



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ $As(III)$ ΚΑΙ
ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ**

Εκπόνηση:

Τσίμας Μανόλης

Επίβλεψη:

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Χανιά,

Φεβρουάριος 2007

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ $As(III)$ ΚΑΙ
ΧΟΥΜΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΕΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Εκπόνηση:

Τσίμας Μανόλης

Επίβλεψη:

Μαντζαβίνος Διονύσιος

πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ετερογενής Φωτοκατάλυση	2
1.1 Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης	2
1.2 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση	4
1.3 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης	4
1.4 Κριτήρια επιλογής καταλύτη	8
1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης	9
1.5.1 Συγκέντρωση καταλύτη	9
1.5.2 Οξυγόνο	10
1.5.3 pH	10
1.5.4 Θερμοκρασία	11
1.5.5 Μήκος κύματος της ακτινοβολίας	11
1.5.6 Τύπος του αντιδραστήρα	12
1.5.7 Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος	12
1.5.8 Ένταση της ακτινοβολίας	13
1.5.9 Παρουσία ιόντων	13
1.6 Ενέργειες για τη βελτίωση του φωτοκαταλύτη	14
1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Αρσενικό	16
2.1 Εντοπισμός και προέλευση του As	16
2.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο	17
2.3 Ανάκτηση και διάθεση του As	19
2.4 Προσρόφηση του As στην επιφάνεια TiO_2	20
2.5 Φωτοκαταλυτική οξείδωση του As(III)	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Χουμικά Οξέα	26
3.1 Γενικά για τα χουμικά οξέα	26
3.2 Δομή των χουμικών οξέων	26
3.3 Απομάκρυνση των χουμικών οξέων	27
3.4 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση χουμικών οξέων	28
3.5 Προσρόφηση χουμικών οξέων την επιφάνεια του TiO_2	29
3.6 Φωτοκαταλυτική οξείδωση χουμικών οξέων	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Θεωρία Παραγοντικού Σχεδιασμού Πειραμάτων	32
4.1 Γενικά	32
4.2 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων	34
4.3 Επίδραση και αλληλεπίδραση παραγόντων	36
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Τοποθέτηση του Θέματος	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Πειραματικές Διαδικασίες	41
6.1 Αντιδραστήρια	41
6.2 Εργαστηριακός Εξοπλισμός	42
6.3 Διαδικασίες παρασκευής πρότυπων διαλυμάτων	44
6.4 Πείραμα για προσδιορισμό As	44
6.5 Πείραμα προσρόφησης As	46
6.6 Πείραμα προσρόφησης HA	47
6.7 Πειράματα φωτοκατάλυσης	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συζήτηση Αποτελεσμάτων	50
7.1 Εξαγωγή καμπύλης αναφοράς As	50
7.2 Εξαγωγή καμπύλης αναφοράς HA (χουμικών οξέων)	51
7.3 Προσρόφηση As στην επιφάνεια του TiO_2	54
7.4 Προσρόφηση HA στην επιφάνεια του TiO_2	55
7.5 Φωτοκαταλυτική οξείδωση As	57
7.6 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση χουμικών οξέων	60
7.7 Φωτοκατάλυση διαλυμάτων με As και HA	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Παραγοντικός Σχεδιασμός Πειραμάτων	63
8.1 Παράγοντες	63
8.2 Μεταβλητές απόκρισης	66
8.3 Αποτελέσματα	67
8.4 Επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις	67
8.5 Επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στην οξείδωση του As(III)	70
8.6 Επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στην αποδόμηση των χουμικών οξέων	75
8.7 Μοντελοποίηση των επιδράσεων στις μεταβλητές απόκρισης	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Συμπεράσματα	85
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	88

πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή ειπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, από τον Μάρτιο του 2006 μέχρι τον Φεβρουάριο του 2007. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων και στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Διονύση Μαντζαβίνο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτόν τον καιρό.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Καθηγητή του Τμήματος Νικόλαο Νικολαΐδη, για την «φιλοξενία» στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, το χρόνο που διέθεσε και τις πολύτιμες συμβουλές του, αλλά και προς τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Παραπάνω από σημαντική ήταν η βοήθεια του Δρ. Χημικού Νίκου Ξεκουκουλωτάκη, ο οποίος ενδιαφέρθηκε προσωπικά για το θέμα και το παρακολούθησε από την αρχή μέχρι το τέλος, συμβάλλοντας με υποδείξεις και υποστήριξη κάθε τύπου όταν χρειαζόταν. Ανάλογη ήταν και η συνεισφορά της Υ.Δ. Κωνσταντίνας Τυροβολά, αλλά και όλου του προσωπικού των δύο εργαστηρίων.

Τέλος θα ήταν άδικο να μην αναφερθώ στους ξεχωριστούς φίλους που έκανα τον χρόνο αυτό, αλλά και σε όλους όσους με τον τρόπο τους συνέβαλλαν έτσι ώστε ένα κομμάτι μου να μείνει για πάντα στα Χανιά. Σας ευχαριστώ.

περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος, το οποίο περιέχει As(III) και χουμικά οξέα (HA). Σκοπό της επεξεργασίας αποτελούσε η οξείδωση του τοξικού για τον άνθρωπο As(III) στην λιγότερο επικίνδυνη μορφή του As(V) και η κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερη αποδόμηση των χουμικών οξέων, τα οποία μπορούν να δώσουν καρκινογόνα προϊόντα κατά την απολύμανση του νερού.

Η μελέτη του φαινομένου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας παραγοντικό πειραματικό σχεδιασμό 2 επιπέδων. Οι παράγοντες και τα αντίστοιχα επίπεδά τους που εξετάστηκαν ήταν οι εξής: [As(III)]: 3 και 20ppm, [HA]: 10 και 100ppm, [TiO₂]: 0,05 και 0,25g·L⁻¹, pH: 3,5-4 και 6,5-7, χρόνος επεξεργασίας: 10 και 30min. Μελετήθηκαν οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις των παραπάνω παραγόντων στην διεργασία οξείδωσης του As(III) και στη διεργασία αποδόμησης των χουμικών οξέων. Ο προσδιορισμός των ρύπων πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά.

Ως σημαντικότεροι παράγοντες, με βάση πάντα τα επιλεγμένα επίπεδα, κρίνονται η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε HA και TiO₂, καθώς και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Το pH και ο χρόνος έχουν λιγότερο σημαντικές επιδράσεις ενώ η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε As(III) επηρεάζει μόνο την διεργασία οξείδωσής του.

Η εφαρμογή της τεχνικής κρίνεται πιθανή ως στάδιο προεπεξεργασίας σε ύδατα με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση σε HA, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης As. Το pH πρέπει να ρυθμίζεται στην όξινη περιοχή, έτσι ώστε να ευνοείται η διεργασία αποδόμησης των HA που είναι και η δυσκολότερη. Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη πρέπει να είναι κατά το δυνατόν υψηλή, εφόσον αυτό είναι οικονομικά αποδεκτό και υπάρχει δυνατότητα ανάκτησής του.

θεωρητικό μέρος

- ετερογενής φωτοκατάλυση
- αρσενικό
- χουμικά οξέα
- παραγοντικά πειράματα

κεφάλαιο 1

ετερογενής φωτοκατάλυση

1.1 Εισαγωγή στις Εξελεγμένες Διεργασίες Οξείδωσης

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο υπερτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Μανιός, 2003).

Η ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης των επιβαρημένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας μεθόδων για τον καθαρισμό τους. Ωστόσο, οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται (φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν έχουν την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα.

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση των λεγόμενων «Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης» (Advanced Oxidation Processes - AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3 , O_3 /UV-B, O_3 / H_2O_2), H_2O_2 /UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2 /UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους, στηρίζεται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανοργανοποίηση των ρύπων (Αλμπάνης).

Σημαντικότερο από αυτά τα ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου ($\bullet OH$), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 1.1) και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το

περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου ως ισχυρά οξειδωτικά σώματα αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα. Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και ανοίγει. Οι αλδεΐδες και τα καρβοξυλικά οξέα που προκύπτουν αποκαρβοξυλιώνονται και τελικώς παράγεται CO₂.

Πίνακας 1.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών (Πούλιος)

Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F ₂	3.03	MnO ₄	1.68
•OH	2.80	ClO ₂	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O ₃	2.07	Cl ₂	1.36
H ₂ O ₂	1.78	Br ₂	1.09

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constant) οξείδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου.

Πίνακας 1.2: Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : d³mol⁻¹s⁻¹) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων (Πούλιος)

Ενώσεις	O ³	•OH
Χλωριωμένα αλκύνια	10 ⁻¹ – 10 ³	10 ⁹ – 10 ¹¹
Φαινόλες	10 ³	10 ⁹ – 10 ¹⁰
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν Άζωτο	10 – 10 ²	10 ⁸ – 10 ¹⁰
Αρωματικές	1 – 10 ²	10 ⁸ – 10 ¹⁰
Κετόνες	1	10 ⁹ – 10 ¹⁰
Αλκοόλες	10 ⁻² – 1	10 ⁸ – 10 ⁹
Αλκένια	10 ⁻²	10 ⁶ – 10 ⁹

1.2 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος (Πούλιος). Πρόκειται για μία μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά την φύση, μιας και είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός. Η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους.

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, τη στερεή και την υγρή, ενώ μπορεί να χαρακτηριστεί ως διεργασία φωτοκατάλυσης, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη. Η φωτοκατάλυση με πολυοξειδία μετάλλων-ημιαγωγούς, ως μέθοδος για την καταστροφή ρύπων, αποτελεί θέμα εντατικών ερευνών από το 1977.

Έντονη δραστηριότητα αναπτύσσεται, στη παρούσα φάση, στο σχεδιασμό μονάδων καθαρισμού αποβλήτων που βασίζονται σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Ήδη υπάρχουν μονάδες σε λειτουργία, τόσο στις Η.Π.Α. (ερευνητικά κέντρα SANDIA και SERI), όσο και στην Αλμερία (Platforma solar de Almeria, Ισπανία).

1.3 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης

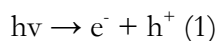
Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονική δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, που λέγεται ζώνη σθένους (valence band), αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, που λέγεται ζώνη αγωγιμότητας (conductance band), αποτελεί

την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο παραπάνω ζωνών συμβολίζεται E_{bg} (*band gap energy*).

Η E_{bg} , καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Το ενεργειακό κενό, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, καθορίζει ποιο μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι το πιο αποτελεσματικό και η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη.

Εάν ένα τέτοιο ημιαγωγίμο υλικό ακτινοβοληθεί με $h\nu > E_{bg}$ είτε από μια μονάδα UV, είτε από τον ήλιο, ηλεκτρόνια υπερπηδούν το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο ζωνών και μεταφέρονται στην ζώνη σθένους. Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (*holes*, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη.



Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια, είτε να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγωγίμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).

Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης (*band gap energy*) του φωτοκαταλύτη και δίδεται από τη σχέση 2 (Μανιός, 2003).

$$E_{bg} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \Rightarrow \lambda_{\min} = \frac{1240}{E_{bg}} \quad (2)$$

Όπου:

E_{bg} : ενέργεια κενής ζώνης (*Band Gap Energy*)

λ_{\min} : ελάχιστο μήκος κύματος

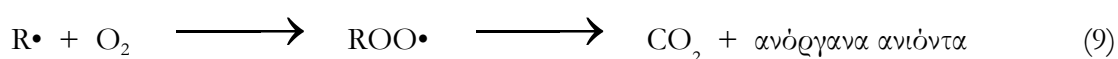
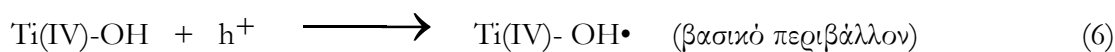
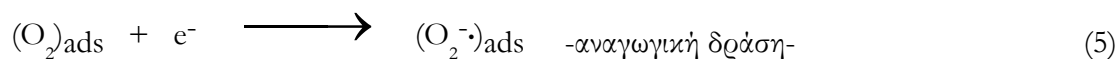
h : Η σταθερά του Planck

c : Η ταχύτητα του φωτός

Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2.8 V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση (Πούλιος).

Στο μεταξύ, η αναγωγή του οξυγόνου που περιέχεται στον αέρα προκύπτει σαν παράπλευρη αντίδραση. Η αναγωγή του οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-). Τα ανιόντα αυτά ενώνονται με το ενδιάμεσο προϊόν της οξειδωτικής αντίδρασης, σχηματίζοντας υπεροξείδιο και στη συνέχεια νερό (Amemiya, 2004).

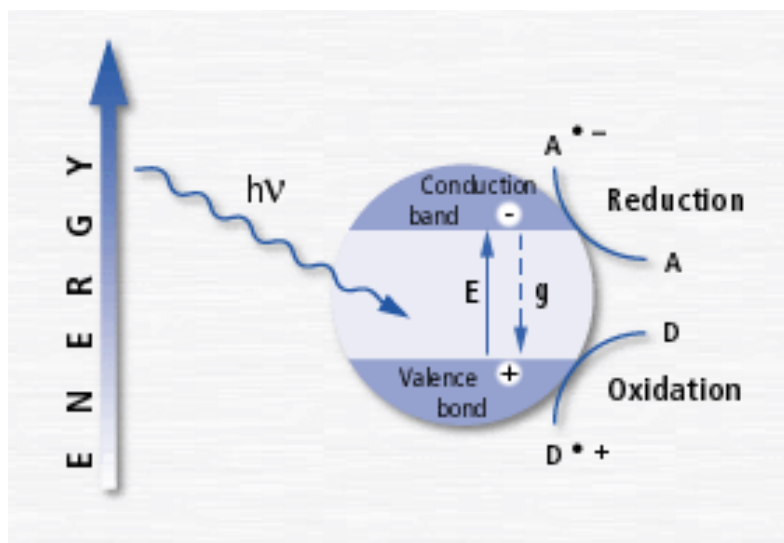
Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 ο συνολικός μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο εξής (Mills et al, 1997):



Οι κυριότερες των παραπάνω αντιδράσεων φαίνονται σχηματικά στο σχήμα 1.1.

Καθώς η αναγωγή τείνει να συμβαίνει ευκολότερα στην οργανική ύλη απ' ότι στο νερό, όταν η συγκέντρωση των οργανικών είναι υψηλή η πιθανότητα αντίδρασης των θετικών οπών με τον οργανικό ρύπο αυξάνεται, μειώνοντας ταυτόχρονα το ρυθμό επανασύνδεσης οπών και ηλεκτρονίων. Πιστεύεται ότι, κάτω από συνθήκες στις οποίες οι θετικές οπές καταναλώνονται

ικανοποιητικά, η διεργασία μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα μόρια οξυγόνου καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής φωτοκαταλυτικής δράσης (Amemiya, 2004).



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση της φωτοκατάλυσης ενός ημιαγωγού
(D ρύπος που οξειδώνεται, A οξυγόνο που ανάγεται)

Πρόσφατα τέθηκε επίσης το ζήτημα του κατά πόσον οι θετικές οπές αντιδρούν κατευθείαν με τα οργανικά συστατικά ή αντιδρούν πρώτα με τα μόρια του νερού για να παράγουν ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες προκαλούν τελικά την οξείδωση. Τα αποτελέσματα πρόσφατων ερευνών καταδεικνύουν πως οι θετικές οπές παίζουν έναν εξίσου σημαντικό, αν όχι σημαντικότερο, ρόλο με τις υδροξυλικές ρίζες στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες (Konstantinou et al, 2004).

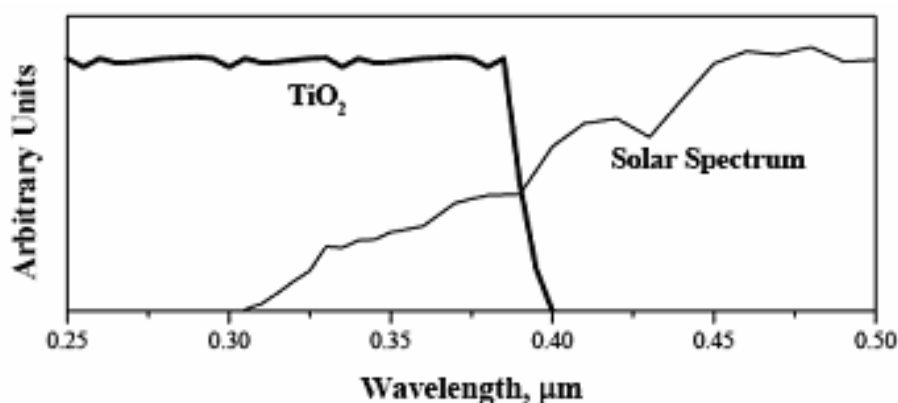
Ένα πρακτικό πρόβλημα με τη χρήση ημιαγωγικών υλικών ως φωτοκαταλύτες είναι ο επανασυνδυασμός θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, που οδηγεί στην παραγωγή φωτονίων ή θερμότητας αντί για ρίζες υδροξυλίου. Η αντίστροφη αυτή δράση μειώνει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ενός ημιαγωγού. Μια λύση για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου είναι η προσθήκη ενώσεων που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (*irreversible electron acceptors* - IEAs) ή οξειδωτικών στο προς επεξεργασία υγρό, δημιουργώντας έτσι εναλλακτικούς δρόμους για την παραγωγή $\bullet\text{OH}$. Πολύ κοινή λύση αποτελεί επίσης η παροχή O_2 στο διάλυμα για τη δέσμευση των ηλεκτρονίων (αντίδραση 10) και την παρατάση της ζωής των θετικών οπών.



1.4 Κριτήρια επιλογής καταλύτη

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος.

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για την εξυγίανση υδάτων πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και τέλος, θα πρέπει να μπορεί να ενεργοποιηθεί από το ηλιακό φως. Δυστυχώς κανένα υλικό δεν ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το υλικό που τις προσεγγίζει περισσότερο είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου, το διοξείδιο του τιτανίου (*Titanium dioxide* – TiO_2). Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος $< 388\text{nm}$). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5-6% - Διάγραμμα 1.1) (Parsons et al, 2004).



Διάγραμμα 1.1: Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 σε σύγκριση με το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004)

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν επίσης ότι το TiO_2 παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό (Πούλιος).

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 , και πιο συγκεκριμένα, οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (*rutile*, *anatase* και *brookite*). Το ρουτίλιο είναι το

θερμοδυναμικά σταθερότερο ($1.2\text{--}2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ σταθερότερο από την ανατάση). Η μετατροπή από ρουτίλιο σε ανατάση πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος $700\text{--}1000^\circ\text{C}$, ανάλογα με το μέγεθος των κρυσταλλιτών και το περιεχόμενο σε προσμίξεις. (Chatterjee et al, 2005). Οι δύο σημαντικότερες μορφές του TiO_2 (ανατάση και ρουτίλιο) έχουν μεγάλες τιμές E_{bg} (3.2eV και 3.0eV αντίστοιχα) και για τον λόγο αυτό απορροφούν μόνο στο υπεριώδες φάσμα. Ωστόσο το ρουτίλιο μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία μήκους κύματος ελαφρώς πιο κοντά στο ορατό φάσμα. Μολαταύτα, η ανατάση παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Αυτό συμβαίνει λόγω ισχυρότερης προσρόφησης των $\bullet\text{OH}$ και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ (Amemiya, 2004).

Με στόχο την βελτίωση της συγκρισιμότητας και επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων των διαφόρων ερευνητικών ομάδων, οι περισσότερες εξ αυτών έχουν επιλέξει να χρησιμοποιούν μία συγκεκριμένη πηγή TiO_2 , με αναγνωρισμένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ο φωτοκαταλύτης Degussa P25 TiO_2 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (μεγαλύτερη των 1200°C) του TiCl_4 , παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 υπόκειται σε επεξεργασία με ατμό για την απομάκρυνση του HCl που επίσης παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν είναι 99.5% καθαρό TiO_2 (λόγος ανατάση:ρουτίλιο, 70:30), χωρίς πόρους με κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες ακμές. Το P25 TiO_2 έχει ειδική επιφάνεια της τάξης των $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21 nm . Το 90% των σωματιδίων βρίσκονται στο εύρος διαμέτρων από 9 έως 38nm (Mills, 1997).

1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης

Παρακάτω ακολουθεί μια εκτενής αναφορά στην επίδραση που έχει η μεταβολή μιας σειράς παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης.

1.5.1 Συγκέντρωση καταλύτη

Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες που μελετούν την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Αν και τα αποτελέσματα ποικίλουν, σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ακτινοβολία, η γεωμετρία του, αλλά και ο τύπος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερος σημαντικά στον

προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης. Το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που η ακτινοβολήση γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία) (Malato, 2004).

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητάς της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Gogate, 2004).

1.5.2 Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους περιγράφεται από την (11). Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2 .

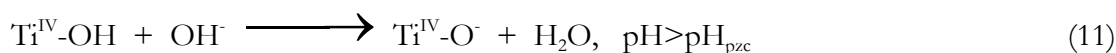
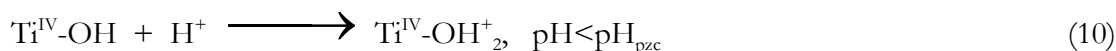


Η παρουσία αέριου ρεύματος επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato, 2004).

1.5.3 pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (*zero*

point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Το ZPC του πιο ευρέως χρησιμοποιούμενου TiO_2 (Degussa P25) είναι σε $\text{pH} = 6.8 \pm 0.2$ (Konstantinou et al, 2004). Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη (αντ 10), ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη (αντ. 11) (Dutta et al, 2004)



Για κάποιους ρύπους, που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης αυξάνει σε χαμηλότερα pH λόγω της αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες. Κάποιοι ρύποι, που υδrolύονται ή αποσυντίθενται κάτω από αλκαλικές συνθήκες, μπορεί να εμφανίσουν αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας αυξανόμενου του pH.

Σε πολλές περιπτώσεις δεν λαμβάνεται υπόψιν το γεγονός ότι κατά την πραγματοποίηση της διεργασίας προκύπτει πληθώρα ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία ενδεχομένως να συμπεριφέρονται διαφορετικά, ανάλογα με το pH του διαλύματος. Η χρησιμοποίηση λοιπόν αποκλειστικά του ρυθμού αποδόμησης του υποστρώματος για τον προσδιορισμό του ιδανικού pH για την διεργασία, ενδεχομένως να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα, γεγονός το οποίο πρέπει να ληφθεί υπόψιν κατά το σχεδιασμό των πειραμάτων (Gogate et al, 2004).

1.5.4 Θερμοκρασία

Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20–80°C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής.

1.5.5 Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη.

Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Gogate et al, 2004).

1.5.6 Τύπος του αντιδραστήρα

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

1.5.7 Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό ευνοεί το ρυθμό αποδόμησής του, ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού $\bullet\text{OH}$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των $\bullet\text{OH}$ με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ρίζας και ρύπου.

Η αντιστροφή της παραπάνω εικόνας, από μια συγκέντρωση υποστρώματος και πάνω πιθανώς να οφείλεται στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $\bullet\text{OH}$. Αιτία για τη μείωση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $\bullet\text{OH}$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Επίσης, στην περίπτωση που ο ρύπος είναι χρωματισμένος, πιθανός σε μεγάλες συγκεντρώσεις να απορροφά μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση που το προς επεξεργασία ρεύμα είναι πολύ υψηλής συγκέντρωσης, είναι πιθανόν να μην παρατηρηθεί καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου, εκτός αν προηγηθεί αραιώσή του. Ενδεικτικά αναφέρεται περίπτωση πραγματικού ρύπου με COD της τάξης των 800 g/l (Herrmann, 1999) το οποίο έπρεπε να αραιωθεί 1000 φορές πριν παρατηρηθεί μείωση του COD του.

Στο σημείο αυτό μπορεί να σημειωθεί ότι μοντέλα τύπου Langmuir–Hinshelwood είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για τη συσχέτιση των παρατηρούμενων ρυθμών αποδόμησης, σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του ρύπου. Οι παράμετροι του μοντέλου ωστόσο θα είναι ισχυρά εξαρτημένοι από τις παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος. (Konstantinou, 2004).

1.5.8 Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις ($0\text{--}20\text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας.

Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου (Gogate et al, 2004).

1.5.9 Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Εν γένει μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα CO_3^{2-} , HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl^- (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα.

Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate et al, 2004).

1.6 Ενέργειες για τη βελτίωση του φωτοκαταλύτη

Τα μειονεκτήματα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης (επανασυνδυασμός οπών – ηλεκτρονίων, ανάγκη διήθησης του υλικού κλπ), αλλά και συγκεκριμένα του πιο ευρέως χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη, TiO_2 , (απαίτηση για υπεριώδες φως κλπ), έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην αναζήτηση τρόπων για την αντιμετώπισή τους. Ορισμένες από τις πιο ενδιαφέρουσες προτάσεις παρατίθενται στη συνέχεια.

- 6.1 Ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη σε λεπτό υμένιο
- 6.2. Υποστήριξη του καταλύτη
- 6.3. Διαχωρισμός θετικών οπών - ηλεκτρονίων
- 6.4. Τροποποίηση του TiO_2

Μικρότερη εφαρμογή έχουν βρει και οι παρακάτω προτάσεις

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2
- Απόθεση στην επιφάνεια των ιόνικων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- Δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .
- Προσθήκη προσμείξεων (*doping*) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

1.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Ακολουθεί μια συγκεντρωτική αναφορά στα πλεονεκτήματα που έχει η διεργασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης:

- Η λειτουργία μπορεί να γίνει σε πίεση και θερμοκρασία δωματίου
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Είναι δυνατή η πλήρης ανοργανοποίηση πληθώρας οργανικών ρύπων
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH
- Το χαμηλό κόστος του φωτοκαταλύτη

- Το TiO_2 δεν είναι τοξικό
- Το ότι είναι δυνατή η ανάκτηση και συνεπώς η επαναχρησιμοποίησή του καταλύτη, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους
- Το O_2 που απαιτείται για τη διεργασία υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα
- Η τεχνική είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου
- Η αποτελεσματικότητα της τεχνικής και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής, μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους

Υπάρχει, ωστόσο και μια σειρά από μειονεκτήματα που εμποδίζουν τη μεταφορά της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα (Gogate et al, 2004):

- Το σημαντικότερο πρόβλημα κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας έγκειται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός, απορρόφησης του φωτός από το υγρό κ.α.
- Σε σύγκριση με το ρυθμό των συμβατικών, ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, το φίλτράρισμα του υλικού είναι μια χρονοβόρα και δαπανηρή διεργασία. Επιπροσθέτως, η διεισδυτικότητα του φωτός είναι μικρότερη.

κεφάλαιο 2

αρσενικό

2.1 Εντοπισμός και προέλευση του As

Το αρσενικό είναι ένα στοιχείο που στη φύση εντοπίζεται σε πετρώματα. Στα πλαίσια του γεωχημικού του κύκλου με τις διάφορες υδροθερμικές διεργασίες (αποσάθρωση, ιζηματοπόθεση και διαγένεση) μετατρέπεται από τη στοιχειακή του σε άλλες μορφές. Οι πηγές αρσενικού που βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία είναι αρσеноπυριτικές (*arsenian pyrite and arsenopyrite*). Η αποσάθρωση αυτών των ορυκτών σε οξειδωτικές συνθήκες διαλυτοποιεί το αρσενικό ως As(III) και τελικά σε As(V) (Dousova et al, 2005).

Το αρσενικό που προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές προκύπτει από τα απόβλητα βιομηχανιών παρασιτοκτόνων και ζιζανιοκτόνων, λιπασμάτων, συντηρητικών ξύλου, καθώς επίσης και από βιομηχανίες εξόρυξης και εκκαμίνευσης πληθώρας μεταλλευμάτων, συμπεριλαμβανομένου του χαλκού, του χρυσού, του νικελίου, του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Τα υγρά απόβλητα από τέτοιες διεργασίες μπορούν να περιέχουν μέχρι και 20.000ppm As (Zhang et al, 2006). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ήδη υπάρχοντα αποθέματα αρσενικού μπορούν να αυξήσουν σημαντικά τη συγκέντρωση του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα.

Το αρσενικό στο περιβάλλον εντοπίζεται κυρίως σε ανόργανη μορφή και πιο συγκεκριμένα ως οξείδιο των As(III) και As(V). Η κατανομή των As(III) και As(V) στα φυσικά νερά εξαρτάται βασικά από το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH του μέσου (Dutta et al, 2004). Κάτω από συνθήκες παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στα επιφανειακά νερά, το κυρίαρχο είδος είναι το πεντασθενές αρσενικό, το οποίο συνήθως είναι παρόν στις οξυανιονικές μορφές H_2AsO_4^- και HAsO_4^{2-} (*arsenates*) με $\text{pK}_a = 2,19$ και $\text{pK}_b = 6,94$ αντίστοιχα. Από την άλλη, κάτω από συνθήκες παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στα υπόγεια ύδατα, το τοξικότερο As(III) είναι το θερμοδυναμικά σταθερό είδος, το οποίο συνήθως στα φυσικά νερά εμφανίζεται στην μη ιοντική μορφή του αρσενικού οξέος (*arsenic acid*) (H_3AsO_3 , $\text{pK}_a = 9,22$) και των αλάτων του H_2AsO_3^- , HASO_3^{2-} και AsO_3^{3-} (*arsenites*).

Επίσης παρατηρείται η εμφάνιση του αρσενικού και στις απλούστερες μεθυλιωμένες μορφές του (πχ $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ και $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$).

2.2 Επιπτώσεις στον άνθρωπο

Το πρόβλημα της ρύπανσης των υπογείων υδάτων από αρσενικό έχει συζητηθεί εκτενέστατα τα τελευταία χρόνια, λόγω των δυσμενών επιδράσεων που έχει στην ανθρώπινη υγεία. Υπάρχει πληθώρα μελετών που αναφέρουν το αρσενικό ως καρκινογενές (εικάζεται πως προκαλεί καρκίνο του συκωτιού, του μυαλού, των νεφρών και του στομάχου), ενώ εκτενώς έχουν μελετηθεί και άλλες επιδράσεις της κατανάλωσης αρσενικού σε συγκεντρώσεις της τάξης των 100 mg/L. Η διεθνής υπηρεσία για την έρευνα του καρκίνου (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) καταχωρεί το As ως καρκινογενές για τον άνθρωπο. Το As(V) μπορεί να αντικαταστήσει τα φωσφορικά σε μια σειρά βιοχημικών αντιδράσεων, ενώ το As(III) μπορεί να αντιδράσει με τις θειόλες που είναι απαραίτητες για την δράση των πρωτεϊνών, παρεμποδίζοντάς την.

Το As στο πόσιμο νερό ενδεχομένως να έχει επηρεάσει περισσότερους από 100 εκατομμύρια ανθρώπους ενώ αυξημένες συγκεντρώσεις αρσενικού εντοπίζονται σε πολλές περιοχές του κόσμου. Περισσότερες από το 60% των υπαρχουσών πηγών στο Μπαγκλαντές και τη Δυτική Βεγγάλη στην Ινδία έχουν ρυπανθεί εξαιτίας της απελευθέρωσης αρσενικού από φυσικά αίτια. Στις περιοχές αυτές έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις αρσενικού της τάξης του 1 mg/L. Αυξημένες συγκεντρώσεις επίσης απαντώνται στις εξής χώρες: Κίνα, Χιλή, Αργεντινή, Μεξικό, Ταϊβάν, Βιετνάμ, Ιαπωνία, Νέα Ζηλανδία και Ηνωμένες Πολιτείες (Bang et al, 2005). Αρκετές ευρωπαϊκές χώρες (Φινλανδία, Ιταλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ουγγαρία κ.α.) αντιμετωπίζουν προβλήματα με την ρύπανση υπογείων υδάτων από αρσενικό, που σαν τελική χρήση έχουν την κατανάλωση από τον άνθρωπο.

Μεταλλευτικές δραστηριότητες ευθύνονται για δηλητηριάσεις από αρσενικό στην Ταϊλάνδη, ενώ φυσικές πηγές προκαλούν ή έχουν προκαλέσει δηλητηριάσεις πληθυσμών σε διάφορες περιοχές, όπως το Μπαγκλαντές, όπου σχεδόν 30 εκατομμύρια άνθρωποι έχουν υποστεί συνέπειες στην υγεία τους εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού στα υπόγεια ύδατα (Dousova et al, 2005).

Στα ήδη υπάρχοντα προβλήματα έρχεται να προστεθεί η αναμενόμενη αύξηση της παραγωγής αποβλήτων με αρσενικό, μιας και η βιομηχανία πλέον επεξεργάζεται πιο πολύπλοκα μεταλλεύματα σουλφιδίων, όπως κατώτερης ποιότητας χρυσό με αρσеноπυρίτη και μεταλλεύματα νικελίου με υψηλό περιεχόμενο σε αρσενικό. Αναμενόμενη είναι επίσης μια αύξηση στην παγκόσμια διακίνηση αρσενικού, λόγω της συνεχούς βιομηχανοποίησης των αναπτυσσόμενων χωρών.

Το όριο μέγιστης συγκέντρωσης ρύπου (*maximum contaminant level - MCL*) για το αρσενικό στο πόσιμο νερό έχει αναθεωρηθεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Σύμφωνα με την νέα οδηγία, από το 2003 όλα τα συστήματα παροχής νερού εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης θα πρέπει να συμμορφωθούν με το νέο όριο, το οποίο μειώθηκε από τα 50 στα 10 $\mu\text{g/L}$. Πρόσφατα η USEPA αποφάσισε να υιοθετήσει το ίδιο όριο για το πόσιμο νερό. Το ίδιο όριο επίσης προτείνεται και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO). Ως αποτέλεσμα, νερά με συγκέντρωση αρσενικού 10-50 $\mu\text{g/L}$ που προσρίζονται για κατανάλωση, πλέον χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία, έτσι ώστε να συμμορφωθούν με το νέο όριο. Η έρευνα λοιπόν πάνω στην βελτίωση των ήδη υπαρχόντων ή στην ανάπτυξη νέων τεχνικών για την αντιμετώπιση της ρύπανσης υπογείων υδάτων από αρσενικό είναι ένα άκρως επίκαιρο θέμα (Katsoyannis et al, 2004).

Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκε ευρύτατα για εγκληματικούς σκοπούς, καθώς ήταν σχεδόν ιδανικό για τέτοιες ενέργειες: ως λευκή σκόνη είναι παρόμοιο με πολλά υλικά που χρησιμοποιούνται στη μαγειρική, είναι άγευστο κατά την ανάμιξή του με το φαγητό, είναι διαλυτό σε ποτά δημιουργώντας θανατηφόρες δόσεις, αλλά πρωτίστως δεν υπήρχε καμία ικανοποιητική μέθοδος που να απεδείκνυε την ύπαρξή του σε φαγητά ή τους ιστούς των θυμάτων. Όταν ο Μαρς τελειοποίησε το 1853 τη μέθοδο ελέγχου για ανόργανο αρσενικό βασιζόμενος στην αναγωγή αρσενίτη προς αρσίνη και τη θερμική διάσπαση της αρσίνης σε στοιχειακό αρσενικό, οι εγκληματικές ενέργειες με χρήση αρσενικού μειώθηκαν δραστικά. Επιπλέον, με το κλείσιμο πολλών μεταλλείων, η πρόσβαση στο τριοξείδιο του αρσενικού έγινε δυσκολότερη.

2.3 Ανάκτηση και διάθεση του As

Το As(III) μπορεί να αλληλεπιδράσει με τις περισσότερες στερεές επιφάνειες σε μικρότερο βαθμό και έτσι είναι δυσκολότερη η απομάκρυνσή του χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας, όπως η προσρόφηση, η καθίζηση κλπ. Για την απομάκρυνση αρσενικού από νερά έχουν εφαρμοστεί αρκετές τεχνολογίες, όπως η συσσωμάτωση, η διήθηση, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση σε οξείδια του σιδήρου ή ενεργοποιημένη αλούμινα και η αντίστροφη ώσμωση. Η πλειοψηφία των παραπάνω δεν είναι ικανοποιητικά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση του As(III).

Συνήθως λοιπόν απαιτείται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης το οποίο μετατρέπει το τρισθενές σε πεντασθενές αρσενικό. Η οξείδωση συνήθως πραγματοποιείται με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων, όπως υπερμαγγανικό κάλιο, όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, οξείδια του μαγγανίου κ.α. Αν και τα περισσότερα από τα παραπάνω αντιδραστήρια είναι αποτελεσματικά στην οξείδωση του αρσενικού, μπορεί να προκαλέσουν αρκετά δευτερεύοντα προβλήματα, κυρίως λόγω της ύπαρξης υπολειμμάτων ή του σχηματισμού παραπροϊόντων (Katsouyannis et al, 2004).

Η ασφαλής διάθεση του αρσενικού εμφανίζει μια σειρά προβλημάτων:

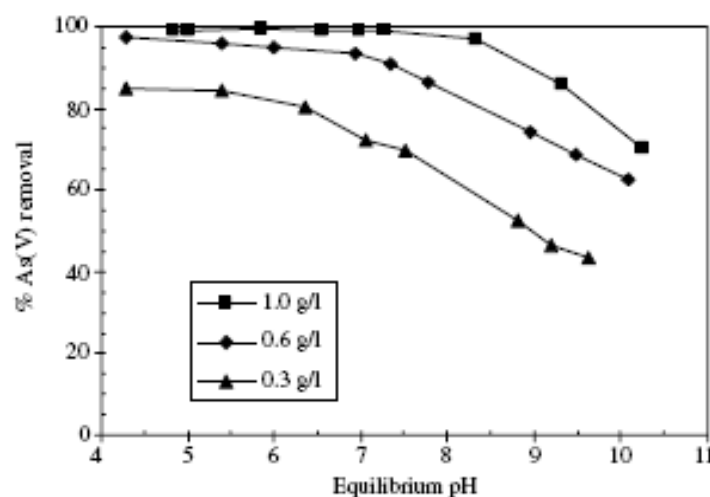
1. Η αποτέφρωση δεν είναι πάντα δυνατή, λόγω της πτητικότητας πολλών συστατικών.
2. Η ανάκτηση του αρσενικού έχει πολύ μικρό οικονομικό ενδιαφέρον, καθώς οι μετέπειτα χρήσεις του υλικού είναι περιορισμένες, εκτός κι αν αυτό είναι πολύ υψηλής καθαρότητας.

Τα απόβλητα με αρσενικό συνήθως περιέχουν προσμίξεις όπως μόλυβδο, σίδηρο και σελήνιο, στοιχεία τα οποία δεν συμφέρει οικονομικά να διαχωριστούν. Ωστόσο, εάν είναι δυνατός ο διαχωρισμός αρσενικού με καθαρότητα μεγαλύτερη του 95%, τότε αυτό είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθεί, κυρίως στην βιομηχανία παραγωγής συντηρητικών ξύλου, ενώ εάν επιτευχθεί καθαρότητα μεγαλύτερη του 99,99%, βρίσκει εφαρμογές και στην βιομηχανία παραγωγής εξαρτημάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών. Η απαίτηση τριοξειδίου του αρσενικού από τη βιομηχανία παραγωγής συντηρητικών ξύλου έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία 20 χρόνια, καθώς από 970 t το 1971, ανέβηκε στις 9100 t το 1981, φτάνοντας τις 14.300 t το 1991 (Leist et al, 2000).

2.4 Προσρόφηση του As στην επιφάνεια TiO_2

Η οξείδωση του As(III) σε As(V), που όπως προαναφέρθηκε αποτελεί βασικό στάδιο για την απομάκρυνσή του, μπορεί κάλλιστα να επιτευχθεί μέσω φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Η προσρόφηση των ιόντων αρσενικού στην επιφάνεια του TiO_2 παίζει σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της αντίδρασης φωτοκατάλυσης, καθώς αυτή πραγματοποιείται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

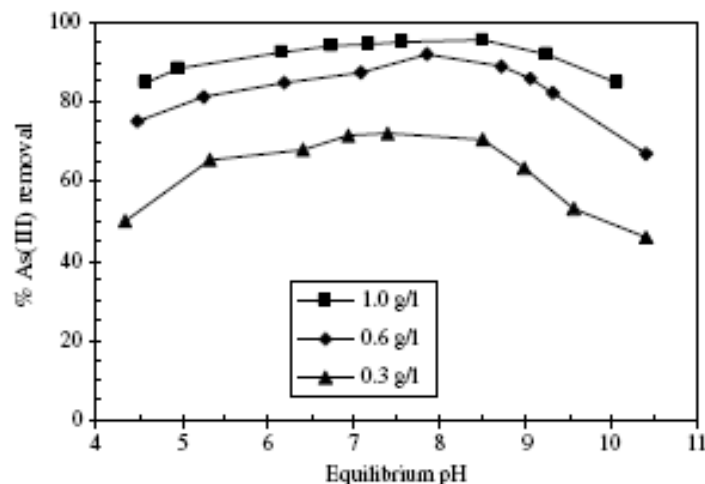
Η προσρόφηση του As στην επιφάνεια του TiO_2 εξαρτάται έντονα από το σημείο μηδενικής φόρτισης (*point of zero charge*) του φωτοκαταλύτη και κατά συνέπεια από το pH του διαλύματος. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 2.1 και 2.2 (Bang et al, 2005) η προσρόφηση του As(V) στην επιφάνεια του TiO_2 σε όξινο pH είναι πολύ εντονότερη από αυτήν του As(III). Το αντίθετο συμβαίνει σε βασικά pH. Από τα αποτελέσματα των Bissen et al (2001), προκύπτει ότι σε ουδέτερο pH το As(V) προσροφάται πιο αποτελεσματικά από το As(III). Το μοντέλο Langmuir - Hinshelwood περιγράφει αποτελεσματικά την προσροφητική συμπεριφορά των δύο μορφών As.



Διάγραμμα 2.1: Απομάκρυνση As(V), αρχικής συγκέντρωσης 300ppb, από υπόγειο νερό με χρήση TiO_2 ως προσροφητή (Bang et al, 2005)

Από τα αποτελέσματα αυτά γίνεται σαφές ότι σε αλκαλικές συνθήκες το TiO_2 είναι αποτελεσματικότερο για την οξείδωση του As(III) σε As(V), ενώ η απομάκρυνση του As(V) από το διάλυμα στη συνέχεια, μπορεί να υποβοηθηθεί ρυθμίζοντας το pH στην όξινη περιοχή. Σημειώνεται πως ενώ η πιο κοινή μέθοδος απομάκρυνσης αρσενικού είναι η

συσσωμάτωση As(V) με άλατα τρισθενούς σιδήρου ή αλούμινα, ακολουθούμενη από μικροδιήθηση, έχει αναφερθεί πλήρης απομάκρυνση As μόνο με χρήση TiO_2 (Dutta et al, 2004).



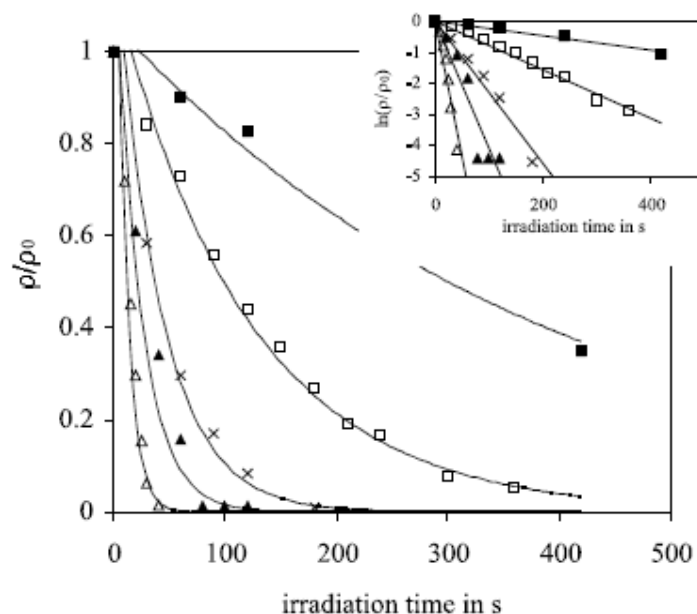
Διάγραμμα 2.2: Απομάκρυνση As(III) αρχικής συγκέντρωσης 300ppb από υπόγειο νερό με χρήση TiO_2 ως προσροφητή (Bang et al, 2005)

2.5 Φωτοκαταλυτική οξείδωση του As(III)

Η οξείδωση του As(III) σε As(V) με φωτοκατάλυση έχει μελετηθεί εκτενώς από μία σειρά ερευνητικών ομάδων, με πρωτοπόρο αυτή των Yang et al (1999). Αποτελεί μια τεχνική αρκετά σύγχρονη και ελπιδοφόρα, όπως γίνεται φανερό από το μεγάλο αριθμό σχετικών δημοσιεύσεων την τελευταία πενταετία.

Η εργασία των Bissen et al (2001), που είναι μία από τις κλασσικότερες στο θέμα, καταλήγει σε μία σειρά από βασικά αποτελέσματα. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 2.3, η μείωση της συγκέντρωσης του As(III) ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, αποτέλεσμα στο οποίο καταλήγουν και οι Ferguson et al (2005), ενώ η πλήρης οξείδωση επιτυγχάνεται σε πολύ λίγο χρόνο. Η τιμή της σταθεράς της αντίδρασης k εξαρτάται από τη συγκέντρωση του TiO_2 (γραμμικά), αλλά όχι από αυτήν του As(III). Δεν παρατηρήθηκε οξείδωση του As(III) απουσία φωτός, ενώ απουσία TiO_2 ο ρυθμός της αντίδρασης είναι σημαντικά μικρότερος. Επίσης δεν παρατηρείται αναγωγή του παραγόμενου As(V) σε As(III).

Αντικείμενο πολλών από τις πραγματοποιηθείσες μελέτες αποτελεί ο μηχανισμός ο οποίος ευθύνεται κυρίως για την οξείδωση του αρσενικού. Στο θέμα αυτό κάθε άλλο παρά ομοφωνία υπάρχει, καθώς οι εμπλεκόμενες αντιδράσεις είναι πολυάριθμες (αντιδράσεις 1-18) (Ferguson et al, 2005), ενώ έχουν προταθεί τρεις πιθανοί μηχανισμοί ως οι βασικότεροι για την φωτοκαταλυτική οξείδωση του As(III) παρουσία TiO_2 και UV ακτινοβολίας. Η οξείδωση από θετικά φορτισμένες οπές, από ρίζες υπεροξειδικών ανιόντων ($\text{O}_2^{\cdot-}$) και από ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$). Αν και όλες οι απόψεις έχουν υποστηριχθεί από δημοσιευμένες εργασίες, ο μηχανισμός της οξείδωσης από ρίζες υδροξυλίου είχε παρουσιαστεί αρχικά ως ο κυριότερος από τις περισσότερες ομάδες, λόγω και της επικράτησής του γενικά στις διεργασίες φωτοκατάλυσης. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός της οξείδωσης από ρίζες υπεροξειδικών ανιόντων υποστηρίζεται ως ο σημαντικότερος όλο και περισσότερο τα τελευταία χρόνια.

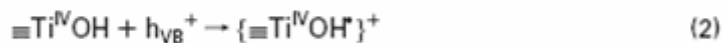


Διάγραμμα 2.3: Οξείδωση As(III) ($[\text{As(III)}]_i = 100 \text{ ppb}$) για συγκεντρώσεις TiO_2 από 0,001 g/L μέχρι 0,05 g/L (Bissen et al, 2001)

charge separation



surface trapping



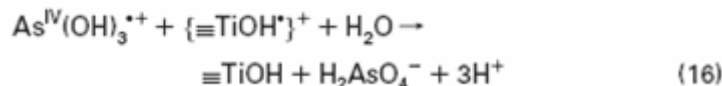
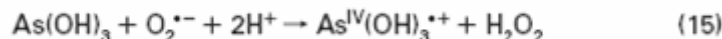
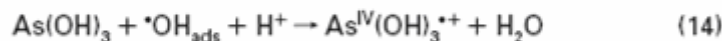
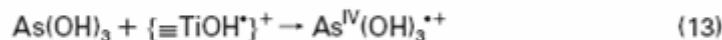
recombination



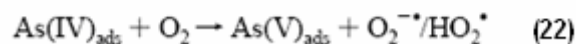
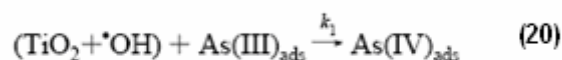
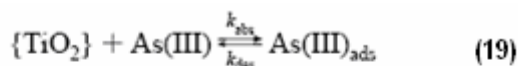
interfacial charge transfer: reactive O species

 $\text{O}_2^{\bullet-}$ disproportionation

interfacial charge transfer: As species



Από τις έρευνες των Xu et al (2005) προκύπτει ότι σημαντικότερο ρόλο στην μετατροπή του As(III) σε As(V) παίζουν οι ρίζες υδροξυλίου. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, ο οποίος παρατίθεται παρακάτω (αντιδράσεις 19-22), οι προσροφημένες στην επιφάνεια του καταλύτη ρίζες υδροξυλίου οξειδώνουν το As(III) σε As(IV), το οποίο στη συνέχεια, αν δεν μετατραπεί σε As(III) ή As(V), οξειδώνεται σε As(V) λόγω αντίδρασης με θετική οπή, ιόν υδροξυλίου ή διαλελυμένο μοριακό οξυγόνο.



Οι ερευνητές επίσης διερεύνησαν το κατά πόσον προκύπτει οξείδωση του As(III) σε As(V) απουσία φωτός ή TiO_2 και κατέληξαν πως και στις δύο περιπτώσεις το αποτέλεσμα ήταν αμελητέο, σε συμφωνία με τους Bissen et al. Τέλος επιβεβαιώνουν ότι η αντίδραση οξείδωσης γίνεται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, καταδεικνύοντας την σπουδαιότητα του σταδίου προσρόφησης.

Ο μηχανισμός της σταδιακής οξείδωσης του As(III) πρώτα σε As(IV) και στη συνέχεια σε As(V) είναι γενικά αποδεκτός από τους περισσότερους ερευνητές. Μάλιστα από όλους θεωρείται πως το πρώτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Σε αντίστοιχα αποτελέσματα καταλήγουν οι Dutta et al (2005), οι οποίοι προτείνουν σαν κυρίαρχο μηχανισμό την οξείδωση από ρίζες υδροξυλίου. Τα πειράματά τους δείχνουν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη ευνοεί γραμμικά την διεργασία οξείδωσης ενώ η μεταβολή του pH έχει αμελητέα επίδραση, συμπεράσμα το οποίο συνάδει με τους Bissen et al (2001), αλλά όχι και με τους Lee and Choi (2002). Οι δεύτεροι παρατήρησαν διπλάσιο αρχικό ρυθμό αντίδρασης σε pH 3 απ' ότι σε pH 9. Η διαφωνία αυτή μπορεί να αποδοθεί στον διαφορετικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα των δύο ομάδων.

Οι Dutta et al καταλήγουν επίσης ότι η οξείδωση του As(III) ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τους Bissen et al (2001), οι οποίοι πρότειναν κινητική πρώτης τάξης, χρησιμοποιώντας όμως διαφορετική φόρτιση και ακτινοβολή σε μικρότερα μήκη κύματος. Σύμφωνα και με τους Ferguson et al, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As(III), η κινητική μηδενικής τάξης περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο. Φαίνεται λοιπόν η καθοριστική επίδραση των πειραματικών συνθηκών στον μηχανισμό της διεργασίας.

Διαφορετικά συμπεράσματα προκύπτουν από άλλες ερευνητικές ομάδες. Οι Yoon et al (2005) καταλήγουν πως ο μόνος μηχανισμός που μπορεί να εξηγήσει τα πειραματικά τους

αποτελέσματα είναι η απευθείας μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ As και θετικά φορτισμένων οπών. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το οποίο προκύπτει μέσω του παραγόμενου $\text{O}_2^{\cdot-}$, μπορεί επίσης να οξειδώσει το As(III) έμμεσα, προκαλώντας την παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Οι Lee and Choi (2002), αλλά και οι Ferguson et al (2005) ωστόσο προτείνουν άμεση ανάμιξη του υπεροξειδικού ανιόντος, ως το κυρίαρχο οξειδωτικό του As(III) στο σύστημα UV/TiO₂.

κεφάλαιο 3

χουμικά οξέα

3.1 Γενικά για τα χουμικά οξέα

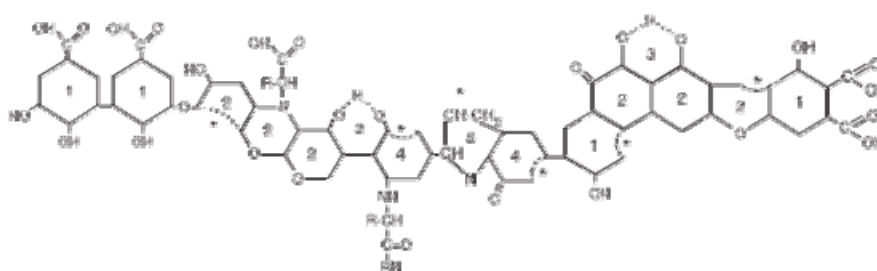
Οι χουμικές ουσίες αποτελούν τον κυρίαρχο τύπο φυσικής οργανικής ύλης (*natural organic matter – NOM*) που ευρίσκεται στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Το χρώμα τους ποικίλει από κίτρινο έως μαύρο και έχουν πολύ μεγάλο μοριακό βάρος (από 100 μέχρι αρκετές χιλιάδες daltons) (Palmer et al, 2002). Αποτελούν επίσης το κυρίαρχο κλάσμα της διαλελυμένης οργανικής ύλης στα επιφανειακά ύδατα (90% του διαλελυμένου οργανικού άνθρακα). Σχηματίζονται από την αποσύνθεση φυτών, αλγών, μικροβίων και νεκρών ζώων (Wisniewski et al, 2002). Είναι μια περίπλοκη ομάδα ασθενών πολυανιοντικών βιογενετικών ηλεκτρολυτών (*biogenic polyanionic weak electrolytes*) με κυμαινόμενο μέγεθος μορίου, που δύνανται να αντιδράσουν με οργανικές και ανόργανες ουσίες του περιβάλλοντος (Uyguner and Bekbolet, 2005).

Ανάλογα με την διαλυτότητά τους στο νερό ως συνάρτηση του pH, οι χουμικές ουσίες γενικά διαχωρίζονται στα χουμικά οξέα (*humic acids – HA*) τα φουλβικά οξέα (*fulvic acids – FA*) και η χουμίνη (*humine*). Τα HA αποτελούνται από οργανικά συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία είναι διαλυτά σε αλκαλικό και αδιάλυτα σε όξινο περιβάλλον. Αντιθέτως, τα FA αποτελούνται από ουσίες ενδιάμεσου μοριακού βάρους, διαλυτές σε όλα τα pH (Uyguner and Bekbolet, 2005). Η χουμίνη είναι το σκουρόχρωμο κλάσμα των χουμικών ενώσεων που είναι αδιάλυτο σε οποιοδήποτε pH. Στα φυσικά ύδατα, τα HA ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις που ποικίλουν από 0,1 έως 200 mg·L⁻¹ (Kinniburgh et al., 1996).

3.2 Δομή των χουμικών οξέων

Τα μακρομόρια των χουμικών οξέων αποτελούνται από δομές που δεν έχουν αποσαφηνισθεί πλήρως ακόμη. Τα στοιχεία που περιέχονται είναι κυρίως C, H, N, O και S. Συγκεκριμένα

ο άνθρακας εκτιμάται πως συμμετέχει σε ένα ποσοστό της τάξης του 50-60%, και είναι τόσο αλειφατικού, όσο και αρωματικού χαρακτήρα. (Cho and Choi, 2002). Συνήθως περιέχουν συνδυασμό ολεφινικών, αρωματικών, φενολικών, ημικινονικών και κινονικών δομών ενός μεγάλου φάσματος με πληθώρα λειτουργικών ομάδων, πχ καρβοξυλικές ($-\text{COOH}$), καρβονυλικές ($>\text{C}=\text{O}$), μεθοξυλικές ($-\text{CH}_3\text{O}$), υδροξυλικές ($-\text{OH}$), φαινολικές, αμινομάδες ($-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$), ετεροκυκλικές κ.α. (Σχήμα 3.1) (Wiszniewski et al, 2002; Bems et al, 1999; Uyguner and Bekbolet, 2005). Το 1993, οι Schulten et al πρότειναν μία διερευνητική δομή για τις χουμικές ουσίες, αναφέροντας ένα ευπροσάρμοστο δίκτυο αρωματικών αλυσίδων συνδεδεμένων από μακρές αλυσίδες αλκυλικών δομών.



Σχήμα 3.1: Μοντέλο μορίου HA

3.3 Απομάκρυνση των χουμικών οξέων

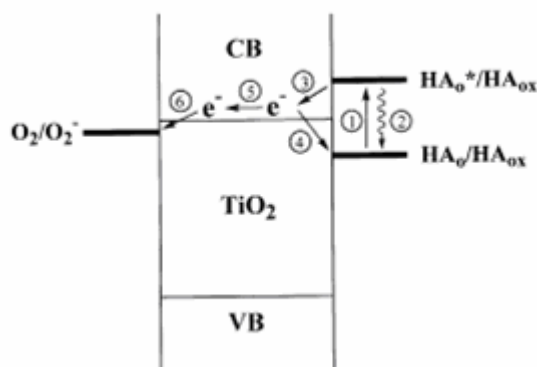
Η απομάκρυνση των χουμικών ουσιών από το πόσιμο νερό εφαρμόστηκε αρχικά διότι το χρώμα που του προσδίδουν είναι αισθητικά μη αποδεκτό από τους οικιακούς καταναλωτές. Το χρώμα επίσης καθιστά το νερό ακατάλληλο για χρήση από τη βιομηχανία χαρτιού, ροφημάτων και υφασμάτων (Palmer et al, 2002). Σημαντικότερο πρόβλημα ωστόσο, αποτελεί το γεγονός ότι τα χουμικά οξέα αντιδρούν με το χλώριο που χρησιμοποιείται στα συστήματα απολύμανσης του νερού και δίνουν οργανοχλωριωμένα και άλλα παραπροϊόντα απολύμανσης (*disinfection byproducts* - DBPs), όπως πχ τα τριαλογονομεθάνια (CHX_3 - *tribalomethanes* - THMs), τα οποία είναι γνωστά για τις καρκινογόνες ιδιότητές τους. Πληθώρα αναφορών έχουν αποδείξει το σχηματισμό τριαλογονομεθανίων, αλογονοακετονιτριλίων, αλογονοοξικών οξέων και MX (3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(H)-furanone), ενός πολύ δραστικού και ασταθούς παραγώγου του φουρανίου (Palmer et al, 2002). Μπορούν επίσης να σχηματίσουν σύμπλοκα με βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους, όπως τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα και τα παρασιτοκτόνα (Wiszniewski et al, 2002).

Σε πολλές χώρες τα ΗΑ απομακρύνονται από το νερό πριν τη χλωρίωση με συσσωμάτωση με θειικό αργίλιο και διήθηση. Ωστόσο, η διεργασία αυτή έχει κάποια μειονεκτήματα. Πρώτο μειονέκτημα αποτελεί η διάθεση της ιλύος που προκύπτει, η οποία έχει υψηλό περιεχόμενο σε αργίλιο. Επίσης, η διεργασία απαιτεί την ενδεδειγμένη παρακολούθηση της συγκέντρωσης του αργιλίου, καθώς νερό με συγκέντρωση μεγαλύτερη των $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ δεν είναι κατάλληλο για πόση. Πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι το ποσοστό του TOC που απομακρύνεται δεν ξεπερνά το 50% (Wisniewski et al, 2002).

Άλλες τεχνικές που εφαρμόζονται για την αποδόμηση των χουμικών οξέων, είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η ιοντοεναλλαγή, η βιοδιήθηση και ο οζονισμός (Cho and Choi, 2002).

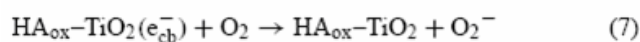
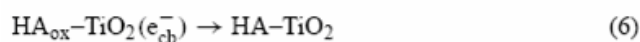
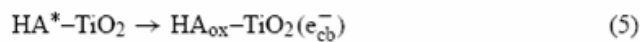
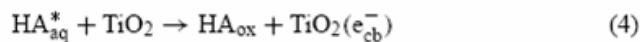
3.4 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση χουμικών οξέων

Πρόσφατα, η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση με χρήση TiO_2 έχει αρχίσει να βρίσκει έδαφος για εφαρμογές και για την επεξεργασία αποβλήτων με χουμικά οξέα. Η αρχή της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των χουμικών οξέων φαίνεται στο σχήμα 3.2. Τα μόρια των ΗΑ προσροφώνται στην επιφάνεια του TiO_2 , διεγείρονται απορροφώντας ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στη συνέχεια μεταφέρουν ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη.



Σχήμα 3.2: Μεταφορά e^- από χουμικά οξέα σε TiO_2 . HA_0 είναι τα χουμικά οξέα στη θεμελιώδη κατάσταση, HA^* τα διεγερμένα HA , HA_{ox} τα οξειδωμένα HA .

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία χουμικών οξέων με TiO_2 είναι οι εξής (Cho and Choi, 2002):

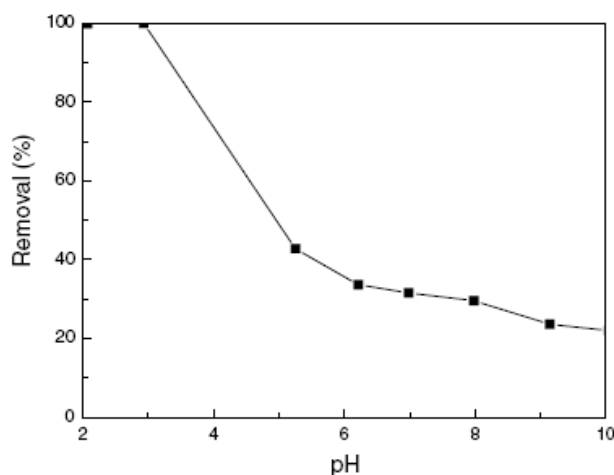


3.5 Προσρόφηση χουμικών οξέων την επιφάνεια του TiO_2

Σύμφωνα με τους Wiszniowski et al (2002), η προσρόφηση των χουμικών οξέων στην επιφάνεια του TiO_2 προκαλείται κυρίως μέσω καρβοξυλικών ομάδων. Από τις ισόθερμες προσρόφησης που εξήχθησαν προέκυψε ότι κάποιο μαθηματικό μοντέλο δύσκολα εφαρμόζεται στην περίπτωση αυτή. Οι Palmer et al (2002), προσδιόρισαν ότι τα κύρια αίτια γι' αυτό είναι η ετερογένεια του διαλύματος και το μεγάλο μέγεθος των μορίων των χουμικών οξέων.

Η θερμοκρασία δεν φαίνεται να επηρεάζει τη διεργασία της προσρόφησης, ενώ η διαλυτότητα των HA αυξάνεται σημαντικά με την μείωση του pH. Οι Yang et al (2006) δίνουν μια πολύ ενδιαφέρουσα γραφική παράσταση (Διάγραμμα 3.1) που αποδεικνύει τον παραπάνω ισχυρισμό.

Το γεγονός αυτό μπορεί να επηρεάσει πολύ τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση, καθώς αυτή πραγματοποιείται στην επιφάνεια του TiO_2 . Η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης επιτυγχάνεται σε περίπου 20 λεπτά. Η πολύ γρήγορη προσρόφηση των χουμικών οξέων αποδίδεται στο μεγάλο μέγεθος του μορίου και κυρίως στην ύπαρξη πολλών λειτουργικών ομάδων.



Διάγραμμα 3.1: Προσρόφηση HA συγκέντρωσης $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ πάνω σε TiO_2 ($2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) συναρτήσει του pH (Yang et al, 2006)

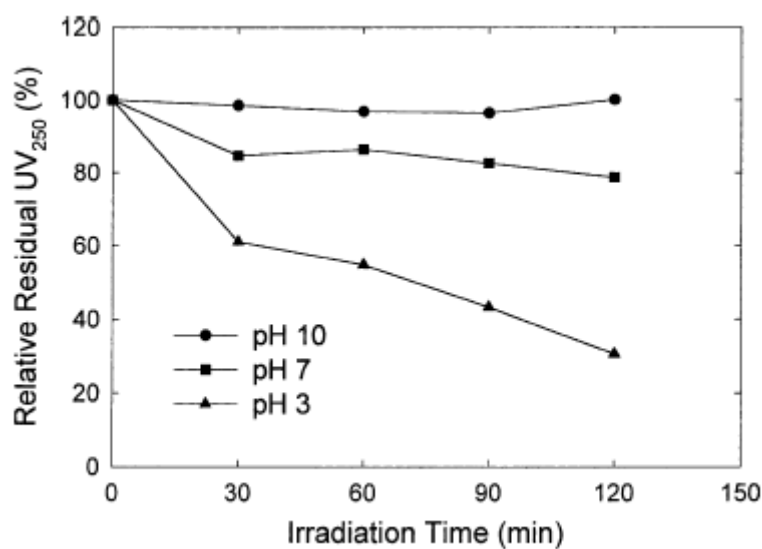
3.6 Φωτοκαταλυτική οξείδωση χουμικών οξέων

Σύμφωνα με τους Wiszniowski et al (2002), στη συνολική διεργασία της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των χουμικών οξέων, διακρίνονται δύο στάδια. Στο πρώτο παρατηρείται μία αργή μείωση του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC), πιθανώς λόγω του φωτοπολυμερισμού των HA στην επιφάνεια του TiO_2 . Στη συνέχεια η αποδόμηση ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, συμπεριφορά που συνδέεται με την ανοργανοποίηση των HA σε παραπροϊόντα. Οι ερευνητές πέτυχαν 88% απομάκρυνση TOC με φορτίο TiO_2 ίση με $1,0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ μετά από 6 ώρες ακτινοβολήσης.

Σημειώνεται εδώ ότι η αποδόμηση των HA με φωτοκατάλυση οδηγεί σε μικρότερα μόρια, τα οποία διακρίνονται σε αυτά που φωτοαποδομούνται εύκολα και σε αυτά που πρακτικά δεν αποδομούνται με φωτοκατάλυση (10% του αρχικού TOC). Δεν παρατηρείται μείωση του TOC μέσω απευθείας φωτόλυσης (απουσία TiO_2).

Η βιοαποδομησιμότητα των HA βελτιώνεται με την ακτινοβολήση, καθώς ο λόγος BOD_5/TOC αυξήθηκε από 0,02 σε χρόνο μηδέν σε 0,53 μετά από 3,5h ακτινοβολήσης. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε περιπτώσεις χρησιμοποίησης συνδυασμού φυσικοχημικής και βιολογικής διεργασίας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Σύμφωνα και με τους Cho and Choi (2002), το pH επηρεάζει έντονα τη διεργασία της προσρόφησης και κατ' επέκταση της οξειδωσης. Μάλιστα αναφέρουν ότι σε $\text{pH} = 3$ και για τη φόρτιση που χρησιμοποίησαν, το TiO_2 δεν εμφάνισε σημάδια κορεσμού. Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, τα οποία παρατίθενται στο διάγραμμα 3.2, η διεργασία ήταν σαφώς πιο αποδοτική σε χαμηλά pH, γεγονός που επαληθεύει τη σπουδαιότητα της προσρόφησης των HA στο TiO_2 .



Διάγραμμα 3.2: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση HA με φωτοκατάλυση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{HA}]_i = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lambda > 420 \text{ nm}$ (Cho and Choi, 2002)

κεφάλαιο 4

θεωρία παραγοντικού σχεδιασμού πειραμάτων

4.1 Γενικά

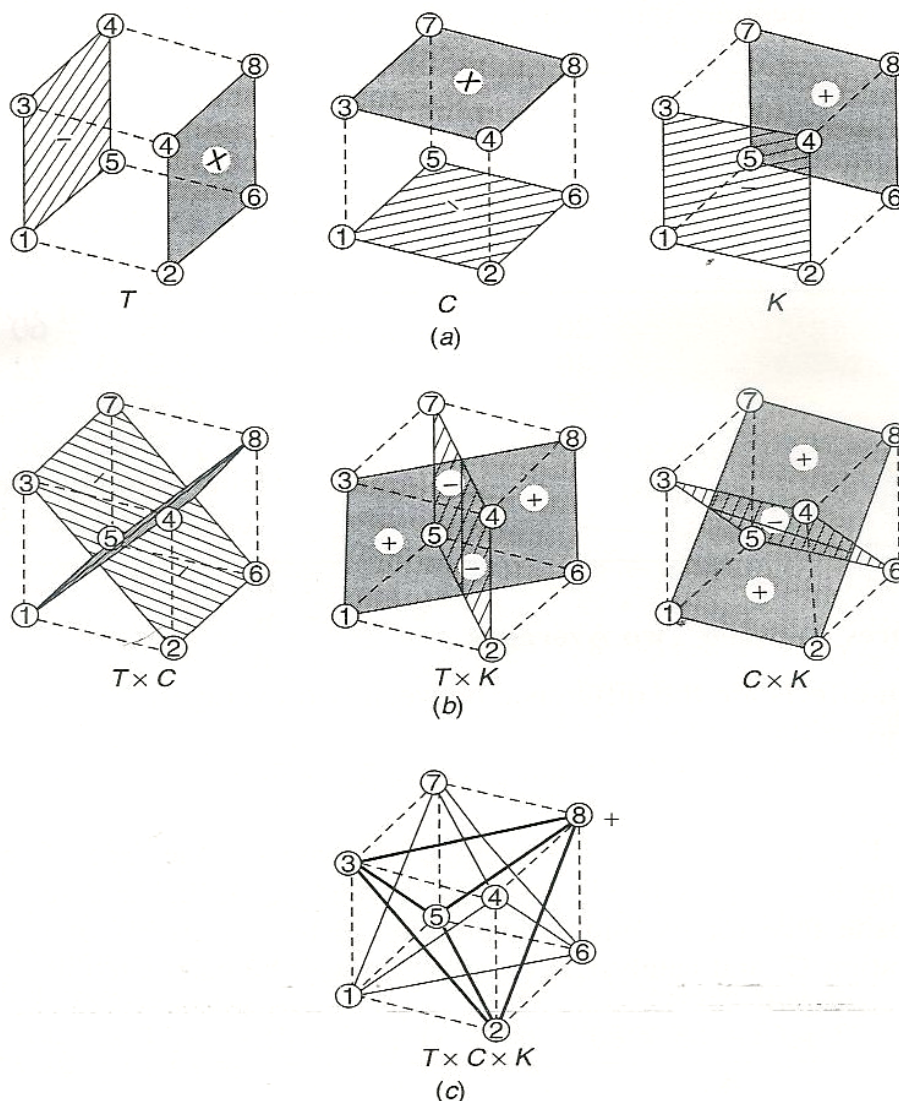
Οι στατιστικές μέθοδοι σχεδιασμού και ανάλυσης πειραμάτων επιτρέπουν τη λήψη των απαιτούμενων πληροφοριών με την ελάχιστη πειραματική προσπάθεια. Ειδικότερα, βοηθούν τον ερευνητή στις εξής ενέργειες:

- Να σχεδιάζει με τον πιο οικονομικό τρόπο ένα σύνολο πειραμάτων, ώστε να αντλεί τις απαραίτητες πληροφορίες.
- Να εξάγει το μέγιστο ποσό πληροφοριών από δεδομένο σύνολο πειραμάτων.
- Να εξάγει ορθά συμπεράσματα παρά τη μεταβλητότητα των δεδομένων.
- Να παρουσιάζει τα αποτελέσματά του με τον απλούστερο και σαφέστερο τρόπο.

Η μέθοδος πειραματισμού της μεταβολής ενός παράγοντα κάθε φορά (*the one factor at a time method*), στην οποία οι παράγοντες εξετάζονται ένας προς έναν, χωρίς την μεταβολή των υπολοίπων, εθεωρείτο στο παρελθόν ως ο ορθότερος τρόπος διεξαγωγής ενός πειράματος. Ωστόσο η τεχνική αυτή παρέχει μονάχα μια εκτίμηση της επίδρασης ενός παράγοντα Α, σε επιλεγμένες και καθορισμένες συνθήκες των υπόλοιπων παραγόντων, καθώς υποτίθεται πως η επίδραση του παράγοντα Α θα ήταν η ίδια μετά από μεταβολή των υπόλοιπων παραγόντων. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει σε πολλές περιπτώσεις, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.1 (Box, 2005).

Μια πολύ σημαντική στατιστική μέθοδος σχεδιασμού και ανάλυσης πειραμάτων είναι το παραγοντικό πείραμα (*factorial design of experiments*), το οποίο μελετά την επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής δύο ή περισσότερων παραγόντων σε κάποιο παρατηρούμενο μέγεθος. Το μέγεθος αυτό ονομάζεται μεταβλητή απόκρισης. Ο όρος παράγοντας χρησιμοποιείται για να δηλώσει κάποιο χαρακτηριστικό των πειραματικών συνθηκών, το οποίο μεταβάλλεται από δοκιμή σε δοκιμή (π.χ. θερμοκρασία πειράματος, pH, συγκέντρωση αντιδραστήριου κ.α.). Οι διάφορες τιμές που μπορεί να λάβει ένας παράγοντας στο σύνολο των δοκιμών ονομάζονται επίπεδα. Το σύνολο των επιπέδων όλων των

παραγόντων μιας δεδομένης δοκιμής καλείται πειραματικός συνδυασμός (Αγατζίνη, 1983). Σημειώνεται ότι τα επίπεδα μπορεί να είναι είτε ποσοτικά, είτε ποιοτικά.



Σχήμα 4.1: Γεωμετρική απεικόνιση των κύριων επιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων τριών παραγόντων (Box, 2005)

Εάν το πλήθος των παραγόντων σε ένα παραγοντικό πείραμα συμβολίζεται με K , το πλήθος των επιπέδων του πρώτου παράγοντα συμβολίζεται με λ_1 , του δεύτερου παράγοντα με λ_2 και του τελευταίου K παράγοντα με λ_K , τότε το πλήθος των δοκιμών του παραγοντικού πειράματος είναι: $N = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \dots \cdot \lambda_K$. Η διάταξη των N δοκιμών του πειράματος καλείται N παραγοντικός σχεδιασμός. Στην απλούστερη περίπτωση που $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_K = 2$, ο σχεδιασμός λέγεται παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων με πλήθος δοκιμών 2^K (Κατσαρού, 2006).

Ως επίδραση ενός παράγοντα ορίζεται η μεταβολή στη μεταβλητή απόκρισης λόγω αλλαγής του επιπέδου του συγκεκριμένου παράγοντα. Στην περίπτωση που δύο παράγοντες δεν δρουν στη μεταβλητή απόκρισης ανεξάρτητα (δηλαδή προσθετικά) και η επίδραση του ενός παράγοντα εξαρτάται από το επίπεδο του άλλου (δηλαδή είναι διαφορετική για τα διάφορα επίπεδα του άλλου παράγοντα), τότε λέγεται ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο παραγόντων.

Τα πλεονεκτήματα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι τα ακόλουθα: (Box et al, 2005)

- Απαιτούνται σχετικά λίγες επαναλήψεις πειραμάτων για τον κάθε παράγοντα και οι απαραίτητες πληροφορίες λαμβάνονται με τον πιο αποδοτικό και οικονομικό τρόπο.
- Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων του παραγοντικού πειράματος μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας κοινή λογική και στοιχειώδη έως απλά μαθηματικά.
- Είναι δυνατός ο υπολογισμός των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων
- Με τον κατάλληλο σχεδιασμό μειώνεται το πειραματικό σφάλμα, το οποίο είναι δυνατόν να υπολογιστεί. Έτσι, επιτρέπεται η διάκριση μεταξύ σημαντικών και ασήμαντων επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων.

4.2 Παραγοντικά πειράματα 2 επιπέδων

Όταν ένα παραγοντικό πείραμα εκτελείται με τον κάθε παράγοντα να εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, τα πλεονεκτήματα του παραγοντικού σχεδιασμού είναι τα εξής (Box et al, 2005):

- Οι δοκιμές που απαιτούνται για ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα είναι λίγες. Στην περίπτωση αυτή, παρά το γεγονός ότι δεν διερευνάται μια ευρεία περιοχή επιπέδων των παραγόντων, το πείραμα υποδεικνύει τάσεις που υπάρχουν.
- Όταν καταστεί αναγκαία μια πιο λεπτομερής διερεύνηση σε κάποια πειραματική περιοχή, το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων μπορεί να μεγαλώσει σχηματίζοντας σύνθετους πειραματισμούς.
- Το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων αποτελεί τη βάση για τον κλασματικό παραγοντικό σχεδιασμό 2 επιπέδων. Ο σχεδιασμός αυτός είναι πολύ χρήσιμος στα πρώτα στάδια της έρευνας, όπου θεωρείται καλή πρακτική η εξέταση ενός μεγάλου αριθμού παραγόντων επιφανειακά παρά ενός μικρού αριθμού παραγόντων ενδελεχώς.

- Το παραγοντικό πείραμα 2 επιπέδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίθος πάνω στον οποίο κτίζονται και άλλα πειράματα, ώστε να προκύψει εύκολα ένας σχεδιασμός που να ανταποκρίνεται στην πολυπλοκότητα του προβλήματος.

Ο αριθμός των δοκιμών που απαιτεί ένα πλήρες παραγοντικό πείραμα 2^K , στο οποίο εξετάζονται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί των 2 επιπέδων των διαφόρων παραγόντων, αυξάνει γεωμετρικά όσο το K αυξάνει. Στις περιπτώσεις εκείνες που το K είναι μεγάλο, είναι δυνατόν να ληφθούν οι απαιτούμενες πληροφορίες εκτελώντας μόνο ένα μέρος του πλήρους παραγοντικού πειράματος. Οι κατάλληλοι σχεδιασμοί για αυτόν τον σκοπό καλούνται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί.

Στα παραγοντικά πειράματα 2^K χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Οι παράγοντες συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα παριστάνεται με $(-)$ ή (1) , ενώ το υψηλό με $(+)$ ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει τον κάθε παράγοντα (Κατσαρού, 2006).

Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει τους συμβολισμούς που χρησιμοποιούνται για ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα (Agatzini, 1984). Στην περίπτωση αυτή, οι παράγοντες είναι τρεις ($K = 3$) και παριστάνονται με A , B και C . Τα ονόματα των $2^3 = 8$ δοκιμών είναι τα ακόλουθα: (1) , a , b , ab , c , ac , bc και abc . Κάθε γράμμα του ονόματος της κάθε δοκιμής υποδηλώνει ποιος ή ποιοι παράγοντες βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο στην κάθε δοκιμή (π.χ. στη δοκιμή ab οι παράγοντες A και B βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο και ο παράγοντας C στο χαμηλό του επίπεδο). Στη δοκιμή (1) και οι τρεις παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο.

Ο Πίνακας 4.2, ο οποίος ονομάζεται και πίνακας προσήμων, παρουσιάζει την πλήρη διάταξη των δοκιμών ενός 2^3 παραγοντικού σχεδιασμού. Τα πρόσημα στις στήλες των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων (AB , AC , BC και ABC) προκύπτουν από τα γινόμενα των προσήμων των αντίστοιχων στηλών, δηλαδή των παραγόντων που συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση. Τα πρόσημα αυτά δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όσον αφορά στο σχεδιασμό του πειράματος, αλλά αξιοποιούνται στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων. Στην τελευταία στήλη του πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης για κάθε δοκιμή.

Πίνακας 4.1: Συμβολισμοί ενός 2^3 παραγοντικού πειράματος (Agatzini, 1984)

Αύξοντας αριθμός δοκιμής	Πειραματικός συνδυασμός	Επίπεδο παράγοντα A	Επίπεδο παράγοντα B	Επίπεδο παράγοντα C
1	(1)	-	-	-
2	a	+	-	-
3	b	-	+	-
4	ab	+	+	-
5	c	-	-	+
6	ac	+	-	+
7	bc	-	+	+
8	abc	+	+	+

Πίνακας 4.2: Σχεδιασμός ενός 2^3 παραγοντικού πειράματος.

Π.Σ.	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	M.A.
(1)	-	-	-	+	+	+	-	Y ₁
a	+	-	-	-	-	+	+	Y ₂
b	-	+	-	-	+	-	+	Y ₃
ab	+	+	-	+	-	-	-	Y ₄
c	-	-	+	+	-	-	+	Y ₅
ac	+	-	+	-	+	-	-	Y ₆
bc	-	+	+	-	-	+	-	Y ₇
abc	+	+	+	+	+	+	+	Y ₈

4.3 Επίδραση και αλληλεπίδραση παραγόντων

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η επίδρασή του (*effect*) ισούται με τη διαφορά της μέσης τιμής της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών που γίνονται με τον παράγοντα στο υψηλό επίπεδο μείον τη μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης όλων των

δοκιμών με τον παράγοντα στο χαμηλό επίπεδο. Για παράδειγμα για τον παράγοντα Α σε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα, η επίδραση (ή αλλιώς κύρια επίδραση) δίδεται από τη σχέση:

$$\frac{Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{(Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7)}{4}$$

Ο ίδιος τύπος προκύπτει και εάν προστεθούν αλγεβρικά οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης του Πίνακα 4.2 με τα πρόσημα της στήλης του παράγοντα Α και διαιρεθούν δια του 4.

Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η αλληλεπίδραση (interaction) δύο παραγόντων (π.χ. η AC) ισούται με τη διαφορά της επίδρασης που έχει ο ένας παράγοντας (π.χ. ο Α), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο υψηλό του επίπεδο μείον την επίδραση του ίδιου παράγοντα (π.χ. του Α), όταν ο άλλος (π.χ. ο C) βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο, διαιρούμενη δια του 2. Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση AC σε ένα 2^3 παραγοντικό πείραμα, δίδεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{Y_6 + Y_8}{2} - \frac{(Y_5 + Y_7)}{2} \right] - \left[\frac{Y_2 + Y_4}{2} - \frac{(Y_1 + Y_3)}{2} \right] \right\} = \\ & = \frac{Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{(Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7)}{4} \end{aligned}$$

Ο ίδιος τύπος προκύπτει και εάν προστεθούν αλγεβρικά οι τιμές της μεταβλητής απόκρισης του Πίνακα 4.2 με τα πρόσημα της στήλης της αλληλεπίδρασης AC και διαιρεθούν δια του 4 (Κατσαρού, 2006).

πειραματικό μέρος

- τοποθέτηση του θέματος
- πειραματικές διαδικασίες
- συζήτηση αποτελεσμάτων
- παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων
- συμπεράσματα

κεφάλαιο 5

τοποθέτηση του θέματος

Είναι γνωστό ότι το As αποτελεί μια ουσία τοξική για τον άνθρωπο, καθώς παρεμποδίζει μια σειρά απαραίτητων για τη ζωή βιολογικών δράσεων. Σύμφωνα με τη διεθνή υπηρεσία για την έρευνα του καρκίνου, το As καταχωρείται ως καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Εικάζεται πως προκαλεί καρκίνο του συκωτιού, του μυαλού, των νεφρών και του στομάχου. Η ρύπανση των υδάτων από As οφείλεται τόσο σε ανθρωπογενή (πχ μεταλλευτικές δραστηριότητες), όσο και σε φυσικά αίτια.

Από τις δύο ανόργανες μορφές του που εντοπίζονται στη φύση, πιο επικίνδυνη είναι αυτή του As(III). Το As(III) εντοπίζεται κυρίως σε υπόγεια ύδατα, στην μη ιοντική μορφή του αρσενικού οξέος και των αλάτων του. Η απομάκρυνσή του, ωστόσο, είναι εξαιρετικά δύσκολη λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς του και έτσι οι περισσότερες τεχνικές απομάκρυνσής του δεν έχουν ικανοποιητικές αποδόσεις. Για τον λόγο αυτό στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμόζεται ένα προκαταρκτικό στάδιο οξείδωσης του As(III) σε As(V) το οποίο αφενός είναι λιγότερο επικίνδυνο και αφετέρου απομακρύνεται ευκολότερα.

Οι χουμικές ουσίες αποτελούν τον κυρίαρχο τύπο φυσικής οργανικής ύλης (*natural organic matter – NOM*) που ευρίσκεται στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Τα χουμικά οξέα, υποκατηγορία της φυσικής οργανικής ύλης, αποτελούνται από οργανικά συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία είναι διαλυτά σε αλκαλικό και αδιάλυτα σε όξινο περιβάλλον. Η απομάκρυνσή τους από το νερό είναι σε πολλές περιπτώσεις επιτακτική, καθώς αντιδρούν με το χλώριο που χρησιμοποιείται στα συστήματα απολύμανσης του νερού και δίνουν οργανοχλωριωμένα και άλλα παραπροϊόντα απολύμανσης, τα οποία είναι γνωστά για τις καρκινογόνες ιδιότητές τους. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν σύμπλοκα με βαρέα μέταλλα και οργανικούς ρύπους, όπως τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα και τα παρασιτοκτόνα. Επιπροσθέτως, το χρώμα που αποδίδουν στο νερό το καθιστά ακατάλληλο για χρήση από τη βιομηχανία χαρτιού, ροφημάτων και υφασμάτων

Δεδομένου ότι, όπως προαναφέρθηκε, οι δύο αυτές ουσίες απαντώνται στα υπόγεια ύδατα από φυσικά αίτια, η ταυτόχρονη εμφάνιση τους και άρα η ανάγκη για ταυτόχρονη επεξεργασία τους είναι μια υπαρκτή πιθανότητα. Επιπρόσθετα, υπάρχει και αριθμός ανθρωπογενών δραστηριοτήτων οι οποίες προκαλούν την παραγωγή αποβλήτων με As και οργανικό φορτίο, όπως η βιομηχανία παραγωγής συντηρητικών ξύλου.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια τεχνική η οποία στο πρόσφατο παρελθόν έχει εφαρμοστεί με επιτυχία τόσο για την οξείδωση του As(III), όσο και για την αποδόμηση των χουμικών οξέων. Ωστόσο, δεν έχει αναφερθεί ταυτόχρονη επεξεργασία των δύο αυτών ρυπογόνων παραγόντων και ως εκ τούτου κρίθηκε πως μια τέτοια διερεύνηση παρουσιάζει επιστημονικό ενδιαφέρον. Λόγω της έλλειψης αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων, ήταν άγνωστες ενδεχόμενες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πειραματικών παραμέτρων. Για τον λόγο αυτό, ο παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων κρίθηκε ως η καταλληλότερη προσέγγιση.

κεφάλαιο 6

πειραματικές διαδικασίες

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών που εφαρμόστηκαν κατά την διεξαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής. Πιο αναλυτικά, αρχικά παρατίθεται κατάλογος με τον εργαστηριακό εξοπλισμό και όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ ακολουθεί ο τρόπος παρασκευής των πρότυπων διαλυμάτων και η αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης και φωτοκατάλυσης που διεξήχθησαν.

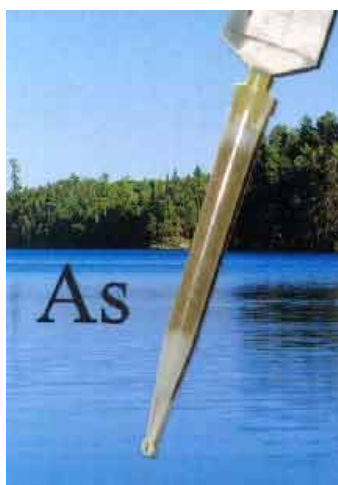
6.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρατίθενται στη συνέχεια. Όλες οι ουσίες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

- NaAsO_2 (Fluka)
- $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fluka)
- HA (Aldrich)
- TiO_2 (Degusa P25)
- NaOH (10M)
- HClO_4 (10M)
- KIO_3 (Potassium iodate)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Na-meta-bisulfite)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Na-thiosulfate)
- HCl
- H_2SO_4
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (L-ascorbic acid)
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonium molybdate)
- $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Antimony potassium tartrate)

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με υπερκαθαρό νερό (18MΩ) από το σύστημα καθαρισμού EASYpureRF της εταιρείας Barnstead/Thermolyne. Όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη ξεπλένονταν αρκετές φορές με αραιό διάλυμα HCl, απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό, πριν από τη χρήση τους. Όλα τα δείγματα, αμέσως μετά τη δειγματοληψία, διατηρούνταν σε κατάψυξη (-18°C), μέχρι την ημέρα της μέτρησης, για χρονικό διάστημα που δεν ξεπερνούσε τις 7 ημέρες (για το οποίο πραγματοποιήθηκε έλεγχος και διαπιστώθηκε ότι δεν επιδρά στο αποτέλεσμα).

Για τον διαχωρισμό των διαλυμάτων από τον φωτοκαταλύτη, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα κυτταρίνης με μέγεθος πόρων $0,45\mu\text{m}$. Για τον διαχωρισμό του As(III) από το As(V) εφαρμόστηκε τεχνική εναλλαγής ανιόντων η οποία υιοθετήθηκε από τους Wilkie and Hering (1996). Η ιοντοεναλλαγή πραγματοποιήθηκε με χρήση κατάλληλων ρητινών (Meng and Wang, 1998) (εικόνα 6.1). Οι ρητίνες αυτές είναι πακτωμένες με 2,5g αργιλοπυριτικό ροφητή, ο οποίος κατακρατά το As(V), αφήνοντας στο διήθημα μόνο την ανηγμένη μορφή του As.



Εικόνα 6.1: Ιοντοεναλλακτικές ρητίνες

6.2 Εργαστηριακός Εξοπλισμός

1. Μέτρηση pH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με χρήση φορητού ψηφιακού πεχαμέτρου του οίκου Orion, μοντέλο 250A (εικόνα 6.2). Το ηλεκτρόδιο, που παρείχε ταυτόχρονα την δυνατότητα μέτρησης pH και θερμοκρασίας, ενώ πραγματοποιούταν βαθμονόμηση πριν από κάθε μέτρηση χρησιμοποιώντας πρότυπα διαλύματα με pH ίσο με 4,01 και 7.



Εικόνα 6.2: Φορητό pH/mV/ORP/Temperature Meter, Orion, μοντέλο 250A

2. Μέτρηση απορρόφησης ορατής/υπεριώδους ακτινοβολίας

Οι μετρήσεις απορρόφησης στα 893nm για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του As, καθώς και η εξαγωγή των φασμάτων απορρόφησης των διαλυμάτων χουμικών οξέων στο ορατό φάσμα, πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης UV Mini του οίκου Shimadzu (εικόνα 6.3).



Εικόνα 6.3: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV Mini του οίκου Shimadzu

Η επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού Origin Pro 7,5 (Origin Lab Corporation 1991-2003)

3. Ζύγιση

Όλα τα στερεά ζυγίστηκαν σε ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

6.3 Διαδικασίες παρασκευής πρότυπων διαλυμάτων

1. Διάλυμα As(III) 1000ppm

Η παρασκευή του πρότυπου διαλύματος 1000 mg/L As(III) (MW = 74,9216 g/mole) γίνεται από στερεό NaAsO₂ (MW = 129.91g/mole). Για την παρασκευή 1l του διαλύματος απαιτούνται:

$$1000\text{mg/L As} = \frac{1000 \cdot 10^{-3} \text{ g / L As}}{74.9216 \text{ g / mole}} \cdot 129.91 \text{ g NaAsO}_2 = 1.7339 \text{ gr/L NaAsO}_2$$

Το διάλυμα οξυνίζεται με HCl, το οποίο πρέπει να έχει συγκέντρωση 2-5%.

2. Διάλυμα As(V) 1000ppm

Η παρασκευή του πρότυπου διαλύματος 1000 mg/L As(V) (MW = 74,9216 g/mole) γίνεται από στερεό Na₂HAsO₄ · 7H₂O (MW=312.02g/mole). Για την παρασκευή 1l του διαλύματος απαιτούνται:

$$1000\text{mg/L As(V)} = \frac{1000 \cdot 10^{-3} \text{ g / L As}}{74.9216 \text{ g / mole}} \cdot 312.02 \text{ g / mole Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 4.1646 \text{ gr/L Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

Το διάλυμα οξινίζεται με HCl, το οποίο πρέπει να έχει συγκέντρωση 2-5%.

3. Διάλυμα HA 1000ppm

Η παρασκευή του πρότυπου διαλύματος χουμικών οξέων 1000ppm γίνεται με βάση την διαδικασία που περιγράφεται από τους Yang and Lee (2006). Για την παρασκευή 0,5l του ως άνω διαλύματος, αρχικά 0,5g HA προστίθενται σε 10ml διαλύματος 1M NaOH, καθώς η διάλυση των HA ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες. Το παραπάνω μίγμα προστίθεται σε ογκομετρική φιάλη και αραιώνεται με υπερκαθαρό νερό μέχρι τον όγκο των 500ml. Το τελικό διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο, σε θερμοκρασία 4°C.

6.4 Πείραμα για προσδιορισμό As

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού As σε διάλυμα αναπτύχθηκε από τους Dhar et al (2004). Βασίζεται στην μέθοδο που πρότειναν οι Johnson (1971) και Johnson and Pilson (1972), η οποία εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι το As(V) και τα φωσφορικά, σε αντίθεση με το As(III) σχηματίζουν σύμπλοκο

με μολυβδαινικά ιόντα που έχουν αναχθεί. Το σύμπλοκο αυτό έχει χρώμα ιώδες και απορροφά έντονα στο υπέρυθρο φάσμα. Το διαλυμένο As μπορεί λοιπόν να προσδιοριστεί από την διαφορά στην απορρόφηση μεταξύ δείγματος όπου όλο το As(III) έχει οξειδωθεί (απορρόφηση εξαιτίας P και As) και δείγματος όπου όλο το As(V) έχει αναχθεί (απορρόφηση εξαιτίας P μόνο). Η οξείδωση και η αναγωγή του As, καθώς και ο σχηματισμός του συμπλόκου, προκύπτουν μετά από ανάμιξη με κατάλληλα διαλύματα, η διαδικασία παρασκευής των οποίων είναι η εξής:

Οξειδωτικό διάλυμα (Oxidizing solution):

Το οξειδωτικό διάλυμα (περίπου $2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KIO_3) προκύπτει διαλύοντας $0,0425\text{g}$ KIO_3 (Potassium iodate) σε 100ml υπερκαθαρού νερού που περιέχει 2% υδροχλωρικό οξύ.

Αναγωγικό διάλυμα (Reducing solution):

Το αναγωγικό διάλυμα, το οποίο στους 30°C είναι σταθερό για 6 ώρες, προκύπτει από την ανάμιξη, σε αναλογία $2:2:1$, τριών επιμέρους διαλυμάτων.

- 14% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Na-meta-bisulfite) ($736\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- $1,4\%$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Na-thiosulfate) ($89\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- 10% H_2SO_4 ($1,8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Συμπλοκοποιητικό διάλυμα (Color reagent):

Το συμπλοκοποιητικό διάλυμα, το οποίο στους 30°C είναι σταθερό για 6 ώρες, προκύπτει από την ανάμιξη, σε αναλογία $2:2:1:5$, τεσσάρων επιμέρους διαλυμάτων.

- $10,8\%$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (L-ascorbic acid) ($613\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- 3% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ammonium molybdate) ($24\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- $0,56\%$ $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Antimony potassium tartrate)
- $13,98\%$ H_2SO_4 ($2,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Τα διαλύματα των L-ascorbic acid, ammonium molybdate και antimony potassium tartrate αναμιγνύονται πρώτα. Το διάλυμα του θειικού οξέος πρέπει να προστεθεί στο μίγμα αμέσως μετά την προσθήκη του διαλύματος antimony potassium tartrate για να αποφευχθεί ο σχηματισμός θολότητας στο συμπλοκοποιητικό διάλυμα.

Δύο κλάσματα των 5ml από κάθε δείγμα, το οποίο έχει πρώτα αφαιρεθεί από την κατάψυξη και έχει έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποχύνονται με χρήση πιπέτας σε φιαλίδια των 20ml . Στο πρώτο προστίθενται $0,5\text{ml}$ του οξειδωτικού και στο άλλο $0,5\text{ml}$ του

αναγωγικού διαλύματος. Η επιθυμητή οξειδοαναγωγική κατάσταση αμφοτέρων των διαλυμάτων επιτυγχάνεται εντός δεκαλέπτου και διατηρείται για 3h.

Μετά από 20min γίνεται προσθήκη 0,5ml του συμπλοκοποιητικού διαλύματος και το φιαλίδιο ανακινείται έντονα και αφήνεται να αντιδράσει για 1h (σε περίπτωση που στα δείγματα γίνεται προσθήκη διαλύματος φωσφορικών τουλάχιστον $2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ο χρόνος αυτός μπορεί να μειωθεί στα 10min). Μετά το πέρας της μίας ώρας μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας των ως άνω δειγμάτων στα 893nm, με χρήση φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης UV Mini του οίκου Shimadzu.

Όπως προαναφέρθηκε, η παραπάνω μέθοδος εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού As σε διάλυμα. Σε περίπτωση που επιθυμείται ο προσδιορισμός μόνο του As(III) (πχ για να προσδιοριστεί η απόδοση της διεργασίας οξείδωσης), απαιτείται πριν τη διεξαγωγή της παραπάνω μεθόδου να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός των δύο μορφών As. Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιείται με χρήση των ιοντοεναλλακτικών ρητινών που περιγράφονται παραπάνω και οι οποίες κατακρατούν το As(V), επιτρέποντας μόνο στο As(III) να περάσει στο διήθημα. Έτσι, μετρώντας το ολικό As με την μέθοδο των Dhar et al (2004), πρακτικά μετράται μόνο το As(III) που έχει μείνει στην υδατική φάση. Γνωρίζοντας την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος μπορεί να προσδιοριστεί και η ποσότητα του As(V) που κατακρατήθηκε από την ιοντοεναλλακτική ρητίνη.

6.5 Πείραμα προσρόφησης As

Για την μελέτη της προσρόφησης του As στο TiO_2 , αρχικά γίνεται παρασκευή διαλύματος As(III) ή As(V) γνωστής συγκέντρωσης, το pH του οποίου ρυθμίζεται στην ουδέτερη περιοχή με χρήση διαλύματος NaOH. Λαμβάνεται δείγμα από το αρχικό διάλυμα και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη γνωστής ποσότητας TiO_2 . Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται δειγματοληψία, ενώ το δείγμα φιλτράρεται για να κατακρατηθεί το TiO_2 . Τα δείγματα συντηρούνται στην κατάψυξη μέχρις ότου πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης σε As. Δεν απαιτείται η χρήση ιοντοεναλλακτικής ρητίνης, καθώς σε κάθε περίπτωση το διάλυμα περιέχει μόνο την μία μορφή As και άρα ο προσδιορισμός του

ολικού As αρκεί. Το As που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του TiO_2 προσδιορίζεται ως ποσοστό επί του αρχικώς μετρηθέντος As.

6.6 Πείραμα προσρόφησης HA

Για την μελέτη της προσρόφησης των HA στο TiO_2 , αρχικά γίνεται παρασκευή διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Λαμβάνεται δείγμα από το αρχικό διάλυμα και στη συνέχεια γίνεται προσθήκη γνωστής ποσότητας TiO_2 . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τόσο σε όξινο όσο και σε ουδέτερο pH. Δείγματα λαμβάνονται μετά από τακτά χρονικά διαστήματα και φιλτράρονται για να κατακρατηθεί το TiO_2 . Τα δείγματα συντηρούνται στην κατάψυξη μέχρις ότου ληφθεί το φάσμα απορρόφησης τους. Τα HA που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του TiO_2 προσδιορίζονται ως ποσοστό επί των αρχικώς μετρηθέντων.

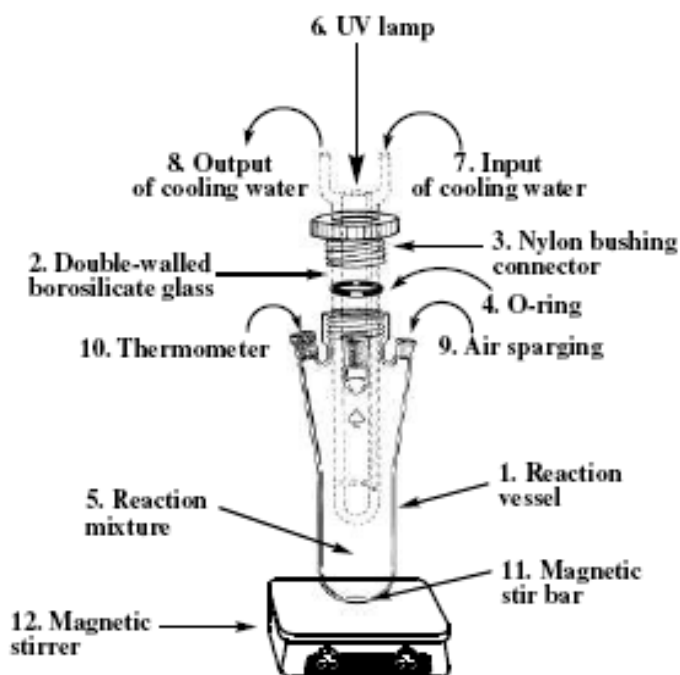
6.7 Πειράματα φωτοκατάλυσης

Για την διεξαγωγή ενός πειράματος φωτοκατάλυσης, αρχικά γίνεται παρασκευή διαλύματος της επιθυμητής σύστασης (As, HA ή As και HA) με κατάλληλη εφαρμογή του νόμου της αραιώσης. Ακολούθως το διάλυμα έρχεται στο επιθυμητό pH με χρήση διαλυμάτων NaOH και HClO_4 .

350ml από το παραπάνω διάλυμα λαμβάνονται και τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως, επικαλυμμένο με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να εμποδίζεται η εισροή του φυσικού φωτός. Γίνεται ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας TiO_2 , η οποία και αποχύνεται στο διάλυμα, ενώ ταυτόχρονα ηλεκτροδοτείται η λυχνία υπεριώδους φωτός, η οποία βρίσκεται εκτός της πειραματική διάταξης. Μετά από λίγο χρόνο ανάδευσης και αφού το υγρό έχει ομογενοποιηθεί, το περιεχόμενο του ποτηρίου ζέσεως αδειάζεται εντός ειδικής συσκευής φωτοκατάλυσης του οίκου Ace Glass (Vineland, NJ, USA) (εικόνα 6.4), όπου και αναδεύεται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα.

Η συσκευή αποτελείται από ένα εξωτερικό και ένα εσωτερικό τμήμα. Το εξωτερικό τμήμα είναι σωληνοειδούς σχήματος και σε αυτό εισάγεται το προς επεξεργασία υγρό.

Πάνω σε αυτό υπάρχει υποδοχή για θερμόμετρο, υποδοχή για σωλήνα παροχής αέριου ρεύματος και υποδοχή για δειγματοληψία. Το εξωτερικό τμήμα της συσκευής είναι επικαλυμμένο με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε μοναδική πηγή ακτινοβολίας να είναι η ηλεκτρική λυχνία. Το αλουμινόχαρτο εξυπηρετεί και ώστε να προκαλεί αντανάκλαση της εκπεμπόμενης από τη λυχνία ακτινοβολίας, αυξάνοντας την αποδοτικότητα της διάταξης.



Εικόνα 6.4: Σχηματική απεικόνιση φωτοαντιδραστήρα

Το εσωτερικό τμήμα αποτελείται από ένα εξωτερικό κέλυφος όπου επιτρέπεται η κυκλοφορία νερού, που σαν σκοπό έχει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας και μια εσωτερική κοιλότητα, όπου τοποθετείται η λυχνία. Η κυκλοφορία του νερού και η ρύθμιση της θερμοκρασίας του στα επιθυμητά επίπεδα γίνεται με χρήση ειδικού λουτρού. Η λυχνία που χρησιμοποιείται είναι υψηλής πίεσης υδραργύρου 9W (Osram). Η λυχνία χρειάζεται λίγο χρόνο για να αναπτύξει σταθερή θερμοκρασία και για το λόγο αυτό, ηλεκτροδοτείται μισή ώρα πριν την έναρξη του πειράματος. Η διάταξη φαίνεται στην εικόνα 6.5.

Μετά το πέρας 30min, αφού έχει επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, εισάγεται στην συσκευή η λυχνία υπεριώδους φωτός. Δείγματα λαμβάνονται από το κάτω μέρος της συσκευής, στους επιθυμητούς χρόνους, με χρήση σύριγγας. Τα δείγματα φιλτράρονται, για να απομακρυνθεί το TiO_2 και αν απαιτείται

προσδιορισμός της συγκέντρωσης μόνο του As(III) , χρησιμοποιείται η ιοντοεναλλακτική ρητίνη. Η διατήρηση των δειγμάτων γίνεται στην κατάψυξη. Σημειώνεται πως σε όλα τα παραγοντικά πειράματα γινόταν παροχή O_2 στο διάλυμα.



Εικόνα 6.5: Φωτογραφία πειραματικής διάταξης

κεφάλαιο 7

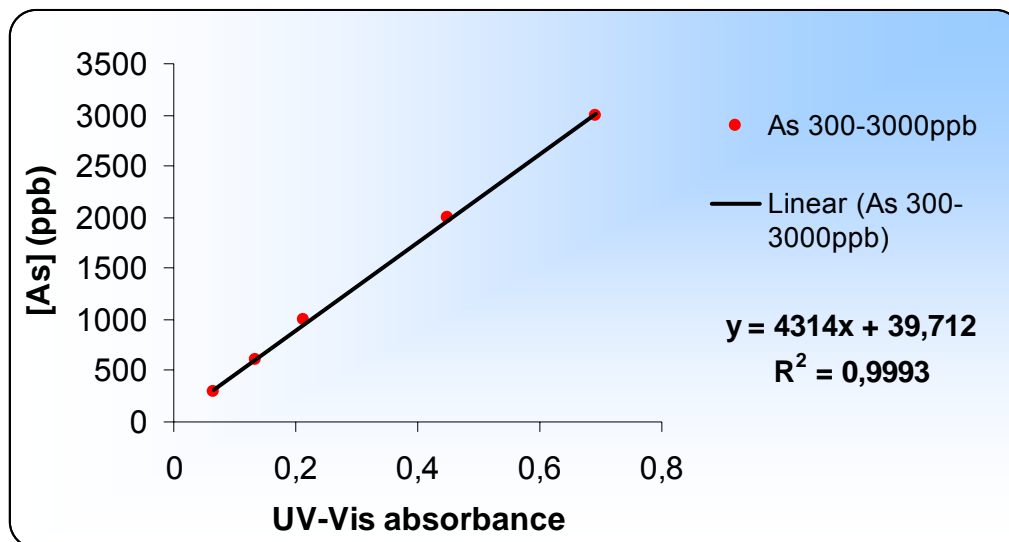
συζήτηση αποτελεσμάτων

Το πειραματικό μέρος και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μπορούν να χωριστούν σε δύο μέρη. Στο πρώτο πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων για την βασική διερεύνηση των μηχανισμών του φαινομένου της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης As(III) και αποδόμησης HA και την αντιπαράβολή τους με τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα. Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα του πρώτου αυτού μέρους, σύμφωνα με τα οποία έγινε και ο παραγοντικός πειραματικός σχεδιασμός, τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρατίθενται οι καμπύλες αναφοράς, τόσο για το As, όσο και για τα HA, ακολουθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης As και HA στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και τέλος τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των διαλυμάτων As, HA και As+HA.

7.1 Εξαγωγή καμπύλης αναφοράς As

Για την εξαγωγή της καμπύλης αναφοράς για το As, αρχικά προετοιμάζονται πρότυπα διαλύματα As με κατάλληλες αραιώσεις του πυκνού διαλύματος As(III) (1000ppm) με υπερκαθαρό νερό. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάζονται διαλύματα συγκεντρώσεων 0,3, 0,6, 1, 2 και 3ppm και μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας των διαλυμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου των Dhar et al (2004), που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, στα 893nm. Η επίδραση του pH στο εύρος τιμών που εφαρμόστηκε σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ($3,5 < \text{pH} < 7$), μετά από έλεγχο κρίθηκε αμελητέα τόσο για την προσρόφηση, όσο και για την οξείδωση του As και για το λόγο αυτό εξήχθη μία καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς του As, όπως προέκυψε από εφαρμογή της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων στις παραπάνω απορροφήσεις έχει εξίσωση $y = 4314x + 39,712$, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 7.1.



Διάγραμμα 7.1: Καμπύλη αναφοράς $As(III)$

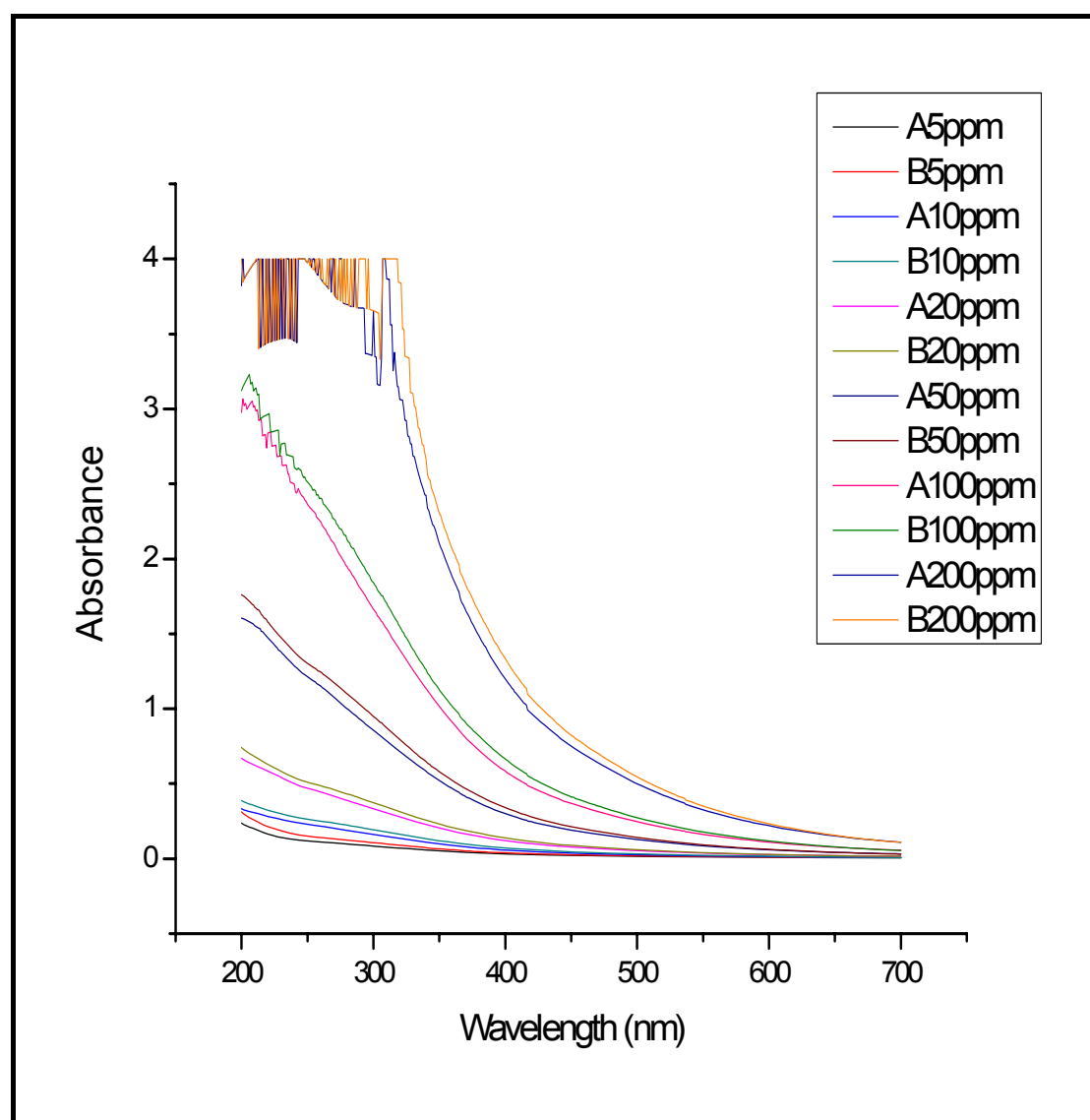
Επίσης πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης (Method detection limit) της μεθόδου μέτρησης του αρσενικού και βρέθηκε ίσο με $53,5 \pm 26,7$ ppb.

7.2 Εξαγωγή καμπύλης αναφοράς HA (χουμικών οξέων)

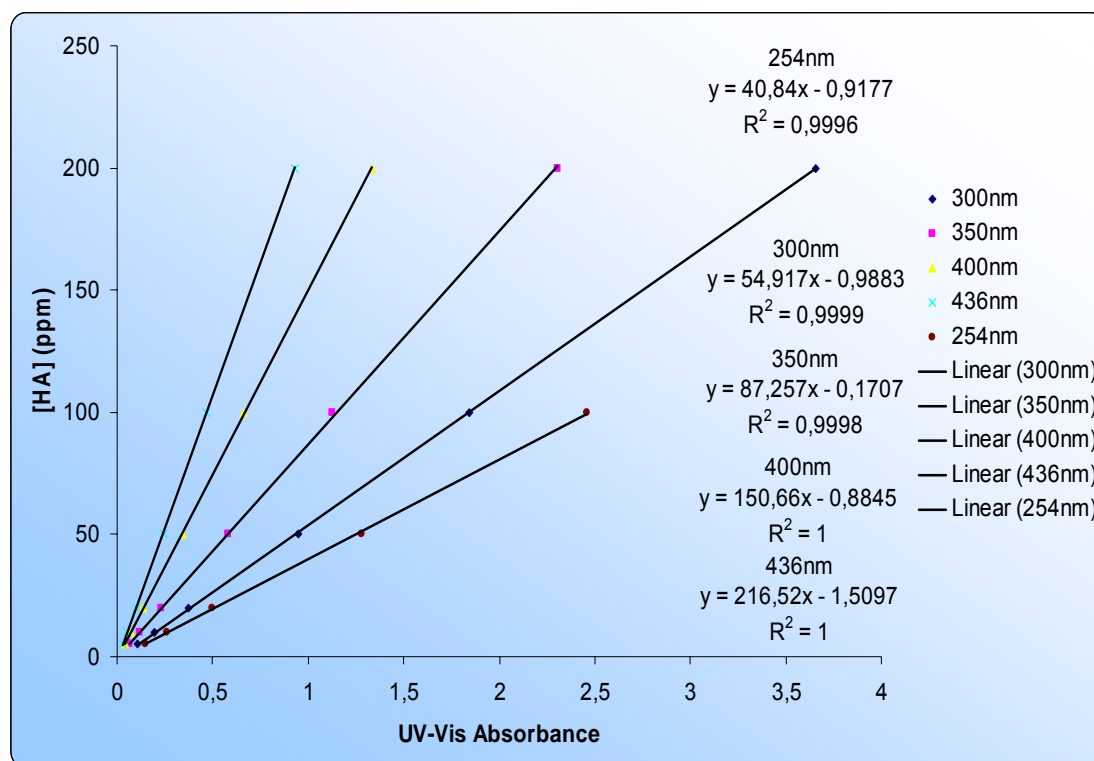
Όπως έχει αναλυθεί και στο θεωρητικό μέρος η μεταβολή του pH μπορεί να επηρεάσει έντονα διεργασίες όπως η προσρόφηση των HA στο TiO_2 (Yang et al, 2006). Για τον λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να εξαχθούν καμπύλες αναφοράς για τα HA τόσο σε ουδέτερο (6,5-7), όσο και σε όξινο (3,5-4) pH, καθώς τα πειράματα φωτοκατάλυσης θα πραγματοποιούνταν και στις δύο αυτές περιοχές οξύτητας.

Η καμπύλη απορρόφησης των χουμικών οξέων στο ορατό και υπεριώδες φάσμα είναι μια φθίνουσα καμπύλη, χωρίς κορυφές (διάγραμμα 7.2). Το γεγονός αυτό έκανε δύσκολη την επιλογή του μήκους κύματος στο οποίο θα πραγματοποιούνταν η μέτρηση, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ενός διαλύματος σε HA. Εξάλλου, η απορρόφηση σε κάθε μήκος κύματος οφείλεται σε διαφορετική αιτία. Για παράδειγμα, η απορρόφηση στα 254nm σχετίζεται με την αρωματικότητα των μορίων, ενώ στα 436nm με τον αποχρωματισμό του διαλύματος (Uyguner and Bekbolet – 2005; Cho and Choi – 2002). Έτσι αποφασίστηκε να εξαχθούν καμπύλες αναφοράς σε μια σειρά μηκών κύματος και να γίνει των υστέρων επιλογή των τριών πιο αντιπροσωπευτικών εξ αυτών.

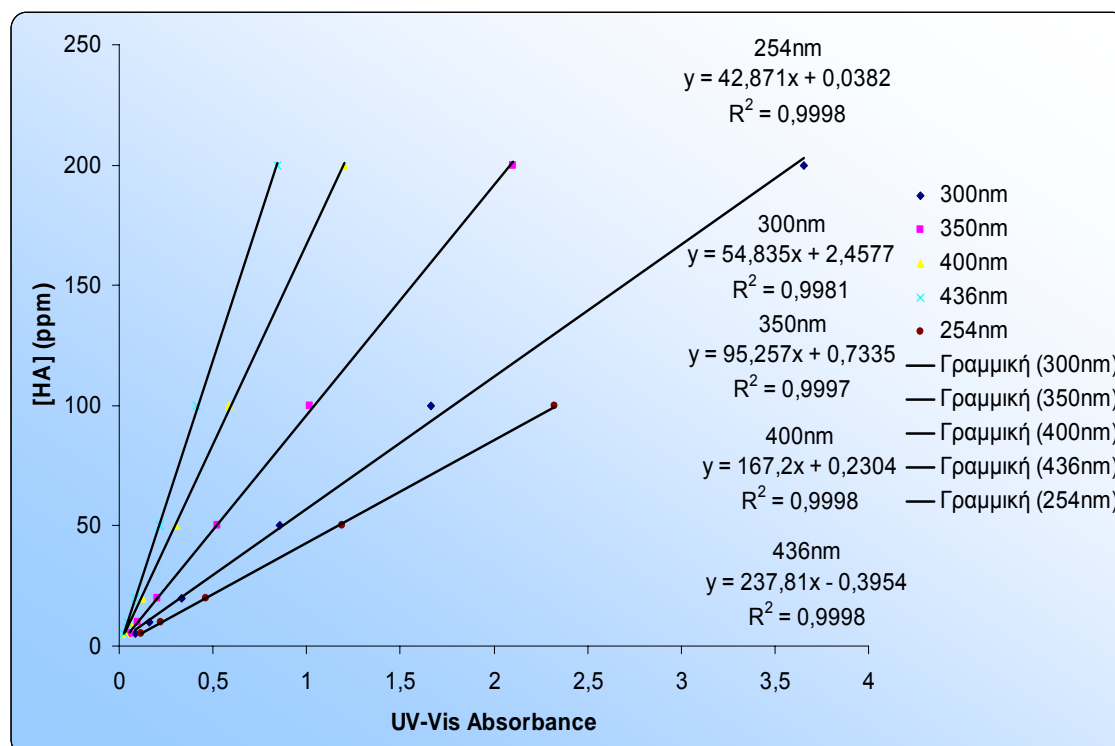
Παρασκευάστηκαν 6 πρότυπα διαλύματα ΗΑ (5, 10, 20, 50, 100, 200ppm), αραιώνοντας το αρχικό πυκνό διάλυμα των 1000ppm με κατάλληλη ποσότητα υπερκαθαρού νερού. Η ρύθμιση του pH έγινε με χρήση διαλύματος HClO_4 , κατάλληλης κανονικότητας κάθε φορά. Για κάθε δείγμα ελήφθη το φάσμα απορρόφησης για μήκη κύματος ακτινοβολίας μεταξύ 700 και 200nm. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6.2, όπου με Α συμβολίζονται τα διαλύματα με όξινο pH και με Β τα διαλύματα με ουδέτερο pH, η οξύτητα του διαλύματος μετατοπίζει ελαφρώς την καμπύλη απορρόφησης, καταδεικνύοντας την ανάγκη για εξαγωγή δύο καμπυλών αναφοράς. Οι προκύψουσες καμπύλες αναφοράς παρατίθενται στα διαγράμματα 7.3 και 7.4.



Διάγραμμα 7.2: Φάσματα απορρόφησης πρότυπων διαλυμάτων ΗΑ



Διάγραμμα 7.3: Καμπύλη αναφοράς HA για $pH = 6,5-7$



Διάγραμμα 7.4: Καμπύλη αναφοράς HA για $pH=3,5-4$

7.3 Προσρόφηση As στην επιφάνεια του TiO_2

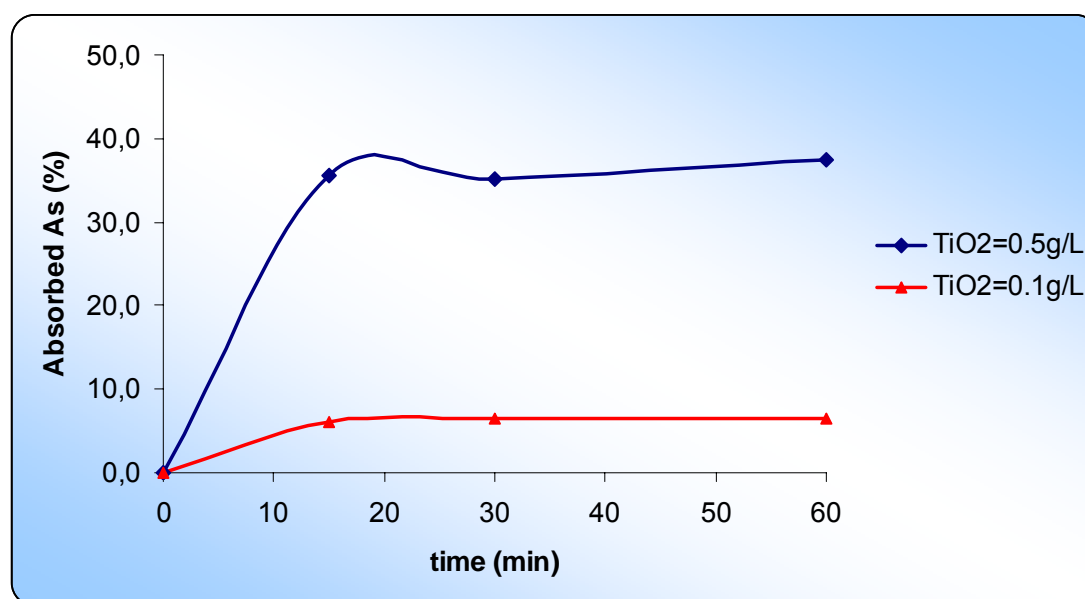
Για την μελέτη της προσρόφησης του As(III) , αρχικής συγκέντρωσης 3ppm, στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη σε $\text{pH} = 6,5$ έγινε δειγματοληψία σε χρόνους 0min, 15min, 30min, 60min, 1d και 2d, ενώ έγινε δοκιμή με 2 διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 (0,5 και 0,1g·L⁻¹). Στο διάγραμμα 7.5 δίνεται η εξέλιξη του ποσοστού προσροφημένου As(III) συναρτήσει του χρόνου για τα πρώτα 60min (η κατάσταση δεν μεταβάλλεται σε μεγαλύτερους χρόνους). Η σχέση που προσδιορίζει το ποσοστό του προσροφημένου As είναι η εξής:

$$\% \text{As(III)}_{\text{abs}} = \frac{\text{As(III)}_i - \text{As(III)}_t}{\text{As(III)}_i} \cdot 100$$

όπου $\% \text{As(III)}_{\text{abs}}$: Το ποσοστό του As(III) που προσροφήθηκε στο TiO_2

$[\text{As(III)}]_i$: Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε As

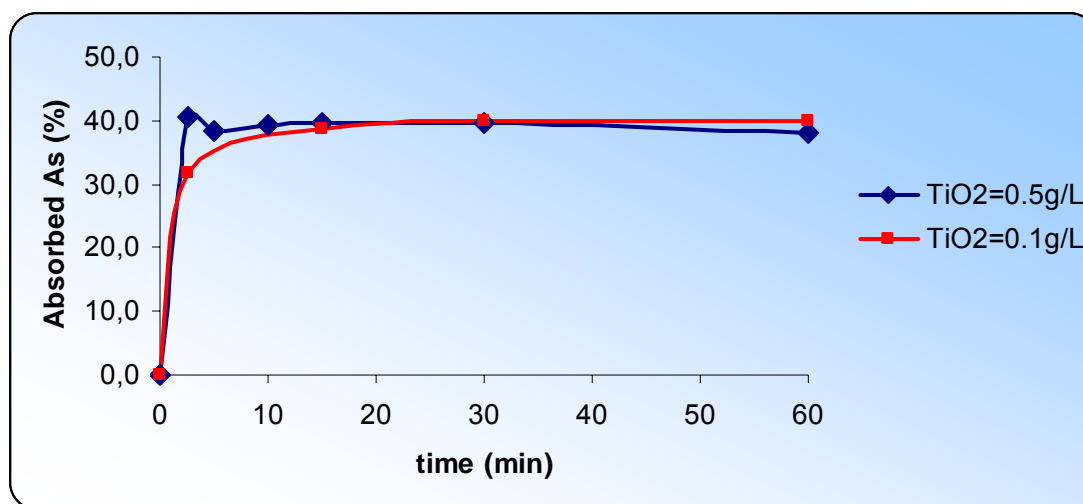
$[\text{As(III)}]_t$: Η συγκέντρωση του διαλύματος σε As μετά από χρόνο t



Διάγραμμα 7.5: Καμπύλες προσρόφησης As(III) στην επιφάνεια του TiO_2 σε $\text{pH} = 6,5$

Παρατηρείται ότι, όπως αναμενόταν, η μείωση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μειώνει σημαντικά και το ποσοστό του προσροφημένου As. Σημαντικότερη, ωστόσο, παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι μετά τα πρώτα 15 λεπτά, πρακτικά δεν υπάρχει μεταβολή στην συγκέντρωση του προσροφημένου As(III) . Αυτό σημαίνει ότι μέσα στα πρώτα 15 λεπτά έχει επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης μεταξύ As(III) και TiO_2 , ακόμα και στην περίπτωση των μεγάλων συγκεντρώσεων TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν.

Αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη της προσρόφησης As(V) στην επιφάνεια του TiO₂ σε pH = 6,5. Επιλέχθηκε να γίνει δειγματοληψία και σε μικρότερους χρόνους, καθώς σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία (Bang et al, 2005) το As(V) προσροφάται πιο αποτελεσματικά από το As(III) σε ουδέτερο και όξινο pH. Στο διάγραμμα 7.6 δίνεται η εξέλιξη του ποσοστού προσροφημένου As(V) συναρτήσει του χρόνου για τα πρώτα 60min (η κατάσταση δεν μεταβάλλεται σε μεγαλύτερους χρόνους).



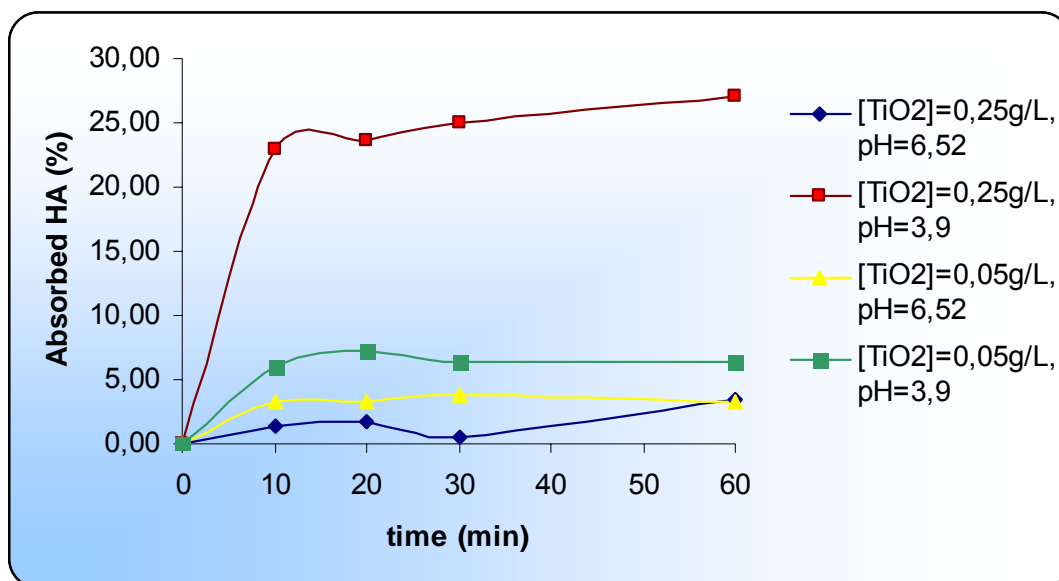
Διάγραμμα 7.6: Καμπύλες προσρόφησης As(V) στην επιφάνεια του TiO₂ pH = 6,5

Παρατηρείται χαρακτηριστικά ότι μετά τα πρώτα 5min έχει επέλθει ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης. Το pH στη σειρά αυτή πειραμάτων είχε ρυθμιστεί στην περιοχή του 6,5, δικαιολογώντας την αποτελεσματικότερη προσρόφηση του As(V). Φαίνεται χαρακτηριστικά ότι το ποσοστό προσροφημένου As(V) είναι το ίδιο και στις δύο περιπτώσεις, αν και στη δεύτερη η ποσότητα του φωτοκαταλύτη είναι το 20% της πρώτης.

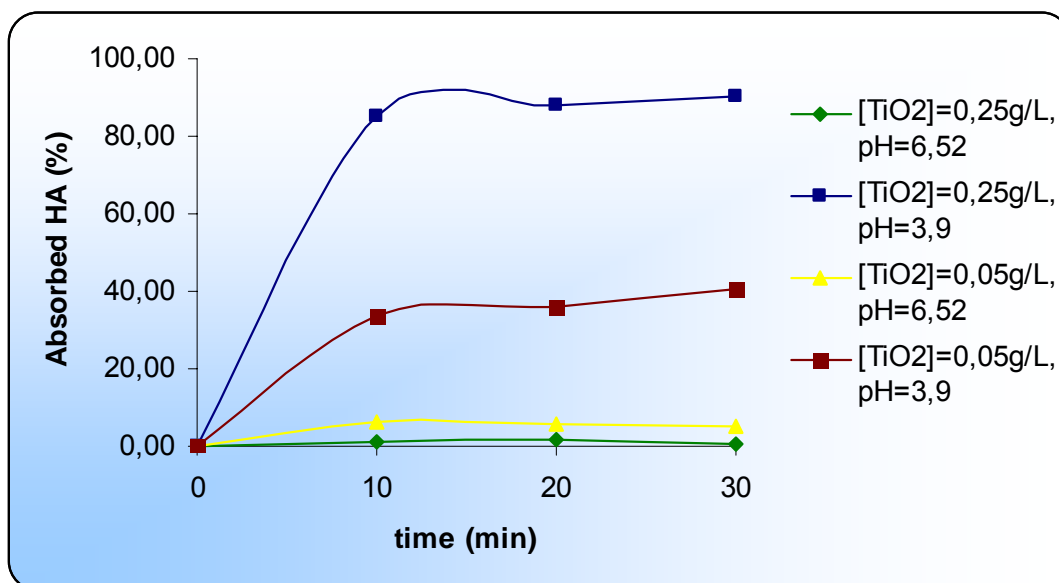
7.4 Προσρόφηση HA στην επιφάνεια του TiO₂

Για την μελέτη της προσρόφησης των HA στην επιφάνεια TiO₂, συγκέντρωσης 0,05 και 0,25g·L⁻¹, χρησιμοποιήθηκαν δύο αρχικές συγκεντρώσεις (10ppm και 100ppm), ενώ η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε χρόνους 0min, 10min, 20min, 30min και 60min. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε τόσο σε όξινο pH=3,9, όσο και σε ουδέτερο pH=6,5. Το ποσοστό HA που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του TiO₂ προσδιορίζονται με μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας μήκους κύματος 254nm, και τα αποτελέσματα

παρατίθενται στα διαγράμματα 7.7 και 7.8. Για τα υπόλοιπα μήκη κύματος η μορφή των καμπυλών, καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.7: Καμπύλες προσρόφησης HA αρχικής συγκέντρωσης 100ppm στην επιφάνεια TiO_2 .



Διάγραμμα 7.8: Καμπύλες προσρόφησης HA αρχικής συγκέντρωσης 10ppm στην επιφάνεια TiO_2 .

Και από τα δύο διαγράμματα γίνεται σαφές η καθοριστικής σημασίας επίδραση του pH στην προσρόφηση των HA στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Είναι χαρακτηριστικό ότι και στις δύο συγκεντρώσεις HA η προσρόφηση στην όξινη περιοχή και με $[\text{TiO}] = 0,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

είναι μεγαλύτερη απ' ό τι η προσρόφηση στην ουδέτερη περιοχή και με $[\text{TiO}] = 0,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται επίσης ότι η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης επιτυγχάνεται μέσα στα πρώτα 10 λεπτά.

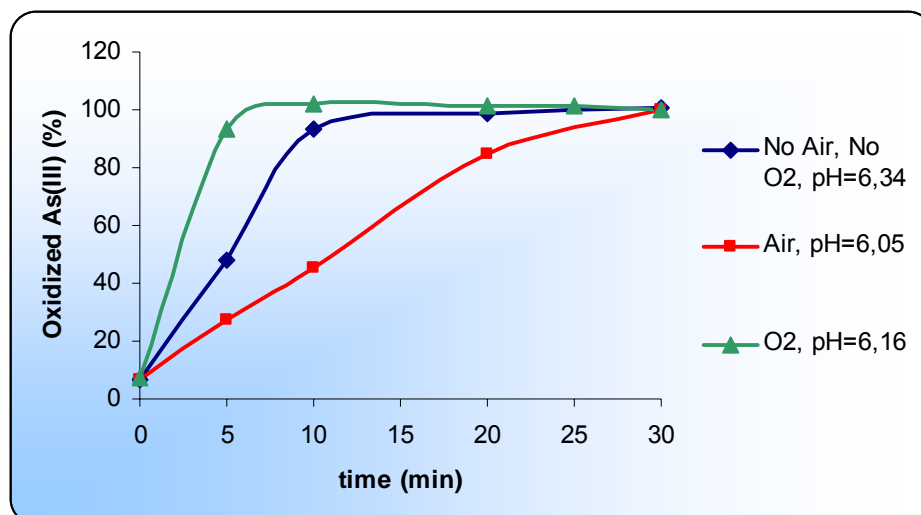
Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Yang et al (2006), οι οποίοι αναφέρουν 70% απομάκρυνση $[\text{HA}] = 10 \text{ ppm}$ σε $\text{pH} = 3$ και μόλις 30% σε $\text{pH} = 7$. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης επιτυγχάνεται σε χρόνο 20 min.

7.5 Φωτοκαταλυτική οξείδωση As

Πραγματοποιήθηκε μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων με διαλύματα που περιείχαν μόνο As(III) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν να ληφθεί μια γενική ιδέα για το πως κάποιοι παράγοντες επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του As(III) σε As(V). Το pH του διαλύματος διατηρήθηκε ουδέτερο για να βρίσκεται στην περιοχή του σημείου μηδενικής φόρτισης του φωτοκαταλύτη. Σημειώνεται ότι ως χρόνος 0 θεωρείται η στιγμή τοποθέτησης της λυχνίας στον φωτοαντιδραστήρα, αφού του δηλαδή έχει επέλθει ισορροπία προσρόφησης εκρόφησης. Επίσης, η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης As(III) δίνεται σε σχέση με την αρχική, αποτελεί δηλαδή το ποσοστό του As(III) που υπέστη προσρόφηση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και οξείδωση.

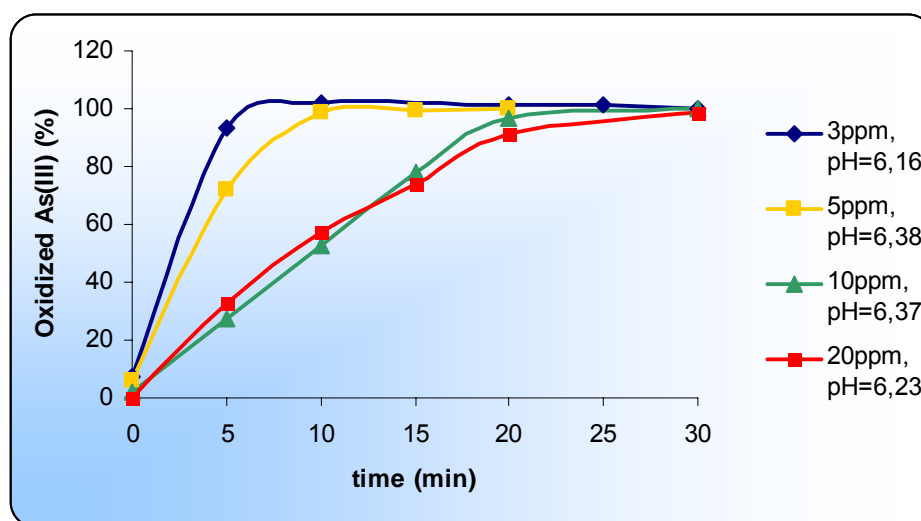
Στο διάγραμμα 7.9 παρουσιάζεται γραφικά η επίδραση που έχει η εισαγωγή αερίου ρεύματος στο φωτοκαταλυόμενο διάλυμα. Παρατηρείται ότι η δυσμενέστερη, από άποψης απόδοσης διεργασίας, περίπτωση είναι η εισαγωγή αέρα, καθώς στην περίπτωση αυτή απαιτούνται 30 min για την πλήρη οξείδωση As(III) συγκέντρωσης 3 ppm.

Αντιθέτως, ευνοϊότερη περίπτωση είναι η εισαγωγή καθαρού O_2 στο διάλυμα, καθώς η παρουσία του αερίου ρεύματος παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato et al 2004).

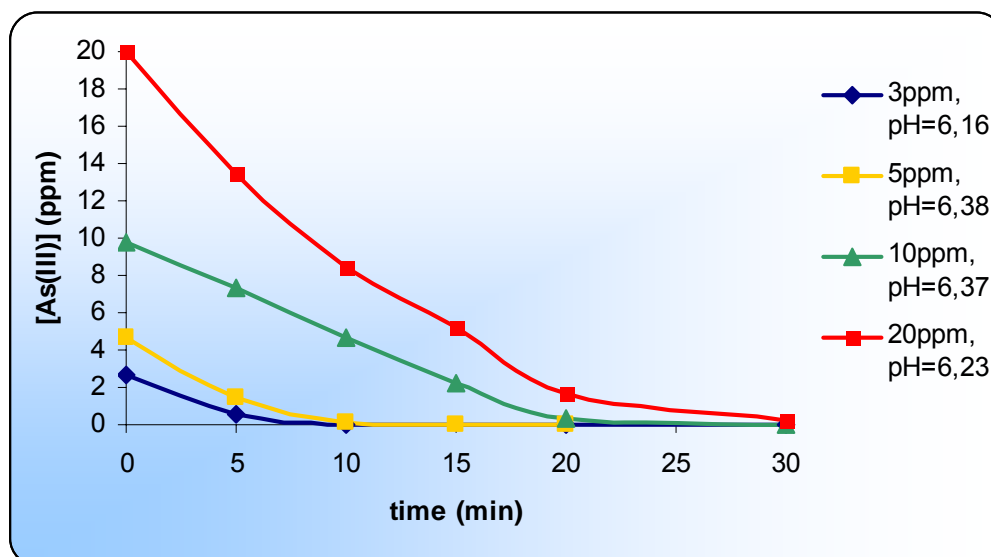


Διάγραμμα 7.9: Επίδραση του παρεχόμενου αέριου ρεύματος στην διεργασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης As(III) συγκέντρωσης 3ppm, με $[TiO_2]=0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Στα διαγράμματα 7.10α και 7.10β δίνεται η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του As(III) στην διεργασία οξείδωσής του. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της συγκέντρωσης από τα 3 στα 5ppm και από τα 5 στα 10ppm προκαλεί μια ανάλογη μείωση της απόδοσης της φωτοκατάλυσης. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην περίπτωση του διπλασιασμού της [As] από τα 10 στα 20ppm, οπότε και η φωτοκαταλυτική οξείδωση του As παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω του ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας αντίδρασης μεταξύ ρύπου και $\bullet\text{OH}$, αυξάνοντας παράλληλα και τον ρυθμό οξείδωσής του.

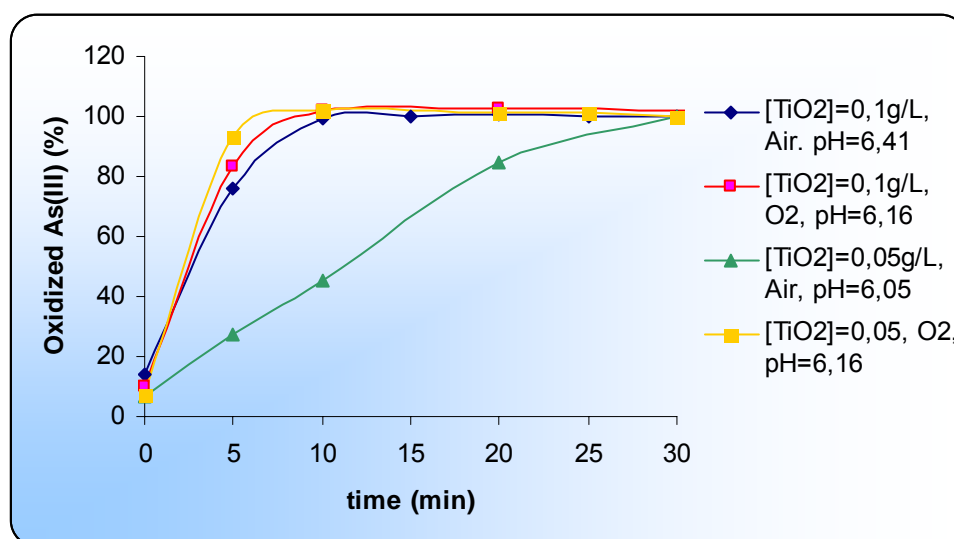


Διάγραμμα 7.10α: Επίδραση της $[As(III)]$ στη φωτοκαταλυτική οξείδωσή του, για $[TiO_2]=0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, με παροχή O_2



Διάγραμμα 7.10β: Επίδραση της $[As(III)]$ στη φωτοκαταλυτική οξείδωσή του, για $[TiO_2]=0.05g \cdot L^{-1}$, με παροχή O_2

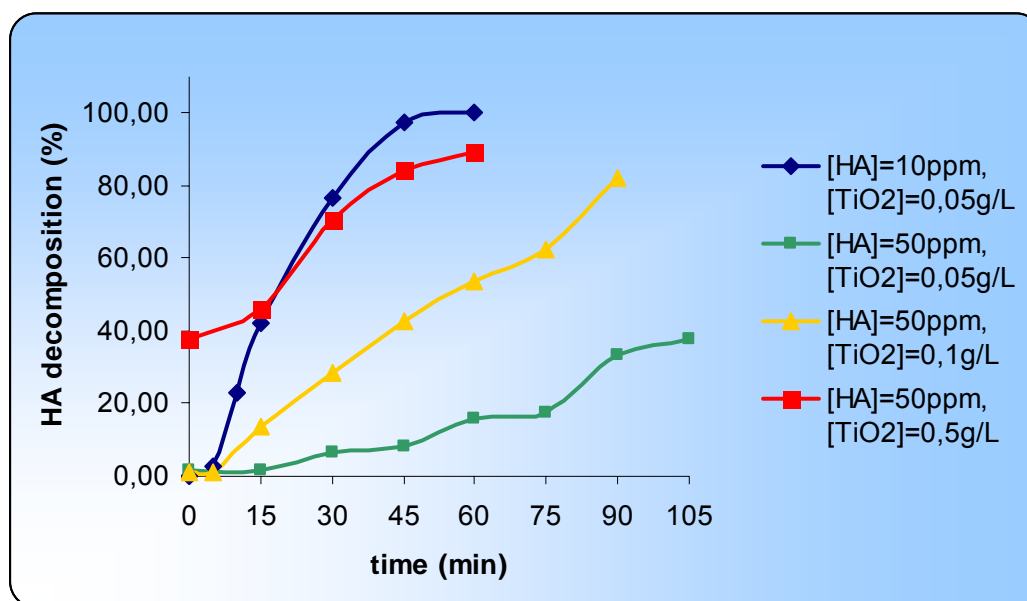
Στο διάγραμμα 7.11 φαίνεται η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη, σε συνδυασμό με αυτήν της παροχής αέρα ή καθαρού O_2 στο διάλυμα. Παρατηρείται ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης του καταλύτη, το αέριο ρεύμα παύει να έχει σημαντική επίδραση, ενώ η απόδοση της διεργασίας φαίνεται να φτάνει σε ένα οριακό επίπεδο.



Διάγραμμα 7.11: Επίδραση της $[TiO_2]$ και του παρεχόμενου αέριου ρεύματος στην διεργασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης $As(III)$ συγκέντρωσης 3ppm

7.6 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση χουμικών οξέων

Κατά τη διεξαγωγή της σειράς πειραμάτων που παρατίθεται στη συνέχεια, υπέστησαν επεξεργασία διαλύματα που περιείχαν μόνο ΗΑ. Σκοπός της σειράς αυτής ήταν η μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των χουμικών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα που φαίνονται στο διάγραμμα 7.12 σχετίζονται με την μείωση της αρωματικότητας των περιεχόμενων στο διάλυμα ουσιών, καθώς η μέτρηση της απορρόφησης έγινε στα 254nm.



Διάγραμμα 7.12: Φωτοκαταλυτική αποδόμηση ΗΑ σε pH = 6,25

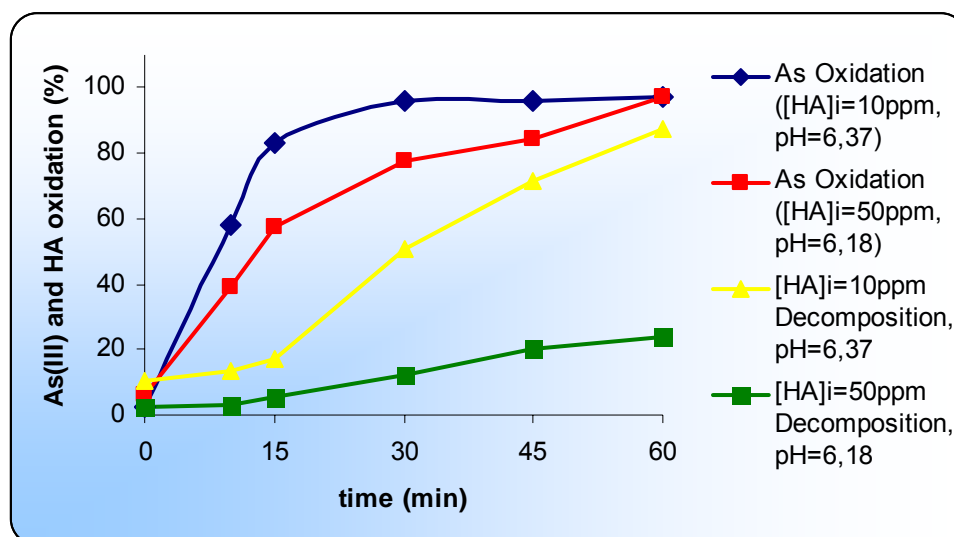
Πραγματοποιήθηκαν 4 πειράματα, 1 με [HA]=10ppm και 3 με [HA]=50ppm., ενώ δοκιμάστηκαν και τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη (0,05, 0,1 και 0,5g·L⁻¹). Δειγματοληψία έγινε στα 0 (όπου μετράται μόνο η προσρόφηση στο TiO₂), 5, 15, 30, 45, 60min, ενώ στα δείγματα όπου αναμενόταν μικρότερη απόδοση της διεργασίας η δειγματοληψία συνεχίστηκε και για τα 75, 90 και 105min.

Από το διάγραμμα φαίνεται καθαρά πως η αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της διεργασίας. Για μικρή συγκέντρωση ΗΑ (10ppm), ακόμα και ποσότητα φωτοκαταλύτη ίση με 0,05g·L⁻¹ είναι ικανή να οδηγήσει σε αποδόμηση 78% τα ΗΑ μέσα σε μισή ώρα. Αντιθέτως, όταν η συγκέντρωση των ΗΑ αυξάνεται στα

50ppm, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας σε μικρούς ειδικά χρόνους επηρεάζεται έντονα.

7.7 Φωτοκατάλυση διαλυμάτων με As και HA

Πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα επεξεργασίας διαλυμάτων τα οποία περιείχαν τόσο As(III), όσο και HA. Η συγκέντρωση του As(III) και του TiO_2 και στις δύο περιπτώσεις ήταν η ίδια (5ppm και $0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ αντίστοιχα), ενώ διαφοροποιήθηκε η συγκέντρωση των HA (στην πρώτη περίπτωση ήταν 10ppm με $\text{pH}=6,37$ και στην δεύτερη 50ppm με $\text{pH}=6,18$). Και στα δύο πειράματα, γινόταν παροχή O_2 στο διάλυμα. Στο διάγραμμα 7.13 απεικονίζεται τόσο η πορεία της οξείδωσης του As(III) προς As(V), όσο και αυτή της μείωσης της αρωματικότητας των HA.



Διάγραμμα 7.13: Ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική επεξεργασία As(III) και HA με $[\text{TiO}_2]=0,05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Αφενός παρατηρείται ότι η παρουσία των HA επιβραδύνει τη διεργασία οξείδωσης του As και μάλιστα η επίδραση αυτή γίνεται σημαντικότερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης των HA. Από τα προηγούμενα πειράματα (διάγραμμα 7.10) είχε παρατηρηθεί ότι εντός 10 λεπτών, το As(III) συγκέντρωσης 5ppm οξειδώνεται πλήρως. Αντιθέτως, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 7.13, η ίδια διεργασία χρειάζεται μισή ώρα για να πραγματοποιηθεί παρουσία 10ppm HA. Στην περίπτωση των 50ppm η επίδραση αυτή είναι εντονότερη, καθώς η πλήρης οξείδωση του As επιτυγχάνεται σε 1 ώρα περίπου.

Αντίστοιχη είναι και η επίδραση της παρουσίας As στην αποδόμηση των χουμικών. Για συγκέντρωση HA ίση με 10ppm, είχε παρατηρηθεί ότι απουσία As μέσα σε 30 λεπτά επιτυγχάνεται μείωση της αρωματικότητας κατά περίπου 80% (διάγραμμα 7.12), ενώ παρουσία As το ποσοστό αυτό μειώνεται στο 50%. Στην περίπτωση της συγκέντρωσης HA 50ppm η επίδραση αυτή είναι αμελητέα. Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν καθώς παρουσία και των δύο συστατικών, τα ελεύθερα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη που αντιστοιχούν στο κάθε ένα από τα δύο, είναι λιγότερα.

κεφάλαιο 8

παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα του παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού (*factorial design of experiments*). Αναλυτικότερα, αρχικά παρουσιάζονται οι επιλεχθέντες παράγοντες και οι επιλεχθείσες μεταβλητές απόκρισης. Ακολουθούν τα πειραματικά αποτελέσματα και η αξιολόγησή τους. Τέλος, γίνεται εκτενής ανάλυση των επιδράσεων και αλληλεπιδράσεων των παραγόντων στις μεταβλητές απόκρισης.

8.1 Παράγοντες

Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος, τα παραγοντικά πειράματα μελετούν την επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής δύο ή περισσότερων παραγόντων σε κάποια μεταβλητή απόκρισης. Ο όρος παράγοντας χρησιμοποιείται για να δηλώσει ένα χαρακτηριστικό των πειραματικών συνθηκών, το οποίο μεταβάλλεται από δοκιμή σε δοκιμή. Οι διάφορες τιμές που μπορεί να λάβει ένας παράγοντας στο σύνολο των δοκιμών ονομάζονται επίπεδα. Ως κύρια επίδραση (*main effect*) ενός παράγοντα ορίζεται η μεταβολή στη μεταβλητή απόκρισης λόγω αλλαγής του επιπέδου του συγκεκριμένου παράγοντα.

Για τα πειράματα ταυτόχρονης επεξεργασίας αρσενικού και χουμικών οξέων σε υγρό απόβλητο επιλέχτηκε να χρησιμοποιηθεί η συγκεκριμένη προσέγγιση. Αυτό έγινε καθώς, λόγω της απουσίας αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων, δεν ήταν γνωστές οι τυχόν αλληλεπιδράσεις (*interactions*) μεταξύ των υπό εξέταση παραγόντων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αποτελούν το σημαντικότερο παράγοντα σε πολλές διεργασίες και χωρίς τη χρήση παραγοντικού σχεδιασμού, αρκετές από αυτές μπορεί να αγνοηθούν.

Όπως συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις παραμετρικού σχεδιασμού, αυτός πραγματοποιήθηκε σε δύο επίπεδα. Οι παράγοντες δηλαδή των οποίων εξετάστηκε η επίδραση στις μεταβλητές απόκρισης έλαβαν δύο τιμές. Οι παράγοντες αυτοί, καθώς και τα επίπεδά τους επιλέχτηκαν κυρίως με βάση τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου αλλά και την υπάρχουσα βιβλιογραφία και παρατίθενται στη συνέχεια:

- A. Ως πρώτος παράγοντας σχεδιασμού επιλέχθηκε η αρχική συγκέντρωση του αποβλήτου σε As(III) με επίπεδα 3ppm και 20ppm. Οι τιμές αυτές είναι ψηλές, σε σχέση με αυτές που απαντώνται συνήθως στη βιβλιογραφία, αν και έχει αναφερθεί επεξεργασία με φωτοκατάλυση για συγκεντρώσεις μέχρι και 100ppm. Η επιλογή των τιμών αυτών έγινε καθαρά για πειραματικούς σκοπούς, καθώς σε μικρότερες συγκεντρώσεις και με δεδομένες τις υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες, η οξείδωση του As(III) γινόταν τόσο γρήγορα που δεν μπορούσε να μελετηθεί (βλ. διάγραμμα 7.10).
- B. Δεύτερο παράγοντα σχεδιασμού αποτέλεσε η αρχική συγκέντρωση του αποβλήτου σε χουμικά οξέα. Τα επίπεδα που επιλέχθηκαν για τον παράγοντα αυτό ήταν οι τιμές 10ppm και 100ppm. Οι συγκεντρώσεις που συναντώνται συνήθως στη βιβλιογραφία είναι της τάξης των 10ppm, αν και πολύ συχνά αναφέρονται και σημαντικά μεγαλύτερες τιμές. Καθώς σε φυσικά ύδατα μπορεί να βρεθούν συγκεντρώσεις μέχρι και της τάξης των 200ppm (Kinniburgh et al., 1996), η μελέτη της φωτοκατάλυσης ενός διαλύματος σχετικά μεγάλης συγκέντρωσης κρίθηκε σκόπιμη, παρόλο που λόγω των αποτελεσμάτων του προηγούμενου κεφαλαίου (βλ. διαγράμματα 7.12 και 7.13) δεν αναμένονταν πολύ μεγάλες αποδόσεις.
- C. Τρίτος παράγοντας ήταν η συγκέντρωση του προς επεξεργασία διαλύματος σε φωτοκαταλύτη, με επίπεδα $0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ και $0,25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, τιμές που χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιβλιογραφία. Παράλληλα, το χαμηλό από τα παραπάνω επίπεδα έδωσε θετικά αποτελέσματα, κυρίως για την οξείδωση του As, στο προηγούμενο κεφάλαιο (παράγραφος 7.5). Για την αποδόμηση χουμικών οξέων σε μεγάλη συγκέντρωση έγινε σαφές πως απαιτείται ο έλεγχος και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (διάγραμμα 7.12).
- D. Ως τέταρτος παράγοντας επιλέχθηκε το pH, καθώς από την βιβλιογραφία έχει γίνει φανερό πως η οξύτητα του διαλύματος επηρεάζει τόσο την οξείδωση του As(III), όσο και την αποδόμηση των HA. Πιο συγκεκριμένα σε όξινο pH, αφενός ευνοείται η προσρόφηση και η αποδόμηση των HA και αφετέρου δυσχεραίνονται οι αντίστοιχες διεργασίες για το As (Bissen et al, 2001; Cho and Choi, 2002).
- E. Τέλος, ως πέμπτος παράγοντας επιλέχθηκε ο χρόνος αντίδρασης (μετά την επίτευξη ισορροπίας προσρόφησης – εκρόφησης), με επίπεδα ίσα με 10min και 30min. Ο χρόνος αυτός, στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ είναι αρκετός για την πλήρη οξείδωση του As(III), δεν αρκεί για την πλήρη αποδόμηση των χουμικών οξέων, ιδίως σε μεγάλες συγκεντρώσεις, προκαλεί ωστόσο σχετικά ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Το πλήθος των παραγόντων είναι ίσο με 5 και άρα το πλήθος των δοκιμών είναι $2^5=32$. Αναφέρεται ότι συνήθως στην βιβλιογραφία όταν ο αριθμός των παραγόντων ξεπερνάει τους 5, τότε αντί να γίνει πλήρης, πραγματοποιείται κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός, καθώς ο αριθμός των απαιτούμενων πειραμάτων αυξάνεται γεωμετρικά.

Υπενθυμίζεται ότι στα παραγοντικά πειράματα 2^K χρησιμοποιείται ειδικός συμβολισμός. Οι παράγοντες συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο του κάθε παράγοντα παριστάνεται με (-) ή (1), ενώ το υψηλό με (+) ή το μικρό γράμμα του αντίστοιχου κεφαλαίου που παριστάνει τον κάθε παράγοντα. Ο πίνακας 8.1 παρουσιάζει τους συμβολισμούς που χρησιμοποιούνται στο συγκεκριμένο 2^5 παραγοντικό πείραμα. Κάθε γράμμα του ονόματος της κάθε δοκιμής υποδηλώνει ποιος ή ποιοι παράγοντες βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο στην κάθε δοκιμή (π.χ. στη δοκιμή ab οι παράγοντες [As(III)] και [HA] βρίσκονται στο υψηλό τους επίπεδο και οι παράγοντες [TiO₂], pH και time στο χαμηλό τους επίπεδο). Στη δοκιμή (1) και οι πέντε παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο.

Πίνακας 8.1: Συμβολισμοί παραγοντικού πειράματος

RUN	Comb.	Factors				
		A	B	C	D	E
1	(1)	-	-	-	-	-
2	a	+	-	-	-	-
3	b	-	+	-	-	-
4	ab	+	+	-	-	-
5	c	-	-	+	-	-
6	ac	+	-	+	-	-
7	bc	-	+	+	-	-
8	abc	+	+	+	-	-
9	d	-	-	-	+	-
10	ad	+	-	-	+	-
11	bd	-	+	-	+	-
12	abd	+	+	-	+	-
13	cd	-	-	+	+	-
14	acd	+	-	+	+	-
15	bcd	-	+	+	+	-
16	abcd	+	+	+	+	-
17	e	-	-	-	-	+
18	ae	+	-	-	-	+
19	be	-	+	-	-	+
20	abe	+	+	-	-	+
21	ce	-	-	+	-	+
22	ace	+	-	+	-	+
23	bce	-	+	+	-	+
24	abce	+	+	+	-	+
25	de	-	-	-	+	+
26	ade	+	-	-	+	+
27	bde	-	+	-	+	+
28	abde	+	+	-	+	+
29	cde	-	-	+	+	+
30	acde	+	-	+	+	+
31	bcde	-	+	+	+	+
32 = 2 ⁵	abcde	+	+	+	+	+

Το με ποια σειρά θα πραγματοποιηθούν οι παραπάνω δοκιμές έγκειται καθαρά στην κρίση του πειραματιστή, αν και καλό είναι να αποφεύγεται τα πειράματα να γίνουν με τη σειρά, για να ελαχιστοποιηθούν τα συστηματικά σφάλματα. Στον πίνακα 8.1 οι δοκιμές παρουσιάζονται με την πρότυπη σειρά τους.

8.2 Μεταβλητές απόκρισης

Σαν πρώτη μεταβλητή απόκρισης επιλέχτηκε η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης As(III) σε σχέση με την αρχική, δηλαδή το ποσοστό του As(III) που υπέστη προσρόφηση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και οξείδωση. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις προσδιορίζονται με εφαρμογή της μεθόδου των Dhar et al (2004). Η σχέση που υπολογίζει την μεταβλητή αυτή είναι η εξής:

$$\%As(III)_{ox} = \frac{[As(III)]_i - [As(III)]_t}{[As(III)]_i} \cdot 100$$

όπου $\%As(III)_{ox}$: Το ποσοστό του As(III) που υπέστη οξείδωση

$[As(III)]_i$: Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε As(III)

$[As(III)]_t$: Η συγκέντρωση του διαλύματος σε As(III) μετά από χρόνο t

Σαν δεύτερη μεταβλητή απόκρισης επιλέχθηκε η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των HA, όπως αυτή εκφράζεται μέσω της απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας που το υπό εξέταση διάλυμα παρουσιάζει στα 254nm. Η εν λόγω μεταβλητή αποτελεί μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ποσότητες για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός διαλύματος σε χουμικά οξέα. Η απορρόφηση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, μαζί με την απορρόφηση στα 280nm, θεωρείται ότι σχετίζονται με την αρωματικότητα των ενώσεων που περιέχονται στο διάλυμα (Uyguner and Bekbolet - 2005, Cho and Choi - 2002). Το στοιχείο αυτό ενδεχομένως να αποτελεί μειονέκτημα, καθώς είναι πιθανό κατά την αποδόμηση του μορίου να προκύψουν μικρότερα μόρια με αρωματικό χαρακτήρα τα οποία να προκαλούν απορρόφηση ακτινοβολίας στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, οδηγώντας σε εσφαλμένα αποτελέσματα για την απόδοση της διεργασίας.

Τρίτη και τέταρτη μεταβλητή απόκρισης αποτέλεσε η μείωση της συγκέντρωσης των HA, όπως αυτή εκφράζεται μέσω της απορρόφησης υπεριώδους/ορατής ακτινοβολίας που το υπό εξέταση διάλυμα παρουσιάζει στα 350 και τα 436nm. Η απορρόφηση στα 436nm

αποτελεί μια επίσης ευρύτατα χρησιμοποιούμενη ποσότητα για την έκφραση της συγκέντρωσης των ΗΑ σε ένα διάλυμα, ενώ η μείωσή της σχετίζεται με τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν και πληθώρα ενδιάμεσων τιμών για τον ίδιο σκοπό και για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η απορρόφηση στα 350nm, αν και δεν εκφράζει κάτι συγκεκριμένο. Και οι τρεις παραπάνω μεταβλητές προκύπτουν από την παρακάτω σχέση, με τις συγκεντρώσεις σε κάθε περίπτωση να υπολογίζονται με βάση την καμπύλη αναφοράς στο αντίστοιχο μήκος κύματος:

$$\%HA_{dec} = \frac{[HA]_i - [HA]_t}{[HA]_i} \cdot 100$$

όπου $\%HA_{dec}$: Το ποσοστό των ΗΑ που αποδομήθηκαν

$[HA]$: Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε ΗΑ

$[HA]$: Η συγκέντρωση του διαλύματος σε ΗΑ μετά από χρόνο t

8.3 Αποτελέσματα

Στον πίνακα 8.2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των 32 πειραμάτων ως προς τις 4 μεταβλητές απόκρισης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με την πρότυπη σειρά τους. Πραγματοποιήθηκαν με τυχαία σειρά, με εξαίρεση τα πειράματα όπου διαφέρουν μόνο ως προς το χρόνο, τα οποία πραγματοποιούνταν στην ίδια επανάληψη.

8.4 Επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις

Στις περισσότερες περιπτώσεις, στα παραγοντικά πειράματα, η δραστηριότητα των παραγόντων περιγράφεται με όρους «κύριας επίδρασης – αλληλεπίδρασης». Όταν ένας παράγοντας εξετάζεται σε 2 μόνο επίπεδα, η κύρια επίδρασή του ισούται με τη διαφορά της μέσης τιμής της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών που γίνονται με τον παράγοντα στο υψηλό επίπεδο μείον τη μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης όλων των δοκιμών με τον παράγοντα στο χαμηλό επίπεδο.

Η αλληλεπίδραση δύο παραγόντων ισούται με τη διαφορά της επίδρασης που έχει ο ένας παράγοντας, όταν ο άλλος βρίσκεται στο υψηλό του επίπεδο μείον την επίδραση του ίδιου

παράγοντα, όταν ο άλλος βρίσκεται στο χαμηλό του επίπεδο, διαιρεμένης με το 2. Με αντίστοιχο τρόπο ορίζονται και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ περισσότερων παραγόντων.

Πίνακας 8.2: Συγκριτικά αποτελέσματα παραμετρικών πειραμάτων

std ord	ExpID					% As Oxidation	HAdec (%) (254nm)	HAdec (%) (350nm)	HAdec (%) (436nm)
	[As]	[HA]	[TiO ₂]	pH	time				
1	3	10	0,05	3,62	10	30,3	43,7	34,8	53,7
2	20	10	0,05	3,65	10	6,8	52,4	60,6	76,0
3	3	100	0,05	3,75	10	11,4	24,3	27,3	28,3
4	20	100	0,05	3,86	10	7,1	12,0	12,9	16,2
5	3	10	0,25	3,62	10	95,4	86,8	86,2	96,4
6	20	10	0,25	3,52	10	61,1	70,3	88,1	100,0
7	3	100	0,25	3,68	10	35,6	30,3	34,4	41,1
8	20	100	0,25	3,63	10	0,0	34,3	34,9	36,7
9	3	10	0,05	6,8	10	86,0	7,2	10,2	17,1
10	20	10	0,05	6,45	10	28,7	12,5	17,3	30,1
11	3	100	0,05	6,59	10	26,7	5,9	9,3	12,7
12	20	100	0,05	6,55	10	1,4	3,2	5,4	7,6
13	3	10	0,25	6,45	10	98,4	75,1	78,4	87,5
14	20	10	0,25	6,63	10	81,1	70,0	77,3	95,5
15	3	100	0,25	6,67	10	95,0	5,8	9,4	13,1
16	20	100	0,25	6,67	10	43,6	12,8	17,1	21,0
17	3	10	0,05	3,62	30	87,1	76,9	77,1	91,8
18	20	10	0,05	3,65	30	37,4	53,3	65,1	80,4
19	3	100	0,05	3,75	30	16,8	20,0	21,8	19,2
20	20	100	0,05	3,86	30	14,0	12,2	14,1	17,5
21	3	10	0,25	3,62	30	99,1	94,2	89,7	97,5
22	20	10	0,25	3,52	30	97,1	88,0	98,8	100,0
23	3	100	0,25	3,68	30	75,6	31,9	38,1	45,0
24	20	100	0,25	3,63	30	27,4	37,8	43,2	48,6
25	3	10	0,05	6,8	30	98,9	29,1	34,6	43,2
26	20	10	0,05	6,45	30	59,2	35,0	46,1	63,6
27	3	100	0,05	6,59	30	59,0	5,5	9,0	12,5
28	20	100	0,05	6,55	30	13,6	4,6	8,3	11,0
29	3	10	0,25	6,45	30	99,0	93,7	84,9	80,3
30	20	10	0,25	6,63	30	96,3	98,8	95,6	100,0
31	3	100	0,25	6,67	30	99,3	14,3	20,4	25,1
32	20	100	0,25	6,67	30	92,5	16,2	23,1	28,7

Εν γένει, όσο μεγαλύτερη (κατ' απόλυτη τιμή) είναι η κύρια επίδραση ενός παράγοντα σε συγκεκριμένη μεταβλητή απόκρισης, τόσο σημαντικότερος είναι ο παράγοντας αυτός. Το πρόσημο της επίδρασης σχετίζεται με το αν μεταβολή του παράγοντα από την χαμηλή στην υψηλή τιμή προκάλεσε αύξηση ή μείωση της μεταβλητής απόκρισης. Ωστόσο, οι κύριες επιδράσεις δεν πρέπει να ερμηνεύονται κατὰ μόνους, καθώς σε περίπτωση που και οι αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές, αυτές θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν.

Οι επιδράσεις και οι αλληλεπιδράσεις των 5 παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν, παρατίθενται στον πίνακα 8.3.

Πίνακας 8.3: Επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις χρησιμοποιηθέντων παραγόντων

	As	HA254	HA350	HA436
[As]	-27,89	-1,96	2,64	4,28
[HA]	-33,93	-44,74	-44,76	-51,8
[TiO ₂]	38,26	28,91	29,11	27,23
pH	23,53	-17,42	-17,54	-18,71
t	22,73	10,31	10,39	8,21
[As]*[HA]	0,42	1,34	-3,98	-5,49
[As]*[TiO ₂]	3,11	1,47	1,93	1,29
[As]*pH	-2,84	4,02	1,61	3,97
[As]*t	3,23	-0,51	-0,31	0,12
[HA]*[TiO ₂]	1,62	-16,94	-15,04	-10,44
[HA]*pH	6,87	0,61	1,96	3,6
[HA]*t	-0,56	-8,57	-6,98	-4,35
[TiO ₂]*pH	3,21	6,56	4,14	4,45
[TiO ₂]*t	-0,72	0,88	-1,89	-3,98
pH*t	-3,12	2,78	1,81	1,76
[As]*[HA]*[TiO ₂]	-11,13	3,84	3,41	2,6
[As]*[HA]*pH	-1,91	-2,08	1,18	-1,54
[As]*[HA]*t	-1,56	0,89	1,49	2,09
[As]*[TiO ₂]*pH	8,08	-1,31	-1,18	0,26
[As]*[TiO ₂]*t	6,63	2,67	2,63	1,66
[As]*pH*t	3,86	1,44	2,11	2,17
[HA]*[TiO ₂]*pH	14,34	-11,04	-8,71	-10,21
[HA]*[TiO ₂]*t	8,69	1,63	5,73	8,99
[HA]*pH*t	5,37	-1,29	-0,32	0,1
[TiO ₂]*pH*t	-1,64	0,86	0,14	-1,75
[As]*[HA]*[TiO ₂]*pH	3,07	-0,88	-0,41	0,38
[As]*[HA]*[TiO ₂]*t	-0,31	-3,86	-3,92	-2,95
[As]*[HA]*pH*t	0,59	-2,66	-3,74	-4,56
[As]*[TiO ₂]*pH*t	1,08	-2,33	-2,73	-2,11
[HA]*[TiO ₂]*pH*t	-4,16	-0,64	-0,38	0,86
[As]*[HA]*[TiO ₂]*pH*t	8,77	1,79	1,97	1,42

8.5 Επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στην οξείδωση του As(III)

Λόγω του μικρού αριθμού επιπέδων και του μεγάλου αριθμού των παραγόντων ενός παραγοντικού πειράματος, η γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων με τους συνήθεις τρόπους είναι δύσκολη. Για τον λόγο αυτό η επεξεργασία των αποτελεσμάτων των παραγοντικών πειραμάτων γίνεται με χρήση ειδικού λογισμικού, ενώ χρησιμοποιούνται διαγράμματα τα οποία δεν εξετάζουν τα αποτελέσματα του κάθε πειράματος χωριστά, αλλά τα αξιολογούν σε επίπεδο επίδρασης και αλληλεπίδρασης των παραγόντων του πειράματος, για συγκεκριμένη μεταβλητή απόκρισης. Μερικά από αυτά είναι το διάγραμμα των κύριων επιδράσεων, το διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων, το διάγραμμα Pareto, το διάγραμμα ισοϋψών καμπυλών και το τριδιάστατο διάγραμμα αλληλεπίδρασης δύο παραγόντων. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι το Minitab v.14.20 (Minitab Inc., 1972 – 2005).

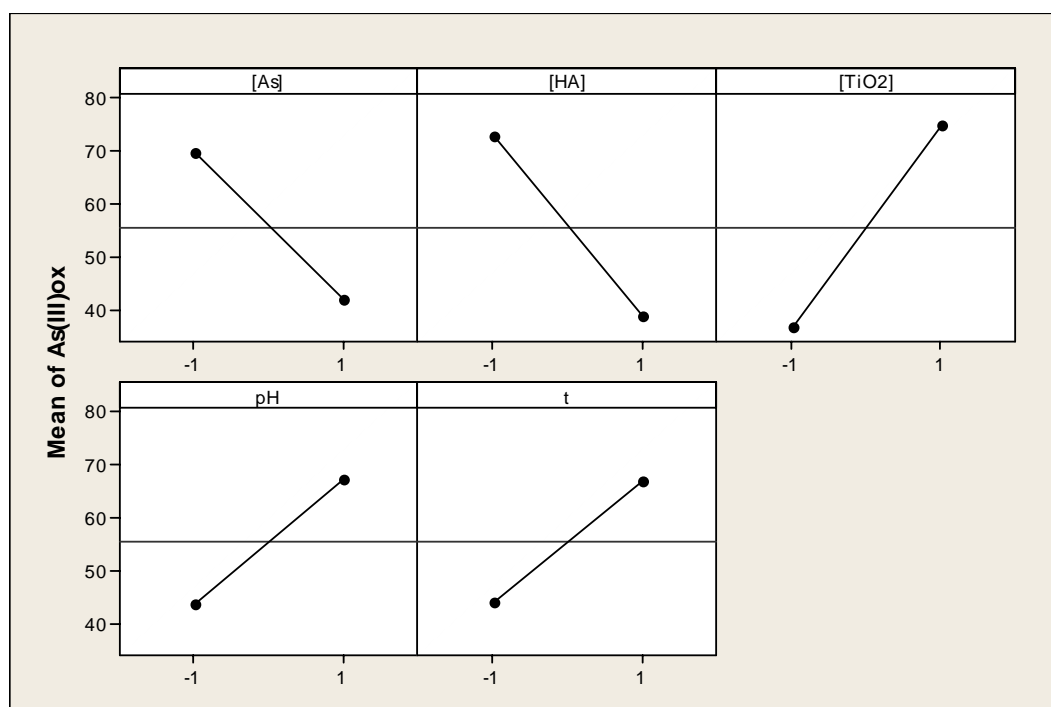
Το διάγραμμα των κύριων επιδράσεων για την οξείδωση του As(III) (διάγραμμα 8.1), απεικονίζει την επίδραση που έχει η μεταβολή των παραγόντων στην μεταβλητή αυτή. Όταν η ευθεία που ενώνει τα δύο σημεία για τον κάθε παράγοντα είναι φθίνουσα, τότε η αύξηση του παράγοντα αυτού προκαλεί μείωση της απόδοσης της διεργασίας οξείδωσης του As(III), ενώ αν είναι αύξουσα, προκαλεί αύξησή της. Όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της εκάστοτε ευθείας, τόσο πιο σημαντική είναι η επίδραση του αντίστοιχου παράγοντα. Η οριζόντια γραμμή, η οποία είναι κοινή για όλα τα διαγράμματα, είναι η μέση ποσοστιαία απόδοση της διεργασίας οξείδωσης του As(III) για όλες τις δοκιμές.

Η κατάταξη των παραγόντων και των συνδυασμών τους, ανάλογα με το μέγεθος της επίδρασης που έχουν στην μεταβλητή απόκρισης μπορεί να απεικονιστεί γραφικά με διάγραμμα Pareto. Το διάγραμμα Pareto για την οξείδωση του As(III) παρατίθεται παρακάτω (διάγραμμα 8.2). Στατιστικώς σημαντικές θεωρούνται οι επιδράσεις που ξεπερνούν την γραμμή αναφοράς (κόκκινη κατακόρυφη γραμμή). Η γραμμή αυτή χαράσσεται με βάση τη θεωρία του Lenth (1989) και ανάλογα με το επίπεδο εμπιστοσύνης (*confidence level*) των αποτελεσμάτων (χρησιμοποιήθηκε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Η τιμή της τυπικής απόκλισης του Lenth (Lenth's PSE), η οποία χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της γραμμής αναφοράς, βασίζεται στην παραδοχή ότι η διακύμανση των μικρότερων επιδράσεων οφείλεται σε τυχαία σφάλματα. Τα παραπάνω φαίνονται παραστατικά και στο διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων (διάγραμμα 8.3). Το λογισμικό χαράσσει την μπλε

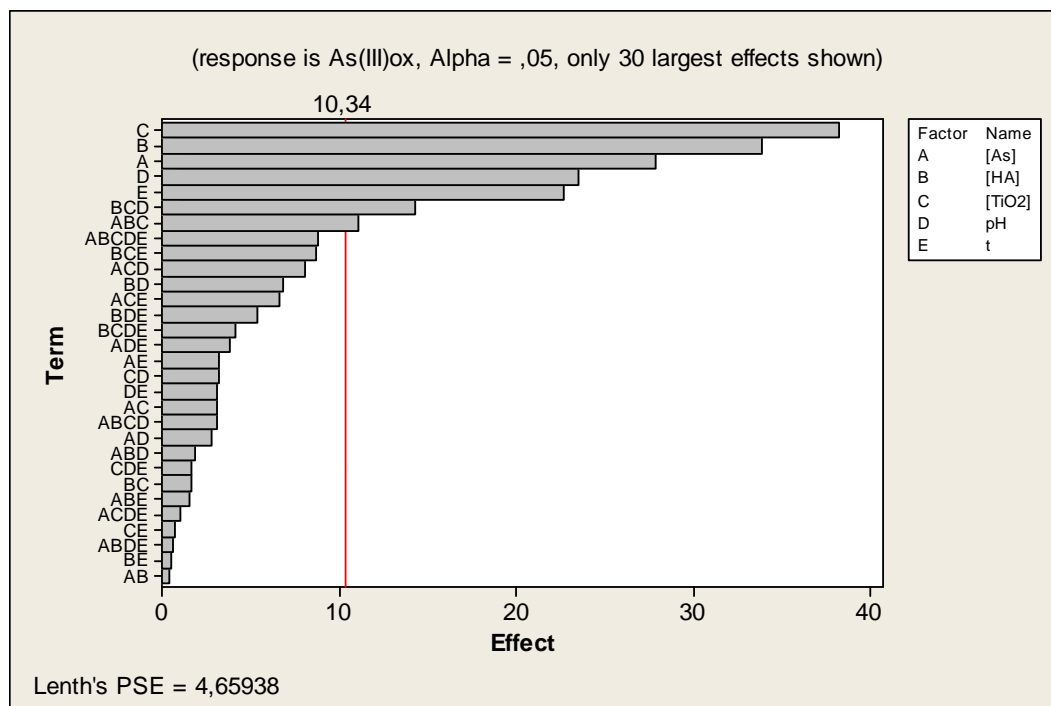
γραμμή ενώνοντας τα σημεία που θα προέκυπταν αν δεν υπήρχαν επιδράσεις και η κατανομή ήταν κανονική. Οι παράγοντες που βρίσκονται εκτός της περιοχής της μπλε γραμμής είναι στατιστικώς σημαντικοί, ενώ όσο πιο μακριά βρίσκεται ένας παράγοντας από την μπλε γραμμή, τόσο σημαντικότερη είναι η επίδρασή του.

Από μια πρώτη παρατήρηση του διαγράμματος 8.1, γίνεται σαφές πως όλοι οι παράγοντες έχουν σημαντικές επιδράσεις πάνω στην οξείδωση του As(III), καθώς οι κλίσεις των ευθειών είναι μεγάλες. Αυτό επαληθεύεται από το διάγραμμα 8.2, όπου φαίνεται πως οι επιδράσεις και των 5 παραγόντων ξεπερνούν την γραμμή αναφοράς.

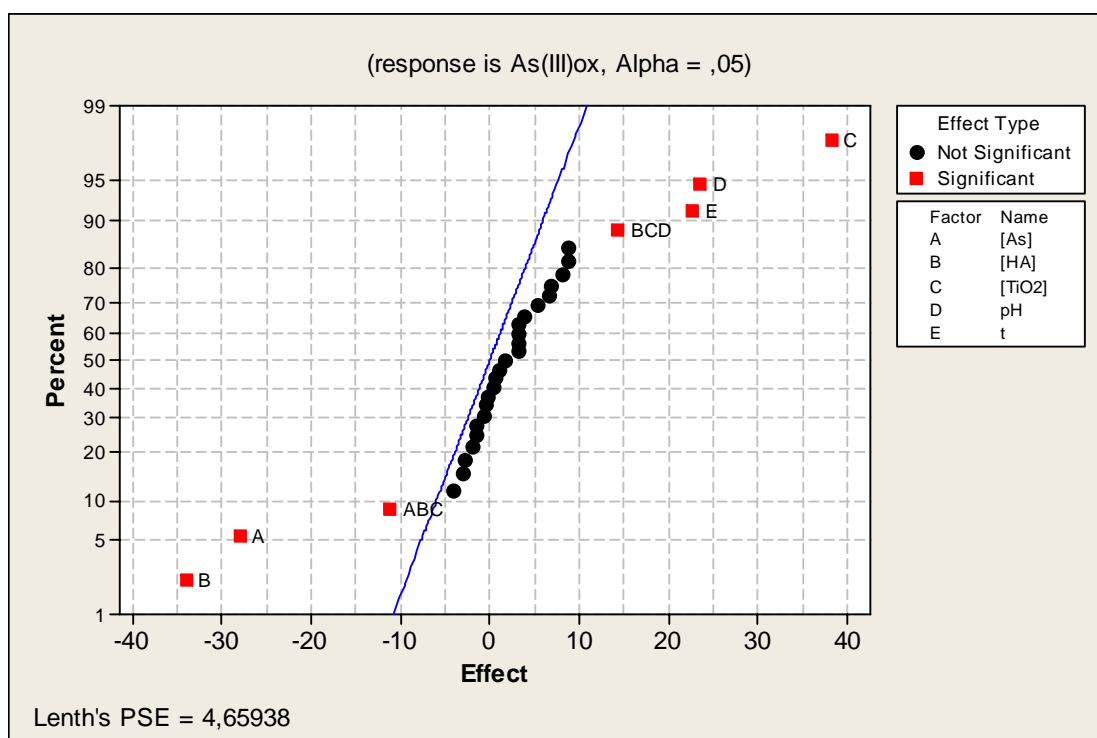
Όπως αναμενόταν, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε As(III), προκαλεί μείωση της διεργασίας οξείδωσής του. Αναμενόμενη επίσης ήταν και η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του διαλύματος σε TiO_2 , η οποία με τη σειρά της προκαλεί αύξηση της απόδοσης της διεργασίας οξείδωσης, αυξάνοντας τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων για προσρόφηση, καθώς δεν είναι ακόμα σημαντικά μεγάλη έτσι ώστε να προκαλέσει μείωση της απόδοσης λόγω θολότητας στο διάλυμα. Μάλιστα, από το διάγραμμα Pareto φαίνεται πως ο παράγοντας αυτός είναι και ο σημαντικότερος αναφορικά με την επίδραση στην οξείδωση του As.



Διάγραμμα 8.1: Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την οξείδωση του As(III)



Διάγραμμα 8.2: Διάγραμμα Pareto για τις επιδράσεις των παραγόντων στην οξείδωση του As(III)



Διάγραμμα 8.3: Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για την οξείδωση του As(III)

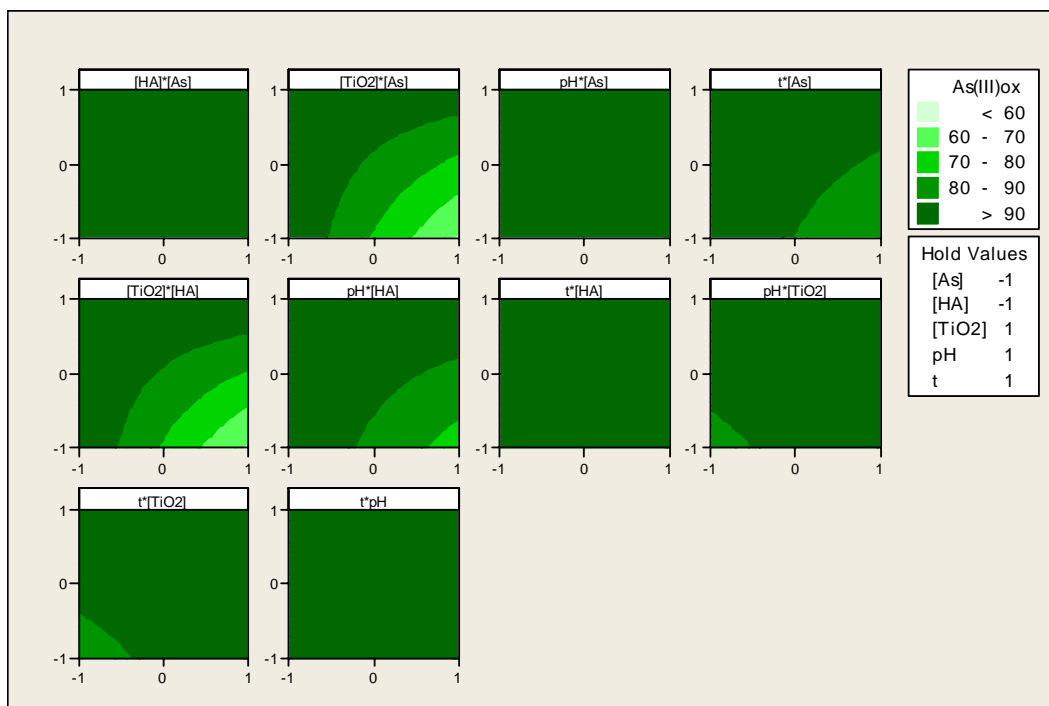
Προκύπτει ότι η παρουσία των χουμικών οξέων δρα ανταγωνιστικά με την οξείδωση του As(III), καθώς αύξηση της συγκέντρωσής τους μειώνει την απόδοση της διεργασίας οξείδωσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην κατάληψη των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη από τα HA, τα οποία προσροφώνται αποτελεσματικότερα από το As(III), τόσο σε όξινο, όσο και σε ουδέτερο pH. Χαρακτηριστικό της σπουδαιότητας του παράγοντα αυτού είναι πως η κύρια επίδρασή του είναι σημαντικότερη της επίδρασης της συγκέντρωσης του ίδιου του As.

Τέταρτο κατά σειρά στατιστικής σπουδαιότητας παράγοντα αποτελεί το pH, αύξηση του οποίου από την όξινη στην ουδέτερη περιοχή προκαλεί αύξηση της απόδοσης της διεργασίας οξείδωσης του As. Για την ερμηνεία της παραπάνω επίδρασης, υπενθυμίζεται ότι σε όξινο pH, αφενός ευνοείται η προσρόφηση και η αποδόμηση των HA και αφετέρου δυσχεραίνονται οι αντίστοιχες διεργασίες για το As(III).

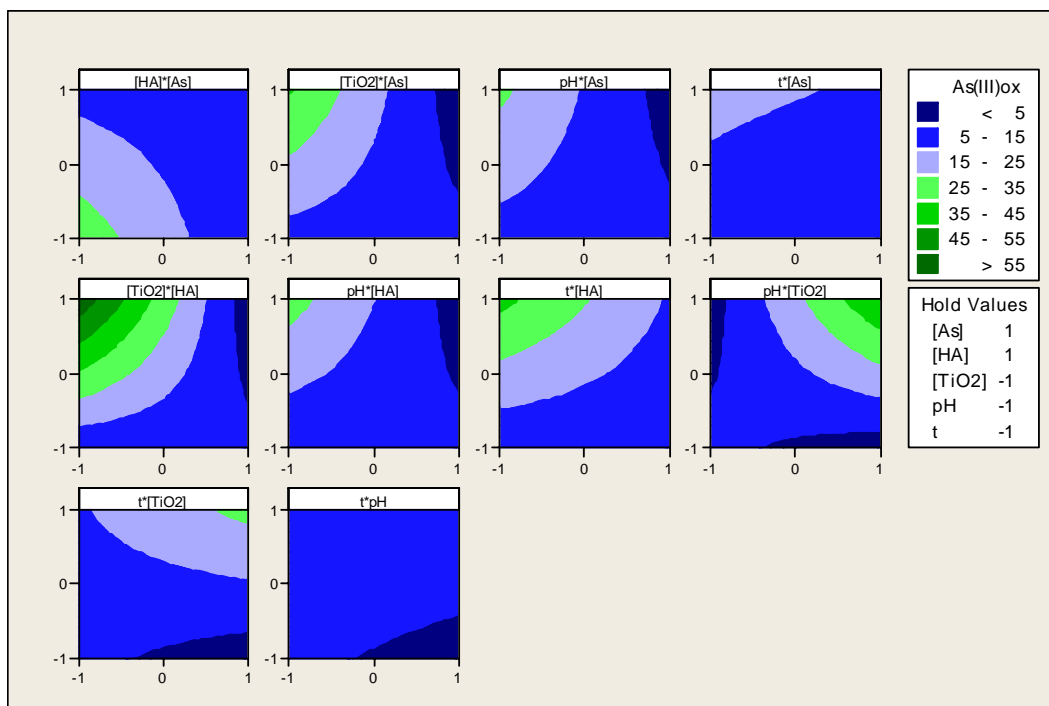
Στατιστικώς σημαντικές είναι και δύο αλληλεπιδράσεις μεταξύ τριών παραγόντων. Σημαντικότερη εκ των δύο είναι αυτή μεταξύ $[HA]_i$, $[TiO_2]$ και pH, και ακολουθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ $[As]_i$, $[HA]_i$ και $[TiO_2]$.

Τα διαγράμματα ισοϋψών καμπυλών παρέχουν μια πολύ παραστατική εικόνα των αλληλεπιδράσεων δύο παραγόντων. Αποτελούν διδιάστατα γραφήματα όπου όλα τα σημεία τα οποία έχουν την ίδια απόκριση συνδέονται με ισοϋψείς καμπύλες. Κάθε διάγραμμα αυτού του τύπου είναι χωρισμένο σε περιοχές όπου η μεταβλητή απόκρισης βρίσκεται στην ίδια περιοχή τιμών. Σημειώνεται ότι οι παράγοντες των οποίων δεν εξετάζεται η αλληλεπίδραση, διατηρούνται σταθεροί.

Τα διαγράμματα ισοϋψών καμπυλών για την οξείδωση του As παρατίθενται στη συνέχεια. Στο πρώτο (διάγραμμα 8.4), οι παράγοντες διατηρούνται σταθεροί στην ευνοϊκότερη για την οξείδωση του As(III) τιμή, ενώ στο δεύτερο (διάγραμμα 8.5) στην δυσμενέστερη. Παρατηρείται ότι για κάθε ζεύγος παραγόντων υπάρχουν άπειρα σημεία τα οποία δίνουν την ίδια μεταβολή στην μεταβλητή απόκρισης. Επίσης φαίνεται πως οι παράγοντες οι οποίοι βρίσκονται στις ψηλότερες θέσεις του διαγράμματος Pareto, είναι αυτοί που τα διαγράμματα ισοϋψών καμπυλών τους κατά κανόνα παρουσιάζουν τις περισσότερες περιοχές διαφορετικής απόδοσης διεργασίας.



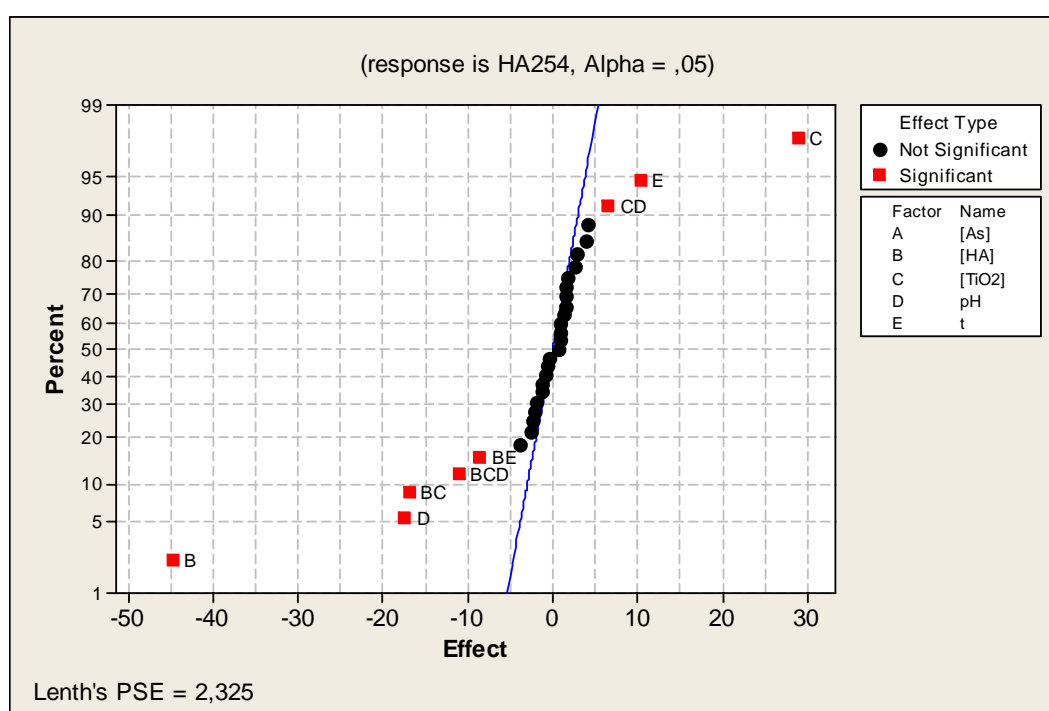
Διάγραμμα 8.4: Διάγραμμα ισοϋψών καμπυλών για την οξείδωση του As(III) με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για την διεργασία επίπεδο



Διάγραμμα 8.5: Διάγραμμα ισοϋψών καμπυλών για την οξείδωση του As(III) με τους σταθερούς παράγοντες να βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο

8.6 Επίδρασεις και αλληλεπιδράσεις στην αποδόμηση των χουμικών οξέων

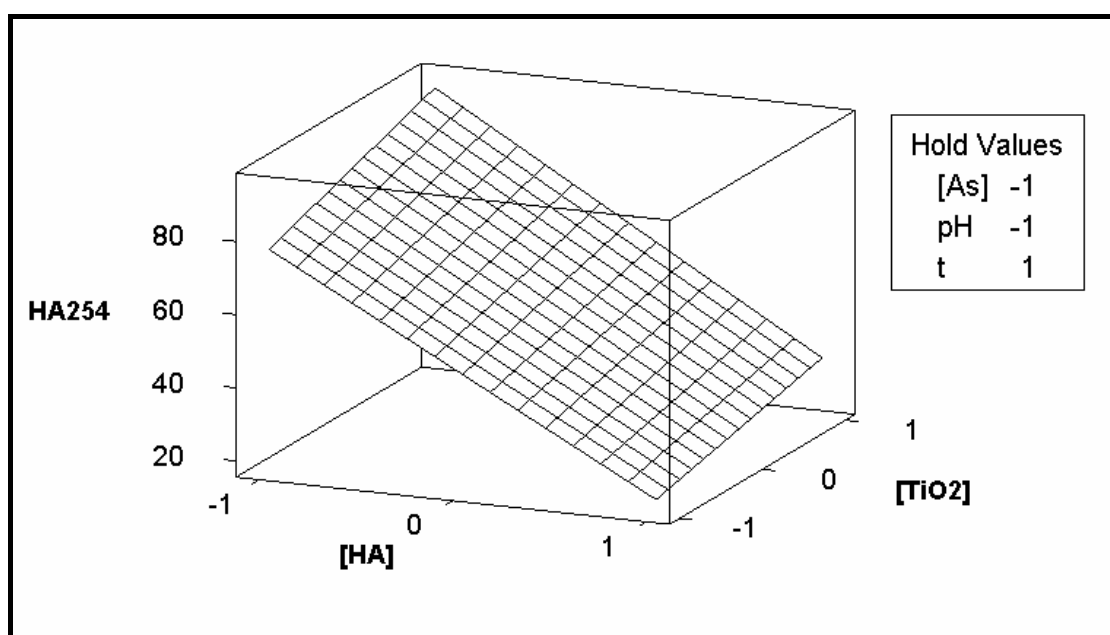
Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για την αποδόμηση των χουμικών οξέων (διάγραμμα 8.6), όπως αυτή εκφράζεται από την απορρόφηση του διαλύματος σε υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος 254nm, έκφραση η οποία είναι και η επικρατέστερη.



Διάγραμμα 8.6: Διάγραμμα κανονικών πιθανοτήτων για την αποδόμηση των χουμικών οξέων

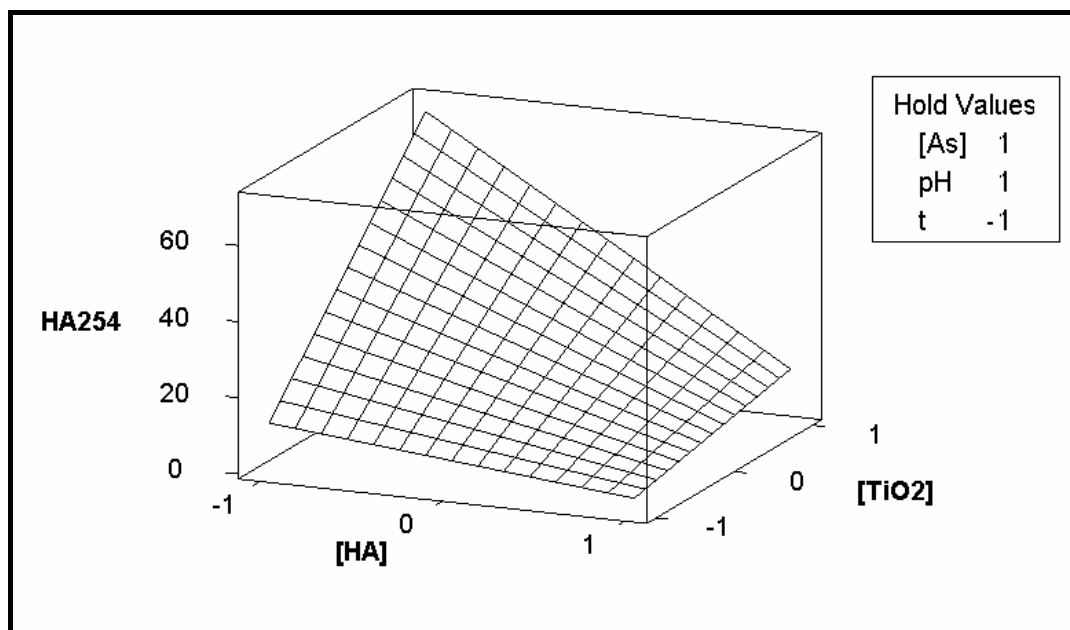
Από την μελέτη των διαγραμμάτων γίνεται σαφές ότι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε HA αποτελεί τον παράγοντα με την στατιστικώς σημαντικότερη επίδραση στην απόδοση της αποδόμησης των χουμικών οξέων. Αύξηση της αρχικής [HA] από τα 10 στα 100ppm, προκαλεί μείωση στην μεταβλητή απόκρισης κατά περίπου 45 ποσοστιαίες μονάδες. Ιδιαίτερως σημαντική είναι και η κύρια επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε φωτοκαταλύτη, ο πενταπλασιασμός της συγκέντρωσης του οποίου προκαλεί αύξηση της απόδοσης της διεργασίας κατά περίπου 29%.

Η αλληλεπίδραση των δύο παραπάνω παραγόντων ($[HA]_i$, $[TiO_2]$) έχει και αυτή σημαντική επίδραση στη μεταβλητή απόκρισης και για τον λόγο αυτό κρίθηκε ενδιαφέρον να παρασταθεί σε δύο ξεχωριστά διαγράμματα. Το διάγραμμα 8.7 μελετά την αλληλεπίδραση $[TiO_2]$ και $[HA]$ στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκότερο, ενώ το διάγραμμα 8.8 όταν βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την αποδόμηση των HA, επίπεδο. Η μορφή του διαγράμματος της αλληλεπίδρασης παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση στην περιοχή που και οι δύο εξεταζόμενοι παράγοντες βρίσκονται στο χαμηλό τους επίπεδο.



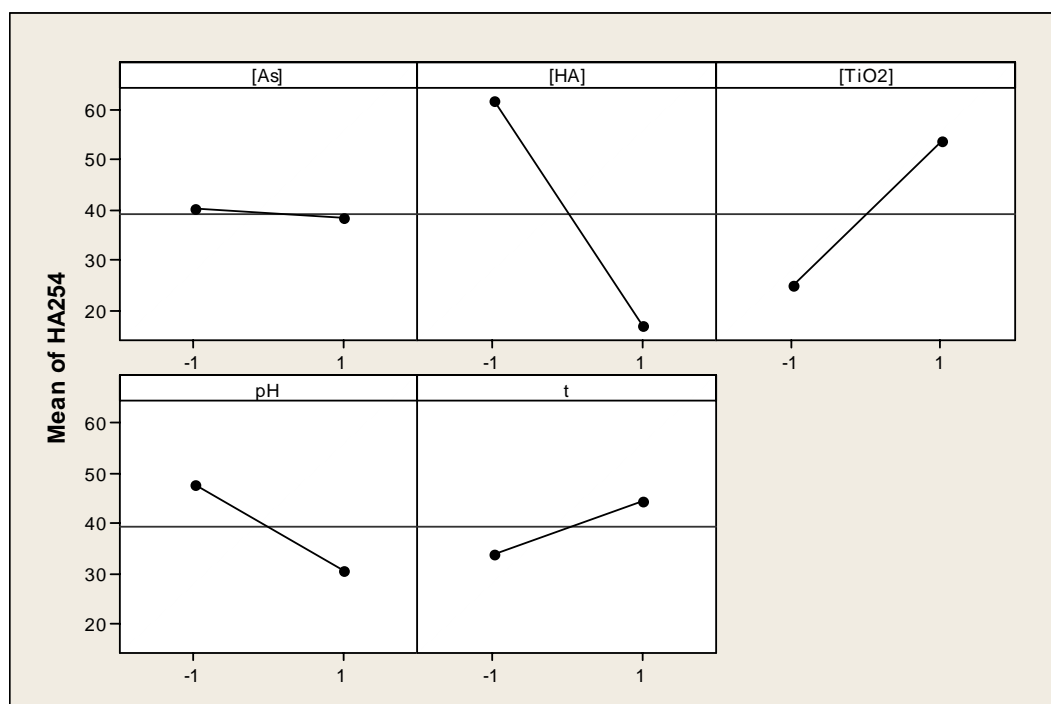
Διάγραμμα 8.7: Αλληλεπίδραση $[TiO_2]$ και $[HA]$ στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για τη διεργασία επίπεδο

Παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις, το μέγιστο της διεργασίας αποδόμησης των χουμικών οξέων παρατηρείται όταν η συγκέντρωση των HA βρίσκεται στο χαμηλό επίπεδο και η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στο υψηλό. Φαίνεται επίσης πως στην περίπτωση που οι υπόλοιποι τρεις παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκό για την αποδόμηση των HA επίπεδο, η απόδοση της διεργασίας δεν επηρεάζεται σημαντικά από την $[TiO_2]$. Αντιθέτως, στην δυσμενή περίπτωση, η μείωση της συγκέντρωσης του TiO_2 οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόδοσης της εξεταζόμενης μεταβλητής απόκρισης.

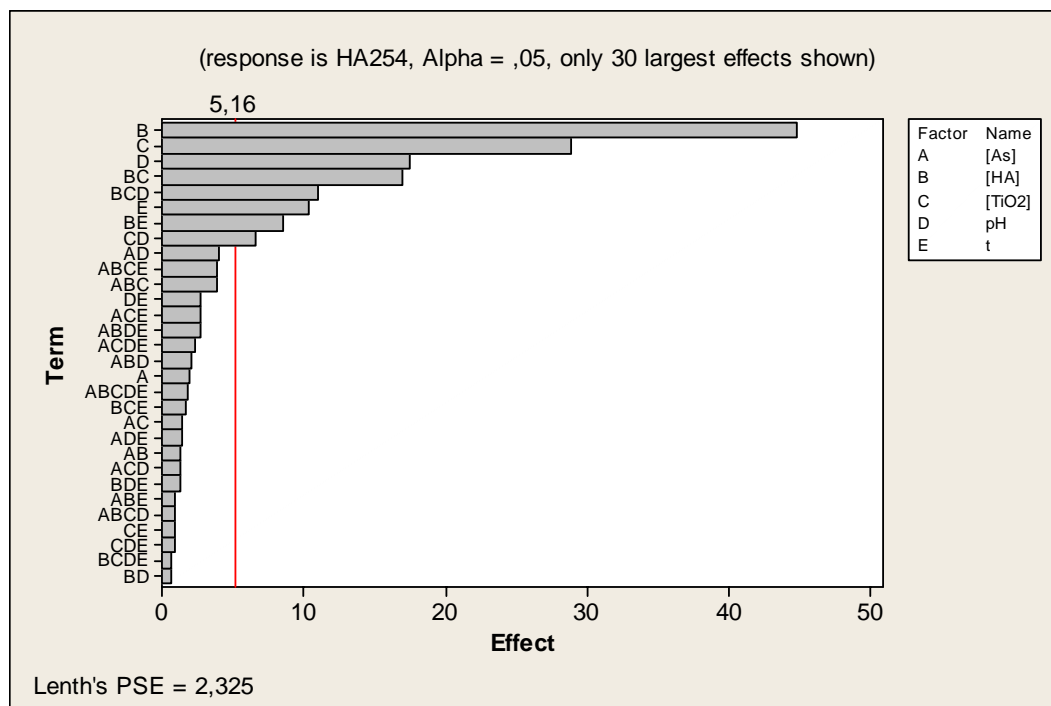


Διάγραμμα 8.8: Αλληλεπίδραση $[TiO_2]$ και $[HA]$ στην αποδόμηση των HA , όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο δυσμενέστερο για τη διεργασία επίπεδο

Ακολουθώς παρατίθεται το διάγραμμα των κύριων επιδράσεων για την αποδόμηση των χουμικών οξέων, με βάση πάντα την απορρόφηση του διαλύματός τους στα 254nm, καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα Pareto.



Διάγραμμα 8.9: Διάγραμμα κύριων επιδράσεων για την αποδόμηση των χουμικών οξέων

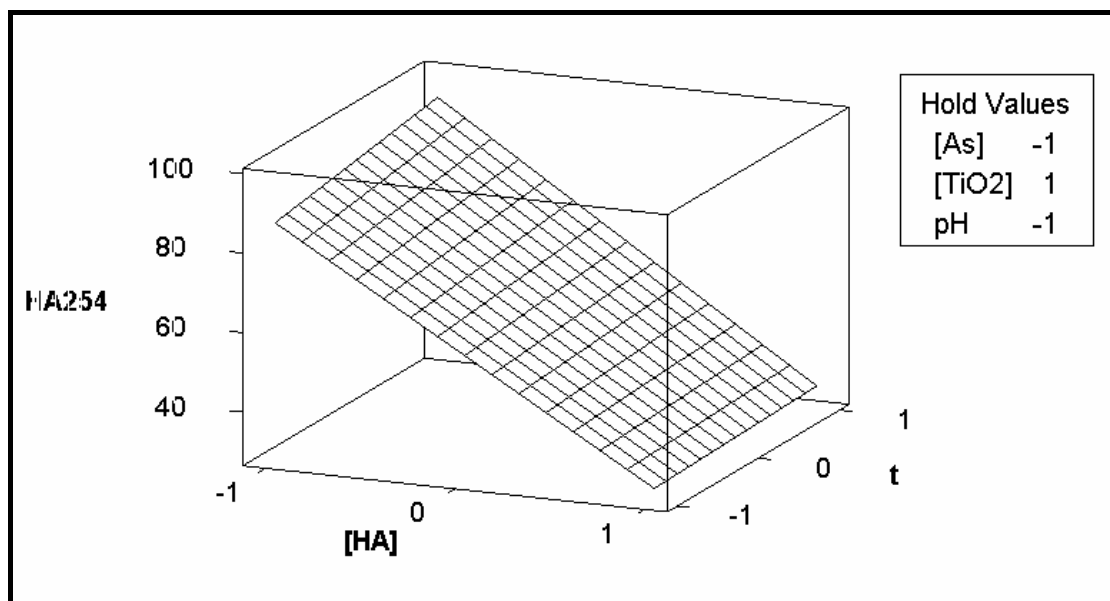


Διάγραμμα 8.10: Διάγραμμα Pareto για τις επιδράσεις των παραγόντων στην αποδόμηση των χουμικών οξέων

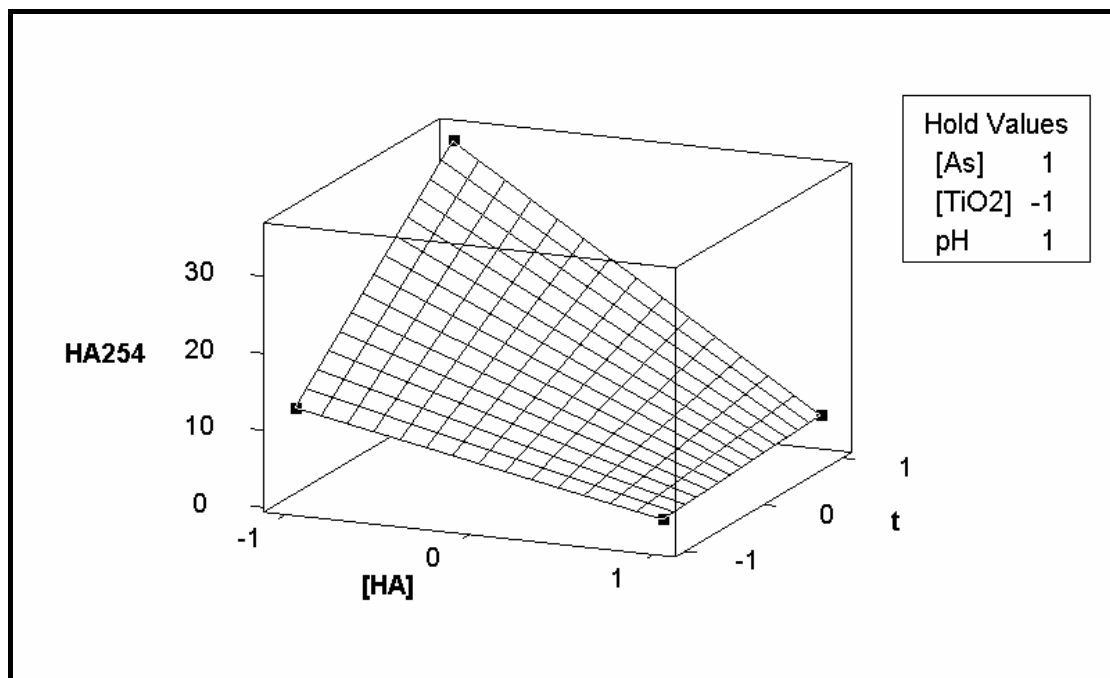
Από το διάγραμμα 8.9 γίνεται σαφές ότι η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε As(III) είναι αμελητέα, γεγονός που φαίνεται και στο διάγραμμα 8.10. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που εξετάζοταν η επίδραση των κύριων παραγόντων στην οξείδωση του As(III), η αρχική συγκέντρωση των HA είχε την δεύτερη μεγαλύτερη κύρια επίδραση. Επιβεβαιώνεται λοιπόν το ότι, όπως έχει προαναφερθεί, στην περιοχή οξύτητας που εξετάζεται, η προσρόφηση των HA στην επιφάνεια του TiO₂ επικρατεί αυτής του As. Εξάλλου το pH είναι ο τρίτος κατά σειρά στατιστικώς σημαντικός παράγοντας, καθώς η αύξησή του κατά 3 μονάδες προκαλεί μείωση της απόδοσης της διεργασίας αποδόμησης κατά περίπου 17,5%.

Στατιστικώς σημαντική είναι και η αλληλεπίδραση μεταξύ αρχικής συγκέντρωσης χουμικών οξέων και χρόνου. Το διάγραμμα 8.11 μελετά την αλληλεπίδραση t και [HA] στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκότερο, ενώ το διάγραμμα 8.12 όταν βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την αποδόμηση των HA, επίπεδο. Σε αντιστοιχία με τα διαγράμματα 8.7 και 8.8, παρατηρείται ότι όταν οι σταθεροί παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκό για την αποδόμηση των χουμικών οξέων επίπεδο, η επίδραση της αρχικής [HA] είναι πολύ σημαντική, ενώ η επίδραση του χρόνου είναι πρακτικώς αμελητέα. Η εικόνα αυτή αλλάζει όταν οι σταθεροί παράγοντες βρίσκονται στο

δυσμενές για την αποδόμηση επίπεδο, οπότε και παρατηρείται μια έντονη επίδραση του χρόνου στην περίπτωση που η αρχική $[HA]$ είναι ίση με 10ppm.

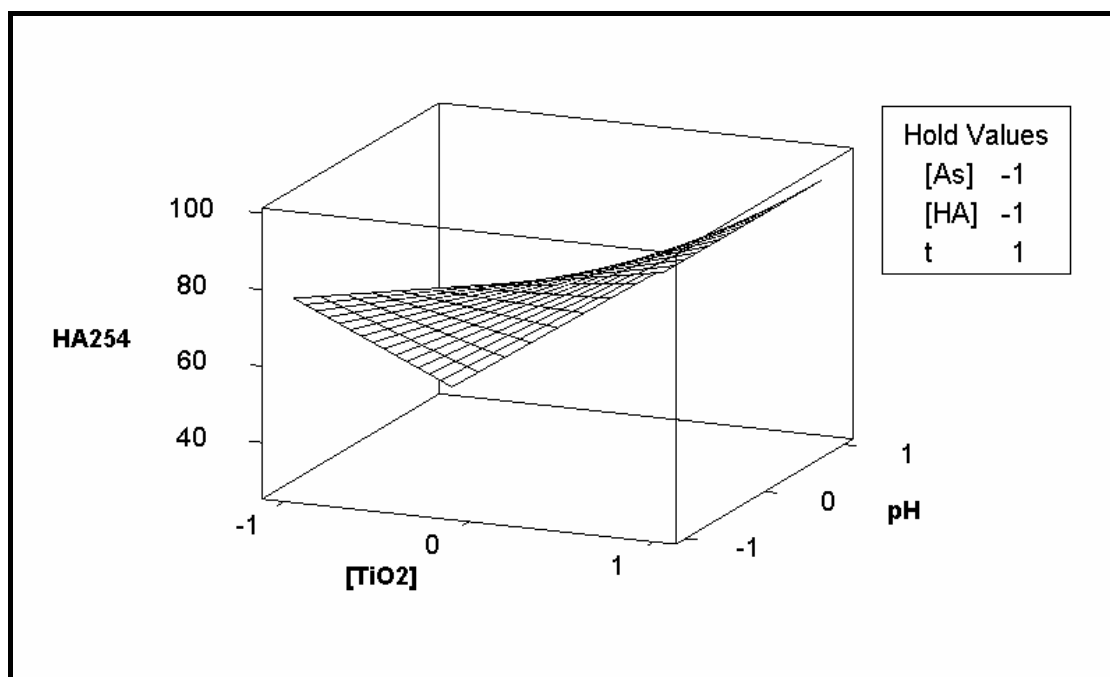


Διάγραμμα 8.11: Αλληλεπίδραση t και $[HA]$ στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για τη διεργασία επίπεδο

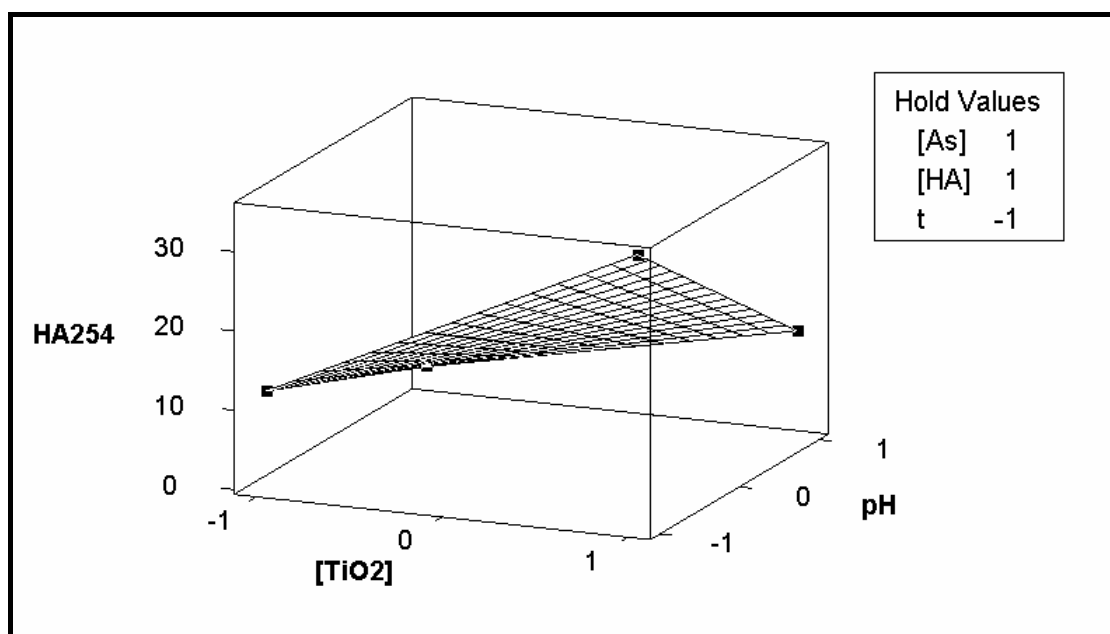


Διάγραμμα 8.12: Αλληλεπίδραση t και $[HA]$ στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο δυσμενέστερο για τη διεργασία επίπεδο

Τελευταίο ζεύγος παραγόντων με στατιστικώς σημαντική αλληλεπίδραση αποτελούν το pH και η $[\text{TiO}_2]$. Τα σχετικά διαγράμματα (8.13 και 8.14) παρατίθενται στη συνέχεια.



Διάγραμμα 8.13: Αλληλεπίδραση pH και $[\text{TiO}_2]$ στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για τη διεργασία επίπεδο

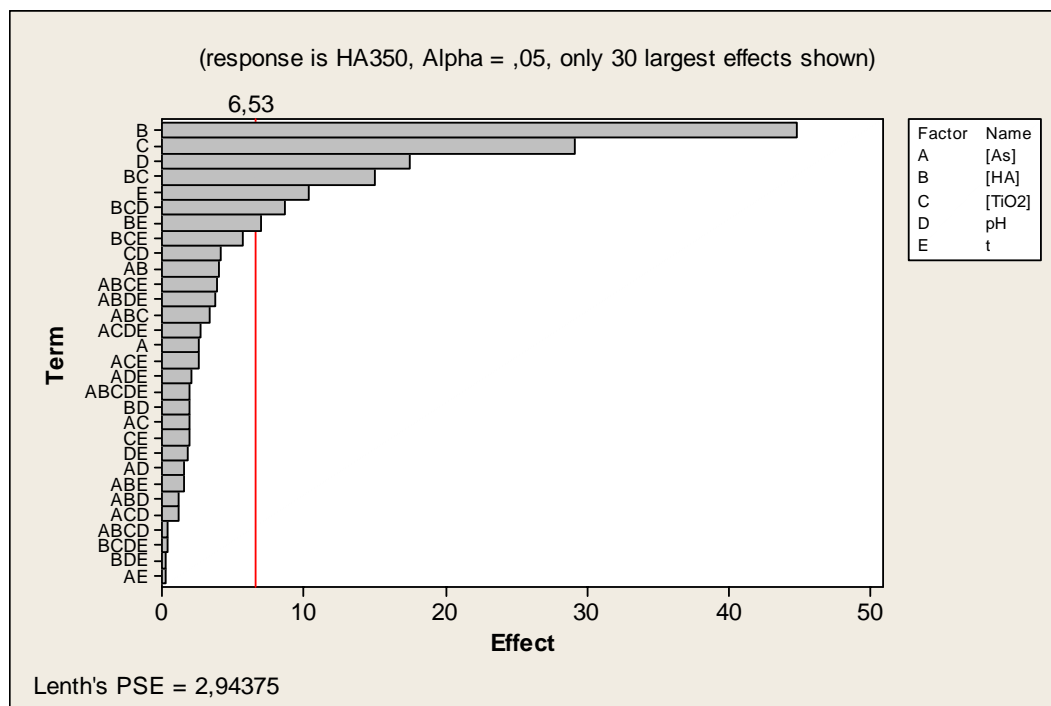


Διάγραμμα 8.14: Αλληλεπίδραση pH και $[\text{TiO}_2]$ στην αποδόμηση των HA, όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο δυσμενέστερο για τη διεργασία επίπεδο

Από την μελέτη του διαγράμματος 8.13 προκύπτει ότι για μικρές συγκεντρώσεις As και HA, μεγάλη συγκέντρωση φωτοκαταλύτη και χρόνο ίσο με 30min, η απόδοση της αποδόμησης των HA προσεγγίζει το 100% ανεξαρτήτως pH. Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση του TiO_2 μειωθεί στα $0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, η επίδραση του pH γίνεται ιδιαίτερως σημαντική, καθώς ρύθμισή του στην όξινη περιοχή προκαλεί αύξηση της απόδοσης κατά περίπου 40 ποσοστιαίες μονάδες. Στην περίπτωση που οι τρεις σταθεροί παράγοντες ρυθμίζονται στο δυσμενέστερο για την αποδόμηση των HA επίπεδο, η εικόνα αντιστρέφεται, καθώς η επίδραση του pH γίνεται σημαντικότερη όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στο ψηλό του επίπεδο.

Από την παρατήρηση του πίνακα των πειραματικών αποτελεσμάτων (πίνακας 8.2) παρατηρείται ότι, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, η μείωση της συγκέντρωσης των HA σε σχέση με την αρχική είναι διαφορετική, ανάλογα με το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η μέτρηση. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει μικρότερη όταν εκφράζεται με βάση την απορρόφηση του διαλύματος στα 254nm και μεγαλύτερη όταν εκφράζεται με βάση την απορρόφηση στα 436nm. Όπως έχει προαναφερθεί, η απορρόφηση στα 254nm σχετίζεται με την αρωματικότητα των ενώσεων που περιέχονται σε ένα διάλυμα, ενώ η απορρόφηση στα 436nm με τον αποχρωματισμό του. Προκύπτει λοιπόν, πως κατά την αποδόμηση των χουμικών οξέων προκύπτουν παράγωγα τα οποία δεν συμβάλλουν στον χρωματισμό του διαλύματος, έχουν όμως αρωματικό χαρακτήρα. Οι επιδράσεις και αλληλεπιδράσεις, ωστόσο, όπως φαίνεται και στον πίνακα 8.3, παραμένουν ως επί το πλείστον σταθερές.

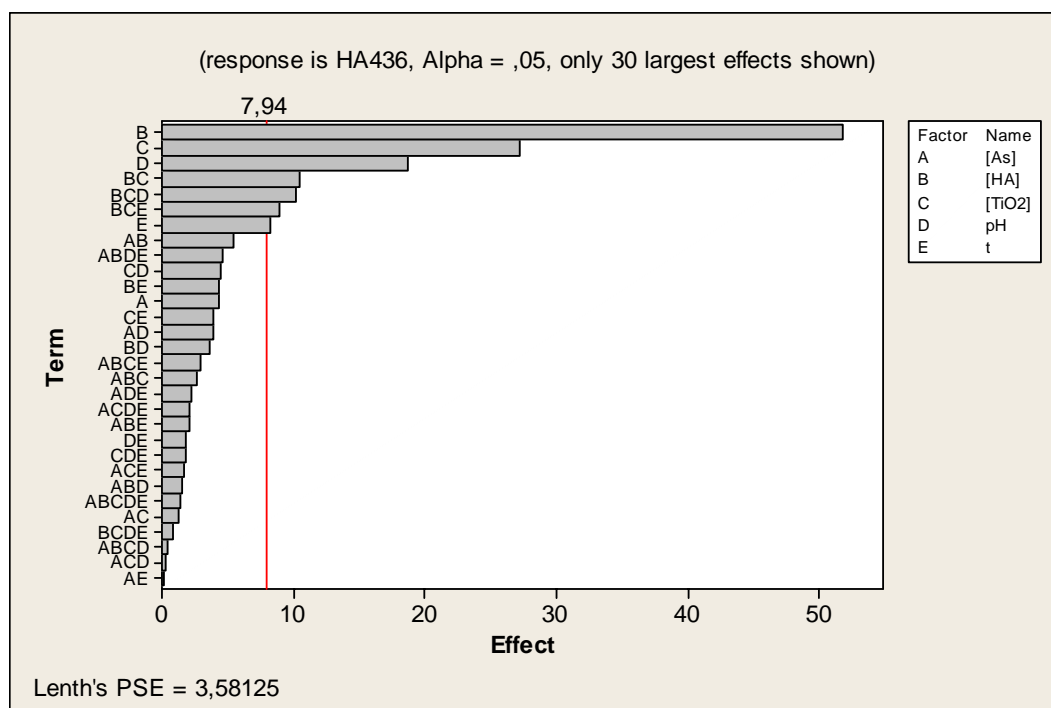
Εν γένει, η μορφή όλων των διαγραμμάτων και κατ' επέκταση και των εξαγόμενων συμπερασμάτων είναι η ίδια και για τα τρία χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος, πλην ορισμένων μικρών διαφοροποιήσεων. Από το διάγραμμα Pareto για τις επιδράσεις των παραγόντων στην διεργασία της αποδόμησης των χουμικών οξέων, όπως αυτή εκφράζεται από την απορρόφηση των διαλυμάτων στα 350nm, διαφοροποίηση προκύπτει για την αλληλεπίδραση μεταξύ $[\text{TiO}_2]$ και pH, η οποία στην περίπτωση αυτή δεν είναι στατιστικώς σημαντική.



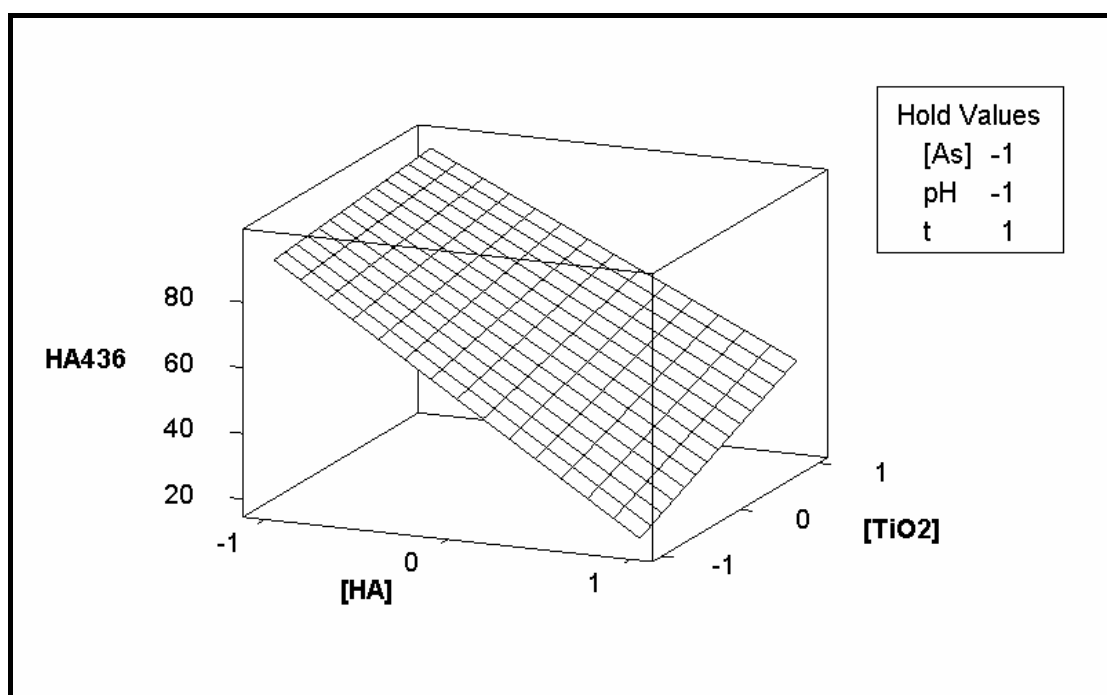
Διάγραμμα 8.15: Διάγραμμα Pareto για τις επιδράσεις των παραγόντων στην αποδόμηση των χουμικών οξέων

Από τη μελέτη του αντίστοιχου διαγράμματος, όπως προκύπτει από τις απορροφήσεις στα 436nm (διάγραμμα 8.16), η πρώτη παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι πως στην περίπτωση αυτή, η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε χουμικά οξέα έχει μεγαλύτερη επίδραση απ' ό,τι στα δύο άλλα μήκη κύματος (Από 44,7% στο 51,8%, βλ. και πίνακα 8.3). Επιπροσθέτως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρχικής [HA] και t, αλλά και μεταξύ [TiO₂] και pH δεν είναι στατιστικώς σημαντικές. Αντιθέτως, στην περίπτωση αυτή είναι στατιστικώς σημαντική η αλληλεπίδραση μεταξύ [HA]_i, [TiO₂] και t.

Όταν η μέτρηση γίνεται στα 436nm, προκύπτει μια μικρή διαφοροποίηση και στο διάγραμμα αλληλεπίδρασης μεταξύ [HA]_i και [TiO₂] (διαγράμματα 8.7 και 8.17). Η διαφοροποίηση αυτή εντοπίζεται και στον πίνακα των αλληλεπιδράσεων (πίνακας 8.3), όπου η τιμή της αλληλεπίδρασης για μέτρηση στα 436nm μεταβάλλεται σημαντικά σε σχέση με τα δύο άλλα μήκη κύματος. Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση του διαλύματος σε φωτοκαταλύτη παίζει σημαντικότερο ρόλο, όταν η συγκέντρωση των HA βρίσκεται στο χαμηλό επίπεδο.



Διάγραμμα 8.16: Διάγραμμα Pareto για τις επιδράσεις των παραγόντων στην αποδόμηση των χουμικών οξέων



Διάγραμμα 8.17: Αλληλεπίδραση $[TiO_2]$ και $[HA]$ στην αποδόμηση των HA (απορρόφηση στα 436nm), όταν οι υπόλοιποι παράγοντες βρίσκονται στο ευνοϊκότερο για τη διεργασία επίπεδο,

8.7 Μοντελοποίηση των επιδράσεων

Αν γίνει η παραδοχή ότι οι επιδράσεις των στατιστικώς σημαντικών παραγόντων ακολουθούν κανονική κατανομή, είναι δυνατή η εξαγωγή ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο, εφόσον είναι γνωστές οι τιμές των πέντε παραγόντων, δίνει την προκύψουσα τιμή της μεταβλητής απόκρισης. Η σχέση που ισχύει είναι η εξής:

$$\hat{y} = \bar{x} + \sum \left(\frac{y_i}{2} \right) \cdot x_i$$

όπου \hat{y} : η τιμή της μεταβλητής απόκρισης

\bar{x} : η μέση τιμή της μεταβλητής απόκρισης (σύνολο των πειραμάτων)

y_i : η τιμή της επίδρασης για τον παράγοντα i

x_i : η τιμή του παράγοντα i (όπως προκύπτει με γραμμική παρεμβολή) ($-1 < x_i < 1$)

Έτσι, για την τιμή της μεταβολής στην ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης του As(III) σε σχέση με την αρχική, ισχύει ότι:

$$\hat{y} = 55,7 - \frac{27,89}{2} \cdot x_1 - \frac{33,93}{2} \cdot x_2 + \frac{38,26}{2} \cdot x_3 + \frac{23,53}{2} \cdot x_4 + \frac{22,73}{2} \cdot x_5$$

όπου έχουν επιπλέον αγνοηθεί οι αλληλεπιδράσεις ABC και BCD.

Αντίστοιχα, για την τιμή της μεταβολής στην ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των HA σε σχέση με την αρχική, ισχύει ότι:

$$\hat{y} = 39,3 - \frac{44,74}{2} \cdot x_2 + \frac{28,91}{2} \cdot x_3 - \frac{17,42}{2} \cdot x_4 - \frac{16,94}{2} \cdot x_2 \cdot x_3$$

όπου έχουν επιπλέον αγνοηθεί οι αλληλεπιδράσεις BCD, E, BE, CD.

κεφάλαιο 9

συμπεράσματα

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος, το οποίο περιέχει ταυτόχρονα As(III) και χουμικά οξέα (HA). Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση ειδικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με διασπορά TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Σκοπός της επεξεργασίας ήταν η οξείδωση του As(III) σε As(V) και η κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερη αποδόμηση των χουμικών οξέων. Ο προσδιορισμός των ρύπων πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά.

Η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης του As(III) στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη βρέθηκε πως έχει επιτευχθεί εντός 15 λεπτών, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη. Στην περίπτωση του As(V), ο απαιτούμενος χρόνος είναι υποδιπλάσιος. Η αντίστοιχη διεργασία για τα HA απαιτεί περίπου 10 λεπτά και επηρεάζεται έντονα από το pH. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως για συγκέντρωση TiO_2 ίση με $0,25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, η προσρόφηση χουμικών οξέων συγκέντρωσης 10 και 100ppm σε pH ίσο με 3,9 είναι της τάξης των 85 και 25% αντίστοιχα, ενώ σε pH ίσο με 6,5 πρακτικά δεν παρατηρείται προσρόφηση.

Η ολική οξείδωση του As(III) επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα. Για συγκέντρωση ρύπου ίση με 3ppm και φωτοκαταλύτη $0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, ο απαιτούμενος χρόνος είναι 10 λεπτά, ενώ παρουσία O_2 , το οποίο παρεμποδίζει την πραγματοποίηση αντιδράσεων τερματισμού της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, ο χρόνος αυτός υποδιπλασιάζεται. Ακόμα και στην περίπτωση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων ρύπου (μέχρι και της τάξης των 20ppm), η φωτοκαταλυτική οξείδωση, παρουσία O_2 , έχει ολοκληρωθεί σε βαθμό μεγαλύτερο του 90% εντός εικοσαλέπτου.

Για μικρή συγκέντρωση HA (10ppm), ακόμα και ποσότητα φωτοκαταλύτη ίση με $0,05\text{g/L}$ είναι ικανή να οδηγήσει σε αποδόμηση 78% τα HA μέσα σε μισή ώρα. Αντιθέτως, όταν η συγκέντρωση των HA αυξάνεται στα 50ppm, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας σε μικρούς ειδικά χρόνους επηρεάζεται έντονα.

Η μελέτη της ταυτόχρονης επεξεργασίας των δύο ρύπων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας παραγοντικό πειραματικό σχεδιασμό. Ως μεταβλητές των οποίων μελετήθηκε η απόκριση επιλέχθηκαν η απόδοση της διεργασίας οξείδωσης του As(III) και της διεργασίας αποδόμησης των HA. Οι παράγοντες των οποίων μελετήθηκε η επίδραση στις μεταβλητές απόκρισης ήταν η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε As(III), σε HA, και σε TiO_2 , το pH και ο χρόνος.

Ως σημαντικότερη εξ αυτών κρίνεται η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος σε HA, καθώς αύξησή της από τα 10 στα 100ppm οδηγεί κατά μέσο όρο σε μείωση της απόδοσης της διεργασίας οξείδωσης του As(III) κατά 34% και σε μείωση της διεργασίας αποδόμησης των HA κατά 45%. Πολύ σημαντική στατιστικά είναι και η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη, καθώς αύξησή της από τα $0,05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ στα $0,25\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης των διεργασιών οξείδωσης και αποδόμησης κατά 38% και 29% αντίστοιχα. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε As(III) (από 3 σε 20ppm) είναι στατιστικώς σημαντική μόνο για την διεργασία οξείδωσης, της οποίας προκαλεί μείωση της απόδοσης κατά 28%.

Η αύξηση του pH από την όξινη περιοχή (3,5-4) στην ουδέτερη (6,5-7) έχει αντίστροφα αποτελέσματα στις δύο εξεταζόμενες μεταβλητές. Προκαλεί αύξηση της απόδοσης της διεργασίας οξείδωσης του As(III) κατά 23,5% και μείωση της διεργασίας αποδόμησης των HA κατά 17,5%. Ο χρόνος διαπιστώθηκε πως δεν αποτελεί ιδιαίτερος σημαντική μεταβλητή, τουλάχιστον για το εύρος τιμών που χρησιμοποιήθηκε (10 και 30 λεπτά), καθώς προκαλεί αύξηση της απόδοσης των δύο διεργασιών κατά 23 και 10% αντίστοιχα.

Στατιστικώς σημαντικές κρίνονται και μια σειρά αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο και τριών παραγόντων, με σημαντικότερη εξ αυτών την αλληλεπίδραση της αρχικής συγκέντρωσης σε HA και TiO_2 στην διεργασία αποδόμησης των HA. Η αλληλεπίδραση αυτή γίνεται ιδιαίτερος έντονη στην περίπτωση που οι υπόλοιποι τρεις παράγοντες βρίσκονται στο δυσμενέστερο για την διεργασία επίπεδο. Στην περίπτωση αυτή η απόδοση της αποδόμησης κυμαίνεται από 3 έως 70%, ανάλογα με το συνδυασμό επιπέδων [HA] και $[\text{TiO}_2]$ που επιλέγεται.

Αναφορικά με το ενδεχόμενο εφαρμογής της συγκεκριμένης φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε μεγάλη κλίμακα, τονίζεται πως θα πρέπει να ακολουθείται και από μεταγενέστερο στάδιο

επεξεργασίας. Αυτό αφενός οφείλεται στην παρουσία του As το οποίο απλώς έχει υποστεί οξείδωση προς As(V), το οποίο αν και λιγότερο τοξικό δεν παύει να έχει σημαντικές βλαβερές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Εξάλλου η αποδόμηση των χουμικών οξέων είναι πλήρης στις δοκιμές όπου η αρχική συγκέντρωση είναι χαμηλή και οι υπόλοιπες συνθήκες είναι εν γένει ευνοϊκές. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις η διεργασία θα πρέπει να ολοκληρωθεί σε επόμενο στάδιο.

Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου κρίνεται κατάλληλη σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του αποβλήτου σε χουμικά οξέα δεν είναι ιδιαίτερος υψηλή, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί και για μεγάλες συγκεντρώσεις As. Το pH του διαλύματος προτιμάται να ρυθμίζεται έτσι ώστε να είναι όξινο, καθώς έτσι ευνοείται η διεργασία αποδόμησης των χουμικών οξέων που είναι και η δυσκολότερη. Η συγκέντρωση του υπό επεξεργασία ύδατος σε TiO_2 συνίσταται να είναι κατά το δυνατόν υψηλή, σε συνάρτηση πάντα με το σχετικό κόστος και τις δυνατότητες ανάκτησης. Η αλλαγή κλίμακας της παραπάνω τεχνικής είναι πιθανή, αν και χρήζει περαιτέρω μελέτης.

Βιβλιογραφία

- Agatzini – Leonardou S., (1984). **Factorial designs in the strategy of chemical experimentation**, Mineral Wealth, Vol. 32, pp. 37-48.
- Amemiya S., **Titanium Oxide photocatalyst**, Three Bond Technical news, Issue 62, January 1, 2004
- Bang S., Patel M., Lippincott L, Meng X, **Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent**, Chemosphere 60 (2005) 389–397
- Bems B, Friederike C. Jentoft, SchloÈgl R, **Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids**, Applied Catalysis B: Environmental 20 (1999) 155±163
- Bissen M., Vieillard-Baron M., Schindelin A.J., Frimmel F.H., 2001. **TiO₂-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples**, Chemosphere 44, 751–757.
- Box G.E.P., Hunter W.G. and Hunter J.S., (2005), **Statistics for experiments**, John Wiley, New York.
- Chatterjee D., Dasgupta S., **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants**, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 6 (2005) 186–205
- Cho Y., Choi W., **Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 129–135
- Dhar R.K., Zheng Y., Rubenstone J., van Geen A., **A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwaters**, Analytica Chimica Acta 526 (2004) 203–209
- Dousova B., Kolousek D., Kovanda F., Machovic V., Novotna M., **Removal of As(V) species from extremely contaminated mining water**, Applied Clay Science 28 (2005) 31– 42
- Dutta P.K., Ray A.K., Sharma V.K., Millero F.J., 2004. **Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions**. J. Coll. Interf. Sci. 278, 270–275.
- Dutta P.K., Pehkonen S.O., Sharma V.K., Ray A.K., **Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals**, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1827-1834

- Ferguson M.A., Hoffmann M.R., Hering J.G., **TiO₂-Photocatalyzed As(III) Oxidation in Aqueous Suspensions: Reaction Kinetics and Effects of Adsorption**, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1880-1886
- Gogate P. R., Pandit A. B., **A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions**, Advances in Environmental Research 8 (2004) 501–551
- Herrmann J.-M., 1999 **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants**. Catal. Today 53, 115
- Johnson D.L., **Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters**, Environ. Sci. Technol. 5 (1971) 411–414.
- Johnson D.L. Pilson M.E.Q., **Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural water**, , Anal. Chim. Acta 58 (1972) 289–299.
- Katsoyiannis I. A., Zouboulis A. I., **Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters**, Water Research 38 (2004) 17–26
- Konstantinou I. K., Albanis T. A., **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution - kinetic and mechanistic investigations, A review**, Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14
- Lee H., Choi W., 2002. **Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: kinetics and mechanisms**. Environ. Sci. Technol. 36, 3872 – 3878.
- Leist M., Casey R.J., Caridi D., **The management of arsenic wastes: problems and prospects**, Journal of Hazardous Materials B76, 2000 (125–138)
- Lenth R.V. (1989), **Quick and Easy Analysis of Unreplicated Factorials**, Technometrics, 31, 469-473.
- Malato S., Platforma Solar de Almeria, **The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification)**, Thessalonica, February 2004
- Meng X. and Wang W., **Speciation of Arsenic by disposable cartridges**, Third International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects, San Diego, CA, July 12-15, 1998
- Mills A., Le Hunte S., **An overview of semiconductor photocatalysis**, Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 108 (1997) 1-35, Elsevier
- Palmer F. L., Eggins B. R., Coleman H. M., **The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148 (2002) 137–143

- Parsons S. (editor), Mills A. and Lee S. (writers), **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**, IWA Publishing, 2004
- Uyguner C. S., Bekbolet M., **A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins**, *Desalination* 176 (2005) 167-176
- Schulten H.-R., Plage B., Schnitzer M., **A chemical. structure for humic substances**, *Naturwissenschaften* 78 (1991) 311.
- Wilkie J.A., Hering J.G., 1996. **Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and cooccurring solutes**. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 107, 97–110
- Wiszniowski J., Robert D, Surmacz-Gorska J, Miksch K, Weber J-V, **Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂, Part I: Discussion of adsorption and mechanism**, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 152 (2002) 267–273
- Xu T, Kamat P V., O'Shea K E., **Mechanistic Evaluation of Arsenite Oxidation in TiO₂ Assisted Photocatalysis**, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 9070-9075
- Yang H., Lin W. Y., Rajeshwar K., **Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media**. *J. Photochem. Photobiol., A* 1999, 123, 137-143.
- Yang J-K, Lee S-M, **Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis**, *Chemosphere* 63 (2006) 1677–1684
- Yoon S-H and Lee J. H., **Oxidation Mechanism of As(III) in the UV/TiO₂ System: Evidence for a Direct Hole Oxidation Mechanism**, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9695-9701
- Zhang F-S, Itoh H., **Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO₂ adsorbent**, *Chemosphere*, 2006 (in press)

- Αγατζίνη – Λεονάρδου, Σ., (1983). **Χρήση του παραγοντικού σχεδιασμού στον μεταλλουργικό πειραματισμό**, *Μεταλλειολογικά – Μεταλλουργικά Χρονικά*, 54, σελ. 51-54.
- Αλμπάνης Τ. Α., Σάκκας Β. Α., **Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO₂ και ηλιακού φωτός**, *Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*,

Ιωάννινα

- Κατσαρού Ε., **Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών που παράγονται από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικών σταθμών**, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2006
- Μανιος Θ., **Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων**, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Ηράκλειο, Μάιος 2003
- Πούλιος Ι., **Εισήγηση: Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης**, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ
- Πούλιος Ι., **Ετερογενής φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων**, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.
- www.photocatalysis.gr
- www.wikipedia.com