ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

# ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΛΥΜΑΤΑ

**Κανελλοπούλου Νίκη**

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Νοέμβριος 2024

Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος,
Καθηγητής ΕΜΠ

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

# ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΛΥΜΑΤΑ

**Κανελλοπούλου Νίκη**

**Αθήνα, Νοέμβριος 2024**

**Επιβλέπων: Νουτσόπουλος Κωνσταντίνος,**

**Καθηγητής ΕΜΠ**

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την ….η Νοεμβρίου 2024.

| *(Υπογραφή)* | *(Υπογραφή)* | *(Υπογραφή)* |
|---|---|---|
| ..... | ..... | ..... |
| Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος | Δανιήλ Μαμάης | Μιχαήλ Χονδρός |
| Καθηγητής Ε.Μ.Π. | Καθηγητής Ε.Μ.Π. | Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π. |

(Υπογραφή)

.....

**Κανελλοπούλου Νίκη**

Πτυχιούχος Περιβαλλοντολόγος Πανεπιστημίου Αιγαίου

© 2024 – All rights reserved

*“Water is the driving force of all nature.” – Leonardo da Vinci*

# Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης του μεταπτυχιακού μου προγράμματος στο διεπιστημονικό και διατμηματικό πρόγραμμα «Επιστήμη & Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» που διοργανώνεται από τη Σχολή Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Η πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος κατά το διάστημα Οκτώβρη 2023 έως Απρίλιο 2024.

Στην πορεία αυτή της γνώσης, θα ήθελα να εκφράσω την ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη του Εργαστηρίου Υγειονομικής Τεχνολογίας, και ειδικότερα την υποψήφια διδάκτορα Ευρυδίκη Μπάρκα καθώς και τον κ. Νίκο Κουρή, οι οποίοι με υποστήριξαν ουσιαστικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και μοιράστηκαν μαζί μου τις γνώσεις τους.

Τέλος, εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στον πατέρα μου Χρήστο και στον αδερφό μου, Γιάννη, που πάντα με στηρίζουν και πιστεύουν σε μένα, καθώς και στην υπόλοιπη οικογένειά μου, τους φίλους και τις φίλες μου.

# Περίληψη

Οι αναδυόμενοι οργανικοί μικρορύποι αποτελούν ένα σχετικά νέο πεδίο έρευνας. Πρόκειται για ρύπους που ανιχνεύονται στο περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις, κυμαινόμενες από νανογραμμάρια έως μικρογραμμάρια ανά λίτρο. Παρά το γεγονός ότι εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες, προκαλούν ανησυχία λόγω της συχνής παρουσίας τους και των ενδείξεων ότι μπορούν να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία. Αυτό οφείλεται στην ανθεκτικότητά τους, την τάση τους για βιοσυσσώρευση και τα τοξικολογικά τους χαρακτηριστικά. Οι πηγές τους είναι τόσο σημειακές όσο και διάχυτες, με μία από τις κύριες σημειακές πηγές να είναι η εκροή των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Δεδομένου ότι τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων δεν έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση αυτών των ρύπων, η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει πρόσφατα στην εύρεση βιώσιμων μεθόδων για την απομάκρυνσή τους. Οι αναδυόμενοι ρύποι περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία ουσιών, όπως ενδοκρινικούς διαταράκτες και φαρμακευτικές ενώσεις.

Τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες με στόχο την ανακάλυψη αποδοτικών μεθόδων για την επεξεργασία μικροοργανικών ρύπων. Ανάμεσα σε αυτές είναι και η εφαρμογή του στοιχειακού σιδήρου σε νανοκλίμακα (nZVI). Ο στοιχειακός σίδηρος έχει αποδειχθεί αποτελεσματικός στην απομάκρυνση διαφόρων ανόργανων και οργανικών ρύπων, τόσο από τα υπόγεια ύδατα όσο και από τα εδάφη. Τα πλεονεκτήματα του νανοσιδήρου, σε σχέση με τον κοινό ή τον μικροκλίμακας σίδηρο, οφείλονται στο μικρό του μέγεθος, το οποίο αυξάνει την ειδική επιφάνεια και την αντιδραστικότητά του. Επιπλέον, η υψηλή αναγωγική του ικανότητα, οι καλές προσροφητικές ιδιότητες και η καταλυτική δράση του, του επιτρέπουν να απομακρύνει ένα ευρύ φάσμα ρύπων. Επίσης, η δυνατότητα «πράσινης» παραγωγής του νανοσιδήρου με τη χρήση φυτικών εκχυλισμάτων αποτελεί σημαντικό λόγο για τον οποίο αυτή η τεχνολογία έχει τραβήξει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας, ως μια πιθανώς βιώσιμη λύση για την επεξεργασία ρυπαντικών ουσιών.

Παρόλο που φαίνεται πως η χρήση του στοιχειακού νανοσιδήρου αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία διάφορων ενώσεων που ανήκουν στους αναδυόμενους μικρορύπους, η μέθοδος βρίσκεται ακόμα σε πολύ αρχικό στάδιο. Ο βασικός λόγος είναι ότι υπάρχουν ορισμένες προκλήσεις στην εφαρμογή της, οι οποίες σχετίζονται κυρίως με τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, τη χαμηλή κινητικότητα, την ταχεία παθητικοποίησή τους και τη δυσκολία στον διαχωρισμό από το υπό επεξεργασία μέσο. Αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να μειωθούν με την τροποποίηση του nZVI. Ανάλογα με την τροποποίηση, μπορεί να ενεργοποιηθεί διαφορετικός μηχανισμός ή συνδυασμός μηχανισμών, όπως αναγωγή, οξείδωση, προσρόφηση ή κατάλυση, για τον εκάστοτε ρύπο. Επίσης, ένα θέμα που απαιτεί περαιτέρω έρευνα για την ευρύτερη εφαρμογή της μεθόδου είναι η πιθανή δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων από την επεξεργασία των ενώσεων-στόχων.

Μέχρι και σήμερα, οι περισσότερες μελέτες στη διαθέσιμη βιβλιογραφία επικεντρώνονται σε πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα, εξετάζοντας τη χρήση του nZVI, είτε αυτόνομα είτε σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές (κυρίως προηγμένες μεθόδους οξείδωσης), για την αφαίρεση μικροοργανικών ρύπων. Οι κύριοι παράγοντες που φαίνεται να επηρεάζουν την αφαίρεση των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών, όπως προκύπτει από πολλές πειραματικές μελέτες, είναι το pH, ο χρόνος επαφής, η αρχική συγκέντρωση της ένωσης και η δόση του nZVI.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε στοιχειακός νανοσίδηρος, ο οποίος παράγεται με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων του ΕΜΠ. Συγκεκριμένα, ο νανοσίδηρος ενσωματώνεται σε μία μήτρα κατιονικής ρητίνης, η οποία λειτουργεί ως υποστηρικτικό μέσο, και ανάγεται με τη χρήση πολυφαινολών από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Η προτεινόμενη τεχνολογία για την απομάκρυνση των ενώσεων-στόχου περιλαμβάνει την συνδυαστική χρήση του νανοσύνθετου υλικού με υπερθειικό νάτριο. Κατά το πειραματικό στάδιο της μελέτης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές παρτίδας με απιονισμένο νερό και έγχυση επιλεγμένων οργανικών μικρορύπων με σκοπό την αστοχία του νανοσύνθετου υλικού (R-nFe) και την διερεύνηση της αναγέννησής του. Οι μικρορύποι που επιλέχθηκαν να μελετηθούν ήταν τρεις ενδοκρινικοί διαταράκτες (εννεϋλοφαινόλη, δισφαινόλη Α, τρικλοζάνη) και τέσσερα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ιμπουπροφαίνη, δικλοφενάκη, ναπροξένη, κετοπροφαίνη).

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας του Τομέα Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος (της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι, η αναγέννηση του νανοσύνθετου υλικού με σκοπό την απομάκρυνση μικροοργανικών ενώσεων από τα λύματα είναι εφικτή και αποτελείται από συγκεκριμένα στάδια επεξεργασίας. Τα στάδια αυτά περιλαμβάνουν την ανάδευση του νανοσύνθετου υλικού με διάλυμα μεθανόλης περιεκτικότητας κατ' όγκο 25% και λόγο στερεού υλικού προς το διάλυμα 1 g /40 mL, την ανάδευση με HCl συγκέντρωσης 0,1 M και λόγο S/L= 1 g /10 mL, την ανάδευση με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και την επεξεργασία με NaCl 0,1 M και λόγο S/L= 1 g / 10 mL, καθώς φάνηκε ότι το χλωριούχο νάτριο παίζει σημαντικό ρόλο στην πειραματική διαδικασία. Επίσης, αποδείχθηκε έμμεσα μέσω της εκρόφησης των οργανικών μικρορύπων ότι η προσρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο σαν μηχανισμός απομάκρυνσης των περισσότερων ουσιών. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η μεθανόλη είναι ένας καλά υποσχόμενος εκροφητής για τους συγκεκριμένους ρύπους σε νανοσύνθετα υλικά αποτελούμενα από σίδηρο και ρητίνη.

# Extended Abstract

Emerging organic micropollutants are a relatively new field of research. These are pollutants that are detected in the environment at low concentrations, ranging from nanograms to micrograms per liter. Despite occurring in small quantities, they are of concern due to their frequent presence and evidence that they can have serious impacts on ecosystems and human health. This is due to their persistence, their tendency to bioaccumulate and their toxicological characteristics. Their sources are both point and diffuse, with one of the main point sources being the effluent of urban sewage treatment plants. Since conventional wastewater treatment systems are not designed to remove these pollutants, the scientific community has recently focused on finding sustainable methods for their removal. Emerging pollutants include a wide variety of substances, such as endocrine disruptors and pharmaceutical compounds.

In recent years, several investigations have been carried out with the aim of discovering efficient methods for the treatment of micro-organic pollutants. Among them is the application of elemental nanoscale iron (nZVI). Elemental iron has been shown to be effective in removing various inorganic and organic contaminants from both groundwater and soils. The advantages of nano-iron, in relation to common or micro-scale iron, are due to its small size, which increases its specific surface area and reactivity. In addition, its high reducing capacity, good adsorption properties and its catalytic action, allow it to remove a wide range of pollutants. Also, the possibility of "green" production of nZVI using plant extracts is an important reason why this technology has attracted the attention of the scientific community, as a potentially viable solution for the treatment of pollutants.

Although it appears that the use of elemental nZVI is a promising technology for the treatment of various compounds belonging to emerging micropollutants, the method is still at a very early stage. The main reason is that there are some challenges in its application, which are mainly related to the aggregation of the nanoparticles, their low mobility, their rapid passivation and the difficulty in separating them from the treated medium. These disadvantages can be reduced by modifying the nZVI. Depending on the modification, a different mechanism or combination of mechanisms, such as

reduction, oxidation, adsorption, or catalysis, may be activated for each pollutant. Also, an issue that requires further research for the wider application of the method is the possible generation of toxic by-products from the processing of the target compounds.

To date, most studies in the available literature have focused on laboratory-scale experiments, examining the use of nZVI, either alone or in combination with other techniques (mainly advanced oxidation methods), for the removal of micro-organic contaminants. The main factors that appear to affect the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, as shown by many experimental studies, are pH, contact time, initial compound concentration and dose of nZVI.

In this thesis, elemental nanoiron was used, which is produced by the method developed in the Metallurgical Laboratory of NTUA. Specifically, nanoiron is incorporated into a cationic resin matrix, which acts as a supporting medium, and is reduced using polyphenols from green tea extract. The proposed technology for the removal of the target compounds involves the combined use of the nanocomposite with sodium persulfate. During the experimental stage of the study, batch tests were carried out with deionized water and injection of selected organic micropollutants in order to fail the nanocomposite (R-nFe) and investigate its regeneration. The micropollutants chosen to be studied were three endocrine disruptors (nonylphenol, bisphenol A, triclosan) and four nonsteroidal anti-inflammatory drugs (ibuprofen, diclofenac, naproxen, ketoprofen).

The analysis of the samples was carried out in the Sanitary Technology Laboratory of the Water Resources and Environment Sector (of the School of Civil Engineering of NTUA).

The results show that the regeneration of the nanocomposite material with the aim of removing micro-organic compounds from the wastewater is feasible and consists of specific processing steps. These steps include stirring the nanocomposite material with a methanol solution of 25% by volume and solids ratio of material to the 1 g /40 mL solution, stirring with 0.1 M HCl concentration and S/L ratio = 1 g /10 mL, stirring with green tea extract and treatment with 0.1 M NaCl and S/L ratio L= 1 g / 10 mL, as sodium chloride was shown to play an important role in the experimental process. Also, it was indirectly demonstrated through the desorption of organic micropollutants that adsorption plays an important role as a mechanism for the removal of most substances.

Finally, it was observed that methanol is a promising adsorbent for the specific pollutants in iron-resin nanocomposites.

# Περιεχόμενα

Πρόλογος ..... 6
Περίληψη ..... 7
Extended Abstract ..... 10
Περιεχόμενα ..... 13
1. Εισαγωγή ..... 23
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση ..... 25
2.1 Μικρορύποι - Ρύποι Αναδυόμενης Ανησυχίας ..... 25
2.2 Νομοθετικό Πλαίσιο ..... 30
2.3 Ενδοκρινικοί Διαταράκτες ..... 37
2.3.1. Εννεϋλοφαινόλη ..... 41
2.3.2. Τρικλοζάνη ..... 43
2.3.3. Δισφαινόλη Α ..... 45
2.4 Φαρμακευτικές Ενώσεις ..... 47
2.4.1. Ιμπουπροφαίνη ..... 51
2.4.2. Ναπροξένη ..... 53
2.4.3. Δικλοφενάκη ..... 55
2.4.4. Κετοπροφαίνη ..... 57
2.5 Μέθοδοι Απομάκρυνσης των ECs ..... 59
2.5.1. Φυσικές μέθοδοι απομάκρυνσης των ECs ..... 59
2.5.2. Χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης των ECs ..... 60
2.6. Νανοτεχνολογία ..... 62
2.6.1. Στοιχειακός νανοσίδηρος (nano Zero Valent Iron, nZVI) ..... 63
2.6.2. Δομή των σωματιδίων του nZVI ..... 64
2.6.3. Μηχανισμοί δράσης του nZVI ..... 66
2.7. Συνδυασμός Νανοτεχνολογίας με προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης ((nZVI/ $H_20_2$, nZVI/ PS) ..... 69
2.8. Αναγέννηση Υλικών ..... 71
2.8.1. Αναγέννηση Ενεργού Άνθρακα ..... 71
2.8.2. Αναγέννηση νανοσύνθετων υλικών ..... 74
3. Πειραματικό Μέρος – Μεθοδολογία ..... 76
3.1. Υλικά ..... 76

3.2. Σύνθεση νανοσύνθετου υλικού R- nFe ..... 77
3.3. Περιγραφή Πειραμάτων – Πρωτόκολλα ..... 84
3.3.1. Πειραματικό πρωτόκολλο αναγέννησης της R-nFe ..... 85
3.4.1. Προεπεξεργασία Δειγμάτων ..... 90
3.4.2. Πειραματικό πρωτόκολλο διερεύνησης του NaCl ..... 92
3.4.3. Εκχύλιση στερεής φάσης (Solid phase extraction, SPE) ..... 92
3.4.4. Παραγωγοποίηση ..... 97
3.4.5. Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας ..... 99
3.4.6. Μέτρηση pH ..... 103
4. Αποτελέσματα - Συζήτηση ..... 104
4.1. Αποτελέσματα 1ου πειράματος ασυνεχούς ροής (batch) ..... 104
4.1.1. Αναγέννηση ..... 109
4.1.2. Εκρόφηση: Υδροχλωρικό οξύ, μεθανόλη & εξάνιο ..... 110
4.2. Επίδραση NaCl ..... 112
4.3. Αποτελέσματα 2ου πειράματος ασυνεχούς ροής (batch) ..... 118
4.3.1. Αναγέννηση ..... 123
4.3.2. Εκρόφηση ..... 126
5. Συμπεράσματα ..... 132
6. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα ..... 134
7. Βιβλιογραφία ..... 135
Παράρτημα Α ..... 159

# Ευρετήριο Πινάκων

**Πινακας 2. 1**:Σχεδια υλοποιησης και ρυθμισεις παρακολουθησης, αξιολογησης και υποβολης εκθεσεων. Προελευση: **(**((Sajna R., 2011) - (Ευρωπαϊκη Επιτροπη 2022/0345 (COD), μετα απο προσαρμογη. .....33

**Πινακας 2. 2**:Καταλογος ουσιων που ανηκουν στην κατηγορια των EDCs και σχετικη περιγραφη με βαση τη χρηση της καθεμιας. Προελευση: (Endocrine disruptors. (χ.χ.) National Institute of Environmental Health Sciences) μετα απο προσαρμογη. .....39

**Πινακας 2. 3**:Φυσικοχημικες ιδιοτητες και χημικη δομη της NP. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη .....42

**Πινακας 2. 4**:Φυσικοχημικες ιδιοτητες και χημικη δομη της TCS. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη. .....45

**Πινακας 2. 5**:Φυσικοχημικες Ιδιοτητες και χαρακτηριστικα της BPA. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη. .....47

**Πινακας 2. 6:**Φυσικοχημικες ιδιοτητες και χημικη δομη της IBU. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη. .....52

**Πινακας 2. 7**:Φυσικοχημικες ιδιοτητες και χημικη δομη της NPX. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη. .....54

**Πινακας 2. 8**:Φυσικοχημικες ιδιοτητες και χημικη δομη της DCF. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη. .....56

**Πινακας 2. 9**:Φυσικοχημικες ιδιοτητες και χημικη δομη της KTP. Πηγη: (Μπαρκα, 2021) μετα απο προσαρμογη. .....58

**Πινακας 3. 1:** Βασικες ιδιοτητες και χαρακτηριστικα της ισχυρα κατιονικης ρητινης Amberlyst 15 τυπου H+, οπως δινονται απο τον κατασκευαστη....78

**Πινακας 3. 2**:Μαζες & ογκοι των ενδοκρινικων διαταρακτων που χρησιμοποιηθηκαν κατα την πειραματικη διαδικασια. .....85

**Πινακας 3. 3**:Παρουσιαση των ημερων που εγιναν τα 11 Spikes των MPs με τις αντιστοιχες συγκεντρωσεις του καθενος. .....87

**Πινακας 3. 4**:Παρουσιαση των ημερων που εγιναν τα 11 Spikes των MPs με τις αντιστοιχες συγκεντρωσεις του καθενος. .....90

**Πινακας 3. 5**:Μαζες & ογκοι των εσωτερικων προτυπων που χρησιμοποιηθηκαν κατα την πειραματικη διαδικασια. .....91

**Πινακας 4. 1:** Χρονοι επαφης σε ωρες που πραγματοποιηθηκαν τα Spikes, κατα την πειραματικη διαδικασια. .....105

**Πινακας 4. 2**:Συνοψη των πειραματικων συνθηκων για την διερευνηση της επιδραση του NaCl στο αρχικο σταδιο της συνθεσης και στο τελος (conditioning). .....113

**Πινακας 4. 3**:Προσδιορισμος της ποσοτητας Fe (%) που μενει στην R-nFe και χανεται απο αυτην αντιστοιχα κατα τη χρηση NaCl 1M , 0.1 M & 0.01 M στο τελικο σταδιο της συνθεσης. .....118

**Πινακας 4. 4:** Χρονοι επαφης σε ωρες που πραγματοποιηθηκαν τα Spikes, κατα την πειραματικη διαδικασια. .....119

**Πινακας 4. 5**:Προσδιορισμος σιδηρου που χανεται σε καθε σταδιο της αναγεννησης για την δοκιμη με τον λογο S/L=1g/40 mL κατα την χρηση MeOH 25% (v/v) . ..... 131

# Ευρετήριο Εικόνων

**Εικονα 2. 1**:Σχηματικη απεικονιση της μεταφορας των αναδυομενων ρυπων στο περιβαλλον. Προελευση: Ahmed et al. (2021), μετα απο προσαρμογη. ..... 29

**Εικονα 2. 2:**Κατανομη των ενδοκρινικων διαταρακτων στο περιβαλλον. Πηγη: (Καλλη, 2021) μετα απο προσαρμογη. ..... 38

**Εικονα 2. 3**:Κυριες οδοι απελευθερωσης των φαρμακευτικων προϊοντων στο περιβαλλον. Προελευση: Masanabo et al. (2022), μετα απο προσαρμογη. 49

**Εικονα 2. 4:**Απεικονιση αντιδρασεων που λαμβανουν μερος κατα τη διεργασια Fenton. Προελευση: (Meng et al., 2020). ..... 60

**Εικονα 2. 5**:Η δομη πυρηνα-κελυφους του nZVI και σχηματικες αναπαραστασεις των μηχανισμων απομακρυνσης των Hg(II), Ni(II), Zn(II) και H2S. Προελευση: Yan et al. (2010), μετα απο προσαρμογη. ..... 65

**Εικονα 2. 6**:Εικονες SEM που αντιπροσωπευουν τον φρεσκο ενεργο ανθρακα AC-1 (α), τον κορεσμενο με ρυπους ενεργο ανθρακα AC-2 (β), τον αναγεννημενο ενεργο ανθρακα με υπερηχους AC-3 (γ) και τον αναγεννημενο ενεργο ανθρακα μεσω της χρησης υπερηχων και υπεροξυδιθειικου ιοντος(US/ PDS) AC-4 (δ). Πηγη: (Gao et al., 2024) μετα απο προσαρμογη. ..... 73

**Εικονα 3. 1**:Ζυγισμα του NaCl στο ζυγο ακριβειας. ..... 79

**Εικονα 3. 2**:Ζυγιση του ενυδρου τριχλωριουχου σιδηρου ($FeCl_3.6H_2O$) στο ζυγο ακριβειας. ..... 80

**Εικονα 3. 3**:Παρασκευη διαλυματος ενυδρου τριχλωριουχου σιδηρου ($FeCl_3.6H_2O$) συγκεντρωσης 0.05 M. ..... 81

**Εικονα 3. 4**:Φωτογραφικη απεικονιση των διαφορων σταδιων παρασκευης του εκχυλισματος του πρασινου τσαγιου. Τοποθετηση στους 80 °C για 5 λεπτα (α), 1η διηθηση σε μεμβρανες 1,2 mm (β). ..... 82

**Εικονα 3. 5**:Φωτογραφικη απεικονιση μετα την διαδικασια των διηθησεων του εκχυλισματος τσαγιου. Εκχυλισμα τσαγιου μετα απο την 1η διηθηση με μεμβρανες 1.2 mm (α), και εκχυλισμα τσαγιου μετα απο τη 2η διηθηση σε μεμβρανες 0.45 mm– τελικο εκχυλισμα (β). ..... 83

**Εικονα 3. 6**:Φωτογραφικη απεικονιση: της ρητινης με τα προσροφημενα ιοντα Na+, ρητινη R-Na (υστερα απο την επεξεργασια της με διαλυμα NaCl και πριν την προσθηκη του $FeCl_3$) (α), της ρητινης με τον ενσωματωμενο στοιχειακο νανοσιδηρο, ρητινη R-nFe (μετα την προσθηκη του $FeCl_3$ και την αναγωγη απο τις πολυφαινολες του πρασινου τσαγιου) (β). ..... 83

**Εικονα 3. 7**:Φωτογραφικη απεικονιση της ρητινης με τον στοιχειακο νανοσιδηρο (R- nFe) μεσα σε αεροστεγως κλεισμενη σακουλα η οποια εχει γεμισει με αεριο αζωτο για την αποφυγη οξειδωσης του nZVI. ..... 84
**Εικονα 3. 8**:Φωτογραφικη απεικονιση της συσκευης κενου (Agilent Technologies), των πλαστικων συριγγων και των φυσιγγων C18 που χρησιμοποιουνται κατα την εκχυλιση στερεης φασης. ..... 94
**Εικονα 3. 9**:Σταδια και τροπος εφαρμογης της εκχυλισης στερεης φασης (SPE). Πηγη: (Θεοδωριδης κ.α., 2015α). ..... 95
**Εικονα 3. 10**:Φιαλη αεριου αζωτου που χρησιμοποιηθηκε κατα την πειραματικη διαδικασια. ..... 96
**Εικονα 3. 11**:Φωτογραφικη απεικονιση της εξατμισης του διαλυτη με τη χρηση αεριου αζωτου, αμεσως μετα την περισυλλογη των εκλουσματων σε σκουροχρωμα φιαλιδια απο την εκχυλιση στερεης φασης. ..... 97
**Εικονα 3. 12**:Κωνικο φιαλιδιο που χρησιμοποιηθηκε κατα την πειραματικη διαδικασια. ..... 98
**Εικονα 3. 13**:Φωτογραφικη απεικονιση του αεριου χρωματογραφου-φασματομετρου μαζας (gas chromatography-mass spectrometer). ..... 100
**Εικονα 3. 14**:Φωτογραφικη απεικονιση του φορητου πεχαμετρου που χρησιμοποιειται κατα την πειραματικη διαδικασια. ..... 103
**Εικονα 4. 1**:Φωτογραφικη απεικονιση απο την αναγεννημενη R-nFe, χωρις Conditioning, με σκοπο τη δοκιμασια 3ων διαφορετικων εκροφησεων. Μπουκαλι (Α): περιεχει HCl 1M + 4 gr R-nFe, Μπουκαλι (Β): n-Hexane + 1,5 gr R- nFe & Μπουκαλι (Γ): MeOH 25% + 1,5 gr R-nFe. ..... 111

# Ευρετήριο Διαγραμμάτων

**Διαγραμμα 4. 1:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της IBU σε συναρτηση με τις ημερες που πραγματοποιηθηκε το πειραμα. Συνολικα, εγιναν 11 Spikes. Αρχικες συνθηκες: συγκεντρωση R-nFe=15 g/L, συγκεντρωση PS=1 mM, pH=3.4. ..... 106
**Διαγραμμα 4. 2:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της NPX σε συναρτηση με τις ημερες που πραγματοποιηθηκε το πειραμα. Συνολικα, εγιναν 11 Spikes. Αρχικες συνθηκες: συγκεντρωση R-nFe=15 g/L, συγκεντρωση PS=1 mM, pH=3.4. ..... 106
**Διαγραμμα 4. 3:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της TCS σε συναρτηση με τις ημερες που πραγματοποιηθηκε το πειραμα. Συνολικα, εγιναν 11 Spikes. Αρχικες συνθηκες: συγκεντρωση R-nFe=15 g/L, συγκεντρωση PS=1 mM, pH=3.4. ..... 107
**Διαγραμμα 4. 4:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της BPA σε συναρτηση με τις ημερες που πραγματοποιηθηκε το πειραμα.

Συνολικα, εγιναν 11 Spikes. Αρχικες συνθηκες: συγκεντρωση R-nFe=15 g/L, συγκεντρωση PS=1 mM, pH=3.4.....107
**Διαγραμμα 4. 5**: Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της DCF σε συναρτηση με τις ημερες που πραγματοποιηθηκε το πειραμα. Συνολικα, εγιναν 11 Spikes. Αρχικες συνθηκες: συγκεντρωση R-nFe=15 g/L, συγκεντρωση PS=1 mM, pH=3.4.....108
**Διαγραμμα 4. 6**: Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της KTP σε συναρτηση με τις ημερες που πραγματοποιηθηκε το πειραμα. Συνολικα, εγιναν 11 Spikes. Αρχικες συνθηκες: συγκεντρωση R-nFe=15 g/L, συγκεντρωση PS=1 mM, pH=3.4.....108
**Διαγραμμα 4. 7:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου της απομακρυνσης των ουσιων μετα την 1η προσπαθεια αναγεννησης για χρονο επαφης t= 24 h και αναγεννημενη R-nFe με η χωρις NaCl 1 M κατα το τελικο σταδιο επεξεργασιας (pH=3, PS= 1mM, C0=10 mg/L).....110
**Διαγραμμα 4. 8:** Διαγραμματικη απεικονιση της εκροφημενης μαζας των ενωσεων-στοχου ανα γραμμαριο R-nFe χρησιμοποιωντας τρια διαφορετικα υγρα μεσα (HCl 1 M, εξανιο, διαλυμα μεθανολης με περιεκτικοτητα κατ'ογκο 25%. .....111
**Διαγραμμα 4. 9:** Επιδραση της συγκεντρωσης της τελικης επεξεργασιας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με η χωρις NaCl (1 M) κατα το πρωτο σταδιο της συνθεσης της R-nFe στην αποδοση απομακρυνσης της IBU για χρονο επαφης τα 15 min (αρχικη συγκεντρωση PS=1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3-3.5). .....114
**Διαγραμμα 4. 10:** Επιδραση της συγκεντρωσης της τελικης επεξεργασιας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με η χωρις NaCl (1 M) κατα το πρωτο σταδιο της συνθεσης της R-nFe στην αποδοση απομακρυνσης της NPX για χρονο επαφης τα 15 min (αρχικη συγκεντρωση PS=1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3-3.5). .....114
**Διαγραμμα 4. 11**: Επιδραση της συγκεντρωσης της τελικης επεξεργασιας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με η χωρις NaCl (1 M) κατα το πρωτο σταδιο της συνθεσης της R-nFe στην αποδοση απομακρυνσης της TCS για χρονο επαφης τα 15 min (αρχικη συγκεντρωση PS=1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3-3.5). .....115
**Διαγραμμα 4. 12**: Επιδραση της συγκεντρωσης της τελικης επεξεργασιας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με η χωρις NaCl (1 M) κατα το πρωτο σταδιο της συνθεσης της R-nFe στην αποδοση απομακρυνσης της BPA για χρονο επαφης τα 15 min (αρχικη συγκεντρωση PS=1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3-3.5). .....115
**Διαγραμμα 4. 13**: Επιδραση της συγκεντρωσης της τελικης επεξεργασιας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με η χωρις NaCl (1 M) κατα το πρωτο σταδιο της συνθεσης της R-nFe στην αποδοση απομακρυνσης της DCF για χρονο επαφης τα 15 min (αρχικη συγκεντρωση PS=1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3-3.5). .....116

**Διαγραμμα 4. 14:** Επιδραση της συγκεντρωσης της τελικης επεξεργασιας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με η χωρις NaCl (1 M) κατα το πρωτο σταδιο της συνθεσης της R-nFe στην αποδοση απομακρυνσης της KFN για χρονο επαφης τα 15 min (αρχικη συγκεντρωση PS=1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3-3.5). ..... 116
**Διαγραμμα 4. 15**: Επιδραση της προσθηκης NaCl στο 1ο σταδιο της συνθεσης για την απομακρυνση των αναδυομενων μικορυπων με 0 M Conditioning & 2.5 min χρονο επαφης. ..... 117
**Διαγραμμα 4. 16**: Απομακρυνση της IBU απο το συστημα R-nFe/PS σε συναρτηση με τις ημερομηνιες που εγινε το πειραμα κατα τη διαρκεια του οποιου πραγματοποιηθηκαν5 Spikes (αρχικη συγκεντρωση PS= 1mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=..)..... 120
**Διαγραμμα 4. 17:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της NP σε συναρτηση με τον χρονο σε ωρες που εγιναν τα 5 Spikes στο 2ο batch πειραμα. ..... 120
**Διαγραμμα 4. 18:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της NPX σε συναρτηση με τον χρονο σε ωρες που εγιναν τα 5 Spikes στο 2ο batch πειραμα. ..... 121
**Διαγραμμα 4. 19**: Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της TCS σε συναρτηση με τον χρονο σε ωρες που εγιναν τα 5 Spikes στο 2ο batch πειραμα. ..... 121
**Διαγραμμα 4. 20**: Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της BPA σε συναρτηση με τον χρονο σε ωρες που εγιναν τα 5 Spikes στο 2ο batch πειραμα. ..... 122
**Διαγραμμα 4. 21:** Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της DCF σε συναρτηση με τον χρονο σε ωρες που εγιναν τα 5 Spikes στο 2ο batch πειραμα. ..... 122
**Διαγραμμα 4. 22**: Διαγραμματικη απεικονιση του ποσοστου απομακρυνσης της KTP σε συναρτηση με τον χρονο σε ωρες που εγιναν τα 5 Spikes στο 2ο batch πειραμα. ..... 123
**Διαγραμμα 4. 23**: Συγκριση της αποδοσης απομακρυνσης των μικρορυπων-στοχου μεσω του συστηματος R-nFe/PS για χρονο επαφης 15 λεπτα με φρεσκια R-nFe και με αναγεννημενη R-nFe που προεκυψε απο διαφορετικους λογους διαλυματος MeOH25% (v/v) κατα την αναγεννηση {S/L (g/mL)=1/20, 1/40, 1/100}. Πειραματικες συνθηκες: αρχικη συγκεντρωση PS= 1 mM, αρχικη συγκεντρωση μικρορυπων C0=10 mg/L, pH=3. ..... 125
**Διαγραμμα 4. 24**: Συγκριση της αποδοσης απομακρυνσης των μικρορυπων-στοχου μεσω του συστηματος R-nFe/PS για χρονο επαφης 60 λεπτα με φρεσκια R-nFe και με αναγεννημενη R-nFe που προεκυψε απο διαφορετικους λογους διαλυματος MeOH25% κατα την αναγεννηση (S/L=1/20, 1/40, 1/100). ..... 125
**Διαγραμμα 4. 25:** Συγκριση της αποδοσης απομακρυνσης των μικρορυπων-στοχου μεσω του συστηματος R-nFe/PS για χρονο επαφης 24 ωρες με φρεσκια R-nFe και με αναγεννημενη R-nFe που προεκυψε απο διαφορετικους

λογους διαλυματος MeOH25% κατα την αναγεννηση (S/L=1/20, 1/40, 1/100). ..... 126
**Διαγραμμα 4. 26**: Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της IBU στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 127
**Διαγραμμα 4. 27**: Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της NP στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 127
**Διαγραμμα 4. 28:** Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της NPX στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 128
**Διαγραμμα 4. 29:** Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της TCS στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 128
**Διαγραμμα 4. 30**: Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της BPA στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 129
**Διαγραμμα 4. 31:** Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της DCF στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 129
**Διαγραμμα 4. 32**: Ελαχιστο ποσοστο εκροφησης της KTP στην υγρη φαση των διαφορων σταδιων της αναγεννησης (διαλυμα MeOH 25% σε λογους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διαλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διαλυμα εκχυλισματος πρασινου τσαγιου S/L=1g/7.5 mL, διαλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL). ..... 130

## Συντομογραφίες:

| | |
|---|---|
| ΕΕΛ: | Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων |
| ΠΠΠ: | Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος |
| Ι.Π. : | Ισοδύναμος πληθυσμός |
| ECs: | Emerging contaminants, Αναδυόμενοι ρύποι |
| EDCs: | Endocrine disrupting compounds, Ενδοκρινικοί διαταράκτες |
| EDC: | Endocrine System, Ενδοκρινικό Σύστημα |
| EMPs: | Emerging micropollutants, Αναδυόμενοι μικρορύποι |
| Phps: | Pharmaceuticals, Φαρμακευτικές ενώσεις |
| PPCPs: | Pharmaceuticals and personal care products, Φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας |
| NSAIDs ή ΜΣΑΦ: | Non-steroidal anti-inflammatory drugs, Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα |
| NP: | Nonylphenol, Εννεϋλοφαινόλη |
| TCS: | Triclosan, Τρικλοζάνη |
| BPA: | Bisphenol A, Δισφαινόλη Α |
| IBU: | Ibuprofen, Ιμπουπροφαίνη |
| DCF: | Diclofenac, Δικλοφενάκη |
| NPX: | Naproxen, Ναπροξένη |
| KTP: | Ketoprofen, Κετοπροφαίνη |
| nZVI: | Nano Zero Valent Iron, Νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους ή νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου |
| DO: | Dissolved oxygen, Διαλυμένο οξυγόνο |
| T: | Temperature, Θερμοκρασία |
| R-nFe: | Η κατιονική ρητίνη που έχει ενσωματωμένο τον στοιχειακό νανοσίδηρο |
| COD: | Chemical oxygen demand, Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο |
| BOD: | Biochemical oxygen demand, Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο |
| TOC: | Total organic carbon, Ολικός οργανικός άνθρακας |

| | |
|---|---|
| DOC: | Dissolved organic carbon, Διαλυτός οργανικός άνθρακας |
| TDN: | Total dissolved nitrogen, Ολικό διαλυτό άζωτο |
| SPE: | Solid phase extraction, Εκχύλιση στερεής φάσης |
| BSTFA, 1%TMCS: | Bis(trimethylsilyl)trifluoro-acetamide with 1% trimethylchlorosilane, N, O-δις (τριμεθυλσιλυλ) τριφθοροακεταμίδιο με τριμεθυλοχλωροσιλάνιο σε περιεκτικότητα 1% |
| BPA-d16: | Deuterated bisphenol A, Δευτεριωμένη δισφαινόλη Α |
| MCF: | Meclofenamic acid, Μεκλοφαιναμικό οξύ |
| GC-MS: | Gas chromatography-mass spectrometry, Αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας |
| CT: | Contact time, Χρόνος επαφής |
| HRT: | Hydraulic retention time, Υδραυλικός χρόνος επαφής |
| PS: | Persulfate, εννοώντας sodium persulfate που είναι το υπερθειικό νάτριο |

# 1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, μια νέα κατηγορία ρύπων έχει τραβήξει την προσοχή των ερευνητών, γνωστή ως αναδυόμενοι ρύποι (Emerging Contaminants, ECs). Αυτοί οι ρύποι περιλαμβάνουν διάφορες κατηγορίες όπως είναι τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα επιβραδυντικά φλόγας, τα φυτοφάρμακα, τους πλαστικοποιητές και άλλα. Η αύξηση της χρήσης αυτών των ουσιών έχει συνδεθεί με την οικονομική ανάπτυξη. Αναμένεται ότι η ρύπανση από αυτούς τους ρύπους θα ενταθεί, λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, κυρίως σε πυκνοκατοικημένες περιοχές, γεγονός που θα οδηγήσει τόσο σε αύξηση των επιπέδων τους όσο και στον αριθμό των ρυπασμένων οικοσυστημάτων. Στις ανεπτυγμένες χώρες, η χρήση αυτών των ουσιών συνεχίζει να αυξάνεται και η μείωσή τους είναι δύσκολη, καθώς θεωρούνται απαραίτητες για την υγεία και την ποιότητα ζωής.

Οι ECs καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω διάφορων διαδρομών, με τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) να αποτελούν τον κύριο τρόπο εισαγωγής τους, κυρίως στα επιφανειακά ύδατα, καθώς δεν τους απομακρύνουν αποτελεσματικά. Στις ΕΕΛ, οι συγκεντρώσεις των αναδυόμενων μικρορύπων κυμαίνονται από μερικά μg/L έως και ng/L τόσο στα ακατέργαστα όσο και στα επεξεργασμένα λύματα, γεγονός που δείχνει ότι οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας δεν είναι ικανές να διασπάσουν αποτελεσματικά τους περισσότερους από αυτούς τους ρύπους. Παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις αυτών των μικρορύπων στο περιβάλλον είναι χαμηλές, η συχνή παρουσία τους μπορεί να προκαλέσει αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία και στους υδρόβιους οργανισμούς. Ορισμένοι από αυτούς είναι δυνητικά τοξικοί, καρκινογόνοι και ανθεκτικοί, με τάση βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται από την κατηγορία των νανοϋλικών ο στοιχειακός νανοσίδηρος, ο οποίος ενσωματώνεται σε μία ισχυρά κατιονική ρητίνη και συντίθεται με μία πράσινη μέθοδο, αποφεύγοντας τη χρήση τοξικών χημικών. Ακόμη, ο στοιχειακός νανοσίδηρος συνδυάζεται με υπερθειικό νάτριο, αφού ως μέταλλο μετάπτωσης παρουσία οξειδωτικού μέσου έχει τη δυνατότητα σχηματισμού θειικών ριζών, που είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές στην αποδόμηση μικροοργανικών ρύπων.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής μελέτης είναι η διερεύνηση των εναλλακτικών μεθόδων αναγέννησης του ενσωματωμένου σε ρητίνη στοιχειακού νανοσιδήρου για την απομάκρυνση των μικροοργανικών ενώσεων από τα λύματα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από τα εξής κεφάλαια:

- ✓ Κεφάλαιο 1ο : Εισαγωγή
- ✓ Κεφάλαιο 2ο : Βιβλιογραφική ανασκόπηση στην οποία παρουσιάζονται γενικές πληροφορίες για τους αναδυόμενους μικρορύπους και τις φαρμακευτικές ενώσεις και ειδικότερα για τις ενώσεις που μελετώνται και πειραματικά, καθώς επίσης και πληροφορίες για τη νανοτεχνολογία και τον στοιχειακό νανοσίδηρο (δομή, ιδιότητες, χαρακτηριστικά & μηχανισμοί δράσης). Επίσης, αναλύονται ορισμένες από τις μεθόδους απομάκρυνσης των ECs (φυσικές και χημικές), καθώς και ο συνδυασμός της νανοτεχνολογίας με προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης και πιο συγκεκριμένα η ενεργοποίηση του PS μέσω του nZVI. Τέλος γίνεται αναφορά στην αναγέννηση των υλικών (ενεργού άνθρακα & νανοσύνθετων υλικών).
- ✓ Κεφάλαιο 3ο : Γίνεται παρουσίαση των υλικών που χρησιμοποιούνται κατά την πειραματική διαδικασία, της σύνθεσης του νανοσύνθετου υλικού, η περιγραφή των πειραμάτων (πρωτόκολλα) & η αναλυτική μέθοδος μέτρησης των ενώσεων- στόχου.
- ✓ Κεφάλαιο 4ο : Παρουσίαση αποτελεσμάτων
- ✓ Κεφάλαιο 5ο : Παρουσίαση των συμπερασμάτων
- ✓ Κεφάλαιο 6ο : Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα
- ✓ Κεφάλαιο 7ο : Βιβλιογραφία

# 2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

## 2.1 Μικρορύποι - Ρύποι Αναδυόμενης Ανησυχίας

Η παρουσία των μικρορύπων στα υδατικά οικοσυστήματα έχει αποτελέσει ένα σημαντικό πρόβλημα για την επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Οι μικρορύποι γνωστοί και ως ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας (Contaminants of emerging concern, CECs), εκπέμπονται στο περιβάλλον από διάφορες πηγές. Η απομάκρυνση των μικρορύπων από τα λύματα είναι απαραίτητη προκειμένου να αποφευχθούν οι επικίνδυνες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Για την απομάκρυνση των μικρορύπων, επιστήμονες και μηχανικοί περιβάλλοντος έχουν χρησιμοποιήσει πληθώρα βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών (Khan et al., 2022).

Η αντιμετώπιση των ρύπων αναδυόμενης ανησυχίας είναι ζωτικής σημασίας για αρκετούς λόγους. Ένας από αυτούς τους λόγους έχει να κάνει με τις επιπτώσεις που έχουν οι ουσίες αυτές στο περιβάλλον. Η κατανόηση της παρουσίας και των επιπτώσεών τους θα επιτρέψει την καλύτερη διαχείριση και προστασία των περιβαλλοντικών πόρων. Παράλληλα οι ουσίες αυτές, μπορεί να αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία, ειδικά αν βρίσκονται σε πόσιμο νερό ή σε πηγές τροφής. Η αναγνώριση και η παρακολούθησή τους βοηθά στην αντιμετώπιση των πιθανών κινδύνων για την υγεία και στη διασφάλιση της δημόσιας ασφάλειας. Η μελέτη των ουσιών αυτών περιλαμβάνει κατανόηση των περιβαλλοντικών διαδικασιών, όπως η μεταφορά και η μετασχηματιστική συμπεριφορά των χημικών, καθώς και τη συμπεριφορά των ρυπογόνων ουσιών σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Με την προσεκτική αντιμετώπιση των αναδυόμενων ουσιών, είναι δυνατόν να προληφθούν ή να ελαχιστοποιηθούν πιθανές αρνητικές επιπτώσεις πριν αυτές γίνουν διαδεδομένες ή σοβαρές (Mishra et al., 2023).

Οι προσπάθειες οργανισμών όπως ο NORMAN στη συστηματική συλλογή δεδομένων και στην κατάταξη προτεραιοτήτων σχετικά με τις αναδυόμενες ουσίες είναι ουσιώδεις για την ενημερωμένη λήψη αποφάσεων και την αποτελεσματική διαχείριση του περιβάλλοντος.

Πιο συγκεκριμένα, ο μη κερδοσκοπικός οργανισμός NORMAN αποτελεί ένα δίκτυο εργαστηρίων αναφοράς, ερευνητικών κέντρων και συναφών οργανισμών για την παρακολούθηση αναδυόμενων περιβαλλοντικών ουσιών. Σύμφωνα με αυτόν, γίνεται μια διαφοροποίηση μεταξύ των «αναδυόμενων ουσιών» και των «αναδυόμενων μικρορύπων», η οποία ορίζει τις παραπάνω έννοιες ως εξής:

- **"Αναδυόμενες ουσίες"** μπορούν να οριστούν ως ουσίες που έχουν εντοπιστεί στο περιβάλλον, αλλά που επί του παρόντος δεν περιλαμβάνονται σε προγράμματα παρακολούθησης σε επίπεδο ΕΕ και η τύχη, η συμπεριφορά και τα (οικο)τοξικολογικά τους αποτελέσματα δεν είναι επαρκώς κατανοητά.
- **"Αναδυόμενοι μικρορύποι"** μπορούν να οριστούν ως ρύποι που επί του παρόντος δεν περιλαμβάνονται σε προγράμματα κανονικής παρακολούθησης σε ευρωπαϊκό επίπεδο και που μπορεί να είναι υποψήφιοι για μελλοντική ρύθμιση, ανάλογα με την έρευνα για την (οικο)τοξικότητά τους, τις πιθανές επιδράσεις στην υγεία και τα δεδομένα παρακολούθησης σχετικά με την εμφάνισή τους στα διάφορα περιβάλλοντα (http://www.norman-network.net).

Σύμφωνα με τους Chavoshani et al., (2020), ως ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας ή μικρορρύποι (emerging micropollutants, EMPs) ορίζονται οι συνθετικές ή φυσικές ενώσεις που απελευθερώνονται από σημειακές και μη σημειακές πηγές, οι οποίες καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον σε χαμηλή συνήθως συγκέντρωση. Παρόλο που αυτές οι ουσίες, συχνά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, προέρχονται από διάφορες πηγές και μπορούν να έχουν αρνητικές επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στα υδατικά οικοσυστήματα. Το γεγονός ότι δεν παρακολουθούνται συχνά καθιστά ακόμα πιο δύσκολο τον τρόπο αντιμετώπισης των επιπτώσεών τους με αποτελεσματικό τρόπο.

Ένας ακόμα ορισμός που έχει δοθεί σύμφωνα με τους Kumar et al., (2022), ως ρύποι αναδυόμενης ανησυχίας (emerging contaminants, ECs) ορίζονται οι χημικές ενώσεις που είναι συνθετικές ή φυσικές ή οποιοιδήποτε μικροοργανισμοί που δεν παρακολουθούνται συχνά στο περιβάλλον, αλλά έχουν τη δυνατότητα να εισέλθουν σε αυτό και να προκαλέσουν γνωστές ή πιθανές δυσμενείς οικολογικές ή ανθρώπινες επιπτώσεις στην υγεία.

Σύμφωνα με τους Abdulrazaq et al., (2020), οι μικρορύποι κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- φαρμακευτικά προϊόντα (παράνομα και συνταγογραφούμενα φάρμακα),
- προϊόντα προσωπικής φροντίδας (καλλυντικά, απολυμαντικά, οικιακά βιοκτόνα, πρόσθετα τροφίμων),
- βιομηχανικές χημικές ουσίες (πρόσθετα τροφίμων, φυτοφάρμακα, πολυχλωριομένα διφαινύλια, επιβραδυντικά φλόγας, αντιμικροβιακές ουσίες),
- παραπροϊόντα απολύμανσης (από εργοστάσια επεξεργασίας νερού: νιτροζαμίνες, αλονιτρομεθάνες, αλοακετονιτρίλες, τριχλωρομεθάνες),
- τοξίνες αλγών (τοξικές ουσίες που απελευθερώνονται από ορισμένα φύκια: κυανοτοξίνες),
- βιοκτόνα και μεταβολίτες τους (φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα).

Τα φαρμακευτικά προϊόντα ως αναδυόμενοι ρύποι περιλαμβάνουν δραστικές χημικές ουσίες που περιέχονται σε παράνομα και νόμιμα συνταγογραφούμενα και μη συνταγογραφούμενα φάρμακα για ανθρώπους και ζώα. Χημικές ενώσεις, που βρίσκονται επίσης σε απολυμαντικά, βιοκτόνα, συντηρητικά και προϊόντα προσωπικής υγιεινής και ομορφιάς. Τα φάρμακα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) κατηγοριοποιούνται βάσει του προϊόντος προς κατανάλωση και των χρήσεών τους (Okoye et al., 2022).

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις των μικρορύπων στις απορρίψεις όμβριων υδάτων μπορεί να υπερβούν τις οριακές τιμές ποιότητας του νερού (Mutzner et al., 2022). Οι συγκεντρώσεις που βρίσκονται οι μικρορύποι είναι της τάξης των nanogram (ng/L) έως microgram (μg/L) ανά λίτρο (Khan et al., 2020). Οι μικρορύποι μπορούν να εντοπιστούν τόσο σε επιφανειακά νερά όσο και σε υπόγεια ύδατα, λόγω της ευρείας παρουσίας οργανικών μικρορύπων , των μεταβολιτών τους και των προϊόντων μετασχηματισμού τους. Οι αναδυόμενοι μικρορύποι έχουν βρεθεί σε διάφορα μέσα στο περιβάλλον, όπως είναι οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTP), εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού (DWTP), ταμιευτήρες πόσιμου νερού, υπόγεια ύδατα, επιφανειακά ύδατα, ποτάμια και θάλασσες, τα οποία επιδεικνύουν την ελεύθερη κίνησή τους μέσα στο περιβάλλον με μη ελεγχόμενο τρόπο (López-Pacheco et al., 2019). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αποτελούν απειλή για τα υδατικά συστήματα για δεκαετίες, λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής τους στα

υπόγεια ύδατα. Τα επιφανειακά ύδατα φαίνεται να περιέχουν πολύ μεγαλύτερη ποικιλία ενώσεων, σε σύγκριση με τα υπόγεια ύδατα (Lapworth et al., 2012).

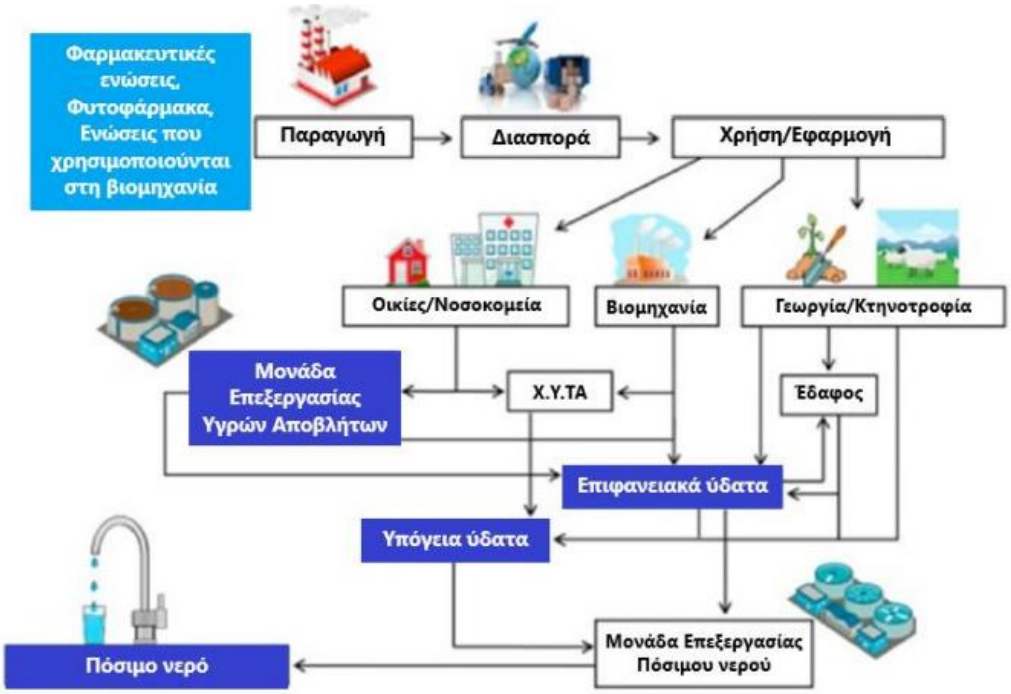
Πολλές χημικές ενώσεις χρησιμοποιούνται καθημερινά σε νοικοκυριά, νοσοκομεία και βιομηχανίες, εισχωρώντας, επομένως, στα αστικά λύματα (π.χ. μέσω των απεκκρίσεων και των απορρίψεων στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο) και καταλήγοντας στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (wastewater treatment plants, WWTPs) (Kennes-Veiga et al., 2022). Οι υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων βασίζονται κυρίως σε βιολογικές επεξεργασίες που δεν έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση μικρορρύπων, με αποτέλεσμα την παρουσία τους στα λύματα (Kennes-Veiga et al., 2021). Ωστόσο, τα συστήματα επεξεργασίας λυμάτων που χρησιμοποιούν ενεργό ιλύ έχουν δείξει σε κάποιο βαθμό μια μικρή απομάκρυνση ορισμένων μικρορύπων (Bourgin et al., 2018).

Τα λύματα είναι μία από τις κύριες πηγές ECs στο περιβάλλον και τα επιφανειακά ύδατα περιέχουν τα μεγαλύτερα φορτία ECs (Lapworth et al., 2012). Επομένως οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), αποτελούν μία από τις βασικές πηγές από τις οποίες εισέρχονται οι μικρορύποι στο περιβάλλον. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες δημιουργούν απόβλητα και αυξανόμενα επίπεδα ρύπανσης του νερού, λόγω της άμεσης απόρριψης τόσο οργανικής όσο και ανόργανης ύλης, που αποτελούνται κυρίως από απορρυπαντικά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, φάρμακα και χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε γεωργικές δραστηριότητες (αγροτοξικά) (Barcelo and Lopez, 2008 Samer, 2015, Rizzo et al., 2019). Αυτές οι απορρίψεις, όταν πραγματοποιούνται απευθείας στα επιφανειακά ύδατα, συμβάλλουν στη σημαντική μείωση της ποιότητας του νερού και στην ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών που επηρεάζουν τα γύρω οικοσυστήματα (Petrovi´c et al., 2003).

Πιο συγκεκριμένα οι κυριότερες πηγές ECs μπορούν να θεωρηθούν οι εξής:

- εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων: οικιακές απεκκρίσεις, που περιέχουν χρησιμοποιημένα και ληγμένα φάρμακα
- βιομηχανίες παραγωγής φαρμάκων: βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν υπολειμματικές συγκεντρώσεις φαρμάκων
- νοσοκομεία: απόρριψη αποβλήτων και φαρμάκων που έχουν λήξει.
- κτηνοτροφικές μονάδες: από ενέσεις φαρμάκων και ορμονών στα ζώα

- υδατοκαλλιέργειες: ορμόνες που χρησιμοποιούνται για τη διατροφή των ψαριών και η προσθήκη αντιβιοτικών στην τροφή και στο νερό (Pal et al., 2010).




***Εικόνα 2. 1****:*Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον. Προέλευση: Ahmed et al. (2021), μετά από προσαρμογή.

Οι διαδικασίες που εφαρμόζονται συνήθως στις εγκαταστάσεις αυτές (WWTPs), ως επί το πλείστο δεν εξασφαλίζουν την επαρκή απομάκρυνση των OMPs, επομένως η επεξεργασμένη εκροή μπορεί να περιέχει μια ευρεία ποικιλία από αυτές τις ενώσεις. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα επεξεργασμένα λύματα έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια για την άρδευση των καλλιεργειών υπό περιπτώσεις, σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας, το οποίο χρήζει περαιτέρω διερευνήσεις όσον αφορά την παρουσία μικρορύπων. Η συνεχής απελευθέρωση αυτού του τύπου ενώσεων θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στο υδάτινο σύστημα, αλλάζοντας σημαντικά τόσο τη βιοποικιλότητα, όσο και τους βιογεωχημικούς κύκλους και σε ορισμένες περιπτώσεις, ακόμη και να προκαλέσουν δυσμενείς συνέπειες στη δημόσια υγεία (Barizon et al., 2020).

## 2.2 Νομοθετικό Πλαίσιο

Οι απαιτήσεις για αποχέτευση, επεξεργασία και διάθεση των αστικών υγρών αποβλήτων, καθορίζονται σύμφωνα με την εκάστοτε νομοθεσία. Στην Ελλάδα η ισχύουσα νομοθεσία περιλαμβάνεται στην Κοινή Υπουργική Απόφαση (ΚΥΑ) 5673/400 της 14/03/1997, η οποία εναρμονίζει την Ελληνική Νομοθεσία με την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης «για τη διαχείριση των αστικών υγρών αποβλήτων».

Η οδηγία 91/271/ΕΟΚ αποσκοπεί στην προστασία του περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις της διάθεσης των αστικών λυμάτων αλλά και των βιομηχανικών αποβλήτων. Με βάση τον ισοδύναμο πληθυσμό των πόλεων ή οικισμών καθώς και το είδος του αποδέκτη (κανονικός, ευαίσθητος, λιγότερο ευαίσθητος) των επεξεργασμένων λυμάτων, καθορίζεται ο βαθμός επεξεργασίας που απαιτείται. Επίσης, η οδηγία καθορίζει τα ανώτατα όρια των ποιοτικών χαρακτηριστικών των επεξεργασμένων λυμάτων. Η οδηγία συμβάλλει επίσης στην προστασία της δημόσιας υγείας, ειδικά όταν τα λύματα απορρίπτονται σε θαλάσσια ύδατα ή χρησιμοποιούνται για την άντληση πόσιμου νερού. Επιπλέον, προωθεί τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και ενθαρρύνει τη χρήση λύσεων όπως οι τεχνητοί υγρότοποι για την επεξεργασία και απόρριψη των λυμάτων.

Το 1998, η επιτροπή εξέδωσε την οδηγία 98/15/ΕΚ προκειμένου να γίνει τροποποίηση της οδηγίας 91/271/ΕΟΚ, προκειμένου να διευκρινιστούν οι απαιτήσεις της οδηγίας σχετικά με την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας σε ευαίσθητες περιοχές που υπόκεινται σε ευτροφισμό. Επίσης μετά από δύο χρόνια θεσπίζεται η οδηγία 2000/60/ΕΚ, γνωστή ως και οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά, όπου ο σκοπός της είναι μια βιώσιμη πολιτική των υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Αποσκοπεί στην προστασία των επιφανειακών (ποτάμια, λιμναία, μεταβατικά και παράκτια) αλλά και υπογείων υδάτων.

Η Οδηγία 2008/105/ΕΚ καθορίζει τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ), για ουσίες προτεραιότητας και ορισμένους άλλους ρύπους, δίνοντας έτσι για κάθε ουσία την ετήσια μέση τιμή και τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση στα επιφανειακά ύδατα, τροποποιεί και συμπληρώνει τον ήδη υπάρχοντα κατάλογο με τις ουσίες προτεραιότητας και τον χαρακτηρισμό ορισμένων ως επικίνδυνες, έχοντας ως στόχο

την επίτευξη καλής χημικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων. Η Οδηγία 2013/39/ΕΕ τροποποιεί τις οδηγίες 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ, όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Ειδικότερα, γίνεται αναθεώρηση των ΠΠΠ για ουσίες προτεραιότητας και ορισμένες άλλες ρυπογόνες ουσίες και επανεξετάσεται ο κατάλογος των ουσιών προτεραιότητας και των χαρακτηριζόμενων σε αυτόν ως επικίνδυνων ουσιών.

Παράλληλα όσον αφορά το πλαίσιο των στόχων της Πράσινης Συμφωνίας και της επίτευξης κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050, προωθεί την ενεργειακή αποδοτικότητα και τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, προσφέροντας μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για τη διαχείριση των αστικών λυμάτων με βάση την προστασία του περιβάλλοντος και την προαγωγή της βιωσιμότητας. Για να εξασφαλιστεί ότι τα αστικά λύματα υπόκεινται σε αποτελεσματική επεξεργασία πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον, όλα τα αστικά λύματα από οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό (ι.π.) 750 και πάνω θα πρέπει να συγκεντρώνονται σε συγκεντρωτικά αποχετευτικά δίκτυα. Εάν αυτά τα δίκτυα δεν είναι διαθέσιμα ή δεν συνδέονται μεταξύ τους, τα κράτη μέλη θα πρέπει να προωθούν και να υποστηρίζουν τη συνεργασία μεταξύ των μικρών δήμων για τη συλλογική διαχείριση των λυμάτων. Αυτή η κοινή διαχείριση μπορεί επίσης να οδηγήσει σε μείωση του κόστους (από Έκθεση - A9-0276/2023 Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου) (Torvalds N., 2024).

Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει νομοθετικό πλαίσιο σε κοινοτικό ή σε εθνικό επίπεδο που να θεσπίζει επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης για αναδυόμενους ρύπους πέρα από λίγες μόνο εξαιρέσεις. Πιο συγκεκριμένα, από τις ουσίες με τις οποίες θα ασχοληθεί η παρούσα διπλωματική, μόνο για τις συγκεντρώσεις της εννεϋλοφαινόλης σε υδάτινους αποδέκτες έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια. Σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) της απόφασης υπ' αριθμόν οικ. 170766 (2016) η εννεϋλοφαινόλη (4-εννεϋλοφαινόλη), για τα επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας αλλά και για τα λοιπά επιφανειακά ύδατα προτείνεται να έχει ετήσια μέση τιμή 0.3 μg/L, ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση τόσο για τα επιφανειακά ενδοχώρας όσο και για τα λοιπά επιφανειακά ύδατα ορίζεται στα 2 μg/L. Από την άλλη, η EPA δίνοντας κατευθυντήριες οδηγίες για την ποιότητα των νερών, προτείνει για τις συγκεντρώσεις της εννεϋλοφαινόλης στα επιφανειακά ύδατα να μην ξεπερνάει τα 6.6 μg/L και στο θαλασσινό νερό να είναι κάτω από 1.7 μg/L (Brooke & Thursby, 2005).

Η πρόταση αναθεώρησης της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ για την «Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων», που εκδόθηκε τον Οκτώβριο του 2022 επικεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό στους ρύπους αναδυόμενης ανησυχίας, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών μικρορύπων (OMPs), και απαιτεί την απομάκρυνση ορισμένων από αυτούς από τα λύματα στις μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων (WWTPs). Πολλές ερευνητικές εργασίες μέχρι σήμερα έχουν αναφέρει την ύπαρξη ενός ευρέως φάσματος οργανικών μικρορύπων (OMP) κατά την εισροή τους στις ΕΕΛ και έχουν δοκιμαστεί πολλές τεχνολογίες για την αφαίρεσή τους τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε πιλοτική κλίμακα. (Gutierrez et al., 2024). Ορισμένοι από αυτούς τους μικρορύπους είναι επικίνδυνοι για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον ακόμη και σε μικρές ποσότητες. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να θεσπιστεί ένα πρόσθετο επίπεδο επεξεργασίας, δηλαδή τεταρτοβάθμια επεξεργασία, προκειμένου να διασφαλιστεί η απομάκρυνση μεγάλου φάσματος μικρορύπων από τα αστικά λύματα. Η τεταρτοβάθμια επεξεργασία θα πρέπει αρχικά να επικεντρωθεί στους οργανικούς μικρορύπους, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν σημαντικό μέρος της ρύπανσης και για τους οποίους έχουν ήδη σχεδιαστεί τεχνολογίες απομάκρυνσης. Η επεξεργασία θα πρέπει να συνάδει με την οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου «Οδηγία Πλαίσιο για τα Ύδατα» και να επιβάλλεται με βάση την αρχή της προφύλαξης σε συνδυασμό με μια προσέγγιση βάσει κινδύνου. Ως εκ τούτου, όλοι οι σταθμοί επεξεργασίας αστικών λυμάτων με ι.π. 150.000 και άνω θα πρέπει να παρέχουν τεταρτοβάθμια επεξεργασία, δεδομένου ότι οι εν λόγω εγκαταστάσεις αντιπροσωπεύουν σημαντικό μερίδιο των απορρίψεων μικρορύπων στο περιβάλλον και η απομάκρυνση των μικρορύπων στους σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε τέτοια κλίμακα είναι οικονομικά αποδοτική. Για τους οικισμούς με ι.π. μεταξύ 35.000 και 150.000, τα κράτη μέλη θα πρέπει να υποχρεούνται να εφαρμόζουν τεταρτοβάθμια επεξεργασία σε περιοχές που χαρακτηρίζονται ευαίσθητες στη ρύπανση από μικρορύπους βάσει σαφών κριτηρίων, τα οποία θα πρέπει να προσδιορίζονται. Αυτά τα κριτήρια θα πρέπει να αντανακλούν ιδιαιτέρως τους κινδύνους που σχετίζονται με τα μικροπλαστικά και τις ενώσεις PFAS. Στις περιοχές αυτές θα πρέπει να περιλαμβάνονται τοποθεσίες όπου η απόρριψη επεξεργασμένων αστικών λυμάτων σε υδατικά συστήματα ακολουθείται από χαμηλή αναλογία αραίωσης ή όπου τα υδατικά συστήματα υποδοχής χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πόσιμου νερού ή ως ύδατα κολύμβησης. Προκειμένου να αποφευχθεί η απαίτηση εφαρμογής τεταρτοβάθμιας επεξεργασίας για οικισμούς με ι.π. μεταξύ 35.000 και 150.000, τα κράτη μέλη θα πρέπει

να υποχρεούνται να αποδεικνύουν την απουσία κινδύνων για το περιβάλλον ή για τη δημόσια υγεία, βάσει τυποποιημένης μεθοδολογίας εκτίμησης κινδύνου. Προκειμένου να δοθεί στα κράτη μέλη επαρκής χρόνος για να σχεδιάσουν και να παραδώσουν τις αναγκαίες υποδομές, η απαίτηση για τεταρτοβάθμια επεξεργασία θα πρέπει να τεθεί σε εφαρμογή σταδιακά [να προστεθεί η ημερομηνία 15 έτη μετά την έναρξη ισχύος της παρούσας οδηγίας] με σαφείς ενδιάμεσους στόχους (Έκθεση της Επιτροπής Περιβάλλοντος, Δημόσιας Υγείας και Ασφάλειας των Τροφίμων A9-0276/2023) (Torvalds N., 2024).

Άλλα δεδομένα θα χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση ειδικά των επιπτώσεων της Οδηγίας στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων (urban waste water treatment directive, UWWTD) . Αυτά περιλαμβάνουν κυρίως δεδομένα που προέρχονται από τις οδηγίες-πλαίσια για το νερό και τη θάλασσα σχετικά με την ποιότητα των υδάτων (ποταμοί, λίμνες και θάλασσες).

Μια πρώτη εις βάθος αξιολόγηση της αναθεωρημένης οδηγίας μπορεί να αναμένεται έως το 2030, όταν οι περισσότερες επενδύσεις θα πρέπει να έχουν γίνει στις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις. Αυτή η πρώτη αξιολόγηση θα καταστήσει δυνατή την αξιολόγηση της επιτυχίας της αναθεωρημένης οδηγίας και των εναπομεινάντων προκλήσεων που συνδέονται με την εφαρμογή της. Εάν χρειαστεί, θα μπορούσαν να προβλεφθούν διορθωτικά μέτρα για να εξασφαλιστεί η πλήρης εφαρμογή της. Μια άλλη αξιολόγηση θα μπορούσε να εξεταστεί πριν από το 2040 για να προετοιμαστεί μια πιθανή αναθεώρηση της οδηγίας. Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά στον πίνακα 2.1 (Sajna R., 2011).

***Πίνακας 2. 1****:*Σχέδια υλοποίησης και ρυθμίσεις παρακολούθησης, αξιολόγησης και υποβολής εκθέσεων. *Προέλευση:* ***(****(Sajna R., 2011) - (Ευρωπαϊκή Επιτροπή 2022/0345 (COD),* μετά από προσαρμογή.

| | 2025 | 2030 | 2035 | 2040 |
|---|---|---|---|---|
| **Υπερχείλιση όμβριων υδάτων και αστική απορροή (νερά βροχής)** | Παρακολούθηση στο πεδίο | Ολοκληρωμένα σχέδια για οικισμούς >100.000 ι.κ. + εντοπισμός περιοχών σε κίνδυνο | ολοκληρωμένα σχέδια για οικισμούς σε κίνδυνο μεταξύ 10 και 100.000 ι.κ. | Ενδεικτικός στόχος της Ε.Ε. σε ισχύ για όλους τους οικισμούς > 10.000 ι.κ. |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Κατάλληλα ιδιωτικά συστήματα (individual appropriate systems, IAS)** | Τακτική επιθεώρηση σε όλα τα κράτη μέλη + υποβολή εκθέσεων για κράτη μέλη με πολλά IAS | Πρότυπα Ε.Ε για τα IAS | | |
| **Μικρής κλίμακας οικισμοί** | Νέα κατώτατα όρια των 1.000 ι.κ. | Συμμόρφωση όλων των οικισμών >1.000 ι.κ. | | |
| **Άζωτο και φώσφορος** | Προσδιορισμός περιοχών σε κίνδυνο (οικισμοί από 10 – 100.000 ι.κ.) | Ενδιάμεσος στόχος για απομάκρυνση N/P για εγκαταστάσεις> 100.000 ι.κ. + νέα πρότυπα | Αφαίρεση N/P σε όλες τις εγκαταστάσεις > 100.000 ι.κ. + ενδιάμεσος στόχος για περιοχές σε κίνδυνο | Αφαίρεση N/P σε όλες τις περιοχές που κινδυνεύουν (μεταξύ 10 και 100.000 ι.κ.) |
| **Μικρορύποι** | Θέσπιση διευρυμένων προγραμμάτων ευθύνης παραγωγού | Εντοπισμός περιοχών σε κίνδυνο (10 – 100.000 ι.κ.) + ενδιάμεσος στόχος για τις παραπάνω εγκαταστάσεις | Εξοπλισμός όλων των εγκαταστάσεων > 100.000 ι.κ. + ενδιάμεσος στόχος για περιοχές σε κίνδυνο | Όλες οι εγκαταστάσεις των περιοχών σε κίνδυνο εξοπλισμένες με προηγμένη επεξεργασία |
| **Ενέργεια** | Ενεργειακοί έλεγχοι για εγκαταστάσεις > 100.000 ι.κ. | Έλεγχοι για όλες τις εγκαταστάσεις > 10.000 ι.κ. Ενδιάμεσος στόχος | Ενδιάμεσος στόχος για ενεργειακή ουδετερότητα | Τήρηση ενεργειακής ουδετερότητας και μείωση των σχετικών αερίων του θερμοκηπίου |

Στον τομέα της επαναχρησιμοποίησης του ανακτημένου νερού, τα θεσπισμένα όρια για αναδυόμενους μικρορύπους είναι περιορισμένα. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία για την επαναχρησιμοποίηση του νερού (Υπουργική Απόφαση 145116 / 08-11-2011, όπως τροποποιήθηκε από την 191002/ 09-09-2013), υπάρχουν συγκεκριμένες τιμές για τα βαρέα μέταλλα στα επεξεργασμένα λύματα από ΕΕΛ που έχουν πάνω από 2000 ισοδύναμο πληθυσμό. Όσον αφορά τους αναδυόμενους μικρορύπους, έχουν τεθεί όρια μόνο για ορισμένες ενώσεις, όπως η εννεϋλοφαινόλη, για ΕΕΛ που εξυπηρετούν πάνω από 100.000 ισοδύναμους κατοίκους. Η μέγιστη συγκέντρωση της εννεϋλοφαινόλης στα ανακτημένα υγρά απόβλητα που προορίζονται για επαναχρησιμοποίηση είναι 2 μg/L.

Για την επαναχρησιμοποίηση στη γεωργία, σύμφωνα με τον τελευταίο Κανονισμό της ΕΕ για τις ελάχιστες απαιτήσεις επαναχρησιμοποίησης υδάτων (2020/741/ΕΕ), δεν έχουν θεσπιστεί συγκεκριμένες μέγιστες οριακές τιμές για τις συγκεντρώσεις αναδυόμενων μικρορύπων στο ανακτημένο νερό. Ο κανονισμός αναφέρει ότι βαρέα μέταλλα, βιοκτόνα, υποπροϊόντα απολύμανσης, φάρμακα και άλλες ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των μικρορύπων και των μικροπλαστικών, θα αξιολογούνται ως πρόσθετες απαιτήσεις για την ποιότητα του νερού και την παρακολούθηση, όταν αυτό κρίνεται αναγκαίο και σκόπιμο για την προστασία του περιβάλλοντος, της ανθρώπινης υγείας και της υγείας των ζώων, ιδίως όταν υπάρχουν σαφή επιστημονικά στοιχεία ότι οι κίνδυνοι προέρχονται από το ανακτημένο νερό και όχι από άλλες πηγές.

## Παράδειγμα Ελβετίας:

Η μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Schönau (WWTP) του GVRZ (Gewässerschutzverband der Region Zugersee-Küssnachtersee-Ägerisee, Zugersee-Küssnachtersee-Ägerisee Regional Water Protection Association) επεξεργάζεται τα λύματα 14 δήμων της Κεντρικής Ελβετίας. Με τον σημερινό πληθυσμό των 150.000 κατοίκων, αυτός είναι ένας από τους μεγαλύτερους σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων της Ελβετίας και συμβάλλει σημαντικά στην πρόληψη της ρύπανσης των υδάτων στην περιοχή.

Η Ελβετία έχει αναλάβει πρωτοποριακό ρόλο στο θέμα της υδατικής ρύπανσης και έχει δημιουργήσει νομικά και επιστημονικά θεμέλια. Έθεσε σαν στόχο να εξαλειφθούν 12

μικρορύποι σε ποσοστό πάνω από 80% σε σχέση με το εισερχόμενο φορτίο τους σε περίπου 120 μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν είτε την προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα σε μορφή σκόνης (PAC) ή κόκκων (GAC), είτε την οξείδωση με όζον, είτε έναν συνδυασμό αυτών των διαδικασιών, οι οποίες αναλύονται στο κεφάλαιο 2.5 . Η ομοσπονδιακή κυβέρνηση έχει δημιουργήσει ένα ταμείο για να μην θέσει άδικα σε μειονεκτική θέση τις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και τους κατοίκους που συνδέονται με αυτές. Κάθε κάτοικος Ελβετίας θα πληρώνει ετήσια συνεισφορά 9 CHF σε αυτό το ταμείο μέχρι το 2034. Τα χρήματα θα χρησιμοποιηθούν για την παροχή έως και 75% της οικονομικής στήριξης που απαιτείται για επενδύσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες υποχρεούνται να εξαλείψουν τους μικρορύπους. Οι συνδεδεμένοι κάτοικοι θα εξαιρεθούν από αυτή τη χρέωση μόλις μια μονάδα κατασκευάσει ένα νέο στάδιο επεξεργασίας και το στάδιο είναι σε λειτουργία (AFRY, 2020).

Η παραπάνω αναβάθμιση θα διεκπεραιωθεί μόνο για τις ΕΕΛ που πληρούν ένα από τα ακόλουθα τρία κριτήρια επιλογής, τα οποία στοχεύουν στην επίτευξη περιβαλλοντικών βελτιώσεων με αποδεκτό κόστος:

- ✓ Μεγάλες ΕΕΛ με εξυπηρέτηση ισοδύναμου πληθυσμού μεγαλύτερου από 80.000.
- ✓ Μεσαίου μεγέθους ΕΕΛ (24.000-80.000 Ι.Π) που διαθέτουν τα επεξεργασμένα λύματα σε μικρά ποτάμια με χαμηλή δυνατότητα αραίωσης.
- ✓ Μεσαίου μεγέθους ΕΕΛ (24.000-80.000 Ι.Π) που διαθέτουν τα επεξεργασμένα λύματα σε υδάτινα σώματα που χρησιμοποιούνται για πόσιμο νερό.

Ο συνδυασμός της οζόνωσης και του ενεργού άνθρακα, έδειξε τη καλύτερη εφαρμογή για την απομάκρυνση του 80% των ανιχνευόμενων αναδυόμενων μικρορύπων στα λύματα (OECD, 2019a).

## 2.3 Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

Σύμφωνα με το Εθνικό Ινστιτούτο Επιστημών Περιβαλλοντικής Υγείας (National Institute of Environmental Health Sciences), σαν ενδοκρινικοί διαταράκτες (endocrine-disrupting chemicals, EDCs), ορίζονται οι χημικές ουσίες που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα. Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς και έχουν την ικανότητα να μιμούνται, να εμποδίζουν ή να παρεμβαίνουν στις ορμόνες του σώματος, οι οποίες αποτελούν μέρος του ενδοκρινικού συστήματος. Αυτές οι χημικές ουσίες συνδέονται με ένα ευρύ φάσμα προβλημάτων υγείας (National Institute of Environmental Health Sciences, 2024). Στην εικόνα 2.2 που απεικονίζεται παρακάτω, παρουσιάζεται η κατανομή που έχουν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες στο περιβάλλον.

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (united states environmental protection agency, USEPA), οι EDCs μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

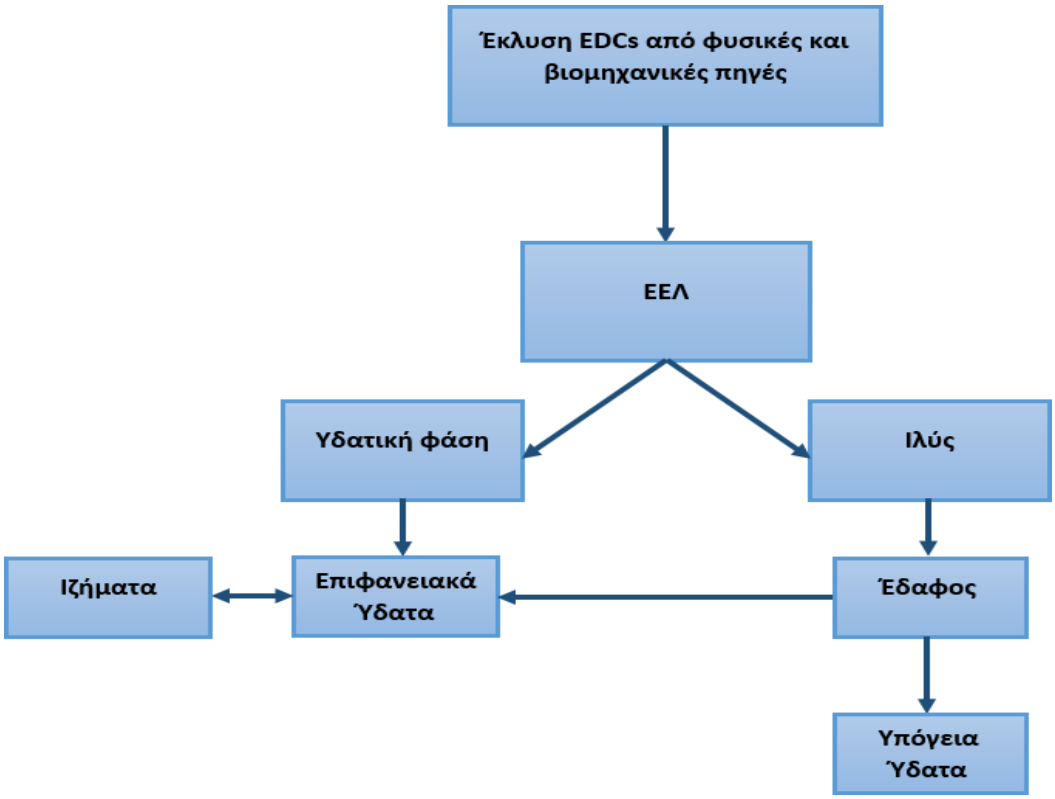
- ❖ αυτές που εμφανίζονται φυσικά και
- ❖ αυτές που συντίθενται από τον άνθρωπο.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες δεν καθορίζονται από τη χημική δομή τους, καθώς δεν παρουσιάζουν δομικές ομοιότητες ή κοινές χημικές ιδιότητες. Αντίθετα, καθορίζονται από τις βιολογικές τους δράσεις. Οι EDCs ασκούν τα αποτελέσματά τους μέσω των εξής μηχανισμών:

- ✓ έχουν την ικανότητα τόσο να μιμούνται όσο και να ανταγωνίζονται τις επιδράσεις των ορμονών
- ✓ μπορούν να μεταβάλλουν το μηχανισμό της σύνθεσης και το μεταβολισμό των ορμονών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή, την αποδόμηση και την κατανομή των ορμονών στο σώμα, αλλάζοντας με αυτό τον τρόπο τα επίπεδα των ορμονών και τη φυσιολογική τους δράση (USEPA, O., 2015).

Αρκετοί αναδυόμενοι μικρορύποι (ECs) έχουν αναγνωριστεί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs), λόγω των επιβλαβών επιπτώσεών τους στα ενδοκρινικά συστήματα. Οι ρύποι που υπάρχουν στους υδατικούς πόρους αποτελούν σημαντική αιτία ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Οι ρύποι αυτοί έχουν

εξελιχθεί σε τέτοιο βαθμό που αποτελούν πρόβλημα για το σύστημα διανομής πόσιμου νερού (Kumar et al., 2022). Οι EDCs αποτελούν μια μεγάλη ομάδα αναδυόμενων ρύπων που βρίσκονται στο υδάτινο περιβάλλον και στην εκροή των ΕΕΛ (Εικόνα 2.2) σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Sarangapani et al., 2017).




***Εικόνα 2. 2:***Κατανομή των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον. Πηγή: (Καλλή, 2021) μετά από προσαρμογή.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες είναι τοξικά χημικά και έχουν σύνθετες χημικές δομές, οι οποίες είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από το περιβάλλον. Οι EDCs μπορούν να προκαλέσουν βλάβη στους ανθρώπους όπως: να μειώσουν τις αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές λειτουργίες, να μειώσουν την ανθρώπινη ανοσία και να προκαλέσουν ορισμένα είδη καρκίνου, διαταραχές του θυροειδούς αδένα και νευρολογικές διαταραχές. Ακόμη, μπορεί να προκαλέσουν μαθησιακές δυσκολίες, προβλήματα ανάπτυξης εγκεφάλου και παραμορφώσεις του σώματος. Επομένως, η απομάκρυνση των EDCs από το περιβάλλον είναι ένα επείγον ζήτημα που πρέπει να επιλυθεί (Kabir et al., 2015).

Σύμφωνα με την Ενδοκρινική Εταιρεία (Endocrine Society), έγινε μία σχετική κατηγοριοποίηση σε ορισμένες ουσίες, που μπορούν να συμπεριληφθούν ως EDCs. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι εξής (Caliman et al., 2009):

- φυτοφάρμακα (π.χ. DDT, ατραζίνη),
- ζιζανιοκτόνα
- ορισμένες φαρμακευτικές ενώσεις (π.χ., ναπροξένη, δικλοφενάκη κ.α.)
- βιομηχανικές και οικιακές χημικές ουσίες (π.χ. φθαλικές ενώσεις, απορρυπαντικά, επιβραδυντικά φλόγας, πλαστικοποιητές, διαλύτες και πολυχλωριωμένες δι-φαινόλες (PCB))
- προϊόντα βιομηχανικών και οικιακών διεργασιών (π.χ. πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), διοξίνες, φουράνια, πενταχλωροβενζόλιο).
- προϊόντα προσωπικής φροντίδας (φθαλικές ενώσεις, τρικλοζάνη, πολυαιθοξυλικές αλκυλοφαινόλες),
- βαρέα μέταλλα (π.χ. υδρογόνο, μόλυβδος, κάδμιο).

Σύμφωνα με το Εθνικό Ινστιτούτο Επιστημών Περιβαλλοντικής Υγείας (Endocrine Society), υπάρχουν περίπου 85.000 ανθρωπογενείς χημικές ουσίες στον κόσμο εκ των οποίων 1.000 ή περισσότερες θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, με βάση τις μοναδικές τους ιδιότητες (Gore et al., 2015).

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.2) παρουσιάζονται ορισμένες από τις ουσίες αυτές καθώς και οι χρήσεις της κάθε μίας από αυτές.

***Πίνακας 2. 2****:*Κατάλογος ουσιών που ανήκουν στην κατηγορία των EDCs και σχετική περιγραφή με βάση τη χρήση της καθεμιάς. *Προέλευση: (Endocrine disruptors. (χ.χ.) National Institute of Environmental Health Sciences)* μετά από προσαρμογή.

| Ένωση | Χρήσεις |
|---|---|
| Ατραζίνη (Atrazine) | Ζιζανιοκτόνο |
| Δισφαινόλη Α (Bisphenol A (BPA)) | χρησιμοποιείτε για την κατασκευή πολυανθρακικών πλαστικών και εποξικών ρητινών (βιομηχανία, συσκευασία τροφίμων, παιχνίδια κ.α.) |

| | |
|---|---|
| Διοξίνες (Dioxins) | για παραγωγή ζιζανιοκτόνων. Μπορούν να απελευθερωθούν στον αέρα από την καύση απορριμμάτων και τις δασικές πυρκαγιές. |
| Υπερχλωρικό (Perchlorate) | άχρωμο άλας που παράγεται και χρησιμοποιείται ως βιομηχανική χημική ουσία για την κατασκευή πυραύλων, εκρηκτικών και πυροτεχνημάτων, και μπορεί να βρεθεί σε ορισμένα υπόγεια ύδατα. |
| Πολυφθοριωμένες αλκυλιωμένες ουσίες (PFAS) | χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως ο αφρός πυρόσβεσης, τα αντικολλητικά τηγάνια και τα χαρτιά |
| Φθαλικοί εστέρες | Χρησιμοποιούνται στους πλαστικοποιητές. Βρίσκονται σε εκατοντάδες προϊόντα, όπως σε συσκευασίες τροφίμων, καλλυντικά, αρώματα, παιδικά παιχνίδια κ.α. |
| Φυτοοιστρογόνα | φυσικές ουσίες με ορμονική δραστηριότητα που βρίσκονται σε ορισμένα φυτά. |
| Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDE) | για την κατασκευή επιβραδυντικών φλόγας για προϊόντα |
| Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) | για την κατασκευή ηλεκτρικών εξοπλισμών, όπως μετασχηματιστές και βρίσκονται σε υγρά μεταφοράς θερμότητας, λιπαντικά και πλαστικοποιητές. |
| Τρικλοζάνη | συστατικό που προστίθετο σε ορισμένα αντιμικροβιακά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, όπως τα σαπούνια. |

Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι ουσίες που μελετήθηκαν και ανήκουν στην κατηγορία των EDCs είναι η εννεϋλοφαινόλη, η τρικλοζάνη και η δισφαινόλη Α.

### 2.3.1. Εννεϋλοφαινόλη

Η Εννεϋλοφαινόλη (Nonylphenol, NP), σύμφωνα με την Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union Of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), ονομάζεται 4-(2,4-διμεθυλεπταν-3-υλο)φαινόλη και είναι μία οργανική συνθετική ένωση, η οποία ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των αλκυλοφαινολών. Ο μοριακός τύπος της εννεϋλοφαινόλης είναι $C_{15}H_{24}O$ και αποτελείται από ένα φαινολικό δακτύλιο και εννέα άτομα άνθρακα (PubChem). Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.

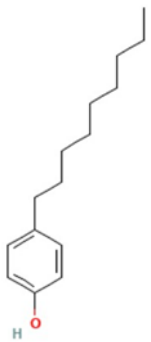
Η Εννεϋλοφαινόλη (NP) έχει ένα ανοιχτό κίτρινο ιξώδες υγρό. Χρησιμοποιείται συστηματικά ως σταθεροποιητής μετάλλων για θερμική σταθεροποίηση κατά την παραγωγή πλαστικών. Επίσης, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή φαινολικών ρητινών (PubChem). Η NP αποτελεί προϊόν αποικοδόμησης των αιθοξυλιομένων ενώσεων νονυλοφαινόλης (NPEO), ενός μη ιονικού τασιενεργού που χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων των απορρυπαντικών οικιακού καθαρισμού, προϊόντων προσωπικής φροντίδας, υφασμάτων, χρωμάτων, πολυμερών, φυτοφάρμακα, φαρμακευτικά προϊόντα, εξόρυξη και ανάκτηση λαδιού. Ιδιαίτερη εμπορική σημασία έχει η χρήση και παραγωγή ενώσεων που περιέχουν πολυαιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες με NPEO. Αυτές οι ενώσεις παράγονται από το 1940 και έχουν γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη (Danekar et al., 2020). Η αποικοδόμηση του NPEO οδηγεί στη δημιουργία πιο τοξικών προϊόντων, όπως το 4-NP, το οποίο μπορεί να προκαλέσει ένα ευρύ φάσμα ανεπιθύμητων ενεργειών σε οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου του ανώμαλου πολλαπλασιασμού των κυττάρων, βλάβες του αναπαραγωγικού συστήματος, μειωμένη έκκριση ωκυτοκίνης, αναστολή της απελευθέρωσης τεστοστερόνης, μειωμένη αναπαραγωγική ικανότητα, αντιανδρογονική δραστηριότητα, ανωμαλίες του σπέρματος, αυξημένη ανδρική υπογονιμότητα, αυξημένη θνησιμότητα και βλάβη του DNA (Dornelles et al., 2024).

Η NP είναι μία διαδεδομένη περιβαλλοντική τοξική ένωση που σχηματίζεται ως υποπροϊόν κατά την επεξεργασία λυμάτων από τις καθημερινές οικιακές απορρίψεις. Λόγω της υδρόφοβης φύσης της, η NP μπορεί να συσσωρεύεται εύκολα σε ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων, όπου εμφανίζει ένα ευρύ φάσμα τοξικών επιδράσεων. Η παρατεταμένη έκθεση στην NP μέσω της διατροφής μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη του εντερικού βλεννογόνου, με δυνητικά αρνητικές συνέπειες στη

λειτουργία του εντέρου. Η έκθεση στην NP μπορεί να συμβάλλει στην ευαισθησία σε αυτοάνοσα νοσήματα (PubChem).

Η παρουσία των NPs στο περιβάλλον σχετίζεται στενά με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Συχνά οι NPs ανιχνεύονται σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες, όπως στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, του νερού, στην ιλύ των λυμάτων καθώς επίσης και στα ιζήματα ποταμών, σε εδάφη και σε υπόγεια ύδατα (Hong et al., 2020; Lara-Moreno et al., 2022). Οι συγκεντρώσεις της NP σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα κυμαίνονται από ng/L έως μg/L (Zhang et al., 2023). Αν και οι συγκεντρώσεις της NP γενικά παρουσιάζουν πτωτική τάση, τα ποτάμια εξακολουθούν να διατηρούν συγκέντρωση 4,1 μg/L και τα ιζήματα περιέχουν συνήθως 1 mg (NP) /kg (ιζήματος), με υψηλότερα επίπεδα να παρατηρούνται σε βαριά ρυπασμένες περιοχές. Κατά συνέπεια, αυξανόμενες είναι οι ανησυχίες για τις πιθανές επιπτώσεις των NPs στην ανθρώπινη υγεία ως αποτέλεσμα της περιβαλλοντικής ρύπανσης (Li et al., 2018). Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει την παρουσία των NPs σε διάφορες πηγές τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των φρέσκων φρούτων, των λαχανικών, των θαλασσινών και του κρέατος (Chen et al., 2010; Cheng et al., 2006; Niu et al., 2015). Η ανάλυση των δειγμάτων στις παραπάνω πηγές τροφίμων έδειξε ότι η παρουσία της NP σε 143 από τα 144 δείγματα, βρίσκεται σε ποσότητες από 30 ng/kg έως 1268 μg/kg (Pan et al., 2024).

***Πίνακας 2. 3****:*Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή της NP. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή

| | **Nonylphenol (NP)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{15}H_{24}O$ |
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 220.35 |
| **Αριθμός CAS** | 84852-15-3 |

| | |
|---|---|
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 0.95 (στους 20 $^oC$) |
| **pKa** | 10.28 |
| **logKow** | 5.76 |
| **logKoc** | 3.1 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | 3.40*10$^{-5}$ (στους 25 $^oC$) |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | 7 (στους 25 $^oC$) |

### 2.3.2. Τρικλοζάνη

Η Τρικλοζάνη (Triclosan, TCS), σύμφωνα με IUPAC, ονομάζεται 5-χλωρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ) φαινόλη (Cloxifenolum). Η TCS έχει μοριακό τύπο $C_{12}H_7Cl_3O_2$, είναι μια χλωριωμένη αρωματική ένωση, η οποία αποτελείται από δύο χλωριωμένους αρωματικούς δακτυλίους και τις χαρακτηριστικές ομάδες των φαινολών και των αιθέρων (PubChem).

Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.4.

Πρόκειται για ένα λευκό, κρυσταλλικό στερεό με βιοκτόνες, αντισηπτικές και μακράς διάρκειας αποσμητικές ιδιότητες (Cosmile Europe).

Χρησιμοποιείται ευρέως ως συντηρητικό όπως επίσης σαν αντιμικροβιακός παράγοντας σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας όπως σαπούνια, κρέμες δέρματος, οδοντόκρεμες και αποσμητικά, καθώς και σε οικιακά αντικείμενα όπως πλαστικές επιφάνειες κοπής, αθλητικό εξοπλισμό και παπούτσια (Gallego et al. 2021).

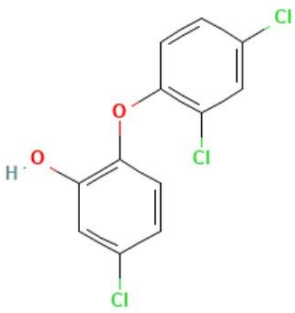
Μέσα από μελέτες έχει βρεθεί ότι παράγονται ετησίως περίπου 1.500 τόνοι TCS (Li 2021). Η TCS μπορεί να εισέλθει στο επιφανειακό νερό μέσω διαφόρων οδών και να προσροφηθεί εύκολα στα ιζήματα, εξαιτίας της υψηλής λιποφιλικότητάς της με log Kow 4,8 (Chen et al. 2018). Πρόσφατα, έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες μελέτες για τη διερεύνηση της εμφάνισης και της κατανομής των TCS στο υδάτινο περιβάλλον, ιδιαίτερα στα ιζήματα των ποταμών. Ο Nag et al. (2018) ανέφερε το εύρος συγκέντρωσης της TCS σε ιζήματα ποταμών στην Ινδία να είναι 5,11-50,36 μg/kg. Στην Κίνα, οι Zhao et al. (2013) ανίχνευσαν συγκεντρώσεις μάζας TCS στα ιζήματα διαφόρων ποταμών, συμπεριλαμβανομένων του ποταμού Liaohe, του ποταμού Haihe, του Yellow River, του Zhujiang River και του Dongjiang ποταμού που ήταν τόσο

υψηλές όσο 1.329 μg/kg. Αξίζει να σημειωθεί ότι το TCS έχει χρόνο ημιζωής έως και 107 ημέρες στα ιζήματα, γεγονός που οδηγεί στη μακροχρόνια εμμονή της, ιδιαίτερα υπό αναερόβιες ή και αερόβιες συνθήκες (Pavlostathis et al. 2003).

Αν και η TCS δεν θεωρείται ιδιαίτερα τοξική, η παρατεταμένη έκθεση σε TCS μπορεί να οδηγήσει σε χρόνιες τοξικολογικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Αρκετές μελέτες έχουν διερευνήσει τις οικοτοξικολογικές επιδράσεις της TCS σε φυτά, όπως τα φύκια. Για παράδειγμα, ο Huang et al. (2016) διαπίστωσαν ότι η τιμή EC50 (η συγκέντρωση της ένωσης που επιφέρει την μισή μέγιστη απόκριση) της TCS για τα φύκια Microcystis aeruginosa στις 96 ώρες ήταν 9,2 μg/L. HEC50 της TCS για τα φύκια Cymbella sp. στις 24, 48 και 96 ώρες ήταν 625,8, 240,3 και 324,9 μg/L, αντίστοιχα (Ding et al. 2018; Bester 2005). Οι Brausch και Rand (2011) ανέφεραν ότι η EC50 της TCS για το διάτομο *Skeletonema costatum* στις 96 ώρες ήταν μεγαλύτερο από 66 μg/L. Εκτός από τα φύκια, η είσοδος της TCS στο υδάτινο σύστημα μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιπτώσεις στην υδρόβια πανίδα. Για παράδειγμα, ο Khatikarn et al., (2018) έδειξε ότι η EC50 της TCS για την γαρίδα του γλυκού νερού *Macrobrachium lanchesteri* στις 96 ώρες ήταν 962 μg/L.. Ο Capkin et al. (2017) διαπίστωσε ότι η EC50 της TCS για την ιριδίζουσα πέστροφα στις 96 ώρες ήταν 0,05 mg/L γεγονός που προκάλεσε σημαντική βλάβη στο DNA της ιριδίζουσας πέστροφας.

Συνήθως χρειάζονται περίπου 3-5 ημέρες προκειμένου να παρατηρηθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις στα είδη σύμφωνα με χρόνιες δοκιμές που έχουν γίνει (Christakos et al. 2017). Ωστόσο, στο υδάτινο περιβάλλον, οι υδρόβιοι οργανισμοί εκτίθενται στην TCS για μεγαλύτερες περιόδους, οδηγώντας έτσι σε μη αναστρέψιμες οικοτοξικολογικές επιπτώσεις (Xin et al. 2019). Η παρατεταμένη έκθεση στην TCS μπορεί επίσης να οδηγήσει στη συσσώρευσή της σε οργανισμούς, θέτοντας απειλές για την οικολογική ασφάλεια και την ανθρώπινη υγεία, συμπεριλαμβανομένης της ενδοκρινικής διαταραχής, της καρκινογένεσης και των δυσπλασιών του εμβρύου (Liu et al. 2020).

***Πίνακας 2. 4***:Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δόμή της TCS. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή.

| | **Triclosan (TCS)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{12}H_7Cl_3O_2$ |
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 289.5 |
| **Αριθμός CAS** | 3380-34-5 |
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 1.55 (στους 22 $^oC$) |
| **pKa** | 8.14 |
| **logKow** | 4.76 |
| **logKoc** | 4.26 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | $2.1*10^{-8}$ (στους 25 $^oC$) |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | 10 (στους 20 $^oC$) |

## 2.3.3. Δισφαινόλη Α

Η Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA), σύμφωνα με IUPAC, ονομάζεται 4,4'-(πρόπανο-2,2-διυλ)διφαινόλη, είναι μία οργανική συνθετική ένωση, η οποία ανήκει στην ομάδα των υδροξυλιωμένων διφαινυλαλκανίων (δισφαινόλες). Έχει μοριακό τύπο $C_{15}H_{16}O_2$ και αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτύλιους που συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο ενωμένων μεθυλίων. (PubChem). Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5.Η BPA έχει ένα άχρωμο στερεό που χρησιμοποιείται στη σύνθεση εμπορικών πλαστικών, συμπεριλαμβανομένων των πολυανθρακικών και των εποξειδικών ρητινών, τα οποία ενσωματώνονται σε μία μεγάλη ποικιλία καταναλωτικών αγαθών. Διαδραματίζει ρόλο ως ξενο-οιστρογόνο, περιβαλλοντικός ρύπος, ξενοβιοτικό και ενδοκρινικός διαταράκτης (PubChem). Η κατάποση της BPA, μπορεί να εμφανίσει οιστρογονικές επιδράσεις και η έκθεση σε

αυτή την ουσία μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο ορισμένων μορφών καρκίνου (PubChem-Toxicity).

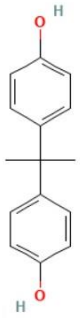
Η BPA αποτελεί σημαντικό μονομερές στην παραγωγή πολυανθρακικού. Είναι ένας πιθανός ρύπος των τροφίμων που προκύπτει από τη χρήση της σε επαναχρησιμοποιήσιμα δοχεία τροφίμων από πολυανθρακικό, όπως μπιμπερό και μαγειρικά σκεύη (Geens et al., 2011). Οι υποψίες ότι είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο είχαν ξεκινήσει από τη δεκαετία του 1930. Ανησυχίες επίσης σχετικά με τη χρήση της BPA σε καταναλωτικά προϊόντα αναφέρονταν τακτικά στα μέσα ενημέρωσης το 2008, αφού αρκετές κυβερνήσεις εξέδωσαν αναφορές που αμφισβήτησαν την ασφάλειά της. Πρόσφατη έρευνα που διεξήχθη στην Ελβετία αποκάλυψε ανησυχητικά επίπεδα συγκέντρωσης BPA στις αναλύσεις ούρων παιδιών (Lucarini et al., 2020). Αυτά τα στοιχεία αποδεικνύουν ότι υπάρχει επείγουσα ανάγκη για μια βελτιωμένη και αποτελεσματική στρατηγική για την εξάλειψη της ρύπανσης BPA στο περιβάλλον (Kumar et al., 2024).

Μελέτες έχουν βρει ότι σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, όπως η καύση απορριμμάτων, μπορεί να μεταφερθεί η BPA από τα πλαστικά απόβλητα στο περιβάλλον. Η BPA είναι μία ουσία, η οποία έχει την ικανότητα να μιμείται ή να μπλοκάρει τους υποδοχείς και να μεταβάλλει τις συγκεντρώσεις των ορμονών. Η κατανάλωση της BPA σε μικρές ποσότητες, είναι ικανή να διεγείρει τις κυτταρικές αποκρίσεις και να επηρεάσει τις λειτουργίες του σώματος. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει, ότι η έκθεση ανθρώπων και ζώων στην BPA είναι ταχεία και συνεχής (Xu et al., 2024).

Η BPA χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες πλαστικών και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση από διαφορετικές πηγές, όπως είναι συσκευασίες για τρόφιμα και ποτά, βερνίκια, πίνακες ζωγραφικής και κόλλες (Barnabe et al. 2009). Η ανίχνευση της BPA στο υδατικό περιβάλλον ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του 1990, με τις δημοσιεύσεις να αυξάνονται ολοένα και περισσότερο (Corrales et al., 2015). Μελέτες επίσης έδειξαν ότι BPA βρέθηκε και σε επιφανειακά  και σε υπόγεια ύδατα (Loos et al. 2009, 2010). Σε μικρά ρεύματα της γερμανικής περιοχής που ονομάζονται Hessisches Ried η BPA ανιχνεύθηκε σε συγκεντρώσεις έως και 1,92 μg/l (Quednow και Püttmann 2008). Οι συγκεντρώσεις της BPA που έχουν καταγραφεί στα επιφανειακά νερά κυμαίνονται από 0,016 έως 0,5 mg/L, ενώ σε παλιά στραγγίσματα από χώρους υγειονομικής ταφής έχουν

ανιχνευτεί τιμές που ξεπερνούν τα 10 mg/L (Tappert et al., 2023).Οι κύριες πηγές εισόδου της BPA στο περιβάλλον αποτελούν τα λύματα που εξέρχονται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ιδιαίτερα εκείνων που διαχειρίζονται βιομηχανικά λύματα, καθώς και τα στραγγίσματα από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Dueñas-Moreno et al., 2022).

***Πίνακας 2. 5****:*Φυσικοχημικές Ιδιότητες και χαρακτηριστικά της BPA. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή.

| | **Bisphenol A (BPA)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{15}H_{16}O_2$ |
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 228.29 |
| **Αριθμός CAS** | 80-05-7 |
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 1.195 (στους 25 $^oC$) |
| **pKa** | 9.6 |
| **logKow** | 2.2 - 3.84 |
| **logKoc** | 2.85 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | $4*10^{-11}$ (στους 25 $^oC$) |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | $300^{20}$ (στους 25 $^oC$) |

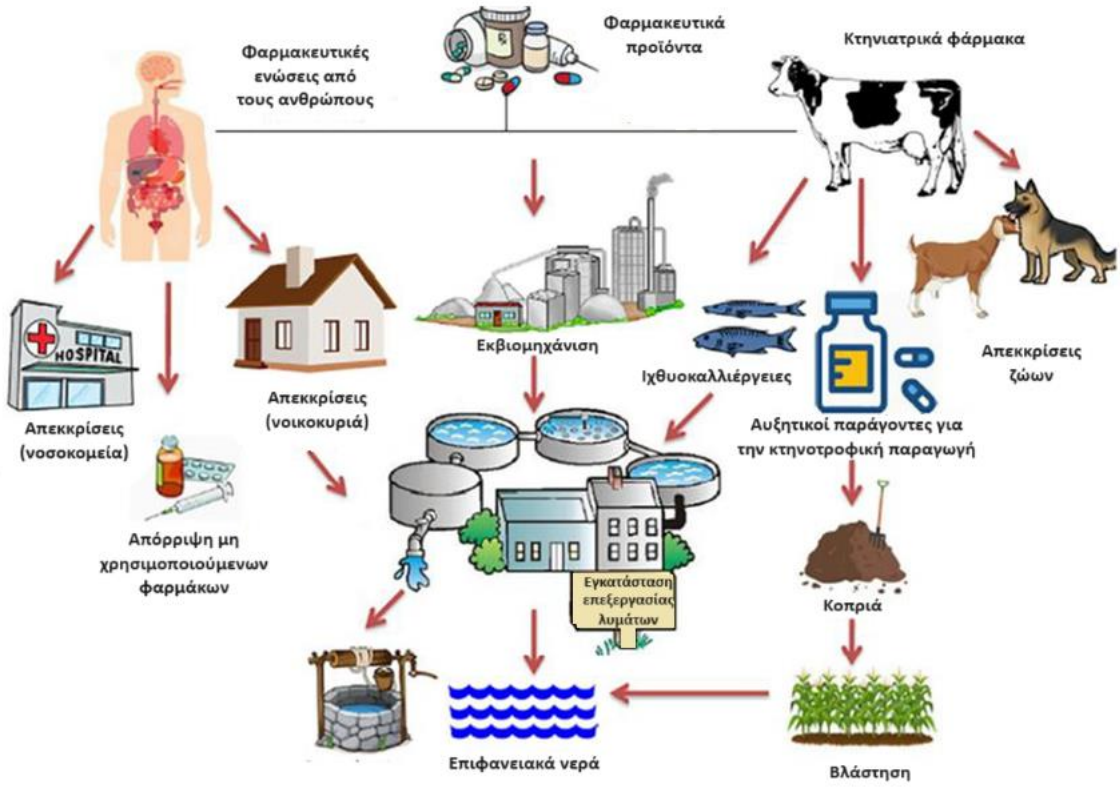
## 2.4 Φαρμακευτικές Ενώσεις

Ως φάρμακο ορίζεται, η χημική ουσία που χρησιμοποιείται για τη διάγνωση, τη θεραπεία ή την πρόληψη μιας ασθένειας. Κατά τον τελευταίο αιώνα, σημειώνεται μεγάλη πρόοδος στην ανάπτυξη των φαρμακευτικών προϊόντων με μια σειρά θετικών επιπτώσεων στην υγεία, τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα. Συστατικά όμως αυτών των φαρμάκων, όπως βιομηχανικά υποπροϊόντα, μέρος των αρχικών ενώσεων καθώς και παραπροϊόντα τους, εισέρχονται συνεχώς στο φυσικό περιβάλλον μέσω της

διάθεσης στερεών και υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα να παρατηρείται σε παγκόσμια κλίμακα παρουσία φαρμακευτικών ουσιών στο έδαφος, τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα. Η εξέλιξη αυτή είναι ανησυχητική, δεδομένου ότι σε αρκετές μελέτες αναφέρονται οι αρνητικές επιπτώσεις από την παρουσία φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον (Κανελλοπούλου et al., 2021).

Η σημασία των φαρμακευτικών ενώσεων, τόσο για ανθρώπινη όσο και για κτηνιατρική χρήση, έχει τραβήξει όλο και περισσότερο την προσοχή των ερευνητών τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των επιπτώσεών τους στα υδάτινα σώματα και στην ανθρώπινη υγεία (Halling-Sorensen κ.ά., 1998). Στην Εικόνα 2.3 παρουσιάζονται οι κύριες οδοί εισόδου των φαρμάκων στο περιβάλλον.

Τα φάρμακα είναι σχεδιασμένα να παράγουν θεραπευτική δράση στο σώμα. Μπορούν να διαπεράσουν τις βιολογικές μεμβράνες και να διατηρούνται στο σώμα αρκετά ώστε να αποφεύγεται η απενεργοποίησή τους πριν ασκήσουν επίδραση. Αυτές οι ενώσεις εκκρίνονται μέσω κοπράνων και ούρων ως μίγμα μεταβολιτών και ουσιών που συχνά παραμένουν αναλλοίωτες (Carter et al., 2014). Στα αστικά λύματα συλλέγεται μια ποικιλία φαρμάκων όπως και των μεταβολίτων τους από τα νοικοκυριά, νοσοκομεία κ.λπ. Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν έχουν σχεδιαστεί με σκοπό την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων, με αποτέλεσμα τα υπολείμματά τους να απελευθερώνονται στα επιφανειακά ύδατα και στους υπόγειους υδροφορείς. Οι φαρμακευτικές ενώσεις μπορούν να φτάσουν σε συγκεντρώσεις στο νερό από ng/L έως mg/L (Carter et al., 2014).




***Εικόνα 2. 3**:*Κύριες οδοί απελευθέρωσης των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον. Προέλευση: Masanabo et al. (2022), μετά από προσαρμογή.

Οι φαρμακευτικές ενώσεις και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) αποτελούν ένα ευρύ φάσμα σύνθετων συστατικών που προορίζονται για ανθρώπινη και κτηνιατρική χρήση (π.χ., παραγωγή κτηνοτροφικών προϊόντων). (Ebele κ.ά., 2017; Jafrézic κ.ά., 2017). Τα φάρμακα αποτελούνται από βιολογικά ενεργά οργανικά συστατικά και περιλαμβάνουν: αντιβιοτικά, αντικαταθλιπτικά, διεγερτικά, αντιφλεγμονώδη, ρυθμιστές λιπιδίων, αντιυπερτασικά συστατικά, και παράνομα φάρμακα (Richmond κ.ά., 2017; Yang κ.ά., 2017). Τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs) περιλαμβάνουν χημικά συστατικά που βρίσκονται σε οικιακά προϊόντα, καλλυντικά και προϊόντα υγείας, όπως αντιηλιακά προϊόντα, αντιμυκητιασικά, απωθητικά εντόμων, και αντιβακτηριακά συστατικά (π.χ., τρικλοζάνη και τρικλοκαρβάνη) (Celeiro et al., 2022). Τα PPCPs αναγνωρίζονται ως χημικές ουσίες ανησυχίας λόγω της αυξημένης χρήσης τους στην ανθρώπινη και κτηνιατρική ιατρική. Η ευρεία χρήση και η συνεχής απελευθέρωση τους έχει σαν αποτέλεσμα να ανιχνεύονται σε υψηλά επίπεδα στο περιβάλλον (Dehm et al., 2021). Παράλληλα εντοπίζονται συχνά σε βιομηχανικές μονάδες, σε εγκαταστάσεις

επεξεργασίας λυμάτων, σε εδάφη, στην ιλύ, στο πόσιμο νερό, στα υπόγεια νερά και στα επιφανειακά ύδατα (Zakari-Jiya et al., 2022). Συνήθως, οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, έχουν σχεδιαστεί για να μειώνουν ή να απομακρύνουν τους οργανικούς ρύπους όπως τα PPCPs, μέσω δευτεροβάθμιας και τριτοβάθμιας επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης (π.χ., Fenton, Ozonation) (Talib & Randhir, 2017). Η μερική απομάκρυνση των PPCPs στη συμβατική επεξεργασία λυμάτων επιτρέπει σε αυτές τις ρυπογόνες ουσίες να εισέλθουν στα υδρόβια συστήματα ως μητρικές ενώσεις, μεταβολίτες ή προϊόντα μετασχηματισμού (Pal et al., 2014). Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα περισσότερα PPCPs είναι βιοανθεκτικά και αυτό βασίζεται στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και στις σταθερές δομές τους, επιτρέποντας έτσι την επιμονή τους στα υδάτινα περιβάλλοντα για εκτεταμένα χρονικά διαστήματα, συνήθως από εβδομάδες (π.χ., οξαζεπάμη, ιοπρομίδη και ιβερμεκτίνη 15–54 ημέρες) έως και μήνες (π.χ., διαζεπάμη και καρβαμαζεπίνη 119–328 ημέρες) (Liu et al., 2022).

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται σε μία ομάδα φαρμακευτικών ενώσεων, η οποία αποτελεί τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (nonsteroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs). Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ) αποτελούν μια ετερογενή ομάδα φαρμάκων με αναλγητικές, αντιπυρετικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες που κατατάσσονται μεταξύ των κορτικοειδών με αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες αφενός και των κύριων οπιοειδών αναλγητικών αφετέρου (Feng et al., 2013). Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ) είναι από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα φάρμακα και έχουν ευρύ φάσμα χρήσεων. Έχουν εκφραστεί ανησυχίες ότι τα ΜΣΑΦ μπορεί να συσχετίζονται με αυξημένο κίνδυνο ανεπιθύμητων ενεργειών όταν χρησιμοποιούνται σε ασθενείς με οξείες ιογενείς λοιμώξεις του αναπνευστικού, συμπεριλαμβανομένου του COVID-19 (World Health Organization 2020).

Λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο ρύπανσης από αντιφλεγμονώδη και αναλγητικά φάρμακα στο υδάτινο περιβάλλον, η ασπιρίνη, η ιμπουπροφαίνη, η κετοπροφαίνη, η ναπροξένη, η δικλοφενάκη και η παρακεταμόλη, μπορούν να θεωρηθούν ως τα πιο σημαντικά (Feng et al., 2013). Αυτές οι ουσίες φαίνεται ότι απομακρύνονται ή διασπώνται με δυσκολία από τις συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Η ασπιρίνη (2-Acetoxybenzoic acid), είναι ένα από τα πιο δημοφιλή αναλγητικά. Αυτή η

ένωση, καθώς και οι παράγωγές της, είναι γνωστό ότι εκδηλώνουν υψηλή τοξικότητα για μια ευρεία γκάμα υδρόβιων οργανισμών σε υδάτινα συστήματα (Feng et al., 2013).

Από τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα που αναφέρονται παραπάνω, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στις εξής ουσίες που αναλύονται και παρακάτω και είναι: η ιμπουπροφαίνη, η ναπροξένη, η δικλοφενάκη και η κετοπροφαίνη.

### 2.4.1. Ιμπουπροφαίνη

Η ιμπουπροφαίνη (ibuprofen, IBU), σύμφωνα με την IUPAC, ονομάζεται (RS)-2-(4-(2-Μεθυλοπροπυλο)φαινυλο)προπανοϊκόοξύ(RS)-2-(4-(2Methylpropyl)phenyl)propanoic acid, είναι μια οργανική συνθετική ένωση, η οποία ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Πιο συγκεκριμένα, η ιμπουπροφαίνη ανήκει στην ομάδα των παραγώγων των προπανικών οξέων ή προπιονικών οξέων. Ο μοριακός της τύπος είναι $C_{13}H_{18}O_2$. Η IBU έχει τη μορφή υπόλευκης έως λευκής κρυσταλλικής σκόνης με χαρακτηριστική ελαφριά οσμή (Pinacho et al., 2018). Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.6.

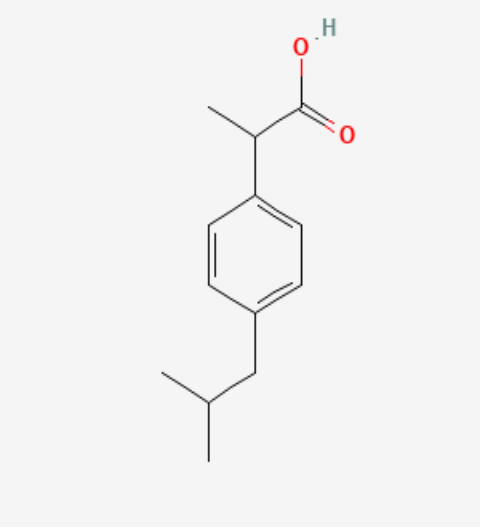
Η ιμπουπροφαίνη χρησιμοποιείται συνήθως ως μη συνταγογραφούμενο αντιπυρετικό και αναλγητικό φάρμακο (Du et al,. 2024). Αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο για τη θεραπεία ήπιου έως μέτριου πόνου και ανήκει στα φάρμακα κατηγορίας 2 σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης φαρμάκων biopharmaceutics classification system, (BCS). Αυτή η ταξινόμηση του φαρμάκου υποδηλώνει ότι η ουσία αυτή έχει υψηλή διαπερατότητα αλλά ταυτόχρονα η διαλυτότητά του είναι χαμηλή. Ωστόσο, η διαλυτότητα είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει την απορρόφηση του φαρμάκου και την ταχύτητα έναρξης της φαρμακολογικής του δράσης. Πολυάριθμες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι τα άλατα ιμπουπροφαίνης, όπως η ιμπουπροφαίνη λυσίνη και η ιμπουπροφαίνη αργινίνη, παρουσιάζουν ταχύτερη διαλυτότητα σε σύγκριση με την ελεύθερη μορφή της που έχει όξινες ιδιότητες που είναι σε ελεύθερη μορφή (Atanaskova et al,. 2024).

Οι συγκεντρώσεις ιμπουπροφαίνης που ανιχνεύονται στα φυσικά νερά κυμαίνονται από 37 ng/L έως 30 μg/L, ενώ στα λύματα κυμαίνονται από 406 ng/L έως 2,11 mg/L (Eslami et al., 2015; Koreje et al., 2012; Sun et al. ., 2016, Thalla and Vannarath 2020).

Λόγω της υψηλής πολικότητας και της χαμηλής διαλυτότητάς της στο νερό, έχει αποδειχθεί ότι η ιμπουπροφαίνη δεν μπορεί να αφαιρεθεί αποτελεσματικά από τα λύματα χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας. Ο αναφερόμενος χρόνος ημιζωής της ιμπουπροφαίνης κυμαίνεται από 4,6 έως 63,6 ημέρες σε διάφορα υδάτινα περιβάλλοντα (Araujo et al., 2014; Bu et al., 2016). Η ιμπουπροφαίνη έχει την ικανότητα να εισέρχεται από το νερό στη χολή των ψαριών ή σε μέρη βρώσιμων φυτών, υποδηλώνοντας με αυτό τον τρόπο την ενσωμάτωση της στην τροφική αλυσίδα (Brozinski et al., 2013; Di Baccio et al., 2017; He et al., 2017 ).

Ορισμένες γνωστές τοξικές επιδράσεις των αυξημένων επιπέδων έκθεσης στην ιμπουπροφαίνη περιλαμβάνουν γενετική και κυτταρική βλάβη, ενζυμική ανισορροπία, μείωση του μήκους του σώματος και της ποσότητας των ωαρίων και μεταβολές των δεικτών του αίματος σε αρκετούς οργανισμούς (Parolini et al., 2011; Saravanan et al., 2012; Wang et al., 2010, 2016). Λόγω της πανταχού παρουσίας και της συσσώρευσής της στους ιστούς των τροφίμων, η εξάλειψη της ιμπουπροφαίνης από τα υδάτινα περιβάλλοντα έχει γίνει μια άμεση πρόκληση για την ερευνητική κοινότητα (Rastogi et al., 2024).

***Πίνακας 2. 6:***Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή της IBU. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή.

| | **Ibuprofen (IBU)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{13}H_{18}O_2$ |
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 260.28 |
| **Αριθμός CAS** | 15687-27-1 |
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 1.036 |

| | |
|---|---|
| **pKa** | 4.9 |
| **logKow** | 3.5 – 4.0 |
| **logKoc** | 2.15 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | 1.5*10$^{-7}$ (στους 25 $^o$C) |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | 21 (στους 25 $^o$C) |

### 2.4.2. Ναπροξένη

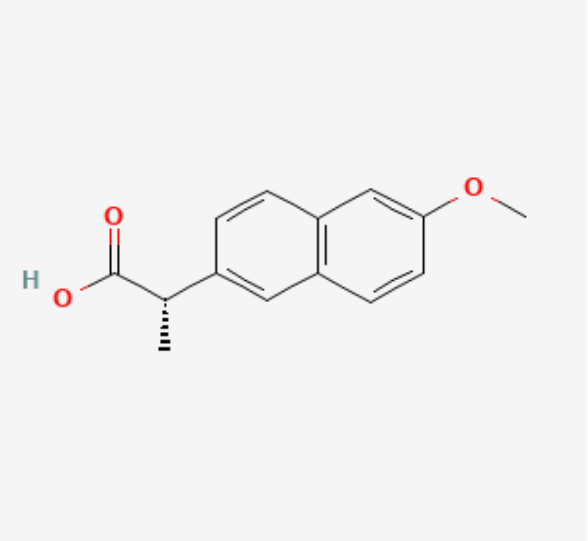
Η Ναπροξένη (Naproxen, NPX), σύμφωνα με την IUPAC, ονομάζεται (2S)-2-(6-μεθοξυναφθαλιν-2-υλο)προπανικό οξύ {(2S)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)propanoic acid} , είναι μια συνθετική οργανική ένωση, η οποία ανήκει στην κατηγορία των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και πιο συγκεκριμένα στην οικογένεια των παραγώγων των προπιονικών οξέων (PubChem). Η NPX έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{14}O_3$ είναι ένα κοινό μη συνταγογραφούμενο ΜΣΑΦ με τεράστια χρήση ως αναλγητικό, αντιφλεγμονώδες και αντιπυρετικό (Moreno et al., 2022). Χρησιμοποιείται συνήθως για τη μείωση του πόνου, του πυρετού, της φλεγμονής και της δυσκαμψίας που προκαλούνται από καταστάσεις όπως η οστεοαρθρίτιδα, η ρευματοειδής αρθρίτιδα, η ουρική αρθρίτιδα, οι κράμπες περιόδου, η τενοντίτιδα, η θυλακίτιδα και η δυσμηνόρροια (PubChem). Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.7.

Η Ναπροξένη έχει παρατηρηθεί ότι έχει περιορισμένη απομάκρυνση (<15 %) σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) (Madikizela et al., 2017). Η είσοδός της σε υδάτινα περιβάλλοντα γίνεται κυρίως μέσω των επεξεργασμένων λυμάτων που εξέρχονται από τις εγκαταστάσεις (Papaioannou et al., 2019). Η NPX έχει χρόνο ημιζωής, ο οποίος κυμαίνεται από 9,6 έως 27 ημέρες σε γλυκό νερό (Araujo et al., 2011). Επίσης εμφανίζει υψηλότερη ανθεκτικότητα στο έδαφος παρά στο νερό, με μέγιστο χρόνο ημιζωής 69,3 ημέρες (Lin and Gan, 2011). Ο Ashfaq et al. (2017) ανέφερε ότι η συγκέντρωση της ναπροξένης σε δείγματα εδάφους στο Πακιστάν ήταν 199 μg/kg (Ashfaq et al., 2017). Αρκετές έρευνες έδειξαν ότι η NPX ανιχνεύθηκε από ng/L έως μg/L σε υδάτινα περιβάλλοντα (Patel et al., 2019) και έτσι έχει ταξινομηθεί ως φάρμακο υψηλής προτεραιότητας (Moreno et al., 2022; Grenni et al., 2014). Αξίζει να σημειωθεί ότι η NPX μπορεί να παραμείνει σταθερή στο φυσικό περιβάλλον για σχεδόν ένα χρόνο και έτσι μπορεί να προσροφηθεί σε ένα ζωντανό σώμα και ακόμη και

να βιοσυσσωρευτεί σε ιστούς οργανισμών (Patel et al., 2019; Rivera- Utrilla et al., 2013).

Η NPX μπορεί να έχει μια σειρά τοξικών επιδράσεων στους υδρόβιους οργανισμούς σε διάφορα τροφικά επίπεδα (Yamindago et al., 2019), εξασθενημένες αναπαραγωγικές διεργασίες στο καρκινοειδές Moina macrocopa (πάνω από 3,3 mg/L έκθεση σε NPX για 7 ημέρες) (Kwak et al., 201 ), επιρροή στις δομές των νεφρών, του ήπατος και της γνάθου στο ψάρι Gasterosteus aculeatus (έκθεση 299 μg/L NPX για 27 ημέρες) (N¨ aslund et al., 2020) και παρέμβαση στις μεταγραφικές εκφράσεις γονιδίων που σχετίζονται με τη στεροειδογένεση στο ψάρι Oryzias latipes (0–5 mg/L έκθεση σε NPX για 30 ημέρες). Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες των οικοτοξικολογικών επιδράσεων της NPX επικεντρώνονται κυρίως στις οξείες τοξικές επιδράσεις κάτω από υψηλότερες συγκεντρώσεις (Kwak et al., 2018 ) από αυτές που εμφανίζεται στο περιβάλλον. Παρά την καλά τεκμηριωμένη βιοτοξικότητα των ΜΣΑΦ (Jiang et al., 2023), η γνώση σχετικά με τη βιοτοξικότητα και την κατανομή της ναπροξένης στους οργανισμούς του εδάφους δεν είναι επαρκής (Zhang et al,. 2024).

***Πίνακας 2. 7:***Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή της NPX. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή.

| | **Naproxen (NPX)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{14}H_{14}O_3$ |
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 230.26 |
| **Αριθμός CAS** | 22204-53-1 |
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 1.145 |

| | |
|---|---|
| **pKa** | 4.2 |
| **logKow** | 3.2 – 3.3 |
| **logKoc** | 2.70 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | 3.39*10$^{-10}$ |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | 15.9 (στους 25 $^oC$) |

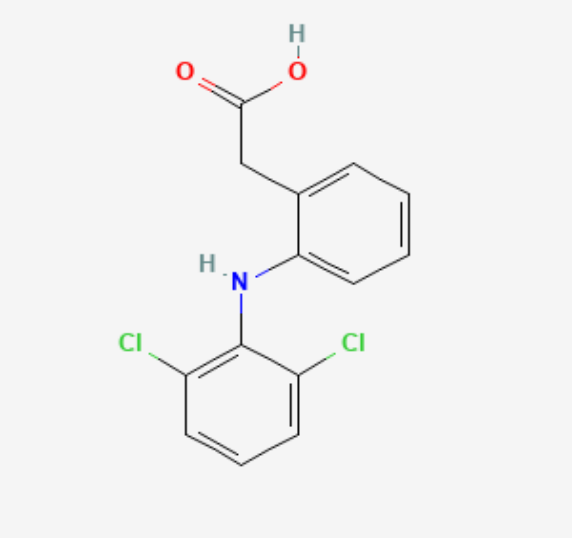
### 2.4.3. Δικλοφενάκη

Η δικλοφενάκη (diclofenac, DCF), σύμφωνα με την IUPAC, ονομάζεται 2-(2-(2,6-διχλωρο φαινυλο αμινο) φαινυλ) ακετικό οξύ, είναι μία συνθετική οργανική ένωση που ανήκει στην ομάδα των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Η DCF έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ και παρατηρείται σε στερεή κατάσταση με τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης που είναι άοσμη (PubChem). Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.8.

Τα ΜΣΑΦ αναστέλλουν τα ένζυμα της κυκλοοξυγενάσης (COX)-1 και -2 που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή προσταγλανδινών (prostaglandin, PGs). Οι PGs συμβάλλουν στη σηματοδότηση της φλεγμονής και του πόνου. Η δικλοφενάκη, όπως και άλλα ΜΣΑΦ, χρησιμοποιείται συχνά ως θεραπεία πρώτης γραμμής για οξύ και χρόνιο πόνο και φλεγμονή από ποικίλες αιτίες. Το Diclofenac εγκρίθηκε για πρώτη φορά από τον FDA τον Ιούλιο του 1988 με την εμπορική ονομασία Voltaren, που κυκλοφόρησε στην αγορά από τη Novartis (προηγουμένως Ciba-Geigy). Οι παρενέργειες της δικλοφενάκης περιλαμβάνουν καρδιαγγειακά προβλήματα, γαστρεντερική αιμορραγία- έλκος, αναφυλαξία, ηπατική και νεφρική βλάβη (Boelsterli, 2003; Foufelle and Fromenty, 2016; Purcell et al., 1991). Μεταξύ αυτών η ηπατοτοξικότητα που εμφανίζεται ως αυξημένη δραστηριότητα τρανσαμινασών και η ηπατίτιδα έχει παρατηρηθεί σε ασθενείς που λαμβάνουν για χρόνια αυτό το φάρμακο (Banks et al., 1995). Το ποσοστό επίπτωσης σοβαρής ηπατικής βλάβης που προκαλείται από τη δικλοφενάκη είναι χαμηλό και ανέρχεται σε 618 περιπτώσεις ανά 100.000 άτομα ετησίως (Purcell et al., 1991). Ωστόσο, περισσότεροι από 3.600.000 ασθενείς στις Ηνωμένες Πολιτείες λαμβάνουν αυτό το φάρμακο (drug usage statistics), το οποίο υποδηλώνει μεγάλο αριθμό πιθανών περιπτώσεων ηπατοτοξικότητας από δικλοφενάκη παγκοσμίως (Aithal, 2004, Boelsterli, 2003, Tang, 2003).

Πολλές μελέτες τοξικότητας έχουν διεξαχθεί παγκοσμίως για την αξιολόγηση της τοξικότητας της DCF στους υδρόβιους οργανισμούς. Η δικλοφενάκη (DCF) είναι γνωστή για τα θανατηφόρα αποτελέσματά της, καταστρέφοντας τον νεφρικό και γαστρεντερικό ιστό σε πολλά σπονδυλωτά, συμπεριλαμβανομένων των ψαριών. Οι Letzel, Metzner (2009) παρατήρησαν ότι σε συνήθεις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις, όπως τα ng/L, η DCF μπορεί να προκαλέσει χρόνιες αρνητικές επιπτώσεις στους πληθυσμούς των ψαριών. Στα ψάρια Japanese medaka (Oryzias latipes), η DCF επηρέασε αρνητικά την ανάπτυξη στην εμβρυακή φάση και μείωσε σημαντικά την εκκόλαψη (J. Lee et al., 2011). Σε μια μελέτη για το zebrafish, οι Hallare, Köhler, και Triebskorn (2004) παρατήρησαν παρόμοια αποτελέσματα, με καθυστέρηση της εκκόλαψης, όταν τα έμβρυα εκτέθηκαν σε συγκέντρωση DCF ίση με 2.000 μg/L. Επιπλέον, στην καφέ πέστροφα, συγκέντρωση DCF ίση με 50 μg/L προκάλεσε σοβαρές βλάβες στα βράγχια, το ήπαρ και τα νεφρά (Hoeger et al., 2005). Επίσης, συγκέντρωση DCF ίση με 250 ng/L προκάλεσε βλάβες στους ιστούς των μυδιών (Gonzalez-Rey και Bebianno 2014). Η DCF και οι μεταβολίτες της εντοπίστηκαν επίσης στη χολή των ψαριών (Kallio et al., 2010). Επιπλέον, η χορήγηση DCF σε ζώα που αποτελούσαν τροφή για γύπες οδήγησε σε δραματική μείωση των πληθυσμών των γύπων στην Ινδία, φτάνοντας το 95% έως το 2003 και το 99,9% έως το 2008. Η κυβέρνηση της Ινδίας απαγόρευσε τη χρήση της DCF στην κτηνιατρική το 2005 (Oaks et al., 2004).

***Πίνακας 2. 8***:Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή της DCF. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή.

| | **Diclofenac (DCF)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ |

| | |
|---|---|
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 296.1 |
| **Αριθμός CAS** | 15307-86-5 |
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 1.4 |
| **pKa** | 4.2 |
| **logKow** | 4.2 – 4.5 |
| **logKoc** | 3.76 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | $4.73*10^{-12}$ |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | 2.37 (στους 25 $^oC$) |

### 2.4.4. Κετοπροφαίνη

Η κετοπροφαίνη (ketoprofen, KTP ), σύμφωνα με IUPAC, ονομάζεται 2-(3-βενζολο-φαινυλο) προπιονικό οξύ (2-(3-benzoylphenyl)propanoic acid) , είναι μια συνθετική οργανική ένωση που ανήκει στην ομάδα των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων και πιο ειδικά στην οικογένεια των παραγώγων των προπιονικών οξέων. Η KTP έχει μοριακό τύπο $C_{16}H_{14}O_3$ και βρίσκεται σε στερεή κατάσταση με τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης που είναι άοσμη. Επίσης είναι λιπόφιλη, λιποδιαλυτή ένωση (Park et al., 2016). Χρησιμοποιείται στη θεραπεία του οξέος πόνου και της χρόνιας αρθρίτιδας. (PubChem). Οι φυσικοχημικές της ιδιότητες και η χημική δομή της συνοψίζονται στον Πίνακα 2.9.

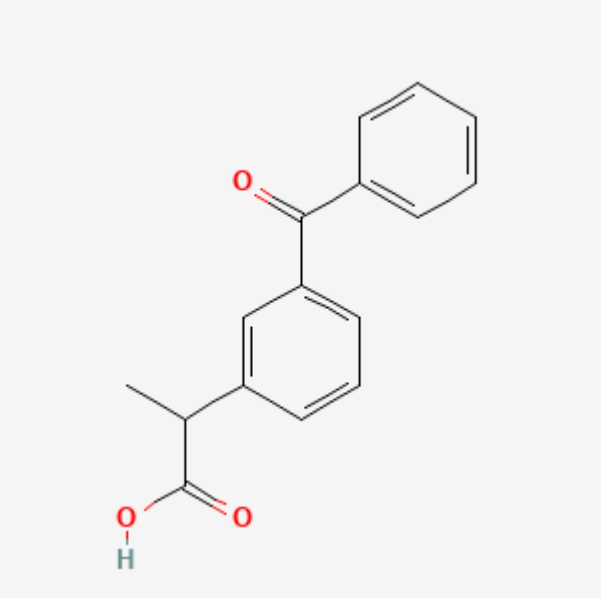
Η κετοπροφαίνη είναι ένα ΜΣΑΦ πρώτης γραμμής με κατανάλωση ακόμη και σε μεγάλη κλίμακα συγκρίσιμη με τη δικλοφενάκη στην ιατρική και στην κτηνιατρική. Η χορήγησή της γίνεται από το στόμα και μεταβολίζεται σε μεγάλο βαθμό στο ήπαρ, μέσω σύζευξης με το γλυκουρονικό οξύ. Οι μεταβολίτες της απεκκρίνονται μέσω των ούρων (85%) (Illes et al., 2014). Συνήθως, αυτοί οι μεταβολίτες μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω ανθρώπινων και ζωικών απεκκρίσεων, ακατάλληλης οικιακής απόρριψης αχρησιμοποίητων φαρμάκων, των νοσοκομειακών αποβλήτων ή φαρμακοβιομηχανιών και άλλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως η υδατοκαλλιέργεια (Kermia et al., 2016).

Παγκοσμίως, η κετοπροφαίνη έχει ανιχνευθεί σε επίπεδο συγκέντρωσης 10 μg/kg σε επιφανειακά ύδατα της Κόστα Ρίκα (ΗΠΑ) (Spongberg et al., 2011) και 1,0 μg $L^{-1}$ στον ποταμό Mbokodweni. Στη Νότια Αφρική (Madikizela et al., 2014) έχουν γίνει αναφορές, ότι η κετοπροφαίνη ήταν ένας από τους κυρίαρχους ρύπους στην ιλύ των

Ε.Ε.Λ. (με υψηλές συγκεντρώσεις έως 21,99 μg/g), ενώ στην Κορέα η ανίχνευσης της κετοπροφαίνης πολλές φορές έφτανε το 100% (Subedi et al. (2014).

Οι Verlicchi et al. (2012) ανέφεραν επίσης, ότι τα λύματα των νοσοκομείων είχαν επίπεδο συγκέντρωσης κετοπροφαίνης 9,8 μg/kg. Επιπλέον, οι Cuklev et al. (2012) ανέφεραν ότι η κετοπροφαίνη σε χαμηλότερη συγκέντρωση 1,0 μg $L^{-1}$, μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις στο ψάρι ζέβρα (*Danio rerio*), ενώ έδειξε υψηλή οξεία τοξικότητα (632,30 ± 10,10 mg $L^{-1}$ για 96 ώρες) στα εμβρυϊκά στάδια του ψαριού ζέβρα (Praskov a et al. (2011).

***Πίνακας 2. 9***:Φυσικοχημικές ιδιότητες και χημική δομή της KTP. *Πηγή: (Μπάρκα, 2021)* μετά από προσαρμογή.

| | **Ketoprofen (KTP)** |
|---|---|
| **Χημική Δομή** |  |
| **Μοριακός Τύπος** | $C_{16}H_{14}O_3$ |
| **Μοριακό Βάρος (gr/mol)** | 254.28 |
| **Αριθμός CAS** | 22071-15-4 |
| **Ειδικό Βάρος (gr/cm$^3$)** | 1.2 |
| **pKa** | 4.5 |
| **logKow** | 3.1 – 3.6 |
| **logKoc** | 2.4 - 2.5 |
| **Σταθερά Henry (atm*m$^3$*mol$^{-1}$)** | $2.12*10^{-11}$ |
| **Διαλυτότητα στο νερό (mg/L)** | 51 (στους 22 °C) |

## 2.5 Μέθοδοι Απομάκρυνσης των ECs

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, έχουν διερευνηθεί διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνση των αναδυόμενων μικρορύπων από το νερό (Panagou et al., 2021) και τα λύματα. Οι συνηθέστερες διαδικασίες για την απομάκρυνση των ECs από το νερό και τα λύματα περιλαμβάνουν (Phoon et al., 2020):

- τις **φυσικές μεθόδους** απομάκρυνσης, όπως είναι για παράδειγμα η μέθοδος της προσρόφησης (π.χ. σε ενεργό άνθρακα) και
- τις **χημικές μεθόδους** οξείδωσης όπως είναι οι αντιδράσεις Fenton, η οζόνωση, η ενεργοποίηση του Sodium Persulfate μέσω του nZVI (nano zero valent iron, νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους) ή κάποιου άλλου μετάλλου, αλλά και ο συνδυασμός όλων των παραπάνω.

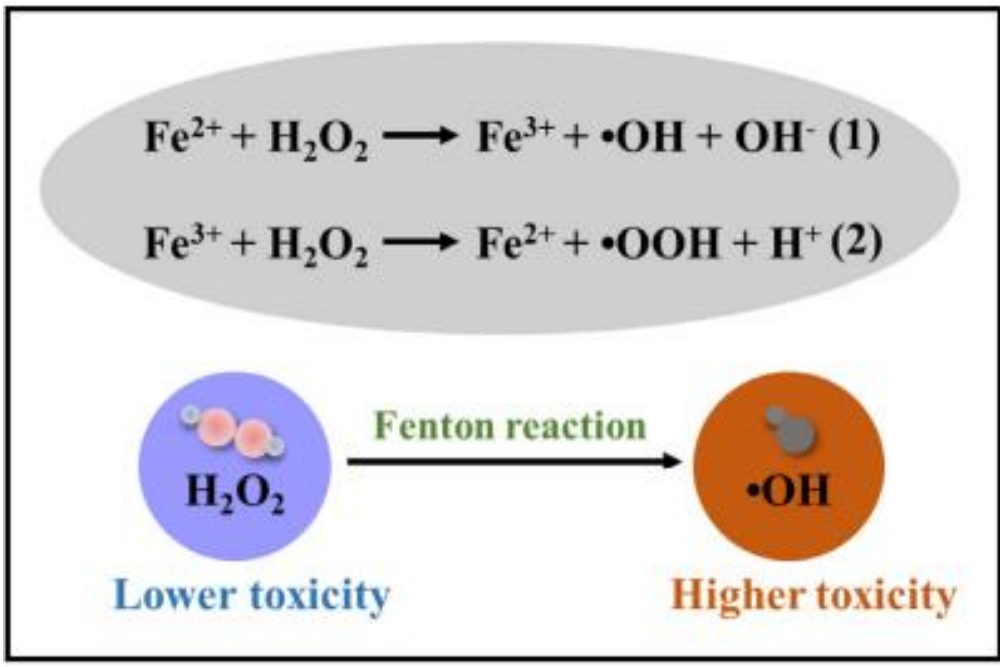
### 2.5.1. Φυσικές μέθοδοι απομάκρυνσης των ECs

Η προσρόφηση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη φυσική μέθοδος για την απομάκρυνση των μικρορύπων από το υδάτινο περιβάλλον, η οποία θεωρείται απλή, αποτελεσματική, γρήγορη και σχετικά χαμηλού κόστους μέθοδος για την επεξεργασία των λυμάτων (Zhou et al., 2019). Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα, ο οποίος χρησιμοποιείται εκτενώς στην επεξεργασία λυμάτων για την απομάκρυνση αρκετών μικρορύπων (Grassi et al., 2013). Η χρήση όμως του ενεργού άνθρακα εξακολουθεί να είναι μια δαπανηρή επιλογή, και επίσης παράγει απόβλητα που είναι δύσκολο να διαχειριστούν. Αυτό υπογραμμίζει την ανάγκη για ανάπτυξη πιο βιώσιμων και χαμηλού κόστους προσροφητικών μέσων (Dixit et al., 2023). Τέλος η χιτοζάνη αποτελεί ένα ευέλικτο και φιλικό προς το περιβάλλον βιοπολυμερές, το οποίο προέρχεται από χιτίνη και έχει αναδειχθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για εφαρμογές στην επεξεργασία των λυμάτων. Οι μοναδικές της ιδιότητες, όπως είναι η βιοδιασπασιμότητα, η βιοσυμβατότητα και η ικανότητα προσρόφησης, το καθιστούν ελκυστική επιλογή για την αντιμετώπιση των αυξανόμενων προκλήσεων της ρύπανσης των υδάτων (Saiyad et al., 2023).

## 2.5.2. Χημικές μέθοδοι απομάκρυνσης των ECs

### *2.5.2.1 Αντιδράσεις Fenton*

Το 1894 ο μελετητής Fenton παρατήρησε ότι το τρυγικό οξύ σε όξινο pH αλληλεπιδρά με ορισμένους οξειδωτικούς παράγοντες παρουσία αλάτων σιδήρου (Fenton, 1894). Αυτή η διαδικασία στη συνέχεια ονομάστηκε διαδικασία Fenton. Σε μια τυπική διαδικασία Fenton, παράγονται ισχυρά οξειδωτικά μέσα από την αντίδραση $H_2O_2$ με $Fe^{2+}$ (Haber and Weiss, 1932). Οι δραστικές αυτές ουσίες αναγνωρίστηκαν ως ρίζες υδροξυλίου (HO•) (Pisharody et., 2022). Ως αντιδραστήριο Fenton ορίζεται το διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου με άλατα δισθενούς σιδήρου ($Fe^{2+}/H_2O_2$). Οι ρίζες υδροξυλίου στο διάλυμα αυτό, αντιδρούν είτε με τον $Fe^{2+}$ παράγοντας $Fe^{3+}$, είτε με οργανικές ενώσεις προκαλώντας την έναρξη της οξείδωσης του οργανικού φορτίου. Ταυτόχρονα, η συγκέντρωση των ιόντων του σιδήρου ($Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$) διατηρείται σταθερή, ως αποτέλεσμα μιας σειράς παράπλευρων αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις οξείδωσης της οργανικής ύλης οφείλονται στην προσβολή του ηλεκτρονιόφιλου τμήματος του μορίου των οργανικών ενώσεων από τις παραγόμενες ·OH (Brillas et al., 2009).




***Εικόνα 2. 4:***Απεικόνιση αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος κατά τη διεργασία Fenton. Προέλευση: (Meng et al., 2020).

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός της διεργασίας Fenton ξεκινάει με το σχηματισμό

ριζών υδροξυλίου:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \ (k_2 = 63\ M^{-1}\ s^{-1}) \qquad (1)$$

Η αντίδραση (1) , από τη στιγμή που λαμβάνει χώρα σε όξινο μέσο, μπορεί να γραφεί ως:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + \bullet OH \qquad (2)$$

Η αντίδραση (2) αποτελεί την αντίδραση Fenton. Η μέθοδος αυτή είναι αποδοτική σε όξινα διαλύματα με pH= 2.8-3.0, εξαιτίας της ενισχυμένης καταλυτικής δράσης των ιόντων σιδήρου ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$) στις τιμές αυτές (Brillas et al., 2009).

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της διεργασίας Fenton για την επεξεργασία νερού και αποβλήτων είναι τα ακόλουθα:

- απλή και ευέλικτη λειτουργία, εύκολα εφαρμοζόμενη σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις,
- ευκολία στο χειρισμό των χημικών,
- αμελητέες ενεργειακές απαιτήσεις, και ο
- μικρός χρόνος αντίδρασης.

Ωστόσο, η διεργασία Fenton διακρίνεται και από τα παρακάτω μειονεκτήματα:

- το σχετικά υψηλό κόστος και οι κίνδυνοι που σχετίζονται με την αποθήκευση και τη μεταφορά του $H_2O_2$,
- κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων χημικών, προκειμένου να επιτευχθούν οι χαμηλές επιθυμητές τιμές pH (2.0-4.0) πριν την επεξεργασία και να αυξηθεί η τιμή του pH του επεξεργασμένου νερού/αποβλήτου πριν την διάθεσή του,
- συσσώρευση ιλύος σιδήρου που πρέπει να αφαιρεθεί στο τέλος της επεξεργασίας, και
- η συνολική ανοργανοποίηση δεν είναι εφικτή εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων $Fe^{3+}$ με τα παραγόμενα καρβοξυλικά οξέα, που δεν μπορούν να καταστραφούν από τις ρίζες υδροξυλίου (Brillas et al., 2009).

### 2.5.2.2. Οζόνωση

Το όζον ($O_3$) αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα με δυναμικό οξείδωσης 2,07 V. Σε αντίθεση με τη ρίζα υδροξυλίου, η αντίδραση της οξείδωσης του είναι επιλεκτική καθώς το $O_3$ αντιδρά με τους οργανικούς ρύπους στην ιονισμένη μορφή παρά στην ουδέτερη μορφή τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ρίζες υδροξυλίου παράγονται από το $O_3$ για να ξεκινήσει η μη επιλεκτική οξείδωση όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση (1) :

$$3\,O_3 + H_2O \rightarrow 2\,OH\bullet + 4\,O_2 \quad (3)$$

Επιπλέον, μία βελτιωμένη παραγωγή ριζών υδροξυλίου παρατηρείται με την προσθήκη άλλων οξειδωτικών μέσων, όπως $O_3/H_2O_2$ ή $UV/O_3$. Ο μηχανισμός δημιουργίας OH• περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις (2), (3), (4) & (5):

$$H_2O_2 \rightarrow HO^{-2} + H^+ \quad (4)$$

$$HO^{-2} + O_3 \rightarrow OH\bullet + O^{-2} + O^2 \quad (5)$$

$$O^3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow OH\bullet \quad (7)$$

Η σύζευξη $H_2O_2$ με $O_3$ αναφέρεται ως διαδικασία υπεροξόνωσης (peroxonation), όπου η δημιουργία ριζών προκύπτει από την αποσύνθεση $H_2O_2$ και $O_3$. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστό ότι φέρει καλύτερα αποτελέσματα από ότι ο οζονισμός, καθώς σχηματίζονται περισσότερες δραστικές ρίζες και σε αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται περισσότερο η παραγωγή τους. Στην περίπτωση της ακτινοβολίας με όζον δημιουργείται ένα επιπλέον οξειδωτικό, το $H_2O_2$, το οποίο με περαιτέρω φωτόλυση θα σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου. Η οζονόλυση έχει ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και στην απολύμανση των αστικών αποβλήτων (Pisharody et al., 2022).

## 2.6. Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη και η τεχνολογία που κατευθύνεται σε επίπεδο νανοκλίμακας. Τα νανοϋλικά θεωρούνται γενικώς υλικά με διάσταση 100 nm ή μικρότερη και μπορούν να υπάρχουν σε διάφορες μορφές όπως νανοσωματίδια,

νανοΐνες, νανοσωλήνες, νανοράβδοι κ.λπ.. Διάφοροι τύποι νανοϋλικών, όπως οξείδια μετάλλων, ο ζεόλιθος, το γραφένιο και το οξείδιό του και μέταλλο - οργανικά πλαίσια (MOFs) έχουν χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση χρωστικών και βαρέων μετάλλων από ρυπασμένους υδάτινους πόρους (Aafria et al., 2023).

Ωστόσο, αυτά τα νανοϋλικά έχουν μερικούς ή λίγους περιορισμούς όπως πολύπλοκη προετοιμασία, χαμηλή σταθερότητα, μικρότερη απόδοση προσρόφησης κ.λπ. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως αναγωγικά μέσα και καταλύτες στην αποτοξίνωση ενός μεγάλου αριθμού περιβαλλοντικών ρύπων όπως διαλύτες, φυτοφάρμακα που περιέχουν χλώριο, βαρέα μέταλλα και φαρμακευτικά υπολείμματα. Τα νανοσωματίδια είναι αποτελεσματικά και διαθέτουν εύκολη κατανομή στην επιφάνεια. Εν τω μεταξύ, η μεγάλη ειδική επιφάνεια τους οδηγεί σε μεγάλη αντιδραστικότητα και ταχεία αποικοδόμηση των μολυσματικών ουσιών (Xu et al., 2012). Τα νανοϋλικά έχουν αποδειχθεί ότι διαθέτουν μοναδικές χημικές, καταλυτικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες λόγω του μικρού τους μεγέθους (Jortner et al., 2002). Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, αυξάνεται το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια, αυξάνοντας την τάση για προσρόφηση, αλληλεπίδρασης και αντίδρασης με άλλα άτομα, μόρια και σύμπλοκα για να επιτευχθεί σταθεροποίηση φορτίου (Mukherjee et al., 2016). Οι βασικές ιδιότητες που είναι απαραίτητες για τη χρήση οποιουδήποτε κατασκευασμένου νανοσωματιδίου για επί τόπου (in situ) αποκατάσταση περιλαμβάνει: (α) υψηλή αντιδραστικότητα για την απομάκρυνση ρύπων, (β) επαρκή κινητικότητα εντός πορωδών μέσων, (γ) επαρκή αντιδραστική μακροζωία και (δ) χαμηλή τοξικότητα. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η σχετική τεχνολογία έχει λογικό κόστος και είναι ανταγωνιστική με άλλες υπάρχουσες τεχνολογίες (Zhang et al., 2003).

### 2.6.1. Στοιχειακός νανοσίδηρος (nano Zero Valent Iron, nZVI)

Ο σίδηρος είναι το πιο διαδεδομένο μεταβατικό μέταλλο και το τέταρτο πιο κοινό στοιχείο στον γήινο φλοιό. Είναι ένα μη τοξικό και οικονομικό στοιχείο με σχετικά υψηλό αναγωγικό δυναμικό (Eo = -0,44V). Επιπλέον, διαθέτει μαγνητικές ιδιότητες, επιτρέποντάς του να διαχωρίζεται εύκολα από τα επεξεργασμένα μέσα με τη χρήση εξωτερικού μαγνήτη. Τα τελευταία είκοσι χρόνια, ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI) έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως ένα υποσχόμενο υλικό για την απομάκρυνση

διαφόρων περιβαλλοντικών ρύπων από τα λύματα και τα υπόγεια ύδατα, χάρη στην υψηλή αναγωγική του ικανότητα, τη φιλικότητά του προς το περιβάλλον και την παραγωγή μη τοξικών οξειδίων σιδήρου μετά την επεξεργασία των ρύπων. Ο ZVI είναι ένα πολύ ευέλικτο υλικό που μπορεί να λειτουργήσει ως αναγωγικό μέσο για περιβαλλοντικούς ρύπους, αλλά και ως μέσο προσρόφησης για άλλα μέταλλα και πήξης για διάφορα ανιόντα στα λύματα και τα υπόγεια ύδατα (Sun et al., 2016).

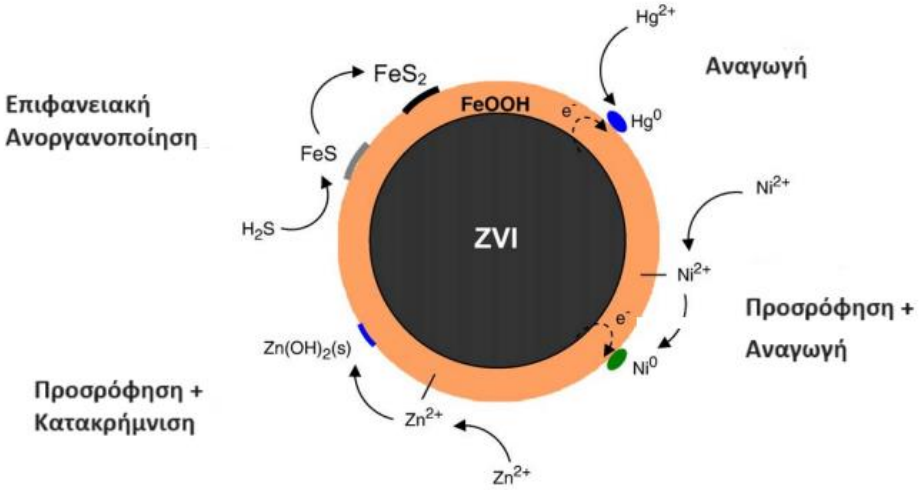
Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται ο ZVI στο εύρος της νανοκλίμακας τα πλεονεκτήματα αυξάνονται. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες, όπως μαγνητικά, οπτικά, ηλεκτρικά και χημικά χαρακτηριστικά, που προωθούν την εφαρμογή τους στην επεξεργασία περιβαλλοντικών ρύπων (Nurmi et al., 2005 & Xu et al. 2012). Ο nZVI (nano-ZVI) έχει υψηλή ειδική επιφάνεια και μεγάλη αντιδραστικότητα, λόγω του μικρού μεγέθους του. Η διάμετρος του nZVI κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100 nm. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται από 1 mm σε 50 nm, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται κατά 20 φορές (από 0,76 $m^2/g$ σε 15 $m^2/g$) (Wang et al., 2009). Η υψηλή ειδική επιφάνεια καθιστά τον nZVI 10 έως 1000 φορές πιο αντιδραστικό από τον κοκκώδη ZVI, ενώ η ικανότητα προσρόφησής του είναι επίσης σημαντικά υψηλότερη, προσδίδοντας μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα ανά γραμμάριο (Li, Elliott, και Zhang 2006). Αυτό σημαίνει ότι απαιτούνται μικρότερες ποσότητες nZVI για την επεξεργασία ρύπων, μειώνοντας το κόστος ή/και τον χρόνο επεξεργασίας (Jamei et al., 2013).

Οι διάφορες μορφές οξειδίου του σιδήρου είναι χημικά σταθερές, ενώ τα νανοσωματίδια μηδενικού σιδήρου (nZVI) παρουσιάζουν υψηλή χημική αντιδραστικότητα και μπορούν εύκολα να οξειδωθούν παρουσία οξυγόνου. Η ύπαρξη σωματιδίων μεταλλικού σιδήρου στη δομή πλέγματος του nZVI επιτρέπει τη μετατροπή διαφόρων ρύπων σε λιγότερο τοξικές μορφές (Sulaiman et al., 2017).

### 2.6.2. Δομή των σωματιδίων του nZVI

Τα σωματίδια nZVI έχουν χαρακτηριστική δομή πυρήνα-κελύφους, με τον πυρήνα να αποτελείται από μεταλλικό ή μηδενικού σθένους ($Fe^0$), ενώ το κέλυφος περιλαμβάνει ένα μείγμα διαφόρων οξειδίων του σιδήρου [Fe (II) και Fe (III)], ως αποτέλεσμα της οξείδωσης των νανοσωματιδίων $Fe^0$ (Εικόνα 2.4). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι ο nZVI έχει εξαιρετικές ιδιότητες δότη ηλεκτρονίων, καθιστώντας τα ιδανικό υλικό για

την επεξεργασία ρύπων (Wang et al., 2009). Ο προτεινόμενος μηχανισμός υποδηλώνει ότι ο nZVI αξιοποιεί τη χαρακτηριστική δομή πυρήνα-κελύφους για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων καθώς μπορεί αρχικά να τους προσροφήσει και έπειτα να τους ανάγει.




***Εικόνα 2. 5****:*Η δομή πυρήνα-κελύφους του nZVI και σχηματικές αναπαραστάσεις των μηχανισμών απομάκρυνσης των Hg(II), Ni(II), Zn(II) και H2S. Προέλευση: Yan et al. (2010), μετά από προσαρμογή.

Η ατελής και χαοτική φύση του οξειδίου του κελύφους το καθιστά ενδεχομένως πιο αντιδραστικό σε σχέση με ένα απλό παθητικό στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται σε υλικό χύδην σιδήρου (Wang et al., 2009). Όταν τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται, σχηματίζουν ένα συνεχές κέλυφος οξειδίου, αλλά οι μεταλλικοί πυρήνες διαχωρίζονται από ένα λεπτότερο στρώμα διεπιφανειακού οξειδίου (περίπου 1 nm). Το στρώμα οξειδίου είναι άμορφο και ακανόνιστο λόγω των πολύ μικρών διαστάσεων των νανοσωματιδίων, που αποτρέπουν τον κρυσταλλικό σχηματισμό (Mukherjee et al., 2016). Το στρώμα οξειδίου έχει επίσης ιδιότητες ημιαγωγών (Wang et al., 2009) και έτσι η μεταφορά φορτίου είναι σχετικά ευέλικτη λόγω του μικρού πάχους και της παρουσίας ελαττωματικών θέσεων (defective sites) και επιτρέπει την πραγματοποίηση αναγωγής των ρύπων. Εκτός από την αναγωγική αποαλογόνωση οργανικών ενώσεων και ανόργανων προσμείξεων, ο nZVI μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύτερο φάσμα ρυπαντικών ουσιών μέσω της αναγωγής, της προσρόφησης επιφανείας, της καθίζησης ή συνδυασμών αυτών. Το οξείδιο του κελύφους μικτού σθένους είναι κυρίως αδιάλυτο σε ουδέτερο pH, προστατεύοντας έτσι τον πυρήνα από γρήγορη οξείδωση. Η σύσταση

του οξειδίου του κελύφους εξαρτάται από τη μέθοδο σύνθεσης και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Li et al., 2006a).

Δεδομένης της υψηλής αντιδραστικότητας του στοιχειακού σιδήρου, η οξείδωση του πυρήνα είναι αναπόφευκτη όταν ο nZVI έρχεται σε επαφή με τον αέρα ή το νερό, κατά τη χρήση του σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο nZVI υποβάλλεται σε οξείδωση (διάβρωση), παράγοντας $Fe^{2+}$ (ferrous iron) (Sun et al., 2006a; L. Zhao et al., 2016), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$Fe^0 + 2\ H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^- \quad (8)$$

$$2Fe^0 + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 4\ OH^- \quad (9)$$

Οι επακόλουθες αντιδράσεις του $Fe^{2+}$ περιλαμβάνουν την παραγωγή οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου ($Fe_3O_4$, $Fe(OH)_2$ και $Fe(OH)_3$), δεδομένης της οξειδοαναγωγικής κατάστασης και του pH του περιβάλλοντος.

$$2\ Fe^{2+} + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow Fe_2O_4 + 4\ H^+ \quad (10)$$

$$6\ Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + 6\ H_2O \quad (11)$$

$$4\ Fe_3O_4 + O_2 + 18\ H_2O \rightarrow 12\ Fe(OH)_3 \quad (12)$$

Επομένως, ο nZVI μπορεί να παρουσιάζει ταυτόχρονα ιδιότητες του σιδήρου και των οξειδίων του. Ο μεταλλικός σίδηρος μπορεί να λειτουργεί ως ισχυρό αναγωγικό μέσο (δότης ηλεκτρονίων), ενώ το στρώμα οξειδίων μπορεί να δρα ως προσροφητικό μέσο για ρυπογόνους παράγοντες μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή συμπλόκων (Nidheesh et al., 2018).

### 2.6.3. Μηχανισμοί δράσης του nZVI

Η τεχνολογία του nZVI έχει χρησιμοποιηθεί τόσο σε πιλοτικά όσο και σε μεγάλης κλίμακας έργα για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από υπόγεια ύδατα και εδάφη (Machado et al., 2013; Zhao et al., 2016). Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί εκτενείς έρευνες κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών μικρορύπων και ανόργανων ενώσεων από λύματα, όπως ενδοκρινικοί διαταράκτες και φαρμακευτικές ουσίες από αστικά και

νοσοκομειακά λύματα, καθώς και βαρέα μέταλλα από βιομηχανικά λύματα και υδατικά διαλύματα, με στόχο την μελλοντική εφαρμογή σε πραγματικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ή πόσιμου νερού (Cao, et al., 2017).

Ο nZVI έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων, με τους κύριους μηχανισμούς δράσης να περιλαμβάνουν χημικές, φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες (Chen et al. 2024):

## - <u>Χημικές Διεργασίες</u>:

### ❖ Αναγωγή

Η χημική αναγωγή συνήθως χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ρύπων όπως βαρέα μέταλλα (Villacis et al., 2015) και νιτρικά (Hou, et al., 2015). Επιπλέον, προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει ότι φαρμακευτικές ενώσεις που περιέχουν συγκεκριμένες ομάδες (όπως C-N, N=N, νιτρικά ή αλογόνα) μπορούν να απομακρυνθούν μέσω χημικής αναγωγής από τον nZVI (Raychoudhury et al., 2013). Σε αναερόβιες συνθήκες, όπως περιγράφεται στις εξισώσεις (1) και (2), ο $Fe^0$ μπορεί να οξειδωθεί από το $H_2O$ ή το $H^+$, παράγοντας $Fe^{2+}$ και $H_2$, τα οποία είναι πιθανά αναγωγικά μέσα για τους ρύπους (Lu, et al., 2016). Συνεπώς, υπάρχουν τρία κύρια αναγωγικά μέσα ($Fe^0$, $Fe^{2+}$ και $H_2$) στο σύστημα $Fe^0$-$H_2O$, ως αποτέλεσμα της οξείδωσης (Matheson et al.,1994).

$$Fe^0 + 2\,H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2\,OH^- \quad (13)$$

$$Fe^0 + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \quad (14)$$

Ο nZVI έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία χλωριωμένων οργανικών ενώσεων, με τις σχετικές έρευνες να συνεχίζονται μέχρι σήμερα (Czinnerová, et al., 2020; Honetschlägerová et al., 2018). Ωστόσο, η πρώτη προσπάθεια αξιοποίησης του σιδήρου μηδενικού σθένους πραγματοποιήθηκε αρκετά χρόνια πριν, αν και όχι σε νανοδομή, από τους Gillham & O'Hannesin το 1994, οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η αποδόμηση των αλογονομένων αλειφατικών ενώσεων μπορούσε να ενισχυθεί με τη χρήση ZVI (Gillham & O'Hannesin, 1994). Υπό την παρουσία δότη ηλεκτρονίων, όπως το νερό, η γενική αντίδραση αποχλωρίωσης περιγράφεται από την εξίσωση (3) (Lu, et al., 2016):

$$Fe^0 + RX + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + RH + X^- \quad (15)$$

### ❖ Οξείδωση

Το υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής του τρισθενούς σιδήρου, με τιμή E= +0.770 V, μπορεί να διευκολύνει την οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, όπως φαρμακευτικών ουσιών και άλλων.

## - <u>Φυσικοχημικές Διεργασίες</u>:

### ❖ Προσρόφηση

Ο σίδηρος και τα οξείδιά του, ιδιαίτερα όταν βρίσκονται σε μορφή νανοσωματιδίων, τα οποία έχουν μικρό μέγεθος (συνήθως από 10 έως 100 nm) και μεγάλη ειδική επιφάνεια, παρουσιάζουν υψηλές προσροφητικές ικανότητες. Ο ρύπος προσκολλάται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και έτσι απομακρύνεται από την υγρή φάση. Έχει διαπιστωθεί ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) μπορούν να αφαιρέσουν μέσω προσρόφησης διάφορες φαρμακευτικές ουσίες, όπως τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Ali et al., 2016; Su, et al., 2018) και τα αντιβιοτικά (Singh et al., 2012), καθώς και άλλους οργανικούς μικρορύπους, όπως οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Jin, et al., 2018). Υλικά όπως η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) και ο ζεόλιθος χρησιμοποιούνται ως υποστηρικτικά για την ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας του nZVI (Liu et al., 2016). Επιπλέον, μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου ($M_xFe_3$-$xO_4$) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων μέσω προσρόφησης, όπου το M αναπαριστά ένα ή περισσότερα στοιχεία όπως τα Fe, Mn, Co, Li, Ni, Zn κ.ά. (Liu et al., 2016).

### ❖ Κατακρήμνιση ή συγκαταβύθιση

Η συγκαταβύθιση είναι μια διαδικασία κατά την οποία απομακρύνονται διαλυτές ενώσεις μέσω της απόσυρσής τους, αφού πρώτα κατακρημνιστούν (Patnaik, 2004; Noubactep, 2010). Ορισμένα προϊόντα οξείδωσης του σιδήρου, όπως το $Fe(OH)_3$, συμβάλλουν στην κατακρήμνιση.

## - <u>Βιολογικές Διεργασίες</u>:

Στις βιολογικές διεργασίες περιλαμβάνεται η επεξεργασία ενώσεων υπό την παρουσία μικροοργανισμών που περιλαμβάνουν βακτήρια και μύκητες. Στις διεργασίες αυτές οι

μικροοργανισμοί μπορούν να παράγουν οξείδια του σιδήρου τα οποία μπορούν να οξειδώσουν ενώσεις όπως είναι οι φαρμακευτικές ουσίες. Παράλληλα, τα βακτήρια μπορούν στις προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης να δουλέψουν μαζί με το σίδηρο που είναι γνωστές ως βιολογικά καταλυμένες προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης. Σε αυτές περιλαμβάνεται το βιολογικό σύστημα τύπου Fenton (Xie et al., 2017). Οι μηχανισμοί με τους οποίους δρα ο nZVI στην απομάκρυνση των ρύπων μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους ποικιλοτρόπως. Απο τον nZVI μπορεί άμεσα να αναχθεί και η οξείδωση μπορει να έλθει έμμεσα, είτε μέσω $Fe^{3+}$ που θα αναχθεί σε $Fe^{2+}$ (άρα ο ρύπος θα οξειδωθεί), είτε μέσω ριζών που μπορει να δημιουργηθούν με τον nZVI. Πιο συγκεκριμένα, όταν υπάρχει οξυγόνο στο περιβάλλον και διαθεσιμότητα $H^+$ , ο στοιχειακός νανοσίδηρος οξειδώνεται σε δισθενή και αυτός έπειτα αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου που σχηματίζεται, παράγοντας εν τέλει ρίζες υδροξυλίου σε όξινο pH (Εξ. 1 & 2 από το κεφάλαιο 2.5.1.1) (Keenan & Sedlak, 2008; Yan et al., 2013), οι οποίες οξειδώνουν τους οργανικούς ρύπους συνεισφέροντας στην αποδόμησή τους (Noradoun et al., 2003; Joo et al., 2004). Ο σχηματισμός των ριζών υδροξυλίου κατά αυτόν τον τρόπο αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία ως αντιδραστήριο τύπου Fenton ή αντιδράσεις τύπου Fenton και για να πραγματοποιηθεί χρειάζεται όξινο pH. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν επίσης να δημιουργήσουν ενώσεις που λειτουργούν ως κροκιδωτικά, ενισχύοντας τη διαδικασία συγκαταβύθισης του ρύπου (Liu, et al., 2016).

## 2.7. Συνδυασμός Νανοτεχνολογίας με προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης ((nZVI/ $H_20_2$, nZVI/ PS)

Οι προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης περιλαμβάνουν διαφορετικές τεχνολογίες, οι οποίες έχουν σαν στόχο την πλήρη οξείδωση ή και κατακράτηση διαφόρων ειδών οργανικών ρύπων στο νερό και στα λύματα σε διοξείδιο του άνθρακα ($CO_2$), νερό ($H_2O$) και μεταλλικά άλατα. Οι τεχνολογίες για τις προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης δεν έχουν μελετηθεί ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα (Preethi et al,. 2024). Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει στραφεί στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (advanced oxidation processes, AOPs), που μελετώνται για την αποδόμηση των ECs με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα (Mir- Tutusaus et al., 2021). Στις βασικότερες διεργασίες των AOPs, συγκαταλέγονται οι αντιδράσεις Fenton, η οζόνωση όταν

χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες παράγοντας δραστικές ρίζες (πχ $O_3/H_2O_2$), η ενεργοποίηση του Sodium Persulfate μέσω του nZVI ή κάποιου άλλου μετάλλου, αλλά και διάφοροι συνδυασμοί των παραπάνω.

Το υπερθειικό νάτριο (sodium persulfate ή PS) είναι ένα υδατοδιαλυτό, μη ρυπογόνο, ασφαλές και σταθερό οξειδωτικό που μπορεί εύκολα να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί. Ωστόσο, το υπερθειικό είναι πολύ αργό για να αντιδράσει άμεσα με τους περισσότερους ρύπους και χρειάζεται να ενεργοποιηθεί για να παράξει δραστικές μορφές οξυγόνου (Liang et al,. 2024).

Η επεξεργασία οργανικών μικρορύπων με τη χρήση στοιχειακού νανοσίδηρου και υπερθειικού, με σκοπό την αφαίρεσή τους από τα λύματα, έχει κυρίως μελετηθεί σε πειράματα παρτίδας (batch). Οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στη χρήση του PS, λόγω των πλεονεκτημάτων που έχει, όπως είναι το υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής ($E_0$ = 2,01 V) (Zhang et al., 2024), η υδατοδιαλυτότητα, η παρατεταμένη διάρκεια στα συστήματα αποκατάστασης και η άμεση επαφή του με ρύπους (Zhou et al. , 2019). Το υπερθειικό υφίσταται ενεργοποίηση για να δημιουργήσει θειικές ρίζες με οξειδωτικό δυναμικό 2,6 V (Wen et al., 2020), ικανές να αποικοδομούν οξειδωτικά τους περισσότερους ρύπους. Η ικανότητα ενεργοποίησης του PS για την παραγωγή θειικών ριζών αποκλειστικά μέσω ηλεκτρικών πεδίων χαμηλής τάσης είναι πολύ περιορισμένη (Wen et al., 2022). Οι μέθοδοι ενεργοποίησης του PS για τη δημιουργία ριζών περιλαμβάνουν τη θερμική ενεργοποίηση (Liu et al., 2018), την χρήση μετάλλων μεταπτώσεως ως καταλύτες (Lu et al., 2016), την χρήση υπερήχων(Yousefi et. al., 2019) και άλλα (Dominguez et al., 2020).

Η ενεργοποίηση μέσω του σιδήρου παρουσιάζει μια καλή, οικονομική και περιβαλλοντική επιλογή (Joao et al., 2022). Ωστόσο, ο γρήγορος ρυθμός ενεργοποίησης υπερθειικών από το $Fe^{2+}$ έχει ως αποτέλεσμα την αναποτελεσματική εξάντληση, τόσο του υπερθειικού όσο και του $Fe^{2+}$, μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα του υπερθειικού (Liang et al., 2004). Ως εκ τούτου, η ενεργοποίηση του υπερθειικού μέσω του στοιχειακού σιδήρου χρησιμοποιήθηκε για να εξασφαλιστεί η σταθερή παραγωγή $Fe^{2+}$ μέσω της διάβρωσης του $Fe^0$ υπό αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες (Dong et al., 2017), επιβραδύνοντας έτσι τον ρυθμό αποδέσμευσης του $Fe^{2+}$. Ωστόσο, μεγάλα σωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους δεν ευνοούν τη μετακίνηση στο έδαφος ή στα υπόγεια ύδατα (Kim et al., 2018). Ο nZVI,

με την υψηλή ειδική επιφάνεια του, επιτρέπει την αποτελεσματικότερη ενεργοποίηση του υπερθειικού, καθιστώντας τα μικρότερα σωματίδια προτιμότερα (Yuan et al., 2021). Η ηλεκτροκινητική μέθοδος ενισχύει τη μετανάστευση του υπερθειικού σε εδάφη χαμηλής διαπερατότητας, καθιστώντας την ηλεκτρικά ενισχυμένη οξείδωση με τη χρήση υπερθειικού νατρίου μια επιτυχημένη μέθοδο για την απομάκρυνση ρύπων (Isosaari et al., 2007).

## 2.8. Αναγέννηση Υλικών

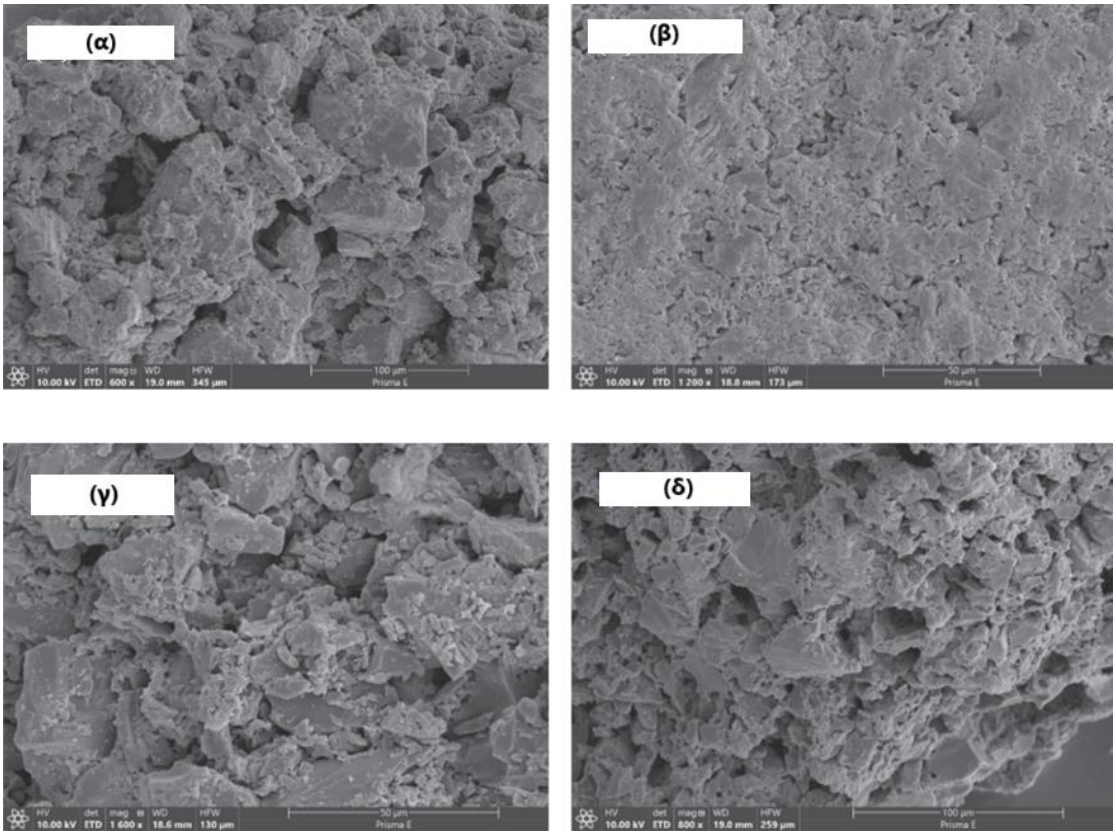
### 2.8.1. Αναγέννηση Ενεργού Άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon, AC) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό, λόγω του υψηλού πορώδους και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει (Rivera-Utrilla et al., 2013). Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τον AC ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην προσρόφηση και απομάκρυνση πολλών ρυπαντικών ουσιών (Fleming et al., 2011). Τα πιο κοινά υλικά για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα είναι ορυκτός άνθρακας και ξυλάνθρακας (Theydan και Ahmed 2012). Η χρήση του AC για την απομάκρυνση αναδυόμενων μικρορύπων εμφανίζει ποσοστό απομάκρυνσης μεγαλύτερο από 90% για διάφορες ενώσεις (Baccar et al.,. 2012). Τα τελευταία χρόνια, ο AC έχει εξελιχθεί όσον αφορά τη σύνθεση, το μέγεθος και τις συνθήκες λειτουργίας του. Αυτή η τεχνολογία έχει επιλεχθεί από ορισμένες χώρες της ΕΕ ως λύση αναβάθμισης για τις ΕΕΛ τους, λόγω της ικανότητάς του να απομακρύνει το 80% των μικρορύπων από τα αστικά λύματα (Bui et al., 2016). Η απόδοση απομάκρυνσης του AC εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του προσροφητή (ειδική επιφάνεια, κατανομή μεγέθους πόρων, επιφανειακό φορτίο, περιεκτικότητα οξυγόνου) και από τις ιδιότητες της διαλυμένης ουσίας (σχήμα, μέγεθος, φορτίο και υδροφοβικότητα) (Jung, Son, N.-G. Her, et al., 2015). Ο AC είναι διαθέσιμος σε δύο μορφές: ως ενεργός άνθρακας σε σκόνη (powdered activated carbon, PAC) και ως κοκκώδης ενεργός άνθρακας (granular activated carbon, GAC).

Τα τελευταία χρόνια, ερευνητές που ασχολούνται με το περιβάλλον έχουν δείξει έντονο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη αποτελεσματικών μεθόδων αναγέννησης του ενεργού άνθρακα. Μεταξύ αυτών, η θερμική αναγέννηση είναι η πιο εκτεταμένη εφαρμογή που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία (Tan et al. & Marquez et al., 2022).

Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση χρειάζεται υψηλή κατανάλωση ενέργειας και αυστηρές συνθήκες λειτουργίας, μαζί με μεγάλη απώλεια βάρους (5–15%) AC. Υπάρχουν επίσης ορισμένες άλλες μέθοδοι αναγέννησης, όπως αναγέννηση με χρήση διαλυτών (Nunes et al., 2021), άλλων χημικών (Li et al., 2015), υπερκρίσιμων υγρών, όζοντος (Ren et al., 2022), αλλά και ηλεκτροχημική αναγέννηση (Xing et al., 2023), αναγέννηση ηλεκτρο-Fenton (Bury et al., 2021) και βιολογική αναγέννηση (Gamal et al., 2018). Επιπλέον, οι παραπάνω προσεγγίσεις έχουν τα πλεονεκτήματα και τις αρνητικές πλευρές τους. Για παράδειγμα, η βιοαναγέννηση χρειάζεται μεγάλο χρόνο λειτουργίας και οι προσροφημένοι ρύποι θα πρέπει να είναι βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις (Gamal et al., 2018). Ενώ η αναγέννηση με υπερήχους δεν μπόρεσε να επιτύχει πλήρως την αναγέννηση για τα αντιβιοτικά (Zhang et al., 2019) η αναγέννηση με χρήση διαλυτών είναι κατάλληλη για εκρόφηση οργανικών ενώσεων με υψηλή συγκέντρωση και χαμηλό σημείο βρασμού. Μεταξύ όλων αυτών των νέων μεθόδων που αναπτύχθηκαν, οι προηγμένες μέθοδοι αναγέννησης μέσω οξείδωσης παρουσίασαν μεγάλες δυνατότητες.Πρόσφατα, οι ερευνητές έδωσαν μεγαλύτερη προσοχή στην προηγμένη επί τόπου αναγέννηση του AC με οξείδωση. Αυτή η προσέγγιση όχι μόνο πραγματοποιεί ανάκτηση των χρησιμοποιημένων υλικών, εν προκειμένου του AC, αλλά επιτυγχάνει επίσης υψηλή ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων. Οι Ding et al., (2020) ερεύνησαν την επί τόπου απόδοση της αναγέννησης και τον μηχανισμό της για κορεσμένη φαινόλη ενεργού άνθρακα πραγματοποιώντας ηλεκτροχημική ενεργοποίηση του υπεροξυμονοθειικού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αρχική προσροφημένη φαινόλη (81,90%) ανοργανοποιήθηκε και μόνο το 4,07% της αρχικής συγκέντρωσης παρέμεινε στο διάλυμα μετά από 6 ώρες αναγέννησης. Επίσης, οι Liu et al., (2020) διερεύνησαν την ταυτόχρονη αναγέννηση της ίνας ενεργού άνθρακα που λειτουργεί ως κάθοδος (activated carbon fiber, ACF) και την ανοργανοποίηση των εκροφημένων ρύπων με τη διεργασία της ηλεκτροχημικής ενεργοποίησης του υπεροξυδιθειικού. Μετά από τρεις κύκλους αναγέννησης, η ικανότητα προσρόφησης της ACF παρέμεινε πάνω από 40%. Οι Pi et al. (2016) έδειξαν ότι η ανοργανοποίηση της εκροφημένης τετρακυκλίνης και η επιτόπια αναγέννηση του εξαντλημένου προσροφητικού μέσου μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονα μέσω οξείδωσης με την χρήση υπεροξυδιθειικού το οποίο ενεργοποιείται από τον ανθρακούχο προσροφητή (Pi et al. 2016).

Στην Εικόνα 2.6 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που πραγματοποιήθηκαν σε ενεργό άνθρακα πριν και μετά την αναγέννηση με χρήση υπερήχων ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της αναγέννησης στη μορφολογία της επιφάνειας και τη δομή των πόρων του υλικού (Gao et al., 2024).




***Εικόνα 2. 6***:Εικόνες SEM που αντιπροσωπεύουν τον φρέσκο ενεργό άνθρακα AC-1 (α), τον κορεσμένο με ρύπους ενεργό άνθρακα AC-2 (β), τον αναγεννημένο ενεργό άνθρακα με υπερήχους AC-3 (γ) και τον αναγεννημένο ενεργό άνθρακα μέσω της χρήσης υπερήχων και υπεροξυδιθειικού ιόντος(US/ PDS) AC-4 (δ). Πηγή: (Gao et al., 2024) μετά από προσαρμογή.

Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 2.6. που παρουσιάζεται παραπάνω, οι συντομογραφίες AC-1, AC-2, AC-3, AC-4 αντιπροσωπεύουν τον φρέσκο ενεργό άνθρακα, τον κορεσμένο με ρύπους ενεργό άνθρακα, τον αναγεννημένο ενεργό άνθρακα με χρήση υπερήχων και τον αναγεννημένο ενεργό άνθρακα μέσω της χρήσης υπερήχων και υπεροξυδιθειικού ιόντος (US/PDS), αντίστοιχα. Αυτή η μελέτη εστιάζει στο συνδυασμό των πλεονεκτημάτων των υπερήχων και της χρήσης υπεροξυδιθειικού ιόντος (US/PDS) για τον σχηματισμό δραστικών ριζών που θα συμβάλλουν μέσω της

εκρόφησης και της οξείδωσης των ρύπων στην αναγέννηση του ενεργού άνθρακα. Η οξείδωση με την χρήση PDS δεν είναι σε θέση να αναγεννήσει τους βαθύτερους μικροπόρους του άνθρακα. Ωστόσο, η δημιουργία φυσαλίδων από το φαινόμενο της σπηλαίωσης που προκαλείται από τους υπερήχους εκροφεί αποτελεσματικότερα τους ρύπους που προσροφούνται στους μεσό-πόρους και τους μικροπόρους του ενεργού άνθρακα. Έτσι, επιτρέπεται η απομάκρυνση της οργανικής ύλης που εκροφάται στο διάλυμα της αναγέννησης μέσω της οξείδωσης US/PDS, και βελτιώνεται η αποτελεσματικότητα της αναγέννησης ολόκληρης της διαδικασίας διατηρώντας παράλληλα τη μικροπορώδη δομή του ενεργού άνθρακα άθικτη. Αυτή η νέα στρατηγική US/PDS επιτρέπει την αναγέννηση κορεσμένου ενεργού άνθρακα που είναι εξαιρετικά αποδοτικός, φιλικός προς το περιβάλλον, οικονομικός και εξοικονομεί ενέργεια, παρέχοντας μια εφικτή και βιώσιμη οικονομικά λύση για την επεξεργασία του νερού με χρήση ενεργού άνθρακα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2α, οι επιφανειακοί πόροι του νέου άνθρακα είναι καλά ανεπτυγμένοι, με τραχιά τοιχώματα πόρων, καθαρές μικροπορώδεις, μεσοπορώδεις και μακροπορώδεις δομές και ομοιόμορφη κατανομή. Αντίστοιχα στην εικόνα 2β φαίνεται, οι αρχικοί ανομοιόμορφοι πόροι του ενεργού άνθρακα, οι οποίοι φράσσονται από το προσροφητικό υλικό και η επιφάνεια τους είναι λεία, με μέρος του μικροπορώδους και του μεσοπορώδους να είναι ακόμα ορατό. Στην εικόνα 2γ, μετά την αναγέννηση με υπερήχους, οι εσωτερικοί πόροι του ενεργού άνθρακα είναι εν μέρει ανοιχτοί και η ικανότητα προσρόφησής του έχει αποκατασταθεί σε κάποιο βαθμό. Τέλος στην 2δ εικόνα, το φιλμ επικάλυψης έχει καταστραφεί από την αναγέννηση US/PDS σε μεγαλύτερο βαθμό, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται περισσότεροι πόροι ενεργού άνθρακα και η ικανότητα προσρόφησής του να αποκαθίσταται (Gao et al., 2024).

### 2.8.2. Αναγέννηση νανοσύνθετων υλικών

Η διερεύνηση των εναλλακτικών μεθόδων για την αναγέννηση στοιχειακού νανοσιδήρου, ο οποίος χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση μικροοργανικών ενώσεων από τα λύματα, είναι κάτι που δεν έχει μελετηθεί ιδιαίτερα από την επιστημονική κοινότητα. Μία σχετική αναφορά πραγματοποιήθηκε από τους Dehghani et al., το 2020, οι οποίοι μελέτησαν την σύνθεση στοιχειακού νανοσιδήρου

ενσωματωμένου σε χιτοζάνη (nZVI-χιτοζάνη) για την διεύρυνσης του ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση της BPA σε πραγματικά λύματα φαρμακοβιομηχανίας εμπλουτισμένα με την ουσία αυτή. Επίσης, διερεύνησαν την αναγέννηση του προσροφητικού υλικού. Για να αξιολογηθεί η επαναχρησιμοποίηση του υλικού nZVI-χιτοζάνη, το προσροφητικό μέσο αναγεννήθηκε χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα μεθανόλης. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία προσρόφησης, τα προσροφημένα νανοσωματίδια BPA ξηράνθηκαν στον ήλιο και στη συνέχεια προστέθηκαν σε διάλυμα μεθανόλης. Στο διάλυμα αυτό έγινε ανάδευση στις 150 rpm για 48 ώρες. Στη συνέχεια το δείγμα διηθήθηκε και πλύθηκε καλά με απιονισμένο νερό έως ότου η τιμή του pH φτάσει σε ουδέτερη τιμή. Το αναγεννημένο νανοσύνθετο υλικό χρησιμοποιήθηκε και πάλι για την προσρόφηση της BPA σε ένα καινούργιο δείγμα. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε τέσσερις φορές και παρακολουθήθηκε η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης για κάθε κύκλο. Παρατηρήθηκε ότι οι αποδόσεις προσρόφησης ήταν 95%, 85%, 65% και 40% στον 1$^{ο}$, 2$^{ο}$, 3$^{ο}$ και 4$^{ο}$ κύκλο, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το νανοσύνθετο υλικόnZVI-χιτοζάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και τρεις κύκλους με απόδοση απομάκρυνσης της BPA πάνω από 50% (Dehghani et al., 2020).

# 3. Πειραματικό Μέρος – Μεθοδολογία

## 3.1. Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, προκειμένου να υλοποιηθεί αυτή η πειραματική διπλωματική εργασία, σύμφωνα με τα ακόλουθα στάδια είναι τα παρακάτω:

**Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους ενσωματωμένα σε κατιονική ρητίνη χρησιμοποιήθηκαν:**

- Ρητίνη Amberlyst 15, τύπου $H^+$ (Sigma Aldrich, China)
- Εμπορικό προϊόν πράσινου τσαγιού (από την Twinings of London)
- NaCl (Merck, Germany)
- Τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3.6H_2O$ >99.0%, Merck, Germany)

**Κατά την πραγματοποίηση των δοκιμών παρτίδας (batch tests) και την προεπεξεργασία των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν:**

- Μείγμα των υπό μελέτη 7 ουσιών συγκέντρωσης 10 ppm
- Υπερθειικό νάτριο ($Na_2S_2O_8$) υψηλής καθαρότητας (>98%) (Sigma Aldrich, Γερμανία)
- Διάλυμα HCL 1N
- Εσωτερικά πρότυπα συγκέντρωσης 600 ppb.

**Για την εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) χρησιμοποιήθηκαν:**

- Οξικός αιθυλεστέρας (Honeywell, ΗΠΑ)
- Μεθανόλη (MeOH) (Merck, Γερμανία)
- Υπερκάθαρο νερό
- Οξινισμένο υπερκάθαρο νερό
- Φύσιγγες $C_{18}$
- Αέριο άζωτο

**Για την παραγωγοποίηση χρησιμοποιήθηκαν:**

- Αέριο άζωτο (εικόνα 3.10)
- Οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate) (Fluka, Γερμανία)
- N, O-δις (τριμεθυλσιλυλ) τριφθοροακεταμίδιο (N, O-Bis(trimethylsilyl)trifluoro-acetamide, BSTFA) με τριμεθυλοχλωροσιλάνιο

(trimethylchlorosilane, TMCS) σε περιεκτικότητα 1% (BSFA, 1% TMCS) (Sigma Aldrich, Γερμανία)

- Πυριδίνη (Sigma Aldrich, Γερμανία)

**Εκρόφηση:**

- Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) με συγκέντρωση 0,1 M
- Εξάνιο (n-Hexane): (Carlo Erba Reagents) &
- Διάλυμα μεθανόλης (MeOH) με περιεκτικότητα κατ' όγκο (v/v) 25%.

## 3.2. Σύνθεση νανοσύνθετου υλικού R- nFe

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, το νανοσύνθετο υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι ρητίνη με ενσωματωμένο στοιχειακό νανοσίδηρο στους πόρους της, η οποία θα ονομάζεται από εδώ και πέρα ως R-nFe. Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της R-nFe αναπτύχθηκε από τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών Μηχανικών του ΕΜΠ και συγκαταλέγεται στις φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους σύνθεσης. Η βασική ιδέα της μεθόδου είναι η ενσωμάτωση του τρισθενούς σιδήρου στη ρητίνη και έπειτα η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό από πολυφαινόλες χρησιμοποιώντας εκχύλισμα πράσινου τσαγιού.

Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε είναι η Amberlyst 15 που φέρει κατιόντα υδρογόνου ($H^+$) με μέγεθος σφαιρικών σωματιδίων που κυμαίνονται από 0.71 έως 0.85 mm. Η ρητίνη αυτή είναι μια κατιονική ρητίνη που αποτελείται από μήτρα πολυστυρενίου και μεγάλο ποσοστό διασταυρούμενων δεσμών διβινυλοβενζολίου, ενώ φέρει ισχυρά όξινες σουλφονικές ομάδες. Αποτελείται από μακρύ δίκτυο πόρων (μακροπορώδες) και οι μεγάλοι πόροι που διαθέτει της παρέχουν την ικανότητα ανταλλαγής μεγάλων ιόντων.

***Πίνακας 3. 1:*** Βασικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά της ισχυρά κατιονικής ρητίνης Amberlyst 15 τύπου H+, όπως δίνονται από τον κατασκευαστή.

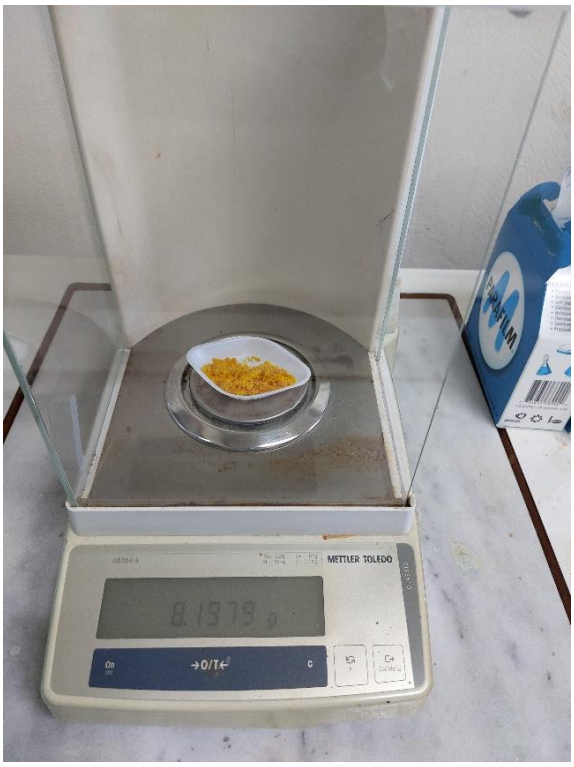
| Amberlyst® 15 hydrogen form | |
|---|---|
| **Αριθμός CAS** | 39389-20-3 |
| **Μορφή** | Χάντρες |
| **Ποιότητα** | Υγρή |
| **Αντοχή σε μέγιστη θερμοκρασία** | 120°C |
| **Υγρασία** | 52-57% |
| **Μήτρα** | Στυρένιο-διβινυλοβενζόλιο (μακροπορώδες) |
| **Λειτουργική ομάδα** | Σουλφονικά οξέα |
| **Μέγεθος σωματιδίων** | < 300 μm |
| **Εύρος λειτουργίας pH** | 0-14 |
| **Ιοντοανταλλακτική ικανότητα** | 1.7 meq/mL υγρού όγκου κλίνης<br>4.7 meq/g ξηρού βάρους |

Αρχικά προτού ξεκινήσει η σύνθεση της R-nFe, η ρητίνη έρχεται σε επαφή για 2 ώρες με διάλυμα NaCl 1 M. Στην Εικόνα 3.1 απεικονίζεται η ζύγιση του NaCl για την παρασκευή του εν λόγω διαλύματος. Σκοπός του σταδίου αυτού είναι να μειωθεί η οξύτητα της ρητίνης, καθώς τα κατιόντα $Na^+$ θα αντικαταστήσουν σε μεγάλο βαθμό τα κατιόντα $H^+$, εξαιτίας της μεγαλύτερης έλξης των $Na^+$ από τις όξινες σουλφονικές ομάδες.

***Εικόνα 3. 1****:*Ζύγισμα του NaCl στο ζυγό ακριβείας.

Με αυτό τον τρόπο, η ρητίνη που φέρει πλέον τα κατιόντα $Na^+$ θα αναφέρεται ως R-Na. Στη συνέχεια, η διαδικασία της σύνθεσης της R-nFe περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια που αναλύονται παρακάτω:

1. Αρχικά, εφόσον ζυγιστούν στο ζυγό ακριβείας 20 g ρητίνης R-Na , μπαίνουν για ανάδευση μαζί με 200 mL διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3$) συγκέντρωσης 0.05 M για 4 ώρες και σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C & 200 rpm στροφές), με στόχο την ομοιόμορφη κατανομή του τρισθενούς σιδήρου στην μήτρα της ρητίνης και την προσρόφησή του. Οι Εικόνες 3.2 και 3.3 απεικονίζουν την ζύγιση και την παρασκευή του διαλύματους του $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (εικόνα 3.2).




***Εικόνα 3. 2****:*Ζύγιση του ένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3.6H_2O$) στο ζυγό ακριβείας.

Ο τρισθενής σίδηρος έλκεται από τις όξινες σουλφονικές ομάδες περισσότερο από ότι τα $Na^+$, με αποτέλεσμα να καταλαμβάνει τις θέσεις των $Na^+$ ως επί το πλείστο. Η έλξη των κατιόντων στις ρητίνες με όξινες σουλφονικές ομάδες ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος του κατιόντος και το φορτίο του. Σε γενικές γραμμές η έλξη είναι μεγαλύτερη για μεγάλα ιόντα με υψηλό σθένος. Σε αραιά διαλύματα η ηλεκτροστατική έλξη μερικών κοινών κατιόντων από τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες είναι με αύξουσα σειρά η ακόλουθη (Alchin et al., 2017):

$Hg^{2+}<Li^+ <H^+ <Na^+ < K^+ \approx NH_4^+ < Cd^{2+} < Cs^+ < Ag^+ < Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} <Co^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+}$.

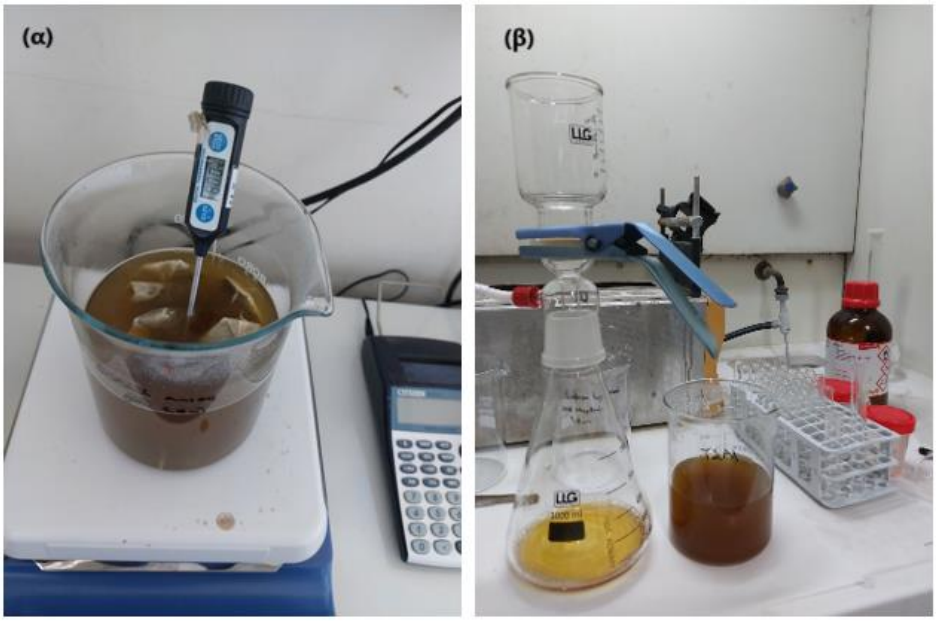
***Εικόνα 3. 3***:Παρασκευή διαλύματος ένυδρου τριχλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3.6H_2O$) συγκέντρωσης 0.05 M.

Η ρητίνη με τον προσροφημένο τρισθενή σίδηρο (προσρόφηση ανταλλαγής), θα συμβολίζεται από εδώ και στο εξής ως R-Fe.

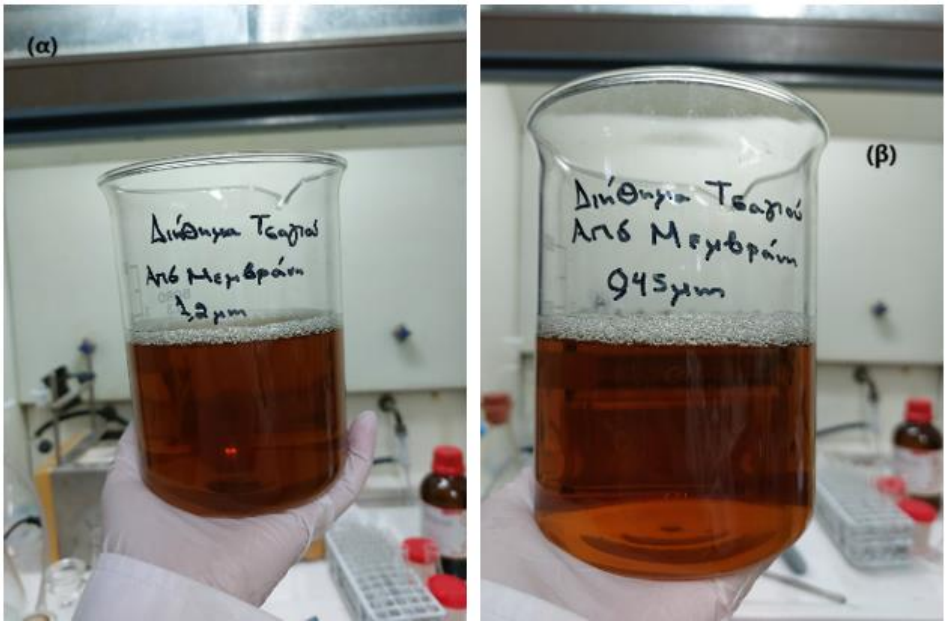
2. Στη συνέχεια η ρητίνη R-Fe διηθείται μέσω πτυχωτών ηθμών (βεντάλιες) με μέγεθος πόρων 4-12 μm.
3. Ακολουθεί η έκπλυση της R-Fe με 300 mL απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν από αυτήν τα ιόντα του χλωρίου.
4. Στη συνέχεια, τοποθετούνται 150 mL εκχύλισμα πράσινου τσαγιού μαζί με 100 mL απιονισμένο νερό και αναδεύονται με τη R-Fe σε γυάλινο δοχείο του 1 L (μπουκάλι Schott), το οποίο πρώτα έχει σφραγιστεί με πώμα, για 20 ώρες στους 200 rpm.

   Για την παρασκευή του εκχυλίσματος του πράσινου τσαγιού (pure green tea), πράσινο τσάι του εμπορίου (Green Tea, Twining's, London) αφήνεται μέσα σε νερό σε σταθερή θερμοκρασία 80 °C για 5 λεπτά με συγκέντρωση 20 g/L (Εικόνα 3.4). Έπειτα, το παραγόμενο διάλυμα διηθείται αρχικά σε φίλτρο μεμβράνης με μέγεθος πόρων 1.2 μm και έπειτα σε φίλτρα μεμβράνης με μέγεθος πόρων 0.45 μm. Οι πολυφαινόλες του εκχυλίσματος του πράσινου

τσαγιού ανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε στοιχειακό, ο οποίος στοιχειακός παύει να έλκεται από τις όξινες σουλφονικές ομάδες αλλά παγιδεύεται πλέον στους πόρους της ρητίνης, καταλήγοντας έτσι στη δημιουργία της R-nFe. Στις Εικόνες 3.4 και 3.5 παρουσιάζονται φωτογραφίες από τα διάφορα στάδια της παρασκευής του εκχυλίσματος τσαγιού, ενώ στην Εικόνα 3.6 απεικονίζεται η ρητίνη R-Na και η ρητίνη R-nFe.

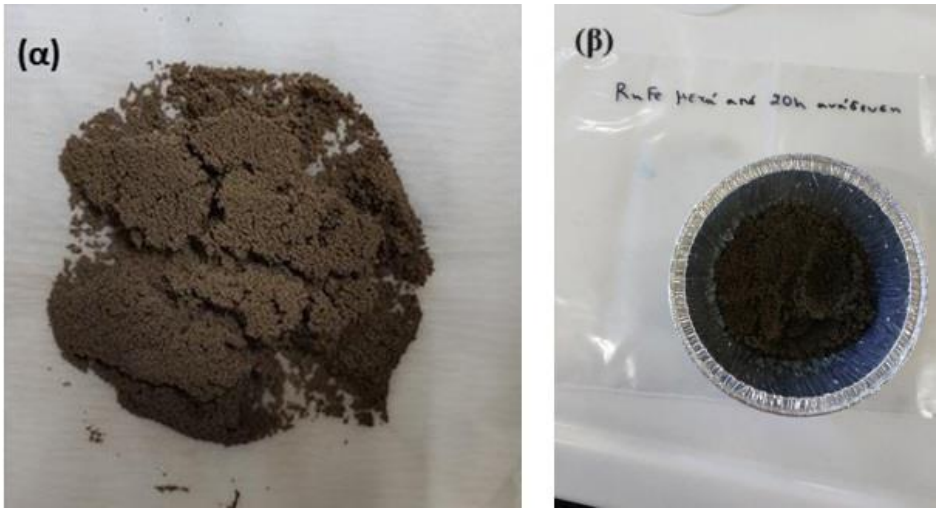



***Εικόνα 3. 4***:Φωτογραφική απεικόνιση των διάφορων σταδίων παρασκευής του εκχυλίσματος του πράσινου τσαγιού. Τοποθέτηση στους 80 °C για 5 λεπτά (α), 1η διήθηση σε μεμβράνες 1,2 μm (β).




***Εικόνα 3. 5***:Φωτογραφική απεικόνιση μετά την διαδικασία των διηθήσεων του εκχυλίσματος τσαγιού. Εκχύλισμα τσαγιού μετά από την 1η διήθηση με μεμβράνες 1.2 μm (α), και εκχύλισμα τσαγιού μετά από τη 2η διήθηση σε μεμβράνες 0.45 μm– τελικό εκχύλισμα (β).

5. Μετά τις 20 ώρες ανάδευσης (Εικόνα 3.6), η ρητίνη R-nFe διηθείται με τη χρήση πτυχωτών ηθμών μεγέθους πόρων 4-12 μm και συλλέγεται προσεκτικά σε αεροστεγή σακούλα στην οποία τοποθετείται άζωτο, το οποίο εξασφαλίζει την απουσία οξυγόνου προκειμένου να μην οξειδωθεί ο στοιχειακός σίδηρος (Εικόνα 3.7).




***Εικόνα 3. 6***:Φωτογραφική απεικόνιση: της ρητίνης με τα προσροφημένα ιόντα Na+, ρητίνη R-Na (ύστερα από την επεξεργασία της με διάλυμα NaCl και πριν την προσθήκη του $FeCl_3$) (α), της ρητίνης με τον ενσωματωμένο στοιχειακό νανοσίδηρο, ρητίνη R-

nFe (μετά την προσθήκη του $FeCl_3$ και την αναγωγή από τις πολυφαινόλες του πράσινου τσαγιού) (β).

***Εικόνα 3. 7****:*Φωτογραφική απεικόνιση της ρητίνης με τον στοιχειακό νανοσίδηρο (R-nFe) μέσα σε αεροστεγώς κλεισμένη σακούλα η οποία έχει γεμίσει με αέριο άζωτο για την αποφυγή οξείδωσης του nZVI.

## 3.3. Περιγραφή Πειραμάτων – Πρωτόκολλα

### *- Παρασκευή διαλύματος mix 7 ουσιών συγκέντρωσης 10 ppm (10 mg/L):*

Για την παρασκευή διαλύματος mix 7 ουσιών με συγκέντρωση 10 ppm (10 mg/L), αρχικά προστίθεται μεθανόλη (MeOH) σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL μέχρι περίπου τη μέση. Στη συνέχεια, προστίθενται οι ενώσεις-στόχοι στις ποσότητες που αναφέρονται στον Πίνακα 3.2, χρησιμοποιώντας διαλύματα κάθε ουσίας με συγκέντρωση 1.000 ppm. Ακολουθεί η προσθήκη της υπόλοιπης μεθανόλης μέχρι το σημάδι της ογκομετρικής φιάλης. Η φιάλη αναδεύεται στον δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 20-40 δευτερόλεπτα. Τέλος, το διάλυμα μεταγγίζεται σε σκουρόχρωμο vial και αποθηκεύεται στην κατάψυξη. Οι μάζες και οι όγκοι που

χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των διάφορων διαλυμάτων παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 3.2.

***Πίνακας 3. 2***:Μάζες & όγκοι των ενδοκρινικών διαταρακτών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

| Ου-σία | Μάζα (g) | Καθα-ρότητα | Μάζα (mg) | V1(mL) | C1 (ppm=mg/L) | C2 (ppm) | V2 (mL) | V1΄(μL) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **BPA** | **0,0143** | **99%** | 14,157 | 10 | 1415,7 | 10 | 10 | 70,6 |
| **NPX** | **0,0093** | **98%** | 9,114 | 10 | 911,4 | 10 | 10 | 109,7 |
| **KTP** | **0,0097** | **98%** | 9,506 | 10 | 950,6 | 10 | 10 | 105,2 |
| **DCF** | **0,011** | **99,98%** | 10,9978 | 10 | 1099,78 | 10 | 10 | 90,9 |
| **TCS** | **0,0112** | **99,90%** | 11,1888 | 10 | 1118,88 | 10 | 10 | 89,4 |
| **NP** | **0,0125** | **90%** | 11,25 | 10 | 1125 | 10 | 10 | 88,9 |
| **IBU** | **0,0109** | **99,70%** | 10,8673 | 10 | 1086,73 | 10 | 10 | 92 |

### 3.3.1. Πειραματικό πρωτόκολλο αναγέννησης της R-nFe

***- 1ο πείραμα ασυνεχούς ροής (batch) με στόχο την Προσπάθεια Αναγέννησης της R-nFe***

Η εκτέλεση του 1ου πειραμάτος της αναγέννησης περιλαμβάνει μια διαδικασία που αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Αρχικά, έγινε η σύνθεση της R-nFe (40 g), όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.2 (μέχρι και το στάδιο πριν το conditioning). Κατά την σύνθεση του νανοϋλικού, έγιναν μετρήσεις σιδήρου (ολικός, δισθενής, τρισθενής) στα επιμέρους στάδια της ανάδευσης με $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ καθώς και στο διήθημα που περιείχε απιονισμένο νερό και τσάι (μετά τις 20 ώρες ανάδευσης).

2. Ακολούθησε έπειτα η επεξεργασία (Conditioning) της R-nFe με NaCl 1 M. Πιο συγκεκριμένα, η R-nFe αναδεύτηκε με διάλυμα NaCl 1 M για 24 h σε 200 rpm και σε αναλογία S/L=100 g/L. Μετά την ανάδευση, η R-nFe συλλέχθηκε μέσω διήθησης με

πτυχωτούς ηθμούς, ενώ στο διήθημα μετρήθηκε ο σίδηρος (ολικός, δισθενής, τρισθενής).

3. Ακολούθησε την ίδια μέρα η έναρξη του πειράματος ασυνεχούς ροής (batch). Σε απιονισμένο νερό εισήχθησαν με χρήση πιπέτας οι οργανικοί μικρορύποι σε συγκέντρωση 10 μg/L (1ο spike), ενώ πάρθηκε δείγμα για την εξακρίβωση της ανάκτησης. Έπειτα, εισήχθησαν στο μπουκάλι το sodium persulfate (PS) σε συγκέντρωση 1 mM και η R-nFe σε συγκέντρωση 15 g/L και υλοποιήθηκε ανάδευση στους 200 rpm, ενώ το pH ήταν 3.5±0.1. Ακολούθησε η λήψη δειγμάτων στις 2 ώρες και στις 24 ώρες, ενώ μετά την λήψη του δείγματος στον μεγάλο χρόνο επαφής (24 ώρες) ακολούθησε η επόμενη έγχυση μικρορύπων στο μπουκάλι (2$^{ο}$ spike) και η λήψη δείγματος σε μεγάλο χρόνο επαφής (16 ώρες). Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν 11 Spikes κυμαινόμενων συγκεντρώσεων από 10-100 μg/L, τα οποία φαίνονται αναλυτικά στον πίνακα 3.3, έως ότου να μειωθεί η ικανότητα της R-nFe στην απομάκρυνση των ενώσεων-στόχου. Η μέτρηση των ενώσεων-στόχου επιλέχθηκε να γίνεται σε μεγάλο χρόνο επαφής, ώστε να εξασφαλιστεί η αστοχία της R-nFe σε μικρούς και μεγάλους χρόνους (καθώς σε προηγούμενα πειράματα αποδείχθηκε ότι αύξηση του χρόνου επαφής από τα 15 στα 1440 λεπτά επέφερε αύξηση της απομάκρυνσης (Μπάρκα, 2020). Σημειώνεται ότι κατά την διάρκεια του batch έγιναν και κάποιες μετρήσεις σιδήρου στο υγρό για να διερευνηθεί η πιθανότητα διαφυγής του.

4. Στη συνέχεια, έγινε διήθηση και συλλογή της ρητίνης για να ξεκινήσει η διαδικασία της αναγέννησης. Η R-nFe αναδεύτηκε με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0.1 M σε αναλογία ανάμιξης S/L = 1 g/10 mL για 24 h. Έγινε ξανά μέτρηση σιδήρου (ολικού, δισθενή, τρισθενή) στο υγρό καθώς έπρεπε να διαπιστωθεί αν ο σίδηρος φεύγει από την ρητίνη. Σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί $FeCl_3$ στην αναγέννηση πριν την ανάμιξη με το εκχύλισμα του τσαγιού και το conditioning με NaCl 1M.

5. Αφού διαπιστώθηκε αν χρειάζεται να προστεθεί σίδηρος στην ρητίνη, ακολούθησε η ανάμιξη με το εκχύλισμα τσαγιού, κατά τα γνωστά. Κατά το τελευταίο στάδιο της αναγέννησης που είναι η επεξεργασία με NaCl 1 M, η R-nFe διαχωρίστηκε σε δύο κλάσματα όπου στο ένα δεν υλοποιήθηκε η ανάδευση με το NaCl 1M για να διερευνηθεί η αναγκαιότητα του conditioning στην φάση της αναγέννησης.

6. Τέλος, έγινε επαναχρησιμοποίηση της R-nFe ξανά υπό τις ίδιες συνθήκες του βήματος 3 ($C_0$=10 μg/L, pH =3.5±0.1, R-nFe=15 g/L) για το 1ο spike και μετρήθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης των ενώσεων στόχου στις 24 ώρες, το οποίο συγκρίθηκε έπειτα με το αντίστοιχο ποσοστό στις 24 ώρες για φρέσκια R-nFe.

***Πίνακας 3. 3***:Παρουσίαση των ημερών που έγιναν τα 11 Spikes των MPs με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του καθενός.

| Ημερομηνίες | Spikes | Συγκέντωση (Co=μg/L ) |
|---|---|---|
| **12.10.23** | **1st spike** | **10** |
| **13.10.2023** | **2nd spike** | **10** |
| **14.10.2023** | **3rd spike** | **10** |
| **15.10.23** | **4th spike** | **10** |
| **16.10.2023** | **-** | **-** |
| **17.10.2023** | **5th spike** | **10** |
| **19.10.2023** | **6th spike** | **10** |
| **20.10.2023** | **-** | **-** |
| **21.10.2023** | **7th spike** | **50** |
| **22.10.2023** | **8th spike** | **100** |
| **23.10.2023** | **-** | **-** |
| **24.10.2023** | **-** | **-** |
| **25.10.2023** | **9th spike** | **100** |
| **26.10.2023** | **10th spike** | **100** |
| **27.10.2023** | **11th spike** | **100** |

**Βασικοί υπολογισμοί ποσοστών απομάκρυνσης του πειράματος:**

Τα ποσοστά απομάκρυνσης για κάθε μικρορύπο, προσδιορίστηκαν ως εξής:

$$Ποσοστό\ απομάκρυνσης\ σε\ χρόνο\ t, μετά\ από\ έγχυση\ i\ (\%) = \frac{C_{0,μετά\ από\ έγχυση\ i} - C_{t,μετά\ από\ έγχυση\ i}}{C_{0,μετά\ από\ έγχυση\ i}} * 100 \quad (1)$$

Όπου t = ο χρόνος επαφής (πχ 24 ώρες) και i ο αριθμός της έγχυσης (1 έως και 11)

$$C_{0,μετά\ από\ έγχυση\ i} = \frac{C_{τελικό\ της\ έγχυσης\ i-1} * V_{τελικό\ της\ έγχυσης\ i-1} + C_{έγχυσης\ i} V_{ολικό}}{V_{ολικό}} \quad (2)$$

Όπου:

Cτελικό της έγχυσης i-1: είναι η συγκέντρωση του μικρορύπου μετά από t χρόνο επαφής της έγχυσης i-1, καθώς μετά την λήψη του δείγματος στο χρόνο αυτό (πχ 24 ώρες) ακολουθεί η επόμενη έγχυση.

Vτελικό της έγχυσης i-1: είναι ο όγκος στο μπουκάλι αμέσως πριν την λήψη του δείγματος της έγχυσης i-1

Cέγχυσης i: είναι η συγκέντρωση που γίνεται spike (πχ 10 μg/L), λαμβάνοντας υπόψη και την ανάκτηση της ανάλυσης

Vολικό: είναι ο όγκος που υπάρχει στο μπουκάλι μετά την λήψη του δείγματος της έγχυσης i-1 και μετά την έγχυση (spike) i.

- ***<u>2ο πείραμα ασυνεχούς ροής (batch) με στόχο την προσπάθεια αναγέννησης της R-nFe</u>***

Η εκτέλεση του 2ου  πειράματος της αναγέννησης περιλαμβάνει μια διαδικασία που αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Αρχικά, έγινε σύνθεση 60 g της RnFe, όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο 3.2. καθώς και μετρήσεις σιδήρου (ολικός, δισθενής, τρισθενής) στα επιμέρους στάδια της ανάδευσης με $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ καθώς και στο διήθημα που περιείχε απιονισμένο νερό και τσάι (μετά τις 20 ώρες ανάδευση).
2. Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία με NaCl 0.1 M για 24 ώρες με ανάδευση στους 200 rpm και λόγο S/L= 100 g / 1 L, ενώ ο σίδηρος (ολικός, δισθενής, τρισθενής) μετρήθηκε στο διήθημα.
3. Για το batch πείραμα η  RnFe χωρίστηκε σε 2 μπουκάλια, το A και B αντίστοιχα. Η αρχική συγκέντρωση ήταν $C_0$=10 μg/L, το PS=1 mM, το pH=3.4 και η συγκέντρωση της R-nFe=15 g/L στο κάθε μπουκάλι. Αμέσως μετά την πρώτη έγχυση των MPs, λήφθηκε δείγμα την χρονική στιγμή μηδέν (πριν την εισαγωγή του PS και της R-nFe) για εξακρίβωση της ανάκτησης. Ακολούθησε η λήψη των δειγμάτων στις χρονικές στιγμές 15 λεπτά, 60 λεπτά και στις 24 ώρες. Μετά την λήψη του δείγματος στις 24 ώρες ακολούθησε η επόμενη έγχυση (2ο spike). Από την $2^{η}$ έγχυση έως και την τελευταία τα δείγματα λήφθηκαν σε μεγάλο χρόνο επαφής για τον λόγο που εξηγήθηκε και παραπάνω. Όταν μειώθηκαν τα ποσοστά απομάκρυνσης για την πλειοψηφία των ενώσεων θεωρήθηκε ότι το υλικό αστόχησε.

4. Η διερεύνηση για την αναγέννηση της R-nFe έλαβε χώρα ως εξής:

10 g R-nFe τοποθετήθηκαν σε διάλυμα μεθανόλης (MeOH) με απιονισμένο νερό με περιεκτικότητα καθαρής μεθανόλης 25% (v/v) για 24 ώρες με λόγο S/L=1 g /20

mL, 1 g /40 mL, 1g /100 mL αντίστοιχα, προκειμένου να βρεθεί ποιος είναι ο καταλληλότερος λόγος με σκοπό την εκρόφηση των προσροφημένων μικρορύπων. Στη συνέχεια η R-nFe τοποθετήθηκε σε HCl 0.1 M για 24 ώρες με λόγο S/L=1g /10 mL, και ακολούθησε η ανάδευση με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού (20 ώρες, 200 rpm) και η επεξεργασία με NaCl 0.1 M (24 ώρες, 200 rpm). Επίσης, στα επιμέρους στάδια πραγματοποιείται έλεγχος σιδήρου (ολικός, δισθενής, τρισθενής).

5. Τέλος, μετρήθηκαν οι εκροφήσεις στο υγρό διάλυμα της αραιωμένης μεθανόλης και για τους 3 λόγους που εξετάστηκαν (1/20, 1/40, 1/100) και πραγματοποιήθηκε νέο πείραμα ασυνεχούς ροής με ίδιες συνθήκες όπως του βήματος 3 ($C_0$=10 μg/L, PS=1 mM, pH=3-3.5, R-nFe=15 g/L)

Τα ποσοστά απομάκρυνσης για κάθε μικρορύπο έγιναν με βάση τους υπολογισμούς που αναλύθηκαν προηγουμένως ενώ οι εκροφήσεις μετρήθηκαν ως εξής:

$$Εκρόφηση = \frac{M_{MeOH25\%}}{M.O\ (M_X)} \quad (3)$$

Όπου MMeOH25%: είναι η μάζα του μικρορύπου που μετρήθηκε στην υγρή φάση του διαλύματος της αραιωμένης μεθανόλης

Μ.Ο ΜΧ: είναι ο μέσος όρος της μάζας του μικρορύπου που απομακρύνθηκε στο τέλος της πρώτης φάσης του πειράματος (τέλος βήματος 3)

$$M_X = M_{εγχύσεων} - M_{X'} \quad (4)$$

Όπου ΜΧ: η μάζα του μικρορύπου που απομακρύνθηκε στο μπουκάλι Χ

Μεγχύσεων: η μάζα του μικρορύπου που εισήχθη με τις εγχύσεις (spikes) στο μπουκάλι Χ

ΜΧ΄: η μάζα του μικρορύπου που έμεινε και μετρήθηκε στην υγρή φάση του μπουκαλιού στο τέλος της πρώτης φάσης του πειράματος που είχε σκοπό την αστοχία του υλικού

Όπου Χ= Α, Β

Σημειώνεται ότι σε κάποιους υπολογισμούς που η ρητίνη χωριζόταν σε κλάσματα τηρήθηκε η αντίστοιχη αναλογία, πχ ο μέσος όρος της μάζας μικρορύπου (Μ.Ο ΜΧ) που απομακρύνθηκε και στα 2 μπουκάλια αντιστοιχεί συνολικά σε R-nFe 30 g, οπότε

για την εκρόφηση του μικρορύπου χρησιμοποιώντας 10 g RnFe ο M.O MX αντιστοιχεί στο 1/3 της υπολογισμένης τιμής.

***Πίνακας 3. 4***:Παρουσίαση των ημερών που έγιναν τα 5 Spikes των MPs με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του καθενός.

| Ημερομηνίες | Spikes | Συγκέντωση (Co=μg/L ) |
|---|---|---|
| **20.02.2024** | 1st spike | 10 |
| **21.02.2024** | 2nd spike | 100 |
| **23.02.2024** | 3rd spike | 100 |
| **27.02.2024** | 4th spike | 100 |
| **28.02.2024** | 5th spike | 100 |

## 3.4. Αναλυτική μέθοδος μέτρησης των ενώσεων – στόχου

### 3.4.1. Προεπεξεργασία Δειγμάτων

Η προεπεξεργασία των δειγμάτων περιλάμβανε:

1. Εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας καθαρής μεθανόλης για αναχαίτιση των ριζών υδροξυλίου και των θειικών ριζών ώστε ο λόγος των mol της μεθανόλης ως προς τα mol του υπερθειικού ιόντος να είναι 100/1 (Park et al., 2018). Το βήμα αυτό δεν γινόταν για τα δείγματα που λαμβάνονταν τη χρονική στιγμή μηδέν (δηλαδή πριν την εισαγωγή του PS και της R-nFe).
2. Διήθηση του δείγματος
3. Αραίωση με χρήση απιονισμένου νερού
4. Οξίνιση μέχρι το pH να φτάσει περίπου στο 2.5 και
5. Εισαγωγή εσωτερικών προτύπων (36 ng). Πιο συγκεκριμένα, η δευτεριωμένη δισφαινόλη A (BPA-d16) χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο για τους EDCs και το μεκλοφαιναμικό οξύ (MCF) για τα NSAIDs. Στην παρακάτω παράγραφο αναλύεται η παρασκευή του διαλύματος των εσωτερικών προτύπων.

### *- Δημιουργία διαλύματος εσωτερικών προτύπων (IS) συγκέντρωσης 600 ppb (600 μg/L):*

Σε μια ογκομετρική φιάλη των 10 mL, προστίθεται μεθανόλη μέχρι περίπου τη μέση, και στη συνέχεια προστίθενται 112μL του εσωτερικού πρότυπου μεκλοφαιναμικού οξέος (MCF) για τις φαρμακευτικές ενώσεις, ενώ για τους ενδοκρινικούς διαταράκτες προστίθενται 84,9 μL δευτεριωμένης δισφαινόλης Α (BPA-d16). Ακολούθως, η υπόλοιπη μεθανόλη προστίθεται μέχρι τη χαραγή της ογκομετρικής φιάλης. Η φιάλη αναδεύεται σε δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 20-40 δευτερόλεπτα. Το διάλυμα αυτό περιέχει τα εσωτερικά πρότυπα σε συγκέντρωση 10 ppm (10 mg/L). Στη συνέχεια, προστίθενται 600 μL από αυτό το διάλυμα στην ογκομετρική φιάλη των 10 mL η οποία περιέχει μεθανόλη έως την μέση περίπου. Η φιάλη συμπληρώνεται με μεθανόλη έως τα 10 mL και αναδεύεται και πάλι σε δονητή για 20-40 δευτερόλεπτα. Τέλος, το διάλυμα μεταγγίζεται σε σκουρόχρωμο vial και αποθηκεύεται στην κατάψυξη. Οι μάζες και οι όγκοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των διάφορων διαλυμάτων παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 3.5.

***Πίνακας 3. 5****:*Μάζες & όγκοι των εσωτερικών προτύπων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

| Ουσία | Μάζα (g) | Καθαρότητα | Μάζα (mg) | V1(mL) | C1 (ppm=mg/L) | C2 (ppm) | V2 (mL) | V1΄(μL) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **MCF** | **0,0096** | **93%** | 8,928 | 10 | 892,8 | 10 | 10 | 112 |
| **BPA-d16** | **0,0119** | **99%** | 11,781 | 10 | 1178,1 | 10 | 10 | 84,9 |

### 3.4.2. Πειραματικό πρωτόκολλο διερεύνησης του NaCl

Διερευνήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας (Conditioning) του νανοϋλικού με χλωριούχο νάτριο στις συγκεντρώσεις 0, 0.01, 0.1 & 1 M, στην απόδοση απομάκρυνσης της R-nFe. Το NaCl χρησιμοποείται και στην αρχή της σύνθεσης του νανοϋλικού σε συγκέντρωση 1 M, με σκοπό την μείωση της οξύτητας. Τα πειράματα για την επίδραση του Conditioning έγιναν με και χωρίς την επεξεργασία με NaCl στην αρχή της σύνθεσης, ώστε να εξακριβωθεί η αναγκαιότητα χρήσης του και στα δύο στάδια. Πιο αναλυτικά, τα πειράματα περιμβάνουν:

1. Σύνθεση 60 g της R-nFe, όπως περιγράφεται και στο κεφάλαιο 3.2. και 60 g R-nFe παραλείποντας το στάδιο (1) του κεφαλαίου 3.2 (απουσία δηλαδή επεξεργασίας με NaCl στην αρχή της σύνθεσης).
2. Μέτρηση σιδήρου (ολικός, δισθενής & τρισθενής) στα επιμέρους στάδια της σύνθεσης (μετά την ανάδευση με τον τριχλωριούχο σίδηρο, μετά την ανάδευση με το τσάι και το απιονισμένο νερό).
3. Επεξεργασία (Conditioning) με NaCl για 24 ώρες με ανάδευση στους 200 rpm και λόγο S/L= 100 g/1 L σε 4 διαφορετικά μπουκάλια και για τις 2 διαφορετικές περιπτώσεις σύνθεσης (με και χωρίς NaCl στο αρχικό στάδιο της σύνθεσης):

- 15 g Conditioning με NaCl 1 M
- 15 g Conditioning με NaCl 0.1 M
- 15 g Conditioning με NaCl 0.01 M
- 15 g Conditioning με NaCl 0 M

4. Μέτρηση Fe (ολικός, δισθενής & τρισθενής) σε κάθε μπουκάλι του Conditioning.

5. Υλοποιήση Batch πειραμάτων για κάθε R-nFe με ακριβώς ίδιες συνθήκες, όπως των προηγούμενων πειραμάτων (συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, $C_0$=10 μg/L, PS=1mM, pH=3), λαμβάνοντας δείγμα τις χρονικές στιγμές 0, 2.5 λεπτά, 15 λεπτά και 24 ώρες.

### 3.4.3. Εκχύλιση στερεής φάσης (Solid phase extraction, SPE)

Για την εκχύλιση στερεής φάσης χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υλικά:

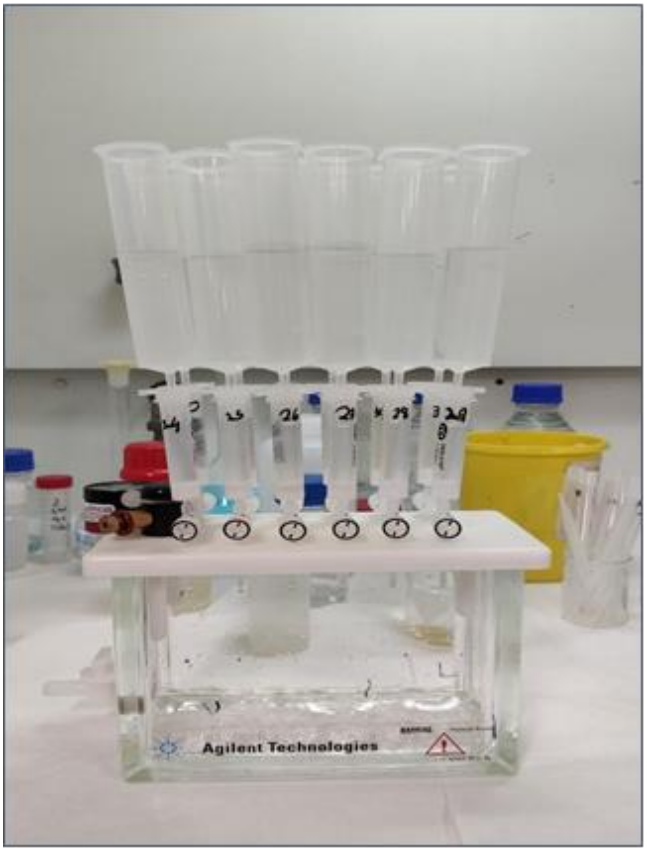
- Οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate) (Honeywell, ΗΠΑ)
- Μεθανόλη (MeOH) που χρησιμοποιείται για υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (Merck, Γερμανία)
- Υπερκάθαρο νερό, το οποίο παρασκευάζεται στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας το σύστημα MilliQ/Milli-RO Millipore (Millipore, ΗΠΑ)
- Οξινισμένο υπερκάθαρο νερό
- Φύσιγγες C18 Isolute (Biotage, Σουηδία)
- Αέριο άζωτο

## Πειραματικό πρωτόκολλο εκχύλισης στερεής φάσης:

Η εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE), είναι μία πειραματική διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η απομόνωση των υπό εξέταση ουσιών από την υγρή φάση. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση κατάλληλης συσκευής κενού, φυσίγγων C18 (500 mg-6mL), πλαστικών συρίγγων και αντλίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7. Η συσκευή αυτή περιλαμβάνει βάνες σε κάθε υποδοχέα φύσιγγας για τη ρύθμιση της ροής.

Σύμφωνα με τους (Θεοδωρίδης κ.α., 2015α) η μέθοδος SPE αποτελείται συνοπτικά από τα ακόλουθα στάδια:

- Ενεργοποίηση του προσροφητικού μέσου
- Φόρτωση του δείγματος
- Έκπλυση για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων πολικών συστατικών του υποστρώματος
- Έκλουση του διαλύματος με τον κατάλληλο διαλύτη ή μίγμα διαλυτών
- Εξάτμιση του διαλύτη

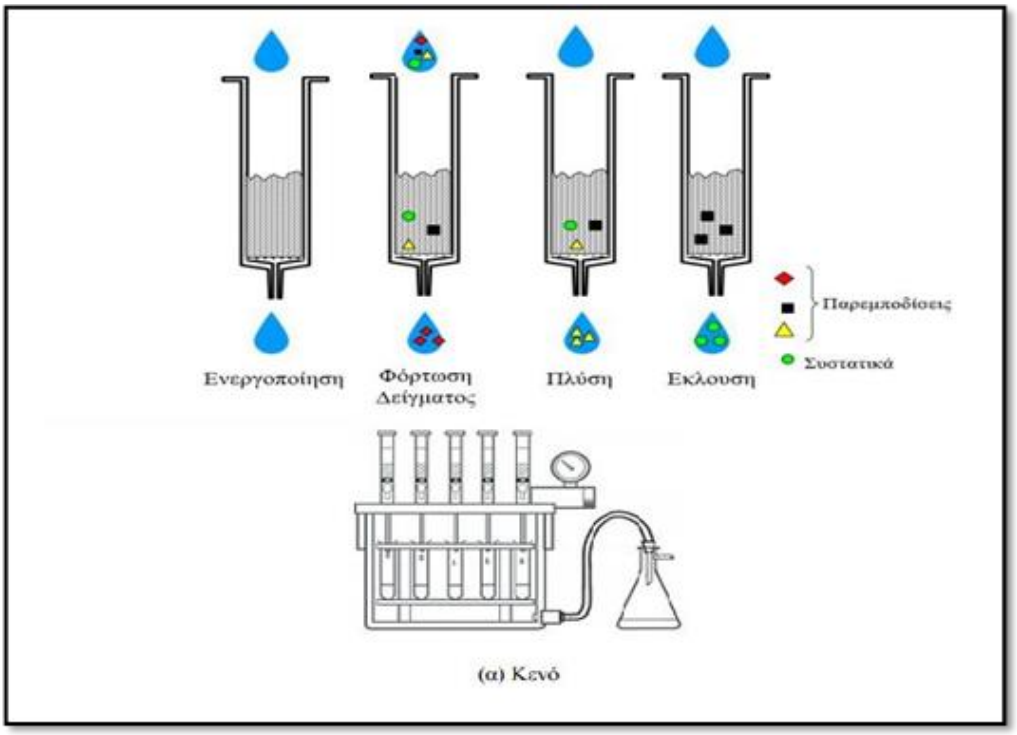



***Εικόνα 3. 8****:Φωτογραφική απεικόνιση της συσκευής κενού (Agilent Technologies), των πλαστικών συρίγγων και των φυσίγγων C18 που χρησιμοποιούνται κατά την εκχύλιση στερεής φάσης.*

Για την υλοποίηση όλων των παραπάνω σταδίων, πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα των πειραμάτων η παρακάτω διαδικασία:

1. Για την ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού μέσου που περιέχεται στις φύσιγγες εισήχθησαν με τη χρήση πιπέτας οι ακόλουθοι διαλύτες:

- ✓ 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2mL),
- ✓ 6 mL μεθανόλης (3 x 2mL) και
- ✓ 6 mL υπερκάθαρου νερού (3 x 2mL)




***Εικόνα 3. 9****:*Στάδια και τρόπος εφαρμογής της εκχύλισης στερεής φάσης (SPE). Πηγή: (Θεοδωρίδης κ.α., 2015α).

Οι διαλύτες αφέθηκαν να διέλθουν μέσα από το κάθε φίλτρο των φυσίγγων με φυσική ροή (0.5 mL*min−1) με πλήρως ανοιχτή βάνα προσέχοντας πάντα να μην στεγνώσει το φίλτρο. Στη συνέχεια, προστέθηκαν έχοντας κλειστή τη βάνα, 4 mL οξινισμένο υπερκάθαρο νερό (pH 2.5) σε κάθε φύσιγγα, το οποίο παρέμεινε εντός της μέχρι την εισαγωγή του δείγματος.

2. Για την εισαγωγή του δείγματος, τοποθετήθηκε πάνω από κάθε φύσιγγα (Εικόνα 3.9) κατάλληλος πλαστικός αντάπτορας πάνω στον οποίο τοποθετήθηκε η πλαστική σύριγγα χωρητικότητας 50 mL μέσα στην οποία εισήχθη το δείγμα. Αμέσως μετά, ανοίχτηκε η βάνα στο τέρμα σε κάθε υποδοχέα φύσιγγας και αφέθηκε να διέλθει το οξινισμένο υπερκάθαρο νερό του προηγούμενου βήματος και το δείγμα με φυσική ροή (0.5 mL*min$^{-1}$) η οποία εξασφάλισε την επάρκεια του χρόνου επαφής του δείγματος με το προσροφητικό μέσο για την κατακράτηση των επιθυμητών ουσιών.

3. Στη συνέχεια, έγινε έκπλυση των φυσίγγων με τη διέλευση 2 mL όξινου υπερκάθαρου νερού (pH 2.5) από την καθεμία ώστε να απομακρυνθούν οι ανεπιθύμητες κατακρατημένες προσμίξεις. Οι βάνες ήταν πλήρως ανοιχτές.

4. Με τις βάνες πλήρως ανοιχτές, η συσκευή συνδέθηκε με αντλία η οποία λειτούργησε για μία ώρα στη μέγιστη επιτρεπτή πίεση με σκοπό το στέγνωμα των φίλτρων των φυσίγγων.

5. Επακολούθως, πραγματοποιήθηκε η έκλουση των υπό εξέταση ουσιών από το προσροφητικό μέσο με τη διέλευση 6 mL οξικού αιθυλεστέρα (3 x 2 mL) από κάθε φύσιγγα με φυσική ροή. Το έκλουσμα από κάθε μέσο συλλέχθηκε σε σκουρόχρωμο φιαλίδιο των 15 mL και όλα τα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη μέχρι την εξάτμιση του διαλύτη.

6. Τέλος, ο διαλύτης, που είναι τα 6 mL οξικού αιθυλεστέρα σε κάθε δείγμα, εξατμίστηκε με τη χρήση αερίου αζώτου (Εικόνα 3.7).

***Εικόνα 3. 10****:*Φιάλη αερίου αζώτου που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

***Εικόνα 3. 11***:Φωτογραφική απεικόνιση της εξάτμισης του διαλύτη με τη χρήση αέριου αζώτου, αμέσως μετά την περισυλλογή των εκλουσμάτων σε σκουρόχρωμα φιαλίδια από την εκχύλιση στερεής φάσης.

### 3.4.4. Παραγωγοποίηση

## Πειραματικό πρωτόκολλο διαδικασίας παραγωγοποίησης:

Μετά την SPE, ακολουθεί η παραγωγοποίηση των δειγμάτων με σκοπό τα στερεά υπολείμματα να γίνουν περισσότερο πτητικά και να γίνει καλύτερος διαχωρισμός και ανίχνευση των μελετώμενων ενώσεων κατά τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε δείγμα είναι η εξής:

1. Στο σκουρόχρωμο φιαλίδιο, αφού είχε προηγηθεί η εξάτμιση του διαλύτη, προστέθηκε 1 mL οξικός αιθυλεστέρας και αναδεύτηκε στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων (vortex, IKA MS2) για 30 δευτερόλεπτα με σκοπό να συλλεχθεί όποιο τυχόν στερεό υπόλειμμα βρισκόταν στα τοιχώματα του φιαλιδίου.

2. Με τη χρήση πιπέτας μεταγγίστηκε το 1 mL από το σκουρόχρωμο φιαλίδιο σε διαφανές φιαλίδιο κωνικού πάτου ωφέλιμου όγκου 1 mL και εξατμίστηκε πάλι με τη χρήση αέριου αζώτου.

3. Στη συνέχεια, προστέθηκε στο κωνικό φιαλίδιο 50 μL BSTFA, 1% TMCS και 10 μL πυριδίνης και αυτό αναδεύτηκε στο δονητή δοκιμαστικών σωλήνων για 40 δευτερόλεπτα με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος.

4. Το κωνικό φιαλίδιο αφέθηκε στη συνέχεια σε υδατόλουτρο στους 70 °C για 20 λεπτά.

5. Τέλος, το παραγωγοποιημένο δείγμα αφέθηκε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 10 λεπτά πριν γίνει η ένεσή του στον αέριο χρωματογράφο-φασματόμετρο μάζας.

***Εικόνα 3. 12**:*Κωνικό φιαλίδιο που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία.

Τελικό στάδιο της ανάλυσης για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των υπό εξέταση ουσιών είναι η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (gas chromatography-mass spectrometry). Φωτογραφική απεικόνιση του αέριου χρωματογράφου-φασματόμετρου μάζας απεικονίζεται στην Εικόνα 3.13.

Για κάθε κωνικό φιαλίδιο, αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, έγινε ένεση του 1 μL στον κατάλληλο υποδοχέα του GC και η διάρκεια της ανάλυσης μέσω GC-MS ήταν περίπου 18 λεπτά, χρησιμοποιώντας το λογισμικό ChemStation.

### 3.4.5. Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας

Για το στάδιο της αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρία μάζας χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά:

- Αέριο ήλιο με καθαρότητα ≥ 99,999 vol%
- Ακετόνη

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για την ανάλυση και τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό ενώσεων. Τα βασικά μέρη του αερίου χρωματογράφου περιλαμβάνουν τον εισαγωγέα του δείγματος, τη στήλη, τον θερμοστατούμενο κλίβανο και τον ανιχνευτή. Επίσης, περιλαμβάνονται το φέρον αέριο και το σύστημα επεξεργασίας δεδομένων για τη λειτουργία του συστήματος. Αρχικά, εισάγεται μια μικρή ποσότητα δείγματος σε υγρή ή αέρια μορφή, το οποίο εξατμίζεται και αναμιγνύεται με το φέρον αέριο μέσα στον εισαγωγέα. Το εξατμισμένο δείγμα μεταφέρεται στη στήλη, που αποτελείται από έναν περιτυλιγμένο σωλήνα γεμάτο με πληρωτικό υλικό και βρίσκεται σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η κινητή φάση του δείγματος, αφού εξέλθει από τη στήλη, εισάγεται στον ανιχνευτή πριν βγει στην ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση του GC-MS, ο ανιχνευτής του αερίου χρωματογράφου είναι το φασματόμετρο μάζας. Στην παρακάτω εικόνα 3.13 απεικονίζεται ο αέριος χρωματογράφος-φασματόμετρο μάζας ή αλλιώς GC-MS, η οποία τραβήχτηκε στο εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας που στεγάζεται στο «Κτίριο Σαντορίνη».

***Εικόνα 3. 13***:Φωτογραφική απεικόνιση του αερίου χρωματογράφου-φασματόμετρου μάζας (gas chromatography-mass spectrometer).

## ***Εισαγωγή δείγματος:***

Το δείγμα εισάγεται στην αρχή της στήλης χρησιμοποιώντας μια μικροσύριγγα, και η διαδικασία αυτή πρέπει να γίνει άμεσα. Επιπλέον, ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Το σημείο εισαγωγής είναι σφραγισμένο με ένα παχύ διάφραγμα κατασκευασμένο από θερμοανθεκτικό ελαστικό, που διασφαλίζει την είσοδο του δείγματος και αποτρέπει τυχόν διαρροές του δείγματος ή του φέροντος αερίου. Τέλος, ο χώρος εισαγωγής του δείγματος πρέπει να διατηρείται σε θερμοκρασία υψηλότερη από αυτή της στήλης. Στην παρούσα εργασία, ο όγκος του δείγματος ήταν 1 μL, η θερμοκρασία στην είσοδο ήταν 280°C και χρησιμοποιήθηκε η τεχνική εισαγωγής χωρίς διαχωρισμό ροής.

## ***Φέρον αέριο:***

Το φέρον αέριο συνιστά την κινητή φάση και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές ως προς το υλικό κατασκευής του αερίου χρωματογράφου, ως προς το πληρωτικό υλικό της στήλης αλλά και ως προς τις ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν. Βρίσκεται σε μία φιάλη υπό πίεση 100-200 atm και μεταφέρεται μέσω ενός ρυθμιστή πιέσεως ο οποίος

ελαττώνει την πίεση στις 1 με 2 atm με την αρωγή ενδιάμεσων θαλάμων. Ο τύπος του ανιχνευτή αποτελεί το κριτήριο επιλογής του φέροντος αερίου, καθώς αυτό πρέπει να διαφέρει από τις διαχωριζόμενες ουσίες ως προς τουλάχιστον μία ιδιότητα, όπως η θερμική αγωγιμότητα ή η πυκνότητα στις οποίες στηρίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα φέροντα αέρια είναι το He, το $N_2$, το Ar, το $H_2$ και το $CO_2$, με ιδιαίτερη προτίμηση στο He διότι ο συνδυασμός μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας και μικρής πυκνότητας παρέχουν τη δυνατότητα μεγαλύτερων ταχυτήτων ροής και άρα μικρότερου χρόνου ανάλυσης. Τέλος, η ταχύτητα του αερίου μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση ροόμετρου.

Στην παρούσα διπλωματική ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He (με καθαρότητα 99.999%) με σταθερή ροή 0.9 $mL*min^{-1}$.

## ***<u>Θερμοστατούμενος κλίβανος</u>:***

Η θερμοστάτηση του χώρου εισαγωγής του δείγματος, της στήλης και συχνά του ανιχνευτή, κυμαίνεται μεταξύ 0 και 300 °C και μπορεί να πραγματοποιείται είτε ταυτόχρονα για όλα τα μέρη είτε ξεχωριστά. Η μείωση της θερμοκρασίας βελτιώνει τη διαχωριστικότητα αλλά αυξάνει το χρόνο συγκράτησης tR, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ανάλυσης. Η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας στη στήλη καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης μπορεί να εμποδίσει τον πλήρη διαχωρισμό και ανίχνευση των συστατικών ενός μίγματος, ιδίως όταν τα σημεία ζέσεως ή οι πολικότητές τους εκτείνονται ευρέως. Συστατικά με υψηλή πτητικότητα και χαμηλά σημεία ζέσεως μπορεί να εμφανίζουν κορυφές που είναι κοντά η μία στην άλλη ή αλληλεπικαλύπτονται, μειώνοντας τη διαχωριστικότητα, ενώ συστατικά με λιγότερη πτητικότητα μπορεί να έχουν πλατιές και χαμηλές κορυφές που βρίσκονται πολύ μακριά η μία από την άλλη, οδηγώντας σε πιθανή μη ανίχνευση. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με τη χρήση θερμοπρογραμματιζόμενης αέριας χρωματογραφίας, όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται σύμφωνα με ένα συγκεκριμένο πρόγραμμα.

Στην παρούσα διπλωματική το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας της στήλης ήταν ρυθμισμένο με συγκεκριμένο βήμα ως εξής :

I. από τους 80°C έως τους 248°C με βήμα $15°C*min^{-1}$,

II. διατήρηση της θερμοκρασίας στους 248°C για 1 min

III. από τους 248°C έως τους 280°C με βήμα $3°C*min^{-1}$

IV. διατήρηση της θερμοκρασίας στους 280°C για τα τελευταία 5 min της ανάλυσης.

Η θερμοκρασία μεταφοράς διατηρήθηκε στους 280°C.

## ***Αρχή λειτουργίας φασματομετρίας μαζών*:**

Η πρόσκρουση ηλεκτρονίων σχετικά υψηλής ενεργειακής στάθμης με τα μόρια μιας ένωσης αέριας φάσης και σε συνθήκες υψηλού κενού, προκαλεί τη μετατροπή των μορίων της ένωσης σε θετικά φορτισμένα ιόντα (κατιόντα). Η ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου ευθυγραμμίζει τα ιόντα αυτά σε μία λεπτή δέσμη, η οποία διέρχεται μέσα από ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο και αποκλίνει από την αρχική διεύθυνση ανάλογα με το λόγο μάζα προς ηλεκτρικό φορτίο (m/z) για κάθε ιόν. Με τη χρήση ανιχνευτή μετριέται το ηλεκτρικό ρεύμα για τα διάφορα ιόντα που έχουν διαφορετικό λόγο m/z. Προκύπτει έτσι το φάσμα μαζών που είναι ένα γράφημα της (σχετικής) έντασης ως προς το λόγο m/z. Στο φάσμα αυτό η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση καλείται κύρια κορυφή και συνήθως οι εντάσεις και τα ύψη των υπόλοιπων κορυφών προσαρμόζονται σε σχέση με την κύρια κορυφή. Τέλος, η μοριακή κορυφή είναι η κορυφή που αντιστοιχεί στη σχετική μοριακή μάζα της αναλυόμενης ένωσης (Θεοδωρίδης κ.α., 2015b).

Ένας τυπικός φασματομετρητής μαζών αποτελείται από τα εξής:

- Σύστημα εισαγωγής του δείγματος
- Πηγή ιόντων
- Αναλυτής μαζών
- Ανιχνευτής
- Σύστημα κενού
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής.

### 3.4.6. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με φορητό πεχάμετρο pH 3110/WTW σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η συσκευή φαίνεται παρακάτω στην εικόνα 3.14.

***Εικόνα 3. 14***:Φωτογραφική απεικόνιση του φορητού πεχάμετρου που χρησιμοποιείται κατά την πειραματική διαδικασία.

# 4. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, διερευνήθηκαν οι εναλλακτικές μέθοδοι με σκοπό την αναγέννηση του στοιχειακού νανοσιδήρου, προκειμένου να απομακρύνονται οι μικροοργανικές ενώσεις από τα λύματα. Ο στοιχειακός νανοσίδηρος έχει συντεθεί με την «πράσινη» μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Μεταλλειολόγων του ΕΜΠ, η οποία συνοψίζεται στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε στοιχειακό με τη χρήση πολυφαινολών από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, ο οποίος υποστηρίζεται σε κατιονική ρητίνη Amberlyst 15.

Τα πειράματα καθώς και τα πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η 1$^{η}$ δοκιμή παρτίδας ασυνεχούς ροής (batch), όπου και έγινε και η πρώτη προσπάθεια αναγέννησης της R-nFe ακολουθώντας το πρωτόκολλο που έχει περιγραφεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.3.1. Στη συνέχεια, έγιναν κάποια επιπλέον πειράματα, πρώτον προκειμένου να διερευνηθεί η χρήση διαλύτη για την εκρόφηση των μικρορύπων και δεύτερον προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του NaCl κατά την σύνθεση του νανοϋλικού στο αρχικό αλλά και στο τελευταίο στάδιο. Τέλος, διεξήχθη η 2η δοκιμή παρτίδας, με σκοπό την αναγέννηση της R-nFe, ακολουθώντας νέο πρωτόκολλο και διερευνώντας τον κατάλληλο λόγο στερού (R-nFe) προς υγρό διαλύματος εκρόφησης (S/L).

## 4.1. Αποτελέσματα 1ου πειράματος ασυνεχούς ροής (batch)

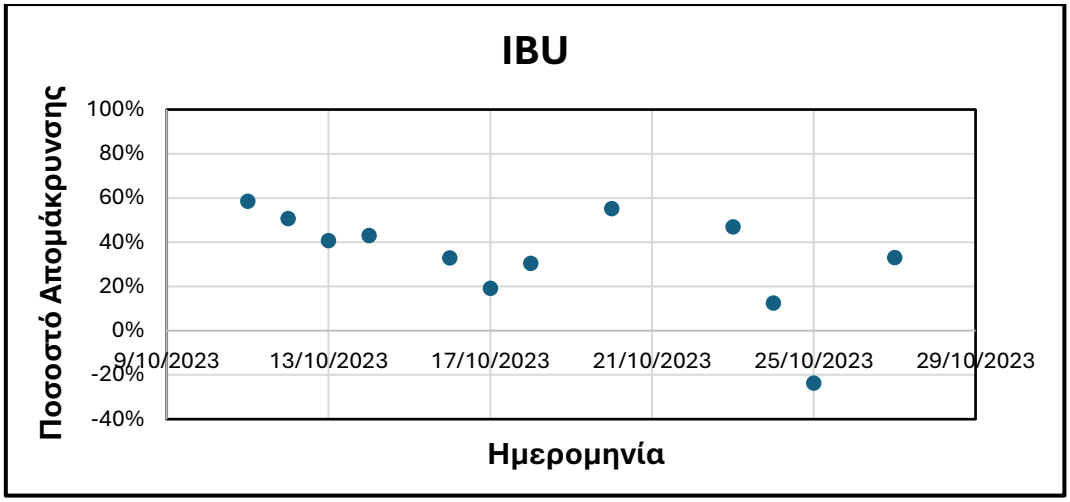
Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές του 1$^{ου}$ πειράματος ασυνεχούς ροής (batch), για κάθε ένωση στόχο. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η χρονική διακύμανση του ποσοτού απομάκρυνσης της κάθε ένωσης στόχου. Το 1$^{ο}$ πείραμα είχε διάκριεα 15 ημέρες από τις 12/10/2023 μέχρι και τις 27/10/2023, κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκαν 11 Spikes. Τα 6 πρώτα Spikes είχαν συγκέντρωση ίση με 10 μg/L, το 7$^{ο}$ Spike είχε συγκέντρωση 50 μg/L και τα 4 τελευταία είχαν συγκέντρωση 100 μg/L. Το pH που μετρήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν ίσο με 3,4, η ποσότητα της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 15 g/L και η ποσότητα του sodium persulfate (PS) ήταν ίση με 1 mM. Τα δείγματα λαμβάνονταν σε μεγάλους χρόνους επαφής, προκειμένου να έχει αστοχήσει το υλικό. Οι χρόνοι επαφής παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.1. Έτσι, την ημέρα όπου η απομάκρυνση μειώθηκε αισθητά ορίστηκε

η αστοχία της R-nFe και συλλέχθηκε ώστε να ακολουθήσει η αναγέννηση. Οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 79% ως 161% και ήταν ικανοποιητικές για τις 6 από τις 7 ενώσεις που παρουσιάζονται στα διαγράμματα 4.1 – 4.6. Στα διαγράμματα αυτά απεικονίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των 6 ενώσεων (IBU, NPX, TCS, BPA, DCF & KTP) σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία. Για την NP η ανάκτηση παρουσίασε μεγάλες διακυμάνσεις και για αυτό το λόγο δεν παρουσιάζεται στα παρακάτω αποτελέσματα.

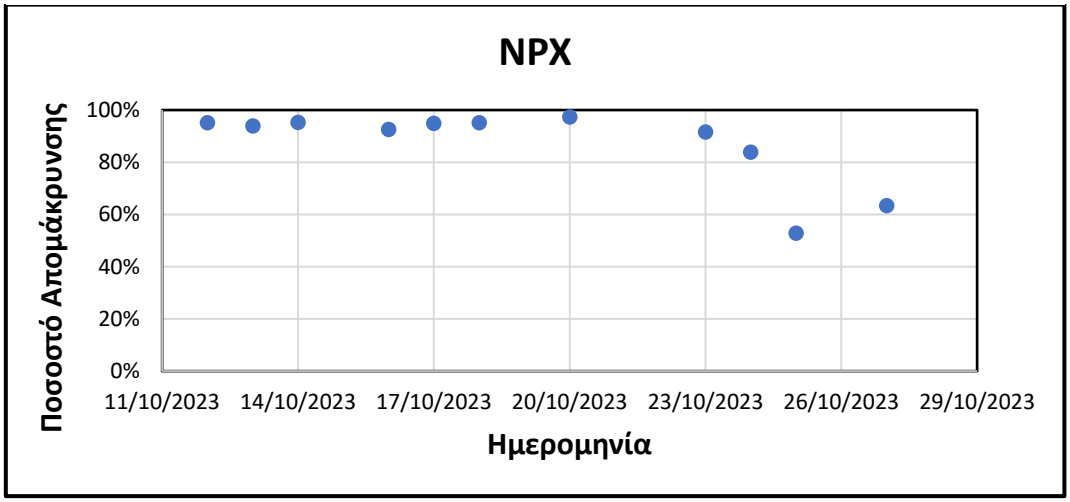
**Πίνακας 4. 1:** Χρόνοι επαφής σε ώρες που πραγματοποιήθηκαν τα Spikes, κατά την πειραματική διαδικασία.

| Spikes | Χρόνος Επαφής (t= h) |
|---|---|
| **1ο** | 24 |
| **2ο** | 16 |
| **3ο** | 24 |
| **4ο** | 44 |
| **5ο** | 20 |
| **6ο** | 24 |
| **7ο** | 24 |
| **8ο** | 66 |
| **9ο** | 20 |
| **10ο** | 20 |
| **11ο** | 40 |

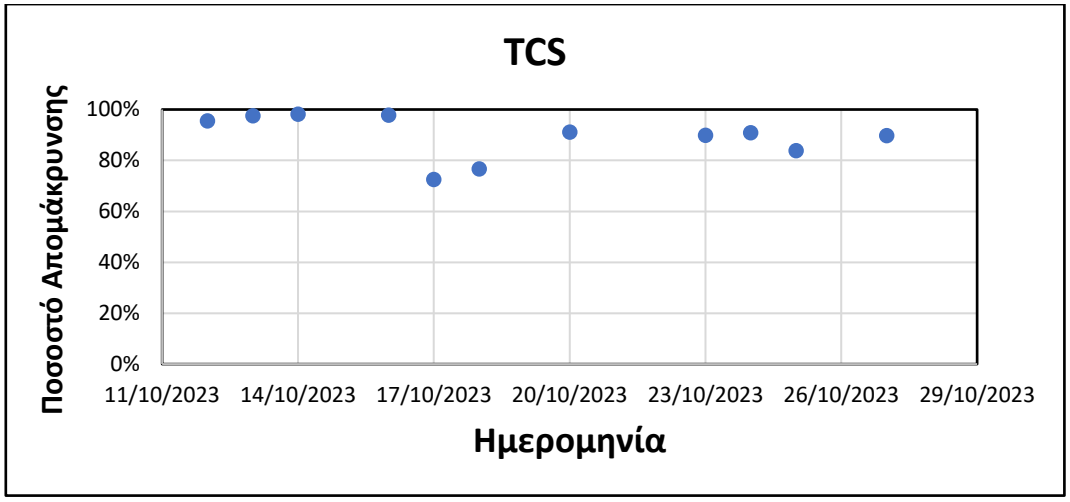
Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των ενώσεων IBU, NPX, TCS, BPA, DCF και KTP συναρτήσει των ημερών που υλοποιήθηκε το πείραμα παρουσιάζονται στα Διάγραμματα 4.1 έως 4.6.



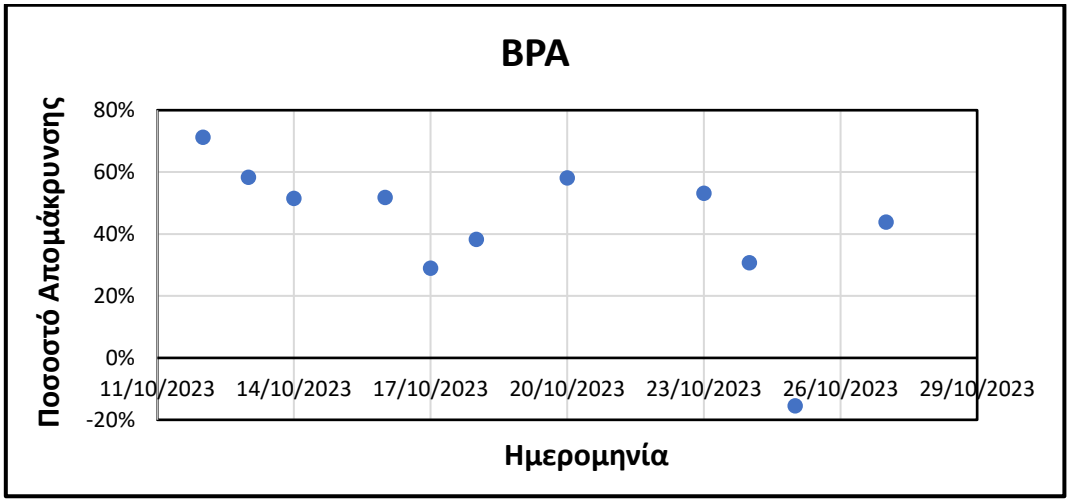

***Διάγραμμα 4. 1:*** Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης της IBU σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Συνολικά, έγιναν 11 Spikes. Αρχικές συνθήκες: συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, pH=3.4.



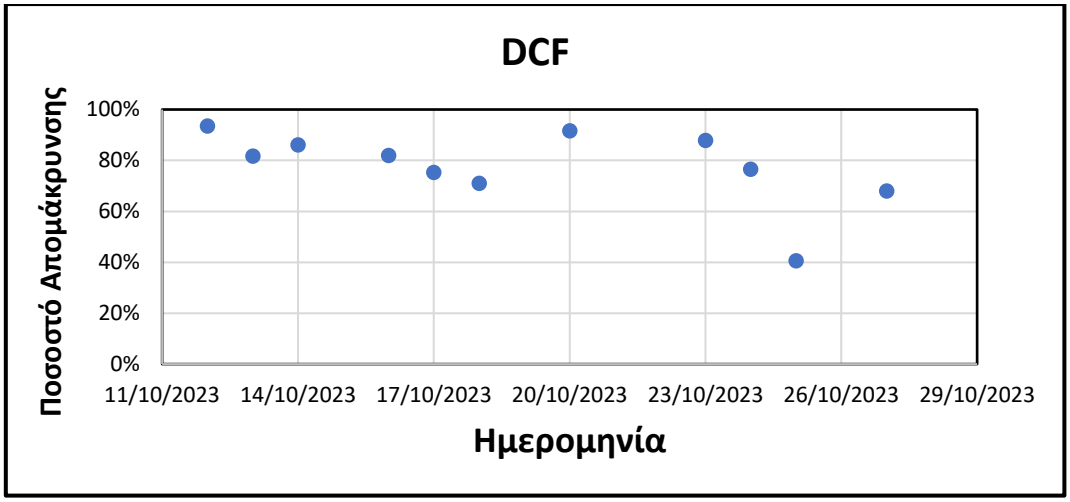

***Διάγραμμα 4. 2:*** Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης της NPX σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Συνολικά, έγιναν 11 Spikes. Αρχικές συνθήκες: συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, pH=3.4.



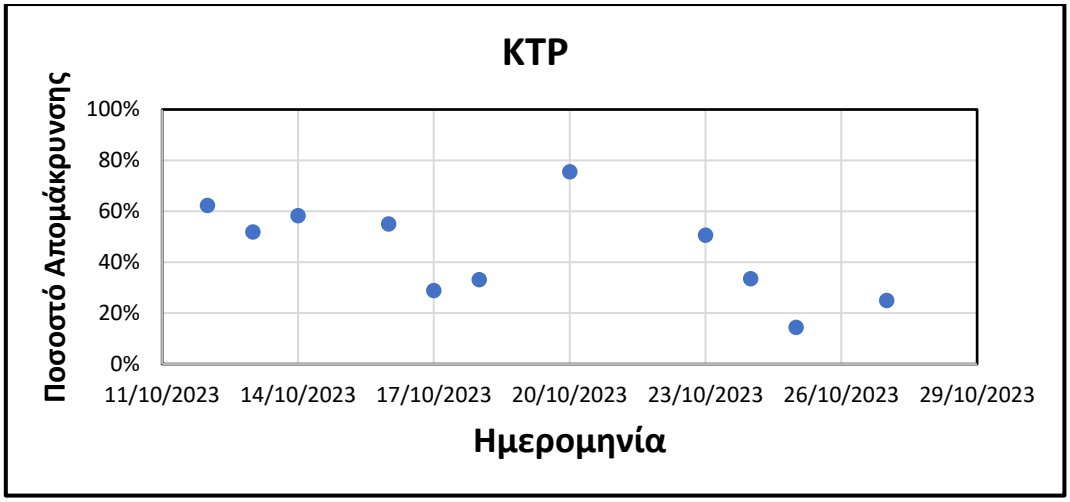

***Διάγραμμα 4. 3:*** Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης της TCS σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Συνολικά, έγιναν 11 Spikes. Αρχικές συνθήκες: συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, pH=3.4.




***Διάγραμμα 4. 4:*** Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης της BPA σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Συνολικά, έγιναν 11 Spikes. Αρχικές συνθήκες: συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, pH=3.4.




***Διάγραμμα 4. 5**:* Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης της DCF σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Συνολικά, έγιναν 11 Spikes. Αρχικές συνθήκες: συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, pH=3.4.




***Διάγραμμα 4. 6**:* Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού απομάκρυνσης της KTP σε συνάρτηση με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Συνολικά, έγιναν 11 Spikes. Αρχικές συνθήκες: συγκέντρωση R-nFe=15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, pH=3.4.

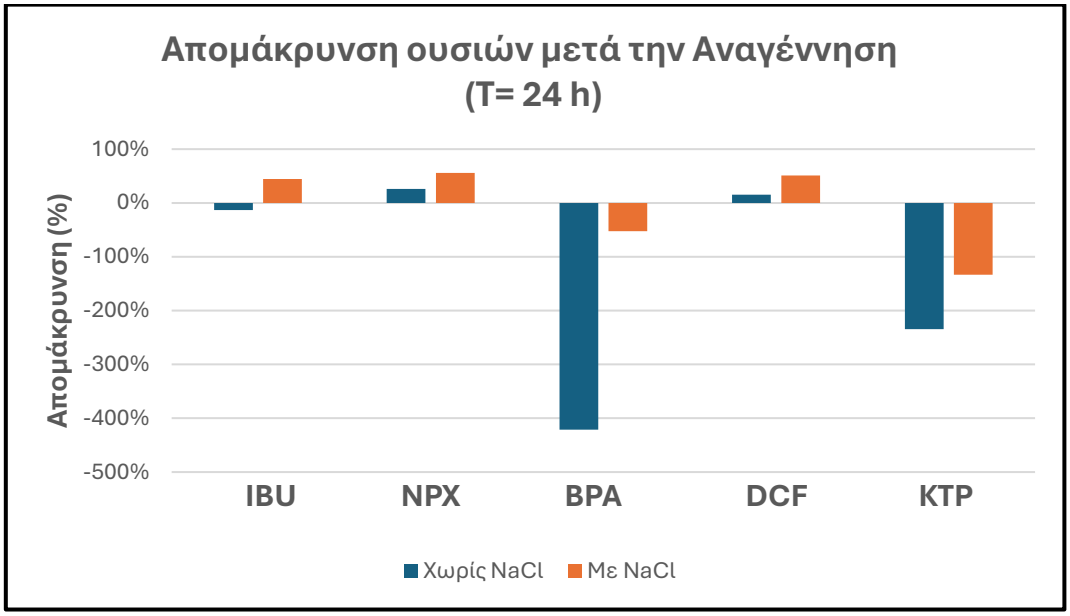
Όπως είναι φανερό από τις 25/10/2023 τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώθηκαν αισθητά για τις ενώσεις IBU, NPX, BPA, DCF, KTP. Πιο συγκεκριμένα, για τις IBU και BPA καταγράφηκαν αρνητικές απομακρύνσεις στις 25/10/2023 γεγονός που υποδηλώνει εκρόφηση των ρύπων αυτών από την R-nFe. Στις 27/10/2023 στις 40 ώρες μετά την 11$^{η}$ έγχυση η απομάκρυνση ήταν 33% και 44% για τις IBU και BPA, αντίστοιχα. Για την NPX η απομάκρυνση ήταν 53% στις 25/10/2023 (20 ώρες επαφής μετά την 10$^{η}$

έγχυση) και 63% στις 27/20/2023 (40 ώρες μετά την 11η έγχυση), ενώ το διάστημα 11/10/2023 έως 23/10/2023 ήταν πάνω από 90%. Για την DCF η απομάκρυνση ήταν 41% στις 25/10/2023 (20 ώρες επαφής μετά την 10η έγχυση) και 68% στις 27/20/2023 (40 ώρες μετά την 11η έγχυση), ενώ τις προηγούμενες μέρες καταγράφηκαν αρκετές αποκρίσεις πάνω από 80%. Οι απομακρύνσεις της KFN ήταν 14% στις 25/10/2023 (20 ώρες επαφής μετά την 10η έγχυση) και 25% στις 27/20/2023 (40 ώρες μετά την 11η έγχυση), ενώ για την TCS οι απομακρύνσεις παρέμειναν υψηλές ( > 70%) καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος. Ωστόσο, οι ενδείξεις για τις περισσότερες ενώσεις ότι η R-nFe έχει κορεστεί σε σημαντικό βαθμό με αποτέλεσμα να καταγράφονται μικρές και μεσαίες απομακρύνσεις ακόμα και σε πολύ μεγάλους χρόνους επαφής (20 ώρες στις 25/10/2023 και 40 ώρες στις 27/10/2023) οδήγησαν στην απόφαση να συλλεχθεί το νανοϋλικό και να επιχειρηθεί η αναγέννησή του. Ακόμη, η κατανάλωση του PS ενδεχομένως επιτάχυνε την μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης, καθώς η συνεργιστική δράση R-nFe/PS για την δημιουργία ριζών μειώθηκε, ωστόσο είναι αναμφισβήτητο γεγονός ότι η R-nFe έχει «επιβαρυνθεί» σημαντικά, καθώς η προσρόφηση αλλά και η οξείδωση του nZVI για τον σχηματισμό ριζών με το υπερθειικό ιόν είναι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί απομάκρυνσης στο σύστημα αυτό.

### 4.1.1. Αναγέννηση

Κατά το τελευταίο στάδιο της αναγέννησης διερευνήθηκε η αναγκαιότητα της επεξεργασίας με NaCl (conditioning) συγκέντρωσης 1 M. Η R-nFe διαχωρίστηκε σε δύο κλάσματα, όπου στο ένα δεν υλοποιήθηκε η ανάδευση με το NaCl 1M ενώ στο άλλο υλοποιήθηκε κατά τα γνωστά. Στο διάγραμμα 4.7 που παρουσιάζεται παρακάτω, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των ποσοστών απομάκρυνσης των ενώσεων-στόχου από την αναγεννημένη R-nFe (με και χωρίς επεξεργασία με NaCl). Στα πειράματα αυτά η συγκέντρωση του PS ήταν 1 mM και ο χρόνος επαφής 24 ώρες, ενώ το pH 3,5. Παρατηρείται ότι η αναγέννηση απέτυχε, ωστόσο φαίνεται ότι η επεξεργασία με NaCl ευνοεί την κατάσταση, για αυτό αποφασίστηκε ότι θα συνεχίσει να υλοποιείται στα επακόλουθα πειράματα. Ωστόσο, επειδή από τις μετρήσεις του σιδήρου φάνηκε ότι το 50% χάνεται με την επεξεργασία του NaCl συγκέντρωσης 1 M, υλοποιήθηκε διερεύνηση για τον προσδιορισμό της κατάλληλης συγκέντρωσης του NaCl, η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.2. Τέλος, από τις 7 ενώσεις που μελετήθηκαν η TCS δεν περιλαμβάνεται στο Διάγραμμα 4.7 καθώς η απομάκρυνσή της παρέμεινε

υψηλή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος που αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο αλλά και στο πείραμα με την αναγεννημένη R-nFe, ενώ η NP δεν συμπεριλήφθηκε λόγω μεγάλων διακυμάνσεων στην ανάκτησή της.

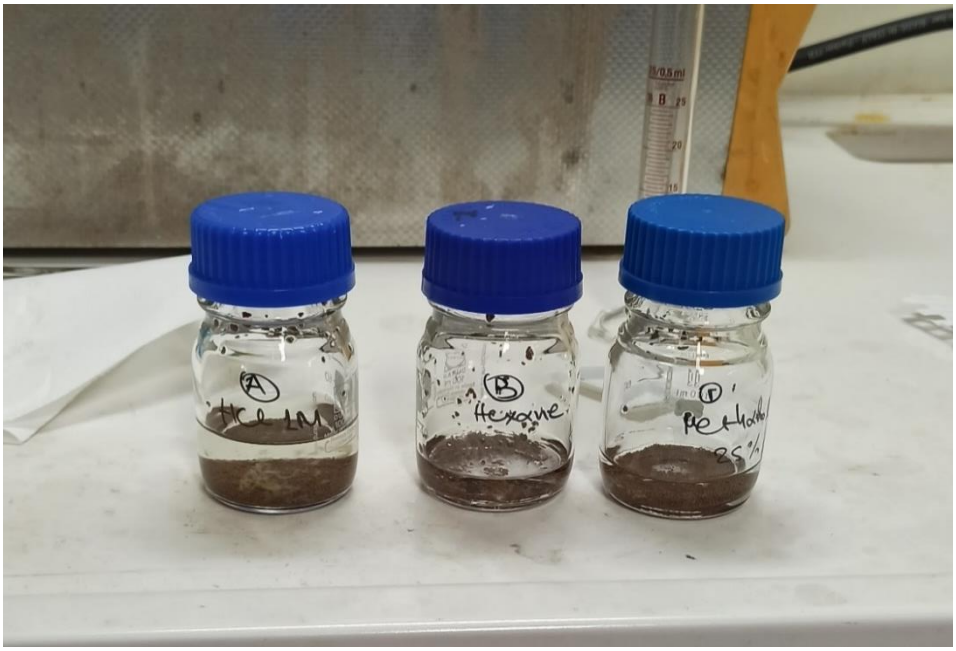



***Διάγραμμα 4. 7:*** Διαγραμματική απεικόνιση του ποσοστού της απομάκρυνσης των ουσιών μετά την 1η προσπάθεια αναγέννησης για χρόνο επαφής t= 24 h και αναγεννημένη R-nFe με ή χωρίς NaCl 1 M κατά το τελικό στάδιο επεξεργασίας (pH=3,5, PS= 1mM, C0=10 μg/L).

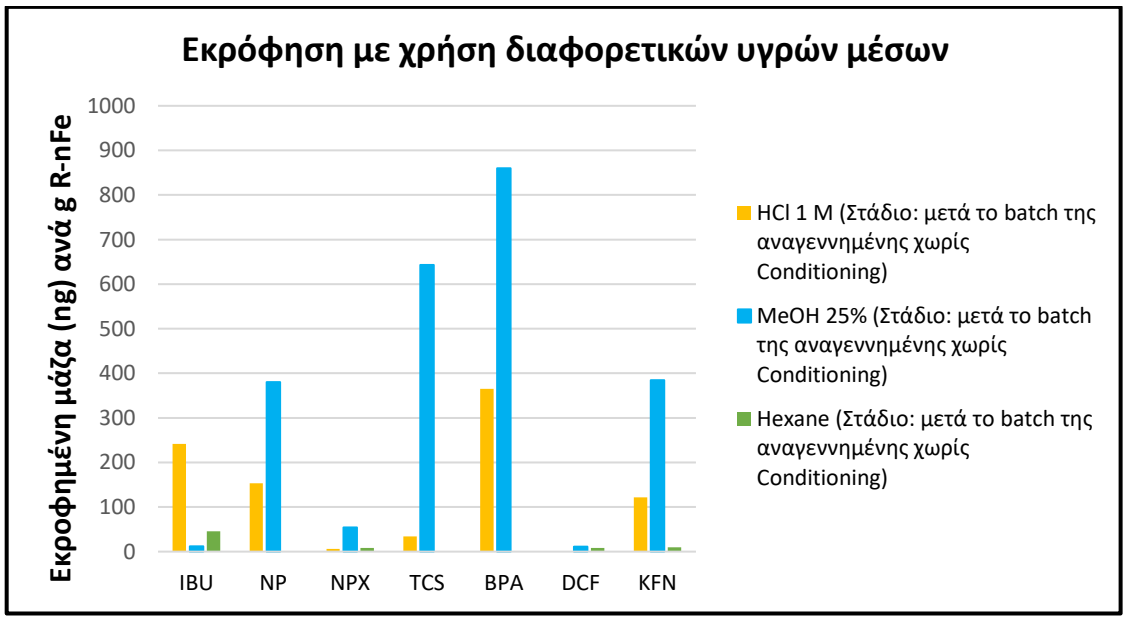
### 4.1.2. Εκρόφηση: Υδροχλωρικό οξύ, μεθανόλη & εξάνιο

Στην παρούσα ενότητα διερευνώνται τα αίτια στα οποία οφείλεται η αδυναμία αναγέννησης στο προηγούμενο πείραμα. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι το υλικό εκροφά μικρορύπους και είναι λογικό καθώς η προσρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο ως μηχανισμός απομάκρυνσης στα εν λόγω πειράματα. Στην R-nFe που δεν είχε γίνει επεξεργασία με NaCl, διερευνήθηκαν 3 διαφορετικά μέσα με σκοπό την εκρόφηση των μικρορύπων, όπως παρατηρούνται στην παρακάτω εικόνα 4.1, με λόγο S/L= 1 g/10 mL. Τα μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία ήταν τα εξής:

- ✓ Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος με συγκέντρωση 1M
- ✓ Εξάνιο (n-Hexane) &
- ✓ Διάλυμα μεθανόλης (MeOH) με περιεκτικότητα κατ'όγκο (v/v) 25%.




***Εικόνα 4. 1***:Φωτογραφική απεικόνιση από την αναγεννημένη R-nFe, χωρίς Conditioning, με σκοπό τη δοκιμασία 3ων διαφορετικών εκροφήσεων. Μπουκάλι (Α): περιέχει HCl 1M + 4 gr R-nFe, Μπουκάλι (Β): n-Hexane + 1,5 gr R- nFe & Μπουκάλι (Γ): MeOH 25% + 1,5 gr R-nFe.




***Διάγραμμα 4. 8:*** Διαγραμματική απεικόνιση της εκροφημένης μάζας των ενώσεων-στόχου ανά γραμμάριο R-nFe χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά υγρά μέσα (HCl 1 M, εξάνιο, διάλυμα μεθανόλης με περιεκτικότητα κατ'όγκο 25%.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παραπάνω διάγραμμα 4.8 φαίνεται ότι η MeOH 25% είναι ο καλύτερος διαλύτης για την πλειοψηφία των ενώσεων (NP, NPX, TCS, BPA, KFN), ενώ ακολουθεί το HCl 1 M και το εξάνιο το οποίο είχε ασήμαντες εκροφήσεις. Όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 4.1 η επαφή της R-nFe με το εξάνιο οδήγησε σε συσσωματώματα γεγονός που αποτελεί επιπλέον λόγο για την απόρριψη αυτού του μέσου ως εκροφητή.

## 4.2. Επίδραση NaCl

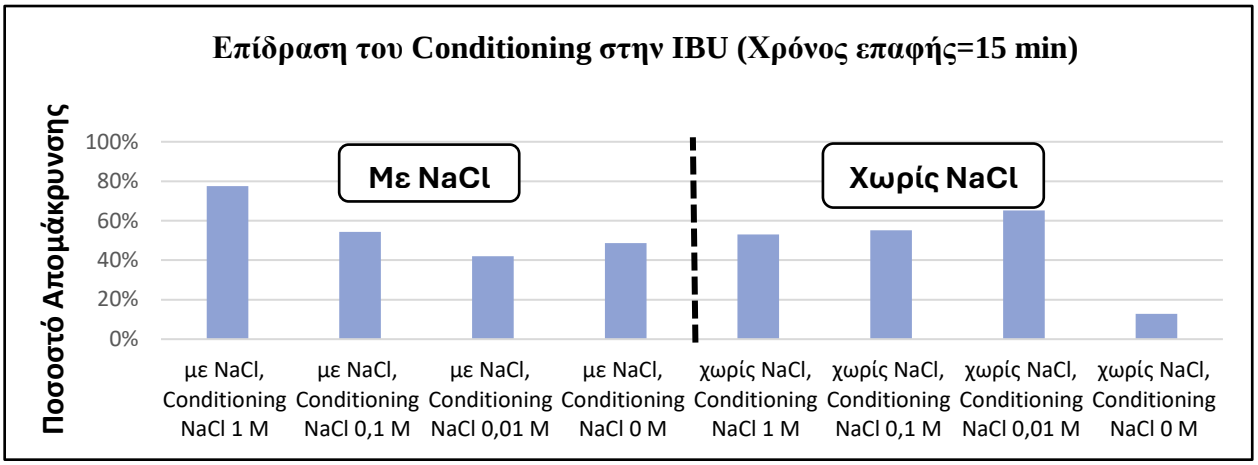
Το NaCl χρησιμοποιήθηκε στην αρχή του πειράματος και πιο συγκεκριμένα κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 3.3.1. στο πειραματικό πρωτόκολλο της σύνθεσης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζονται συνοπτικά οι πειραματικές συνθήκες που εξετάστηκαν για την μελέτη της επίδρασης του NaCl στο νανοϋλικό και κατ' επέκταση στην απόδοση απομάκρυνσης. Εξετάστηκε η αναγκαιότητα προσθήκης χλωριούχου νατρίου στο αρχικό στάδιο της σύνθεσης (με συγκέντρωση 1 M και ανάδευση 24 ώρες στους 200 rpm), καθώς και η αναγκαιότητα προσθήκης αλλά και η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων (0 M, 0.01 M, 0.1 M και 1 M) στο τελικό στάδιο της σύνθεσης (conditioning, 24 ώρες ανάδευση στους 200 rpm). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε 3 διαφορετικούς χρόνους επαφής που περιλαμβάνουν τα 2,5 λεπτά, τα 15 λεπτά και τις 24 ώρες, ενώ η αρχική συγκέντρωση του PS ήταν 1 mM και το pH κυμάνθηκε από 3-3.5, ενώ η αρχική συγκέντρωση των μικρορύπων ήταν 10 μg/L. Στο μεγάλο χρόνο επαφής, δηλαδή στις 24 ώρες για την πλειοψηφία τον ενώσεων δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα ποσοστά απομάκρυνσής του από το σύστημα R-nFe/PS. Τέλος, παρατηρείται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αλατιού στην τελική επεξεργασία της R-nFe, οδηγούν στο να χάνεται σημαντική ποσότητα σιδήρου (όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.2) και για αυτό το λόγο προτιμήθηκε στα επόμενα πειράματα η συγκέντρωση NaCl 0,1 M. Το NaCl είναι απαραίτητο και στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης για την μείωση της οξύτητας αλλά και στο τέλος όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα και η συγκέντρωση 0,1 M επιλέγεται ως η βέλτιστη για την επεξεργασία στο τέλος της σύνθεσης ώστε να ευνοείται η διάχυση και η απομάκρυνση των μικρορύπων, χωρίς να υπάρχουν όμως σημαντικές απώλειες σιδήρου. Στα διαγράμματα που ακολουθούν (4.9-4.14) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης απομάκρυνσης των μικρορύπων χρησιμοποιώντας R-nFe με και χωρίς NaCl στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης και στις διαφορετικές συγκεντρώσεις της

επεξεργασίας με NaCl στο τέλος της σύνθεσης για χρόνο επαφής 15 λεπτά (τα αποτελέσματα για τους υπόλοιπους χρόνους παρατίθενται στο Παράρτημα της παρούσης εργασίας). Από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων εξαιρέθηκε η NP λόγω σημαντικών διακυμάνσεων στην ανάκτησή της.

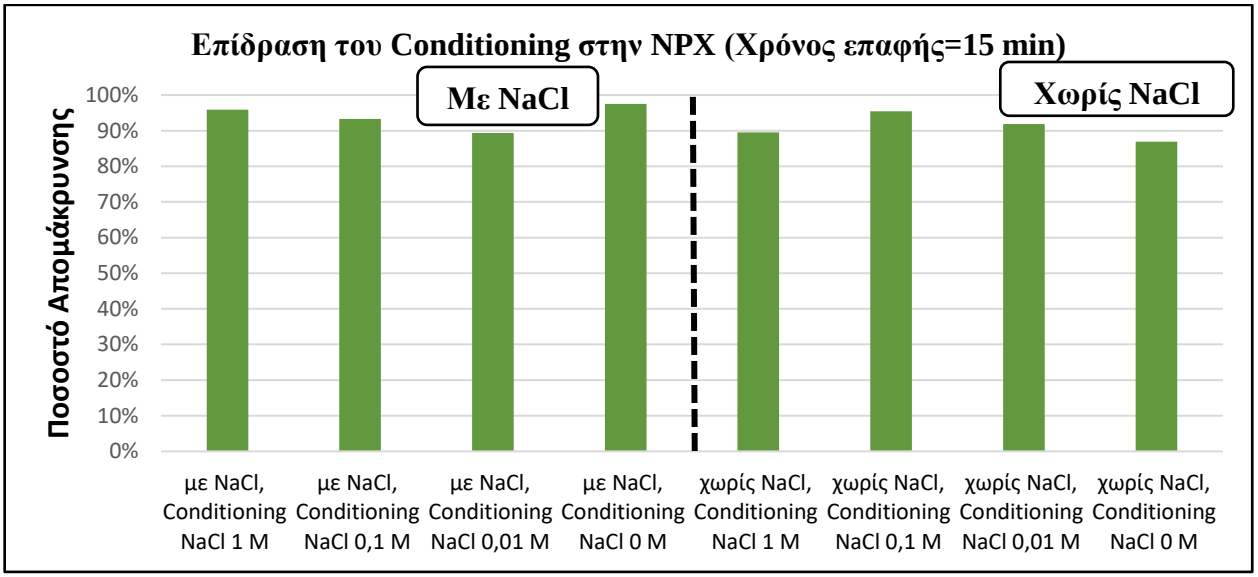
Στο διάγραμμα 4.15 παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης NaCl (1 M) στο 1ο στάδιο της σύνθεσης, στην απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων για χρόνο επαφής 2.5 λεπτά καθώς επίσης και χωρίς επεξεργασία στο τελικό στάδιο σύνθεσης της R-nFe (conditioning 0M).

***Πίνακας 4. 2****:*Σύνοψη των πειραματικών συνθηκών για την διερεύνηση της επίδραση του NaCl στο αρχικό στάδιο της σύνθεσης και στο τέλος (conditioning).

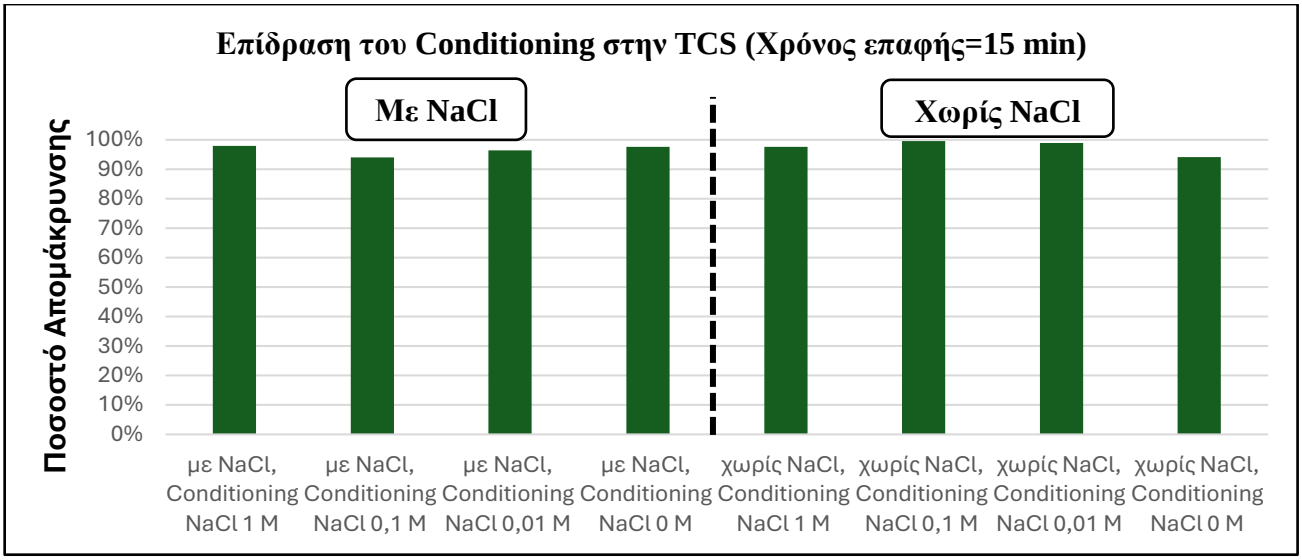
| 1ο στάδιο σύνθεσης | Συγκέντρωση NaCl (M) στο τελικό στάδιο της σύνθεσης | Χρόνος Επαφής (λεπτά) | PS (mM) | C0 (μg/L) | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| **Με NaCl (1 M)** | **0** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Με NaCl (1 M)** | **0,01** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Με NaCl ( 1 M)** | **0,1** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Με NaCl ( 1 M)** | **1** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Χωρίς NaCl** | **0** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Χωρίς NaCl** | **0.01** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Χωρίς NaCl** | **0.1** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |
| **Χωρίς NaCl** | **1** | 0, 2.5, 15, 1440 | 1 | 10 | 3 – 3.5 |



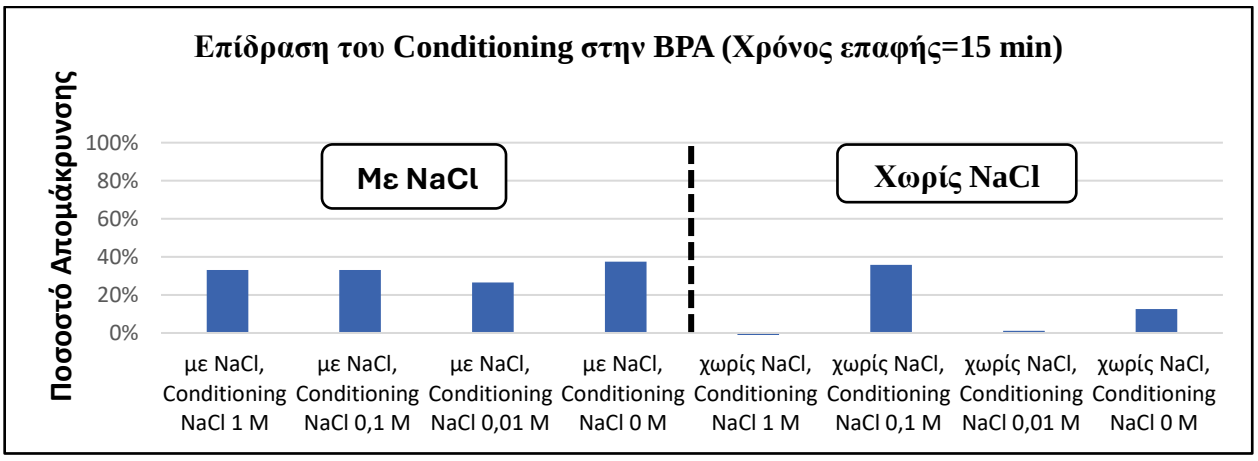

***Διάγραμμα 4. 9:*** Επίδραση της συγκέντρωσης της τελικής επεξεργασίας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με ή χωρίς NaCl (1 M) κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης της R-nFe στην απόδοση απομάκρυνσης της IBU για χρόνο επαφής τα 15 min (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3.5).



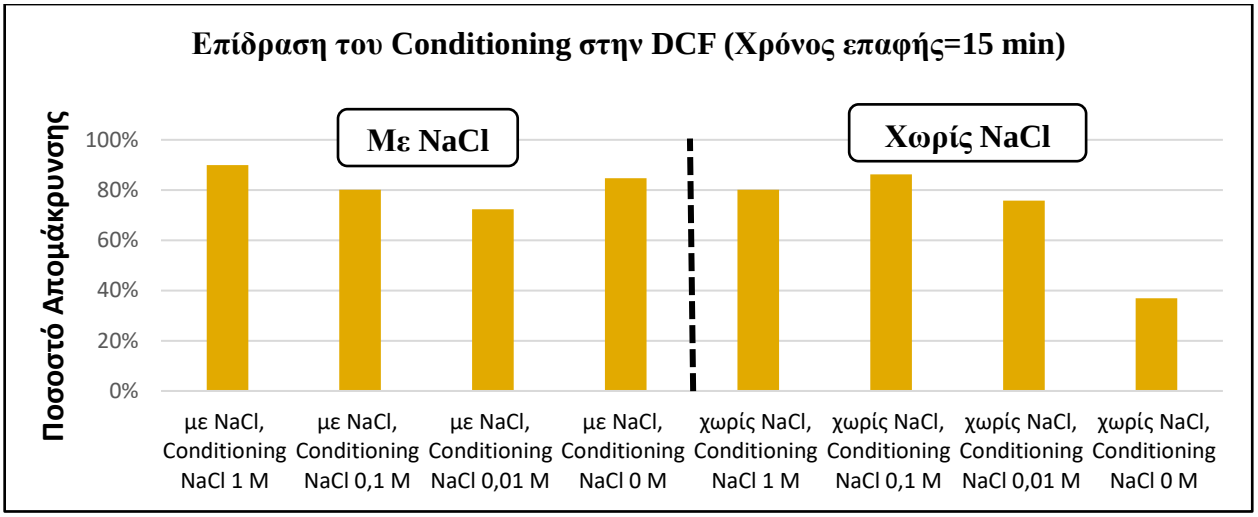

***Διάγραμμα 4. 10:*** Επίδραση της συγκέντρωσης της τελικής επεξεργασίας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με ή χωρίς NaCl (1 M) κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης της R-nFe στην απόδοση απομάκρυνσης της NPX για χρόνο επαφής τα 15 min (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3.5).



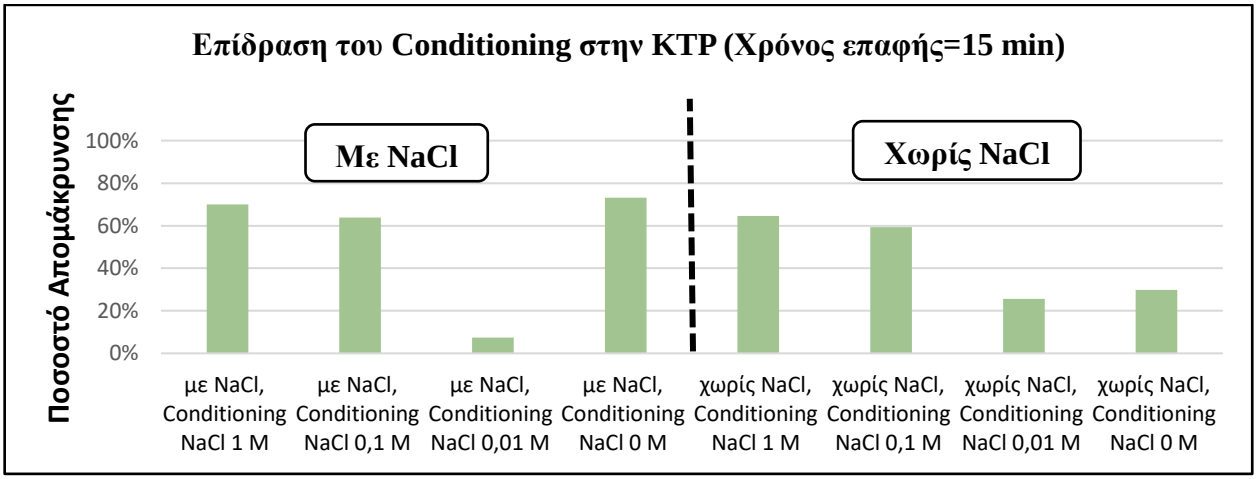

***Διάγραμμα 4. 11**:* Επίδραση της συγκέντρωσης της τελικής επεξεργασίας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με ή χωρίς NaCl (1 M) κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης της R-nFe στην απόδοση απομάκρυνσης της TCS για χρόνο επαφής τα 15 min (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3.5).



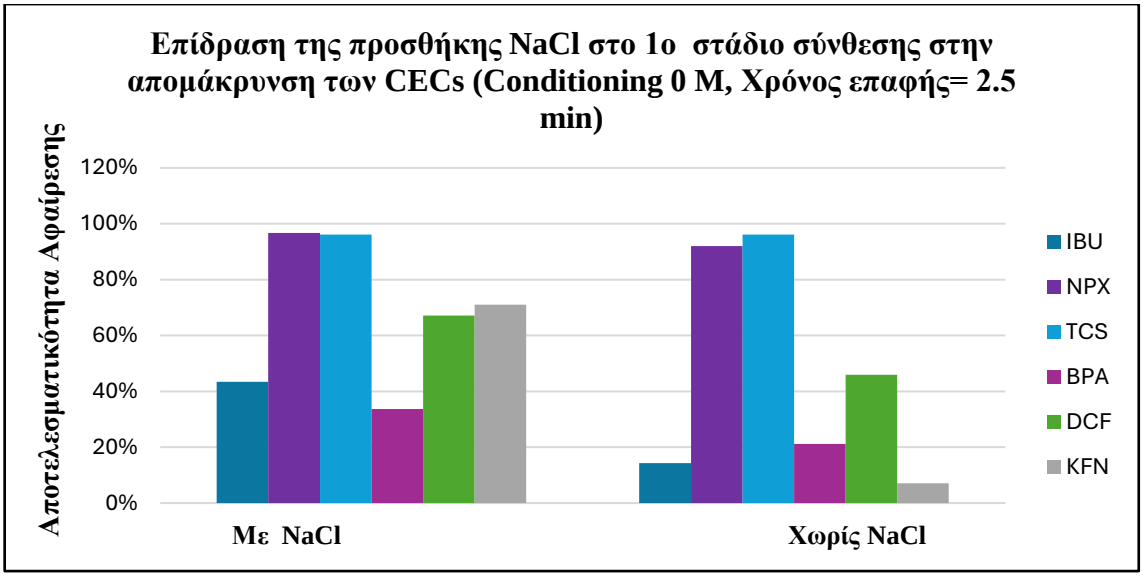

***Διάγραμμα 4. 12**:* Επίδραση της συγκέντρωσης της τελικής επεξεργασίας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με ή χωρίς NaCl (1 M) κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης της R-nFe στην απόδοση απομάκρυνσης της BPA για χρόνο επαφής τα 15 min (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3.5).




***Διάγραμμα 4. 13**:* Επίδραση της συγκέντρωσης της τελικής επεξεργασίας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με ή χωρίς NaCl (1 M) κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης της R-nFe στην απόδοση απομάκρυνσης της DCF για χρόνο επαφής τα 15 min (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3.5).




***Διάγραμμα 4. 14:*** Επίδραση της συγκέντρωσης της τελικής επεξεργασίας με NaCl της R-nFe (0 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M) (Conditioning) με ή χωρίς NaCl (1 M) κατά το πρώτο στάδιο της σύνθεσης της R-nFe στην απόδοση απομάκρυνσης της KTP για χρόνο επαφής τα 15 min (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS=1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3.5).




***Διάγραμμα 4. 15**:* Επίδραση της προσθήκης NaCl στο 1ο στάδιο της σύνθεσης για την απομάκρυνση των αναδυόμενων μιρκορύπων με 0 M Conditioning & 2.5 min χρόνο επαφής.

Συνοψίζοντας, παρατηρείται βάσει των ανωτέρω αποτελεσμάτων ότι το NaCl είναι απαραίτητο κατά τα αρχικά στάδια της σύνθεσης. Επίσης, συγκρίνοντας τις 6 ενώσεις (πλην της NP που η ανάκτηση είχε μεγάλες διακυμάνσεις) η απομάκρυνση των περισσότερων ενώσεων ευνοείται στην περίπτωση επεξεργασίας της R-nFe με NaCl στο τέλος της σύνθεσης (conditioning) ευνοώντας την διάχυση των μικρορύπων. Τέλος όσον αφορά το Conditioning δεν διακρίνονται σημαντικές διαφορές στο 1 και 0.1 M (εκτός για την IBU), οπότε το 0.1 M επιλέχθηκε ως βέλτιστη συγκέντρωση, λαμβάνοντας υπόψη και την μη διαφυγή του σιδήρου, και χρησιμοποιήθηκε και στα υπόλοιπα πειράματα ($2^{η}$ προσπάθεια αναγέννησης).

***Πίνακας 4. 3***:Προσδιορισμός της ποσότητας Fe (%) που μένει στην R-nFe και χάνεται από αυτήν αντίστοιχα κατά τη χρήση NaCl 1M , 0.1 M & 0.01 M στο τελικό στάδιο της σύνθεσης.

| **Συγκέντρωση διαλύματος NaCl** | **1 M** | **0.1 M** | **0.01 M** |
|---|---|---|---|
| **Μάζα ολικού Fe στην R-nFe** | 408 mg | 408 mg | 408 mg |
| **Όγκος διαλύματος NaCl (V)** | 0.15 L | 0.15 L | 0.15 L |
| **Συγκέντρωση $Fe^{+2}$ στο διάλυμα NaCl** | 744 mg/L | 75 mg/L | 2.03 mg/L |
| **Μάζα $Fe^{+2}$ στο διάλυμα NaCl** | 111.6 mg | 11.25 mg | 0.3045 mg |
| **Συγκέντρωση $Fe^{+3}$ στο διάλυμα NaCl** | 705 mg/L | 16.3 mg/L | 0.658 mg/L |
| **Μάζα $Fe^{+3}$ στο διάλυμα NaCl** | 105.75 mg | 2.445 mg | 0.0987 mg |
| **Συγκέντρωση ολικού Fe στο διάλυμα NaCl** | 1449 mg/L | 91.5 mg/L | 2.68 mg/L |
| **Μάζα ολικού Fe στο διάλυμα NaCl** | 217.35 mg | 13.725 mg | 0.402 mg |
| **Ολικός Fe στα 15 gr R-nFe μετά το Conditioning** | 191 mg | 394 mg | 408 mg |
| | | | |
| **Ποσοστό ολικού Fe που παραμένει στην R-nFe** | **47 %** | **97%** | **100%** |
| **Ποσοστό ολικού Fe που χάνεται από την R-nFe** | **53%** | **3 %** | **0 %** |

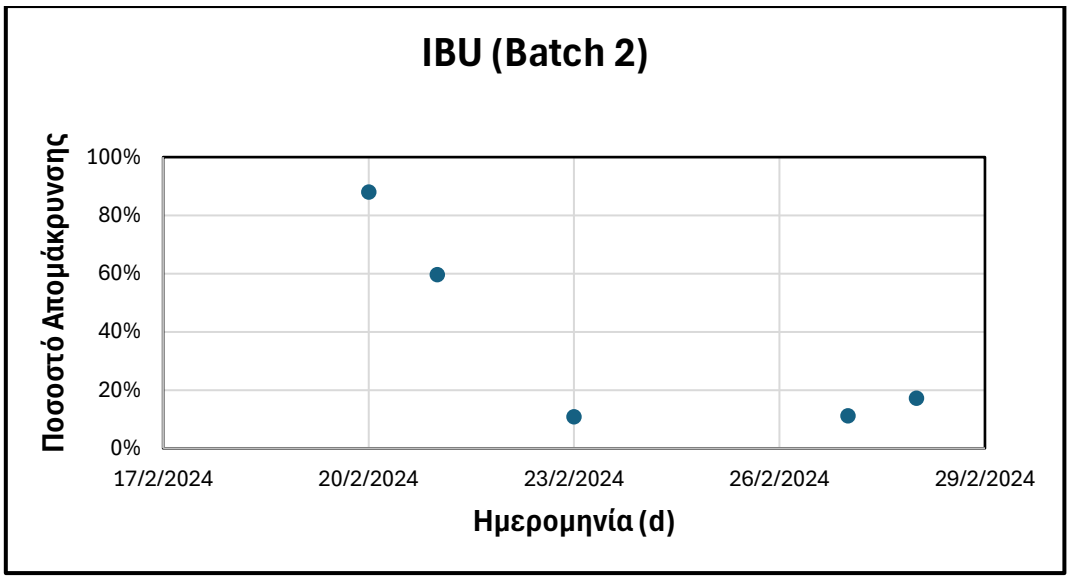
## 4.3. Αποτελέσματα 2ου πειράματος ασυνεχούς ροής (batch)

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το 2ο πείραμα ασυνεχούς ροής (batch 2), για κάθε ένωση στόχο με σκοπό ξανά τον κορεσμό σε σημαντικό βαθμό του νανοϋλικού και την μετέπειτα προσπάθεια αναγέννησής του. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται, τα ποσοστά απομάκρυνσης της κάθε ένωσης-στόχου συναρτήσει με τις ημέρες που πραγματοποιήθηκε το 2ο πείραμα. Το 2ο πείραμα έτρεξε για 9 ημέρες από τις 20/02/2024 μέχρι και τις 28/02/2024, κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes. Το πρώτο Spike είχε συγκέντρωση ίση με 10 μg/L και τα 4 τελευταία είχαν συγκέντρωση 100 μg/L. Για το batch πείραμα η R-nFe χωρίστηκε

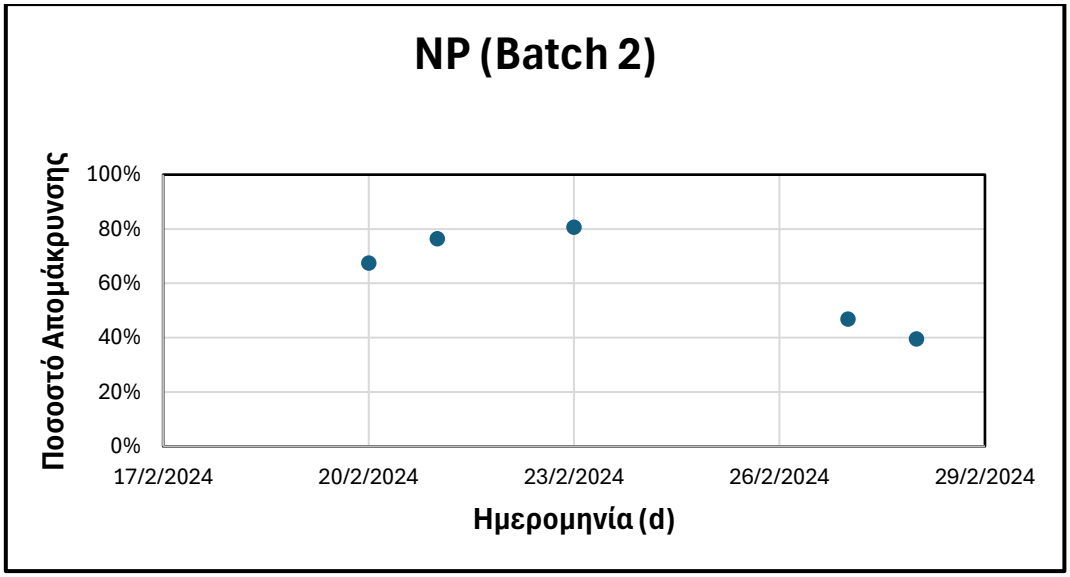
σε 2 μπουκάλια, το Α και Β αντίστοιχα. Το pH που μετρήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν ίσο με 3,4, η ποσότητα της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 15 g/L και η ποσότητα του PS ήταν ίση με 1 mM. Τα δείγματα λήφθηκαν σε μεγάλους χρόνους επαφής, προκειμένου να εξασφαλιστεί η αστοχία του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, είναι αναγκαίο ακόμα και σε μεγάλο χρόνο επαφής η απομάκρυνση να είναι μικρή, ώστε να εξασφαλίζεται η επιφόρτιση του νανοϋλικού ώστε στην συνέχεια να συλλεχθεί και να αναγεννηθεί προσθέτοντας ένα επιπλέον βήμα στην διαδικασία που είναι η εκρόφηση των μικρορύπων με διάλυμα μεθανόλης περιεκτικότητας κατ' όγκο 25%. Οι χρόνοι επαφής παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.1. Οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 64% ως 128%. Στα διαγράμματα 4.16 – 4.22 παρουσιάζεται η απόκριση του συστήματος R-nFe/PS ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων-στόχου συναρτήσει των ημερομηνιών που έτρεξε το πείραμα όπου συνολικά έγιναν 5 εγχύσεις.

***Πίνακας 4. 4:*** Χρόνοι επαφής σε ώρες που πραγματοποιήθηκαν τα πέντε Spikes, κατά την πειραματική διαδικασία.

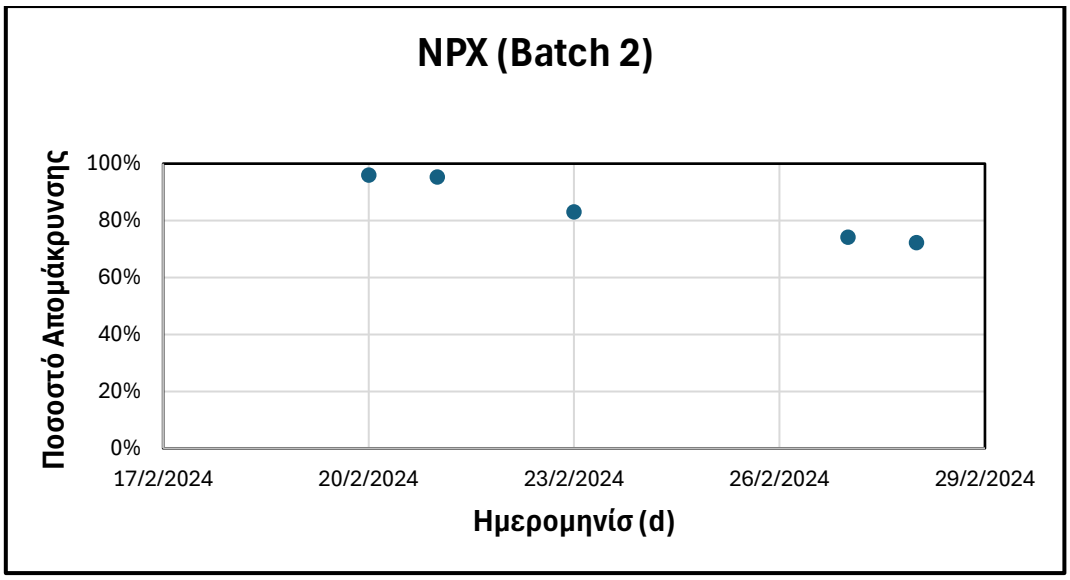
| Spikes | Χρόνος Επαφής (t= h) |
|---|---|
| **1ο** | 24 |
| **2ο** | 24 |
| **3ο** | 24 |
| **4ο** | 92 |
| **5ο** | 24 |



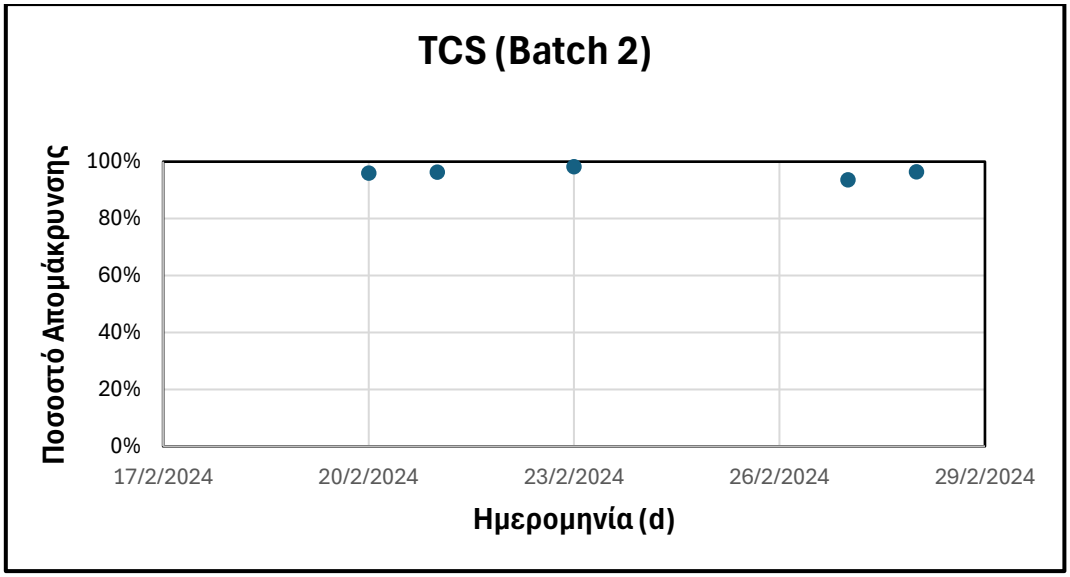

***Διάγραμμα 4. 16**:* Απομάκρυνση της IBU από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).



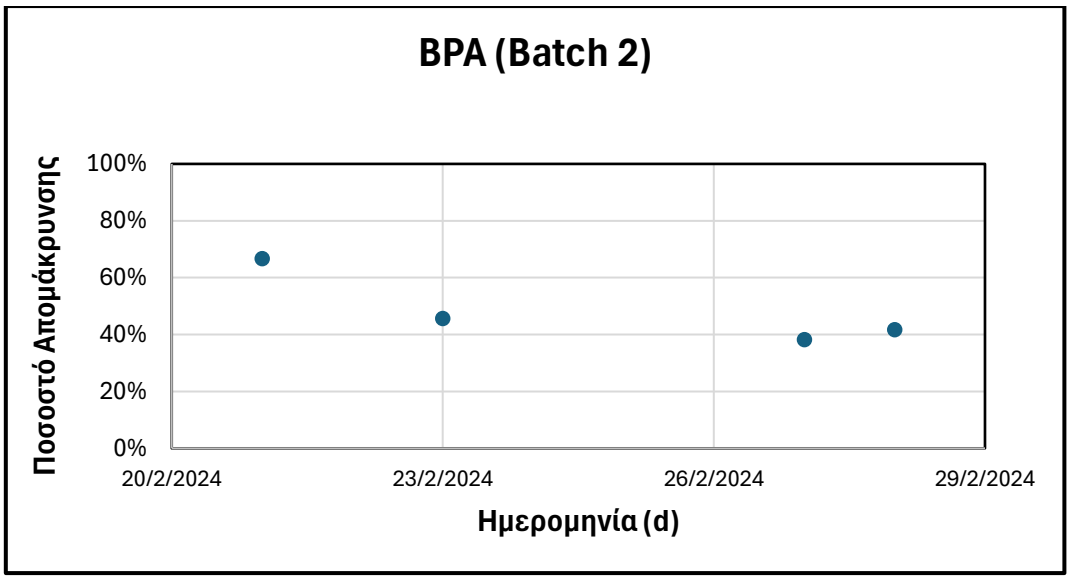

***Διάγραμμα 4. 17:*** Απομάκρυνση της NP από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).



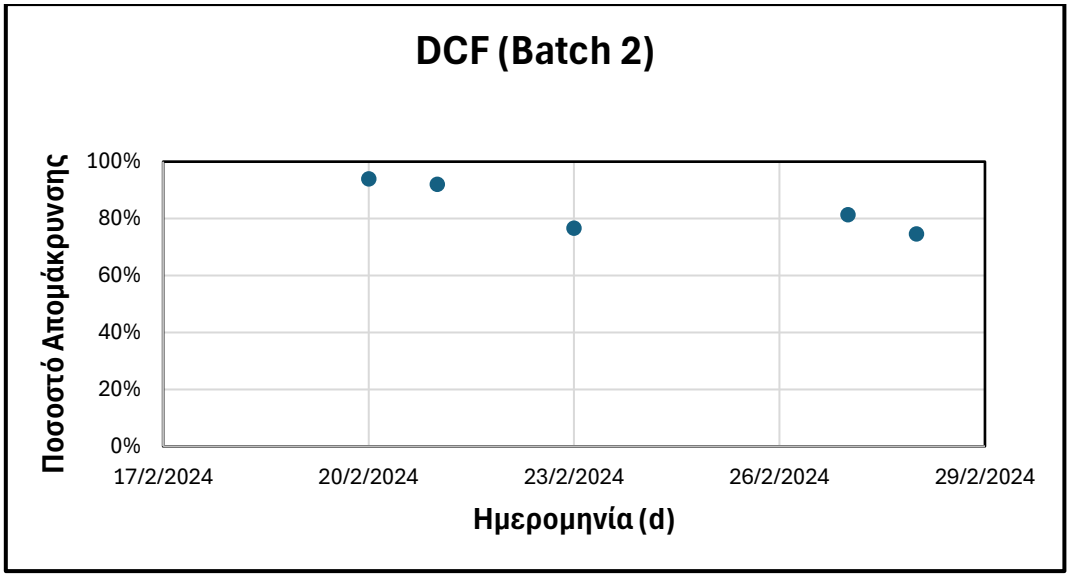

***Διάγραμμα 4. 18:*** Απομάκρυνση της NPX από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).



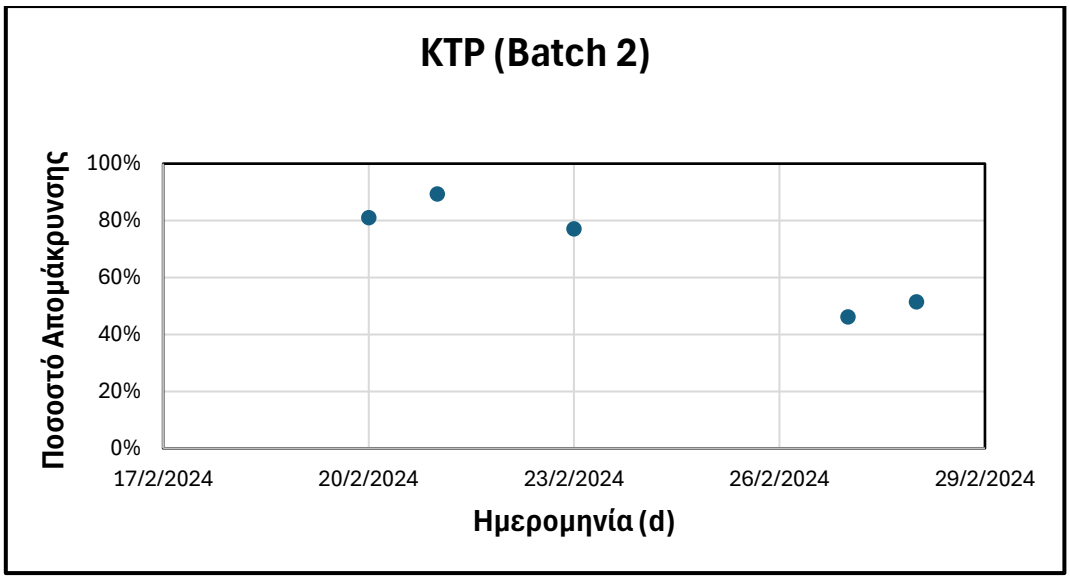

***Διάγραμμα 4. 19****:* Απομάκρυνση της TCS από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).




***Διάγραμμα 4. 20**:* Απομάκρυνση της BPA από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).




***Διάγραμμα 4. 21:*** Απομάκρυνση της DCF από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).




***Διάγραμμα 4. 22**:* Απομάκρυνση της KTP από το σύστημα R-nFe/PS σε συνάρτηση με τις ημερομηνίες που έγινε το πείραμα κατά τη διάρκεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν 5 Spikes (αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5).

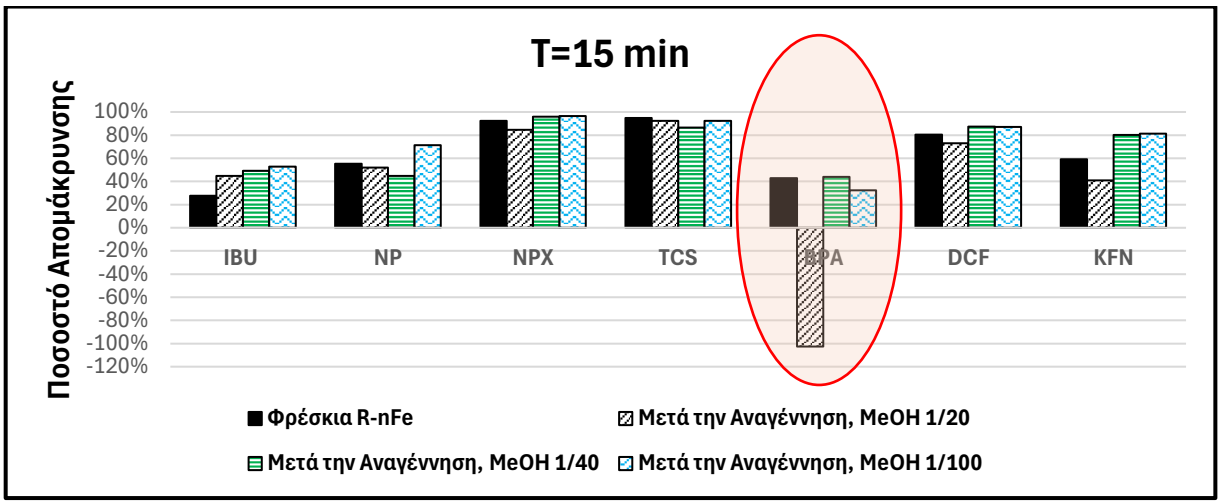
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα στις 27/2/2024 και 28/2/2024 οι απομακρύνσεις μειώθηκαν αισθητά για τις IBU, NP, BPA και KTP σε σύγκριση με τις πρώτες μέρες λειτουργίας του συστήματος. Επίσης για την NPX και την DCF οι απομακρύνσεις μειώθηκαν γύρω στο 70% στις 28/2/2024, ενώ τις πρώτες μέρες λειτουργίας ήταν πάνω από 90%. Η μόνη ένωση η οποία συνέχιζε να απομακρύνεται με ποσοστά πάνω από 90% ήταν η TCS υποδηλώνοντας ότι έχει πλεονέκτημα στην απομάκρυνση από την υδατική φάση έναντι των άλλων ενώσεων. Ωστόσο, το σύστημα R-nFe/PS έχει εξασθενήσει και αυτό οφείλεται ενδεχομένως (α) στην μείωση των θέσεων προσρόφησης, (β) στην κατανάλωση του PS και (γ) στην παθητικοποίηση του nZVI.

### 4.3.1. Αναγέννηση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναγέννησης της R-nFe. Η διαδικασία περιλάμβανε: ανάδευση με διάλυμα μεθανόλης με περιεκτικότητα κατ'όγκο 25% σε 3 διαφορετικούς λόγους S/L = 1 g/20 mL, 1 g/40 mL, 1 g/100 mL για 24 ώρες στους 200 rpm, ανάδευση με HCl 0.1 M και λόγο S/L=1g/10mL για 24 ώρες στους 200 rpm, ανάδευση με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού για 20 ώρες στους 200 rpm και τέλος επεξεργασία με NaCl 0.1 M σε λόγο S/L=1g/10 mL για 24 ώρες στους 200 rpm. Στα

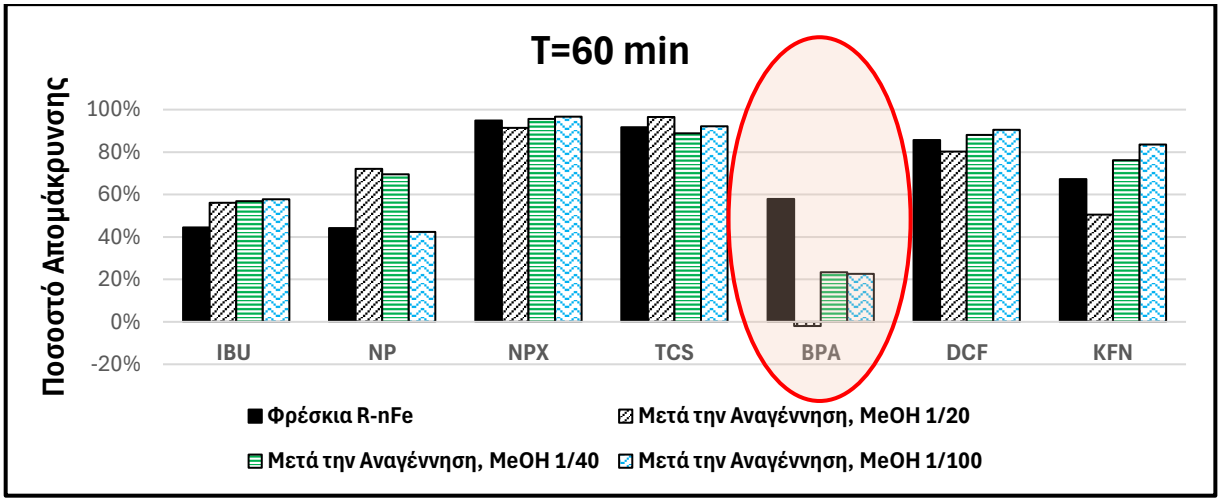
Διαγράμματα 4.23-4.25 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των ενώσεων στόχου από το σύστημα R-nFe/PS όπου η αρχική συγκέντρωση του PS είναι 1 mM, η αρχική συγκέντρωση των μικρορύπων είναι C0=10 μg/L και το pH=3,5 σε μικρό χρόνο επαφής (15 λεπτά), μεσαίο χρόνο επαφής (60 λεπτά) και μεγάλο χρόνο επαφής (24 ώρες), αντίστοιχα για τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις της R-nFe: (α) η φρέσκια R-nFe (που συντίθεται κατά τα γνωστά), (β) η αναγεννημένη R-nFe με λόγο S/L= 1 g R-nFe/ 20 mL διαλύματος MeOH 25% (v/v), (γ) η αναγεννημένη R-nFe με λόγο S/L= 1 g R-nFe/ 40 mL διαλύματος MeOH 25% (v/v), (δ) η αναγεννημένη R-nFe με λόγο S/L= 1 g R-nFe/ 100 mL διαλύματος MeOH 25% (v/v). Τέλος, η εκρόφηση των μικρορύπων μετρήθηκε στα διαφορετικά στάδια της διερεύνησης της αναγέννησης και παρουσιάζεται στο επόμενο υποκεφάλαιο (4.3.2). Με βάση τα παρακάνω διαγράμματα 4.23, 4.24 & 4.25, παρατηρείται ότι η προσθήκη ενός σταδίου επεξεργασίας R-nFe με MeOH 25% κρίνεται απαραίτητη για την επιτυχή αναγέννηση του νανοϋλικού με τις διαφορές στο λόγο S/L (1 g/20 mL, 1 g/40 mL, 1 g/100 mL) να είναι σημαντικές μόνο για την περίπτωση της BPA. Ο λόγος S/L=1 g/40 mL προτείνεται ως η βέλτιστη λύση καθώς οδηγεί σε επιτυχή αναγέννηση της R-nFe για όλους τους ρύπους, συμπεριλαμβανομένης της BPA η οποία δεν απομακρύνθηκε από την αναγεννημένη R-nFe με λόγο S/L=1 g/ 20 mL και είναι οικονομικά αλλά και περιβαλλοντικά πιο συμφέρων σε σύγκριση με τον λόγο S/L=1 g/100 mL.

**- *<u>Χρόνος Επαφής</u>*: T= 15 min**



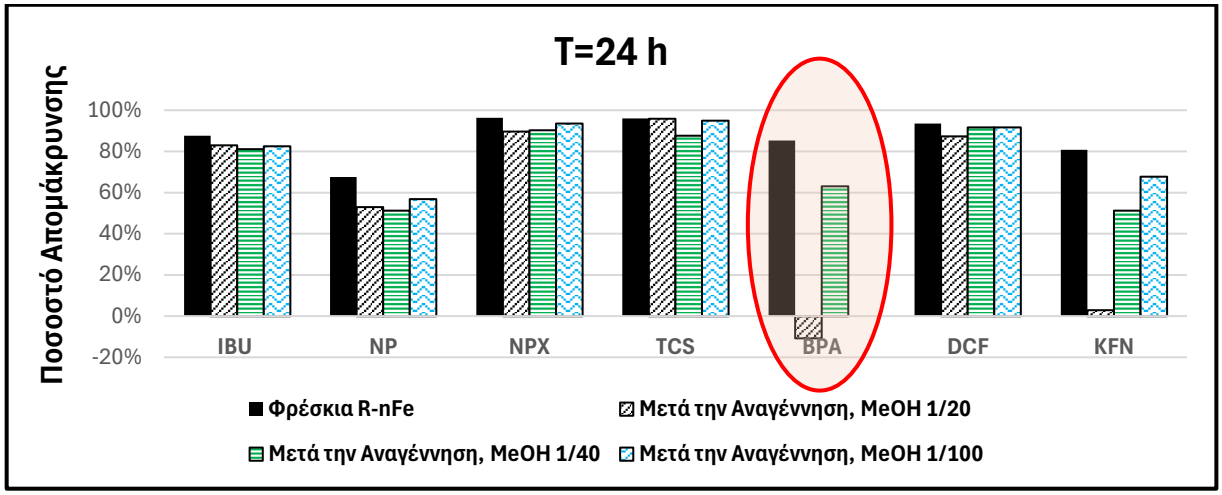

***Διάγραμμα 4. 23***: Σύγκριση της απόδοσης απομάκρυνσης των μικρορύπων-στόχου μέσω του συστήματος R-nFe/PS για χρόνο επαφής 15 λεπτά με φρέσκια R-nFe και με αναγεννημένη R-nFe που προέκυψε από διαφορετικούς λόγους διαλύματος MeOH 25% (v/v) κατά την αναγέννηση {S/L (g/mL)=1/20, 1/40, 1/100}. Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5.

**- *<u>Χρόνος Επαφής</u>*: T= 60 min**




***Διάγραμμα 4. 24***: Σύγκριση της απόδοσης απομάκρυνσης των μικρορύπων-στόχου μέσω του συστήματος R-nFe/PS για χρόνο επαφής 60 λεπτά με φρέσκια R-nFe και με αναγεννημένη R-nFe που προέκυψε από διαφορετικούς λόγους διαλύματος MeOH 25% (v/v) κατά την αναγέννηση {S/L (g/mL)=1/20, 1/40, 1/100}. Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5.

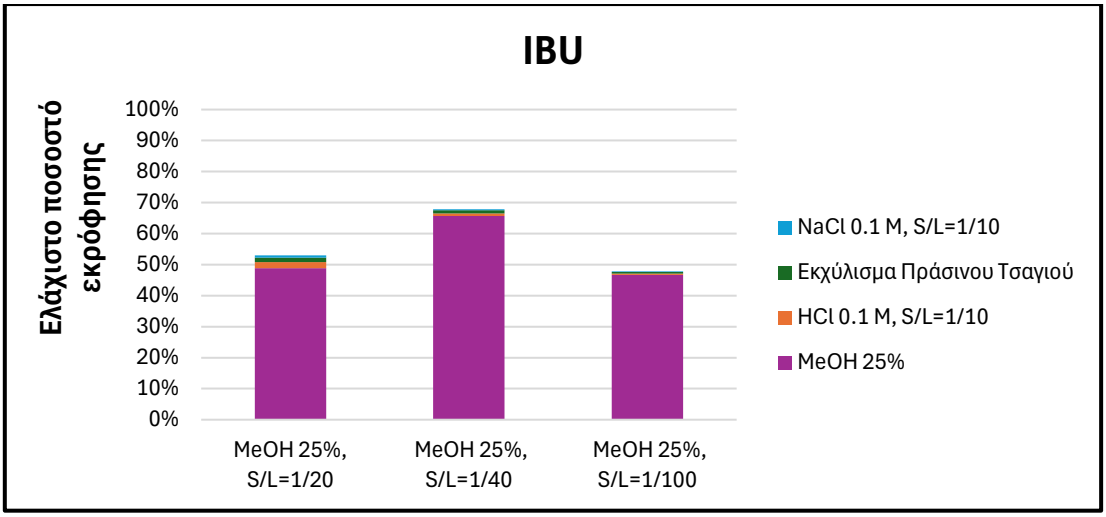
**- *<u>Χρόνος Επαφής</u>*: T= 24 h**



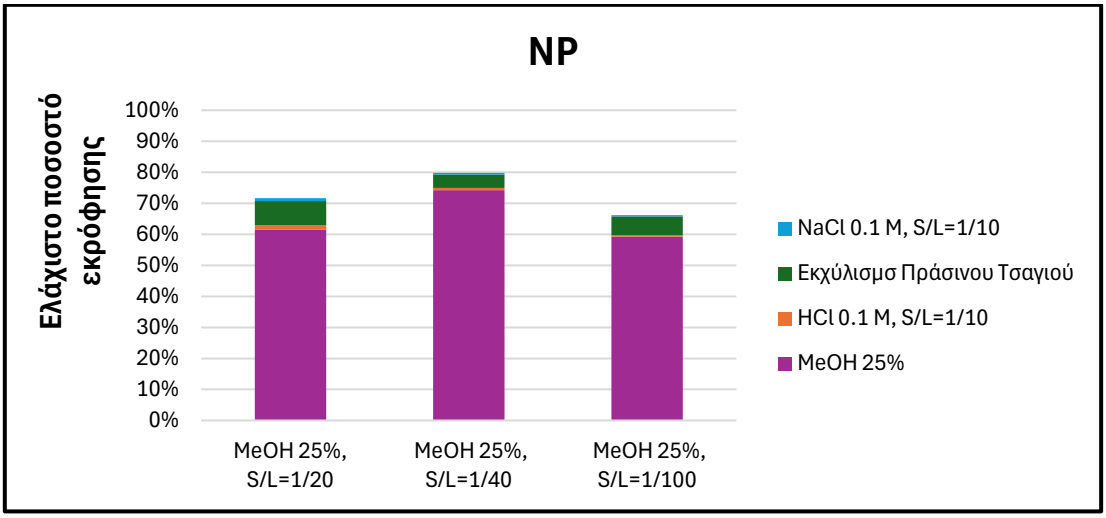

***Διάγραμμα 4. 25:*** Σύγκριση της απόδοσης απομάκρυνσης των μικρορύπων-στόχου μέσω του συστήματος R-nFe/PS για χρόνο επαφής 24 ώρες με φρέσκια R-nFe και με αναγεννημένη R-nFe που προέκυψε από διαφορετικούς λόγους διαλύματος MeOH 25% (v/v) κατά την αναγέννηση {S/L (g/mL)=1/20, 1/40, 1/100}. Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση R-nFe =15 g/L, συγκέντρωση PS= 1 mM, αρχική συγκέντρωση μικρορύπων C0=10 μg/L, pH=3,5.

## 4.3.2. Εκρόφηση

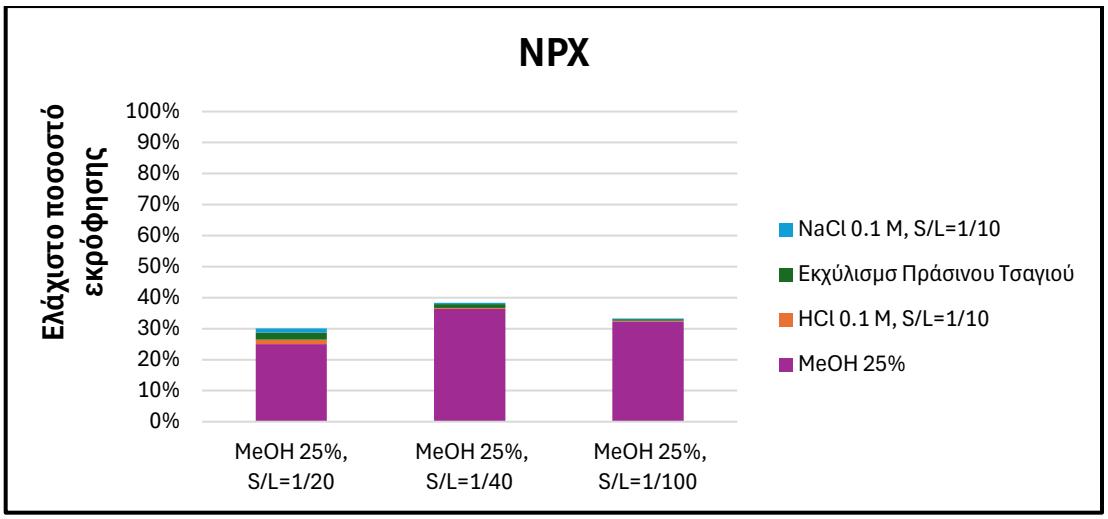
Η εκρόφηση των μικρορύπων μετρήθηκε στα διαφορετικά στάδια της διαδικασίας της αναγέννησης και παρουσιάζεται στην παρούσα ενότητα. Φαίνεται ότι σε κάποιες ενώσεις εκροφήθηκε σημαντικό ποσοστό της συνολικής μάζας που απομακρύνθηκε από το σύστημα R-nFe/PS, πράγμα το οποίο υποδεικνύει ότι η προσρόφηση παίζει σημαντικό ρόλο σαν μηχανισμός απομάκρυνσης των ρύπων αυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι λόγοι της εκρόφησης υπολογίστηκαν από το ισοζύγιο μάζας και περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.3.1. Στα διαγράμματα 4.26-4.32 παρουσιάζεται το ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης των ενώσεων-στόχου στα διαφορετικά στάδια της αναγέννησης και στις 3 διαφορετικές δοκιμές που έγιναν (10 g R-nFe σε κάθε δοκιμή αναγέννησης) όπου διαφοροποιούνταν μεταξύ τους στο στάδιο χρήσης MeOH 25% (v/v) στον λόγο S/L.



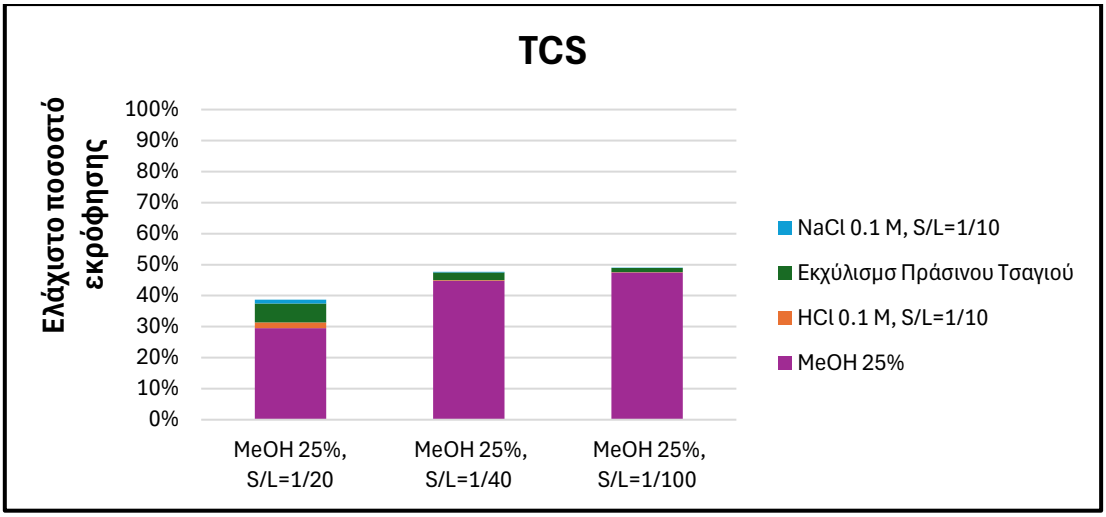

**Διάγραμμα 4. 26**: Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της IBU στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).



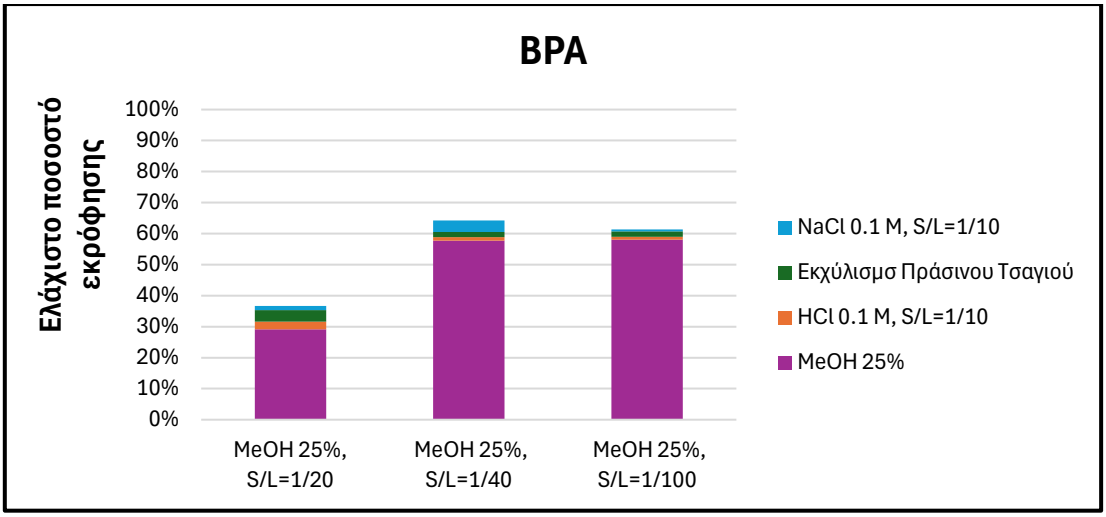

***Διάγραμμα 4. 27:*** Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της NP στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).



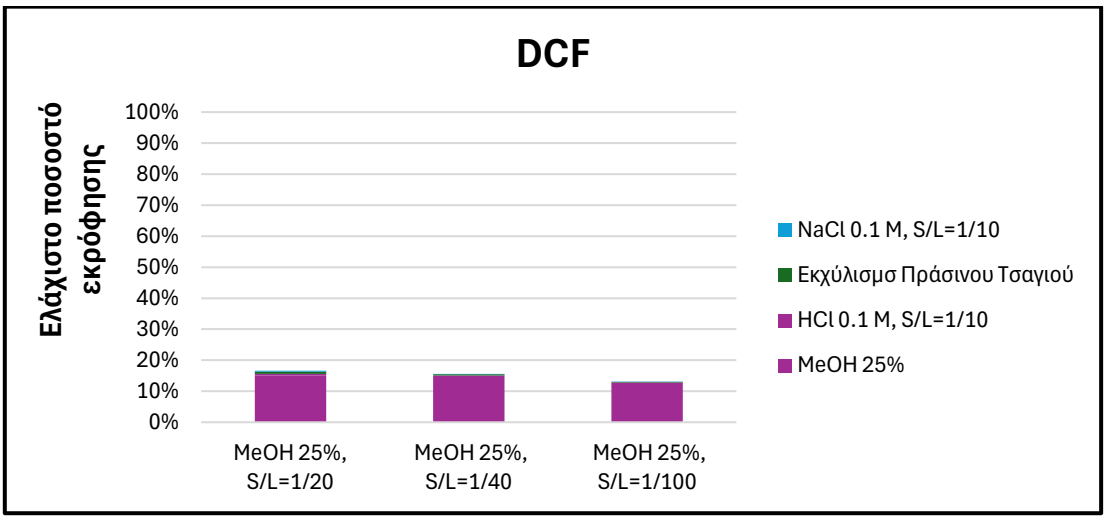

***Διάγραμμα 4. 28:*** Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της NPX στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).



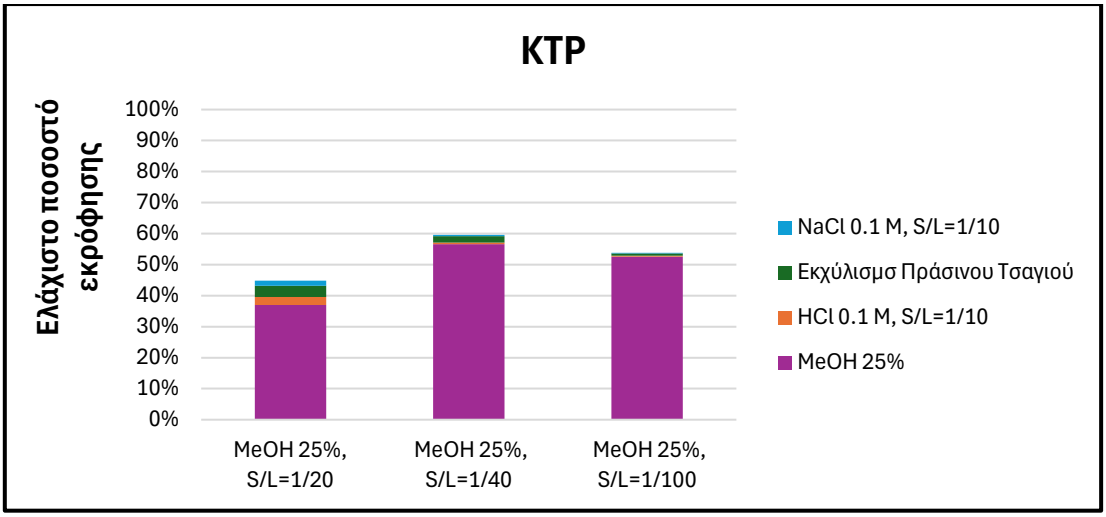

***Διάγραμμα 4. 29:*** Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της TCS στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).




***Διάγραμμα 4. 30***: Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της BPA στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).




***Διάγραμμα 4. 31:*** Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της DCF στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).




***Διάγραμμα 4. 32**:* Ελάχιστο ποσοστό εκρόφησης της KTP στην υγρή φάση των διάφορων σταδίων της αναγέννησης (διάλυμα MeOH 25% σε λόγους S/L=1 g/20mL, 1 g/40 mL & 1 g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M S/L=1g/10 mL, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού S/L=1g/7.5 mL, διάλυμα NaCl 0.1 M S/L=1g/10 mL).

Τέλος, κατά την διαδικασία της αναγέννησης μετρήθηκε ο σίδηρος (ολικός, δισθενής, τρισθενής) στην υγρή φάση των διαφορετικών σταδίων (διάλυμα μεθανόλης 25% σε λόγους S/L=1g/20 mL, 1g/40 mL, 1g/100 mL, διάλυμα HCl 0.1 M, διάλυμα εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού, διάλυμα NaCl 0.1 M). Διαπιστώνεται ότι οι απώλειες του σιδήρου δεν είναι σημαντικές, αποφεύγοντας έτσι την χρήση επιπλέον χημικών. Η επιτυχημένη αναγέννηση της R-nFe που εξασφαλίζει την μακροζωία της τεχνολογίας αυτής καθιστά την εν λόγω τεχνολογία ελκυστική για την απομάκρυνση μικρορύπων από την υδατική φάση παρά το αυξημένο λειτουργικό κόστος της ρύθμισης του pH των λυμάτων αλλά και της αρχικής σύνθεσης του νανοϋλικού.

***Πίνακας 4. 5***:Προσδιορισμός σιδήρου που χάνεται σε κάθε στάδιο της αναγέννησης για την δοκιμή με τον λόγο S/L=1g/40 mL κατά την χρήση MeOH 25% (v/v) .

| Στάδιο αναγέννησης | Απώλεια ολικού σιδήρου σε ποσοστό |
|---|---|
| **Διάλυμα MeOH 25% με S/L= 1g/40 mL** | 0,01% |
| **Διάλυμα HCl 0,1 M** | 1,80% |
| **Εκχύλισμα από πράσινο τσάι + Απιονισμένο νερό** | 0,40% |
| **Διάλυμα NaCl 0,1M** | 3,20% |

# 5. Συμπεράσματα

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν να γίνει διερεύνηση των εναλλακτικών μεθόδων αναγέννησης του στοιχειακού νανοσιδήρου, προκειμένου να απομακρύνονται οι μικροοργανικές ενώσεις από τα λύματα. Για την επίτευξη του στόχου αυτού διεξήχθη, τόσο βιβλιογραφική όσο και πειραματική διερεύνηση, όπου κατά τη δεύτερη χρησιμοποιήθηκε σίδηρος ενσωματωμένος σε κατιονική ρητίνη που ανάγεται από εκχύλισμα πράσινου τσαγιού. Τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Δεν υπάρχει σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στην βιβλιογραφία σχετικά με την αναγέννηση των νανοϋλικών και πιο ειδικά του nZVI, σε αντίθεση με την έρευνα που έχει γίνει για άλλα υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας. Σε νανοσύνθετα υλικά, όπως nZVI-χιτοζάνη, όπου η προσρόφηση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης, η χρήση μεθανόλης για την εκρόφηση των προσροφημένων μικρορύπων έχει προταθεί ως τρόπος αναγέννησης του προσροφητικού μέσου.

***Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων προκύπτουν τα εξής:***

- Βασικό συμπέρασμα αυτής της διπλωματικής εργασίας, είναι ότι για να αναγεννηθεί η R-nFe πρέπει να τηρηθούν ορισμένα στάδια με την εξής χρονική σειρά: 1. η ανάδευση (200 rpm, 24 ώρες) της R-nFe με διάλυμα MeOH με περιεκτικότητα κατ' όγκο 25% (v/v), 2. ανάδευση (200 rpm, 24 ώρες) της R-nFe με διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0,1 M, 3. η ανάδευση της R-nFe (20 ώρες, 200 rpm) με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού και τέλος 4. η επεξεργασία (conditioning) της R-nFe μέσω ανάδευσης (24 ώρες, 200 rpm) με NaCl 0.1 M. Κάθε στάδιο λαμβάνει χώρα για συγκεκριμένο λόγο. Πιο αναλυτικά, με το στάδιο της MeOH γίνεται η εκρόφηση των ρύπων , με το στάδιο του HCl σπάνε τα υδροξείδια του σιδήρου, με το στάδιο του τσαγιού γίνεται η αναγωγή του σιδήρου σε nZVI και ίσως ένα ποσοστό και σε δισθενή σίδηρο και με το στάδιο του Conditioning ευνοείται καλύτερα η διάχυση των ρύπων μέσα στο υλικό. Η χρήση NaCl στα αρχικά στάδια της σύνθεσης με σκοπό την μείωση της

οξύτητας κρίνεται σημαντική για την απόδοση της R-nFe στην απομάκρυνση των μικρορύπων.

- Οι υψηλές συγκεντρώσεις του NaCl στο υλικό R-nFe οδηγούν στο να χάνεται σημαντική ποσότητα σιδήρου και για αυτό το λόγο κρατήθηκε η συγκέντρωση NaCl 0,1M αντί για το 1M στο τελικό στάδιο της σύνθεσης (conditioning). Η επεξεργασία αυτή είναι επίσης σημαντική για την διευκόλυνση των φαινομένων διάχυσης.
- Η MeOH φαίνεται ότι είναι ένας καλά υποσχόμενος εκροφητής για τους συγκεκριμένους ρύπους, παρόλο που έχει χρησιμοποιηθεί σε αραιωμένη μορφή για λόγους οικονομίας αλλά και επειδή θα μπορούσε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να επηρεάσει αρνητικά την ρητίνη και να την καταστρέψει. Βέλτιστος λόγος της MeOH, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σε κεφάλαιο 4.3.3, είναι ο λόγος 1 g /40 mL.
- Η προσρόφηση φαίνεται ότι παίζει σημαντικό ρόλο για τις 6 από τις 7 ενώσεις που μελετήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία (IBU, NP, NPX, TCS, BPA, KFN).

# 6. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Δεδομένου ότι η διερεύνηση για την αναγέννηση της R-nFe ήταν επιτυχής, προτείνεται να γίνει περαιτέρω έρευνα για την εν λόγω τεχνολογία, με σκοπό ενδεχομένως να προταθεί και σε πιλοτικά συστήματα. Για αρχή κρίνεται σημαντικό να εξεταστούνε τα ακόλουθα:

1. Το σύστημα R-nFe/PS και η αναγέννηση του κρίνεται σημαντικό να μελετηθεί σε πειράματα συνεχούς ροής (στήλες).
2. Επιπλέον πειράματα ασυνεχούς ροής (batch) κρίνεται σκόπιμο να πραγματοποιηθούν για τον προσδιορισμό του ποσοστού της προσρόφησης, της οξείδωσης αλλά και της αναγωγής στην απομάκρυνση των μικρορύπων.
3. Ανάλυση κόστους-οφέλους αλλά και ανάλυση κύκλου ζωής σε προκαταρτικό επίπεδο για να εξακριβωθεί η βιωσιμότητα (οικονομική και περιβαλλοντική) της εν λόγω τεχνολογίας.

# 7. Βιβλιογραφία

Aafria, S., Batra, B., Lamba, P., Yadav, S., Rana, J. S., & Sharma, M. (2023). Efficient removal of synthetic dye by employing H2O2/nZVI-rGO nanocomposite system. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 20, 100808. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100808Abdulrazaq, Y., Abdulsalam, A., Larayetan Rotimi, A., Aliyu Abdulbasit, A., Clifford, O., Abdulazeez Abdulsalam, O., Nayo Racheal, O., Akor Joy, A., Omale Victor, F., Mbese Johannes, Z., Bilal, M., & Umar M, S. (2021). Classification, Potential Routes and Risk of Emerging Pollutants/Contaminant. Στο A. Nuro (Επιμ.), *Emerging Contaminants*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.94447

Abraham A., Chakraborty P., (2019). A review on sources and health impacts of bisphenol A: *Reviews on Environmental Health,* 35, 201-210. https://doi.org/10.1515/reveh-2019-0034

Al-Asheh, S., & Aidan, A. (2021). A Comprehensive Method of Ion Exchange Resins Regeneration and Its Optimization for Water Treatment. Στο I. Ahmed Moujdin & J. Kevin Summers (Επιμ.), Promising Techniques for Wastewater Treatment and Water Quality Assessment. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.93429

Ali, I., AL-Othman, Z. A., & Alwarthan, A. (2016). Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water. Journal of Molecular Liquids, 219, σσ. 858–864.

Ahmed, S., Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Tan, Y. H., Mazari, S. A., Karri, R. R., & Abdullah, E. C. (2021). Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(6), 106643. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106643

Atanaskova, E., Angelovska, V., Chachorovska, M., Anevska Stojanovska, N., Petrushevski, G., Makreski, P., & Geskovski, N. (2024). Development of novel portable NIR spectroscopy process analytical technology (PAT) tool for monitoring the transition of ibuprofen-to-ibuprofen sodium during wet granulation process. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 317, 124369. https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124369

Barra Caracciolo, A., Topp, E., & Grenni, P. (2015). Pharmaceuticals in the environment: Biodegradation and effects on natural microbial communities. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *106*, 25–36. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.11.040

Bottoni, P., Caroli, S., & Caracciolo, A. B. (2010). Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *92*(3), 549–565. https://doi.org/10.1080/02772241003614320

Brooke, L., & Thursby, G. (2005). Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol. Washington DC, USA: Report for the United States EPA, Office of Water, Office of Science and Technology.

Bury N.A., K.A. Mumford, G.W. Stevens, The electro-Fenton regeneration of granular activated carbons: degradation of organic contaminants and the relationship to the carbon surface, J. Hazard. Mater. 416 (2021) 125792, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125792.

Caliman, F. A., & Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. *CLEAN – Soil, Air, Water*, *37*(4–5), 277–303. https://doi.org/10.1002/clen.200900038

Cao, Z., Liu, X., Xu, J., Zhang, J., Yang, Y., Zhou, J., . . . Lowry, G. V. (2017). Removal of Antibiotic Florfenicol by Sulfide-Modified Nanoscale Zero-Valent Iron. Environmental Science & Technology, 51( 19), σ. 11269−11277.

Carter, Laura J., Eleanor Harris, Mike Williams, Jim J. Ryan, Rai S. Kookana, και Alistair B. A. Boxall. 2014. 'Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil-Plant Systems'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(4):816–25. https://doi.org/10.1021/jf404282y

Caliman, F. A., & Gavrilescu, M. (2009). Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment—A Review. CLEAN - Soil, Air, Water, 37(4–5), 277–303. https://doi.org/10.1002/clen.200900038

Chavoshani, A., Hashemi, M., Amin, M., & Ameta, S. (2020). *Micropollutants and Challenges: Emerging in the Aquatic Environments and Treatment Processes*.

Chen, A., Wang, H., Zhan, X., Gong, K., Xie, W., Liang, W., Zhang, W., & Peng, C. (2024). Applications and synergistic degradation mechanisms of nZVI-modified biochar for the remediation of organic polluted soil and water: A review. Science of The Total Environment, 911, 168548. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168548

Corrales, J., Kristofco, L. A., Steele, W. B., Yates, B. S., Breed, C. S., Williams, E. S., & Brooks, B. W. (2015). Global Assessment of Bisphenol A in the Environment: Review and Analysis of Its Occurrence and Bioaccumulation. Dose-Response, 13(3), 155932581559830. https://doi.org/10.1177/1559325815598308

Cheng, J., Wang, K., Yu, J., Yu, Z., Yu, X., & Zhang, Z. (2018). Distribution and fate modeling of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, and bisphenol A in the Yong River of China. *Chemosphere*, *195*, 594–605.https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.085

COSMILE Europe. (χ.χ.). TRICLOSAN. https://cosmileeurope.eu/el/inci/συστατικό/

Czinnerová, M., Vološčuková, O., Marková, K., Ševců, A., Černík, M., & Nosek, J. (2020). Combining nanoscale zero-valent iron with electrokinetic treatment for remediation of chlorinated ethenes and promoting biodegradation: A long-term field study. Water Research, 175, σ. 115692.

Dehghani, Mohammad Hadi, Rama Rao Karri, Mahmood Alimohammadi, Shahrokh Nazmara, Ahmad Zarei, και Zhyar Saeedi. 2020. 'Insights into Endocrine-Disrupting Bisphenol-A Adsorption from Pharmaceutical Effluent by Chitosan Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Nanoparticles'. Journal of Molecular Liquids 311:113317. doi: 10.1016/j.molliq.2020.113317.

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., Zoeller, R. T., & Gore, A. C. (2009). Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, *30*(4), 293–342. https://doi.org/10.1210/er.2009-0002

Dominguez, C.M., Rodriguez, V., Montero, E., Romero, A., Santos, A., 2020. Abatement of dichloromethane using persulfate activated by alkali: a kinetic study. Sep. Purif. Technol., 116679 Ding H., Y. Zhu, Y. Wu, J. Zhang, H. Deng, H. Zheng, Z. Liu, C. Zhao, In situ regeneration of phenol-saturated activated carbon Fiber by an electroperoxymonosulfate process, Environ. Sci. Technol. 54 (17) (2020) 10944–10953, https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03766.

'Directive of the European Parliament and of the Council of the European Union on the participation of victims of crime in criminal proceedings'. Brussels, Οκτώβριος 2022. DOI.org (Crossref), https://doi.org/10.17816/RJLS18089.

Dixit, A., & Ahammed, M. M. (2023). Use of modified biochar for removal of endocrine disrupting compounds from water and wastewater: A review. Bioresource Technology Reports, 23, 101519. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101519.

Dong, H., He, Q., Zeng, G., Tang, L., Zhang, L., Xie, Y., Zeng, Y., Zhao, F., 2017, Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA. Chem. Eng. J. 410–418.

Dornelles, H. S., Sabatini, C. A., Adorno, M. A. T., Silva, E. L., Lee, P.-H., & Varesche, M. B. A. (2024). Microbial synergies drive simultaneous biodegradation of ethoxy and alkyl chains of Nonylphenol Ethoxylate in fluidized bed reactors. Chemosphere, 358, 142084. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142084

Du, Y., Guo, Z., Xu, B., Yang, Y., Hu, M., Hu, Y., Yang, C. (2024). A real-world disproportionality analysis of the FDA adverse event reporting system events for ibuprofen. Expert Opinion on Drug Safety, 1–11.

https://doi.org/10.1080/14740338.2024.2348556

Dueñas-Moreno, J., Mora, A., Cervantes-Avilés, P., & Mahlknecht, J. (2022). Ground water contamination pathways of phthalates and bisphenol A: Origin, characteristics, transport, and fate – A review. *Environment International*, *170*, 107550. https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107550

Edwards M. A., Kimbrough K., Fuller N., Davenport E., Rider M., Freitag A., Regan S., Leight A, K., Burkart H., Jacob A. & Johnson E. (2024). An assessment and characterization of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) within the Great Lakes Basin: *Mussel Watch Program (2013–2018). Environmental Monitoring and Assessment, 196(4), 345*. https://doi.org/10.1007/s10661-023-12119-3

Effendi, A.J., Ramadan, B.S., Helmy, Q., 2022. Enhanced remediation of hydrocarbons contaminated soil using electrokinetic soil flushing – landfarming processes. Bioresour. Technol. Rep., 100959

Endocrine disruptors. (χ.χ.). National Institute of Environmental Health Sciences. https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/endocrine

Feng, L., Van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, *228*, 944–964. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.061

Gamal M. El, H.A. Mousa, M.H. El-Naas, R. Zacharia, S. Judd, Bio-regeneration of activated carbon: a comprehensive review, Sep. Purif. Technol. 197 (2018) 345–359, https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015.

Gao, S., Wang, Z., Jia, Y., Xu, N., Liao, L., Wang, Z., Wu, B., Feng, W., Shan, Y., Hu, L., & Xue, H. (2024). Regeneration of activated carbon by combined ultrasound and persulfate treatment. Arabian Journal of Chemistry, 17(9), 105929. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105929.

Gillham, R. W., & O'Hannesin, S. F. (1994). Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. Groundwater, 32(6), σσ. 958-967.

Gonzalez-Rey, Maria, και Maria João Bebianno. 2014. ‘Effects of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAID) Diclofenac Exposure in Mussel Mytilus Galloprovincialis’. Aquatic Toxicology 148:221–30.doi: 10.1016/j.aquatox.2014.01.011.

Gore, A. C., Chappell, V. A., Fenton, S. E., Flaws, J. A., Nadal, A., Prins, G. S., Toppari, J., & Zoeller, R. T. (2015). EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals. *Endocrine Reviews*, *36*(6), E1–E150. https://doi.org/10.1210/er.2015-1010

Gordon C, C., Yanga, B., Yu-Han, C., Chih-Lung, W., 2015. Integration of electrokinetic process and nano-Fe3O4/S2O82- oxidation process for remediation of phthalate esters in river sediment. Electrochim. Acta 181, 217–227.

https://doi.org/10.1016/j. electacta.2015.03.168.

Grassi, L., Johansen, C., Annunziata, M. A., Capovilla, E., Costantini, A., Gritti, P., Torta, R., Bellani, M., & on behalf of the Italian Society of Psycho-Oncology Distress Thermometer Study Group. (2013). Screening for distress in cancer patients: A multicenter, nationwide study in Italy. Cancer, 119(9), 1714–1721. https://doi.org/10.1002/cncr.27902

Geens, Tinne, Leo Goeyens, και Adrian Covaci. 2011. 'Are Potential Sources for Human Exposure to Bisphenol-A Overlooked?' International Journal of Hygiene and Environmental Health 214(5):339–47. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.04.005.

Gutierrez, M., Mutavdžić Pavlović, D., Stipaničev, D., Repec, S., Avolio, F., Zanella, M., & Verlicchi, P. (2024). A thorough analysis of the occurrence, removal and environmental risks of organic micropollutants in a full-scale hybrid membrane bioreactor fed by hospital wastewater. *Science of The Total Environment*, *914*, 169848. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169848

Hallare, A. V., H. R. Köhler, και R. Triebskorn. 2004. 'Developmental Toxicity and Stress Protein Responses in Zebrafish Embryos after Exposure to Diclofenac and Its

Solvent, DMSO'. Chemosphere 56(7):659–66. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.007.

Hernández, F., Ibáñez, M., Portoles, T., Hidalgo-Troya, A., Ramírez, J. D., Paredes, M. A., Hidalgo, A. F., García, A. M., & Galeano, L. A. (2024a). High resolution mass spectrometry-based screening for the comprehensive investigation of organic micropollutants in surface water and wastewater from Pasto city, Colombian Andean highlands. *Science of The Total Environment*, *922*, 171293. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171293

Hernández, F., Ibáñez, M., Portoles, T., Hidalgo-Troya, A., Ramírez, J. D., Paredes, M. A., Hidalgo, A. F., García, A. M., & Galeano, L. A. (2024b). High resolution mass spectrometry-based screening for the comprehensive investigation of organic micropollutants in surface water and wastewater from Pasto city, Colombian Andean highlands. *Science of The Total Environment*, *922*, 171293. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171293

Hoeger, Birgit, Bernd Köllner, Daniel R. Dietrich, και Bettina Hitzfeld. 2005. 'Water-Borne Diclofenac Affects Kidney and Gill Integrity and Selected Immune Parameters in Brown Trout (Salmo Trutta f. Fario)'. Aquatic Toxicology 75(1):53–64. doi: 10.1016/j.aquatox.2005.07.006.

Honetschlägerová, L., Janouškovcová, P., Velimirovic, M., Kubal, M., & Bastiaens, L. (2018). Using Silica Coated Nanoscale Zerovalent Particles for the Reduction of Chlorinated Ethylenes. Silicon, 10 (6), σσ. 2593-2601.

Hou, M., Tang, Y., Xu, J., Pu, Y., Lin, A., Zhang, L., Wan, P. (2015). Nitrate reduction in water by aluminum–iron alloy particles catalyzed by copper. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(4), σσ. 2401–2407.

Isosaari, P., Piskonen, R., Ojala, P., Voipio, S., Eilola, K., Lehmus, E., It¨avaara, M., 2007. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosotecontaminated clay. J. Hazard Mater. 538–548.

Jamei, Mir Roozbeh, Mohamad Reza Khosravi, και Bagher Anvaripour. 2013. 'Investigation of Ultrasonic Effect on Synthesis of Nano Zero Valent Iron Particles and Comparison with Conventional Method'. Asia- Pacific Journal of Chemical Engineering 8(5):767–74. doi: https://doi.org/10.1002/apj.1720.

Jensen, D. M. R., Mutzner, L., Wei, Y., Mikkelsen, P. S., & Vezzaro, L. (2024). Temporal variations in micropollutant inlet concentrations matter when planning the design and compliance assessment of stormwater control measures. *Journal of Environmental Management*, *356*, 120583. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120583

Jin, Q., Zhang, S., Wen, T., Wang, J., Gu, P., Zhao, G., Wang, X. (2018). Simultaneous adsorption and oxidative degradation of Bisphenol A by zero-valent iron/iron carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon matrix. Environmental Pollution, 243, pp. 218-227.

Joao, ˜ P.F., Venancio, ˆ C.S.D.R., 2022. Application of iron-activated persulfate for municipal wastewater disinfection. J. Hazard Mater., 127989

Jortner, Joshua, και C. Rao. 2002. 'Nanostructured advanced materials. Perspectives and directions'. Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM 74:1491–1506. doi: 10.1351/pac200274091491.

Kabir, Eva Rahman, Monica Sharfin Rahman, και Imon Rahman. 2015. 'A Review on Endocrine Disruptors and Their Possible Impacts on Human Health'. Environmental

Toxicology and Pharmacology 40(1):241– 58. https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009

Kallio, Jenny-Maria, Marja Lahti, Aimo Oikari, και Leif Kronberg. 2010. 'Metabolitesof the Aquatic Pollutant Diclofenac in Fish Bile'. Environmental Science & Technology 44(19):7213–19. doi: 10.1021/es903402c.

Khan A., JAli J., Umair Ullah Jamil S., Zahra N., Tayaba T.B., Javed Iqbal M., Waseem H. (2022). Chapter 22 - Removal of micropollutants, *Environmental Micropollutants,* 443-461. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90555-8.00012-X.

Kim, C., Ahn, J., Kim, T.Y., Shin, W.S., Hwang, I., 2018. Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (NZVI): mechanisms and transformation products of NZVI. Environ. Sci. Technol. 3625–3633.

Kwon, D., Seo, H., Kim, S. H., Chung, K. W., Lee, J., & Jung, Y.-S. (2024). Fasting potentiates diclofenac-induced liver injury via inductions of oxidative/endoplasmic reticulum stresses and apoptosis, and inhibition of autophagy by depleting hepatic glutathione in mice. Food and Chemical Toxicology, 187, 114624. https://doi.org/10.1016/j.fct.2024.114624

Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, *6*, 100219. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219

Kunin, R., Meitzner, E. A., Oline, J. A., Fisher, S. A., & Frisch, N. (1962). Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin. I&EC Product Research and Development, 1(2), σσ. 140- 144.

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, *163*, 287–303. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034

Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A.E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E. C., Snyder, S.A., Von Gunten, U., 2013. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. Environ. Sci. Technol. 47, 5872–5881. https://doi.org/10.1021/es400781r.

Letzel, Marion, Gerhard Metzner, και Thomas Letzel. 2009. 'Exposure Assessment of the Pharmaceutical Diclofenac Based on Long-Term Measurements of the Aquatic Input'. Environment International 35(2):363–68. doi: 10.1016/j.envint.2008.09.002.

Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. Chemosphere 1213–1223.

Li, Xiao-qin, Daniel W. Elliott, και Wei-xian Zhang. 2006b. 'Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects'. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 31(4):111–22. doi: 10.1080/10408430601057611.

Li Q., Y. Qi, C. Gao, Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry, J. Clean.Prod. 86 (2015) 424–431, https://doi.org/10.1016/j. jclepro.2014.08.008.Li J., W. Zhou, Y. Su, Y. Zhao, W. Zhang, L. Xie, X. Meng, J. Gao, F. Sun, P. Wang, G. Zhao, Y. Qin, The enhancement mechanism of the microwave-assisted toluene

desorption for activated carbon regeneration based on the constructive interference, J. Clean. Prod. 378 (2022) 134542, https://doi.org/10.1016/j. jclepro.2022.134542.

Li, Y.-T., Wang, Y.-Q., Li, X., Liu, X.-Y., Liu, H., Sui, Q., & Du, W.-Y. (2024). Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soils by nZVI coupled with electrokinetic activation of persulfate. Journal of Cleaner Production, 459, 142514. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142514

Liu Z., B. Ren, H. Ding, H. He, H. Deng, C. Zhao, P. Wang, D.D. Dionysiou, Simultaneous regeneration of cathodic activated carbon fiber and mineralization of desorbed contaminations by electro-peroxydisulfate process: advantages and limitations, Water Res. 171 (2020) 115456, https://doi.org/10.1016/j. watres.2019.115456.

Liu, W., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H., & Langenhoff, A. A. (2016). Pharmaceutical removal from water with iron- or manganese- based technologies: A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology , 46( 19-20), σσ. 1584-1621.

Liu, L., Lin, S., Zhang, W., Farooq, U., Shen, G., Hu, S., 2018. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process. Chem. Eng. J. 515–524López-Pacheco, I. Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo- Holguin, L. A., Barceló, D., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldívar, R. (2019). Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. Science of The Total Environment, 690, 1068–1088. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.052

Lu, H.-J., Wang, J.-K., Ferguson, S., Wang, T., Bao, Y., & Hao, H.-x. (2016). Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. Nanoscale, 8(19), σσ. 9962-9975.

Lu, J., Dong, W., Ji, Y., Kong, D., Huang, Q., 2016. Natural organic matter exposed to sulfate radicals increases its potential to form halogenated disinfection byproducts. Environ. Sci. Technol. 5060–5067.

Marquez P., A. Benítez, A.F. Chica, M.A. Martín, A. Caballero, Evaluating the thermal regeneration process of massively generated granular activated carbons for their reuse in wastewater treatments plants, J. Clean. Prod. 366 (2022) 132685, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132685

Martins, T. A. E., Muñoz Sierra, J. D., Nieuwlands, J. A., Lousada-Ferreira, M., & Amaral, L. (2024). Micropollutant biotransformation under different redox conditions in PhoRedox conventional activated sludge systems. *Environmental Technology & Innovation*, *35*, 103639. https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103639

Masanabo, N., Orimolade, B., Idris, A. O., Nkambule, T. T. I., Mamba, B. B., & Feleni, U. (2022). Advances in polymer-based detection of environmental ibuprofen in wastewater. Environmental Science and Pollution Research, 30(6), 14062–14090. https://doi.org/10.1007/s11356-022-24858-w

Mishra, R. K., Mentha, S. S., Misra, Y., & Dwivedi, N. (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*, *6*, 74–95. https://doi.org/10.1016/j.wen.2023.08.002

Machado, S., Stawiński, W., Slonina, P., Pinto, A. R., Grosso, J. P., Nouws, H. P., . . . Delerue - Matos, C. (2013). Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. Science of The Total Environment, 461–462, pp. 323–329.

Matheson, L. J., & Tratnyek, P. G. (1994). Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. Environmental Science & Technology, 28(12), σσ. 2045-2053.

Meng, X., Zhang, X., Liu, M., Cai, B., He, N., & Wang, Z. (2020). Fenton reaction-based nanomedicine in cancer chemodynamic and synergistic therapy. Applied Materials Today, 21, 100864. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100864

Mora Lagares, L., & Vračko, M. (2023). Ecotoxicological Evaluation of Bisphenol A and Alternatives: A Comprehensive In Silico Modelling Approach. *Journal of Xenobiotics*, *13*(4), 719–739. https://doi.org/10.3390/jox13040046

Mukherjee, Ritika, Rahul Kumar, Alok Sinha, Yangdup Lama, και Amal Krishna Saha. 2016. 'A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation'. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 46(5):443–66. doi: 10.1080/10643389.2015.1103832.

Nidheesh, P. V., Jayraj Khatri, T. S. Anantha Singh, R. Gandhimathi, και S. T. Ramesh. 2018. 'Review of Zero- Valent Aluminium Based Water and Wastewater Treatment Methods'. Chemosphere 200:621–31. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.155.

Noubactep, C. (2010). Review: The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron. Water SA, 36( 5), σσ. 663–670.

Nunes K.G.P., L.W. Sfreddo, M. Rosset, L.A. Feris, Efficiency evaluation of thermal,

ultrasound and solvent techniques in activated carbon regeneration, Environ. Technol. 42 (26) (2021) 4189–4200, https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1746839.

Nurmi, J.T., et al., 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles:

Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. Environ. Sci. Technol. 39 (5), 1221–1230.

https://doi.org/10.1021/ES049190U/SUPPL_FILE/ES049190USI20040909_035353.PDF.Nurmi, James T., Paul G. Tratnyek, Vaishnavi Sarathy, Donald R. Baer, James E. Amonette, Klaus Pecher, Chongmin Wang, John C. Linehan, Dean W. Matson, R. Lee Penn, και Michelle D. Driessen. 2005. 'Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics'. Environmental Science & Technology 39(5):1221–30. doi: 10.1021/es049190u.Oaks, J. Lindsay, Martin Gilbert, Munir Z. Virani, Richard T. Watson, Carol U. Meteyer, Bruce A. Rideout, H. L. Shivaprasad, Shakeel Ahmed, Muhammad Jamshed Iqbal Chaudhry, Muhammad Arshad, Shahid Mahmood, Ahmad Ali, και Aleem Ahmed Khan. 2004. 'Diclofenac Residues as the Cause of Vulture Population Decline in Pakistan'. Nature 427(6975):630–33. doi: 10.1038/nature02317.

OECD. (2019a). Emerging policy instruments for the control of pharmaceuticals in water. https://www.oecd

Okoye, C. O., Okeke, E. S., Okoye, K. C., Echude, D., Andong, F. A., Chukwudozie, K. I., Okoye, H. U., & Ezeonyejiaku, C. D. (2022). Occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products (PPCPs) and pesticides in African water systems: A need for timely intervention. *Heliyon*, *8*(3), e09143. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09143

Pal, Amrita, Karina Yew-Hoong Gin, Angela Yu-Chen Lin, και Martin Reinhard. 2010. 'Impacts of Emerging Organic Contaminants on Freshwater Resources: Review of Recent Occurrences, Sources, Fate and Effects'. Science of The Total Environment 408(24):6062–69. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026.

Pan, J., Lu, D., Yu, L., Ye, Z., Duan, H., Narbad, A., Zhao, J., Zhai, Q., Tian, F., & Chen, W. (2024). Nonylphenol induces depressive behavior in rats and affects gut microbiota: A dose–dependent effect. Environmental Pollution, 344, 123357. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123357

Panagou, I., Noutsopoulos, C., Mystrioti, C., Barka, E., Koumaki, E., Kalli, M., Malamis, S., Papassiopi, N., & Mamais, D. (2021). Assessing the performance of environmentally friendly-produced zerovalent iron nanoparticles to remove pharmaceuticals from water. Sustainability, 13(22), 12708. https://doi.org/10.3390/su132212708

Patnaik, P. (2004). Preliminary Separation Methods. Στο P. Patnaik, Dean's Analytical Chemistry Handbook, Second Edition (σ. 1280). McGraw-Hill Education.

Phoon, B. L., Ong, C. C., Mohamed Saheed, M. S., Show, P.-L., Chang, J.-S., Ling, T. C., Lam, S. S., & Juan, J. C. (2020). Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. Journal of Hazardous Materials, 400, 122961. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122961

Pinacho, P., Krin, A., Pérez, C., Zinn, S., López, J. C., Blanco, S., & Schnell, M. (2018). Microsolvated complexes of ibuprofen as revealed by high-resolution rotational spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, 20(23), 15635–15640. https://doi.org/10.1039/C8CP01088A

PubChem. (χ.χ.). 4-nonylphenol. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1752

PubChem. (χ.χ.). Bisphenol a. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623

PubChem. (χ.χ.). Triclosan. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5564

Puttamraju, P., & SenGupta, A. K. (2006). Evidence of Tunable On−Off SorptionBehaviors of Metal Oxide Nanoparticles: Role of Ion Exchanger Support. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(22), σσ. 7737-7742.

Rangasamy, B., Hemalatha, D., Shobana, C., Nataraj, B., & Ramesh, M. (2018). Developmental toxicity and biological responses of zebrafish (Danio rerio) exposed to anti-inflammatory drug ketoprofen. Chemosphere, 213, 423–433. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.013

Rastogi, A., Chaudhary, S., Tiwari, M. K., & Ghangrekar, M. M. (2024). Ibuprofen degradation by mixed bacterial consortia: Metabolic pathway and microbial community analysis. Chemosphere, 142354. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142354

Raychoudhury, T., & Scheytt, T. (2013). Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review. Water Science and Technology, 68 (7), σσ. 1425–1439.

Richard, A., Camara, F. A., Ramézani, H., Mathieu, N., Delpeux, S., & Bhatia, S. K. (2024). Structure of diclofenac in an aqueous medium and its adsorption onto carbons: Molecular insights through simulation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 686, 133373.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133373

Saiyad, M., Shah, N., Joshipura, M., Dwivedi, A., & Pillai, S. (2023). Chitosan and its derivatives in wastewater treatment application. Materials Today: Proceedings, S2214785323050630. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.157

Sajna, R. (2011). Europa multimedialna: Od Acta Diurna do Europa.eu. Stowarzyszenie Wyższej Użyteczności Publicznej Instytut Naukowo-Badawczy ‘Moveable’.

a936c2d5-2e3a-4eb1-a7c6-41ec98f3e72f_en (europa.eu)

Sarangapani, C., M. Danaher, Brijesh Tiwari, Peng Lu, Paula Bourke, και P. J. Cullen. 2017. 'Efficacy and Mechanistic Insights into Endocrine Disruptor Degradation Using Atmospheric Air Plasma'. Chemical Engineering Journal 326:700–714. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.178

Singh, K. P., Singh, A. K., Gupta, S., & Rai, P. (2012). Modeling and optimization of reductive degradation of chloramphenicol in aqueous solution by zero-valent bimetallic nanoparticles. Environmental Science and Pollution Research, 19( 6), σσ. 2063–2078.

Siril, P. F., Cross, H. E., & Brown, D. R. (2008). New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 279 (1), σσ. 63–68.

Sim, Won-Jin, Ji-Woo Lee, Eung-Sun Lee, Sun-Kyoung Shin, Seung-Ryul Hwang, και Jeong-Eun Oh. 2011. 'Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater from Households, Livestock Farms, Hospitals and Pharmaceutical Manufactures'. Chemosphere 82(2):179–86. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.026.

Switzerland—Pioneering in micropollutants removal from wastewater | AFRY. (2020, Φεβρουάριος 4). https://afry.com/en/insight/switzerland-pioneering-in-micropollutants-removal-wastewater

Stumm, Werner, και James J. Morgan. 2005. 'Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition | Wiley'. Wiley.Com. (https://www.wiley.com/en-us/Aquatic+Chemistry%3A+Chemical+Equilibria+and+Rates+in+Natural+Waters%2C+3rd+Edition-p- 9780471511854).

Su, Y., Jassby, D., Song, S., Zhou, X., Zhao, H., Filip, J., . . . Zhang, Y. (2018). Enhanced Oxidative and Adsorptive Removal of Diclofenac in Heterogeneous Fenton-like Reaction with Sulfide Modified Nanoscale Zerovalent Iron. Environmental Science & Technology, 52(11), p. 6466−6475.

Sulaiman, Saleh, και Talal Shahwan. 2017. 'Mefenamic Acid Stability and Removal from Wastewater Using Bentonite-Supported Nanoscale Zero-Valent Iron and Activated Charcoal'.

Sun, Yuankui, Jinxiang Li, Tinglin Huang, και Xiaohong Guan. 2016. 'The Influences of Iron Characteristics, Operating Conditions and Solution Chemistry on Contaminants Removal by Zero-Valent Iron: A Review'. Water Research 100:277–95. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.031.

Sun, Yuan-Pang, Xiao-qin Li, Jiasheng Cao, Wei-xian Zhang, και H. Paul Wang. 2006a. 'Characterization of Zero-Valent Iron Nanoparticles'. Advances in Colloid and Interface Science 120(1):47–56. doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.

Sun Z., C. Liu, Z. Cao, W. Chen, Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon, Ultrason. Sonochem. 44 (2018) 86–96, https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.01.024.

Tappert, L., Bunge, M., Hoehne, D., Dlugi, I., Fetters, K., Fischer, B., Mueller, G., Bock, M., & Gestermann, S. (2024). Bisphenol A in surface waters in Germany: Part I. Reassessment of sources and emissions pathways for FlowEQ modeling. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *20*(1), 211–225. https://doi.org/10.1002/ieam.4805

Tan L., J. Wang, B. Cai, C. Wang, Z. Ao, S. Wang, Nitrogen-rich layered carbon for adsorption of typical volatile organic compounds and low-temperature thermal regeneration, J. Hazard. Mater. 424 (2022) 127348, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127348.

Tarekegn, M.M., Hiruy, A.M., Dekebo, A.H., 2021. Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd $^{2+}$, Cu $^{2+}$ and Pb $^{2+}$) from aqueous solutions. RSC Adv. 11 (30), 18539–18551.https://doi.org/10.1039/D1RA01427G.

TORVALDS, N. (χ.χ.). REPORT on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council concerning urban wastewater treatment (Recast) | A9-0276/2023 | European Parliament. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-9-2023-0276_EN.html

United Nations finalizes long awaited list of endocrine-disrupting chemicals | Health Care Without Harm. (χ.χ.) https://us.noharm.org/news/united-nations-finalizes-long-awaited-list-endocrine-disrupting-chemicals

US EPA, O. (2015, Αύγουστος 10). Overview of endocrine disruption [Overviews and Factsheets]. https://www.epa.gov/endocrine-disruption/overview-endocrine-disruption.

Villacis-Garcia, M., Villalobos, M., & Gutierrez-Ruiz, M. (2015). Optimizing the use of natural and synthetic magnetites with very small amounts of coarse Fe($^0$) particles for reduction of aqueous Cr(VI). Journal of Hazardous Materials, 281, σσ. 77–86

Wang, Chongmin, Donald R. Baer, James E. Amonette, Mark H. Engelhard, Jiji Antony, και You Qiang. 2009. 'Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles'. Journal of the American Chemical Society 131(25):8824–32. doi: 10.1021/ja900353f.

Wen, D., Guo, X., Li, Q., Fu, R., 2022. Enhanced electrokinetically - delivered persulfate and alternating electric field induced thermal effect activated persulfate in situ for remediation of phenanthrene contaminated clay. J. Hazard Mater., 127199

Wen-Shing Chen, Y.S., 2020. Mineralization of aniline in aqueous solution by sono - activated peroxydisulfate enhanced with PbO semiconductor. Chemosphere 124686. X. Xing, J. Tang, S. Yao, H. Chen, T. Zheng, J. Wu, Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated by p-nitrophenol in BDD anode system,

Process. Saf. Environ. 170 (2023) 207–214, https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.082. Xie, Y., Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Jiang, Z., Zhang, C., Deng, J., Zhang, L., & Zhang, Y. (2017). The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review. Journal of Hazardous Materials, 321, 390–407. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.028

Xu, Piao, Guang Ming Zeng, Dan Lian Huang, Chong Ling Feng, Shuang Hu, Mei Hua Zhao, Cui Lai, Zhen Wei, Chao Huang, Geng Xin Xie, και Zhi Feng Liu. 2012. 'Use of Iron Oxide Nanomaterials in Wastewater Treatment: A Review'. Science of The Total Environment 424:1–10. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023.

Xu, G., Huang, M., Hu, J., Liu, S., & Yang, M. (2024). Bisphenol A and its structural analogues exhibit differential potential to induce mitochondrial dysfunction and apoptosis in human granulosa cells. Food and Chemical Toxicology, 188, 114713. https://doi.org/10.1016/j.fct.2024.114713

Xu, Piao, Guang Ming Zeng, Dan Lian Huang, Chong Ling Feng, Shuang Hu, Mei Hua Zhao, Cui Lai, Zhen Wei, Chao Huang, Geng Xin Xie, και Zhi Feng Liu. 2012. 'Use of Iron Oxide Nanomaterials in Wastewater Treatment: A Review'. Science of The Total Environment 424:1–10. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.023.

Yan, W., Herzing, A. A., Kiely, C. J., & Zhang, W. (2010). Nanoscale zero-valent iron (Nzvi): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water. Journal of Contaminant Hydrology, 118(3–4), 96–104. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.09.003

Yan, X., Hu, F., An, J., Yin, Y., Zhang, L., & Wei, S. (2023). Enrichment and toxic effects of triclosan on aquatic macrophytes Eichhornia crassipes and Hydrilla verticillata exposed to triclosan in sediments. *Ecological Processes*, *12*(1), 61. https://doi.org/10.1186/s13717-023-00471-8

Yousefi, N., Pourfadakari, S., Esmaeili, S., Babaei, A.A., 2019. Mineralization of high saline petrochemical wastewater using Sonoelectro-activated persulfate: degradation mechanisms and reaction kinetics (Article). Microchem. J. 1075–1082.

Yuan, X., Li, T., He, Y., Xue, N., 2021. Degradation of TBBPA by nZVI activated persulfate in soil systems. Chemosphere 131166.

Yu, S., Zhang, W., Dong, X., Wang, F., Yang, W., Liu, C., & Chen, D. (2024). A review on recent advances of biochar from agricultural and forestry wastes: Preparation,

modification and applications in wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(1), 111638. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111638

Zhang, Wei-xian. 2003. 'Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview'.

Zhang T.T, Y.L. Yang, X. Li, N. Wang, Z.W. Zhou, Regeneration of 4-chlorophenol from spent powdered activated carbon by ultrasound, Environ. Sci. Pollut. R. 26 (9) (2019) 9161–9173, https://doi.org/10.1007/s11356-019-04392-y.

Zhang, Y., Liu, H., Gao, F., Tan, X., Cai, Y., Hu, B., Huang, Q., Fang, M., & Wang, X. (2022). Application of MOFs and COFs for photocatalysis in CO2 reduction, H2 generation, and environmental treatment. EnergyChem, 4(4), 100078. https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100078Zhang, Li., Wang, D., Yuan, J., Chen, J., Ding, T., Zhu, T., Li, J. (2024). Ecotoxicological impact of naproxen on Eisenia fetida: Unraveling soil contamination risks and the modulating role of microplastics,928, 172267.

https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172267

Zhang, T., Yang, Y., Li, X., Zhou, Z., & Wei, B. (2024). Ultrasound-assisted heterogeneous activation of persulfate by nano zero-valent iron (Nzvi) for the PAC in-situ regeneration. Applied Catalysis O: Open, 191, 206936. https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206936

Zhao, Li, Yuefei Ji, Deyang Kong, Junhe Lu, Quansuo Zhou, και Xiaoming Yin. 2016. 'Simultaneous Removal of Bisphenol A and Phosphate in Zero-Valent Iron Activated Persulfate Oxidation Process'. Chemical Engineering Journal 303:458–66. doi: 10.1016/j.cej.2016.06.016.

Zhao, Y., Hu, L., Hou, Y., Wang, Y., Peng, Y., & Nie, X. (2024). Toxic effects of environmentally relevant concentrations of naproxen exposure on Daphnia magna including antioxidant system, development, and reproduction. Aquatic Toxicology, 266, 106794.

https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106794

Zhao, Y., Ji, J., Wu, Y., Chen, S., Xu, M., Cao, X., Liu, H., Wang, Z., Bi, H., Guan, G., Tang, R., Tao, H., & Zhang, H. (2024). Nonylphenol and its derivatives: Environmental distribution, treatment strategy, management and future perspectives. *Chemosphere*, *352*, 141377. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141377

Zhang, Z., Chen, F., Liu, R., Fan, H., 2024. Crystal violet degradation in the ozone/ persulfate/ferroferric oxide system: a heterogeneous catalytic process for simultaneous catalysis of ozone and persulfate. J. Clean. Prod., 139937

Zhou, A., Chen, W., Liao, L., Xie, P., Zhang, T. C., Wu, X., & Feng, X. (2019). Comparative adsorption of emerging contaminants in water by functional designed magnetic poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan hydrogels. Science of The Total Environment, 671, 377–387. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.183

Zhou, Z., Liu, X., Sun, K., Lin, C., Ma, J., He, M., Ouyang, W., 2019. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review. Chem. Eng. J. 836–851.

Zhou, M., Li, Q., Wang, X., Huang, Q., Cang, L., 2022. Electrokinetic combined peroxymonosulfate (PMS) remediation of PAH contaminated soil under different enhance methods. Chemosphere, 131595.

Θεοδωρίδης, Γ., Γηρούση, Σ., Ζαχαριάδης, Γ., Ζώτου, Α., & Σαμανίδου, Β. (2015b). Φασματομετρία μάζας. In Βιοαναλυτική χημεία (pp. 1–12). Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. http://hdl.handle.net/11419/3677

Κανελλοπούλου Ν. (2021). Εκτίμηση συγκεντρώσεων φαρμακευτικών ουσιών σε νοσοκομειακά υγρά απόβλητα. Σχολή Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου

Λυμπεράτος, Γ., Βαγενάς, Δ., (2019). Διαχείριση Υγρών Αποβλητων. Νομοθετικό Πλαίσιο (pp. 74). Εκδόσεις Τζιόλα. Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. https://www.tziola.gr/book/limp/

Μπάρκα, Ε. (2020). Απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων μέσω στοιχειακού νανοσιδήρου: Αξιολόγηση μέσω εργαστηριακών πειραμάτων.''. Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Μπάρκα Ε. (2021). Βελτιστοποίηση της απόδοσης ενισχυμένου στοιχειακού νανοσιδήρου στην απομάκρυνση μικροοργανικών ρύπων από τα λύματα σε σύστημα στηλών

# Παράρτημα Α

## Αποτελέσματα 1ου Πειράματος

| Πείραμα | IBU:1ο Batch ασυνεχούς ροής, R-nFe =15 mg/L, pH= 3,4 | | |
|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία** | **Spikes** | **Χρόνος (h)** | **RE (%)** |
| **11/10/2023** | 1st spike | 2 | 59% |
| **12/10/2023** | 2nd spike | 24 | 51% |
| **13/10/2023** | 3rd spike | 16 | 41% |
| **14/10/2023** | 4th spike | 24 | 43% |
| **16/10/2023** | 5th spike | 44 | 33% |
| **17/10/2023** | 6th spike | 20 | 19% |
| **19/10/2023** | 7th spike | 24 | 30% |
| **20/10/2023** | 8th spike | 24 | 55% |
| **23/10/2023** | 9th spike | 66 | 47% |
| **24/10/2023** | 10th spike | 20 | 13% |
| **25/10/2023** | 11th spike | 20 | -24% |

| Πείραμα | NPX: 1ο Batch ασυνεχούς ροής, R-nFe =15 mg/L, pH= 3,4 | | |
|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία** | **Spikes** | **Χρόνος (h)** | **RE (%)** |
| **11/10/2023** | 1st spike | 2 | 92% |
| **12/10/2023** | 2nd spike | 24 | 95% |
| **13/10/2023** | 3rd spike | 16 | 94% |
| **14/10/2023** | 4th spike | 24 | 95% |
| **16/10/2023** | 5th spike | 44 | 93% |
| **17/10/2023** | 6th spike | 20 | 95% |
| **19/10/2023** | 7th spike | 24 | 95% |
| **20/10/2023** | 8th spike | 24 | 97% |
| **23/10/2023** | 9th spike | 66 | 92% |
| **24/10/2023** | 10th spike | 20 | 84% |
| **25/10/2023** | 11th spike | 20 | 53% |

| Πείραμα | TCS : 1ο Batch ασυνεχούς ροής, R-nFe =15 mg/L, pH= 3,4 | | |
|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία** | **Spikes** | **Χρόνος (h)** | **RE (%)** |
| **11/10/2023** | 1st spike | 2 | 95% |
| **12/10/2023** | 2nd spike | 24 | 96% |
| **13/10/2023** | 3rd spike | 16 | 98% |
| **14/10/2023** | 4th spike | 24 | 98% |
| **16/10/2023** | 5th spike | 44 | 98% |
| **17/10/2023** | 6th spike | 20 | 72% |
| **19/10/2023** | 7th spike | 24 | 77% |
| **20/10/2023** | 8th spike | 24 | 91% |
| **23/10/2023** | 9th spike | 66 | 90% |
| **24/10/2023** | 10th spike | 20 | 91% |
| **25/10/2023** | 11th spike | 20 | 84% |

| Πείραμα | BPA : 1ο Batch ασυνεχούς ροής, R-nFe =15 mg/L, pH= 3,4 | | |
|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία** | **Spikes** | **Χρόνος (h)** | **RE (%)** |
| **11/10/2023** | 1st spike | 2 | 60% |
| **12/10/2023** | 2nd spike | 24 | 71% |
| **13/10/2023** | 3rd spike | 16 | 58% |
| **14/10/2023** | 4th spike | 24 | 51% |
| **16/10/2023** | 5th spike | 44 | 52% |
| **17/10/2023** | 6th spike | 20 | 29% |
| **19/10/2023** | 7th spike | 24 | 38% |
| **20/10/2023** | 8th spike | 24 | 58% |
| **23/10/2023** | 9th spike | 66 | 53% |
| **24/10/2023** | 10th spike | 20 | 31% |
| **25/10/2023** | 11th spike | 20 | -16% |

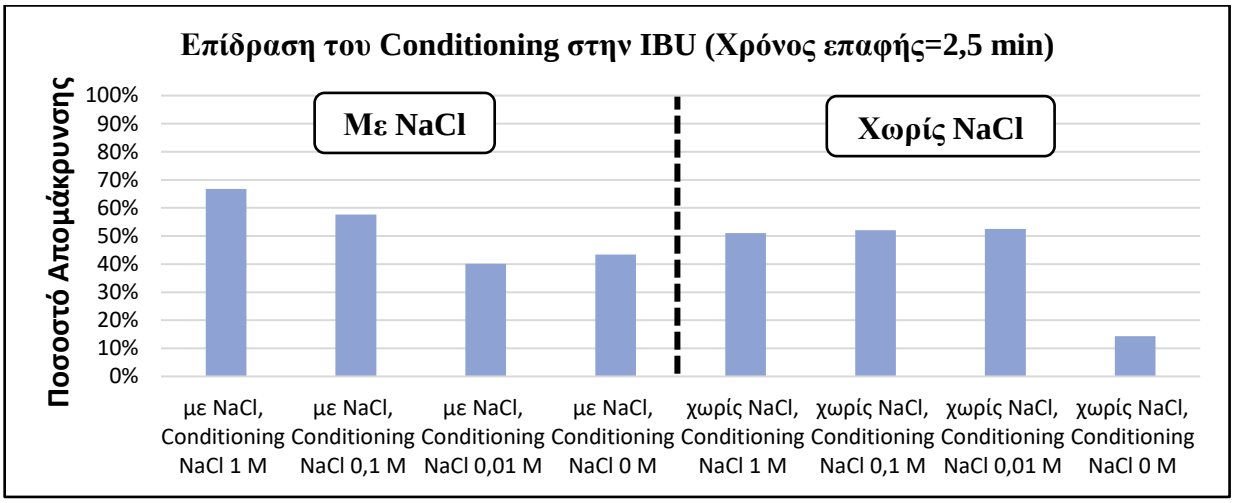
| Πείραμα | DCF : 1ο Batch ασυνεχούς ροής, R-nFe =15 mg/L, pH= 3,4 | | |
|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία** | **Spikes** | **Χρόνος (h)** | **RE (%)** |
| **11/10/2023** | 1st spike | 2 | 63% |
| **12/10/2023** | 2nd spike | 24 | 93% |
| **13/10/2023** | 3rd spike | 16 | 82% |
| **14/10/2023** | 4th spike | 24 | 86% |
| **16/10/2023** | 5th spike | 44 | 82% |
| **17/10/2023** | 6th spike | 20 | 75% |
| **19/10/2023** | 7th spike | 24 | 71% |
| **20/10/2023** | 8th spike | 24 | 92% |
| **23/10/2023** | 9th spike | 66 | 88% |
| **24/10/2023** | 10th spike | 20 | 77% |
| **25/10/2023** | 11th spike | 20 | 41% |

| Πείραμα | KTP : 1ο Batch ασυνεχούς ροής, R-nFe =15 mg/L, pH= 3,4 | | |
|---|---|---|---|
| **Ημερομηνία** | **Spikes** | **Χρόνος (h)** | **RE (%)** |
| **11/10/2023** | 1st spike | 2 | 71% |
| **12/10/2023** | 2nd spike | 24 | 62% |
| **13/10/2023** | 3rd spike | 16 | 52% |
| **14/10/2023** | 4th spike | 24 | 58% |
| **16/10/2023** | 5th spike | 44 | 55% |
| **17/10/2023** | 6th spike | 20 | 29% |
| **19/10/2023** | 7th spike | 24 | 33% |
| **20/10/2023** | 8th spike | 24 | 76% |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **23/10/2023** | 9th spike | 66 | 51% |
| **24/10/2023** | 10th spike | 20 | 33% |
| **25/10/2023** | 11th spike | 20 | 14% |

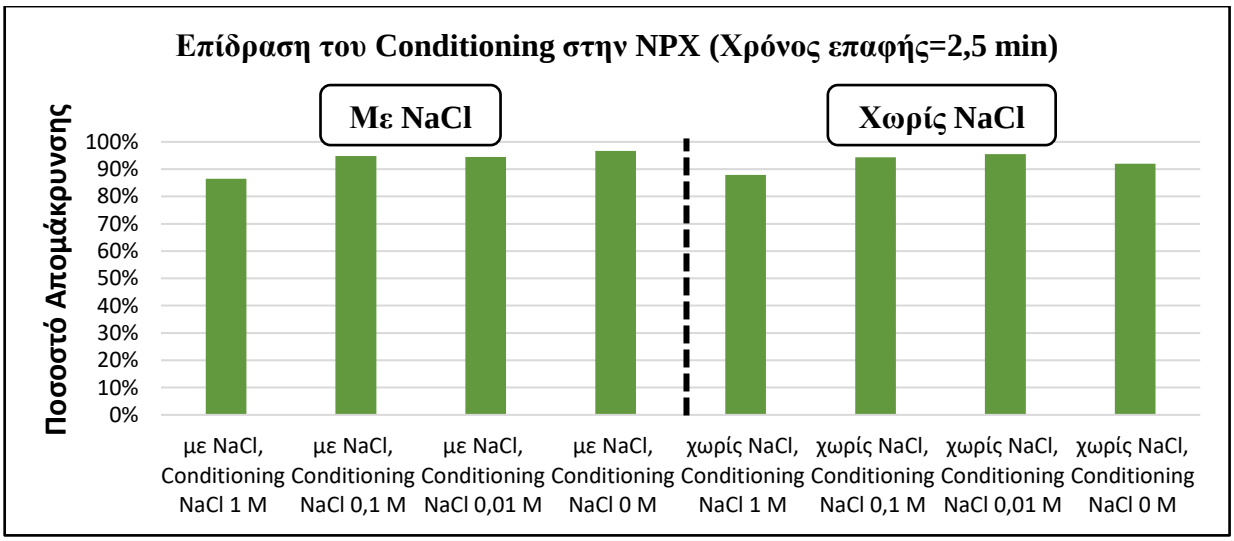
## Επίδραση NaCl

- Επίδραση του Conditioning στην αφαίρεση της IBU (Χρόνος επαφής=2,5 λεπτά):



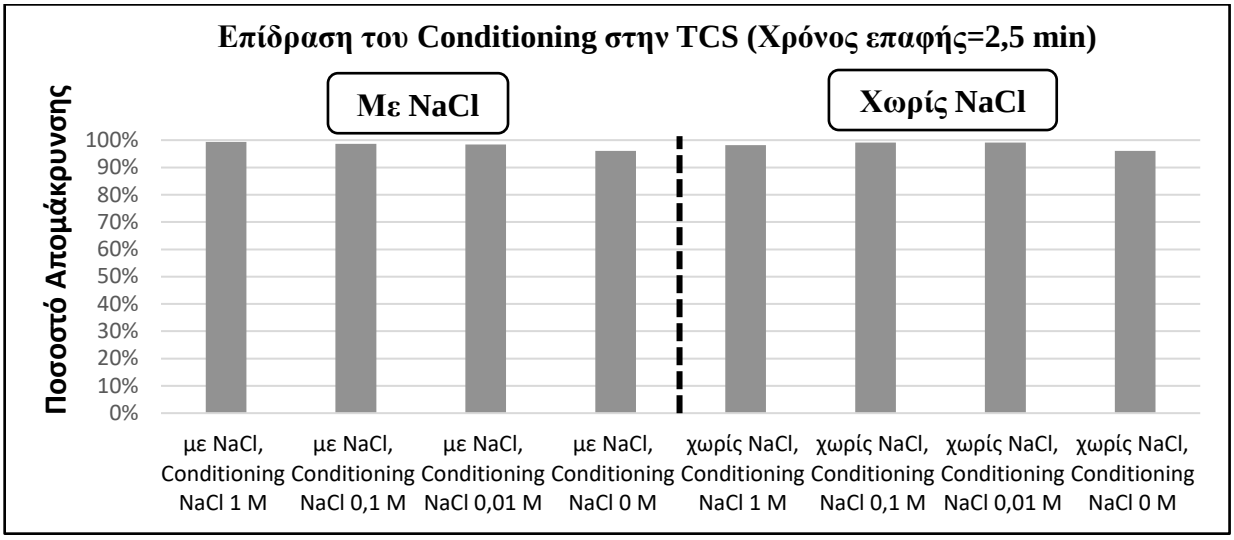

**Διάγραμμα 4.:** Διαγραμματική απεικόνιση που δείχνει την επίδραση του Conditioning με ή χωρίς NaCl για την αφαίρεση της IBU, με χρόνο επαφής τα 2,5 min.

- Επίδραση του Conditioning στην αφαίρεση της NPX (Χρόνος επαφής=2,5 λεπτά):

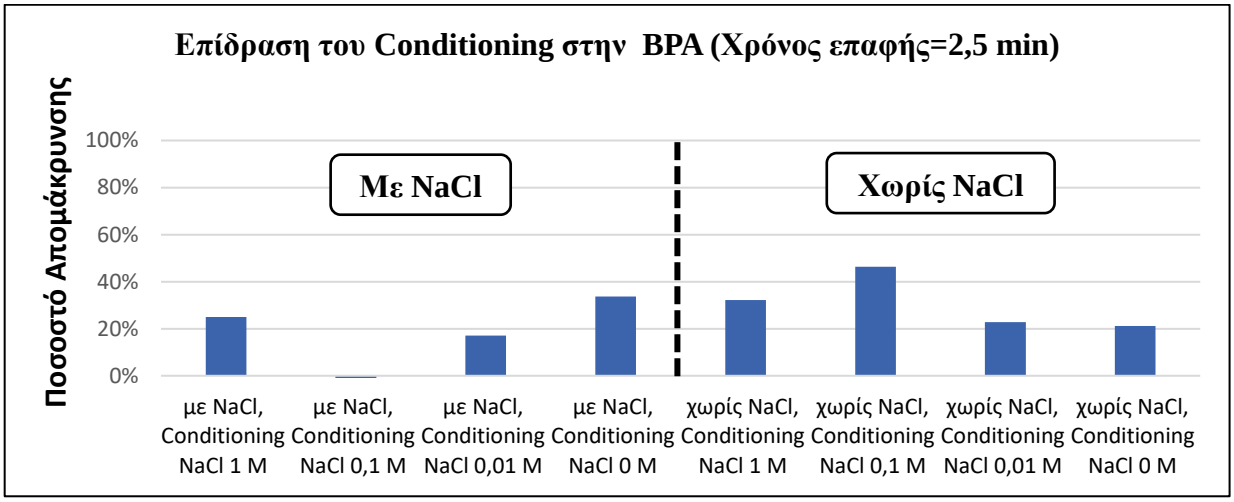



**Διάγραμμα 4.:** Διαγραμματική απεικόνιση που δείχνει την επίδραση του Conditioning με ή χωρίς NaCl για την αφαίρεση της NPX, με χρόνο επαφής τα 2,5 min.

- Επίδραση του Conditioning στην αφαίρεση της TCS (Χρόνος επαφής=2,5 λεπτά):

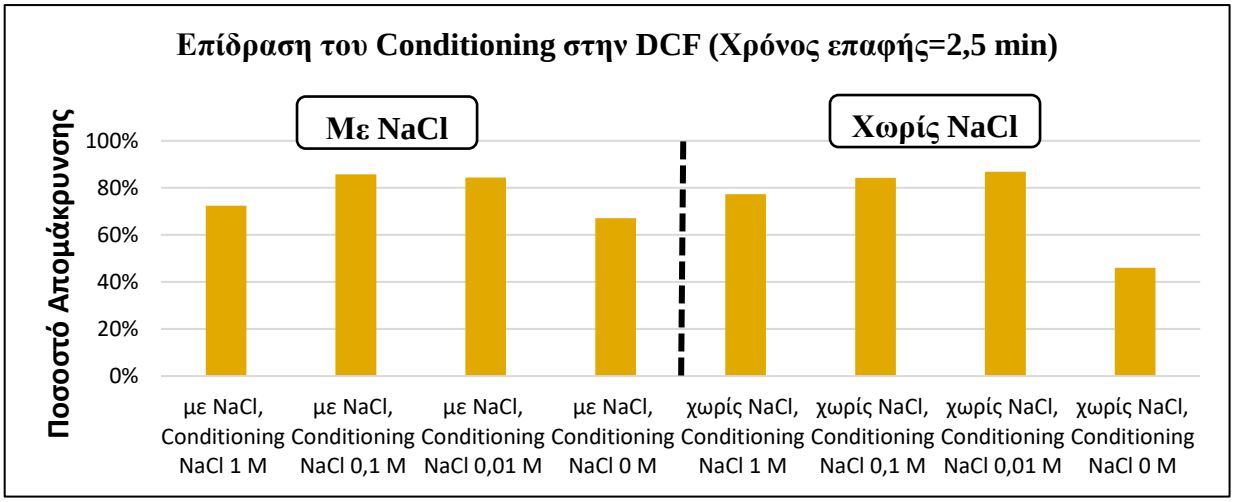



- **Διάγραμμα 4.:** Διαγραμματική απεικόνιση που δείχνει την επίδραση του Conditioning με ή χωρίς NaCl για την αφαίρεση της TCS, με χρόνο επαφής τα 2,5 min.Επίδραση του Conditioning στην αφαίρεση της BPA (Χρόνος επαφής=2,5 λεπτά):



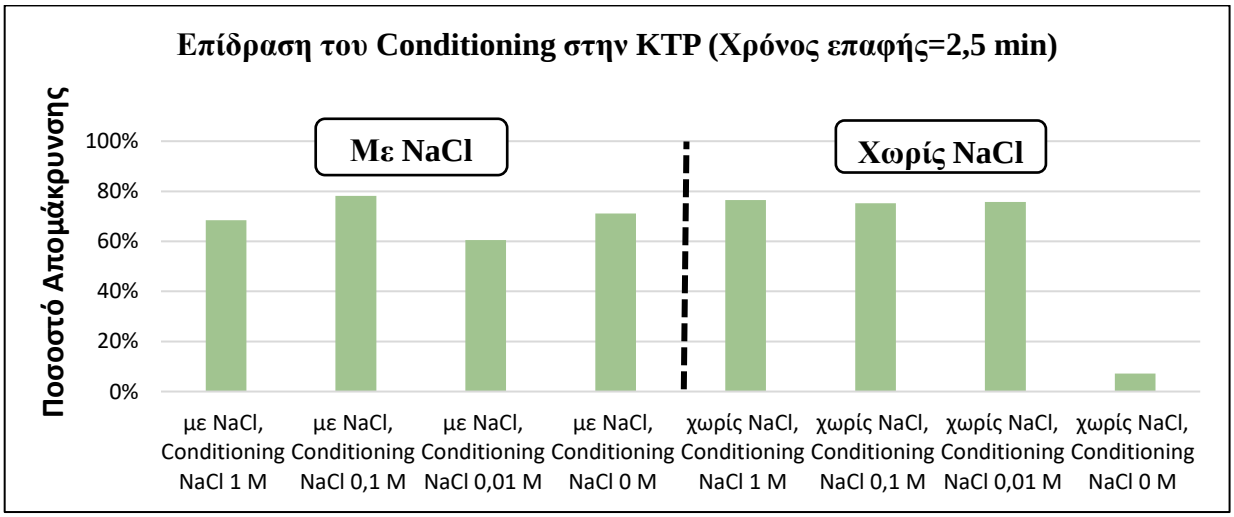

**Διάγραμμα 4.:** Διαγραμματική απεικόνιση που δείχνει την επίδραση του Conditioning με ή χωρίς NaCl για την αφαίρεση της BPA, με χρόνο επαφής τα 2,5 min.

- Επίδραση του Conditioning στην αφαίρεση της DCF (Χρόνος επαφής=2,5 λεπτά):




**Διάγραμμα 4.:** Διαγραμματική απεικόνιση που δείχνει την επίδραση του Conditioning με ή χωρίς NaCl για την αφαίρεση της DCF, με χρόνο επαφής τα 2,5 min.

- Επίδραση του Conditioning στην αφαίρεση της KTP (Χρόνος επαφής=2,5 λεπτά):




**Διάγραμμα 4.:** Διαγραμματική απεικόνιση που δείχνει την επίδραση του Conditioning με ή χωρίς NaCl για την αφαίρεση της KFN, με χρόνο επαφής τα 2,5 min.

## Αποτελέσματα 2ου Πειράματος – Αναγέννηση

***- Χρόνος Επαφής:*** **T= 15 min**

| T=15 min | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IBU | NP | NPX | TCS | BPA | DCF | KTP |
| Αρχικό Batch, Μέσος (A+B) | 28% | 55% | 92% | 95% | 43% | 80% | 59% |
| Μετά την αναγέννηση, MeOH 1/20 | 45% | 52% | 85% | 92% | -103% | 73% | 41% |
| Μετά την αναγέννηση, MeOH 1/40 | 49% | 45% | 96% | 87% | 44% | 87% | 80% |
| Μετά την αναγέννηση, MeOH 1/100 | 53% | 71% | 96% | 92% | 32% | 87% | 81% |

***- Χρόνος Επαφής:*** **T= 60 min**

| T=60 min | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IBU | NP | NPX | TCS | BPA | DCF | KTP |
| Αρχικό Batch, Μέσος (A+B) | 45% | 44% | 95% | 92% | 58% | 86% | 67% |
| Μετά την αναγέννηση, MeOH 1/20 | 56% | 72% | 91% | 97% | -2% | 80% | 51% |
| Μετά την αναγέννηση, MeOH 1/40 | 57% | 69% | 96% | 89% | 23% | 88% | 76% |
| Μετά την αναγέννηση, MeOH 1/100 | 58% | 42% | 97% | 92% | 23% | 90% | 84% |

***- Χρόνος Επαφής:*** **T= 24 h**

| T=24 h | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IBU | NP | NPX | TCS | BPA | DCF | KTP |
| Αρχικό Batch, **AVERAGE (A+B)** | 88% | 68% | 96% | 96% | 85% | 94% | 81% |
| Μετά την αναγέννηση, **MeOH 1/20** | 83% | 53% | 90% | 96% | -11% | 87% | 3% |
| Μετά την αναγέννηση, **MeOH 1/40** | 81% | 51% | 90% | 88% | 63% | 92% | 51% |
| Μετά την αναγέννηση, **MeOH 1/100** | 83% | 57% | 93% | 95% | 0% | 92% | 68% |