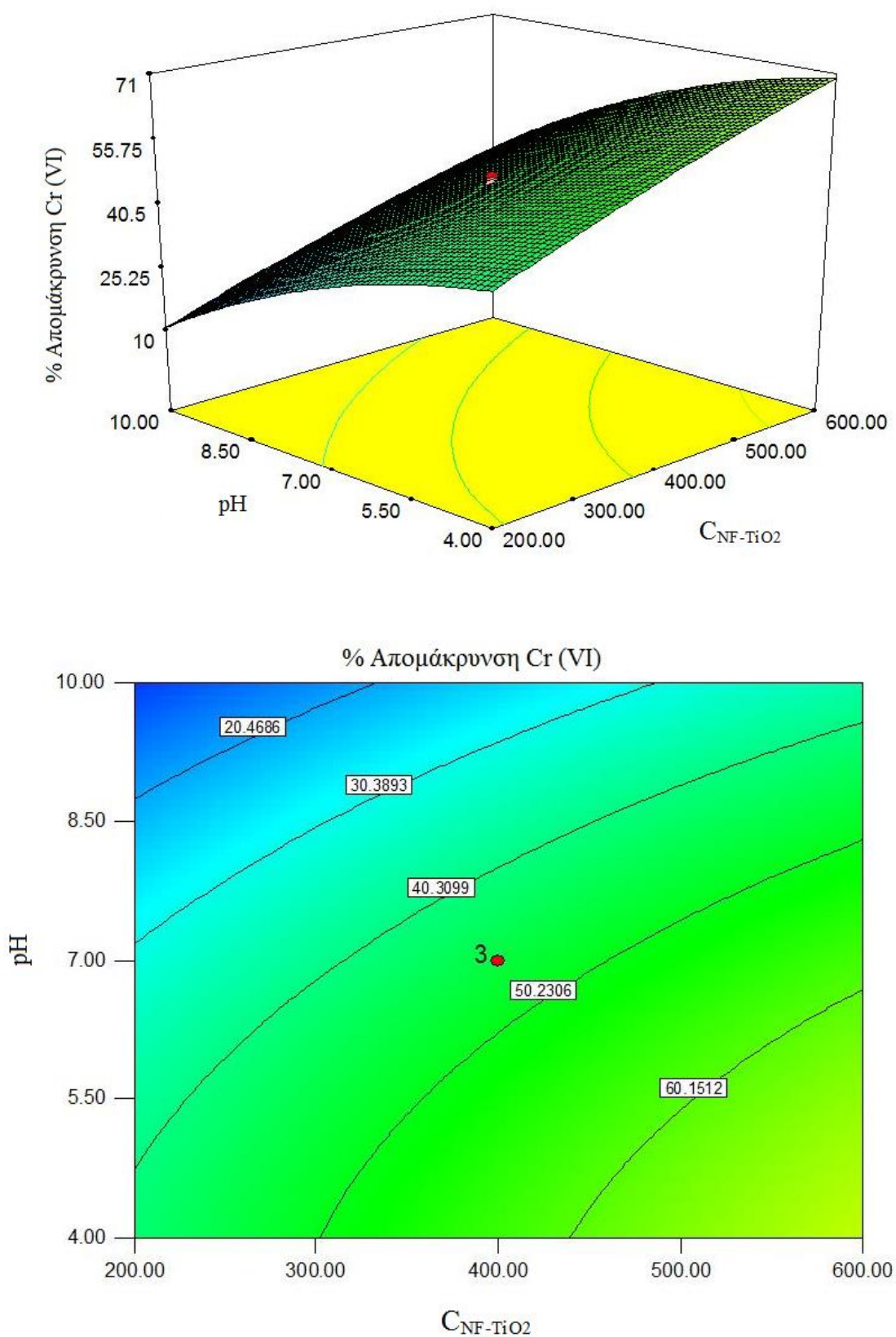
Αύξηση της τιμής του pH οδήγησε σε μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr(VI). Οι επιφάνειες απόκρισης που απεικονίζουν τη μεταβολή του ποσοστού απομάκρυνσης του Cr(VI) σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.19 και 6.20. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με τον ιοντισμό της επιφάνειας του καταλύτη. Το σημείο μηδενικού φορτίου του NF-TiO₂ υπολογίστηκε πειραματικά με τιτλοδότηση μάζας και βρέθηκε ίσο με 5,7. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από το σημείο μηδενικού φορτίου (pH>5,7), η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά, ενώ σε μικρότερες, θετικά (pH<5,7). Σε όξινα

διαλύματα (pH~2,5), οι επικρατέστερες μορφές του Cr(VI) είναι η αποπρωτονιωμένη μορφή του ισχυρού οξέος (HCrO_4^-) και τα διχρωμικά ιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ενώ σε pH~ 6,5 ευνοείται κυρίως ο σχηματισμός των χρωμικών ιόντων (CrO_4^{2-}) και της αποπρωτονιωμένης μορφής HCrO_4^- (Papadam et al., 2007).

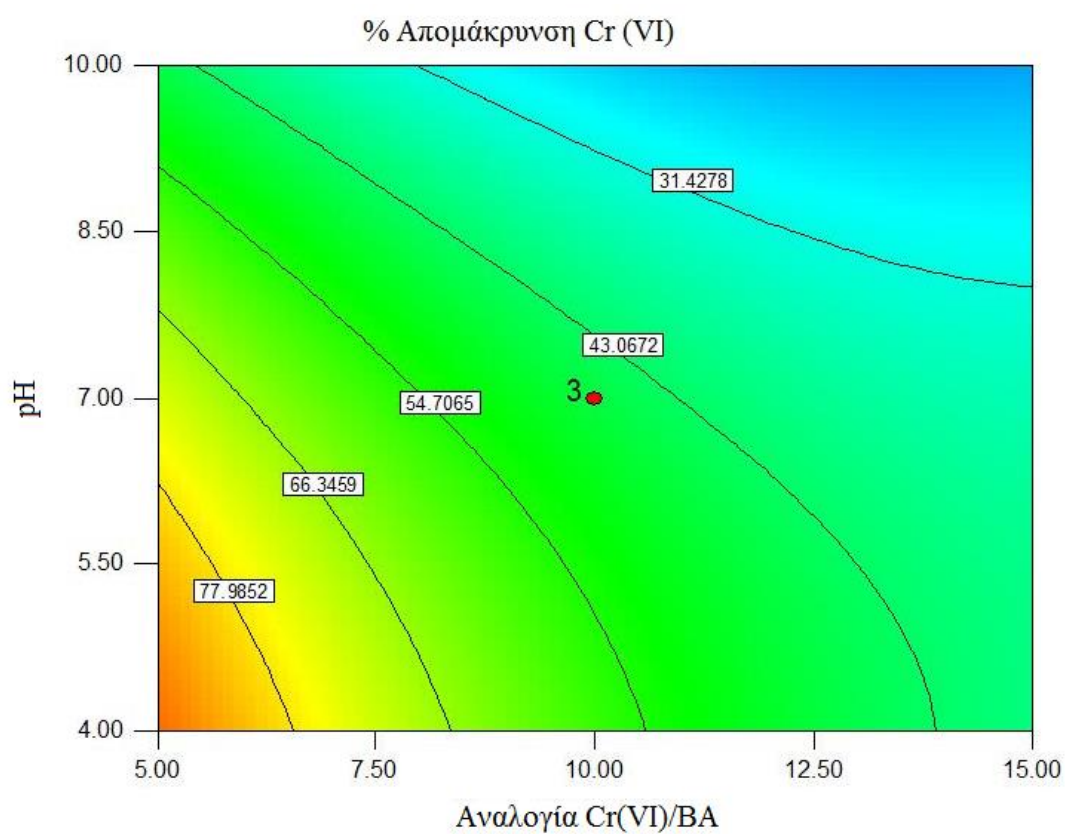
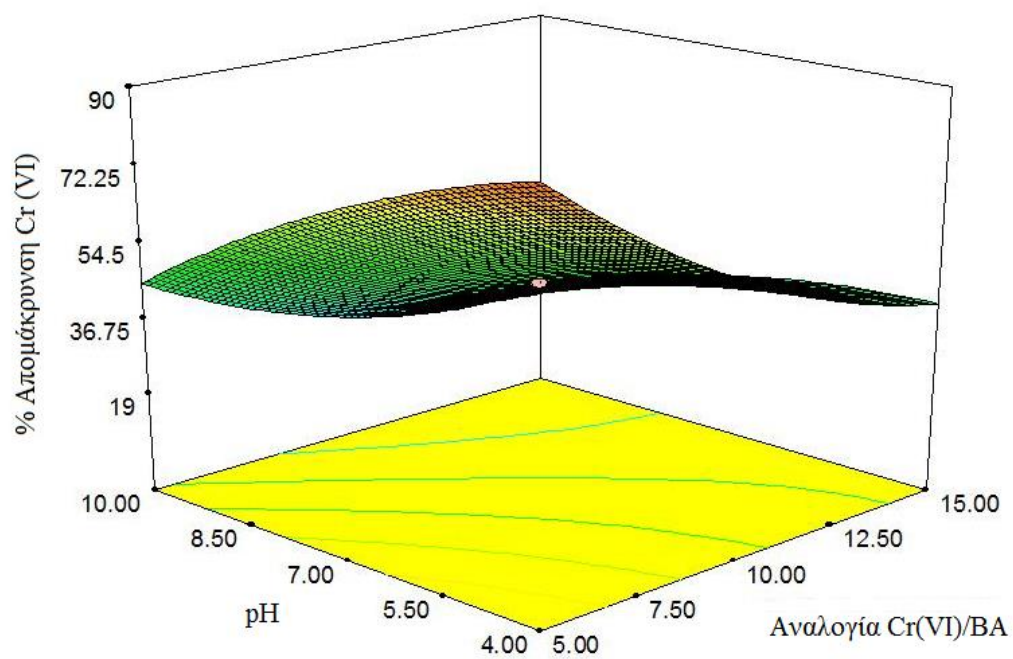
Καθώς το pH των διαλυμάτων αυξάνεται, η αύξηση του αριθμού των αρνητικά φορτισμένων θέσεων του καταλύτη εμποδίζει την προσρόφηση των ανιόντων Cr(VI) στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω της ηλεκτροστατικής άπωσης και εν συνεχεία την αναγωγή τους. Όπως προσδιορίστηκε από πειράματα προσρόφησης, η προσρόφηση του Cr(VI) σε διάλυμα με pH=10, αναλογία Cr (VI)/BA ίση με 5 και συγκέντρωση καταλύτη 600 mg L^{-1} , ήταν πολύ μικρή (5%). Αντίθετα, σε διάλυμα με pH=4 με ίδια αναλογία Cr(VI)/BA και συγκέντρωση καταλύτη η προσρόφηση του Cr(VI) αυξήθηκε στο 21%. Με μείωση του pH, η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του καταλύτη και των ανιόντων Cr(VI) ενισχύεται, οδηγώντας σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του. Αύξηση στην απομάκρυνση του Cr(VI) με τη μείωση του pH έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και από άλλες ερευνητικές ομάδες που μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με τη χρήση ημιαγωγικών υλικών (Khalil et al., 1998; Ku and Jung, 2001).



Σχήμα 6.18: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του καταλύτη και της αναλογίας Cr(VI)/BA.



Σχήμα 6.19: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του καταλύτη και του pH.



Σχήμα 6.20: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού απομάκρυνσης Cr(VI) σε συνάρτηση της αναλογίας Cr(VI)/ BA και του pH.

6.2.2.4. Μοντελοποίηση και βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του Βενζοϊκού οξέος με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης.

Όμοια, με την απομάκρυνση του Cr(VI), ένα πολωνυμικό μοντέλο 2^{ης} τάξης βρέθηκε καταλληλότερο για την περιγραφή της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του βενζοϊκού οξέος (BA). Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε δευτεροβάθμια πολωνυμική εξίσωση έδωσε τη σχέση 6.6 με την κωδικοποιημένη μορφή των παραμέτρων και τη σχέση 6.7 με τις πραγματικές παραμέτρους. Τα % προβλεπόμενα ποσοστά διάσπασης του BA από τη δευτεροβάθμια πολωνυμική εξίσωση δίνονται στον Πίνακα 6.11.

$$\% \text{ Διάσπαση BA} = +8,78 + 4,78 *x_1 + 4,16* x_2 -13,84 *x_3 + 1,06 *x_1 *x_2 - 3,07 *x_1 *x_3 - 1,14 *x_2* x_3 + 0,40* x_1^2 + 5,76 *x_2^2 + 5,82*x_3^2 \quad (6.6)$$

$$\% \text{ Διάσπαση BA} = + 64,15 + 0,04 *C_{TiO_2} - 3,67* \text{Αναλογία Cr(VI)/BA} - 10,87*pH + 1,0 \times 10^{-3} *C_{TiO_2} * \text{Αναλογία Cr(VI)/BA} - 5,1 \times 10^{-3} *C_{TiO_2} * pH - 0,076 * \text{Αναλογία Cr(VI)/BA} * pH + 9,91 \times 10^{-6} *C_{TiO_2}^2 + 0,23 * \text{Αναλογία Cr(VI)/BA}^2 + 0,65 * pH^2 \quad (6.7)$$

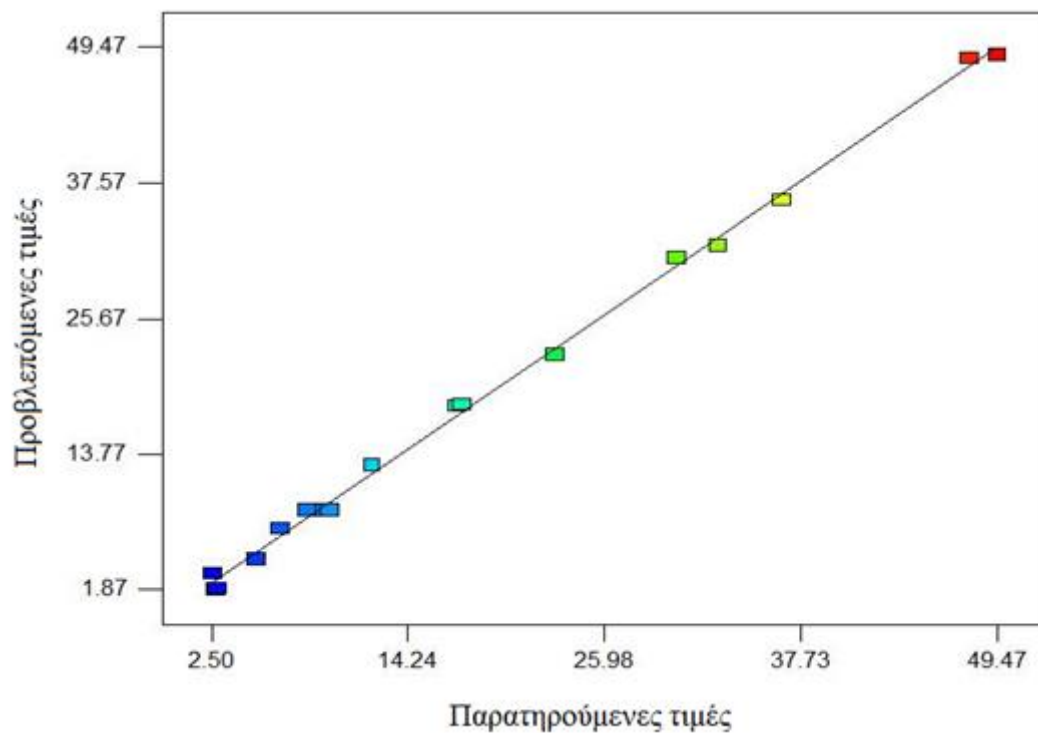
Πίνακας 6.11: Προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο για την % διάσπαση του BA.

Αριθμ. Πειρ.	Πειραματικές τιμές % διάσπασης BA	Προβλεπόμενες τιμές % διάσπασης BA
1	2,5	3,3
2	49,5	48,8
3	17,5	18,1
4	32,8	32,1
5	5,1	4,5
6	36,6	36,1
7	47,9	48,5
8	9,5	8,8
9	23,1	22,5
10	6,6	7,2
11	2,8	2,0
12	30,4	31,0
13	8,2	8,8
14	2,7	1,9
15	17,2	17,9
16	8,7	8,8
17	12,1	12,7

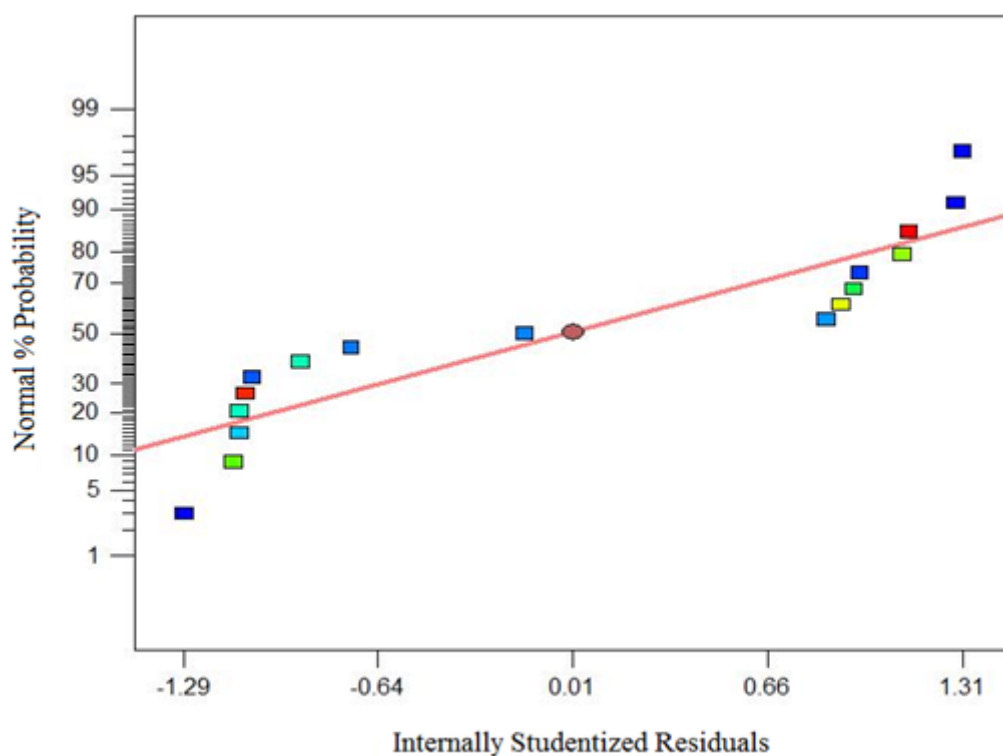
Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της ανάλυσης διακύμανσης του Πίνακα 6.12 και η σύγκριση των πειραματικών και προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών (Σχήμα 6.21) υποδεικνύουν την καταλληλότητα του μοντέλου να περιγράψει την επιθυμητή απόκριση στο σύνολο των πειραματικών συνθηκών που μελετώνται. Η υψηλή τιμή του λόγου F (426,95), η μικρότερη από 0,0001 τιμή του επιπέδου σημαντικότητας καθώς και η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής που παρουσιάζει το πολυωνυμικό μοντέλο, επιβεβαιώνουν την ικανοποιητική προσαρμογή του στα πειραματικά δεδομένα. Ο υψηλός συντελεστής παλινδρόμησης του μοντέλου (0,9982) υποδηλώνει ότι η εξίσωση παλινδρόμησης προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τις τιμές των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων ενώ η συμφωνία του με το διορθωμένο συντελεστή πολλαπλού προσδιορισμού ($R^2_{adj.}=0,9958$) επιβεβαιώνει την καταλληλότητα του μοντέλου. Η χαμηλή τιμή του συντελεστή διακύμανσης ($CV = 5,48\%$) φανερώνει επίσης την ομοιογένεια και τη μικρή μεταβλητότητα των δεδομένων. Η κανονική κατανομή των σφαλμάτων και κατ' επέκταση η αρτιότητα του μοντέλου αποδεικνύεται από το διαγνωστικό γράφημα της κανονικής πιθανότητας του Σχήματος 6.22 που ελέγχει την κανονικότητα των σφαλμάτων.

Πίνακας 6.12: Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για την επί τοις % φωτοκαταλυτική διάσπαση BA.

Παράμετροι	Άθροισμα Τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Μέσο τετράγωνο	Τιμή F	Τιμή p
Μοντέλο	3908,5	9	434,28	426,95	<0,0001
x_1 -TiO ₂ mg L ⁻¹	311,69	1	311,69	306,43	<0,0001
x_2 -Αναλογία Cr(VI)/BA	236,80	1	236,80	232,80	<0,0001
x_3 -pH	2616,02	1	2616,02	2571,86	<0,0001
$x_1 x_2$	9,05	1	9,05	8,90	0,0204
$x_1 x_3$	75,34	1	75,34	74,07	<0,0001
$x_2 x_3$	10,33	1	10,33	10,15	0,0153
x_1^2	1,77	1	1,77	1,74	0,2284
x_2^2	374,00	1	374,00	367,69	<0,0001
x_3^2	382,08	1	382,08	375,63	<0,0001
Υπόλειμα	7,12	7	1,02		
Έλλειψη προσαρμογής	6,24	5	1,25	2,84	0,2805
Σφάλμα	0,88	2	0,44		
Διορθωμένο σύνολο	3,915	16			

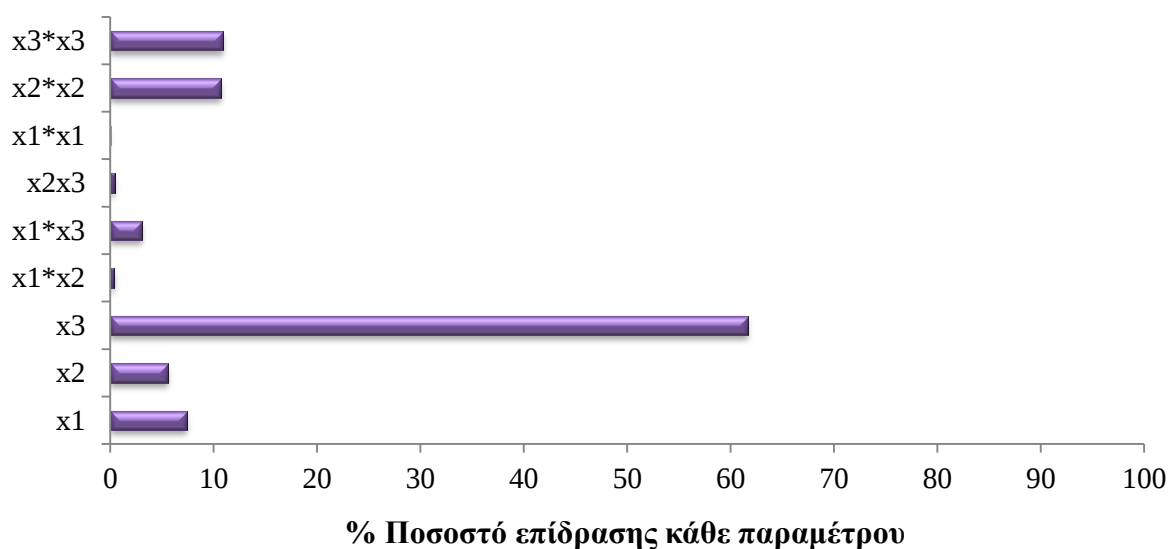


Σχήμα 6.21: Συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων και προβλεπόμενων τιμών της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του βενζοϊκού οξέος.



Σχήμα 6.22: Διάγραμμα κανονικής πιθανότητας των κανονικοποιημένων καταλοίπων (Internally Studentized Residuals).

Για επίπεδο σημαντικότητας 95%, μόνο η δευτέρου βαθμού επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1^2) δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική. Αντίθετα, οι κύριες επιδράσεις και των τριών παραμέτρων, η δευτέρου βαθμού επίδραση της αναλογίας Cr(VI)/BA (x_2^2) και του pH (x_3^2) καθώς επίσης και η αλληλεπίδραση μεταξύ συγκέντρωσης NF-TiO₂ (x_1) και pH (x_3) είναι ιδιαίτερος σημαντικοί παράμετροι ($p < 0,0001$). Από το διάγραμμα Pareto του Σχήματος 6.23, τα κύρια ποσοστά επίδρασης ήταν τα ακόλουθα: το pH (x_3) (61,64%), οι τετραγωνικοί όροι του pH (x_3^2) (10,90%) και της αναλογίας Cr(VI)/BA (x_2^2) (10,7%), η συγκέντρωση του καταλύτη (x_1) (7,35%) και η αναλογία Cr(VI)/BA (x_2) (5,57%).



Σχήμα 6.23: Διάγραμμα Pareto της % επίδρασης των παραμέτρων στην απόκριση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης που περιγράφει τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του BA.

Η συγκέντρωση του καταλύτη και η αναλογία Cr(VI)/BA επέδειξε θετικές επιδράσεις, οδηγώντας σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του BA παρουσία υψηλών επιπέδων των μεταβλητών. Αντίθετα, το αρνητικό πρόσημο του pH (x_3) δείχνει ότι η αποικοδόμηση του BA αυξάνεται παρουσία όξινων τιμών pH. Το θετικό πρόσημο και των τριών τετραγωνικών όρων των μελετώμενων παραμέτρων υποδεικνύουν συγκλίνουσα (convex) επιφάνεια και υψηλότερο ρυθμό στην αύξηση της αποδόμησης σε υψηλές συγκεντρώσεις του NF-TiO₂ και αναλογίας Cr(VI)/BA και σε χαμηλές τιμές pH.

Οι επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά γραφήματα που απεικονίζουν τις αλληλεπιδράσεις των παραγόντων στην επί τοις % διάσπαση του BA δίνονται στα Σχήματα 6.24, 6.25, 6.26. Η μεταβολή του ποσοστού διάσπασης του BA σε σχέση με τη συγκέντρωση του καταλύτη θα μπορούσε να περιγραφεί ως η τυπική των οργανικών υποστρωμάτων που αναφέρεται στη βιβλιογραφία (Σχήμα 6.24 και 6.25). Έτσι παρατηρείται αναλογική αύξηση του ποσοστού διάσπασης του οργανικού ρύπου με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη.

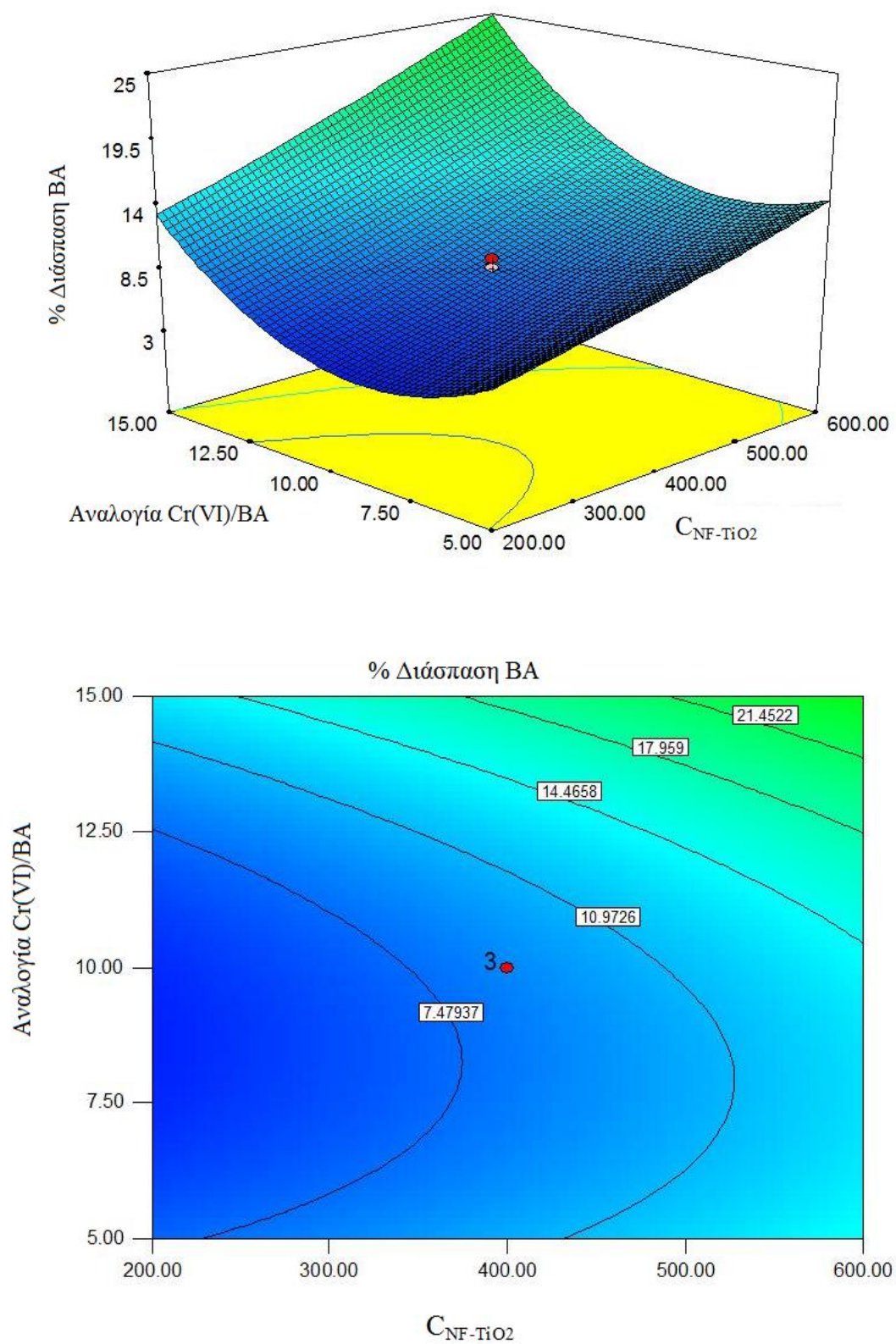
Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην αύξηση των φωτοενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς και στην αύξηση των δραστικών ειδών, οπών και ηλεκτρονίων, όσο η ποσότητα του στο αιώρημα αυξάνεται. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, πολλές μελέτες αναφέρουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί αρχικά σε αύξηση του ρυθμού διάσπασης για πολλά οργανικά υποστρώματα, μέχρι μια μέγιστη συγκέντρωση που αντιστοιχεί στη μέγιστη φώτο-ενεργοποίηση του καταλύτη στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται (Konstantinou and Albanis, 2004). Ωστόσο, στη μελέτη αυτή το εύρος των συγκεντρώσεων του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε δεν προσέγγισε την παραπάνω μέγιστη τιμή και ως εκ τούτου το ποσοστό αποικοδόμησης αυξάνεται αναλογικά με αύξηση της συγκέντρωσης του NF-TiO₂ στην περιοχή μελέτης.

Η επίδραση του pH του διαλύματος στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του BA παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.26. Μείωση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του BA παρατηρήθηκε με αύξηση της τιμής του pH από την όξινη προς τη βασική περιοχή. Σημαντικό ρόλο στην επίδραση που παρουσιάζει το pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων διαδραματίζει τόσο το φορτίο που φέρει η επιφάνεια του καταλύτη όσο και η μορφή (ιοντισμένη ή μη ιοντισμένη) με την οποία βρίσκεται η οργανική ένωση στο υδατικό διάλυμα. Ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς διάστασης (pka) του BA είναι 4,2 (Gandhi et al., 2011) και το BA είναι φορτισμένο αρνητικά σε τιμές pH > 4,2 και παραμένει στην αδιάστατη μορφή του σε pH < 4,2. Επομένως, με αύξηση του pH από ασθενώς όξινες σε αλκαλικές τιμές, η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του καταλύτη (PZC 5,7) και της ανιονικής μορφής του BA μειώνει την προσρόφηση της οργανικής ένωσης στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγεί σε μειωμένη διάσπαση. Το ποσοστό προσρόφησης του BA σε διάλυμα pH 10, αναλογίας Cr(VI)/BA 5 και συγκέντρωσης καταλύτη 600 mg L⁻¹ ήταν αμελητέα.

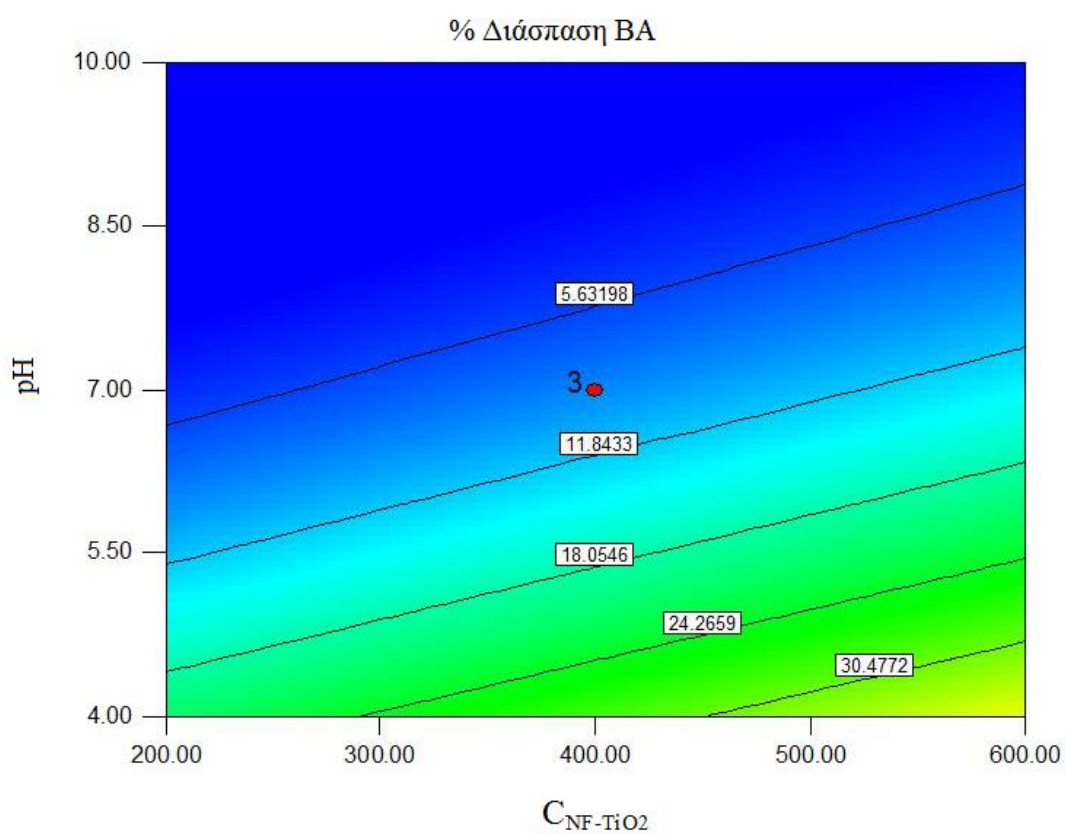
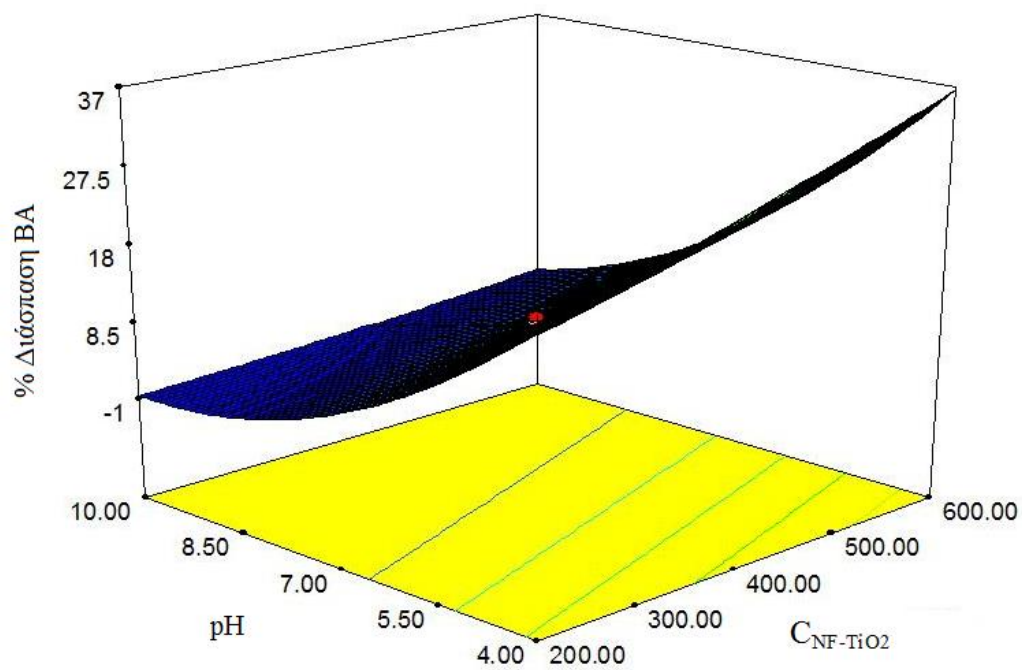
Όσον αφορά στην επίδραση της αναλογίας Cr(VI)/BA, όπως παρατηρείται από το Σχήματα 6.24 και 6.26 η αύξηση της αναλογίας Cr(VI)/BA, επιφέρει αύξηση στο ρυθμό διάσπασης του BA. Η θετική επίδραση του Cr(VI), οφείλεται στην ικανότητα του να δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων, παρεμποδίζοντας την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου που οδηγεί σε αύξηση της αποδόμησης του BA.

Οι βέλτιστες συνθήκες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση του Cr(VI) και αποικοδόμηση του BA προσδιορίστηκαν με τη συνάρτηση επιθυμίας κατά Derringer και είναι οι εξής:

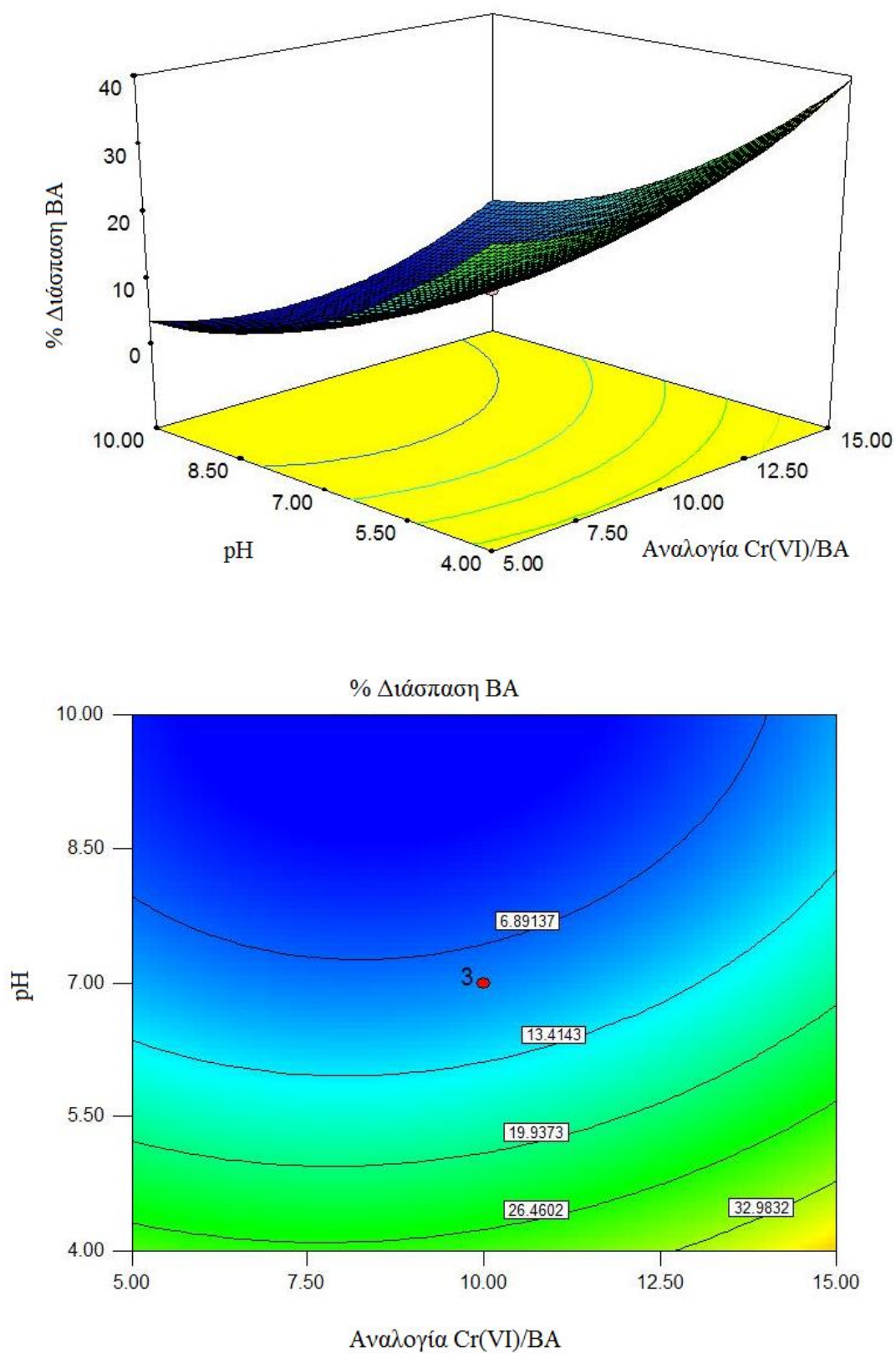
- ✓ συγκέντρωση του καταλύτη: 600 mg L⁻¹,
- ✓ αναλογία Cr(VI)/BA: 5
- ✓ pH: 4



Σχήμα 6.24: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης του BA σε συνάρτηση της αναλογίας Cr(VI)/BA και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



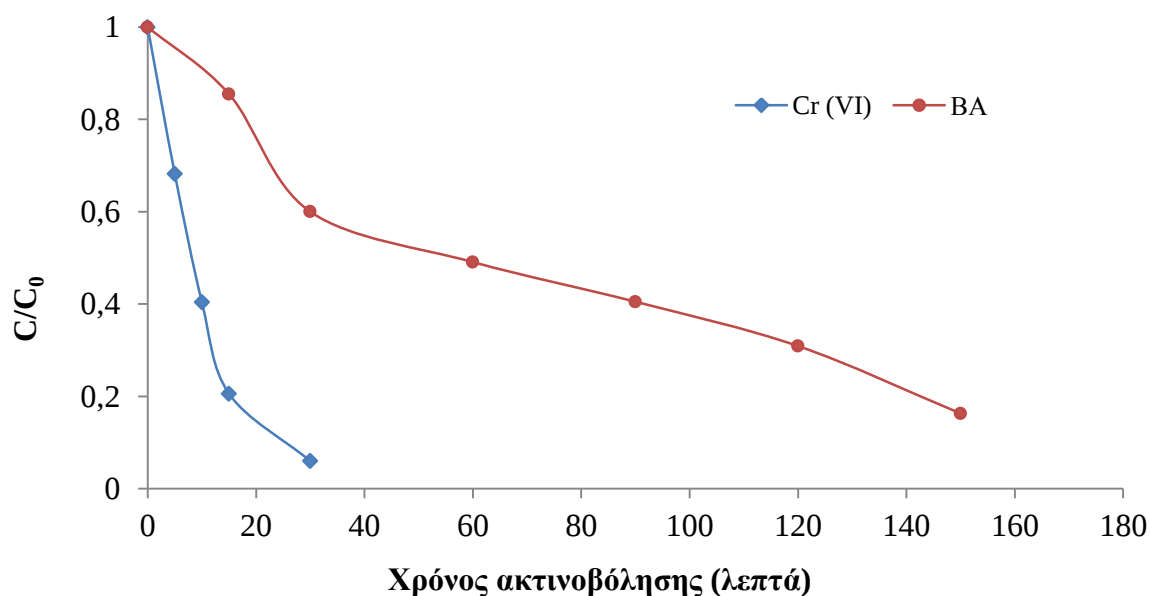
Σχήμα 6.25: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης του BA σε συνάρτηση του pH και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



Σχήμα 6.26: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης του BA σε συνάρτηση του pH και της αναλογίας Cr(VI)/BA.

6.2.3. Επικύρωση του μοντέλου - Κινητική φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) και οξείδωσης του Βενζοϊκού Οξέος στις βέλτιστες συνθήκες

Με σκοπό την εφαρμογή του μοντέλου για την πρόβλεψη της ταυτόχρονης μέγιστης απομάκρυνσης Cr(VI) και αποικοδόμησης BA, διεξήχθησαν πειράματα με την εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών. Η κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) και οξείδωσης του BA στην περιοχή των βέλτιστων συνθηκών παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.27. Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων απομάκρυνσης του Cr(VI) (94%) και της αποικοδόμησης BA (40%) υπό τις βέλτιστες συνθήκες μετά από 30 λεπτά ακτινοβολίας με τις προβλεπόμενες τιμές που υπολογίζονται από τα μοντέλα (100% απομάκρυνση για το Cr(VI) και 36,1% για το BA) υποδεικνύουν την επάρκεια του μοντέλου για την περιγραφή του μελετώμενου συστήματος.



Σχήμα 6.27: Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αναγωγής Cr(VI) και οξείδωσης βενζοϊκού οξέος στις βέλτιστες συνθήκες ($[NF-TiO_2]=600 \text{ mg L}^{-1}$, αναλογία Cr(VI)/BA=5, pH=4).

Υπό τις βέλτιστες συνθήκες, η φωτοκαταλυτική οξείδωση του BA και η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) παρουσιάζει εκθετική μείωση και ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης. Πλήρης απομάκρυνση του Cr(VI) λαμβάνει χώρα μετά από 30 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 7,3 λεπτά. Το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση του βενζοϊκού οξέος φθάνει μόλις το 40%, ενώ παρατεταμένη ακτινοβολία οδήγησε σε πλήρη αποδόμηση του οργανικού ρύπου. Στον Πίνακα 6.13 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι

κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) που υπολογίστηκαν για τη φωτοκαταλυτική οξείδωση του BA και τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) με βάση την κινητική πρώτη τάξης. Οι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης του Πίνακα 6.13, επιβεβαιώνουν τη δυνατότητα εφαρμογής της κινητικής ψεύδο-πρώτης τάξης για την περιγραφή της απομάκρυνσης των επιλεγμένων ρύπων με τη χρήση NF-TiO₂ ως καταλύτη και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

Πίνακας 6.13: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) και οξείδωση του BA στις βέλτιστες συνθήκες ([NF-TiO₂]=600 mg L⁻¹, αναλογία Cr(VI)/BA=5, pH=4).

	$k \times 10^{-2}$ (λεπτά ⁻¹)	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2
Cr (VI)	9,60	7,3	0,9929
BA	1,09	63,6	0,9623

Τα προϊόντα φωτοκαταλυτικής διάσπασης του BA με τη χρήση TiO₂ που έχουν ταυτοποιηθεί και προτείνονται στη βιβλιογραφία περιλαμβάνουν το σαλικυλικό οξύ, το πάρα-υδρόξυ-βενζοϊκό οξύ, το 2,3- και το 2,5-δι-υδρόξυ-βενζοϊκό οξύ. Οι τρεις προτεινόμενες πορείες περιλαμβάνουν: α) υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου και το σχηματισμό μόνο και δι-υδρόξυ παραγώγων, β) αποκαρβοξυλίωση μέσω του μηχανισμού photo-Kolbe και την προσβολή της καρβοξυλικής ομάδας από τις οπές και γ) διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου και παραγωγή αλειφατικών οξέων (Ajmera et al., 2002; Gandhi et al., 2011; Assabane et al., 2000).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελετών (Pignatello et al., 2010; Giannakas et al., 2013a; Wang et al., 2009b) η ενίσχυση του TiO₂ με άζωτο και φθόριο βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα των οπών της ζώνης σθένους αλλά ταυτόχρονα δημιουργούνται e⁻ που αν και μικρότερης αναγωγικής ικανότητας (σύμφωνα με τις ενεργειακές καταστάσεις που εισάγονται κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του NF-TiO₂) μπορούν να ανάγουν μόνο ισχυρά οξειδωτικά είδη όπως το Cr(VI), χωρίς να λαμβάνουν χώρα οι ανταγωνιστικές αντιδράσεις αναγωγής του οξυγόνου. Από την άλλη πλευρά, η βελτίωση της οξειδωτικής ικανότητας των οπών, συμβάλει αποτελεσματικά στην οξείδωση των οργανικών μορίων και ειδικά οργανικών οξέων και του νερού, ενώ ταυτόχρονα ευνοεί την αντίδραση αναγωγής. Συνοψίζοντας, η μελέτη του συστήματος Cr(VI)/BA αποδεικνύει όχι μόνο τη συνεργιστική δράση του ενός ρύπου στην απομάκρυνση του άλλου αλλά και την αυξημένη ικανότητα των καταλυτών NF-TiO₂ στην ταυτόχρονη οξείδωση οργανικών ρύπων και αναγωγή βαρέων μετάλλων.

6.3. Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης

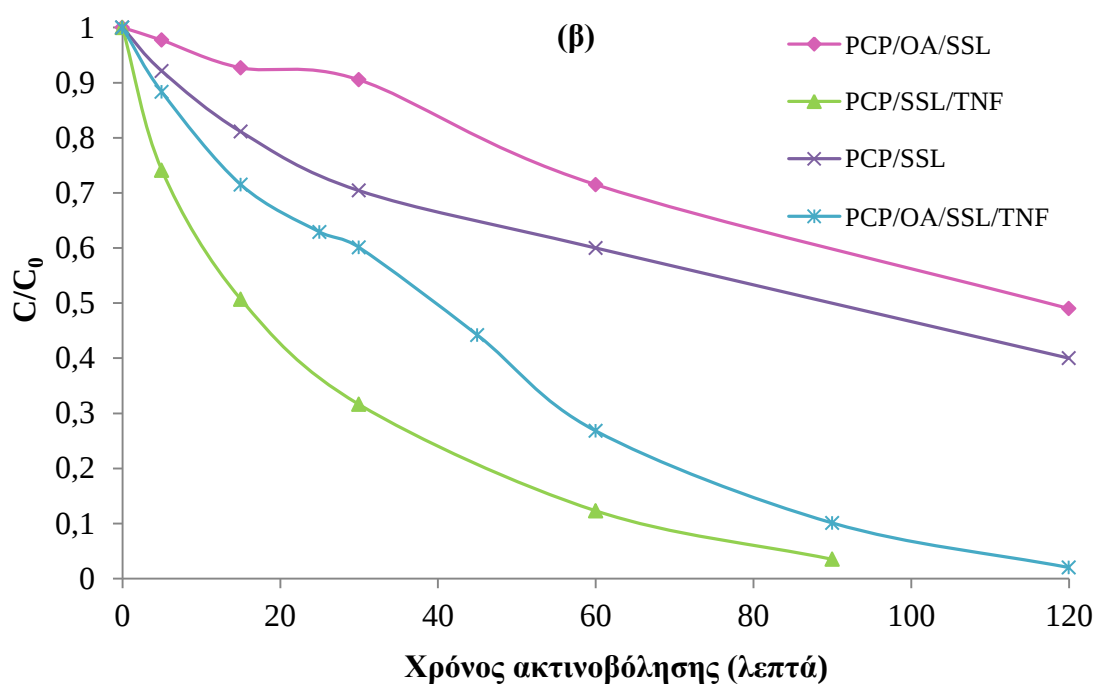
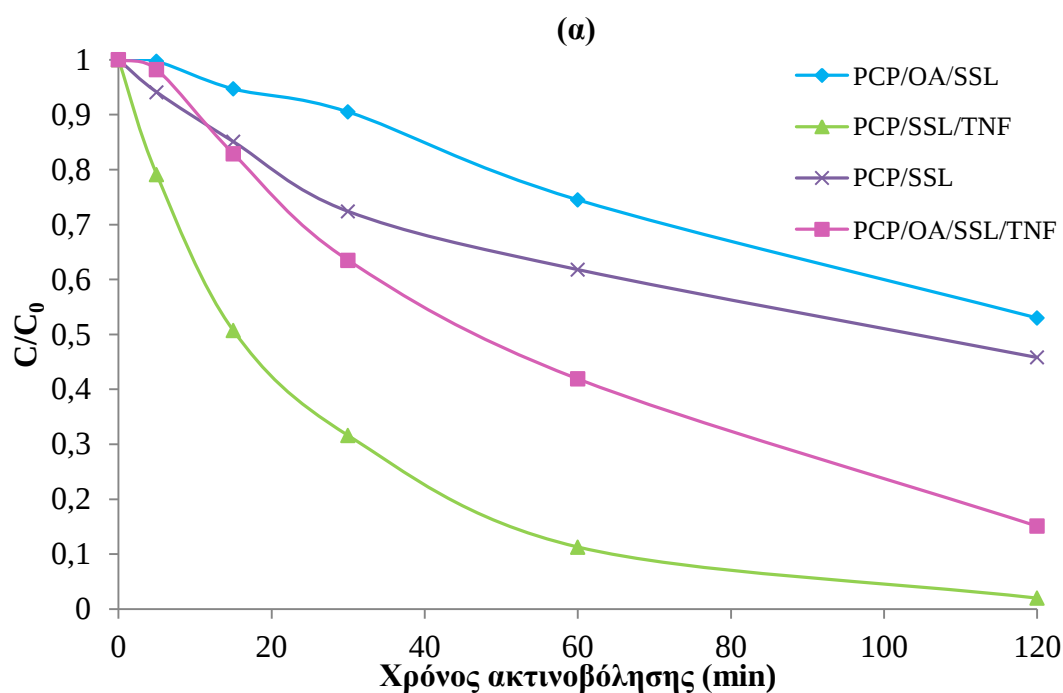
6.3.1. Προκαταρκτικά πειράματα φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης (PCP) μελετήθηκε υπό την παρουσία οξαλικού οξέος (OA) με τη χρήση του τροποποιημένου καταλύτη NF-TiO₂ και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Η επιλογή αυτή βασίστηκε στην καλά τεκμηριωμένη από τα βιβλιογραφικά δεδομένα πορεία αποχλωρίωσης της PCP όπου λαμβάνει χώρα μέσω αναγωγικού μηχανισμού και οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων αποχλωριωμένων προϊόντων λιγότερο τοξικών από τη μητρική ένωση (Yin et al., 2010; Li et al., 2011). Δεδομένου της αναγωγικής ικανότητας των καταλυτών NF-TiO₂ μελετήθηκε η διάσπαση της PCP με στόχο την αποχλωρίωση της. Η χρήση του οξαλικού οξέος επιλέχθηκε αφενός λόγω της παρουσίας του στα υδάτινα συστήματα (Lan et al., 2011) και αφετέρου της ικανότητας του να δρα σαν αποσβέστης οπών σύμφωνα με την αντίδραση 6.8 (Wang and Zhang, 2011):



Πριν την ανάπτυξη του πειραματικού σχεδιασμού, τη διερεύνηση της επίδρασης τριών παραμέτρων και την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης της PCP στις παρακάτω συνθήκες: pH 4 και 10, αρχική συγκέντρωση PCP και οξαλικού οξέος 0,02 mM και 0,04 mM αντίστοιχα, συγκέντρωση NF-TiO₂ 500 mg L⁻¹ και ένταση ακτινοβολίας 750 W m⁻². Με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση του οξαλικού οξέος στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, πραγματοποιήθηκαν επίσης φωτοκαταλυτικά πειράματα απουσία οξαλικού οξέος. Ακόμη, μελετήθηκε η φωτολυτική αποικοδόμηση της PCP, απουσία και παρουσία οξαλικού οξέος, χωρίς την προσθήκη καταλύτη, ώστε να προσδιορισθεί η άμεση φωτόλυση και η προσρόφηση της PCP στην επιφάνεια του NF-TiO₂. Στα Σχήματα 6.28α και 6.28β που ακολουθούν παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της PCP σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσεως σε όλα τα μελετώμενα συστήματα.

Ο ρυθμός φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης της PCP υπό τις διάφορες συνθήκες ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης της μορφής $C=C_0 e^{-kt}$. Στον Πίνακα 6.14 δίνονται οι σταθερές διάσπασης και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής της PCP που προκύπτουν κατά τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διεργασία. Λαμβάνοντας υπόψη τους υψηλούς συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν ($R^2 > 0,95$) η εφαρμογή του απλοποιημένου μοντέλου πρώτης τάξης μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP.



Σχήμα 6.28: Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP σε (α) pH=4 (β) σε pH=10 με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (Simulated Solar Irradiation, SSL) ([PCP]= 0,02 mM, [OA]= 0,04 mM, [NF-TiO₂(TNF)] = 500 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²).

Από τις κινητικές των Σχημάτων 6.28α και 6.28β και τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 6.14, παρατηρείται ότι η επίδραση της άμεσης φωτόλυσης στην αποικοδόμηση της PCP απουσία καταλυτών και οξαλικού οξέος οδηγεί σε μείωση της αρχικής της

συγκέντρωσης κατά περίπου 55% και 60% σε pH 4 και 10 αντίστοιχα, μετά από 120 λεπτά ακτινοβολήσης. Αύξηση της φωτολυτικής διάσπασης της PCP σε αλκαλικά pH έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία (Benitez et al., 2003) και μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η απορρόφηση του φωτός από τον οργανικό ρύπο ευνοείται με την αύξηση της τιμής του pH, όπου η PCP βρίσκεται με την δισταμένη μορφή της, ως φαινολικό ιόν (Tehan et al., 2002). Η φωτολυτική διάσπαση της PCP μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό (Benitez et al., 2003):

I. Ενεργοποίηση του μορίου της PCP με την απορρόφηση ενός φωτονίου και σχηματισμός της διεγερμένης κατάστασης:



II. Φωτοδιάσπαση των διεγερμένων μορίων της PCP



Η προσθήκη οξαλικού οξέος επιφέρει μείωση της φωτολυτικής αποικοδόμησης της PCP και στις δύο μελετώμενες τιμές pH. Η αρνητική επίδραση του οξαλικού οξέος στη φωτολυτική διάσπαση της PCP οφείλεται: α) στην απορρόφηση ενός μέρους της ακτινοβολίας από το οξαλικό οξύ (Lund Myhre and Nielsen, 2004) με αποτέλεσμα την απορρόφηση λιγότερων φωτονίων από τη μητρική ένωση και β) στην απόσβεση της διέγερσης της PCP.

Σε αντίθεση με την άμεση φωτόλυση, η προσρόφηση του οργανικού ρύπου στα σωματίδια του καταλύτη ευνοείται σημαντικά σε όξινο περιβάλλον. Μετά από 30 λεπτά ανάδευσης στο σκοτάδι και σε όξινο περιβάλλον, το 20% της αρχικής συγκέντρωσης της PCP προσροφάται στο NF-TiO₂ φθάνοντας σε ισορροπία μετά από αυτό το διάστημα. Στο ίδιο χρονικό διάστημα, σε διάλυμα αλκαλικότητας 10, η προσρόφηση του οργανικού ρύπου είναι αμελητέα, φθάνοντας μόνο το 2%. Η τάση αυτή εξηγείται επαρκώς με την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών έλξεων και απώσεων μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και της ανιονικής και αδιάστατης μορφής του οργανικού μορίου σε pH 4 και 10, αντίστοιχα.

Παρόλο που τις περισσότερες φορές, η ηλεκτροστατική έλξη έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης των οργανικών ενώσεων στα σωματίδια του καταλύτη και συνήθως οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης (Konstantinou and Albanis, 2004, Antonopoulou et al., 2012b), η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP παρουσίασε μείωση σε όξινες τιμές pH. Ολοκληρωμένη μελέτη της επίδρασης του pH παρατίθενται στην επόμενη ενότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη 0,04 mM οξαλικού οξέος, που αποτελεί παρεμποδιστή των οπών, οδήγησε σε αναστολή της διάσπασης της PCP και στις δύο

μελετώμενες τιμές pH, υποδεικνύοντας το σημαντικό ρόλο των φωτοπαραγόμενων οπών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της.

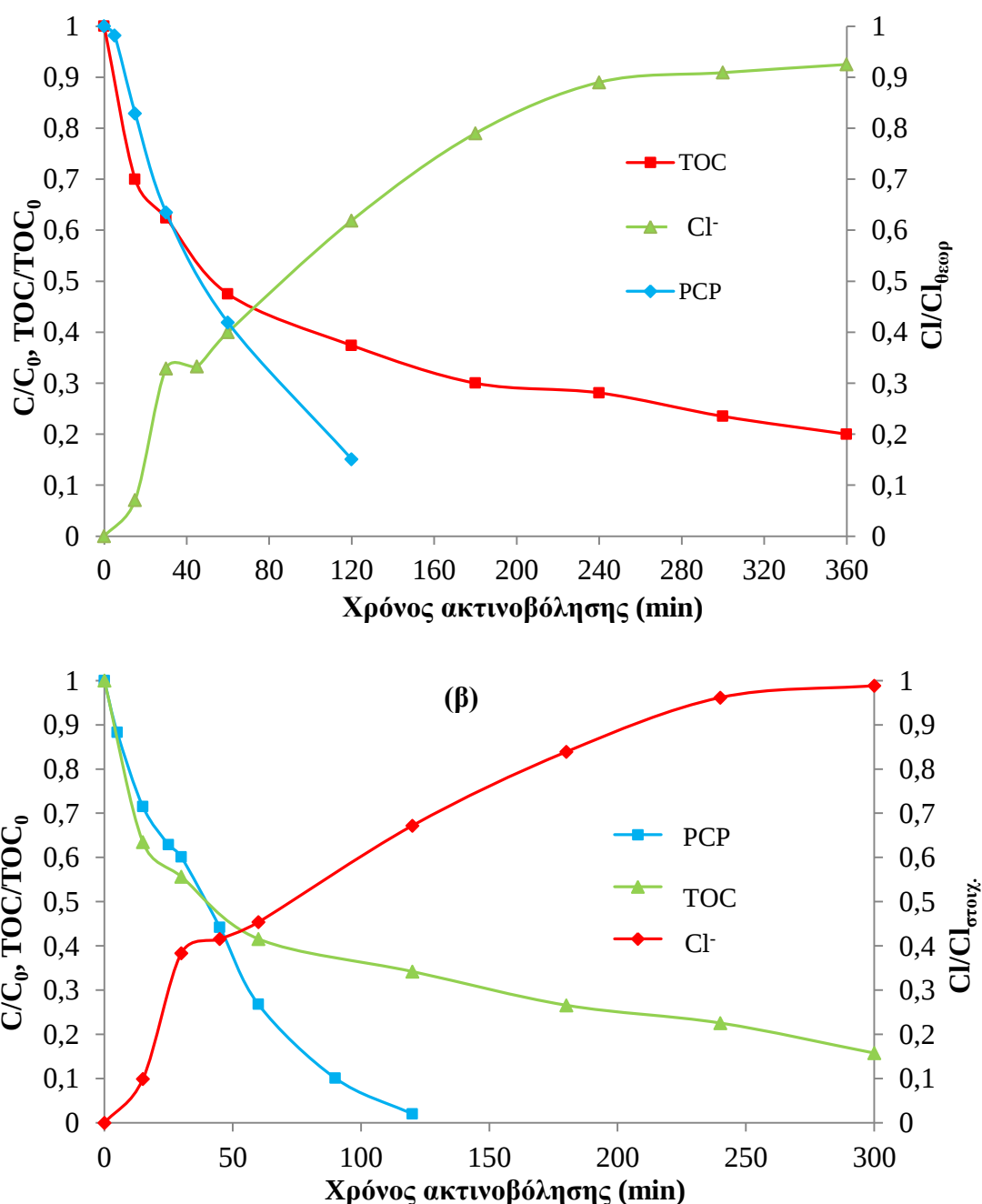
Πίνακας 6.14: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διάσπαση της PCP σε pH 4 και 10 ([PCP]= 0,02 mM, [OA]= 0,04 mM, [NF-TiO₂] = 500 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²).

Σύστημα	$k \times 10^{-2}$ (λεπτά ⁻¹)	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2
pH=4			
PCP/SSL	0,64	108,3	0,9695
PCP/OA/SSL	0,54	128,3	0,9929
PCP/SSL/ NF-TiO ₂	3,23	21,5	0,9965
PCP/OA/SSL/ NF-TiO ₂	1,60	43,3	0,9981
pH=10			
PCP/SSL	0,73	94,9	0,9804
PCP/OA/SSL	0,60	115,5	0,9884
PCP/SSL/ NF-TiO ₂	3,58	19,4	0,9960
PCP/OA/SSL/ NF-TiO ₂	3,08	22,5	0,9534

Για τον έλεγχο του βαθμού ανοργανοποίησης της PCP κατά τη φωτοκαταλυτική της διάσπαση σε pH 4 και 10, πραγματοποιήθηκαν πειράματα παρατεταμένης ακτινοβολήσης, στα οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα και των χλωριούχων ιόντων. Στα Σχήματα 6.29α και 6.29β που ακολουθούν παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης της PCP και του TOC καθώς και η απελευθέρωση των χλωριούχων ιόντων κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία παρουσία NF-TiO₂ σε pH 4 και 10.

Οι σταθερές ταχύτητας, οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και οι συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της PCP και του TOC σε pH 4 και 10 δίνονται στον Πίνακα 6.15. Όπως παρατηρείται από το διαγράμμα των Σχημάτων 6.29α και 6.29β, η πλήρης ανοργανοποίηση του υδατικού διαλύματος της PCP και η απελευθέρωση των χλωριούχων ιόντων ευνοείται σε pH 10, όμοια με την αποικοδόμηση της μητρικής ένωσης. Σε 120 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας, λαμβάνει χώρα αποικοδόμηση της PCP κατά περίπου 80% σε pH 4 με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 43,3 λεπτά. Για το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση του TOC είναι περίπου 60%. Παρατεταμένη εφαρμογή της ακτινοβολίας οδηγεί σε μείωση του TOC κατά περίπου 80%. Η συγκέντρωση των χλωριούχων ιόντων στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (360 λεπτά) αντιστοιχεί στο 92,4% της στοιχειομετρικής ποσότητας των ατόμων χλωρίου που περιέχονται στο μόριο της PCP.

Σε pH 10, πλήρης αποικοδόμηση της PCP λαμβάνει χώρα σε 120 λεπτά με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 22,5 λεπτά. Για το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση του TOC είναι περίπου 65%, ενώ εφαρμογή της ακτινοβολίας για 300 λεπτά οδηγεί σε μείωση του TOC κατά περίπου 85%. Σχετικά, με τα άτομα χλωρίου που περιέχονται στο μόριο της PCP, η τελική συγκέντρωση των χλωριούχων ιόντων που προσδιορίστηκε στο διάλυμα μετά από 300 λεπτά ακτινοβολήσης αντιστοιχεί στο 98,9% της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας τους.



Σχήμα 6.29: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP, του ολικού οργανικού άνθρακα και απελευθέρωση χλωριούχων ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης (α) σε pH 4, (β) σε pH 10 ([PCP]=0,02 mM, [OA]=0,04 mM, [NF-TiO₂]=500 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²).

Πίνακας 6.15: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της PCP και του TOC σε pH 4 και 10 ([PCP]= 0,02 mM, [OA]= 0,04 mM, [NF-TiO₂] = 500 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²).

Σύστημα	$k \times 10^{-2}$ (λεπτά ⁻¹)	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2
pH=4			
PCP	1,60	43,3	0,9981
TOC	0,39	177,7	0,9043
pH=10			
PCP	3,08	22,5	0,9534
TOC	0,52	133,3	0,9201

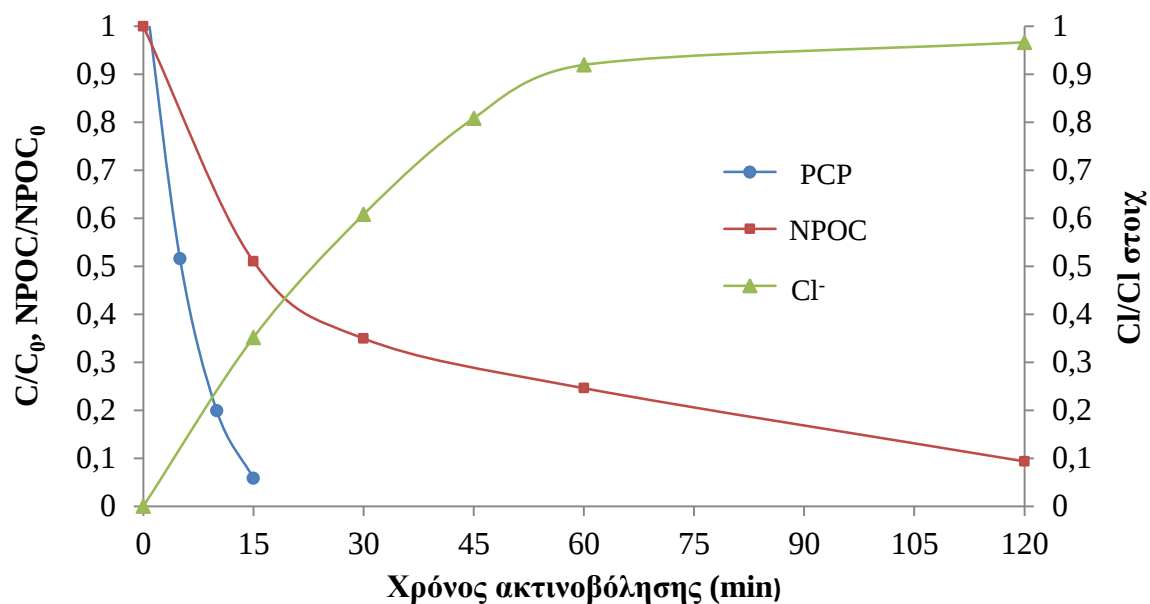
Στο σημείο αυτό δε θα πρέπει να παραληφθεί, η σημαντική μείωση του pH που παρατηρείται στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας του υδατικού διαλύματος της PCP και του οξαλικού οξέος με αρχική τιμή pH 10. Το pH του διαλύματος μειώνεται σημαντικά σε 6,5 μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης. Μετά από αυτή τη χρονική στιγμή, η τιμή του pH παρουσιάζει μικρή μεταβολή φθάνοντας την τιμή 6,1 στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η μείωση αυτή του pH υποδεικνύει το σχηματισμό ιοντικών ενώσεων και κυρίως υδροχλωρικού οξέος που προκύπτει από την απελευθέρωση ιόντων χλωρίου στο διάλυμα (Pecchi et al., 2001). Η μείωση του pH βρέθηκε να επιδρά σημαντικά στο ρυθμό της αποικοδόμησης του υδατικού διαλύματος της PCP αρχικού pH 10, οδηγώντας σε σημαντική μείωση της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από τα φωτοκαταλυτικά πειράματα που διενεργήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 10 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.30 όπου πλήρης απομάκρυνση της PCP λαμβάνει χώρα μετά από 15 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας με σταθερά ταχύτητας $k=19,53 \times 10^{-2}$ λεπτά⁻¹ και χρόνο ημιπεριόδου ζωής 3,6 λεπτά (Πίνακας 6.16).

Πίνακας 6.16: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της PCP και του NPOC σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 10 ([PCP]= 0,02 mM, [OA]= 0,04 mM, [NF-TiO₂] = 500 mg L⁻¹, I=750 Wm⁻²).

Παράμετρος	$k \times 10^{-2}$ (λεπτά ⁻¹)	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2
PCP	19,53	3,6	0,9886
NPOC	1,81	38,3	0,9503

Ο ρυθμός αποδόμησης του μη πτητικού οργανικού άνθρακα (NPOC) είναι πιο αργός παρουσιάζοντας σταθερά ταχύτητας $k= 1,81 \times 10^{-2}$ λεπτά⁻¹ και χρόνο ημιπεριόδου ζωής 38,3

λεπτά. Όσον αφορά στα χλωριούχα ιόντα, παρατηρείται ότι η απελευθέρωση τους ακολουθεί το ρυθμό μείωσης του NPOC και μετά από 120 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας αντιστοιχεί στο 97% της στοιχειομετρικής ποσότητας των ατόμων χλωρίου.



Σχήμα 6.30: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP, του NPOC και απελευθέρωση χλωριούχων ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 10 ($[PCP]=0,02$ mM, $[OA]=0,04$ mM, $[NF-TiO_2]=500$ mg L⁻¹, $I=750$ W m⁻²).

6.3.2. Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP

Όμοια με τα υπόλοιπα υπό μελέτη συστήματα, η επίδραση των παραμέτρων στη διάσπαση της PCP με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, μελετήθηκε με τη χρήση κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού. Με βάση τα δεδομένα της διαθέσιμης βιβλιογραφίας και τα αποτελέσματα των προκαταρκτικών πειραμάτων επιλέχθηκε η μελέτη των εξής τριών παραμέτρων, της συγκέντρωσης του καταλύτη, του pH και της αναλογίας OA/ PCP. Η αναλογία OA/PCP κυμάνθηκε από 0,64-7,36, το pH από 1,95-12,05 και τέλος η συγκέντρωση του NF-TiO₂ κυμάνθηκε από 63,64-736,36 mg L⁻¹. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 17 πειράματα και ως μετρήσιμη απόκριση Y χρησιμοποιήθηκε η επί τοις % διάσπαση της PCP μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης για κάθε σειρά πειραματικών πορειών. Ο τριών παραμέτρων κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός και τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε πειραματική πορεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.17 που ακολουθεί.

Το πολωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού βρέθηκε ως το καταλληλότερο για να περιγράψει την αποικοδόμηση της PCP με τη διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε δευτεροβάθμια πολωνυμική εξίσωση με την κωδικοποιημένη μορφή των παραμέτρων και τις πραγματικές παραμέτρους έδωσε τις ακόλουθες σχέσεις 6.9 και 6.10. Στην τελευταία στήλη του Πίνακα 6.17 παρουσιάζονται οι προβλεπόμενες τιμές του ποσοστού (%) διάσπασης της PCP από το δευτεροβάθμιο πολωνυμικό μοντέλο.

$$\% \text{ Διάσπαση PCP} = +35,45 + 3,53 * x_1 - 3,37 * x_2 + 15,02 * x_3 - 1,64 * x_1 x_2 - 0,39 * x_1 x_3 + 0,81 * x_2 x_3 - 2,78 * x_1^2 - 1,97 * x_2^2 - 2,61 * x_3^2 \quad (6.9)$$

$$\% \text{ Διάσπαση PCP} = -37,68 + 0,094 * C_{\text{TiO}_2} + 2,95 * \text{Αναλογία OA/PCP} + 8,78 * \text{pH} - 4,09 \times 10^{-3} * C_{\text{TiO}_2} * \text{Αναλογία OA/PCP} - 6,46 \times 10^{-4} * C_{\text{TiO}_2} * \text{pH} + 0,14 * \text{Αναλογία OA/PCP} * \text{pH} - 6,96 \times 10^{-5} * C_{\text{TiO}_2}^2 - 0,49 * \text{Αναλογία OA/PCP}^2 - 0,29 * \text{pH}^2 \quad (6.10)$$

Πίνακας 6.17: Κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός, πειραματικές και προβλεπόμενες τιμές ποσοστού (%) διάσπασης της PCP.

Αρ. Πειρ.	C_{NF-TiO_2} ($mg\ L^{-1}$) x_1	Αναλογία OA/PCP x_2	pH x_3	Πειραματικές τιμές % διάσπασης	Προβλεπόμενες τιμές % διάσπασης
1	63,64	4,00	7,00	22,7	21,7
2	400,00	7,36	7,00	25,2	24,2
3	200,00	6,00	4,00	5,9	6,6
4	600,00	6,00	10,00	41,4	42,0
5	200,00	6,00	10,00	38,3	39,0
6	400,00	0,64	7,00	36,6	35,6
7	200,00	2,00	4,00	10,9	11,7
8	400,00	4,00	1,95	3,9	2,8
9	400,00	4,00	12,05	54,3	53,3
10	600,00	2,00	10,00	49,7	50,4
11	400,00	4,00	7,00	35,0	35,5
12	600,00	6,00	4,00	10,4	11,2
13	400,00	4,00	7,00	35,1	35,5
14	400,00	4,00	7,00	35,9	35,5
15	600,00	2,00	4,00	22,1	22,8
16	200,00	2,00	10,00	40,2	40,9
17	736,36	4,00	7,00	34,5	33,5

Ο Πίνακας 6.18 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης και το Σχήμα 6.31 απεικονίζει γραφικά τη σύγκριση των πειραματικών και προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών. Σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 6.18 και το Σχήμα 6.31 αποδεικνύεται η καταλληλότητα του μοντέλου να περιγράψει την πειραματική απόκριση στο σύνολο των πειραματικών συνθηκών που μελετώνται. Η υψηλή τιμή του λόγου F (250,80), η μικρότερη από 0,0001 τιμή του επιπέδου σημαντικότητας καθώς και η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής που παρουσιάζει το πολυωνυμικό μοντέλο, αποτελούν ισχυρές ενδείξεις της ικανοποιητικής προσαρμογής του στα πειραματικά δεδομένα. Η υψηλή τιμή του συντελεστή παλινδρόμησης του μοντέλου (0,9969) και η συμφωνία του με τον διορθωμένο συντελεστή πολλαπλού προσδιορισμού ($R^2_{adj} = 0,9929$) υποδηλώνουν ότι η εξίσωση παλινδρόμησης προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια τις τιμές των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των

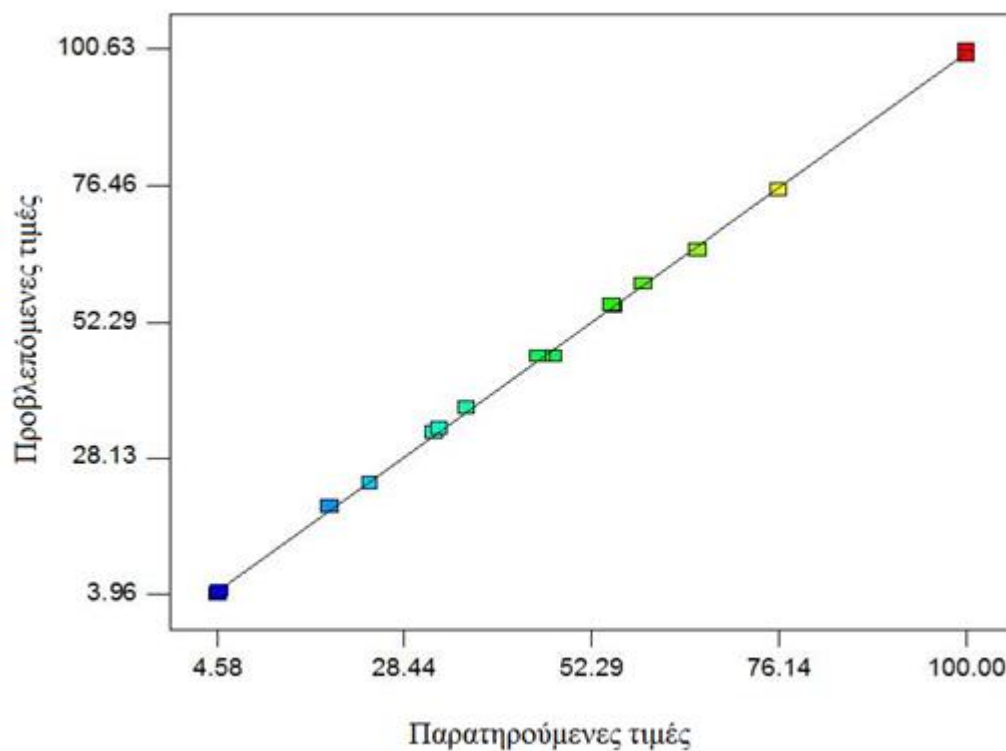
παραγόντων στην απόκριση Y του συστήματος. Επιπλέον το διάγραμμα κανονικής πιθανότητας (Σχήμα 6.32) όπου τα σημεία των κανονικοποιημένων καταλοίπων προσεγγίζουν την ευθεία γραμμή ακολουθώντας κανονική κατανομή και η χαμηλή τιμή του συντελεστή διακύμανσης ($CV = 4,26\%$) υποδεικνύουν την ικανοποιητική προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 6.18: Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για την επί τοις % φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP.

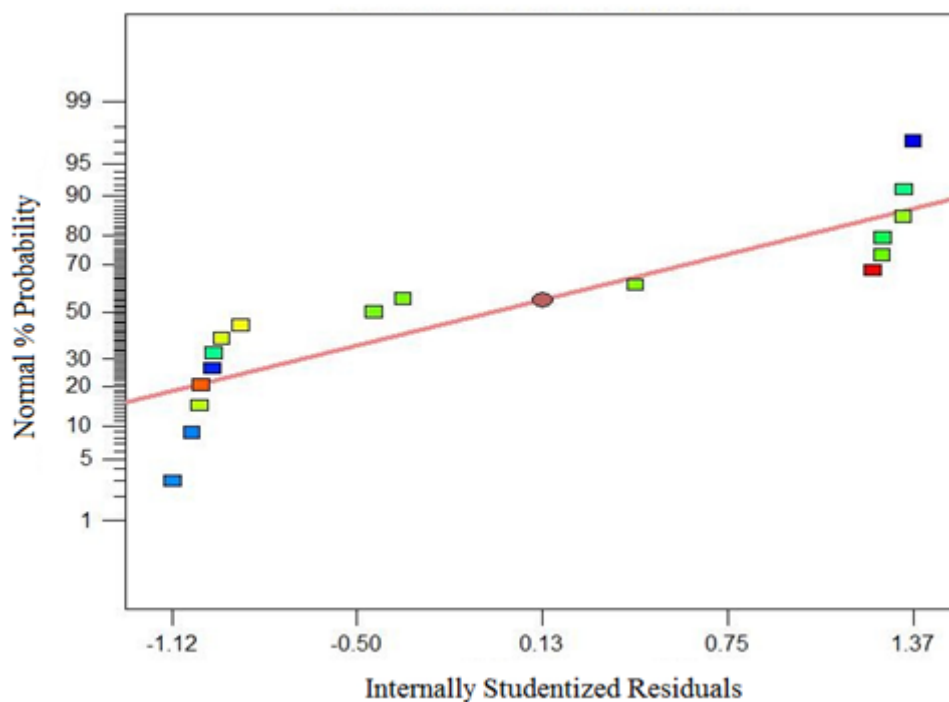
Παράμετροι	Άθροισμα Τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Μέσο τετράγωνο	Τιμή F	Τιμή p
Μοντέλο	3566,10	9	396,23	250,80	<0,0001
x_1 - TiO_2 mg L^{-1}	169,73	1	169,73	107,43	<0,0001
x_2 –Αναλογία OA/PCP	155,43	1	155,43	98,38	<0,0001
x_3 -pH	3079,08	1	3079,08	1948,91	<0,0001
$x_1 x_2$	21,45	1	21,45	13,58	0,0078
$x_1 x_3$	1,20	1	1,20	0,76	0,4121
$x_2 x_3$	5,28	1	5,28	3,34	0,1102
x_1^2	87,40	1	87,40	55,32	0,0001
x_2^2	43,81	1	43,81	27,73	0,0012
x_3^2	76,66	1	76,66	48,52	0,0002
Υπόλειμα	11,06	7	1,58		
Έλλειψη προσαρμογής	10,57	5	2,11	8,69	0,1064
Σφάλμα	0,49	2	0,97		
Διορθωμένο σύνολο	3577,16	16			

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης, η συγκέντρωση του καταλύτη (x_1), η αναλογία OA/PCP (x_2), το pH (x_3), οι δευτέρου βαθμού επιδράσεις της συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1^2) και του pH (x_3^2) είναι ιδιαίτερος σημαντικοί παράμετροι ($P \leq 0,0002$). Με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, η αλληλεπίδραση μεταξύ συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1) και αναλογίας OA/PCP (x_2) και οι δευτέρου βαθμού επιδράσεις της αναλογίας OA/PCP (x_2^2) εμφανίζουν επίσης σημαντική επίδραση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, η αλληλεπίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1) και του pH (x_3) και η αλληλεπίδραση της αναλογίας OA/PCP (x_2) και του pH (x_3) αποδείχθηκαν

στατιστικά μη σημαντικές στην απόκριση του συστήματος με επίπεδα σημαντικότητας 0,4121 και 0,1102, αντίστοιχα (Πίνακας 6.18).

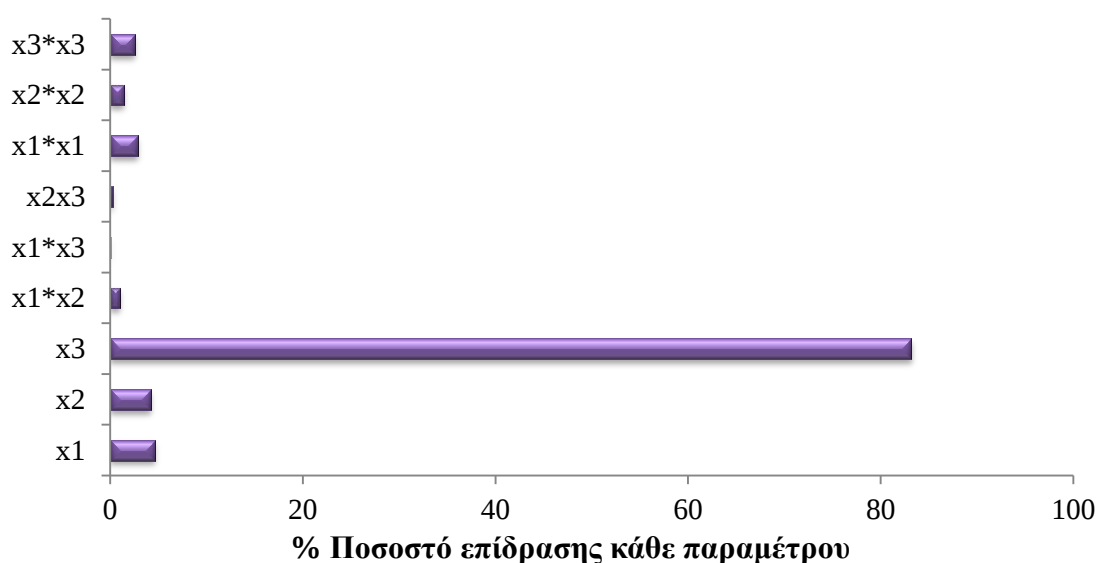


Σχήμα 6.31: Συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων και προβλεπόμενων τιμών της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP.



Σχήμα 6.32: Διάγραμμα κανονικής πιθανότητας των κανονικοποιημένων καταλοίπων (Internally Studentized Residuals).

Σύμφωνα με την ανάλυση Pareto (Σχήμα 6.33), ιδιαίτερα σημαντική επίδραση στην αποικοδόμηση της PCP παρουσίασε το pH (83,14%) ακολουθούμενο από τη συγκέντρωση του καταλύτη (4,59%), την αναλογία OA/PCP (4,19%) και τις δευτέρου βαθμού επιδράσεις της συγκέντρωσης του καταλύτη (2,85%) και του pH (2,51%). Η συγκέντρωση του καταλύτη και το pH παρουσιάζουν θετική επίδραση, σε αντίθεση με την αναλογία OA/PCP που επιδεικνύει αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της PCP. Συνεργιστική επίδραση παρατηρήθηκε μόνο μεταξύ της αναλογίας OA/PCP και του pH. Για όλες τις εξεταζόμενες μεταβλητές ελήφθησαν, αρνητικοί τετραγωνικοί όροι που αντιστοιχούν σε αποκλίνουσες επιφάνειες δείχνοντας υψηλότερο ρυθμό στην αύξηση της διάσπασης της PCP σε υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη και τιμές pH και σε μικρή αναλογία OA/PCP.



Σχήμα 6.33: Διάγραμμα Pareto της % επίδρασης των παραμέτρων στην απόκριση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης που περιγράφει τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP.

6.3.2.1. Επίδραση των παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP

Οι επιδράσεις των υπό μελέτη παραμέτρων καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους στην επί τοις % διάσπαση της PCP παρίστανται γραφικά στα Σχήματα 6.34, 6.35 και 6.36. Συγκεκριμένα, περιλαμβάνουν τις επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά διαγράμματα που απεικονίζουν την επίδραση δύο παραμέτρων συναρτήσει του ποσοστού διάσπασης της PCP μετά από 30 λεπτά φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Από τις επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά διαγράμματα των Σχημάτων 6.34 και 6.35, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού διάσπασης της PCP με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι ένα σημείο όπου αποτελεί και το βέλτιστο. Από τη συγκέντρωση αυτή και μετά περαιτέρω αύξηση δεν οδηγεί

σε βελτίωση του ρυθμού διάσπασης. Η αρχική αύξηση της διάσπασης αποδίδεται στην αύξηση του αριθμού των φωτοενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς η ποσότητα του στο αιώρημα αυξάνεται. Η αύξηση του αριθμού των φωτοενεργών κέντρων οδηγεί σε αύξηση των παραγόμενων δραστικών οξειδωτικών ειδών που προσβάλλουν το οργανικό υπόστρωμα. Αντίθετα σε υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη, η διείδυση της ακτινοβολίας μειώνεται, καθιστώντας ανέφικτη την ενεργοποίηση της συνολικής ποσότητας του καταλύτη. Επιπλέον, πιθανή αύξηση του σκεδασμού του φωτός και συσσωμάτωση των σωματιδίων του ημιαγώγιμου υλικού λαμβάνει χώρα υπό την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων καταλύτη, επιφέροντας μείωση της ενεργού επιφάνειας του καταλύτη και των δραστικών κέντρων. Μείωση στο ποσοστό διάσπασης οργανικών υποστρωμάτων σε συστήματα με υψηλές φορτίσεις καταλύτη μπορεί επίσης να παρατηρηθεί λόγω απενεργοποίησης σωματιδίων κατά τη σύγκρουσή τους με άλλα σωματίδια που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση (Konstantinou and Albanis, 2004).

Η επίδραση του pH του διαλύματος στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της πενταχλωροφαινόλης παρουσιάζεται στα Σχήματα 6.35 και 6.36, όπου παρατηρείται αύξηση στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του οργανικού υποστρώματος με αύξηση της τιμής του pH από την όξινη προς την αλκαλική περιοχή. Ο τρόπος που επιδρά η τιμή του pH του διαλύματος στο ρυθμό αποικοδόμησης των χλωροφαινολών παρουσιάζει πολυπλοκότητα και εξαρτάται άμεσα από τη μοριακή δομή των μητρικών ενώσεων, τη σταθερά διάστασης (K_a) καθώς επίσης και από το χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Ενδεικτικά παραδείγματα επίδρασης του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση φαινολών και υποκατεστημένων φαινολών δίνονται στον Πίνακα 6.19.

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχει αποδείξει ότι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χλωροφαινολών αυξάνει με τη μείωση του pH (Liang et al., 2008; Quan et al., 2007; Leyva et al., 1998). Η θετική επίδραση σε όξινα pH σχετίζεται με την αύξηση της προσρόφησης των χλωροφαινολών στην επιφάνεια του καταλύτη λόγω της ανάπτυξης ηλεκτροστατικών έλξεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων υποστρωμάτων και της θετικά φορτισμένης επιφάνειας του καταλύτη (Liang et al., 2008). Ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς διάστασης της PCP (pK_a) είναι 4,7 (Czaplicka, 2004), άρα η PCP είναι φορτισμένη αρνητικά σε τιμές $pH > 4,7$ και παραμένει στην αδιάστατη μορφή της σε $pH < 4,7$. Η βελτίωση, ωστόσο της προσρόφησης των μητρικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη δεν αποτελεί μοναδικό καθοριστικό παράγοντα και αύξηση στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης χλωροφαινολών σε αλκαλικό pH έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Liang et al., 2008; Doong et al., 2001), σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας

διατριβής. Η αύξηση αυτή σχετίζεται με την αύξηση των ριζών υδροξυλίου καθώς η ποσότητα των ανιόντων υδροξυλίου σε αλκαλικά διαλύματα αυξάνεται (Liang et al., 2008; Tehan et al., 2002) αλλά και με τη γρηγορότερη προσβολή των φαινολικών ιόντων, της διυστάμενης μορφής των χλωροφαινολών, σε υψηλές τιμές pH που παρουσιάζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον αρωματικό δακτύλιο, από τις ηλεκτρονιόφιλες ρίζες HO[•] (Liang et al., 2008). Αντίθετα, σε όξινες τιμές pH, όπου υπερισχύει η αδιάστατη μορφή των χλωροφαινολών, το άτομο υδρογόνου του πολικού δεσμού O-H και το ηλεκτραρνητικό άτομο του χλωρίου στην όρθο θέση δύναται να σχηματίσουν έναν ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου και κατ'επέκταση ένα πενταμελή δακτύλιο. Αρκετές μελέτες (Brune et al., 1999; Koll et al., 2004; Liang et al., 2008) υποστηρίζουν τη δημιουργία πενταμελούς δακτυλίου, ο σχηματισμός του οποίου μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της δομής συντονισμού στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση και να συνεισφέρει σημαντικά στη σταθερότητα του οργανικού μορίου. Ως εκ τούτου, ο φαινολικός δακτύλιος προσβάλλεται δυσκολότερα και παρατηρείται μείωση στο ρυθμό της αποικοδόμησης της πενταχλωροφαινόλης (Liang et al., 2008). Τέλος, διάφορες εργασίες (Fox and Dulay, 1993; Bhatkhande et al., 2001), αναφέρουν τη συσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη ως ένα φαινόμενο που τείνει να ευνοείται σε όξινες τιμές pH, με αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργού επιφάνειας και της αποτελεσματικής απορρόφησης των φωτονίων. Παρόλο που τις περισσότερες φορές, η ανάπτυξη ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη και των οργανικών μορίων οδηγεί στην αυξημένη προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη και σε αύξηση του ρυθμού φωτοαποικοδόμησης (Venkatachalam et al., 2007; Antonopoulou et al., 2012b) υπάρχουν μελέτες όπου αναφέρουν μείωση στην ταχύτητα φωτοοξειδωσης. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφηση των οργανικών ενώσεων στα σωματίδια του καταλύτη η οποία συμβάλει δραστικά στη μείωση των ενεργών του κέντρων και κατ'επέκταση στη μειωμένη απορρόφηση ακτινοβολίας (Poulios and Tsachpinis, 1999; Wei and Wan, 1992). Σύμφωνα με τη μελέτη της επίδρασης του pH, η διάσπαση της PCP λαμβάνει χώρα μέσω προσβολής του μορίου από τις παραγόμενες ρίζες HO[•] κατά τη φωτοδιέγερση του ημιαγωγού και από τις HO[•] που υπάρχουν στο διάλυμα, προσδίδοντας χαρακτηριστικά ομογενούς κατάλυσης στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

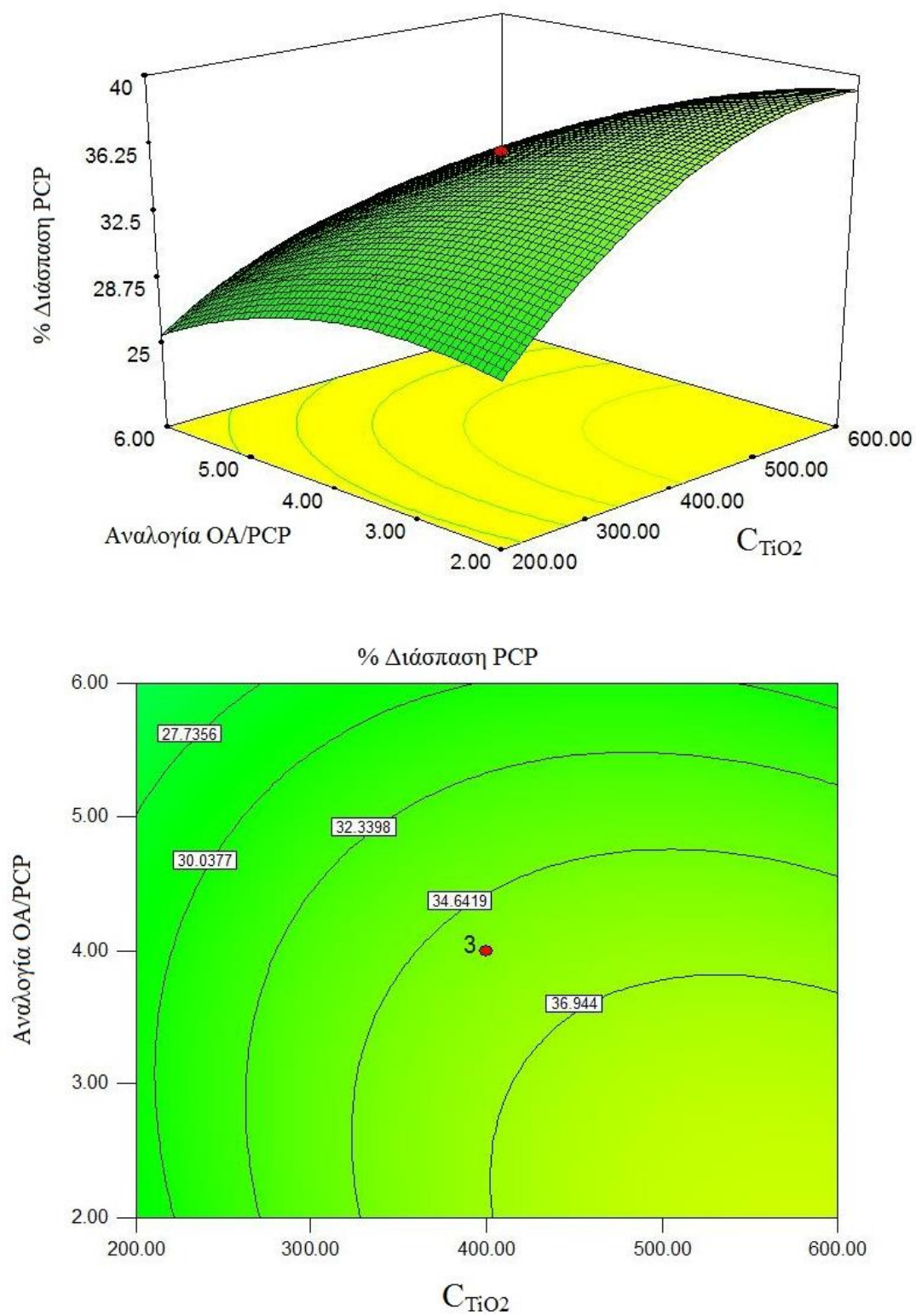
Όσον αφορά στην επίδραση της αναλογίας OA/PCP, παρατηρείται ότι αύξηση της αναλογίας, επιφέρει μείωση στο ρυθμό διάσπασης της πενταχλωροφαινόλης (Σχήματα 6.34 και 6.36). Η αρνητική επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του οξαλικού οξέος, οφείλεται στην ικανότητα του να δρα ως δέκτης/αποσβέστης οπών, παρεμποδίζοντας τις φωτοδημιουργούμενες οπές να αντιδράσουν είτε με μόρια νερού τα οποία είναι

προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη είτε με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου που οδηγούν στο σχηματισμό των πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο σε μείωση του ρυθμού αποδόμησης της PCP. Η αρνητική επίδραση του οξαλικού οξέος μπορεί να συσχετιστεί επίσης με την προσρόφησή του στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία και οδηγεί σε κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη, δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της PCP. Ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συνάρτησης επιθυμίας κατά Derringer. Σύμφωνα με τη προσέγγιση αυτή, οι βέλτιστες συνθήκες για την αποικοδόμηση της PCP βρέθηκαν να είναι οι εξής:

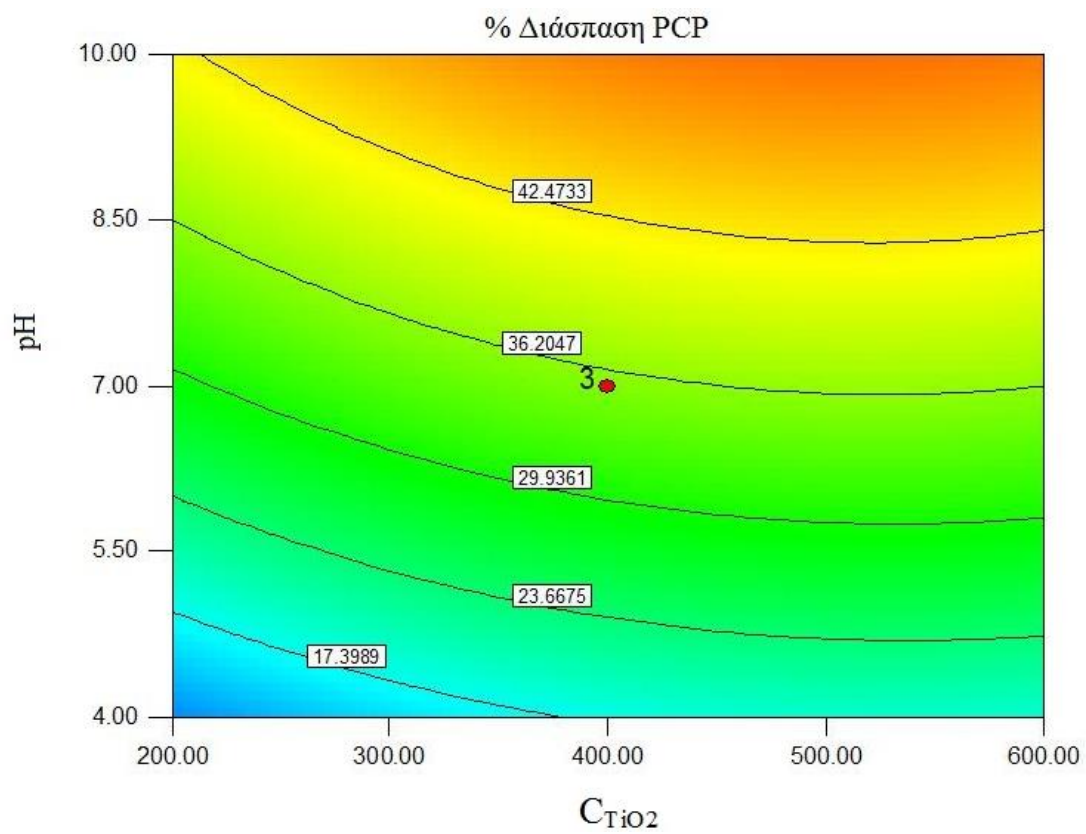
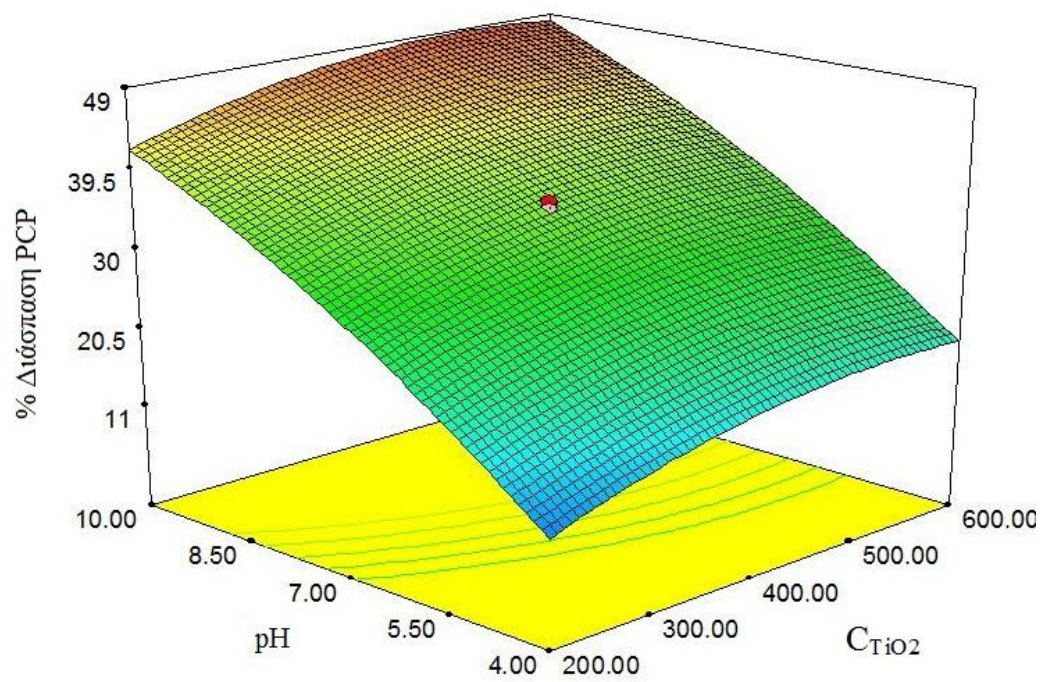
- ✓ Συγκέντρωση του καταλύτη NF-TiO₂: 600 mg L⁻¹,
- ✓ Αναλογία OA/PCP: 2 και
- ✓ pH: 10.

Πίνακας 6.19: Επίδραση τιμής pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση φαινολών και υποκατεστημένων φαινολών.

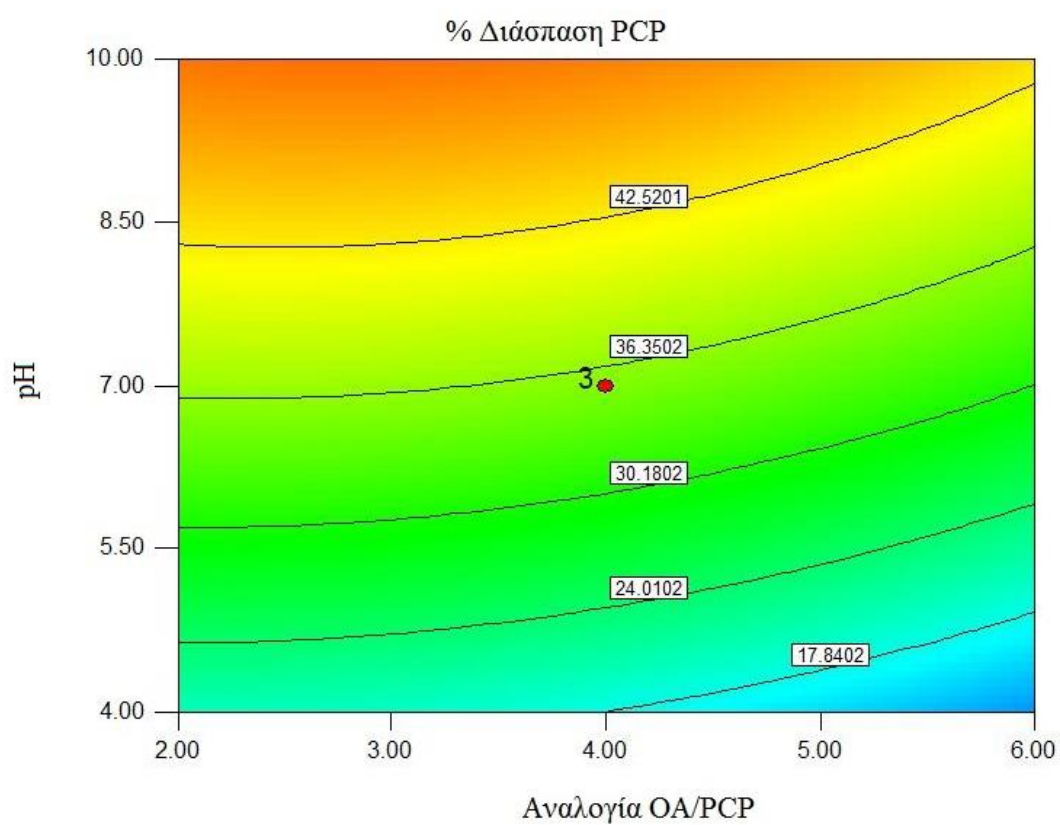
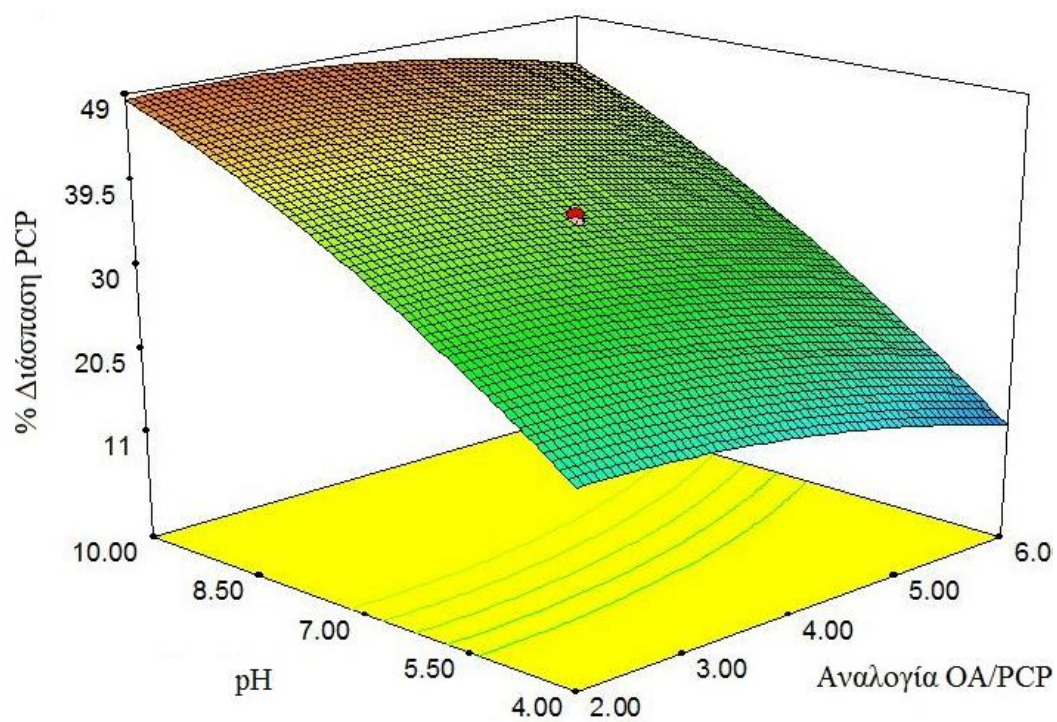
Ρύπος	Σύστημα επεξεργασίας	Περιοχή μελέτης pH	Βέλτιστο pH	Αναφορά
4-Νιτροφαινόλη	Ηλιακή ακτινοβολία/ZnO	2,0-7,0	6,0	Parida et al., 2006
Φαινόλη	Ηλιακή ακτινοβολία/ZnO	3,0-11,0	5,0-7,0	Pardeshi and Patil, 2008
Χλωροφαινόλη	UV/TiO ₂	4,0-9,0	5,0	Venkatachalam et al., 2007
2-Φαινυλο- φαινόλη	UV/ZnO	6,6-12,0	12,0	Khodja et al., 2001
2-Χλωροφαινόλη	UV/Co-TiO ₂	4,0-12,0	9,0	Barakat et al., 2005
4-Φθοροφαινόλη	UV/ZnO-TiO ₂	4,0-9,0	7,0	Selvam et al., 2007
Φαινόλη	UV/TiO ₂	3,0-8,0	5,0	Akbal and Onar, 2003
3-Νιτροφαινόλη	UV/TiO ₂	4,1-12,7	8,9	Chiou et al., 2008
4-χλωροφαινόλη	UV/N-TiO ₂	2,0-5,0	3,0	Yu et al., 2007



Σχήμα 6.34: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης της PCP σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του καταλύτη και της αναλογίας OA/PCP.



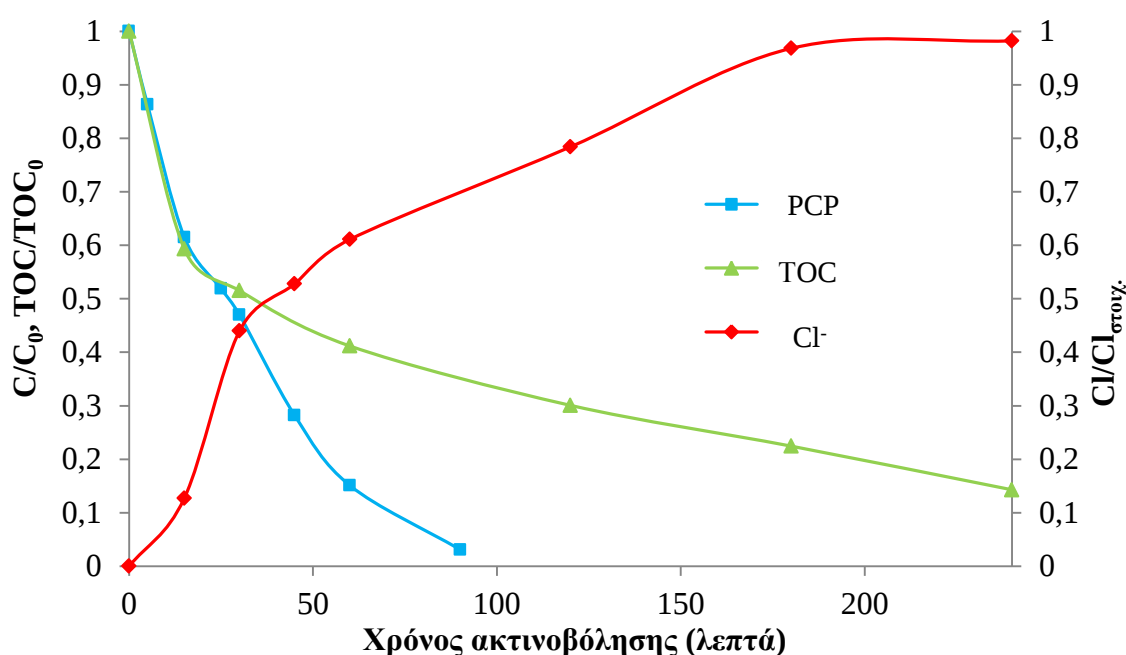
Σχήμα 6.35: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης της PCP σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του καταλύτη και του pH.



Σχήμα 6.36: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης της PCP σε συνάρτηση του pH και της αναλογίας OA/PCP.

6.3.2.2. Επικύρωση μοντέλου-Κινητική φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP στις βέλτιστες συνθήκες

Με σκοπό την επικύρωση της επάρκειας του μοντέλου για την πρόβλεψη της διάσπασης της PCP διεξήχθησαν πειράματα εφαρμόζοντας τις βέλτιστες συνθήκες. Η συμφωνία του πειραματικού ποσοστού διάσπασης της PCP (53%) με το προβλεπόμενο από το μοντέλο (50,5%), επιβεβαιώνει την επάρκεια του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά το μελετώμενο σύστημα. Η κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP και της ολικής ανοργανοποίησης υπό τις βέλτιστες συνθήκες παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.37.



Σχήμα 6.37: Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP στις βέλτιστες συνθήκες ($[NF-TiO_2]=600\text{ mg L}^{-1}$, αναλογία OA/PCP=2, pH=10).

Στις βέλτιστες συνθήκες, η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP και του TOC παρουσιάζει εκθετική μείωση και ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης. Στον Πίνακα 6.20 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) που υπολογίστηκαν για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμησης της PCP με βάση την κινητική πρώτης τάξης. Οι υψηλοί συντελεστές συσχέτισης του Πίνακα 6.20, επιβεβαιώνουν τη δυνατότητα εφαρμογής της κινητικής ψεύδο-πρώτης τάξης για την περιγραφή της φωτοδιάσπασης της PCP με τη χρήση NF-TiO₂ ως καταλύτη. Πλήρης αποικοδόμηση της PCP λαμβάνει χώρα μετά από 90 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 18,7 λεπτά. Το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση TOC φθάνει

περίπου το 65%, ενώ παρατεταμένη ακτινοβολήση οδήγησε σε υψηλά ποσοστά ανοργανοποίησης.

Πίνακας 6.20: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP στις βέλτιστες συνθήκες ($[NF-TiO_2]=600$, αναλογία OA/PCP=2, pH=10).

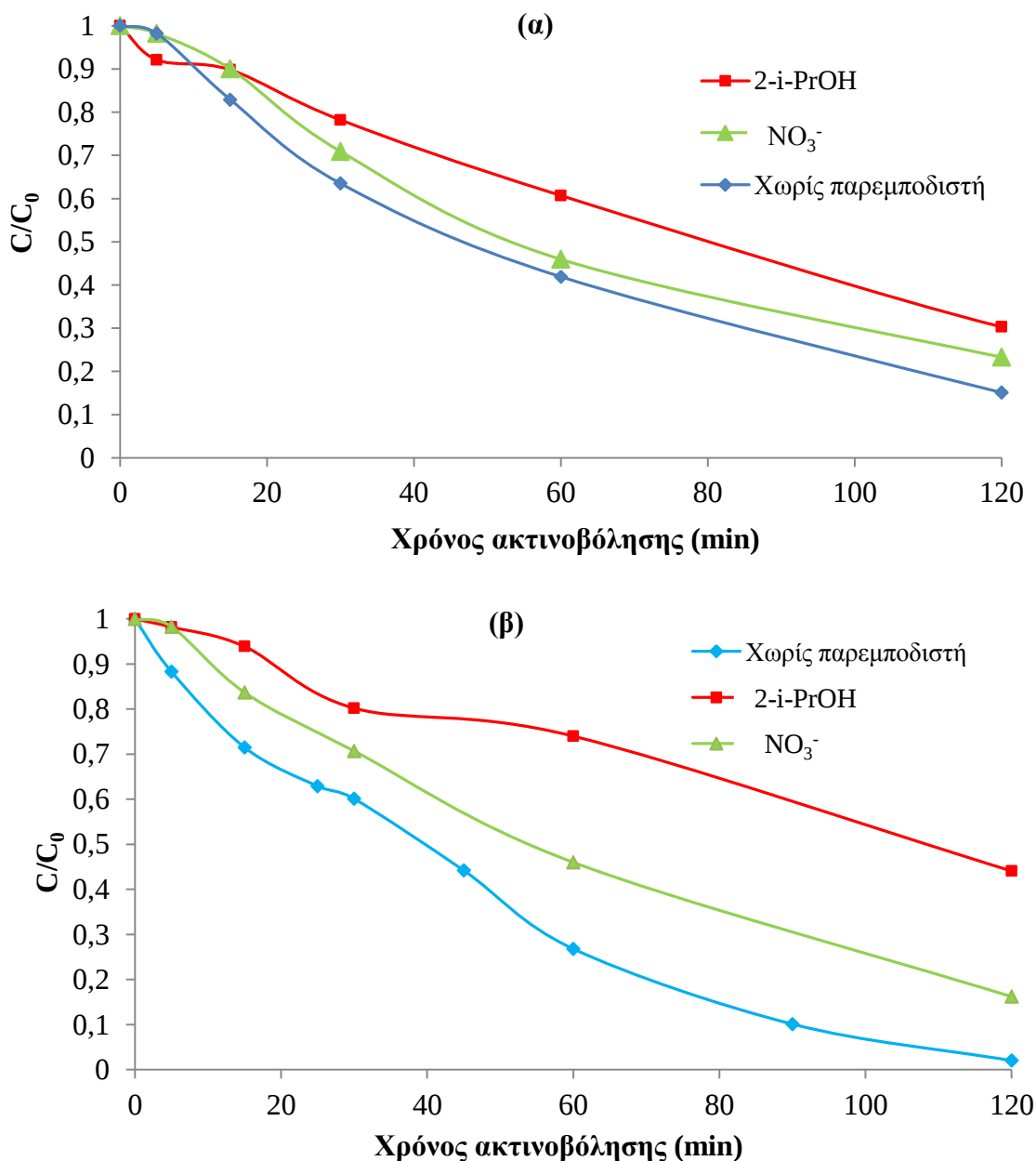
	$k \times 10^{-2} \text{ (λεπτά}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (λεπτά)}$	R^2
PCP	3,71	18,7	0,9733
TOC	0,69	100,4	0,9355

6.3.3. Συνεισφορά $HO^\bullet$ και ηλεκτρονίων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP

Για την περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP παρουσία οξαλικού οξέος σε τιμές pH 4 και 10 διενεργήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα στα οποία προστέθηκαν παρεμποδιστές των ριζών $HO^\bullet$ και των ηλεκτρονίων. Ως παρεμποδιστές των ριζών $HO^\bullet$ και των ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκαν, η ισοπροπανόλη και τα νιτρικά ιόντα, αντίστοιχα. Στα Σχήματα 6.38α και 6.38β απεικονίζεται γραφικά η επίδραση των παραπάνω παγίδων στην κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της PCP στις δύο διαφορετικές τιμές pH.

Σημαντική ανασταλτική επίδραση παρατηρήθηκε στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP με την προσθήκη της ισοπροπανόλης και στις δύο μελετώμενες τιμές pH. Υπό την παρουσία του παρεμποδιστή των ριζών $HO^\bullet$ και μετά από 120 λεπτά ακτινοβολήσης, η μείωση στη σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης είναι 38,1% και 78,3% σε pH 4 και 10 αντίστοιχα (Πίνακας 6.21). Σημαντική είναι και η αύξηση του χρόνου ημιπεριόδου ζωής από 43,3 σε 70 λεπτά και από 22,5 σε 103,4 λεπτά σε pH 4 και 10 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τη μεγάλη συμμετοχή των ριζών $HO^\bullet$ στην οξειδωτική διάσπαση του ρύπου προτεραιότητας. Η προσθήκη νιτρικών ιόντων κατά την έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης οδήγησε σε μείωση της σταθεράς ταχύτητας κατά 18,8% και 50,3% σε pH 4 και 10 αντίστοιχα. Η μικρότερη επιβράδυνση που προκαλούν τα νιτρικά ιόντα σε σχέση με την ισοπροπανόλη, μπορεί να αποδοθεί στη μικρότερη συνεισφορά των ηλεκτρονίων στη διεργασία της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν στο μηχανισμό της αντίδρασης είτε με απευθείας αναγωγή δεσμών της PCP είτε έμμεσα με την αντίδραση τους με τα προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη μόρια του οξυγόνου προς το σχηματισμό

δραστικών ριζών οξυγόνου, δηλαδή ανιονικών ριζών υπεροξειδίου ($O_2^{\bullet-}$), ριζών υδροϋπεροξειδίου ($HO_2^{\bullet}$) και ριζών υδροξυλίου ($HO^{\bullet}$) με ενδιάμεσο σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Οι υδροϋπεροξειδικές ρίζες έχει αποδειχθεί ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάνομιξη του δακτυλίου των αρωματικών ενώσεων, ενώ αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου οδηγούν στο σχηματισμό φαινόξυ ριζών, οι οποίες εν συνεχεία υπόκεινται σε αντιδράσεις διάνομιξης δακτυλίου υπό την παρουσία $O_2^{\bullet-}$ (Raja et al., 2005).



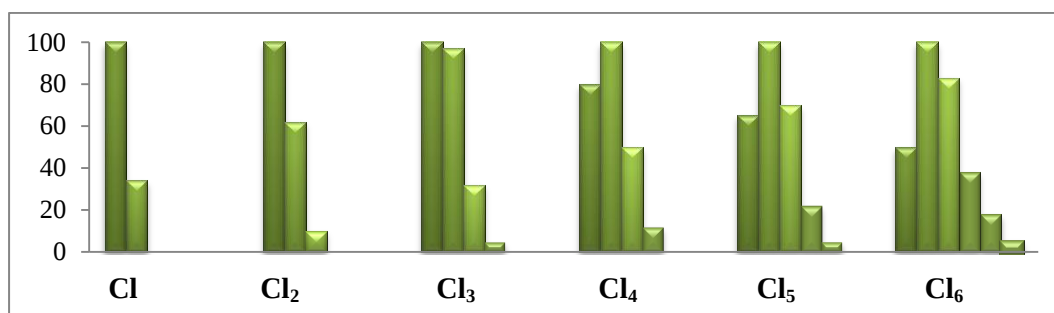
Σχήμα 6.38: Κινητική της αποικοδόμησης της PCP ($[PCP]=0,02$ mM, $[OA]=0,04$ mM, $[NF-TiO_2]=500$ mg L⁻¹, $I=750$ W m⁻²) παρουσία παγίδων-παρεμποδιστών σε (α) pH 4, (β) pH 10.

Πίνακας 6.21: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) και % μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της PCP υπό την παρουσία ισοπροπανόλης (1000 mg L^{-1}) και νιτρικών ιόντων (50 mg L^{-1}), σε αιωρήματα NF-TiO₂ ($[\text{PCP}] = 0,02 \text{ mM}$, $[\text{OA}] = 0,04 \text{ mM}$, $[\text{NF-TiO}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Σύστημα επεξεργασίας	$k \times 10^{-2} (\lambda \text{επτά}^{-1})$	$t_{1/2} (\lambda \text{επτά})$	R^2	% Δk
pH=4				
Χωρίς παρεμποδιστή	1,60	43,3	0,9981	-
Ισοπροπανόλη	0,99	70,0	0,9948	38,1
NO ₃ ⁻	1,30	53,3	0,9908	18,8
pH=10				
Χωρίς παρεμποδιστή	3,08	22,5	0,9534	
Ισοπροπανόλη	0,67	103,4	0,9789	78,3
NO ₃ ⁻	1,53	45,3	0,9939	50,3

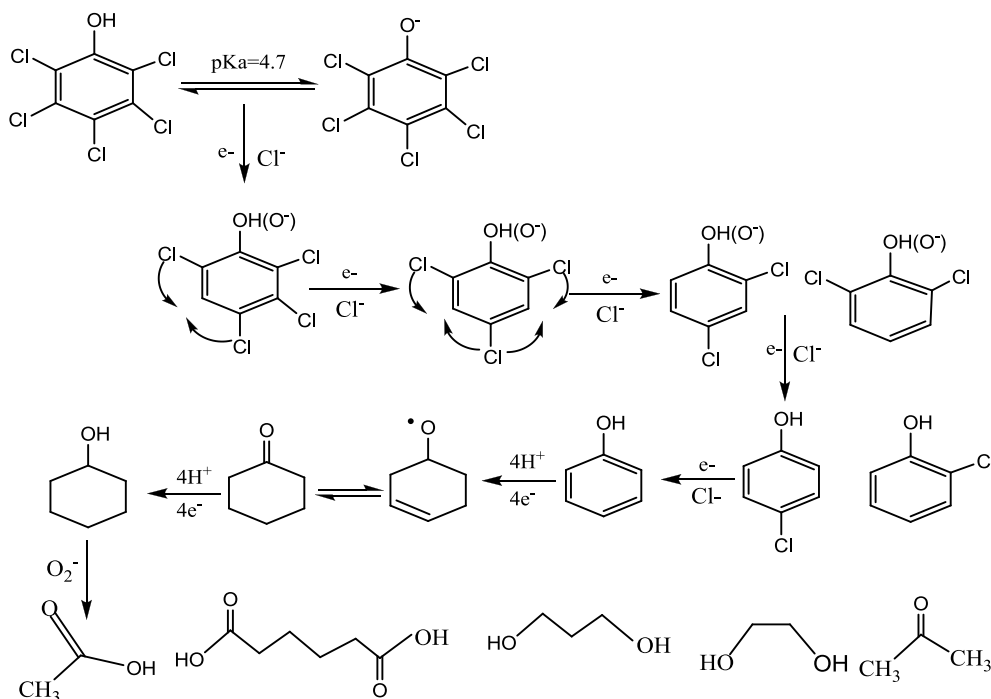
6.3.4. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας με την τεχνική ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap). Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης με τεχνικές GC-MS και λειτουργία πλήρους σάρωσης (full scan mode) βασίστηκε στη σύγκριση των φασμάτων μάζας που ελήφθησαν με τα πρότυπα φάσματα της βάσης δεδομένων των βιβλιοθηκών της οργανολογίας. Με το σύστημα υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών, η ταυτοποίηση βασίστηκε στην ακριβή μάζα του μοριακού ιόντος. Σημαντική επίσης ένδειξη για τον αριθμό των ατόμων χλωρίου που περιέχει κάθε προϊόν διάσπασης αποτέλεσε η παρουσία ισοτοπικών συστάδων στα φάσματα μάζας των παραπροϊόντων ως αποτέλεσμα της φυσικής αφθονίας των ισοτόπων χλωρίου. Το χλώριο υπάρχει στη φύση κατά 75% ως ³⁵Cl και 25% ως ³⁷Cl με αποτέλεσμα η παρουσία του σε ένα μόριο να μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί από την συστάδα των ιόντων $[\text{M}]^{*+}$, $[\text{M}+2]^{*+}$ με αναλογία 3 προς 1 αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.39 παρουσιάζονται οι ισοτοπικές συστάδες κορυφών ατόμων Cl των φασμάτων μάζας ενώσεων που περιέχουν από 1 έως 6 άτομα χλωρίου (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).



Σχήμα 6.39: Ισοτοπικές συστάδες κορυφών (clusters) ατόμων Cl (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).

Σύμφωνα με αυτά που είναι βιβλιογραφικά γνωστά για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP, σε αλκαλικά και όξινα pH η αποικοδόμηση μπορεί να λάβει χώρα δια μέσω αναγωγικού και οξειδωτικού μηχανισμού (Yin et al., 2010). Ο αναγωγικός μηχανισμός που έχει προταθεί από τον Yin και τους συνεργάτες του παρατίθεται στο Σχήμα 6.40. Ο μηχανισμός βασίζεται στο σχηματισμό αποχλωριωμένων προϊόντων μετασχηματισμού ως αποτέλεσμα της προσβολής των δεσμών C-Cl του αρωματικού δακτυλίου της PCP από τα πυρηνόφιλα e^- που είναι παγιδευμένα στην επιφάνεια του καταλύτη με την ταυτόχρονη απελευθέρωση ιόντων Cl^- . Σταδιακή αποχλωρίωση της μητρικής ένωσης και των ενδιάμεσων προϊόντων οδηγεί στο σχηματισμό της φαινόλης και του προϊόντος αναγωγής της, της κυκλοεξανόνης. Εν συνεχεία ακολουθεί, η διάνοιξη του δακτυλίου και ο σχηματισμός αλειφατικών ενώσεων (Yin et al., 2010).



Σχήμα 6.40: Προτεινόμενος αναγωγικός μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP (Yin et al., 2010).

Ο οξειδωτικός μηχανισμός περιλαμβάνει την προσβολή του μορίου της PCP από HO[•] ή/και τις θετικές οπές οδηγώντας στο σχηματισμό οξειδωτικών προϊόντων όπως τετράχλωρο-υδροκινόνης και τετράχλωρο-βενζοκινόνης (Mills and Hoffmann, 1993; Yang et al., 2009).

Κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP ανιχνεύθηκαν συνολικά 7 προϊόντα διάσπασης σε pH 10 και 6 προϊόντα διάσπασης σε pH 4 (Πίνακας 6.22, 6.23). Με GC-MS ταυτοποιήθηκαν 3 προϊόντα διάσπασης και στις δύο τιμές pH, ενώ με LC-LIT Orbitrap ταυτοποιήθηκαν 5 προϊόντα διάσπασης σε pH 10 και 4 προϊόντα διάσπασης σε pH 4. Τα φάσματα μάζας (GC-EI-MS) της PCP και των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν καθώς και τα χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος (pH 10 και pH 4) σε λειτουργία παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.41 και 6.42α,β, αντίστοιχα.

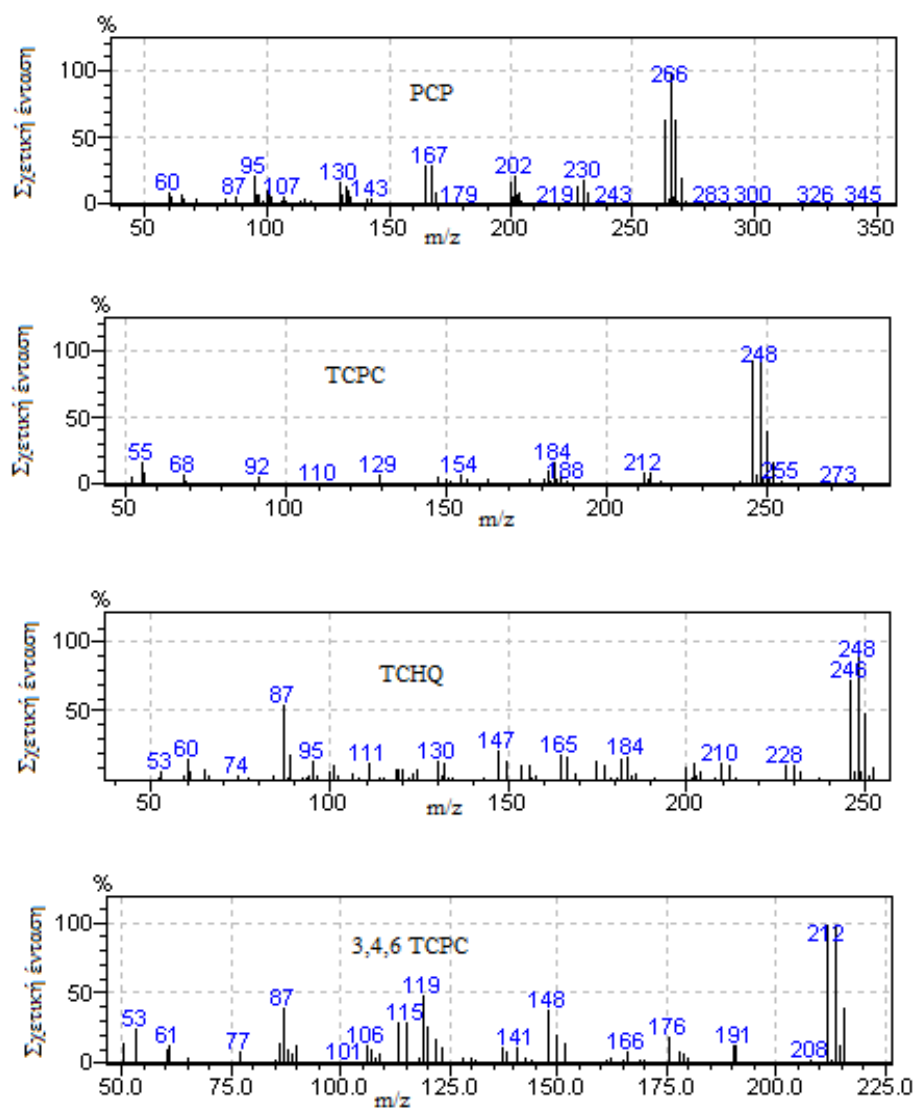
Πίνακας 6.22: Χρόνοι κατακράτησης (R_t) και χαρακτηριστικά ιόντα της PCP και των προϊόντων διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν με GC-MS-EI.

R_t (λεπτά)	Προϊόν	Χαρακτηριστικά ιόντα (m/z)	% Ομοιότητα με τα πρότυπα φάσματα μάζας (NIST)
20,564	PCP	$[M^+]$ 266 (100), 264(70), 268(60), 270(30)	95
21,186	TCPC	$[M^+]$ 248 (100), 246(80), 250(46), 252(20)	75
22,769	TCHQ	$[M^+]$ 248 (100), 246(65), 250(49), 252(20)	75
17,536	3,4,6 TCPC	$[M^+]$ 212 (100), 214(97), 216(49)	76

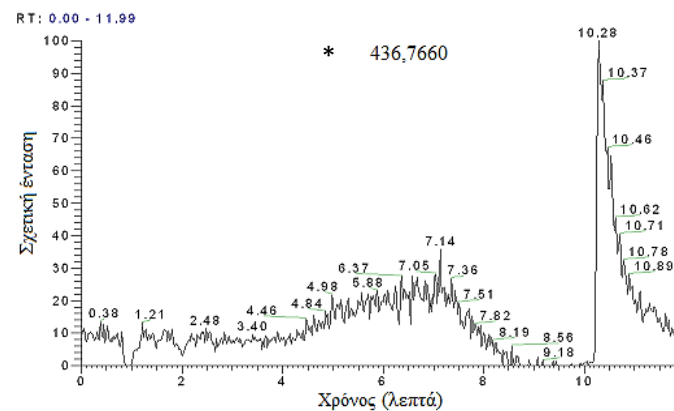
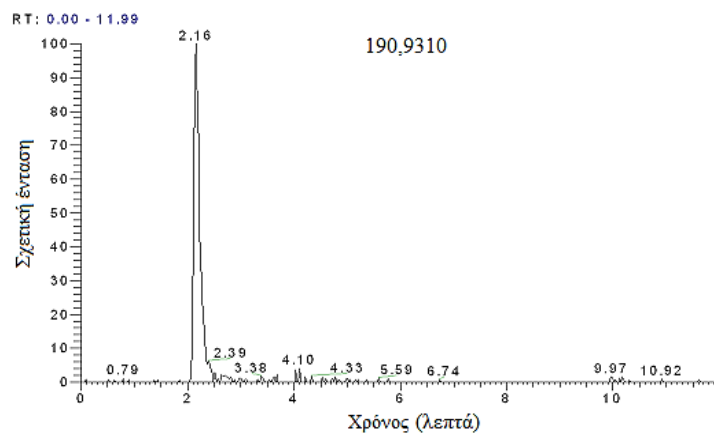
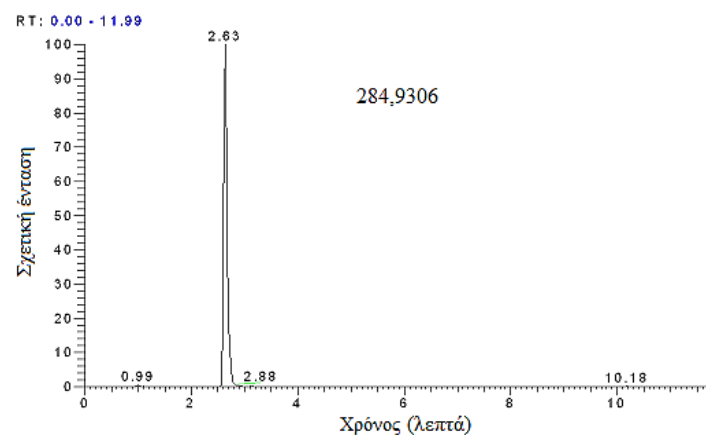
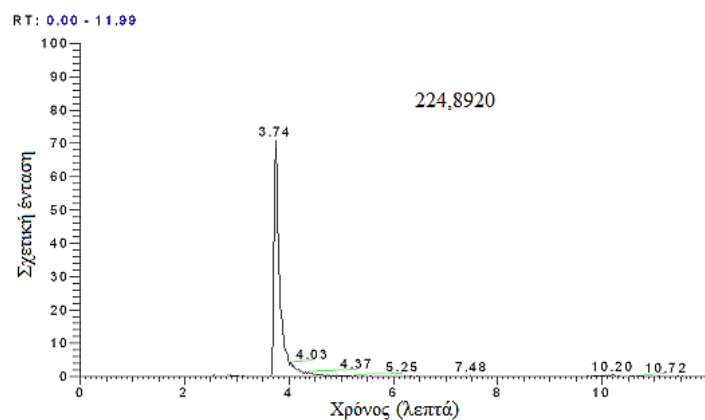
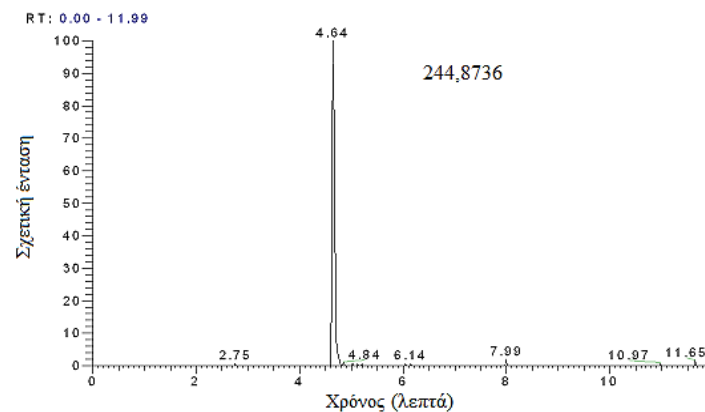
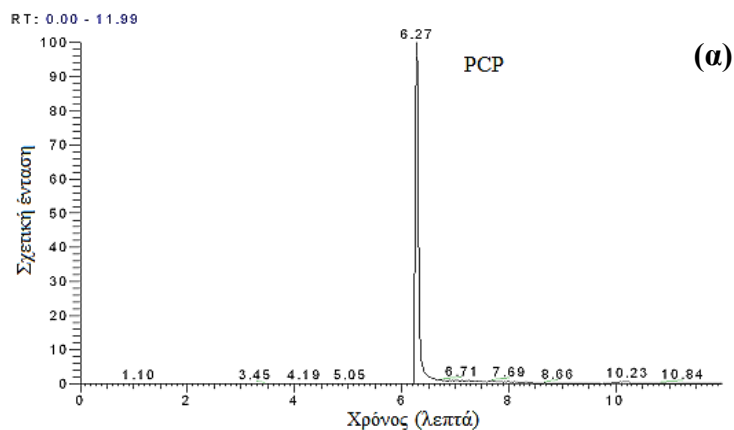
Πίνακας 6.23: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M-H^+]$, μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα Δ (ppm) για την PCP και τα προϊόντα διάσπασης της που ταυτοποιήθηκαν με LC-LIT Orbitrap.

R_t (λεπτά)	Μοριακός τύπος	$[M-H^+]$	Δ (ppm)
6,27	C_6Cl_5O	264,8368	3,780
4,64	$C_6HCl_4O_2$	244,8736	0,680
3,74	$C_6Cl_3O_3$	224,8920	1,199
2,63	$C_{12}H_4Cl_3O_2$	284,9306	8,332
2,16*	$C_6HCl_2O_3$	190,9310	0,237
10,28	$C_{12}Cl_7O_3$	436,7660	-2,910

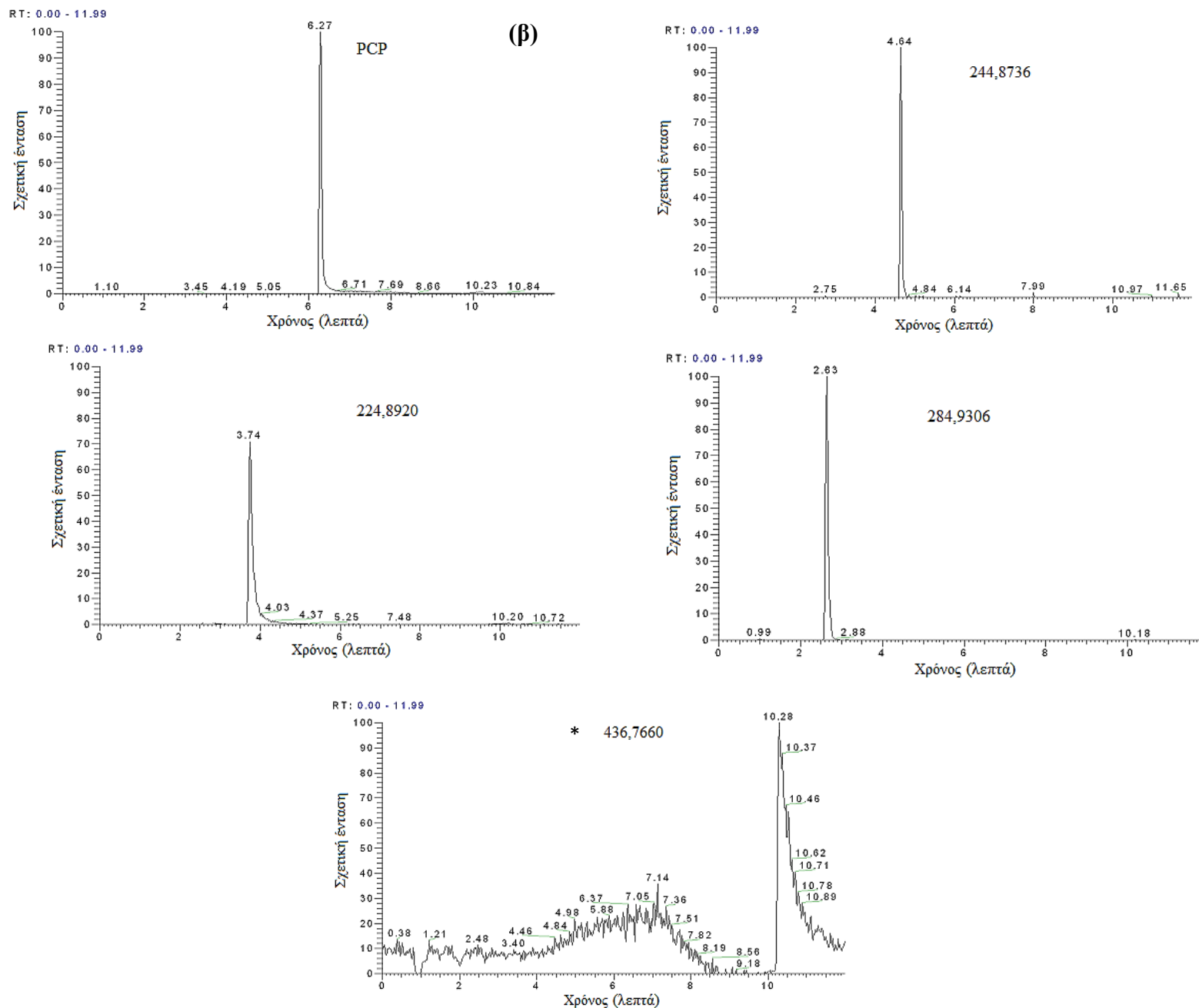
(* ταυτοποιήθηκε μόνο σε pH 10)



Σχήμα 6.41: Φάσματα μάζας (GC-EI-MS) της PCP και των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης της.



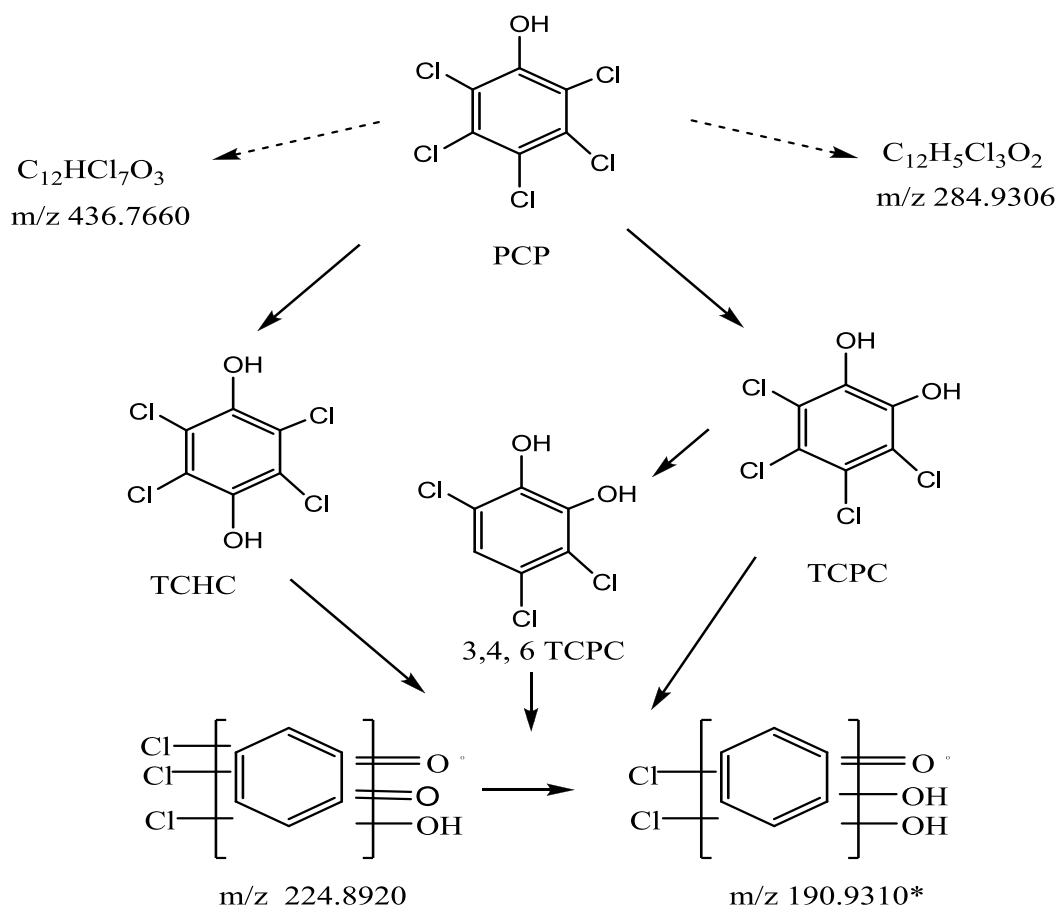
Σχήμα 6.42: (α) Χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος (pH 10) μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης σε λειτουργία παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα (* του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 60 λεπτά ακτινοβολήσης).



Σχήμα 6.42: (β) Χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος (pH 4) μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης σε λειτουργία παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα (* του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 60 λεπτά ακτινοβολήσης).

Τα προϊόντα διάσπασης που ανιχνεύθηκαν (Πίνακας 6.22, 6.23) για την PCP τόσο σε όξινο όσο και αλκαλικό pH επιβεβαιώνουν τον οξειδωτικό μηχανισμό ως κύρια πορεία διάσπασης και στις δύο τιμές pH. Σύμφωνα με τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν, η διάσπαση της PCP πραγματοποιείται κυρίως μέσω προσβολής του μορίου από τις παραγόμενες ρίζες HO[•] και περιλαμβάνει αντιδράσεις αποχλωρίωσης-υδροξυλίωσης και οξείδωσης.

Η προτεινόμενη πορεία της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP δίνεται στο Σχήμα 6.43. Η προσβολή λαμβάνει χώρα είτε μέσω απόσπασης ηλεκτρονίου είτε μέσω προσθήκης OH στο δεσμό C-Cl, οδηγώντας στο σχηματισμό τετραχλωριωμένων βενζοδιολών. Η αντικατάσταση του ατόμου του χλωρίου από το OH ευνοείται στην όρθο και πάρα θέση του αρωματικού δακτυλίου. Ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-Cl της όρθο τετράχλωρο-πυροκατεχόλης οδηγεί στο σχηματισμό της 3,4,6-τρίχλωρο-πυροκατεχόλης. Περαιτέρω αποχλωρίωση των ενδιάμεσων προϊόντων με ταυτόχρονη οξείδωση του δακτυλίου λαμβάνει χώρα με τον ταυτόχρονο σχηματισμό οξειδωμένων προϊόντων.

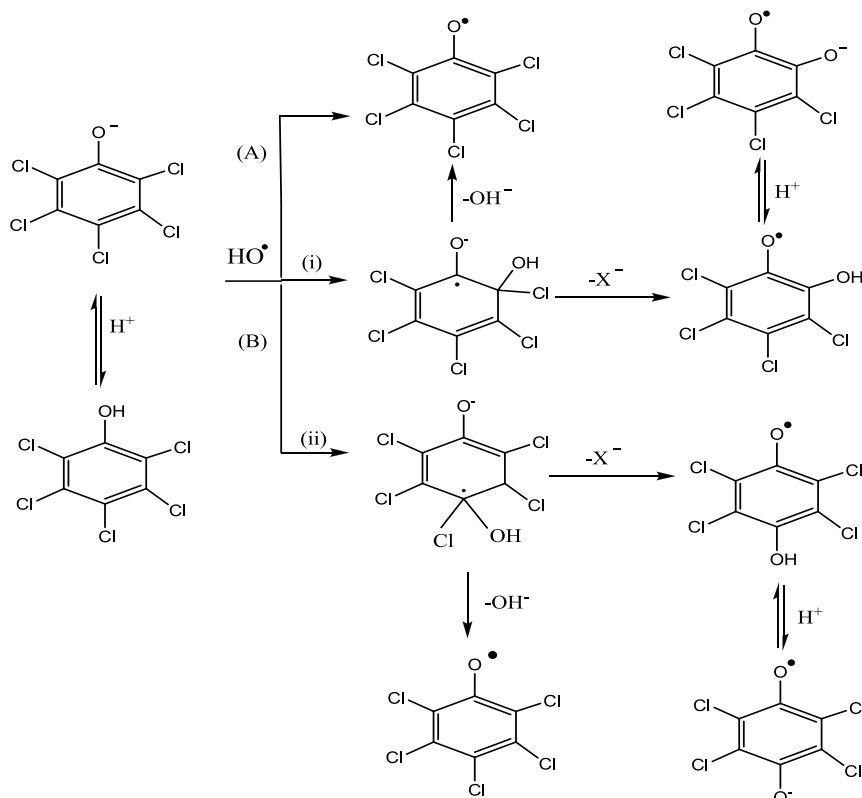


Σχήμα 6.43: Προτεινόμενη πορεία φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP σε pH 4 και 10 (* ταυτοποιήθηκε μόνο σε pH 10).

Η προτεινομένη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP περιλαμβάνει αρχικά την προσβολή της PCP από τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$ και την αντικατάσταση ατόμων Cl από τις ομάδες OH , με τον παράλληλο σχηματισμό της τετραχλωρο-υδροκινόνης και τετράχλωρο-πυροκατεχόλης. Η προσβολή της PCP από τις $\text{HO}^\bullet$ λαμβάνει χώρα με τους ακόλουθους μηχανισμούς που απεικονίζονται γραφικά στο Σχήμα 6.44 (Fang et al., 2000):

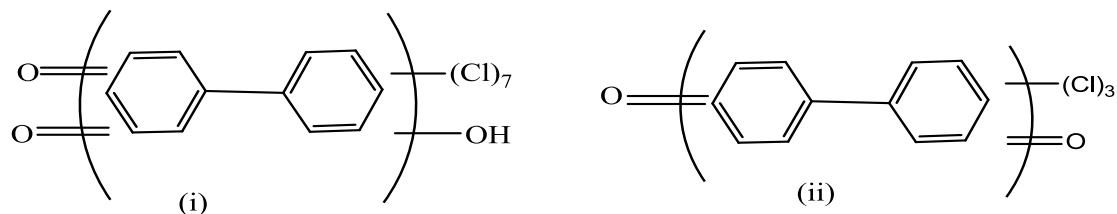
A) Με μεταφορά ηλεκτρονίου και το σχηματισμό πεντάχλωρο-φαινόξυ ριζών.

B) Με προσθήκη των ηλεκτρονιόφιλων $\text{HO}^\bullet$ στον αρωματικό δακτύλιο, η οποία ευνοείται στην όρθο και πάρα θέση. Η εκλεκτικότητα ως προς την κατεύθυνση εξαρτάται από την κατευθυντήρια ικανότητα των υποκαταστατών του αρωματικού δακτυλίου. Η εκλεκτικότητα ως προς την κατεύθυνση σε όρθο- (o-), μέτα- (m-) και πάρα- (p-) θέση σε βενζολικό δακτύλιο που φέρει έναν υποκαταστάτη όπως υδροξύλιο, αλκοξύλια, αμινομάδες, αλογόνα κ.α. έχει μελετηθεί εκτενέστατα. Το υδροξύλιο είναι όρθο- και πάρα-κατευθυντήριος ενεργοποιητής, καθώς εμφανίζει ένα ισχυρό φαινόμενο συντονισμού που οδηγεί στην προσφορά ηλεκτρονίων στο δακτύλιο, το οποίο είναι εντονότερο στις θέσεις όρθο και πάρα και υπερσχύει του ασθενέστερου επαγωγικού φαινομένου, που αντίθετα, έλκει ηλεκτρόνια (Mc Murry, 2002).



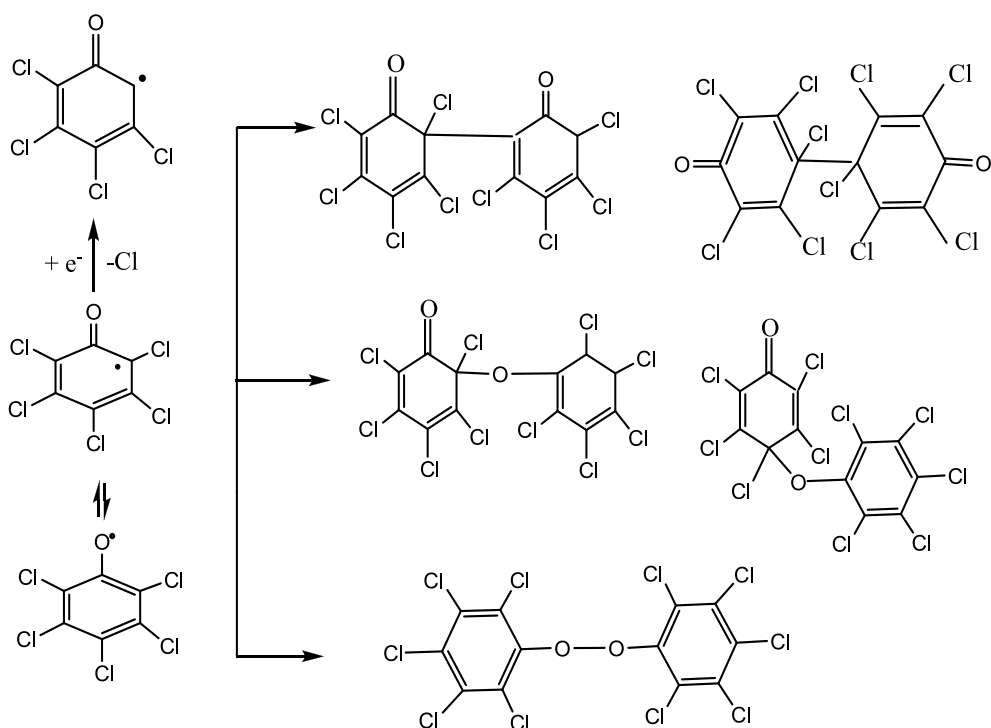
Σχήμα 6.44: Μηχανισμοί προσβολής της PCP από $\text{HO}^\bullet$ με: (A) μεταφορά ηλεκτρονίου και το σχηματισμό πεντάχλωρο φαινόξυ ριζών, (B) προσθήκη των ηλεκτρονιόφιλων $\text{HO}^\bullet$ στον αρωματικό δακτύλιο (i) στην όρθο και (ii) πάρα θέση (Fang et al., 2000).

Επιπλέον ταυτοποιήθηκαν δύο διμερή προϊόντα με μοριακούς τύπους $C_{12}HCl_7O_3$ και $C_{12}H_5Cl_3O_2$ και στις δύο τιμές pH. Από τον μοριακό τους τύπο εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για διφαινόλια (Σχήμα 6.45). Λόγω όμως της έλλειψης MS^2 φασμάτων, η ακριβής δομή τους δεν μπορεί να προταθεί.



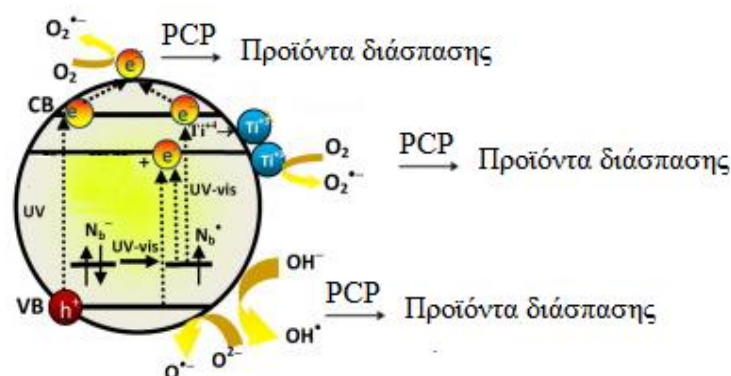
Σχήμα 6.45: Πιθανές δομές διμερών προϊόντων με μοριακούς τύπους (i) $C_{12}HCl_7O_3$, (ii) $C_{12}H_5Cl_3O_2$.

Ο σχηματισμός διμερών προϊόντων είναι ευρέως τεκμηριωμένος στη βιβλιογραφία και περιλαμβάνει σύζευξη μεταξύ δύο φαινόξυ ριζών (Σχήμα 6.46) (Fang et al., 2000). Λιγότερο χλωριωμένες φαινόξυ ρίζες οδηγούν επίσης στο σχηματισμό αντίστοιχων διμερών.



Σχήμα 6.46: Πιθανά διμερή προϊόντα από τη σύζευξη δύο χλωριωμένων φαινόξυ ριζών (Fang et al., 2000).

Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ο προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα όπως και της συγκέντρωσης των χλωριούχων ιόντων έδειξε ότι έχει επέλθει σχεδόν πλήρης ανοργανοποίηση του υδατικού διαλύματος της PCP και στις δύο τιμές pH (Σχήμα 6.29α και 6.29β). Ως τελικά προϊόντα διάσπασης της PCP έχουν αναφερθεί το φορμικό, το οξικό, το μαλεϊκό και το μηλονικό οξύ μεταξύ άλλων (Mills and Hoffmann, 1993; Gunlazuardi and Lindu, 2005; Li et al., 2011). Από την ολοκληρωμένη μελέτη του μηχανισμού διάσπασης της PCP παρουσιάζεται η πορεία διάσπασης σε ένα σωματίδιο του N-F-TiO₂.



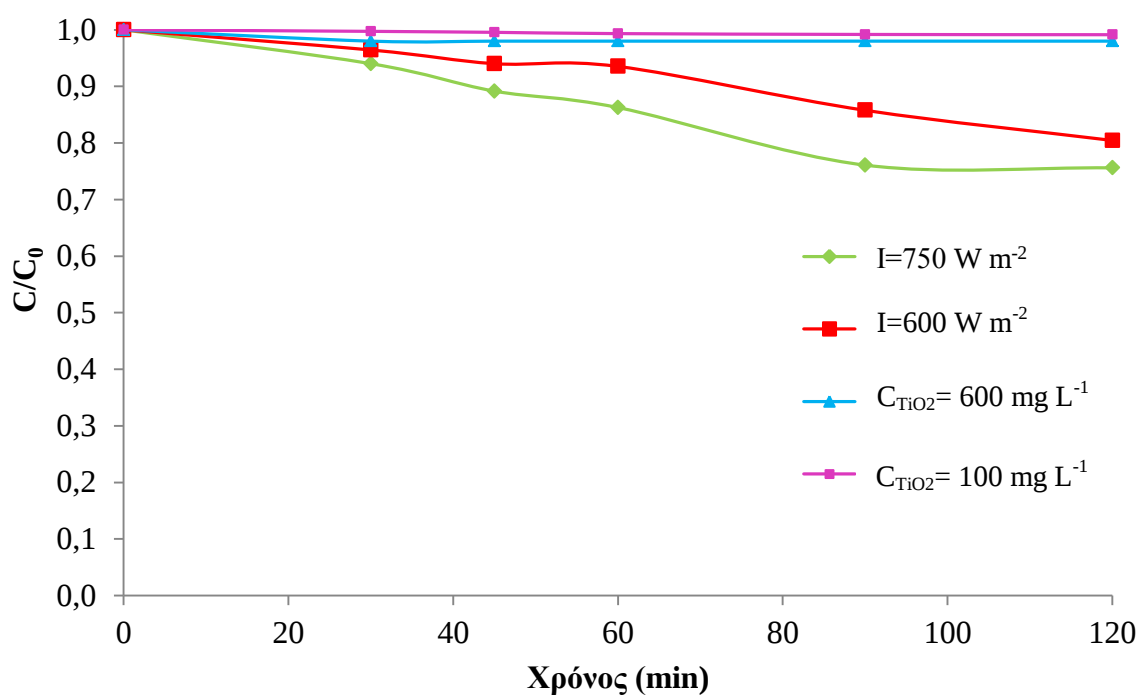
Σχήμα 6.47: Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της PCP σε ένα σωματίδιο NF-TiO₂ (Giannakas et al., 2013b).

7. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΒΙΟΚΤΟΝΟΥ DEET

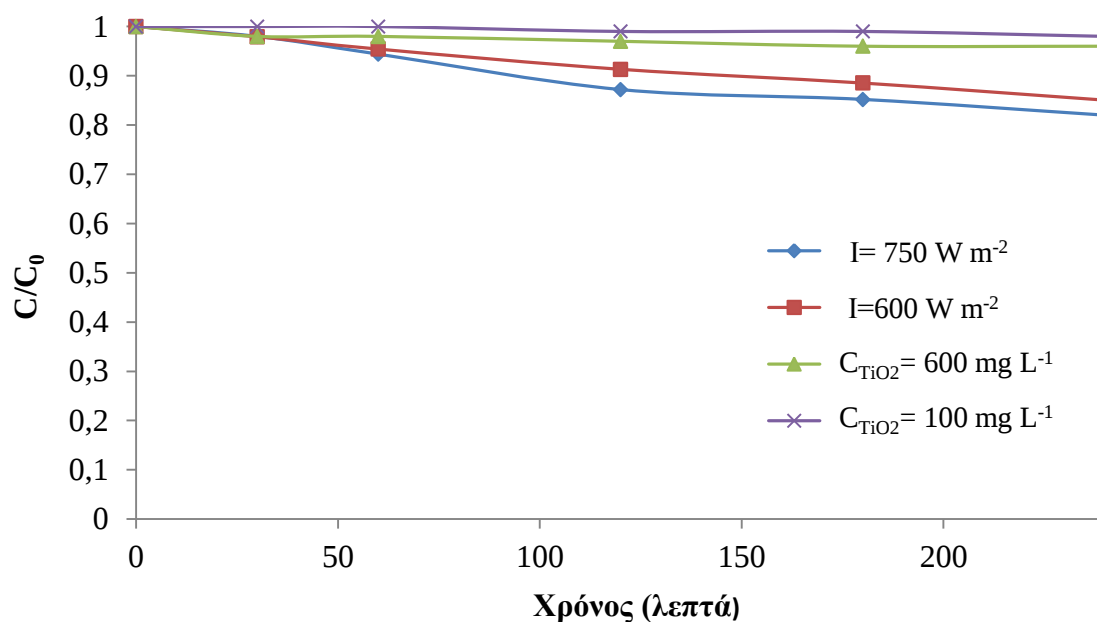
7.1. Προκαταρκτικά Πειράματα: Προσρόφιση στο σκοτάδι και άμεση φωτόλυση

Με σκοπό να εκτιμηθεί η επίδραση της άμεσης φωτόλυσης στην αποικοδόμηση του DEET, διενεργήθηκαν προκαταρκτικά φωτολυτικά πειράματα απουσία καταλύτη με αρχική συγκέντρωση DEET 4 mg L^{-1} και 10 mg L^{-1} και ένταση ακτινοβολίας 600 W m^{-2} και 750 W m^{-2} . Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφισης του DEET στον καταλύτη απουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας με αρχική συγκέντρωση DEET 4 mg L^{-1} και 10 mg L^{-1} και συγκέντρωση TiO_2 Degussa P25 100 mg L^{-1} και 600 mg L^{-1} .

Η διάσπαση του βιοκτόνου DEET κατά τη διάρκεια άμεσης φωτόλυσης, αλλά και στο σκοτάδι είναι μια αργή διεργασία (Σχήμα 7.1, 7.2). Από τις κινητικές των διαγραμμάτων των Σχημάτων 7.1 και 7.2 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσρόφιση του DEET στον καταλύτη είναι μικρή, για διαφορετικές συγκεντρώσεις ρύπου και συγκεντρώσεις καταλύτη. Παρουσία φωτός και μετά από 120 και 240 λεπτά ακτινοβολήσης για αρχική συγκέντρωση ρύπου 4 mg L^{-1} και 10 mg L^{-1} αντίστοιχα, η συγκέντρωση της μητρικής ένωσης έχει μειωθεί κατά περίπου 20%. Η μικρή διάσπαση επιβεβαιώνει τη μικρή συνεισφορά της φωτολυτικής διεργασίας στη διάσπαση του DEET.



Σχήμα 7.1: Κινητικές φωτόλυσης και προσρόφισης του DEET ($[\text{DEET}] = 4 \text{ mg L}^{-1}$).



Σχήμα 7.2: Κινητική μελέτη φωτόλυσης και προσρόφησης του DEET ([DEET] = 4 mg L⁻¹).

Στην παρούσα διατριβή, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος των αντιδραστηρίων και με γνώμονα την προσομοίωση μιας οικονομικά βιώσιμης φωτοκαταλυτικής διεργασίας υπό ήπιες συνθήκες επιλέχθηκε να διατηρηθεί η θερμοκρασία σταθερή στους 25 °C και να μη γίνει χρήση επιπλέον οξειδωτικών και O₂. Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση τριών πολύ σημαντικών λειτουργικών παραμέτρων των φωτοκαταλυτικών συστημάτων, της συγκέντρωσης του TiO₂, της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος και της έντασης της ακτινοβολίας. Η επίδραση του pH δεν μελετήθηκε στο συγκεκριμένο σύστημα καθώς το μόριο του DEET δεν περιλαμβάνει ομάδες που μπορούν να ιοντιστούν.

7.2. Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET με τη Μεθοδολογία Επιφάνειας Απόκρισης

7.2.1. Επιλογή παραμέτρων-Κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός-Ανάπτυξη και αξιολόγηση μοντέλου

Με στόχο τη μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων, της συγκέντρωσης του TiO₂ (x₁), της συγκέντρωσης του DEET (x₂) και της έντασης της ακτινοβολίας (x₃) στη διάσπαση του DEET πραγματοποιήθηκε κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός αποτελούμενος από 17 πειράματα. Ως μετρήσιμη απόκριση Y χρησιμοποιήθηκε η επί τοις % διάσπαση του DEET μετά από 5 λεπτά ακτινοβολίας για κάθε σειρά πειραματικών πορειών. Ο κεντρικός σύνθετος

σχεδιασμός τριών παραμέτρων και τα πειραματικά αποτελέσματα για κάθε πειραματική πορεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 7.1: Κεντρικός σύνθετος πειραματικός σχεδιασμός και πειραματικά αποτελέσματα της % διάσπασης του DEET.

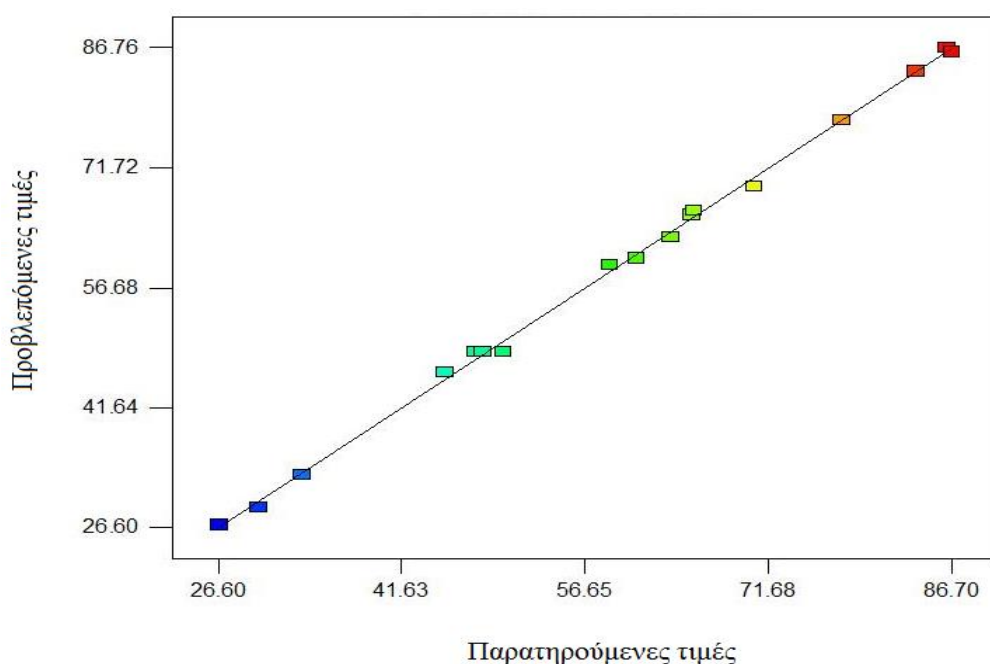
Αριθμ. Πειρ.	C _{TiO2} (mg L ⁻¹) x ₁	C _{DEET} (mg L ⁻¹) x ₂	I (W m ⁻²) x ₃	Πειραματικές τιμές % διάσπασης DEET	Προβλεπόμενες τιμές % διάσπασης DEET
1	600,00	4,00	400,00	83,8	83,9
2	200,00	8,00	600,00	33,4	33,2
3	63,64	6,00	500,00	26,6	26,9
4	200,00	4,00	400,00	58,7	59,6
5	400,00	9,36	500,00	45,2	46,0
6	200,00	4,00	400,00	63,7	63,0
7	400,00	6,00	500,00	50,0	48,7
8	736,36	6,00	500,00	77,7	77,7
9	600,00	4,00	600,00	86,3	86,3
10	200,00	8,00	400,00	29,8	29,1
11	600,00	8,00	600,00	70,5	69,4
12	400,00	6,00	331,82	60,9	60,4
13	400,00	6,00	500,00	47,7	48,7
14	400,00	6,00	500,00	48,3	48,7
15	400,00	6,00	668,18	65,6	66,4
16	600,00	8,00	400,00	65,4	65,8
17	400,00	2,64	500,00	86,7	86,2

Το μοντέλο που βρέθηκε να περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα για το υπό μελέτη σύστημα είναι το πολυωνυμικό δευτέρου βαθμού. Οι εξισώσεις 7.1 (με την κωδικοποιημένη μορφή των παραμέτρων) και 7.2 (με τις πραγματικές παραμέτρους) προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης και περιγράφουν τη συσχέτιση των παραγόντων με την απόκριση Y:

$$\% \text{ Διάσπαση DEET} = +48,65 + 15,11 * x_1 - 11,95 * x_2 + 1,77 * x_3 + 3,12 * x_1 x_2 - 0,13 * x_1 x_3 + 0,15 * x_2 x_3 + 1,29 * x_1^2 + 6,17 * x_2^2 + 5,22 * x_3^2 \quad (7.1)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Διάσπαση DEET} = & +256,43 + 5,90 \times 10^{-3} * C_{\text{TiO}_2} - 27,99 * C_{\text{DEET}} - 0,51 * I + 7,81 \times 10^{-3} * \\ & C_{\text{TiO}_2} * C_{\text{DEET}} - 6,25 \times 10^{-6} * C_{\text{TiO}_2}^2 * I + 7,50 \times 10^{-4} * C_{\text{DEET}}^2 * I + 3,24 \times 10^{-5} * C_{\text{TiO}_2}^2 + 1,54 * C_{\text{DEET}}^2 \\ & + 5,22 \times 10^{-4} * I^2 \quad (7.2) \end{aligned}$$

Οι προβλεπόμενες τιμές % διάσπασης του DEET από το δευτεροβάθμιο μοντέλο παρουσιάζονται στην τέταρτη στήλη του Πίνακα 7.1. Η καταλληλότητα του μοντέλου αποδεικνύεται αφενός από το Σχήμα 7.3, το οποίο αναπαριστά τη συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων και προβλεπόμενων από το μοντέλο τιμών και αφετέρου από τη χαμηλή τιμή του συντελεστή διακύμανσης (CV=1,81%).



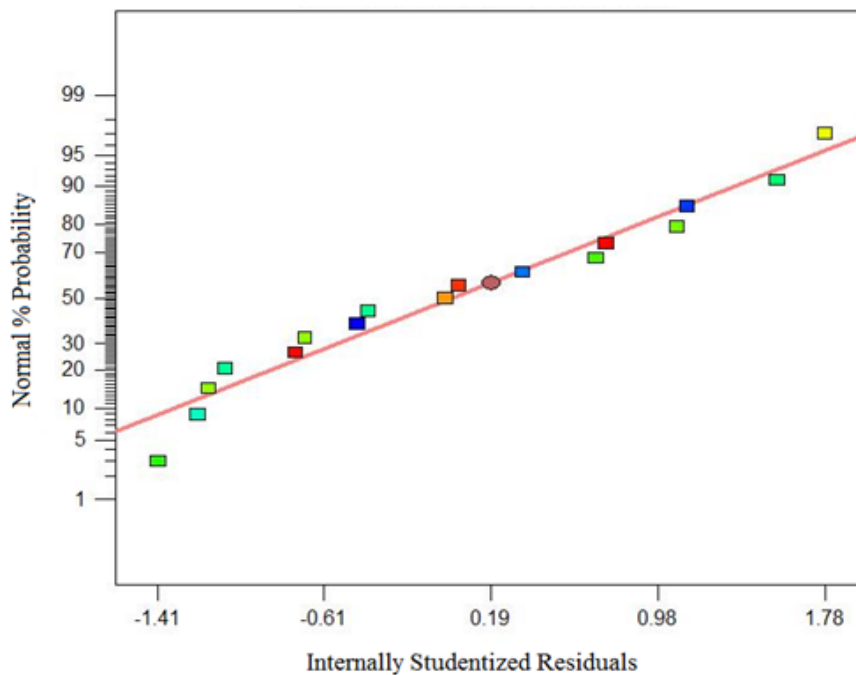
Σχήμα 7.3: Συσχέτιση μεταξύ των παρατηρούμενων και προβλεπόμενων τιμών της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του DEET.

Περαιτέρω εκτίμηση της καταλληλότητας και της σημαντικότητας του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2. Η πολύ υψηλή τιμή του δείκτη F και το πολύ μικρό επίπεδο σημαντικότητας του μοντέλου φανερώνουν την επάρκεια του για την περιγραφή της % διάσπασης του DEET. Όσο μικρότερο είναι το επίπεδο στατιστικής σημαντικότητας του μοντέλου, τόσο καλύτερα αποτελέσματα δίνουν οι ανεξάρτητες μεταβλητές στην πρόβλεψη της εξαρτημένης μεταβλητής και αντίστροφα. Η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής του μοντέλου επιβεβαιώνει επίσης την ικανότητα πρόβλεψης του. Επιπλέον, η υψηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 0,9986 δηλώνει το υψηλό ποσοστό (99,86%) της συνολικής

διακύμανσης που εξηγείται επαρκώς από το μοντέλο, ενώ η συμφωνία του με το διορθωμένο συντελεστή συσχέτισης ($R_{adj.}^2=0,9969$) επιβεβαιώνει την καταλληλότητα του μοντέλου να περιγράψει τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET. Η κανονική κατανομή των κανονικοποιημένων καταλοίπων και κατ' επέκταση η αρτιότητα του μοντέλου αποδεικνύεται επίσης από το διαγνωστικό γράφημα του Σχήματος 7.4.

Πίνακας 7.2: Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για την επί τοις % φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET.

Παράμετροι	Αθροισμα Τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Μέσο τετράγωνο	Τιμή F	Τιμή p
Μοντέλο	5782,89	9	642,54	566,82	<0,0001
x_1 -TiO ₂ mg L ⁻¹	3117,56	1	3117,56	2750,15	<0,0001
x_2 -C mg L ⁻¹	1950,11	1	1950,11	1750,29	<0,0001
x_3 -I W m ⁻²	42,54	1	42,54	37,53	0,0005
$x_1 x_2$	78,13	1	78,13	68,92	<0,0001
$x_1 x_3$	0,13	1	0,13	0,11	0,7496
$x_2 x_3$	0,18	1	0,18	0,16	0,7022
x_1^2	18,90	1	18,90	16,67	0,0047
x_2^2	429,71	1	429,71	379,07	<0,0001
x_3^2	307,10	1	307,10	270,91	<0,0001
Υπόλειμμα	7,94	7	1,13		
Έλλειψη προσαρμογής	5,09	5	1,02	0,72	0,6707
Σφάλμα	2,85	2	1,42		
Διορθωμένο σύνολο	5790,8	16			

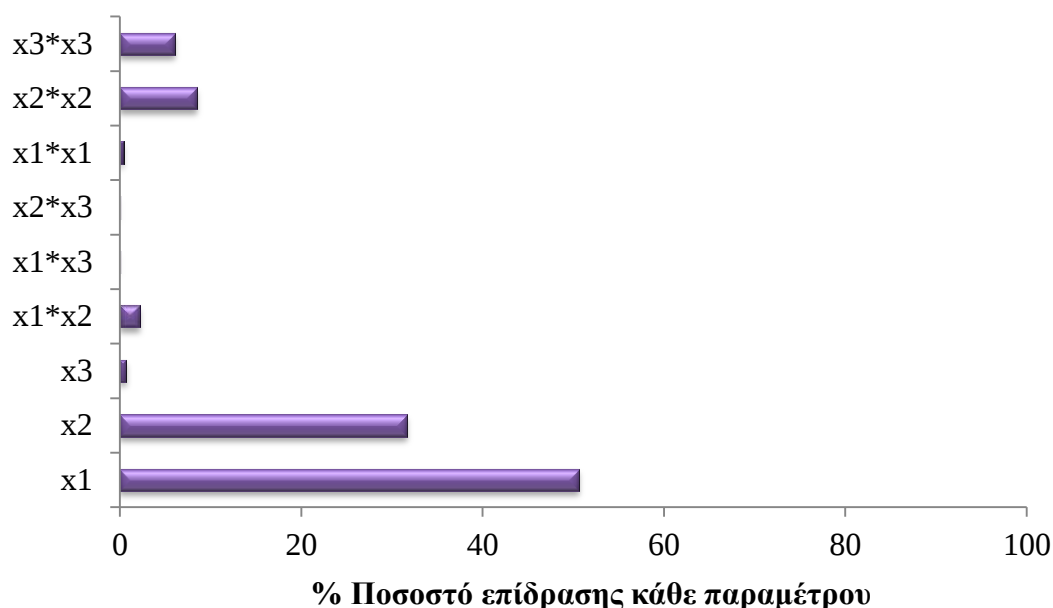


Σχήμα 7.4: Διάγραμμα κανονικής πιθανότητας των κανονικοποιημένων καταλοίπων (Internally Studentized Residuals).

Η συγκέντρωση του TiO_2 (x_1), η αρχική συγκέντρωση του DEET (x_2), η ένταση της ακτινοβολίας (x_3), η επίδραση δευτέρου βαθμού της αρχικής συγκέντρωσης του DEET (x_2) και της έντασης της ακτινοβολίας (x_3) καθώς επίσης και η αλληλεπίδραση μεταξύ της συγκέντρωσης του TiO_2 (x_1) και της αρχικής συγκέντρωσης του DEET (x_2) βρέθηκαν στατιστικώς σημαντικοί παράμετροι ($p \leq 0,0005$), ενώ η επίδραση δευτέρου βαθμού της συγκέντρωσης του TiO_2 εμφανίζει επίσης σημαντική επίδραση με επίπεδο σημαντικότητας 0,0047. Σε αντίθεση με τους υπόλοιπους όρους, τα αποτελέσματα της ανάλυσης διακύμανσης έδειξαν ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ συγκέντρωσης TiO_2 (x_1) και της έντασης της ακτινοβολίας (x_3) καθώς και η αλληλεπίδραση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του DEET (x_2) και της έντασης της ακτινοβολίας (x_3) δεν εμφανίζουν σημαντική επίδραση στην αποικοδόμηση του DEET ($p > 0,05$).

Με βάση τις τιμές των συντελεστών στο μοντέλο παλινδρόμησης (εξίσωση 7.1), η επίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET ακολούθησε τη σειρά: συγκέντρωση του καταλύτη (x_1) > αρχική συγκέντρωση του DEET (x_2) > ένταση της ακτινοβολίας (x_3). Μεταξύ των αλληλεπιδράσεων των μεταβλητών, η αλληλεπίδραση μεταξύ της συγκέντρωσης του καταλύτη και της συγκέντρωσης του DEET παρουσίαζε τη μεγαλύτερη επίδραση. Τέλος, οι πολωνυμικές επιδράσεις της αρχικής συγκέντρωσης του DEET και της έντασης της ακτινοβολίας υπερτερούν της πολωνυμικής επίδρασης της συγκέντρωσης του καταλύτη. Από την ανάλυση Pareto (Σχήμα 7.5), τα κύρια

ποσοστά επίδρασης ήταν τα ακόλουθα: συγκέντρωση του καταλύτη (50,6%), αρχική συγκέντρωση του DEET (31,7%), η δευτέρου βαθμού επίδραση της συγκέντρωσης του DEET (8,4%) και η ένταση της ακτινοβολίας (6,0%).



Σχήμα 7.5: Διάγραμμα Pareto της % επίδρασης των παραμέτρων στην απόκριση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης που περιγράφει τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET.

Η συγκέντρωση του καταλύτη και η ένταση της ακτινοβολίας παρουσιάζουν θετική επίδραση, σε αντίθεση με την αρχική συγκέντρωση του DEET που επιδεικνύει αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET. Από τις τιμές των συντελεστών στην πολυωνυμική εξίσωση παρατηρείται επιπλέον μια σημαντική συνεργιστική επίδραση μεταξύ της συγκέντρωσης του καταλύτη (x_1) και της αρχικής συγκέντρωσης του DEET (x_2). Για όλες τις εξεταζόμενες μεταβλητές ελήφθησαν θετικοί τετραγωνικοί όροι που αντιστοιχούν σε συγκλίνουσες επιφάνειες δείχνοντας υψηλότερο ρυθμό στην αύξηση της αποδόμησης σε χαμηλές συγκεντρώσεις του DEET, σε υψηλές συγκεντρώσεις του TiO_2 και σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας εντός της περιοχής μελέτης

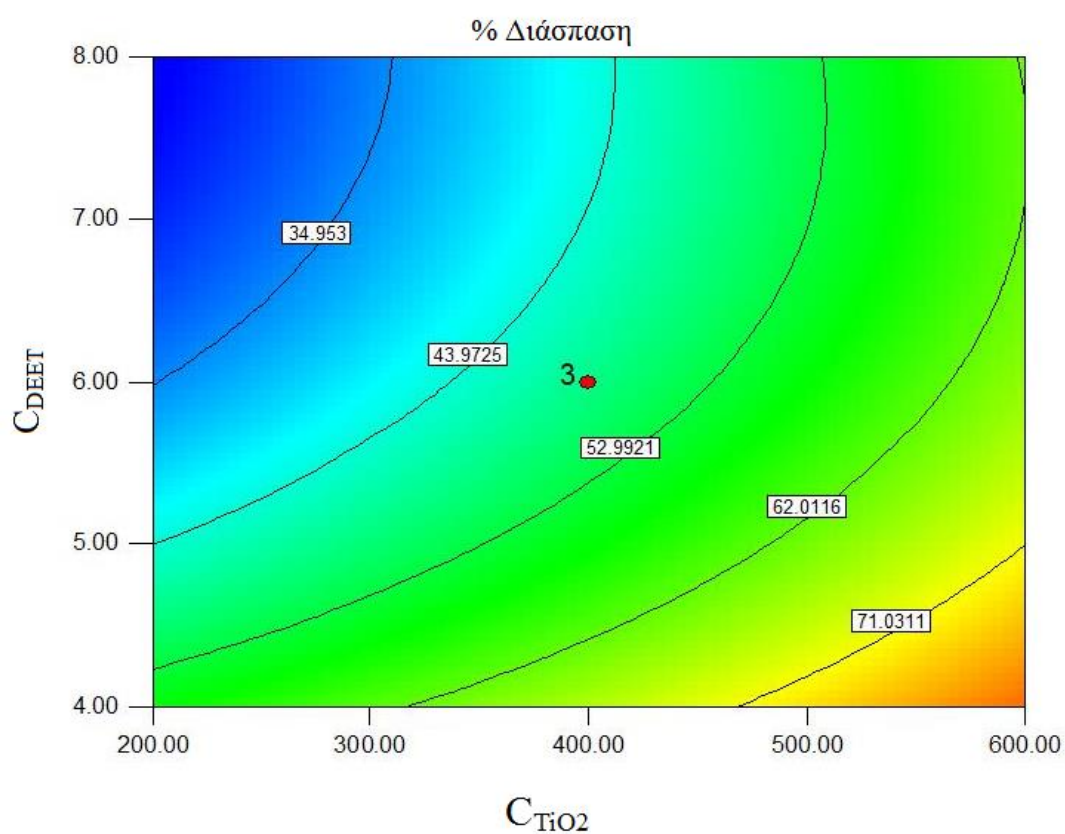
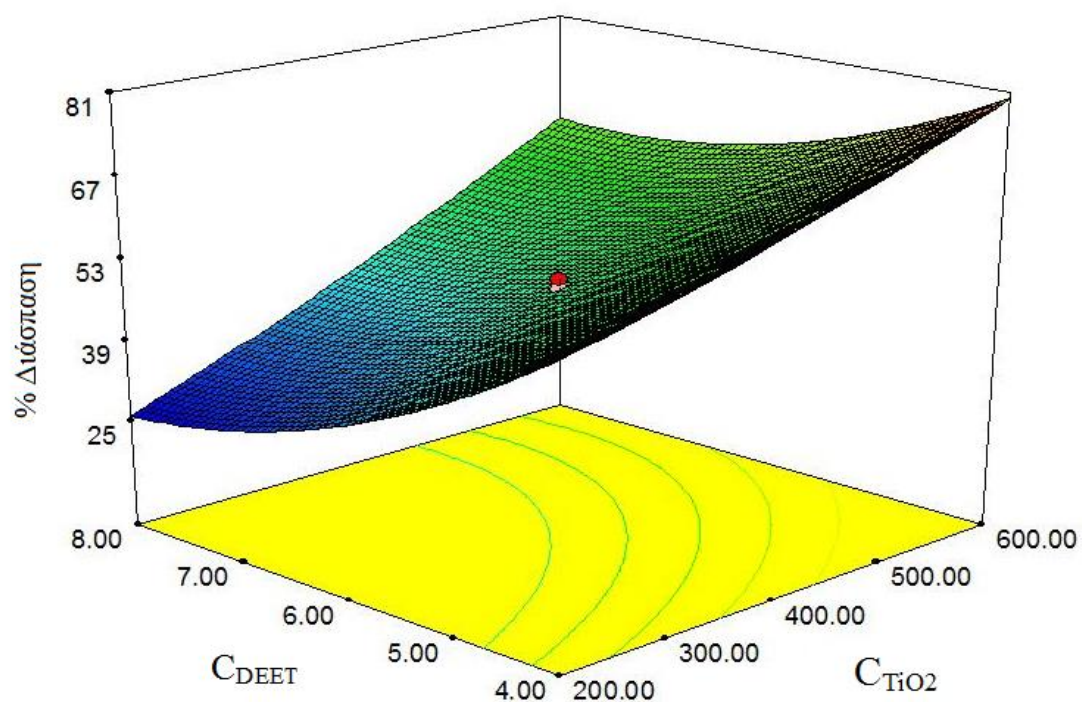
7.2.2. Επίδραση των παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET

Οι τρισδιάστατες επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά διαγράμματα που προέκυψαν από το δευτεροβάθμιο μοντέλο για τη διάσπαση του βιοκτόνου DEET απεικονίζονται στα Σχήματα 7.6, 7.7 και 7.8. Όπως και στην περίπτωση των ολικών φαινολικών ενώσεων και των συστημάτων Cr(VI)/BA , PCP/OA και σύμφωνα με τις εξηγήσεις που έχουν αναπτυχθεί

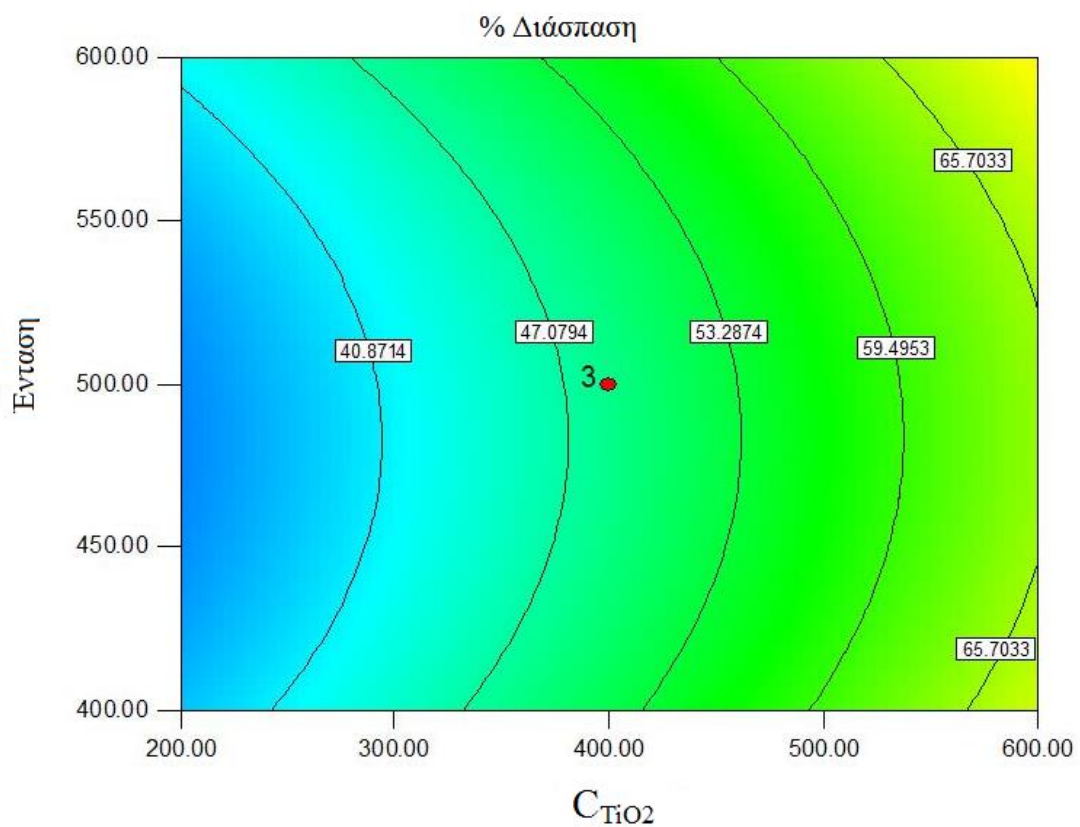
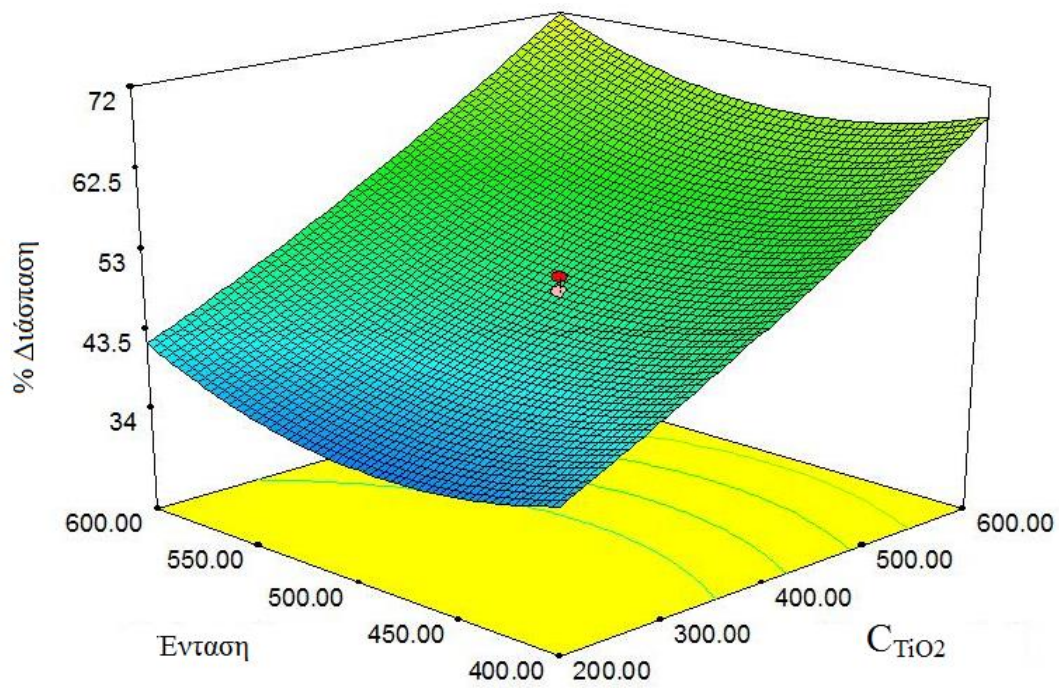
στις αντίστοιχες παραγράφους 6.1.1.3, 6.2.2.3, 6.2.2.4 και 6.3.2.1, αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού διάσπασης του DEET (Σχήμα 7.6). Αντίθετα, μείωση της έντασης της ακτινοβολίας που προσπίπτει στον αντιδραστήρα (Σχήματα 7.7 και 7.8) και αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του DEET (Σχήματα 7.6, 7.8) οδηγεί σε μείωση του βαθμού διάσπασης του DEET. Όμοια τάση έχει παρατηρηθεί και στο σύστημα των ολικών φαινολικών ενώσεων (Παράγραφος 6.1.1.3).

Ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συνάρτησης επιθυμίας κατά Derringer. Σύμφωνα με τη προσέγγιση αυτή, οι βέλτιστες συνθήκες για την % αποικοδόμηση του DEET βρέθηκαν να είναι οι εξής:

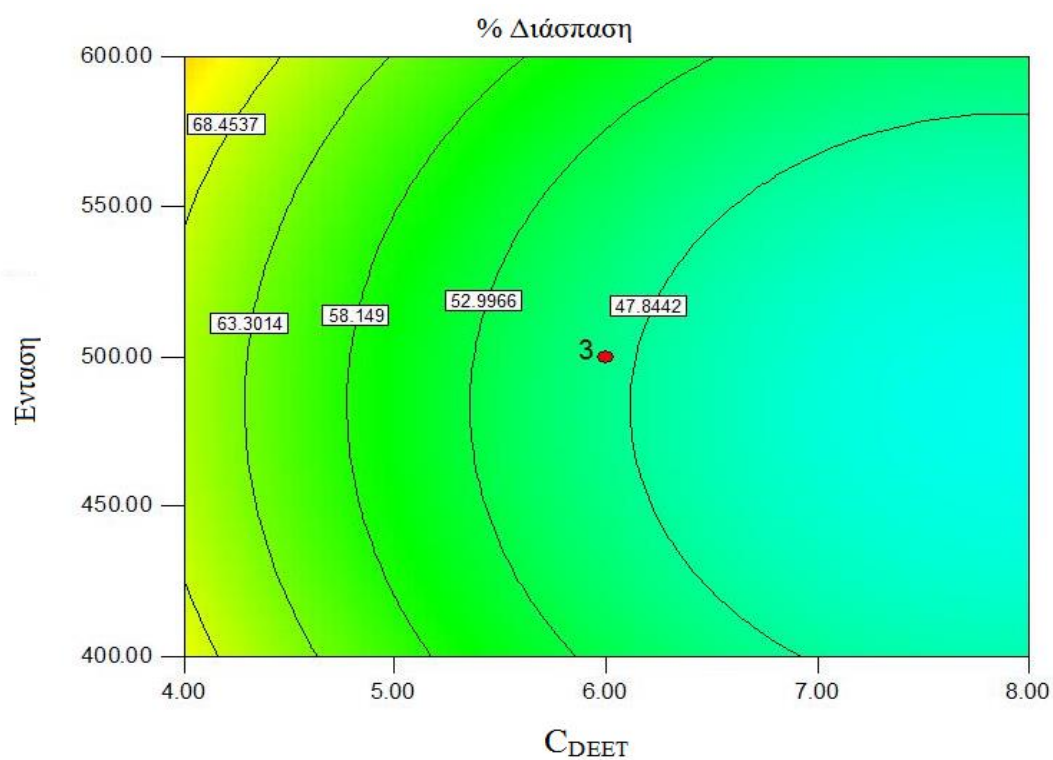
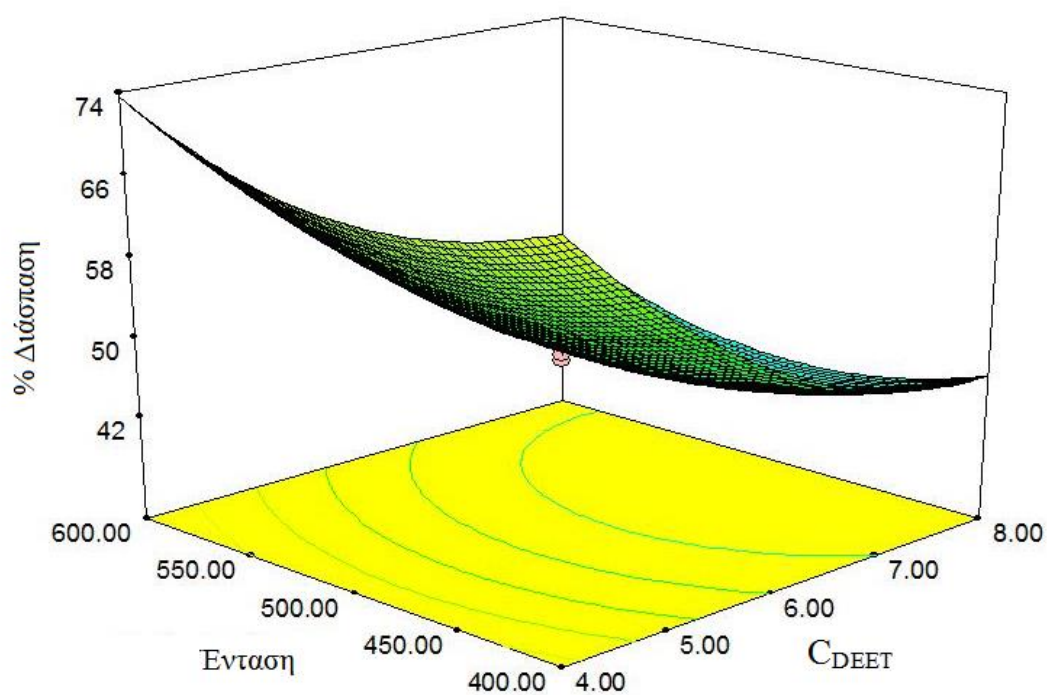
- ✓ συγκέντρωση του καταλύτη: 600 mg L^{-1}
- ✓ αρχική συγκέντρωση του βιοκτόνου DEET: 4 mg L^{-1}
- ✓ ένταση ακτινοβολίας: 600 W m^{-2}



Σχήμα 7.6: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης του DEET σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του DEET και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



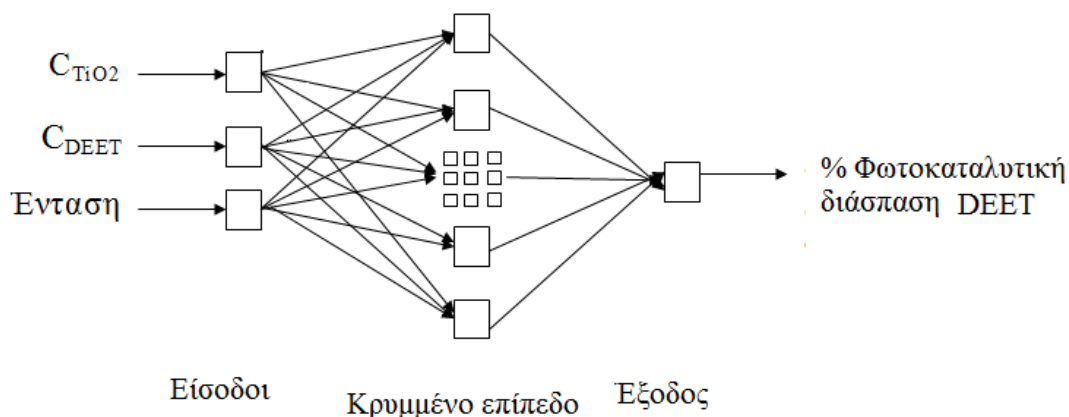
Σχήμα 7.7: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης του DEET σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του DEET και της έντασης της ακτινοβολίας.



Σχήμα 7.8: Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσοστού διάσπασης του DEET σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του DEET και της έντασης της ακτινοβολίας.

7.3. Μοντελοποίηση-Βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET με Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα

Ένα πολυστιβαδικό νευρωνικό δίκτυο με αρχιτεκτονική δομή «3-13-1» δηλαδή 3 εισόδους, 13 νευρώνες στο κρυμμένο επίπεδο και 1 έξοδο βρέθηκε ως η βέλτιστη δομή (Σχήμα 7.9) για την περιγραφή της διάσπασης του DEET. Τα συνδετικά βάρη του δικτύου παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.



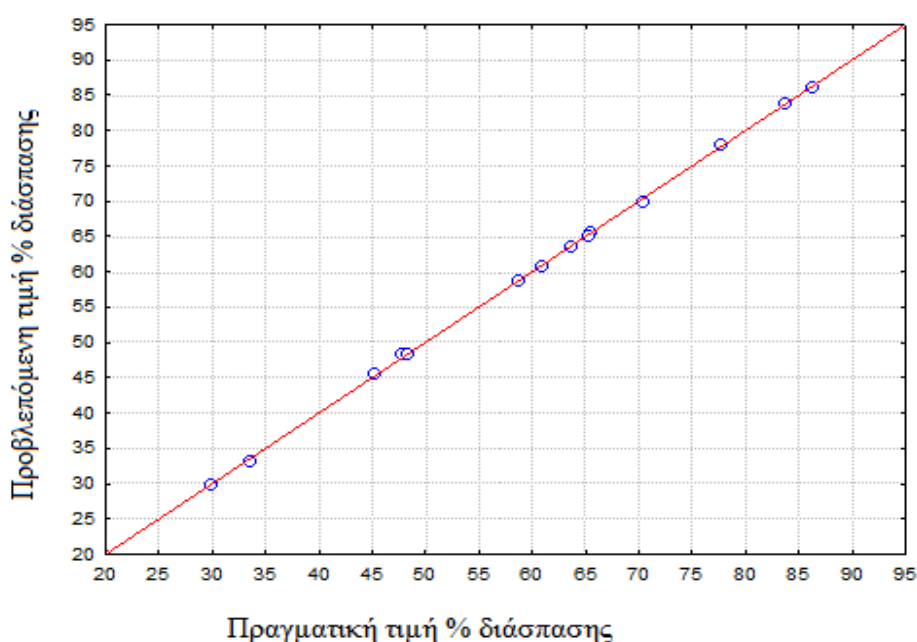
Σχήμα 7.9: Αρχιτεκτονική δομή τεχνητού νευρωνικού δικτύου για την % διάσπαση του DEET.

Πίνακας 7.3: Πίνακας βαρών του νευρωνικού δικτύου 3-13-1.

Νευρώνας	$C_{TiO_2}-x_1$	$C_{DEET}-x_2$	Intensity- x_3	% Διάσπαση ολικών φαινολικών
1	0,07077	0,15655	0,28951	0,56200
2	-0,07571	0,26332	-0,17634	0,17085
3	-0,22051	0,10709	-0,97608	-0,12101
4	0,41339	0,59629	-1,74389	-0,43071
5	0,25079	0,53830	0,20516	-0,42268
6	0,01399	-0,34317	0,11828	0,48358
7	-1,26831	-0,13001	0,30682	-0,68839
8	-0,59684	-0,07997	0,03121	0,51034
9	-0,70613	-0,07089	-0,09448	0,36044
10	-2,35410	-1,02805	-0,03723	0,84778
11	1,41994	0,27447	0,37446	0,37758
12	0,23519	0,08828	0,11241	-0,02552
13	-0,00738	-0,27814	0,52080	0,57561

Ο καταλληλότερος αλγόριθμος για την εκπαίδευση του νευρωνικού δικτύου ήταν ο αλγόριθμος BFGS στην 53^η εποχή, ενώ η ρίζα του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMS) εκπαίδευσης και επιβεβαίωσης ήταν 0,2589 και 1,278 αντίστοιχα. Η συμφωνία των δύο σφαλμάτων υποδεικνύει ότι το νευρωνικό δίκτυο δεν υφίσταται υπέρ-προσαρμογή ενώ η καλή απόδοση πρόβλεψης του νευρωνικού δικτύου με δομή «3-13-1» επιβεβαιώνεται από το γράφημα του Σχήματος 7.10, όπου αναπαριστά τη συσχέτιση των προβλεπόμενων τιμών εξόδου του δικτύου με τις τιμές του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού που προσδιορίστηκαν πειραματικά (Boti et al., 2009). Οι τιμές των προβλεπόμενων ποσοστών (%) διάσπασης του DEET από το νευρωνικό δίκτυο 3-13-1 παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.

Οι υψηλές τιμές των συντελεστών προσδιορισμού που προσεγγίζουν τη μονάδα σε συνδυασμό με τις μικρές τιμές των RMS υποδεικνύουν την καλή προσέγγιση και τη δυνατότητα “γενίκευσης” (επιτρέπει την εφαρμογή αγνώστων δεδομένων στο ήδη εκπαιδευμένο μοντέλο) του πολυεπίπεδου νευρωνικού δικτύου.



Σχήμα 7.10: Συσχέτιση μεταξύ των πραγματικών και προβλεπόμενων τιμών % διάσπασης του DEET.

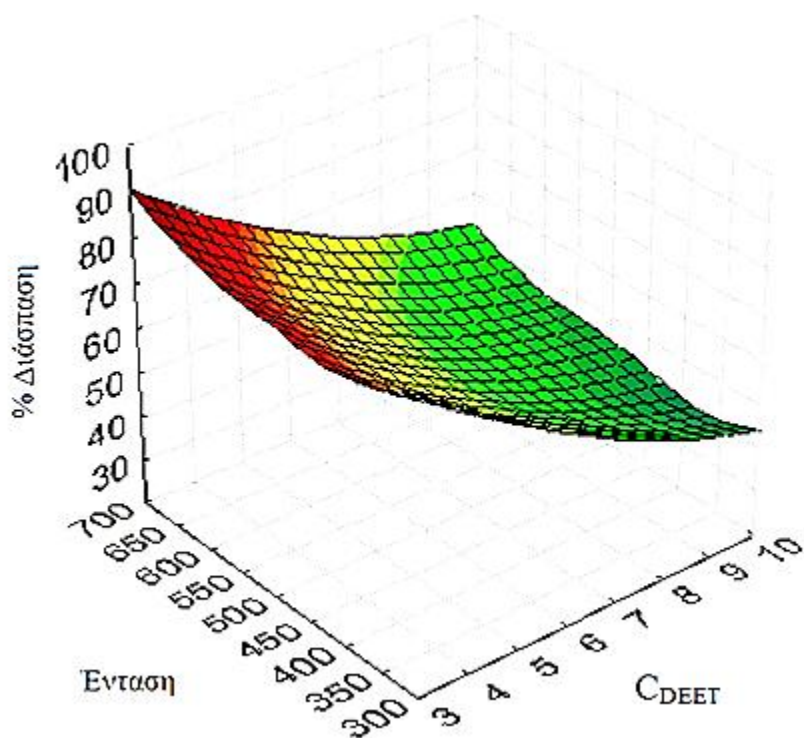
Με εφαρμογή της εξίσωσης Garson (εξίσωση 6.2) και οι τρεις μελετώμενοι παράμετροι βρέθηκαν να έχουν σημαντική επίδραση στην % διάσπαση του DEET. Η αρχική συγκέντρωση του TiO_2 με % σχετική σημαντικότητα ίση με 43,1% βρέθηκε να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επίδραση, ακολουθούμενη από τη συγκέντρωση του DEET (28,5%) και την ένταση της ακτινοβολίας (28,4%).

Ακολουθώς το βέλτιστο πολυστιβαδικό νευρωνικό δίκτυο χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των επιφανειών απόκρισης που επιτρέπουν την αξιολόγηση της επίδρασης της κάθε μεταβλητής στην αποικοδόμηση του DEET και την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών (Σχήματα 7.11, 7.12, 7.13). Από τις επιφάνειες απόκρισης των Σχημάτων 7.11, 7.12, 7.13, οι βέλτιστες συνθήκες για τη μέγιστη αποικοδόμηση του DEET βρέθηκαν να είναι οι ίδιες με εκείνες που προσδιορίστηκαν στη μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης:

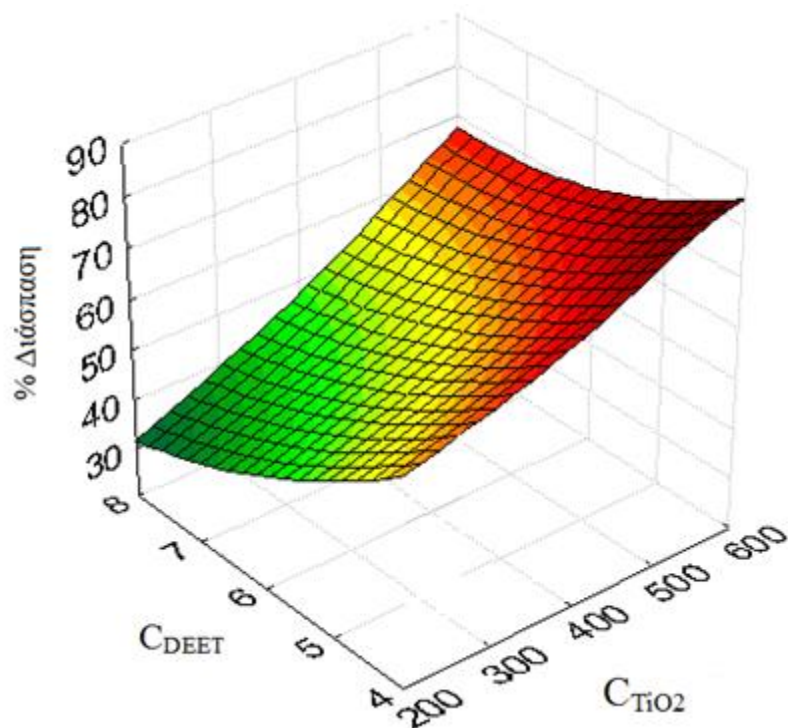
- ✓ συγκέντρωση του καταλύτη: 600 mg L^{-1}
- ✓ αρχική συγκέντρωση του βιοκτόνου DEET: 4 mg L^{-1}
- ✓ ένταση ακτινοβολίας: 600 W m^{-2}

Πίνακας 7.4: Προβλεπόμενες τιμές % διάσπασης του DEET από το νευρωνικό δίκτυο 3-13-1.

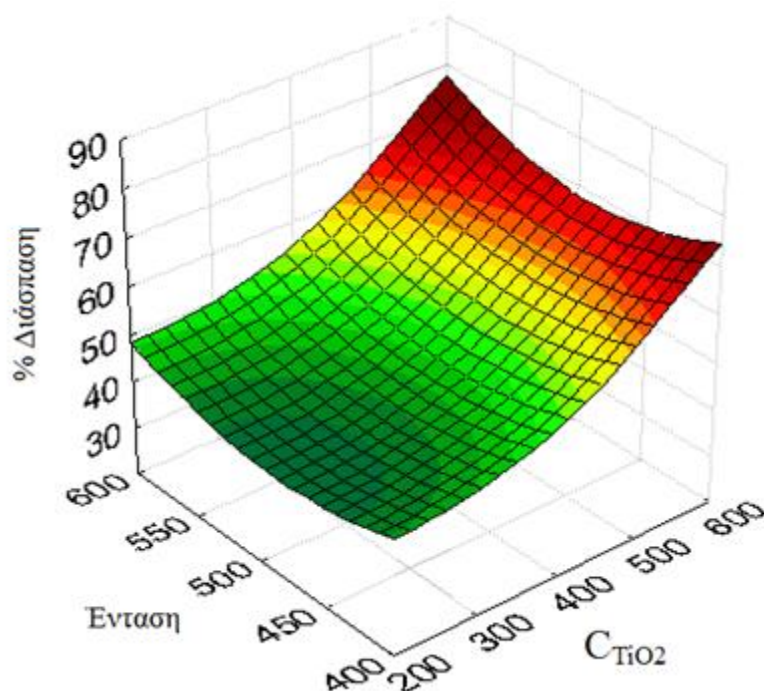
Αρ. Πειρ.	Πειραματικές τιμές % διάσπασης του DEET	Προβλεπόμενες τιμές % διάσπασης του DEET
1	83,8	83,9
2	33,4	33,3
3	26,6	25,53
4	58,7	58,8
5	45,2	45,6
6	63,7	63,7
7	50,0	48,2
8	77,7	78,2
9	86,3	86,1
10	29,8	29,8
11	70,5	70,1
12	60,9	60,9
13	47,7	48,2
14	48,3	48,2
15	65,6	65,8
16	65,4	65,3
17	86,7	86,5



Σχήμα 7.11: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης του DEET σε συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας και της αρχικής συγκέντρωσης του DEET.



Σχήμα 7.12: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης του DEET σε συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του DEET και της συγκέντρωσης του καταλύτη.



Σχήμα 7.13: Επιφάνεια απόκρισης του ποσοστού διάσπασης του DEET σε συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του καταλύτη.

7.4. Σύγκριση της Μεθοδολογίας Επιφάνειας Απόκρισης-Τεχνητών Νευρωνικών Δικτύων

Η σύγκριση μεταξύ της μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης-τεχνητών νευρωνικών δικτύων πραγματοποιήθηκε με τη σύγκριση στατιστικών δεικτών και συγκεκριμένα του συντελεστή συσχέτισης R^2 , του διορθωμένου συντελεστή συσχέτισης ($R^2_{adj.}$), του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (root mean squared error, RMS), του μέσου απόλυτου σφάλματος (mean absolute error, MAE) και της μέσης απόλυτης απόκλισης (absolute average deviation, AAD). Το μέσο τετραγωνικό σφάλμα υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση 6.1. Τα άλλα τρία χαρακτηριστικά απόδοσης υπολογίστηκαν από τις ακόλουθες εξισώσεις 7.3, 7.4 και 7.5:

$$R^2_{adj.} = 1 - \left[(1 - R^2) \times \frac{N - 1}{N - K - 1} \right] \quad (7.3)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των παρατηρήσεων και K ο αριθμός των μελετώμενων μεταβλητών (Nelofer et al., 2012).

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |X_{im} - X_{ip}|}{n} \quad (7.4)$$

$$AAD = \left\{ \left[\sum_{i=1}^n \left(|X_{im} - X_{ip}| / X_{im} \right) \right] / n \right\} \times 100 \quad (7.5)$$

όπου n είναι ο αριθμός των δεδομένων και X_{im} και X_{ip} είναι οι μετρούμενες και προβλεπόμενες τιμές εξόδου, αντίστοιχα (Antonopoulou et al., 2012a). Στον Πίνακα 7.5 παρατίθενται οι στατιστικοί δείκτες (R^2 , R^2_{adj} , RMS, MAE, AAD) για τις δύο μεθόδους βελτιστοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 7.5: Σύγκριση της ικανότητας πρόβλεψης και βελτιστοποίησης της RSM και ANN.

Παράμετρος	RSM	ANN
R^2	0,9986	0,9999
Adj. R^2	0,9969	0,9989
AAD	0,884	0,3516
RMS	0,6847	0,2589
MAE	0,5865	0,1971

Για ένα καλό μοντέλο, το R^2 πρέπει να προσεγγίζει στο 1,0 και την τιμή του διορθωμένου συντελεστή R^2_{adj} και οι τιμές της μέσης απόλυτης απόκλισης (AAD) και της ρίζας του μέσου τετραγωνικού σφάλματος (RMS) να είναι οι μικρότερες δυνατές. Μεγαλύτερες τιμές RMS και AAD υποδηλώνουν υψηλότερες πιθανότητες λαθών στην πρόβλεψη (Antonopoulou et al., 2012a).

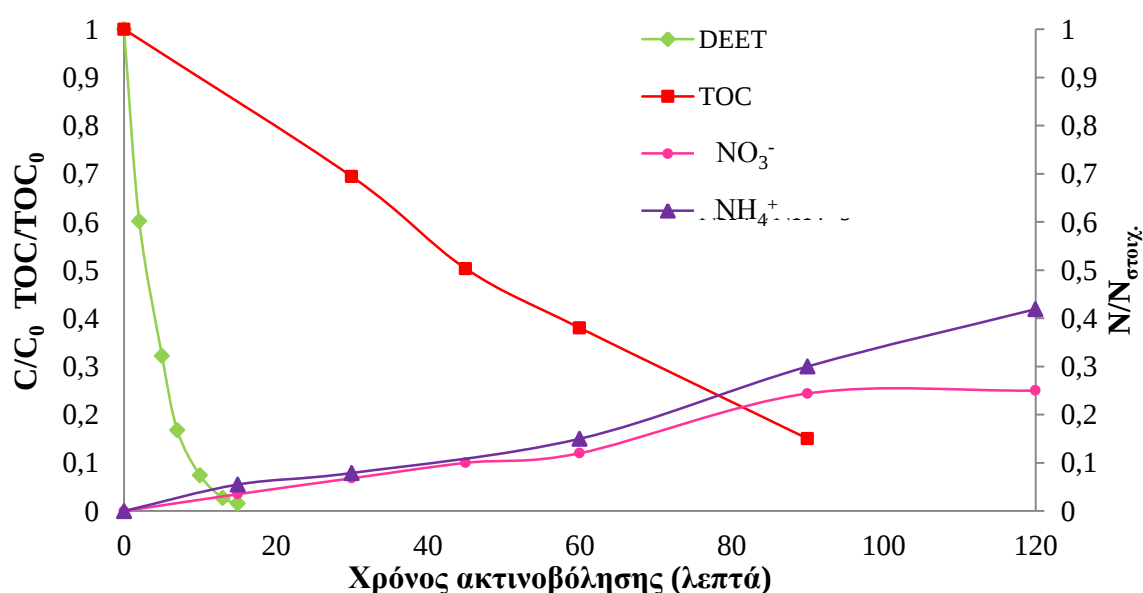
Οι υψηλές τιμές των συντελεστών προσδιορισμού καθώς και οι πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους και για τις δύο χημειομετρικές μεθόδους, υποδεικνύουν τη δυνατότητα εφαρμογής των μοντέλων (Πίνακας 7.5). Αντίθετα, οι τιμές AAD (0,3516) και RMS (0,2589) για το επιλεγμένο πολυστιβαδικό τεχνητό νευρωνικό δίκτυο ήταν περισσότερο από δύο φορές μικρότερες από τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν από την RSM. Αν και τα δύο μοντέλα διαθέτουν καλή ικανότητα πρόβλεψης, τα ANN υπερτερούν της RSM, υποδεικνύοντας καλύτερη ικανότητα πρόβλεψης και μικρότερα σφάλματα.

Τα ANNs αποτελούν ορθότερη τεχνική μοντελοποίησης σε σύγκριση με την RSM. Το κύριο πλεονέκτημα των νευρωνικών δικτύων είναι η ικανότητα τους να προσεγγίζουν σύνθετες μη-γραμμικές σχέσεις μεταξύ των δεδομένων με πολύ καλύτερο τρόπο, με αποτέλεσμα την καλύτερη προσαρμογή σε αυτά και την αποδοτικότερη προσέγγιση της επιθυμητής συνάρτησης. Έτσι αναδεικνύουν συσχετίσεις ανάμεσα στα δεδομένα ακόμη και όταν αυτές δεν είναι αντιληπτές με συνήθεις στατιστικές μεθόδους. Σημαντική ιδιότητα των ANNs αποτελεί επίσης η βελτιστοποίηση (ή μοντελοποίηση) πολλαπλών αποκρίσεων σε μια ενιαία διαδικασία. Αντίθετα η RSM περιορίζεται σε ένα δευτέρου βαθμού πολυωνυμικό

μοντέλο και για τη βελτιστοποίηση πολλαπλών αποκρίσεων το μοντέλο RSM πρέπει να εφαρμοστεί αρκετές φορές, ίσες με τον αριθμό των προβλεπόμενων παραμέτρων (Antonopoulou et al., 2012a; Ranjan et al., 2011).

7.5. Κινητική φωτοκαταλυτικής διάσπασης - Μελέτη ανοργανοποίησης του DEET

Η αποικοδόμηση του DEET και η μείωση του TOC ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης ($C = C_0 e^{-kt}$) στις βέλτιστες συνθήκες (Σχήμα 7.14), με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 2,5 λεπτά και 33 λεπτά, αντίστοιχα σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (Πίνακας 7.6). Πλήρης αποικοδόμηση του DEET επιτυγχάνεται σε 15 λεπτά με φαινόμενη σταθερά διάσπασης $k=0,2279 \text{ λεπτά}^{-1}$. Το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση του TOC είναι μικρότερη από 20%. Εφαρμογή της ακτινοβολίας για 90 λεπτά, ωστόσο, μπορεί να οδηγήσει σε απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 86%, υποδηλώνοντας τη δημιουργία ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων, τα οποία απαιτούν παρατεταμένο χρόνο φωτισμού για να αποδομηθούν.



Σχήμα 7.14: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET, του ολικού οργανικού άνθρακα και απελευθέρωση νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης στις βέλτιστες συνθήκες ($[DEET] = 4 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 600 \text{ mg L}^{-1}$, $I=600 \text{ Wm}^{-2}$).

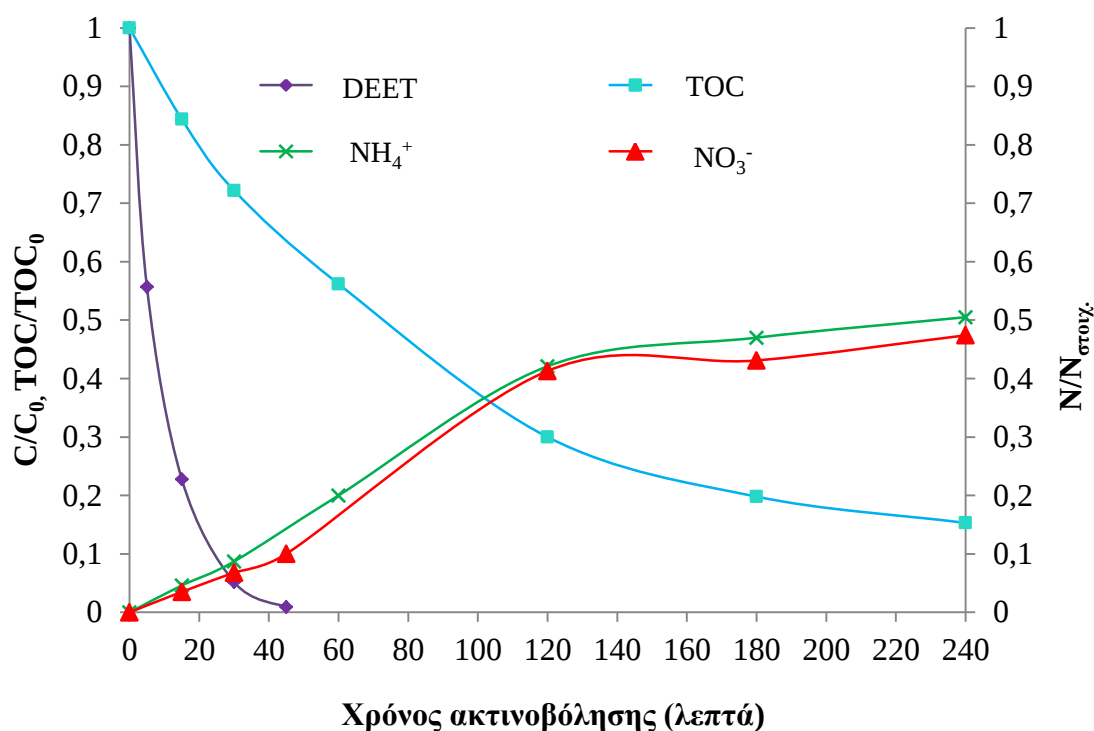
Όσον αφορά στο άζωτο που περιέχεται στο μόριο του DEET, η συγκέντρωση νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων που προσδιορίστηκε μετά από 120 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας αντιστοιχεί περίπου στο 65% της αναμενόμενης ποσότητας του. Η

συγκέντρωση των νιτρωδών ιόντων ήταν αμελητέα καθόλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Από το διάγραμμα του Σχήματος 7.14 γίνεται φανερό ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων είναι αργός και για τα πρώτα στάδια της επεξεργασίας δεν ακολουθεί το ρυθμό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Η αργή απελευθέρωση του ατόμου του αζώτου υποδεικνύει το σχηματισμό οργανικών ενδιάμεσων αζωτούχων προϊόντων. Η μικρότερη από την αναμενόμενη στοιχειομετρική ποσότητα του αζώτου που περιέχεται στο μόριο του DEET υποδηλώνει είτε την προσρόφηση αζωτούχων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη είτε την παραγωγή αμμωνίας και τη μεταφορά της στην αέρια φάση κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Η μειωμένη απελευθέρωση αζώτου έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση και άλλων αζωτούχων ενώσεων όπως τα αζωχρώματα (Konstantinou and Albanis, 2004).

Πίνακας 7.6: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στις βέλτιστες συνθήκες ($[DEET]=4\text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]=600\text{ mg L}^{-1}$, $I=600\text{ W m}^{-2}$).

	$k \times 10^{-2} \text{ (λεπτά}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (λεπτά)}$	R^2
DEET	27,92	2,5	0.9958
TOC	2,1	33	0,9558

Λαμβάνοντας υπόψη τη γρήγορη κινητική φωτοκαταλυτικής διάσπασης του DEET στις βέλτιστες συνθήκες ($[DEET]=4\text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]=600\text{ mg L}^{-1}$, $I=600\text{ W m}^{-2}$) και με σκοπό τη διερεύνηση του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής διάσπασης και της συνεισφοράς των δραστικών ειδών στην αποδόμηση του DEET διεξήχθησαν επιπρόσθετα πειράματα. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μελετήθηκε σε υδατικά διαλύματα DEET υψηλότερης αρχικής συγκέντρωσης υποστρώματος και χαμηλότερης συγκέντρωσης καταλύτη, προκειμένου να επιτευχθεί πιο αργή κινητική, η οποία θα ευνοεί την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων μετασχηματισμού. Ως σύστημα μελέτης επιλέχθηκε αυτό που περιλαμβάνει αρχική συγκέντρωση DEET 10 mg L^{-1} , συγκέντρωση TiO_2 Degussa P-25 ίση με 100 mg L^{-1} και ένταση ακτινοβολίας 750 W m^{-2} . Στο Σχήμα 7.15 απεικονίζεται η διάσπαση του DEET και του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, καθώς επίσης και η απελευθέρωση των ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο εφαρμογής της ακτινοβολίας με τη χρήση του συστήματος που προαναφέρθηκε.



Σχήμα 7.15: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET, του ολικού οργανικού άνθρακα και απελευθέρωση νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης ($[DEET]=10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]=100 \text{ mg L}^{-1}$, $I= 750 \text{ W m}^{-2}$).

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET και του ολικού οργανικού άνθρακα παρουσιάζει εκθετική μείωση και ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης ($C = C_0 e^{-kt}$). Στον Πίνακα 7.7 παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής, συντελεστές συσχέτισης) που υπολογίστηκαν για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET και του ολικού οργανικού άνθρακα, με βάση την κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης.

Από το διάγραμμα του Σχήματος 7.15 προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του DEET δεν ακολουθείται από το ρυθμό ανοργανοποίησης του διαλύματος. Σε χρονικό διάστημα 6,7 λεπτών όπου η συγκέντρωση του DEET έχει υποδιπλασιαστεί, ο ολικός οργανικός άνθρακας έχει μειωθεί λιγότερο από 10% επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό αρωματικών οργανικών ενδιάμεσων προϊόντων που προέρχονται από τη διάσπαση της μητρικής ένωσης και απαιτούν περισσότερο χρόνο ακτινοβολήσης για την οξείδωσή τους.

Πλήρης αποδόμηση του DEET λαμβάνει χώρα σε 45 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας. Για το ίδιο χρονικό διάστημα η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα είναι περίπου 40%. Παρατεταμένη εφαρμογή της ακτινοβολίας οδήγησε σε μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα (85%). Προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα σε

μεγαλύτερους χρόνους εφαρμογής της ακτινοβολίας δεν ήταν εφικτός λόγω των περιορισμών του ορίου ανίχνευσης του αυτομάτου αναλυτή TOC. Όσον αφορά στα αμμωνιακά και νιτρικά ιόντα, ο ρυθμός απελευθέρωσης τους είναι αργός και ακολουθεί το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται διαρκώς μέχρι το τέλος της επεξεργασίας (240 λεπτά ακτινοβολήσης) όπου σχεδόν το 100% της στοιχειομετρικής ποσότητας του αζώτου απελευθερώνεται στο διάλυμα με τη μορφή αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων.

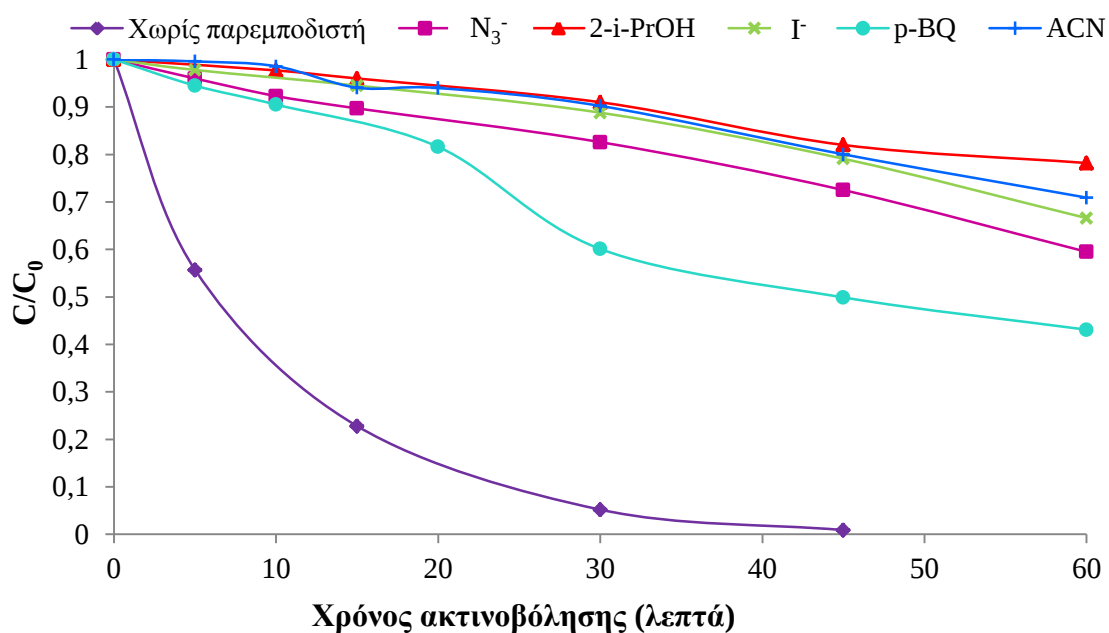
Πίνακας 7.7: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²).

	$k \times 10^{-2} \text{ (λεπτά}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (λεπτά)}$	R^2
DEET	10,28	6,7	0,9978
TOC	0,81	85,6	0,9822

7.6. Συνεισφορά δραστικών ειδών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET

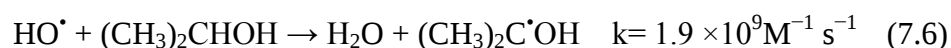
Η φωτοκαταλυτική διαδικασία περιλαμβάνει μια σειρά πολύπλοκων και ανεξάρτητων μεταξύ τους αντιδράσεων κατά τις οποίες παράγεται ένας μεγάλος αριθμός δραστικών οξειδωτικών ειδών όπως h^+ , e^- , $HO^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^\bullet$, H_2O_2 , 1O_2 κ.α. (Zheng et al., 2010). Για τη διερεύνηση του ρόλου των διαφορετικών δραστικών ειδών έχουν χρησιμοποιηθεί πολυάριθμες ενώσεις που δρουν ως παρεμποδιστές-παγίδες των οξειδωτικών ειδών και επηρεάζουν το ρυθμό διάσπασης των οργανικών ενώσεων (Raja et al., 2005; Hirakawa et al., 2007; Zhou et al., 2010). Ο ρόλος των δραστικών ειδών $HO^\bullet$, 1O_2 , $O_2^{\bullet-}$ και h^+ στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του DEET μελετήθηκε με την προσθήκη ισοπροπανόλης (2-*i*-PrOH), ιόντων αζιδίου (N_3^-), πάρα-βενζοκινόνης (p-BQ) και ιωδιούχων ιόντων (I^-) αντίστοιχα. Στο Σχήμα 7.16 απεικονίζεται η επίδραση των παραπάνω παρεμποδιστών στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του βιοκτόνου DEET.

Στον Πίνακα 7.8 δίνονται οι σταθερές διάσπασης του DEET παρουσία παρεμποδιστών, οι αντίστοιχοι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης των καμπυλών με κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης. Η ανασταλτική επίδραση αξιολογήθηκε με την % μείωση των σταθερών ταχύτητας που συμβολίζονται ως %Δk στον Πίνακα 7.8.



Σχήμα 7.16: Κινητική της αποικοδόμησης του DEET ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²) παρουσία παγίδων-παρεμποδιστών.

Η ισοπροπανόλη αναφέρεται ως ο καλύτερος παρεμποδιστής HO[•], λόγω της υψηλής τιμής της σταθεράς αντίδρασης με τη ρίζα υδροξυλίου και έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για να διερευνήσει την άμεση οξείδωση οργανικών υποστρωμάτων από ρίζες υδροξυλίου (Raja et al., 2005; Amine-Kjodja et al., 2005). Η ισοπροπανόλη αντιδρά άμεσα με HO[•] σύμφωνα με την αντίδραση 7.6:



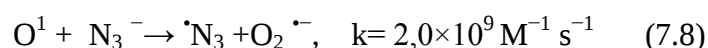
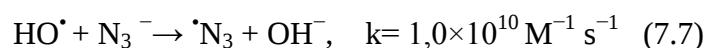
Η προσθήκη ισοπροπανόλης στην έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επιφέρει σχεδόν ολική αναστολή (95,7%) στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET, αποδεικνύοντας το σημαντικό ρόλο των HO[•] στο μηχανισμό της αντίδρασης. Ο σημαντικός ρόλος των HO[•] στην αποικοδόμηση του DEET, επιβεβαιώνεται από τα υδροξυλιωμένα και απομεθυλιωμένα προϊόντα διάσπασης που ανιχνεύθηκαν στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής διάσπασης και θα συζητηθούν στην επόμενη ενότητα. Η ρίζα HO[•], ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο προσβάλλει τη θέση του οργανικού μορίου με την υψηλότερη ηλεκτρονική πυκνότητα, που στη περίπτωση του DEET είναι ο βενζολικός δακτύλιος. Η ύπαρξη δύο υποκαταστατών δοτών ηλεκτρονίων, του μεθυλίου και της αμιδομάδας (-NHCOR), ενεργοποιούν ακόμη περισσότερο τον αρωματικό δακτύλιο έναντι της ηλεκτρονιόφιλης προσβολής από HO[•].

Πίνακας 7.8: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) και % μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του DEET υπό την παρουσία ισοπροπανόλης (1000 mg L⁻¹), πάρα-βενζοκινόνης (10 mg L⁻¹), ιόντων ιωδίου (100 mg L⁻¹) και ιόντων αζιδίου (10 mg L⁻¹) σε αιωρήματα TiO₂ ([DEET]₀= 10 mg L⁻¹, [TiO₂]= 100 mg L⁻¹, I=750 W/m²).

Σύστημα επεξεργασίας	$k \times 10^{-2}$ (λεπτά ⁻¹)	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2	% Δk
Χωρίς παρεμποδιστή	10,28	6,7	0,9978	-
Ισοπροπανόλη	0,44	157,5	0,9748	95,7
Ακετονιτρίλιο	0,56	123,8	0,9689	95,6
Ιόντα αζιδίου	0,81	85,6	0,9753	92,1
Ιόντα ιωδίου	0,64	108,3	0,9483	93,8
πάρα-βενζοκινόνη	1,51	45,9	0,9745	85,0

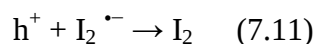
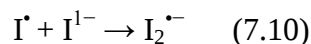
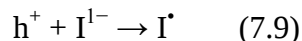
Ο ρόλος των HO[•] στο μηχανισμό της αντίδρασης μπορεί να διερευνηθεί περαιτέρω με τη χρήση ενός μη υδατικού διαλύματος, ως μέσο αντίδρασης (Zhu et al., 2005). Το ακετονιτρίλιο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για να διακρίνει τη συμμετοχή των οπών και των HO[•] στο μηχανισμό της αντίδρασης (Palominos et al., 2008). Κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET σε διάλυμα ακετονιτρίλιου, παρατηρήθηκε ισχυρή αναστολή (≈ 95%) επιβεβαιώνοντας τη συμμετοχή των ριζών HO[•] και την περιορισμένη συνεισφορά της άμεσης οξειδωσης από τις θετικές οπές.

Το ανιόν του αζιδίου έχει χρησιμοποιηθεί ως παρεμποδιστής του οξυγόνου απλής κατάστασης (¹O₂) και των ριζών HO[•], σύμφωνα με τις αντιδράσεις 7.7 και 7.8 (Zheng et al., 2010):



Η προσθήκη ιόντων αζιδίου στο υδατικό διάλυμα του DEET μειώνει το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του DEET κατά 92,1%, ενώ ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής αυξάνεται από 6,7 σε 85,6 λεπτά (Πίνακας 7.8). Η ισχυρή αναστολή επιβεβαιώνει το σημαντικό ρόλο των ριζών HO[•] στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET και σε μικρότερο βαθμό το ρόλο του ¹O₂. Έαν η συνεισφορά του ¹O₂ ήταν σημαντικότερη από αυτή των ριζών HO[•] στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, η αναστολή της σταθεράς ταχύτητας θα αναμενόταν να είναι μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρήθηκε με την προσθήκη της ισοπροπανόλης.

Τα ανιόντα ιωδίου χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση του ρόλου των θετικών οπών στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET, εξαιτίας της παγίδευσης των h^+ προς το σχηματισμό ιωδίου σύμφωνα με την αλληλουχία αντιδράσεων 7.9-7.11 (Palominos et al., 2008):



Με την παρουσία ιωδιούχων ανιόντων και μετά από 60 λεπτά της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, παρατηρήθηκε μείωση της ταχύτητας αντίδρασης κατά περίπου 93%. Η ισχυρή αναστολή υποδηλώνει το σημαντικό ρόλο των οπών στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του DEET είτε άμεσα με την απευθείας οξείδωση του μορίου είτε έμμεσα με την οξείδωση των επιφανειακών υδρόξυ ομάδων του TiO_2 και του νερού προς το σχηματισμό των $HO^\bullet$. Η ασθενώς χαμηλότερη αναστολή της αποικοδόμησης που παρατηρήθηκε σε σύγκριση με την αναστολή υπό την παρουσία ισοπροπανόλης υποδηλώνει ότι οι αντιδράσεις εμφανίζονται κυρίως στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μέσω των $HO^\bullet$ ριζών και/ή των φωτοπαραγόμενων οπών παρά από την ελεύθερη διάχυση στην ομογενή φάση. Λαμβάνοντας υπόψη την παρόμοια αναστολή σε διάλυμα CH_3CN συμπεραίνεται ότι οι θετικές οπές συνεισφέρουν κυρίως στο σχηματισμό των ριζών $HO^\bullet$. Η συμμετοχή των οπών στην πορεία αποδόμησης σχετίζεται επίσης και με την αναστολή υπό την παρουσία των ανιονικών ριζών υπεροξειδίου που παρουσιάζονται παρακάτω.

Η ανιονική ρίζα υπεροξειδίου ($O_2^{\bullet-}$) μπορεί να δράσει άμεσα μέσω οξειδωτικών μηχανισμών καθώς επίσης να παράγει οξυγόνο απλής κατάστασης (1O_2) ή/και H_2O_2 και εν συνεχεία $HO^\bullet$. Η προσθήκη πάρα-βενζοκινόνης, η οποία χρησιμοποιήθηκε για να παγιδεύσει την ανιονική ρίζα υπεροξειδίου, μέσω μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίου (αντίδραση 7.12) (Monteagudo et al., 2011) επιφέρει αναστολή κατά 85,1% στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET ($k = 1,51 \times 10^{-2}$ λεπτά $^{-1}$).



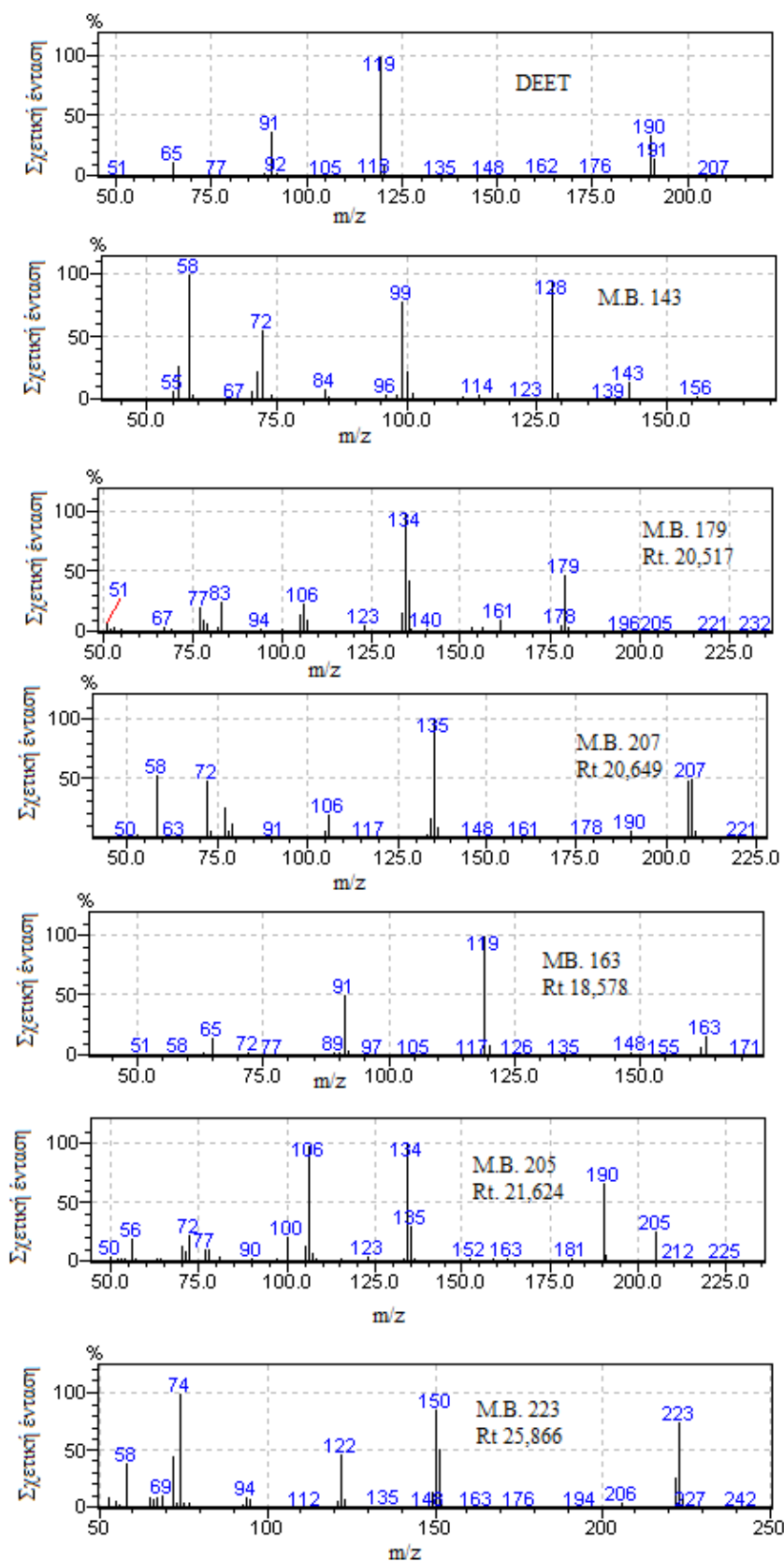
Έχει προταθεί ότι η πορεία διάνοιξης του δακτυλίου εκκινείται με μεταφορά ηλεκτρονίου (Li et al., 2001) και ως εκ τούτου η πάρα-βενζοκινόνη μπορεί να αναστείλει αυτή την αντίδραση. Οι Cermenati et al. διενήργησαν πειράματα χρησιμοποιώντας υπεροξειδική δισμουτάση σε αντιδράσεις συναφείς με τη διάνοιξη δακτυλίου και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ανιονική ρίζα υπεροξειδίου συνεισφέρει σημαντικά στην αντίδραση (Cermenati et al., 1997). Η διάνοιξη του δακτυλίου αρχίζει με μεταφορά ηλεκτρονίων από

την αρωματική ένωση στα σωματίδια του TiO_2 (h^+). Σε αντίθεση με τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$, οι ανιονικές ρίζες $\text{O}_2^{\bullet-}$ είναι πυρηνόφιλα είδη, που μπορούν να προσβάλουν δομές με χαμηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων καθώς ο σχηματισμός κατιονικής ρίζας λαμβάνει χώρα μετά τη μεταφορά ηλεκτρονίων (Cermenati et al., 1997; Li et al., 1999; Cermenati et al., 2000; Soana et al., 2000). Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τα κινητικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού που παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα, η διάνοιξη του δακτυλίου έπεται της αντίδρασης υδροξυλίωσης. Οι προστιθέμενες ομάδες υδροξυλίου οδηγούν σε αυξημένη δέσμευση των προϊόντων μετασχηματισμού στην επιφάνεια του TiO_2 μέσω των αποπρωτονιωμένων φαινολικών ομάδων, διευκολύνοντας τη διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου μετά την προσβολή από ρίζα $\text{HO}^\bullet$ και το σχηματισμό υδροξυλιωμένης ρίζας ευνοείται όταν ο αρωματικός δακτύλιος φέρει ομάδες δοτών ηλεκτρονίων, όπως στην περίπτωση του μορίου του DEET (Talebian et al., 2012). Η συμμετοχή των $\text{O}_2^{\bullet-}$ στις πορείες διάσπασης έρχεται σε συμφωνία με τα αλειφατικά προϊόντα αποδόμησης του DEET που έχουν ανιχνευθεί μετά τη διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου.

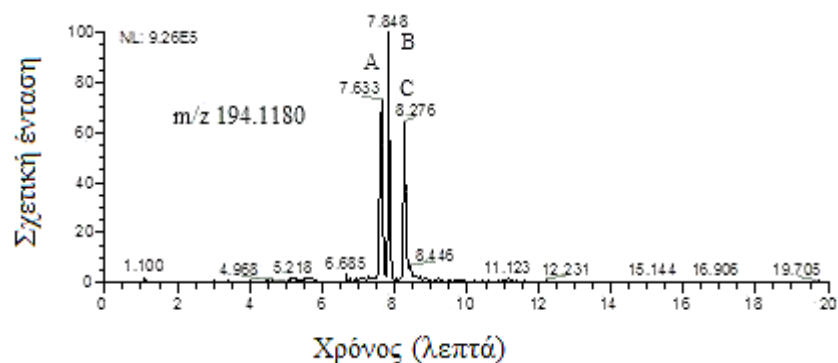
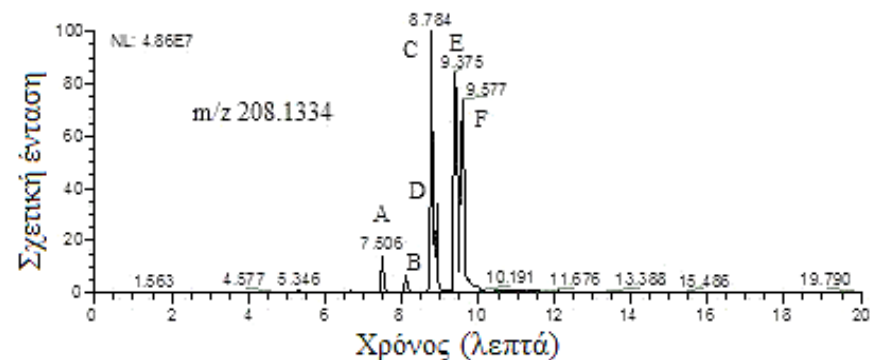
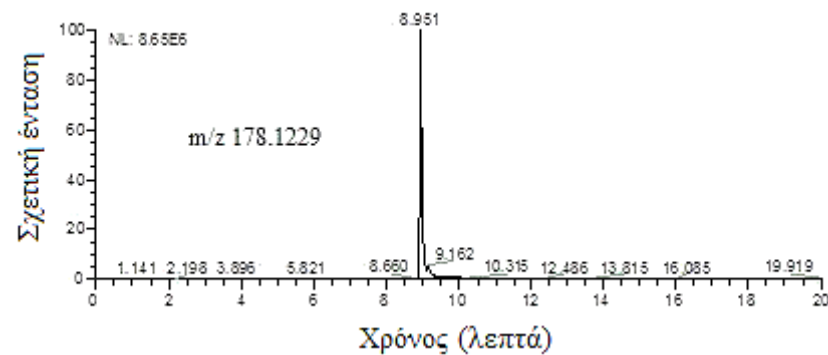
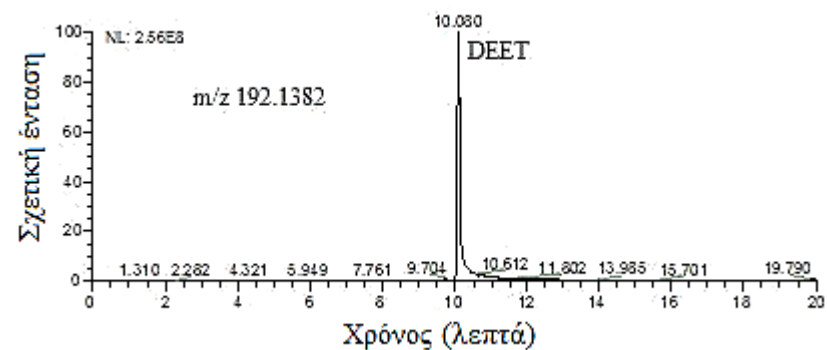
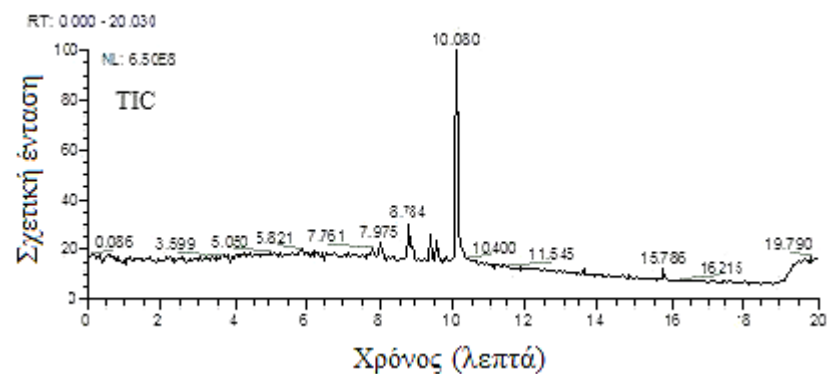
7.7. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας

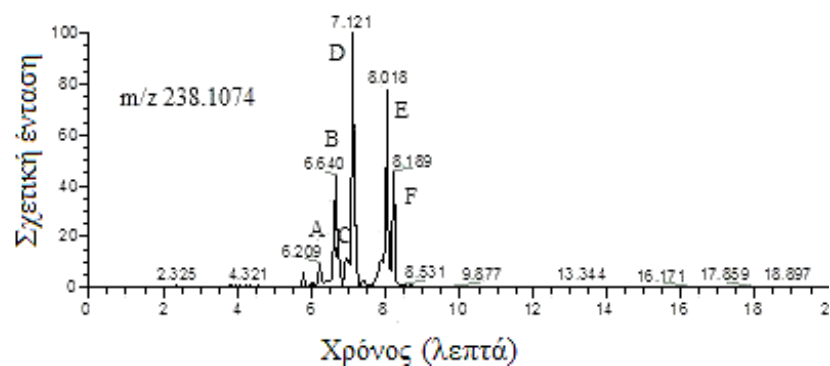
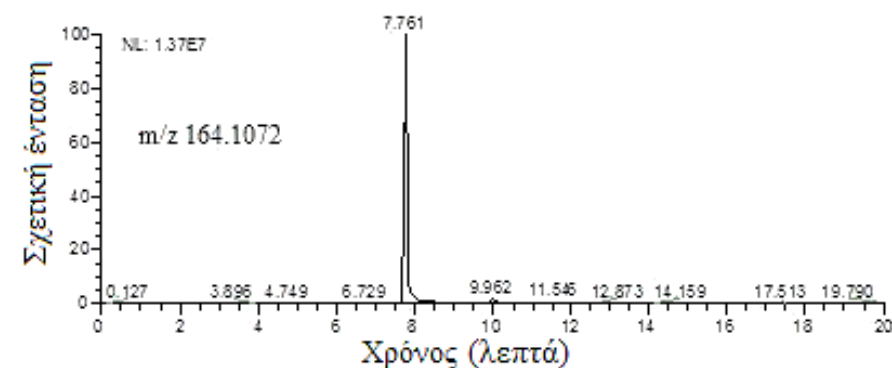
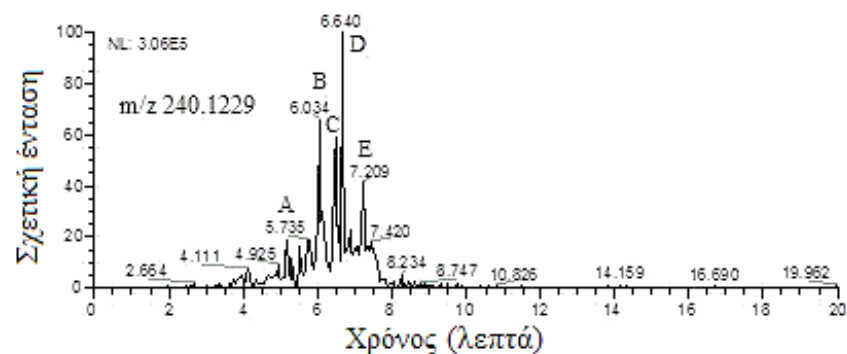
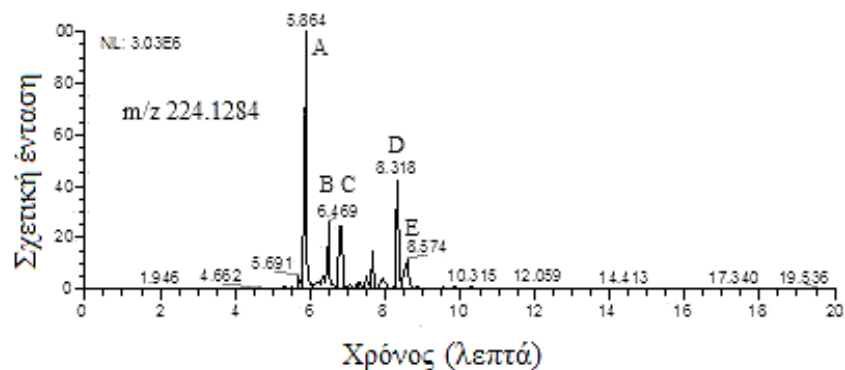
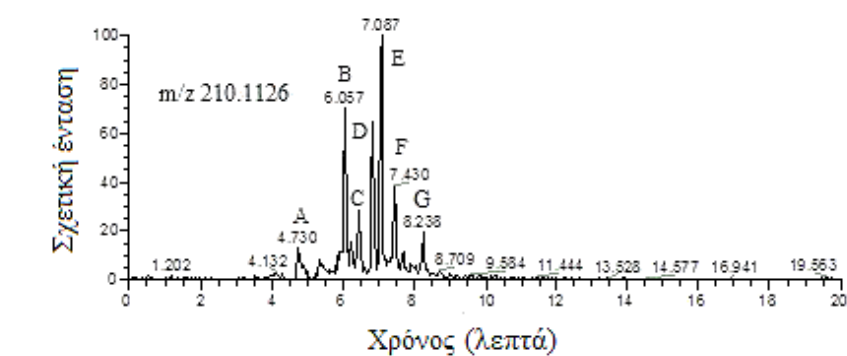
Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας με την τεχνική ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap). Η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης με τεχνικές GC-MS και λειτουργία πλήρους σάρωσης (full scan mode) βασίστηκε στη σύγκριση των φασμάτων μάζας που ελήφθησαν με τα πρότυπα φάσματα της βάσης δεδομένων των βιβλιοθηκών της οργανολογίας καθώς και στην εμφάνιση του μοριακού ιόντος και των χαρακτηριστικών μαζών της θραυσματοποίησης τους με ερμηνεία του τελικού φάσματος μάζας. Με το σύστημα υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών, η αρχική ανίχνευση έλαβε χώρα με τη λήψη των φασμάτων ακριβούς μάζας ενώ η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης βασίστηκε στη λήψη φασμάτων MS^2 και MS^3 και την ερμηνεία των θυγατρικών ιόντων που προέκυψαν από τη θραυσματοποίηση συγκεκριμένων ιόντων. Κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του βιοκτόνου DEET ανιχνεύθηκαν 17 προϊόντα διάσπασης, για τα περισσότερα από τα οποία ταυτοποιήθηκαν διάφορα ισομερή. Φάσματα μάζας (GC-ESI-MS) του DEET και επιλεγμένων προϊόντων διάσπασης καθώς και χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 10 λεπτά

ακτινοβολήσης σε λειτουργία πλήρους σάρωσης και παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.17 και 7.18.



Σχήμα 7.17: Φάσματα μάζας (GC-EI-MS) του DEET και επιλεγμένων προϊόντων διάσπασής του.





Σχήμα 7.18: Χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 10 λεπτά ακτινοβόλησης σε λειτουργία πλήρους σάρωσης και παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα.

7.7.1. Υδροξυλιωμένα προϊόντα

Με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας, ανιχνεύθηκαν 6 ψεύδο-μοριακά ιόντα με λόγο μάζας m προς το φορτίο τους z , (mass to charge ratio, m/z) 208,1332-208,1339 (208-A,B,C,D,E,F) και χρόνους κατακράτησης μικρότερους από τη μητρική ένωση (Πίνακας 7.9). Η διαφορά της ακριβούς μάζας τους κατά 15,995 μονάδες από το μόριο του DEET ($[M+H]^+=192,1382$), υποδεικνύει το σχηματισμό υδρόξυ-παραγώγων στα πρώτα στάδια διάσπασης του DEET. Ο μεγάλος αριθμός των ισομερών που ανιχνεύθηκαν υποδηλώνει τη μη-εκλεκτική προσβολή διαφόρων κέντρων του μορίου από τις ρίζες $HO^\bullet$ (Lambropoulou et al., 2011; Buxton et al., 1998). Η ακριβής θέση των ριζών $HO^\bullet$ προτάθηκε με την ανάλυση των φασμάτων MS^2 που συνοψίζονται στον Πίνακα 7.9.

Η απώλεια του υδρόξυ-τολουολίου και της διαίθυλο-αμίνης με την αντίστοιχη παραγωγή των μοριακών ιόντων m/z 100,0751-100,0754 και 135,0432-135,0438 για τα τέσσερα από τα έξι ισομερή (208-C,D,E,F) υποδεικνύει την υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου στις τέσσερις διαθέσιμες θέσεις του. Ο σχηματισμός του ιόντος 178,1223 που αποδίδεται στην απώλεια της φορμαλδεΐδης για το μοριακό ιόν 208-A υποδεικνύει την προσθήκη της υδρόξυ ομάδας στο μεθύλιο του αρωματικού δακτυλίου. Για το ισομερές 208-B, ο σχηματισμός του ιόντος m/z 163,0750 με την απώλεια της $-CH_2CH_2OH$ ομάδας, υποδηλώνει την προσθήκη του υδροξυλίου στην αιθύλο ομάδα του αμιδικού δεσμού που φέρει το μόριο του DEET.

Έξι ισομερή προϊόντα με μοριακό ιόν $[M^+]$ ίσο με 207 ανιχνεύθηκαν επίσης με αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (Πίνακας 7.10). Η παρουσία των θραυσμάτων με m/z 135 και 72 (απώλεια διαίθυλο αμίνης) στο φάσμα EI-GC-MS για τα πέντε από τα έξι ισομερή, επιβεβαιώνουν την υδροξυλίωση της ομάδας του τολουολίου που φέρει το μόριο του DEET. Αντίθετα, η προτεινόμενη προσθήκη του OH στο μεθύλιο του αρωματικού δακτυλίου του DEET εξηγείται επαρκώς με την απουσία των προαναφερθέντων θραυσμάτων καθώς και με την παρουσία των ιόντων m/z 176 (απώλεια $-CH_2OH$) και m/z 119 ως βασική κορυφή που αντιστοιχεί και στη θραυσματοποίηση του DEET.

Περαιτέρω υδροξυλίωση του μορίου του DEET οδήγησε στη δημιουργία πέντε δι-υδρόξυ ισομερών με m/z 224,1282-224,1285 (224-A,B,C,D,E) (Πίνακας 7.9), η ακριβής μάζα των οποίων διαφέρει κατά 31,99 μονάδες από το μόριο της μητρικής ένωσης. Η απώλεια της διαίθυλο αμίνης με την ταυτόχρονη παραγωγή του μοριακού ιόντος m/z 151,0388 για τα ισομερή 224-A,B,D,E αποκλείει την προσθήκη της υδρόξυ ομάδας στην αιθυλική αλυσίδα. Αναφορικά με το ισομερές 224-C, το φάσμα MS^2 επέδειξε μία βασική κορυφή, όπου το μοριακό ιόν m/z 206,1174 αντιστοιχεί στην απώλεια μορίου νερού. Περαιτέρω ανάλυση του

φάσματος MS^3 και η δημιουργία του ιόντος με m/z 133,0281, φανερώνει την υδροξυλίωση της αίθυλο αλυσίδας. Τρία δι-υδρόξυ ενδιάμεσα ανιχνεύθηκαν με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας, επιβεβαιώνοντας το μηχανισμό υδροξυλίωσης. Τα υπόλοιπα ισομερή δεν ήταν δυνατό να ανιχνευθούν λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης τους καθώς επίσης της αυξημένης πολικότητας και της χαμηλής πτητικότητας τους. Η τρι-υδροξυλίωση του DEET οδηγεί στο σχηματισμό πέντε ψεύδο-μοριακών ιόντων $[M+H]^+$ με m/z 240,1225-240,1235 (240-A,B,C,D,E) (Πίνακας 7.9), στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης. Όλα τα ισομερή εκλύονται πριν την μητρική ένωση και με βάση την ακριβή μάζα τους που διαφέρει 47,9853-47,9895 μονάδες από το μόριο του DEET, ο σχηματισμός τους αποδίδεται στην προσθήκη τριών ομάδων OH. Το φάσμα MS^2 ήταν δυνατό να καταγραφεί μόνο για το ισομερές 240-B. Η παρουσία των παραγόμενων ιόντων με m/z 74,0953 (πρωτονιώμενη διαίθυλο αμίνη), 222,1120 (απώλεια H_2O) και 194,1173 (διαδοχική απώλεια H_2O και CO) αποδεικνύουν την υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου.

Πίνακας 7.9: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, MS^2 ιόντα θραυσματοποίησης, μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα μάζας Δ (ppm) για το DEET και τα μονο-, δι- και τρι-υδροξυλιωμένα παράγωγα που ταυτοποιήθηκαν με LC-LIT Orbitrap.

R_t	Μοριακός τύπος	m/z $[M+H]^+$	Δ (ppm)	MS^2	Δ (ppm)
10,080	$C_{12}H_{18}NO$	192,1382 (DEET)	-0,5577	119,0491 C_8H_7O [100]	-4,8746
7,506	$C_{12}H_{18}NO_2$	208,1332 (208-A)	3,5108	135,0438 $C_8H_7O_2$ [100] 190,1229 $C_{12}H_{16}NO$ [1] 178,1223 $C_{11}H_{16}NO$ [2] 119,0491 C_8H_7O [7]	-1,8366 1,4142 -1,8315 -0,4526
8,097	$C_{12}H_{18}NO_2$	208,1339 (208-B)	3,4252	163,0750 $C_{10}H_{11}O_2$ [100] 190,1224 $C_{12}H_{16}NO$ [1] 135,0437 $C_8H_7O_2$ [7] 119,0488 C_8H_7O [4]	-2,3897 -1,1541 -2,6276 -2,8248
8,784	$C_{12}H_{18}NO_2$	208,1337 (208-C)	2,2729	135,0438 $C_8H_7O_2$ [100] 100,0754 $C_5H_{10}NO$ [1] 74,0959 $C_4H_{12}N$ [1]	-2,0626 2,8135 -4,4901
8,886	$C_{12}H_{18}NO_2$	208,1336 (208-D)	2,0845	135,0435 $C_8H_7O_2$ [100] 100,0753 $C_5H_{10}NO$ [1]	-4,0965 -3,5759
9,375	$C_{12}H_{18}NO_2$	208,1334 (208-E)	0,9759	135,0432 $C_8H_7O_2$ [100] 100,0752 $C_5H_{10}NO$ [1] 74,0957 $C_4H_{12}N$ [1]	3,3601 4,7868 4,1673
9,577	$C_{12}H_{18}NO_2$	208,1333 (208-F)	0,6351	135,0433 $C_8H_7O_2$ [100] 100,0751 $C_5H_{10}NO$ [1] 74,0958 $C_4H_{12}N$ [1]	4,2641 -4,7194 4,2109
5,864	$C_{12}H_{18}NO_3$	224,1282 (224-A)	0,3929	151,0388 $C_8H_7O_3$ [100] 100,0756 $C_6H_{10}ON$ [2]	-1,3111 -0,9838
6,469	$C_{12}H_{18}NO_3$	224,1282 (224-B)	0,3397	151,0388 $C_8H_7O_3$ [100] 206,1177 $C_{12}H_{16}O_2N$ [16] 194,1173 $C_{11}H_{16}O_2N$ [18]	-1,3111 0,8067 -1,1086
6,795	$C_{12}H_{18}NO_3$	224,1284 (224-C)	1,1671	206,1174 $C_{12}H_{16}O_2N$ [100] 151,0388 $C_8H_7O_3$ [8]	-0,9700 -0,9070
8,318	$C_{12}H_{18}NO_3$	224,1285 (224-D)	1,5511	151,0387 $C_8H_7O_3$ [100] 100,0756 $C_6H_{10}ON$ [2]	-2,0183 -1,2126
8,574	$C_{12}H_{18}NO_3$	224,1283 (224-E)	0,6479	151,0387 $C_8H_7O_3$ [100]	-1,4121
5,735	$C_{12}H_{18}NO_4$	240,1225 (240-A)	-2,0706	-	-
6,034	$C_{12}H_{18}NO_4$	240,1229 (240-B)	-0,7245	222,1120 $C_{12}H_{16}NO_3$ [100] 194,1173 $C_{11}H_{16}NO_2$ [35] 151,0384 $C_8H_7O_3$ [35]	-2,3238 -3,8765 -2,9876
6,469	$C_{12}H_{18}NO_4$	240,1231 (240-C)	0,4546	-	-
6,640	$C_{12}H_{18}NO_4$	240,1230 (240-D)	-0,2951	-	-
7,209	$C_{12}H_{18}NO_4$	240,1235 (240-E)	1,9742	-	-

Πίνακας 7.10: Χρόνοι κατακράτησης και χαρακτηριστικά ιόντα του DEET και των προϊόντων διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν με GC-MS-EI.

Rt	Μοριακό βάρος	Χαρακτηριστικά ιόντα (m/z) (% σχετική ένταση)
10,266	119	101 [M ⁺] (87), 86 (63), 72 (69), 59 (100)
14,550	143	143 [M ⁺] (61), 128 (94), 99 (84), 72 (100), 58 (100)
19,065	191 (DEET)	191 [M ⁺] (19), 190 (43), 119 (100), 91 (50), 65 (16)
17,170	177	177 [M ⁺] (11), 176 (32), 105 (100), 77 (36)
20,517	179	179 [M ⁺] (55), 135 (42), 134 (100), 106 (26), 77 (24)
21,441	179	179 [M ⁺] (34), 125 (64), 126 (29), 72 (71), 58 (100)
22,075	179	179 [M ⁺] (74), 161 (23), 133 (48), 134 (100), 106 (47), 77 (25)
18,578	163	163 [M ⁺] (42), 162 (14), 119(100), 91 (47)
20,649	207	207 [M ⁺] (41), 206(41), 135 (100), 106 (19), 77 (22), 72 (56), 58 (58)
20,792	207	207 [M ⁺] (35), 206(37), 135 (100), 107 (14), 77 (23), 72 (63), 58 (35)
23,442	207	207 [M ⁺] (4), 176(10), 119 (100), 91 (28), 72 (15)
23,759	207	207 [M ⁺] (8), 206(31), 135 (44), 151 (9), 72 (100)
24,272	207	207 [M ⁺] (20), 206(34), 135 (100), 149 (21), 89 (23)
24,850	207	207 [M ⁺] (16), 206(28), 135 (100), 72 (16)
19,276	205	205 [M ⁺] (6), 119 (100), 91 (44), 65 (15)
21,300	205	205 [M ⁺] (30), 134 (95), 190 (86), 106 (100), 72 (38)
21,624	205	205 [M ⁺] (15), 134 (100), 190 (54), 106 (20), 105 (13)
22,460	205	205 [M ⁺] (16), 204 (29), 133 (100), 105 (23), 77 (16)
23,101	223	223 [M ⁺] (80), 150 (100), 151 (50), 122 (32), 74 (86)
25,492	223	223 [M ⁺] (29), 222 (35), 151 (64), 142(44), 137(33), 72(100), 58(52)
25,866	223	223 [M ⁺] (76), 222 (27), 150 (89), 122(48), 135(36), 72(60), 74(100)
23,892	221	221 [M ⁺] (41), 220 (40), 149 (57), 58 (100)
24,058	221	221 [M ⁺] (20), 220 (30), 149 (100), 135 (13), 165 (11), 72 (100)
25,6	221	221 [M ⁺] (8), 135 (100), 100 (14), 77 (13)
16,635	181	181 [M ⁺] (5), 138 (45), 109 (100), 72 (10)

7.7.2. Οξειδωμένα προϊόντα

Οξειδωμένα προϊόντα (κετόνες ή αλδεΐδες) σχηματίστηκαν ταυτόχρονα ή διαδοχικά με το σχηματισμό των μόνο-, δι- και τρι-υδροξυλιωμένων παραγώγων. Στον Πίνακα 7.11 παρατίθενται οι χρόνοι κατακράτησης, τα ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, τα MS^2 ιόντα θραυσματοποίησης, οι μοριακοί τύποι και το σχετικό σφάλμα μάζας $\Delta(ppm)$ για τα οξειδωμένα προϊόντα. Δύο ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ με m/z 206,1176 και 206,1177 (206-A,B) ανιχνεύθηκαν στα 7,633 και 9,962 λεπτά αντίστοιχα και παρουσίασαν τη χαρακτηριστική απώλεια της διαίθυλο-αμίνης (m/z 133,0281-133,0282) στα MS^2 φάσματα υποδεικνύοντας ότι η οξείδωση λαμβάνει χώρα είτε στη μέθυλο ομάδα είτε στον αρωματικό δακτύλιο. Τέσσερα οξειδωμένα προϊόντα ταυτοποιήθηκαν με GC-MS (Πίνακας 7.10). Η πλειονότητα αυτών (τρία) παρουσίασε θραύσματα με m/z 133-134 και 105-106, τα οποία δημιουργήθηκαν από τη διάσπαση της διαίθυλο-αμίνης και του N,N-διαίθυλο-φορμαμίδιου, αντίστοιχα και αποκλείουν την οξείδωση των N-άλκυλο ομάδων του μορίου. Η βασική κορυφή m/z 119 του τέταρτου ισομερούς υποδηλώνει την οξείδωση της αίθυλο ομάδας, αλλά το μικρό εμβαδό της κορυφής δείχνει ότι αυτή η πορεία δεν αποτελεί την κύρια πορεία οξείδωσης.

Τέσσερα παράγωγα $[M+H]^+$ με m/z 222,1126-222,1129 (222-A,B,C,D) ανιχνεύθηκαν ως προϊόντα οξείδωσης μετά από ένα δεύτερο στάδιο οξείδωσης. Όμοια, η απόσπαση της διαίθυλο-αμίνης (m/z 149,0230-149,0232) στο MS^2 φάσμα υποδεικνύει την οξείδωση του τολουολίου. Η οξείδωση του τολουολίου επιβεβαιώνεται από την αφθονία του θραύσματος m/z 149 στα EI-GC-MS φάσματα τριών ισομερών προϊόντων οξείδωσης (Πίνακας 7.10). Περαιτέρω οξείδωση οδηγεί στην ανίχνευση έξι προϊόντων μετασχηματισμού με m/z 238,1072-238,1076 (238-A,B,C,D,E,F) τα οποία προέρχονται από την οξείδωση των τρι-υδρόξυ παραγώγων (240-A,B,C,D,E). Από τα MS^2 θυγατρικά ιόντα με m/z 165,0179-165,0181 για τα τρία από τα έξι ισομερή προκύπτει ότι η οξείδωση λαμβάνει χώρα στον αρωματικό δακτύλιο. Το ισομερές 238-F παρουσίασε ως βασική κορυφή το θυγατρικό ιόν m/z 220,0968 ως αποτέλεσμα αφυδάτωσης, δείχνοντας την προσθήκη OH στη μέθυλο ομάδα. Τρί-οξειδωμένα προϊόντα δεν ανιχνεύθηκαν με GC-MS οργανολογία λόγω της αυξημένης πολικότητάς τους.

Πίνακας 7.11: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, MS^2 ιόντα θραυσματοποίησης, μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα μάζας Δ (ppm) των προϊόντων οξείδωσης που ταυτοποιήθηκαν με LC-LIT Orbitrap.

R_t	Μοριακός τύπος	m/z $[M+H]^+$	Δ (ppm)	MS^2	Δ (ppm)
7,633	$C_{12}H_{16}NO_2$	206,1176 (206-A)	0,2885	133,0281 $C_8H_5O_2$ [100]	-2,0202
9,962	$C_{12}H_{16}NO_2$	206,1177 (206-B)	0,5106	164,1065 $C_{10}H_{14}NO$ [100]	-2,8580
				133,0282 $C_8H_5O_2$ [55]	-1,9055
				119,0490 C_8H_7O [90]	-1,4780
6,012	$C_{12}H_{16}NO_3$	222,1127 (222-A)	0,2851	194,1174 $C_{11}H_{16}NO_2$ [100]	-0,6369
				149,0230 $C_8H_5O_3$ [100]	-2,1846
7,238	$C_{12}H_{16}NO_3$	222,1129 (222-B)	1,7578	149,0230 $C_8H_5O_3$ [100]	-2,2870
7,980	$C_{12}H_{16}NO_3$	222,1126 (222-C)	0,3830	149,0232 $C_8H_5O_3$ [100]	-0,6487
8,117	$C_{12}H_{16}NO_3$	222,1128 (222-D)	1,6036	149,0231 $C_8H_5O_3$ [100]	-1,4678
6,209	$C_{12}H_{16}NO_4$	238,1074 (238-A)	0,0289		
6,640	$C_{12}H_{16}NO_4$	238,1073 (238-B)	-0,4197	165,0179 $C_8H_5O_4$ [100]	-1,9473
				210,1130 $C_{11}H_{16}NO_3$ [30]	2,5544
6,985	$C_{12}H_{16}NO_4$	238,1076 (238-C)	0,7338		
7,121	$C_{12}H_{16}NO_4$	238,1074 (238-D)	0,2240	165,0181 $C_8H_5O_4$ [100]	-1,0226
8,018	$C_{12}H_{16}NO_4$	238,1075 (238-E)	0,5416		
8,189	$C_{12}H_{16}NO_4$	238,1072 (238-F)	-2,3730	220,0968 $C_{12}H_{14}NO_3$ [100]	-0,2207
				165,0176 $C_8H_5O_4$ [5]	-3,7966

7.7.3. Απαλκυλιωμένα προϊόντα μετασχηματισμού

Προϊόντα μετασχηματισμού με $[M+H]^+$ και m/z 178,2229, 194,1179-194,1181 (τρία ισομερή 194-A,B,C), 210,1126-210,1128 (επτά ισομερή 210-A,B,C,D,E,F,G) και 226,1068-226,1071 (τέσσερα ισομερή 226 A,B,C,D) ανιχνεύθηκαν σε μικρότερους χρόνους κατακράτησης από την μητρική ένωση και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.12. Τα προϊόντα αυτά προέρχονται από την απόσπαση της μέθυλο ομάδας που φέρει ο αρωματικός δακτύλιος των DEET, μόνο-υδρόξυ, δι-υδρόξυ και τρι-υδρόξυ προϊόντων, αντίστοιχα. Η δομή αυτή υποστηρίζεται από τη διαφορά μάζας των 13,9153-14,0152 από τις μητρικές ενώσεις και το σχηματισμό των αντίστοιχων MS^2 θυγατρικών ιόντων με m/z 105,0333, 121,0282, 137,0236 και 153,0182 που αποδίδεται στην απόσπαση της $-C_4H_{11}N$ ομάδας. Τα φάσματα θραυσματοποίησης δεν κατέστη δυνατό να ληφθούν για όλα τα απαλκυλιωμένα ισομερή που προέρχονται από τα δι-υδρόξυ και τρι-υδρόξυ παράγωγα. Με GC-MS οργανολογία,

ανιχνεύθηκε μόνο το απομεθυλιωμένο DEET παρουσιάζοντας το χαρακτηριστικό θραύσμα m/z 105 (απώλεια της διαίθυλο-αμίνης) ως βασική κορυφή (Πίνακας 7.10).

Τα προϊόντα μετασχηματισμού με ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ 164,1072 και 180,1018 προέκυψαν από την απόσπαση της αίθυλο ομάδας του DEET και των υδροξυλιωμένων παραγώγων του. Ο σχηματισμός αυτός εξηγείται επαρκώς από τη διαφορά ακριβούς μάζας κατά 28,0310-28,0318 από τις μητρικές ενώσεις και από τη δημιουργία MS^2 θυγατρικών ιόντων με m/z 119,0847 για το DEET και 135,0434 και 109,0646 για το υδρόξυ ισομερές που αντιστοιχούν στην απώλεια της αίθυλο-αμίνης και του αιθυλικού ισοκυανίου. Το N-αποαιθυλιωμένο παράγωγο του DEET ανιχνεύθηκε επίσης με GC-MS (Πίνακας 7.10) δείχνοντας χαρακτηριστικά θραύσματα που αντιστοιχούν σε απώλεια του N-αιθυλίου (m/z 119) και του τολουλίου (m/z 91). Με την ίδια οργανολογία ταυτοποιήθηκαν επίσης τρία απαλκυλιωμένα υδρόξυ ισομερή με $[M^+]$ ίσο με 179 και τα θραύσματα με m/z 134 μέσω απώλειας αίθυλο-αμίνης απέκλεισαν την υδροξυλίωση της αίθυλο ομάδας. Ταυτόχρονα, η παρουσία των θραυσμάτων m/z 125 και 72 σε ένα ταυτοποιημένο ισομερές που αποδίδονται στην απώλεια προπιονιτριλίου και N-μέθυλο-φορμαμιδίου αντίστοιχα, επιβεβαιώνουν τη μη υδροξυλίωση της αιθυλικής αλυσίδας.

Πίνακας 7.12: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, MS^2 ιόντα θραυσματοποίησης, μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα μάζας Δ (ppm) για τα απαλκυλιωμένα και υδροξυλιωμένα παράγωγα που ταυτοποιήθηκαν με χρήση LC-LIT Orbitrap.

R_t	Μοριακός τύπος	m/z $[M+H]^+$	Δ (ppm)	MS^2	Δ (ppm)
8,951	$C_{11}H_{16}NO$	178,1229	1,3256	105,0333 C_7H_5O [100]	-1,7998
7,633	$C_{11}H_{16}NO_2$	194,1180 (194-A)	2,1334	123,0438 $C_7H_7O_2$ [100]	-2,0778
				121,0282 $C_7H_5O_2$ [12]	-1,9053
7,848	$C_{11}H_{16}NO_2$	194,1179 (194-B)	1,5754	123,0438 $C_7H_7O_2$ [100]	-2,0778
				121,0282 $C_7H_5O_2$ [12]	-1,9053
8,276	$C_{11}H_{16}NO_2$	194,1181(194-C)	2,8203	121,0282 $C_7H_5O_2$ [100]	-1,6532
4,750	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1127 (210-A)	1,1746	137,0236 $C_7H_5O_3$ [100]	-0,3731
6,057	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1126 (210-B)	0,4484		
6,441	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1126 (210-C)	0,5936		
6,830	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1127 (210-D)	0,9567		
7,087	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1127 (210-E)	1,1746		
7,430	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1128 (210-F)	1,6103		
8,238	$C_{11}H_{16}NO_3$	210,1127 (210-G)	0,9567		
4,836	$C_{11}H_{16}NO_4$	226,1071 (226-A)	-1,0493		
5,218	$C_{11}H_{16}NO_4$	226,1070 (226-B)	-1,7242		
5,603	$C_{11}H_{16}NO_4$	226,1068 (226-C)	-2,4665		
7,121	$C_{11}H_{16}NO_4$	226,1070 (226-D)	-1,8592		
7,761	$C_{10}H_{14}NO$	164,1072	1,3079	119,0487 C_8H_7O [100]	-3,4647
5,815	$C_{10}H_{14}NO_2$	180,1017 (180-A)	-1,2251		
6,284	$C_{10}H_{14}NO_2$	180,1018 (180-B)	-0,8015	135,0434 $C_8H_7O_2$ [100]	-4,5484
				109,0646 C_7H_9O [32]	-1,7731
7,056	$C_{10}H_{14}NO_2$	180,1018 (180-C)	-0,6321	135,0436 $C_8H_7O_2$ [100]	-3,0795
				109,0645 C_7H_9O [9]	-2,6825
7,177	$C_{10}H_{14}NO_2$	180,1017 (180-D)	-1,3946		
8,799	$C_{10}H_{14}NO_2$	180,1017 (180-E)	-1,4793		
9,557	$C_{10}H_{14}NO_2$	180,1017 (180-F)	-2,4960		

7.7.4. Προϊόντα διάνοιξης

Τα προϊόντα μετασχηματισμού με $[M+H]^+$ 256,1179-256,1185 (256-A,B,C,D,E) σχηματίστηκαν μέσω της διάνοιξης του αρωματικού δακτυλίου και μπορούν να φέρουν την υδρόξυ, την αλδεϋδική, την κετονική ή την καρβοξυλική ομάδα (Πίνακας 7.13). Όλα τα ισομερή παρουσίασαν MS^2 θυγατρικό θραύσμα με m/z 238,1070-238,1072 από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού, που αποτελεί χαρακτηριστικό μηχανισμό θραύσης των αλκοολών. Τα ισομερή 256-A,B, παρουσίασαν θραύσματα ιόντων με m/z 214,1073-214,1078

από την απομάκρυνση ενός μορίου κετένης ($-C_2H_2O$), ενώ τα ισομερή 256-B,D παρουσίασαν θραύσματα ιόντων με m/z 210,1127 από την απομάκρυνση ενός μορίου φορμικού οξέος (απώλεια 46 Da). Στην περίπτωση του ισομερούς 256-C, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των MS^2 θυγατρικών ιόντων με m/z 212,1280 από την απομάκρυνση ενός μορίου CO_2 , μια χαρακτηριστική πορεία θραυσματοποίησης για τα καρβοξυλικά οξέα.

Τέσσερα ισομερή με ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ 244,1181-244,1184 (244-A,B,C,D) (Πίνακας 7.13) αποδόθηκαν ως τετρα-οξυγονωμένα και απόμεθυλιωμένα προϊόντα διάνοιξης. Ωστόσο τα MS^2 φάσματα δεν ελήφθησαν και μια πιο ακριβής δομή δεν μπορεί να προταθεί. Προϊόντα μετασχηματισμού με $[M+H]^+$ 228,1233-228,1234 (228-A,B,C,D,E,F) και 242,1381-242,1389 (242-A,B,C) ανιχνεύθηκαν επίσης και αποδόθηκαν σε τρι-οξυγονωμένα προϊόντα διάνοιξης δακτυλίου. Η ανάλυση των MS^2 φασμάτων των κύριων ισομερών (228-C,D) επέδειξε θυγατρικά ιόντα με m/z 210,1124 και 198,1122, από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού και της ομάδας $-CHOH$ αντίστοιχα, υποδηλώνοντας την υδροξυλίωση των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν στη διάνοιξη του δακτυλίου. Μια ευνοούμενη απώλεια ενός μορίου ύδατος του προϊόντος μετασχηματισμού 242-A είναι επίσης εμφανής, με τον επακόλουθο σχηματισμό ενός MS^2 θυγατρικού ιόντος με m/z 224,1282.

Τα προϊόντα διάσπασης με $[M+H]^+$ 182,1174 και 198,1124 (198-A,B,C) αποδόθηκαν σε μόνο- και δι-οξυγονωμένα προϊόντα, αντίστοιχα. Αναφορικά, με το προϊόν με m/z 182,1174, τα θραύσματα που προκύπτουν από το MS^2 φάσμα με m/z 109,0282 (απώλεια αμινο-διαίθυλο ομάδας) και m/z 100,0755 (απώλεια διαίθυλο-αμιδίου) δείχνουν την παρουσία μη τροποποιημένων N-αίθυλο πλευρικών ομάδων. MS^2 θυγατρικά ιόντα για τα προϊόντα 198-A, B,C δεν ελήφθησαν και ένας πλήρης δομικός χαρακτηρισμός δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί.

Μόνο ένα προϊόν διάνοιξης με $[M^+]$ 181 ανιχνεύθηκε με GC-MS και EI θραυσματοποίηση ($m/z=138, 109, 72$) επιβεβαιώνοντας τη μη τροποποίηση των αιθυλικών ομάδων. Τέλος τα χαμηλότερα μοριακού βάρους προϊόντα με $[M^+]=143$ (παρουσιάζοντας κορυφές-θραύσματα με $m/z=128$ ($-CH_3$), 99($-CH_3CHO$) και 58 ($-CH_3$, απώλεια διαίθυλοαμίνης) και $[M^+]=101$ (παρουσιάζοντας κορυφές θραύσματα $m/z=86$ ($-CH_3$), 72($-CH_2CH_3$) και 59 ($-CH_3, -CO$)) αποδόθηκαν στο N,N-διαιθυλ-2-οξο-προπαναμίδιο και στο N, N-διαίθυλο-φορμαμίδιο, αντίστοιχα.

Πίνακας 7.13: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, MS^2 ιόντα θραυσματοποίησης, μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα μάζας Δ (ppm) για τα προϊόντα διάνοιξης που ταυτοποιήθηκαν με LC-LIT Orbitrap.

R_t	Μοριακός τύπος	m/z $[M+H]^+$	Δ (ppm) MS^2	Δ (ppm)
4,907	$C_{12}H_{18}NO_5$	256,1180 (256-A)	0,2248	238,1070 $C_{12}H_{16}NO_4$ [100] -0,9965 214,1073 $C_{10}H_{16}NO_4$ [25] -0,2529 196,0967 $C_{10}H_{14}NO_3$ [25] -0,5590
5,543	$C_{12}H_{18}NO_5$	256,1183 (256-B)	1,4124	238,1070 $C_{12}H_{16}NO_4$ [100] -1,7014 214,1078 $C_{10}H_{16}NO_4$ [25] 1,7425 210,1127 $C_{11}H_{16}NO_3$ [20] 4,3567
5,770	$C_{12}H_{18}NO_5$	256,1182 (256-C)	1,1620	238,1071 $C_{12}H_{16}NO_4$ [100] -0,9965 212,1280 $C_{11}H_{18}NO_3$ [90] -0,3934
6,269	$C_{12}H_{18}NO_5$	256,1185 (256-D)	2,0307	238,1072 $C_{12}H_{16}NO_4$ [100] -0,6760 210,1127 $C_{11}H_{18}NO_3$ [100] -4,3934
6,950	$C_{12}H_{18}NO_5$	256,1179 (256-E)	-0,3524	-
4,182	$C_{11}H_{18}NO_5$	244,1184 (244-A)	1,8805	
5,876	$C_{11}H_{18}NO_5$	244,1181 (244-B)	0,6304	
5,981	$C_{11}H_{18}NO_5$	244,1181 (244-C)	0,7554	
6,405	$C_{11}H_{18}NO_5$	244,1181 (244-D)	0,7554	
4,000	$C_{11}H_{18}NO_4$	228,1234 (228-A)	1,5256	
4,182	$C_{11}H_{18}NO_4$	228,1233 (228-B)	1,2581	
4,877	$C_{11}H_{18}NO_4$	228,1233 (228-C)	1,2581	210,1124 $C_{13}H_{16}NO_3$ [10] -0,2779 198,1122 $C_{10}H_{16}NO_3$ [100] -1,4500
5,165	$C_{11}H_{18}NO_4$	228,1234 (228-D)	1,3918	210,1124 $C_{13}H_{16}NO_3$ [10] -0,2779 198,1122 $C_{10}H_{16}NO_3$ [100] -1,4500
5,633	$C_{11}H_{18}NO_4$	228,1233 (228-E)	1,2581	
6,602	$C_{11}H_{18}NO_4$	228,1234 (228-F)	1,4587	
4,654	$C_{12}H_{20}NO_4$	242,1389 (242-A)	0,8927	224,1282 $C_{12}H_{18}NO_3$ [100] 0,3766
5,346	$C_{12}H_{20}NO_4$	242,1385 (242-B)	-0,8719	
6,075	$C_{12}H_{20}NO_4$	242,1381 (242-C)	-2,3212	
8,844	$C_{10}H_{16}NO_2$	182,1174	-0,7627	109,0282 $C_6H_5O_2$ [100] -2,2550 100,0755 $C_5H_{10}NO$ [11] -1,9749
5,346	$C_{10}H_{16}NO_3$	198,1124 (198-A)	-0,3717	
5,825	$C_{10}H_{16}NO_3$	198,1124 (198-B)	-0,6028	
9,831	$C_{10}H_{16}NO_3$	198,1124 (198-C)	-0,6028	

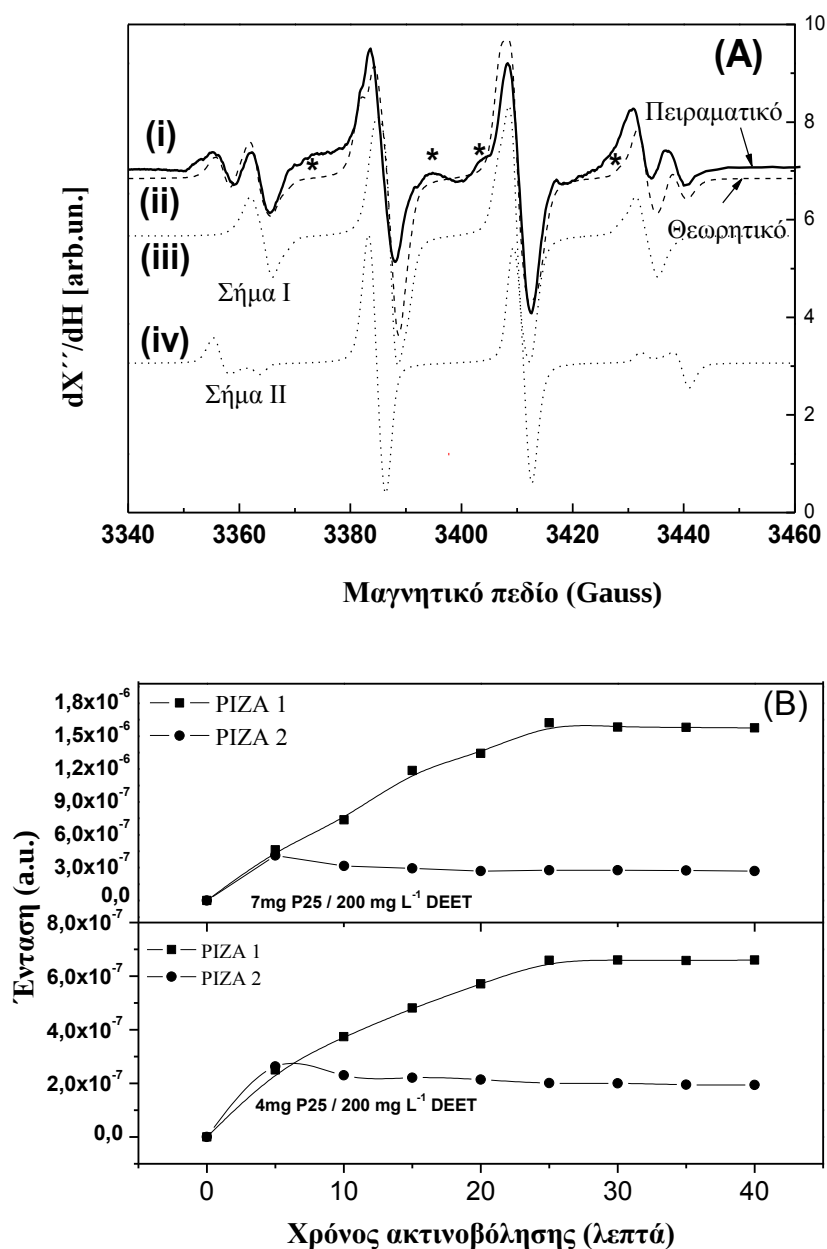
7.8. Ταυτοποίηση ενδιάμεσων οργανικών ριζών κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET

Στο Σχήμα 7.19Α, παρουσιάζεται το φάσμα που ελήφθησε κατά την ακτινοβολήση υδατικού διαλύματος DEET υπό την παρουσία TiO_2 σε θερμοκρασία 77 K με Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (EPR). Σύμφωνα με τις βασικές αρχές μεθόδου, το φάσμα EPR αποτελεί την καταγραφή της παραγωγής της απορροφώμενης ακτινοβολίας των μικροκυμάτων συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου (Δεληγιαννάκης, 2004).

Το φάσμα EPR περιέχει πολλαπλά σήματα στην περιοχή $g \sim 2$. Λόγω της μικρής συγκέντρωσης TiO_2 , σήματα αντίστοιχα των φωτοεπαγόμενων οπών και ηλεκτρονίων από τη φωτοδιέγερση του φωτοκαταλύτη δεν παρατηρήθηκαν στο υπό μελέτη δείγμα (Hurum et al., 2003). Απουσία TiO_2 και με ακτινοβολήση υδατικού διαλύματος DEET, το φάσμα EPR δεν περιέχει κανένα σήμα. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τη φωτολυτική μελέτη του DEET παρουσία προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία βρέθηκε αμελητέα.

Το φάσμα EPR του Σχήματος 7.19Α επιβεβαιώνει τη δημιουργία οργανικών ριζών κατά τη φωτοαποδόμηση του βιοκτόνου DEET με τη χρήση TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Τα κύρια χαρακτηριστικά των σημάτων είναι 4-κορυφών υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (σήμα I), ενώ ένα επιπλέον ασθενέστερο σήμα (σήμα II) καταγράφηκε σε σύντομους χρόνους φωτισμού ($t < 5$ λεπτά). Το κύριο σήμα ακολουθεί ψεύδο-γραμμική κινητική και μεγιστοποιείται στα 25 λεπτά. Η δεύτερη κορυφή καταγράφεται στα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης, ενώ η ένταση της μειώνεται μετά τα πρώτα λεπτά ακτινοβολήσης (7.19B).

Το πρώτο σήμα EPR, αποτελείται από τέσσερις κορυφές με σχετικές εντάσεις 1:3:3:1 και με ισοτροπική αλληλεπίδραση περίπου 20 Gauss. Αυτό το χαρακτηριστικό διάγραμμα προσομοιάζει σήματα τα οποία ανιχνεύθηκαν για οργανικές ρίζες με δομή R-CH_3 σε διάφορα στερεά υποστρώματα (Clough and F. Poldy, 1969; Lee and Rogers, 1976; Clough et al., 1970). Θεωρητική προσομοίωση και των δύο σημάτων, η οποία παρουσιάζεται με διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 7.19Α αποδεικνύει τη σύζευξη και των δύο ριζών με ηλεκτρονική ιδιοτροφορμή $S=1/2$ με τρία πρωτόνια ^1H , με πυρηνική ιδιοτροφορμή (spin) ($I=1/2$). Η διαφορά μεταξύ των δύο ριζών προκύπτει από τις διαφορές που παρουσιάζουν οι υπέρλεπτοι-τανυστές (Πίνακας 7.14). Το σήμα II χαρακτηρίζεται από μια ισχυρή ανισοτροπία στη διεύθυνση z ($A_z = 22,1 \text{ G}$).



Σχήμα 7.19: (A) Φάσματα EPR για το σύστημα TiO_2/DEET σε αιώρημα υπό ακτινοβολήση με λάμπα ξένου [450Watt]. (i) Πειραματικό φάσμα μετά από 6 λεπτά ακτινοβολήσης, (ii) Συνολικό θεωρητικό φάσμα που προέκυψε από το άθροισμα των δύο θεωρητικών (iii) και (iv) χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους Χαμιλτονιανής του spin του Πίνακα 7.14. Συνθήκες που εφαρμόστηκαν στο EPR: συχνότητα μικροκυμάτων=9,53 GHz, $T=77$ K, πλάτος διαμόρφωσης = 4,0 Gauss, ισχύς μικροκυμάτων= 2 mW, (B) Χρονική εξέλιξη των σημάτων I και II.

Οι τανυστές υπέρλεπτης διάσπασης που παρατίθενται στον Πίνακα 7.14 για το σήμα I και το σήμα II αποδίδονται σε διαφορετικές διαμορφώσεις του ίδιου/ή παρόμοιου μορίου. Για

παράδειγμα μπορούν να είναι το ίδιο μόριο που διαφέρει στην τοπική γεωμετρία και/ή στην κατανομή του ασύζευκτου ηλεκτρονίου.

Πίνακας 7.14: Παράμετροι Χαμιλτονιανής του Spin που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των σημάτων EPR για το σύστημα TiO_2/DEET στους 77 K.

	Τιμές-g [$\pm 0,0005$]			Υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις [$\pm 0,3$ Gauss]		
	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
Σήμα- I	2,0024	2,0024	2,0023	22,8	28,1	28,1
Σήμα-II	2,0025	2,0024	2,0023	22,8	28,8	22,1

7.8.1. Ταυτοποίηση οργανικών ριζών

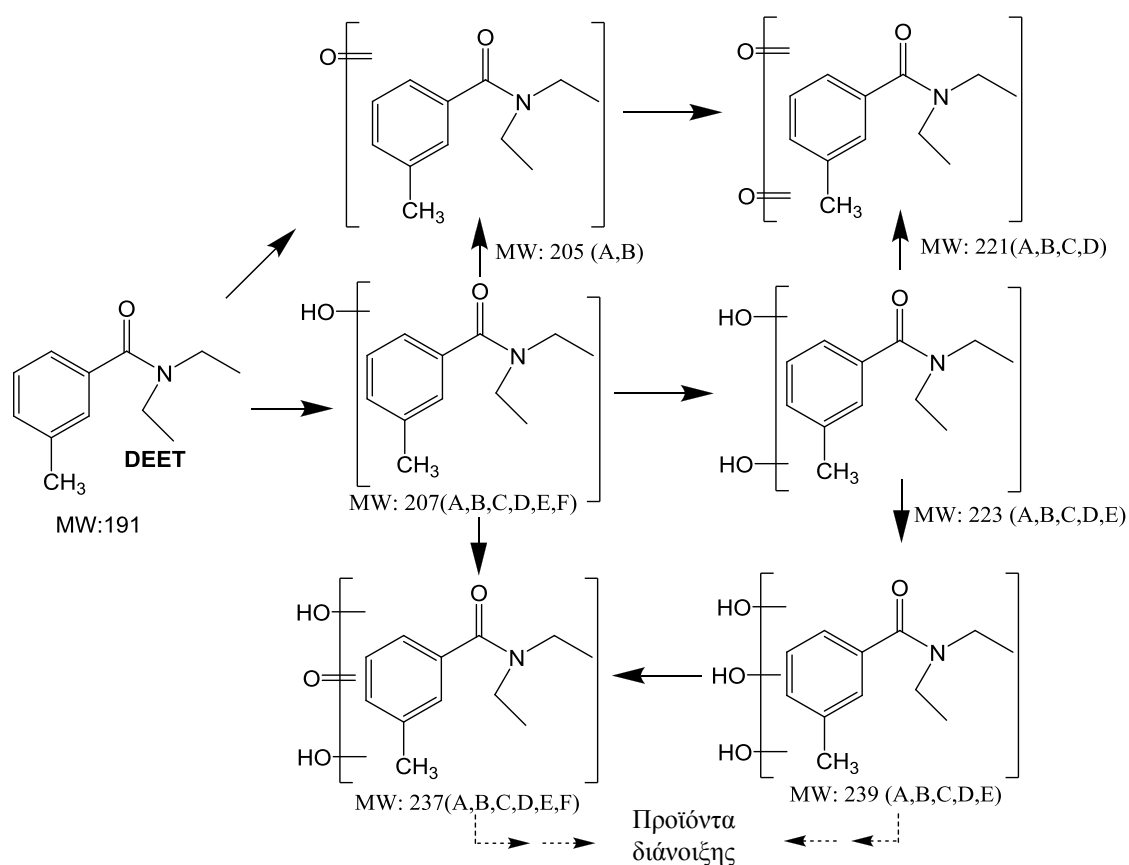
Το φάσμα και οι υπέρλεπτες διασπάσεις του Πίνακα 7.14 και για τα δύο σήματα είναι συγκρίσιμα με αυτά που έχουν αναφερθεί για τη ρίζα 4-μέθυλο-2,6-δι-τεταρτοταγή-βούτυλο-φαινόλη σε κρυστάλλους (Clough and Poldy, 1969). Σύμφωνα με τη μελέτη των Clough και Poldy (Clough and F. Poldy, 1969), η ιδιοστροφορμή του ασύζευκτου ηλεκτρονίου κατανέμεται μεταξύ των τροχιακών του βενζολικού δακτυλίου και της μέθυλο ομάδας. Σαν αποτέλεσμα τα τρία πρωτόνια της μέθυλο ομάδας δίνουν τη χαρακτηριστική υπέρλεπτη δομή 4-κορυφών [1:3:3:1]. Σύμφωνα με τα υδροξυλιωμένα προϊόντα που έχουν ανιχνευθεί το σήμα I αποδίδεται στην υδρόξυ-μέθυλο-κυκλοεξαδιένυλο ρίζα. Όμοια, η δεύτερη ρίζα αποδίδεται σε μία δεύτερη διαμόρφωση της ίδιας ρίζας. Με υιοθέτηση του μοντέλου Clough και Poldy, η μη συζευγμένη ιδιοστροφορμή απεντοπίζεται στον αρωματικό δακτύλιο, οδηγώντας σε ισχυρή υπέρλεπτη διάσπαση του μεθυλίου. Τα δεδομένα από το EPR αποκλείουν τη συσχέτιση των ριζών με άλλα πιθανά είδη όπως 208-A ή 208B.

Από το εύρος των γραμμών και τη θεωρητική ανάλυση συμπεραίνεται ότι στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET με TiO_2 , ο σχηματισμός των ριζών λαμβάνει χώρα κοντά στα σωματίδια του καταλύτη, γεγονός που δικαιολογεί και την ταχεία φωτοδημιουργία των ριζών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η πιο παρεμποδισμένη ρίζα (σήμα-II) διασπάται μέσα σε 5 λεπτά, ενώ η λιγότερο παρεμποδισμένη (σήμα-I) κυριαρχεί μετά από 25 λεπτά (Σχήμα 7.19B).

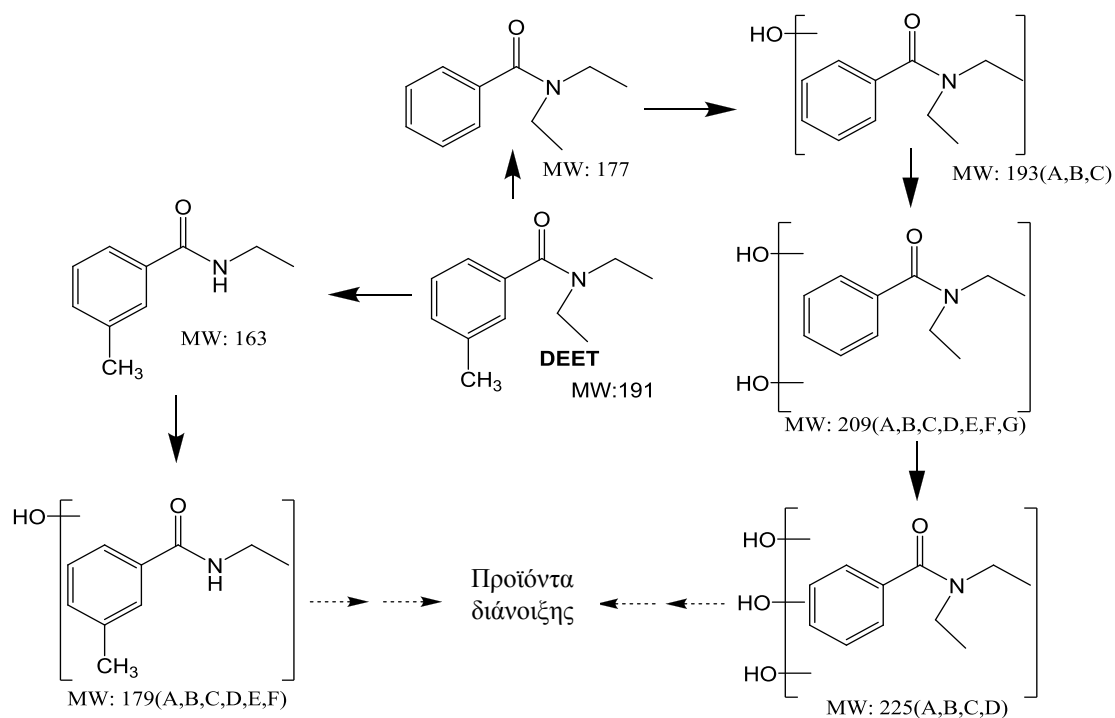
7.9. Πορείες διάσπασης του βιοκτόνου DEET

Με βάση τα προϊόντα μετασχηματισμού και τις ενδιάμεσες ρίζες που ανιχνεύθηκαν με τις προηγμένες τεχνικές φασματομετρίας μάζας και τη φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού καθώς επίσης τη μελέτη ανοργανοποίησης και συνεισφοράς

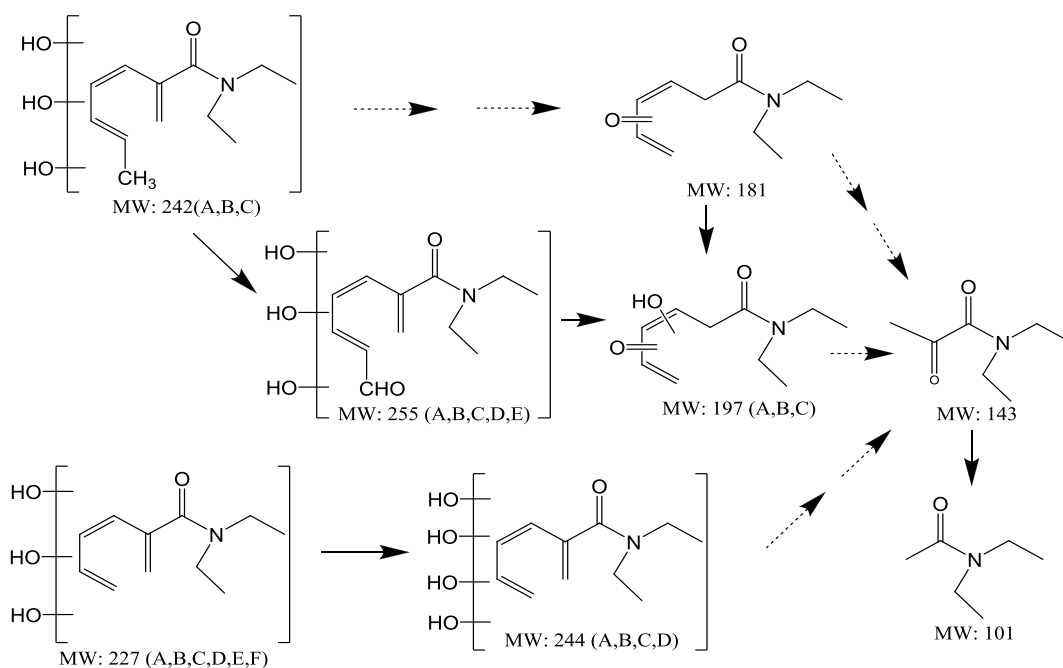
των δραστικών ειδών, προτάθηκαν τέσσερις κύριες πορείες διάσπασης για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET. Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης που προτείνεται περιλαμβάνει τέσσερις πιθανές πορείες και είναι σύμφωνος με προηγούμενη μελέτη για το μόριο του DEET (Medana et al., 2010). Οι τέσσερις πορείες παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.20, 7.21, 7.22 και περιλαμβάνουν: α) υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου (κύρια πορεία) και των άλκυλο αλυσίδων (μέθυλιο, αιθύλιο) που περιέχονται στο μόριο του DEET, β) οξείδωση του αρωματικού δακτυλίου και των άλκυλο ομάδων προς σχηματισμό προϊόντων με δομή αλδεΐδης ή κετόνης, γ) απομεθυλίωση του αρωματικού δακτυλίου και απόσπαση της N-αιθύλο ομάδας ακολουθούμενη από υδροξυλίωση και δ) διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου και σχηματισμό αλειφατικών ενώσεων.



Σχήμα 7.20: Πορείες υδροξυλίωσης-οξυγόνωσης της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET υπό την παρουσία TiO_2 και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.



Σχήμα 7.21: Πορείες απομεθυλίωσης-υδροξυλίωσης της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET υπό την παρουσία TiO_2 και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

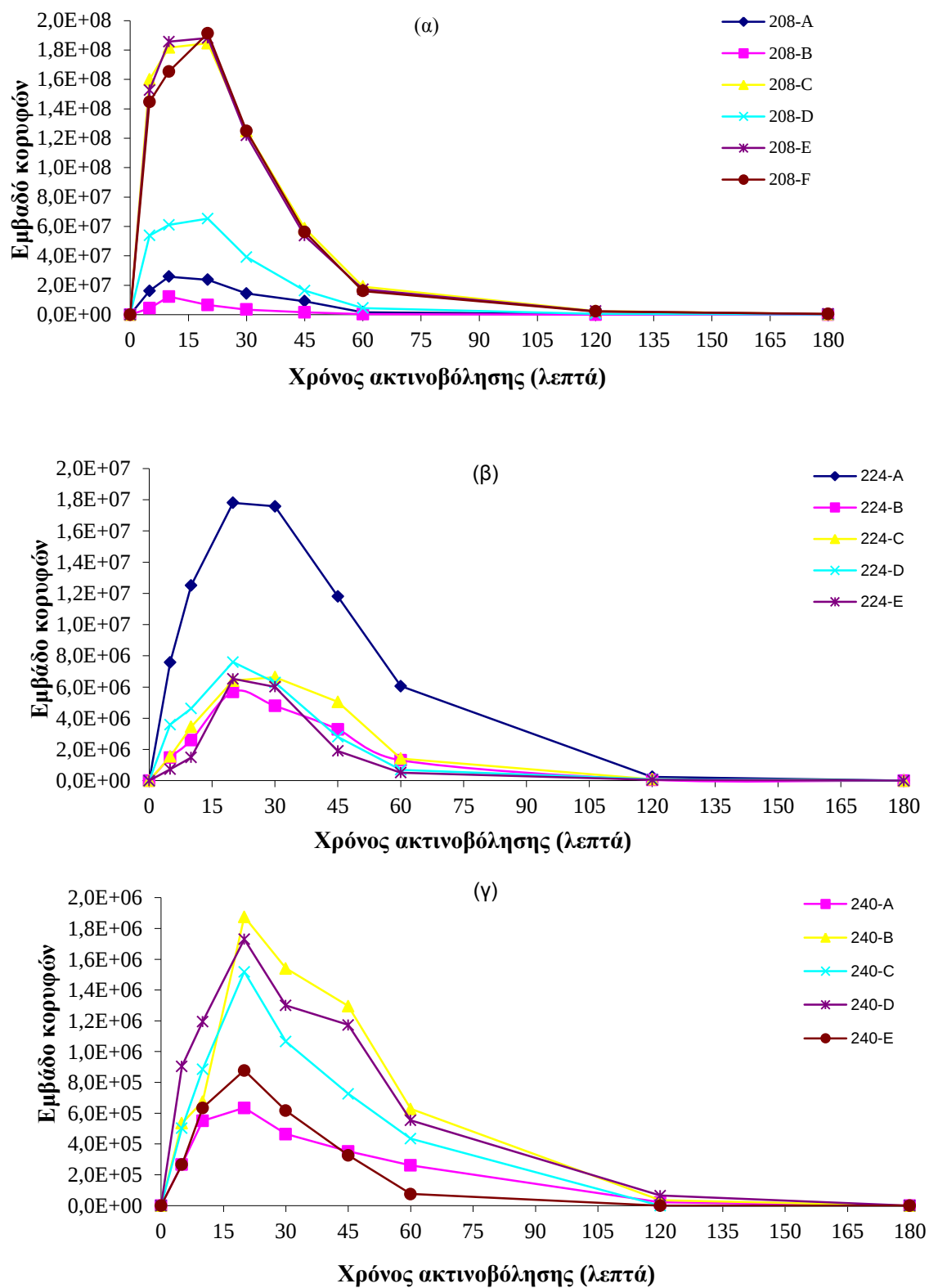


Σχήμα 7.22: Πορείες διάνοιξης αρωματικού δακτυλίου της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET υπό την παρουσία TiO_2 και προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

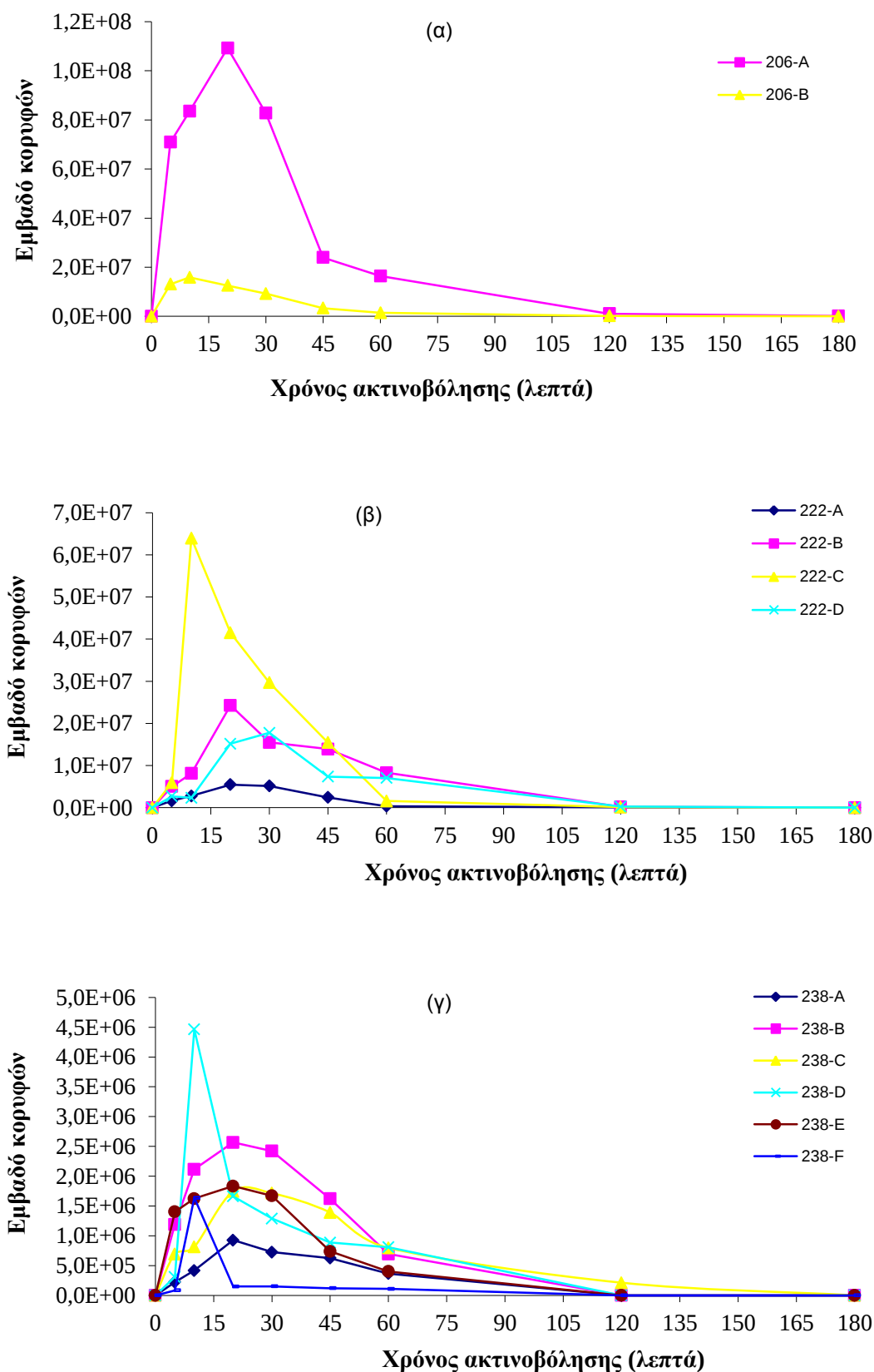
Με βάση τα διαγράμματα σχηματισμού και αποδόμησης (Σχήμα 7.23) των υδροξυλιωμένων προϊόντων μετασχηματισμού, η μέγιστη συγκέντρωση των μόνο-υδρόξυ παραγώγων επιτυγχάνεται εντός των 10-20 λεπτών εφαρμογής της ακτινοβολίας, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση των δι-υδρόξυ και τρι-υδρόξυ παραγώγων επιτυγχάνεται εντός 20-30 λεπτών χρόνου ακτινοβολίας, αποδεικνύοντας τα διαδοχικά βήματα της υδροξυλίωσης. Η υδροξυλίωση ενός αρωματικού δακτυλίου ευνοείται σημαντικά μετά την πρώτη εισαγωγή ενός υδροξυλίου, καθώς οι ομάδες OH ενεργοποιούν περισσότερο τον αρωματικό δακτύλιο προς την ηλεκτρονιόφιλη προσβολή από άλλες ρίζες HO[•] (Konstantinou et al., 2014). Από τα κινητικά προφίλ των υδρόξυ, δι-υδρόξυ και τρι-υδρόξυ παραγώγων εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα παράγωγα που φέρουν το OH στον αρωματικό δακτύλιο είναι τα κύρια προϊόντα, ακολουθούμενα από τα παράγωγα όπου η προσθήκη των OH λαμβάνει χώρα στις άλκυλο ομάδες.

Τα κινητικά προφίλ των οξειδωμένων προϊόντων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.24, επιδεικνύουν μέγιστες συγκεντρώσεις στο χρονικό διάστημα των 10-30 λεπτών, υποδηλώνοντας ότι η οξείδωση και η υδροξυλίωση είναι δύο πορείες που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Με βάση, τα αποτελέσματα EPR ο σχηματισμός των οξειδωμένων προϊόντων μπορεί να εξηγηθεί με την αντίδραση των δημιουργούμενων ριζών με μοριακό οξυγόνο (O₂) και το σχηματισμό ενδιάμεσων οργανοϋπεροξυ ριζών (ROO[•]) (Kunai et al., 1986). Η οξείδωση των υδρόξυ-παραγώγων προς τις αντίστοιχες κετόνες ή/και αλδεϋδες είναι μια διαδικασία που μπορεί επίσης να λάβει χώρα.

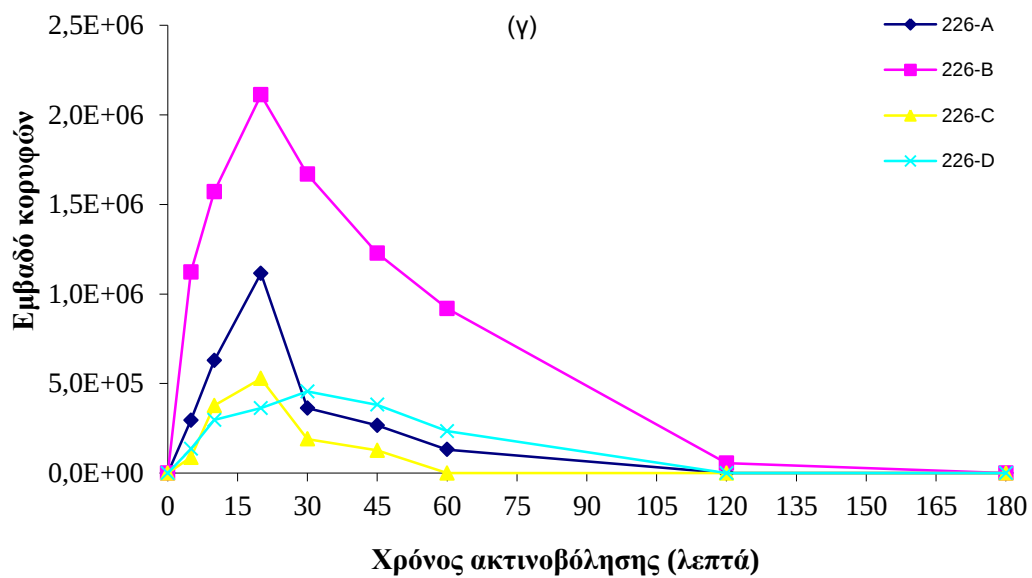
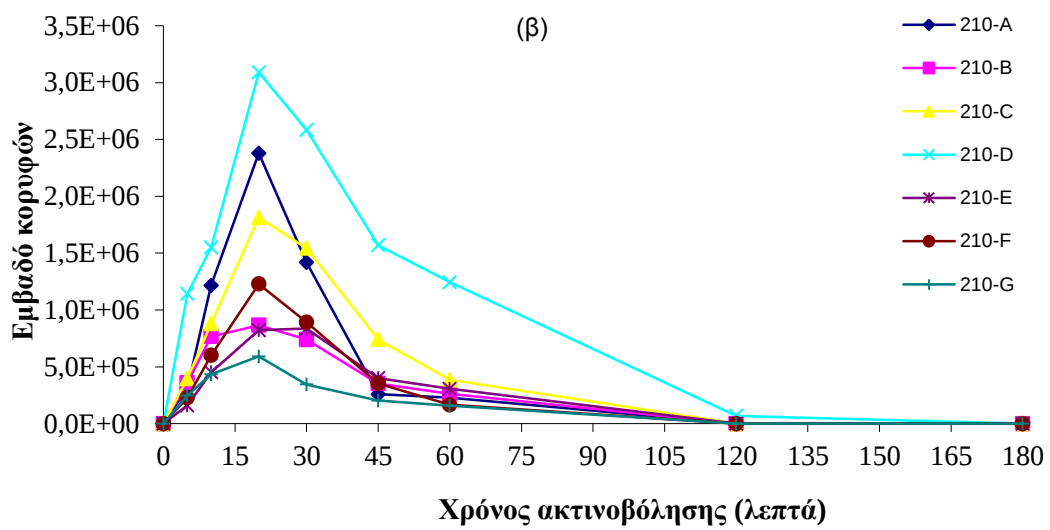
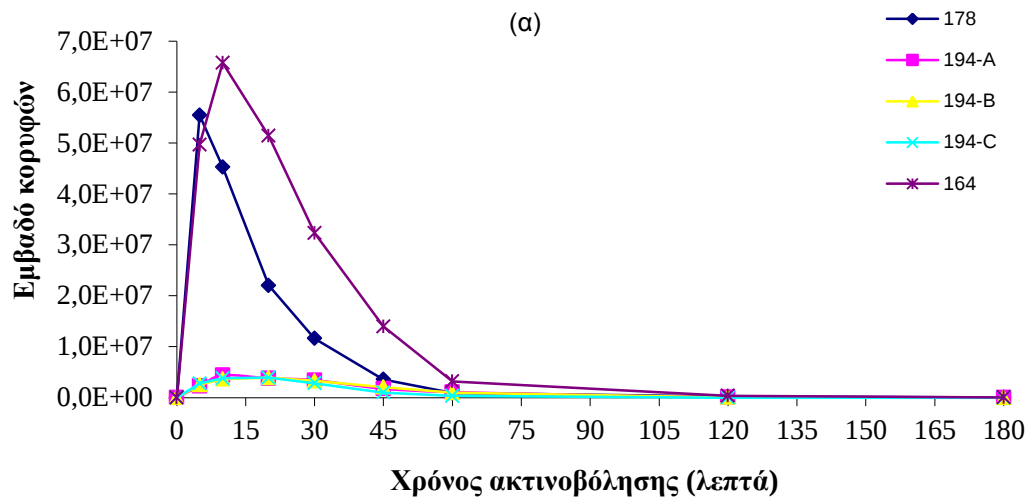
Τα απομεθυλιωμένα προϊόντα μετασχηματισμού επέδειξαν ταχείς σχηματισμούς εντός των 5 λεπτών εφαρμογής της ακτινοβολίας (Σχήμα 7.25α). Πιθανός σχηματισμός αυτών των ενδιάμεσων προϊόντων λαμβάνει χώρα είτε με προσβολή των ριζών υδροξυλίου στη μεθύλο ομάδα ή στον αρωματικό άνθρακα σε ipso θέση. Η απαλκυλίωση του αμιδικού δεσμού είναι μια πορεία που ευνοείται λιγότερο, φθάνοντας τη μέγιστη συγκέντρωση μετά από 10 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας και μπορεί να εξηγήσει την εύρεση προϊόντων διάσπασης που φέρουν τις αιθυλικές αλυσίδες και την αργή απελευθέρωση των ιόντων αζώτου (Σχήμα 7.15). Εν συνεχεία, λαμβάνει χώρα η υδροξυλίωση των απομεθυλιωμένων και από-αιθυλιωμένων προϊόντων και οδηγεί στα αντίστοιχα παράγωγα που φθάνουν τη μέγιστη συγκέντρωση τους μετά από 10 λεπτά και 20-30 λεπτά ακτινοβολίας, αντίστοιχα (Σχήμα 7.25 α, β, γ, δ). Η διαδοχική και σε μεγάλο βαθμό υδροξυλίωση του αρωματικού δακτυλίου οδηγεί στη διάνοιξη του (Σχήμα 7.26 α, β, γ, δ) και στο γρήγορο σχηματισμό αλειφατικών ενώσεων, τα όποια ακολουθούν όμοια κινητική σχηματισμού με την αντίστοιχη των τρι-υδρόξυ παραγώγων.

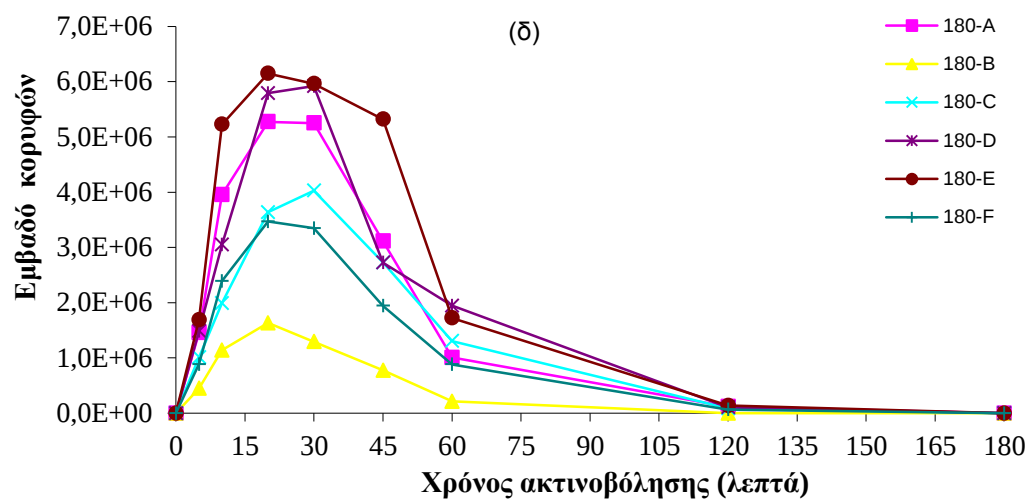


Σχήμα 7.23: Κινητικό προφίλ σχηματισμού και αποδόμησης των μονο-, δι- και τρι-υδροξυλιωμένων παραγώγων του DEET.

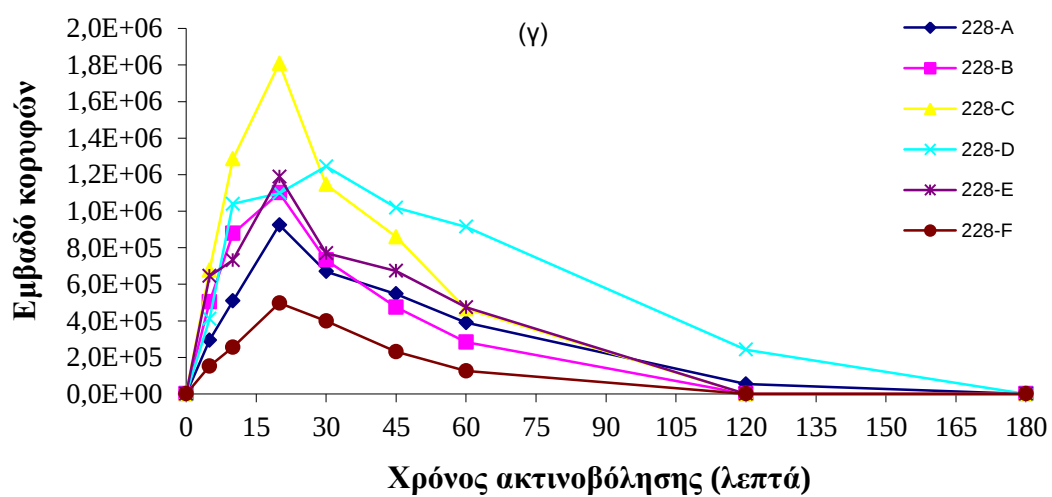
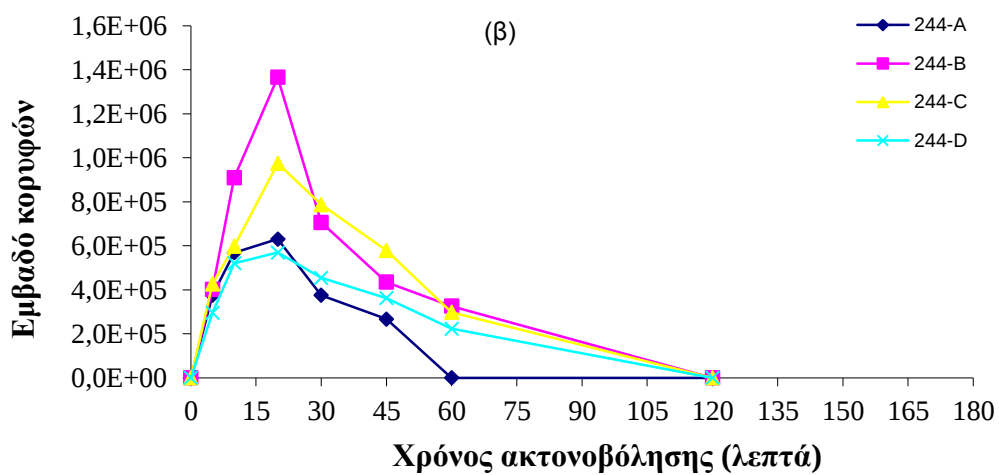
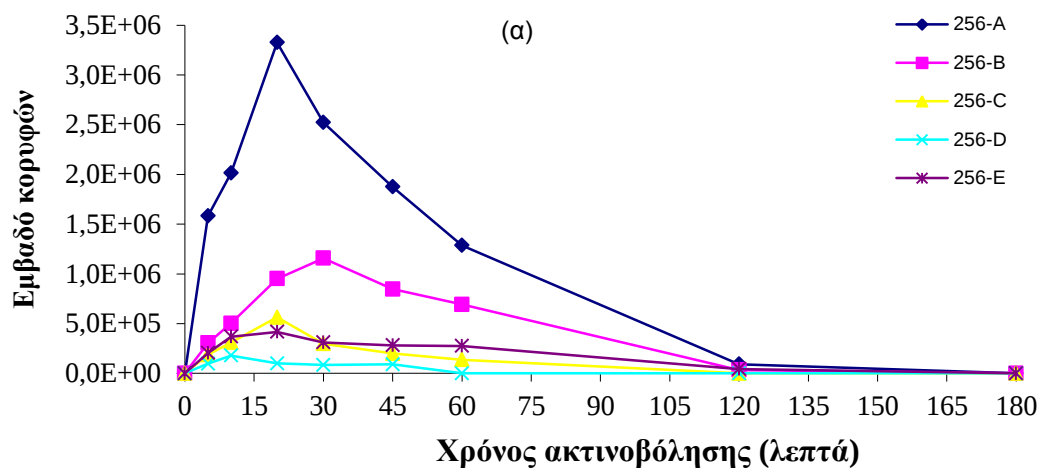


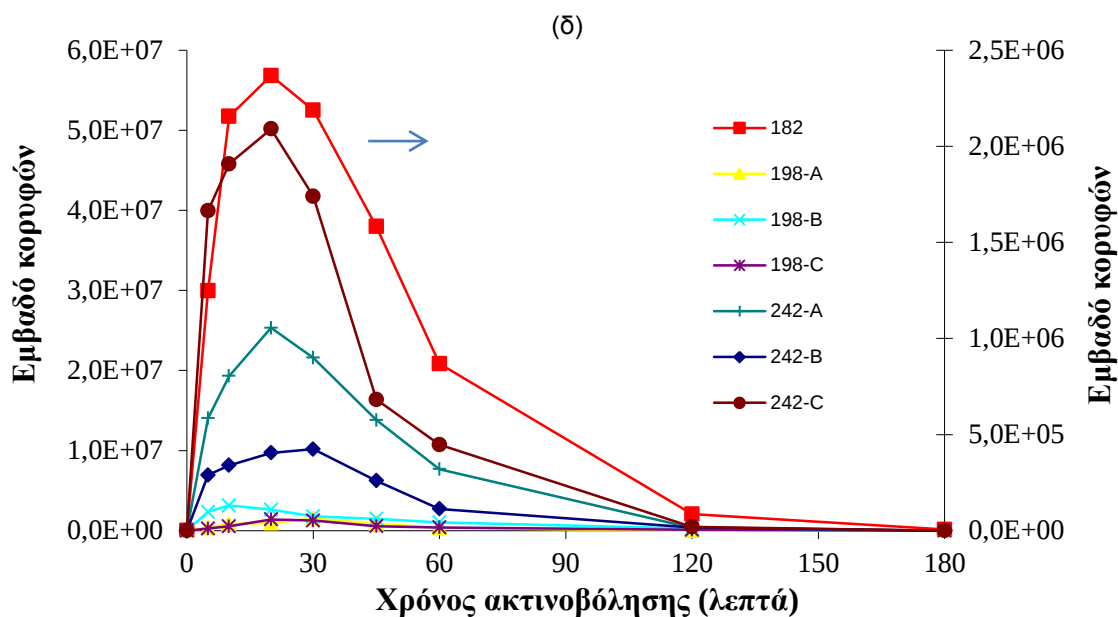
Σχήμα 7.24: Κινητικό προφίλ σχηματισμού και αποδόμησης των προϊόντων οξείδωσης του DEET.





Σχήμα 7.25: Κινητικό προφίλ σχηματισμού και αποδόμησης των απαλκυλιωμένων και υδροξυλιωμένων παραγώγων του DEET.





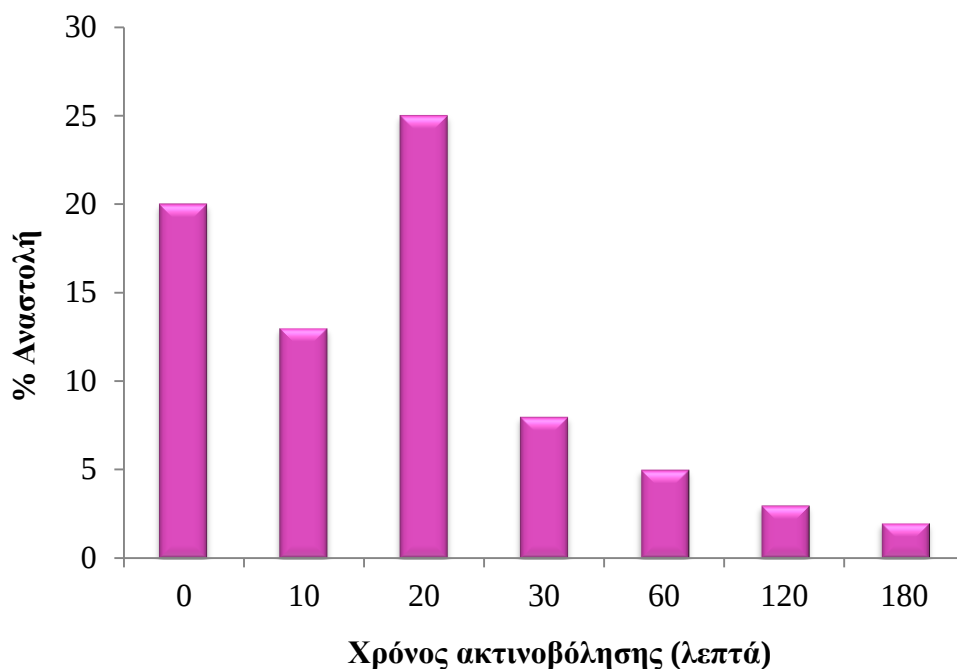
Σχήμα 7.26: Κινητικό προφίλ σχηματισμού και αποδόμησης των προϊόντων διάνοιξης του αρωματικού δακτυλίου του DEET.

7.10. Μελέτη μεταβολής τοξικότητας

Η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την αποικοδόμηση του DEET διερευνήθηκε περαιτέρω με τη μελέτη μεταβολής της τοξικότητας στα διάφορα στάδια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ο έλεγχος της τοξικότητας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του βακτηρίου βιοφωταύγειας *Vibrio Fischeri*. Η μεταβολή της τοξικότητας πριν και κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εκφρασμένη ως επί τοις % αναστολή της βιοφωταύγειας του *Vibrio Fischeri* παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 7.27. Η τοξικότητα κυμάνθηκε κάτω από 25% καθόλη τη διάρκεια της ακτινοβόλησης του υδατικού διαλύματος. Μία μικρή αύξηση στην τοξικότητα παρατηρήθηκε μόνο στα 20 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να αποδοθεί είτε στο σχηματισμό οργανικών ενδιάμεσων προϊόντων μεγαλύτερης τοξικότητας από τη μητρική ένωση είτε στην εμφάνιση συνεργιστικών δράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης. Ωστόσο η τοξικότητα του διαλύματος μειώνεται δραστικά σε σύντομους χρόνους εφαρμογής της ακτινοβολίας και μετά το πέρας 180 λεπτών επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρης αποτοξικοποίηση του διαλύματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μεγαλύτερη αναστολή βιοφωταύγειας και κατ'επέκταση αύξηση της τοξικότητας παρατηρήθηκε στο στάδιο της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, όπου

όλα τα προϊόντα μετασχηματισμού του DEET που έχουν ταυτοποιηθεί βρίσκονται στο διάλυμα και η πλειονότητα αυτών φθάνει τη μέγιστη συγκέντρωσή τους.



Σχήμα 7.27: Μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας υδατικού διαλύματος DEET σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης ($[DEET] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

7.11. Επίδραση οργανικής ύλης στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET

Για τη μελέτη της επίδρασης της φυσικής οργανικής ύλης στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET διενεργήθηκαν φωτολυτικά και φωτοκαταλυτικά πειράματα με προσθήκη χουμικών και φουλβικών οξέων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν χουμικό οξύ από λιγνίτη (LHA) με κυρίως αλειφατικό χαρακτήρα, συνθετικό χουμικό οξύ (humic-acid-like polycondensate, HALP) πλούσιο σε αρωματικούς δακτυλίους και φουλβικό οξύ εδάφους (FA). Το φάσμα απορρόφησης των χουμικών και του φουλβικού οξέος στην υπεριώδη (200-400nm) αλλά και στην ορατή περιοχή (400-800nm) δεν παρουσιάζει τοπικό μέγιστο αλλά μία μορφή προοδευτικής ελάττωσης της απορρόφησης από την υπεριώδη στην ορατή περιοχή (Παράρτημα II). Τα κύρια στοιχεία των χουμικών οξέων και του φουλβικού οξέος είναι ο άνθρακας (C) και το οξυγόνο (O). Η στοιχειακή ανάλυση των χουμικών οξέων και του φουλβικού οξέος εδάφους παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.15.

Η διάσπαση υδατικών διαλυμάτων του βιοκτόνου DEET αρχικής συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} μελετήθηκε με τη χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας έντασης 600 W m^{-2} και

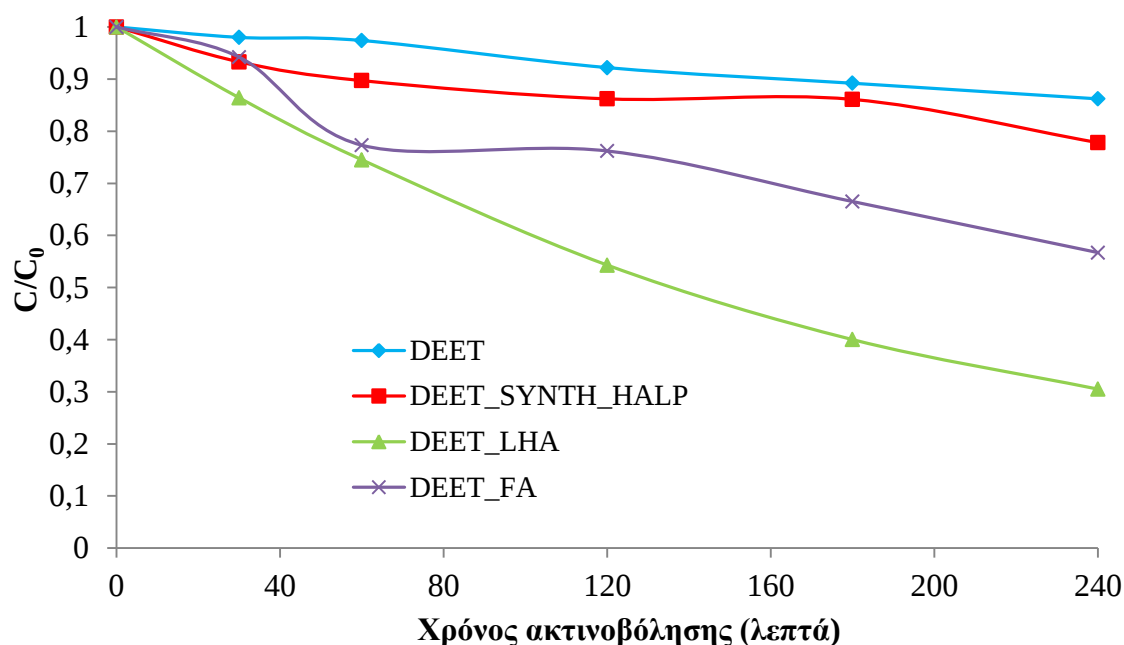
την προσθήκη 100 mg L⁻¹ TiO₂ και διαφόρων συγκεντρώσεων χουμικών και φουλβικών οξέων. Τα φωτολυτικά πειράματα, χωρίς την προσθήκη καταλύτη πραγματοποιήθηκαν παρουσία χουμικών και φουλβικών οξέων συγκέντρωσης 1 mg L⁻¹.

Πίνακας 7.15: Στοιχειακή ανάλυση των χουμικών οξέων και του φουλβικού οξέος εδάφους.

Οργανική ύλη	% C	% H	% N	% O
LHA	55,9	3,7	1,8	38,60
SYNTH HALP	43,8	2,7	0	53,5
FA	42	1	1,2	55,8

7.11.1. Επίδραση χουμικών και φουλβικών οξέων στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET

Η επίδραση χουμικών και φουλβικών οξέων στη φωτόλυση του βιοκτόνου υπό την επίδραση τεχνητής ηλιακής ακτινοβολίας απεικονίζεται γραφικά στο Σχήμα 7.28. Η φωτοδιάσπαση του DEET ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης με εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$ και κινητικές παραμέτρους που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.16. Η παρουσία και των χουμικών οξέων και του φουλβικού οξέος έδειξε θετική επίδραση στη φωτόλυση του DEET. Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης ακολουθεί τη σειρά LHA > FA > SYNTH HALP. Η θετική επίδραση της φυσικής οργανικής ύλης αποδίδεται είτε στην πραγματοποίηση ευαισθητοποιούμενων αντιδράσεων και στη μεταφορά ενέργειας είτε στην απορρόφηση του φωτός από τα συστατικά της οργανικής ύλης που οδηγεί στη δημιουργία ελευθέρων ριζών και άλλων οξειδωτικών ειδών τα οποία συνεισφέρουν στην αποικοδόμηση του οργανικού ρύπου-στόχου. Οι αλληλεπιδράσεις των διεγερμένων καταστάσεων των χουμικών και φουλβικών ενώσεων με συστατικά του μέσου όπως O₂, H₂O κ.α., οδηγούν στο σχηματισμό δραστικών ειδών οξυγόνου όπως H₂O₂, ¹O₂, HO[•], O₂^{-•} επιταχύνοντας το ρυθμό διάσπασης των οργανικών ρύπων (Guerard et al., 2009). Ωστόσο, δεν μπορεί να αποκλειστεί μια αρνητική επίδραση της οργανικής ύλης με τη δράση της ως οπτικό φίλτρο, η οποία όμως καλύπτεται από την ευαισθητοποίηση της αντίδρασης. Στην περίπτωση του συνθετικού χουμικού οξέος (SYNTH HALP) παρατηρήθηκε η μικρότερη θετική επίδραση, η οποία οφείλεται πιθανότατα στη συνδυασμένη και ουσιαστικά ανταγωνιστική δράση της οργανικής ύλης. Η οργανική ύλη μπορεί να ενεργεί ταυτόχρονα ως οπτικό φίλτρο, εμποδίζοντας το μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας να φθάσει στο διάλυμα προς επεξεργασία, αλλά και ως φωτοευαισθητοποιητής επιταχύνοντας τη φωτολυτική διάσπαση του οργανικού ρύπου, μέσω των μηχανισμών που προαναφέρθηκαν (Dimou et al., 2005).

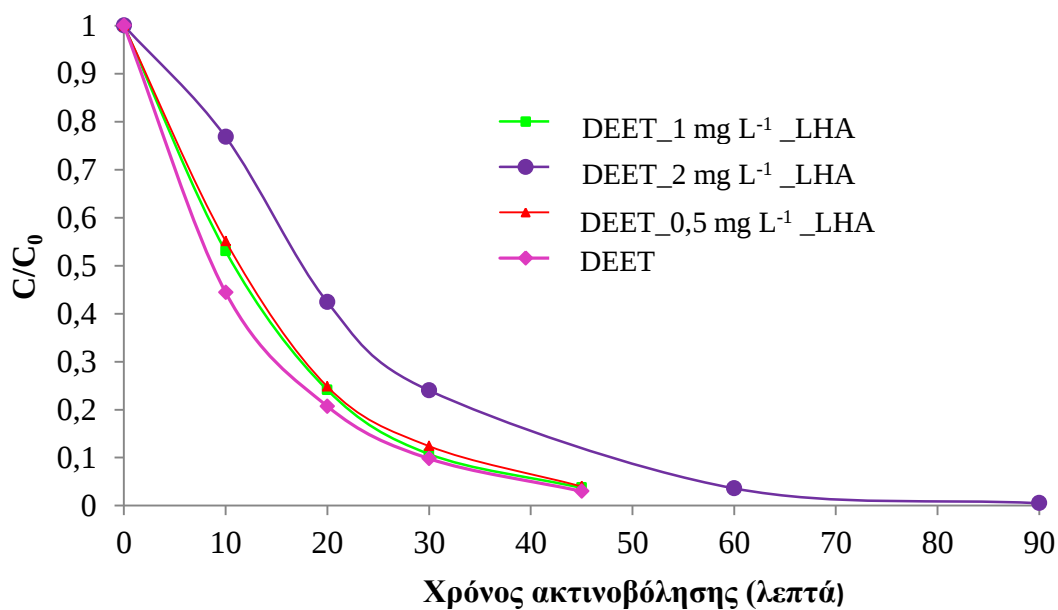


Σχήμα 7.28: Κινητική της φωτολυτικής αποικοδόμησης του DEET παρουσία χουμικών και φουλβικών οξέων ($C_{\text{DEET}}=10 \text{ mg L}^{-1}$, $I= 600 \text{ W m}^{-2}$, $C_{\text{HA/FA}}=1 \text{ mg L}^{-1}$).

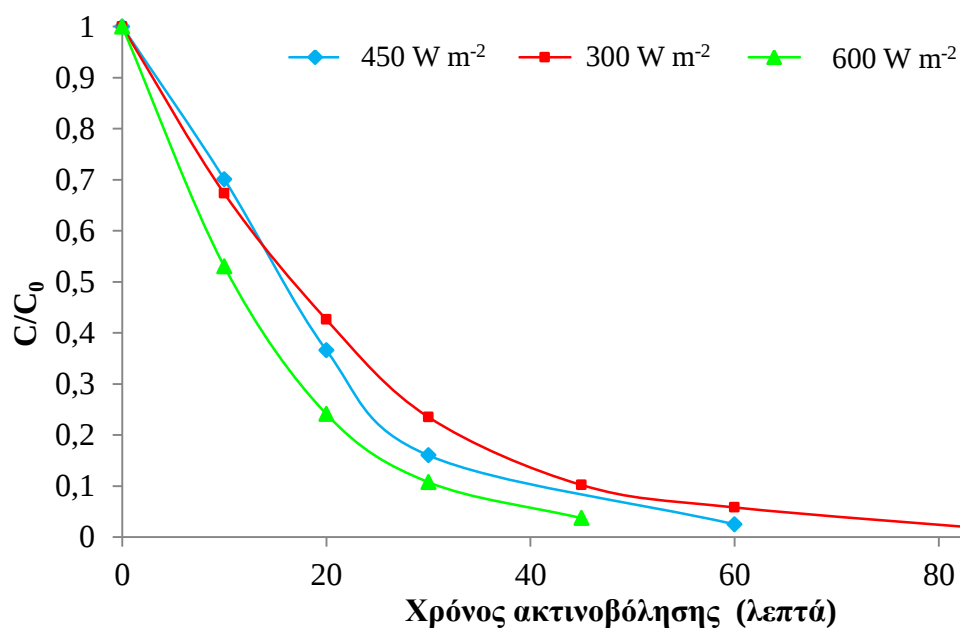
Πίνακας 7.16: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) της φωτολυτικής διάσπασης του DEET υπό την παρουσία LHA, FA, SYNTH HALP (1 mg L^{-1}).

Σύστημα επεξεργασίας	$k \times 10^{-2} (\text{λεπτά}^{-1})$	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2
DEET_ 600 W m^{-2}	0,06	1155	0,9905
DEET_ 1 mg L^{-1} _LHA_ 600 W m^{-2}	0,50	139	0,9994
DEET_ 1 mg L^{-1} _SYNTH_HALP_ 600 W m^{-2}	0,08	866	0,9328
DEET_ 1 mg L^{-1} _FA_ 600 W m^{-2}	0,22	315	0,9674

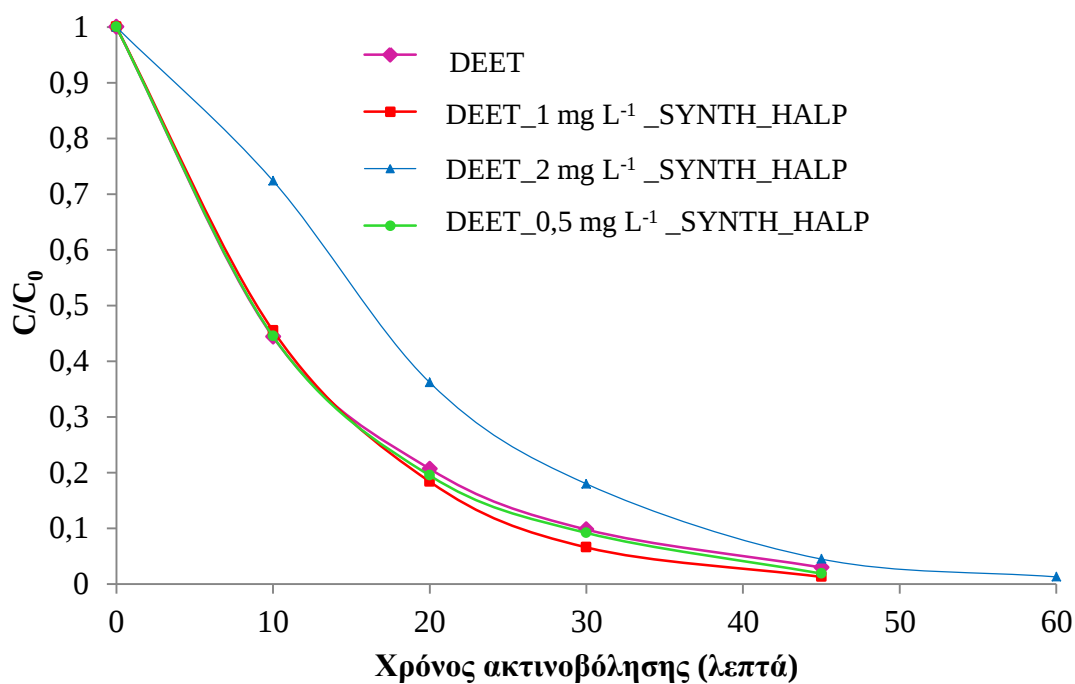
Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα μελετήθηκε η επίδραση τριών συγκεντρώσεων χουμικών οξέων και του φουλβικού οξέος εδάφους (0,5, 1 και 2 mg L^{-1}). Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης με εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$ σε όλα τα υπό μελέτη συστήματα. Στα διαγράμματα 7.29-7.32 παρουσιάζονται οι κινητικές διάσπασης του DEET για όλα τα μελετώμενα φωτοκαταλυτικά συστήματα ενώ στον Πίνακα 7.17 δίνονται οι κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν με βάση την κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης.



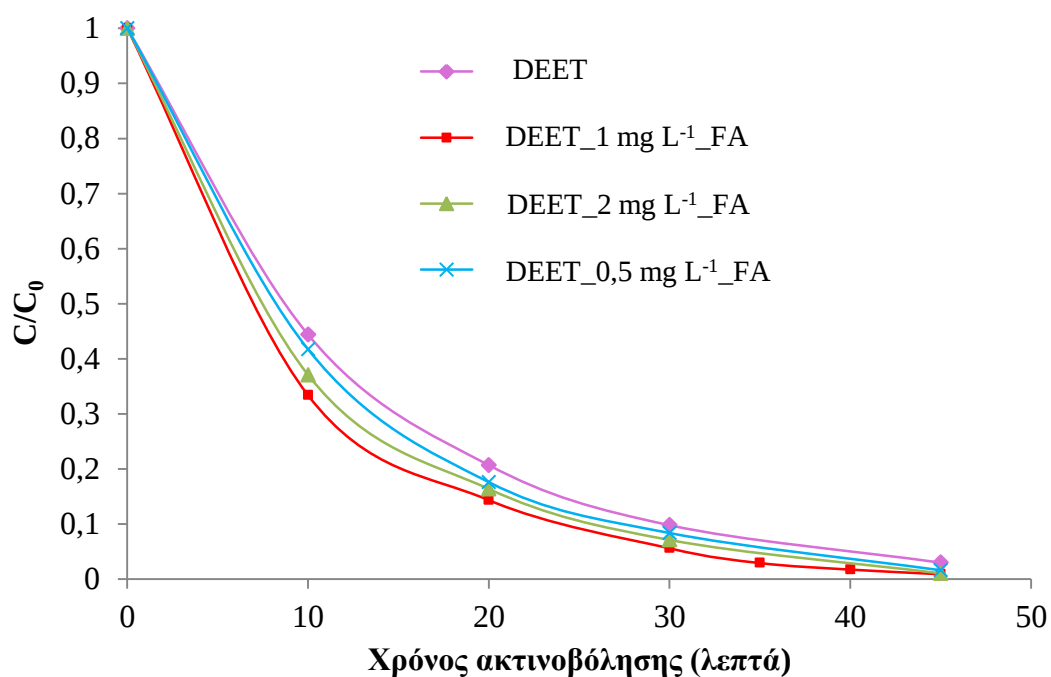
Σχήμα 7.29: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET παρουσία χουμικού οξέος από λιγνίτη ($[DEET] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 600 \text{ W m}^{-2}$).



Σχήμα 7.30: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET παρουσία χουμικού οξέος από λιγνίτη σε διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας ($[DEET] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 600 \text{ W m}^{-2}$).



Σχήμα 7.31: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET παρουσία συνθετικού χουμικού οξέος ($[DEET] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 600 \text{ W m}^{-2}$).



Σχήμα 7.32: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του DEET παρουσία φουλβικού οξέος εδάφους ($[DEET] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 600 \text{ W m}^{-2}$).

Πίνακας 7.17: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του DEET υπό την παρουσία LHA , FA, SYNTH HALP (0,5, 1, 2 mg L⁻¹) ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).

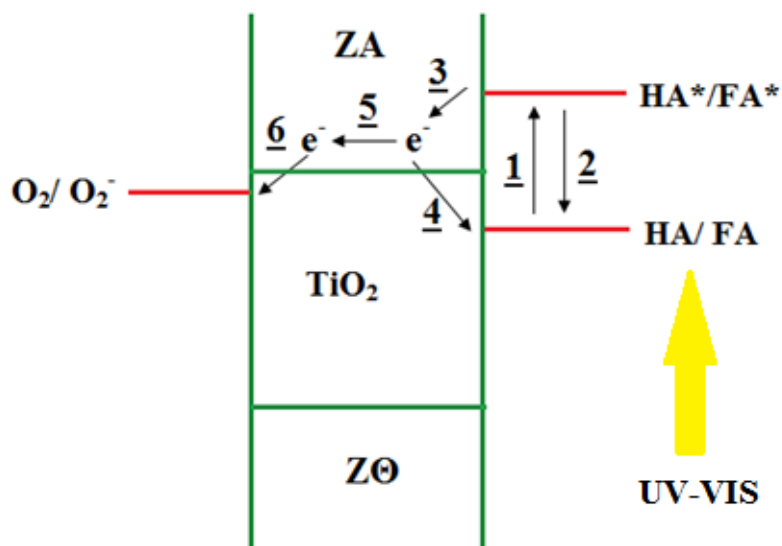
Σύστημα επεξεργασίας	k 10 ⁻² (λεπτά ⁻¹)	t _{1/2} (λεπτά)	R ²
DEET_TiO ₂ _ 600 W m ⁻²	7,75	8,9	0,999
DEET_TiO ₂ _0,5mg L ⁻¹ _LHA_ 600 W m ⁻²	7,72	9,6	0,998
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _LHA_ 600 W m ⁻²	7,44	9,3	0,999
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _LHA_450 W m ⁻²	6,36	11,5	0,995
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _LHA_300 W m ⁻²	5,34	10,9	0,993
DEET_TiO ₂ _2 mg L ⁻¹ _LHA_ 600 W m ⁻²	6,05	13	0,994
DEET_TiO ₂ _0,5 mg L ⁻¹ _SYNTH_HALP_ 600 W m ⁻²	8,67	8,0	0,994
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _SYNTH_HALP_ 600 W m ⁻²	9,70	7,1	0,996
DEET_TiO ₂ _2 mg L ⁻¹ _SYNTH_HALP_ 600 W m ⁻²	7,49	9,3	0,985
DEET_TiO ₂ _0,5 mg L ⁻¹ _FA_ 600 W m ⁻²	9,08	7,7	0,995
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _FA_ 600 W m ⁻²	10,25	6,8	0,997
DEET_TiO ₂ _2 mg L ⁻¹ _FA_ 600 W m ⁻²	9,84	7,0	0,991

Ο ρυθμός διάσπασης του DEET επιβραδύνεται με την προσθήκη χουμικού οξέος από λιγνίτη και αύξηση της συγκέντρωσης του οδηγεί σε αύξηση της επιβράδυνσης του ποσοστού διάσπασης (Σχήμα 7.29). Η αρνητική επίδραση χουμικού οξέος από λιγνίτη σχετίζεται με την προσρόφησης του στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία και οδηγεί σε κατάληψη των ενεργών του κέντρων, δρώντας ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της οργανικής ένωσης-στόχου. Ισχυρή προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί επίσης να επιφέρει απενεργοποίηση της επιφάνειας των σωματιδίων του ημιαγωγού. Επιπλέον, η οργανική ύλη μπορεί να λειτουργεί ως φίλτρο για την ακτινοβολία, απορροφώντας το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας του φωτός και ταυτόχρονα παρεμποδίζοντας την αποτελεσματική απορρόφησης της από τον καταλύτη (Konstantinou and Albanis, 2004; Ji et al., 2013). Η αρνητική επίδραση χουμικού οξέος από λιγνίτη μπορεί επίσης να αποδοθεί στην αντίδραση του με τις φωτοπαραγόμενες ρίζες HO[•] και άλλες οξειδωτικές ρίζες, λειτουργώντας ως αποσβέστης (Garbin et al., 2007; Qin et al., 2010). Η γραμμική εξάρτηση των σταθερών ταχύτητας k σε συνάρτηση με την ένταση ακτινοβολίας υπό την παρουσία 1 mg L⁻¹ χουμικού οξέος από λιγνίτη επιβεβαιώνει τη δράση του ως οπτικό φίλτρο. Αρνητική επίδραση των χουμικών οξέων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET έχει επίσης αναφερθεί από τους

Adams και Impellitteri (Adams and Impellitteri, 2009). Παρόμοια ανασταλτική επίδραση έχει ακόμη αναφερθεί σε πολλές μελέτες που πραγματεύονται τη διάσπαση αρωματικών οργανικών ενώσεων όπως atenolol, carbamazepine, clofibric acid και iomeprol παρουσία φυσικής οργανικής ύλης με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Doll and Frimmel, 2005; Ji et al., 2013).

Αντίθετα, μια μικρή αύξηση στο ρυθμό αποικοδόμησης του DEET παρατηρήθηκε με την προσθήκη 0,5 και 1 mg L⁻¹ συνθετικού χουμικού οξέος (Σχήμα 7.31). Η θετική επίδραση του συνθετικού χουμικού οξέος οφείλεται πιθανότατα στον αρωματικό χαρακτήρα της δομής του. Η αποτελεσματική παγίδευση των ηλεκτρονίων από ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων που περιέχονται στα μακρομόρια του συνθετικού χουμικού οξέος (κυρίως κινόνες) αναστέλλει την επανασύνδεση h⁺-e⁻, οδηγώντας στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του DEET (Cho and Choi, 2002). Επιπλέον, οι υποκατεστημένες βενζοκινόνες μπορούν να αποσπασούν άτομα υδρογόνου από τα μόρια του νερού και να παράγουν τις δραστικές HO[•] (Vaughan and Blough, 1998). Ωστόσο παρατηρήθηκε ότι η επίδραση του συνθετικού χουμικού οξέος δεν είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του και περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του συνθετικού χουμικού οξέος οδήγησε σε μείωση του ρυθμού διάσπασης. Η μείωση αυτή οφείλεται στη δράση της οργανικής ύλης ως οπτικό φίλτρο απορροφώντας το μεγαλύτερο ποσοστό της ακτινοβολίας που φθάνει στο διάλυμα αλλά και ως αποσβέστης ριζών, η οποία ευνοείται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης της (Doll and Frimmel, 2005; Ji et al., 2013).

Η επίδραση των φουλβικών οξέων στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET υπό την επίδραση τεχνητής ηλιακής ακτινοβολίας αναπαρίσταται γραφικά στο Σχήμα 7.32. Με την προσθήκη φουλβικού οξέος παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση στο ρυθμό φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης. Η επιτάχυνση της διεργασίας με προσθήκη φουλβικών οξέων αποδίδεται στο φαινόμενο της φωτοευαισθητοποίησης. (Schmelling et al., 1997; Cho and Choi, 2002). Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει την έγχυση ηλεκτρονίου από τα διεγερμένα μόρια φουλβικού οξέος στη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη και την εκκίνηση διαφόρων οξειδοαναγωγικών διεργασιών και παρίσταται γραφικά στο Σχήμα 7.33 (Vinodgopal and Kamat, 1992; Cho and Choi, 2002). Τα μόρια φουλβικού οξέος που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη διεγείρονται και ακολουθεί μεταφορά ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη μορφή των μορίων του φουλβικού οξέος προς τη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη (Cho and Choi, 2002). Η αντίδραση των ηλεκτρονίων με το οξυγόνο, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων ειδών (π.χ. HO[•], O₂^{•-}, HO₂[•]) που εκκινούν την οξειδωτική διάσπαση του DEET (Konstantinou and Albanis, 2004).



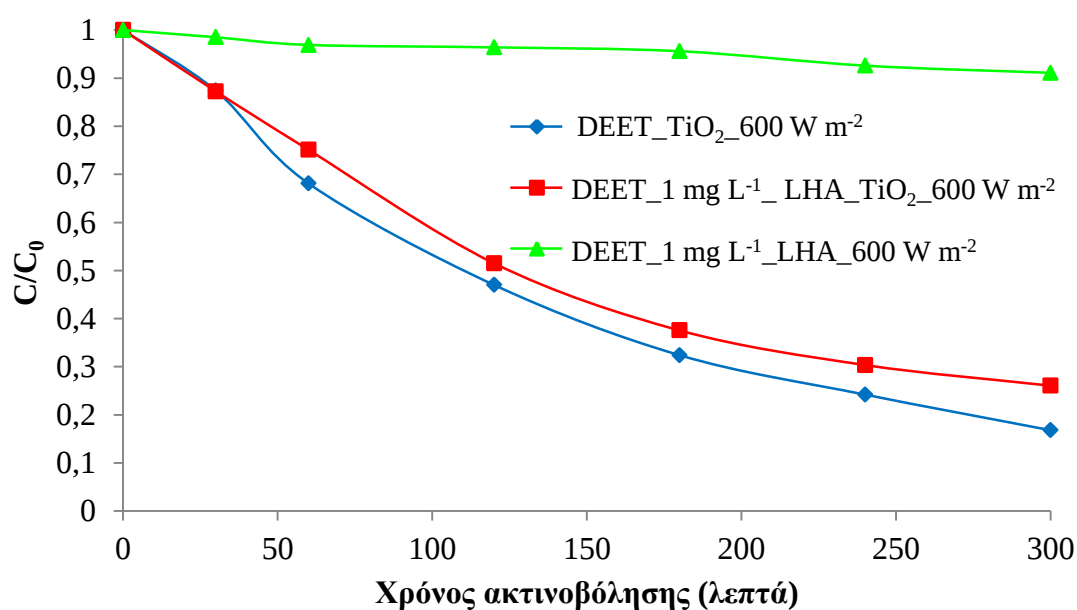
Σχήμα 7.33: Φωτοεπαγόμενος μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση της οργανικής ύλης (χουμικού/φουλβικού οξέος) στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) του καταλύτη. Πορείες φωτοευαισθητοποίησης 1: διέγερση HA/FA, 2: αποδιέγερση HA/FA, 3: έγχυση e^- από το διεγερμένα μόρια του HA/FA στη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη, 4: μεταφορά e^- στα οξειδωμένα μόρια HA/FA, 5: μετακίνηση e^- στην επιφάνεια του καταλύτη, 6: αντίδραση e^- με O_2 (Cho and Choi, 2002).

7.11.2. Επίδραση χουμικών οξέων και φουλβικού οξέος εδάφους στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση του DEET

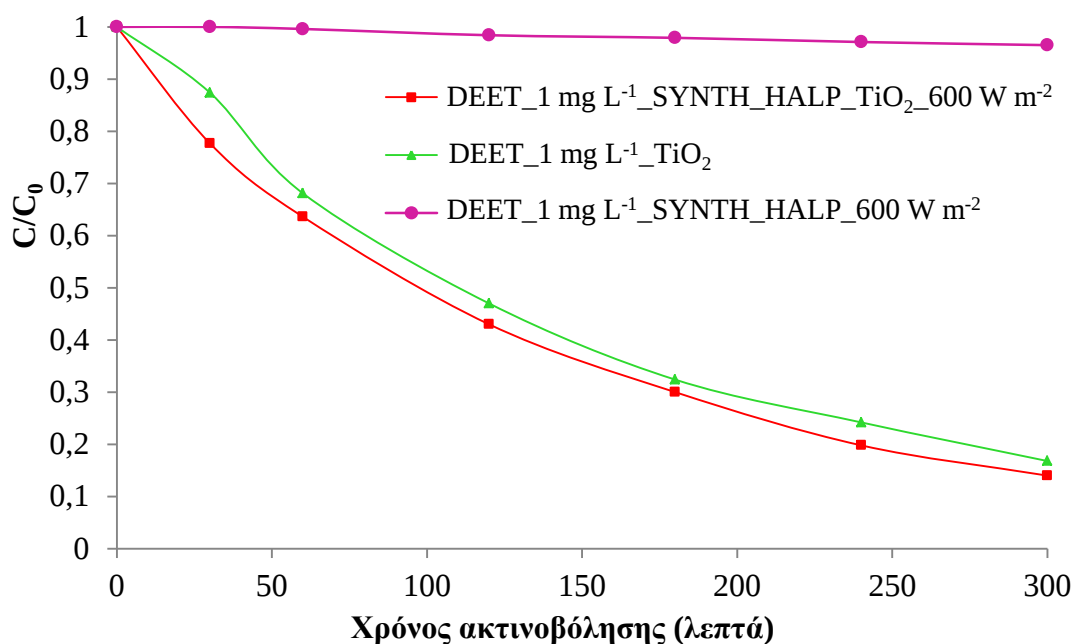
Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε υδατικά διαλύματα του DEET, παρουσία οργανικής ύλης είχε σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή, μείωση ή αύξηση της ταχύτητας διάσπασης του βιοκτόνου, ανάλογα τη συγκέντρωση και το είδος φουλβικού και χουμικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της οργανικής ύλης στην ταχύτητα ανοργανοποίησης, διεξήχθησαν πειράματα με παρατεταμένη εφαρμογή της ακτινοβολίας στα οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα και η μείωση της σε συνάρτηση με το χρόνο φωτισμού. Όμοια, μελέτη ανοργανοποίησης πραγματοποιήθηκε και για τα αντίστοιχα φωτολυτικά πειράματα απουσία καταλύτη. Η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης για κάθε υπό μελέτη σύστημα παρίσταται γραφικά στα Σχήματα 7.34-7.36 ενώ στον Πίνακα 7.18 παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας, οι συντελεστές συσχέτισης και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής για τον ολικό οργανικό άνθρακα, με βάση την κινητική πρώτης τάξης. Σημειώνεται ότι η εφαρμογή του απλοποιημένου μοντέλου πρώτης τάξης μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τη μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα, λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές συσχέτισης που προκύπτουν (Πίνακας 7.18).

Η παρουσία της οργανικής ύλης δεν οδηγεί σε σημαντική μείωση της απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επιβράδυνση που επιφέρει η παρουσία της οργανικής ύλης στην αποικοδόμηση του DEET, δεν είναι το ίδιο σημαντική και στη διάσπαση των ενδιάμεσων προϊόντων μετασχηματισμού που προκύπτουν από την αποδόμηση της μητρικής ένωσης. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα δε λαμβάνει χώρα με πολύ μικρότερη ταχύτητα ακόμη και υπό την παρουσία των υψηλών συγκεντρώσεων χουμικών οξέων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή, όπου παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του ρυθμού απομάκρυνσης της μητρικής ένωσης.

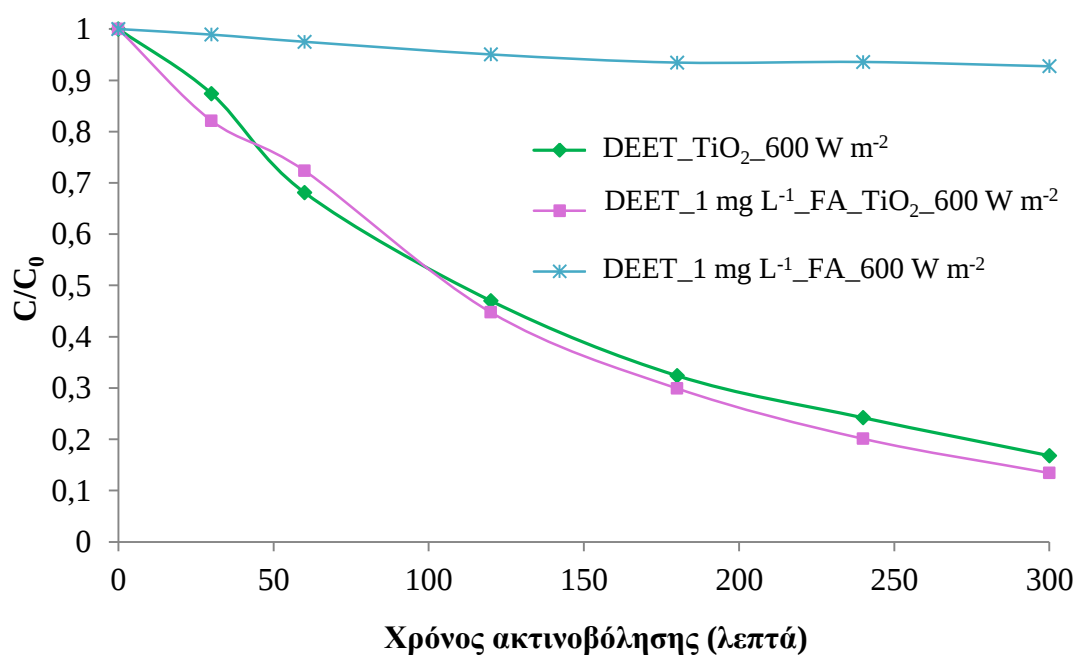
Η συνεισφορά της άμεσης φωτόλυσης στην ανοργανοποίηση του διαλύματος του DEET είναι αμελητέα, αφού οδηγεί σε μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά περίπου λιγότερο από 4%. Όμοια, μετά από 300 λεπτά φωτισμού δεν επιτυγχάνεται μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα σε κανένα υπό μελέτη σύστημα παρουσία οργανικής ύλης (Σχήματα 7.34-7.36), υποδεικνύοντας μη σημαντική επίδραση των χουμικών και φουλβικών οξέων στην ολική ανοργανοποίηση των φωτολυτικών συστημάτων.



Σχήμα 7.34: Κινητική μείωσης του TOC κατά τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμησης του DEET παρουσία χουμικού οξέος από λιγνίτη ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).



Σχήμα 7.35: Κινητική μείωσης του TOC κατά τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμησης του DEET παρουσία συνθετικού χουμικού οξέος ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).



Σχήμα 7.36: Κινητική μείωσης του TOC κατά τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμησης του DEET παρουσία φουλβικού οξέος εδάφους ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).

Πίνακας 7.18: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) της ολικής ανοργανοποίησης υδατικού διαλύματος DEET υπό την παρουσία LHA, FA, SYNTH HALP (1 mg L⁻¹) ([DEET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).

Σύστημα επεξεργασίας	k×10 ⁻² (λεπτά ⁻¹)	t _{1/2} (λεπτά)	R ²
DEET_TiO ₂ _ 600 W m ⁻²	0,6	115,5	0,998
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _LHA_600 W m ⁻²	0,47	147,5	0,981
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _SYNTH_HALP_600 W m ⁻²	0,65	106,6	0,995
DEET_TiO ₂ _1 mg L ⁻¹ _FA _600 W m ⁻²	0,68	110,0	0,991
DEET_1 mg L ⁻¹ _LHA_600 W/m ²	3,0	2310	0,959
DEET_1 mg L ⁻¹ _SYNTH_HALP_600 W m ⁻²	1,0	6930	0,985
DEET_1ppm_FA_600 W m ⁻²	3,0	2310	0,905

8. ΦΩΤΟΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΟΥ METRIBUZIN ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΗ ΑΚΤΙΝΟΜΥΚΗΤΩΝ 2-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΟ -3-ΜΕΘΟΞΥ ΠΥΡΑΖΙΝΗΣ

8.1. Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του Metribuzin

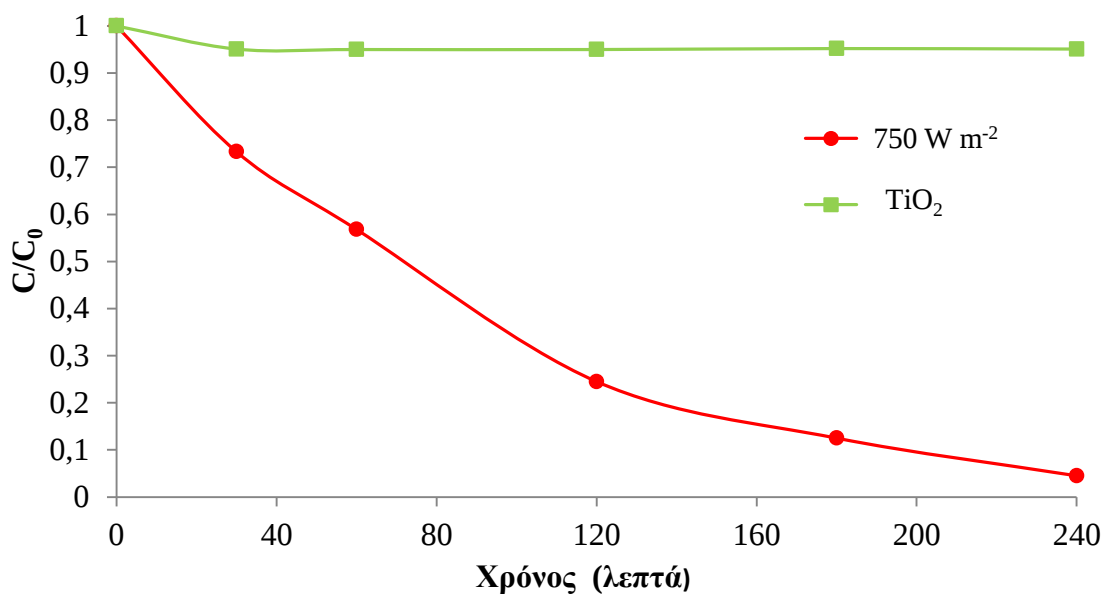
8.1.1. Κινητική φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης του Metribuzin

Η δυνατότητα εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση TiO_2 (Degussa P25) για την αποικοδόμηση του ζιζανιοκτόνου metribuzin (MET) μελετήθηκε σε υδατικά διαλύματα του ζιζανιοκτόνου αρχικής συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} . Η σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση του MET σε σχέση με αυτές που απαντώνται στα υδάτινα συστήματα επιλέχθηκε με σκοπό την ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων διάσπασης που παράγονται κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

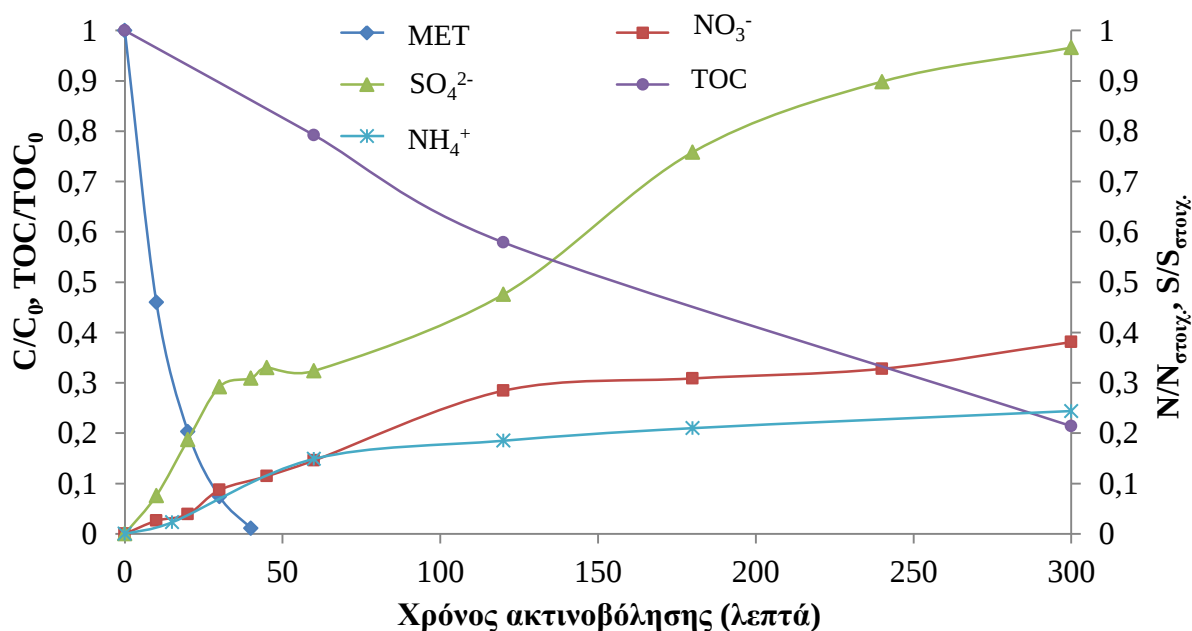
Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα διάσπασης του ζιζανιοκτόνου μόνο με την επίδραση του φωτός χωρίς προσθήκη καταλύτη, και προσρόφησης στο σκοτάδι παρουσίας 100 mg L^{-1} καταλύτη. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης και των φωτολυτικών πειραμάτων παρουσιάζονται στο διάγραμμα του Σχήματος 8.1. Η συστηματική μελέτη της προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου στον καταλύτη επέδειξε αμελητέα προσρόφηση. Από την κινητική μελέτη της φωτολυτικής διάσπασης του MET γίνεται φανερό ότι άμεση φωτόλυση λαμβάνει χώρα, αλλά χρειάζεται παρατεταμένη ακτινοβολή προκειμένου να επιτευχθεί σημαντική αποδόμηση της μητρικής ένωσης. Έτσι, μετά από 240 λεπτά ακτινοβολήσης του υδατικού διαλύματος του MET, αρχικής συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} με ένταση ακτινοβολίας 750 W m^{-2} έχει απομακρυνθεί το 95% του ζιζανιοκτόνου. Η φωτοδιάσπαση του MET ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$, όπου C_t η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε χρόνο t , C_0 η αρχική συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου και k η σταθερά διάσπασης. Από τη σταθερά k της φωτολυτικής διεργασίας ($k=1,28 \times 10^{-2} \text{ λεπτά}^{-1}$), ο χρόνος ημιπεριόδου ζωής υπολογίστηκε σε 54,1 λεπτά. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί, ότι στα 240 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας όπου έχει επιτευχθεί σχεδόν πλήρης φωτοδιάσπαση του MET, η ολική ανοργανοποίηση του διαλύματος είναι αμελητέα.

Η προσθήκη TiO_2 οδηγεί σε σημαντική επιτάχυνση του ρυθμού διάσπασης του ζιζανιοκτόνου (Σχήμα 8.2). Για τον έλεγχο του βαθμού ανοργανοποίησης του MET, προσδιορίστηκαν επίσης οι συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα, των νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών και θεικών ιόντων και οι κινητικές τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2. Η αποικοδόμηση του επιλεγμένου ζιζανιοκτόνου και η μείωση του TOC ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης ($C = C_0 e^{-kt}$) σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood.

Στον Πίνακα 8.1 που ακολουθεί δίνονται οι σταθερές διάσπασης και οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής του MET και του ολικού οργανικού άνθρακα κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία με βάση την κινητική πρώτης τάξης. Οι συντελεστές συσχέτισης (R^2) που προκύπτουν εκφράζουν την κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό.



Σχήμα 8.1: Κινητική μελέτη φωτόλυσης και προσρόφησης του MET ($[MET]=10 \text{ mg L}^{-1}$).



Σχήμα 8.2: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MET, του ολικού οργανικού άνθρακα και απελευθέρωση νιτρικών, αμμωνιακών και θειικών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης ($[MET]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I=750 \text{ W m}^{-2}$).

Πίνακας 8.1: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του MET και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) ([MET]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂]= 100 mg L⁻¹, I=750 W m⁻²).

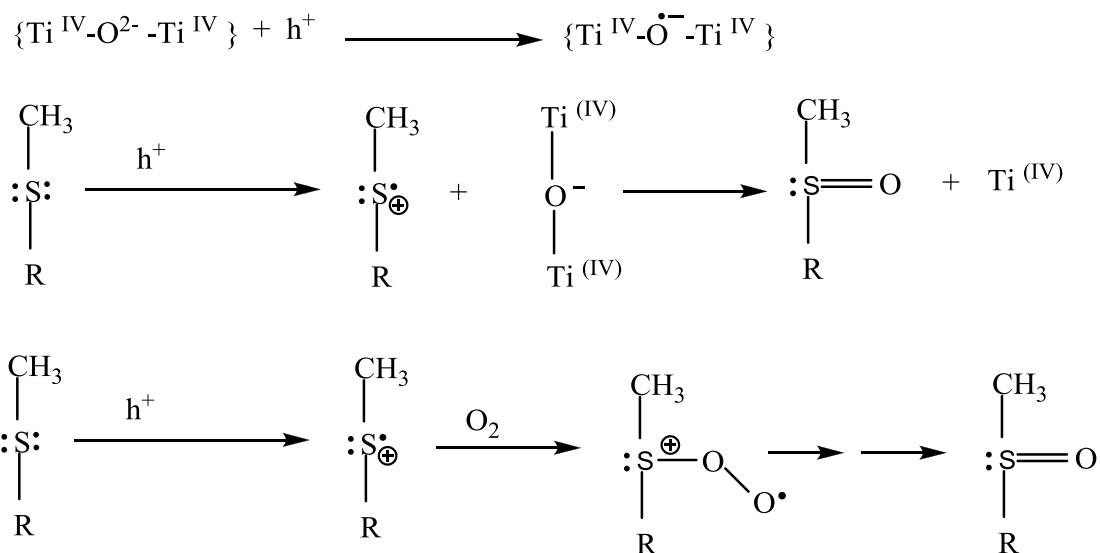
	$k \times 10^{-2} \text{ (λεπτά}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (λεπτά)}$	R^2
MET	10,85	6,4	0,9587
TOC	0,52	133,3	0,9965

Πλήρης αποικοδόμηση του MET επιτυγχάνεται σε 40 λεπτά, με χρόνο ημιπεριόδου ζωής 6,4 λεπτά και φαινόμενη σταθερά ταχύτητας $k = 10,85 \times 10^{-2} \text{ λεπτά}^{-1}$ (Σχήμα 8.2, Πίνακας 8.1). Το ίδιο χρονικό διάστημα, η μείωση του TOC είναι μικρότερη από 25%. Ο αργός ρυθμός αποδόμησης του TOC υποδηλώνει το σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων που απαιτούν παρατεταμένη ακτινοβολή για τη διάσπαση τους. Ακτινοβολή του διαλύματος για 300 λεπτά, οδηγεί σε απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά περίπου 80%, που σημαίνει ότι πλήρης ανοργανοποίηση μπορεί να επιτευχθεί, αλλά απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους ακτινοβολήσης.

Όσον αφορά στα ανόργανα ιόντα που παράγονται, η απελευθέρωση των αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων είναι αργή και στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας ακολουθεί το ρυθμό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα. Η συγκέντρωση των νιτρικών και αμμωνιακών ιόντων μετά από 300 λεπτά φωτισμού αντιστοιχεί στο 62,5% της συνολικής ποσότητας του αζώτου που υπάρχει στο μόριο του MET, αποδεικνύοντας την ύπαρξη αζωτούχων ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η αρκετά μικρότερη συγκέντρωση αζώτου από τη στοιχειομετρική μπορεί να αποδοθεί στη μερική προσρόφηση ιόντων αζώτου στην επιφάνεια του καταλύτη και/ή στην παραγωγή N₂ λόγω της ύπαρξης δύο γειτονικών ατόμων N στον ετεροκυκλικό δακτύλιο, φαινόμενα που έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Konstantinou and Albanis, 2004; Guillard et al., 2002).

Αντίθετα, η απελευθέρωση των θειικών ιόντων είναι ταχύτερη. Η τελική συγκέντρωση θείου που προσδιορίστηκε στο διάλυμα μετά από 300 λεπτά ακτινοβολήσης αντιστοιχεί περίπου στο 97% της στοιχειομετρικής ποσότητας του. Η γρήγορη απελευθέρωση θειικών ιόντων στο διάλυμα υποδεικνύει σχηματισμό θειούχων οργανικών ενδιάμεσων προϊόντων στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, ενώ ταυτόχρονα είναι σύμφωνη με βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρουν την οξείδωση της θείο-άλκυλο ομάδας ως μια πορεία που λαμβάνει χώρα σε σύντομα χρονικά διαστήματα και οδηγεί στη γρήγορη απελευθέρωση θειικών ιόντων μετά την αποδόμηση της μητρικής ένωσης (Konstantinou and Albanis, 2003; Konstantinou et al., 2001). Ο προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης της θείο-

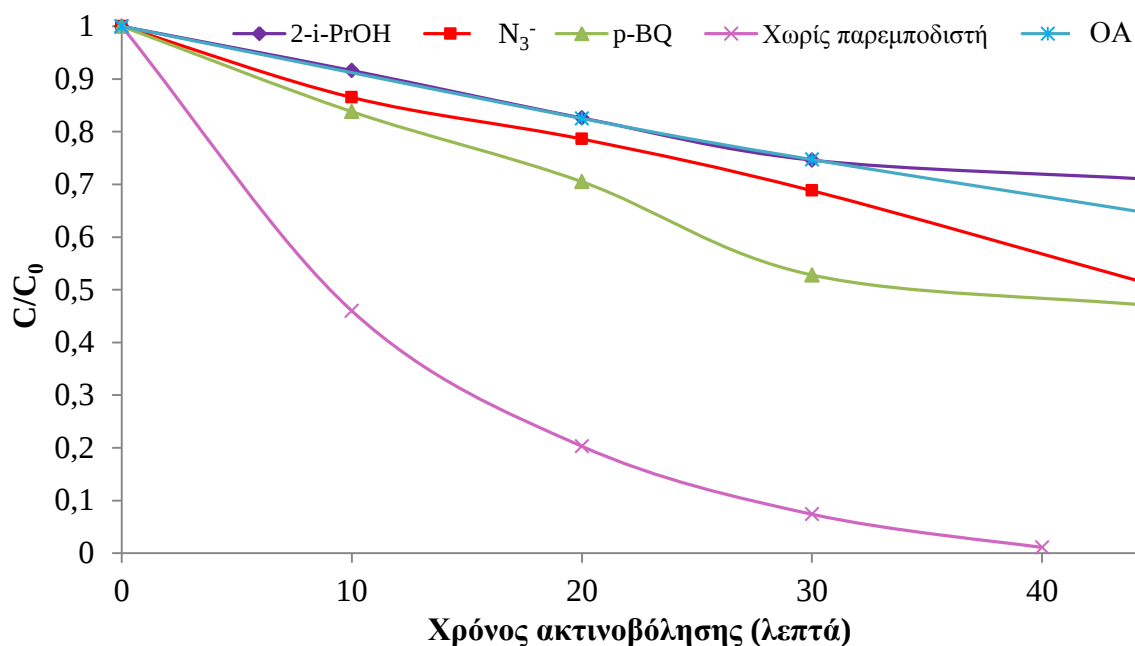
μέθυλο ομάδας του MET κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του παρουσία TiO_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.3. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει την προσβολή του ατόμου του θείου της θείο-μέθυλο ομάδας από τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$ σε δύο βήματα προς σχηματισμό του ανάλογου σουλφοξειδίου και σουλφόνης ακολουθούμενος από την απελευθέρωση θεικών ιόντων (Konstantinou et al., 2001).



Σχήμα 8.3: Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης της θείο-μέθυλο ομάδας κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του παρουσία TiO_2 (Konstantinou et al., 2001).

8.1.2. Συνεισφορά δραστικών ειδών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του MET

Η συνεισφορά των δραστικών ειδών $\text{HO}^\bullet$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ και h^+ στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του MET μελετήθηκε με την προσθήκη ισοπροπανόλης, N_3^- , πάρα-βενζοκινόνης και οξαλικού οξέος αντίστοιχα. Στο Σχήμα 8.4 που ακολουθεί, παρίσταται γραφικά η επίδραση των παραπάνω παρεμποδιστών και κατ' επέκταση η συνεισφορά των δραστικών ειδών στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MET. Από το Σχήμα 8.4 και τις κινητικές παραμέτρους του Πίνακα 8.2 που υπολογίστηκαν με βάση την κινητική πρώτης τάξης, παρατηρείται ότι ο ρυθμός διάσπασης του ζιζανιοκτόνου αναστέλλεται υπό την παρουσία όλων των παγίδων-παρεμποδιστών. Η αναστολή του ρυθμού διάσπασης του ζιζανιοκτόνου ακολουθεί γενικά τη σειρά: ισοπροπανόλη >οξαλικό οξύ> ιόντα αζιδίου> πάρα-βενζοκινόνη.



Σχήμα 8.4: Κινητική της αποικοδόμησης του MET ($[MET] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$) παρουσία παγίδων-παρεμποδιστών.

Ο σημαντικός ρόλος των $HO^\bullet$ στο μηχανισμό της αντίδρασης επιβεβαιώθηκε από τη σημαντική ανασταλτική επίδραση (92,5%) που παρατηρήθηκε με την προσθήκη 1000 mg L^{-1} ισοπροπανόλης στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Όμοια, με την προσθήκη οξαλικού οξέος, ενός αποτελεσματικού παρεμποδιστή οπών, παρατηρήθηκε μείωση της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης κατά περίπου 91% και αύξηση του χρόνου ημιπεριόδου ζωής από 6,4 λεπτά σε 70,7 λεπτά. Από τη σημαντική ανασταλτική επίδραση που παρατηρείται υπό την παρουσία ισοπροπανόλης και οξαλικού οξέος στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MET, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι ρίζες $HO^\bullet$ παρουσιάζουν μεγάλη συνεισφορά στη φωτοκαταλυτική οξείδωση του ζιζανιοκτόνου. Η συμμετοχή των θετικών οπών στη διαδικασία οξείδωσης του MET, συνίσταται είτε στην απευθείας οξείδωση δεσμών του MET, είτε στην οξείδωση των προσροφημένων μορίων H_2O προς το σχηματισμό ριζών $HO^\bullet$.

Ο σημαντικός ρόλος των ριζών $HO^\bullet$ στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του MET επιβεβαιώθηκε για ακόμη μία φορά από τη μείωση της ταχύτητας αντίδρασης κατά 86,5% με την προσθήκη των ιόντων αζιδίου στο διάλυμα του MET. Σημαντική συνεισφορά στο μηχανισμό της αντίδρασης επέδειξε και η ρίζα του υπεροξειδικού ανιόντος που συμμετέχει με διάφορους μηχανισμούς στις αντιδράσεις οξείδωσης επιβραδύνοντας τη σταθερά της ταχύτητας κατά 83,5%.

Πίνακας 8.2: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζώης και συντελεστές συσχέτισης) και % μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του MET υπό την παρουσία ισοπροπανόλης (1000 mg L^{-1}), πάρα-βενζοκινόνης (20 mg L^{-1}), οξαλικού οξέος (100 mg L^{-1}) και ιόντων αζιδίου (10 mg L^{-1}) σε αιωρήματα TiO_2 ($[\text{MET}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 750 \text{ W m}^{-2}$).

Σύστημα επεξεργασίας	$k \times 10^{-2} (\lambda\epsilon\pi\tau\acute{\alpha}^{-1})$	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2	% Δk
Χωρίς παρεμποδιστή	10,85	6,4	0,9587	-
Ισοπροπανόλη	0,88	78,6	0,9634	92,5
Αζίδιο	1,46	47,5	0,9795	86,5
Οξαλικό οξύ	0,98	70,7	0,9999	90,9
πάρα-βενζοκινόνη	1,77	39,2	0,9688	83,5

8.1.3. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού του MET με τεχνικές φασματομετρίας μάζας.

Το MET διαθέτει δύο διαφορετικά ετεροάτομα στο μόριο του, τέσσερα άτομα αζώτου και ένα άτομο θείου. Σύμφωνα με τον κανόνα του αζώτου, μια ένωση με περιττό αριθμό ατόμων αζώτου έχει μοριακό βάρος περιττό αριθμό. Έτσι, η παρουσία αζώτου σε άγνωστες δομές μορίων μπορεί να επιβεβαιωθεί από το μοριακό ή ψευδομοριακό ιόν του φάσματος μάζας. Ένα μοριακό ιόν περιττού αριθμού συνήθως σημαίνει ότι η άγνωστη ένωση αζώτου διαθέτει περιττό αριθμό ατόμων αζώτου, ενώ ένα μοριακό ιόν άρτιου αριθμού συνήθως σημαίνει ότι η ένωση διαθέτει άρτιο αριθμό ατόμων αζώτου (Δεληγιαννάκης κ.α., 2010).

Ο προσδιορισμός των ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίστηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, πραγματοποιήθηκε αρχικά με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας με σύγκριση των φασμάτων μάζας που ελήφθησαν στο εργαστήριο με αυτά που υπάρχουν στη βάση δεδομένων της βιβλιοθήκης NIST του οργάνου και με την ερμηνεία των άγνωστων φασμάτων μάζας, με κύριο κριτήριο την εμφάνιση του μοριακού ιόντος και χαρακτηριστικών ιόντων της θραυσματοποίησης.

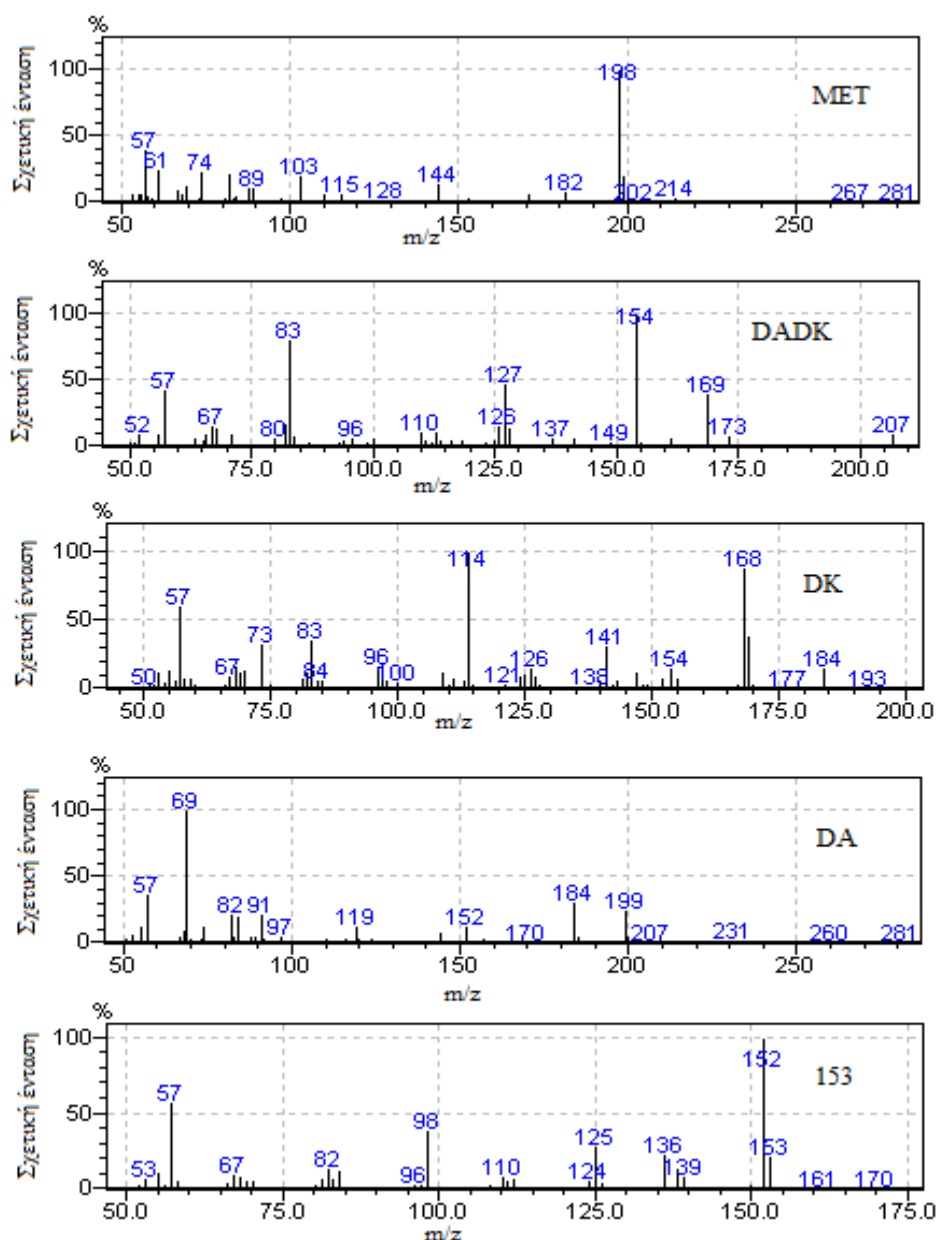
Με τη χρήση της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός τεσσάρων ενδιάμεσων προϊόντων. Ο Πίνακας 8.3 περιλαμβάνει τους χρόνους κατακράτησης, τα μοριακά βάρη και τα χαρακτηριστικά ιόντα των προϊόντων διάσπασης. Επίσης αναφέρεται το εκατοστιαίο ποσοστό ομοιότητας των φασμάτων τριών προϊόντων με τα αντίστοιχα που υπάρχουν στη βάση δεδομένων NIST του οργάνου, με βάση και το οποίο

πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση τους. Η ταυτοποίηση του τελευταίου προϊόντος πραγματοποιήθηκε με την ερμηνεία του φασμάτος μάζας του.

Με την αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας ανιχνεύθηκαν οι τρεις κύριοι μεταβολίτες του MET, το δικέτο παράγωγο (Diketo metribuzin, DK), το αποαμινομένο παράγωγο (Desamino metribuzin, DA) και το δικέτο-αποαμινομένο παράγωγο (Diketo-desamino metribuzin, DADK) του MET. Οι εν λόγω μεταβολίτες έχουν αναφερθεί και κατά την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων του MET με ανοδικές Fenton ιονανταλλακτικές μεμβράνες (Scherer et al., 2004) και με υπεριώδη ακτινοβολία (Raschke et al., 1998; Pandiselvi et al., 2012). Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην παράγραφο 1.8.2, οι μεταβολίτες DA, DK και DADK ανιχνεύονται ευρύτατα στο υδατικό περιβάλλον σε επίπεδα συγκεντρώσεων $\mu\text{g L}^{-1}$ ως αποτέλεσμα χημικών, φωτοχημικών και βιοχημικών διεργασιών που υφίσταται το MET (Henriksen et al., 2002; Kjaer et al., 2005). Ένα ακόμη προϊόν που ταυτοποιήθηκε προκύπτει από την απόσπαση της θείο-μέθυλο ομάδας του τριαζινικού δακτυλίου του DA μεταβολίτη. Τα φάσματα μάζας των προϊόντων που ταυτοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.5.

Πίνακας 8.3: Χρόνοι κατακράτησης (R_t) και χαρακτηριστικά ιόντα του MET και των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης του που ταυτοποιήθηκαν με GC-MS-EI.

R_t (λεπτά)	Μοριακό βάρος	Χαρακτηριστικά ιόντα (m/z)	% Ομοιότητα με τα πρότυπα φάσματα μάζας (NIST)
16,906	169 (DADK)	169 [M^+](26), 154(73), 127(47), 83(100)	83
19,670	184 (DK)	184 [M^+](16), 168(75), 169(30), 114(80), 57(100)	84
22,690	199 (DA)	199 [M^+](28), 184(28), 69(100)	85
22,934	214 (MET)	198 [M^+] (100), 144(20), 57(45)	96
17,307	153	152 [M^+](100), 153 (19), 98(35), 57(41)	-

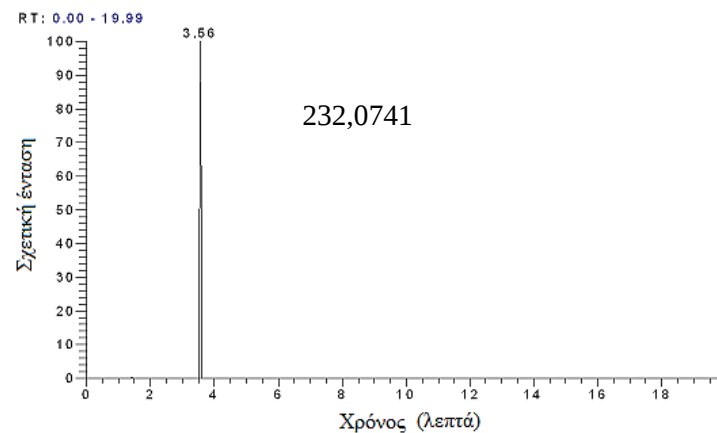
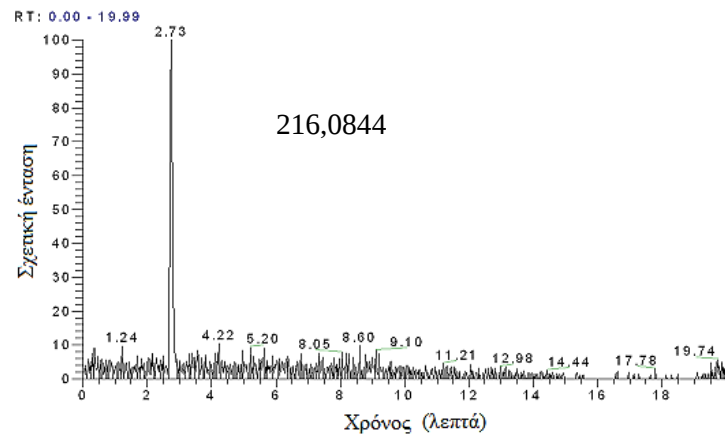
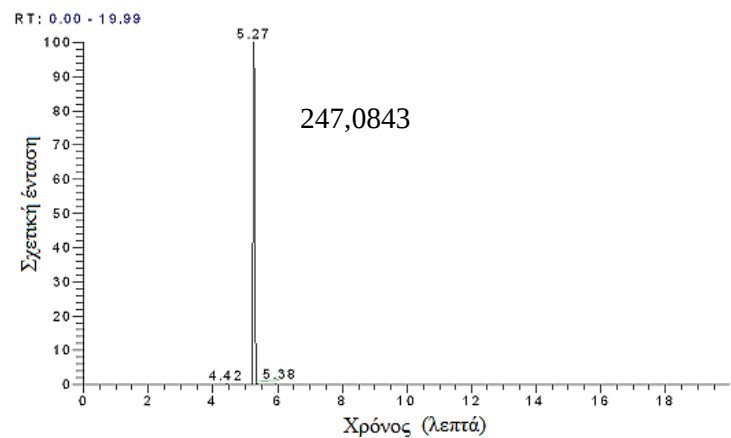
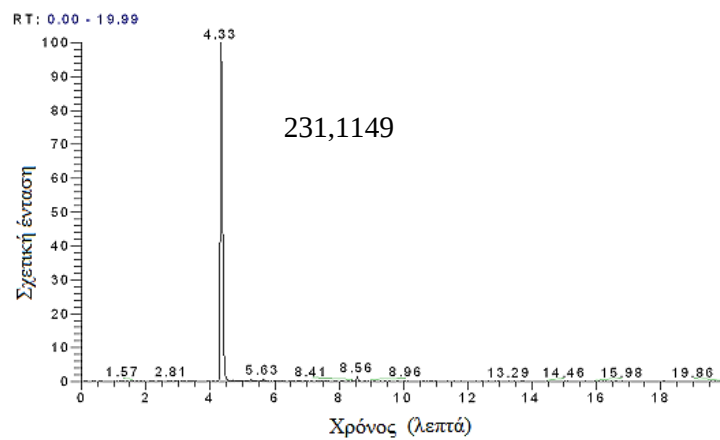
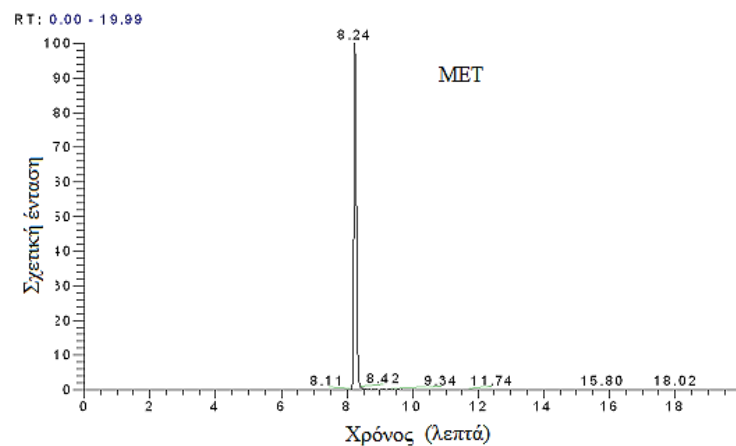
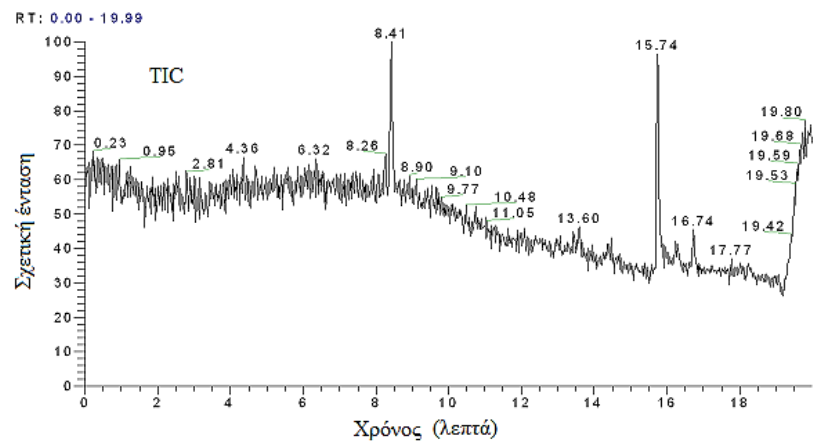


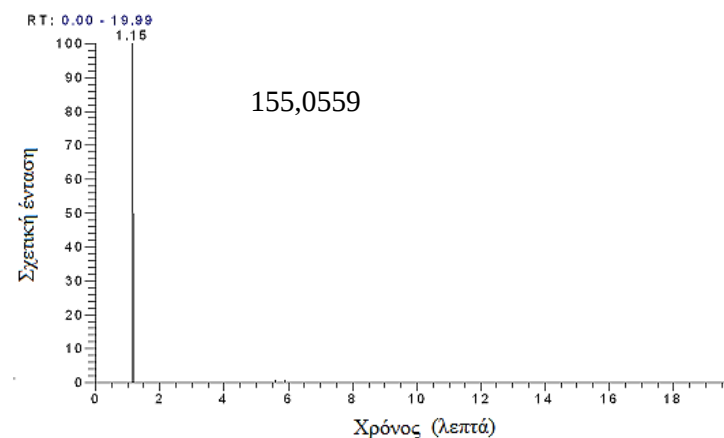
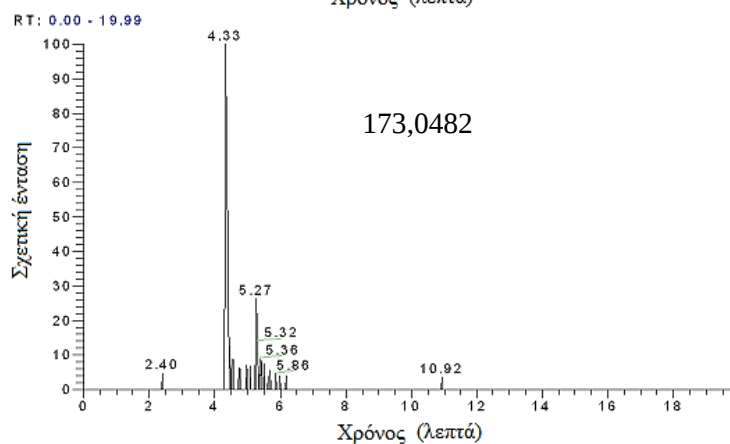
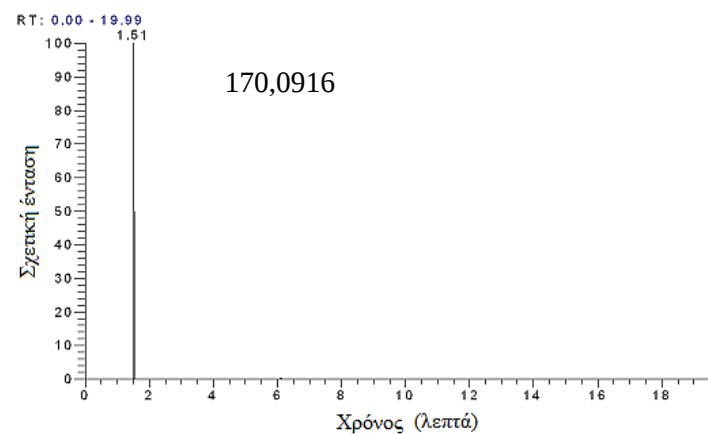
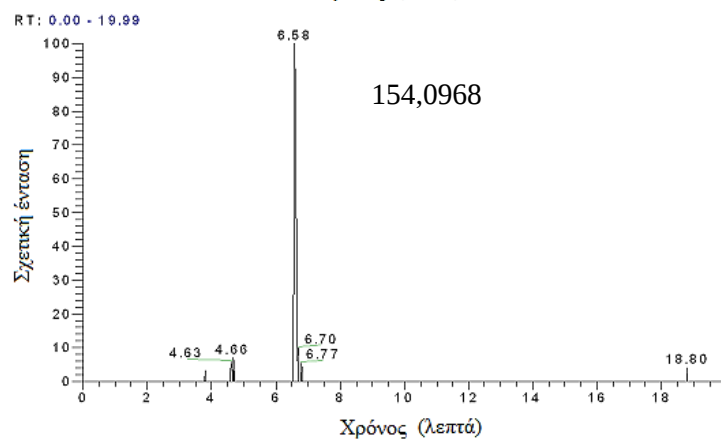
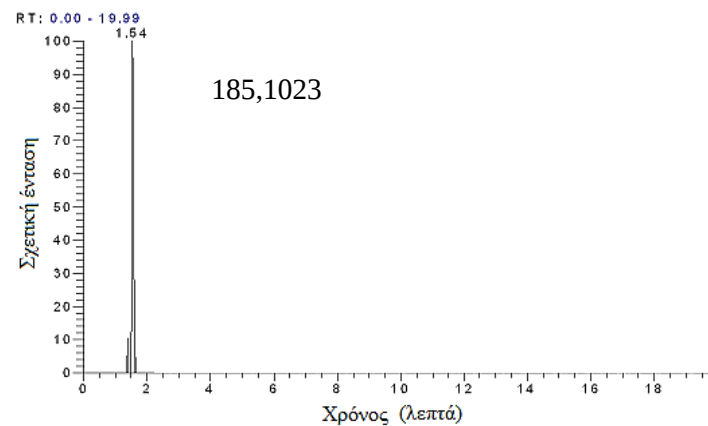
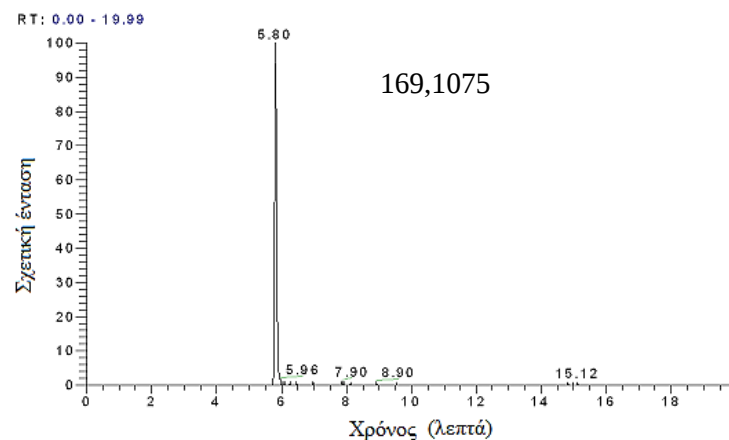
Σχήμα 8.5: Φάσματα μάζας (GC-EI-MS) του MET και των προϊόντων διάσπασης του.

Οι τρεις μεταβολίτες ανιχνεύθηκαν και με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας με ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ 200,0846, 185,1023 και 170,0916, αντίστοιχα (Πίνακας 8.4). Με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας, ανιχνεύθηκαν ακόμη δύο ψεύδο-μοριακά ιόντα με m/z, 231,1149 και 247,0843 και χρόνους κατακράτησης 4,33 και 5,27 λεπτά, αντίστοιχα (Πίνακας 8.4). Η διαφορά της ακριβούς μάζας του $[M+H]^+$ 231,1149 κατά 15,9955 από το μόριο του MET ($[M+H]^+=215,0952$), και η χαρακτηριστική απώλεια ενός μορίου νερού στα MS^2 φάσματα υποδεικνύουν το σχηματισμό υδρόξυ-παραγώγου. Η υδροξυλίωση μπορεί να λάβει χώρα στην τερτ-βούτυλο ομάδα και στο μεθύλιο της θειο-μέθυλο ομάδας. Παρά τη δραστηριότητα των ριζών $HO^\bullet$, υπάρχει σχετική προτίμηση των

θέσεων που προσβάλλουν σύμφωνα με τη σταθερότητα των παραγόμενων ριζών (Konstantinou et al., 2001). Ως εκ τούτου η τερτ-βούτυλο ομάδα προσβάλλεται ευκολότερα λόγω της μεγαλύτερης σταθερότητας της αντίστοιχης ρίζας συγκριτικά με τη μέθυλο ομάδα. Σύμφωνα με τα παραπάνω βιβλιογραφικά δεδομένα η υδροξυλίωση λαμβάνει χώρα σε ένα από τα δύο μεθύλια της τερτ-βούτυλο ομάδας του μορίου του MET. Το υδρόξυ αυτό παράγωγο έχει αναφερθεί και ως μεταβολίτης του MET σε μακροπρόθεσμες μελέτες βιοδιάσπασης στα φυτά (Simoneaux and Gould, 2008). Ο σχηματισμός του ιόντος 213,0806 που αποδίδεται στην απώλεια H_2O_2 , για το μοριακό ιόν $[M+H]^+$ 247,0843 υποδηλώνει το σχηματισμό ύδρο-περόξυ παραγώγου. Ο σχηματισμός του ύδρο-περόξυ παραγώγου αποδίδεται στην απόσπαση υδρογόνου από ένα μεθύλιο της τερτ-βούτυλο ομάδας που ακολουθείται από την γρήγορη αντίδραση με το διαλυμένο οξυγόνο και το σχηματισμό υπεροξειδικού δεσμού (Konstantinou et al., 2001).

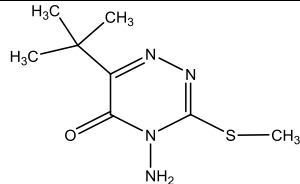
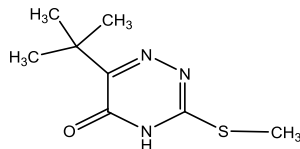
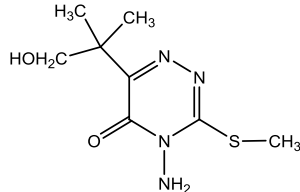
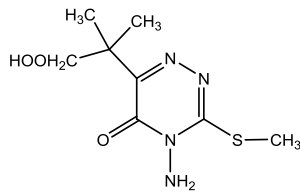
Δύο μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ με m/z 216,0844 και 232,0741 ανιχνεύθηκαν στα 2,73 και 3,56 λεπτά αντίστοιχα και διαφέρουν κατά 15,9998 και 31,9894 Da από το μόριο του μεταβολίτη DA. Η διαφορά αυτή της ακριβούς μάζας τους από το μόριο του DA ($[M+H]^+=200,0846$), υποδεικνύει το σχηματισμό υδρόξυ και δι-υδρόξυ παραγώγων. Ο σχηματισμός δι-υδρόξυ παραγώγου επιβεβαιώνεται και από τη δημιουργία του θραύσματος 214,0694 ως αποτέλεσμα της απώλειας ενός μορίου νερού. Σε πειράματα μεταβολισμού του MET από φυτά το υδρόξυ παράγωγο του DA έχει επίσης ανιχνευθεί ως μεταβολίτης του MET (Simoneaux and Gould, 2008). Προϊόντα μετασχηματισμού με $[M+H]^+$ 169,1075 και 154,0968 εκλούστηκαν πριν τη μητρική ένωση και προέρχονται από την απόσπαση της θείο-μέθυλο ομάδας και την ακόλουθη απόσπαση της άμινο-ομάδας που φέρει ο τριαζινικός δακτύλιος του MET. Οι δομές αυτές υποστηρίζονται από τη διαφορά μάζας των 45,9877 και 60,9984 Da από τη μητρική ένωση. Σύμφωνα με τις εργασίες των Plimmer et al. (1969) και Pape and Zabik (1970) η απόσπαση της θείο-μέθυλο ομάδας και ο σχηματισμός του αποθειομένου παραγώγου του MET προχωρά μέσα από αντιδράσεις οξείδωσης του θείου και το σχηματισμό του αντίστοιχου σουλφοξειδίου και σουλφόνης, ενώ έπεται η απόσπαση της $-SO_2CH_3$ ομάδας. Προσθήκη O_2 στη σχηματιζόμενη ρίζα κατά τη προσβολή του μορίου από $HO^\bullet$ ή θετικές οπές οδηγεί στο σχηματισμό μιας κέτο ομάδας και συγκεκριμένα του DK μεταβολίτη. Αν και στην παρούσα διατριβή το αντίστοιχο σουλφοξειδίο και σουλφόνη δεν ανιχνεύθηκαν, ο σχηματισμός του αποθειομένου παραγώγου και του δικέτο-μεταβολίτη του MET υποστηρίζει τη δημιουργία αυτών των ενδιάμεσων προϊόντων. Τα χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος του MET μετά από 10 λεπτά ακτινοβολήσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.6.

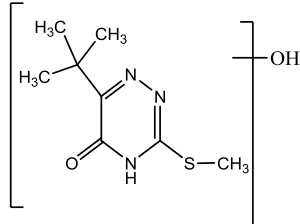
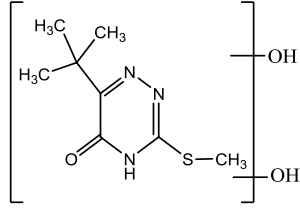
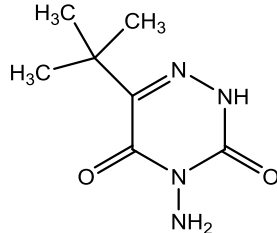
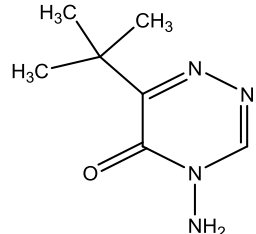


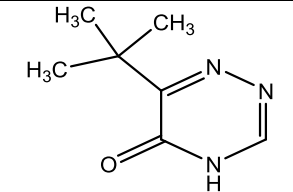
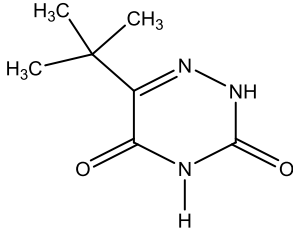
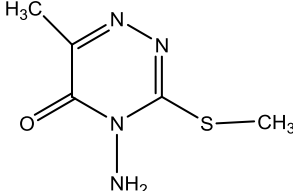
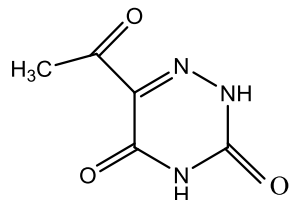


Σχήμα 8.6: Χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 10 λεπτά ακτινοβολήσης σε λειτουργία πλήρους σάρωσης και παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα.

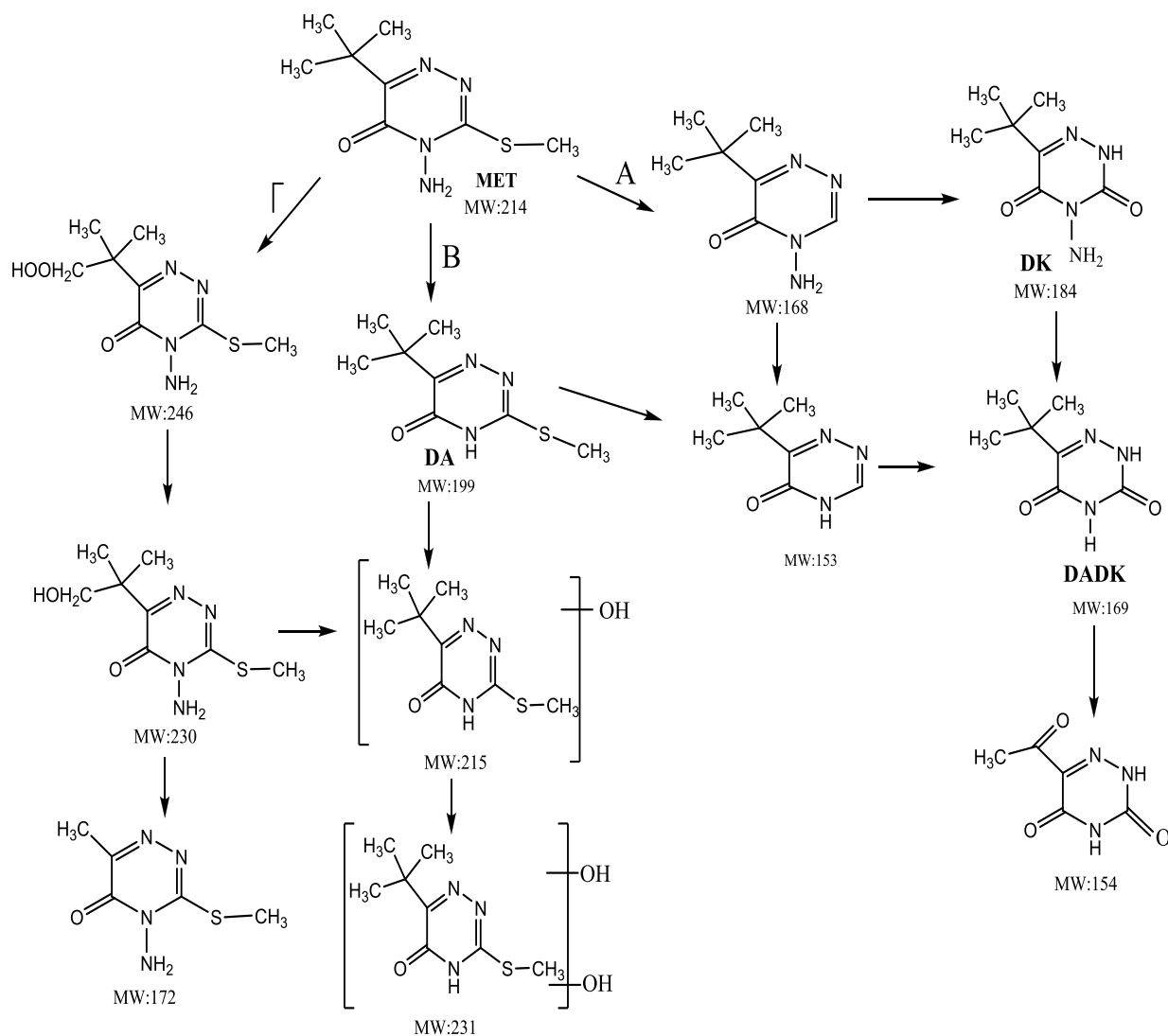
Πίνακας 8.4: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, ιόντα θραυσματοποίησης MS^2 , μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα μάζας Δ (ppm) για το MET και τα προϊόντα διάσπασης του που ταυτοποιήθηκαν με LC-LIT Orbitrap.

R_t	Μοριακός τύπος	m/z $[M+H]^+$	Δ (ppm)	MS^2	Δ (ppm)	MS^3	Δ (ppm)	Δομή
8,37	$C_8H_{15}N_4OS$	215,0952 (MET)	-3,514	187,1009 $C_7H_{15}N_4S$ (-CO) [100] 186,0822 $C_8H_{14}N_2OS$ (-N ₂ H) [35] 131,0269 $C_4H_7ON_2S$ (-C ₃ H ₇) [20]	-0,5738 0,670 -2,672			
8,24	$C_8H_{14}N_3OS$	200,0846	-3,845	172,0900 $[C_7H_{14}N_3S]$ (-CO) [100] 130,0431 $C_4H_8N_3S$ (-C ₃ H ₆) [10]	-1,9390 -2,2164			
4,33	$C_8H_{15}N_4O_2S$	231,1149	-3,172	213,0805 $C_8H_{13}ON_4S$ (-H ₂ O) [100] 173,0489 $C_5H_9ON_4S$ (-C ₃ H ₄) [37] 156,0224 $C_5H_6ON_3S$ (-NH ₃) [10]	-0,1733 -1,6056 -1,4888	196,0538 $C_8H_{10}ON_3S$ (-NH ₃) [92] 185,0828 $C_7H_{13}N_4S$ (-CO) [25] 128,0527 $C_6H_{10}NS$ (- $C_2H_3ON_3$) [100] 114,9957 $C_3H_3ON_2S$ (- $C_5H_{10}N_2$) [78]	-0,506 2,141 -3,391 -3,253	
5,27	$C_8H_{15}N_4O_3S$	247,0843	-4,900	213,0806 $C_8H_{13}ON_4S$ (-H ₂ O ₂) [100] 229,0751 $C_8H_{13}O_2N_4S$ (-H ₂ O) [7] 197,0491 $C_7H_9ON_4S$ (-CH ₄ O) [23] 173,0491 $C_5H_9ON_4S$ (-C ₂) [50]	0,5705 -0,9831 -0,2890 -0,5625	196,0538 $C_8H_{10}ON_3S$ (-NH ₃) [95] 185,0828 $C_7H_{13}N_4S$ (-CO) [25] 128,0527 $C_6H_{10}NS$ (- $C_2H_3ON_3$) [100] 114,9957 $C_3H_3ON_2S$ (- $C_5H_{10}N_2$) [75]	-0,353 0,466 -1,457 -1,565	

				181,0305 C ₇ H ₇ ON ₃ S (- C ₂ H ₂ N) [20]	0,355	
2,73	C ₈ H ₁₄ N ₃ O ₂ S	216,0844	-2,193			
3,56	C ₈ H ₁₄ N ₃ O ₃ S	232,0741	-4,8150	214,0694 C ₈ H ₁₂ O ₂ N ₃ S (- H ₂ O) [45] 198,0683 C ₈ H ₁₂ ON ₃ S (-O) [100] 182,0689 C ₈ H ₁₀ O ₃ N ₂ (-C ₃ H ₄) [10]	2,0167 -0,9757 1,6194	
1,54	C ₇ H ₁₃ N ₄ O ₂	185,1023	-4,905	167,0925 C ₇ H ₁₁ ON ₄ (-H ₂ O) [27] 127,0612 C ₄ H ₇ ON ₄ (-C ₃ H ₄) [100]	-1,4945 -2,0839	
5,80	C ₇ H ₁₃ N ₄ O	169,1075	-4,859	125,0706 C ₆ H ₉ ON ₂ (-N ₂ H ₄) [100] 141,1131 C ₆ H ₁₃ N ₄ (-CO) [30]	-2,4052 -2,8198	

6,58	$C_7H_{12}N_3O$	154,0968	-3,430	126,1022 $C_6H_{12}N_3$ (-CO) [100]	-2,7679	
				61,0522 C_2H_7ON (- $C_4H_5N_2$) [10]	-0,6651	
1,51	$C_7H_{12}N_3O_2$	170,0916	-4,840			
4,33	$C_5H_9N_4OS$	173,0482	-4,458			
1,15	$C_5H_7N_4O_2$	155,0559	-3,238			

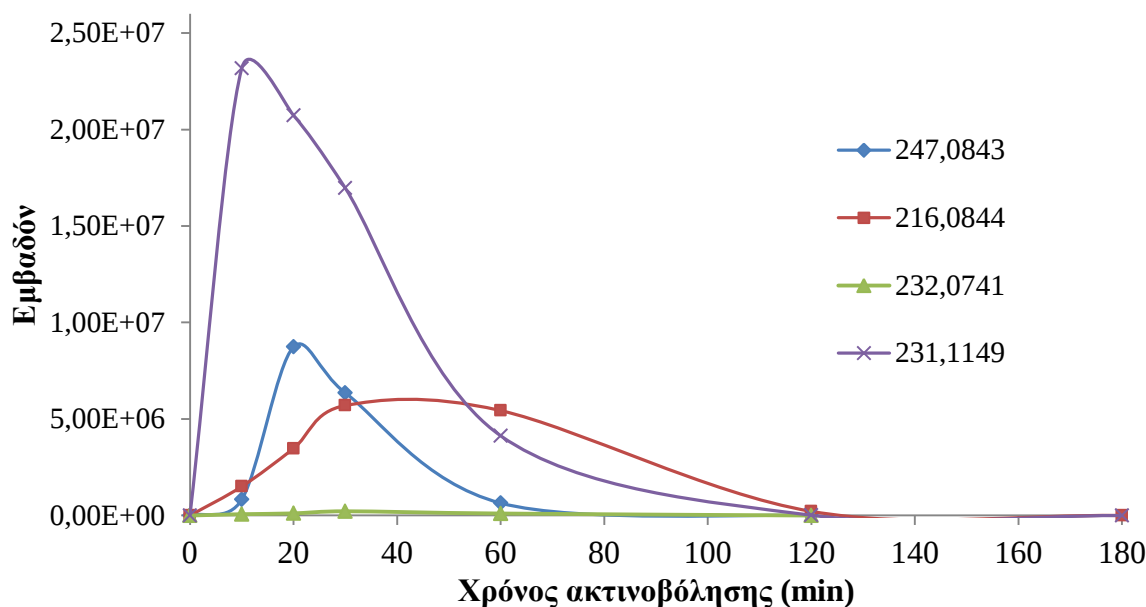
Με βάση τα προϊόντα μετασχηματισμού καθώς επίσης τη μελέτη ανοργανοποίησης και συνεισφοράς των δραστικών ειδών, προτάθηκε ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MET και παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.7. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τις ακόλουθες τρεις πιθανές πορείες διάσπασης: α) απόσπαση της θείο-μεθύλο ομάδας ακολουθούμενη από οξείδωση του τριαζινικού δακτυλίου, β) απόσπαση της αμινο ομάδας και περαιτέρω υδροξυλίωση του μορίου και κυρίως των μεθυλίων της τερτ-βούτυλο ομάδας που φέρει ο τριαζινικός δακτύλιος και γ) οξείδωση και απαλκυλίωση της τερτ-βούτυλο ομάδας.



Σχήμα 8.7: Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MET παρουσία TiO_2 .

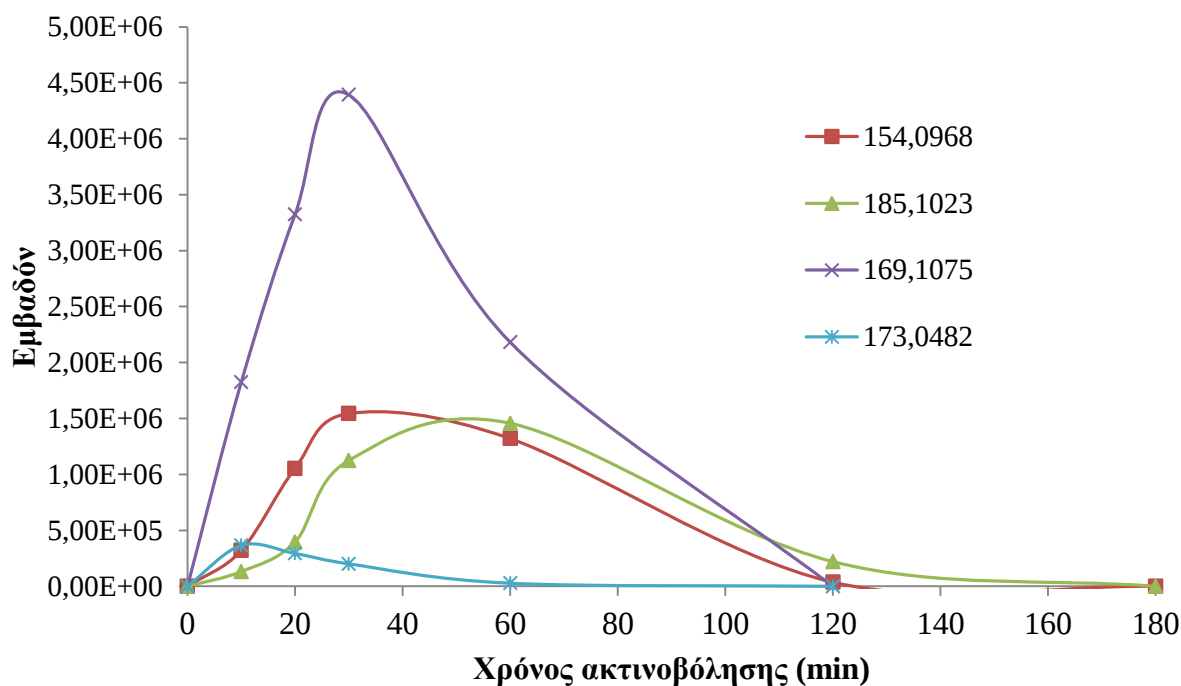
Από την ημιποσοτική ανάλυση των εννέα από τα έντεκα προϊόντα διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν, προέκυψαν οι καμπύλες σχηματισμού και αποδόμησης τύπου καμπάνας, οι οποίες παρίστανται γραφικά στα Σχήματα 8.8-8.10. Τα δύο ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης

με ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ 170,0916 και 155,0559 ανιχνεύθηκαν σε ίχνη μετά από 10 και 20 λεπτά ακτινοβολήσης και ως εκ τούτου δεν κατέστη εφικτή η παρακολούθηση της κινητικής σχηματισμού και αποδόμησης τους. Από τα διαγράμματα των Σχημάτων 8.8-8.10 προκύπτει ότι το DA-παράγωγο αποτελεί τον κύριο μεταβολίτη του MET, εμφανίζοντας τη μέγιστη συγκέντρωση του μετά από 30 λεπτά εφαρμογής της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η μέγιστη συγκέντρωση του υδροξυλιωμένου προϊόντος μετασχηματισμού, επιτυγχάνεται εντός των 10-20 λεπτών εφαρμογής της ακτινοβολίας, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση του υδροπερόξυ MET επιτυγχάνεται εντός 20 λεπτών χρόνου ακτινοβολήσης. Αντίθετα, τα μόνο και δι-υδρόξυ DA-παράγωγα επιδεικνύουν μέγιστες συγκεντρώσεις μετά από 30 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας, υποδηλώνοντας ότι η υδροξυλίωση είναι μία πορεία που λαμβάνει χώρα μετά την απόσπαση της αμινο ομάδας.

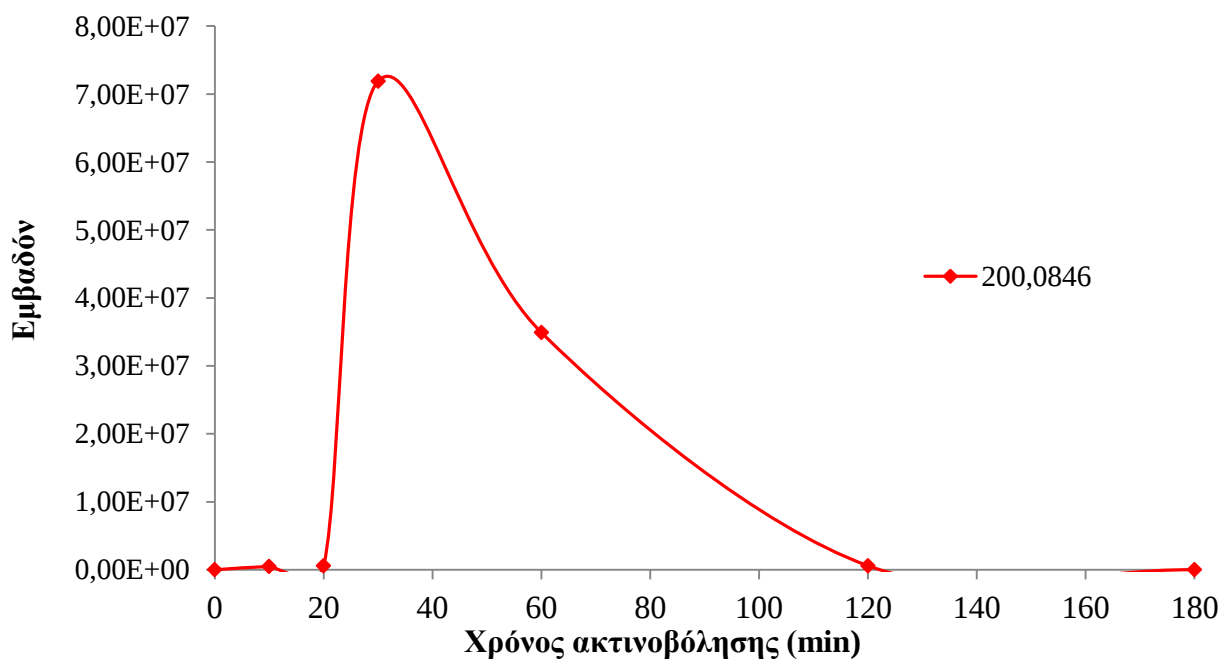


Σχήμα 8.8: Καμπύλες σχηματισμού και αποδόμησης των ψεύδο-μοριακών ιόντων $[M+H]^+$ με m/z 247,0843, 216,0844, 232,0741 και 231,1149.

Η απόσπαση της θείο-μέθυλο και της αμινο ομάδας είναι δύο πορείες που ευνοούνται σημαντικά, φθάνοντας τη μέγιστη συγκέντρωση μετά από 30 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Ο γρήγορος σχηματισμός των αποθειομένων παραγώγων εξηγεί επαρκώς και τη γρήγορη απελευθέρωση των θειικών ιόντων. Η κινητική σχηματισμού και αποδόμησης του αποθειομένου και του δικέτο παραγώγου, επιβεβαιώνουν την αρχική προσβολή του ατόμου του θείου της θείο μέθυλο ομάδας, η οποία ακολουθείται από την αντικατάσταση της από το άτομο του μοριακού οξυγόνου. Αν και η απομεθυλίωση είναι μία πορεία που ευνοείται λιγότερο, τα απομεθυλιωμένα προϊόντα επέδειξαν ταχείς σχηματισμούς εντός των πρώτων λεπτών εφαρμογής της ακτινοβολίας.



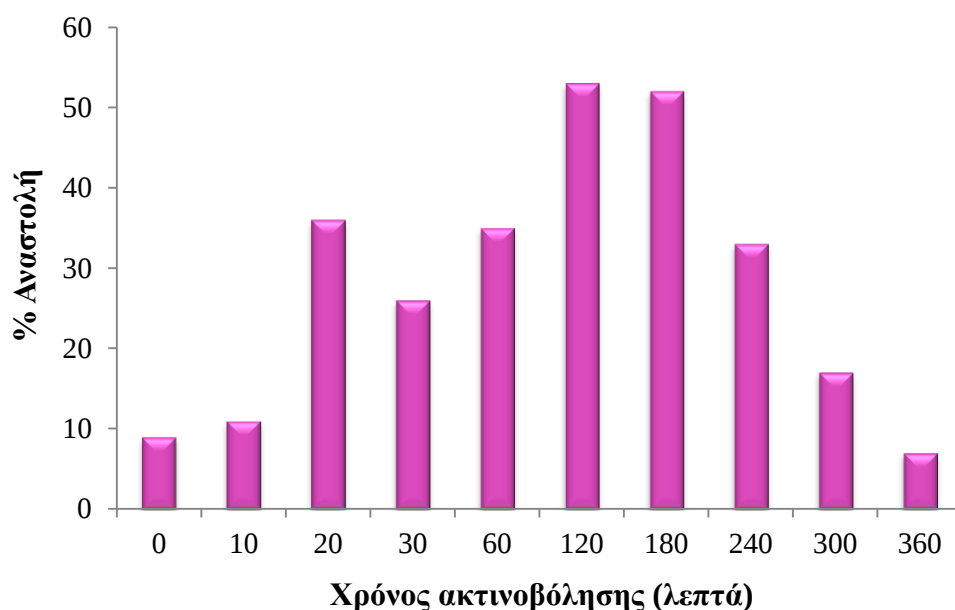
Σχήμα 8.9: Καμπύλες σχηματισμού και αποδόμησης των ψεύδο-μοριακών $[M+H]^+$ με m/z 154,0968, 185,1023, 169,1075 και 173,0482.



Σχήμα 8.10: Καμπύλη σχηματισμού και αποδόμησης του ψεύδο-μοριακού ιόντος με $[M+H]^+$ με m/z 200,0846.

8.1.4. Μελέτη μεταβολής τοξικότητας

Η επί τοις % αναστολή της βιοφωταύγειας του *Vibrio Fischeri* πριν και κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του MET παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 8.11. Η τοξικότητα του διαλύματος είναι αρχικά 9% και αυξάνεται δραστικά φθάνοντας σε αναστολή της βιοφωταύγειας του *Vibrio Fischeri* κατά 53% μετά από 120 λεπτά ακτινοβολήσης. Η μεγάλη αύξηση που παρατηρείται αποδίδεται στο σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων πιο τοξικών από το MET και στη πιθανή εμφάνιση συνεργιστικών δράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων παραπροϊόντων. Η αύξηση στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μπορεί να συσχετιστεί με το σχηματισμό των τριών κύριων μεταβολιτών του MET (DA, DK, DADK), οι οποίοι σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα έχουν παρουσιάσει υψηλότερη τοξικότητα από το MET σε διάφορους οργανισμούς και μικροοργανισμούς όπως θηλαστικά και βακτήρια (Andreu and Picó, 2004; Scherer et al., 2004). Μεταξύ των τριών μεταβολιτών το δικέτο παράγωγο του MET (DK) αναφέρεται ως το πιο τοξικό (Scherer et al., 2004). Ωστόσο σε παρατεταμένους χρόνους ακτινοβολήσης η επί τοις % αναστολή σταδιακά μειώνεται και μετά από 360 λεπτά η τιμή της φθάνει το 7%.

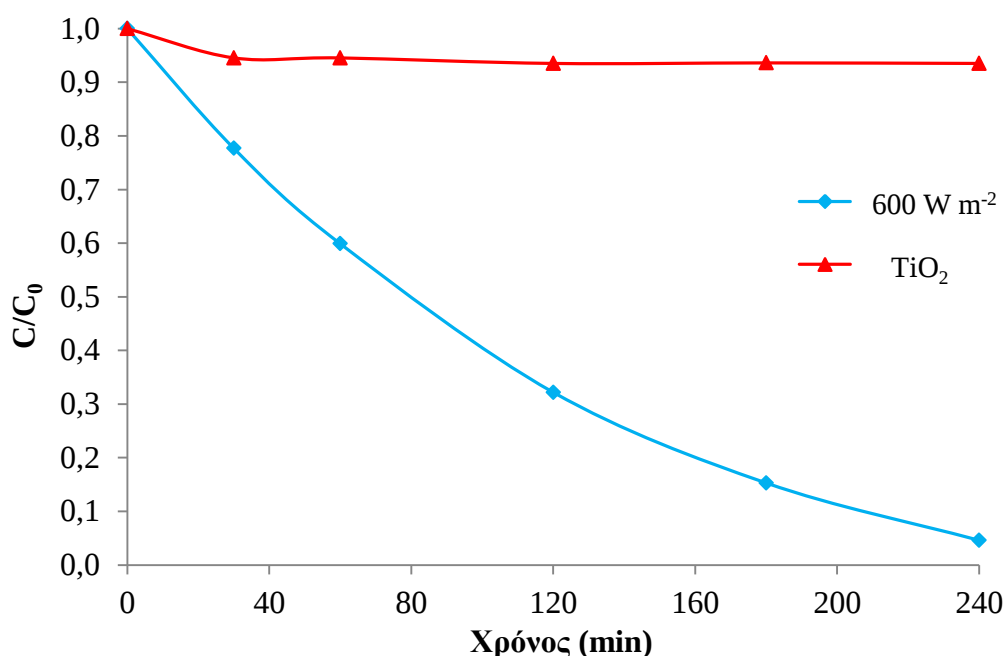


Σχήμα 8.11: Μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας υδατικού διαλύματος MET σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης ($[MET]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I=750 \text{ W m}^{-2}$).

8.2. Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διάσπαση της 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνης (IPMP)

8.2.1. Κινητική φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής διάσπασης της IPMP

Η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την αποικοδόμηση της IPMP μελετήθηκε σε υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} και 100 mg L^{-1} TiO_2 ως καταλύτη. Με σκοπό να εκτιμηθεί η επίδραση της άμεσης φωτόλυσης και της προσρόφησης στην αποικοδόμηση της IPMP, διενεργήθηκαν φωτολυτικά πειράματα απουσία καταλύτη και πειράματα προσρόφησης της IPMP στον καταλύτη. Η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της IPMP στο σκοτάδι και κατά τη διάρκεια άμεσης φωτόλυσης δίνεται στο Σχήμα 8.12.

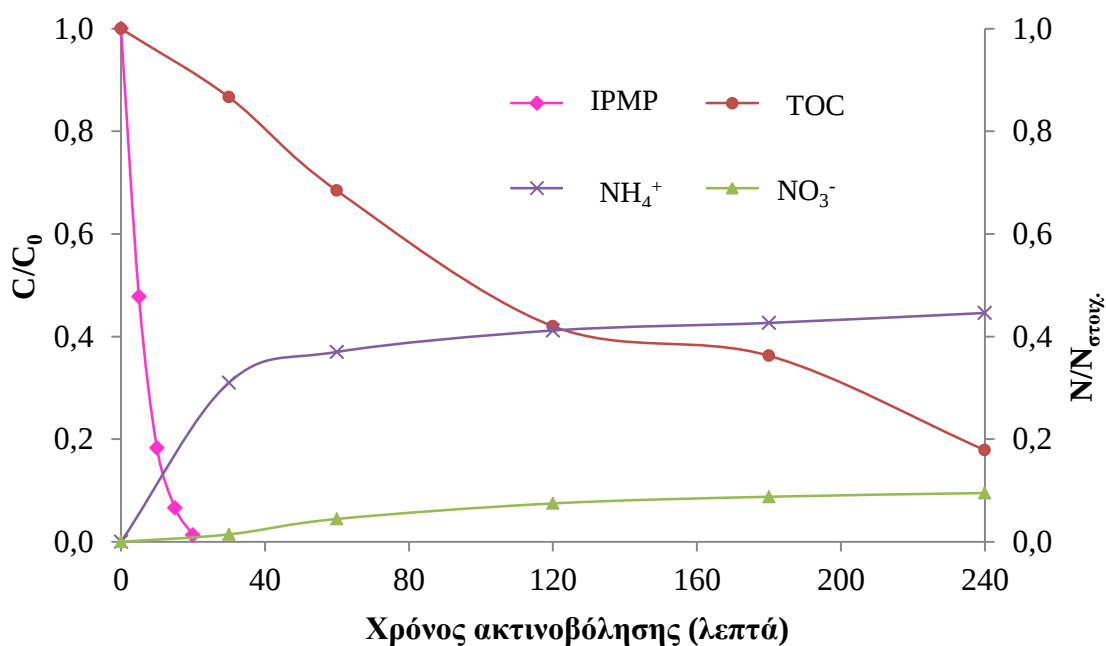


Σχήμα 8.12: Κινητική μελέτη φωτόλυσης και προσρόφησης της IPMP ($[\text{IPMP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$).

Μετά από 240 λεπτά ανάδευσης του διαλύματος στο σκοτάδι η συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος παραμένει σχεδόν αμετάβλητη καθώς μειώνεται κατά περίπου 5%. Από την κινητική μελέτη της φωτολυτικής διάσπασης της IPMP γίνεται φανερό ότι άμεση φωτόλυση λαμβάνει χώρα, μετά από 240 λεπτά ακτινοβολίας του υδατικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 10 mg L^{-1} με ένταση ακτινοβολίας 600 W m^{-2} . Η φωτοδιάσπαση της IPMP ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης ($C_t = C_0 e^{-kt}$), με σταθερά διάσπασης k και χρόνο ημιπεριόδου ζωής $1,24 \times 10^{-2} \text{ λεπτά}^{-1}$ και 55,9 λεπτά, αντίστοιχα. Αν και συστηματική μελέτη της πλήρους ανοργανοποίησης του οργανικού ρύπου κατά τη φωτολυτική διεργασία

δε πραγματοποιήθηκε, η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα μετά από 240 λεπτά ήταν περίπου 5%.

Η προσθήκη TiO_2 οδηγεί σε σημαντική επιτάχυνση του ρυθμού διάσπασης της IPMP (Σχήμα 8.13). Και σε αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός διάσπασης του επιλεγμένου οργανικού υποστρώματος ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης της μορφής $C_t = C_0 e^{-kt}$.



Σχήμα 8.13: Κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της IPMP, του ολικού οργανικού άνθρακα και απελευθέρωση νιτρικών, αμμωνιακών και θειικών ιόντων σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης ($[\text{IPMP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 600 \text{ W m}^{-2}$).

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση της IPMP λαμβάνει χώρα σε ποσοστό μεγαλύτερο από 90% σε χρόνο 20 λεπτών. Σε αντίθεση με την ταχύτητα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της μητρικής ένωσης, ο ρυθμός απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα είναι ιδιαίτερος αργός παρουσιάζοντας χρόνο ημιπεριόδου ζωής 100,4 λεπτά. Ο αργός ρυθμός απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα υποδηλώνει ότι η διάσπαση της μητρικής ένωσης οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων οργανικών προϊόντων, που απαιτούν περισσότερο χρόνο ακτινοβολήσης για τη διάσπαση τους. Μετά από 240 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 80%.

Τα αμμωνιακά ιόντα ελευθερώνονται με μεγαλύτερη ταχύτητα στα πρώτα στάδια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και φτάνουν το μέγιστο τους μετά από 240 λεπτά φωτισμού. Η απελευθέρωση τους μετά από 240 λεπτά ακτινοβολήσης φθάνει το 45% της στοιχειομετρικής

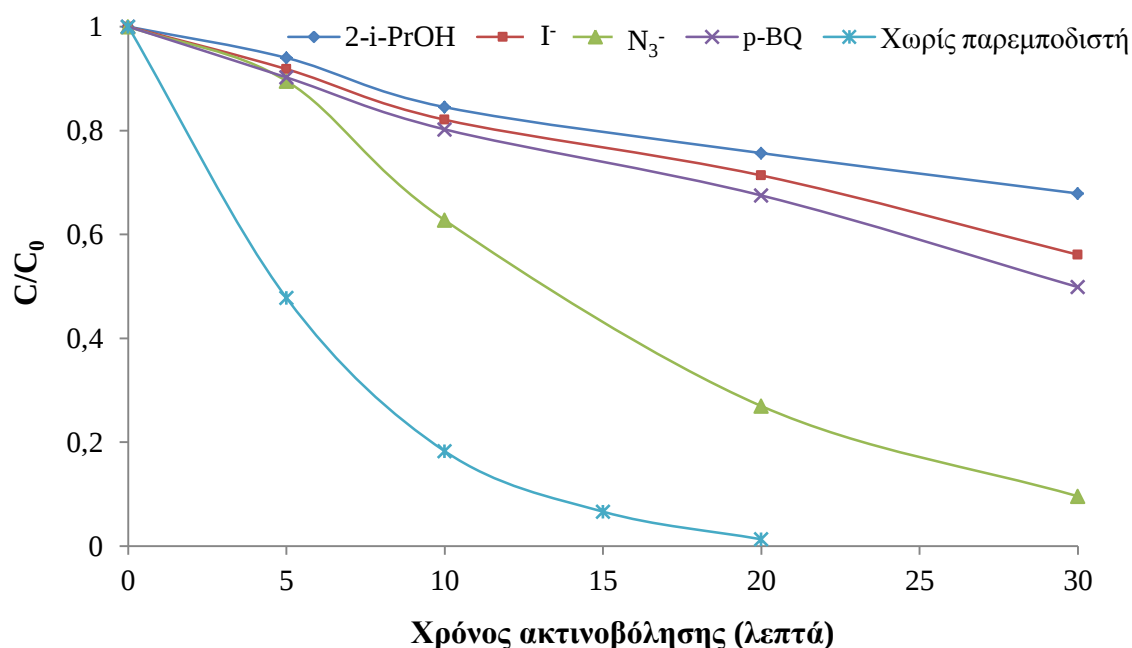
ποσότητας αζώτου. Αντίθετα, ο ρυθμός απελευθέρωσης των νιτρικών ιόντων είναι ιδιαίτερος αργός, αντιπροσωπεύοντας μόνο κατά περίπου το 10% της συνολικής ποσότητας του αζώτου που περιέχεται στο μόριο της μητρικής ένωσης. Από το άθροισμα της ποσότητας του αζώτου που αντιστοιχεί στα νιτρικά και αμμωνιακά ιόντα, αποδεικνύεται η δημιουργία αζωτούχων οργανικών προϊόντων μετασχηματισμού της IPMP που παραμένουν στο διάλυμα μετά από 240 λεπτά ακτινοβολίας. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων ήταν αμελητέα σε όλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η υψηλότερη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ενώσεων με πυραζινικούς δακτυλίους έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές και αποδίδεται στο θραύσμα C-N=C που περιέχεται στον ετεροκυκλικό δακτύλιο (Horikoshi and Hidaka, 2001; Jing et al., 2011). Στον Πίνακα 8.5 δίνονται οι σταθερές διάσπασης της μητρικής ένωσης και του ολικού οργανικού άνθρακα, οι αντίστοιχοι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης των καμπυλών με βάση την κινητική πρώτης τάξης.

Πίνακας 8.5: Σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της IPMP και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) ([IPMP]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂]= 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).

	$k \times 10^{-2} \text{ (λεπτά}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (λεπτά)}$	R^2
IPMP	21,27	3,3	0,9779
TOC	0,69	100,4	0,9736

8.2.2. Συνεισφορά δραστικών ειδών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP

Όμοια με τους οργανικούς ρύπους DEET και MET, η συνεισφορά των δραστικών ειδών HO[•], ¹O₂, O₂^{•-} και h⁺ στο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της IPMP μελετήθηκε με την προσθήκη παρεμποδιστών. Η ισοπροπανόλη, τα ιόντα αζιδίου (N₃⁻), η πάρα-βενζοκινόνη (p-BQ) και τα ιόντα ιωδίου (I⁻) χρησιμοποιήθηκαν ως αποσβέστες των HO[•], ¹O₂, O₂^{•-} και h⁺, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 8.14 παρουσιάζεται γραφικά η επίδραση των παραπάνω παρεμποδιστών στην κινητική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της IPMP, ενώ στον Πίνακα 8.6 δίνονται οι κινητικές παράμετροι των φωτοκαταλυτικών συστημάτων παρουσία παρεμποδιστών και η εκατοστιαία μεταβολή της σταθεράς k της αντίδρασης παρουσία παρεμποδιστών.



Σχήμα 8.14: Κινητική της αποικοδόμησης της IPMP ($[IPMP]=10\text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]=100\text{ mg L}^{-1}$, $I=600\text{ W m}^{-2}$) παρουσία παγίδων-παρεμποδιστών.

Πίνακας 8.6: Κινητικές παράμετροι (σταθερές ταχύτητας, χρόνοι ημιπεριόδου ζωής και συντελεστές συσχέτισης) και % μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της IPMP υπό την παρουσία ισοπροπανόλης (1000 mg L^{-1}), πάρα-βενζοκινόνης (20 mg L^{-1}), ιόντων ιωδίου (100 mg L^{-1}) και ιόντων αζιδίου (10 mg L^{-1}) σε αιωρήματα TiO_2 ($[IPMP]=10\text{ mg L}^{-1}$, $[TiO_2]=100\text{ mg L}^{-1}$, $I=600\text{ W m}^{-2}$)

Σύστημα επεξεργασίας	$k \times 10^{-2} (\text{λεπτά}^{-1})$	$t_{1/2}$ (λεπτά)	R^2	% Δk
Χωρίς παρεμποδιστή	21,27	3,3	0,9779	-
Ισοπροπανόλη	1,3	53,3	0,9886	93,9
Αζίδιο	8,06	8,6	0,9756	62,1
Ιόντα ιωδίου	1,88	36,9	0,9916	91,2
πάρα-βενζοκινόνη	2,26	30,7	0,9880	88,8

Η προσθήκη ισοπροπανόλης στην έναρξη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επιφέρει σημαντική αναστολή (93,9%) στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP, αποδεικνύοντας το σημαντικό ρόλο των $HO^\bullet$ στο μηχανισμό της αντίδρασης. Ισχυρή αναστολή (91,2%) παρατηρήθηκε και με την προσθήκη ιωδιούχων ανιόντων στο υδατικό διάλυμα της IPMP υποδηλώνοντας το σημαντικό ρόλο των οπών στη φωτοκαταλυτική

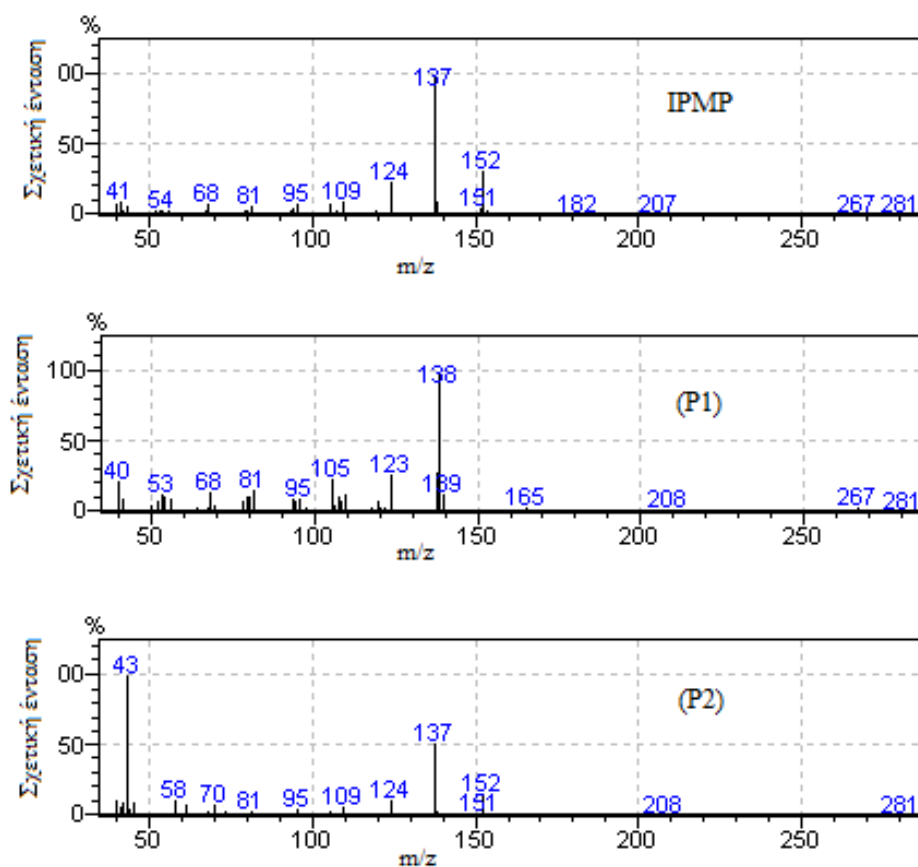
οξείδωση της IPMP είτε άμεσα με την απευθείας οξείδωση του μορίου είτε έμμεσα με την οξείδωση των επιφανειακών υδρόξυ ομάδων του TiO_2 και του νερού προς το σχηματισμό των $\text{HO}^\bullet$. Μείωση στη σταθερά ταχύτητας κατά 88,8% παρατηρήθηκε με την προσθήκη πάρα-βενζοκινόνης (20 mg L^{-1}), υποδεικνύοντας τη συμμετοχή της ανιονικής ρίζας υπεροξειδίου στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP, η οποία συμμετέχει με διάφορους μηχανισμούς στις αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη (Raja et al., 2005). Μικρότερη επίδραση παρατηρήθηκε στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP με την προσθήκη ιόντων αζιδίου καθώς η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης μειώθηκε κατά 62,1%. Η μικρότερη επιβράδυνση που επιφέρει η παρουσία ιόντων αζιδίου σε σύγκριση με την ισοπροπανόλη στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP, μπορεί να σχετιστεί με τη διαφορετική ταχύτητα παγίδευσης των $\text{HO}^\bullet$ των δύο παρεμποδιστών και στη μικρότερη συνεισφορά του οξυγόνου απλής κατάστασης.

8.2.3. Ανίχνευση και ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας.

Κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP ανιχνεύθηκαν τρία προϊόντα διάσπασης με τη χρήση αέριας χρωματογραφία-φασματομετρίας μάζας (Πίνακας 8.7) και επτά προϊόντα διάσπασης με υγρή χρωματογραφία-συζευγμένη φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβεια μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) (Πίνακας 8.8). Όμοια με το DEET και το MET, η ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης με τεχνικές GC-MS και λειτουργία πλήρους σάρωσης (full scan mode) βασίστηκε στη σύγκριση των φασμάτων μάζας που ελήφθησαν με τα πρότυπα φάσματα της βάσης δεδομένων των βιβλιοθηκών της οργανολογίας, καθώς και στην εμφάνιση του μοριακού ιόντος και χαρακτηριστικών μαζών της θραυσματοποίησης τους με ερμηνεία του τελικού φάσματος μάζας. Τα φάσματα μάζας (GC-EI-MS) της IPMP και των προϊόντων διάσπασης παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.15.

Με το σύστημα υγρής χρωματογραφίας-συζευγμένης φασματομετρίας μαζών, η αρχική ανίχνευση έλαβε χώρα με τη λήψη των φασμάτων ακριβούς μάζας, ενώ η ταυτοποίηση των περισσότερων ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης με μεγάλη βεβαιότητα πραγματοποιήθηκε με την ανάλυση των φασμάτων MS^2 και MS^3 και την ερμηνεία των θραυσματοποιήσεων συγκεκριμένων ιόντων, που αποτελούν δομικά χαρακτηριστικά της μητρικής ένωσης. Οι χρόνοι κατακράτησης, τα ψεύδο-μοριακά ιόντα $[\text{M}+\text{H}]^+$, τα MS^2 και MS^3 ιόντα θραυσματοποίησης, οι μοριακοί τύποι και το σχετικό σφάλμα μάζας $\Delta(\text{ppm})$ για την IPMP και τα ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν, παρατίθενται στον Πίνακα 8.8.

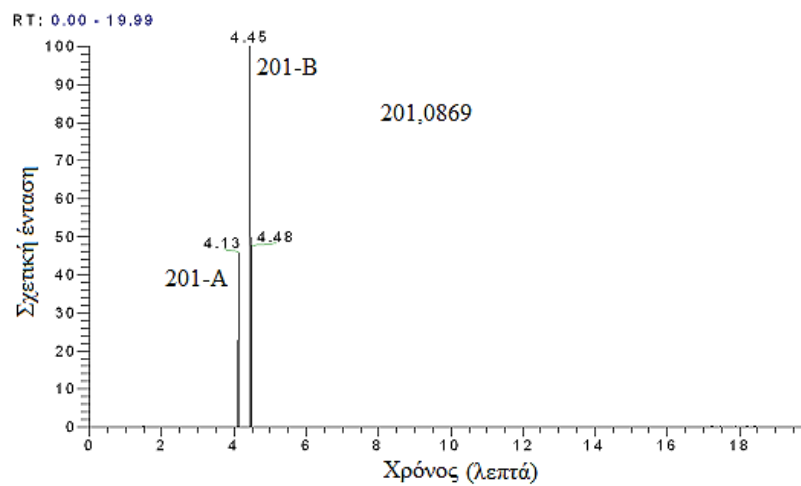
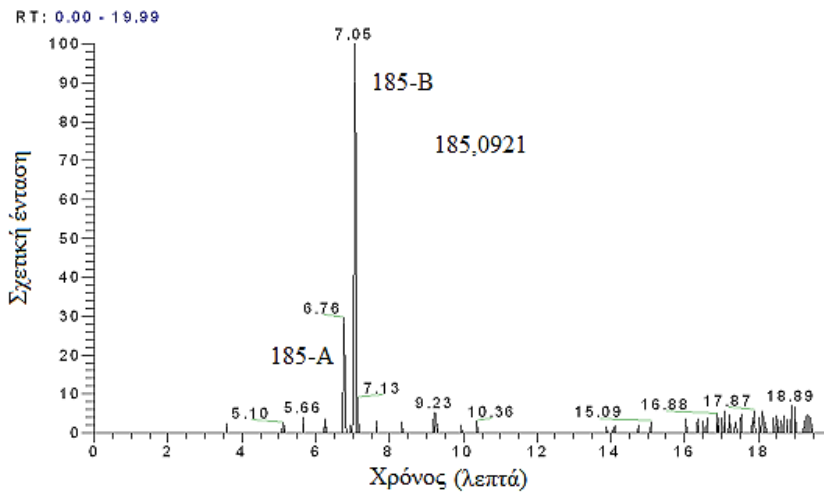
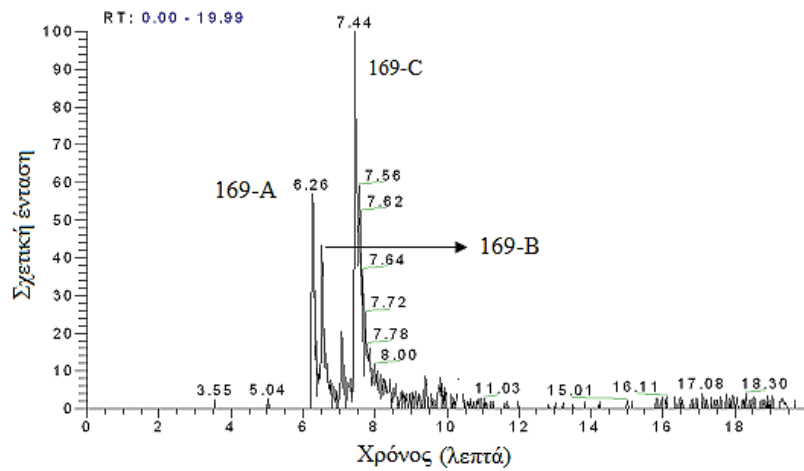
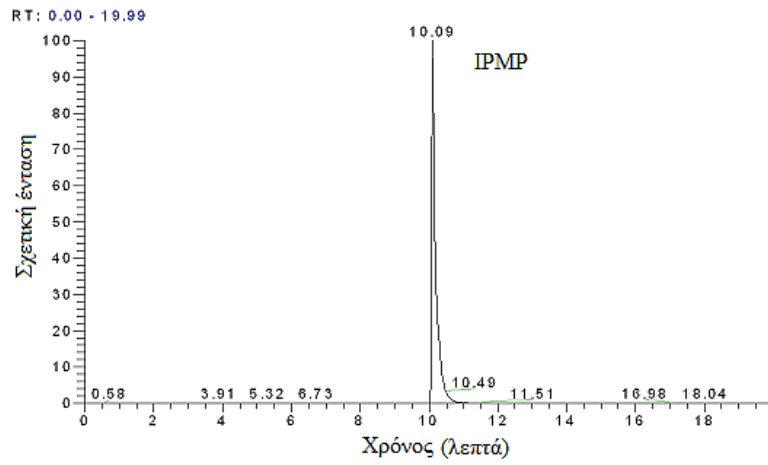
Τα χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 5 λεπτά ακτινοβολήσης σε λειτουργία παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.16.

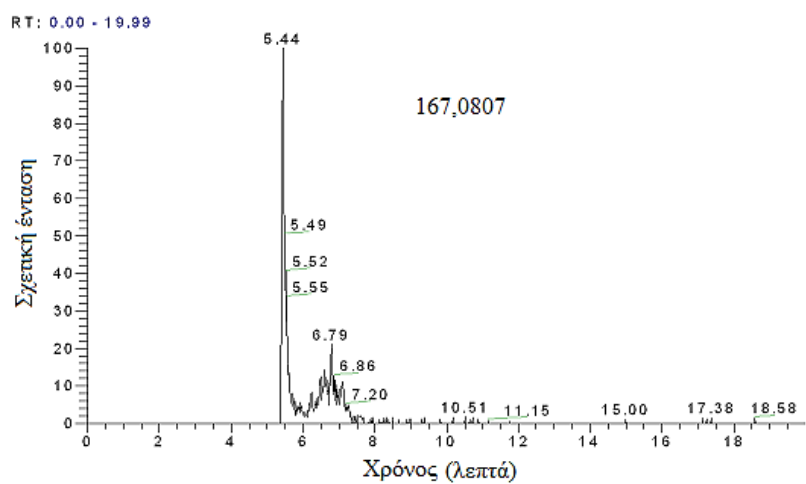
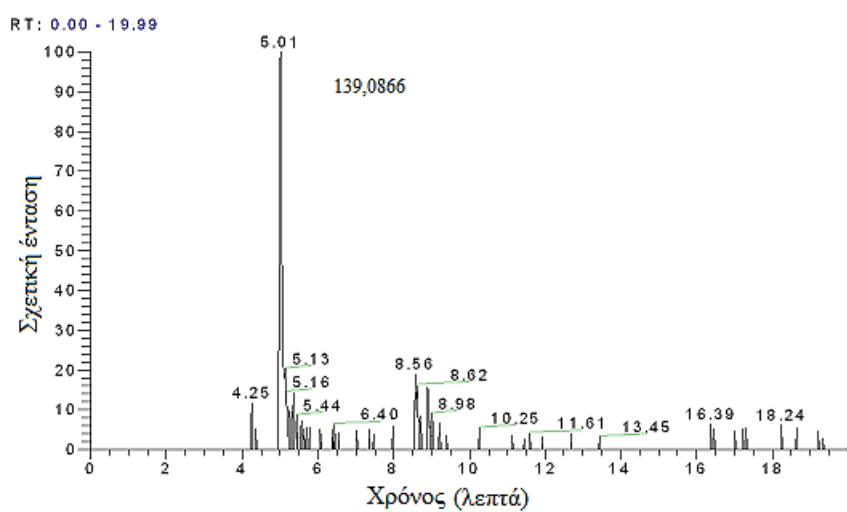
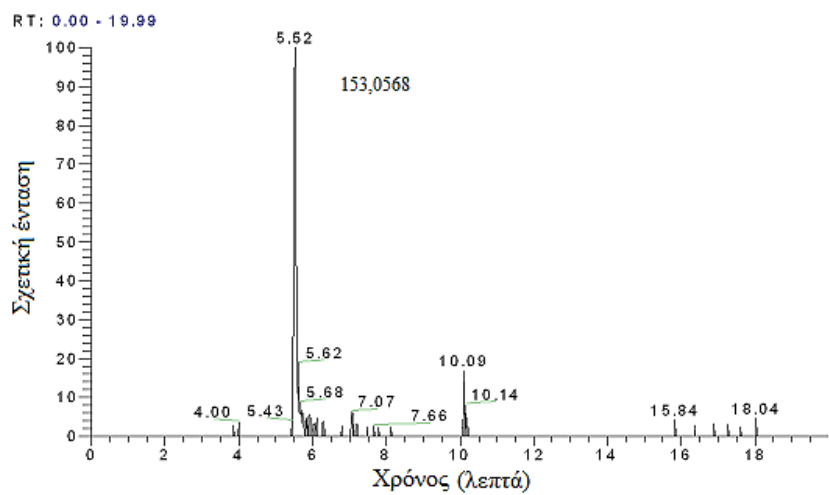


Σχήμα 8.15: Φάσματα μάζας (GC-EI-MS) της IPMP και των προϊόντων διάσπασης.

Πίνακας 8.7: Χρόνοι κατακράτησης (R_t) και χαρακτηριστικά ιόντα της IPMP και των προϊόντων διάσπασης της που ταυτοποιήθηκαν με GC-MS-EI.

R_t (λεπτά)	Προϊόν	Χαρακτηριστικά ιόντα (m/z)	% Ομοιότητα με τα πρότυπα φάσματα μάζας (NIST)
11,448	IPMP	152(47), 137(100), 124(35)	95%
16,284	2-αίθυλο-3-μεθόξυ πυραζίνη (P1)	138(100), 123(35) 137(37), 105(21)	89%
11,625	1-(2-μεθόξυ-3 πυραζίνιλ-)- αιθανόνη (P2)	152(12), 137(41), 43(100)	75%



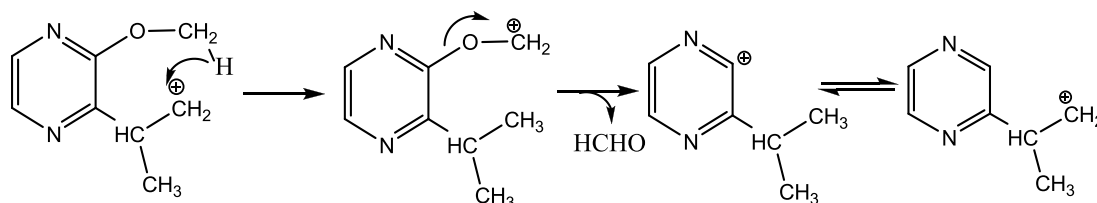


Σχήμα 8.16: Χρωματογραφήματα UPLC-ESI-MS του επεξεργασμένου διαλύματος μετά από 5 λεπτά ακτινοβολήσης σε λειτουργία παρακολούθησης επιλεγμένων m/z ιόντων με ακριβή μάζα.

Κατ'εφαρμογή του κανόνα του αζώτου, η ύπαρξη δύο ετεροάτομων αζώτου στο μόριο της IPMP και συγκεκριμένα στον πυραζινικό δακτύλιο, προσδίδουν στην ένωση μοριακό βάρος ζυγό αριθμό. Τα μοριακά βάρη των ενδιάμεσων προϊόντων που προσδιοριστήκαν αποτελούν την πρώτη ένδειξη της ύπαρξης και των δύο ατόμων αζώτου στο μόριο τους.

Όπως επιβεβαιώνεται από τη μελέτη συνεισφοράς των δραστικών ειδών με τη χρήση κατάλληλων παγίδων, τα κύρια δραστικά είδη που προσβάλουν το μόριο κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP είναι οι ρίζες HO[•] και δευτερευόντως οι θετικές οπές. Προσβολή των ριζών HO[•] στο μόριο της IPMP οδηγεί στο σχηματισμό τριών υδρόξυ παραγώγων με m/z 169,0971. Η ακριβής θέση των ριζών HO[•] προτάθηκε με την ανάλυση των φασμάτων MS/MS και τα θραύσματα που προέκυψαν και συνοψίζονται στον Πίνακα 8.8.

Ο σχηματισμός των ψεύδο-μοριακών ιόντων 136,0621 και 119,0600 που αποδίδεται στην απώλεια ενός μεθυλίου και ενός μορίου μεθανόλης για τα δύο μοριακά ιόντα 169-A και 169-B υποδεικνύουν την προσθήκη της υδρόξυ ομάδας είτε στο μεθύλιο της μεθόξυ ομάδας είτε στον τριτοταγή άνθρακα της ισοπρόπυλο ομάδας. Λόγω όμως του σχηματισμού των ίδιων ψεύδο-μοριακών ιόντων, πλήρης διαχωρισμός των δύο ισομερών δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Η απώλεια ενός μορίου νερού και της φορμαλδεΐδης με την αντίστοιχη παραγωγή των μοριακών ιόντων m/z 151,0864 και 121,0762 για το ισομερές 169-C υποδεικνύει την υδροξυλίωση ενός μεθυλίου της ισοπρόπυλο ομάδας. Το θραύσμα 123,0550 που βρίσκεται σε αφθονία σε όλα τα υδρόξυ ισομερή αποδίδεται στην απώλεια αιθενίου (–C₂H₄). Η απώλεια της φορμαλδεΐδης αποτελεί χαρακτηριστικό θραύσμα για τις αρωματικές ενώσεις όπου ο μεθόξυ υποκαταστάσης βρίσκεται σε όρθο θέση προς την αλκυλική αλυσίδα (Maher et al., 2012). Το μοριακό ιόν με m/z 121 σχηματίζεται με μετατόπιση ενός ατόμου υδρογόνου της μεθόξυ ομάδας προς την άλκυλο πλευρική αλυσίδα ακολουθούμενη από την απώλεια της φορμαλδεΐδης, σύμφωνα με τον μηχανισμό του Σχήματος 8.17 που ακολουθεί.



Σχήμα 8.17: Προτεινόμενος μηχανισμός μοριακού ιόντος με m/z 121 (Maher et al., 2012).

Το ψεύδο-μοριακό ιόν [M+H]⁺ με m/z 167,0807 που παρουσίασε το θραύσμα C₇H₉O₂N₂ αποδόθηκε στην αντίστοιχη αλδεΐδη που σχηματίζεται ταυτόχρονα ή διαδοχικά με το σχηματισμό του μόνο-υδροξυλιωμένου παραγώγου (Πίνακας 8.8).

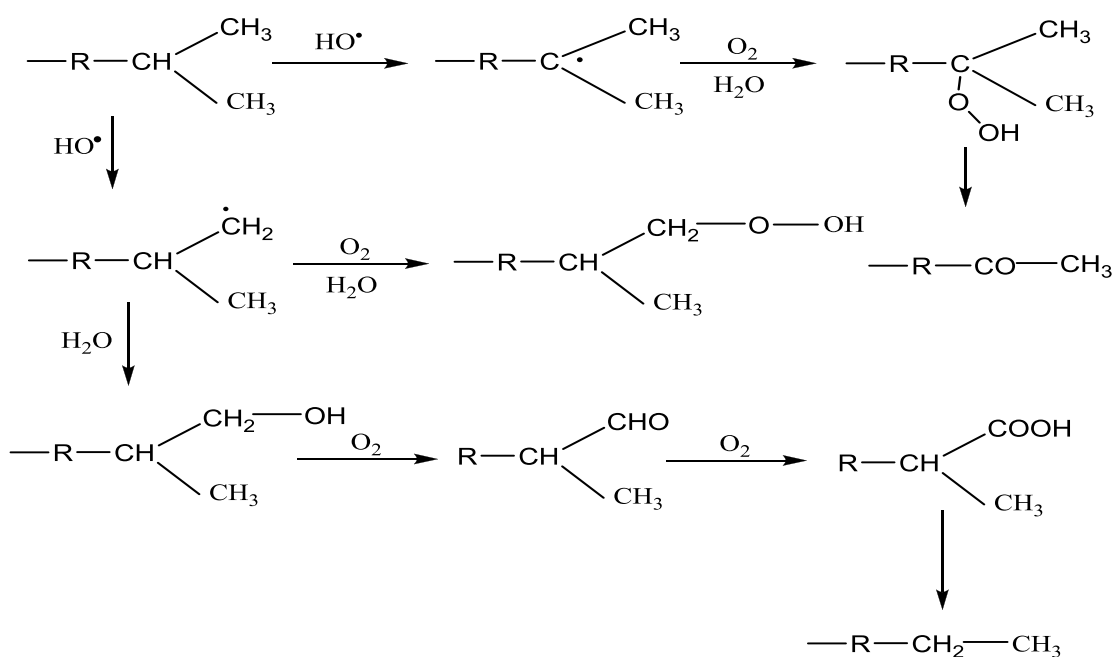
Δύο ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ με m/z 185,0921(185-A,B) ανιχνεύθηκαν στα 6,76 και 7,05 λεπτά και παρουσίασαν χαρακτηριστικές θραυσματοποιήσεις στα MS^2 φάσματα που υποδεικνύουν τα δομικά χαρακτηριστικά του μορίου τους. Η απώλεια ενός μορίου νερού και μίας αιθυλο-2-ύδρο-περοξυ ($-C_2H_5O_2$) ομάδας με την αντίστοιχη παραγωγή των μοριακών ιόντων m/z 167,0813 και 124,0628 για το ισομερές 185A υποδεικνύει το σχηματισμό ενός ύδρο-περόξυ παραγώγου όπου ο αντίστοιχος δεσμός σχηματίζεται στον τριτοταγή άνθρακα της ισοπρόπυλο ομάδας. Ο σχηματισμός των ύδρο-περόξυ παραγώγων αποδίδεται σε ένα αργό στάδιο απόσπασης υδρογόνου που ακολουθείται από την γρήγορη αντίδραση με το O_2 μέσω σχηματισμού υπεροξειδικών δεσμών σύμφωνα με το μηχανισμό του Σχήματος 8.18. Χαρακτηριστικές θραυσματοποιήσεις των ύδρο-περόξυ παραγώγων είναι η απώλεια H_2O_2 (34 Da) και H_2O (18 Da) (Reinnig et al., 2009; Giuffrida et al., 2004). Η χαρακτηριστική απώλεια του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και της μέθυλο-διόξυ ρίζας ($-CH_3O_2$) του δεύτερου ισομερούς (185B) υποδηλώνει το σχηματισμό υπεροξειδικού δεσμού σε ένα από τα δύο μεθύλια της ισοπρόπυλο ομάδας .

Τα προϊόντα μετασχηματισμού με ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$ 201,0869 προέκυψαν από την υδροξυλίωση των ύδρο-περόξυ παραγώγων. Ο σχηματισμός αυτός εξηγείται επαρκώς από τη διαφορά ακριβούς μάζας κατά 15,9948 από τις μητρικές ενώσεις και από τη δημιουργία MS^2 θυγατρικών ιόντων. Και τα δύο ισομερή παρουσίασαν MS^2 θυγατρικά θραύσματα με m/z 183,0755 και 129,1018 από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού και της διαδοχικής απώλειας CO και CO_2 αντίστοιχα. Το ισομερές 201-A παρουσίασε MS^3 θραύσματα ιόντων με m/z 97,0757 από την απομάκρυνση ενός μορίου μεθανόλης, ενώ το ισομερές 201-B παρουσίασε MS^3 θραύσμα ιόντων με 155,0819 από την απομάκρυνση του φορμικού οξέος. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, η απώλεια μορίου μεθανόλης, μονοξειδίου του άνθρακα και φορμικού οξέος οδήγησαν στην παρουσία σημαντικών θραυσμάτων στα φάσματα μάζας ύδρο-περόξυ οργανικών ενώσεων (Reinnig et al., 2009; Mochida et al., 1994).

Αν και η υδροξυλίωση αρωματικών δακτυλίων είναι ευρέως τεκμηριωμένη στη βιβλιογραφία (Lambropoulou et al., 2008; Calza et al., 2012; Antonopoulou et al., 2013; Konstantinou and Albanis, 2004, Konstantinou et al., 2014), η προσβολή των ριζών $HO^\bullet$ στην ισόπροπυλο αλυσίδα υπερισχύει της προσβολής του πυραζινικού δακτυλίου για το μόριο της IPMP. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με δημοσιευμένους μηχανισμούς για το ζιζανιοκτόνο isoproturon, όπου μόνο- και πολύ-υδροξυλίωση της ισοπρόπυλο ομάδας αποδείχθηκε να ευνοείται κινητικά κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση με TiO_2 (Losito et al., 2008; Sharma et al., 2008). Σε μία πρόσφατη εργασία για τη φωτοκαταλυτική

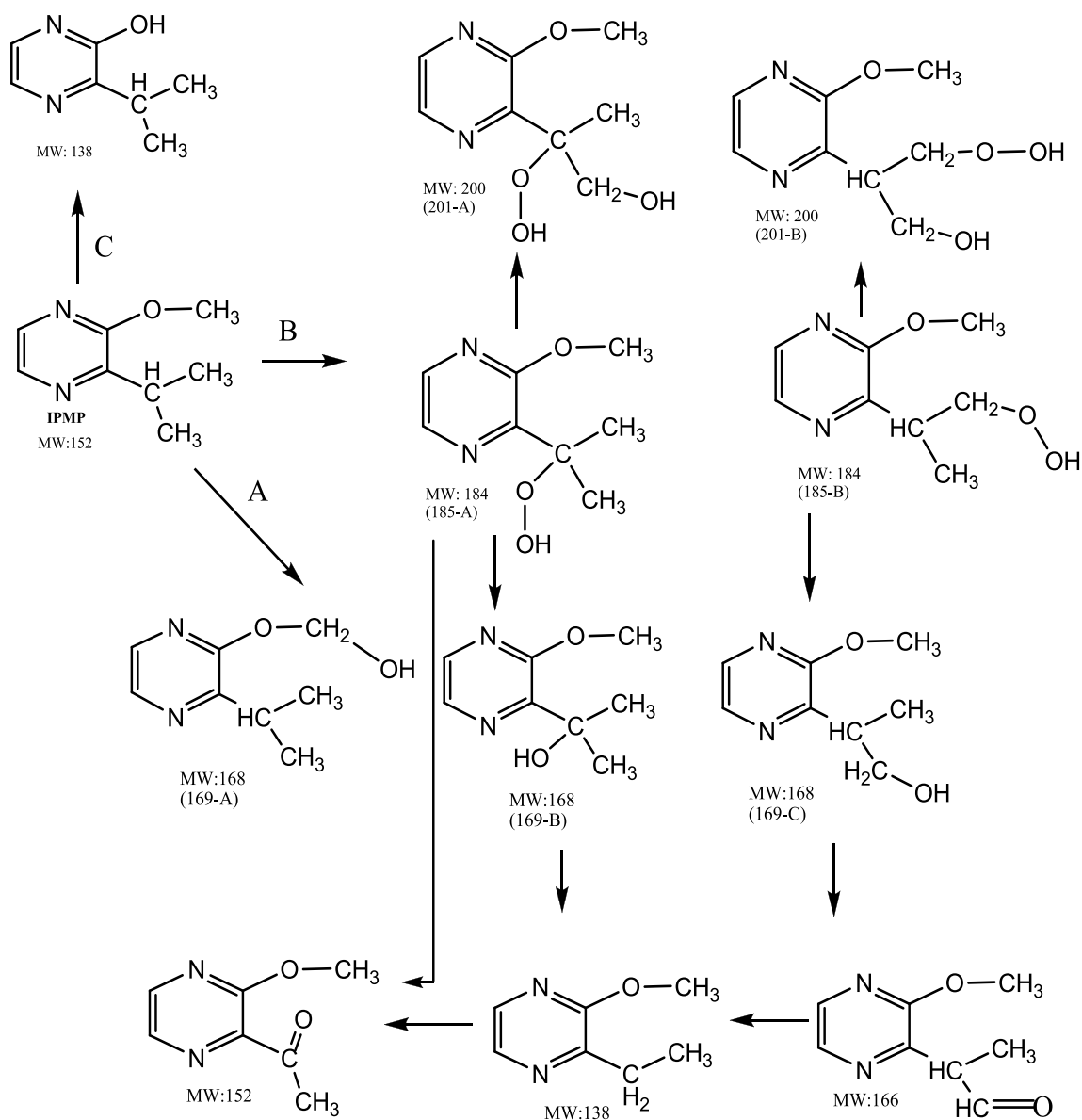
αποικοδόμηση N-ετεροκυκλικών δακτυλίων, οι Kaur και Pal κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θέση και ο αριθμός των ατόμων αζώτου στο δακτύλιο επηρεάζουν σημαντικά την προσβολή του από τις φωτοπαραγόμενες ρίζες $\text{HO}^\bullet$. Στον πλούσιο σε ηλεκτρόνια πυραζινικό δακτύλιο, όπου περιέχονται δύο άτομα N, η προσβολή από τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$ παρεμποδίζεται σημαντικά εν αντιθέσει με τον πυριδινικό δακτύλιο που φέρει ένα άτομο αζώτου (Kaur and Pal, 2013).

Το μοριακό ιόν $[\text{M}+\text{H}]^+$ με m/z 139,0866 που ανιχνεύθηκε στα 5,01 λεπτά και παρουσίασε τη χαρακτηριστική απώλεια του νερού (m/z 121,0756) αποδόθηκε στην 3-ισοπρόπυλο-2-πυραζινόλη. Ένα προϊόν μετασχηματισμού με μοριακό ιόν $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z 153,0658 αποδίδεται στην 1-(2-μεθόξυ-3) πυραζυνιλική αιθανόνη, το οποίο ανιχνεύθηκε και με GC-MS με 75% ομοιότητα και ο σχηματισμός του περιγράφεται από το μηχανισμό οξείδωσης της ισοπρόπυλο ομάδας του Σχήματος 8.18. Με GC-MS οργανολογία ταυτοποιήθηκε επίσης το απαλκυλιωμένο προϊόν 2-αιθύλο-3-μεθόξυ πυραζίνη. Η απαλκυλίωση είναι ευρέως τεκμηριωμένη στη βιβλιογραφία και εκκινείται από την προσβολή των άλκυλο ομάδων από τις ρίζες $\text{HO}^\bullet$. Η οξείδωση των μέθυλο-ομάδων, οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων αλκοολών, οι οποίες οξειδώνονται σε αλδεύδες και οξέα τα οποία αποκαρβοξυλιώνονται μέσω αντιδράσεων photo-Kolbe (Lopez et al., 2005; Phanikrishma Sharma et al., 2008) οδηγώντας στο σχηματισμό της 2-αιθύλο-3-μεθόξυ-πυραζίνης.



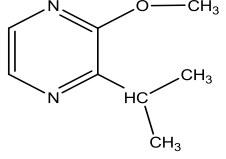
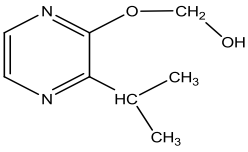
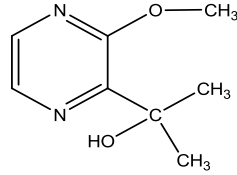
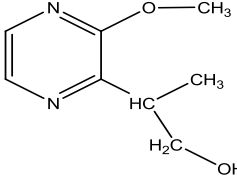
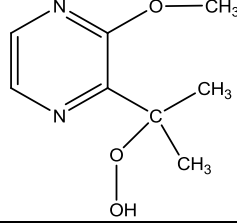
Σχήμα 8.18: Μηχανισμός οξείδωσης της ισοπρόπυλο ομάδας (Κωνσταντίνου, 2000).

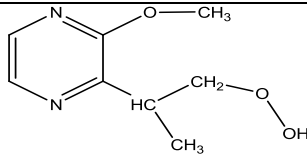
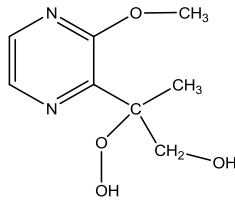
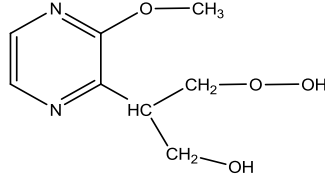
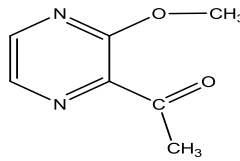
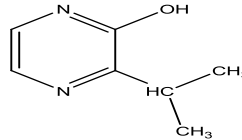
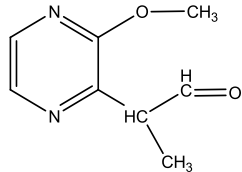
Με βάση τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν, ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός της 2-ισοπρόπυλο-3-μεθόξυ πυραζίνης παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.19 και περιλαμβάνει αντιδράσεις υδροξυλίωσης, οξείδωσης και απαλκυλίωσης.



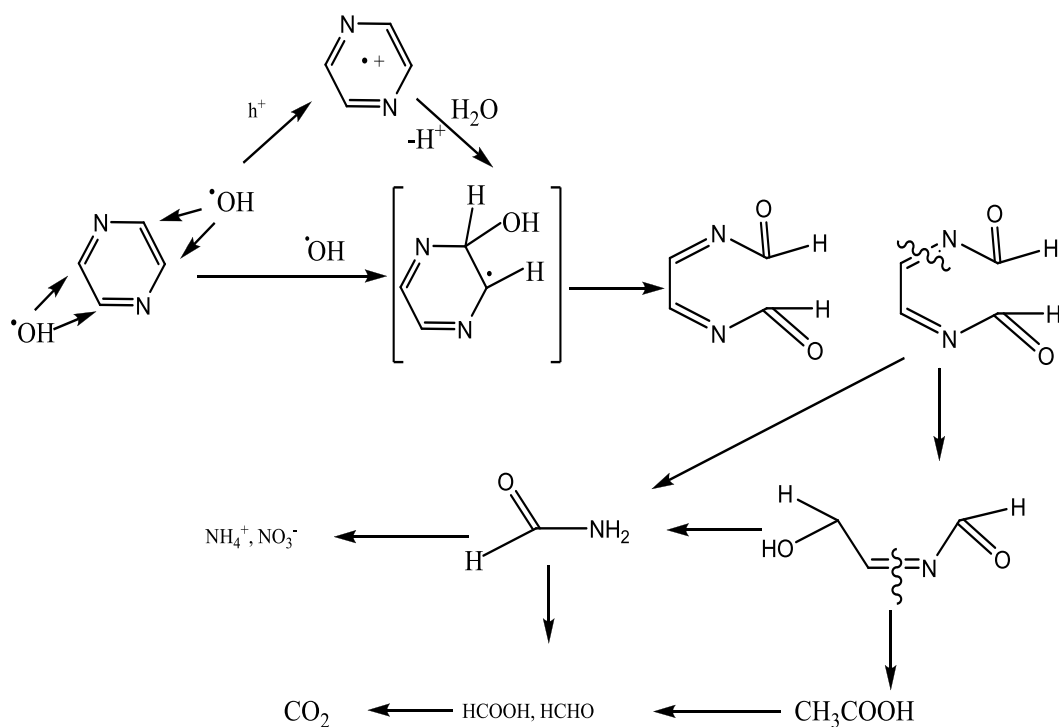
Σχήμα 8.19: Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της IPMP με TiO_2 ως καταλύτη.

Πίνακας 8.8: Ψεύδο-μοριακά ιόντα $[M+H]^+$, ιόντα θραυσματοποίησης MS^2 , μοριακοί τύποι και σχετικό σφάλμα μάζας Δ (ppm) για την IPMP και τα προϊόντα διάσπασης της που ταυτοποιήθηκαν με χρήση LC-LIT Orbitrap.

R_t	Μοριακός τύπος	m/z $[M+H]^+$	Δ (ppm)	MS^2	Δ (ppm)	MS^3	Δ (ppm)	Δομή
10,090	$C_8H_{13}N_2O$	153,1022 (IPMP)	-0,590	138,0784 $C_7H_{10}N_2O$ (-CH ₃) [100] 125,1069 $C_7H_{13}N_2$ (-CO) [30] 83,0597 $C_4H_7N_2$ (-C ₄ H ₅ O) [20]	-2,712 -3,6226 -4,6800	123,0550 $C_6H_7N_2O$ (-CH ₃) [100]	-2,856	
6,26	$C_8H_{13}N_2O_2$	169,0971 (169-A)	-4,697	151,0865 $C_8H_{11}N_2O$ (-H ₂ O) [100]	-0,791	136,0621 $C_7H_8N_2O$ (-CH ₃) [5] 123,0550 $C_6H_7N_2O$ (-C ₂ H ₄) [100] 119,0600 $C_7H_7N_2$ (-CH ₄ O) [10]	-4,787 -0,990 -4,156	
6,55	$C_8H_{13}N_2O_2$	169,0971 (169-B)	-4,970	151,0868 $C_8H_{11}N_2O$ (-H ₂ O) [100]	-0,003	136,0621 $C_7H_8N_2O$ (-CH ₃) [5] 123,0550 $C_6H_7N_2O$ (-C ₂ H ₄) [100] 119,0600 $C_7H_7N_2$ (-CH ₄ O) [10]	-4,980 -2,352 -2,980	
7,44	$C_8H_{13}N_2O_2$	169,0971 (169-C)	-4,460	151,0864 $C_8H_{11}N_2O$ (-H ₂ O) [100]	-0,394	123,0550 $C_6H_7N_2O$ (-C ₂ H ₄) [100] 121,0762 $C_7H_9N_2$ (-CH ₂ O) [20] 119,0600 $C_7H_7N_2$ (-CH ₄ O) [10]	-2,514 0,703 1,468	
6,76	$C_8H_{13}N_2O_3$	185,0921 (185-A)	-4,586	167,0813 $C_8H_{11}N_2O_2$ (-H ₂ O) [40] 124,0628 $C_6H_8N_2O$ (-C ₂ H ₅ O ₂) [100]	-1,521 -1,809			

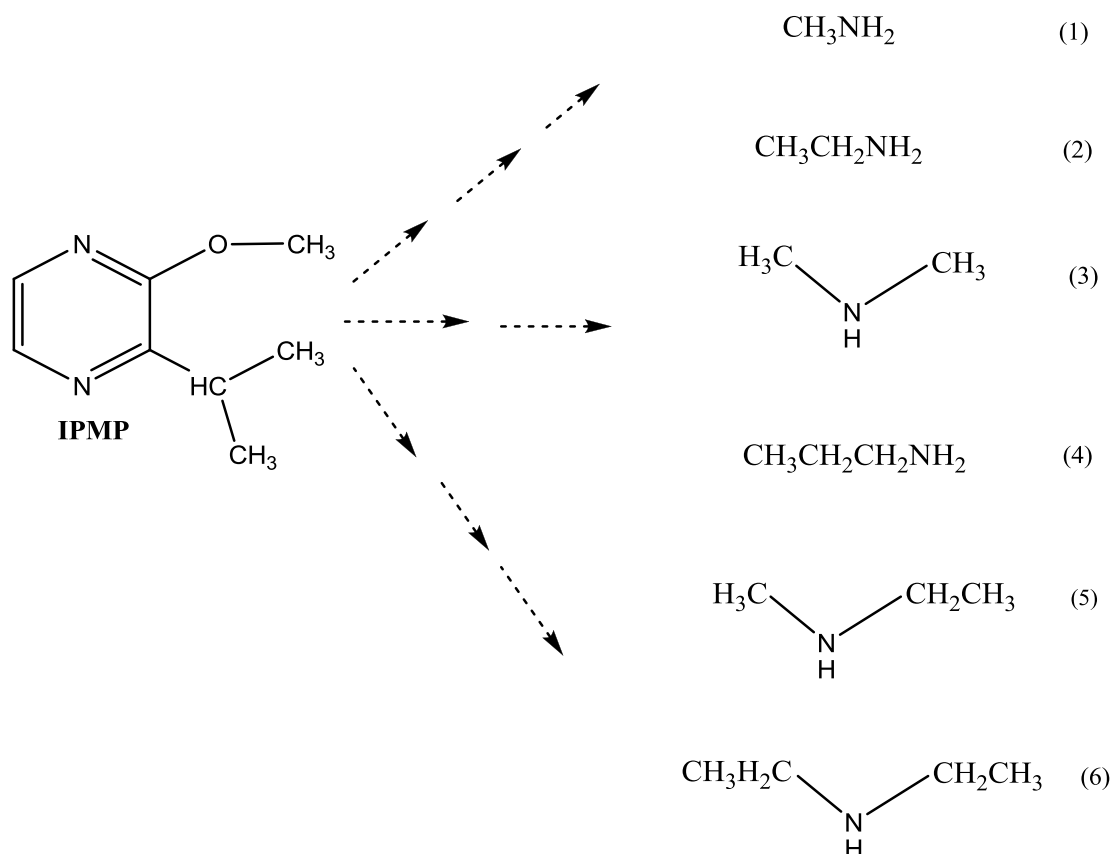
7,05	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₃	185,0921 (185-B)	-4,211	151,0865 C ₈ H ₁₁ N ₂ O (-H ₂ O) [100] 138,0787 C ₇ H ₁₀ N ₂ O (- CH ₃ O ₂) [40]	-0,725 -0,684	123,0549 [100]	C ₆ H ₇ ON ₂	(-C ₂ H ₄)	-3,246	
4,13	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₄	201,0869 (201-A)	-5,238	183,0755 C ₈ H ₁₁ N ₂ O ₃ (-H ₂ O) [40] 129,1018 C ₆ H ₁₃ N ₂ O (-C ₂ O ₃) [100] 157,0970 C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ (-CO ₂) [25]	-5,000 -5,000 -1,172	97,0757 [100]	C ₅ H ₉ N ₂	(-CH ₃ OH)	-3,244	
4,45	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₄	201,0869 (201-B)	-5,218	183,0755 C ₈ H ₁₁ N ₂ O ₃ (-H ₂ O) [40] 129,1017 C ₆ H ₁₃ N ₂ O (-C ₂ O ₃) [100] 155,0819 C ₇ H ₁₁ N ₂ O ₂ (- CH ₂ O ₂) [35]	-4,704 -4,180 2,811	155,0819 [100]	C ₇ H ₁₁ N ₂ O ₂	(-CH ₂ O ₂)	-4,185	
5,52	C ₇ H ₉ N ₂ O ₂	153,0658	-4,600							
5,01	C ₇ H ₁₁ N ₂ O	139,0866	-3,448	121,0756 C ₇ H ₉ N ₂ (-H ₂ O) [100]	-3,427					
5,44	C ₈ H ₁₁ N ₂ O ₂	167,0807	-0,774	153,0664 C ₇ H ₉ O ₂ N ₂ (-CH ₂) [100]	-4,665					

Από τη μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της IPMP αποδείχθηκε ότι η διάσπαση της οφείλεται τόσο στην προσβολή των ριζών $\text{HO}^\bullet$ που προέρχονται από την οξείδωση του νερού όσο και από την απευθείας αλληλεπίδραση των θετικών οπών με το οργανικό μόριο ακολουθούμενη από την προσθήκη νερού στην κατιονική ρίζα. Ο μηχανισμός αυτός επιβεβαιώνει το μηχανισμό αποικοδόμησης της πυραζίνης που έχει προταθεί από τους Horikoshi και Hidaka (Σχήμα 8.20) και οδηγεί τελικά στη διάνοιξη του δακτυλίου (Horikoshi and Hidaka, 2001).



Σχήμα 8.20: Προτεινόμενος μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της πυραζίνης με TiO_2 ως καταλύτη (Horikoshi and Hidaka, 2001).

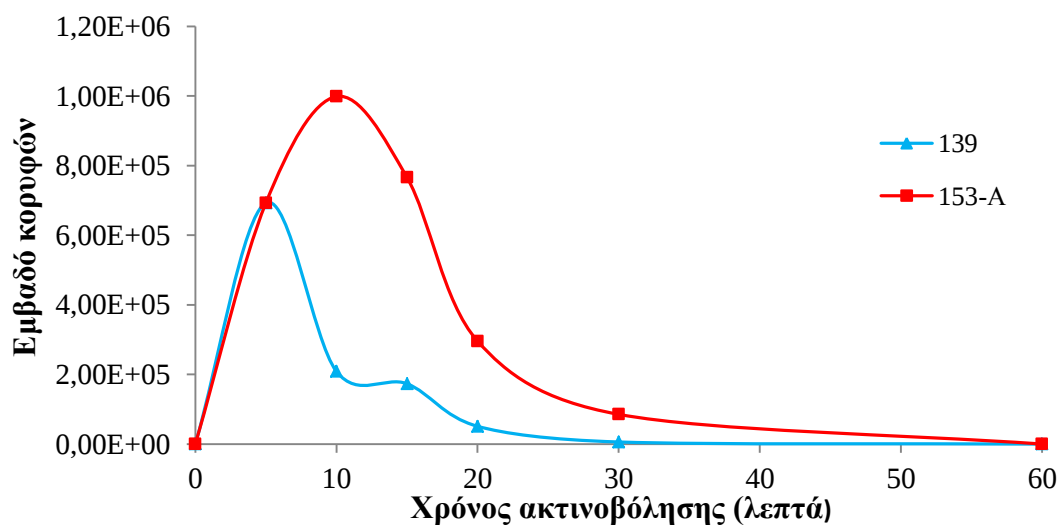
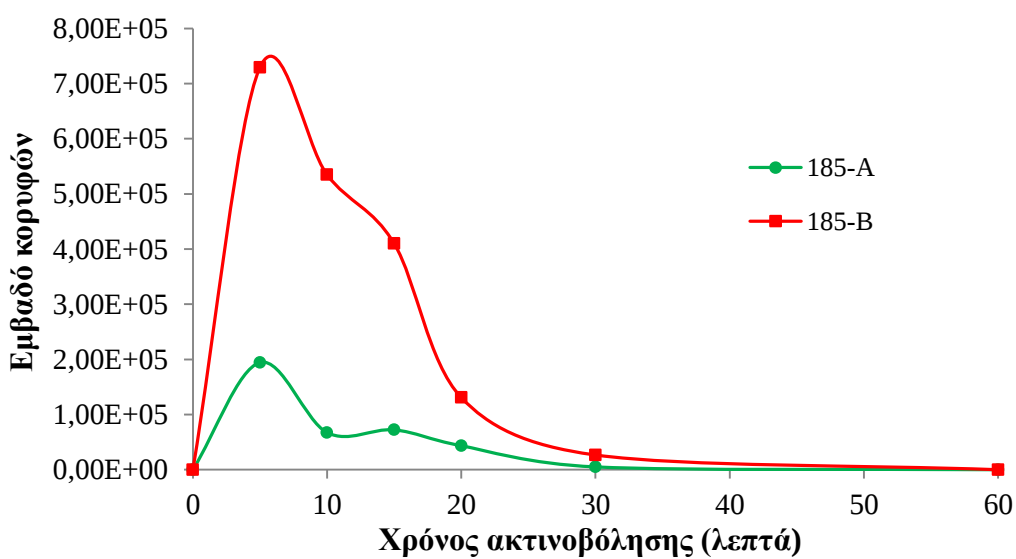
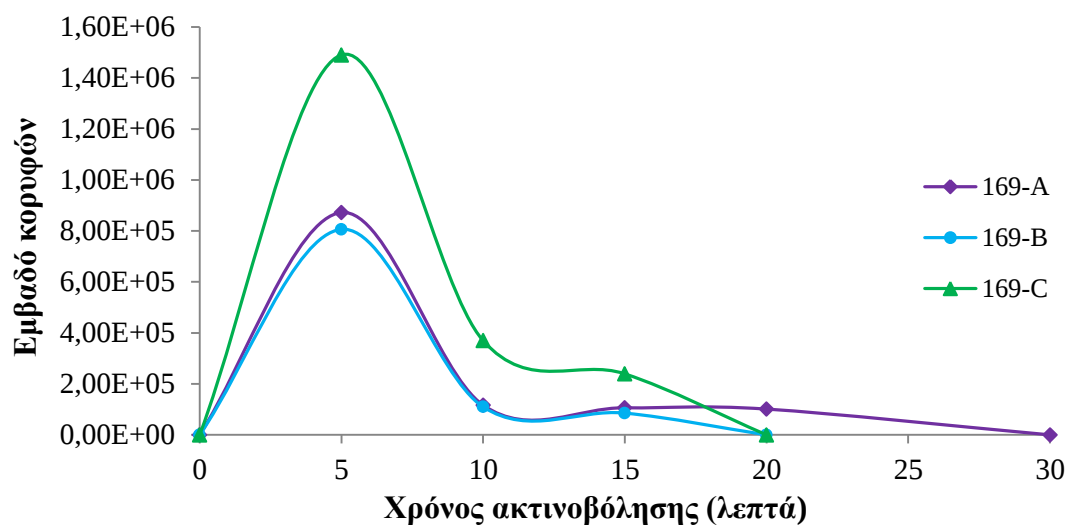
Ως τελικά προϊόντα διάσπασης της IPMP κατά τη καταλυτική οξονίωση με οξειδία του αργιλίου έχουν αναφερθεί οι αλειφατικές αμίνες (μεθυλαμίνη (1), αιθυλαμίνη (2), διμεθυλαμίνη (3), n-προπυλαμίνη (4), n-μέθυλαιθυλαμίνη (5), διαίθυλο αμίνη (6)) που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.21 (Qi et al., 2013). Στην παρούσα διατριβή δεν ταυτοποιήθηκαν τα τελικά προϊόντα διάσπασης με τις υπάρχουσες οργανολογίες λόγω ειδικών πειραματικών συνθηκών (π.χ. ειδική αναλυτική στήλη).



Σχήμα 8.21: Αλειφατικές αμινες (μεθυλαμίνη (1), αιθυλαμίνη (2), διμεθυλαμίνη(3), n-προπυλαμίνη (4), n-μέθυλαιθυλαμίνη (5), διαίθυλο αμίνη (6)) που έχουν ταυτοποιηθεί κατά τη καταλυτική οζονίωση της IPMP με οξείδια του αργιλίου (Qi et al., 2013).

Στο Σχήμα 8.22 παρουσιάζονται οι καμπύλες σχηματισμού και αποδόμησης τύπου καμπάνας των επτά από τα έντεκα προϊόντα διάσπασης που ταυτοποιήθηκαν. Η παρακολούθηση της κινητικής σχηματισμού και αποδόμησης των υπολοίπων τεσσάρων προϊόντων διάσπασης δεν κατέστη εφικτή, καθώς ανιχνεύθηκαν σε ίχνη και μόνο μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα εφαρμογής της ακτινοβολίας.

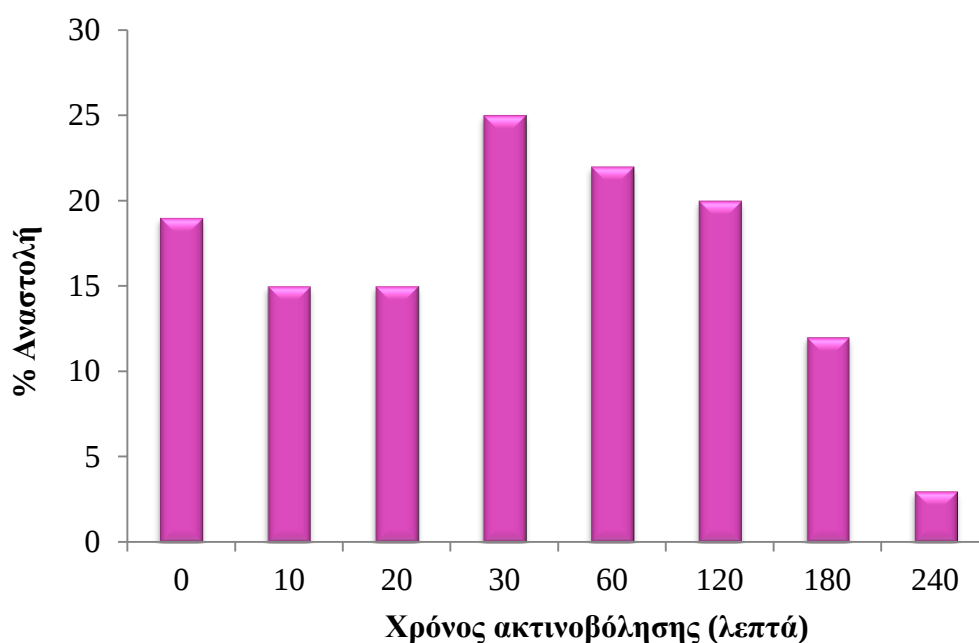
Όλα τα προϊόντα επέδειξαν ταχύ ρυθμό σχηματισμού και αποδόμησης και το σύνολο των προϊόντων έχει διασπαστεί σχεδόν πλήρως σε 60 λεπτά. Το συμπέρασμα αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη οργανικών προϊόντων μετασχηματισμού που περιέχουν αμετάβλητη την ομάδα του πυραζινικού δακτυλίου στα πρώτα στάδια της επεξεργασίας και κυρίως αλειφατικών ενώσεων μετά τα 60 λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας.



Σχήμα 8.22: Κινητικές μεταβολής των συγκεντρώσεων των ενδιάμεσων προϊόντων της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της IPMP.

8.2.4. Μελέτη μεταβολής τοξικότητας

Η μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας του *Vibrio Fischeri* σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της IPMP, παρουσία διοξειδίου του τιτανίου παρίσταται γραφικά στο Σχήμα 8.23 που ακολουθεί. Η % αναστολή της βιοφωταύγειας κυμάνθηκε κάτω από 25% καθόλη τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Τόσο το αρχικό υπόστρωμα όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης δεν εμφανίζουν σημαντική επίδραση ως προς το μελετώμενο βακτήριο. Αν και η τοξικότητα του συστήματος μειώνεται στα πρώτα λεπτά της διεργασίας, μια μικρή αύξηση παρατηρείται στα 30 λεπτά ακτινοβολήσης. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα η τοξικότητα μειώνεται σταδιακά, μέχρι που το επεξεργασμένο διάλυμα επιδεικνύει σχεδόν μηδενική τοξικότητα ως προς το βακτήριο βιοφωταύγειας *Vibrio Fischeri* μετά από 240 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.



Σχήμα 8.23: Μεταβολή της % αναστολής της βιοφωταύγειας υδατικού διαλύματος IPMP σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης ([IPMP]= 10 mg L⁻¹, [TiO₂]= 100 mg L⁻¹, I=600 W m⁻²).

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε τη συστηματική μελέτη της διάσπασης ρύπων προτεραιότητας και αναδυόμενων ρύπων που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση εμπορικά διαθέσιμων δραστικών μορφών TiO_2 και τροποποιημένων σωματιδίων TiO_2 με αμέταλλα που παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας. Μελετήθηκε η επίδραση λειτουργικών παραμέτρων που επηρεάζουν το ρυθμό απομάκρυνσης των επιλεγμένων ρύπων με χημειομετρικές μεθόδους, προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες των συστημάτων, εξετάστηκε ο ρυθμός αποικοδόμησης τους και ο βαθμός ανοργανοποίησης των διαλυμάτων τους, ταυτοποιήθηκαν τα ενδιάμεσα προϊόντα διάσπασης τους και εκτιμήθηκε η μεταβολή της τοξικότητας κατά τη διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου.

❖ Με την εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης επετεύχθη πλήρης απομάκρυνση όλων των ρύπων-μοντέλων που μελετήθηκαν και υψηλός βαθμός ανοργανοποίησης των διαλυμάτων τους. Ο ρυθμός διάσπασης των επιλεχθέντων ρύπων βρέθηκε να ακολουθεί κινητική ψεύδο-πρώτης τάξης της μορφής $C_t = C_0 e^{-kt}$. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση λαμβάνει χώρα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% σε χρόνους που κυμαίνονται από 20-180 λεπτά ανάλογα με το μελετώμενο ρύπο. Αντίθετα, η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα δε συμβαδίζει με τη μείωση της συγκέντρωσης της μητρικής ένωσης, επιδεικνύοντας σημαντικά μικρότερη ταχύτητα διάσπασης. Ωστόσο παρατεταμένη εφαρμογή της ακτινοβολίας οδηγεί σε μεγάλα ποσοστά αποδόμησης του ολικού οργανικού άνθρακα για όλους τους υπό μελέτη οργανικούς ρύπους. Όμοια, ο ρυθμός απελευθέρωσης των ανόργανων ιόντων είναι αργός και ακολουθεί το ρυθμό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα για την πλειονότητα των οργανικών ρύπων που μελετήθηκαν. Το MET αποδείχθηκε το σταθερότερο από τα τρία, ως προς τη μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα. Σχετικά με το άζωτο που περιέχεται στα μόρια των DEET, της IPMP και του MET μετατρέπεται σε νιτρικά και αμμωνιακά ιόντα, ο λόγος των οποίων βρέθηκε να εξαρτάται σημαντικά από τη φύση και τη συγκέντρωση της μητρικής ένωσης.

❖ Η επίδραση λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού, μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης και τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Οι μεθοδολογίες RSM και τα ANNs αποδείχθηκαν ιδιαίτερες αποτελεσματικές μέθοδοι βελτιστοποίησης και μοντελοποίησης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σημαντικά πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι η δυνατότητα μελέτης/απεικόνισης της συνολικής επίδρασης των παραμέτρων

στη μελετώμενη απόκριση και ο μικρός αριθμός των απαιτούμενων πειραμάτων που μειώνει σημαντικά το κόστος και το χρόνο της ανάλυσης. Συγκριτική μελέτη των δύο αυτών τεχνικών απέδειξε ότι τα ANNs αποτελούν ορθότερη τεχνική μοντελοποίησης από την RSM καθώς προσεγγίζουν τις μη γραμμικές σχέσεις μεταξύ των δεδομένων με πολύ καλύτερο τρόπο, ενώ η RSM περιορίζεται σε ένα δευτέρου βαθμού πολυωνυμικό μοντέλο. Η συγκέντρωση του καταλύτη, η αρχική συγκέντρωση της μητρικής ένωσης και η ένταση της ακτινοβολίας μελετήθηκαν για το DEET και τις ολικές φαινολικές ενώσεις. Για τα συστήματα Cr(VI)/BA και OA/PCP μελετήθηκε η συγκέντρωση του καταλύτη, η αναλογία των υποστρωμάτων και το pH.

✧ Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στο ρυθμό διάσπασης είναι τυπική για το σύνολο των ρύπων που μελετήθηκαν οδηγώντας σε αύξηση του ποσοστού διάσπασης. Η αύξηση της διάσπασης εξηγείται επαρκώς με την αύξηση των φωτοενεργών κέντρων του καταλύτη, όσο η ποσότητα του στο αιώρημα αυξάνεται. Όμοια, αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας επιφέρει αύξηση στο ποσοστό διάσπασης των υποστρωμάτων. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση των φωτονίων που απορροφώνται από τα σωματίδια του καταλύτη διεγείροντας τον σε μεγαλύτερο βαθμό και αυξάνοντας ταυτόχρονα την παραγωγή των δραστικών ζευγών h^+/e^- .

✧ Αντίθετα, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μητρικών ενώσεων οδηγεί σε σταδιακή μείωση του ποσοστού αποδόμησης τους. Η μείωση αυτή σχετίζεται κυρίως με τη μικρότερη αναλογία δραστικών οξειδωτικών ειδών/ μορίων ρύπου καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υποστρώματος και δευτερευόντως με την κάλυψη της επιφάνειας του καταλύτη και κατ'επέκταση την απενεργοποίηση των ενεργών του θέσεων. Αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος μπορεί ακόμη να επιφέρει παρεμπόδιση της απορρόφησης του φωτός από το TiO_2 μειώνοντας τον αριθμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών και την παραγωγή των πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου.

✧ Όσον αφορά στην επίδραση της αναλογίας των υποστρωμάτων, αύξηση της αναλογίας Cr(VI)/BA και κατ'επέκταση αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(VI) οδηγεί σε μείωση της απομάκρυνσης του Cr(VI). Αντίθετα, αύξηση της αναλογίας Cr(VI)/BA, επιφέρει αύξηση στο ρυθμό διάσπασης του BA. Η αύξηση της αναλογίας OA/PCP μειώνει το ρυθμό διάσπασης της PCP, υποδεικνύοντας το σημαντικό ρόλο των οπών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP.

✧ Η τιμή του pH βρέθηκε να παρουσιάζει μια διττή δράση στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία των επιλεγμένων συστημάτων, επηρεάζοντας πολλαπλά τη διεργασία. Η επίδραση που επιφέρει η μεταβολή του pH σχετίζεται με την προσρόφηση των μορίων

των μητρικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη είτε θετικά με την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών έλξεων, είτε αρνητικά με την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών απώσεων. Ένας άλλος τρόπος επίδρασης του pH σχετίζεται με την αύξηση των δραστικών ειδών υδροξυλίου σε αλκαλικό περιβάλλον, καθώς η ποσότητα των ανιόντων υδροξειδίου στο διάλυμα αυξάνεται σε αλκαλικά pH. Αύξηση της τιμής του pH από την όξινη προς τη βασική περιοχή, οδήγησε σε μείωση της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης τόσο του BA όσο και του Cr(VI). Αντίθετα, αύξηση της τιμής του pH οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης της PCP.

❖ Ένας μεγάλος αριθμός κύριων προϊόντων διάσπασης και τουλάχιστον ένα ισομερές για τα περισσότερα από αυτά, ταυτοποιήθηκε κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της PCP, του DEET, του MET και της IPMP με τη χρήση φασματομετρικών τεχνικών και συγκεκριμένα υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) και αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας με την τεχνική ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI). Ο σημαντικός αριθμός των ενδιάμεσων προϊόντων που ταυτοποιήθηκαν με τις τεχνικές φασματομετρίας μάζας, επιβεβαιώνουν την πολυπλοκότητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Με βάση τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν, προτάθηκαν οι μηχανισμοί της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των μελετώμενων ρύπων που περιλαμβάνουν κυρίως αντιδράσεις υδροξυλίωσης, οξειδωσης και απαλκυλίωσης. Η οξειδωση μέσω ριζών υδροξυλίου αποτελεί κοινό σημείο σε όλα τα μελετώμενα συστήματα, όπως διαπιστώθηκε από το σχηματισμό των υδροξυλιωμένων αρωματικών ενδιάμεσων που ταυτοποιήθηκαν. Η χρήση της υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας μάζας με αναλυτή τροχιακής παγίδας (Orbitrap) αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική και εύχρηστη τεχνική για την ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού για όλους τους μελετώμενους ρύπους. Ο καινοτόμος δε συνδυασμός των αναλυτικών τεχνικών φασματομετρίας μάζας με τη φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού οδηγεί στην ολοκληρωμένη μελέτη του μηχανισμού διάσπασης.

❖ Ο ρόλος των δραστικών ειδών, $\text{HO}^\bullet$, $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ και h^+ στο μηχανισμό της αντίδρασης μελετήθηκε με την προσθήκη κατάλληλων παγίδων (scavengers) και σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι ρίζες $\text{HO}^\bullet$, οι h^+ και οι ανιονικές ρίζες $\text{O}_2^{\bullet-}$ συνεισφέρουν σημαντικά στην αποικοδόμηση των μελετώμενων ρύπων.

❖ Η δοκιμή τοξικότητας που πραγματοποιήθηκε, πριν και κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των οργανικών ρύπων DEET, MET και IPMP έδειξε ότι η

μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης οδηγεί σε πλήρη αποτοξικοποίηση των διαλυμάτων. Για τις ενώσεις DEET και IPMP, μικροί χρόνοι εφαρμογής της ακτινοβολίας οδηγούν σε σημαντική μείωση της τοξικότητας. Αντίθετα, στην περίπτωση του MET, όπου προσδιορίστηκε και η υψηλότερη τοξικότητα στα επεξεργασμένα υδατικά διαλύματα του, η μείωση της τοξικότητας επιτυγχάνεται ταυτόχρονα με την πλήρη ανοργανοποίηση του διαλύματος. Η παρατηρούμενη αύξηση της τοξικότητας στα πρώτα λεπτά εφαρμογής της ακτινοβολίας και για τις τρεις ενώσεις μπορεί να αποδοθεί είτε στο σχηματισμό οργανικών ενδιάμεσων μεγαλύτερης τοξικότητας από τη μητρική ένωση είτε στην εμφάνιση συνεργιστικών δράσεων μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων διάσπασης.

❖ Η εφαρμογή της μεθόδου σε επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα αποδείχθηκε επίσης αποτελεσματική για την οξείδωση ολικών φαινολικών ενώσεων αν και η οργανική και ανόργανη ύλη που είναι διαλυμένη στα επεξεργασμένα απόβλητα επέφερε σημαντική επιβράδυνση στο ρυθμό διάσπασης των μητρικών ενώσεων.

❖ Η μελέτη της επίδραση της φυσικής οργανικής ύλης στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του DEET, απέδειξε ότι η φωτοχημική δράση των χουμικών και φουλβικών οξέων προκύπτει από πολύπλοκα φαινόμενα και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, με τη δομή τους (αρωματικός ή αλειφατικός χαρακτήρας) να είναι από τους πιο σημαντικούς. Η παρουσία χουμικού οξέος από λιγνίνη βρέθηκε να έχει αρνητική επίδραση στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του DEET. Αντίθετα, μια μικρή αύξηση στο ρυθμό αποικοδόμησης του DEET παρατηρήθηκε με την προσθήκη συνθετικού χουμικού και φουλβικού οξέος. Ωστόσο η επίδραση των χουμικών και φουλβικών οξέων στο ρυθμό διάσπασης του DEET, δεν βρέθηκε να είναι πάντα ανάλογη με την αύξηση της συγκέντρωσης της οργανικής ύλης.

Η εφαρμογή αποτελεσματικών αλλά και οικονομικά αποδοτικών μεθόδων απορρύπανσης για την πλήρη απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών αποτελεί δύσκολο εγχείρημα, που απαιτεί έλεγχο και βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων που επιδρούν στην απόδοση της διεργασίας. Παρόλο που η φωτοκαταλυτική τεχνολογία έχει μελετηθεί διεξοδικά τις τελευταίες δεκαετίες, οι περισσότερες μελέτες-διατριβές πραγματοποιούνται τη μελέτη μερικών από το σύνολο των παραγόντων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή και επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της ως μεθόδου αντιρρύπανσης. Η παρούσα διατριβή αποτελεί μια ολοκληρωμένη προσέγγιση τόσο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των φωτοκαταλυτικών διεργασιών στην αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων σε υδατικά συστήματα, η οποία είναι απαραίτητη τόσο για την εφαρμογή τους σε ευρεία κλίμακα όσο και για την κατανόηση των μηχανισμών που τις διέπουν.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία οργανικών και ανόργανων ρύπων σε υδατικά συστήματα. Η αντικατάσταση των ακριβών τεχνητών πηγών φωτισμού και η αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας, κάνει την προοπτική εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ακόμη πιο ελκυστική, αναδεικνύοντας την σε τεχνολογία αιχμής. Τέλος, η δυνατότητα σύζευξης της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με άλλες μεθόδους επεξεργασίας όπως βιολογικές ή/και φυσικοχημικές αποτελεί επίσης ένα ενδιαφέρον τομέα έρευνας ώστε να την καταστήσει βιώσιμη εναλλακτική λύση σε προβλήματα περιβαλλοντικής ρύπανσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abadias G., Paumier F., Eyidi D., Guerin P., Girardeau T., *Surface and Interface Analysis*, 42, 970–973, 2010.
- Abdel daïem M.M., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Pérez R., Méndez-Díaz J.D., Sánchez-Palom M., *Journal of Environmental Management*, 109, 164–178, 2012.
- Abramović B.F., Banić N. D., Šojić D.V., *Chemosphere*, 81, 114–119, 2010.
- Achilleos A., Hapeshi E., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., Fatta-Kassinos D., *Chemical Engineering Journal*, 161, 53–59, 2010.
- Adams M., Skillen N., McCullagh C., Robertson P.K.J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 130–131, 99–105, 2013.
- Adams W.A., Impellitteri C.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 28–32, 2009.
- Agatonovic-Kustrin S., Beresford R., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 22, 717–727, 2000.
- Agarry S.E., Durojaiye A.O., Solomon B.O., *International Journal of Environment and Pollution*, 32(1), 12–28, 2008.
- Ahmed S., Rasul M.G., Marten W.N., Brown R., Hashib M.A., *Desalination*, 261, 3–18, 2010.
- Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., *Journal of Environmental Management*, 92, 311–330, 2011.
- Ajmera A.A., Sawant S.B., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M., *Chemical Engineering and Technology*, 25 (2), 173–180, 2002.
- Akbal F., Onar N., *Environmental Monitoring and Assessment*, 83, 295–302, 2003.
- Akpan U.G., Hameed B.H., *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520–529, 2009.
- Al-Bulushi N. I., King P. R., Blunt M. J., Kraaijeveld M., *Neural Computing and Applications*, 21, 409–421, 2012.
- Al-Khalid T., El-Naas M.H., *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (16), 1631–1690, 2012.
- Aman N., Mishra T., Hait J., Jana R.K., *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 360–366, 2011.
- Amat A.M., Arqués A., Beneyto H., García A., Miranda M.A., Seguí S., *Chemosphere*, 53, 79–86, 2003.
- Amat A.M., Arqués A., Galindo F., Miranda M.A., Santos-Juanes L., Vercher R.F., Vicente R., *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 220–226, 2007.

- Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C., *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 147–154, 2005.
- An N., Xie H-H., Gao N-Y., Deng Y., Chu W-H., Jiang J., *Clean – Soil, Air, Water*, 40 (12), 1349–1356, 2012.
- Andreu V., Picó Y., *Trends in Analytical Chemistry*, 23(10–11), 772-789, 2004
- Angelopoulos P., Koukouvinos C., Skountzou A., *Communications in Statistics -Simulation and Computation*, 42, 1587–1595, 2013.
- Anpo M., Takeuchi M., *Journal of Catalysis*, 216 (1-2), 505-516, 2003.
- Antonopoulou M., Papadopoulos V., Konstantinou I.K., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87, 1385-1395, 2012a.
- Antonopoulou M., Giannakas A., Konstantinou I., *International Journal of Photoenergy*, Article ID 520123, doi:10.1155/2012/520123, 2012b.
- Antonopoulou M., Giannakas A., Deligiannakis Y., Konstantinou I., *Chemical Engineering Journal*, 231, 314–325, 2013.
- Antonopoulou M., Konstantinou I., *Clean, Soil, Air, Water*, 41 (6), 593–600, 2013.
- Antonopoulou M., Evgenidou E., Lambropoulou D., Konstantinou I., *Water Research*, 53, 215-234, 2014.
- Arnold W.A., McNeill K., *Comprehensive Analytical Chemistry*, 50, 361–385, 2007.
- Assabane A., Ait Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Hermann J.M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 24 (2), 71–87, 2000.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7, 127-144, 2006.
- Ayoub K., van Hullebusch E.D., Cassir M., Bermond A., *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 10–28, 2010.
- Bahnmann D., Cunningham J., Fox M.A., Pelizzetti P., Serpone N., Photocatalytic treatment of waters, in *Aquatic and surface photochemistry*, Heltz G.R., Zepp R.G. and Crosby D.G. eds., Lewis Publisher, FL, 216-316, 1994.
- Bahnmann D., *Solar energy*, 77, 445-459, 2004.
- Barakat M.A., Schaeffer H., Hayes G., Ismat-Shah S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 23- 30, 2005.
- Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B., *Science of the Total Environment*, 402 (2–3), 192–200, 2008.
- Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B., *Journal of Hazardous Materials*, 1–12, 223–224, 2012.
- Behar D., Rabani J., *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (17), 8750-8755, 2006.

- Behler J., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 17930–17955, 2011.
- Benitez J.F., Acero J.L., Real F.J., García J., *Chemosphere*, 51, 651–662, 2003.
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.-V., *Catalysis Today*, 101, 315–321, 2005.
- Bezerra M.A., Santelli R.E., Oliveira E.P., Villar L.S., Escaleira L.A., *Talanta*, 76, 965–977, 2008.
- Bhatkhande D.S., Pangarkar V., Beenackers A.ACM., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 102–116, 2001.
- Biń A.K., Sobera-Madej S., *Ozone: Science & Engineering*, 34, 136–139, 2012.
- Bishop C.M., *Neural networks for pattern recognition*, Oxford University Press Inc., New York, 1995.
- Bobu M., Yediler A., Siminiceanu I., Schulte-Hostede S., *Environmental*, 83 (1-2), 15–23, 2008.
- Boreen A.L., Arnold W.A., McNeill K., *Aquatic Sciences*, 65, 320–34, 2003.
- Boti V.I., Sakkas V.A., Albanis T.A., *Journal of Chromatography A*, 1216(9), 1296–1304, 2009.
- Box G.E.P., Wilson K.B., *The Annals of Mathematical Statistics*, 13, 1–45, 1951.
- Box D. J., *Water Research*, 17 (5), 511–525, 1983
- Brahimi R., Bessekhouad Y., Bouguelia A., Trari M., *Catalysis Today*, 122(1-2), 62–65, 2007.
- Braun A., Akurati K.K., Fortunato G., Reifler F.A., Ritter A., Harvey A.S., Vital A., Graule T., *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 516–519, 2010.
- Breton R.L., Scott Teed R., Moore D.R.J., *Human and Ecological Risk Assessment*: 9 (2), 549–568, 2003.
- Brosillon S., Lhomme L., Vallet C., Bouzaza A., Wolbert D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, 232–241, 2008.
- Brune, B.J., Koehler, J.A., Smith, P.J., Payne, G.F., *Langmuir*, 15, 3987–3992, 1999.
- Bueno M.J., Gomez M.J., Herrera S., Hernando M.D., Agüera A., Fernández-Alba A.R., *Environmental Pollution*, 164, 267–273, 2012.
- Buxton G.V., Greestock C.L., Helmann W.P., Ross A.B., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513, 1998.
- Calza P., Medana C., Padovano E., Giancotti V., Baiocchi C., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26, 1687–1704, 2012.
- Calza P., Medana C., Raso E., Giancotti V., Minero C., *Science of the Total Environment*, 409 (19), 3894–3901, 2011.
- Carp O., Huisman C.L., Reller A., *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177, 2004.

- Carvalho M.B., Tavares S., Medeiros J., Núñez O., Gallart-Ayalab H., Leitão M.C., Galceran M.T., Hursthousec A., Pereira C.S., *Journal of Hazardous Materials*, 198, 133–142, 2011.
- Casas López J.L., Cabrera Reina A., Ortega Gómez E., Ballesteros Martín M.M., Malato Rodríguez S., Sánchez Pérez J. A., *Separation Science and Technology*, 45, 1571–1578, 2010.
- Cermenati L., Pichat P., Guillard C., Albini A., *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 2650–2658, 1997.
- Cermenati L., Albini A., Pichat P., Guillard C., *Research on Chemical Intermediates*, 26, 221–234, 2000.
- Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., *Catalysis Today*, 144 (1–2), 143–148, 2009.
- Chen, H.Y., Zahraa, O., Bouchy, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (37-44), 1997.
- Chiha M., Samar M. H., Hamdaoui O., *Desalination*, 194, 69–80, 2006.
- Chiou C.H., Juang R.S., *Journal of Hazardous Materials*, 149, 1-7, 2007.
- Chiou C.H., Wu C.Y., Juang R.S., *Separation and Purification Technology*, 62, 559-564, 2008.
- Cho Y., Choi W., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 129–135, 2002.
- Choi W.Y., Termin A., Hoffmann M.R., *Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679, 1994.
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., *Water Research*, 44, 2997-3027, 2010a.
- Chong M. N., Zhu H. Y., Jin B., *Chemical Engineering Journal*, 156 (2), 278–285, 2010b.
- Choubert J-M., Ruel S., Esperanza M., Budzinski H., Miegé C., Lagarrigue C., et al., *Water Science and Technology*, 63(1), 57–65, 2011.
- Chung J., Nerenberg R., Rittmann B.E., *Water research*, 40(8), 1634-42, 2006.
- Clough S., Poldy F., *The Journal of Chemical Physics*, 51, 2076-2084, 1969.
- Clough S., Starr M., McMillan N.D., *Physical Review Letters*, 25, 839–842, 1970.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I., Mantzavinos D., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776, 2008.
- Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P., *Water Research*, 35, 1325–1333, 2001.
- Costanzo S. D., Watkinson A. J., Murby E. J., Kolpin D. W., Sandstrom M. W., *Science of the Total Environment*, 384 (1-3), 214-220, 2007.
- Cotsaris E., Bruchet A., Mallevialle J., Bursill D.B., *Water Science and Technology*, 31, 251-258, 1995.
- Czaplicka M., *Science of the Total Environment*, 322, 21-39, 2004.

Czoska A.M., Livraghi S., Chiesa M., Giamello E., Agnoli S., Granozzi G., Finazzi E., Di Valentin C., Pacchioni G., *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8951–8956, 2008.

Dąbrowska D., Kot-Wasik A., Namieśnik J., *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(6), 617-626, 2004.

Daghrir R., Drogui P., Robert D., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3581–3599, 2013.

Dalrymple O.K., Stefanakos E., Trotz M.A., Goswami D.Y., *Applied Catalysis B: Environmental*, 98(1–2), 27–38.

de Lasa H., Serrano B., Salaices M., *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer Science + Business Media Inc, USA, 2005.

Deng Y., Englehardt J.D., *Water Research*, 40, 3683 – 3694, 2006.

Dimitrakopoulou D., Rethemiotaki I., Frontistis Z., Xekoukoulotakis N.P., Venieri D., Mantzavinos D., *Journal of Environmental Management*, 98, 168–174, 2012.

Dimou A.D., Sakkas V.A., Albanis T.A., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 697-701, 2005.

Di Valentin C., Finazzi E., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., Czoska A.M., Paganini M.C., Giamello E., *Chemistry of Materials*, 20, 3706–3714, 2008.

Doll T. E., Frimmel F. H., *Chemosphere*, 52, 1757–1769, 2003.

Doll T. E., Frimmel F. H., *Water Research*, 39(2-3), 403-411, 2005.

Doong R.A., Chen C.H., Maithreepala R.A., Chang S.M., *Water Research*, 35, 2873–2880, 2001.

Dozzi M.V., Selli E., *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 14, 13–28, 2013.

Drosos M., Jerzykiewicz M., Deligiannakis Y., *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(1), 78–84, 2009.

Dunnill C.W.H., Aiken Z.A., Pratten J., Wilson M., Morgan D.J., Parkin I.P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 207, 244–253, 2009.

EC. Directive 98/83EC of 3 November 1988 on the quality of water intended for human consumption, 1998. OJ n° L 330/32 of 5/12/1998.

EC. Directive 2000/60/EC of 23 October 2000 of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy, 2000. OJ n°L 327 of 22/12/2000.

EC. Directive 2008/105/EC of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, 2008. OJ n° L 348 of 24/12/2008.

EC. Proposal 2011/0429 of 31 January 2012 for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, 2012.

El-Ghonemy A.M.K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 6566–6597, 2012.

- Eltawil M.A., Zhengming Z., Yuan L., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2245–2262, 2009.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M., *Water Research*, 36, 1034–1042, 2002.
- Etacheri V., Seery M.K., Hinder S.J., Pillai S.C., *Chemistry of Materials*, 22, 3843–3853, 2010.
- Fairchild J.F., Sappington L.C., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43, 198–202, 2002.
- Fang X., Schuchmann H-P., von Sonntag C., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1391-1398, 2000.
- Faramarzpour M., Vossoughi M., Borghei M., *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 79–85, 2009.
- Farmaki E.G., Thomaidis N.S. Efstathiou C.E., *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 90 (2), 85–105, 2010.
- Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D., *Trends in Analytical Chemistry*, 27 (11), 991-1007, 2008.
- Fathinia M., Khataee A.R., Zarei M., Aber S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333, 73–84, 2010.
- Fox M-A., Dulay M.T., *Chemical Reviews*, 93, 341-357, 1993.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *TiO₂ Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, BKC Inc., Tokyo, 1999.
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2664 – 2672, 2007.
- Gan S., Lau E.V., Ng H.K., *Journal of Hazardous Materials*, 172, 532-549, 2009.
- Gandhi V.G., Mishra M.K., Rao M.S., Kumar A., Joshi P.A., Shah D. O., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (2), 331–339, 2011.
- Garbin J.R., Milori D.M., Simões M.L., da Silva W.T., Neto L.M., *Chemosphere*, 66, 1692–1698, 2007.
- Gaya UI, Abdullah AH. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 9, 1-12, 2008.
- Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez-Alba A.R., *Chemosphere*, 50, 71-78, 2003.
- Gevrey M., Dimopoulos I., Lek S., *Ecological Modelling*, 160, 249-264, 2003.
- Ghaly M.Y., Jamil T.S., El-Seesy I.E., Souaya E.R., Nasr R.A., *Chemical Engineering Journal*, 168, 446–454, 2011.
- Gheju M., *Water, Air, Soil, Pollution*, 222, 103–148, 2011.
- Ghows N., Entezari M.H., *Ultrasonics Sonochemistry*, 180(2), 629-634, 2011.

- Giannakas A.E., Seristatidou E., Deligiannakis Y., Konstantinou I., *Applied Catalysis B: Environmental*, 132–133, 460–468, 2013a.
- Giannakas A.E., Antonopoulou M., Deligiannakis Y., Konstantinou I., *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 636–645, 2013b.
- Giannakopoulos E., Drosos M., Deligiannakis Y., *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (1), 59–66, 2009.
- Giuffrida F., Destailats F., Skibsted L.H., Dionisi F., *Chemistry and Physics of Lipids*, 131, 41–49, 2004.
- Glaze W. H., Kang J. W., Chaplin D.H., *Ozone Science Engineering*, 9, 335–352, 1987.
- Glaze W.H., Schep R., Chauncey W., Ruth E.C., Zarnoch J.J., Aieta E. M., McGuire M.J., *Journal of the American Water Works Association*, 82(5), 79–84, 1990.
- Gorham E., Lund J.W.G., Sanger J.E., Dean W.E., *Limnology and oceanography*, 601–617, 1974.
- Grabowska E., Reszczyńska J., Zaleska A., *Water Research*, 46, 5453–5471, 2012.
- Guerard J.J., Miller P.L., Trouts T.D., Chin Y-P., *Aquatic Sciences*, 71, 160 – 169, 2009.
- Guillard C., Horikoshi S., Watanabe N., Hidaka H., Pichat P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149 (1–3), 155–168, 2002.
- Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.-M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 27–36, 2003.
- Gumy D., Rincon A.G., Hajdu R., Pulgarin C., *Solar Energy*, 80 (10), 1376–1381, 2006.
- Gunlazuardi J., Lindu W.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 51–55, 2005.
- Haag W.R., Yao C.C.D., *Environmental Science and Technology*, 26, 1005–1013, 1992.
- Hapeshi E., Achilleos A., Vasquez M.I., Michael C., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., Kassinos D., *Water Research*, 44, 1737–1746, 2010.
- Hamal D.B., Klabunde K.J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 514–522, 2007.
- Hazardous Substances Data Bank (HSDB) (Environmental fate/Exposure Summary) <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+65-85-0>.
- He X., Pelaez M., Westrick J.A., O'Shea K.E., Hiskia A., Triantis T., Kaloudis T., Stefan M.I., de la Cruz A.A., Dionysiou D.D., *Water Research*, 46, 1501–1510, 2012.
- Henriksen T., Svensmark B., Juhler R.K., *Journal of Chromatography A*, 957, 79–87, 2002.
- Herrmann J-M., *Catalysis Today*, 24, 157–164.
- Herrmann J-M., *Topics in Catalysis*, 34 (1–4), 49–65, 2005.
- Herrmann J-M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461–468, 2010.
- Herrmann J-M., *Catalysis Today*, 53, 115–129, 1999.

Herrmann J-M., Guillard C., Disdier J., Lehaut C., Malato S., Blanco J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 35, 281–294, 2002.

Hibbert A.B., *Journal of Chromatography B*, 910, 2– 13, 2012.

Hirakawa T., Daimon T., Kitazawa M., Ohguri N., Koga C., Negishi N., Matsuzawa S., Nosaka Y., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 190, 58–68, 2007.

Hoffmann M. R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D., *Chemical Reviews*, 95, 69-96, 1995.

Homem V., Santos L., *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347, 2011.

Hong S.S., Ju C.S., Lim C.G., Ahn B.H., Lim K.T., Lee G.D., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7(2), 99-104, 2002.

Horikoshi S., Hidaka H., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 201–207, 2001.

Houtman C.J., *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 7 (4), 271–295, 2010.

Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K.A., Rajh T., Thurnauer M.C., *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 4545-4549, 2003.

Ikehata K., El-Din M.G., *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5, 81-135, 2006.

Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., *Chemistry Letters*, 32, 772–773, 2003.

Jain A.K., Mao J., Mohiuddin K.M., *Artificial Neural Networks: A tutorial*, IEEE. Computer, 31–44, 1996.

Ji Y., Zhou L., Ferronato C., Yang X., Salvador A., Zeng C., Chovelon J-M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 254, 35– 44, 2013.

Jing J., Liu M., Colvin V.L., Li W., William W.Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 17–28, 2011.

Jinlong L., Xinxin M., Mingren S., Li X., Zhenlun S., *Thin Solid Films*, 519, 1, 101–105, 2010.

Jo C.H., Dietrich A.M., *Journal of Water Supply: Research & Technology*, 58(8), 580-586, 2009.

Jung S., Baek K., Yu M., *Water Science and Technology*, 49 (9), 289-295, 2004.

Justino C. I. L., Pereira R., Freitas A.C., Rocha-Santos T.A.P., Panteleitchouk T.S.L., Duarte A.C., *Ecotoxicology*, 21, 615–629, 2012.

Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R.L., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7683-7696, 2004.

Kafizas A., Crick C., Parkin I.P., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 156–166, 2010.

Kalogirou A., *Encyclopedia of Energy*, 4, 291-299, 2004.

Kamruzzaman J., Begg R.K., Sarker R.A., *Artificial neural networks in finance and manufacturing*, Idea Group Inc., USA, 2006.

- Kaur J., Pal B., Environmental Science and Pollution Research, 20, 3956–3964, 2013.
- Keller V., Garin F., Catalysis Communications, 4, 377–383, 2003.
- Khalil L.B., Mourad W. E., Rophael M. W., Applied Catalysis B: Environmental, 17 (3), 267–273, 1998.
- Khataee A.R., Kasiri M.B., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 331, 86–100, 2010.
- Khataee A.R., Kasiri M.B., Alidokht L., Environmental Technology, 32 (15), 1669–1684, 2011a.
- Khataee A.R., Zarei M., Fathinia M., Jafari M.K., Desalination, 268 (1–3), 126–133, 2011b.
- Khodja A.A., Sehili T., Pilichowski J-F., Boule P., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 141, 231-239, 2001.
- Kjaer J., Olsen P., Henriksen T., Ullum M., Environmental Science and Technology, 39, 8374–8381, 2005.
- Kim K-H., Ihm S-K., Journal of Hazardous Materials, 186, 16–34, 2011.
- Koll A., Parasuk V., Parasuk W., Karpfend A., Wolschann P., Journal of Molecular Structure, 690, 165–174, 2004.
- Kondarides D.I., Photocatalysis, in “Catalysis”, in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, Developed under the Auspices of the UNESCO, Centi G. eds., Eolss Publishers, Oxford, UK, 2010.
- Konstantinou I.K., Sakellarides T.M., Sakkas V.A., Albanis T., Environmental Science and Technology, 35, 398-405, 2001.
- Konstantinou I.K., Antonopoulou M., Lambropoulou D.A., Transformation Products of Emerging Contaminants Formed during Advanced Oxidation Processes in *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment: Analysis, Processes, Occurrence, Effects and Risks (the “Work”)*, Nollet L. and Lambropoulou D. eds., JohnWiley & Sons, Ltd., 179-228, 2014.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., Applied Catalysis B: Environmental, 42, 319-335, 2003.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., Applied Catalysis B: Environmental, 49, 1-14, 2004.
- Konstantinou I., Lambropoulou D., Albanis T., Photochemical transformation of Pharmaceuticals in the aquatic environment: Reaction pathways and intermediates, in *Xenobiotics in Urban Water Cycle: Mass flows, Environmental process, Mitigation and Treatment strategies*, Environmental Pollution Series, Fatta-Kassinos D., Bester K., and Kummerer K. eds., Springer-Verlag, 16, 179-194, 2010.
- Korategere V., Atasi K., Linden K., Stefan M., Suffet M., Royce A., American Water Works Association, Annual Conference, 2004.
- Korotkova E. I., Avramchik O. A., Angelov T. M., Karbainov Y. A., Electrochimica Acta, 51, no. 2, 324–332, 2005.
- Kotaś J., Stasicka Z., Environmental Pollution, 107, 263-283, 2000.

- Krenker A., Bešter, J., Kos A., Introduction to the Artificial Neural Networks in *Artificial Neural Networks - Methodological Advances and Biomedical Applications*, Suzuki, K. eds., InTech Publisher, Rijeka, Croatia, 3-18, 2011.
- Ku Y., Jung I. L., Water Research, 35 (1), 135–142, 2001.
- Kumar J., Nisar K., Shakil N. A., Sharma R., Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 85, 357–361, 2010.
- Kunai A., Hata S., Ita S., Sasaki K., Journal of American Chemical Society, 108, 6012–6016, 1986.
- Lambropoulou D.A., Hernando M.D., Konstantinou I.K., Thurman E.M., Ferrer I., Albanis T.A., Fernandez-Alba A.R., Journal of Chromatography A, 1183, 38–48, 2008.
- Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A., Fernández-Alba A.R., Chemosphere, 8, 367–378, 2011.
- Lan Q., Liu H., Li F.-b., Zeng F., Liu C.-S., Chemical Engineering Journal, 168, 1209–1216, 2011.
- Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward R.S., Environmental Pollution, 163, 287-303, 2012.
- Lathasree S., Rao A.N., Siva Sankar B., Sadasivam V., Rengaraj K., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 223, 101-105, 2004.
- Lee J.Y., Rogers T. M., The Journal of Chemical Physics, 65, 580-581, 1976.
- Lee S-H., Yamasue E., Okumura H., Ishihara K.N., Applied Catalysis A: General, 371, 179–190, 2009.
- Leyva E., Moctezuma E., Ruvz M.G., Martvnez L., Catalysis Today, 40, 367–376, 1998.
- Li X., Cubbage J.W., Jenks W.S., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 143, 69–85, 2001.
- Li X., Cubbage J.W., Tetzlaff T.A., Jenks W., The Journal of Organic Chemistry, 64, 8509–8524, 1999.
- Li X.Z., Li F.B., Environmental Science and Technology, 35 (11), 2381–2387, 2001.
- Li Y., Niu J., Yin L., Wang W., Bao Y., Chen J., Duan Y., Journal of Environmental Sciences, 23(11), 1911–1918, 2011.
- Li Q., Shang J.K., Journal of the American Ceramic Society, 91, 3167–3172, 2008.
- Liang H-C., Li X-Z., Yang Y-H. , Sze K-H., Chemosphere, 73, 805–812, 2008.
- Lin C., Lin K-S., Chemosphere, 66, 1872–1877, 2007.
- Liu J., Han R., Zhao Y., Wang H., Lu W., Yu T., Zhang Z., Journal of Physical Chemistry C, 115, 4507–4515, 2011.
- Litter M.I., Advances in Chemical Engineering, 36, 37-67, 2009.

- Litter M.I., Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, in *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2(M), 325-366, 2005.
- Lobo C.C., Bertola N.C., Contreras E.M., *Bioresource Technology*, 136, 58–65, 2013.
- Lodish H., Berk A., Kaiser C.A., Krieger M., Scott M.P., Bretscher A., Ploegh H., Matsudaira P., *Molecular Cell Biology*, Freeman W. H. and Company, 6th Eds., 2008.
- Lopez A., Bozzi A., Mascolo G., Kiwi J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 121–126, 2003.
- Lopez M.C., Fernandez M.I., Rodriguez S., Santaballa J.A., Steenken S., Vulliet E., *ChemPhysChem*, 6, 2064 – 2074, 2005.
- Losito I., Amorisco A., Palmisano F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 224–236, 2008.
- Lu S., Wu D., Wang Q., Yan J., Buekens A.G., Cen K., *Chemosphere*, 82, 1215–1224, 2011.
- Luciano G., Traverso P., Letardi P., *Corrosion Science*, 52, 2750–2757, 2010.
- Lund Myhre C.E., Nielsen C. J., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1759–1769, 2004.
- Mabey W., Mill T., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7(2), 383-415, 1978.
- Maher H.M., Awad T., DeRuiter J., Clark C.R., *Journal of Chromatographic Science*, 50, 1–9, 2012.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcon D., Maldonado M.I., Caceres J., Gernjak W., *Solar Energy*, 75, 329-336, 2003.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., *Catalysis Today*, 147, 1–59, 2009.
- Manahan SE., *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 2000.
- Mantzavinos D., Psillakis E., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 431–454, 2004.
- Marcì G., Augugliaro V., López-Muñoz M.J., Martín C., Palmisano L., Rives V., Schiavello M., Tilley R.J.D., Venezia A.M., *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (5), 1026-1032, 2001.
- Martínez C., Canle L.M., Fernández M.I., Santaballa J.A., Faria J., *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (1–2), 110–118, 2011.
- Martinez-Ferrero E., Sakatani Y., Boissiere C., Grosso D., Fuertes A., Fraxedas J., Sanchez C., *Advanced Functional Materials*, 17, 3348–3354, 2007.
- Matamoros V., Calderon-Preciado D., Dominguez C., Bayona J.M., *Analytica Chimica Acta.*, 722, 8– 20, 2012.
- McGuire M.J., *Water Science and Technology*, 31, 1-8, 1995.
- McLellan I., Carvalho M., Silva Pereira C., Hursthouse A., Morrison C., Tatner P., Martins I., San Romao M.V., Leitaó M., *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1055–1063, 2007.

- Medana C., Calza P., Dal Bello F., Raso E., Minero C., Baiocchi C., *Journal of Mass Spectrometry*, 46, 24–40, 2010.
- Mendel J.M., McLaren R.W., *Adaptive, Learning and Pattern Recognition Systems: Theory and Applications*, Academic Press, New York, 1970
- Mills A., Lee K-S. 2004. Semiconductor Photocatalysis, in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater treatment*, Parsons S. eds., IWA Publishing, London, 137-166, 2004
- Mills G., Hoffmann M. R., *Environmental Science and Technology*, 27 (8), 1681–1689, 1993.
- Mishra T., Hait J., Aman N., Jana R.K., Chakravarty S., *Journal of Colloid and Interface Science*, 316 (1), 80-84, 2007.
- Mochida Y., Yokoyama Y., Kawai T., Nakamura S., Tsuchiya M., *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 42(3), 207-215, 1994.
- Monteagudo J.M., Durán A., San Martín I., Carnicer A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 242–249, 2011.
- Mwabora J.M., Lindgren T., Avendano E., Jaramillo T.F., Lu J., Lindquist S.E., Granqvist C.G., *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 20193–20198, 2004.
- Nakano Y., Morikawa T., Ohwaki T., Taga Y., *Applied Physics Letters*, 86 (13), 132104 (3 pages), <http://dx.doi.org/10.1063/1.1896450>, 2005.
- Nelofer R., Ramanan R.N., Rahman R.N.Z.R.A., Basri M., Ariff A.B., *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 39 (2), 243–254, 2012.
- Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401–425, 2007.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., *Science of the Total Environment*, 409, 4141–4166, 2011.
- Ollis D.F., *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (6), 2439-2444, 2005.
- Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Basar G., *Journal of Hazardous Materials*, 185, 193–203, 2011.
- Oppenländer T., *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts* Wiley-VCH Verlag, 2003.
- Oropeza F.E., Harmer J., Egdell R.G., Palgrave R.G., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 960–969, 2010.
- Pablos C., Marugán J., van Grieken R., Serran E., *Water Research*, 47, 1237-1245, 2013.
- Padmanabhan S.C., Pillai S.C., Colreavy J., Balakrishnan S., McCormack D.E., Perova T.S., Gun'ko Y., Hinder S.J., Kelly J.M., *Chemistry of Materials*, 19, 4474–4481, 2007.
- Paerl H.W., Hall N.S., Calandrino E.S., *Science of the Total Environment*, 409 (10), 1739-1745, 2011.
- Palominos R., Freer J., Mondaca M.A., Mansilla H.D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry*, 193, 139–145, 2008.

- Pandiselvi V., Sathiyarayanan S., Ayyappan S., Ramesh A., *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2 (4), 251-262, 2012.
- Papadam T., Xekoukoulotakis N.P., Poullos I., Mantzavinos D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 186(2-3), 308–315, 2007.
- Pape B.E., Zabik J., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 18, 202–320, 1970.
- Park D., Lim S.-R., Lee H.W., Park J.M., *Hydrometallurgy* 93, 72–75, 2008.
- Park J.-S., Her N-G., Yoon Y., *Water, Air, Soil, Pollution*, 215, 585–593, 2011.
- Pardeshi S.K., Patil A.B., *Solar Energy* 82, 700-770, 2008.
- Parida K.M., Dash S.S., Das D.P., *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 787-793, 2006.
- Pearsall, W.H., *Journal of Ecology*, 20, 241–262, 1932.
- Pecchi G., Reyes P., Sanhueza P, Villaseñor J., *Chemosphere*, 43(2), 141-146, 2001.
- Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop PSM, Hamilton J.W.J., Byrne J.W., O’Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331– 349, 2012.
- Pereira V.J., Weinberg H. S., Linden K. G., Singer P. C., *Environmental Science and Technology*, 41, 1682-1688, 2007.
- Peña-Méndez E.P., Havel J., Patočka J., *Journal of Applied Biomedicine*, 3, 13-24, 2005.
- Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 47: 219-256, 2004.
- Pesticide Properties Database, *Environmental, Fate - Ecotoxicology - Human Health* <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/469.htm>.
- Peter A., von Gunten U., *Environmental Science and Technology*, 41(2), 626-631, 2007.
- Phanikrishna Sharma M.V., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., *Chemosphere*, 72 (4), 644–651, 2008.
- Pignatello J.J., Katz B.G., Li H., *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1133–1138, 2010.
- Plimmer J.R., Kearney P.C., Klingebiel U.I., *Tetrahedron Letters*, 44, 3891-3892, 1969.
- Pomiès M., Choubert J.-M., Wisniewski C., Coquery M., *Science of the Total Environment*, 443, 733–748, 2013.
- Pore V., Heikkilä M., Ritala M., Leskela M., Arev S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177, 68–75, 2006.
- Poullos I., Tsachpinis I., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 349-357, 1999.
- Pozzo R.L., Batlanas M.A., Cassano A.E., *Catalysis Today*, 39(3), 219-231, 1997.

- Prieto-Rodríguez L., Oller I., Klammerth N., Agüera A., Rodríguez E.M., Malato S., *Water Research*, 47 (4), 1521–1528, 2013a.
- Prieto-Rodríguez L., Spasiano D., Oller I., Fernández-Calderero I., Agüera A., Malato S., *Catalysis Today*, 209, 188–194, 2013b.
- Premkumar J., *Chemical Materials*, 16(21), 3980-3981, 2004.
- Ptácník R., Lepistö L., Willén E., Brettum P., Andersen T. et al., *Aquatic Ecology*, 42, 227–236, 2008.
- Qi F., Xu B., Chen Z., Ma J., Sun D., Zhang L., *Water Environment Research*, 81(12), 2411-2419, 2009.
- Qi F., Xu B., Chen Z., Zhang L., Zhang P., Sun D., *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 490-499, 2010.
- Qi F., Xu B., Chen Z., Feng L., Zhang L., Sun D., *Chemical Engineering Journal*, 219, 527–536, 2013.
- Qin C., Yang S., Sun C., Zhan M., Wang R., Cai H., Zhou J., *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 4(3), 321–328, 2010.
- Quan X., Ruan X.L., Zhao H.M., Chen S., Zhao Y.Z., *Environmental Pollution*, 147, 409–414, 2007.
- Quednow K., Püttmann W., *Environmental Science and Pollution Research*, 16 (6), 630–640, 2009.
- Quiroz M.A., Bandala E.R., Martínez-Huitle C.A., *Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media*, in *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*, Margarita Stoytcheva eds., InTech Publisher, 685-730, 2011.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D., *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 562–580, 2009.
- Rafqah S., Wong-Wah-Chung P., Nelieu S., Einhorn J., Sarakha M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, 119–125, 2006.
- Raja J P., Bozzi A., Mansilla H., Kiwi J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169, 271–278, 2005.
- Ranjan D., Mishra D. and Hasan S.H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (17), 9852-9863, 2011.
- Raschke U., Werner G., Wilde H., Stottmeister U., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115(3), 191-197, 1998.
- Reinnig M.-C., Warnke J., Hoffmann T., *Rapid Communication Mass Spectrometry*, 23, 1735–1741, 2009.
- Ren J., He S., Ye C., Chen G., Sun C., *Chemical Engineering Journal*, 210, 374–384, 2012.
- Rivera-Cancel G., Bocioaga D., Hay A.G., *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 3105–3108, 2007.
- Rodríguez I., Llompart M.P., Cela R., *Journal of Chromatography A*, 885, 291–304, 2000.

Romero-Gomez P., Rico V., Borrás A., Barranco A., Espinos J.P., Cotrino J., Gonzalez-Elipé A.R., *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13341–13351, 2009.

Rosenfeldt, E.J., Melcher, B. and Linden, K.G., *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua* 54(7), 423-434, 2005.

Sahoo C., Gupta A.K., Pillai I.M.S., *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47 (13), 2109-2119, 2012.

Sakkas V., Konstantinou I., Albanis T., Photochemical fate of organic booster biocides in the aquatic environment in *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 5 (O), 171-200, 2006.

Sakkas V.A., Islam Md.A., Stalikas C., Albanis T.A., *Journal of Hazardous Materials*, 175, 33–44, 2010.

Sakkas V.A., Calza P., Vlachou A.D., Medana C., Minero C., and Albanis T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 238–250, 2011.

Sakthivel S., Kisch H., *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (40), 4908–4911, 2003

Sandstrom M.W., Kolpin D.W., Thurman E.M., Zaugg S.D., *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (5), 1029–1034, 2005.

Santiago D.E., Doña-Rodríguez J.M., Araña J., Fernández-Rodríguez C., González-Díaz O., Pérez-Peña J., Silva A. M.T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139, 391–400, 2013.

Sarantopoulos C., Gleizes A.N., Maury F., *Thin Solid Films*, 518, 1299–1303, 2009.

Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 89-99, 2003.

Scanlon D.O. Dunnill C.W., Buckeridge J., Shevlin S. A., Logsdail A.J., Woodley, Scott M., Catlow C. R.A., Powell M. J., Palgrave R. G., Parkin I. P., Watson G.W.; Keal T.W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A.A., *Nature Materials* 12, 798–801, 2013.

Schwarzbauer J., Heim S., *Water Research*, 39 (19), 4735–4748, 2005.

Scherer E.M., Wang Q.-Q., Hay A.G., Lemley A.T., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47, 154–161, 2004.

Schmelling D.C., Grey K.A., Kamat P.V., *Water Research*, 3(6), 1439-1447, 1997.

Schnoor J.L., *Fate of pesticides and chemicals in the environment*, Wiley, New York, 1-24, 1992.

Scott J.P., Ollis D.F., *Environmental Progress*, 14, 88–103, 1995.

Seabra M.P., Rego E., Ribeiro A., Labrincha J.A., *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 175–180, 2011.

Selvam K., Muruganandam M., Muthuvel I., Swaminathan M., *Chemical Engineering Journal*, 128, 51-57, 2007.

Seo J., Lee Y.-G., Kim S.-D., Cha C.-J., Ahn J.-H., Hur H.-G., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48, 323–328, 2005.

- Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A, *Applied Catalysis A: General*, 389, 1–8, 2010.
- Sharma V.K., Triantis T.M., Antoniou M.G., He X., Pelaez M., Han C., Song W., O'Shea K.E., de la Cruz A.A., Kaloudis T., Hiskia A., Dionysiou D.D., *Separation and Purification Technology*, 91, 3–17, 2012.
- Sharma M.V.P., Kumari V.D., Subrahmanyam M., *Chemosphere*, 72, 644–651, 2008.
- Shifu C., Liu Y., *Chemosphere*, 67, 1010-1017, 2007.
- Shih Y.-H., Chen M.-Y., Su Y.-F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, 24–29, 2011.
- Sijm D.T.H.M., Rikken M.G.J., Rorije E., Traas T.P., Mclachlan M.S., Peijnenburg W.J.G.M., *Transport, Accumulation and Transformation Processes in Risk Assessment of Chemicals*, van Leeuwen C.J. and Vermeire T.G. eds., 73-158, 2007.
- Simoneaux B.J., Gould T.J., *Plant Uptake and Metabolism of Triazine Herbicides, The Triazine Herbicides 50 years Revolutionizing Agriculture*, LeBaron H.M., McFarland J.E. and Burnside O.C. eds., Hungary, 2008.
- Sin J.-C., Lam S.-M., Mohamed A.R., and Lee K.-T., *International Journal of Photoenergy*, doi:10.1155/2012/185159, 2012.
- Singh R., *Desalination*, 227 (1–3), 14–33, 2007.
- Sirés I., Brillas E., *Environment International*, 40, 212–229, 2012.
- Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S., *Water Research*, 43:661–8, 2009.
- Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J.M, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 1–11, 2007.
- Soana F., Sturini M., Cermenati L., Albin A., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2, 699–704, 2000.
- Solorzano L., *Limnology and Oceanography*, 14 (5), 799–801, 1969.
- Song, W., and O'Shea, K. E. *Water Research*, 41(12), 2672-2678, 2007.
- Spiro T.G., Stigliani W.M., *Chemistry of the Environment*, 2nd ed. Prentice-Hall, New York, 2002.
- Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Henderson A.K., Reissman D.B., *Science of the Total Environment*, 329 (1–3), 99–113, 2004.
- Stamatis N., Hela D., Konstantinou I.K., *Water Science and Technology*, 62, 1098-1105, 2010.
- Standard methods for the examination of Water and Wastewater, 19th Edition, 1995, 3500-Cr D. 3-59.
- Stefan M.I., UV: Photolysis: background, in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater treatment*, Parsons S. eds., IWA Publishing, London, 7-48, 2004.
- Štěpánová S., Dolezelová P., Plhalová L., Prokeš M., Maršálek P., Škorič M., Svobodová Z., *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 103, 152–158, 2012.

- Stuart M., Lapworth D., Crane E., Hart A., Science of The Total Environment, 416, 1-21, 2012.
- Subramanian B., Namboodiri V., Khodadoust A.P., Dionysiou D.D., Journal of Hazardous Materials, 174 (1-3), 263-269, 2010.
- Sudakin D.L., Trevathan W.R., Journal of Toxicology - Clinical Toxicology, 41, 831-839, 2003.
- Sun B., Smirniotis P.G., Catalysis Today, 88, 49-59, 2003.
- Sun A., Xiong Z., Xu Y., Journal of Hazardous Materials, 152, 191-195, 2008.
- Sung M., Lee S.Z., Chan H.L., Separation and Purification Technology, 84, 125-131, 2012.
- Suty H., De Traversay C., Cost M., Water Science and Technology, 49(4), 227-233, 2004.
- Tabrizi G.B., Mehrvar M., Journal of Environmental Science and Health, Part A, 39, 3029-81, 2005.
- Talebian N., Nilforoushan M.R., Ghasem R.R., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 64, 36-46, 2012.
- Tarrass F., Benjelloun M., Perspectives in Public Health, 132 (5), 240-244.
- Tehan B.G., Lloyd E.J., Wong M.G., Pitt W.R., Montana J.G., Manallack D.T., Gancia E., Quantitative Structure-Activity Relationships, 21, 457-472, 2002.
- Testino A., Bellobono I.R., Buscaglia V., Canevali C., D'Arienzo M., Polizzi S., Scotti R., Journal of the American Chemical Society, 129, 3564-3575, 2007.
- Thomatou A.A., Zacharias I., Hela D., Konstantinou I., Passive sampling of selected pesticides in aquatic environments using polar organic chemical integrative samplers, 6th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment and 12th Symposium on Chemistry and Fate of Mode Matera, Italy, 2010.
- Tiburtius E.R.L., Peralta-Zamora P., Emmel A., Journal of Hazardous Materials, 126 (1-3), 86-90, 2005.
- Tisch M., Schmezer P., Faulde M., Groh A., Maier H., European Archives of Oto-Rhino-Laryngology, 259, 150-153, 2002.
- Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Sirtori, C., Fernández-Alba, A.R., Chemosphere, 77, 1292-1298, 2009.
- Tuhkanen T.A., UV/H₂O₂ processes in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater treatment*, Parsons S. eds., IWA Publishing, 2004,
- Umar M., Roddick F., Fan L., Aziz H.A., Chemosphere, 90, 2197-2207, 2013.
- Umar M., Aziz H.A., Yusoff M.S., Waste Management, 30, 2113-2121, 2010.
- United Nations, The 2nd UN World Water Development Report: Water, A Shared Responsibility, 2006.

U.S. Environmental Protection Agency, Reregistration eligibility decision (RED) for DEET, EPA 738-R-98-010, Washington, DC., 1998.

Vaughan, P.P., Blough N.V., Environmental Science & Technology, 32, 2947–2953, 1998

Velegaki T., D. Mantzavinos, Chemical Engineering Journal, 140 (1–3), 15–21, 2008.

Venkatachalam N., Palanichamy M., Murugesan V., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 273, 177–185, 2007.

Verstraete W., Van de Caveye P., Diamantis V., Bioresource Technology, 100, 5537–5545, 2009.

Vinodgopal K., Kamat V.P., Environmental Science and Technology, 26, 1963–1966, 1992.

Vione D., Minero C., Maurino V., Carlotti M.E., Picatonotto T., Pelizzetti E., Applied Catalysis B: Environmental, 58, 79–88, 2005.

Wang K-H., Hsieh Y.-H., Chou M.-Y., Chang C.-Y., Applied Catalysis B: Environmental, 21, 1–8, 1999.

Wang N., Xu Y., Zhu L., Shen X., Tang H., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 201, 2–3, 121–127, 2009a.

Wang Q., Chen C., Ma W., Zhu H., Zhao J., Chemistry – A European Journal, 15, 4765–4769, 2009b.

Wang W., Zhang J., Chen F., He D., Anpo M., Journal of Colloid and Interface Science, 323(1), 182–186, 2008.

Wang J., Wang Z., Li H., Cui Y., Du Y. Journal of Alloys and Compounds, 494, 372–377, 2010.

Wang Y., Zhang P., Journal of Hazardous Materials, 192, 1869– 1875, 2011.

Weeks J.A., Guiney P.D., Nikiforov A.I., Integrated Environmental Assessment and Management, 8(1), 120–134, 2012.

Wei H., Yan X., He S., Sun C., Catalysis Today, 201, 49–56, 2013.

Wei T., Wan C., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 69, 241–249, 1992.

Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Thoresen H., H. Hühnerfuss, Chemosphere, 56 (6), 583–592, 2004.

Wojnárovits L., Takács E., Radiation Physics and Chemistry, 77, 225–244, 2008.

Wolfe N. L., El-Sayed M.M., Moftah A.E., Hydrolytic transformations of organic chemicals in the environment, in *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, Sawhney B. L. and Brown K. eds., Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin, USA, Special Publication n°2, 229–242, 1989.

Wolfe N.L., Macalady D.L., Journal of Contaminant Hydrology, 9, 17–34, 1992.

Woodard and Curran, Industrial waste treatment handbook, 2th edition, Butterworth–Heinemann, USA, 2006.

Wu G., Wen J., Nigro S., Chen A., *Nanotechnology*, 21(8), 85701(6pp), 2010.

Xu Y.M., Langford C.H., *Langmuir*, 17(3), 897-902, 2001.

Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Neppolian B., Anpo M., *Catalysis Today*, 84 (3-4), 191-196, 2003.

Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Ikeue K., Anpo M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (1-3), 257-261, 2002.

Yang S.G., Fu H.B., Sun C., Gao Z.Q., *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), 1281–1287, 2009.

Yang H., An T., Li G., Song W., Cooper W.J., Luo H., Guo X., *Journal of Hazardous Materials*, 179, 834–839, 2010.

Yin L., Niu J., Shen Z., Chen J., *Environmental Science & Technology*, 44, 5581-5586, 2010.

You X., Chen F., Zhang J., Anpo M., *Catalysis Letters*, 102 (3-4), 247-250, 2005.

Youmin S., Xiaohua R., Zhaojie C., Guiqin Z., *Journal of Molecular Modeling*, 18 (8), 3821-3830, 2012.

Young W.F., Horth H., Crane R., Ogden T., Arnott M., *Water Research*, 30, 331-340, 1996.

Yu H., Zheng X., Yin Z., Tao F., Fang B., Hou K., *Chinese Journal of Chemical Engineering* 15 (6), 802–807, 2007.

Yu J., Cheng B., Zhou M., Zhao X., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253(1–2), 112–118, 2006.

Zeng Y., Wu W., Lee S., Gao J., *Catalysis Communications*, 8(6), 906-912, 2007.

Zhang Z., Yates J. T., *Chemical Review*, 112 (10), 5520–5551, 2012.

Zhang Y., Gan H., Zhang G., *Chemical Engineering Journal*, 172, 936– 943, 2011.

Zhao L., Yu Z., Peng P., Huang W., Feng S., Zhou H., *Oxidation Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(11), 2912–2919, 2006.

Zhao L., Jiang Q., Lian J., *Applied Surface Science* 254, 4620–4625, 2008.

Zheng S., Cai Y., O'Shea K.E., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210, 61–68, 2010.

Zhou W., Pan K., Qu Y., Sun F., Tian C., Ren Z., Tian G., Fu H., *Chemosphere*, 81, 555–561, 2010.

Zhu X., Yuan C., Bao Y., Yang J., Wu Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229 (1-2), 95-105, 2005.

Ziylan A., Ince N.H., *Chemical Engineering Journal*, 220, 151–160, 2013.

Zoschke K., Dietrich N., Börnick H., Worch, E., *Water Research*, 46(16), 5365-5373, 2012.

Zuloaga O., Navarro P., Bizkarguenaga E., Iparraguirre A., Vallejo A., Olivares M., Prieto A., *Analytica Chimica Acta*, 736, 7– 29, 2012.

Αντωνοπούλου Μ., Φωτοκαταλυτική οξείδωση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για την προστασία υδάτινων αποδεκτών από τοξικές οργανικές ενώσεις, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ Αειφορική Διαχείριση Προστατευόμενων Περιοχών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2010.

Αλμπάνης Τ., Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1999.

Βαλαβανίδης Αθ., Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία, Ερευνητική μεθοδολογία για την εκτίμηση οικολογικού κινδύνου από επικίνδυνες χημικές ουσίες, Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα, 2008.

Βλαχάβας Ι., Κεφαλάς Π., Βασιλειάδης Ν., Κόκκορας Φ., Σακελλαρίου Η., Τεχνητή Νοημοσύνη, Γ Έκδοση, Β Γκιούρδας Εκδοτική, 2006.

Βλαχογιάννη Θ., Βαλαβανίδης ΑΘ., Δοκιμασίες Τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς, Βασικές Αρχές, Πειραματική Πορεία, Επεξεργασία Αποτελεσμάτων, Πρότυπες πειραματικές Μεθοδολογίες, Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2010.

Δεληγιαννάκης Ι., Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR), ΜΠΣ Χημεία και Τεχνολογία Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2004.

Δεληγιαννάκης Ι., Χελά Δ., Κωνσταντίνου Ι., Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2010.

Δεληγιαννάκης Ι., Υλικά και Περιβάλλον, Εκδόσεις Τζιόλα, 2011.

ΕΚ (2001), Απόφαση υπ' αριθμ. 2455/2001/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου 'Για την θέσπιση του καταλόγου ουσιών προτεραιότητας στον τομέα πολιτικής υδάτων και τροποποίησης της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ.

Καρύμπακας Κ.Α., Γενική Ηλεκτρονική, Τόμος Α, Θεσσαλονίκη, 2001.

Κ.Υ.Α. 20488/19/5/2010: Καθορισμός ποιοτικών περιβαλλοντικών προτύπων στον ποταμό Ασωπό και οριακών τιμών εκπομπών υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στη λεκάνη απορροής του Ασωπού Εφημερίδα Κυβερνήσεως, Τευχ. Β', Αρ. Φυλλου 749, σελ. 9409, 31/5/2010.

Κ.Υ.Α. 50388/2704/Ε103/2003: Τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α/15)» 1866/Β`/12.12.2003.

Κωνσταντίνου Ι., Μελέτη της φωτοδιάσπασης και προσρόφησης επιλεγμένων σύγχρονων ζιζανιοκτόνων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα., Ιωάννινα, 2000.

Ματατσίνης Ν., Σπανουδάκης Ν., Σαμαράς Α., Εισαγωγή στην τεχνητή νοημοσύνη και στα συστήματα πολλαπλών πρακτόρων, Εκδόσεις Νέων Τεχνολογιών, Έκδοση 1η, 2005.

Νόμος 3199/2003: «Προστασία και διαχείριση των υδάτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23^{ης} Οκτωβρίου 2000». (ΦΕΚ Α' 280/9.12.2003).

Παπαγεωργόπουλος Χ.Α., Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Ιωάννινα, 2001.

Π.Δ. 51/2007: Καθορισμός μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2000/60/EK «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων» του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000

Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου 2/2001: Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας του νερού από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976.

Φυτιάνος Κ., Σαμαρά – Κωνσταντίνου Κ., Χημεία περιβάλλοντος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 2009.

Mc Murry, Οργανική Χημεία, Τόμος I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2002.

Russell S., Norvig P., Τεχνητή Νοημοσύνη, Μια σύγχρονη προσέγγιση, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, (Ελληνική έκδοση), 2005.

<http://ull.chemistry.uakron.edu/chemometrics/index.html> (James K. Hardy and The University of Akron, 2010)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΟΥΣΙΩΝ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ
ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Πίνακας 1: Κατάλογος ουσιών προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και 15 προτεινόμενοι αναδυόμενοι ρύποι που βρίσκονται σε διαδικασία ανασκόπησης για την εισαγωγή τους στη λίστα προτεραιότητας, πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) και χαρακτηρισμός τους ως επικίνδυνη ουσία (2008/105/EC; EC. Proposal 2011/0429).

	Ενώσεις Προτεραιότητας “Priority substances”	EMT-ΠΠΠ¹ Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας ² [μg L ⁻¹]	EMT-ΠΠΠ¹ Λοιπά επιφανειακά ύδατα [μg L ⁻¹]	ΜΕΣ-ΠΠΠ³ Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας [μg L ⁻¹]	ΜΕΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα [μg L ⁻¹]	Χαρακτηρισμός ως επικίνδυνης ουσίας
(1)	Alachlor	0,3	0,3	0,7	0,7	
(2)	Ανθρακένιο	0,1	0,1	0,4	0,4	X
(3)	Ατραζίνη	0,6	0,6	2,0	2,0	
(4)	Βενζόλιο	10	8	50	50	
(5)	Βρωμιούχος διφαινυλαιθέρας	0,0005	0,0005	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
(6)	Κάδμιο και ενώσεις	0,08-0,28	0,2	0,45-1,5	0,45-1,5	X
(7)	Χλωροαλκάνια (C10-C13)	0,4	0,4	1,4	1,4	X
(8)	Chlorfenvinphos	0,1	0,1	0,3	0,3	
(9)	Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl)	0,03	0,03	0,1	0,1	

(9α)	Φυτοφάρμακα κυκλοδιενίου	Σ=0,01	Σ=0,005	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
	Aldrin					
	Dieldrin					
	Endrin					
	Isodrin					
(9β)	DDT ολικό	0,025	0,025	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
	para-para-DDT	0,01	0,01			
(10)	1,2-Διχλωροαιθάνιο	10	10	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
(11)	Δίχλωρομεθάνιο	20	20	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
(12)	Φθαλικό δι(2-αιθυλεξίλιο) (DEHP)	1,3	1,3	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
(13)	Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8	
(14)	Ενδοσουλφάνιο	0,005	0,0005	0,1	0,0004	X
(15)	Φθορανθένιο	0,1	0,1	1	1	
(16)	Εξαχλωροβενζόλιο	0,01	0,01	0,05	0,05	X
(17)	Εξαχλωροβουταδιένιο	0,1	0,1	0,6	0,6	X
(18)	Εξαχλωροκυκλοεξάνιο	0,02	0,002	0,04	0,02	X

(19)	Isoproturon	0,3	0,3	1	1	
(20)	Μόλυδρος και ενώσεις του	7,2	7,2	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
(21)	Υδράργυρος και ενώσεις του	0,05	0,05	0,07	0,07	
(22)	Ναφθαλίνιο	2,4	1,2	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
(23)	Νικέλιο και ενώσεις του	20	20	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
(24)	Εννεϋλοφαινόλη [4-(πάρα) εννεϋλοφαινόλη)	0,3	0,3	2,0	2,0	X
(25)	Οκτυλοφαινόλη [(4-(1,1',3,3'-τετραμέθυλβουτυλική)-φαινόλη	0,1	0,01	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
(26)	Πενταχλωροβενζόλιο	0,007	0,0007	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
(27)	Πεντάχλωροφαινόλη	0,4	0,4	1	1	
(28)	Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)					
	Βενζό(α)πυρένιο	0,05	0,05	0,1	0,1	
	Βενζό(β)φθορανθένιο	Σ= 0,03	Σ= 0,03	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
	Βένζο(κ)φθορανθένιο					
	Βένζο(ζ,η,θ)-περιλένιο	Σ= 0,002	Σ= 0,002	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
	Ινδενο(1,2,3-γδ)πυρένιο					

(29)	Σιμαζίνη (Simazine)	1	1	4	4	
(30)	Ενώσεις τριβουτυλίνης	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015	X
(31)	Τριχλωροβενζόλια	0,4	0,4	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
(32)	Τριχλωρομεθάνιο	2,5	2,5	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
(33)	Τριφθοραλίνη (Trifluralin)	0,03	0,03	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
Προτεινόμενοι ρύποι προτεραιότητας						
	Dicofol	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	X
	Σουλφονικό υπερφθοροοκτάνιο και τα παράγωγα του (PFOS)	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	36	7,2	X
	Quinoxifen	0,15	0,015	2,7	0,54	X
	Διοξίνες και τύπου-διοξίνες ενώσεις					X
	Aclonifen	0,12	0,012	0,12	0,012	
	Bifenox	0,012	0,0012	0,04	0,004	
	Cybutryne	0,0025	0,0025	0,016	0,016	
	Cypermethrin	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	
	Dichlorvos	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	

	Hexabromocyclododecanes (HBCDD)	0,0016	0,0008	0,5	0,05	X
	Heptachlor and heptachlor epoxide	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	X
	Terbutryn	0,065	0,0065	0,34	0,034	
	17alpha-ethinylestradiol	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
	17beta-estradiol	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	
	Diclofenac	0,1	0,01	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	

¹Ετήσια μέση τιμή, ²Τα επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας καλύπτουν τους ποταμούς και τις λίμνες και τα συναφή τεχνητά ή ιδιαιτέρως τροποποιημένα υδατικά συστήματα, 3: ΜΕΣ μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή.

Πίνακας 2: Φυσικοχημικές ιδιότητες του DEET (Weeks et al., 2012)

Μοριακός τύπος	C ₁₂ H ₁₇ NO
Εμφάνιση	Υποκίτρινο υγρό
Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	191,27
Διαλυτότητα στο νερό (25° C)	>1,788 mg L ⁻¹
Σημείο τήξης (°C)	-44,3
Σημείο βρασμού (°C)	285 [763mm Hg (101,7kPa)] 284,2 [101,325kPa (760 mm Hg)]
Πυκνότητα (g cm ⁻³ στους 20°C)	0,996-1,01
Τάση ατμών στους 25°C	0,00013 mm Hg/ 0,017 Pa
log Kow	2,02-2,4
Σταθερά Henry	2,08-3,4 x 10 ⁻⁸ atm·m ³ mol ⁻¹
Συντελεστής προσρόφησης Koc (L kg ⁻¹)	43,3-126
Δείκτης Βιοσυσσώρευσης ή Βιοσυγκέντρωσης (BAF, BCF) σε ψάρια (L kg ⁻¹)	0,8-22
Δείκτης Βιοσυγκέντρωσης (BCF) σε χερσαίους οργανισμούς (L kg ⁻¹)	63,1

Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Metribuzin (Pesticide Properties Database; Henriksen et al., 2002)

Μοριακός τύπος	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
Εμφάνιση	Λευκό κρυσταλλικό στερεό
Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	214,3
Διαλυτότητα στο νερό (20° C)	1165 mg L ⁻¹
Σημείο τήξης (°C)	125
Σημείο βρασμού (°C)	Διασπάται πριν το βρασμό
Πυκνότητα (g cm ⁻³ στους 25°C)	1,26
Τάση ατμών στους 20°C (mPa)	0,121
log Kow	1,60
Σταθερά Henry	2 x 10 ⁻⁵ Pa·m ³ /mol
Συντελεστής προσρόφησης Koc (L kg ⁻¹)	0,56-31,7
EC ₅₀ (mg L ⁻¹) A5 <i>Daphnia magna</i> (24h)	49
LC ₅₀ (mg L ⁻¹) A5 <i>Oncorhynchus mykiss</i> (96 h)	74,6

Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες της 2-isopropyl 3-methoxy pyrazine (An et al. 2012).

Μοριακός τύπος	C ₈ H ₁₂ N ₂ O
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	152,19
Διαλυτότητα στο νερό (20° C)	2438 mg L ⁻¹
Σημείο βρασμού (°C)	120-125
Πυκνότητα (g cm ⁻³ στους 25°C)	0,996
log K _{ow}	2,41

Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες βενζοϊκού οξέος (Hazardous Substances Data Bank (HSDB)Chemical/Physical Properties, HSDB, Ecotoxicity values).

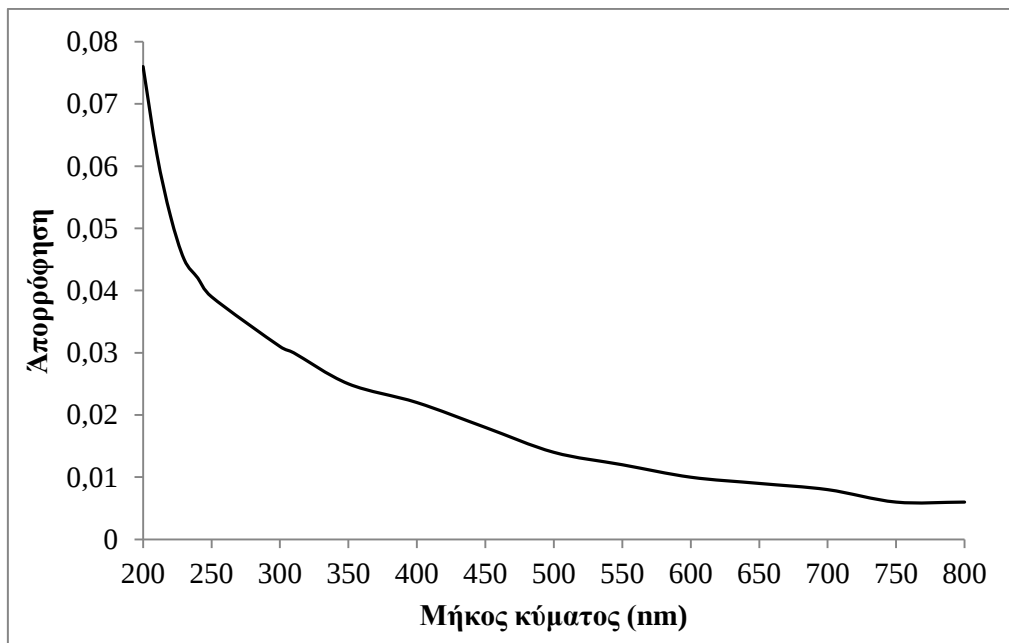
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₅ COOH
Εμφάνιση	Λευκό κρυσταλλικό στερεό
Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	122,13
Διαλυτότητα στο νερό (20° C)	2,9 g L ⁻¹
Σημείο τήξης (°C)	122,4
Σημείο βρασμού (°C)	249,2
Πυκνότητα (g cm ⁻³ στους 25°C)	1,2659
Τάση ατμών στους 25°C (mm Hg)	7 × 10 ⁻⁴
log K _{ow}	1,87
pKa	4,19
EC ₅₀ Daphnia magna	500 mg L ⁻¹ /24 hr (ουδέτερο pH) 102 mg L ⁻¹ /24 hr (όξινο pH)
LC ₅₀ Gambusia affinis	240 mg L ⁻¹ /24 hr, 255 mg L ⁻¹ /48 hr, 180 mg L ⁻¹ /96 hr

Πίνακας 6: Φυσικοχημικές ιδιότητες πενταχλωροφαινόλης (Park et al., 2011; Pera-Titus et al., 2004).

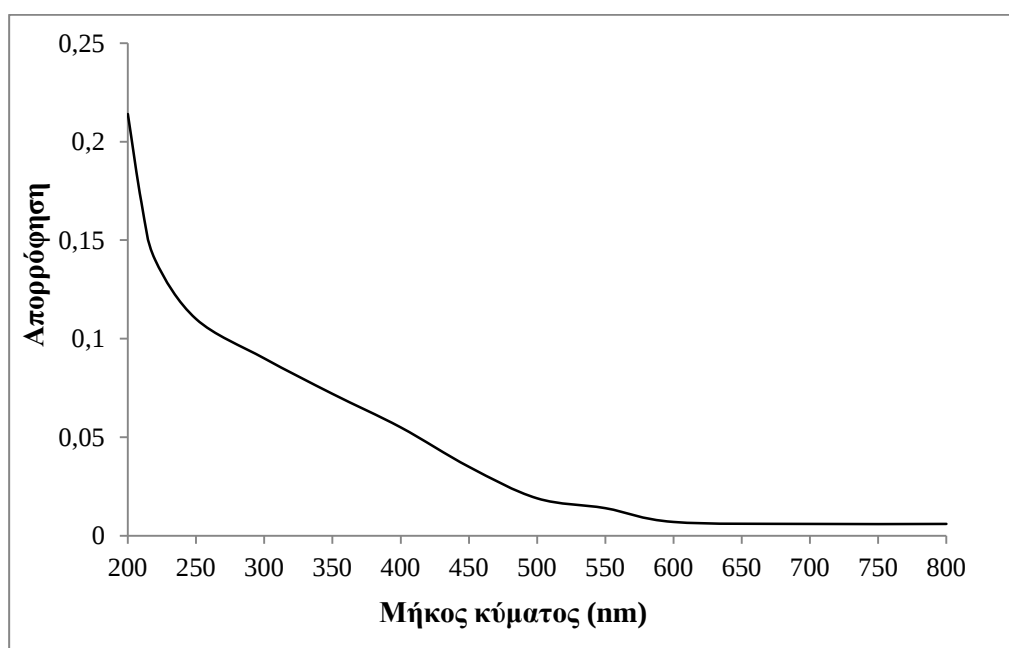
Μοριακός τύπος	C ₆ HCl ₅ O
Εμφάνιση	Λευκό κρυσταλλικό στερεό
Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	266,34
Διαλυτότητα στο νερό (25° C)	1,40 ×10 ¹
Σημείο τήξης (°C)	190-191
Σημείο βρασμού (°C)	309-310
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	1,978 στους 22 °C
Τάση ατμών (mm Hg στους 20°C)	1,10×10 ⁻⁴
log K _{ow}	1,32×10 ⁵
Σταθερά Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	2,45×10 ⁻⁸
pKa	4,7
Daphnia magna 24h-LC ₅₀ (mg L ⁻¹)	0,62-0,89
Αρουραίοι 24h-LC ₅₀ (mg kg ⁻¹) (Ολική)	50

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

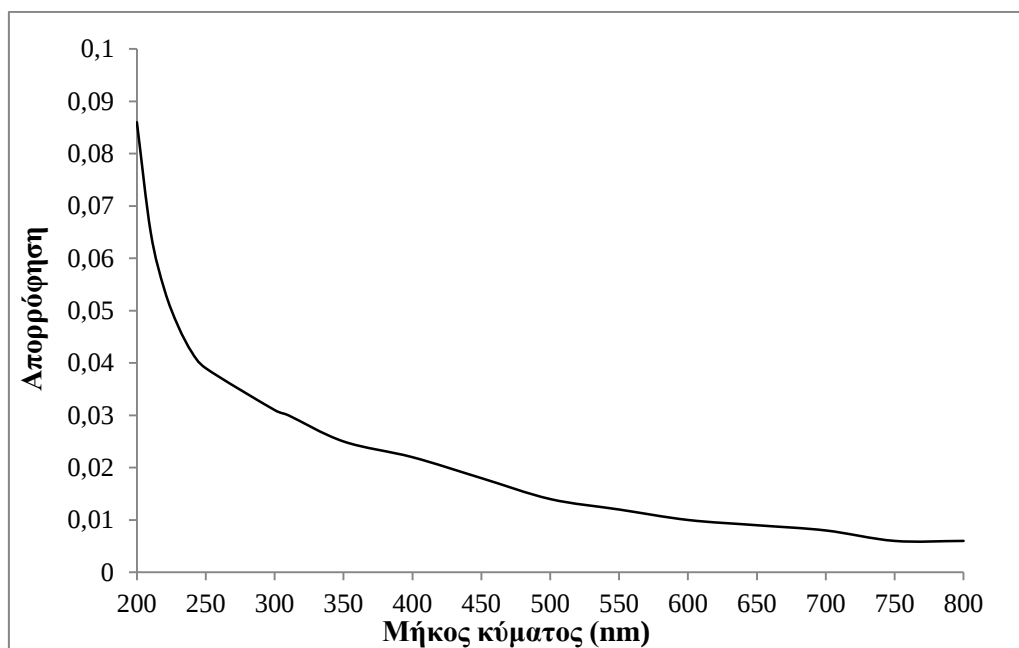
ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΟΥΛΒΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ



Σχήμα 1: Φάσμα απορρόφησης χουμικού οξέος από λιγνίτη (1 mg L⁻¹).



Σχήμα 2: Φάσμα απορρόφησης φουλβικού οξέος εδάφους (1 mg L⁻¹).



Σχήμα 3: Φάσμα απορρόφησης συνθετικού χουμικού οξέος από λιγνίτη (1 mg L⁻¹)

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικά Στοιχεία

Όνομα: Μαρία

Επίθετο: Αντωνοπούλου

Όνομα πατρός: Βασίλειος

Όνομα μητρός: Έλλη

Διεύθυνση κατοικίας: Ξενοπούλου 55, Αγρίνιο

e- mail: mantonop@upatras.gr; manton@cc.uoi.gr

I. Εκπαίδευση

Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2008

Κατάρτιση στον τομέα της Οινολογίας-Προγράμμα Οινολογικής Εκπαίδευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Άδεια ασκήσεως επαγγέλματος Οινολόγου, (2008)

Διατμηματικό ΠΜΣ «Αειφορική Διαχείριση Προστατευόμενων Περιοχών» με Κατεύθυνση Τεχνολογίες Διαχείρισης Προστατευόμενων Περιοχών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2010

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά (First Certificate in English - Cambridge University).

Γερμανικά (Mittelstufe-Goethe Institut)

Γνώση Η/Υ

ICT INTERMEDIATE

Συμπληρωματική εκπαίδευση-σεμινάρια ειδίκευσης

1) Shimadzu Training Course-Training Shimadzu LCMS-8040, 28.05.2013 30.05.2013/ 03.09.2013-04.09.2013, Αγρίνιο, Ελλάδα

2) Ημερίδα Ιοντικής Χρωματογραφίας, Thermo Fisher Scientific, 8 Οκτωβρίου, 2013, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Πάτρα, Ελλάδα

II. Διατριβές

1) Εκτίμηση ποιότητας επιφανειακού νερού στο πάρκο περιβαλλοντικής ευαισθητοποίησης «Αντώνης Τρίτσης», (Διπλωματική εργασία), (Επιβλέπων Καθηγητής: Δασενάκης Ε.) Τμήμα Χημείας, Τομέας ΙΙΙ, Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2008

2) Φωτοκαταλυτική οξείδωση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για την προστασία υδάτινων αποδεκτών από τοξικές οργανικές ενώσεις (Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης), (Επιβλέπων Καθηγητής: Κωνσταντίνου Ι.), Διατμηματικό ΠΜΣ «Αειφορική Διαχείριση Προστατευόμενων Περιοχών», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2010

III. Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά:

1) Karavoltsos S., Sakellari A., Antonopoulou M., Dassenakis M., Scoullou M.. Evaluation of water quality in an urban park for environmental sensitization: A large scale simulation model, *Desalination and Water treatment*, 13, 328–335, 2010.

2) Antonopoulou M., Papadopoulos V., Konstantinou I.K.. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs), *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87, 1385-1395, 2012.

3) Antonopoulou M., Giannakas A., Konstantinou I., Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of Benzoic Acid in Aqueous N-F-Codoped TiO₂ Suspensions: Optimization and Modeling Using the Response Surface Methodology, *International Journal of Photoenergy*, 2012.

4) Antonopoulou M., Konstantinou I., Optimization and modeling of the photocatalytic degradation of the insect repellent DEET in aqueous TiO₂ suspensions, *Clean, Soil, Air, Water*, 41 (6), 593–600, 2013

5) Antonopoulou M., Giannakas A., Deligiannakis Y., Konstantinou I., Kinetic and mechanistic investigation of photocatalytic degradation of the N,N-diethyl-m-toluamide, *Chemical Engineering Journal*, 231, 314–325, 2013

6) Giannakas A.E., Antonopoulou M., Deligiannakis Y., Konstantinou I., Preparation, characterization of N-I co-doped TiO₂ and catalytic performance toward simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 636-645, 2013.

7) Antonopoulou M., Evgenidou E., Lambropoulou D., Konstantinou I., A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media, *Water Research*, 53, 215-234, 2014.

8) Skoutelis C.G., Antonopoulou M., Giannakas A., Konstantinou I.K., Deligiannakis Y., Mechanism of synergistic photocatalytic Cr(VI)-reduction and Benzoic acid oxidation by visible light active TiO₂ photocatalysts, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, (accepted).

IV. Κεφάλαια σε βιβλία διεθνών εκδοτικών οίκων:

1) Konstantinou I.K., Antonopoulou M., Lambropoulou D.A., Transformation Products of Emerging Contaminants Formed during Advanced Oxidation Processes in *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment: Analysis, Processes, Occurrence*,

Effects and Risks (the “Work”), edited by Leo Nollet and Dr Dimitra Lambropoulou, JohnWiley & Sons, Ltd. Published 2014 by JohnWiley & Sons, Ltd.,179-228, 2014.

V. Ανακοινώσεις σε διεθνή συνέδρια:

- 1) Karavoltsos S., Antonopoulou M., Sakellari A., Dassenakis M., Scoullou M., Evaluation of surface water quality in the park of environmental information and sensitisation “ANTONIS TRITSIS”, 3rd International Conference “AQUA 2008” on Water Science and Technology, October 2008, Athens, Greece.
- 2) Antonopoulou M., Konstantinou I.K., Photocatalytic degradation of the biocide DEET: study on the removal and transformation in aquatic systems, 7th MGPR International Symposium “PAOLO CABRAS”: Pesticides in food and the environment in Mediterranean Countries, Thessaloniki, Greece, 9-11 November 2011.
- 3) Antonopoulou M., Konstantinou I.K., Photocatalytic degradation of Metribuzin herbicide in aquatic systems: Identification of by products and toxicity evaluation, 7th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment & 13th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Porto, Portugal, 7-10 October, 2012.
- 4) Antonopoulou M., Giannakas A. and Konstantinou I., Optimization and modeling of simultaneous photocatalytic reduction of Cr (VI) and oxidation of benzoic acid using N,F-codoped TiO₂ catalyst, International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (PAOT-2), Gdansk, Poland, 09-12 September 2013.
- 5) Skoutelis C.G., Antonopoulou M., Konstantinou I.K., Deligiannakis Y., EPR study of chromium(VI) interaction with photocatalytic TiO₂ nanoparticles, International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (PAOT-2), Gdansk, Poland, 09-12 September 2013.
- 6) Antonopoulou M. and Konstantinou I., TiO₂ Photocatalysis of Taste and Odor Compounds in aquatic systems: Case study of 2-Isopropyl-3-Methoxy Pyrazine removal, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP3) Almería, Spain, 27-30 October 2013.
- 7) Giannakas A.E., Antonopoulou M., Deligiannakis Y., Konstantinou I., Photocatalytic performance of N-I co-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP3) Almería, Spain, 27-30 October 2013.

VI. Ανακοινώσεις σε εθνικά συνέδρια:

- 1) Αντωνοπούλου Μ., Σταμάτης Ν., Κωνσταντίνου Ι., Φωτοκαταλυτική οξείδωση επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων, 4^ο Περιβαλλοντικό συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη 18 -20 Μαρτίου, 2011.

- 2) Αντωνοπούλου Μ., Κωνσταντίνου Ι., Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του βιοκτόνου DEET σε υδατικά αιωρήματα TiO_2 , 21ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας 2011, Θεσσαλονίκη, 9-12 Δεκεμβρίου 2011.
- 3) Konstantinou I., Antonopoulou M., Study on the photocatalytic degradation mechanism of DEET using high resolution and accurate mass LC-LQT-Orbitrap mass spectrometry, Recent Advances of Mass Spectrometry in Food analysis Αθήνα, «Δημόκριτος», 3 Νοεμβρίου 2011.
- 4) Σκουτέλης Χ., Αντωνοπούλου Μ., Κωνσταντίνου Ι., Παπαδάκη Μ. και Βλαστός Δ., Φωτολυτική απομάκρυνση και γενοτοξική υποβάθμιση παραπροϊόντων της 2-χλωροπυριδίνης σε υδατικά διαλύματα, 35^ο Επιστημονικό Συνέδριο Ελληνικής Εταιρείας Βιολογικών Επιστημών, Ναύπλιο, 23-25 Μαΐου 2013.
- 5) Αντωνοπούλου Μ., Κωνσταντίνου Ι., Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της PCP σε υδατικά αιωρήματα N-F TiO_2 : βελτιστοποίηση, ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων και μηχανισμοί διάσπασης, 5^ο Περιβαλλοντικό συνέδριο Μακεδονία, Θεσσαλονίκη, 14-16 Μαρτίου 2014 (αποδοχή εργασίας).