

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΣΕ ΠΡΟΤΥΠΟ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Β. Κίτσιου, Χ. Μπερμπερίδου, Α. Κούρας, Δ. Λαμπροπούλου, Ι. Πούλιος*
Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124 Θεσσαλονίκη
*Υπεύθυνος αλληλογραφίας: poulios@chem.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, η παρουσία φυτοφαρμάκων στο νερό έχει καταγραφεί και αναφερθεί ως ένα αυξανόμενο περιβαλλοντικό ζήτημα, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην εξαιρετικά ευρεία χρήση τους, στη τοξικότητα τους, αλλά και στο χρόνο παραμονής τους στο περιβάλλον. Οι κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων, αδυνατούν να αντιμετωπίσουν αποτελεσματικά τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών παρασκευής και τυποποίησης φυτοφαρμάκων, λόγω της υψηλής τοξικότητας και της χαμηλής βιοαποικοδομησιμότητάς τους. Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων, αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων, αδρανοποίησης τοξικών και βλαβερών ουσιών που συναντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, εντάσσεται το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση των φωτοκαταλυτικών μεθόδων, η αποτελεσματικότητά των οποίων στηρίζεται στη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$).

Στην παρούσα εργασία προτείνεται η χρήση της ομογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ή Vis και $\text{Ferrioxalate}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ή Vis), με στόχο την αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας και τη μείωση της τοξικότητας και του συνολικού οργανικού φορτίου των αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, με απώτερο σκοπό το συνδυασμό της με τη φυσική διεργασία των τεχνητών υγροτόπων, προκειμένου να βελτιωθούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων εκροών.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, χρησιμοποιήθηκε μία φωτοκαταλυτική μονάδα αμέσου φωτισμού ανοικτού τύπου, ενώ μελετήθηκε προσομοιωμένο απόβλητο προερχόμενο από το εμπορικό σκεύασμα Basagran με δραστική ουσία το bentazone. Το πλεονέκτημα της συγκεκριμένης πιλοτικής μονάδας είναι ότι μπορεί να λειτουργήσει παρουσία τόσο τεχνητού όσο και ηλιακού φωτισμού. Έτσι, καθίσταται δυνατή η ένταξη της ηλιακής ενέργειας, μέσω απλών και φιλικών συστημάτων, στην αντιμετώπιση σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα καταγράφηκαν φυσικοχημικές παράμετροι, ενώ παρακολούθηθηκε η μείωση του αρχικού οργανικού φορτίου του κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες, όπως ο όγκος του φωτιζόμενου διαλύματος, το είδος και η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κ.τ.λ. Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης του προσομοιωμένου αποβλήτου για τα συστήματα $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ και $\text{Ferrioxalate}/\text{UV-A}$ ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, καθώς μετά από 45 min φωτισμού επιτεύχθηκε στις βέλτιστες συνθήκες ανοργανοποίηση κατά 68 % και 86 % αντίστοιχα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιβάρυνση των υδατικών πόρων μέσω των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα του σύγχρονου κόσμου. Η κατάληξη αστικών λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων, ξεπλυμάτων εδάφους από εντατική χρήση λιπασμάτων, αλλά και κτηνοτροφικών αποβλήτων στον υδροφόρο ορίζοντα, έχει ως κύριο αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης διαφόρων ρύπων, με αποτέλεσμα τα επιφανειακά και υπόγεια νερά να γίνονται επικίνδυνα για τον άνθρωπο και τους ζωικούς οργανισμούς.

Τα τελευταία χρόνια, η παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση των οργανικών φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί θεαματικά και ένας πολύ μεγάλος αριθμός παρασιτοκτόνων χρησιμοποιείται στην Ευρώπη και στην Αμερική σε διάφορες μορφές σκευασμάτων. Ωστόσο, η αναμφισβήτητη αποτελεσματικότητα και ευκολία χρήσης τους σε συνδυασμό με την αύξηση των προβλημάτων φυτοπροστασίας που συνετέλεσαν στην ευρεία και γρήγορη διάδοσή τους, οδήγησε σε πολλές περιπτώσεις στην αλόγιστη και χωρίς μέτρο εφαρμογή τους.

Αυτή η εκτεταμένη χρήση τους είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ποικίλων προβλημάτων με δυσμενείς συνέπειες για τον άνθρωπο αλλά και την ισορροπία των οικοσυστημάτων [1]. Υπολείμματα φυτοφαρμάκων έκαναν την εμφάνισή τους στο σώμα των ψαριών, των πουλιών, των θηλαστικών, καθώς και στον ίδιο τον άνθρωπο, ενώ σημαντικές ποσότητες ανιχνεύθηκαν στο έδαφος, στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά. Βέβαια, η επικινδυνότητα των φυτοφαρμάκων δεν οφείλεται μόνο στην ικανότητα τους να εισβάλλουν στις ζωικές διεργασίες των ζώων και του ανθρώπου, αλλά και στην δυνατότητα διείσδυσής τους στην τροφική αλυσίδα, προκαλώντας αλλαγές στο μεταβολισμό, οι οποίες είναι δυνατό να γίνουν ακόμη και θανατηφόρες [2-5].

Η εξακρίβωση της τοξικής δράσης πολλών φυτοφαρμάκων, οδήγησε πολλές χώρες στην απαγόρευση της παραγωγής και της χρήσης μιας σειράς εντομοκτόνων και ζιζανιοκτόνων όπως DDT, aldrin, heptachlor [6]. Ωστόσο, παρά τις απαγορεύσεις μεγάλο πρόβλημα συνεχίζει να αποτελεί η τύχη των υπολειμμάτων και των μεταβολιτών των χημικών αυτών ουσιών, καθώς η οριστική απαγόρευσή τους είναι αδύνατη. Σταδιακά λοιπόν, άρχισε να ωριμάζει η ιδέα για μια ορθολογικότερη χρήση των φυτοφαρμάκων, ενώ η ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών λύσεων στην αντιμετώπιση της ρύπανσης που προκαλείται από αυτά, είναι πλέον επιτακτική.

Μεταξύ αυτών των φυτοφαρμάκων, το bentazone (3-ισοπροπυλο-1H-2,1,3-βενζοθειαδιαζινο-4(3H)-ενα 2,2-διοξειδίο, CAS No: 25057-89-0, M_r : 240 g mol⁻¹) είναι ένα εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο πλατύφυλλων αγριόχορτων και σπαθόχορτων στα φασόλια, στο ρύζι, στο καλαμπόκι, στα φιστίκια, στη μέντα κ.α. [7, 8]. Ανήκει στην οικογένεια των θειαδιαζινών και παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο νερό. Έχει αναφερθεί ότι παραμένει στο έδαφος για 2-3 μήνες. Χρησιμοποιείται ευρέως στις αναπτυσσόμενες χώρες. Το Bentazone είναι μέτρια τοξικό στα θηλαστικά και γενικότερα έχει ταξινομηθεί στην κατηγορία τοξικότητας III-ελαφρώς τοξικό.

Οι μέθοδοι επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα για την αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν την προηγμένη χημική οξειδωση, την προσρόφιση σε ενεργό άνθρακα, την αποτέφρωση [9]. Ανάμεσα σε αυτές, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στις λεγόμενες «Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης» (Π.Ο.Μ.Α.). Πολλοί ερευνητές έχουν καταστήσει σαφές ότι αυτές οι μέθοδοι έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό: την παραγωγή ριζών του υπεροξειδίου ($\cdot\text{OH}$). Οι ρίζες αυτές είναι εξαιρετικά ενεργές, προσβάλλουν τα περισσότερα οργανικά μόρια και είναι μη εκλεκτικές [10]. Ανάμεσα στις πιο δημοφιλείς Π.Ο.Μ.Α. βρίσκεται η ομογενής φωτοκαταλυτική οξειδωση με το αντιδραστήριο photo-Fenton, η οποία έχει μελετηθεί περισσότερο και από πλευράς πρακτικής εφαρμογής. Μία μεγάλη ποικιλία τοξικών γεωργικών προϊόντων όπως παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνων έχει επίσης μελετηθεί ως προς την φωτοκαταλυτική της αποικοδόμηση, παρουσία φυσικού και τεχνητού φωτισμού και τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

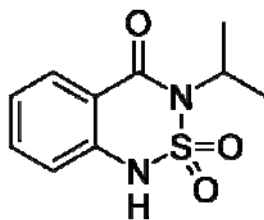
Στην παρούσα εργασία προτείνεται η χρήση της ομογενούς φωτοκαταλυτικής οξειδωσης ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ή Vis και $\text{FeTiOxalate}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ή Vis), με στόχο την αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας και τη μείωση της τοξικότητας και του συνολικού οργανικού φορτίου των αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, με απώτερο σκοπό το συνδυασμό της με τη φυσική διεργασία των τεχνητών υγροτόπων προκειμένου να βελτιωθούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επεξεργασμένων εκροών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

• Υλικά

Το εμπορικό σκεύασμα Basagran με δραστική ουσία το bentazone, είναι προϊόν της εταιρείας BASF και χρησιμοποιήθηκε χωρίς επιπλέον επεξεργασία. Η χημική δομή του δίνεται στο Σχήμα 1.

Ως πηγή τρισθενούς σιδήρου χρησιμοποιήθηκε ο στερεός εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος με μοριακό τύπο $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, αναλυτικώς καθαρός της εταιρείας Chem-Lab. Προκειμένου να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα θειϊκού οξέος (H_2SO_4), συγκέντρωσης 5N. Το H_2O_2 που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Merck, υψηλής καθαρότητας, σταθεροποιημένο, συγκέντρωσης 30% v/v. Τέλος, το $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ προήλθε από την εταιρεία Chem-Lab.



Σχήμα 1: Χημική δομή του φυτοφαρμάκου Bentazone

• Πειράματα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης

Τα πειράματα της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα πιλοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα το οποίο έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί τόσο παρουσία τεχνητού όσο και ηλιακού φωτός. Η φωτοκαταλυτική μονάδα φαίνεται στο Σχήμα 2 και αποτελείται από: α) Έναν πρωτότυπο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα επανακυκλοφορίας, τύπου σιντριβανιού, χωρητικότητας 20 L. Η κεντρική ιδέα του βασίζεται στο σχεδιασμό έξι ακροφυσίων, μέσω των οποίων το προς επεξεργασία απόβλητο εισέρχεται από τη δεξιαμενή που βρίσκεται στο κάτω μέρος της μονάδας, στον αντιδραστήρα. Τα ακροφύσια δημιουργούν, παράλληλα, τυρβώδη ροή και έντονη ανάδευση στο περιεχόμενο του αντιδραστήρα, το οποίο εκτίθεται σε μία πηγή φωτός (τεχνητού ή ηλιακού). Η περίσσεια του λύματος υπερχειλίζει και καταλήγει πίσω στη δεξιαμενή, απ' όπου επανακυκλοφορεί

στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια αντλίας. Η πηγή ακτινοβολίας (τεχνητής ή ηλιακής) βρίσκεται επάνω από τον αντιδραστήρα, επιτρέποντας το φωτισμό του αιωρήματος/διαλύματος καταλύτη/αποβλήτου. β) Δεξαμενή η οποία βρίσκεται στο κάτω τμήμα του αντιδραστήρα, για την αποθήκευση του αποβλήτου, και γ) μία δεξαμενή τύπου Imhoff για το διαχωρισμό του επεξεργασμένου αποβλήτου από τον καταλύτη.

Ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση: Παρασκευάζεται διάλυμα φυτοφαρμάκου κατάλληλης συγκέντρωσης, το οποίο τοποθετείται στη δεξαμενή της φωτοκαταλυτικής μονάδας. Με τη βοήθεια σύριγγας λαμβάνεται δείγμα 9 ml, το οποίο εισάγεται σε δοκιμαστικό σωλήνα (το δείγμα αντιστοιχεί σε χρόνο 00). Στη συνέχεια με προσθήκη περίπου 20 ml διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4), συγκέντρωσης 5N ρυθμίζεται το pH του διαλύματος στην τιμή 3, προκειμένου να αποφευχθεί η καταβύθιση αδιάλυτου $Fe(OH)_3$. Τέλος, προστίθεται στο δοχείο αντίδρασης το αντιδραστήριο Fenton ($Fe^{3+}+H_2O_2$) ή το αντιδραστήριο Ferrioxalate ($Fe^{3+}+K_2C_2O_4$) και το H_2O_2 , οπότε και αρχίζει ο φωτισμός του όλου συστήματος και λαμβάνονται τα επιθυμητά δείγματα. Το σύστημα πριν την έναρξη της αντίδρασης σκεπάζεται με μαύρο πανί, γιατί η όλη διαδικασία προσθήκης των αντιδραστηρίων πρέπει να γίνεται με όσο το δυνατόν μικρότερη έκθεση του διαλύματος στο φως. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία $\sim 25^\circ C$.

A.



B.



Σχήμα 2: Α. Πρόσωση πιλοτικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα τύπου σιντριβανιού. Β. Κάτοψη δεξαμενής φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας (ΔΦΕ). Διακρίνονται τα έξι ακροφύσια μέσω των οποίων το απόβλητο εισέρχεται στη ΔΦΕ και η οπή/σωλήνας μέσω του οποίου το απόβλητο υπερχειλίζει και επιστρέφει στη δεξαμενή συλλογής αποβλήτου (ΔΣΑ). Ανάλογα με το ύψος του σωλήνα αυτού επιτυγχάνονται συγκεκριμένοι όγκοι του προς επεξεργασία αποβλήτου. Δύο ηλεκτρονικοί αισθητήρες ασφαλείας είναι τοποθετημένοι, προκειμένου να αποφευχθεί σε ακραίες συνθήκες λειτουργίας υπερβολική αύξηση ή μείωση της στάθμης του αποβλήτου μέσα στη ΔΦΕ.

- Αναλυτικές μέθοδοι

Προσδιορισμός Διαλυμένου Οργανικού Άνθρακα (DOC)

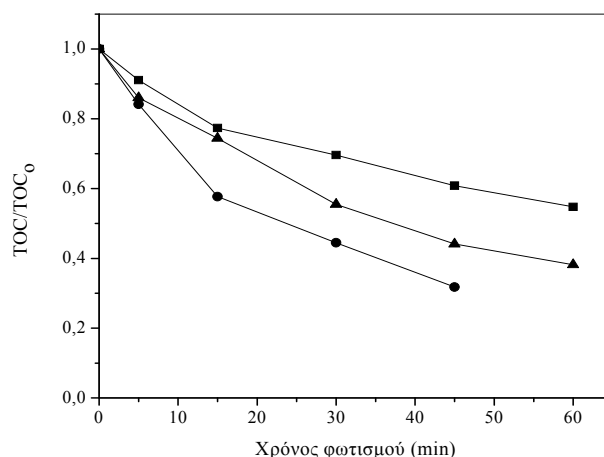
Για την εκτίμηση του βαθμού οξείδωσης και ανοργανοποίησης των φυτοφαρμάκων γίνονται μετρήσεις του διαλυμένου οργανικού άνθρακα στον αναλυτή οργανικού άνθρακα TOC VCSH Schimadzu, με απευθείας έγχυση των δειγμάτων. Η μέθοδος στηρίζεται στην καταλυτική οξείδωση του ολικού άνθρακα (TC) του δείγματος προς CO_2 , το οποίο στη συνέχεια διέρχεται από ανιχνευτή υπεράυθρου (IR) και ποσοτικοποιείται. Στη συνέχεια, ανιχνεύεται ο ανόργανος άνθρακας (IC) κατά τη διέλευσή του από διάλυμα φωσφορικού οξέος και

ποσοτικοποιείται από ανιχνευτή IR. Τέλος, προσδιορίζεται ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας από την υπολογιζόμενη διαφορά ολικού και ανόργανου άνθρακα.

- Αποτελέσματα και συζήτηση

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης στον αντιδραστήρα όγκου 15 L, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα του Bentazone 20 mg L^{-1} , παρουσία ακτινοβολίας υπεριώδους ή ορατού. Μελετήθηκε η επίδραση του φωτιζόμενου όγκου του διαλύματος, καθώς και η ένταση της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στην απόδοση του συστήματος. Ως πηγή UV-A ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε σύστημα τεχνητού φωτισμού, το οποίο αποτελείται από τέσσερις λαμπτήρες της εταιρείας Osram, L18W/965, ισχύος 18 Watt και μήκους 45 εκατοστών ο καθένας. Αντίστοιχα, ως πηγή ακτινοβολίας ορατού χρησιμοποιήθηκε σύστημα τεχνητού φωτισμού, το οποίο αποτελείται από τέσσερις παράλληλους λαμπτήρες της εταιρείας Philips, TLD18W/08, ισχύος 18 Watt και μήκους 45 εκατοστών ο καθένας. Η μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκε με το ραδιόμετρο PMA 2100 της εταιρείας Solar Light Company, εξοπλισμένο με αισθητήρα UV-A ακτινοβολίας S/N 8773 και ακτινοβολίας ορατού S/N 18031. Το ραδιόμετρο παρέχει δεδομένα εκφρασμένα ως mWcm^{-2} , γνωστοποιώντας την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια του φωτιζόμενου διαλύματος.

Μελετήθηκε η απόδοση του συστήματος $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ για διαφορετικούς φωτιζόμενους όγκους του διαλύματος υπό σταθερή ένταση ακτινοβολίας ίση με $3.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ο όγκος του διαλύματος που φωτίζεται μεταβάλλεται με αφαίρεση ή προσθήκη των δακτυλίων που τοποθετούνται στο κέντρο της δεξαμενής επεξεργασίας. Πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις διαφορετικούς όγκους: $V=3, 5$ ή 8 L . Παρατηρείται στο Σχ. 3 ότι η αύξηση του όγκου που φωτίζεται επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του συστήματος: αύξηση του φωτιζόμενου όγκου από τα 3 στα 5 L αυξάνει και το ποσοστό ανοργανοποίησης του διαλύματος σχεδόν στο διπλάσιο (από 39% σε 68% μετά από 45 min φωτισμού). Στη συνέχεια, περαιτέρω αύξηση του φωτιζόμενου όγκου στα 8 L προκαλεί μείωση του ποσοστού ανοργανοποίησης (61% μετά από 45 min φωτισμού). Συμπεραίνουμε έτσι, ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα δίνονται για φωτιζόμενο όγκο 5 L. Αυτό φαίνεται και στον Πίνακα 1, όπου δίνονται οι τιμές της σταθεράς του ρυθμού k της φωτοκαταλυτικής ανοργανοποίησης του Bentazone σε σχέση με τον φωτιζόμενο όγκο.



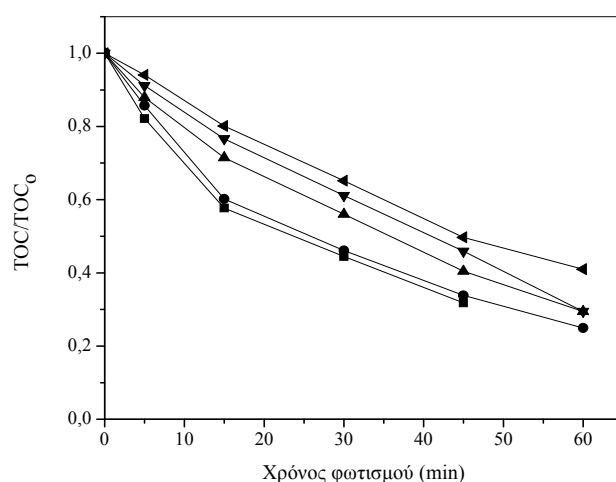
Σχήμα 3: Ανοργανοποίηση διαλύματος του Bentazone για το σύστημα $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ως προς το χρόνο φωτισμού για διαφορετικούς φωτιζόμενους όγκους: 3 L (■), 5 L (●), 8 L (▲). $[\text{BNZ}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}^{3+} = 7 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3.0$.

Πίνακας 1: Αρχικές σταθερές του ρυθμού k της φωτοκαταλυτικής ανοργανοποίησης του Bentazone σε σχέση με τον φωτιζόμενο όγκο. $[\text{BNZ}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{Fe}^{3+} = 7 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3.0$.

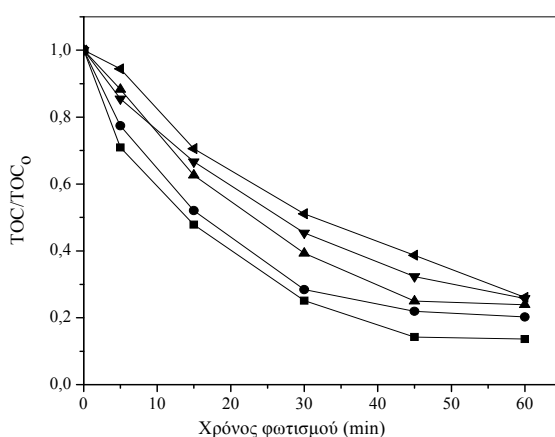
Φωτιζόμενος όγκος (L)	k (min^{-1})
3	0.0119 ± 0.0019
5	0.0272 ± 0.0036
8	0.0189 ± 0.0013

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση των συστημάτων. Η ένταση της ακτινοβολίας μεταβάλλεται με μεταβολή της απόστασης της πηγής φωτισμού από την επιφάνεια του διαλύματος. Πειράματα διεξήχθησαν σε πέντε διαφορετικές εντάσεις φωτός για εύρος τιμών από 3.5-1.8 mW·cm⁻².

Στα Σχήματα 4-5 παρουσιάζεται η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην απόδοση των συστημάτων Fe³⁺/H₂O₂/UV-A και Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A με τον όγκο του φωτιζόμενου διαλύματος να είναι σταθερός και ίσος με 5 L. Παρατηρείται ότι η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας επιδρά θετικά στην απόδοση του συστήματος Fe³⁺/H₂O₂/UV-A, με το ποσοστό μείωσης του οργανικού άνθρακα να αυξάνεται με την αύξηση της έντασης ακτινοβολίας (από 50 σε 68% μετά από 45 min φωτισμού για εντάσεις ακτινοβολίας 1.8 και 3.5 mW·cm⁻² αντίστοιχα). Ομοίως, για το σύστημα Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A αύξηση της έντασης ακτινοβολίας από 1.8 σε 3.5 mWcm⁻² οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού ανοργανοποίησης από 61 σε 86 % αντίστοιχα, μετά από 45 min φωτισμού.



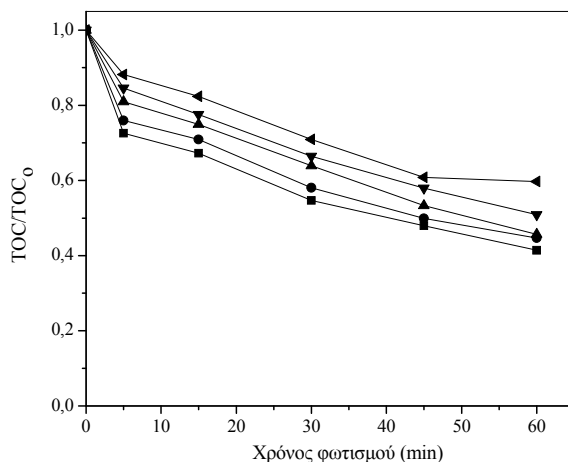
Σχήμα 4: Ανοργανοποίηση διαλύματος του Bentazone για το σύστημα Fe³⁺/H₂O₂/UV-A ως προς το χρόνο φωτισμού για διαφορετικές τιμές έντασης ακτινοβολίας: 3.5 mW cm⁻² (■), 3.4 mW cm⁻² (●), 2.8 mW cm⁻² (▲), 2.4 mW cm⁻² (▼), 1.8 mW cm⁻² (◄). [BNZ] = 20 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg L⁻¹, Fe³⁺=7 mg L⁻¹, pH₀=3.0.



Σχήμα 5: Ανοργανοποίηση διαλύματος του Bentazone για το σύστημα Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A ως προς το χρόνο φωτισμού για διαφορετικές τιμές έντασης ακτινοβολίας: 3.5 mW cm⁻² (■), 3.4 mW cm⁻² (●), 2.8 mW cm⁻² (▲), 2.4 mW cm⁻² (▼), 1.8 mW cm⁻² (◄). [BNZ] = 20 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg L⁻¹, Fe³⁺=7 mg L⁻¹, C₂O₄²⁻=33 mg L⁻¹, pH₀=3.0.

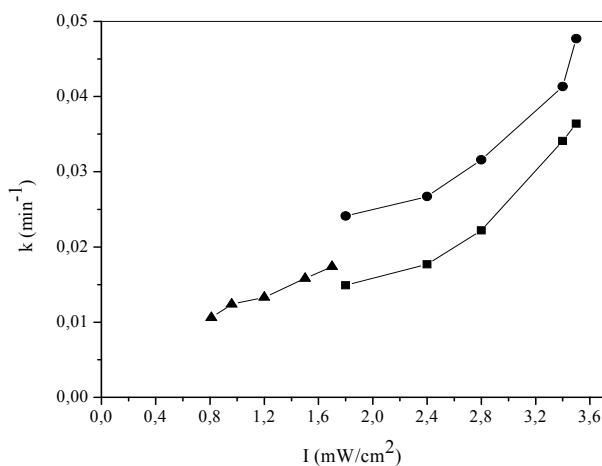
Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η επίδραση της έντασης της ορατής ακτινοβολίας στην απόδοση του συστήματος Fe³⁺/H₂O₂/Vis με τον όγκο του φωτιζόμενου διαλύματος να είναι σταθερός και ίσος με 5 L. Πειράματα διεξήχθησαν σε πέντε διαφορετικές εντάσεις για εύρος τιμών από 1.7-0.8 mW·cm⁻². Παρατηρείται

ότι η αύξηση της έντασης της ορατής ακτινοβολίας επιδρά θετικά και σε αυτήν την περίπτωση, με το ποσοστό μείωσης του οργανικού άνθρακα να αυξάνεται με την αύξηση της έντασης ακτινοβολίας (από 50 σε 68% μετά από 45 min φωτισμού για εντάσεις ακτινοβολίας 0.8 και 1.7 mW·cm⁻² αντίστοιχα).



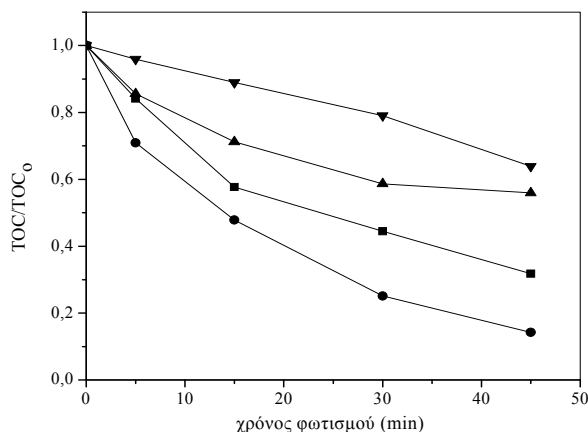
Σχήμα 6: Ανοργανοποίηση διαλύματος του Bentazone για το σύστημα Fe³⁺/H₂O₂/Vis ως προς το χρόνο φωτισμού για διαφορετικές τιμές έντασης ακτινοβολίας: 1.7 mW cm⁻² (■), 1.5 mW cm⁻² (●), 1.2 mW cm⁻² (▲), 0.96 mW cm⁻² (▼), 0.81 mW cm⁻² (◄). [BNZ] = 20 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg L⁻¹, Fe³⁺=7 mg L⁻¹, pH₀=3.0.

Η εξάρτηση της σταθεράς του ρυθμού k της φωτοκαταλυτικής ανοργανοποίησης του Bentazone από την ένταση της ακτινοβολίας για τις 3 περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν δίνονται στο Σχήμα 7. Παρατηρείται και εδώ, ότι με αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται αύξηση της σταθεράς του ρυθμού k και για τα τρία φωτοκαταλυτικά συστήματα.



Σχήμα 7: Αρχική σταθερά αντίδρασης ανοργανοποίησης 20 mg L⁻¹ Bentazone ως προς την ένταση ακτινοβολίας για τα συστήματα: Fe³⁺/H₂O₂/UV-A (■), Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A (●), Fe³⁺/H₂O₂/Vis (▲). [BNZ] = 20 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg L⁻¹, Fe³⁺=7 mg L⁻¹, C₂O₄²⁻=33 mg L⁻¹, pH₀=3.0.

Τέλος, στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται η αποδοτικότητα της μεθόδου στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα και για τα τέσσερα συστήματα (Fe³⁺/H₂O₂/UV-A ή Vis και Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A ή Vis), με τον όγκο του φωτιζόμενου διαλύματος να είναι σταθερός και ίσος με 5 L και την ένταση ακτινοβολίας σταθερή (ίση με 3.5 mW·cm⁻² στην περίπτωση της UV-A ακτινοβολίας και 1.7 mW·cm⁻² στην περίπτωση της ακτινοβολίας ορατού). Παρατηρείται έτσι, ότι η αποδοτικότητα της μεθόδου αυξάνει κατά τη σειρά Ferrioxalate/H₂O₂/Vis < Fe³⁺/H₂O₂/Vis < Fe³⁺/H₂O₂/UV-A < Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A. Αυτό φαίνεται και στον Πίνακα 2, όπου δίνονται οι τιμές της σταθεράς του ρυθμού k της φωτοκαταλυτικής ανοργανοποίησης του Bentazone για τα τέσσερα φωτοκαταλυτικά συστήματα.



Σχήμα 8: Ανοργανοποίηση διαλύματος του Bentazone ως προς το χρόνο φωτισμού για τα συστήματα: Fe³⁺/H₂O₂/UV-A (■), Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A (●), Fe³⁺/H₂O₂/Vis (▲), Ferrioxalate/H₂O₂/Vis (▼). [BNZ] = 20 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg L⁻¹, Fe³⁺ = 7 mg L⁻¹, C₂O₄²⁻ = 33 mg L⁻¹, pH₀ = 3.0.

Πίνακας 2: Αρχικές σταθερές αντίδρασης ανοργανοποίησης 20 mg L⁻¹ Bentazone. [BNZ] = 20 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 100 mg L⁻¹, Fe³⁺ = 7 mg L⁻¹, C₂O₄²⁻ = 33 mg L⁻¹, pH₀ = 3.0.

Σύστημα	k (min ⁻¹)
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-A	0.0364±0.0009
Ferrioxalate/H ₂ O ₂ /UV-A	0.0477±0.0072
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /Vis	0.0174±0.0052
Ferrioxalate/H ₂ O ₂ /Vis	0.0078±0.0006

• Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ομογενής φωτοκαταλυτική οξειδωτική αποικοδόμηση προσομοιωμένων αποβλήτων που περιέχουν το Bentazone, σε πιλοτική κλίμακα. Παρατηρήθηκε ότι, τα αντιδραστήρια Photo-Fenton και Ferrioxalate υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A και ορατού στον φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα, μπορούν να ανοργανοποιήσουν σε μεγάλο ποσοστό τα εν λόγω απόβλητα, καθιστώντας τη μέθοδο εφικτή και σε πιλοτική κλίμακα. Διαπιστώθηκε ακόμη ότι μεταβολή του φωτιζόμενου όγκου από τα 3 στα 5 L αυξάνει και το ποσοστό ανοργανοποίησης του διαλύματος, ενώ περαιτέρω αύξηση του φωτιζόμενου όγκου στα 8 L προκαλεί μείωση του ποσοστού ανοργανοποίησης. Επιπλέον, με αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας αυξάνει το ποσοστό αλλά και η σταθερά του ρυθμού k της φωτοκαταλυτικής ανοργανοποίησης του Bentazone στα συστήματα Fe³⁺/H₂O₂/UV-A, Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A και Fe³⁺/H₂O₂/Vis. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η αποδοτικότητα της μεθόδου μειώνεται ως εξής: Ferrioxalate/H₂O₂/UV-A > Fe³⁺/H₂O₂/UV > Fe³⁺/H₂O₂/Vis > Ferrioxalate/H₂O₂/Vis.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μελέτη υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου με τίτλο «Συνδυασμός φωτοκαταλυτικών και φυσικών μεθόδων με την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για την αδρανοποίηση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα» (αριθμός έργου: 957) της δράσης ΑΡΙΣΤΕΙΑ του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» (Δικαιούχος δράσης: Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας), και συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ) και το Ελληνικό Δημόσιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Wei, C. Shifu, Z. Wei, Z. Sujuan, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, J Hazard Mater, 164 (2009) 154-160.
- [2] M. Arias-Estevéz, E. Lopez-Periago, E. Martínez-Carballo, J. Simal-Gandara, J.C. Mejuto, L. Garcia-Rio, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, Agr Ecosyst Environ, 123 (2008) 247-260.
- [3] J.W. Readman, T.A. Albanis, D. Barcelo, S. Galassi, J. Tronczynski, G.P. Gabrielides, Herbicide Contamination of Mediterranean Estuarine Waters - Results from a Med Pol Pilot Survey, Mar Pollut Bull, 26 (1993) 613-619.

- [4] M.V.P. Sharma, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, TiO₂ Supported over SBA-15: An efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light, *Chemosphere*, 73 (2008) 1562-1569.
- [5] E.M. Thurman, M.T. Meyer, Herbicide metabolites in surface water and groundwater: Introduction and overview, *Acs Sym Ser*, 630 (1996) 1-15.
- [6] Α. Τ.Α., *Φυτοφάρμακα: Χρήση, επιπτώσεις και νομοθεσία*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, (1997).
- [7] A.I. Canero, D. Becerra, J. Cornejo, M.C. Hermosin, A. Albarran, A. Lopez-Pineiro, L. Cox, Transformation of organic wastes in soil: Effect on bentazone behaviour, *Sci Total Environ*, 433 (2012) 198-205.
- [8] K. Li, W.P. Liu, D.M. Xu, S.J. Lee, Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils, *J Agr Food Chem*, 51 (2003) 5362-5366.
- [9] V. Kitsiou, N. Filippidis, D. Mantzavinos, I. Pouios, Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions, *Appl Catal B-Environ*, 86 (2009) 27-35.
- [10] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl Catal B-Environ*, 47 (2004) 219-256.