

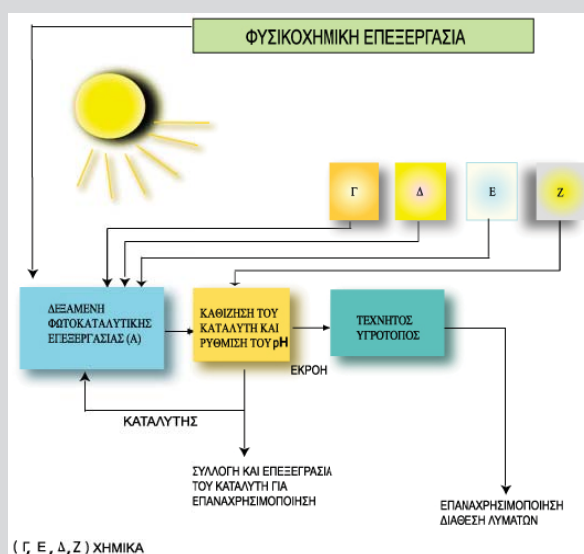


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

PhotoWetSun

Συνδυασμός φωτοκαταλυτικών και φυσικών μεθόδων με αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας για την αδρανοποίηση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα

ΔΡΑΣΗ ΑΡΙΣΤΕΙΑ



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
ανάπτυξη στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

**ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
«ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ»**

**ΕΘΝΙΚΟ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013**

**ΔΡΑΣΗ
ΑΡΙΣΤΕΙΑ**

**Συνδυασμός φωτοκαταλυτικών και φυσικών
μεθόδων με αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας
για την αδρανοποίηση και επαναχρησιμοποίηση
υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα**

A NOVEL METHOD FOR DETOXIFICATION AND REUSE OF
WASTEWATER CONTAINING PESTICIDES BY SOLAR
PHOTOCATALYSIS AND CONSTRUCTED WETLANDS

**ΑΝΑΔΟΧΟΣ ΦΟΡΕΑΣ:
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

Επιστημονικώς Υπεύθυνος: Καθ. Α.Π.Θ., Ι. Πούλιος

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015



ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ: ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ-ΣΤΟΧΟΙ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ

Το προτεινόμενο έργο στοχεύει στην ανάπτυξη μιας καινοτόμου, πράσινης και βιώσιμης μεθοδολογίας που βασίζεται στο συνδυασμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρουσία του ηλιακού φωτός και των τεχνητών υγροτόπων για τον καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση νερού και υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και αντίσταση στη βιοδιάσπαση. Η μεθοδολογία αυτή στόχο έχει την αναστολή της υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων, αξιοποιώντας τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την προώθηση της βιώσιμης διαχείρισης των υδάτινων πόρων, ενώ παράλληλα είναι συμβατή με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα νερά, καθώς η προστασία της ποιότητας των υδάτων σχετίζεται άμεσα με την ασφαλή απόρριψη αποτελεσματικά επεξεργασμένων αποβλήτων.

Πίνακας 1: Βασικά στοιχεία του Έργου

Ανάδοχος φορέας	Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Επιστημονικώς Υπεύθυνος	Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας Τηλέφωνο: 2310-997785 e-mail: poulios@chem.auth.gr FAX: 2310-997709
Συμμετέχοντες φορείς	Εργαστήριο Φυσικής Χημείας: Μπερμπερίδου Χρυσάνθη, Μεταδιδάκτορας Κίτσιου Βασιλική, PhD Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος: Λαμπροπούλου Δήμητρα, Επίκουρη Καθηγήτρια Κούρας Αθανάσιος, ΕΕΔΙΠ Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Εδαφολογίας Ζαλίδης Γεώργιος, Καθηγητής/ΔΕΠ Ντόνου Ελευθερία, Υποψήφια Διδάκτορας
Χρονική Διάρκεια	5/9/12 - 5/9/15
Στοιχεία προϋπολογισμού	135.000 €
Ιστοσελίδα	http://photowetsun.web.auth.gr/

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑΣ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ.

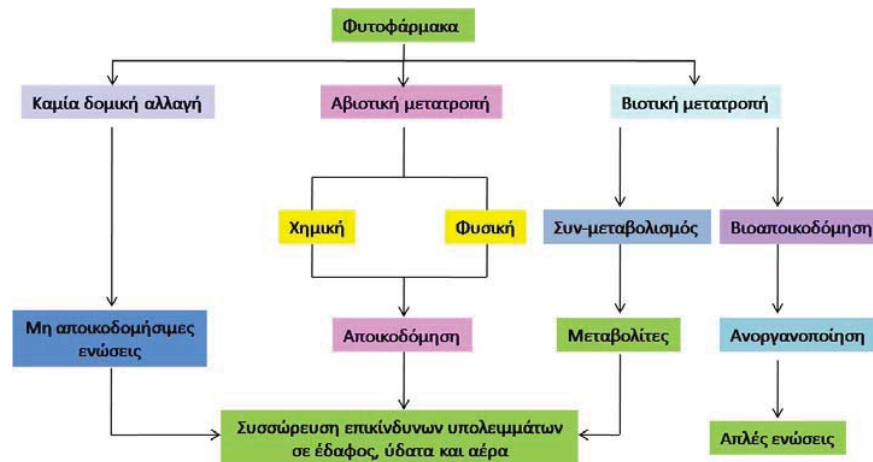
Το προτεινόμενο έργο στοχεύει στην ανάπτυξη μιας καινοτόμου, πράσινης και βιώσιμης μεθοδολογίας που βασίζεται στο συνδυασμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης παρουσία του ηλιακού φωτός και των τεχνητών υγροτόπων για τον καθαρισμό και επαναχρησιμοποίηση νερού και υγρών αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή τοξικότητα και αντίσταση στη βιοδιάσπαση. Η μεθοδολογία αυτή στόχο έχει την αναστολή της υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων, αξιοποιώντας ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και την προώθηση της βιώσιμης διαχείρισης των υδάτινων πόρων, ενώ παράλληλα είναι συμβατή με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα νερά, καθώς η προστασία της ποιότητας των υδάτων σχετίζεται άμεσα με την ασφαλή απόρριψη αποτελεσματικά επεξεργασμένων αποβλήτων.

Η συνεχής και κλιμακούμενη παραγωγή και η άναρχη χρήση ιδιαίτερα επικίνδυνων ουσιών όπως τα φυτοφάρμακα, έχει ως αποτέλεσμα την ανίχνευση τους σε αστικά λύματα, σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, προκαλώντας σημαντικούς κινδύνους για τους ζώντες οργανισμούς, καθώς και για την ισορροπία των οικοσυστημάτων [1, 2]. Ο ΟΗΕ υπολογίζει ότι το 99% των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στη γεωργία μολύνει το έδαφος, τον αέρα και κυρίως τα ύδατα, με απρόβλεπτες συνέπειες για το μεσοπρόθεσμο μέλλον. Για την πλειονότητα αυτών των ουσιών, οι επιδράσεις τους στον άνθρωπο και στο περιβάλλον δεν είναι ακόμα σαφείς.

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 βιοαποικοδομησιμότητας των ουσιών αυτών. Καθώς η χημική σύσταση των εν λόγω λυμάτων ποικίλλει, είναι δύσκολη η εφαρμογή μιας μεθόδου ικανής να αποικοδομήσει τους εν λόγω ρύπους. Ο κύριος όγκος τους μολύνει το έδαφος, τον αέρα και κυρίως τα ύδατα. Το γεγονός ότι τμήμα μόνο των παραγόμενων τοξικών αποβλήτων υφίσταται κάποια επεξεργασία (λόγω έλλειψης τεχνολογιών που μπορούν να επιτύχουν επί τόπου καθαρισμό), τα καθιστά ένα σωρευμένο πρόβλημα με απρόβλεπτες μεσοπρόθεσμες συνέπειες.

Στο πλαίσιο αναζήτησης νέων, αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων αδρανολογίας τοξικών και βλαβερών ουσιών που

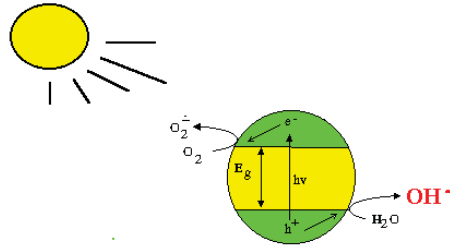
συναντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, εντάσσεται το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση των φωτοκαταλυτικών μεθόδων, η αποτελεσματικότητα των οποίων στηρίζεται στη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα, ικανά να προσβάλλουν μη επιλεκτικά και να αδρανοποιούν τοξικές ή μη βιοαποικοδομήσιμες ουσίες, ενώ παράλληλα δε ρυπαίνουν το περιβάλλον.



Σχήμα 1: Τύχη και πορεία των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον υπό φυσικές συνθήκες [1]

Ετερογενής φωτοκατάλυση: Η ανάμειξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν χημικά και βιολογικά αδρανή ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2) και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή **ηλιακό φως** δημιουργεί στο εσωτερικό του καταλύτη ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά σωματίδια, τις οπές (h^+) και τα ηλεκτρόνια (e^-). Οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνειά του και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες $\bullet\text{OH}$, οι οποίες ακολούθως προσβάλλουν τους οργανικούς ρύπους και μέσω υπεροξειδικών ριζών τους αποικοδομούν προς CO_2 και ανόργανα άλατα (Σχήμα 2) [3].

Ομογενής φωτοκατάλυση: Η ικανότητα του αντιδραστήριου Fenton (μίγμα Fe^{+2} και H_2O_2) να οξειδώνει οργανικούς ρύπους σε υγρά απόβλητα, βασίζεται στη δημιουργία $\bullet\text{OH}$ και της προσβολής από αυτές των οργανικών συστατικών των αποβλήτων. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοσή του όμως, αυξάνονται εντυπωσιακά με το φωτισμό του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο photo-Fenton), με αποτέλεσμα την επιπλέον δημιουργία $\bullet\text{OH}$, τη μικρότερη ποσότητα λάσπης και την πλήρη οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων (Σχήμα 3) [4].



Σχήμα 2: Αρχή λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα τελευταία χρόνια, σημαντική είναι επίσης η έρευνα και ανάπτυξη στη βελτιστοποίηση της απόδοσης και του αντιδραστηρίου photo-Fenton με τη χρησιμοποίηση συμπλόκων του σιδήρου (π.χ. οξαλικός σίδηρος), τα οποία μπορούν και απορροφούν μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος.



Σχήμα 3: Αρχή λειτουργίας της ομογενούς φωτοκατάλυσης

Τεχνητοί υγρότοποι

Οι **τεχνητοί υγρότοποι**, αποτελούν τις τελευταίες δεκαετίες μια εναλλακτική τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων που εφαρμόζεται ευρέως στις ΗΠΑ και σε βορειοευρωπαϊκές χώρες [5].



Σχήμα 4: Τεχνητός υγρότοπος υπόγειας ροής

Η κατασκευή και λειτουργία τους βασίζεται στον κατάλληλο συνδυασμό των δομικών στοιχείων των υγροτόπων, δηλαδή του εδάφους, του νερού και της

βλάστησης, με στόχο την πραγματοποίηση διαδικασιών, που συντελούν στη βελτίωση της ποιότητας του νερού που διέρχεται από τους υγροτόπους. Οι διαδικασίες αυτές είναι αποτέλεσμα ενός συνόλου φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε φυσικά οικοσυστήματα, απομακρύνουν οργανικούς ρύπους, αιωρούμενα στερεά, παθογόνα, θρεπτικά συστατικά και βαρέα μέταλλα, συμβάλλοντας στη βελτίωση της ποιότητας του νερού που διέρχεται από αυτούς [6]. Ωστόσο, οι τεχνητοί υγρότοποι απαιτούν μεγάλες εκτάσεις και υδραυλικούς χρόνους συγκράτησης σε σχέση με τις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, καθιστώντας τους ακατάλληλους για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, οι μέχρι σήμερα μελέτες αφορούν την επεξεργασία λυμάτων μικρών κοινοτήτων και όχι τοξικών βιομηχανικών αποβλήτων. Παράλληλα, ελάχιστες είναι οι υπάρχουσες μελέτες που βασίζονται στο συνδυασμό της φωτοκατάλυσης και των τεχνητών υγροτόπων για την επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν τοξικές ενώσεις. Η ερευνητική μας ομάδα έχει πρόσφατα μελετήσει το συνδυασμένο αυτό σύστημα για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα [7]. Η αξιοποίηση του ηλιακού φωτός σε συνδυασμό με την απλότητα της τεχνολογίας που απαιτείται για το εν λόγω συνδυασμένο σύστημα, μπορεί να προσφέρει οικονομικά βιώσιμες και αποτελεσματικές λύσεις στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν φυτοφάρμακα.

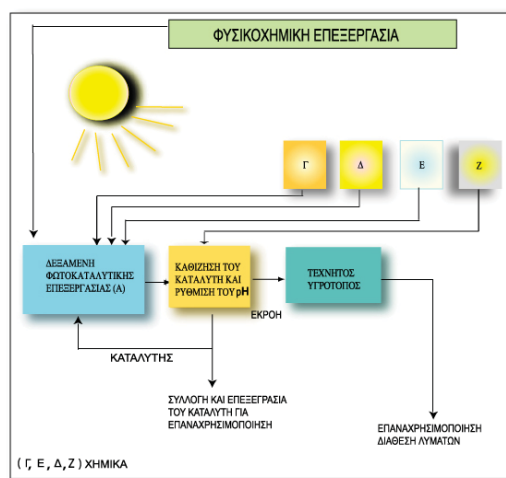
Η επεξεργασία τους στα πλαίσια της παρούσας έρευνας βασίζεται, στη συνδυασμένη χρήση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης (ετερογενούς και ομογενούς), με στόχο την αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας, μείωση της τοξικότητας και του συνολικού οργανικού φορτίου και μιας φυσικής επεξεργασίας με τη χρήση τεχνητών υγροτόπων για την βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων εκροών και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση, τόσο η ετερογενής, παρουσία TiO_2 όσο και η ομογενής (αντιδραστήριο photo-Fenton), παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς η ενεργοποίηση των καταλυτών μπορεί να γίνει μέσω του ηλιακού φωτός. Από την άλλη μεριά, οι τεχνητοί υγρότοποι αποτελούν ελκυστικά οικολογικά συστήματα καθαρισμού αποβλήτων, βασιζόμενοι σε μηχανισμούς όμοιους με αυτούς που πραγματοποιούνται σε φυσικά οικοσυστήματα. Η κύρια καινοτομία του έργου είναι ο συνδυασμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με μια φυσική διεργασία η οποία επίσης επηρεάζεται άμεσα από τον ήλιο, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό

την ένταξη της ηλιακής ενέργειας, μέσω απλών και φιλικών συστημάτων, στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων.

ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ

Το προτεινόμενο έργο πραγματοποιήθηκε σε ένα διάστημα 36 μηνών, μέσω των ακόλουθων δράσεων:

1. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση επιλεγμένων φυτοφαρμάκων υπό εργαστηριακές συνθήκες
2. Κατασκευή και λειτουργία πιλοτικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα παρουσία τεχνητού και ηλιακού φωτός
3. Κατασκευή και λειτουργία των τεχνητών υγροτόπων
4. Λειτουργία του συνδυασμένου συστήματος παρουσία ηλιακού φωτός/τεχνητών υγροτόπων
5. Διάχυση και αξιοποίηση των αποτελεσμάτων



Σχήμα 5: Συνδυασμένο σύστημα φωτοκατάλυσης - τεχνητών υγροτόπων

ABSTRACT

The proposed research program aims to provide a novel and sustainable solution to the treatment of wastewater of agricultural origin containing pesticides, insecticides, etc, characterized for their high toxicity and resistance to biodegradation. United Nations estimates that, less than 1% of all pesticides used in agriculture, actually reaches the crops. The remainder ends up contaminating the land, air and particularly the water. As only a small amount of the wastewater containing these substances is presently treated (due to the lack of available on-site treatment technologies), this

constitutes a major accumulative problem with unpredictable consequences. The proposed project has as main objective the use of two solar photocatalytic methods to degrade the recalcitrant and toxic components that exist in wastewater, so that the pre-treated wastewater will be amenable to complete degradation in a constructed wetland, reducing the relevant environmental impact and creating water suitable for reuse (e.g. irrigation). Photocatalytic processes, (i.e. TiO₂-photocatalysis or photo-Fenton) are of special interest because natural light can be used for the activation of catalysts allowing the contribution of solar energy to the process of environment cleaning and restoring. Solar photocatalytic technologies are particularly suitable to such applications, since the presence of sun and intensive agriculture coexist throughout the Mediterranean. On the other hand, constructed wetlands are attractive ecological systems for wastewater treatment based on mechanisms and pathways which are similar to those that occur in natural ecosystems. The principal novelty of the project is the combination of a solar photocatalytic method with a natural process also strongly influenced by solar light, allowing the contribution of solar energy to the process of effective cleaning and restoring the environment.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] "Europe's Environment: the 3rd Assessment", Environmental Assessment Report No. 10, European Environment Agency, Copenhagen, 2003.
- [2] 'Guide for Industrial Waste Management', US EPA Report 530-C-03-002, Washington DC, 2003
- [3] T. Ochiai;A. Fujishima, Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews, 13(4), 247-262 ,2012
- [4] N. Klamerth, S. Malato, A. Aguera, A. Fernandez-Alba, Water Research, 47, 833-840, 2013.
- [5] Haberl R, Perfler R and Mayer H, Constructed wetlands in Europe. Water Sci Technol 32: 305-315 (1995).
- [6] Blanco J, Malato S. Solar Detoxification. UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 (<http://www.unesco.org/science/wsp>)
- [7] A. Antoniadis, V. Takavakoglou, G. Zalidis, E. Darakas, I. Poullos, Catalysis Today, 151, 114–118, 2010



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
μετέδωσα στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΡΑΘΕΣΗΣ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΤΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης