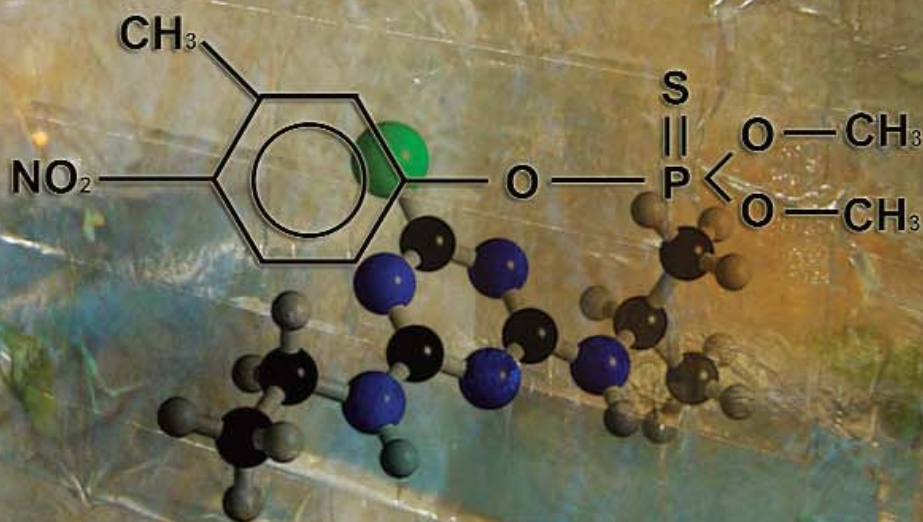


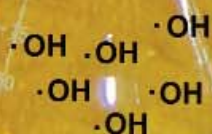


ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ
FENTON ΚΑΙ PHOTO FENTON**



$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2$



ΣΑΒΒΑΣ ΒΛΑΧΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΡ. ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ ΔΙΟΝΥΣΗΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΔΡ. ΚΑΣΙΝΟΥ ΔΕΣΠΩ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Σάββας Βλάχος

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων
σε Υδατικά Διαλύματα
με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

Διπλωματική εργασία

Επιβλέπων καθηγητής: Δρ. Διονύσης Μαντζαβίνος
Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Δρ. Δέσπω Κάσινου

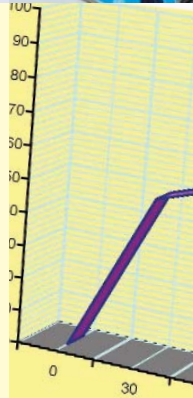
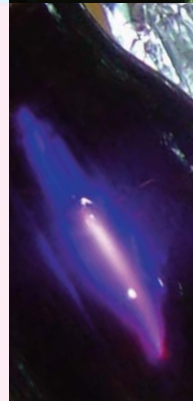
*Αφιερωμένο στην οικογένεια μου
Βάσο, Αθηνά και Μαριλένα*

Ευχαριστίες

Θεωρώ καθήκον και υποχρέωση μου να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στους καθηγητές Δρ. Διονύση Μαντζαβίνο και Δρ. Δέσπω Κάσινου για την υποστήριξη, τις συμβουλές και τις υποδείξεις τους που μου έδωσαν τα κατάλληλα εφόδια για την ολοκλήρωση της διατριβής. Ευχαριστώ επίσης τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Νεκταρία Βαρνάβα, επειδή το φιλικό της πνεύμα και η συνεργασία υπήρξαν ανεκτίμητη βοήθεια.

Θα ήταν παράληψη μου να μην ευχαριστήσω το εργαστήριο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου (ΓΑΙΑ), που μου πρόσφερε τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω την έρευνα και τα πειράματα μου στο χώρο του εργαστηρίου έχοντας στη διάθεση μου και τον απαραίτητο εξοπλισμό. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Γενικό Χημείο του Κράτους (Κύπρου) και το Δρ. Κ. Μιχαήλ που μου παραχώρησαν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω μέρος της πειραματικής μου διαδικασίας, χρησιμοποιώντας εξειδικευμένο εξοπλισμού του Γενικού Χημείου του Κράτους.

Η μελέτη αυτή, αποτελεί την πρώτη μου προσπάθεια καταγραφής και παρουσίασης της έρευνας που έχω κάνει η οποία αφορά τη διάσπαση φυτοφαρμάκων με χρήση Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης. Προσπάθεια επίμονη, λόγω του πολύπλευρου αλλά και της πολυπλοκότητας του αντικειμένου. Είναι φυσικό ως εκ τούτου, να διέφυγαν της ανθρώπινης προσοχής μου και να υπάρχουν κάποια λάθη, ατέλειες ή ελλείψεις. Για τους λόγους αυτούς θα είμαι ευγνώμων στους αναγνώστες για κάθε υπόδειξη για διόρθωση και βελτίωση.



	Περίληψη	9	
	Εισαγωγή	11	Κεφ. 1
1.1 Σκοπός και Στόχοι της παρούσας εργασίας		11	
1.2 Ρύπανση του νερού		11	
1.3 Φυτοφάρμακα και Περιβάλλον		11	
1.3.1 Φυτοφάρμακα		11	
1.3.2 Κατηγορίες Φυτοφαρμάκων		12	
1.3.3 Συσσώρευση – Βιολογική μεγέθυνση		13	
1.3.4 Φυτοφάρμακα στο έδαφος		14	
1.3.5 Φυτοφάρμακα στα επιφανειακά νερά		14	
1.3.6 Φυτοφάρμακα και υπόγεια νερά		15	
1.3.7 Επιπτώσεις στη χλωρίδα από τη χρήση φυτοφαρμάκων		15	
1.3.8 Επιπτώσεις στη πανίδα από τη χρήση φυτοφαρμάκων		15	
1.3.9 Φυτοφάρμακα και άνθρωπος		16	
1.4 Περιγραφή των υπό εξέταση ουσιών		17	
1.4.1 Atrazine		17	
1.4.2 Fenitrothion		18	
	Προχωρημένες Μέθοδοι Χημικής Οξειδωσης	20	Κεφ. 2
2.1 Ανάγκη για εφαρμογή προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων		21	
2.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ)		21	
2.2.1 Μηχανισμός προχωρημένης οξείδωσης – Δράση ελεύθερων ριζών		21	
2.2.2 Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων		22	
2.2.3 Εφαρμογές των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης		22	
2.2.4 Λειτουργικά προβλήματα		22	
2.3 Μέθοδος Fenton		22	
2.4 Μέθοδος Photo-Fenton		25	
2.5 Αναφορά σε προηγούμενες έρευνες		26	
	Πειραματικό Μέρος	29	Κεφ. 3
3.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας - TOC		29	
3.2 Όργανα-Συσκευές		29	
3.3 Αντιδραστήρια		30	
3.4 Μεθοδολογία		31	
3.5 Πειραματική Διαδικασία		31	
	Παρουσίαση- Συζήτηση Αποτελεσμάτων	35	Κεφ. 4
4.1 Εισαγωγή		35	
4.2 Οξείδωση Atrazine		35	
4.2.1 Dark Fenton		35	
4.2.2 Photo Fenton		37	
4.3 Οξείδωση Fenitrothion		39	
4.3.1 Dark Fenton		39	
4.3.2 Photo Fenton		41	
4.4 Σύγκριση οξείδωσης Atrazine και Fenitrothion		43	
4.5 Αποτίμηση Κόστους		44	
	Συμπεράσματα-Εισηγήσεις	47	Κεφ. 5
	Βιβλιογραφία	51	
	Παραρτήματα	53	



Η ταχεία αύξηση του πληθυσμού, ο σύγχρονος τρόπος ζωής καθώς και η ανάπτυξη της βιομηχανίας, με τους ολοένα αυξανόμενους ρυθμούς παραγωγής νέων προϊόντων και παραπροϊόντων έχει οδηγήσει στην αύξηση στερεών, υγρών αποβλήτων και αέριων ρύπων. Καθώς στη βιομηχανία λαμβάνουν χώρα τεχνολογικές αλλαγές, ανάλογες μετατροπές συμβαίνουν και στις παραγόμενες χημικές ενώσεις και κατά συνέπεια στα τελικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Οι χημικές αυτές ενώσεις καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες από βιομηχανικές δραστηριότητες, αστικές και αγροτικές χρήσεις του ύδατος. Πολλές από αυτές τις ενώσεις είναι δύσκολο και δαπανηρό να διασπαστούν με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας γι' αυτό και αποτελούν αντικείμενο έρευνας, εφαρμογής και ανάπτυξης νέων μεθόδων αντιρρύπανσης.

Μια κατηγορία τέτοιων ενώσεων είναι και τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της απόδοσης των καλλιεργειών και τον έλεγχο των φυτοπαρασίτων.

Μερικές από τις δυσμενείς επιδράσεις των αγροχημικών είναι η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών, η διάβρωση ή νέκρωση του εδάφους, η εξασθένιση των αμυντικών μηχανισμών των φυτών, η ανατροπή της οικολογικής ισορροπίας στη φύση και η βιομεταφορά των υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων που μέσα από τις τροφικές αλυσίδες οδηγεί στη συσσώρευση τους στους ανώτερους οργανισμούς.

Τη δυσμενέστερη επίδραση στην υγεία του ανθρώπου ασκούν τα ζιζανιοκτόνα (46%) και ακολουθούν τα εντομοκτόνα (31%). Για το λόγω αυτό επιλέχθηκαν να μελετηθούν η Atrazine ως αντιπροσωπευτικό ζιζανιοκτόνο και το Fenitrothion ως αντιπροσωπευτικό εντομοκτόνο. Τα φυτοφάρμακα αυτά τυγχάνουν ευρείας χρήσης.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματική εργασίας που εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2006-2007, είναι η εφαρμογή Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης και συγκεκριμένα των μεθόδων Dark-Fenton και Photo-Fenton για την αποικοδόμηση των δύο αυτών διαφορετικών φυτοφαρμάκων (Atrazine και Fenitrothion) σε υδατικά διαλύματα.

Η αντίδραση Fenton (μίγμα Fe^{+2} και H_2O_2) έχει την ικανότητα να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ενώσεων. Η ικανότητα της αυτή οφείλεται στη δημιουργία ελευθέρων ριζών του υπεροξειδίου του υδρογόνου ($\cdot\text{OH}$) οι οποίες προσβάλλουν τις οργανικές ενώσεις.

Η απόδοση της μεθόδου αυξάνεται σημαντικά με την ακτινοβολήση του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως και στην περίπτωση αυτή η αντίδραση ονομάζεται Photo-Fenton.

Η Atrazine είναι ζιζανιοκτόνο εδάφους και ανήκει στην ομάδα των τριαζινών. Κατά την επεξεργασία υδατικού διαλύματος με Atrazine έχει επιτευχθεί μέγιστη απομάκρυνση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) 50,2% με Dark Fenton και 80,5% με Photo Fenton.

Το Fenitrothion είναι οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, δραστικό εναντίον ευρέως φάσματος ειδών εντόμων. Το Fenitrothion παρουσίασε λιγότερη αντίσταση συγκριτικά με την Atrazine, επιτυγχάνοντας ολική απομάκρυνση (100%) του TOC με Photo Fenton και 78,2% με Dark Fenton.



1.1 Σκοπός και Στόχοι της παρούσας εργασίας

1.2 Ρύπανση του νερού

1.3 Φυτοφάρμακα και Περιβάλλον

1.4 Περιγραφή των υπό εξέταση ουσιών

1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Λόγω της ευρείας εφαρμογής των φυτοφαρμάκων στη γεωργία, έχουν παρατηρηθεί αυξημένα περιστατικά χρήσης υψηλών συγκεντρώσεων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ρύπανσης των υδάτινων αποδεκτών με σοβαρές επιπτώσεις, όπως η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού και η μείωση της διαθεσιμότητάς του. Είναι επιτακτική, λοιπόν, η ανάγκη μελέτης για την εφαρμογή μεθόδων αντιρρύπανσης, πέρα από τις συμβατικές.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η βελτιστοποίηση των παραμέτρων εφαρμογής της μεθόδου Dark-Fenton και Photo-Fenton (π.χ. βέλτιστης δοσολογίας υπεροξειδίου του υδρογόνου και δισθενούς σιδήρου, βέλτιστος χρόνος επεξεργασίας) για τη διάσπαση φυτοφαρμάκων σε υδατικά διαλύματα.

1.2 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η καθαρότητα του νερού έχει κεφαλαιώδη σημασία για τον άνθρωπο, με το οποίο είναι άρρηκτα δεμένη η ύπαρξη του. Η ρύπανση του νερού εκτός από τις δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου, είναι δυνατόν να προκαλέσει και οικολογικές καταστροφές σε άλλους τομείς της βιόσφαιρας. Οι ρύποι που καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες (θάλασσα, ποτάμια, λίμνες) διαδίδονται με μεγαλύτερη ταχύτητα σε σχέση με το έδαφος και προς όλες τις κατευθύνσεις, με δυσμενή επίδραση στους υδρόβιους οργανισμούς. Η ρύπανση του νερού οφείλεται σ' ένα συνδυασμό των διαφόρων ρύπων, οι οποίοι, μπορεί να είναι οργανικές ενώσεις, παθογόνοι μι-

κροοργανισμοί, διαλυμένα μέταλλα, σύνθετες οργανικές ενώσεις, θρεπτικά συστατικά-ρυθμιστές της ανάπτυξης των φυτών, θερμά απόβλητα, ραδιενεργά απόβλητα, πετρέλαια κι φερτές ύλες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια προσέγγιση στο θέμα της ρύπανσης του περιβάλλοντος, επικεντρώνοντάς στη ρύπανση που προκαλείται από τα χρησιμοποιούμενα στην καθημερινή γεωργική πρακτική φυτοπροστατευτικά προϊόντα, αφού όμως πρώτα επιχειρηθεί μια σύντομη γνωριμία με αυτά [3,6].

1.3 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1.3.1 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Φυτοφάρμακα είναι οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μία ή και περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται:

- Να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους.
- Να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών, εκτός αν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες.
- Να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα.
- Να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά.
- Να καταστρέφουν μέρη των φυτών, να επιβραδύνουν ή να εμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη φυτών.

Τα φυτοφάρμακα και γενικότερα τα διάφορα αγροχημικά είναι τοξικά για διάφορους οργανισμούς, και για αυτό ακριβώς το λόγο όταν μεγάλες ποσότητες αυτών καταλήγουν σε επιφανειακά νερά, μπορούν να προκαλούν διαταραχή του οικοσυστήματος.

Κατά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, κάποιες ποσότητες παρασύρονται από τον άνεμο. Αλλά και μετά την εφαρμογή τους, ένα μέρος του σκευάσματος εξατμίζεται ή εξαχνούται από το έδαφος ή τη φυτική επιφάνεια στην οποία ψεκάστηκε ή σκονίστηκε. Σε κάθε περίπτωση οι



Εικόνα 1. Εφαρμογή φυτοφαρμάκων.

ποσότητες αυτές εισέρχονται στην ατμόσφαιρα από όπου παρασύρονται με τον άνεμο ή τη βροχή και ρυπαίνουν τις γύρω περιοχές αλλά και περιοχές αρκετά απομακρυσμένες [1].



Εικόνα 2. Εφαρμογή φυτοφαρμάκων.

1.3.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Τα φυτοφάρμακα με βάση τη δράση τους μπορούν να καταταχθούν στις πιο κάτω κατηγορίες: εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα, ακαρεοκτόνα, νηματωδοκτόνα και τρωκτικοκτόνα. Η δραστηριότητά τους ποικίλλει ανάλογα με τη χημική ομάδα στην οποία ανήκουν.

Τα παρασιτοκτόνα μπορεί να καταταχθούν σε διάφορες χημικές ομάδες, ανάλογα με τη δραστητική ουσία που περιέχουν, οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους
- Ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών
- Ενώσεις της ομάδας των ουριών
- Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες

■ Φερμόνες

■ Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu κ.α.

Οι γενικές κατηγορίες των διαφόρων κατατάξεων παρέχουν μια ευκολία στη συνολική ταξινόμηση όλων των φυτοφαρμάκων. Η δραστική ουσία ή ουσίες των παρασιτοκτόνων βρίσκονται σε μορφή σκόνης ή πυκνού διαλύματος που πρέπει πριν χρησιμοποιηθεί να αραι-



Εικόνα 3,4. Αγροκαλλιέργειες.

ωθεί σε κάποιο διαλύτη ή αδρανές υλικό. Στην περίπτωση των διαλυμάτων ή μιγμάτων το μέγεθος της τοξικότητας ελαττώνεται και εξαρτάται από το βαθμό αραίωσης [10].

1.3.3 ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ – ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ

Ως βιοσυγκέντρωση των τοξικών ουσιών ορίζεται η άμεση δέσμευση των τοξικών ενώσεων που βρίσκονται στο νερό από τα βράγχια και τον επιθήλιο ιστό των υδάτινων οργανισμών.

Η βιοσυσσώρευση αναφέρεται στη δέσμευση της τοξικής ουσίας από το ψάρι από ένα βαθμό διαφορετικών πηγών, συμπεριλαμβανομένης της βιοσυγκέντρωσης από το νερό και της βιοδέσμευσης από διάφορες τροφές ή την κατανάλωση ιζημάτων. Η βιομεγένθυνση αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία η βιοσυσσώρευση

αυξάνεται με κάθε βήμα στην τροφική σκάλα. Τα φυτοφάρμακα είναι επίμονοι οργανικοί ρύποι. Χαρακτηρίζονται από μικρή διαλυτότητα στο νερό, δεν διασπώνται στο περιβάλλον, διανύουν μεγάλη απόσταση και αθροίζονται στη τροφική αλυσίδα.

Ένας αρχικός καταναλωτής, τρώγοντας το φυτό, απορρίπτει μερικές ουσίες όπως η κυτταρίνη και ενσωματώνει



άλλες ουσίες στους ιστούς του. Ένας δευτερεύων καταναλωτής, τρώγοντας τον αρχικό καταναλωτή, απορρίπτει επίσης κάποιες ουσίες και ενσωματώνει κάποιες άλλες.

Εάν κάποια ακατάλληλα συστατικά δεν απορρίπτονται, αλλά παραμένουν και συσσωρεύονται για μια εκτεταμένη περίοδο στους ιστούς του καταναλωτή, αυτός προσαρμόζεται ή καταστρέφεται.

Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα διατηρούνται στο έδαφος και στο νερό για χρόνια και οι συγκεντρώσεις τους από τρισεκατομμυριοστά (ppt) στο υδάτινο περιβάλλον, μπορεί να αυξηθούν 10^5 - 10^7 φορές στους ιστούς ασπόνδυλων, ψαριών, θηλαστικών και πουλιών και να φτάσουν σε εκατομμυριοστά (ppm) σε ζωντανά ζώα. Η λειτουργία αυτή λέγεται βιολογική μεγέθυνση και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αύξηση των επιπτώσεων της ρύπανσης σε ένα οικοσύστημα [1,12,13].

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

1.3.4 Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

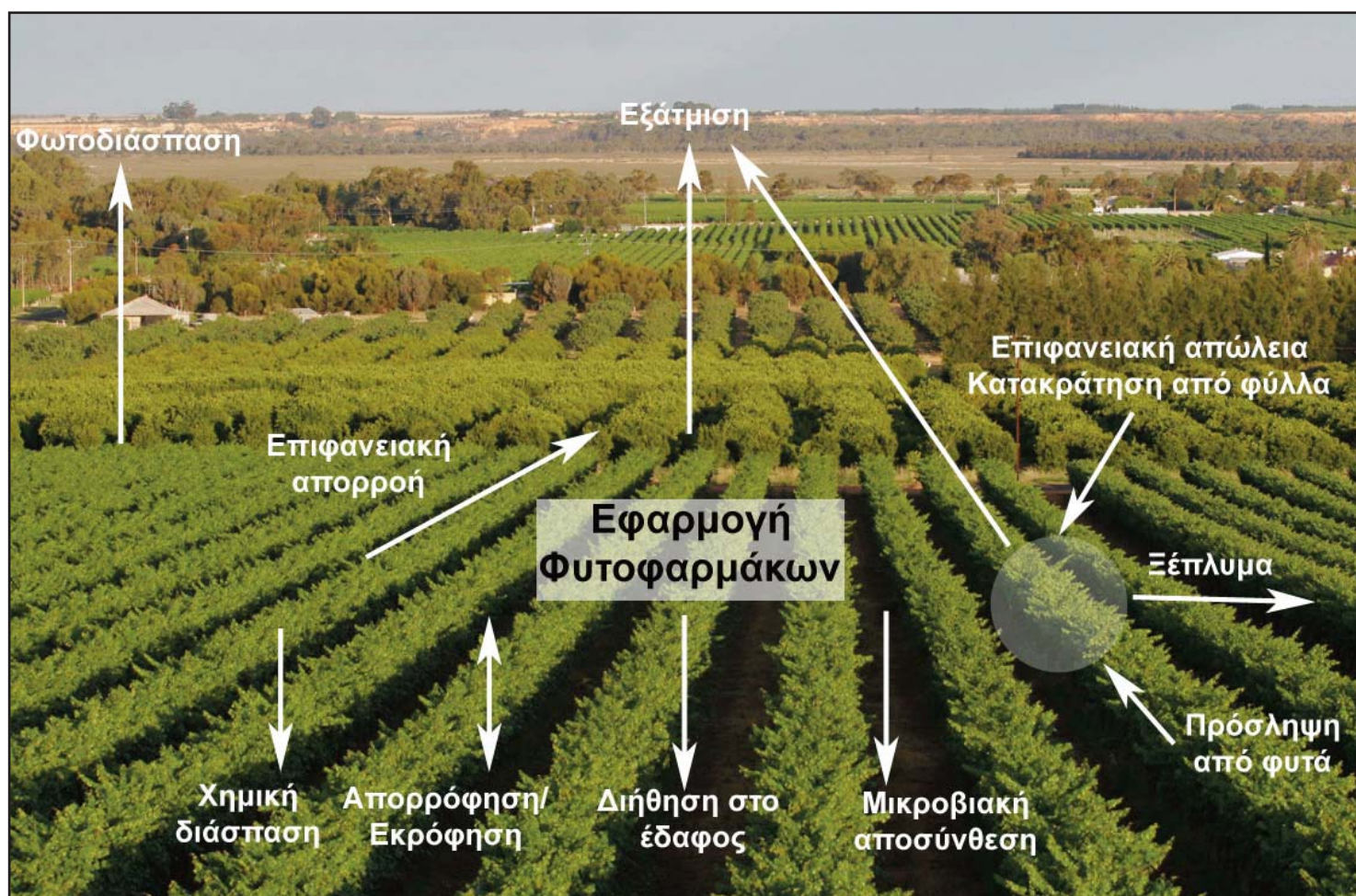
Τα φυτοφάρμακα μετά την εφαρμογή τους, στα φυτά ή στο έδαφος υφίστανται μια σειρά διαδικασιών φυσικών, χημικών και βιολογικών και αρχίζουν να ρυπαίνουν το έδαφος, τα νερά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών, εμφανίζονται σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα, το γάλα και τα λιπαρά μέρη του ανθρώπινου σώματος.

Ενδεικτικά δίνονται κάποιες από τις προαναφερθείσες διεργασίες:

- Εξάτμιση
- Προσρόφηση – εκρόφηση
- Έκπλυση (μεγαλύτερη σε εδάφη αμμώδη και φτωχή σε οργανική ουσία)

- Χημική διάσπαση
- Πρόσληψη από φυτά
- Φωτοδιάσπαση
- Επιφανειακή απώλεια
- Σχηματισμός νεφελωμάτων
- Μικροβιακή αποσύνθεση (αποτελεί τον κυριότερο τρόπο απομάκρυνσης)

Με τις πιο πάνω διεργασίες, καθορίζεται η υπολειμματικότητα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον και αυτό διαφέρει για κάθε φυτοπροστατευτικό προϊόν [1,10].



Εικόνα 5. Τύχη και μεταφορά φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.

1.3.5 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ

Η ρύπανση των επιφανειακών νερών με αγροχημικά μπορεί να γίνει με την απευθείας εφαρμογή, τα νερά αποστράγγισης ή με τα ρέοντα ύδατα. Η παρουσία των φυτοφαρμάκων στο υδάτινο περιβάλλον σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο των ψαριών και ως συνέπεια της τροφικής εξάρτησης, τον θάνατο πουλιών, θηλαστικών, άγριων ζώων κ.λπ. [1].

Πίνακας 1.1 Κύριες πηγές ρύπανσης των νερών από τα φυτοφάρμακα [Chiron et al. 1997 και 2000].

Πηγή	Συγκέντρωση
Γεωργικές εφαρμογές φυτοφαρμάκων	10μg/L
Υγρά απόβλητα από το πλύσιμο δοχείων φυτοφαρμάκων και του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται	10-100μg/L
Υγρά απόβλητα από Βιομηχανίες γεωργικών προϊόντων	10-100μg/L
Υγρά απόβλητα από βιομηχανίες παραγωγής φυτοφαρμάκων	1-1000μg/L

1.3.6 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

Η ρύπανση των υπόγειων νερών συνδέεται με τη ρύπανση των επιφανειακών νερών, του εδάφους και του αέρα. Η ρύπανση συνίσταται στην επιβάρυνση των υπόγειων νερών με οργανικές ή ανόργανες ουσίες, διαλυμένες ή αιωρούμενες που τα καθιστούν ακατάλληλα για οποιαδήποτε χρήση είτε άμεσα λόγω της επιβλαβούς ή τοξικής δράσης είτε έμμεσα λόγω των διαταραχών που προκαλούν.

Καθοριστικής σημασίας είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το νερό από την επιφάνεια του εδάφους μέχρι τον υδροφόρο ορίζοντα. Αυτός ο χρόνος καθορίζει την αποικοδόμηση που υφίστανται οι οργανικές ουσίες, την τελική ποσότητα αυτών που καταλήγουν στον υπόγειο υδροφόρο και κατ' επέκταση το βαθμό ρύπανσης του. Οι χημικές ουσίες που καταλήγουν στα υπόγεια νερά δεν αποικοδομούνται πλέον εύκολα λόγω των χαμηλών θερ-

μοκρασιών, της έλλειψης οξυγόνου και της απουσίας μικροβιακών αποικοδομητών στο περιβάλλον του υπόγειου υδροφόρου.

Εκμεταλλεύσιμες μορφές των υπόγειων νερών από τον άνθρωπο είναι τα αρτεσιανά πηγάδια, οι φυσικές πηγές και οι γεωτρήσεις.

Αποτελέσματα από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δραστικών ουσιών των φυτοφαρμάκων, οι κλιματικές συνθήκες και τα εδαφικά και γεωλογικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής συσχετίζονται με τη ρύπανση των υπόγειων νερών. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να είναι η μεγάλη διαλυτότητα της δραστικής ουσίας, η μικρή προσροφητικότητα της στα εδαφικά κολλοειδή, η ταχύτητα έκπλυσης, το pH του εδάφους καθώς και το βάθος του υδροφόρου [1].

1.3.7 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΧΛΩΡΙΔΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Από τη χρήση φυτοφαρμάκων στα φυτά είναι δυνατόν να παρουσιαστούν δευτερογενείς επιπτώσεις σε αυτά όπως είναι η φυτοτοξικότητα. Με τον όρο φυτοτοξικότητα εννοείται κυρίως η μερική ή ολική νέκρωση φυτικών οργάνων που σε ορισμένες περιπτώσεις εξελίσσεται σε ξήρανση ολόκληρου του φυτού. Είναι δυνατόν από την εφαρμογή κάποιου φυτοφαρμάκου στο φυτό, να προκληθούν παρενέργειες στη βλαστική ικανότητα του σπόρου καθώς και στο ρυθμό αύξησης, αναπνοής, διαπνοής και άλλων λειτουργιών των φυτών ή των οργάνων τους.

Έχει αποδειχθεί ότι ορισμένα φυτοφάρμακα μειώνουν την ανθεκτικότητα των φυτών στα διάφορα παθογόνα και ζωικά παράσιτα. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι προκαλείται μείωση της ανθεκτικότητας και σε ασθένειες του φυτού. Εάν όμως υφίσταται λογική χρήση των φυτοφαρμάκων δεν προκαλούνται δυσμενείς επιδράσεις στη φυσική χλωρίδα εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις [1].

1.3.8 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗ ΠΑΝΙΔΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Η χημική καταπολέμηση των εντομολογικών εχθρών των καλλιεργούμενων φυτών προκαλεί διατάραξη της βιολογικής ισορροπίας σε ένα βιότοπο λόγω της δυσμενούς

επίδρασης που ασκεί στην πανίδα των ωφέλιμων εντόμων. Η λανθασμένη εφαρμογή και η χρήση υπερβολικών δόσεων είναι δυνατόν να βλάψει τα ψάρια, τα πουλιά, τις μέλισσες και άλλους ωφέλιμους οργανισμούς.

Η συχνή και αλόγιστη χρήση είναι δυνατόν να προκαλέσει την ανάπτυξη εθισμού των εντόμων, δηλαδή την αύξηση της αντίστασης και ανθεκτικότητας τους στα εντομοκτόνα. Εθισμός υπάρχει όταν το μεγαλύτερο ποσοστό του πληθυσμού ενός είδους εντόμων επιζεί όταν εκτίθεται σε δόση εντομοκτόνου που είναι θανατηφόρος για τα πλείστα άτομα ενός ευπαθούς μη εθισμένου στο εντομοκτόνο αυτό πληθυσμό. Με την αυξητική τάση που υπάρχει στη χρήση φυτοφαρμάκων, υπάρχει μια αλματώδης αύξηση των ειδών που έχουν αναπτύξει ανθεκτικότητα. Με τη δημιουργία ανθεκτικών πληθυσμών εντόμων οδηγεί αναπόφευκτα στην αύξηση των επεμβάσεων αλλά και των δόσεων με περισσότερα τοξικά σκευάσματα, με συνέπεια τη γρηγορότερη και την εντονότερη εμφάνιση περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Όσο αφορά στα μυκητοκτόνα, παρενέργειες από την αλόγιστη χρήση τους έχουν αποδειχθεί στην εναέρια μυκοχλωρίδα και στην εντομοπαθογόνο μυκοχλωρίδα. Εκδήλωση ανθεκτικότητας, ένα κληρονομήσιμο χαρακτηριστικό που μεταβιβάζεται στους απογόνους, παρουσιάζουν και ορισμένες φυλές μυκήτων στα μυκητοκτόνα δημιουργώντας πολλά σοβαρά προβλήματα [1].

1.3.9 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΚΑΙ ΑΝΘΡΩΠΟΣ

Η χρήση των φυτοφαρμάκων έχει διατελέσει σημαντικό ρόλο στην οικονομία και στην υγεία του ανθρώπου τα τελευταία χρόνια. Για παράδειγμα, η χρήση των εντομοκτόνων για την πρόληψη ασθενειών του ανθρώπου, με την καταπολέμηση των εντόμων-φορέων των ασθενειών αυτών ήταν ανεκτίμητης αξίας σώζοντας τη ζωή εκατομμυρίων ανθρώπων.

Η χρήση των φυτοφαρμάκων εκτός από τη μεγάλη προσφορά της στον άνθρωπο, συνοδεύτηκε και από σοβαρές συνέπειες. Ωφέλησαν και έβλαψαν ταυτόχρονα τον

άνθρωπο, εξαφάνισαν αλλά και δημιούργησαν νοσηρά φαινόμενα και καταστάσεις όχι μόνο στο χώρο των άμεσων δηλητηριάσεων αλλά και στο χώρο των χρονίως εμφανιζόμενων επιδράσεων (long term effects) στην υγεία του ανθρώπου, που είναι και οι πλέον ανησυχητικές. Σύμφωνα με τις έρευνες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO) υπολογίζεται ότι δηλητηριάζονται από φυτοφάρμακα περί το 1-1,5 εκατομμύρια ανθρώπων κάθε χρόνο και από αυτούς περί τους 20.000 πεθαίνουν. Στην Ελλάδα κάθε χρόνο καταλήγουν στο Κέντρο Δηλητηριάσεων των Αθηνών περί τα 1500 περιστατικά οξέων δηλητηριάσεων με φυτοφάρμακα, από τα οποία περί τα 30 καταλήγουν σε θάνατο.

Τη δυσμενέστερη επίδραση στην υγεία του ανθρώπου ασκούν τα ζιζανιοκτόνα (46%) και ακολουθούν τα εντομοκτόνα (31%) και τα μυκητοκτόνα (18%).

Επιπτώσεις άμεσες ή χρόνιες στην υγεία από τα φυτοφάρμακα είναι δυνατόν να προκληθούν με διάφορους τρόπους, κυριότεροι των οποίων μπορούν να θεωρηθούν: η λήψη από λάθος (ατύχημα), οι επιπτώσεις επαγγελματικής φύσεως και η κατανάλωση τροφίμων με υπολείμματα φυτοφαρμάκων.

Άμεση επίδραση στην υγεία του ανθρώπου είναι δυνατόν να συμβεί και με την κατανάλωση τροφίμων με υπολείμματα φυτοφαρμάκων με τα οποία είχαν πρόσφατα ραντισθεί και διοχετεύθηκαν στην αγορά. Περισσότερη όμως ανησυχία προκαλούν οι χρόνιες επιδράσεις οι οποίες σχετίζονται με την κατανάλωση τροφίμων ή νερού με υπολείμματα φυτοφαρμάκων και των οποίων τα συμπτώματα είναι δυνατόν να εκδηλωθούν με την παρέλευση κάποιων χρόνων ακόμη και στα παιδιά των καταναλωτών των ρυπανθέντων τροφίμων.

Μικρές ποσότητες υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και ιδιαίτερα των χλωριωμένων υδρογονανθράκων μπορούν να προκαλέσουν συσσώρευση και άλλες επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Η ύπαρξη τοξικών υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα γεωργικά προϊόντα δεν επηρεάζει τα οργανοληπτικά χα-

ρακτηριστικά τους με συνέπεια να παραμένει ανυποψίαστος ο καταναλωτής.

Οι επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία αφορούν επιπτώσεις στο ενζυμικό σύστημα, στο ανοσοποιητικό σύστημα, στην αναπαραγωγική ικανότητα και μπορούν να προκαλέσουν Εμβρυοτοξικότητα-Τερατογένεση ή ακόμα Καρκινογένεση-Μεταλλαξιγένεση.

Για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, οι προηγμένες χώρες έχουν καθορίσει σε εθνικό επίπεδο Ανώτατα Όρια Υπολειμμάτων ή Ανώτατες Επιτρεπτές Περιεκτικότητες φυτοφαρμάκων στα διάφορα γεωργικά προϊόντα (Maximum Residue Levels ή MRLs) και έχουν θέσει σε ισχύ ορισμένα νομοθετικά μέτρα με τα οποία ορίζεται ότι γεωργικά προϊόντα εγχώρια ή εισαγόμενα, δεν επιτρέπεται να τεθούν σε κυκλοφορία εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν ότι η περιεκτικότητα τους σε υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων τα υπερβαίνει. Η τάξη μεγέθους των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων τα οποία επιτρέπεται να υπάρχουν στα τρόφιμα ή το νερό είναι της τάξης ppm ή ppb.

Τα όρια αυτά καθορίζονται κυρίως για φυτοφάρμακα που έχουν έγκριση για χρήση σε συγκεκριμένες καλλιέργειες στη νομοθετούσα χώρα. Για φυτοφάρμακα τα οποία δεν είναι εγκεκριμένα για οποιονδήποτε λόγο, ως Ανώτατο Όριο Υπολειμμάτων έχει ορισθεί η ελάχιστη συγκέντρωση του σκευάσματος που είναι δυνατόν να ανιχνευθεί και να προσδιορισθεί με τις εν χρήσει μεθόδους, γνωστή ως όριο αναλυτικού προσδιορισμού (Limit Of Determination, LOD).

Είναι φανερό ότι ο περιορισμός του κινδύνου που προέρχεται από τα φυτοφάρμακα εξαρτάται από την πρόληψη η οποία κατά κύριο λόγο είναι ευθύνη των γεωργών. Αλλά παρόλα τα μέτρα πρόληψης θα πρέπει να υπάρχει αποτελεσματικό σύστημα ελέγχου ώστε να διαπιστώνεται συνεχώς ο βαθμός του κινδύνου και να διασφαλίζεται η προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος [1].

1.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΕΞΕΤΑΣΗ ΟΥΣΙΩΝ

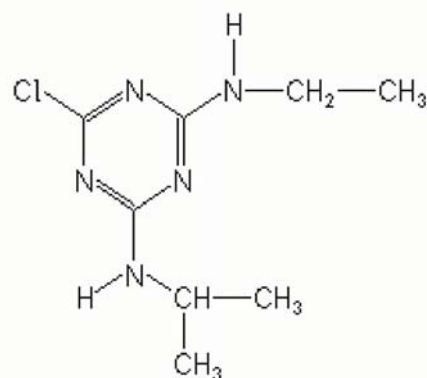
1.4.1 ATRAZINE

IUPAC: 6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

CAS: 6-chloro-N-ethyl-N-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine

Χημικός τύπος: $C_8H_{14}ClN_5$

Συντακτικός τύπος:



Φάση: κρυσταλλικό στερεό

Χρώμα: άχρωμη

Σημείο τήξης: 175-177°C

Πυκνότητα (20°C): 1,187g/cm³

Διαλυτότητα στο νερό (g/l στους 20°C): 0,03

Θεωρητικό TOC: 13,35 mg/l

Προέλευση – Περιγραφή

Ελβετία (GEIGY, 1958)

Προφυτρωτικό, κυρίως, ζιζανιοκτόνο εδάφους. Ανήκει στην ομάδα των τριαζινών όπως τα simazine, prometryne κ.α. Απορροφάται από τις ρίζες και λιγότερο από τα φύλλα. Η ουσία Atrazine διαλύεται ελάχιστα στο νερό (28 mg/l) είναι όμως 6 φορές πιο υδατοδιαλυτή από την ουσία simazine. Παρουσιάζει αξιόλογο ζιζανιοκτόνο ενέργεια εναντίον των αγρωστωδών ζιζανίων και εναντίων αριθμού δικότυλων. Υπολειμματική διάρκεια δράσης 2-6 μήνες [14].

Τοξικότητα

Η ουσία Atrazine έχει μικρή τοξικότητα και ανήκει στην τρίτη κατηγορία τοξικών ουσιών. Η υπολογισμένη δόση

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

(lethal dose 50%) της ουσίας Atrazine, η οποία αναμένεται να προκαλέσει θάνατο στο 50% του εκτιθέμενου πληθυσμού υπό πειραματικές συνθήκες είναι:

Οξεία από δέρματος στους επίμυες LD₅₀: 2000-3000 mg/kg

Οξεία από δέρματος στο κουνέλι LD₅₀: 7000 mg/kg

Έχει παρατηρηθεί ζημιά στο ήπαρ, στα νεφρά και στην καρδιά ζώων τα οποία έχουν εκτεθεί στην Atrazine. Δεν είναι σίγουρο αν αυτό ισχύει και για τον ανθρώπινο οργανισμό. Έχει βρεθεί επίσης ότι η Atrazine μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στα επίπεδα των ορμονών στο αίμα σε ζώα με αποτέλεσμα να επηρεαστεί η παραγωγή ωαρίων και κατά συνέπεια η ικανότητα αναπαραγωγής. Αυτές οι επιπτώσεις δεν αναμένεται να επηρεάζουν τον ανθρώπινο οργανισμό λόγω συγκεκριμένων βιολογικών διαφορών ανάμεσα στους ανθρώπους και στα ζώα [9,14].

Χρήση

Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση μονοκότυλων και δικότυλων ζιζανίων σε δενδρώδεις καλλιέργειες, το αμπέλι και το καλαμπόκι. Λόγω της μεγαλύτερης υδατοδιαλυτότητας του, αντικαθιστά το simazine σε περιοχές με λίγες βροχοπτώσεις, ως επίσης σε βαριά εδάφη, γιατί δεν δεσμεύεται από τον άργιλο όπως το simazine. Σε υψηλές δόσεις χρησιμοποιείται σαν καθολικό ζιζανιοκτόνο βιομηχανικών χωρών [14].

Περιορισμοί

Μετά από εφαρμογή της ουσίας Atrazine, για την καταπολέμηση ετησίων ζιζανίων, είναι απαραίτητο να περάσουν τουλάχιστον 7 μήνες για να σπαρεί το χωράφι με άλλη καλλιέργεια, εκτός από καλαμπόκι ή σόργο.

Μετά από εφαρμογή, για την καταπολέμηση του *Agropyron repens* (αγριάδες), είναι απαραίτητο να ακολουθεί καλλιέργεια καλαμποκιού για τους επόμενους 18 μήνες.

Στο αμπέλι χρησιμοποιείται μετά το τέταρτο έτος από τη φύτευση και κατά την περίοδο του λήθαργου.

Οι ελιές, αχλαδιές, συκιές, λεύκες, πυρηνόκαρπα, είναι

ευαίσθητα στην Atrazine [14].

Παραδείγματα εμπορικών σκευασμάτων που περιέχουν Atrazine

ATPIN 48.5 WP	48.5%
ATROZAN 50 WP	50%
GESAPRIM 50 WP	50%
GESAPRIM 50 SC	50%
ATRANOZH 500 FLW	50%
VETAL 50 SC	50%
ATPA 80 WP	80%

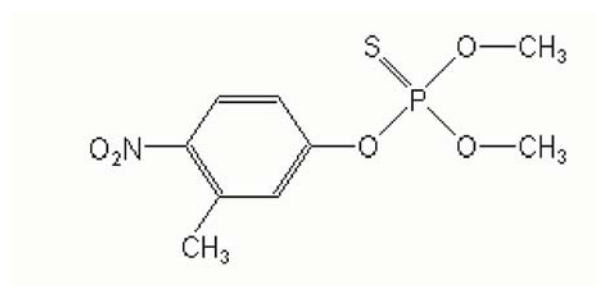
1.4.2 FENITROTHION

IUPAC: O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate

CAS: O,O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate

Χημικός τύπος: C₉H₁₂NO₅PS

Συντακτικός τύπος:



Φάση: υγρό

Χρώμα: καφέ-κίτρινο

Σημείο τήξης: 0,3°C

Σημείο βρασμού: 109°C

Πυκνότητα (25°C): 1,328g/cm³

Διαλυτότητα στο νερό (mg/l στους 30°C): 14

Θεωρητικό TOC: 11,69 mg/l

Προέλευση – Περιγραφή

GERMANIA (BAYER, 1960)

Είναι οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, δραστικό εναντίον ευρέως φάσματος ειδών εντόμων. Το τεχνικό προϊόν είναι καστανοκίτρινο υγρό με τάση ατμών 18mPa στους 20°C. Είναι ελάχιστα διαλυτό στο

νερό (14 mg/l). Υδρολύεται γρήγορα σε αλκαλικό περιβάλλον. Η υπολειμματική του διάρκεια είναι 10-15 μέρες [14].

Τοξικότητα

Είναι αρκετά τοξικό στα θερμόαιμα και ανήκει στην κατηγορία των τοξικών ουσιών. Η υπολογισμένη δόση της ουσίας Fenitrothion, η οποία αναμένεται να προκαλέσει θάνατο στο 50% του εκτιθέμενου πληθυσμού από επίμυες υπό πειραματικές συνθήκες είναι:

Οξεία από στόματος στους επίμυες LD₅₀ : 80 mg/kg

Οξεία από δέρματος στους είμυες LD₅₀ : 900-1200 mg/kg.

Η τοξικότητα του Fenitrothion στα θηλαστικά θεωρείται χαμηλή. Το Fenitrothion μπορεί να προκαλέσει αναστολή της χολινεστεράσης στον ανθρώπινο οργανισμό και να επηρεάσει τη λειτουργία ολόκληρου του νευρικού συστήματος (γενική αδιαθεσία, κόπωση, πονοκέφαλος, απώλεια μνήμης και αδυναμία συγκέντρωσης, ανορεξία, ναυτία, δίψα, απώλεια βάρους, κράμπες και μυϊκή αδυναμία) και η έκθεση σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να επιφέρει πλήρη παράλυση ή και θάνατο [9,14].

Χρήση

Χρησιμοποιείται στα οπωροφόρα (καρπόκαψα, οπλοκάμψη, φυλλοφάγες κάμπιες, κοκκοειδή, ψύλλα, αφίδες, ανθονόμος), βαμβάκι (θρίπες, αφίδες, ανθονόμος, πράσινο-ρόδινο-αγκαθωτό σκουλήκι, προντένια), λαχανικά (αφίδες, θρίπες, φυλλοφάγες κάμπιες, κολεόπτερα), πατάτα (φθοριμαία, εφέστια), καπνό (αφίδες, θρίπες). Χρησιμοποιείται όμως και σαν οικιακό εντομοκτόνο για την προστασία της δημόσιας υγείας από την ελονοσία (καταπολέμηση του ανωφελούς).

Περιορισμοί

Είναι επικίνδυνο για ορισμένα ωφέλιμα αρθρόποδα, για τις μέλισσες και τα ψάρια.

Η τελευταία επέμβαση πριν τη συγκομιδή πρέπει να γίνεται 15 ημέρες πριν και η βοσκή επιτρέπεται 6 ημέρες μετά τον ψεκασμό [14].

Παραδείγματα εμπορικών σκευασμάτων που περιέχουν Fenitrothion

FENTRON 50 EC

FENITROTHION-ΕΛΛΑΓΡΕΤ 50 EC

SUMITHION 50



2.1 Ανάγκη για εφαρμογή προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

2.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιπρύπανσης (ΠΟΜΑ)

2.3 Μέθοδος Fenton

2.4 Μέθοδος Photo-Fenton

2.5 Αναφορά σε προηγούμενες έρευνες

2.1 ΑΝΑΓΚΗ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Ως προχωρημένη επεξεργασία ορίζεται η επιπρόσθετη επεξεργασία που απαιτείται για την απομάκρυνση αιωρούμενων, κολλοειδών και διαλυμένων συστατικών τα οποία παραμένουν στα υγρά απόβλητα μετά τη συμβατική επεξεργασία. Τα διαλυμένα συστατικά μπορεί να είναι σχετικά απλά ανόργανα ιόντα, έως ιδιαίτερα πολύπλοκες σύνθετες οργανικές ενώσεις. Τα τελευταία χρόνια η επίδραση στο περιβάλλον πολλών από αυτές τις ενώσεις έχει γίνει πιο κατανοητή και γίνεται έρευνα για να προσδιοριστούν οι περιβαλλοντικές επιδράσεις που προκύπτουν από τις δυνητικά τοξικές και βιολογικά ενεργές ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και πώς αυτές μπορούν να απομακρυνθούν μέσω των συμβατικών και των προχωρημένων διεργασιών επεξεργασίας [5].

2.2 ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΑΝΤΙΠΡΥΠΑΝΣΗΣ (ΠΟΜΑ)

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) χρησιμοποιούνται για την οξείδωση πολύπλοκων οργανικών συστατικών που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα, τα οποία είναι δύσκολο να αποικοδομηθούν βιολογικά σε απλούστερα τελικά προϊόντα. Με τη χρήση χημικής οξείδωσης δεν είναι απαραίτητο να οξειδωθεί πλήρως μια ένωση ή μια ομάδα ενώσεων. Σε πολλές περιπτώσεις, η μερική οξείδωση είναι ικανή να καταστήσει ορισμένες ενώσεις πιο επιδεκτικές στην ακόλουθη βιολογική επεξεργασία ή να μει-

ώσει την τοξικότητα τους. Η οξείδωση ορισμένων ενώσεων μπορεί να χαρακτηριστεί από το βαθμό αποικοδόμησης των τελικών προϊόντων οξείδωσης ως εξής:

Πρωτογενής αποικοδόμηση. Μια μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης.

Αποδεκτή αποικοδόμηση (defusing). Μια μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης στο βαθμό εκείνο που μειώνεται η τοξικότητα.

Μέγιστη αποικοδόμηση (ανοργανοποίηση, mineralization). Μετατροπή οργανικού άνθρακα σε ανόργανο CO₂.

Μη αποδεκτή αποικοδόμηση (fusing). Μια μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τοξικότητας [5].

2.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ – ΔΡΑΣΗ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης τυπικά αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Η τελεία (\cdot) που εμφανίζεται δίπλα στη ρίζα του υδροξυλίου χρησιμοποιείται για να δηλώσει ότι αυτή η μορφή έχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, δηλαδή ότι είναι ελεύθερη ρίζα. Η σχετική οξειδωτική ισχύς της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου είναι ένα από τα πιο δραστικά οξειδωτικά μέσα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται το ηλεκτροχημικό δυναμικό οξείδωσης (EOP) για τη ρίζα υδροξυλίου να είναι 2.80V σε σχέση με το ατομικό οξυγόνο και το όζον, με δυναμικό 2.42V και 2.08V αντίστοιχα. Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης ώσπου τα συστατικά να ανοργανοποιηθούν πλήρως. Η κινητική των αντιδράσεων των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου είναι ταχύτερη από άλλων οξειδωτικών. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι εκλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγ-

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

μένες ενώσεις χωρίς περιορισμούς όσον αφορά τις κλάσεις ή τις ομάδες των ενώσεων όπως συμβαίνει με άλλα οξειδωτικά μέσα.

Οι διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης διαφέρουν από τις άλλες διεργασίες επεξεργασίας, επειδή οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε διαφορετική φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών [5].

2.2.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΡΙΖΩΝ ΥΔΡΟΞΥΛΙΩΝ

Σήμερα για το σχηματισμό $\cdot\text{OH}$ στην υδατική φάση είναι διαθέσιμες διάφορες τεχνολογίες. Οι τεχνολογίες αυτές αφορούν κυρίως εκείνες που στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζόνωση (O_3 , $\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$), η ομογενής κατάλυση Fenton και φωτοκατάλυση Photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. [5].

2.2.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ (ΠΟΜΑ)

Με βάση ένα μεγάλο αριθμό μελετών έχει βρεθεί ότι οι συνδυασμένες ΠΟΜΑ είναι πιο αποτελεσματικές από οποιοδήποτε από τα μεμονωμένα μέσα. Οι ΠΟΜΑ συνήθως εφαρμόζονται σε απόβλητα ή νερά με χαμηλή τιμή COD εξαιτίας του κόστους του όζοντος, του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της ακτινοβολίας UV που απαιτείται για την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου. Ενώσεις οι οποίες είναι ανθεκτικές στην αποικοδόμηση μπορούν να μετατραπούν σε ενώσεις οι οποίες επιδέχονται περαιτέρω βιολογική επεξεργασία. Η εφαρμογή των ΠΟΜΑ για την απολύμανση δεν συνίσταται όταν οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές λόγω του υψηλού κόστους για τους απαιτούμενους χρόνους παραμονής [5].

2.2.4 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά ιόντα όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ορισμένα υγρά απόβλητα

μπορούν να αντιδράσουν με τις ρίζες $\cdot\text{OH}$ και να μειώσουν την απόδοση της επεξεργασίας με διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης. Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τη διεργασία της επεξεργασίας είναι τα αιωρούμενα στερεά, το pH, το υπολειπόμενο TOC και η παρουσία άλλων συστατικών των υγρών αποβλήτων [5].

2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ FENTON

Το 1894 ένας χημικός μηχανικός ο Fenton, δημοσίευσε μια περιγραφική μελέτη η οποία περιέγραφε τον τρόπο με τον οποίο το ιόν δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) παρουσία οξειδωτικών παραγόντων προσδίδει στο διάλυμα πολύ ισχυρές και ασυνήθιστες οξειδωτικές ικανότητες. Το μίγμα αυτό αναφέρεται ως αντιδραστήριο Fenton (Fenton's reagent). Η εφαρμογή του ως οξειδωτική διαδικασία για καταστροφή τοξικών οργανικών ουσιών άρχισε στα τέλη του 1960.

Το μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και δισθενούς ιόντος σιδήρου (Fe^{2+}) είναι γνωστό ως αντιδραστήριο Fenton και χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 σε $\cdot\text{OH}$, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.



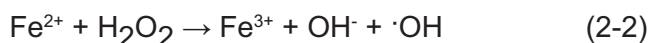
Οι παραγόμενες ρίζες $\cdot\text{OH}$ αντιδρούν με πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως χλωριωμένους αλειφατικούς και πολύπλοκους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και πολυχλωριωμένα διφαινύλια και έχει εισηγηθεί για την επεξεργασία τοξικών αποβλήτων.

Επίσης έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές για απομάκρυνση του χρώματος και του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) από διαφόρων τύπων βιομηχανικά απόβλητα. Αν και το οργανικό περιεχόμενο των αποβλήτων οξειδώνεται πλήρως στα τελικά προϊόντα, η ιλύς που παράγεται περιέχει υψηλά ποσά ιόντων τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) η οποία χρειάζεται να διαχειριστεί με ασφαλή μέθοδο. Στα υδατικά συστήματα, είναι γενικά πιο

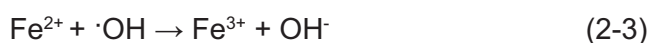
ευρέως αποδεκτό ότι το δραστικό ενδιάμεσο είναι η ρίζα υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), παρά το γεγονός ότι υπάρχουν όλο και περισσότερες πρόσφατες μελέτες οι οποίες υποστηρίζουν ότι το δραστικό ενδιάμεσο είναι το κατιόν FeO^{2+} [9].

Με δραστικό ενδιάμεσο τη ρίζα υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$)

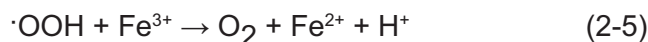
Αρχικό στάδιο:



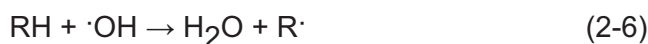
Οξειδωση ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) προς τριθενή σίδηρο (Fe^{3+}) (τελικό στάδιο):



Ή μπορεί να αντιδράσουν με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) (στάδιο διάδοσης):



Επίσης, οι ρίζες υδροξυλίου μπορεί να οξειδώσουν άλλες ενώσεις (υπόστρωμα) οι οποίες είναι παρούσες στο διάλυμα:

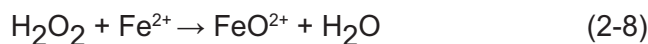


Οι διαδοχικές αντιδράσεις (2-2) και (2-3) αντιστοιχούν στην στοιχειομετρική οξειδωση του Fe^{2+} από το H_2O_2 (αρχική αντίδραση). Η διαδοχή των αντιδράσεων (2-2)-(2-5) αντιστοιχεί στην Fe^{2+} καταλυτική δυσαναλογία του H_2O_2 . Οι αντιδράσεις (2-3) και (2-6) είναι ανταγωνιστικές. Υψηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) ευνοούν την αντίδραση (2-3) και συνεπώς οι οργανικές ενώσεις δεν θα οξειδωθούν, ενώ σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) θα οδηγήσουν σε αλυσιδωτές αντιδράσεις μέσα από τις οποίες θα οξειδωθούν οι οργανικές ενώσεις. Οι αντιδράσεις (2-2)-(2-5) αντιστοιχούν στο αντιδραστήριο Fenton ή στην αντίδραση Fenton. Η αντίδραση (2-6) αποτελεί το στάδιο διάδοσης και την αρχή των διαδοχικών αντιδράσεων από τις οποίες το υπόστρωμα τελικά θα οξειδωθεί. Λόγω των ριζών που δημιουργούνται στα υποστρώματα σαν προ-

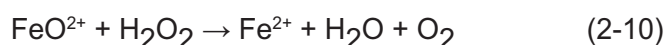
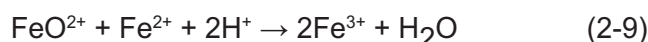
ϊόντα της αντίδρασης (2-6) μπορεί να πραγματοποιηθεί και η αντίδραση (2-7) στο διάλυμα.

Με δραστικό ενδιάμεσο το κατιόν FeO^{2+}

Αρχικό στάδιο:



Στη συνέχεια το κατιόν FeO^{2+} ενδέχεται να δώσει παρόμοιες αντιδράσεις όπως τις (2-3), (2-5) και (2-6) ως ακολούθως:



Τα συμπεράσματα είναι παρόμοια όπως και στην περίπτωση της ρίζας υδροξυλίου με παρόμοια κινητική και στοιχειομετρία [9].

Οι πλέον καθοριστικοί παράγοντες της απόδοσης του αντιδραστήριου Fenton είναι οι εξής:

■ Είδος σιδήρου (δισθενής ή τριθενής)

Για τις περισσότερες εφαρμογές δεν παίζει ρόλο αν χρησιμοποιούνται άλατα Fe^{2+} ή Fe^{3+} για την κατάλυση της αντίδρασης, καθώς ο καταλυτικός κύκλος ξεκινά γρήγορα αν το H_2O_2 και η οργανική ύλη βρίσκονται σε αφθονία. Παρόλα αυτά, αν χρησιμοποιούνται μικρές δόσεις αντιδραστήριου Fenton ($<10 - 25\text{mg Fe}^{2+}/\text{l}$), είναι προτιμότερη η χρήση του δισθενούς σιδήρου. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η νομοθεσία για τα όρια συγκέντρωσης του σιδήρου στα βιομηχανικά απόβλητα και τα επιφανειακά νερά.

■ Συγκέντρωση H_2O_2

Λόγω του ότι οι ενεργές ρίζες του υδροξυλίου δεν κάνουν “διακρίσεις” στην οξειδωση των οργανικών ενώσεων, είναι σημαντικό να γίνουν εργαστηριακές δοκιμές για να μελετηθούν οι πιθανές αντιδράσεις. Αν πραγματοποιούνται πολλές ενδιάμεσες αντιδράσεις με ανεπιθύμητα προϊόντα, είναι δυνατόν να χρειαστεί αρκετή ποσότητα H_2O_2 μέχρι να φτάσει η συνολική αντίδραση στο επιθυμητό προϊόν. Καθώς αυξάνεται η δόση του H_2O_2 παρα-

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

τηρείται μια σταθερή μείωση του COD και μια ελάχιστη μείωση της τοξικότητας, μέχρι η συγκέντρωση του να φτάσει ένα όριο, πέρα από το οποίο η όποια προσθήκη H_2O_2 επιφέρει σημαντική μείωση της τοξικότητας. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι και το ίδιο το H_2O_2 είναι τοξικό για τους οργανισμούς.

■ Θερμοκρασία

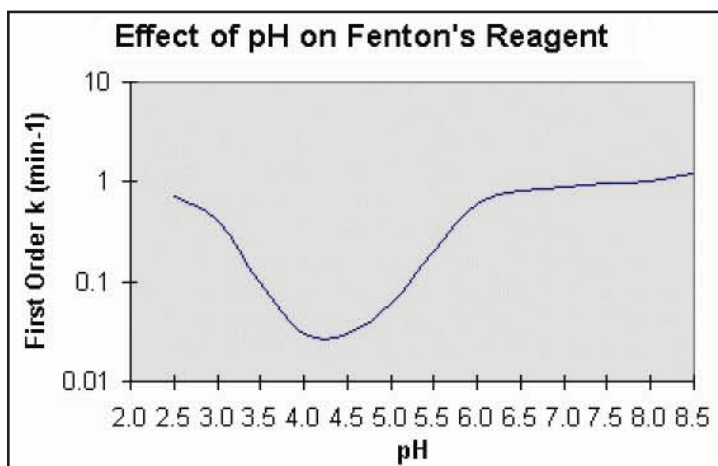
Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το φαινόμενο αυτό είναι πιο ισχυρό σε θερμοκρασίες μικρότερες των $20^\circ C$. Παρόλα αυτά, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τους $40^\circ C$ έως $50^\circ C$, η απόδοση του H_2O_2 μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην επιταχυνόμενη αποσύνθεση του σε οξυγόνο και νερό.

Συγκεκριμένες εφαρμογές του αντιδραστήριου Fenton για προεπεξεργασία ισχυρών ρύπων είναι δυνατόν να απαιτήσουν ελεγχόμενη ή σταδιακή προσθήκη H_2O_2 για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται, καθώς η αντίδραση προχωρά. Αυτό είναι αναμενόμενο όταν οι δόσεις του H_2O_2 υπερβαίνουν τα $10\text{-}20\text{mg/l}$. Ο περιορισμός της θερμοκρασίας είναι σημαντικός όχι μόνο για οικονομικούς λόγους, αλλά και για λόγους ασφάλειας.

■ pH

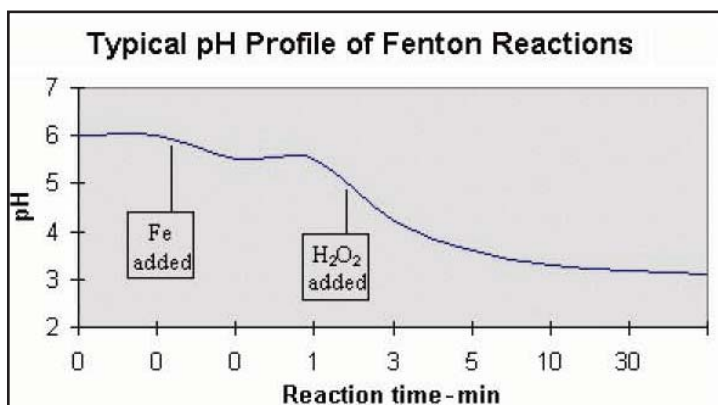
Το βέλτιστο pH για τη δράση του αντιδραστήριου Fenton κυμαίνεται από 3 έως 6. Η πτώση της απόδοσης που φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Γράφημα 2.1) αποδίδεται στη μετατροπή του σιδήρου από ένα ένυδρο ιόν δισθενούς σιδήρου σε μια κolloειδή μορφή τρισθενούς σιδήρου. Στη μορφή αυτή, ο σίδηρος αποσυνθέτει καταλυτικά το H_2O_2 σε οξυγόνο και νερό, χωρίς τη δημιουργία ενεργών ριζών υδροξυλίου.

Μια δεύτερη προσέγγιση, σχετίζεται με τη μεταβολή του pH καθώς προχωρά η αντίδραση. Με αρχικό pH νερού 6, το ακόλουθο σχήμα (Γράφημα 2.2) παρουσιάζει τη μεταβολή του pH συναρτήσει του χρόνου. Η μορφή της καμπύλης είναι τυπική για διεργασίες με αντιδραστήριο Fenton.



Γράφημα 2.1 Επίδραση pH στο αντιδραστήριο Fenton [Πηγή: ITRC, 2001]

Η πρώτη μείωση του pH οφείλεται στη προσθήκη του καταλύτη $FeSO_4$ που συνήθως περιέχει υπολειμματικό H_2SO_4 . Η δεύτερη και πιο εμφανής πτώση του pH συμβαίνει κατά την προσθήκη H_2O_2 και συνεχίζεται σταδιακά με ένα ρυθμό που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Αυτή η πτώση αποδίδεται στη διάσπαση της οργανικής ύλης σε οργανικά οξέα. Η αλλαγή αυτή του Ph συχνά παρακολουθείται για να διασφαλιστεί το



Γράφημα 2.2 Τυπικό προφίλ του pH στη διεργασία Fenton [Πηγή: ITRC, 2001]

ότι η αντίδραση εξελίσσεται όπως έχει προγραμματιστεί. Η απουσία μια τέτοιας μείωσης του pH ίσως σημαίνει πως η αντίδραση παρεμποδίζεται και δύναται να προκύψει επικίνδυνη συσσώρευση H_2O_2 στον αντιδραστήρα.

■ Χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής που απαιτείται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης του Fenton εξαρτάται από τους παράγοντες που συζητήθηκαν παραπάνω και ιδιαίτερα από τη δόση του καταλύτη και την ισχύ των ρύπων. Για την οξείδωση φαινολών (σε συγκέντρωση <250mg/l) οι τυπικοί χρόνοι αντίδρασης κυμαίνονται από 30 έως 60 λεπτά. Για πιο πολύπλοκους ρύπους και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ο χρόνος παραμονής μπορεί να είναι και μερικές ώρες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, είναι πιο αποτελεσματικό και ασφαλές η αντίδραση να εκτελείται σε στάδια (ξεχωριστή προσθήκη σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου).

Ειδικά για την περίπτωση των φυτοφαρμάκων, το αντιδραστήριο Fenton έχει μελετηθεί σχετικά με την αποικοδόμηση συστατικών όπως τριαζίνες (triazines herbicides), chloroacetanilide herbicides, chlorophenoxyacidacetate herbicides και methylparathion (fenitrothion). Η συνολική αποικοδόμηση συνήθως λαμβάνει χώρα σε 30 λεπτά, ενώ έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου η βελτιστοποίηση του μοριακού λόγου υπεροξειδίου του υδρογόνου/ θειικού σιδήρου, οδηγεί σε μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας.

Στην παρούσα εργασία στην οποία επεξεργάστηκαν το ζιζανιοκτόνο Atrazine και το εντομοκτόνο Fenitrothion, μελήθηκε η απομάκρυνση TOC και όχι της ουσίας. Έτσι δεν είναι δυνατή η σύγκριση των χρόνων επεξεργασίας. Για την Atrazine με συγκεντρώσεις Fe^{2+} 0,4464 mM και H_2O_2 16,62 mM χρειάστηκαν 4 ώρες για να επιτευχθεί απομάκρυνση του 34% του TOC. Η αντίδραση συνεχίστηκε για 24 ώρες χωρίς όμως να παρατηρηθεί αξιόλογη βελτίωση στην απομάκρυνση του TOC (35%). Για το Fenitrothion, με τις ίδιες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου και δισθενή σιδήρου που χρησιμοποιήθηκαν και για την Atrazine, χρειάστηκαν 6 ώρες για να επιτευχθεί το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης με ποσοστό απομάκρυνσης του TOC 61%. Με την συμπλήρωση 24 ωρών παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση της απομάκρυνσης του TOC σε

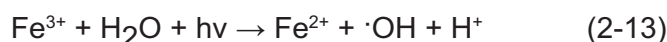
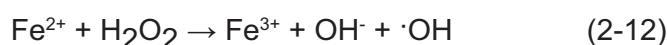
71%, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε κατά την επεξεργασία της Atrazine [7].

2.4 ΜΕΘΟΔΟΣ PHOTO-FENTON

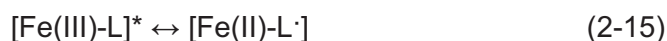
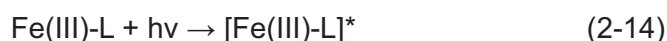
Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση του αντιδραστήριου Fenton αυξάνεται σημαντικά με την ακτινοβολήση του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως γνωστή και ως αντίδραση Photo-Fenton. Η αύξηση στο ρυθμό αποικοδόμησης του οργανικού συστατικού οφείλεται στην αναγωγή του σχηματισθέντος τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}). Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε σύγκριση με τις μεθόδους UV/ H_2O_2 και της αντίδρασης Fenton.

Η μέθοδος Photo-Fenton είναι πολύ αποτελεσματική μέθοδος ακόμα και με τη χρήση μικρών συγκεντρώσεων σιδήρου (10mg/l).

Οι βασικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:



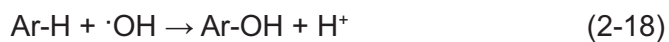
Η αντίδραση (2-12) είναι γνωστή από την αντίδραση Fenton. Σύμφωνα με την αντίδραση (2-13) η ακτινοβολία οδηγεί στο σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου και στην ανακύκλωση των ιόντων δισθενούς σιδήρου. Τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα σιδήρου παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία αυτή, διότι λαμβάνουν μέρος σε μια σειρά αντιδράσεων γνωστές ως αντιδράσεις «μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο» (LMCT: ligand-to-metal charge transfer) που περιγράφονται ως εξής:



Πιθανοί υποκαταστάτες L, είναι OH^- , H_2O , HO_2^- και καρβοξυλικά οξέα. Αν ο υποκαταστάτης L είναι μόριο νερού, H_2O , παράγεται ακόμα μία ρίζα υδροξυλίου, ενώ αν ο υποκαταστάτης L είναι απλά καρβοξυλικά οξέα τότε οξειδώνονται άμεσα σε διοξείδιο του άνθρακα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν αντιδρούν επιλεκτικά αλλά μπορεί να

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

πραγματοποιηθούν διάφορες αντιδράσεις στο διάλυμα όπως η απόσπαση υδρογόνου - hydrogen abstraction (αντίδραση 2-17) και ηλεκτροφιλική προσθήκη - electrophilic addition (αντίδραση 2-18).



Λόγω της υψηλής ηλεκτροσυγγένειας της ρίζας υδροξυλίου με το οργανικό υπόστρωμα του διαλύματος, αντιδρά με τις υπάρχουσες οργανικές ενώσεις δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες. Οι ρίζες του υποστρώματος που σχηματίζονται είναι πολύ δραστικές και συμμετέχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις όπως για παράδειγμα αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο (αντίδραση 2-19) ή διμερίζονται (αντίδραση 2-20).



Τα παραγόμενα προϊόντα είναι:

- Καρβοξυλικές ρίζες
- Μερικώς οξειδωμένα ενδιάμεσα
- Ενώσεις που προκύπτουν από τη σχάση δακτυλίων ή τη διάσπαση των ανθρακικών αλυσίδων
- Προϊόντα διμερισμού
- Διοξείδιο του άνθρακα σαν τελικό προϊόν.
- Τα ετεροάτομα που περιέχονται στο διάλυμα μετασχηματίζονται σε ανόργανα άλατα [7,8,9].

2.5 ΑΝΑΦΟΡΑ ΣΕ ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ

Στις διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης Dark-Fenton και Photo-Fenton το H_2O_2 οξειδώνεται και παράγονται ρίζες υδροξυλίου ($OH\cdot$). Η δημιουργία $OH\cdot$ εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το pH, η δόση Fe^{2+} , η αρχική συγκέντρωση H_2O_2 και η αναλογία μεταξύ οργανικού φορτίου και H_2O_2 . Η επίδραση των πιο πάνω παραγόντων διερευνούνται από διάφορους ερευνητές.

Η διάσπαση του TOC ως επιρροή του pH μελετήθηκε από τους Ghaly et al, (2005) για τις ουσίες Fenitrothion,

Diazinon και Profenofos. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για εύρος pH από 2 μέχρι 5 και έδειξαν ότι η πιο αποτελεσματική τιμή του pH για την αποικοδόμηση των ουσιών που μελετήθηκαν είναι $pH \approx 3$. Μέγιστη απομάκρυνση του TOC που επιτεύχθηκε με Photo-Fenton σε pH 3 και χρόνο επεξεργασίας 30 λεπτών ήταν για το Fenitrothion 86,9%, για το Diazinon 56,7% και για το Profenofos 89,7%. Για Dark-Fenton σε 90 λεπτά και ίδιο pH επιτεύχθηκε μέγιστη απομάκρυνση του TOC 54,2%, 12,9% και 46,2% για το Fenitrothion, Diazinon και Profenofos αντίστοιχα. Οι πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν είναι $COD:H_2O_2=1:2.2$ και $Fe^{2+}:H_2O_2=1:100$ ($Fe^{2+}=0.089mM$ και $H_2O_2=8.99mM$) [16].

Για να προσδιοριστεί η βέλτιστη αναλογία $COD:H_2O_2$ διερευνήθηκαν οι περιπτώσεις για λόγο 1:1.1, 1:2.2, 1:3.3 και 1:4.4. Για τις ουσίες Fenitrothion, Diazinon και Profenofos η βέλτιστη αναλογία ήταν 1:2.2 με Photo-Fenton και 1:4.4 με Dark-Fenton. Η επίδραση του λόγου $Fe^{2+}:H_2O_2$ για την επεξεργασία των προαναφερθέντων ουσιών μελετήθηκε μεταβάλλοντας την συγκέντρωση Fe^{2+} για σταθερή συγκέντρωση H_2O_2 . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο βέλτιστος λόγος $Fe^{2+}:H_2O_2$ είναι 100 για Dark-Fenton και 50 για Photo-Fenton [16].

Επίσης μελετήθηκε και η περίπτωση μείγματος Profenofos, diazinon και Fenitrothion με συγκέντρωση 50ppm το καθένα, pH 3, συγκέντρωση οξειδωτικού $H_2O_2=27.9mM$ και δισθενούς σιδήρου $Fe^{2+}=1.12mM$. Μελετήθηκε και η περίπτωση τρισθενούς σιδήρου Fe^{3+} στην ίδια συγκέντρωση με τον δισθενή. Το 70% του TOC απομακρύνθηκε με συνδυασμό $UV/H_2O_2/ Fe^{2+}$ στα 30 λεπτά ενώ 65% για $UV/H_2O_2/ Fe^{3+}$ στα 60 λεπτά. Για Dark-Fenton, δηλαδή H_2O_2/ Fe^{2+} η απομάκρυνση που επιτεύχθηκε ήταν 30% του TOC σε χρόνο αντίδρασης 90 λεπτών [16].

Έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Perez et.al, (2006), για την συμπεριφορά των Atrazine, Alachlor και Diuron όταν επεξεργάστηκαν με Dark και Photo-Fenton, έδωσε τα αποτελέσματα του πίνακα 2.1 [15].

Μια άλλη έρευνα ασχολήθηκε με τη μέθοδο Photo-Fen-

Πίνακας 2.1 Σύγκριση της αποικοδόμησης φυτοφαρμάκων για διαφορετικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} υπό φωταγωγήση ($t_{90\&, \text{TOC}}$ και r_0) και στο σκοτάδι ($r_{0, \text{D}}$) [15].

	Fe^{2+} , 2mg/L		Fe^{2+} , 10mg/L		Fe^{2+} , 55mg/L	
	$t_{90\&, \text{TOC}}$ (min)	$r_0/r_{0, \text{D}}$ (mg/L.min)	$t_{90\&, \text{TOC}}$ (min)	$r_0/r_{0, \text{D}}$ (mg/L.min)	$t_{90\&, \text{TOC}}$ (min)	$r_0/r_{0, \text{D}}$ (mg/L.min)
Alachlor	105	0,33/0,00	40	0,99/0,15	29	0,93/0,80
Atrazine	155	0,09/0,0	170	0,085/0,0	135	0,11/0,0
Diuron	127	0,23/0,0	65	0,43/0,20	68	0,38/0,42

τον για την επεξεργασία του Fenitrothion σε φυσικά νερά (ποτάμι) και σε διάλυμα με milli-Q και πραγματοποιήθηκε από τους Derbalah et al, (2004). Σε διάλυμα με milli-Q με συνδυασμό UV-Vis/ H_2O_2 / Fe^{3+} το 50% μετατροπής του TOC επιτεύχθηκε σε χρόνο 10 λεπτών. Χρόνος 120 λεπτών χρειάστηκε για να επιτευχθεί σχεδόν ολοκληρωτική αποδόμηση (92%). Η αρχική συγκέντρωση του Fenitrothion ήταν 0,5mg/L, η συγκέντρωση του H_2O_2 ήταν 0,05% (v/v) και του δισθενούς σιδήρου Fe^{2+} 50mg/L σε pH 2.8. Για ίδιες πειραματικές συνθήκες χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά νερού ποταμού, χρειάστηκαν 16 λεπτά για το 50% και 120 λεπτά για το 93% απομάκρυνσης του TOC. Επιπλέον μελετήθηκε η συμπεριφορά της αντίδρασης για διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη και οξειδωτικού. Μελετήθηκε εύρος καταλύτη από 25 μέχρι 100mg/L και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη ευνοεί την αντίδραση. Παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις 50 και 100mg/L έδωσαν όμοια αποτελέσματα. Η αρχική αύξηση του οξειδωτικού από 0,025% σε 0,05% αύξησε και αυτή με τη σειρά της την αποδοτικότητα της μεθόδου ενώ μικρή ήταν η περαιτέρω αύξηση της αποδοτικότητας με την αύξηση του H_2O_2 σε 0,01% (v/v) [19].

Η επιλογή των παραμέτρων για την εφαρμογή της μεθόδου είναι σημαντική και ήταν το αντικείμενο της μεταπτυχιακής διατριβής της Eva Augsten (2004). Κατά την επεξεργασία του παρασιτοκτόνου Alachlor ο πιο μικρός

χρόνος $t_{30\text{W}}$ (κανονικοποιημένος χρόνος για ακτινοβολία σταθερής ισχύος 30W) που απαιτήθηκε για την απομάκρυνση του 50% του TOC ήταν λιγότερο από 5 λεπτά. Το αποτέλεσμα αυτό αναφέρεται για συγκέντρωση καταλύτη 20mg/L, θερμοκρασία 50°C και συγκέντρωση H_2O_2 11mM. Ο μεγαλύτερος χρόνος $t_{30\text{W}}$ που απαιτήθηκε για 50% απομά-

κρυνση του TOC ήταν 190 λεπτά και αφορούσε συγκέντρωση καταλύτη 2mg/L, θερμοκρασία 20°C και συγκέντρωση H_2O_2 8mM. Για την επίτευξη του 90% απομάκρυνση απαιτήθηκαν χρόνοι 3 με 6 φορές μεγαλύτεροι παρά για 50% απομάκρυνση. Η εφαρμογή της μεθόδου για μίγμα των φυτοφαρμάκων Diuron, Alachlor, Chlorfenvinphos, Isoproturon και Atrazine μελετήθηκε για την περίπτωση 10ppm συγκέντρωσης για το καθένα και 30ppm. Για 50% απομάκρυνση του TOC στην περίπτωση των 10ppm για το καθένα, ο χρόνος που χρειάστηκε ήταν 10 λεπτά ενώ 35 λεπτά για την περίπτωση των 30ppm [17].



3.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας - TOC

3.2 Όργανα-Συσκευές

3.3 Αντιδραστήρια

3.4 Μεθοδολογία

3.5 Πειραματική Διαδικασία

3.1 ΟΛΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ - TOC

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon) εκφράζει την ολική συγκέντρωση των οργανικών ενώσεων σε mg C ανά λίτρο δείγματος. Ο προσδιορισμός του TOC αποτελεί γρήγορη και άμεση μέθοδο μέτρησης της οργανικής ύλης στο δείγμα και εφαρμόζεται ακόμα και όταν η συγκέντρωση των οργανικών είναι πολύ μικρή ή όταν ο προσδιορισμός των οργανικών ουσιών με άλλη μέθοδο δεν είναι ακριβής,

Η μέτρηση του TOC είναι ανεξάρτητη από το βαθμό οξείδωσης της οργανικής ύλης μια και στην περίπτωση αυτή η οξείδωση της οργανικής ύλης είναι πλήρης. Ακόμη στη μέτρηση TOC δεν υπεισέρχονται άλλες μη οργανικές ενώσεις οι οποίες συνεισφέρουν στην απαίτηση οξυγόνου όπως συμβαίνει στη μέτρηση του BOD και του COD.

Ο προσδιορισμός της ποσότητας του οργανικά δεσμευμένου άνθρακα, βασίζεται στην απλοποίηση των οργανικών μορίων και την μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο μπορεί στη συνέχεια να μετρηθεί ποσοτικά. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση θερμότητας, οξυγόνου, υπεριώδους ακτινοβολίας, χημικών οξειδωτικών, ή ένα συνδυασμό των παραπάνω. Η ποσοτική μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να γίνει με την βοήθεια υπέρυθρου αναλυτή.

Τα κυριότερα κλάσματα του TOC είναι TOC σε σωματιδιακή μορφή και το διαλυμένο (DTCO). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μέγεθος των πόρων που συνίσταται για διήθηση έτσι ώστε να κατακρατείται το κλάσμα του TOC που βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή σε ένα διάλυμα είναι 0,45 μm .

Κατά τη μέτρηση του TOC σε ένα δείγμα προσδιορίζονται οι ακόλουθοι παράμετροι:

- Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TC)
- Ανόργανος Άνθρακας (IC)
- Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)
- Μη Πτητικού Οργανικού Άνθρακα (NOPC)
- Πτητικού Οργανικού Άνθρακα (POC) [1].

3.2 ΟΡΓΑΝΑ-ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Κατά την πραγματοποίηση της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκαν:

- Total Organic Carbon Analyzer
1010 O-I Analytical (Εικόνα 6)



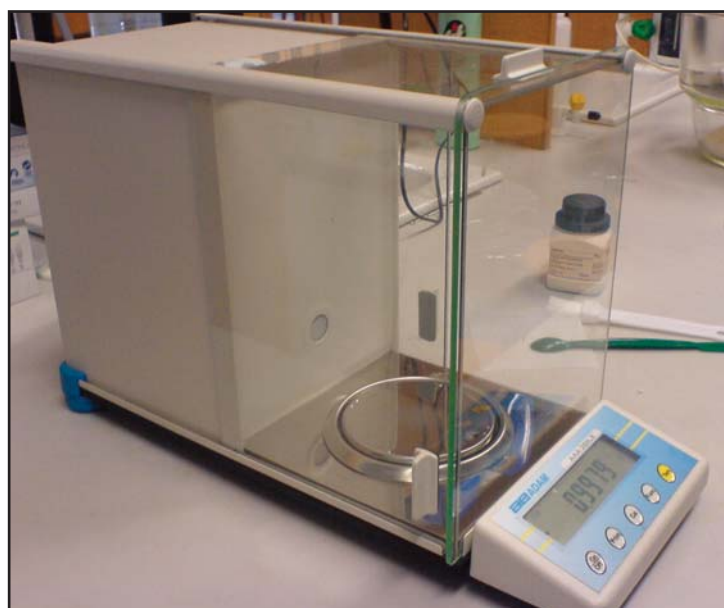
Εικόνα 6. Αναλυτής οργανικού άνθρακα.

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

- Αυτοσχέδιος αντιδραστήρας με ακτινοβολία UV-A
Lamp 125 Watt - Osram (Εικόνα 11)
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
Velp Scientifica
- Heated Ultrasonic cleaners
Ultrasons-H (Εικόνα 7)
- Ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών
ADAM AAA250LE (Εικόνα 8)
- Πολυπαραμετρικό όργανο μέτρησης διαλυμένου οξυ-
γόνου, αγωγιμότητας, θερμοκρασίας, pH
WTW InoLab Multilevel 3 (Εικόνα 9)



Εικόνα 7. Heated Ultrasonic cleaners.



Εικόνα 8. Ζυγός ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών.

3.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Φυτοφάρμακα

10330000	Atrazine	Dr. Ehrenstorfer Gmb
	HCA	
	6-Chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1.3.5-triazine-2.4-diamine	
	IUPAC	
	6-Chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1.3.5-triazine-2.4-diamine	
	Formula	C8H14ClN5
	Mol.Weight	215,69
	Water content	0,1%
	Det. Purity	99,5%
13480000	Fenitrothion	Dr. Ehrenstorfer GmbH
	CA	
	O,O-Dimethyl O-(4-nitro-m-tolyl) phosphorothioate	
	IUPAC	
	O,O-Dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate	
	Formula	C9H12NO5PS
	Mol.Weight	277,24
	Water content	0,0%
	Det. Purity	97,7%

Sodium sulfite anhydrous

Assay>98% (RT) $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}$ Mr 126,04
Fluka

Iron (II) sulphate

heptahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
MERCK

Hydrogen peroxide solution 35%

MERCK

Peroxid-Test (strips)

MERCK



3.4 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην εργασία αυτή, εξετάστηκε η αποδοτικότητα των μεθόδων προχωρημένης χημικής οξειδωσης Fenton και Photo-Fenton στην αποικοδόμηση δύο διαφορετικών φυτοφαρμάκων σε ξεχωριστά υδατικά διαλύματα. Εξετάστηκαν εναλλακτικές πειραματικές συνθήκες ανάπτυξης των μεθόδων, εφαρμόζοντας διάφορους συνδυασμούς οξειδωτικού και καταλύτη. Συγκεκριμένα για κάθε πειραματική σειρά δημιουργήθηκαν επιμέρους δείγματα τα οποία καλύπτουν ένα εύρος οξειδωτικού (16,62 mM με 66,48 mM) και καταλύτη (0,4465 mM με 1,7856 mM) σε όξινο περιβάλλον (pH 3-3,5 για Dark-Fenton και pH ≈ 2,5 για Photo-Fenton). Έγιναν μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα αρχικά μη επεξεργασμένα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης σε κάθε συστατικό, και ακολούθως στα εξεργασμένα δείγματα που προέκυψαν. Με την επεξεργασία επιτεύχθηκε απομάκρυνση οργανικού φορτίου σε κάθε επιμέρους διάλυμα και μείωση του TOC. Το ποσοστό (%) απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε κάθε διάλυμα προκύπτει από τη σχέση:

$$TOC_{\text{removal}}(\%) = 100 \frac{TOC_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}(\text{mg/L}) - TOC_{\text{ΤΕΛΙΚΟ}}(\text{mg/L})}{TOC_{\text{ΑΡΧΙΚΟ}}(\text{mg/L})}$$

Για κάθε πειραματική σειρά θα επιλέγθηκαν οι συνθήκες της μεθόδου (συνδυασμός οξειδωτικού και καταλύτη) για τις οποίες επιτεύχθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικού φορτίου. Για την επιλογή του “βέλτιστου” συνδυασμού έχουν ληφθεί υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως η οικονομία της αντίδρασης, καθώς και οι περιορισμοί που καθορίζονται από την υφιστάμενη νομοθεσία για τα όρια συγκεντρώσεων σιδήρου στα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Στη συνέχεια, για της συνθήκες που έχουν επιλεχθεί, μελετήθηκε η χρονική εξέλιξη της χημικής οξειδωσης με μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα σε τακτά διαστήματα και επιλέχθηκε ο βέλτιστος χρόνος επεξεργασίας. Από τις καμπύλες απομάκρυνσης οργανικού άνθρακα ως προς το χρόνο θα υπολογιστεί η συνολική τάξη της αντίδρασης.

3.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

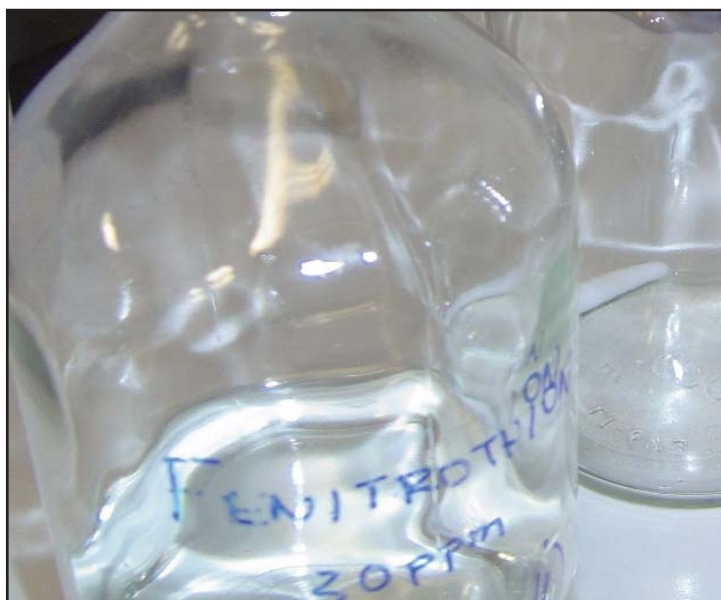
■ Προετοιμασία διαλύματος

1. Διάλυμα Atrazine 30 ppm

Ζυγίζεται 0,0300g Atrazine (Det. Purity 99,5%) σε στερεή κρυσταλλική μορφή και διαλύεται σε 1 λίτρο απΐονισμένου νερού (Milli-Q) δημιουργώντας διάλυμα συγκέντρωσης 30 mg/l.

2. Διάλυμα Fenitrothion 30 ppm

Ζυγίζεται 0,0300g Fenitrothion (Det. Purity 97,7%) σε υγρή μορφή και διαλύεται σε 1 λίτρο απΐονισμένου νερού (Milli-Q) δημιουργώντας διάλυμα συγκέντρωσης 30 mg/l.



Εικόνα 8. Αποθήκευση διαλυμάτων σε φιάλες του ενός λίτρου.

■ Εκτέλεση του πειράματος

Αντίδραση Fenton

1. Βάζουμε 100 ml διαλύματος φυτοφαρμάκου σε κωνική φιάλη και προσθέτουμε perhydrol 35% w/w H₂O₂ με τη χρήση μικροπιπέτας.

2. Έλεγχος pH με τη χρήση ηλεκτρονικού οργάνου μέτρησης pH.

3. Ρύθμιση pH στα επιθυμητά επίπεδα (pH < 3,5) προσθέτοντας σταγόνες πυκνού H₂SO₄ (1 M).

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton



Εικόνα 9. Πολυπαραμετρικό όργανο μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου, αγωγιμότητας, θερμοκρασίας, pH.

4. Προσθέτουμε Fe^{2+} υπό την στερεή μορφή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

5. Τοποθέτηση της αντίδρασης σε μαγνητικό αναδευτήρα για 24 ώρες χωρίς φως.



Εικόνα 10. Αντίδραση Dark-Fenton (συνεχής ανάδευση χωρίς φως).

5. Τοποθέτηση της αντίδρασης σε μαγνητικό αναδευτήρα για 2 ώρες μέσα σε αντιδραστήρα κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία UV-A. Στους Αντιδραστήρες υπάρχει σύστημα ψύξης που περιορίζει την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 40°C .



Εικόνα 11. Αντίδραση Photo-Fenton (συνεχής ανάδευση υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A).

Αντίδραση Photo Fenton

1. Βάζουμε 100 ml διαλύματος φυτοφαρμάκου σε κωνική φιάλη και προσθέτουμε perhydrol 35% w/w H_2O_2 με τη χρήση μικροπιπέτας.

2. Έλεγχος pH με τη χρήση ηλεκτρονικού οργάνου μέτρησης pH.

3. Ρύθμιση pH στα επιθυμητά επίπεδα ($\text{pH} \approx 2,5$) προσθέτοντας σταγόνες πυκνού H_2SO_4 (1 M).

4. Προσθέτουμε Fe^{2+} υπό την στερεή μορφή $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

■ Τέλος αντίδρασης

1. Ανίχνευση H_2O_2 στο διάλυμα με Peroxide test (strips).

2. Λήξη αντίδρασης με την χρήση sodium sulfite για την μετατροπή του υπολειπόμενου H_2O_2 σε οργανικό οξειδοαναγωγικό δείκτη.

3. Φίλτρωση και τοποθέτηση δείγματος σε ψυγείο και παραμονή του εκεί μέχρι να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του TOC.



Εικόνα 12,13. Φίλτραση και τοποθέτηση δειγμάτων σε ψυγείο.



4.1 Εισαγωγή

4.2 Οξείδωση Atrazine

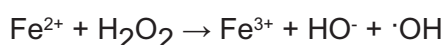
4.3 Οξείδωση Fenitrothion

4.4 Σύγκριση οξείδωσης Atrazine και Fenitrothion

4.5 Αποτίμηση Κόστους

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης και συγκεκριμένα η αντίδραση Fenton, αποτελεί τα τελευταία χρόνια αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών. Το μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και δισθενούς ιόντος σιδήρου (Fe^{2+}) χρησιμοποιείται για την καταλυτική διάσπαση του H_2O_2 σε $HO\cdot$, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.



Η δημιουργία των ριζών υδροξυλίου εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το pH, η δόση δισθενή σιδήρου, η αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 και η αναλογία μεταξύ του οργανικού φορτίου και του H_2O_2 .

Οι παραγόμενες ρίζες $\cdot OH$ αντιδρούν με πληθώρα οργα-

νικών ενώσεων, που στη συγκεκριμένη περίπτωση μελετάται για τα φυτοφάρμακα Atrazine και Fenitrothion. Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για την παρούσα μελέτη είναι εμπνευσμένες από τη βιβλιογραφία και τις ήδη υπάρχουσες έρευνες. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στις παραγράφους που ακολουθούν.

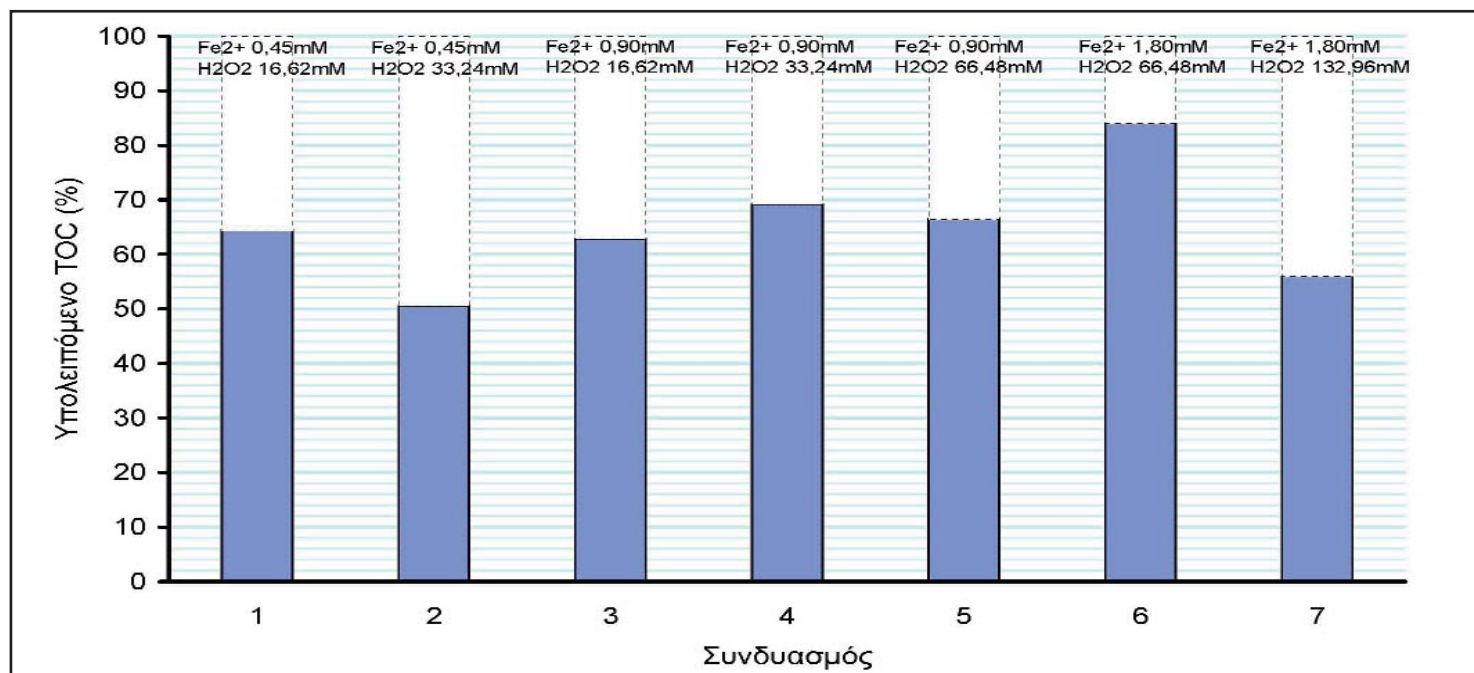
4.2 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ATRAZINE

Πίνακας 4.1 Μέτρηση TOC αρχικού διαλύματος συγκέντρωσης 30 ppm

	TOC(mg/L)
blank 1	0
blank 2	6,29
ATZ 30ppm (πειραματικό)	13,74
ATZ 30ppm (θεωρητικό)	13,35

4.2.1 DARK-FENTON

Ο 1^{ος} κύκλος πειραμάτων περιλάμβανε μια σειρά συνδυασμών στα οποία καλύφθηκε ένα εύρος συγκεντρώσεων οξειδωτικού (16,62mM με 66,48mM) και καταλύτη (0,45mM με 1,80mM) σε όξινο περιβάλλον (pH 3-3,5) για 24 ώρες χωρίς φως. Αυτό έγινε για να γίνει μια πρώτη εκτίμηση για το πώς οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 και του



Γράφημα 4.1 Σύγκριση εναλλακτικών πειραματικών συνθηκών ανάπτυξης της Μεθόδου Dark Fenton για την αποικοδόμηση της Atrazine.

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

Fe^{2+} , επηρεάζουν την ικανότητα της μεθόδου για απομάκρυνση του οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Γράφημα 4.1.

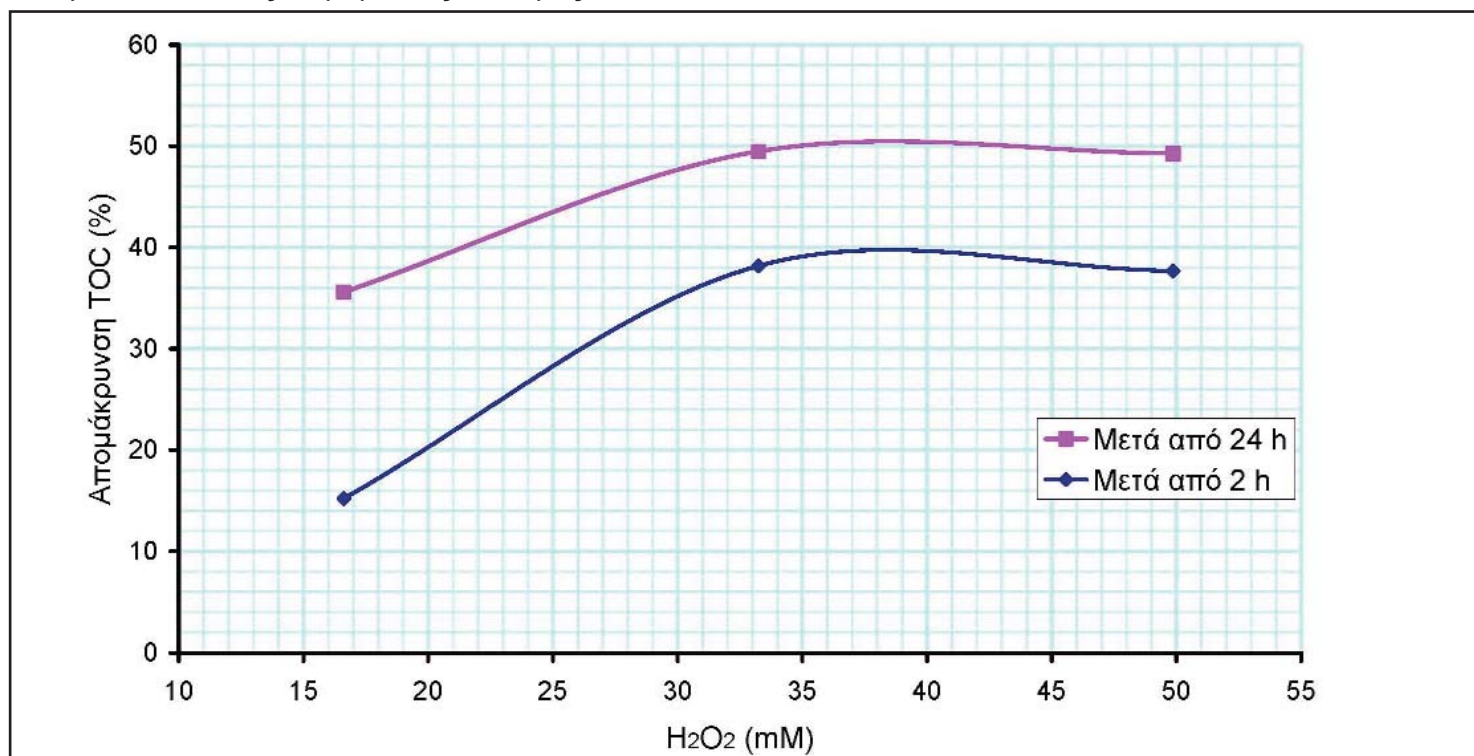
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο πιο πάνω γράφημα, ο συνδυασμός που επιφέρει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου, είναι ο “συνδυασμός 2”. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση οξειδωτικού 33,24mM και Fe^{2+} 0,45mM επιτεύχθηκε απομάκρυνση 49,5% του οργανικού φορτίου, μετά από 24 ώρες επεξεργασίας χωρίς φως. Για συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου 0,45mM παρατηρούνται ικανοποιητικές απομακρύνσεις. Οι συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου 0,90 και 1,80mM είναι αρκετά υψηλές και λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς που προκύπτουν από τη νομοθεσία για χαμηλές συγκεντρώσεις Fe^{2+} (5mg/l) στις επεξεργασμένες εκροές, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται μικρότερες συγκεντρώσεις.

Για σταθερή συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου στα 0,45mM, πραγματοποιήθηκαν επιμέρους αντιδράσεις και μελετήθηκε πώς επηρεάζεται η αποδοτικότητα της μεθόδου για εναλλακτικές πειραματικές συνθήκες.

Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν δύο νέες αντιδράσεις με αυξημένη συγκέντρωση οξειδωτικού. Η μεταβολή της αποδοτικότητας της αντίδρασης για σταθερή συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου (0,45mM), σταθερό pH, χωρίς φως και μεταβλητή συγκέντρωση οξειδωτικού παρουσιάζονται στο πιο κάτω γράφημα ως συνάρτηση της απομάκρυνσης του TOC και της συγκέντρωσης H_2O_2 . Στο γράφημα 4.2 παρουσιάζονται δύο καμπύλες, για χρόνο επεξεργασίας 24 και 2 ωρών.

Για 24 ώρες χρόνο αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι για μια πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στο διάλυμα, αυξήθηκε και η αποδοτικότητα του αντιδραστήριου (από 35,6% απομάκρυνση TOC σε 49,5%). Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 δεν προκάλεσε σημαντικές αυξομειώσεις στα αποτελέσματα.

Η μεταβολή της αποδοτικότητας του αντιδραστήριου Fenton λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του H_2O_2 , μελετήθηκε και για χρόνο επεξεργασίας 2 ωρών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ανάλογη συμπεριφορά όπως και για 24 ώρες επεξεργασίας.

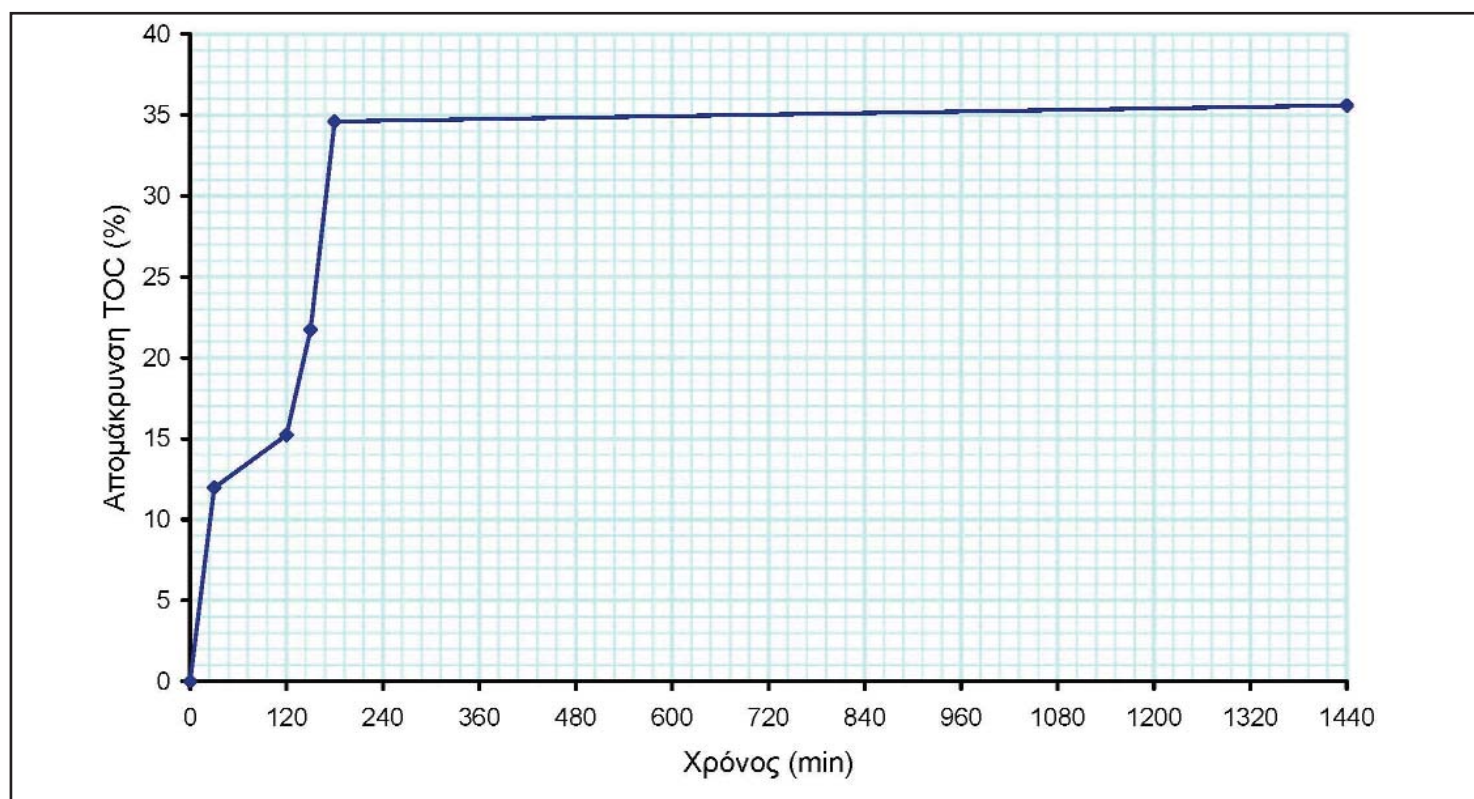


Γράφημα 4.2 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση της Atrazine με Dark-Fenton.

Στη συνέχεια ο συνδυασμός για συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου 0,45mM και υπεροξειδίου του υδρογόνου 16,62mM επιλέχθηκε για να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη της οξείδωσης. Λήφθηκαν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, και μετρήθηκε το υπολειπόμενο TOC.

Παρατηρήθηκε ότι μεγάλο μέρος της αντίδρασης ολοκληρώθηκε σε χρόνο περίπου 4 ωρών και δεν υπήρχε

σημαντική απομάκρυνση μέχρι και τη λήξη της αντίδρασης στις 24 ώρες. Καθόλη τη διάρκεια της αντίδρασης λαμβάνονταν μετρήσεις για το υπολειπόμενο H_2O_2 στο διάλυμα. Στις 24 ώρες είχαν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις μικρότερες των 5mg/l που δείχνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό H_2O_2 είχε καταναλωθεί. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο πιο κάτω πίνακα και στο Γράφημα 4.3.



Γράφημα 4.3 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Dark-Fenton κατά την αποικοδόμηση της Atrazine (Συγκέντρωση $Fe^{2+}=0,45mM$ και $H_2O_2=16,62mM$).

4.2.2 PHOTO-FENTON

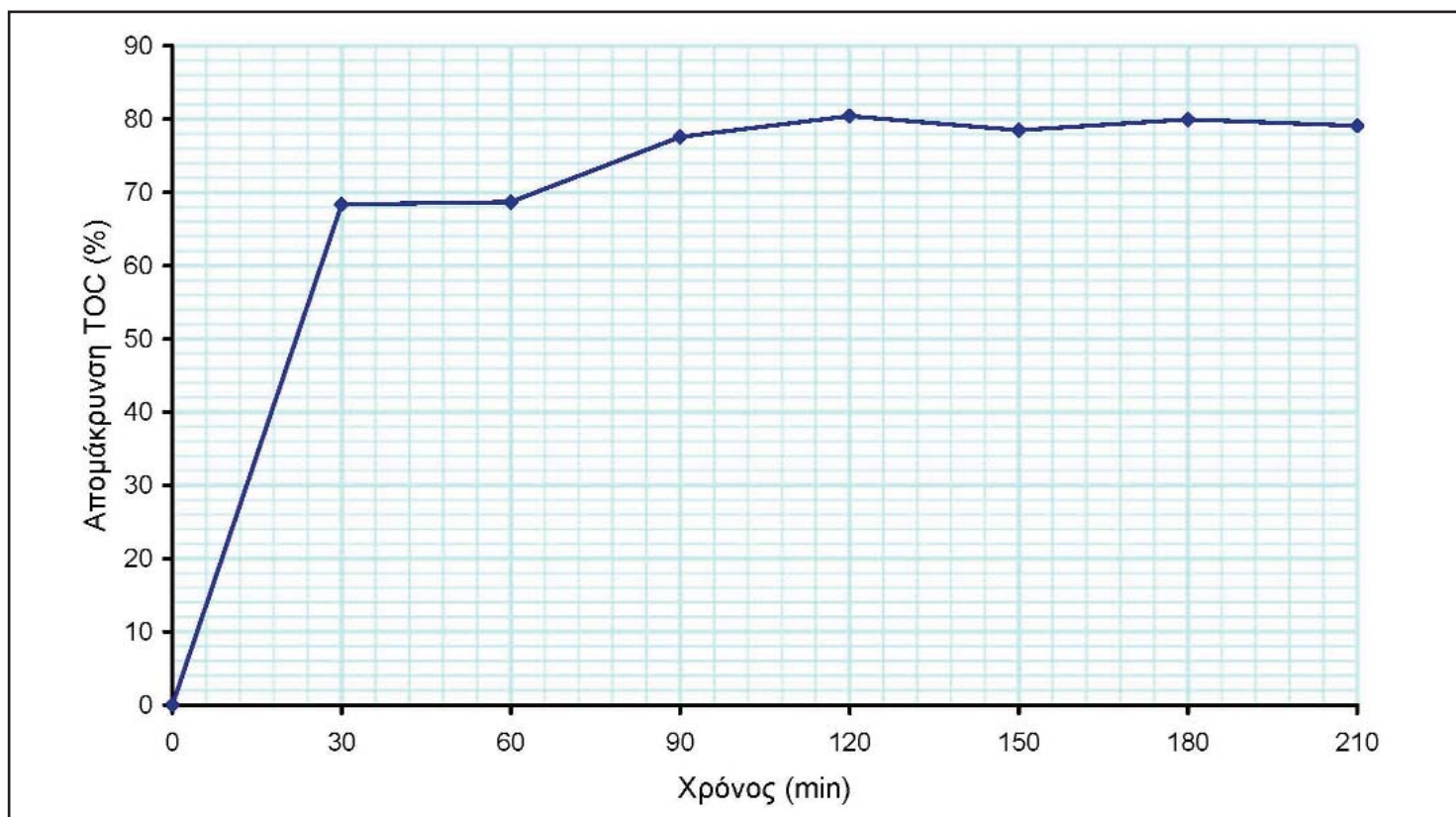
Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση του αντιδραστήριου Fenton αυξάνεται σημαντικά με την ακτινοβολία του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως γνωστή και ως αντίδραση Photo-Fenton. Η αύξηση στο ρυθμό αποικοδόμησης του οργανικού συστατικού οφείλεται στην αναγωγή του σχηματισθέντος τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}).

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν για τη διάσπαση της Atrazine με Dark Fenton,

πραγματοποιήθηκαν ανάλογοι συνδυασμοί και για Photo-Fenton. Μελετήθηκε λοιπόν πως μεταβάλλεται η αποδοτικότητα της μεθόδου με το χρόνο κάτω από συνεχή ακτινοβολία UV-A, για συγκέντρωση 0,45mM σιδήρου και 16,62mM υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Η ακτινοβολία του συστήματος προσδίδει στη μέθοδο σημαντική αύξηση της αποδοτικότητας. Στα 30 λεπτά έχει παρατηρηθεί μεγάλη μείωση του οργανικού φορτίου, ενώ η απομάκρυνση συνεχίζεται με την πάροδο του χρόνου όπου για χρόνο επεξεργασίας δύο ωρών φαίνεται να έχει πραγματοποιηθεί το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης.

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton



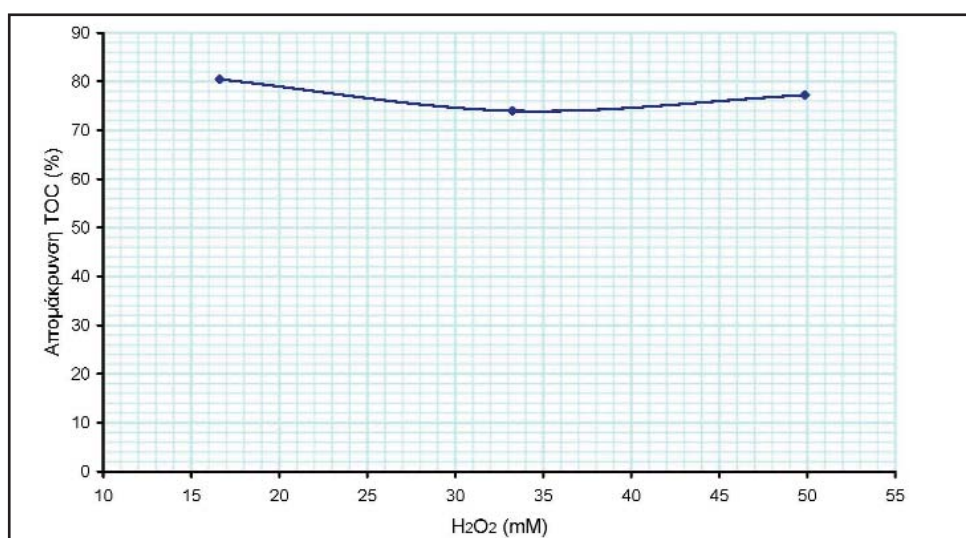
Γράφημα 4.4 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Photo-Fenton UVA κατά την αποικοδόμηση της Atrazine (Συγκέντρωση $\text{Fe}^{2+}=0,45\text{mM}$ και $\text{H}_2\text{O}_2=16,62\text{mM}$).

Μετά τις 2 ώρες η απομάκρυνση του TOC παραμένει σχεδόν σταθερή. Στις 2 ώρες όταν είχε μετρηθεί το υπολειπόμενο H_2O_2 παρατηρήθηκε ότι είχε καταναλωθεί και αυτό δικαιολογεί το γεγονός ότι μετά το χρονικό αυτό σημείο δεν είχαμε περαιτέρω απομάκρυνση. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Γράφημα 4.4. Η μεταβολή της απομάκρυνσης του TOC ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του H_2O_2 μελετήθηκε για 2 ώρες χρόνο επεξεργασίας σε υπεριώδη ακτινοβολία και συγκέντρωση Fe^{2+} 0,45mM (βλέπε Γράφημα 4.5).

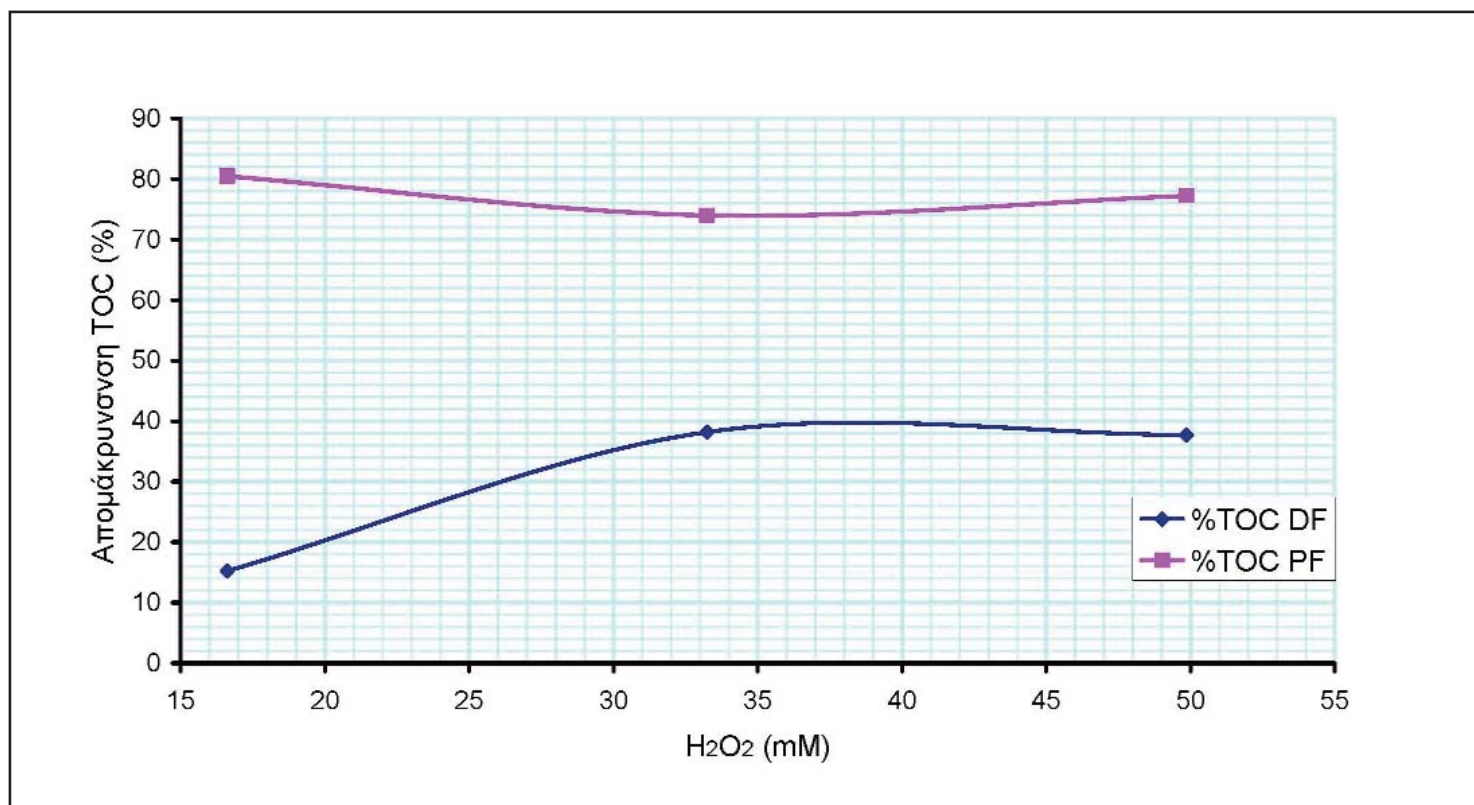
Το αποτέλεσμα που προέκυψε δεν είναι το αναμενόμενο. Η καμπύλη παρουσιάζει ελάχιστο για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 32,24mM σε αντίθεση με τη καμπύλη για Dark-Fenton (βλέπε Γράφημα 4.2) η οποία παρουσίαζε μέγιστο. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην πολυπλοκό-

τητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την επεξεργασία.

Η σύγκριση όσο αφορά την απομάκρυνση TOC για τις μεθόδους Dark και Photo-Fenton αποδίδεται με το Γράφημα 4.6.



Γράφημα 4.5 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση της Atrazine με Photo-Fenton UVA για χρόνο αντίδρασης 2 ώρες.



Γράφημα 4.6 Σύγκριση Dark και Photo-Fenton UVA υπό την επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H₂O₂ στην αποικοδόμηση της Atrazine. Χρόνος επεξεργασίας 2 ώρες.

4.3 ΟΞΕΙΔΩΣΗ FENITROTHION

Πίνακας 4.7 Μέτρηση TOC αρχικού διαλύματος συγκέντρωσης 30 ppm

	TOC (mg/L)
blank	3,75
FNT 30ppm (πειραματικό)	11,09
FNT 30ppm (θεωρητικό)	11,69

4.3.1 DARK-FENTON

Όπως και για την Atrazine έτσι και για το Fenitrothion πραγματοποιήθηκε η ίδια σειρά συνδυασμών με τους οποίους καλύφθηκε ένα εύρος συγκεντρώσεων οξειδωτικού (16,62mM με 66,48mM) και καταλύτη (0,45mM με 1,80mM). Το pH της αντίδρασης είχε ρυθμιστεί σε όξινο περιβάλλον (pH 3-3,5) και η διάρκεια της αντίδρασης ήταν ομοίως 24h χωρίς φως. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο Γράφημα 4.7. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Γράφημα 4.7, ο

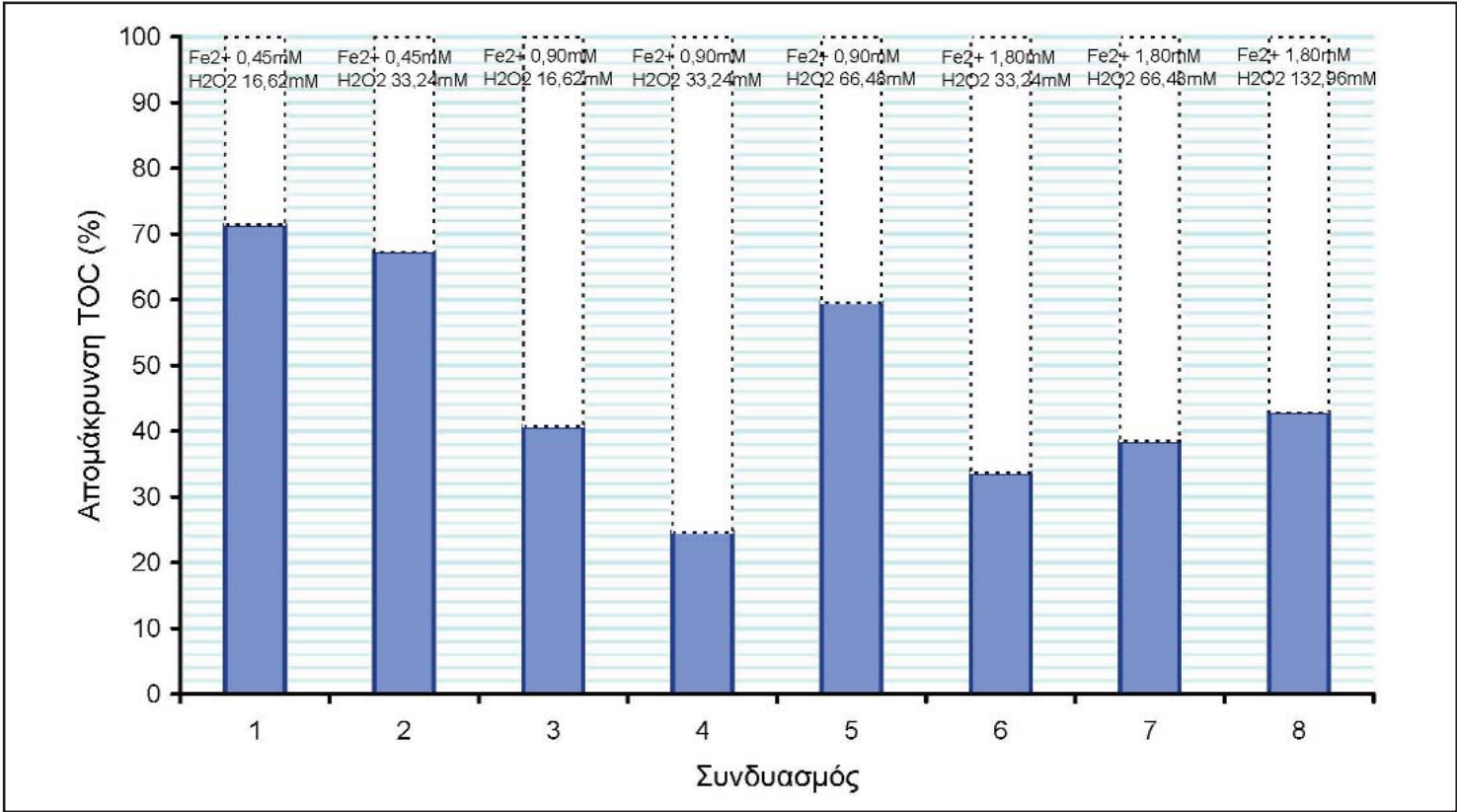
συνδυασμός που επιφέρει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικού φορτίου, είναι ο “συνδυασμός 1”. Συγκεκριμένα για συγκέντρωση οξειδωτικού 16,62mM και Fe²⁺ 0,45mM επιτεύχθηκε απομάκρυνση 71,4% του οργανικού φορτίου, μετά από 24 ώρες επεξεργασίας χωρίς φως. Για συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου 25ppm παρατηρούνται οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις. Οι συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου 0,90 και 1,80mM είναι λιγότερο αποδοτικές.

Για σταθερή συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου στα 0,45mM, πραγματοποιήθηκαν επιμέρους αντιδράσεις και μελετήθηκε πώς επηρεάζεται η αποδοτικότητα της μεθόδου για εναλλακτικές πειραματικές συνθήκες.

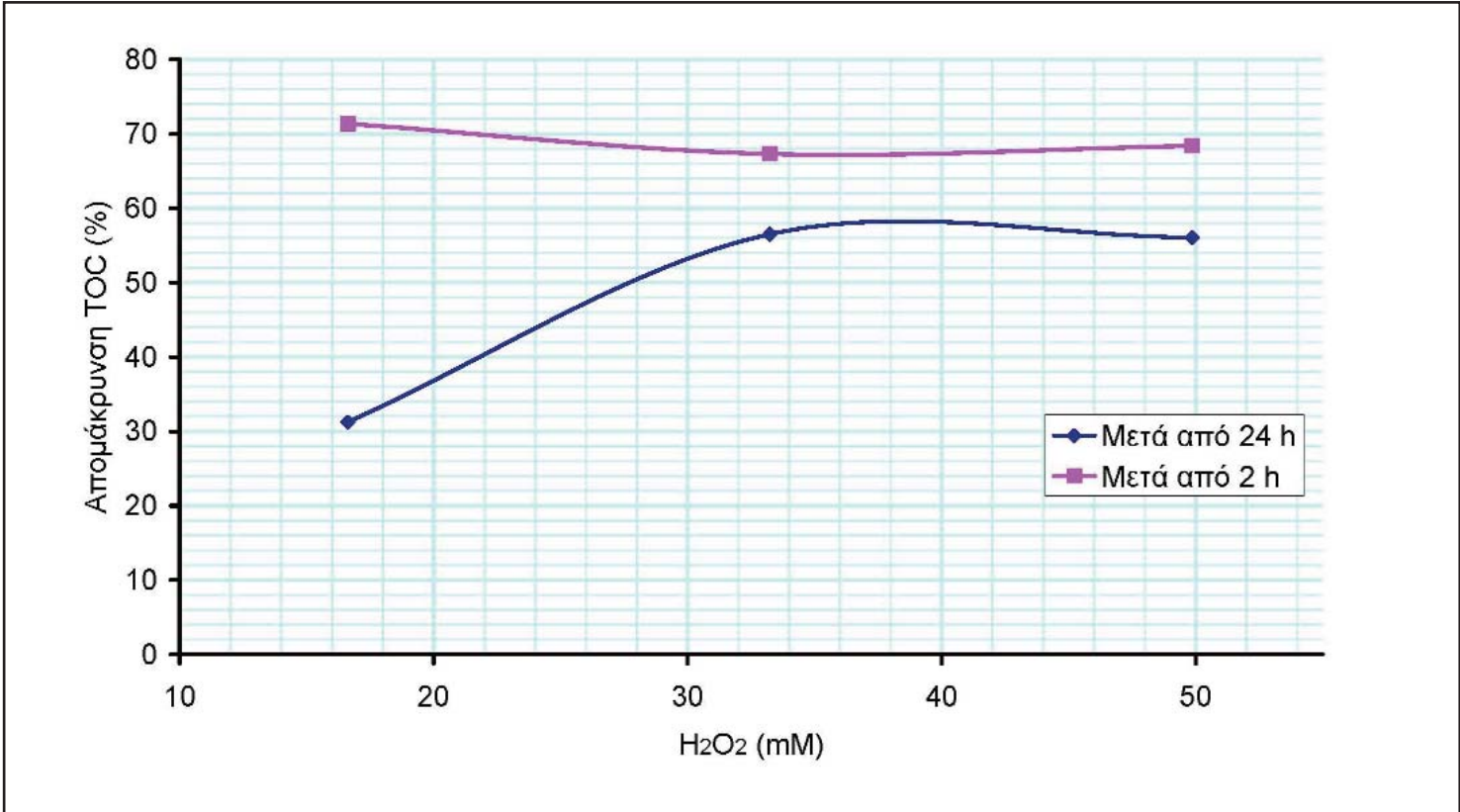
Για χρόνο αντίδρασης 24 και 2 ωρών, μελετήθηκαν οι περιπτώσεις για εύρος συγκεντρώσεων H₂O₂ από 16,62 μέχρι 49,86mM (Γράφημα 4.8).

Στη συνέχεια ο συνδυασμός για συγκεντρώσεις δισθενούς σιδήρου 0,45mM και υπεροξειδίου του υδρογόνου

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton



Γράφημα 4.7 Σύγκριση εναλλακτικών πειραματικών συνθηκών ανάπτυξης της Μεθόδου Dark Fenton για την αποικοδόμηση του Fenitrothion.



Γράφημα 4.8 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H₂O₂ στην αποικοδόμηση του Fenitrothion με Dark-Fenton.

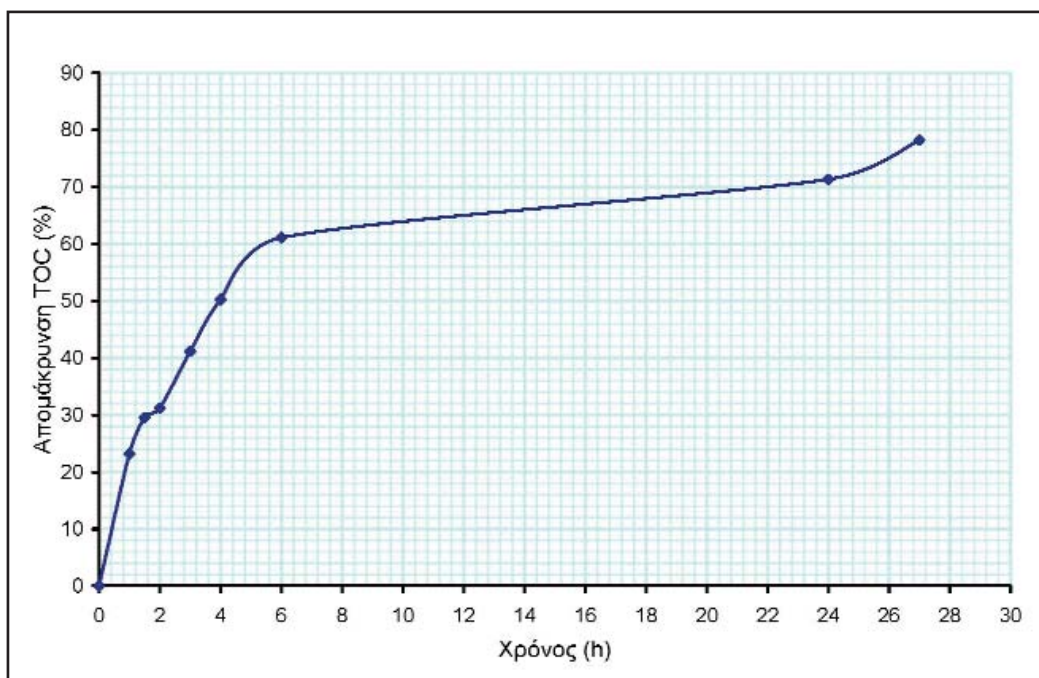
16,62mM, επιλέχθηκε για να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη της οξειδωσης. Λήφθηκαν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, και μετρήθηκε το υπολειπόμενο TOC. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 4.9 που ακολουθεί.

Παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος της αντίδρασης έχει ολοκληρωθεί μέχρι την 6^η ώρα. Ελέγχοντας το υπολειπόμενο H_2O_2 στο διάλυμα σε κάθε χρονικό βήμα, μας έδινε την δυνατότητα να γνωρίζουμε αν η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί. Η αντίδραση συνεχίστηκε μέχρι να μην υπάρχουν ενδείξεις υπολειπόμενου H_2O_2 . Η αντίδραση ολοκληρώθηκε την 27^η ώρα επιτυγχάνοντας ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα 78,2%.

4.3.2 PHOTO-FENTON

Οι πειραματικές συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν για διάσπαση του Fenitrothion με Dark-Fenton, εφαρμόστηκαν και για Photo-Fenton. Μελετήθηκε λοιπόν πως μεταβάλλεται η αποδοτικότητα της μεθόδου με το χρόνο κάτω από συνεχή ακτινοβολία UV-A, για συγκέντρωση 0,45mM σιδήρου και 16,62mM υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Γράφημα 4.10 που ακολουθεί.

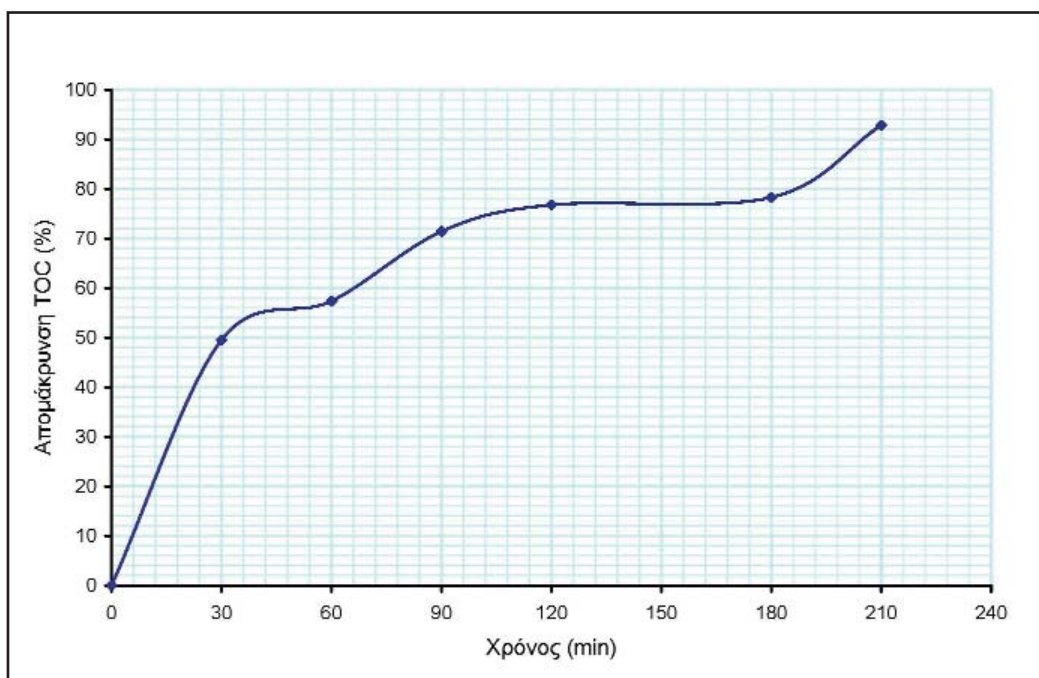
Παρατηρείται μια συνεχής απομάκρυνση του οργανικού φορτίου καθώς ο χρόνος αντίδρασης προχωρά. Στις 2 ώρες επιτεύχθηκε 76,7% απομάκρυνση του TOC



Γράφημα 4.9 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Dark-Fenton κατά την αποικοδόμηση του Fenitrothion (Συγκέντρωση $Fe^{2+}=0,45mM$ και $H_2O_2=16,62mM$).

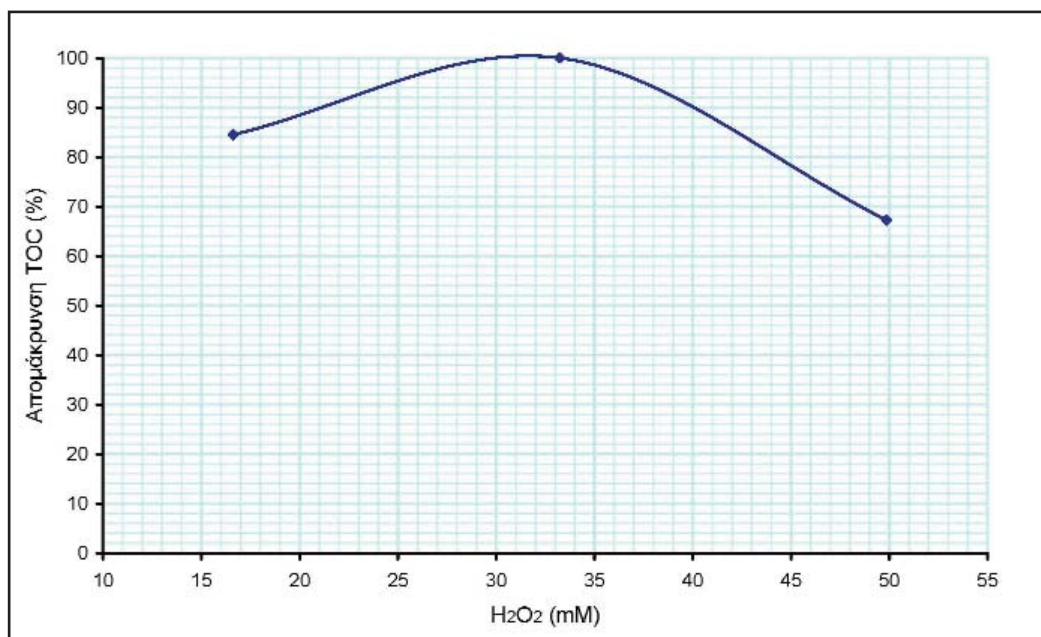
ενώ με το πέρας 3 ωρών η απομάκρυνση είχε φτάσει το 92,8%. Στις 3 ώρες είχε παρατηρηθεί ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου είχε εξαντληθεί κάτι που ορίζει και τη λήξη της αντίδρασης.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν για χρόνο αντίδρασης 2 ωρών, άλλοι δύο συνδυασμοί με συγκέντρωση οξειδωτι-



Γράφημα 4.10 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Photo-Fenton UVA κατά την αποικοδόμηση του Fenitrothion (Συγκέντρωση $Fe^{2+}=0,45mM$ και $H_2O_2=16,62mM$).

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

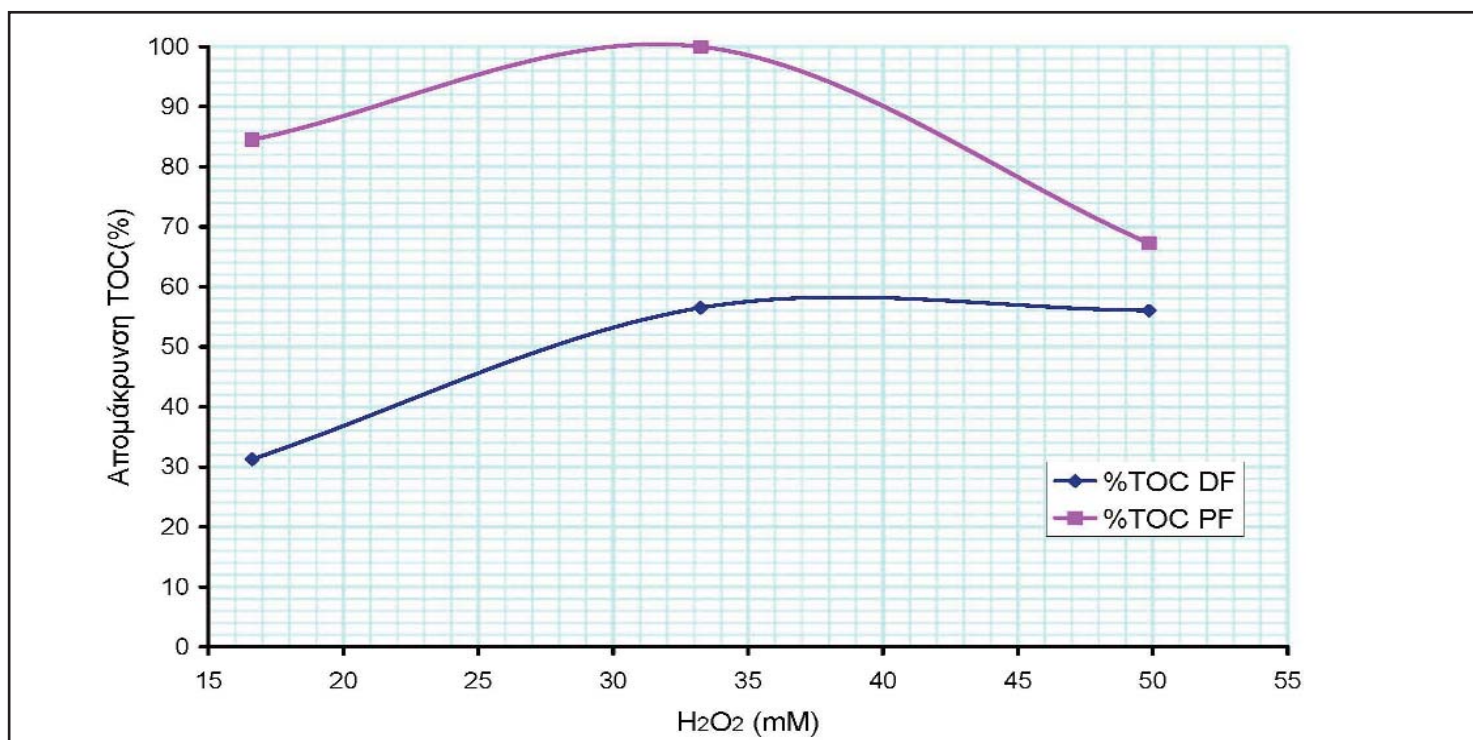


Γράφημα 4.11 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση του Fenitrothion με Photo-Fenton UVA για χρόνο αντίδρασης 2 ώρες.

κού διπλάσια και τριπλάσια. Η συγκέντρωση δισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,45mM.

Με την αύξηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε 32,24mM είχαμε αύξηση της αποδοτικότητας της αντίδρασης και απομάκρυνση 100% του TOC. Επιτεύχθηκε

δηλαδή ανοργανοποίηση του Fenitrothion. Περαιτέρω αύξηση στη συγκέντρωση οξειδωτικού προκάλεσε μειωμένη απομάκρυνση TOC. Η μορφή της καμπύλης στο γράφημα 4.11 μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η περίσσεια H_2O_2 δρα ως ανασταλτικός παράγοντας και μειώνει την απόδοση της μεθόδου. Συγκρίνοντας την αποτελεσματικότητα του αντιδραστηρίου Fenton με και χωρίς φως, συμπεραίνουμε πως η ακτινοβολία του συστήματος αυξάνει κατά πολύ την απόδοση της μεθόδου. Η διαφορά της αποδοτικότητας για Dark και Photo-Fenton φαίνεται στο Γράφημα 4.12.

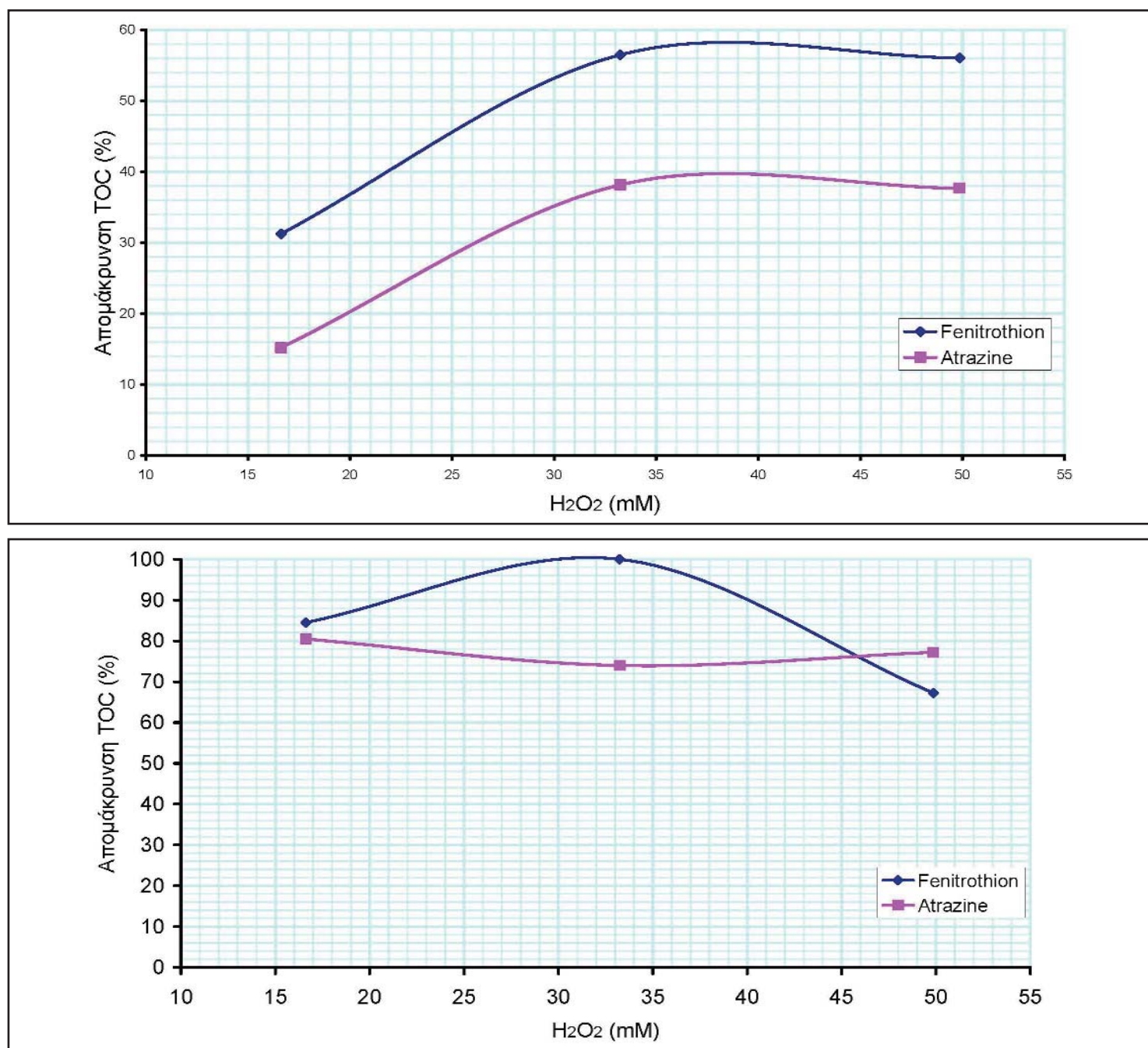


Γράφημα 4.12 Σύγκριση Dark και Photo-Fenton UVA υπό την επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση του Fenitrothion. Χρόνος επεξεργασίας 2 ώρες.

4.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ATRAZINE ΚΑΙ FENITROTHION

Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα για την αποικοδόμηση της Atrazine και του Fenitrothion παρατηρούμε σημαντική διαφορά στη δυσκολία διάσπασης τους. Η Atrazine επιδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση από το Fenitrothion για επεξεργασία χωρίς ακτινοβολία. Η αντίσταση της Atrazine μειώνεται με την ακτινοβολήση του συστήματος και επιτυγχάνονται πολύ καλύτερες απομακρύνσεις

του TOC. Το Fenitrothion το οποίο παρουσιάζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης με Dark Fenton, ανοργανοποιείται εντελώς (100% απομάκρυνση) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Η Atrazine έχοντας στη δομή της ένα δακτύλιο ο οποίος παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας, είναι πολύ πιο δύσκολο να διασπαστεί. Η σύγκριση των δύο αποδίδεται γραφικά στο Γράφημα 4.13 και 4.14 που ακολουθούν.



Γράφημα 4.13,14 Σύγκριση της αποτελεσματικότητας της μεθόδου Dark-Fenton κα Photo-Fenton UVA για Atrazine και Fenitrothion σε χρόνο αντίδρασης 2 ώρες.

4.5 ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΚΟΣΤΟΥΣ

Εφόσον οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν απέδειξαν τη δραστικότητα τους στην αποικοδόμηση οργανικού φορτίου στα νερά, η δυνατότητα εφαρμογής τους πρέπει μελετηθεί. Ο σκοπός της ακόλουθης αποτίμησης κόστους είναι να συγκριθούν προσεγγιστικά οι μέθοδοι που αναπτύσσονται και οι παράγοντες που τις επηρεάζουν. Οι υπολογισμοί βασίζονται σε πρόχειρες εκτιμήσεις και δεν συμπεριλαμβάνονται όλοι οι παράγοντες.

Σε πολλές περιπτώσεις, ο στόχος της εφαρμοζόμενης τεχνολογίας δεν είναι η πλήρης ανοργανοποίηση των περιεχόμενων ουσιών, αλλά η επίτευξη της οικονομικά βέλτιστης αποικοδόμησης, που σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες (π.χ. βιολογικές) θα επιτύχουν το επιθυμητό τελικό αποτέλεσμα.

Η Photo-Fenton σε σχέση με την Dark-Fenton όσο αφορά το κόστος μειονεκτεί ως προς τις απαιτήσεις ενέργειας αλλά απαιτεί κατά πολύ μικρότερους χρόνους επεξεργασίας. Το κόστος των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται είναι το ίδιο αφού οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιες.

Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει μια πρόχειρη σύγκριση της εκτιμώμενης κατανάλωσης ενέργειας για 50 και 80% απομάκρυνση του TOC από αρχικά διαλύματα 30ppm φυτοφαρμάκου με Photo-Fenton. Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι pH≈2,5, συγκέντρωση Fe²⁺ 0,45mM και H₂O₂ 16,62mM σε αντιδραστήρα με λαμπτήρα UV-A ισχύς 150W.

Η εκτιμώμενη κατανάλωση ενέργειας (E_s) σε kWh/Kg TOC υπολογίζεται με τη σχέση:

$$E_s = \frac{n \cdot P_{uv} \cdot t}{[\Delta TOC] \cdot V}$$

όπου

■ P_{UV} (kW) είναι η ηλεκτρική ισχύς του λαμπτήρα = 150W

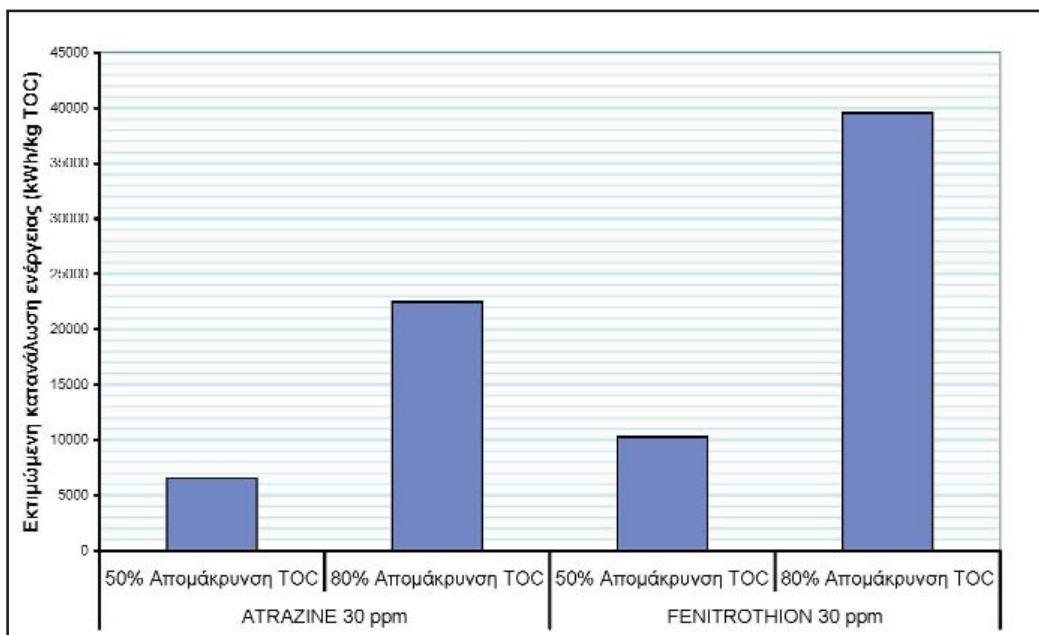
■ [ΔTOC] (kg) είναι η μάζα του TOC που απομακρύνεται (για 50 και 80%)

■ t (h) είναι ο χρόνος επεξεργασίας για να επιτευχθεί το [ΔTOC]

■ V (L) είναι ο όγκος διαλύματος (1L) που επεξεργάζεται με ακτινοβολία UV-A

■ n είναι ο συντελεστής απόδοσης του συστήματος (έστω ότι είναι 0,8) [16].

Η εκτιμώμενη κατανάλωση ενέργειας E_s μπορεί να υπο-



Γράφημα 4.15 Εκτίμηση απαιτήσεων ενέργειας για την απομάκρυνση του 50 και 80% του TOC με Photo-Fenton.

λογιστεί για 1m³ διαλύματος που θα επεξεργαστεί για να επιτευχθεί απομάκρυνση 50 και 80 % TOC της συγκεκριμένης ουσίας.

Στο κόστος επεξεργασίας θα συνυπολογισθούν και τα

έξοδα για τα αντιδραστήρια $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και Hydrogen peroxide solution 35% ως τιμή (σε ευρώ) της ουσίας που απαιτείται για επεξεργασία ενός m^3 διαλύματος με συγκέντρωση φυτοφαρμάκου 30ppm.

Για να επιτευχθεί συγκέντρωση $0,45\text{mM Fe}^{2+}$ σε ένα m^3 διαλύματος απαιτούνται $124\text{g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Η απαιτούμενη ποσότητα Hydrogen peroxide solution 35% για να επιτευχθεί συγκέντρωση $16,62\text{mM H}_2\text{O}_2$ σε ένα m^3 διαλύματος είναι 1440ml . Η μάζα σε kg υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας με την πυκνότητα του διαλύματος.

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1440\text{ml} \times 1,13\text{g/ml} = 1630\text{g}$$

Η τιμή για την αγορά των αντιδραστηρίων αυτών μεταβάλλεται από διάφορους παράγοντες όπως η εταιρία που πωλεί το προϊόν, η ποσότητα της παραγγελίας, η διαθεσιμότητα της στην αγορά κ.α. Θεωρούμε ως ενδεικτική τιμή για την αγορά του Iron (II) sulphate heptahydrate την τιμή $0,30 \text{ ευρώ/kg}$ και για την αγορά Hydrogen peroxide solution 35% την τιμή $1,18 \text{ ευρώ/kg}$ [17].

Για την περίπτωση που μελετάται συγκέντρωση Fe^{2+} $0,45\text{mM}$ και H_2O_2 $16,62 \text{ mM}$, το κόστος ανά m^3 θα είναι:

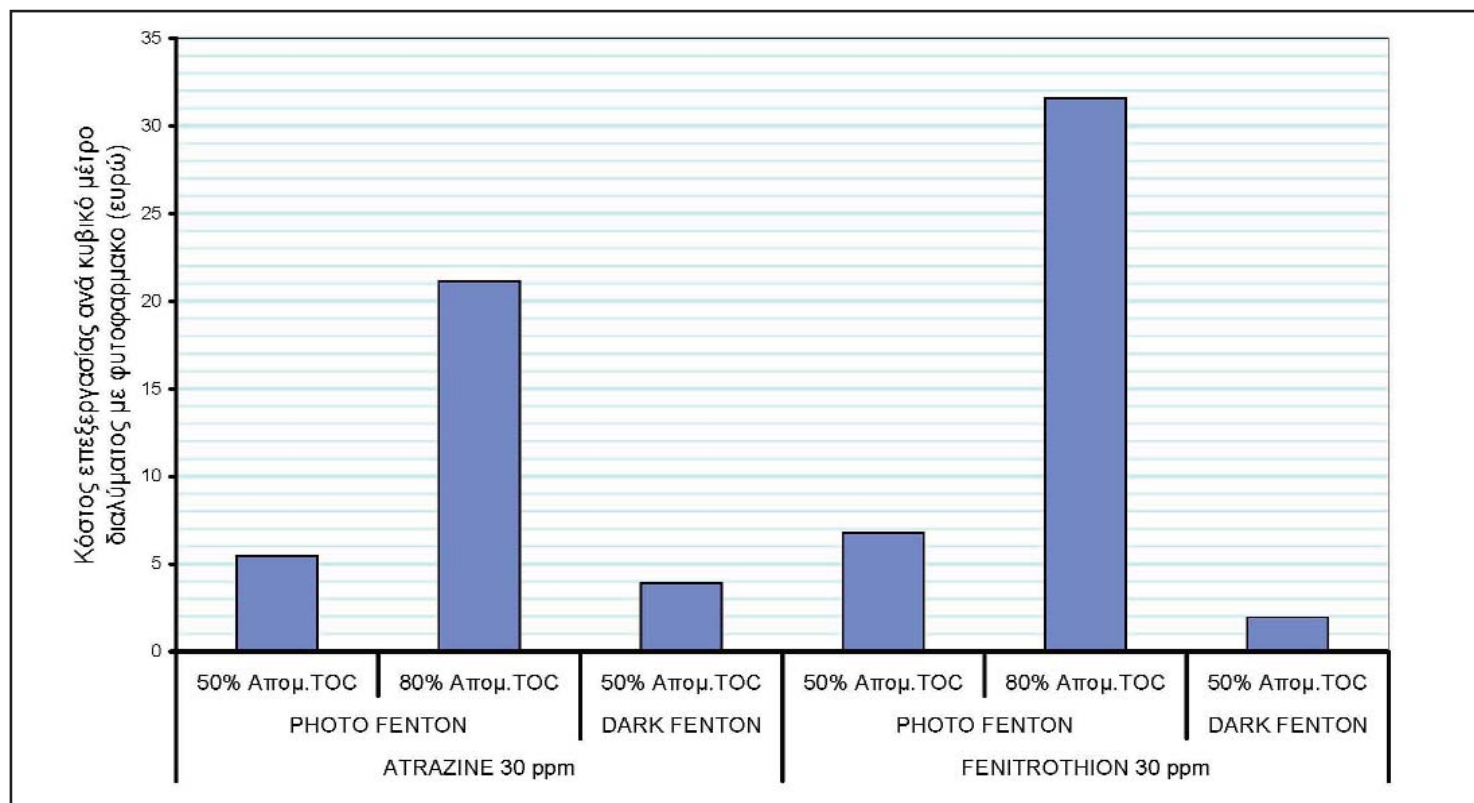
$$\text{Price}_{\text{Fe}^{2+}} = 124 \cdot 10^{-3} \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \times 0,30 \text{ ευρώ/kg} = 37,2 \cdot 10^{-3} \text{ ευρώ/m}^3 \text{ pesticide 30ppm}$$

$$\text{Price}_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1630 \cdot 10^{-3} \text{ ml Hydrogen peroxide solution 35\%} \times 1,18 \text{ ευρώ/kg}$$

$$= 1920 \cdot 10^{-3} \text{ ευρώ/m}^3 \text{ pesticide 30ppm}$$

Στο Γράφημα 4.16 που ακολουθεί παρατίθενται τα κόστη επεξεργασίας για τις μεθόδους Dark και Photo Fenton λαμβάνοντας υπόψη τα έξοδα αγοράς των χημικών αντιδραστηρίων και την κατανάλωση ενέργειας για φωτισμό του υδατικού διαλύματος (για Photo-Fenton).

Μια γενικευμένη εκτίμηση του κόστους επεξεργασίας διαλυμάτων που περιέχουν συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων αποδεικνύει ότι το επιθυμητό ποσοστό αποικοδόμησης επηρεάζει σημαντικά το κόστος. Όταν το αντιδραστήριο Fenton ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία UV-A οι χρόνοι επεξεργασίας είναι πολύ μικροί για να επιτευχθεί



Γράφημα 4.16 Εκτίμηση κόστους για την απομάκρυνση του 50 και 80% του TOC με Photo-Fenton και του 50% με Dark-Fenton.

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

το 50% της απομάκρυνσης του TOC. Περαιτέρω επεξεργασία αυξάνει σημαντικά τους χρόνους επεξεργασίας και κατ'επέκταση το κόστος για τις απαιτήσεις ενέργειας. Στη παρούσα μελέτη το κόστος επικεντρώθηκε στην αγορά των βασικών αντιδραστηρίων της αντίδρασης Fenton και των ενεργειακών απαιτήσεων για το φωτισμό του συστήματος. Με τη μέθοδο Dark Fenton το Fenitrothion έτυχε 50% αποικοδόμηση του TOC σε χρόνο 31 λεπτών που αποτελεί και την πιο οικονομική λύση. Για την Atrazine δεν ήταν εφικτό να επιτευχθεί το 50% της απομάκρυνσης του TOC με συγκέντρωση H_2O_2 16,62mM. Το 50% επιτεύχθηκε με διπλασιασμό της συγκέντρωσης H_2O_2 και χρόνο παραμονής 24 ωρών. Η αποτίμηση του κόστους επεξεργασίας και η σύγκριση των μεθόδων Dark και Photo-Fenton δεν είναι πλήρης αφού δεν λήφθηκαν υπόψη όλοι οι οικονομικοί παράγοντες. Άλλοι παράγοντες που πρέπει να συμπεριληφθούν για μια πιο ολοκληρωμένη οικονομική μελέτη είναι:

- Οι χρόνοι κράτησης
- Η κατασκευή των απαιτούμενων δεξαμενών
- Οι ηλεκτρικές εγκαταστάσεις και εξοπλισμός
- Συστήματα παρατήρησης και ελέγχου της ποιότητας
- Η αγορά χημικών για όξυνση και ουδετεροποίηση του υδατικού διαλύματος
- Έξοδα συντήρησης
- Έξοδα προσωπικού και ώρες εργασίας
- Συνδυασμός με άλλες συμβατικές μεθόδους για περαιτέρω επεξεργασία
- Απαιτούμενη ποιότητα εκροής.

Κεφαλαίο 5 Συμπεράσματα-Εισηγήσεις

Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας δείχνουν ότι η ταχύτητα διάσπασης του ολικού οργανικού φορτίου (TOC) των ουσιών που μελετήθηκαν, επιταχύνεται σημαντικά με την φωτοαγωγή του αντιδραστήριου Fenton. Η μέθοδος Photo-Fenton και ο συνδυασμός ενός ομογενούς συστήματος UV-A ακτινοβολίας/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ επιτυγχάνει υψηλό βαθμό αποικοδόμησης της Atrazine και πλήρης ανοργανοποίηση του Fenitrothion. Ο βαθμός οξείδωσης της οργανικής ύλης επηρεάστηκε από πολλούς παράγοντες όπως είναι ο χρόνος αντίδρασης, η δομή της ουσίας και η συγκέντρωση του H_2O_2 . Το pH είχε ρυθμιστεί περίπου στο 2,5 για Photo-Fenton και στο 3,0 για Dark-Fenton για το σύνολο των αντιδράσεων. Η μέγιστη απομάκρυνση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) με Dark-Fenton για υδατικό διάλυμα με Atrazine ήταν το 50,2%. Οι πειραματικές συνθήκες που αντιστοιχούν σε αυτό το αποτέλεσμα είναι συγκέντρωση H_2O_2 66,48 mM, Fe^{2+} 0,45mM και 24 ώρες χρόνος επεξεργασίας. Με Photo-Fenton για χρόνο αντίδρασης 2 ωρών, συγκέντρωση H_2O_2 16,62mM και Fe^{2+} 0,45mM απομακρύνθηκε το 89,4% του TOC. Το Fenitrothion παρουσίασε λιγότερη αντίσταση συγκριτικά με την atrazine, επιτυγχάνοντας ολική απομάκρυνση του TOC με Photo-Fenton (χρόνος αντίδρασης 2 ώρες, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ =32,24mM, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ =0,45mM) και 78,2% με Dark-Fenton (χρόνος αντίδρασης 27 ώρες, $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ =16,62mM, $\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$ =0,4464mM). Το ότι η Atrazine παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό δυσκολίας από το Fenitrothion μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα αντίδρασης δεν εξαρτάται μόνο από το οργανικό φορτίο αλλά και από τη συγκεκριμένη δομή του. Κάποιες ουσίες αποικοδομούνται ευκολότερα από κάποιες άλλες. Ωστόσο η ανοργανοποίηση της Atrazine ήταν αναμενόμενο να είναι ατελής, αφού και με εφαρμογή άλλων ΠΟΜΑ δεν ήταν εφικτή.

Η συγκέντρωση του H_2O_2 καθορίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την απόδοση του αντιδραστήριου. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν επαρκεί και απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση. Η συγκέντρωση πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική. Η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε καλύτερες απομακρύνσεις του TOC. Υπερβολική αύξηση δημιουργεί περίσσεια H_2O_2 το οποίο δρα ανασταλικά στην αντίδραση και μειώνεται η αποδοτικότητα της.

Σύμφωνα με οικονομικά κριτήρια που αναπτύχθηκαν στη παράγραφο 4.5 οι πειραματικές συνθήκες που επιφέρουν τις βέλτιστες απομακρύνσεις δεν είναι πάντα και οι πιο λειτουργικές. Όπως διαπιστώθηκε θα ήταν οικονομικά πιο σύμφωρο να επιδιώκεται το 50% της απομάκρυνσης του TOC παρά το 80%. Λόγω της πολυπλοκότητας της χημείας του Fe^{2+} στα υδατικά διαλύματα και των μονοπατιών οξείδωσης των οργανικών φορτίων, είναι αναγκαίο οι μελέτες σε εργαστηριακή κλίμακα να διερευνούνται περισσότερο για να αποφασιστούν οι καλύτερες και λειτουργικότερες πειραματικές συνθήκες για να εφαρμοστούν οι μέθοδοι αυτοί σε βιομηχανικό επίπεδο.

Τα πλεονεκτήματα από το συνδυασμό της Dark και της Photo-Fenton για την οξείδωση του οργανικού φορτίου είναι:

- Αποτελεσματικότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος
- Προσβολή σε μεγάλο φάσμα οργανικών ενώσεων
- Εύκολος χειρισμός διότι δεν απαιτείται εξειδικευμένος τεχνικός εξοπλισμός
- Αποδοτικότητα
- Λιγότερες απαιτήσεις σε ενέργεια
- Λιγότερα επενδυτικά έξοδα
- Προϊόντα λιγότερο επικίνδυνα.

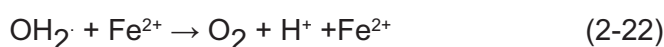
Για το αντιδραστήριο Fenton παρουσιάζονται και τα εξής μειονεκτήματα:

- Είναι δραστικό σε χαμηλές τιμές pH οπότε απαιτείται εξουδετέρωση του επεξεργασμένου αποβλήτου πριν την απόρριψη
- Κατανάλωση ενός ποσοστού σιδήρου το οποίο μετατρέπεται σε τρισθενή και μπορεί να καθιζάνει
- Επιπρόσθετη επεξεργασία για την αφαίρεση του προστιθέμενου σιδήρου.

Προοπτικές μεθόδου

Οι εφαρμογές του αντιδραστήριου Fenton περιλαμβάνουν επεξεργασία όχι μόνο υγρών αποβλήτων, αλλά και υπόγειων υδάτων όπου και εκεί υφίσταται πρόβλημα από την χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Στην περίπτωση αυτή, η μέθοδος εφαρμόζεται από μόνη της ή ως προεπεξεργασία ή μετεπεξεργασία της βιολογικής κύριας επεξεργασίας.

Στην περίπτωση επεξεργασίας ρυπασμένων υπόγειων υδάτων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι δυνατόν να λάβουν χώρα διάφορες ανταγωνιστικές αντιδράσεις μεταξύ των οξειδωτικών μέσων και φυσικών οργανικών συστατικών, μειώνοντας τη διαθέσιμη ποσότητα των υπαρχόντων ρύπων. Για την υπερνίκηση του φαινομένου αυτού, χρησιμοποιούνται αυξημένες ποσότητες H_2O_2 , σχηματίζοντας το λεγόμενο τροποποιημένο αντιδραστήριο Fenton, το οποίο προκαλεί την πραγματοποίηση των ακόλουθων αντιδράσεων.



Οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του αντιδραστηρίου Fenton για την επεξεργασία υπογείων υδάτων είναι:

- Η προσρόφηση των υφιστάμενων ρύπων
- Η παρουσία των φυσικών ορυκτών που δρουν ως καταλύτες στη θέση του Fe^{2+}
- Η ανταγωνιστική δέσμευση και καταστροφή των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου.

Όπως έχει αποδειχθεί η απαιτούμενη δόση H_2O_2 αυξάνεται με την αύξηση του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{OW}) του υπάρχοντος ρύπου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση του αντιδραστηρίου Fenton δεν πραγματοποιείται μόνο για *ex-situ* επεξεργασία ρυπασμένων υπογείων υδάτων. Αντίθετα, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η εφαρμογή του *in-situ*, με απευθείας διοχέτευση του αντιδραστηρίου στο υπέδαφος και συγκεκριμένα μέσα στο υπάρχον πλούμιο ρύπανσης [7,8].

Η μέθοδος Photo-Fenton είναι μια σχετικά φτηνή και αποτελεσματική μέθοδος για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Η εφαρμογή της μεθόδου σε φυσικά οικοσυστήματα με την αλληλεπίδραση συστατικών του πυθμένα και οργανικών στα νερά, παρουσία ηλιακού φωτός (για περιοχές με σημαντική ηλιοφάνεια) μπορεί να επιφέρει σημαντική μείωση του ενεργειακού κόστους [9].

Είναι δυνατόν η μέθοδος photo Fenton να εφαρμοστεί σε συνδυασμό και με άλλες μεθόδους για τη λειτουργία μιας εγκατάστασης ολοκληρωμένης επεξεργασίας μη βιοδιασπώμενων ουσιών. Η μέθοδος Photo-Fenton θα χρησιμοποιείται για την προεπεξεργασία του συστήματος διασπώντας τις περιεχόμενες στα υγρά απόβλητα μη βιοδιασπάσιμες ουσίες, σε απλούστερη βιοαποδομήσιμη μορφή. Στη συνέχεια τα προεπεξεργασμένα υγρά απόβλητα θα μπορούν να οδηγούνται σε βιοαντιδραστήρα όπου με τη δράση της ενεργούς βιομάζας θα επιτυγχάνεται η ολοκληρωμένη επεξεργασία των αποβλήτων. Η επεξεργασία θα λαμβάνει χώρα σε αερόβιες συνθήκες για την ταχύτερη δράση της βιομάζας και τον μετασχηματισμό των βιοαποδομήσιμων ουσιών σε CO_2 και H_2O . Οι επεξεργασμένες εκροές μπορούν να οδηγούνται σε κάποιο υδάτινο αποδέκτη ή να χρησιμοποιούνται άμεσα ανάλογα με την ποιότητα των νερών εκροής.

Στο σύστημα αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί η ηλιακή ενέργεια, μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και φιλική προς το περιβάλλον, με την εφαρμογή φωτοβαλταϊκών συστημάτων καλύπτοντας έτσι και τις απαιτήσεις της εγκατάστασης σε ενέργεια.

- [1] **Περιβαλλοντική γεωργία** Γιάννης Θ. Πολυράκης (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΨΥΧΑΛΟΥ)
- [2] **Ενόργανη Χημική Ανάλυση** Ιωάννης Ν. Παπαδογιάννης, Βικτώρια Φ. Σαμανίδου
- [3] **Έλεγχος Ρύπανσης Νερών – Πανεπιστημιακές σημειώσεις** Αλέξανδρος Π. Οικονομόπουλος
- [4] **Σύγχρονες Μέθοδοι Στη Χημική Ανάλυση** 2^η έκδοση PECSOK/ SHIELDS/ CAIRNS/ McWILLIAM – Απόδοση στα Ελληνικά Σταύρος Βολιώτης (ΕΚΔΟΣΕΙΣ Γ.Α. ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΟΣ)
- [5] **Μηχανική υγρών αποβλήτων – Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση** 4^η έκδοση METCALF&EDDY (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ)
- [6] **Υδατική Χημεία – Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές** Νικόλαος Π. Νικολαΐδης (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ)
- [7] **Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους** Ευάγγελος Γιδαράκος, Μαρία Αϊβαλιώτη (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΥΓΟΣ)
- [8] **Επικίνδυνα Απόβλητα – Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση** Ευάγγελος Γιδαράκος (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΥΓΟΣ)
- [9] **Ανάπτυξη έρευνας για την διάσπαση δύσκολα αποικοδομήσιμων και τοξικών οργανικών ενώσεων με χρήση της μεθόδου χημικής οξείδωσης Fenton** Μαρία Κωνσταντίνου
- [10] **Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος** Τριαντάφυλλος Αλμπάνης
- [11] **Χημεία Περιβάλλοντος** Θ.Κουϊμτζή, Κ.Φυτιάου, Κ.Σαμαρά – Κωνσταντίνου (ΕΚΔΟΣΕΙΣ UNIVERSITY STUDIO PRESS)
- [12] **Φυτοφάρμακα Και Επιπτώσεις Στην Υγεία** Στέλλα Κάννα – Μιχαηλίδου (Παρουσίαση)
- [13] **Περιβαλλοντικά Μοντέλλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον Αέρα, Νερό και έδαφος** Jerald L. Schnoor/ Μετάφραση Βασίλειος Γκέκας
- [14] **Εγχειρίδιο Γεωργικών Φαρμάκων** Μπαλαγιάννης Π. (ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΤΑΜΟΥΛΗΣ Α.)
- [15] **Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes** Margarita Hincapie Perez, Gustavo Penuela, Manuel I. Maldonado, Octavio Malato, Pilar Fernandez-Ibanez, Isabel Oller, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato (2006)
- [16] **Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater** M.I. Badawy, Montaser Y. Ghaly, Tarek A. Gad-Allah (2005)
- [17] **Effects of the parameters temperature, iron concentration and irradiation on the reaction rate of the Photo-Fenton process using Alachlor as a model compound (Master Thesis)** Eva Augsten (2004)
- [18] **Solar photo-fenton treatment of EU priority substances – process parameters and control strategies (Doctoral Thesis)** DI Wolfgang Gernjak (2006)
- [19] **Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by Photo-Fenton reaction** Aly S. Derbalah, Nobutake Nakatani, Hiroshi Sakugawa (2004)

Παράρτημα Α

ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

Πίνακας 4.1 Μέτρηση TOC αρχικού διαλύματος Atrazine συγκέντρωσης 30 ppm

	TOC(mg/L)
blank 1	0,00
blank 2	6,29
ATZ 30ppm (exp value)	13,74
ATZ 30ppm (theo value)	13,35

Πίνακας 4.2 Σύγκριση εναλλακτικών πειραματικών συνθηκών ανάπτυξης της Μεθόδου Dark Fenton για την αποικοδόμηση της Atrazine.

A/A	Διάρκεια (hr)	H ₂ O ₂ (v/v)	H ₂ O ₂ (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC _{removal}
1	24	0,05%	16,62	25	0,45	8,85	35,6
2	24	0,10%	33,24	25	0,45	6,94	49,5
3	24	0,05%	16,61	50	0,89	8,64	37,1
4	24	0,10%	33,24	50	0,89	9,50	30,8
5	24	0,20%	66,48	50	0,89	9,13	33,6
6	24	0,20%	66,48	100	1,79	11,54	16,0
7	24	0,40%	132,96	100	1,79	7,69	44,0

Πίνακας 4.3 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H₂O₂ στην αποικοδόμηση της Atrazine με Dark-Fenton.

A/A	Διάρκεια (hr)	H ₂ O ₂ (v/v)	H ₂ O ₂ (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC _{removal}
1	24	0,05	16,62	25	0,45	8,85	35,6
2	24	0,1	33,24	25	0,45	6,94	49,5
3	24	0,15	49,86	25	0,45	6,97	49,3
4	24	0,2	66,48	25	0,45	6,83	50,3

1	2	0,05	16,62	25	0,45	11,65	15,2
2	2	0,1	33,24	25	0,45	8,49	38,2
3	2	0,15	49,86	25	0,45	8,56	37,7

Πίνακας 4.4 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Dark-Fenton κατά την αποικοδόμηση της Atrazine (Συγκέντρωση $\text{Fe}^{2+}=0,45\text{mM}$ και $\text{H}_2\text{O}_2=16,62\text{mM}$).

A/A	Διάρκεια (min)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe (II) (ppm)	Fe (II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC removal
1	30	0,05	16,62	25	0,45	12,10	12,0
2	120	0,05	16,62	25	0,45	11,65	15,2
3	150	0,05	16,62	25	0,45	10,7	21,7
4	180	0,05	16,62	25	0,45	8,99	34,6
5	1440	0,05	16,62	25	0,45	8,85	35,6

Πίνακας 4.5 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Photo-Fenton κατά την αποικοδόμηση της Atrazine (Συγκέντρωση $\text{Fe}^{2+}=0,45\text{mM}$ και $\text{H}_2\text{O}_2=16,62\text{mM}$)

A/A	Διάρκεια (min)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe (II) (ppm)	Fe (II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC removal
1	30	0,05	16,62	25	0,45	4,35	68,4
2	60	0,05	16,62	25	0,45	4,30	68,7
3	90	0,05	16,62	25	0,45	3,08	77,6
4	120	0,05	16,62	25	0,45	2,68	80,5
5	150	0,05	16,62	25	0,45	2,95	78,5
6	180	0,05	16,62	25	0,45	2,75	80,0
7	210	0,05	16,62	25	0,45	2,87	79,1

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

Πίνακας 4.6 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση της Atrazine με Photo-Fenton UVA για χρόνο αντίδρασης 2 hr.

A/A	Διάρκεια (min)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	% TOC removal
1	120	0,05	16,62	25	0,45	2,69	80,5
2	120	0,1	33,24	25	0,45	3,58	74,0
3	120	0,15	49,86	25	0,45	3,13	77,2

Πίνακας 4.7 Μέτρηση TOC αρχικού διαλύματος Atrazine συγκέντρωσης 30 ppm

	TOC (ppm)
blank	3,75
FNT 30ppm (exp value)	11,09
FNT 30ppm (theo value)	11,69

Πίνακας 4.8 Σύγκριση εναλλακτικών πειραματικών συνθηκών ανάπτυξης της Μεθόδου Dark Fenton για την αποικοδόμηση του Fenitrothion.

A/A	Διάρκεια (hr)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	% TOC removal
1	24	0,05%	16,62	25	0,45	3,18	71,4
2	24	0,10%	33,24	25	0,45	3,63	67,3
3	24	0,05%	16,61	50	0,89	6,57	40,8
4	24	0,10%	33,24	50	0,89	8,35	24,7
5	24	0,20%	66,48	50	0,89	4,48	59,6
6	24	0,10%	33,24	100	1,79	7,35	33,7
7	24	0,20%	66,48	100	1,79	6,82	38,5
8	24	0,40%	132,96	100	1,79	6,34	42,9

Πίνακας 4.9 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση του Fenitrothion με Dark-Fenton.

A/A	Διάρκεια (hr)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC removal
1	24	0,05	16,62	25	0,4464	3,1756	71,36
2	24	0,1	33,24	25	0,4464	3,6273	67,29
3	24	0,15	49,86	25	0,4464	3,505	68,39
1	2	0,05	16,62	25	0,4464	7,6212	31,27
2	2	0,1	33,24	25	0,4464	4,8225	56,51
3	2	0,15	49,86	25	0,4464	4,872	56,06

Πίνακας 4.10 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Dark-Fenton κατά την αποικοδόμηση του Fenitrothion (Συγκέντρωση $Fe^{2+}=0,45mM$ και $H_2O_2=16,62mM$)

A/A	Διάρκεια (hr)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC removal
1	1	0,05	16,62	25	0,45	8,51	23,2
2	1,5	0,05	16,62	25	0,45	7,81	29,6
3	2	0,05	16,62	25	0,45	7,62	31,3
4	3	0,05	16,62	25	0,45	6,52	41,2
5	4	0,05	16,62	25	0,45	5,52	50,2
6	6	0,05	16,62	25	0,45	4,31	61,1
7	24	0,05	16,62	25	0,45	3,16	71,4
8	27	0,05	16,62	25	0,45	2,41	78,2

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton

Πίνακας 4.11 Χρονική εξέλιξη της αντίδρασης Photo-Fenton UVA κατά την αποικοδόμηση του Fenitrothion (Συγκέντρωση $\text{Fe}^{2+}=0,45\text{mM}$ και $\text{H}_2\text{O}_2=16,62\text{mM}$)

A/A	Διάρκεια (min)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC removal
1	30	0,05	16,62	25	0,45	5,60	49,5
2	60	0,05	16,62	25	0,45	4,73	57,3
3	90	0,05	16,62	25	0,45	3,17	71,4
4	120	0,05	16,62	25	0,45	2,58	76,7
5	150	0,05	16,62	25	0,45	3,18	71,3
6	180	0,05	16,62	25	0,45	2,41	78,3
7	210	0,05	16,62	25	0,45	0,80	92,8

Πίνακας 4.12 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην αποικοδόμηση του Fenitrothion με Photo-Fenton UVA για χρόνο αντίδρασης 2 hr.

A/A	Διάρκεια (min)	H_2O_2 (v/v)	H_2O_2 (mM)	Fe(II) (ppm)	Fe(II) (mM)	TOC (mg/l)	%TOC removal
1	120	0,05	16,62	25	0,45	1,72	84,5
2	120	0,1	33,24	25	0,45	0	100,00
3	120	0,15	49,86	25	0,45	3,63	67,2

Πίνακας 4.13 Εκτίμηση απαιτήσεων ενέργειας για την απομάκρυνση του 50 και 80 % του TOC με Photo-Fenton

	ATRAZINE 30 ppm (TOC 13,35 mg/l)		FENITROTHION 30 ppm (TOC 11,69 mg/l)	
	TOC removal 50%	TOC removal 80%	TOC removal 50%	TOC removal 80%
Χρόνος (min)	22	120	30	185
[Δ _{TOC}] (mg/l)	6,675	10,68	5,845	9,352
Es (kWh/kg TOC)	6591,8	22471,9	10265,2	39563,7

Πίνακας 4.14 Εκτίμηση κόστους για την απομάκρυνση του 50 και 80 % του TOC με Photo-Fenton και του 50% με Dark-Fenton

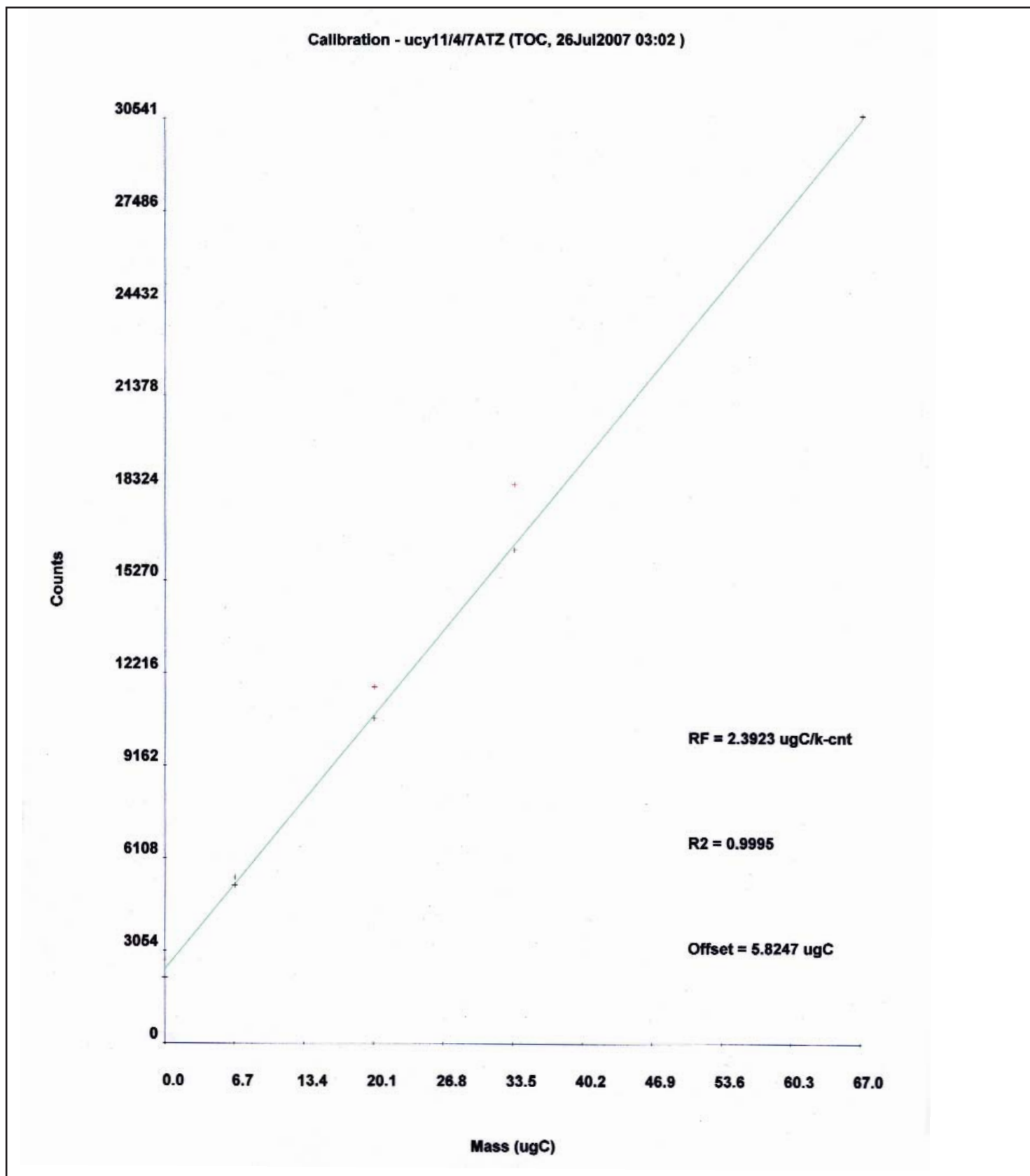
	ATRAZINE 30 ppm			FENITROTHION 30 ppm		
	PHOTO FENTON		DARK FENTON	PHOTO FENTON		DARK FENTON
	TOC _{rem} 50%	TOC _{rem} 80%	TOC _{rem} 50%	TOC _{rem} 50%	TOC _{rem} 80%	TOC _{rem} 50%
Χρόνος (min)	22	120	1440	30	185	31
Es (kWh)	44	240	-	60	370	-
Τιμή kWh (€)	0,08	0,08	-	0,08	0,08	-
Κόστος ενέργειας(€)	3,52	19,2	-	4,8	29,6	-
CH ₂ O ₂ (mM)	16,62	16,62	*33,24	16,62	16,62	16,62
CFe ₂ ⁺ (mM)	0,4464	0,4464	0,4464	0,4464	0,4464	0,4464
Pr _{Fe2+} / m ³ €	0,0372	0,0372	0,0372	0,0372	0,0372	0,0372
Pr _{H2O2} / m ³ €	1,92	1,92	3,84	1,92	1,92	1,92
Κόστος reagent/m ³ €	1,96	1,96	3,88	1,96	1,96	1,96
Συνολικό κόστος/m ³ €	5,48	21,16	3,88	6,76	31,56	1,96

*με Dark Fenton για να επιτευχθεί διάσπαση της Atrazine απαιτήθηκε διπλάσια συγκέντρωση οξειδωτικό

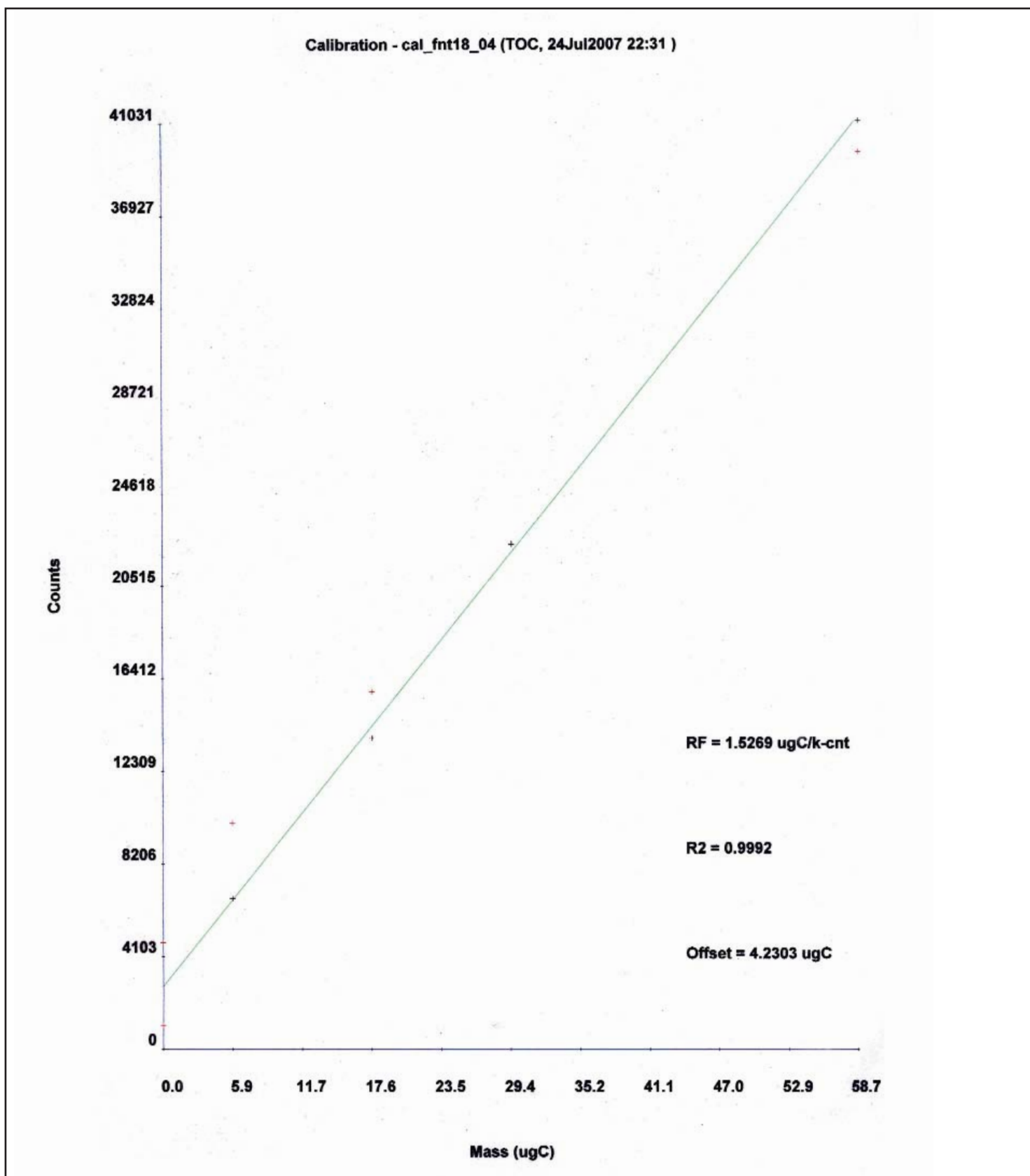
Παράρτημα Β

Καμπύλες βαθμονόμησης TOC Analyzer

Διάσπαση Φυτοφαρμάκων σε Υδατικά Διαλύματα με Εφαρμογή των Μεθόδων Fenton και Photo Fenton



Γράφημα 4.17 Καμπύλη βαθμονόμησης της Atrazine.



Γράφημα 4.18 Καμπύλη βαθμονόμησης του Fenitrothion.