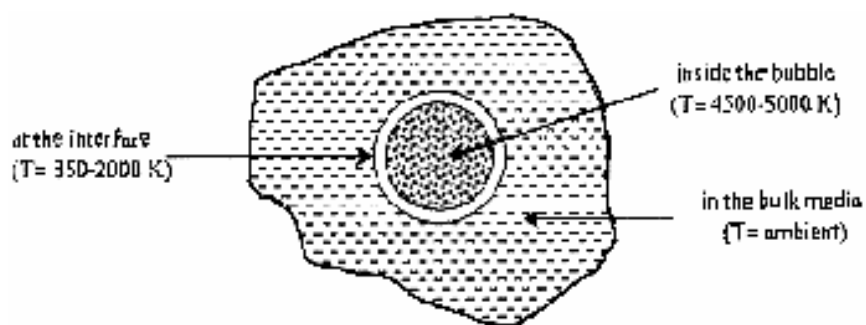


**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΒΑΣΙΛΑΚΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία**  
**«Επεξεργασία πολυφαινολών με τη χρήση υπερήχων και επίδραση**  
**στη βιοαποικοδομησιμότητά τους»**



**XANIA 2003**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία αυτή έγινε στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος του Πολυτεχνείου Κρήτης με τίτλο «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες τη διπλωματική εργασία, καθηγητή κ. Νίκο Καλογεράκη και επίκουρο καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο, για την υπόδειξη του θέματος της διπλωματικής, τις πολύτιμες συμβουλές τους και την άριστη συνεργασία μας στη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τη Δρ. κ. Έλια Ψυλλάκη για τη βοήθειά της στο εργαστήριο όπου ήταν αναγκαίο, για τις χρήσιμες συμβουλές της καθώς και για την εκτέλεση των αναλύσεων με την τεχνική της GC-MS, πού έδωσαν σημαντικές πληροφορίες για την εξαγωγή των τελικών συμπερασμάτων της εργασίας.

Ακόμη, ευχαριστώ τη χημικό κ. Αριάδνη Παντίδου για τη σημαντική συμβολή της με την εκτέλεση των πειραμάτων βιοαποικοδομησιμότητας (shake flask tests), που επίσης έδωσαν πολύτιμες πληροφορίες.

Τέλος, ευχαριστώ την Επιτροπή του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών για την οικονομική βοήθεια, με τη μορφή υποτροφίας επίδοσης, που μου προσέφερε.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η αποικοδόμηση με τη βοήθεια υπερήχων με τη χρήση γεννήτριας υπερήχων 80 kHz (horn type generator), του π-κουμαρικού οξέος και της π-υδροξυβενζαλδεϋδης στο νερό, συστατικά που απαντώνται πολύ συχνά σε αγροβιομηχανικά απόβλητα. Τα πειράματα έγιναν με αρχικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 10 ως 100 mg/L, εφαρμοζόμενη ισχύς που κυμαίνονταν από 75 ως 150 W και θερμοκρασίες του υγρού μέσου που κυμαίνονταν από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 70 °C. Στις συνθήκες που μελετήσαμε, βρέθηκε ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης του υποστρώματος αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος που εφαρμόζεται, τη μείωση τη αρχικής συγκέντρωσης και τη μείωση της θερμοκρασίας της υγρής φάσης. Προσθήκη βουτανόλης-1 σε συγκέντρωση 1000 mg/L, σαν ένωσης που δεσμεύει τις ελεύθερες ρίζες, σχεδόν μηδένισε την αποικοδόμηση του π-κουμαρικού οξέος. Αντίθετα, προσθήκη ουσιών που ευνοούν τη δημιουργία ελευθέρων ριζών (ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  ή  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) είχε θετική επίδραση στο ρυθμό αποικοδόμησης, κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός αποικοδόμησης περιλαμβάνει κυρίως αντιδράσεις ελευθέρων ριζών. Τα ενδιάμεσα προϊόντα της αποικοδόμησης προσδιορίστηκαν με υγρή και αέρια χρωματογραφία και προτείνεται μια αλληλουχία αντιδράσεων αποικοδόμησης του π-κουμαρικού οξέος. Έγιναν, επίσης πειράματα με ανακινούμενες φιάλες παρουσία ενεργού ιλύος για να εκτιμηθεί η αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα (ως προς το COD) πριν και μετά την κατεργασία με υπέρηχους. Στα πειράματα που έγιναν φαίνεται ότι η κατεργασία με υπέρηχους αυξάνει τη βιοαποικοδομησιμότητα των φαινολικών ενώσεων που μελετούνται.

Λέξεις κλειδιά: *Βιοαποικοδομησιμότητα, ενδιάμεσα προϊόντα, αλληλουχία αντιδράσεων, φαινολικές ενώσεις, υπέρηχοι, απόβλητα.*

## ABSTRACT

The sonochemical degradation of p-coumaric acid and p-hydroxybenzaldehyde in water, compounds that are commonly found in effluents of agricultural origin, has been investigated using an 80 kHz horn-type sonicator. Experiments were performed at initial concentrations varying between 10 and 100 mg L<sup>-1</sup>, an applied power varying between 75 and 150 W and liquid bulk temperatures varying between ambient and 70°C. At the conditions in question, substrate removal rates were found to increase with increasing power and decreasing initial concentration and temperature. Addition of 1-butanol as a radical scavenger at a concentration of 1000 mg L<sup>-1</sup> nearly completely suppressed p-coumaric acid degradation. Conversely, addition of radical promoters (Fe<sup>2+</sup> ions or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) had a positive effect on removal rates, thus implying that degradation proceeds predominantly via hydroxyl radical-induced reactions. Reaction intermediates were determined using liquid and gas chromatography and a reaction network for p-coumaric acid degradation is suggested. Shake flask tests with activated sludge were performed to assess the aerobic biodegradability (in terms of chemical oxygen demand removal) before and after sonochemical treatment. At the conditions under consideration, the use of ultrasound enhanced the aerobic degradability of the substrates in question.

Keywords: *biodegradability, intermediates, pathways, phenols, ultrasound, wastewater*

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

### **1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **1.1. Εισαγωγή**

#### **1.2. Υπέρηχοι: Μια νέα εξελιγμένη τεχνική οξείδωσης**

##### **1.2.3. Αρχές και θεωρία των υπερήχων**

##### **1.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της χημείας των υπερήχων**

##### **1.2.4. Βελτιστοποίηση συστημάτων χημικών αντιδράσεων υπερήχων**

##### **1.2.5. Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογής υπερήχων**

#### **1.3. Σκοπός της εργασίας**

### **2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **2.1. Αντιδραστήρια - Διαλύτες**

#### **2.2. Συσκευές – Όργανα**

#### **2.3. Μέθοδοι**

##### **2.3.1. Κατασκευή καμπύλης αναφοράς υπεροξειδίου του υδρογόνου φασματοφωτομετρικά.**

##### **2.3.2. Κατεργασία υδατικού διαλύματος φαινολικής ένωσης με υπέρηχους.**

##### **2.3.3. Μέτρηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που παράγεται στο υδατικό διάλυμα κατά την κατεργασία του με υπέρηχους.**

##### **2.3.4. Μέτρηση μεταβολής COD στο υδατικό διάλυμα της φαινολικής ένωσης κατά την κατεργασία του με υπέρηχους.**

##### **2.3.5. Ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση φαινολικών ενώσεων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).**

##### **2.3.6. Ταυτοποίηση φαινολικών ενώσεων με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας (GC-MS).**

##### **2.3.7. Βιοαποικοδομησιμότητα φαινολικών ενώσεων (shake flask experiments)**

### **3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

#### **3.1. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στο ρυθμό αποικοδόμησης των φαινολικών ουσιών.**

**3.2. Επίδραση καταλυτών ή παρεμποδιστών των αντιδράσεων αποικοδόμησης (matrix components) στις αντιδράσεις αποικοδόμησης.**

**3.3. Ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων των αντιδράσεων αποικοδόμησης**

**3.4. Αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα**

#### **4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

#### **5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι σύγχρονες δυτικές κοινωνίες είναι τα υγρά απόβλητα που περιέχουν υψηλό οργανικό φορτίο και προέρχονται, είτε από μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, είτε από μικρότερες βιοτεχνικές ή αγροβιομηχανικές μονάδες.

Μια κατηγορία αποβλήτων πολύ επιβαρυνμένη σε οργανικό φορτίο είναι τα αγροβιομηχανικά απόβλητα, όπως απόβλητα που προέρχονται από ελαιοτριβεία (olive-oil mill wastewaters, OMW) και αποστακτήρια οίνου. Η επεξεργασία και διάθεση των αγροβιομηχανικών αποβλήτων ελαιοτριβείων είναι σήμερα ένα από τα σοβαρότερα περιβαλλοντικά προβλήματα στις μεσογειακές χώρες, όπως η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα, όπου και παράγεται κυρίως το ελαιόλαδο. Στην περιοχή της Μεσογείου γίνεται το 95 % της παγκόσμιας παραγωγής ελιάς, η οποία το 1982 ήταν  $8,38 \cdot 10^6$  τόννοι/έτος, που αντιστοιχεί σε  $1,58 \cdot 10^6$  τόννοι/έτος ελαιολάδου. Η συνολική παραγωγή αποβλήτων ελαιοτριβείων στην Ελλάδα είναι περίπου  $1,5 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> κάθε χρόνο, ενώ υπάρχουν περίπου 3500 ελαιοτριβεία (Vlyssides *et al.*, 1996).

Το οργανικό φορτίο των OMW αποτελείται από φαινολικές και πολυφαινολικές ενώσεις, πολυαλκοόλες, σάκχαρα, ταννίνες, πηκτίνες και λιπίδια σε συγκεντρώσεις μέχρι και 200 g/L COD (Chakchouk *et al.*, 1994). Ανάμεσα σε αυτά τα συστατικά των OMW, υπάρχουν δύο ομάδες φαινολικών οξέων, και συγκεκριμένα: α) τα παράγωγα του κινναμωμικού οξέος, όπως το κουμαρικό, το καφεϊκό και το φερουλικό οξύ και β) τα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος, όπως το υδροξυβενζοϊκό, το γαλλικό, το γεντισικό, το πρωτοκατεχικό και το βερατρικό οξύ. Η συγκέντρωση των φαινολικών οξέων στα OMW κυμαίνεται από 0,05-0,2 g/L μέχρι και 10 g/L, ανάλογα με τον τύπο και την προέλευση του αποβλήτου (Miranda *et al.*, 2000). Δυστυχώς, το υψηλό ρυπαντικό φορτίο των OMW, η εποχιακή παραγωγή τους καθώς και η παρουσία κάποιων συγκεκριμένων τάξεων οργανικών ενώσεων, όπως τα λιπίδια και τα φαινολικά οξέα (Beccari *et al.*, 1996), καθιστούν τα OMW ακατάλληλα για άμεση βιολογική κατεργασία και πρέπει να εφαρμοσθούν εναλλακτικές μέθοδοι κατεργασίας.

Στο παρελθόν έχουν γίνει έρευνες για τη χρήση θερμοχημικών και εξελιγμένων τεχνικών οξειδωσης (AOP) για την κατεργασία διάφορων πρότυπων αποβλήτων που περιείχαν φαινολικά οξέα, και ιδιαίτερα παράγωγα του κινναμωμικού

οξέος. Η κατεργασία του π-κουμαρικού οξέος έχει μελετηθεί αρκετά σαν αντιπροσωπευτικό φαινολικό συστατικό που απαντάται στα OMW και έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία αποικοδόμησή του με διάφορες μεθόδους, όπως φωτοκατάλυση με  $\text{TiO}_2$  (Poulios και Kyriakou, 2002; Basca και Kiwi, 1998), οξείδωση με αντίδραση photo-Fenton (Gernjak *et al.*, 2003; Herrera *et al.*, 1998), φωτο-ευαισθητοποιούμενη οξείδωση με άλατα πυριτίου (Miranda *et al.*, 2000), μη καταλυτική και καταλυτική υγρή οξείδωση (Mantzavinos *et al.*, 1996a,b) και οζονισμός (Andreozzi *et al.*, 1995).

Τα τελευταία χρόνια έχει εκδηλωθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την εφαρμογή των υπερήχων, σαν μια εξελιγμένη τεχνική οξείδωσης (AOP) για την κατεργασία επικίνδυνων ρυπαντών σε υδατικά συστήματα. Η υπερηχο-χημική (sonochemical) καταστροφή των ρυπαντών στην υδατική φάση συμβαίνει κυρίως λόγω της ρήξης των φυσαλίδων σπηλαίωσης (cavitation bubbles) ενώ οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στο φαινόμενο μπορεί να είναι πυρόλυση μέσα στη φυσαλίδα ή/και στη διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού και αντιδράσεις οξείδωσης ελευθέρων ριζών (κυρίως  $\cdot\text{OH}$ ) στη διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού ή/και στην υγρή φάση (Thompson και Doraiswamy, 1999). Η τεχνική των υπερήχων έχει βρεθεί ότι είναι αποτελεσματική στην κατεργασία σχετικά αραιών (τάξη συγκέντρωσης  $\mu\text{M}$ - $\text{mM}$ ) διαλυμάτων αρκετών ρυπαντών, μεταξύ των οποίων και φαινολικές ενώσεις, χλωροφαινόλες, νιτροφαινόλες, πολυχλωριωμένα διφαινόλια, χλωροαρωματικές ενώσεις, χρώματα, χλωροφθορο-υδρογονάνθρακες (CFCs), πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και επιφανειοδραστικές ενώσεις (Adewuyi, 2001). Μέχρι τώρα πάντως, δεν έχει αναφερθεί η χρήση υπερήχων για την κατεργασία φυσικών φαινολικών συστατικών, που απαντώνται συχνότατα σε αγροβιομηχανικά απόβλητα.

Στη συνέχεια θα γίνει μια σχετικά λεπτομερής αναφορά στην τεχνολογία των υπερήχων (αρχές και θεωρία των υπερήχων, φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αντιδράσεων υπερήχων, τύποι αντιδραστήρων), αφού πρόκειται για μια εξελιγμένη τεχνική οξείδωσης (Advanced Oxidation Process, AOP) που έχει αρχίσει να μελετάται ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια.

## 1.2. Υπέρηχοι: Μια νέα εξελιγμένη τεχνική οξείδωσης

Η έρευνα που έχει γίνει την τελευταία δεκαετία κυρίως, για την ανάπτυξη πρωτοποριακών τεχνολογιών έδειξε ότι οι εξελιγμένες τεχνικές οξείδωσης (AOP) είναι μέθοδοι που μπορούν να προσφέρουν λύσεις στην κατεργασία υγρών αποβλήτων χωρίς να δημιουργούν καθόλου επικίνδυνα στερεά υπολείμματα (Bauman



και Stenstrom,1990; Kusakabe *et al.*, 1991; Ince *et al.*, 1997; Ince, 1998). Η καταστροφή των οργανικών συστατικών με αυτές τις μεθόδους βασίζεται στην οξειδωτική αποικοδόμηση με τη βοήθεια ελευθέρων ριζών, ειδικά δε της ρίζας του υδροξυλίου, η οποία είναι το περισσότερο οξειδωτικό μέσο από τα κοινώς γνωστά οξειδωτικά (Legrini *et al.*, 1993). Οι ελεύθερες ρίζες στις AOP δημιουργούνται με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών όπως: α) φωτοχημική ακτινοβολήση με υπεριώδες φως, β) Fenton και φωτο-Fenton καταλυτικές αντιδράσεις, γ) γ-ραδιόλυση, δ) τεχνικές ακτινοβολήσης δέσμης ηλεκτρονίων και ε) χρήση υπερήχων (Serpone και Pelizetti, 1989; Morrison *et al.*, 1996; Hoffman *et al.*, 1995; Goldstein *et al.*, 1994; Getoff και Solar, 1988; Prager *et al.*, 1998; Vinodgopal και Kamat, 1998). Από αυτές τις τεχνικές η χρήση υπερήχων χρησιμοποιείται σπάνια παρά τις μοναδικές έντονες συνθήκες που δημιουργούνται από τα υπερηχητικά κύματα στο υγρό μέσο και δίνουν τις προϋποθέσεις για «χημεία υψηλής ενέργειας». Υπό κατάλληλες συνθήκες, ευνοείται η καταστροφή ρυπαντών του αποβλήτου με αντιδράσεις ελευθέρων ριζών και ακόμη η θερμική αποδόμηση στην αέρια φάση μέσα στη φυσαλίδα. Άρα, η χρήση υπερήχων επεκτείνει το σκοπό των AOP πέρα από την οξειδωτική αποδόμηση στην υγρή φάση, και στην αποσύνθεση σε αέρια φάση χάρη στις πολύ ειδικές συνθήκες που δημιουργούνται από την ανάπτυξη και καταστροφή «ακουστικών σπηλαίων» (acoustic cavities) στο νερό.

Θα αναφερθούμε στη συνέχεια στις αρχές της τεχνικής παραγωγής ελευθέρων ριζών με τη χρήση υπερήχων για την πραγματοποίηση υπερηχο-χημικών (sonochemical) αντιδράσεων σε υδατικά συστήματα. Η χημεία των υπερήχων (sonochemistry) ορίζεται ως η χημική δραστηριότητα που προκαλείται και/ή καταλύεται από κύματα υψηλής πίεσης σε ένα υγρό μέσο (Ince *et al.*, 2001). Τα συστήματα εφαρμογής υπερήχων είναι πολύ ευαίσθητα και ευάλωτα και για να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας απαιτείται πολύ καλή γνώση των φυσικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα.

### **1.2.1. Αρχές και θεωρία των υπερήχων**

Ως «υπέρηχος» ορίζεται κάθε ήχος που η συχνότητά του είναι μεγαλύτερη από αυτήν την οποία αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο αυτί (δηλαδή πάνω από 16 kHz). Στην πράξη, διακρίνουμε τους υπερήχους σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες ανάλογα με τη χρήση τους (Mason και Cordemans 1996): α) υψηλής συχνότητας ή

διαγνωστικοί υπέρηχοι (2-10 MHz), β) χαμηλής συχνότητας ή υπέρηχοι συμβατικής ισχύος (20–100 kHz) και γ) μέσης συχνότητας ή υπέρηχοι «χημικών φαινομένων» (300-1000 kHz).

Όταν ένα υγρό εκτίθεται σε ένα ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης των ακουστικών δονήσεων δημιουργούν ακουστική πίεση που εξαρτάται από τη συχνότητα. Η πίεση εκδηλώνεται με εναλλαγή κύκλων συμπίεσης και εκτόνωσης (Mason, 1990). Αν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι ίση με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται στον κύκλο της εκτόνωσης του ακουστικού κύματος, έτσι ώστε η απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη μοριακή απόσταση, το υγρό «σπάει» και σχηματίζονται κοιλότητες (cavities) που αποτελούνται από μικροφουσαλίδες γεμάτες με ατμό και αέρια (Mason, 1990, Dahlem *et al*, 1998). Το φαινόμενο, που ονομάζεται ακουστική σπηλαιώση (acoustic cavitation) συντελείται σε τρία τουλάχιστον διαδοχικά στάδια: δημιουργία του πυρήνα της φουσαλίδας (nucleation), ανάπτυξη και επέκταση της φουσαλίδας και έκρηξη της φουσαλίδας (implosive collapse) (Suslick, 1990). Στο πρώτο στάδιο, μικροφουσαλίδες που βρίσκονται σε μικροκοιλότητες αιωρούμενων σωματιδίων δημιουργούν πυρήνες σπηλαιώσης (Suslick, 1990, Reisse, 1995). Στο δεύτερο στάδιο οι φουσαλίδες μεγαλώνουν με τρόπο που εξαρτάται από την ένταση του υπέρηχου που εφαρμόζεται. Με υπέρηχους υψηλής συχνότητας, μια μικρή φουσαλίδα μεγαλώνει πολύ γρήγορα, ενώ σε μικρότερες εντάσεις μεγαλώνει με πολύ χαμηλότερο ρυθμό και διαρκεί πολύ περισσότερους ακουστικούς κύκλους πριν την έκρηξη (Suslick, 1990). Το τρίτο στάδιο συμβαίνει μόνο αν η ένταση του υπέρηχου υπερβεί ένα όριο (συνήθως μερικά  $W/cm^2$  για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε συχνότητα 20 kHz). Σε αυτό το σημείο οι μικροφουσαλίδες μεγαλώνουν τόσο ώστε δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από τον υπέρηχο και γίνεται βίαια έκρηξή τους, συμβαίνει δηλαδή η λεγόμενη «καταστροφική κατάρρευση» (catastrophic collapse) (Mason, 1990, Dahlem *et al*, 1998, Reisse, 1995, Suslick *et al*, 1990).

Κατά το στάδιο της κατάρρευσης, η θερμοκρασία και η πίεση έχουν τόσο υψηλές τιμές που τα αέρια που βρίσκονται μέσα στη φουσαλίδα παθαίνουν μοριακή αποικοδόμηση, το οποίο είναι το χαρακτηριστικό φαινόμενο στην ομογενή χημεία των υπερήχων (Dahlem *et al*, 1998, Hung και Hoffman, 1998, Crum, 1994). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί λίγο πριν την κατάρρευση της φουσαλίδας, να παράγεται μια λάμψη φωτός που λέγεται υπερηχοφωταύγεια (sonoluminescence) και δίνει μια κορυφή στα 310 nm και μια ευρεία κορυφή σε όλο το ορατό φάσμα (Crum, 1994,

Verrall *et al.*, 1988). Το φάσμα υπερηχοφωταύγειας του νερού συσχετίστηκε κυρίως με το σχηματισμό ειδών υψηλής ενέργειας (π.χ. διεγερμένες ρίζες υδροξυλίου) από τη μοριακή αποικοδόμηση των πεπιεσμένων αερίων και όχι τόσο με την ακτινοβολία μέλανος σώματος (Suslick *et al.*, 1990, Crum, 1994, Lepoint-Mullie *et al.*, 1996). Όπως και στη χημειοφωταύγεια, στην υπερηχοφωταύγεια έχουμε την εισαγωγή πολύ μεγάλων ποσών ενέργειας σε πολύ μικρό χρόνο, αλλά στην υπερηχοφωταύγεια η μοριακή διεγερση γίνεται με θερμικό τρόπο ενώ στη χημειοφωταύγεια με τη βοήθεια ηλεκτρονίων (Suslick, 1990). Η υπερηχο-χημεία τοποθετείται μεταξύ των φαινομένων «υψηλής ενέργειας» και των «μοριακών» φαινομένων (Reisse, 1995). Έχουν προταθεί διάφορες θεωρίες για τη φυσική εξήγηση του σταδίου της κατάρρευσης (Dahlem *et al.*, 1998, Lepoint και F. Mullie, 1994, Rayleigh, 1917, Noltingk και Neppiras, 1950). Η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσονται στη μικροφουσαλίδα λίγο πριν καταρρεύσει, μπορεί να φτάσουν μέχρι και 4200-5000 K και 200-500 atm, αντίστοιχα (Dahlem *et al.*, 1998, Suslick, 1990). Οι συνθήκες αυτές διαρκούν ελάχιστα ( $<10 \mu s$ ), κάτι που σημαίνει ότι στην περιοχή αναπτύσσονται πολύ υψηλοί ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης, της τάξης των  $10^{10}$  K/s (Mason και Cordemans 1996, Suslick, 1990, Crum, 1994).

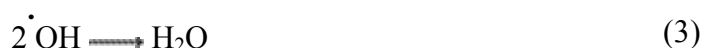
### 1.2.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της χημείας των υπερήχων

Τα περισσότερα συστήματα υπερήχων που έχουν πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές είναι ετερογενή, όπου η αύξηση της χημικής δραστηριότητας γίνεται μέσω των φυσικών φαινομένων των υπερήχων, όπως η μεταφορά μάζας και ενέργειας, η επιφανειακή ενεργοποίηση και η ανάμιξη φάσεων (Suslick, 1990, Reisse, 1995, Marguilis, 1994).

Η ομογενής χημεία των υπερήχων σχετίζεται άμεσα με τις ακραίες συνθήκες που υπάρχουν στις μικροφουσαλίδες που καταρρέουν (Reisse, 1995). Αυτές οι ακραίες συνθήκες έχουν μοναδικά καταλυτικά αποτελέσματα που οφείλονται στα χαρακτηριστικά του συστήματος των υπερήχων, δηλαδή στην ικανότητα δημιουργίας ενώσεων υψηλής ενέργειας και στην πολύ υψηλή πίεση και θερμοκρασία σε μικροσκοπική κλίμακα (Suslick, 1990). Αυτά τα φαινόμενα αρχίζουν στα «σπήλαια» που αποτελούνται από μικροφουσαλίδες γεμάτες με ατμό του υγρού μέσου και/ή διαλυμένα πτητικά συστατικά και αέρια (Mason και Cordemans, 1996). Κατά την κατάρρευση αυτών των «σπηλαίων» σε υδατικά συστήματα, μόρια αερίου νερού

(ατμού) που έχουν παγιδευτεί στις μικροφουσαλίδες διασπώνται όπως στην πυρόλυση και δίνουν πολύ ενεργές ρίζες, όπως οι ρίζες υδροξυλίου  $\cdot\text{OH}$  (Serpone *et al*, 1994, Riesz, 1991, Petrier *et al*, 1992, Mason *et al*, 1994, Weissler *et al*, 1950, Negishi, 1961, Hart και Henglein, 1985, Riesz *et al*, 1990). Σε μη υδατικούς οργανικούς διαλύτες ή υδατικά μέσα που περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις και συστατικά, η κατάρρευση δημιουργεί όχι μόνο ρίζες υδροξυλίου και υδρογόνου αλλά και οργανικές ρίζες, όπως φάνηκε με φασματοσκοπία ESR (Seghal, 1982).

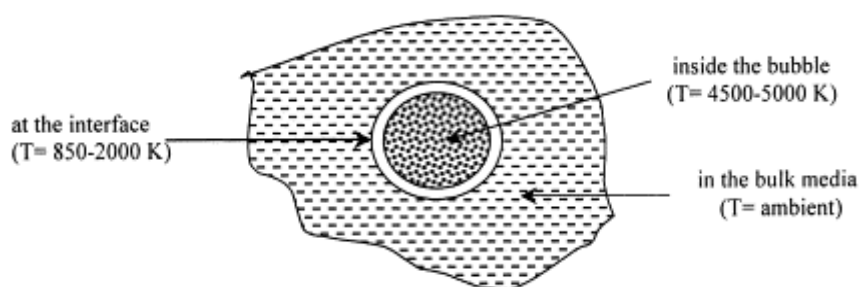
Οι ρίζες υδροξυλίου που δημιουργούνται από την εφαρμογή υπερήχων στο νερό μπορεί να αντιδράσουν στην αέρια φάση ή μπορεί να ξαναενωθούν στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού που είναι πιο ψυχρή και/ή στην κυρίως φάση του διαλύματος, και να δώσουν υπεροξείδιο του υδρογόνου και νερό, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις (Serpone *et al*, 1994, Fischer, 1986):



Αν το διάλυμα είναι κορεσμένο με οξυγόνο, σχηματίζονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου και ρίζες υπεροξειδίου στην αέρια φάση (λόγω της αποσύνθεσης του αερίου οξυγόνου) και ο συνδυασμός τους στη συνέχεια στις πιο ψυχρές περιοχές (διεπιφάνεια ή κυρίως όγκος διαλύματος) δίνει περισσότερο υπεροξείδιο του υδρογόνου, όπως φαίνεται παρακάτω (Makkino *et al*, 1982, Petrier *et al*, 1994).



Η εμπειρία των ερευνητών στην ομογενή χημεία υπερήχων έχει δείξει ότι υπάρχουν τρεις πιθανές περιοχές για χημική αντίδραση, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1, α) μέσα στην ίδια τη φυσαλίδα, β) στη διεπιφάνεια ανάμεσα στη φυσαλίδα και το υγρό που την περιβάλλει και γ) στον κυρίως όγκο του διαλύματος (Weavers, 1998).



**Σχήμα 1. Πιθανές περιοχές χημικών αντιδράσεων σε ομογενές μέσο (Ince *et al*, 2001).**

Κατά την κατεργασία νερού ή υγρών αποβλήτων, οι οργανικοί ρυπαντές μπορεί να καταστραφούν είτε στις δύο πρώτες περιοχές με συνδυασμό πυρολυτικής αποσύνθεσης και υδροξυλίωσης, είτε στον κυρίως όγκο του υγρού με οξειδωτική αποικοδόμηση από τις ρίζες υδροξυλίου και το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Ο βαθμός οξείδωσης στην τρίτη περιοχή εξαρτάται από την ποσότητα ελεύθερων ριζών υδροξυλίου που είναι διαθέσιμες στο διάλυμα, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από το χρόνο ζωής και τη διάρκεια κατάρρευσης των φυσαλίδων, αλλά και από τη γεωμετρία του δοχείου της αντίδρασης.

Το φαινόμενο της σπηλαίωσης φαίνεται να είναι σημαντικότερο όταν η συχνότητα του κύματος είναι ίση με τη συχνότητα συντονισμού της φυσαλίδας (Mason *et al*, 1988). Η ακτίνα συντονισμού της φυσαλίδας που διεγείρεται από κύματα χαμηλής συχνότητας είναι  $\sim 170 \mu\text{m}$  (στα 20 kHz) και τα «σπήλαια» που παγιδεύουν τέτοιες φυσαλίδες θεωρούνται «σταθερά» με μέσο χρόνο ζωής  $\sim 10 \mu\text{s}$  (Mason, 1990, Petrier *et al*, 1994, Colarusso και Serpone, 1996). Σε αυτό το είδος σπηλαίωσης, η φάση της κατάρρευσης καθυστερεί για μερικούς κύκλους συμπίεσης και εκτόνωσης, οπότε υπάρχει ο χρόνος για να περάσουν στην αέρια φάση σημαντικές ποσότητες πτητικών διαλυμένων ουσιών και ατμών του διαλύτη (Mason, 1990). Η αργή ανάπτυξη της φυσαλίδας και η μεγάλη διάρκεια κατάρρευσής της

δίνουν το χρόνο για να συμβούν οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών στη διεπιφάνεια (αντιδράσεις 2-5 και 8), και έτσι παρεμποδίζεται η μεταφορά της ρίζας υδροξυλίου και άλλων ενεργών ειδών στο διάλυμα (Barbier και Petrier, 1996). Έτσι, οι υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας αναμένεται να έχουν καταστροφικά αποτελέσματα μόνο για υδρόφοβα συστατικά, τα οποία διαχέονται εύκολα μέσα στις φυσαλίδες.

Αντίθετα, η ακτίνα συντονισμού των φυσαλίδων που έχουν δημιουργηθεί από υπέρηχους μέσης συχνότητας (300-1000 kHz) είναι εξαιρετικά μικρή (4,6  $\mu$ s στα 500 kHz) και ο χρόνος ζωής τους πολύ βραχύς (0,6  $\mu$ s κατά μέσο όρο). Η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσεται σε αυτά τα «σπήλαια» είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές στα «σταθερά σπήλαια» και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας εκλύονται στο γύρω χώρο κατά τη βίαιη κατάρρευσή τους (Mason *et al.*, 1988, Henglein 1987, Suslick 1986). Κατά συνέπεια, οι υπέρηχοι μέσης συχνότητας είναι κατάλληλοι για την καταστροφή μη πτητικών οργανικών συστατικών. Το καταστροφικό αποτέλεσμα οφείλεται στην υψηλή πιθανότητα που έχουν οι ρίζες υδροξυλίου να βρεθούν στον κυρίως όγκο του διαλύματος μετά την κατάρρευση του ακουστικού «σπηλαίου» (Lepoint και Mullie 1994, Petrier *et al.*, 1992, Barbier και Petrier 1996).

Είναι λοιπόν προφανές ότι η επιλογή της κατάλληλης συχνότητας υπερηχητικών κυμάτων έχει μεγάλη σημασία για να επιτευχθεί ικανοποιητικός βαθμός καταστροφής των ρυπαντών. Η επιλογή βασίζεται κυρίως στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των συστατικών που θέλουμε να καταστρέψουμε, όπως η τάση ατμών (ή η σταθερά του Henry), η διαλυτότητα και ο συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη-νερό (Suslick 1986, Hua και Hoffman 1997). Τα υδρόφοβα συστατικά με μεγάλη τάση ατμών έχουν την τάση να διαχέονται στην αέρια φάση της φυσαλίδας, οπότε οι περιοχές όπου γίνεται καταστροφή τους είναι η διεπιφάνεια αερίου-υγρού και μέσα στη φυσαλίδα (Alegria *et al.*, 1989, Kotronarou *et al.*, 1991, Drijvers *et al.*, 1999). Έτσι, υδατικά διαλύματα που περιέχουν πτητικούς ρυπαντές πρέπει να εκτίθενται σε υπέρηχους υψηλής ισχύος (δημιουργία μακρόβιων σταθερών «σπηλαίων») για να γίνεται θερμική και οξειδωτική καταστροφή τους (Weavers *et al.*, 1998, Kotronarou *et al.*, 1991, Drijvers *et al.*, 1999, Hung και Hoffmann 1999). Αντίθετα, τα υδρόφιλα συστατικά, όπως είναι και οι φαινολικές ενώσεις που μας ενδιαφέρουν περισσότερο, όταν έχουν χαμηλή τάση ατμών και χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν την τάση να παραμένουν στον κυρίως όγκο του διαλύματος αφού αποθούνται από την υδρόφοβη επιφάνεια της φυσαλίδας. Η περιοχή όπου γίνεται κατά συνέπεια η οξειδωτική καταστροφή αυτών των συστατικών είναι το

υγρό μέσο, με την προϋπόθεση ότι μεταφέρονται αρκετές ρίζες υδροξυλίου από τη φυσαλίδα στο διάλυμα κατά την κατάρρευσή της. Η μεταφορά αυτή θα είναι μέγιστη όταν η κατάρρευση της φυσαλίδας γίνεται στιγμιαία, όταν δηλαδή χρησιμοποιούνται υπέρηχοι μέσης συχνότητας. Μπορεί ακόμα να συμβεί και θερμική πυρόλυση αυτών των μη πτητικών συστατικών όταν αυτά βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, οπότε γίνεται προσρόφησή τους στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού όπου και αποσυντίθενται (Gutierrez και Henglein 1988, Vinodgopal *et al.*, 1998, Serpone *et al.*, 1994).

### **1.2.3. Βελτιστοποίηση συστημάτων χημικών αντιδράσεων υπερήχων**

Ο κύριος σκοπός των επιστημόνων που ασχολούνται με τα συστήματα υπερήχων είναι να επιτύχουν μέγιστη απόδοση στις χημικές αντιδράσεις ή αλλιώς μέγιστη καταστροφή των ρυπαντών στα απόβλητα στις βέλτιστες συνθήκες. Η έρευνα που γίνεται για την ανάπτυξη των συστημάτων αυτών έδειξε ότι για τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας πρέπει να ακολουθούνται δύο στρατηγικές: α) βελτιστοποίηση των διατάξεων παροχής ισχύος και των χαρακτηριστικών του αντιδραστήρα και β) αύξηση του φαινομένου της σπηλαιώσης (Mason και Cordemans, 1998, Hua και Hoffman, 1997). Για την πρώτη στρατηγική λαμβάνονται υπόψη τεχνικά χαρακτηριστικά του συστήματος στα οποία δεν θα κάνουμε εκτενή αναφορά. Η δεύτερη στρατηγική, η αύξηση δηλαδή της σπηλαιώσης για να μεγιστοποιηθούν οι χημικές αντιδράσεις, περιλαμβάνει την προσθήκη διάφορων αερίων και στερεών στο διάλυμα για να ελεγχθεί και να συγκριθεί η αποτελεσματικότητα του συστήματος ως προς την αύξηση της απόδοσης των αντιδράσεων.

Στα καθαρά υδατικά μέσα είναι δύσκολη η δημιουργία φυσαλίδων με τη χρήση υπερήχων. Κάθε είδος «ακαθαρσίας» στο νερό ευνοεί το φαινόμενο της σπηλαιώσης (Mason και Cordemans, 1998). Ο πιο εύκολος τρόπος για να ευνοηθεί η σπηλαιώση είναι να κορεσθεί το διάλυμα με κάποιο διαλυτό αέριο, το οποίο επιταχύνει τη δημιουργία φυσαλίδων με τον ευκολότερο σχηματισμό πυρήνων δημιουργίας φυσαλίδας (Mason και Cordemans, 1998), ενώ παράλληλα επιτυγχάνονται πιο έντονες συνθήκες κατά την κατάρρευση λόγω αύξησης της θερμοκρασίας μέσα στη φυσαλίδα (Petrier *et al.*, 1992, Riesz *et al.*, 1990). Επειδή όμως η απαέρωση του διαλύματος είναι πολύ γρήγορη λόγω των υπερήχων, στην

πράξη γίνεται αερισμός του διαλύματος για όλη τη διάρκεια της διεργασίας, ώστε να διατηρούνται οι επιθυμητές συνθήκες. Η επιλογή του αερίου είναι σημαντική γιατί η τελική θερμοκρασία που θα επιτευχθεί στη φυσαλίδα εξαρτάται από φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των αερίων που βρίσκονται μέσα σε αυτήν ( $C_p/C_v$ ) (Petrier *et al.*, 1992, Hua και Hoffman, 1997). Η φύση του αερίου κορεσμού είναι επίσης σημαντική γιατί η θερμική του αγωγιμότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας που θα αναπτυχθεί μέσα στη φυσαλίδα (Petrier *et al.*, 1992, Riesz *et al.*, 1990, Hua και Hoffman, 1997).

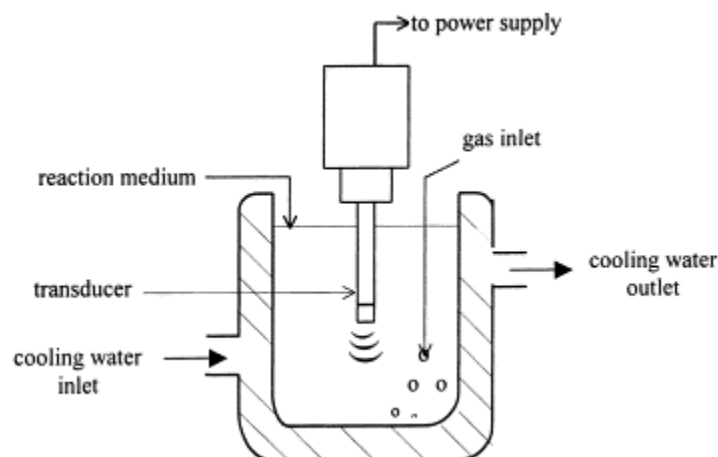
Μια άλλη κοινή πρακτική για την αύξηση της σπηλαιώσης είναι η προσθήκη στερεών καταλυτών στο μέσο της αντίδρασης, όπως γυάλινων σφαιρών, κεραμικών δίσκων,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και ταλκ.

Η τεχνολογία των υπερήχων έχει αρχίσει να μελετάται συστηματικά και έχουν γίνει πειράματα για εφαρμογή των υπερήχων σε πολλές διαφορετικές διεργασίες. Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι οι υπερήχοι έχουν χρησιμοποιηθεί και για τη βελτίωση βιολογικής κατεργασίας αποβλήτων (Schlafer *et al.*, 2002). Βρέθηκε ότι αν και διπλασιάστηκε η βιολογική δραστηριότητα θα ήταν πιο συμφέρον να χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερος βιοαντιδραστήρας από το να αγοραστεί εξοπλισμός για υπερήχους. Η εφαρμογή υπερήχων θα ήταν συμφέρουσα στη βιοτεχνολογία και στη φαρμακευτική όπου τα προϊόντα έχουν πολύ μεγάλη προστιθέμενη αξία. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν υπερήχοι για τη βελτίωση της παραγωγής βιοαερίου από αναερόβια λάσπη, αλλά η ενέργεια που καταναλώθηκε ήταν πολύ υψηλή σε σχέση με την ενέργεια που παράχθηκε με τη μορφή του αερίου (Onyeché *et al.*, 2002).

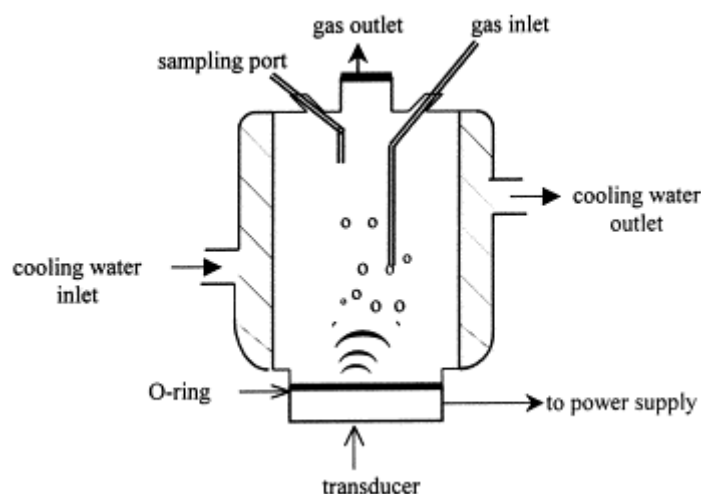
#### **1.2.4. Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογής υπερήχων**

Στα σχήματα 2 και 3 φαίνονται δύο από τους τύπους αντιδραστήρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα υπερήχων. Συγκεκριμένα, είναι ένας αντιδραστήρας (batch) με horn-type sonicator που εκλύει υπερήχους χαμηλής συχνότητας στο μέσο της αντίδρασης και ένας αντιδραστήρας με plate-type transducer που εκλύει υπερήχους υψηλής συχνότητας στο διάλυμα από τον πυθμένα του αντιδραστήρα (batch) (Ince *et al.*, 2001). Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήσαμε εμείς στα πειράματά μας ήταν του πρώτου τύπου (horn-type sonicator).





**Σχήμα 2.** Τυπικός αντιδραστήρας (batch) με horn-type sonicator που εκλύει υπέρηχους χαμηλής συχνότητας στο μέσο της αντίδρασης (Ince *et al.*, 2001).



**Σχήμα 3.** Αντιδραστήρας με plate-type transducer που εκλύει υπέρηχους υψηλής συχνότητας στο διάλυμα από τον πυθμένα του αντιδραστήρα (batch) (Ince *et al.*, 2001).

### 1.3. Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσει την αποικοδόμηση με τη χρήση υπερήχων πρότυπων διαλυμάτων π-κουμαρικού οξέος και π-υδροξυβενζαλδεϋδης (η οποία επιλέχθηκε επειδή είναι το πρώτο ενδιάμεσο προϊόν της οξειδωτικής αποικοδόμησης του π-κουμαρικού οξέος). Πιο συγκεκριμένα, θα μελετηθεί η απόδοση της αποικοδόμησής τους σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας και θα γίνει προσπάθεια διευκρίνισης της αλληλουχίας και των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επίσης, θα μελετηθεί η επίδραση της κατεργασίας με υπέρηχους στη βιοαποικοδομησιμότητα των προς εξέταση ουσιών.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Αντιδραστήρια - Διαλύτες

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια και διαλύτες: π-κουμαρικό οξύ >98% (Fluka), καφεϊκό οξύ ~97% (Fluka), επταένυδρος θειικός σίδηρος(II) 97% (Lancaster Synthesis, England), υδροκινόννη >99% (Fluka), 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ ~99% (Fluka), 4-υδροξυβενζαλδεΰδη >95% (Fluka), διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 35% (medical extra pure) (Merck, Darmstadt, Germany), μυρμηκικό οξύ 96% (Aldrich), οξαλικό οξύ 98% (Aldrich), μαλεϊκό οξύ 99% (Aldrich), ένυδρο γλυοξυλικό οξύ 98% (Aldrich), βουτανόλη-1 (analytical reagent) 99% (LabScan, Dublin, Ireland), Ακετόνη (analytical reagent) (Riedel-de Haen), Ακετονιτρίλιο (LiChrosolv for LC) 99,8% (Merck), θειικό οξύ 98% (Fluka), φαινόλη 99+% (Aldrich), σωληνάκια με διάλυμα χώνευσης για το COD test (0-1500 ppm) (HACH Europe, Germany). Όλα τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν, χωρίς απιπλέον επεξεργασία. Το απιονισμένο νερό που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των δειγμάτων ήταν από σύστημα καθαρισμού νερού EASYpureRF (Barnstead/Thermolyne, USA).

### 2.2. Συσκευές – Όργανα

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευές και τα όργανα που αναφέρονται παρακάτω:

- Συσκευή παραγωγής υπερκαθαρού νερού (για HPLC) EASYpure RF, compact ultrapure watersystem, Barnstead, USA.
- Υδρόλουτρο Polystat cc2, LabPlant, Huddersfield, England.
- Γεννήτρια υπερήχων Ultrason 250, με Transducer 0107 ULT-105, 80 kHz, LabPlant, Huddersfield, England.
- Αναλυτικός ζυγός SBC 21, Scaltec instruments, Germany.
- Συσκευή μέτρησης COD με COD Reactor και Portable Datalogging Spectrophotometer DR/2010, HACH, Germany.
- Λουτρό υπερήχων 2510 Branson (ultrasonic cleaner), Ultrasonic corporation, USA.
- Φασματοφωτόμετρο UV-Vis Spectrophotometer, UVmini1240 CE, Shimadzu Corporation.

- Υγρός Χρωματογράφος HPLC Shimadzu, με 2 αντλίες LC-10Advp (Shimadzu), αυτόματο δειγματολήπτη (autoinjector) SIL-10Advp (Shimadzu), system controller SCL-10Advp (Shimadzu), ανιχνευτή φθορισμού (fluorescence detector) RF-10AxL (Shimadzu), ανιχνευτή διόδων λυχνιών (diode array detector) SPD-M10Avp (Shimadzu), φούρνο (column oven) CTO-10Acvp (Shimadzu) και στήλη Inertsil (C8) su, 250mm x 4,6mm, Altech, USA. Το πρόγραμμα επεξεργασίας των δεδομένων ήταν το Class-vp της Shimadzu.
- Αέριος Χρωματογράφος Shimadzu GC-17A (Version 3) QP-5050A GC-MS.

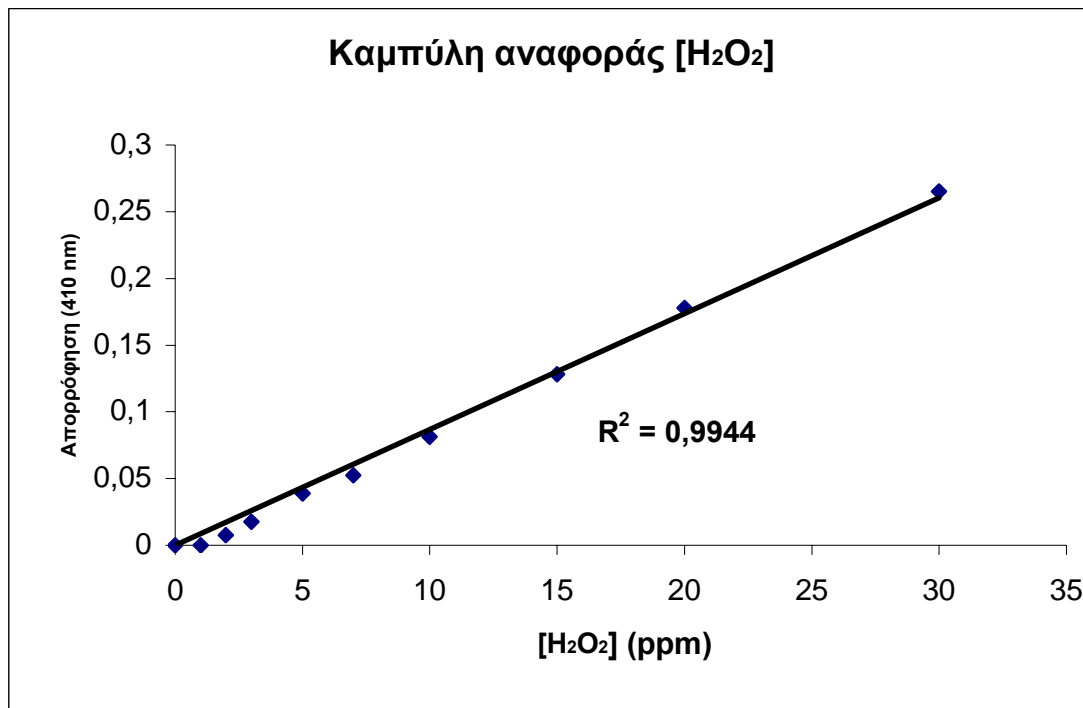
## 2.3. Μέθοδοι

### 2.3.1. Κατασκευή καμπύλης αναφοράς υπεροξειδίου του υδρογόνου φασματοφωτομετρικά.

Για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς υπεροξειδίου του υδρογόνου και τον προσδιορισμό στη συνέχεια της συγκέντρωσής του στα διαλύματα που κατεργάζονται με υπέρηχους, χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη η μέθοδος που είχε αναπτυχθεί από τον Robiner (1961): 100 ml πυκνού θειικού οξέος (98%) τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη του 1 λίτρου. Προσθέτουμε ακριβώς 3 ml αντιδραστηρίου  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  και στη συνέχεια θερμένουμε για 1 ώρα στους 100 °C. Αφήνουμε το μίγμα να κρυώσει, συμπληρώνουμε μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό και έχουμε το διάλυμα  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  (stock solution). Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  αναμιγνύονται 2,5 ml του διαλύματος stock και 1 ml του δείγματος και μετράται η απορρόφηση στα 410 nm σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis, UVmini1240 CE, Shimadzu Corporation.

Για την κατασκευή καμπύλης αναφοράς που να δίνει τη σχέση της απορρόφησης με την συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρασκευάστηκαν με κατάλληλες αραιώσεις σε ογκομετρικές φιάλες, διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}_2$  με συγκέντρωση 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 και 30 ppm. Για τη μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων βάζουμε 2,5 ml από το stock διάλυμα  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα, προσθέτουμε 1 ml του διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου στο σωλήνα και ανακινούμε καλά. Στη συνέχεια μετράμε την απορρόφηση στα 410 nm. Επαναλαμβάνοντας διαδοχικά για όλα τα πρότυπα διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου και θέτοντας τις τιμές της απορρόφησης σε διάγραμμα ως προς τη συγκέντρωση, κατασκευάζουμε την καμπύλη αναφοράς του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Για το εύρος των συγκεντρώσεων που εξετάσαμε υπάρχει γραμμική συσχέτιση ( $r^2=0,9944$ ) ανάμεσα στην απορρόφηση ( $I_{410}$ ) και στη συγκέντρωση  $[H_2O_2]$  που είναι:  $[H_2O_2]=115 I_{410}$ . Η καμπύλη αναφοράς του υπεροξειδίου του υδρογόνου φαίνεται στο σχήμα 4.



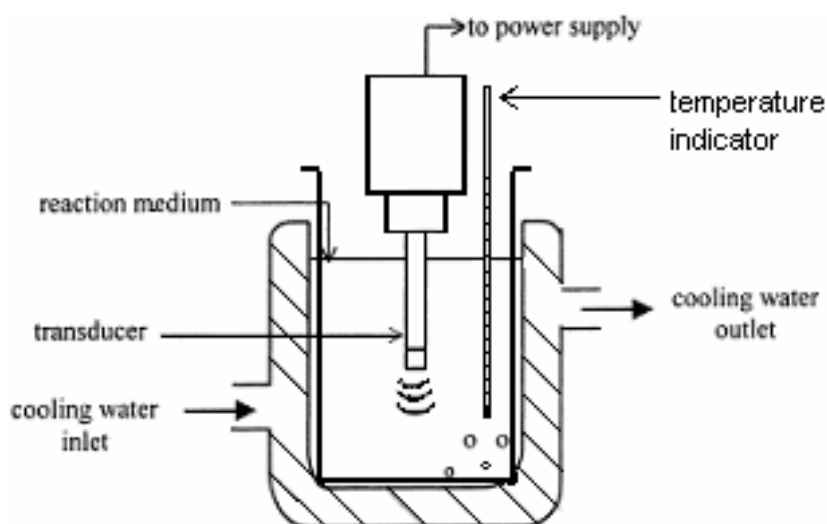
**Σχήμα 4. Καμπύλη αναφοράς του υπεροξειδίου του υδρογόνου.**

### **2.3.2. Κατεργασία υδατικού διαλύματος φαινολικής ένωσης με υπέρηχους.**

Για τα πειράματα κατεργασίας των φαινολικών ενώσεων με υπέρηχους χρησιμοποιήθηκε μία γεννήτρια υπερήχων που λειτουργούσε σε καθορισμένη συχνότητα 80 kHz και παρείχε ηλεκτρική ισχύς ως και 150 W (Ultrason 250, LabPlant, England), ενώ ήταν συνδεδεμένη με ένα horn-type probe από τιτάνιο για την παραγωγή των υπερήχων.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Το διάλυμα της φαινολικής ένωσης, που ήταν πρόσφατα παρασκευασμένο, τοποθετείται στο γυάλινο κυλινδρικό δοχείο της διάταξης (όγκος ~ 200 ml). Στερεώνεται μέσα στο δοχείο του υδρόλουτρου με το οποίο γίνεται έλεγχος της θερμοκρασίας (Polystat cc2, LabPlant, England). Από το πάνω μέρος του δοχείου βυθίζεται το probe της γεννήτριας υπερήχων στο διάλυμα κατά τα 2/3 περίπου και αρχίζει η συνεχόμενη ακτινοβολή με υπέρηχους. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο σχήμα 5. Ανά 1 ώρα, σταματάμε την εφαρμογή

των υπερήχων για λήψη δείγματος από το διάλυμα και για μέτρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος με απλό θερμόμετρο οινόπνευματος. Τα δείγματα που λαμβάνονται θα αναλυθούν με HPLC και κάποια από αυτά και με GC-MS για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επιπλέον, προσδιορίζεται η περιεκτικότητα του μίγματος της αντίδρασης σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, με τη μέθοδο του θεικού τιτανίου.



**Σχήμα 5. Πειραματική διάταξη κατεργασίας με υπέρηχους.**

### **2.3.3. Μέτρηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου που παράγεται στο υδατικό διάλυμα κατά την κατεργασία του με υπέρηχους.**

Από το δείγμα που λαμβάνεται ανά 1 ώρα από το υδατικό διάλυμα που εφαρμόζονται οι υπέρηχοι, 1 ml μεταφέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 2,5 ml από το stock διάλυμα  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , ανακινείται καλά και μετράται η απορρόφηση στα 410 nm. Από την καμπύλη αναφοράς που έχει κατασκευαστεί, βρίσκουμε τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου του διαλύματος.

### **2.3.4. Μέτρηση μεταβολής COD στο υδατικό διάλυμα της φαινολικής ένωσης κατά την κατεργασία του με υπέρηχους.**

Ο προσδιορισμός του COD γίνεται με τη χρωματομετρική μέθοδο των διχρωμικών. Από το δείγμα που λαμβάνεται ανά 1 ώρα από το υδατικό διάλυμα που εφαρμόζονται οι υπέρηχοι, μεταφέρεται κατάλληλη ποσότητα στο δοκιμαστικό

σωλήνα του COD test που περιέχει το διάλυμα χώνευσης, ο οποίος ανακινείται καλά. Αφού προθερμανθεί η διάταξη θέρμανσης του COD test στους 120 °C, βάζουμε το σωλήνα σε μια από τις ειδικές θέσεις θέρμανσης, ανοίγουμε το χρονοδιακόπτη, οπότε θερμαίνεται στους 120 °C και σταματάει αυτόματα μετά από 2 ώρες. Αφήνουμε το σωλήνα να κρυώσει.

Η μέτρηση στη συσκευή του COD γίνεται ως εξής: Ανοίγουμε το φωτόμετρο του COD test και εισάγουμε το πρόγραμμα 435. Ρυθμίζουμε το μήκος κύματος στα 620 nm και βάζουμε στην υποδοχή του φωτομέτρου ένα σωλήνα του COD test στον οποίο έχουμε προσθέσει 2 ml απιονισμένου νερού και χρησιμεύει ως blank δείγμα. Πατάμε “ZERO” για να μηδενιστεί το φωτόμετρο. Στη συνέχεια τοποθετούμε το σωλήνα με το δείγμα μας, αφού το καθαρίσουμε καλά εξωτερικά με χαρτί, και πατάμε “READ”. Η ένδειξη του φωτομέτρου δίνει απευθείας την τιμή του COD σε mg/L.

#### **2.3.5. Ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση φαινολικών ενώσεων με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).**

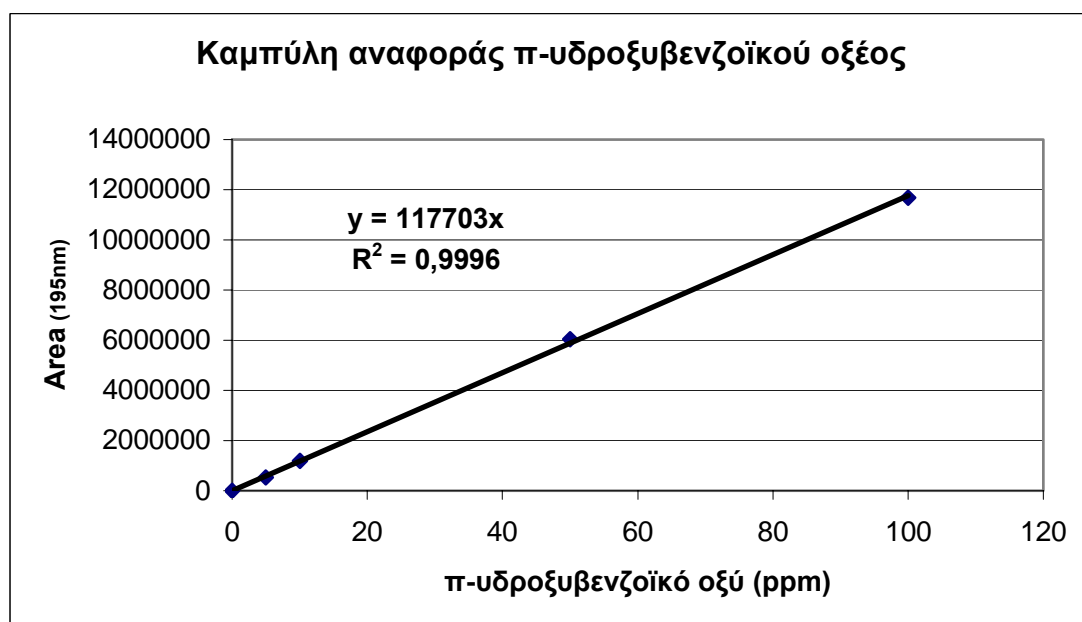
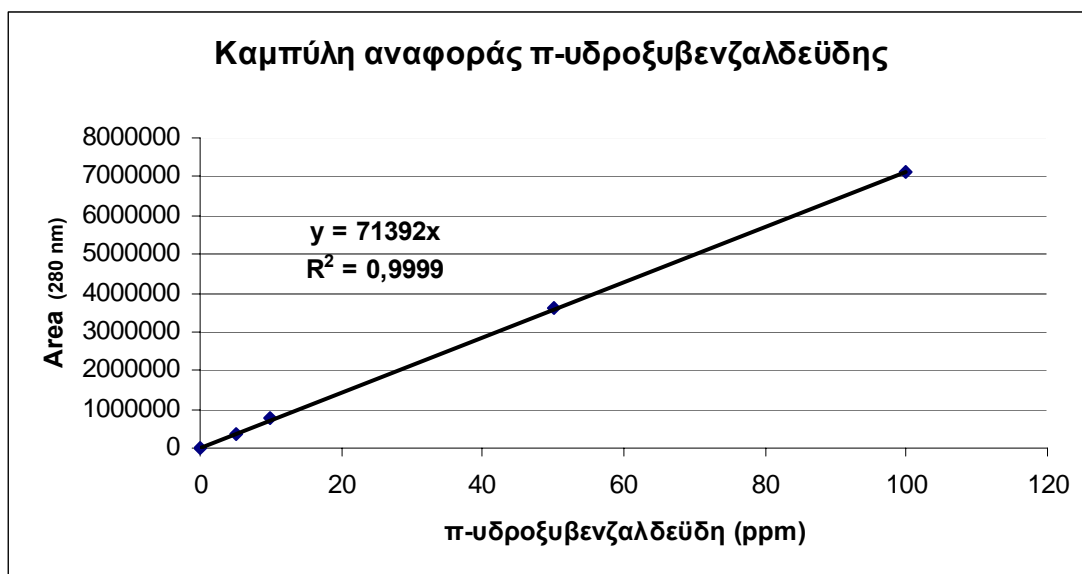
Το σύστημα HPLC που χρησιμοποιήσαμε ελέγχονταν πλήρως από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το π-κουμαρικό οξύ, η π-υδροξυβενζαλδεΰδη και τα αρωματικά προϊόντα της αποικοδόμησής τους αναλύθηκαν σε στήλη Inertsil (C8) su, 250mm x 4,6mm με ισοκρατική έκλυση και κινητή φάση νερό:ακετονιτρίλιο 75:25, ταχύτητα ροής 1 ml/min και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο ενέσιμος όγκος ήταν 10 µl και ο χρόνος της ανάλυσης ήταν 15 λεπτά.. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ήταν ανιχνευτής διόδων λυχνιών (DAD).

Από το δείγμα που λαμβάνεται ανά 1 ώρα από το υδατικό διάλυμα που εφαρμόζονται οι υπέρηχοι, περίπου 1,5 ml μεταφέρονται σε μικρό μπουκαλάκι (vial) ειδικό για τον αυτόματο δειγματολήπτη του υγρού χρωματογράφου. Τα vials τοποθετούνται στην αυτόματο δειγματολήπτη και γίνεται ανάλυσή τους με κατάλληλο προγραμματισμό του υπολογιστή της HPLC. Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων γίνεται με τη βοήθεια του προγράμματος Class-vp. Η HPLC χρησιμοποιήθηκε και για την ταυτοποίηση και για την ποσοτικοποίηση των φαινολικών ενώσεων. Η ταυτοποίηση των κορυφών που δίνουν τα προϊόντα των αντιδράσεων γίνεται με οπτική σύγκριση του φάσματός τους, που δίνεται από τον ανιχνευτή διόδων λυχνιών (Diode Array Detector), με τα φάσματα που έχουν ληφθεί από την υγροχρωματογραφική ανάλυση πρότυπων ενώσεων.

Η χρήση του DAD ήταν πολύ αποτελεσματική για την ανίχνευση άγνωστων ενδιάμεσων προϊόντων, αφού μπορούσε να γίνει σύγκριση όχι μόνο των χρόνων συγκράτησής τους αλλά και των φασμάτων τους στο υπεριώδες φάσμα με τα αντίστοιχα φάσματα πρότυπων ενώσεων που είχαν το ρόλο εξωτερικών προτύπων. Η ποσοτικοποίηση των φαινολικών ουσιών έγινε με λήψη του χρωματογραφήματος στο μήκος κύματος που παρουσίαζε μέγιστη απορρόφηση η συγκεκριμένη ένωση και σύγκριση του εμβαδού της κορυφής (peak area) με την καμπύλη αναφοράς της φαινολικής ένωσης που αντιστοιχούσε.

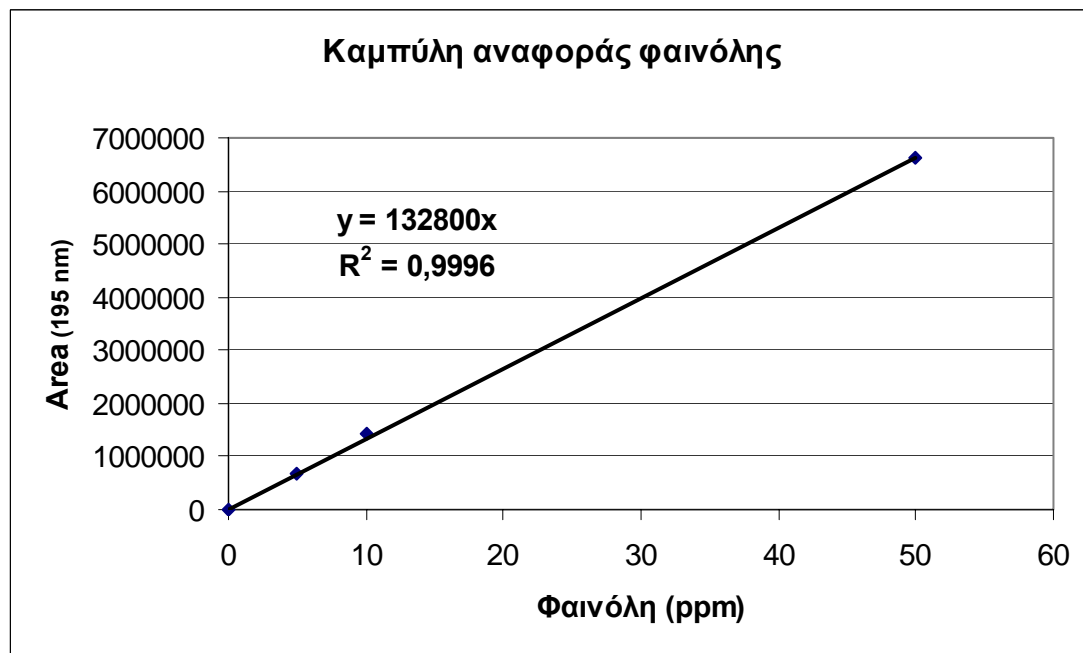
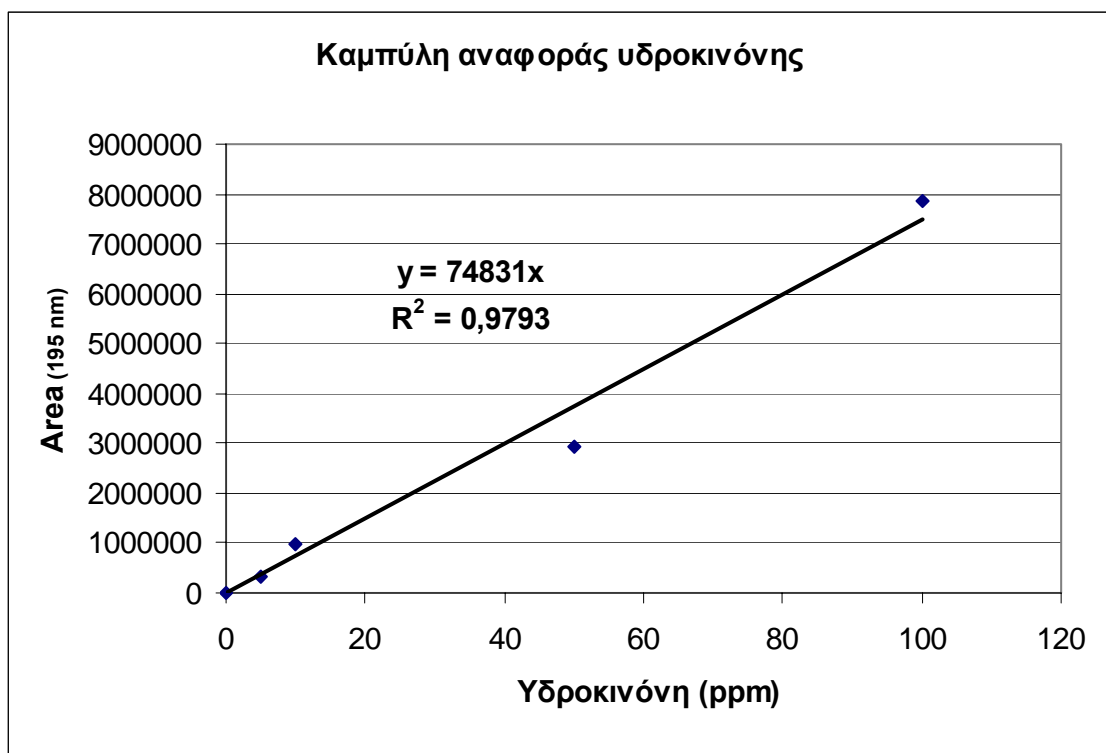
Για την κατασκευή των καμπυλών αναφοράς πρότυπων φαινολικών ενώσεων, παρασκευάστηκαν διαλύματά τους γνωστής συγκέντρωσης με ζύγιση της κατάλληλης ποσότητας ουσίας σε αναλυτικό ζυγό και κατάλληλες αραιώσεις σε ογκομετρικές φιάλες. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν στον αυτόματο δειγματολήπτη της HPLC και έγινε υδροχρωματογραφική ανάλυση. Με ολοκλήρωση του εμβαδού των κορυφών που αντιστοιχούσαν στις πρότυπες ενώσεις (peak area) κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς, Area-Συγκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς για 4 φαινολικές ενώσεις (π-υδροξυβενζαλδεΐδη, π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, υδροκινόνη και φαινόλη) που αναμένονταν ανάμεσα στα προϊόντα αποικοδόμησης των φαινολικών ενώσεων που θα μελετούσαμε. Και για τις τέσσερις ενώσεις για τις οποίες έγιναν καμπύλες αναφοράς βρέθηκε ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης της ουσίας, για το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήσαμε. Οι καμπύλες αναφοράς των τεσσάρων φαινολικών ενώσεων φαίνονται στα σχήματα 6 και 7.

Κατά την ανάλυση με HPLC, μεταξύ δύο διαδοχικών αναλύσεων υπήρχε αρκετή ροή κινητής φάσης ώστε να μην υπάρχουν τυχόν υπολείμματα που μπορεί να επηρέαζαν την ποιότητα της ανάλυσης. Επίσης, κατά διαστήματα γινόταν εις διπλούν ανάλυση τόσο πρότυπων διαλυμάτων όσο και πραγματικών δειγμάτων για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.



**Σχήμα 6. Καμπύλες αναφοράς φαινολικών ενώσεων.**





Σχήμα 7. Καμπύλες αναφοράς φαινολικών ενώσεων.

### **2.3.6. Ταυτοποίηση φαινολικών ενώσεων με Αέρια Χρωματογραφία-Φασματομετρία Μάζας (GC-MS).**

Η αέριος χρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα σαν συμπληρωματική της HPLC και είχε σκοπό: α) να επαληθεύσει την ταυτότητα των ενώσεων που είχαν προσδιοριστεί με την HPLC και β) να εντοπίσει ενώσεις που δεν μπορούσαν να προσδιοριστούν με την HPLC. Ο εισαγωγέας δείγματος (split/splitless injector) λειτουργούσε στους 260 °C με το split κλειστό για 5 λεπτά. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (>99,999% pure) με ταχύτητα ροής 1,2 ml/min. Ο αέριος χρωματογράφος είχε τριχοειδή στήλη 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm HP-5MS (Agilent Technologies). Ο φούρνος είχε αρχικά θερμοκρασία 60 °C για 4 λεπτά, στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 150 °C με ρυθμό 5 °C/λεπτό και τελικά στους 300 °C με ρυθμό 15 °C/λεπτό. Η θερμοκρασία της διεπιφάνειας ήταν 310 °C και η τάση του ανιχνευτή 1,40 kV. Ο ιονισμός γινόταν με κρούση ηλεκτρονίων (70 eV). Η λήψη των δεδομένων γινόταν με ανίχνευση πλήρους σάρωσης από 50 ως 350 amu με ρυθμό 0,5 σαρώσεις/sec.

Επειδή είχαμε υδατικά δείγματα, έγινε μια προκατεργασία των δειγμάτων ως εξής: 100 μl του υδατικού δείγματος και 200 μl διαλύματος trimethylsulfonium hydroxide (~0,25 σε μεθανόλη, από τη Fluka) τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια των 2 ml με πώμα και αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 0,5 ml με μεθανόλη. Κάθε δείγμα αφέθηκε για 5 λεπτά στους 95 °C και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε παγόλουτρο όπου παρέμεινε για περισσότερο από 10 λεπτά. Η μεθανόλη που απέμεινε απομακρύνθηκε από τα φιαλίδια με ήπιο ρεύμα αζώτου. Τελικά, προστέθηκαν 30 μl κ-εξανίου στα φιαλίδια και 1 μl από το διάλυμα του οργανικού διαλύτη που προέκυψε εισήχθει στον αέριο χρωματογράφο.

### **2.3.7. Βιοαποικοδομησιμότητα φαινολικών ενώσεων (shake flask experiments)**

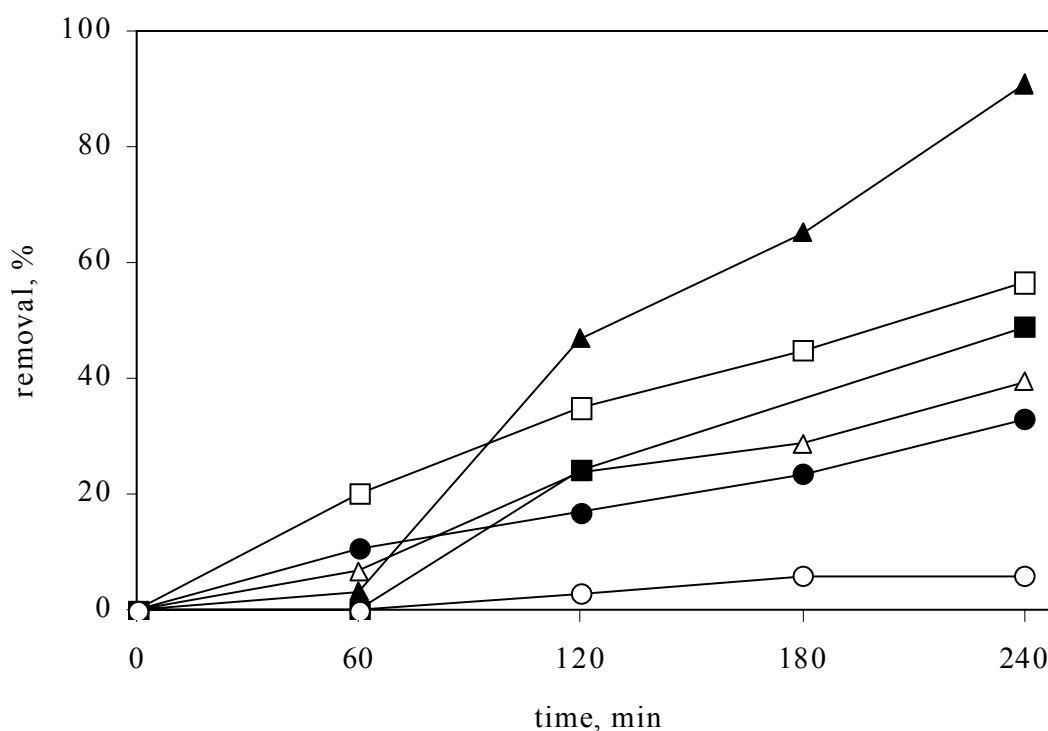
Για να εκτιμηθεί η αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα των φαινολικών ουσιών, πριν και μετά την κατεργασία τους με υπερήχους, έγιναν πειράματα με ενεργό ιλύ σε ανακινούμενες φιάλες. Φιάλες που περιείχαν συγκεκριμένο όγκο υδατικού διαλύματος και ενεργού ιλύος που προερχόταν από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της πόλης των Χανίων, αφέθηκαν να αναδεύονται με 150 στροφές/λεπτό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα από τις φιάλες, φιλτράρονταν σε φίλτρο μια χρήσης, με διάμετρο πόρων 0,5 μm, και γινόταν

προσδιορισμός του διαλυμένου COD και της ανάπτυξης της βιομάζας. Η εκτίμηση της ανάπτυξης της βιομάζας γινόταν με μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος στα 660 nm σε φασματοφωτόμετρο UV/Vis Unicam.

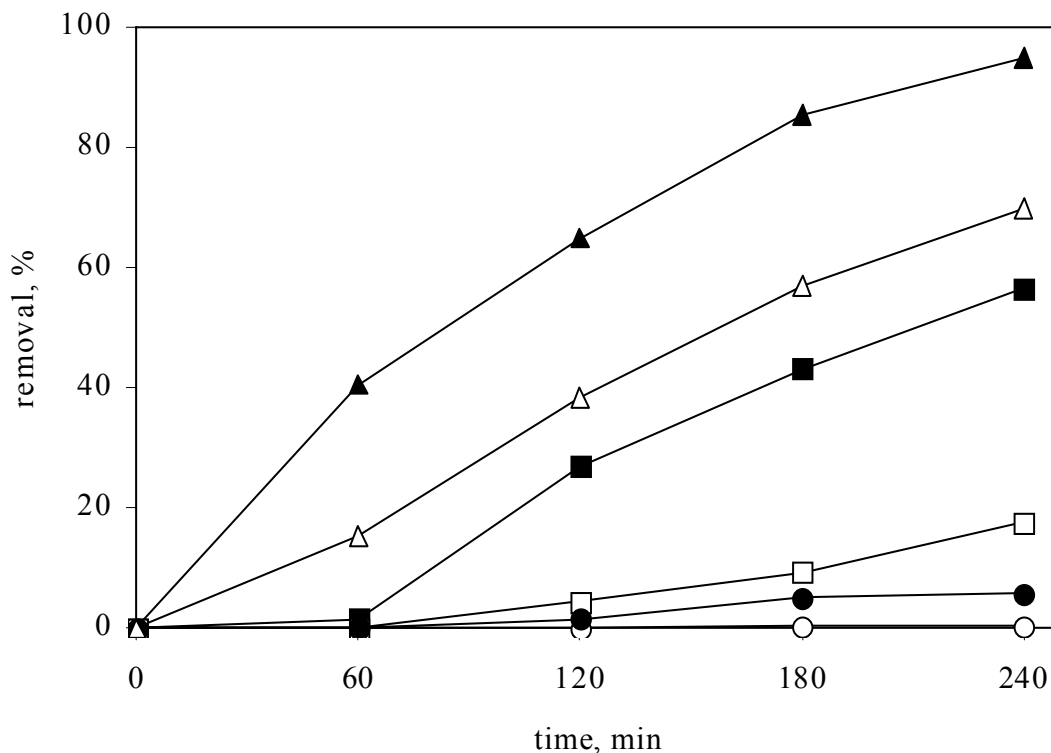
### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1. Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στο ρυθμό αποικοδόμησης των φαινολικών ουσιών.

Η επίδραση που είχαν οι διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας στην αποικοδόμηση του π-κουμαρικού οξέος (CA) και της π-υδροξυβενζαλδεΐδης (HBA) φαίνεται στα σχήματα 8 και 9.



**Σχήμα 8.** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης, της ισχύος και ουσιών που καταλύουν ή παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις στην αποικοδόμηση του π-κουμαρικού οξέος (CA) με ακτινοβόληση με υπέρηχους, χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας. -▲-  $[CA]_0=10 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W, -△-  $[CA]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W, -●-  $[CA]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W, -■-  $[CA]_0=10 \text{ mg L}^{-1}$ , 105 W, -□-  $[CA]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W,  $[Fe^{++}]_0=30 \text{ mg L}^{-1}$ , -○-  $[CA]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W,  $[BuOH]_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Σχήμα 9.** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης, της ισχύος και της θερμοκρασίας του διαλύματος στην αποικοδόμηση της π-υδροξυβενζαλδεϋδης (HBA) με ακτινοβολήση με υπέρηχους. -▲-  $[HBA]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W, UT, -△-  $[HBA]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W, UT, -●-  $[HBA]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 W, UT, -■-  $[HBA]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ , 75 W, UT, -□-  $[HBA]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ , 75 W, 50°C, -○-  $[HBA]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ , 75 W, 70°C. UT: χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας.

Να σημειωθεί ότι τα πειράματα κατεργασίας των φαινολικών ουσιών με υπέρηχους έγιναν χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας, εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά. Έτσι, υπήρχε μια βαθμιαία αύξηση της θερμοκρασίας στην υγρή φάση λόγω της διάχυσης θερμότητας. Στα πειράματα που έγιναν με εφαρμογή του 100% της ισχύος (δηλ. 150 W), η θερμοκρασία αυξήθηκε από 20 °C που ήταν σε χρόνο  $t=0$  σε 28,5 °C μετά από 60 λεπτά, σε 33 °C μετά από 120 λεπτά και παρέμεινε σταθερή στους 33 °C μέχρι και τα 240 λεπτά εφαρμογής των υπερήχων. Στα πειράματα όπου εφαρμόστηκε η μισή ισχύς (75 W) η τελική θερμοκρασία ήταν 28 °C.

Παρατηρώντας τα σχήματα με τα αποτελέσματα της κατεργασίας των φαινολικών ενώσεων μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης

αυξάνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης ισχύος, με τη μείωση της θερμοκρασίας της υγρής φάσης και με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος. Η μεγαλύτερη απόδοση των αντιδράσεων αποικοδόμησης με την αύξηση της ισχύος, αποδίδεται στην αυξημένη δημιουργία φυσαλίδων σπηλαίωσης (cavitation activity) λόγω μεγαλύτερης ισχύος. Όσο αυξάνεται η ισχύς, ο αριθμός των φυσαλίδων σπηλαίωσης που καταρρέουν επίσης αυξάνεται, και έχουμε έτσι καλύτερο ρυθμό αποικοδόμησης. Η μείωση της αποικοδόμησης με την αύξηση της θερμοκρασίας της υγρής φάσης πιστεύεται ότι έχει σχέση με την επίδραση της θερμοκρασίας αφενός στο ενεργειακό «κατώφλι» σχηματισμού της φυσαλίδας σπηλαίωσης και αφετέρου στην ένταση της κατάρρευσης της φυσαλίδας (Thompson and Doraiswamy, 1999). Η μέγιστη θερμοκρασία ( $T_{\max}$ ) που επιτυγχάνεται κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας δίνεται από τη σχέση:

$$T_{\max} = T_o (P/P_o) (\gamma - 1) \quad (1)$$

όπου  $T_o$  είναι η θερμοκρασία της υγρής φάσης,  $P$  είναι η πίεση του αερίου κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας,  $P_o$  είναι η τάση ατμών του διαλύματος και  $\gamma$  είναι ο ειδικός συντελεστής θερμότητας (δηλ. ο λόγος της σταθεράς θερμικής χωρητικότητας της πίεσης προς την αντίστοιχη του όγκου). Αυξημένη θερμοκρασία είναι πιθανό να ευνοεί την δημιουργία φυσαλίδων λόγω αύξησης της τάσης ατμών ισορροπίας. Πάντως, το ευνοϊκό αυτό αποτέλεσμα αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι οι φυσαλίδες περιέχουν περισσότερο ατμό που καθυστερεί την κατάρρευση των φυσαλίδων και συνεπώς μειώνει την  $T_{\max}$ . Επιπλέον, αυξημένη θερμοκρασία ευνοεί την απαέρωση της υγρής φάσης, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των πυρήνων αερίου από τους οποίους δημιουργούνται οι φυσαλίδες.

Πρέπει να τονιστεί πάντως ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό αποικοδόμησης με υπέρηχους είναι ένα αρκετά περίπλοκο θέμα που σχετίζεται στενά με τις ιδιότητες και τις συνθήκες πειράματος που υπάρχουν στο κατά περίπτωση σύστημα. Συνεπώς, δεν προκαλεί έκπληξη το ότι αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει αντίθετα αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας (Thompson and Doraiswamy, 1999, Adewuyi, 2001). Σε ορισμένα συστήματα αντιδράσεων για παράδειγμα, το καθαρό αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας  $T_o$  και κατά συνέπεια και της  $T_{\max}$  είναι αύξηση και στο ρυθμό αποικοδόμησης. Αυτό συμβαίνει μέχρι το σημείο που η επιβραδυντική επίδραση των ατμών αρχίζει να ελέγχει τη λειτουργία του συστήματος, οπότε και επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας της υγρής φάσης μειώνει το ρυθμό αποικοδόμησης.

Σχετικά με την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στο ρυθμό της αντίδρασης αποικοδόμησης, μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των φαινολικών ενώσεων και το σχηματισμό συμπλόκων δομών. Είναι γνωστό ότι μόρια που περιέχουν ομάδες όπως  $\text{-COOH}$  (ή  $\text{-CHO}$ ) όταν βρίσκονται σε διάλυμα σχηματίζουν διμερή σύμπλοκα λόγω δημιουργίας δύο δεσμών υδρογόνου ανάμεσα σε δύο γειτονικά μόρια. Αυτό οδηγεί σε μια πιο σταθερή και ανελαστική διαμόρφωση των μορίων των φαινολικών ενώσεων, ενώ όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος φαίνεται ότι αυτό το δίκτυο δεσμών υδρογόνου γίνεται και πιο περίπλοκο οδηγώντας έτσι σε μειωμένο ρυθμό αποικοδόμησης των ενώσεων. Ο σχηματισμός αυτού του δικτύου δεσμών υδρογόνου μπορεί επιπλέον να δυσχεραίνει τη διάχυση των ενώσεων προς τη διεπιφάνεια των φυσαλίδων, κάτι που επίσης οδηγεί σε μειωμένη αποικοδόμηση.

### **3.2. Επίδραση καταλυτών ή παρεμποδιστών των αντιδράσεων αποικοδόμησης (matrix components) στις αντιδράσεις αποικοδόμησης.**

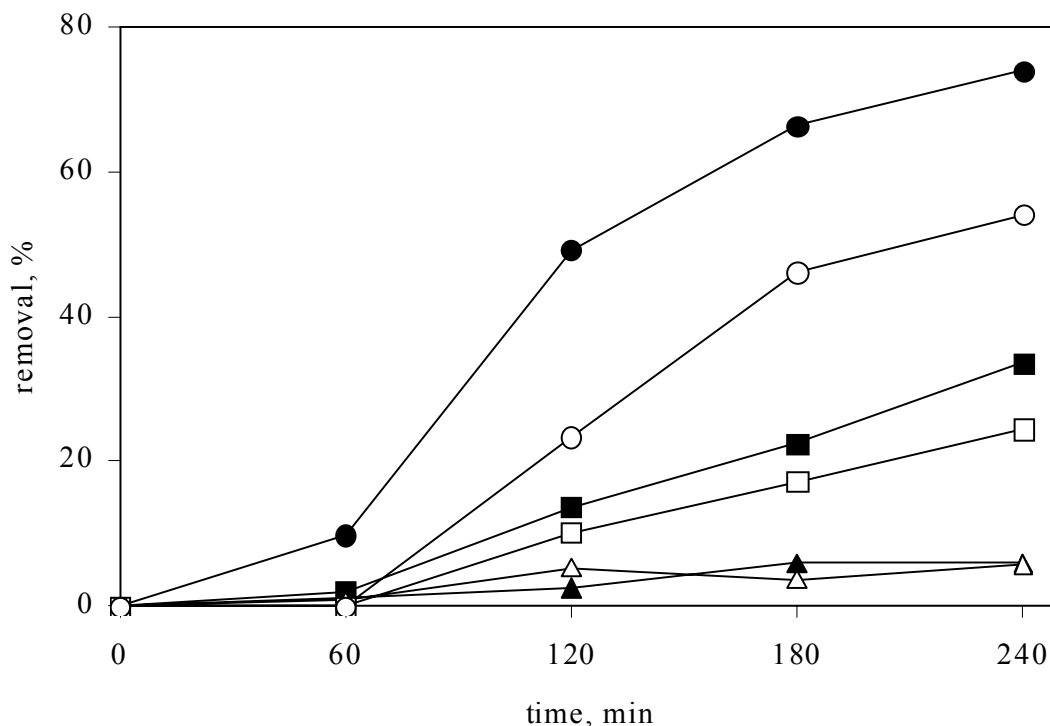
Γενικά θεωρείται (Thompson and Daraiswamy, 1999) ότι υπάρχουν τρεις χωριστές ζώνες όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις στα διαλύματα που ακτινοβολούνται με υπέρηχους. Αυτές είναι: το εσωτερικό της φυσαλίδας, η διεπιφάνεια ανάμεσα στη φυσαλίδα και στην υγρή φάση και ο κυρίως όγκος της υγρής φάσης. Τα συστατικά του διαλύματος μπορεί να αποικοδομηθούν άμεσα με πυρολυτικές αντιδράσεις που γίνονται μέσα στη φυσαλίδα και/ή στην περιοχή της διεπιφάνειας ή έμμεσα μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών που γίνονται στην περιοχή της διεπιφάνειας ή στον κυρίως όγκο της υγρής φάσης του διαλύματος. Ο τελευταίος μηχανισμός περιλαμβάνει τη συμμετοχή ριζών υδροξυλίου και πιθανώς και ατόμων υδρογόνου τα οποία σχηματίζονται από τη διάσπαση του νερού μέσα στη φυσαλίδα και διαχέονται στη συνέχεια προς τη διεπιφάνεια και την υγρή φάση. Η σχετική σημασία και η συμμετοχή στο αποτέλεσμα των αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης και ελευθέρων ριζών εξαρτάται πάρα πολύ από τη φύση των οργανικών συστατικών που μελετούνται, αλλά και από άλλους παράγοντες (όπως το σχήμα και η διαμόρφωση του αντιδραστήρα, η συχνότητα των υπερήχων, η παρουσία αερίων κορεσμού και ουσιών που επηρεάζουν τις αντιδράσεις στην υγρή φάση. Ισχύει γενικά ότι υδρόφοβα και πτητικά οργανικά συστατικά έχουν την τάση να μπαίνουν μέσα στις φυσαλίδες και να αποικοδομούνται εκεί, κυρίως με αντιδράσεις

θερμικής αποικοδόμησης, οπότε και προκύπτουν ανάλογα προϊόντα πυρόλυσης. Αντίθετα, υδρόφιλα και λιγότερο πτητικά συστατικά όπως το π-κουμαρικό οξύ και η π-υδροξυβενζαλδεΰδη (τιμές τάσης ατμών και διαλυτότητας στους 25 °C:  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mm Hg και 18,3 g/L αντίστοιχα για το CA και  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mm Hg και 8,5 g/L αντίστοιχα για την HBA) αποικοδομούνται κυρίως μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών  $\cdot\text{OH}$  στην περιοχή της διεπιφάνειας ή στον κυρίως όγκο της υγρής φάσης του διαλύματος και πιθανώς, σε πολύ μικρότερο βαθμό, και με αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης στην περιοχή της διεπιφάνειας.

Για να σχηματισθεί μια πιο καθαρή εικόνα για την αλληλουχία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την υπερηχο-χημική αποικοδόμηση του CA και της HBA, έγιναν κάποια πειράματα με την παρουσία στο διάλυμα συστατικών που προάγουν ή παρεμποδίζουν τη δημιουργία ελευθέρων ριζών. Έτσι, έγινε κατεργασία με υπερήχους του CA παρουσία βουτανόλης-1 ή ιόντων δισθενούς σιδήρου  $\text{Fe}^{++}$ , και τα αποτελέσματα φαίνονται επίσης στο σχήμα 8. Σε άλλα πειράματα, υποβλήθηκε σε κατεργασία με υπερήχους διάλυμα που περιείχε ίσες συγκεντρώσεις CA και HBA (50 mg/L από το καθένα), παρουσία ιόντων δισθενούς σιδήρου  $\text{Fe}^{++}$  ή  $\text{H}_2\text{O}_2$ , και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 10.

Οι αλκοόλες όπως η βουτανόλη-1 και η tert-βουτανόλη είναι αποτελεσματικοί δεσμευτές ριζών  $\cdot\text{OH}$  (radical scavengers) κατά την εφαρμογή υπερήχων σε υδατικά διαλύματα (Yim *et al.*, 2003). Όπως φαίνεται στο σχήμα 8, η προσθήκη βουτανόλης-1 (σε 22-πλάσια συγκέντρωση από αυτήν του CA) στο μίγμα της αντίδρασης, σχεδόν μηδενίζει την αποικοδόμηση του CA. Με δεδομένο το ότι η βουτανόλη-1 είναι σχετικά πτητική (τάση ατμών 6,7 mm Hg στους 25 °C), μπορεί εύκολα να κινηθεί προς τη διεπιφάνεια και να δεσμεύσει τις ελεύθερες ρίζες  $\cdot\text{OH}$ .





**Σχήμα 10.** Επίδραση των matrix components στην αποικοδόμηση με υπέρηχους μίγματος π-κουμαρικού οξέος και π-υδροξυβενζαλδεΐδης ( $[CA]_0=[HBA]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ) στα 150 W και χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας. -▲-, -△- χωρίς matrix components, -■-, -□- με προσθήκη  $30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{++}$ , -●-, -○- με προσθήκη  $80 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ . Κλειστά σύμβολα: CA, ανοιχτά σύμβολα: HBA.

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Ince *et al.*, 2001) ότι η ακτινοβολήση με υπέρηχους του νερού δημιουργεί  $\text{H}_2\text{O}_2$ , το οποίο μπορεί να σχηματίζεται με επανασύνδεση ριζών  $\cdot\text{OH}$  στη διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού και/ή στον κυρίως όγκο του διαλύματος. Η παρατήρηση αυτή επαληθεύτηκε αναλυτικά και η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  που σχηματίζεται κατά την αποικοδόμηση του CA φαίνεται στον πίνακα 1, όπου είναι προφανές ότι υπάρχει μια βαθμιαία και σταθερή αύξηση στη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  κατά τη διάρκεια του πειράματος. Είναι όμως γνωστό, ότι το  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο, σε συνδυασμό με ένα κατάλληλο καταλύτη, χρησιμοποιείται συχνά στην κατεργασία υδατικών συστημάτων (Fenton και ψευδο-Fenton αντιδράσεις). Έτσι, αποφασίστηκε να μελετηθεί η επίδραση των ιόντων δισθενούς σιδήρου  $\text{Fe}^{++}$  στην αποικοδόμηση του CA και της HBA. Όπως φαίνεται στα σχήματα 8 και 10, η προσθήκη του σιδήρου αυξάνει το ρυθμό αποικοδόμησης, προσομοιάζοντας μια αντίδραση Fenton. Για να επιβεβαιωθεί η συνέργεια των ιόντων

δισθενούς σιδήρου  $\text{Fe}^{++}$  με τους υπέρηχους, τα πειράματα που έγιναν με την παρουσία  $30 \text{ mg/L Fe}^{++}$  επαναλήφθηκαν χωρίς την ακτινοβολήση με υπέρηχους, οπότε και δεν υπήρχε καθόλου καταστροφή του CA μετά από 240 λεπτά. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί πρόσφατα θετική επίδραση των ιόντων σιδήρου στην υπερχο-χημική αποικοδόμηση αλκυλοφαινόλων (Yim *et al.*, 2003), 1,4-διοξανίου (Beckett and Hua, 2003) και 3-χλωροφαινόλης (Nagata *et al.*, 2000).

**Πίνακας 1.** Συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) που σχηματίζεται κατά την κατεργασία π-κουμαρικού οξέος στα 150 W και χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας.

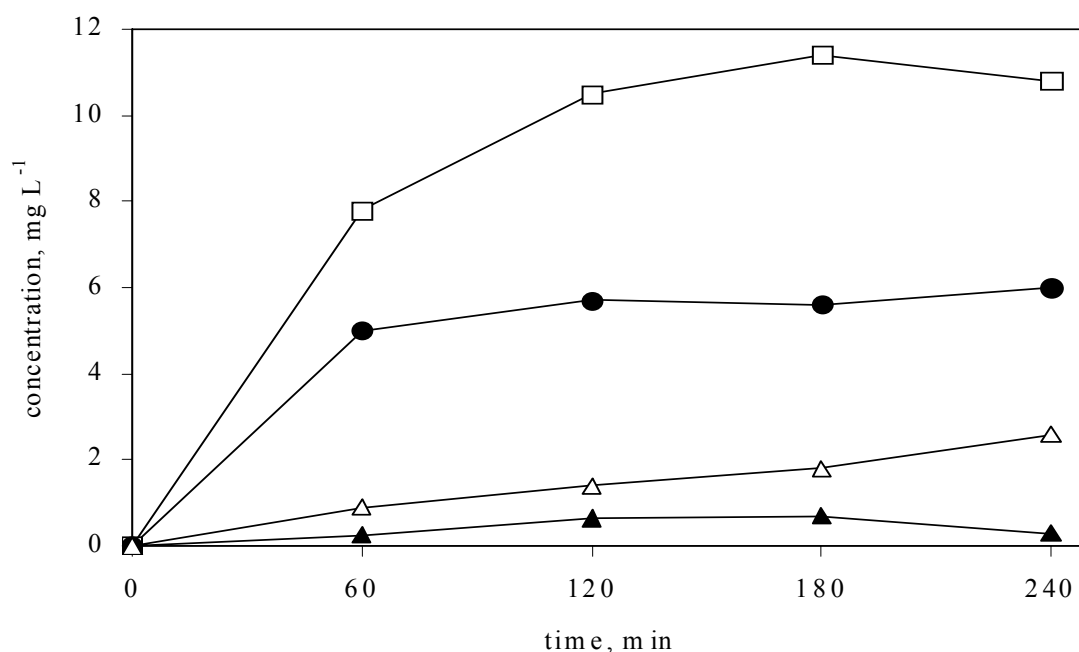
Πείραμα	60 min	120 min	180 min	240 min
$[\text{CA}]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$	1.4	1.8	3.6	4.0
$[\text{CA}]_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , $[\text{Fe}^{2+}]_0=30 \text{ mg L}^{-1}$	1.5	3.2	4.9	6.1

Η προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (χωρίς σίδηρο) στο μίγμα της αντίδρασης οδηγεί σε αξιοσημείωτη αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης τόσο του CA όσο και της HBA. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι υπέρηχοι λειτουργούν σαν καταλύτης της διάσπασης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε ενεργές ρίζες  $\cdot\text{OH}$ , ευνοώντας έτσι τις αντιδράσεις αποικοδόμησης. Για να επιβεβαιώσουμε αυτήν την υπόθεση, τα πειράματα που έγιναν παρουσία  $80 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$  επαναλήφθηκαν χωρίς ακτινοβολήση με υπέρηχους, οπότε και είχαμε μόλις 2% αποικοδόμηση του υποστρώματος μετά από 240 λεπτά. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν καθαρά ότι η υπερχο-χημική αποικοδόμηση του CA και της HBA γίνονται σε μεγάλο βαθμό μέσω αντιδράσεων ελευθέρων ριζών  $\cdot\text{OH}$ . Αν και δε μπορεί να αποκλειστεί εντελώς το ενδεχόμενο να γίνεται και θερμική αντίδραση στην περιοχή της φουσαλίδας, η συμμετοχή της στο τελικό αποτέλεσμα είναι μάλλον πολύ μικρή.

### 3.3. Ταυτοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων των αντιδράσεων αποικοδόμησης

Κατά την αποικοδόμηση του CA, ανιχνεύθηκαν με τη βοήθεια της HPLC τα ακόλουθα αρωματικά συστατικά: HBA, π-υδροξυβενζοϊκό οξύ και υδροκινόνη. Από αυτά, η HBA ήταν το κυριότερο ενδιάμεσο προϊόν και η συγκέντρωσή της σε σχέση με το χρόνο φαίνεται στο σχήμα 11. Η ακριβής ποσοτικοποίηση του π-

υδροξυβενζοϊκού οξέος και της υδροκινόνης ήταν δύσκολη, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεών τους.



**Σχήμα 11.** Συγκέντρωση HBA κατά τη διάρκεια κατεργασίας του CA στα 150 W και χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας. -▲-  $[CA]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , -△-  $[CA]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , -●-  $[CA]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , -□-  $[CA]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}]_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$ .

Όπως φαίνεται από τα σχήματα 8 και 11, η HBA είναι πρωτογενές προϊόν της αντίδρασης, αφού αρχίζει να συσσωρεύεται αμέσως μόλις αρχίζει η αποικοδόμηση του CA, κάτι που εξηγεί και τα διαγράμματα στα σχήματα 8-10. Από τα σχήματα 8 και 9 μπορούμε να δούμε ότι η HBA είναι γενικά πιο δραστική από το CA, σε παρόμοιες πειραματικές συνθήκες. Αντίθετα, ο ρυθμός αποικοδόμησης του CA είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της HBA κατά την κατεργασία του μίγματός τους και αυτό οφείλεται στο ότι η HBA είναι άμεσο προϊόν της αποικοδόμησης του CA, οπότε συσσωρεύεται στο μίγμα της αντίδρασης.

Όταν η HBA ήταν το αρχικό υπόστρωμα, ανιχνεύθηκαν τα ακόλουθα συστατικά: π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, υδροκινόνη και βενζοκινόνη. Αυτά τα ευρήματα είναι σύμφωνα με αποτελέσματα άλλων ερευνητών για τα ενδιαμέσως προϊόντα αποικοδόμησης του CA και της HBA με άλλες μεθόδους. Κατά τον οξονισμό του CA ανιχνεύθηκαν στα προϊόντα HBA, υδροκινόνη, 3,4-διυδροξυβενζαλδεΰδη και π-υδροξυβενζοϊκό οξύ (ίχνη), ενώ κατά τον οξονισμό της HBA το κύριο προϊόν ήταν η

υδροκινόνη (Andreozzi *et al.*, 1995). Τα προϊόντα HBA, π-υδροξυβενζοϊκό οξύ, υδροκινόνη, 3,4-διϋδροξυβενζαλδεϋδη, 3,4-διϋδροξυβενζοϊκό οξύ και φαινόλη ήταν ανάμεσα στα διάφορα προϊόντα της μη-καταλυτικής (Mantzavinos *et al.*, 1996a) και καταλυτικής (Mantzavinos *et al.*, 1996b) ένυδρης οξείδωσής του, ενώ η HBA ήταν το κύριο ενδιαμέσο προϊόν της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του CA (Poulios και Kyriakou, 2002).

Εκτός από τα συστατικά που ταυτοποιήθηκαν επιτυχώς με την HPLC, υπήρχαν τρεις ακόμα σημαντικές (ως προς το εμβαδόν τους) χρωματογραφικές κορυφές αλλά παρέμειναν αταυτοποιήτες. Πρέπει να σημειωθεί πάντως ότι η τεχνική της HPLC που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε είχε σκοπό τον προσδιορισμό κυρίως των αρωματικών προϊόντων των αντιδράσεων, και όχι των προϊόντων ρήξης του αρωματικού δακτυλίου (δηλ. οργανικά οξέα μικρής αλυσίδας).

Για να ξεπεράσουμε τους περιορισμούς της ανάλυσης με HPLC, κάποια δείγματα αναλύθηκαν και με GC-MS. Κατά την ανάλυση αυτή επιβεβαιώθηκε η ταυτότητα των συστατικών που είχαν ανιχνευθεί με την HPLC, ενώ επιπλέον ταυτοποιήθηκαν και τα ακόλουθα συστατικά (στις παρενθέσεις δίνεται ο συντελεστής ομοιότητας):

α) αρωματικά συστατικά, και συγκεκριμένα βενζοϊκό οξύ (0,97), τερεφθαλικό οξύ (0,95) και ισοφθαλικό οξύ (0,90),

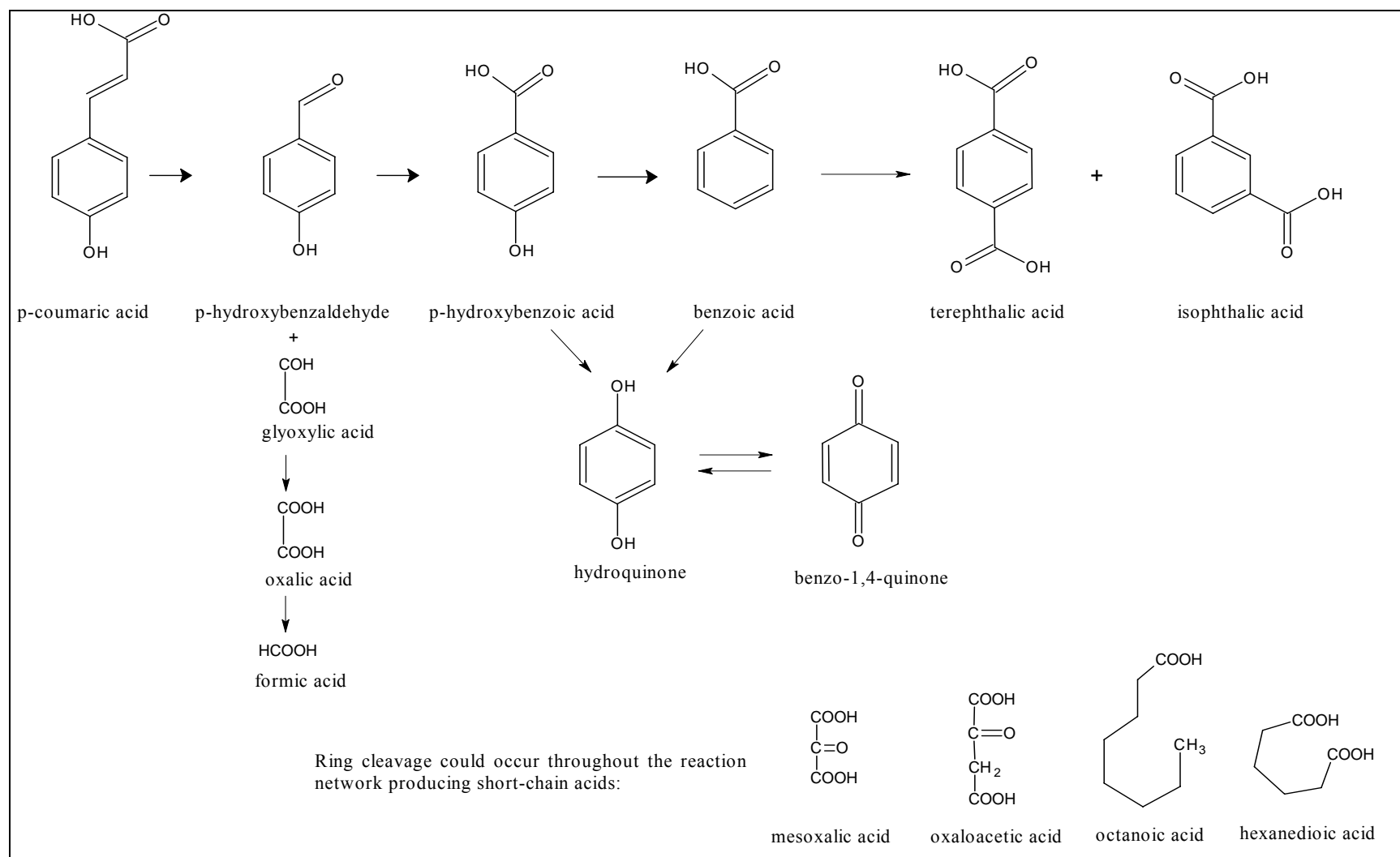
β) μη αρωματικά συστατικά, και συγκεκριμένα οκτανοϊκό οξύ (0,90) και εξανδιοϊκό οξύ (0,90).

Με βάση αυτά τα αποτελέσματα μπορούμε να υποθέσουμε ότι η αποικοδόμηση του CA γίνεται με προσβολή του εξωκυκλικού διπλού δεσμού από μια ελεύθερη ρίζα, οπότε σχηματίζεται γλυοξυλικό οξύ και HBA, ενώ η HBA οξειδώνεται περαιτέρω για να δώσει π-υδροξυβενζοϊκό οξύ. Το γλυοξυλικό οξύ δεν ανιχνεύθηκε, είτε λόγω περιορισμών των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν, ή λόγω της μεγάλης δραστητικότητάς του. Η αλληλουχία των αντιδράσεων οξείδωσης του CA σε HBA και γλυοξυλικό έχει αναφερθεί αναλυτικά και στη βιβλιογραφία (Mantzavinos *et al.*, 1996a,b, Andreozzi *et al.*, 1995). Το γλυοξυλικό οξύ υφίσταται οξείδωση στη συνέχεια και δίνει οξαλικό οξύ, το οποίο αποκαρβοξυλιώνεται και δίνει μηρμηκικό οξύ. Το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ μπορεί να πάθει αποκαρβοξυλίωση και μετά υδροξυλίωση και να σχηματίσει υδροκινόνη, η οποία είναι σε ισορροπία με την βενζο-1,4-κινόνη. Επιπλέον, το π-υδροξυβενζοϊκό οξύ μπορεί να χάσει την υδροξυλομάδα του και να δώσει βενζοϊκό οξύ, το οποίο με

τη σειρά του μπορεί να αντιδράσει με μια καρβοξυλομάδα και να σχηματίσει τερεφθαλικό και ισοφθαλικό οξύ.

Όταν γίνει ρήξη του αρωματικού δακτυλίου, αναμένεται να σχηματιστούν πολλά μη αρωματικά προϊόντα. Από αυτά, δύο ήταν τα συστατικά που προσδιορίστηκαν σε αυτήν την εργασία. Πάντως, σε προηγούμενες εργασίες που είχε μελετηθεί η αποικοδόμηση του CA με διάφορες οξειδωτικές μεθόδους (Poulios και Kyriakou, 2002, Herrera *et al.*, 1998, Mantzavinos *et al.*, 1996a,b, Andreozzi *et al.*, 1995) είχαν ανιχνευθεί οξαλικό, γλυοξαλικό, οξαλοξικό, μεσοξαλικό και μηρμηκικό οξύ στα προϊόντα ρήξης του αρωματικού δακτυλίου. Ο λόγος που τέτοια μικρά οξέα δεν εντοπίστηκαν σε αυτήν τη μελέτη ήταν ότι συστατικά με μοριακό βάρος και/ή τάση ατμών χαμηλότερα από αυτά του κ-εξανίου εκκλύονται μαζί με το διαλύτη εκχύλισης κατά την ανάλυση με GC-MS και συνεπώς δε μπορούν να ανιχνευθούν.

Από αυτά τα αποτελέσματα, υποθέτουμε ότι η υπερηχο-χημική αποικοδόμηση του CA γίνεται με την αλληλουχία αντιδράσεων που δίνεται απλοποιημένα στο σχήμα 12.



**Σχήμα 12.** Αλληλουχία αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την υπερηχο-χημική αποικοδόμηση του CA.



### 3.4. Αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα

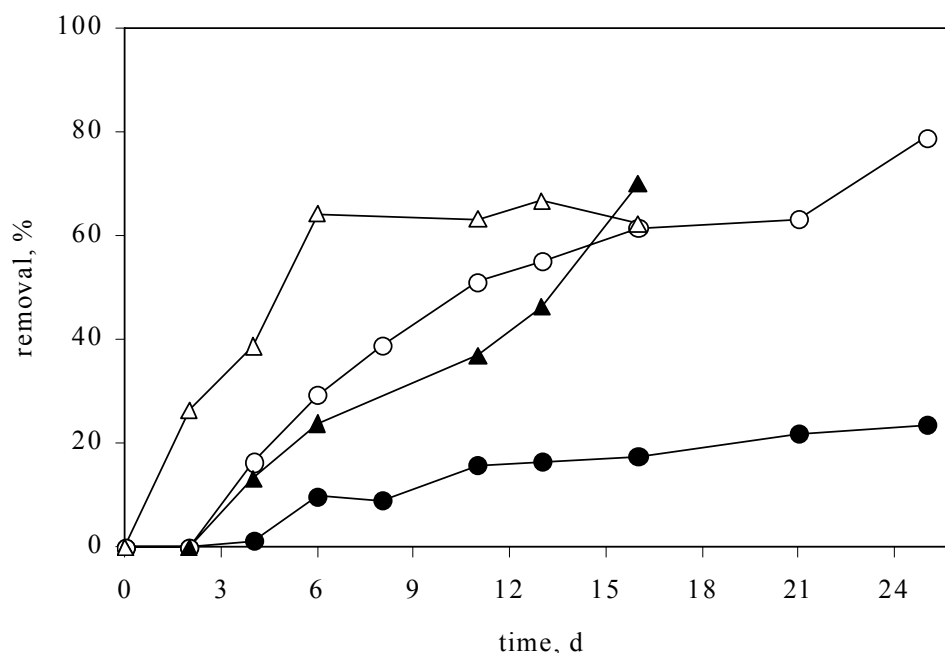
Τα απόβλητα από τα ελαιοτριβεία (OMW) κατεργάζονται συνήθως με αναερόβιες διεργασίες αφού η αναερόβια χώνευσή τους είναι η πιο εύκολα εφαρμόσιμη και η πιο συμφέρουσα από οικονομικής άποψης μέθοδος (Bořja *et al.*, 1997). Για αυτόν το λόγο, έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες για την αναερόβια χώνευση πραγματικών ή συνθετικών OMW, ενώ οι τεχνικές αερόβιας χώνευσης δεν έχουν μελετηθεί πάρα πολύ. Έτσι, αποφασίστηκε να μελετηθεί η επίδραση που έχει η υπερηχο-χημική προκατεργασία στην αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα των φαινολικών ουσιών, με πειράματα σε ανακινούμενες φιάλες με ενεργό ιλύ.

Τα πειράματα έγιναν με δύο ομάδες δειγμάτων. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ομάδα είχαμε δύο διαλύματα που περιείχαν CA (350 mg/L COD) και HBA (120mg/L COD) αντίστοιχα και κατεργάστηκαν με ακτινοβολία υπερήχων για 240 λεπτά στα 150 W και χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας. Μετά την κατεργασία, τα διαλύματα (~195 ml το καθένα) εμβολιάστηκαν με 0,5 ml ενεργού ιλύος για να αρχίσει το πείραμα βιοαποικοδόμησης. Επιπλέον, το ίδιο έγινε και σε δύο ίδια διαλύματα (~195 ml το καθένα) που δεν είχαν όμως υποβληθεί σε ακτινοβολία με υπερήχους. Η ομάδα αυτή πειραμάτων έγινε κατά τους μήνες Ιανουάριο-Φεβρουάριο με ιλύ που πάρθηκε από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού λίγο πριν την έναρξη των πειραμάτων.

Στη δεύτερη ομάδα πειραμάτων, είχαμε δύο διαλύματα που περιείχαν CA (200 mg/L COD) και μίγμα CA και HBA σε ίσες μάζες (200 mg/L COD) αντίστοιχα και κατεργάστηκαν με ακτινοβολία υπερήχων για 240 λεπτά στα 150 W και χωρίς έλεγχο της θερμοκρασίας. Μετά την κατεργασία, τα διαλύματα (~195 ml το καθένα) αυτά καθώς και δύο όμοια που δεν είχαν όμως υποβληθεί σε ακτινοβολία με υπερήχους εμβολιάστηκαν με 2 ml ενεργού ιλύος για να αρχίσει το πείραμα βιοαποικοδόμησης. Η ομάδα αυτή πειραμάτων έγινε κατά το μήνα Μάρτιο με ιλύ που πάρθηκε από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού λίγο πριν την έναρξη των πειραμάτων. Πρέπει να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα των δύο ομάδων πειραμάτων, τα οποία φαίνονται στο σχήμα 13 και στον πίνακα 2 αντίστοιχα, δεν είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους λόγω των διαφορετικών συνθηκών πειράματος (διαφορετική ιλύ και διαφορετικός λόγος μικροοργανισμών/οργανικό φορτίο). Πάντως, μπορεί να φανεί καθαρά ότι αν και τα μη κατεργασμένα με υπέρηχους διαλύματα είναι επιδεκτικά στην αερόβια βιοαποικοδόμηση, οι υπέρηχοι έχουν θετική επίδραση στη βιοαποικοδομησιμότητα αφού τα ενδιάμεσα προϊόντα φαίνεται ότι



είναι πιο εύκολα βιοαποικοδομήσιμα από τις αρχικές φαινολικές ενώσεις. Αυτό το συμπέρασμα είναι πιο προφανές στην πρώτη ομάδα δειγμάτων όπου υπήρχε μικρότερος λόγος μικροοργανισμών/οργανικό φορτίο.



**Σχήμα 13.** Απομάκρυνση COD κατά τη βιολογική κατεργασία (shake flask tests) (ομάδα 1) διαλυμάτων μη κατεργασμένων και κατεργασμένων με υπέρηχους. -●- μη κατεργασμένο CA, -○- κατεργασμένο CA, -▲- μη κατεργασμένο HBA, -△- κατεργασμένο HBA. Συνθήκες πειράματος: 240 min, 150 W, χωρίς έλεγχο θερμοκρασίας.

**Πίνακας 2.** Απομάκρυνση COD (%) κατά τη βιολογική κατεργασία (shake flask tests) (ομάδα 2) διαλυμάτων μη κατεργασμένων και κατεργασμένων με υπέρηχους. Συνθήκες πειράματος: 240 min, 150 W, χωρίς έλεγχο θερμοκρασίας.\*τιμές COD κάτω από το όριο ακριβούς μέτρησης για το εύρος των συγκεντρώσεων που εξετάζουμε (δηλ. <200 mg L<sup>-1</sup>).

Δείγμα	Ημέρα 3	Ημέρα 5
Μη κατεργασμένο CA	56.2	>90*
Κατεργασμένο CA	61.2	>90*
Μη κατεργασμένο μίγμα (CA και HBA)	56.0	>90*
Κατεργασμένο μίγμα (CA και HBA)	66.5	>90*

Αυτά τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρυντικά αφού δείχνουν ότι η ακτινοβολία με υπέρηχους θα μπορούσε να συνδυαστεί με βιολογική μετακατεργασία για τη διαχείριση αποβλήτων που δεν επιδέχονται άμεση βιολογική κατεργασία. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει αναπτυχθεί μεγάλο ενδιαφέρον για τις ολοκληρωμένες διεργασίες χημικής και βιολογικής κατεργασίας αποβλήτων και έχουν αναφερθεί πολλές μελέτες που χρησιμοποίησαν διάφορες εξελιγμένες ή θερμοχημικές μεθόδους οξείδωσης, σαν ένα στάδιο προκατεργασίας. Πάντως, οι πληροφορίες σχετικά με την επίδραση των υπερήχων στην επακόλουθη βιοαποικοδομησιμότητα και/ή τοξικότητα των αποβλήτων είναι σπάνιες. Η αερόβια βιοαποικοδομησιμότητα (σε BOD) της 2,4-διχλωροφαινόλης βρέθηκε ότι αυξάνεται μετά από ακτινοβολήση για 240 λεπτά στα 360 kHz (Tiehm *et al.*, 2001), ενώ ακτινοβολήση για 15 λεπτά στα 50 kHz βελτίωσε την αναερόβια χώνευση ενός αγροβιομηχανικού αποβλήτου (McDermott *et al.*, 2001). Οι Gonze *et al.* (1999) βρήκαν ότι κατεργασία με υπερήχους στα 500 kHz ήταν ικανή να μειώσει σημαντικά την τοξικότητα του πενταχλωροφαινολικού νατρίου για τους μικροοργανισμούς *Vibrio fischeri* και *Daphnia magna*, ενώ οι Nagata *et al.* (2000) ανέφεραν ότι η τοξικότητα της πενταχλωροφαινόλης για τον *Salmonella typhimurium* μειώθηκε μετά από ακτινοβολήση με υπερήχους στα 200 kHz.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα στα οποία μπορούμε τελικά να καταλήξουμε από αυτήν την εργασία είναι συνοπτικά τα ακόλουθα:

➤ Οι υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας μπορούν να αποικοδομήσουν το π-κουμαρικό οξύ και την π-υδροξυβενζαλδεΰδη σε σχετικά αραιά διαλύματά τους. Η αποικοδόμηση γίνεται μέσω μια σειράς ενδιάμεσων προϊόντων (αρωματικών και μη), ενώ ο μηχανισμός αποικοδόμησης περιλαμβάνει αντιδράσεις ελευθέρων ριζών  $\cdot\text{OH}$ , κατά κύριο λόγο.

➤ Η τεχνική της κατεργασίας με υπέρηχους ίσως να μην είναι μόνη της ικανή να ανταποκριθεί στην ολοκληρωμένη κατεργασία σύνθετων αποβλήτων με υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Όμως, αυτό δε σημαίνει ότι οι υπέρηχοι δε μπορούν να έχουν καμία εφαρμογή στην κατεργασία αποβλήτων. Η συνολική απόδοση μιας διεργασίας διαχείρισης αποβλήτων μπορεί να αυξηθεί αν χρησιμοποιηθούν οι υπέρηχοι σε συνδυασμό με ένα κατάλληλο καταλύτη και/ή οξειδωτικό μέσο (π.χ. αντιδραστήριο Fenton).

➤ Εναλλακτικά, η ακτινοβολία υπερήχων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα στάδιο προκατεργασίας (πριν από βιολογική κατεργασία) για να μετατρέψει συστατικά που είναι ανθεκτικά στη βιοαποικοδόμηση σε πιο εύκολα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις. Τα πειράματα που έγιναν σε ανακινούμενες φιάλες με ενεργό ιλύ έδειξαν ότι υπάρχει αύξηση στη βιοαποικοδομησιμότητα του π-κουμαρικού οξέος και της π-υδροξυβενζαλδεΰδης όταν αυτά προκατεργάστηκαν με υπέρηχους.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Adewuyi, Y.G. (2001) Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40** (22) 4681-4715.
- Alegria, A.E. Y. Lion, T. Kondo and P. Riesz. *J. Phys. Chem.* **93** (1989), p. 4908.
- Andreozzi, R., Caprio, V., D'Amore, M.G. and Insola, A. (1995) p-Coumaric acid abatement by ozone in aqueous solution. *Water Research* **29** (1) 1-6.
- Bacsa, R.R. and Kiwi, J. (1998) Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Applied Catalysis B-Environmental* **16** (1) 19-29.
- Barbier P.F. and C. Petrier. *J. Adv. Oxid. Technol.* **1** (1996), p. 154.
- Bauman L.C. and M.K. Stenstrom. *Water Res.* **24** 8 (1990), p. 949.
- Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M. and Riccardi, C. (1996) Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents. *Water Research* **30** (1) 183-189.
- Beckett, M.A. and Hua, I. (2003) Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous ion. *Water Research* **in press** (available online through Elsevier's web page).
- Borja, R., Alba, J. and Banks, C.J. (1997) Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewater (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis. *Process Biochemistry* **32** (2) 121-133.
- Chakchouk, M., Hamdi, M., Foussard, J.N. and Debellefontaine, H. (1994) Complete treatment of olive mill wastewaters by a wet air oxidation process coupled with a biological step. *Environmental Technology* **15** (4) 323-332.
- Colarusso P. and N. Serpone. *Res. Chem. Intermed.* **22** (1996), p. 61.
- Crum. L.A. *J. Acoust. Soc. Am.* **95** 1 (1994), p. 559.
- Dahlem, O. V. Demaiffe, V. Halloin and J. Reisse. *AIChE J.* **44** 12 (1998), p. 2724.
- Drijvers, D. H.V. Langenhove and M. Beckers. *Water Res.* **33** (1999), p. 1187.
- Fischer, C.H. E.J. Hart and A. Henglein. *J. Phys. Chem.* **90** (1986), p. 1954.
- Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R. and Fernandez-Alba, A.R. (2003) Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* **50** (1) 71-78.
- Getoff N. and S. Solar. *Radiat. Phys. Chem.* **31** (1988), p. 121.

- Goldstein, S. G. Czapski and J. Rabani. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), p. 6586.
- Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y., Boldo, P. and Bernis, A. (1999) Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity. *Chemical Engineering Journal* **73** (2) 93-100.
- Gutierrez M. and A. Henglein. *J. Phys. Chem.* **92** (1988), p. 2978.
- Hart E.J. and A. Henglein. *J. Phys. Chem.* **89** (1985), p. 4342.
- Henglein. A. *Ultrasonics* **25** (1987), p. 6.
- Herrera, F., Pulgarin, C., Nadtochenko, V. and Kiwi, J. (1998) Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark. *Applied Catalysis B-Environmental* **17** (1-2) 141-156.
- Hickling. R. *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), p. 2853.
- Hoffman, M.R. S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* **95** (1995), p. 69.
- Hua I. and M.R. Hoffman. *Environ. Sci. Technol.* **31** 8 (1997), p. 2237.
- Hung H.-M. and M.R. Hoffman. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998), p. 3011.
- Hung H.M. and M.R. Hoffmann. *J. Phys. Chem. A* **103** (1999), p. 2735.
- Ince, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K. and Apikyan, I.G. (2001) Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **29** (3) 167-176.
- Ince, N.H. M.I. Stefan and J.R. Bolton. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2** 3 (1997), p. 442.
- Ince. N.H. *Water Environ. Res.* **70** 6 (1998), p. 1161. O. Legrini, E. Oliveros, Braun, A.M. *Chem. Rev.* (1993) 671.
- Ince, N. H. G. Tezcanli, R. K. Belen and I. G. Apikyan, Review: Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001), p. 167-176.
- Kotronarou, A. G. Mills and M.R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), p. 3630.
- Kuruus, P. L. Beutel, R. Aranda, J. Penchuk and R. Otson. *Chemosphere* **36** (1998), p. 1811.
- Kusakabe K., S. Aso, T. Wada, J. Hayashi, S. Moroka and K. Isomuta. *Water Res.* **25** 10 (1991), p. 1199.
- Legrini O., E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* (1993) 671.
- Lepoint-Mullie, F. D. De Pauw and T. Lepoint. *Ultrasonics Sonochem.* **3** (1996), p. 73.

- Lepoint T. and F. Mullie. *Ultrasonics Sonochem.* **1** (1994), p. 13.
- Makkino, K. M.M. Mossoba and P. Riesz. *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982), p. 3537.
- Mantzavinos, D. (2003) Removal of benzoic acid derivatives from aqueous effluents by the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Process Safety & Environmental Protection* **81** (2) 99-107.
- Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Metcalfe, I.S. and Livingston, A.G. (1996a) Partial wet oxidation of p-coumaric acid: oxidation intermediates, reaction pathways and implications for wastewater treatment. *Water Research* **30** (12) 2969-2976.
- Mantzavinos, D., Hellenbrand, R., Livingston, A.G. and Metcalfe, I.S. (1996b) Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching. *Applied Catalysis B-Environmental* **7** (3-4) 379-396.
- McDermott, B.L., Chalmers, A.D. and Goodwin, J.A.S. (2001) Ultrasonication as a pre-treatment method for the enhancement of the psychrophilic anaerobic digestion of aquaculture effluents. *Environmental Technology* **22** (7) 823-830.
- Miranda, M.A., Galindo, F., Amat, A.M. and Arques, A. (2000) Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants derived from cinnamic acid with solar light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching. *Applied Catalysis B-Environmental* **28** (2) 127-133.
- Marguilis. M.A. *Ultrasonics Sonochem.* **1** (1994), p. S87.
- Mason, T.J. J.P. Lorimer, in: T.L. Kem (Ed.), *Sonochemistry*, Wiley, New York, 1988.
- Mason T.J. and E.D. Cordemans. *Trans. IChemE.* **74** (1996), p. 511.
- Mason T.J. (Ed.), *Chemistry with Ultrasound: Critical Reports on Applied Chemistry* 28, Society for Chemical Industry, Elsevier, London, 1990.
- Mason, T.J. E.M. Cordemans, *Synthetic Organic Sonochemistry*, 1998, p. 301.
- Mason, T.J. J.P. Lorimer, D.M. Bates and Y. Zhao. *Ultrasonics Sonochem.* **1** (1994), p. 91.
- Morrison, C. J. Bandara and J. Kiwi. *J. Adv. Oxid. Technol.* **1** 2 (1996), p. 160.
- Moss, W.C. D.B. Clarke, J.W. White and D.A. Young. *Phys. Fluids* **6** (1994), p. 2979.

- Nagata, Y., Nakagawa, M., Okuno, H., Mizukoshi, Y., Yim, B. and Maeda, Y. (2000) Sonochemical degradation of chlorophenols in water. *Ultrasonics Sonochemistry* **7** (3) 115-120.
- Negishi, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** (1961), p. 1450.
- Noltingk B.E. and E.A. Neppiras. *Proc. Phys. Soc.* **B63** (1950), p. 674.
- Petrier, C. M. Micolle, G. Merlin, J.L. Luche and G. Reverdy. *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992), p. 1639.
- Petrier, C. M.F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, V. Renaudin and N. Gondrexon. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), p. 10514.
- Pobiner, H. (1961) Determination of hydroperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing. *Analytical Chemistry* **33** (10) 1423-1426.
- Poullos, I. and Kyriacou, G. (2002) Photocatalytic degradation of p-coumaric acid over TiO<sub>2</sub> suspensions. *Environmental Technology* **23** (2) 179-187.
- Prager, L. R. Mehnert, A. Sobottka, H. Langguth, W. Bauman, H. Matzing and H. Paur. *J. Adv. Oxid. Technol.* **3** 1 (1998), p. 87.
- Rayleigh O.M.. *Philos. Mag. Ser.* **6** 34 (1917), p. 94.
- Reisse, J. in: Proceedings of the 15th International Congress on Acoustics, Trondheim, Norway, 1995, p. 409.
- Riesz, P. T. Kondo and C.M. Krishna. *Ultrasonics* **28** (1990), p. 295.
- Riesz, P. in: T.J. Mason (Ed.), *Advances in Sonochemistry*, Vol. 2, JAI Press, London, 1991, p. 23.
- Onyeche, T.I. et al, Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion, , *Ultrasonics* xxx (2002) xxx-xxx.
- Schlafer, O. et al, Ultrasound stimulation of microorganisms for enhanced biodegradation, *Ultrasonics* xxx (2002) xxx-xxx
- Seghal, C. T.J. Yu, R.G. Sutherland and R. Verrall. *J. Phys. Chem.* **68** (1982), p. 2982.
- Serpone, N. E. Pelizetti (Eds.), *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1989.
- Serpone, N. R. Terzian, H. Hidaka and E. Pelizetti. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), p. 2634.
- Suslick, K.S. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), p. 5641.
- Suslick, K.S. *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* **1** (1997), p. 523.

- Suslick, K.S. *Science* **247** (1990), p. 1439.
- Suslick, K.S. S.J. Doktycz and E.B. Flint. *Ultrasonics* **28** (1990), p. 280.
- Thompson, L.H. and Doraiswamy, L.K. (1999) Sonochemistry: science and engineering. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38** (4) 1215-1249.
- Tiehm, A., Kohnagel, I. and Neis, U. (2001) Removal of chlorinated pollutants by a combination of ultrasound and biodegradation. *Water Science & Technology* **43** (2) 297-303.
- Vinodgopal, K. P.V. Kamat, Environmental Applications of Ionizing Radiation, Wiley, New York, 1998, p. 587.
- Vinodgopal, K. J. Peller, O. Makogon and P.V. Kamat. *Water Res.* **32** (1998), p. 3646.
- Verrall, R.E. C. Sehgal, in: K.S. Suslick (Ed.), Sonochemistry: Its Physical, Chemical and Biological Effects, VCH, New York, 1988, p. 227.
- Vlyssides A. G., Bouranis D. L., Loizidou M., Karvouni G., (1996), Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue, *Bioresource Technology*, **56**, 187-193.
- Weavers, L.K. F.H. Ling and M.R. Hoffmann. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998), p. 2727.
- Weissler, A. H.W. Cooper and S. Snyder. *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950), p. 1769.
- Wu, C.C. P.H. Roberts, Proc. R. Soc. London Ser. A 445 (1994).
- Yim, B., Yoo, Y. and Maeda, Y. (2003) Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III). *Chemosphere* **50** (8) 1015-1023.

