



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
Περιβαλλοντική Μηχανική

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Απομάκρυνση φθοριοκινολονών από υδατικές μήτρες με την διεργασία photo fenton

Βροντάκης Γεώργιος

Εξεταστική επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Καθηγητής Κομνίτσας Κωνσταντίνος

Δρ. Κωνσταντίνα Τυροβολά

Περιεχόμενα

Περίληψη

Εισαγωγή

1. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας

1.1 Φθοριοκινολόνες: Ιδιότητες και χρήσεις	1
1.2 Περιβαλλοντικές επιδράσεις των φθοριοκινολονών.....	4
1.3 Μέθοδοι αφαίρεσης φθοριοκινολονών από συστήματα νερού.....	9
1.4 Θεωρητική βάση της διεργασίας photo Fenton	13
1.5 Εφαρμογές της διεργασίας photo Fenton σε περιβαλλοντικές μελέτες.....	19

2. Πειραματική διαδικασία

2.1 Υλικά και μέθοδοι.....	22
2.2 Παρασκευή διαλυμάτων φθοριοκινολονών	27
2.3 Εκτέλεση πειραμάτων photo Fenton	30
2.4 Συνθήκες και παραμετροποίηση πειραμάτων.....	35
2.5 Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των φθοριοκινολονών.....	39

3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

3.1 Ανάλυση δεδομένων.....	41
3.2 Αποδοτικότητα της διεργασίας photo Fenton στην απομάκρυνση φθοριοκινολονών	45
3.3 Επιπτώσεις για τις στρατηγικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.....	48
3.4 Συγκρίσεις με άλλες μεθόδους αφαίρεσης	51
3.5 Σύγκριση της διεργασίας photo-Fenton με άλλες AOPs για την απομάκρυνση του αντιβιοτικού Ciprofloxacin.....	57
3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας	60

3.6 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και δυνατότητες βελτίωσης.....	66
---------------------------------------------------------------	----

4. Συμπεράσματα

4.1 Σύνοψη κύριων ευρημάτων	69
-----------------------------------	----

4.2 Εφαρμογές και προοπτικές για το μέλλον	70
--------------------------------------------------	----

4.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	73
-----------------------------------------	----

Βιβλιογραφία

Περίληψη

Η παρούσα εργασία αναλύει την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από υδατικές μήτρες μέσω της διεργασίας photo Fenton. Η εισαγωγή περιγράφει τον σκοπό της έρευνας και τη σημασία της απομάκρυνσης των φθοριοκινολονών, ενώ παρουσιάζει επίσης τις βασικές αρχές της διεργασίας photo Fenton και τη δομή της εργασίας.

Η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας περιλαμβάνει μια εκτενή μελέτη των φθοριοκινολονών, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων και των χρήσεών τους, καθώς και των περιβαλλοντικών επιπτώσεών τους. Επιπλέον, εξετάζονται οι διάφορες μέθοδοι απομάκρυνσης των φθοριοκινολονών και η θεωρητική βάση της διεργασίας photo Fenton, καθώς και οι εφαρμογές της σε περιβαλλοντικές μελέτες. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την παρασκευή διαλυμάτων φθοριοκινολονών, την εκτέλεση πειραμάτων photo Fenton και τις αναλυτικές μεθόδους για τον προσδιορισμό των φθοριοκινολονών. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι συνθήκες και η παραμετροποίηση των πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα και η συζήτηση αναλύουν την αποδοτικότητα της διεργασίας photo Fenton στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών, συγκρίνοντάς την με άλλες μεθόδους και εξετάζοντας τους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοσή της. Επίσης, αναλύονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και οι δυνατότητες βελτίωσης της διαδικασίας.

Τα συμπεράσματα παρέχουν μια σύνοψη των κύριων ευρημάτων, εξετάζοντας επίσης τις εφαρμογές και τις προοπτικές για το μέλλον, καθώς και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα. Τέλος, τα παραρτήματα περιλαμβάνουν πρόσθετα πειραματικά δεδομένα, λεπτομερείς περιγραφές πειραματικών διαδικασιών, συμπληρωματικές γραφικές παραστάσεις και πίνακες, καθώς και μια λίστα συντομογραφιών και ορισμών. Η ενσωμάτωση όλων αυτών των στοιχείων συνθέτει μια ολοκληρωμένη μελέτη για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών μέσω της διεργασίας photo Fenton και των συνεπειών της στο περιβάλλον.

Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι να μελετηθεί η απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από υδατικές μήτρες μέσω της διεργασίας photo Fenton. Οι φθοριοκινολόνες είναι μια κατηγορία αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική και κτηνιατρική λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους στην καταπολέμηση βακτηριακών λοιμώξεων. Ωστόσο, η ευρεία χρήση τους έχει οδηγήσει στη συχνή ανίχνευσή τους σε περιβαλλοντικά δείγματα, όπως τα υδάτινα συστήματα, γεγονός που ενέχει σοβαρούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.

Η σημασία της απομάκρυνσης των φθοριοκινολονών από τα υδατικά συστήματα έγκειται στην τοξικότητά τους και στην αντοχή που μπορεί να προκαλέσουν σε βακτήρια, γεγονός που δυσχεραίνει την αντιμετώπιση βακτηριακών λοιμώξεων. Οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας νερού, όπως η χλωρίωση και η χρήση ενεργού άνθρακα, αποδεικνύονται ανεπαρκείς για την πλήρη απομάκρυνση των φθοριοκινολονών, καθιστώντας αναγκαία την αναζήτηση νέων, πιο αποτελεσματικών τεχνολογιών.

Μία από τις πιο υποσχόμενες μεθόδους για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών είναι η διεργασία photo Fenton. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη φωτοκαταλυτική δράση του συστήματος σιδήρου (Fe^{2+}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), η οποία ενισχύεται με την παρουσία υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Η photo Fenton διεργασία είναι γνωστή για την υψηλή αποδοτικότητά της στην οξείδωση και καταστροφή οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών ενώσεων, μέσω της παραγωγής ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) που έχουν ισχυρή οξειδωτική δράση.

Η δομή της παρούσας εργασίας οργανώνεται σε οκτώ κύρια κεφάλαια. Στην αρχή, παρουσιάζεται η Εισαγωγή, η οποία περιλαμβάνει τον σκοπό της έρευνας, τη σημασία της απομάκρυνσης των φθοριοκινολονών, τις βασικές αρχές της διεργασίας photo Fenton και τη δομή της εργασίας. Στη συνέχεια, ακολουθεί η Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, όπου αναλύονται οι ιδιότητες και οι χρήσεις των φθοριοκινολονών, οι περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, οι υπάρχουσες μέθοδοι απομάκρυνσής τους, καθώς και η θεωρητική βάση και οι εφαρμογές της διεργασίας photo Fenton.

Το επόμενο κεφάλαιο αφορά την Πειραματική διαδικασία, περιγράφοντας τα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν, την παρασκευή των διαλυμάτων φθοριοκινολονών, την εκτέλεση των πειραμάτων photo Fenton, τις αναλυτικές μεθόδους για τον προσδιορισμό των φθοριοκινολονών, και τις συνθήκες και

παραμετροποίηση των πειραμάτων. Ακολουθεί το κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων και Συζήτησης, όπου παρουσιάζονται και αναλύονται τα δεδομένα που συλλέχθηκαν, η αποδοτικότητα της διεργασίας photo Fenton στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών, οι συγκρίσεις με άλλες μεθόδους απομάκρυνσης, οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας, καθώς και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και δυνατότητες βελτίωσης της μεθόδου.

1. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας

1.1 Φθοριοκινολόνες: Ιδιότητες και Χρήσεις

Οι φθοριοκινολόνες αποτελούν μία σημαντική κατηγορία αντιβακτηριακών φαρμάκων που έχουν συμβάλει καθοριστικά στην αντιμετώπιση βακτηριακών λοιμώξεων τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική. Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλύσουμε τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φθοριοκινολονών, τον μηχανισμό δράσης τους, τις κύριες χρήσεις τους, καθώς και τις επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και την υγεία.

Οι φθοριοκινολόνες είναι παράγωγα της κινολόνης και χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός φθορίου (F) στον πυρήνα τους, γεγονός που ενισχύει την αντιβακτηριακή τους δράση. Η βασική χημική δομή τους αποτελείται από έναν αρωματικό δακτύλιο κινολόνης με μία καρβοξυλική ομάδα στη θέση 3 και μία κετο ομάδα στη θέση 4. Η παρουσία του φθορίου στη θέση 6 και η διάφορη υποκατάσταση στη θέση 7 αυξάνουν τη λιποφιλικότητα και τη σταθερότητα των φαρμάκων, βελτιώνοντας την απορρόφησή τους και την κατανομή τους στο σώμα (Rusu et al., 2021).

Επίσης, οι φθοριοκινολόνες είναι γενικά ισχυρά οξέα με pKa τιμές γύρω στο 6-8, γεγονός που τις καθιστά λιποδιαλυτές σε ουδέτερο pH. Αυτό το χαρακτηριστικό διευκολύνει τη διείσδυσή τους σε βακτηριακά κύτταρα και ιστούς. Είναι επίσης γνωστές για την υψηλή τους σταθερότητα σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα, γεγονός που τους επιτρέπει να παραμένουν ενεργές σε διάφορες συνθήκες (Sharma et al., 2009).

Ακόμη, οι φθοριοκινολόνες λειτουργούν κυρίως ως αναστολείς των βακτηριακών ενζύμων DNA γυράσης και τοποϊσομεράσης IV. Αυτά τα ένζυμα είναι κρίσιμα για την αντιγραφή και επιδιόρθωση του DNA στα βακτήρια. Αναστέλλοντας τη λειτουργία αυτών των ενζύμων, οι φθοριοκινολόνες εμποδίζουν την αναπαραγωγή των βακτηρίων, οδηγώντας τα τελικά σε κυτταρικό θάνατο. Η αποτελεσματικότητα αυτών των φαρμάκων εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τον χρόνο επαφής με τα βακτήρια, καθιστώντας τα ιδιαίτερα ισχυρά έναντι μιας ευρείας γκάμας παθογόνων.

Οι φθοριοκινολόνες έχουν ευρύ φάσμα δραστηριότητας και χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία διαφόρων βακτηριακών λοιμώξεων, όπως (Appelbaum & Hunter, 2000):

- **Λοιμώξεις του αναπνευστικού συστήματος:** Χρησιμοποιούνται ευρέως για τη θεραπεία πνευμονίας, βρογχίτιδας και άλλων λοιμώξεων του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος. Φάρμακα όπως η λεβοφλοξασίνη και η μοξιφλοξασίνη είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά κατά των παθογόνων που προκαλούν αυτές τις λοιμώξεις.
- **Ουρολοιμώξεις:** Οι, φθοριοκινολόνες όπως η σιπροφλοξασίνη και η νορφλοξασίνη, είναι κοινώς χρησιμοποιούμενες για τη θεραπεία ουρολοιμώξεων λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους στα ούρα και της δράσης τους κατά των πιο κοινών αιτιολογικών παραγόντων, όπως το *Escherichia coli*.
- **Λοιμώξεις του γαστρεντερικού συστήματος:** Οι φθοριοκινολόνες είναι αποτελεσματικές κατά των βακτηρίων που προκαλούν γαστρεντερίτιδα, όπως το *Salmonella* και το *Shigella*. Η σιπροφλοξασίνη είναι συχνά η θεραπεία επιλογής για τέτοιες λοιμώξεις (Bryskier, 2005).
- **Λοιμώξεις των μαλακών μορίων και του δέρματος:** Χρησιμοποιούνται επίσης για τη θεραπεία λοιμώξεων των μαλακών ιστών και του δέρματος, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που εμπλέκονται ανθεκτικά παθογόνα.

Οι φθοριοκινολόνες χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως στην κτηνιατρική για τη θεραπεία λοιμώξεων σε ζώα. Χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία λοιμώξεων σε παραγωγικά ζώα όπως κοτόπουλα, βοοειδή και χοίρους, καθώς και σε κατοικίδια ζώα όπως σκύλοι και γάτες. Η χρήση τους στην κτηνιατρική συμβάλλει στη διασφάλιση της υγείας των ζώων και στην αποφυγή απωλειών στην παραγωγή, αλλά έχει προκαλέσει ανησυχίες σχετικά με την ανάπτυξη αντοχής στα αντιβιοτικά (Mohammed et al., 2019).

Η εκτεταμένη χρήση των φθοριοκινολονών έχει οδηγήσει στην ανίχνευσή τους σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, το έδαφος και τα λύματα. Η παρουσία τους στο περιβάλλον είναι ανησυχητική λόγω της σταθερότητάς τους και της δυνατότητας να επηρεάσουν μη-στοχευμένους οργανισμούς. Οι φθοριοκινολόνες μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς, επηρεάζοντας την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή τους. Επιπλέον, η παρουσία τους σε περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη και εξάπλωση ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων, δημιουργώντας περαιτέρω προβλήματα στη δημόσια υγεία (Da Silva et al., 2003).

Η κατάχρηση και η υπερβολική χρήση των φθοριοκινολονών έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ανθεκτικότητας σε πολλά παθογόνα βακτήρια. Η ανθεκτικότητα στα

αντιβιοτικά αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της σύγχρονης ιατρικής, καθώς μειώνει την αποτελεσματικότητα των φαρμάκων και δυσχεραίνει τη θεραπεία λοιμώξεων. Οι φθοριοκινολόνες δεν αποτελούν εξαίρεση, και η ανθεκτικότητα σε αυτές έχει αναφερθεί σε διάφορα παθογόνα, όπως το *Escherichia coli*, το *Pseudomonas aeruginosa*, και το *Staphylococcus aureus*. Η ανθεκτικότητα αυτή συνδέεται συχνά με μεταλλάξεις στα γονίδια που κωδικοποιούν τα ένζυμα DNA γυράση και τοποϊσομεράση IV, καθώς και με την παρουσία ανθεκτικών γονιδίων που μεταφέρονται μέσω πλασμιδίων (Fedorowicz & Sączewski, 2018).

Η διαχείριση της ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά απαιτεί συνετή χρήση των φαρμάκων, αυστηρή παρακολούθηση και έλεγχο των ανθεκτικών στελεχών, καθώς και την ανάπτυξη νέων αντιβιοτικών και θεραπευτικών στρατηγικών. Η προώθηση της έρευνας για νέες μεθόδους απομάκρυνσης φαρμακευτικών υπολειμμάτων από το περιβάλλον, όπως η διεργασία photo Fenton, αποτελεί επίσης κρίσιμο βήμα προς την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος (Kidwai et al., 1998).

Οι φθοριοκινολόνες είναι ισχυρά αντιβακτηριακά φάρμακα με ευρεία χρήση στην ιατρική και κτηνιατρική. Παρά τα οφέλη τους στη θεραπεία λοιμώξεων, η ευρεία και ανεξέλεγκτη χρήση τους έχει οδηγήσει σε σημαντικές περιβαλλοντικές και υγειονομικές ανησυχίες. Η ανάπτυξη ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της σύγχρονης εποχής, απαιτώντας συντονισμένες προσπάθειες για την αντιμετώπισή της. Η έρευνα και ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών υπολειμμάτων από το περιβάλλον, όπως η διεργασία photo Fenton, μπορεί να προσφέρει αποτελεσματικές λύσεις για την προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας (Chu & Fernandes, 1989).

1.2 Περιβαλλοντικές Επιδράσεις των Φθοριοκινολονών

Ενώ η χρήση τους έχει αποφέρει σημαντικά ιατρικά οφέλη, η περιβαλλοντική απελευθέρωση των φθοριοκινολονών έχει προκαλέσει σημαντική ανησυχία. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω διαφόρων οδών, συμπεριλαμβανομένων των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, των γεωργικών απορροών και της ακατάλληλης διάθεσης των φαρμακευτικών προϊόντων. Μόλις βρεθούν στο περιβάλλον, οι φθοριοκινολόνες μπορεί να επιμείνουν και να προκαλέσουν μια σειρά από οικολογικά ζητήματα και προβλήματα υγείας. Αυτή η ενότητα εξετάζει τις περιβαλλοντικές οδούς, την ανθεκτικότητα, τις οικολογικές

επιπτώσεις και τους πιθανούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία που σχετίζονται με τις φθοριοκινολόνες (Τσιούτης, 2016).

Μία από τις κύριες οδούς μέσω των οποίων οι φθοριοκινολόνες εισέρχονται στο περιβάλλον είναι μέσω των Wste Water Treatment Plants(WWTP). Αυτές οι εγκαταστάσεις επεξεργάζονται λύματα από οικίες, νοσοκομεία και βιομηχανίες. Ωστόσο, οι συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας του νερού είναι συχνά ανεπαρκείς για την πλήρη απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των φθοριοκινολονών. Κατά συνέπεια, αυτά τα αντιβιοτικά ανιχνεύονται συχνά στα λύματα που απορρίπτονται στα επιφανειακά ύδατα. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα WWTP μπορούν να αποικοδομήσουν μόνο εν μέρει τις φθοροκινολόνες, οδηγώντας στη συσσώρευσή τους στη λάσπη και την τελική απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον (Teglia et al., 2019).

Οι φθοροκινολόνες χρησιμοποιούνται εκτενώς στην κτηνοτροφία για την πρόληψη και τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων, καθώς και για την προώθηση της ανάπτυξης. Αυτά τα αντιβιοτικά μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον μέσω της κοπριάς και του πολτού που εφαρμόζεται σε γεωργικά χωράφια ως λίπασμα. Οι βροχοπτώσεις μπορούν να προκαλέσουν απορροή από αυτά τα πεδία, μεταφέροντας φθοριοκινολόνες σε κοντινά υδάτινα σώματα και στο έδαφος. Επιπλέον, οι φθοριοκινολόνες μπορούν να εκπλυθούν στα υπόγεια ύδατα, θέτοντας σε κίνδυνο τις πηγές πόσιμου νερού (Golet et al., 2003).

Η ακατάλληλη απόρριψη αχρησιμοποίητων ή ληγμένων φαρμάκων είναι μια άλλη σημαντική πηγή μόλυνσης του περιβάλλοντος. Τα φαρμακευτικά προϊόντα που ξεπλένονται στις τουαλέτες ή πετιούνται στα σκουπίδια μπορεί να καταλήξουν σε αποχετευτικά συστήματα, φτάνοντας τελικά στο περιβάλλον. Η ευαισθητοποίηση του κοινού και οι σωστές πρακτικές διάθεσης είναι ζωτικής σημασίας για την ελαχιστοποίηση αυτής της οδού μόλυνσης.

Οι φθοροκινολόνες είναι γνωστές για την εμμονή τους στο περιβάλλον λόγω της σταθερής χημικής τους δομής. Αντιστέκονται στην αποδόμηση από βιολογικές, χημικές και φωτολυτικές διεργασίες, οδηγώντας στην παρατεταμένη παρουσία τους σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα, συμπεριλαμβανομένων του νερού, του εδάφους και των ιζημάτων (Frade et al., 2014).

Σε υδάτινα περιβάλλοντα, οι φθοριοκινολόνες μπορούν να επιμείνουν για παρατεταμένες περιόδους. Ο χρόνος ημιζωής τους στο νερό μπορεί να κυμαίνεται από αρκετές ημέρες έως μήνες, ανάλογα με παράγοντες όπως η έκθεση στο ηλιακό φως, η

θερμοκρασία του νερού και η μικροβιακή δραστηριότητα. Η παρουσία φθοριοκινολονών σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα έχει τεκμηριωθεί ευρέως, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από νανογραμμάρια έως μικρογραμμάρια ανά λίτρο. Αυτές οι συγκεντρώσεις, αν και χαμηλές, μπορούν να έχουν σημαντικές οικολογικές επιπτώσεις και επιπτώσεις στην υγεία (Janecko et al., 2016).

Οι φθοροκινολόνες τείνουν να προσροφούνται έντονα στα σωματίδια του εδάφους, μειώνοντας την κινητικότητά τους αλλά αυξάνοντας την εμμονή τους. Μπορούν να παραμείνουν στο έδαφος για μήνες έως χρόνια, επηρεάζοντας δυνητικά τους μικροοργανισμούς και τα φυτά του εδάφους. Η προσρόφηση επηρεάζεται από τις ιδιότητες του εδάφους όπως το pH, η περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και η σύνθεση ορυκτών αργίλου. Η ισχυρή σύνδεση με τα σωματίδια του εδάφους σημαίνει επίσης ότι οι φθοροκινολόνες μπορούν να συσσωρευτούν με την πάροδο του χρόνου, οδηγώντας σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε περιοχές επαναλαμβανόμενης εφαρμογής (Van Doorslaer et al., 2014).

Σε υδάτινα συστήματα, οι φθοροκινολόνες μπορούν να προσροφηθούν σε αιωρούμενα σωματίδια και να καθιζάνουν σε ιζήματα. Η συσσώρευση αυτών των αντιβιοτικών στα ιζήματα εγκυμονεί μακροπρόθεσμους κινδύνους για τους βενθικούς οργανισμούς, οι οποίοι μπορούν να βιοσυσσωρεύσουν αυτές τις ενώσεις και να τις μεταφέρουν στην τροφική αλυσίδα. Τα ιζήματα μπορούν να λειτουργήσουν ως δεξαμενές, απελευθερώνοντας φθοροκινολόνες πίσω στη στήλη του νερού υπό ορισμένες συνθήκες, όπως αλλαγές στο pH ή το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Golet et al., 2002).

Η παρουσία φθοριοκινολονών στο περιβάλλον μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις σε διάφορα οικοσυστήματα. Αυτές οι επιπτώσεις σχετίζονται κυρίως με την τοξικότητα των φθοριοκινολονών σε οργανισμούς μη στόχους και την προώθηση της αντοχής στα αντιβιοτικά. Οι υδρόβιοι οργανισμοί, συμπεριλαμβανομένων των φυκιών, των ασπόνδυλων και των ψαριών, είναι ιδιαίτερα ευάλωτοι στη μόλυνση με φθοροκινολόνες. Αυτά τα αντιβιοτικά μπορούν να διαταράξουν τις μικροβιακές κοινότητες στα υδάτινα σώματα, επηρεάζοντας τον κύκλο των θρεπτικών συστατικών και τη λειτουργία του οικοσυστήματος. Τα φύκια, τα οποία είναι πρωταρχικοί παραγωγοί, μπορούν να ανασταλούν από την έκθεση στη φθοροκινολόνη, οδηγώντας σε μειωμένη φωτοσύνθεση και παραγωγή οξυγόνου. Αυτό μπορεί να έχει κλιμακωτά αποτελέσματα σε ολόκληρη την υδάτινη τροφική αλυσίδα. (Duong et al., 2008).

Τα ασπόνδυλα, όπως το *Daphnia magna* είναι ευαίσθητα στις φθοριοκινολόνες, παρουσιάζοντας μειωμένους ρυθμούς αναπαραγωγής και ανάπτυξης κατά την έκθεση. Τα ψάρια μπορούν επίσης να επηρεαστούν αρνητικά, με μελέτες που αναφέρουν βιοσυσώρευση των φθοριοκινολονών στους ιστούς των ψαριών. Αυτό όχι μόνο επηρεάζει την υγεία των ψαριών, αλλά εγκυμονεί κινδύνους για τα αρπακτικά, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων, που καταναλώνουν μολυσμένα ψάρια (Janecko et al., 2016).

Οι μικροοργανισμοί του εδάφους διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στον κύκλο των θρεπτικών ουσιών, στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης και στην υγεία του εδάφους. Οι φθοριοκινολόνες μπορούν να διαταράξουν αυτές τις μικροβιακές κοινότητες, οδηγώντας σε μειωμένη μικροβιακή ποικιλομορφία και αλλοιωμένες λειτουργίες του οικοσυστήματος. Για παράδειγμα, τα νιτροποιητικά βακτήρια, τα οποία είναι απαραίτητα για τον κύκλο του αζώτου, μπορούν να ανασταλούν από την έκθεση στη φθοριοκινολόνη, με αποτέλεσμα την εξασθενημένη διαδικασία μετασχηματισμού του αζώτου στο έδαφος. Αυτό μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη των φυτών και τη γονιμότητα του εδάφους (Davison et al., 2021).

Ενώ τα φυτά είναι γενικά λιγότερο ευαίσθητα στις φθοριοκινολόνες από τους μικροοργανισμούς, μπορούν ακόμα να επηρεαστούν από υψηλές συγκεντρώσεις στο έδαφος. Οι φθοριοκινολόνες μπορούν να προσληφθούν από τις ρίζες των φυτών και να μεταφερθούν στα εναέρια μέρη, οδηγώντας σε πιθανές φυτοτοξικές επιδράσεις, όπως μειωμένη ανάπτυξη, χλώρωση και διαταραχή της φωτοσύνθεσης. Επιπλέον, η παρουσία φθοριοκινολονών σε βρώσιμα φυτά μπορεί να θέσει έμμεσους κινδύνους για τα φυτοφάγα ζώα και τον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας (Dalla Bona et al., 2015).

Μία από τις πιο ανησυχητικές οικολογικές επιπτώσεις των φθοριοκινολονών είναι ο ρόλος τους στην προώθηση της αντοχής στα αντιβιοτικά. Η περιβαλλοντική έκθεση στις φθοριοκινολόνες μπορεί να επιλέξει για ανθεκτικά βακτήρια, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να πολλαπλασιαστούν και να εξαπλωθούν. Τα ανθεκτικά γονίδια μπορούν να μεταφερθούν μεταξύ βακτηρίων μέσω οριζόντιας μεταφοράς γονιδίων, επιδεινώνοντας το πρόβλημα. Η παρουσία ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων στο περιβάλλον ενέχει σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε λοιμώξεις που είναι δύσκολο ή αδύνατο να αντιμετωπιστούν με υπάρχοντα αντιβιοτικά (Ji et al., 2012).

Η παρουσία φθοροκινολόνων στο περιβάλλον μπορεί να έχει άμεσες και έμμεσες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Η άμεση έκθεση μπορεί να συμβεί μέσω μολυσμένου πόσιμου νερού, τροφίμων ή ψυχαγωγικών δραστηριοτήτων σε μολυσμένα υδάτινα σώματα. Η έμμεση έκθεση σχετίζεται κυρίως με την εξάπλωση της αντοχής στα αντιβιοτικά. Αν και οι διαδικασίες επεξεργασίας νερού μπορούν να μειώσουν τις συγκεντρώσεις φθοροκινολόνης, δεν είναι πάντα πλήρως αποτελεσματικές. Ίχνη ποσότητες φθοροκινολόνων έχουν ανιχνευθεί στα αποθέματα πόσιμου νερού, εγείροντας ανησυχίες για χρόνια έκθεση και πιθανές επιπτώσεις στην υγεία. Η μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλά επίπεδα φθοροκινολόνων μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη αντίστασης στα αντιβιοτικά στην ανθρώπινη μικροχλωρίδα του εντέρου, η οποία μπορεί να περιπλέξει τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων (Srain et al., 2021).

Οι φθοροκινολόνες μπορούν να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα μέσω μολυσμένου εδάφους και νερού που χρησιμοποιούνται στη γεωργία. Καλλιέργειες που ποτίζονται με μολυσμένο νερό ή λιπαίνονται με κοπριά από ζώα που έχουν υποστεί αγωγή μπορεί να συσσωρεύουν φθοροκινολόνες, θέτοντας σε κίνδυνο τους καταναλωτές. Επιπλέον, η κατανάλωση ζωικών προϊόντων, όπως το κρέας και τα γαλακτοκομικά, από ζώα που λαμβάνουν θεραπεία με φθοροκινολόνες μπορεί να οδηγήσει σε έκθεση του ανθρώπου. Ενώ οι κανονισμοί περιορίζουν τα επιτρεπτά επίπεδα αντιβιοτικών στα τρόφιμα, η ακατάλληλη χρήση και παρακολούθηση μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερα υπολείμματα (Bielen et al., 2017).

Οι ψυχαγωγικές δραστηριότητες σε μολυσμένα ύδατα, όπως το κολύμπι, το ψάρεμα και η βαρκάδα, μπορούν να οδηγήσουν σε άμεση έκθεση σε φθοροκινολόνες. Αν και ο κίνδυνος από περιστασιακή έκθεση είναι χαμηλός, οι επαναλαμβανόμενες δραστηριότητες σε περιοχές με υψηλή μόλυνση μπορεί να αυξήσουν την πιθανότητα δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία. Ο σημαντικότερος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία που σχετίζεται με τις περιβαλλοντικές φθοροκινολόνες είναι η εξάπλωση της αντοχής στα αντιβιοτικά. Τα ανθεκτικά βακτήρια στο περιβάλλον μπορούν να αποικίσουν τον άνθρωπο μέσω άμεσης επαφής, κατάποσης ή εισπνοής (Santos et al., 2010). Αυτά τα βακτήρια μπορούν να προκαλέσουν λοιμώξεις που είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν, οδηγώντας σε μεγαλύτερη παραμονή στο νοσοκομείο, υψηλότερο ιατρικό κόστος και αυξημένη θνησιμότητα. Η αύξηση των ανθεκτικών στα αντιβιοτικά λοιμώξεων είναι μια παγκόσμια κρίση δημόσιας υγείας, που απαιτεί επείγουσα δράση για τη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος και την προώθηση της συνετής χρήσης των αντιβιοτικών (Sathicq et al., 2021).

Οι φθοροκινολόνες είναι απαραίτητες στη σύγχρονη ιατρική και κτηνιατρική πρακτική, αλλά η απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον θέτει σοβαρές οικολογικές προκλήσεις και προκλήσεις για την υγεία. Η επιμονή αυτών των αντιβιοτικών στο περιβάλλον, η επίδρασή τους σε οργανισμούς μη στόχους και ο ρόλος τους στην προώθηση της αντοχής στα αντιβιοτικά υπογραμμίζουν την ανάγκη για αποτελεσματικές στρατηγικές διαχείρισης. Για τον μετριασμό των περιβαλλοντικών κινδύνων και των κινδύνων για την υγεία που σχετίζονται με τις φθοροκινολόνες, είναι απαραίτητο να βελτιωθούν οι διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων, να προωθηθούν οι κατάλληλες πρακτικές διάθεσης και να αναπτυχθούν εναλλακτικές γεωργικές πρακτικές. Επιπλέον, η συνεχής παρακολούθηση και έρευνα είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της πλήρους έκτασης της μόλυνσης από φθοροκινολόνες και των επιπτώσεών της, και για την ανάπτυξη καινοτόμων λύσεων για τον μετριασμό αυτών των κινδύνων (O'Rourke, 2024).

1.3 Μέθοδοι Αφαίρεσης Φθοροκινολόνων από Συστήματα Νερού

Η απομάκρυνση των φθοροκινολόνων από τα συστήματα νερού είναι υψίστης σημασίας για τον μετριασμό των δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων και των επιπτώσεων στην υγεία. Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται για την απομάκρυνση αυτών των αντιβιοτικών από πηγές νερού, συμπεριλαμβανομένων συμβατικών και προηγμένων τεχνολογιών επεξεργασίας. Αυτή η ενότητα παρέχει μια επισκόπηση των διαφόρων διαθέσιμων μεθόδων για την απομάκρυνση των φθοροκινολόνων, επισημαίνοντας τους μηχανισμούς, την αποτελεσματικότητα και την εφαρμογή τους σε διαφορετικά σενάρια επεξεργασίας νερού (Mathur et al., 2021).

Η πήξη και η κροκίδωση είναι ευρέως χρησιμοποιούμενες συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών, οργανικής ύλης και ορισμένων διαλυμένων ρύπων από το νερό. Σε αυτή τη διαδικασία, πηκτικά όπως στυπτηρία (θειικό αργίλιο) ή χλωριούχος σίδηρος προστίθενται στο νερό για να αποσταθεροποιήσουν τα κολλοειδή σωματίδια και τις οργανικές ενώσεις. Η επακόλουθη κροκίδωση προάγει τη συσσώρευση αυτών των αποσταθεροποιημένων σωματιδίων σε μεγαλύτερες κροκίδες, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να αφαιρεθούν με καθίζηση ή διήθηση. Ενώ η πήξη και η κροκίδωση μπορούν να αφαιρέσουν αποτελεσματικά ορισμένους οργανικούς ρύπους, η αποτελεσματικότητά τους στην

απομάκρυνση των φθοριοκινολονών είναι περιορισμένη λόγω του μικρού μοριακού μεγέθους και της διαλυτότητας των αντιβιοτικών (Ashiq et al., 2021).

Η καθίζηση και η διήθηση είναι φυσικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε μονάδες επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων και μικροοργανισμών. Η καθίζηση περιλαμβάνει την καθίζηση σωματιδίων υπό την επίδραση της βαρύτητας, ενώ η διήθηση χρησιμοποιεί πορώδη μέσα όπως άμμο, ανθρακίτη ή ενεργό άνθρακα για να παγιδεύσει αιωρούμενα στερεά και μικροοργανισμούς. Ενώ η καθίζηση και η διήθηση μπορούν να αφαιρέσουν εν μέρει τις φθοροκινολόνες με προσρόφηση σε αιωρούμενα σωματίδια ή μέσα διήθησης, η αποτελεσματικότητά τους μπορεί να είναι ανεπαρκής για πλήρη απομάκρυνση, ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Janecko et al., 2016).

Η χλωρίωση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απολύμανσης στην επεξεργασία του νερού για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών και την πρόληψη της μικροβιακής αναγέννησης στα συστήματα διανομής. Κατά τη διάρκεια της χλωρίωσης, απολυμαντικά με βάση το χλώριο όπως το αέριο χλώριο, το υποχλωριώδες νάτριο ή το διοξείδιο του χλωρίου προστίθενται στο νερό για να οξειδωθούν και να σκοτωθούν βακτήρια, ιούς και άλλα παθογόνα. Ενώ η χλωρίωση μπορεί να απολυμάνει αποτελεσματικά το νερό, έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών, καθώς αυτά τα αντιβιοτικά είναι σχετικά ανθεκτικά στην οξείδωση από το χλώριο. Επιπλέον, η χλωρίωση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό υποπροϊόντων απολύμανσης, ορισμένα από τα οποία ενδέχεται να θέτουν κινδύνους για την υγεία (Frade et al., 2014).

Η προσρόφηση ενεργού άνθρακα είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη προηγμένη μέθοδος επεξεργασίας για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των φθοριοκινολονών, από το νερό. Ο ενεργός άνθρακας έχει υψηλό εμβαδόν επιφάνειας και πορώδες, επιτρέποντάς του να προσροφά οργανικά μόρια μέσω φυσικών και χημικών αλληλεπιδράσεων. Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα είναι ένας αποτελεσματικός μηχανισμός για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από το νερό λόγω της υδρόφοβης φύσης τους και της συγγενείας τους για ανθρακούχες επιφάνειες. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως ο χρόνος επαφής, η δόση άνθρακα, το pH και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και οργανικής ύλης στο νερό. Η αναγέννηση του χρησιμοποιημένου ενεργού άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί μέσω θερμικών ή

χημικών μεθόδων, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίησή του και την αποδοτική λειτουργία του (Yang et al., 2021).

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) περιλαμβάνουν μια ομάδα μεθόδων χημικής επεξεργασίας που περιλαμβάνουν τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου υψηλής αντίδρασης ($\cdot\text{OH}$) για την οξείδωση και την αποδόμηση οργανικών ρύπων στο νερό. Τα AOPs μπορούν να εφαρμοστούν για την αποδόμηση των φθοριοκινολονών μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων, διασπώντας τη χημική τους δομή σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις. Τα κοινά AOPs που χρησιμοποιούνται για την αποδόμηση της φθοριοκινολόνης περιλαμβάνουν την οξείδωση του όζοντος (O_3), την υπεριώδη (UV) φωτόλυση, την οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και τη διαδικασία Fenton. Η διαδικασία Fenton, ειδικότερα, περιλαμβάνει τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης μεταξύ του υπεροξειδίου του υδρογόνου και του σιδήρου (Fe^{2+}), που μπορεί να αποικοδομήσει αποτελεσματικά τις φθοροκινολόνες και άλλους οργανικούς ρύπους. Τα AOP προσφέρουν το πλεονέκτημα της ανοργανοποίησης των οργανικών ρύπων σε αβλαβή παραπροϊόντα, αν και μπορεί να απαιτούν πρόσθετα βήματα επεξεργασίας για την απομάκρυνση των υποπροϊόντων της αντίδρασης και των υπολειμματικών οξειδωτικών (Van Doorslaer et al., 2014).

Οι διεργασίες μεμβράνης όπως η αντίστροφη όσμωση (RO), η νανοδιήθηση (NF) και η υπερδιήθηση (UF) χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για την απομάκρυνση μικρορρύπων, συμπεριλαμβανομένων των φθοριοκινολονών, από το νερό. Η διήθηση μεμβράνης βασίζεται στην εξαίρεση μεγέθους και στις ιδιότητες μοριακού κοσκίνισης για τον διαχωρισμό των διαλυμένων και αιωρούμενων ρύπων από το νερό. Οι μεμβράνες RO έχουν υψηλές δυνατότητες απόρριψης για τις φθοροκινολόνες και άλλες οργανικές ενώσεις, επιτυγχάνοντας αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης άνω του 90%. Οι μεμβράνες NF παρουσιάζουν χαμηλότερα επίπεδα αποτελεσματικότητα απόρριψης αλλά είναι πιο διαπερατά στο νερό, καθιστώντας τα κατάλληλα για την απομάκρυνση μεγαλύτερων οργανικών μορίων και ιόντων. Οι μεμβράνες UF είναι αποτελεσματικές για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και μικροοργανισμών, αλλά μπορεί να έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα για την απομάκρυνση της φθοριοκινολόνης λόγω του μικρότερου μοριακού τους μεγέθους. Οι διεργασίες μεμβράνης προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της υψηλής απόδοσης αφαίρεσης, του συμπαγούς αποτυπώματος και της λειτουργικής ευελιξίας, αλλά μπορεί να απαιτούν προεπεξεργασία και περιοδικό καθαρισμό της μεμβράνης για να

διατηρηθεί η απόδοση και να παραταθεί η διάρκεια ζωής της μεμβράνης (Li et al., 2018).

Υβριδικά συστήματα επεξεργασίας που συνδυάζουν πολλαπλές διαδικασίες επεξεργασίας έχουν αναπτυχθεί για να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης της φθοριοκινολόνης και να αντιμετωπίσουν συγκεκριμένες προκλήσεις ποιότητας του νερού. Αυτά τα συστήματα ενσωματώνουν συμβατικές και προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας με συνεργιστικό τρόπο για την επίτευξη ολοκληρωμένης απομάκρυνσης των ρύπων, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα το λειτουργικό κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παραδείγματα υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας περιλαμβάνουν βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (MBRs), ολοκληρωμένες διεργασίες προσρόφησης-οξειδωσης και ακολουθίες επεξεργασίας που ενσωματώνουν πήξη-διήθηση, προσρόφηση και AOPs. Τα υβριδικά συστήματα επεξεργασίας προσφέρουν την ευελιξία για την προσαρμογή των διαδικασιών επεξεργασίας σε συγκεκριμένες πηγές νερού και προφίλ ρύπων, επιτρέποντας βελτιστοποιημένη απόδοση και αξιοποίηση των πόρων (Sodhi & Singh, 2021).

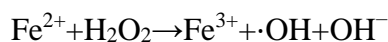
Η απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από τα συστήματα νερού παρουσιάζει μια πολύπλευρη πρόκληση που απαιτεί την εφαρμογή ποικίλων τεχνολογιών και προσεγγίσεων επεξεργασίας. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας όπως η πήξη, η καθίζηση και η χλωρίωση μπορούν να αφαιρέσουν εν μέρει τις φθοροκινολόνες, αλλά μπορεί να είναι ανεπαρκείς για πλήρη απομάκρυνση, ειδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι προηγμένες μέθοδοι επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης ενεργού άνθρακα, των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης και της διήθησης με μεμβράνη, προσφέρουν πιο αποτελεσματικά και αποδοτικά μέσα απομάκρυνσης της φθοριοκινολόνης, επιτυγχάνοντας υψηλότερες αποδόσεις αφαίρεσης και παράγοντας επεξεργασμένο νερό υψηλότερης ποιότητας. Τα υβριδικά συστήματα επεξεργασίας που συνδυάζουν πολλαπλές διεργασίες επεξεργασίας παρέχουν συνεργιστικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την απομάκρυνση των ρύπων, την λειτουργική ευελιξία και την αποδοτικότητα των πόρων. Η συνεχής έρευνα και η καινοτομία στην τεχνολογία επεξεργασίας νερού είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη βιώσιμων και οικονομικά αποδοτικών λύσεων για τον μετριασμό της μόλυνσης από φθοριοκινολόνες και τη διαφύλαξη των υδάτινων πόρων και της δημόσιας υγείας (de Purdoz et al., 2022).

1.4 Θεωρητική βάση της διεργασίας photo Fenton

Η διεργασία photo Fenton, επίσης γνωστή ως φωτο-υποβοηθούμενη αντίδραση Fenton, είναι μια προηγμένη διαδικασία οξειδωσης (AOP) που χρησιμοποιείται ευρέως για την αποδόμηση οργανικών ρύπων στην επεξεργασία νερού και λυμάτων. Αυτή η ενότητα παρέχει μια εις βάθος εξερεύνηση των θεωρητικών αρχών που διέπουν τη διεργασία photo Fenton, συμπεριλαμβανομένων των μηχανισμών αντίδρασης, των βασικών παραμέτρων και των παραγόντων που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητά της (Krystynik, 2021).

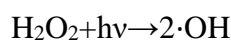
Η διεργασία photo Fenton είναι ένας συνδυασμός της αντίδρασης Fenton και της φωτόλυσης, χρησιμοποιώντας τόσο χημικές όσο και φωτοχημικές οδούς για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου υψηλής αντιδρασης ($\cdot\text{OH}$). Η αντίδραση Fenton περιλαμβάνει την οξείδωση του σιδήρου (Fe^{2+}) από το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) για την παραγωγή σιδήρου σιδήρου (Fe^{3+}) και υδροξυλίου ρίζες (Εξίσωση 1) (Ramos et al., 2020).

Εξίσωση 1:



Η φωτόλυση, από την άλλη πλευρά, περιλαμβάνει τη χρήση υπεριώδους (UV) ή ορατού φωτός για τη διάσπαση του μορίου υπεροξειδίου του υδρογόνου σε δύο ρίζες υδροξυλίου (Εξίσωση 2).

Εξίσωση 2:



Συνδυάζοντας αυτά τα δύο μονοπάτια, η διεργασία photo Fenton ενισχύει την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες είναι ιδιαίτερα δραστικές και ικανές να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων σε απλούστερες, λιγότερο τοξικές ενώσεις. Η δημιουργία ριζών υδροξυλίου λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς πολύπλοκων αντιδράσεων που περιλαμβάνουν την ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου από τον σίδηρο και την επακόλουθη αντίδραση με μόρια νερού ή οργανικές ενώσεις (White et al., 2003).

Η διεργασία photo Fenton περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια αντίδρασης, καθένα από τα οποία συμβάλλει στη συνολική παραγωγή ριζών υδροξυλίου και στην αποδόμηση οργανικών ρύπων. Οι πρωταρχικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στη διεργασία photo Fenton μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Machulek et al., 2012):

- Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$): Το αρχικό βήμα της διεργασίας photo Fenton περιλαμβάνει την αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου από το δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}) για την παραγωγή τρισθενή σιδήρου και ριζών υδροξυλίου. Αυτή η αντίδραση συμβαίνει αυθόρμητα παρουσία τόσο του Fe^{2+} όσο και του H_2O_2 , με τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου να επηρεάζεται από παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία και συγκεντρώσεις Fe^{2+} και H_2O_2 (Lee & Yoon, 2004).
- Αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου: Μόλις δημιουργηθούν, οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αντιδράσουν με οργανικούς ρύπους που υπάρχουν στο διάλυμα μέσω μιας αντίδρασης. Αυτή η αντίδραση περιλαμβάνει την αφαίρεση ατόμων υδρογόνου από οργανικά μόρια, που οδηγεί στο σχηματισμό οργανικών ριζών και στη συνέχεια στην αποδόμηση του ρύπου σε μικρότερα, πιο πολικά θραύσματα. Η αποτελεσματικότητα αποδόμησης της διεργασίας photo Fenton εξαρτάται από παράγοντες όπως η αντιδραστικότητα του οργανικού ρύπου, η συγκέντρωση των ριζών υδροξυλίου και η διαθεσιμότητα δραστικών θέσεων εντός του μορίου του ρύπου (Rubio et al., 2013).
- Αναγέννηση Fe^{2+} : Στην αντίδραση Fenton, ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) από υπεροξείδιο του υδρογόνου, οδηγώντας στην κατανάλωση ιόντων Fe^{2+} . Για να ανεπηρέαστα ο κύκλος της διεργασίας photo Fenton, είναι απαραίτητο να αναγεννηθούν ιόντα Fe^{2+} από Fe^{3+} μέσω διαφόρων μηχανισμών όπως φωτοαναγωγή με υπεριώδη ακτινοβολία ή ορατό φως, συμπλοκοποίηση με οργανικούς συνδέτες ή χημική αναγωγή με οργανικές ενώσεις. Η αναγέννηση του Fe^{2+} είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση του καταλυτικού κύκλου της αντίδρασης Fenton και τη διασφάλιση της συνεχούς παραγωγής ριζών υδροξυλίου (Ulu, 2019).

Αρκετές βασικές παράμετροι και παράγοντες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας photo Fenton στην αποδόμηση οργανικών ρύπων. Η κατανόηση και η βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων είναι απαραίτητη για τη μεγιστοποίηση της

απόδοσης της διαδικασίας και την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων θεραπείας. Μερικές από τις κρίσιμες παραμέτρους και παράγοντες περιλαμβάνουν:

- pH: Το pH του μέσου αντίδρασης (στην συγκεκριμένη περίπτωση τα λύματα) παίζει σημαντικό ρόλο στη διεργασία photo Fenton, καθώς επηρεάζει την ειδογένεση και την δραστηριότητα των ιόντων σιδήρου και τον ρυθμό αποσύνθεσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Γενικά, η αντίδραση Fenton παρουσιάζει μέγιστη απόδοση σε όξινες τιμές pH (pH 2-4), όπου τα ιόντα Fe^{2+} είναι πιο διαλυτά και δραστικά. Ωστόσο, οι υπερβολικά χαμηλές ή υψηλές τιμές pH μπορούν να αναστείλουν την κινητική της αντίδρασης και να μειώσουν τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (Κρέστα, 2020).
- Συγκεντρώσεις Fe^{2+} και H_2O_2 : Οι συγκεντρώσεις σιδήρου (Fe^{2+}) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) είναι κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν τον ρυθμό και την έκταση του σχηματισμού ριζών υδροξυλίου στη διεργασία photo Fenton. Υψηλότερες συγκεντρώσεις Fe^{2+} και H_2O_2 γενικά έχουν ως αποτέλεσμα την αυξημένη παραγωγή ριζών υδροξυλίου και ταχύτερη αποδόμηση των ρύπων. Ωστόσο, οι υπερβολικές συγκεντρώσεις αυτών των αντιδραστηρίων μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και να μειώσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Λουτατίδου, 2012).
- Ένταση φωτός και Μήκος κύματος: Η αποτελεσματικότητα της φωτοχημικής οδού στη διεργασία photo Fenton εξαρτάται από την ένταση και το μήκος κύματος της πηγής φωτός που χρησιμοποιείται για τη φωτόλυση. Η υπεριώδης ακτινοβολία στην περιοχή των 254-365 nm είναι πιο αποτελεσματική στην ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Οι πηγές ορατού φωτός μπορούν επίσης να προάγουν τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, αν και η αποτελεσματικότητά τους μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το μήκος κύματος και την ενέργεια του φωτός (Παπακωνσταντίνου, 2020).
- Θερμοκρασία: Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος που πραγματοποιείται η αντίδρασης επηρεάζει την κινητική της και τη σταθερότητα των αντιδρώντων και των ενδιάμεσων στη διεργασία photo Fenton. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες γενικά επιταχύνουν τους ρυθμούς αντίδρασης και αυξάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, αλλά μπορεί επίσης να προάγουν την αποσύνθεση του

υπεροξειδίου του υδρογόνου και την αποδόμηση των οργανικών ρύπων μέσω μη ριζικών οδών. Οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας θα πρέπει να επιλέγονται με βάση τις ειδικές απαιτήσεις της εφαρμογής επεξεργασίας και τη σταθερότητα των αντιδρώντων και των ενδιάμεσων που εμπλέκονται (Μαργαρίτη, 2013).

- Παρουσία οργανικής ύλης: Η παρουσία οργανικής ύλης στο μέσο αντίδρασης μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα και την επιλεκτικότητα της διεργασίας photo Fenton ανταγωνιζόμενος για ρίζες υδροξυλίου και ενεργώντας ως αναστολές ριζών. Ορισμένες οργανικές ενώσεις μπορεί να ενισχύσουν τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου προάγοντας την αναγωγή του Fe^{3+} σε Fe^{2+} ή δρώντας ως αναγωγικά. Ωστόσο, οι υψηλές συγκεντρώσεις οργανικής ύλης μπορούν επίσης να μειώσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας καταναλώνοντας ρίζες υδροξυλίου και αναστέλλοντας την αποδόμηση των ρύπων (Βασιλάς, 2020).
- Συμπλοκοποίηση και χηλίωση: Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και χηλίωσης που περιλαμβάνουν είδη σιδήρου και οργανικές ενώσεις που προσδένονται (Organic Binders), μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητα, την δραστηριότητα αλλά και τη διαθεσιμότητα των ιόντων Fe^{2+} στη διεργασία photo Fenton. Οι οργανικές ενώσεις που προσδένονται στα ιόντα σιδήρου όπως κιτρικά, οξαλικά και χουμικές ουσίες μπορούν να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με ιόντα Fe^{3+} , μειώνοντας την δραστηριότητα τους και εμποδίζοντας τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Αντίθετα, ορισμένες οργανικές ενώσεις που έχουν την ικανότητα πρόσδεσης σε ιόντα μπορούν να ενισχύσουν τη σταθερότητα του Fe^{2+} και να προάγουν την αναγέννησή του από Fe^{3+} , βελτιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Ανδρεοπούλου, 2024).

Η διεργασία photo Fenton έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την αποδόμηση διαφόρων οργανικών ρύπων στην επεξεργασία υδάτων και λυμάτων, συμπεριλαμβανομένων φαρμακευτικών προϊόντων, φυτοφαρμάκων, βαφών και βιομηχανικών λυμάτων. Μερικές κοινές εφαρμογές της διεργασίας photo Fenton περιλαμβάνουν την επεξεργασία μολυσμένων υπόγειων υδάτων, την αποκατάσταση βιομηχανικών λυμάτων και την απομάκρυνση μικρορύπων από WWTP. Η διεργασία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής απόδοσης στην αποδόμηση ενός ευρέος φάσματος οργανικών ενώσεων, σχετικά απλή λειτουργία και χαμηλό

κόστος σε σύγκριση με άλλες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Μαραγκουδάκη, 2020). Παρά την αποτελεσματικότητά της στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων, η διεργασία photo Fenton μπορεί επίσης να δημιουργήσει ανεπιθύμητα παραπροϊόντα, συμπεριλαμβανομένων καρβοξυλικών οξέων, αλδεϋδων και άλλων ενδιάμεσων ενώσεων. Μερικά από αυτά τα παραπροϊόντα μπορεί να είναι τοξικότερα ή ανθεκτικότερα από τις αρχικές ενώσεις, παρουσιάζοντας πιθανούς κινδύνους για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Επομένως, απαιτείται προσεκτική παρακολούθηση και βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης για την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού παραπροϊόντων και τη διασφάλιση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας(Χατζηχρήστος, 2017).

Η διεργασία photo Fenton παρουσιάζει συμπεριφορά εξαρτώμενη από το pH, με τις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης να εμφανίζονται συνήθως σε όξινες τιμές. Ωστόσο, η διατήρηση συνθηκών χαμηλού pH μπορεί να μην είναι πρακτική ή εφικτή σε όλα τα σενάρια επεξεργασίας, ειδικά για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας ή επεξεργασία αλκαλικών ρευμάτων λυμάτων. Ενδέχεται να απαιτούνται στρατηγικές για τη ρύθμιση και τον έλεγχο του pH για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας και τη μεγιστοποίηση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου (Πασχαλίδου, 2007).

Η φωτοχημική οδός στη διεργασία photo Fenton βασίζεται στη διαθεσιμότητα μιας κατάλληλης πηγής φωτός για τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι πιο αποτελεσματική για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ωστόσο μπορεί να μην είναι άμεσα διαθέσιμη ή οικονομικά αποδοτική για όλες τις εφαρμογές. Εναλλακτικές πηγές φωτός όπως το ορατό φως ή η ηλιακή ακτινοβολία μπορούν να ληφθούν υπόψη, αν και η αποτελεσματικότητά τους στην προώθηση της φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με το υπεριώδες φως (Κανάκη, 2009).

Οι κινητικές και ο μηχανισμός αντίδρασης της διεργασίας photo Fenton είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες και συμπεριλαμβάνουν στάδια παραγωγής ριζών και ενδιάμεσων αντιδράσεων. Η κατανόηση και η μοντελοποίηση αυτών των κινητικών είναι απαραίτητη για την πρόβλεψη της απόδοσης της διαδικασίας, τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης και το σχεδιασμό αποτελεσματικών συστημάτων επεξεργασίας. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα της κινητικής της αντίδρασης μπορεί να δημιουργήσει προκλήσεις όσον αφορά την ερμηνεία δεδομένων, την εκτίμηση παραμέτρων και την

επικύρωση του μοντέλου, απαιτώντας προηγμένες αναλυτικές τεχνικές και υπολογιστικές μεθόδους (Ηλία, 2007).

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας photo Fenton μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των διακυμάνσεων της θερμοκρασίας, των διακυμάνσεων της ποιότητας του νερού και της παρουσίας ουσιών που παρεμβαίνουν. Οι αλλαγές σε αυτούς τους παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την κινητική της αντίδρασης, τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου και τους ρυθμούς αποδόμησης των ρύπων, οδηγώντας σε διακυμάνσεις στην απόδοση και την αξιοπιστία της επεξεργασίας. Ισχυρές στρατηγικές ελέγχου και παρακολούθησης της διαδικασίας είναι απαραίτητες για τη διατήρηση συνεπών αποτελεσμάτων θεραπείας κάτω από ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες (Moradi et al., 2020).

Παρά αυτές τις προκλήσεις, η διεργασία photo Fenton παραμένει μια πολλά υποσχόμενη και ευέλικτη τεχνολογία για την αποδόμηση οργανικών ρύπων από τα συστήματα επεξεργασίας νερού. Γίνονται συνεχείς προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης για την διερεύνηση νέων καταλυτών και μονοπατιών αντίδρασης για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας, τη μείωση του κόστους και την επέκταση της σε διάφορα σενάρια επεξεργασίας. Αντιμετωπίζοντας τους περιορισμούς και αξιοποιώντας τις δυνατότητες της διεργασίας photo Fenton, μπορούμε να πετύχουμε σημαντικές εφαρμογές για την βιώσιμη επεξεργασία του νερού αλλά και περιβαλλοντικές εφαρμογές αποκατάστασης για το μέλλον (Giannakis et al., 2016).

1.5 Εφαρμογές της διεργασίας photo Fenton σε περιβαλλοντικές μελέτες

Η διεργασία photo Fenton είναι ένα υβρίδιο της αντίδρασης Fenton και της φωτόλυσης και έχει συγκεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον σε περιβαλλοντικές μελέτες λόγω της αποτελεσματικότητάς της στην αποδόμηση οργανικών ρύπων στην επεξεργασία νερού και λυμάτων. Αυτή η ενότητα διερευνά τις ποικίλες εφαρμογές της διεργασίας photo Fenton στην περιβαλλοντική έρευνα, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης της για την αποκατάσταση μολυσμένων πηγών νερού, την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων και την απομάκρυνση των ρύπων αναδυόμενου ενδιαφέροντος (Du et al., 2022).

Μία από τις κύριες εφαρμογές της διεργασίας photo Fenton σε περιβαλλοντικές μελέτες είναι η αποκατάσταση μολυσμένων υπόγειων υδάτων. Η μόλυνση των υπόγειων υδάτων είναι ένα ευρέως διαδεδομένο περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκύπτει από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, γεωργικές πρακτικές και

ακατάλληλη διάθεση των απορριμμάτων. Οργανικοί ρύποι όπως οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, οι χλωριωμένοι διαλύτες και τα φυτοφάρμακα μπορούν να απορριφθούν σε πηγές υπόγειων υδάτων, θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα (Oller & Malato, 2021).

Η διεργασία photo Fenton προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αποκατάσταση των μολυσμένων υπόγειων υδάτων λόγω της ικανότητάς της να αποδομεί αποτελεσματικά ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων. Μελέτες έχουν δείξει την εφαρμογή της διεργασίας photo Fenton για την αποδόμηση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), συμπεριλαμβανομένων του βενζολίου, του τολουολίου, του αιθυλοβενζολίου και του ξυλενίου (BTEx), καθώς και χλωριωμένων διαλυτών όπως το τριχλωροαιθυλένιο (TCE) και το τετραχλωροαιθυλένιο (PCE) (Tijani et al., 2014). Με τη δημιουργία εξαιρετικά δραστικών ριζών υδροξυλίου υπό ακτινοβολία UV ή ορατού φωτός, η διεργασία photo Fenton μπορεί να αποδομήσει γρήγορα τους οργανικούς ρύπους σε λιγότερο τοξικά και πιο βιοαποδομήσιμα παραπροϊόντα, διευκολύνοντας την αποκατάσταση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων (Iqbal et al., 2024).

Τα βιομηχανικά λύματα περιέχουν διάφορους οργανικούς ρύπους που προέρχονται από διαδικασίες παραγωγής, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας μπορεί να είναι ανεπαρκείς για την απομάκρυνση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων και ανθεκτικών ρύπων που υπάρχουν στα βιομηχανικά λύματα, γεγονός που καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών επεξεργασίας όπως η διεργασία photo Fenton (Okab et al., 2023).

Η διεργασία photo Fenton έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την επεξεργασία διαφόρων βιομηχανικών λυμάτων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που περιέχουν λύματα βαφής και κλωστοϋφαντουργίας, φαρμακευτικά υπολείμματα και οργανικές χημικές ουσίες. Μελέτες έχουν δείξει την αποτελεσματική απομάκρυνση οργανικών βαφών, φαρμακευτικών ενώσεων και έμμονων οργανικών ρύπων (POPs) από βιομηχανικά λύματα χρησιμοποιώντας τη διεργασία photo Fenton. Αξιοποιώντας τα συνεργιστικά αποτελέσματα της χημικής οξείδωσης και της φωτόλυσης, η διεργασία μπορεί να επιτύχει υψηλές αποδόσεις αποδόμησης και να παράγει επεξεργασμένα λύματα που πληρούν τα ρυθμιστικά πρότυπα για απόρριψη ή επαναχρησιμοποίηση (Pattnaik et al., 2023).

Η διεργασία photo Fenton προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη λύση για την απομάκρυνση των ρύπων αναδυόμενου ενδιαφέροντος από τα λύματα λόγω της

ικανότητάς της να στοχεύει σε ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων και να τις αποδομεί σε απλούστερα, λιγότερο τοξικά παραπροϊόντα. Μελέτες έχουν διερευνήσει την εφαρμογή της διεργασίας photo Fenton για την αφαίρεση φαρμακευτικών υπολειμμάτων, ορμονών, αντιβιοτικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας από τα λύματα. Χρησιμοποιώντας ακτινοβολία UV ή ορατού φωτός για την ενεργοποίηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την ενίσχυση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου, η διεργασία μπορεί να αποδομήσει αποτελεσματικά τους ρύπους αναδυόμενου ενδιαφέροντος και να μετριάσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους (Liu et al., 2022).

Οι έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) είναι εξαιρετικά σταθερές οργανικές ενώσεις που αντιστέκονται στην αποδόμησή τους και παραμένουν στο περιβάλλον για παρατεταμένες περιόδους, θέτοντας κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα. Παραδείγματα POPs είναι τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB), οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) και τα οργανοχλωριούχα φυτοφάρμακα όπως το διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθάνιο (DDT) (Khan et al., 2021).

Η διεργασία photo Fenton είναι πολλά υποσχόμενη για την αποδόμηση των επίμονων οργανικών ρύπων λόγω της ικανότητάς της να παράγει ρίζες υδροξυλίου υψηλής δραστηριότητας που είναι ικανές να διασπούν πολύπλοκα οργανικά μόρια. Μελέτες έχουν διερευνήσει την εφαρμογή της διεργασίας photo Fenton για την απομάκρυνση των PCB, PAH από μολυσμένο έδαφος. Ενισχύοντας την παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω ακτινοβολίας UV ή ορατού φωτός, η διαδικασία μπορεί να προωθήσει την οξείδωση και την ανοργανοποίηση των POPs, συνδράμοντας στην τελική απομάκρυνσή τους από το περιβάλλον (Fei et al., 2021).

Η ρύπανση από μικροπλαστικά έχει αναδειχθεί ως σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα, με τα μικροπλαστικά σωματίδια να βρίσκονται σε υδάτινα περιβάλλοντα παγκοσμίως, όπως σε ποτάμια, λίμνες και ωκεανούς. Τα μικροπλαστικά ενέχουν κινδύνους για τους υδρόβιους οργανισμούς και τα οικοσυστήματα, καθώς και πιθανές απειλές για την ανθρώπινη υγεία μέσω της κατάποσης μολυσμένων θαλασσινών (Adeola et al., 2022).

Η διεργασία photo Fenton έχει διερευνηθεί ως μια πιθανή τεχνολογία για τον μετριασμό της ρύπανσης από μικροπλαστικά μέσω της αποδόμησης των πλαστικών πολυμερών σε μικρότερα, πιο βιοαποδομήσιμα οργανικά μόρια. Μελέτες έχουν διερευνήσει την εφαρμογή της Fenton για την αποδόμηση του τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET), του πολυπροπυλενίου (PP) και άλλων κοινών πλαστικών πολυμερών που βρίσκονται υδάτινα περιβάλλοντα. Με τη δημιουργία ριζών

υδροξυλίου υπό ακτινοβολία UV ή ορατού φωτός, η διαδικασία μπορεί να προωθήσει την οξειδωτική διάσπαση των πολυμερών αλυσίδων και να διευκολύνει την αποδόμηση των μικροπλαστικών σωματιδίων σε μη τοξικά παραπροϊόντα (Ramazani et al., 2018).

Η διεργασία photo Fenton είναι ιδιαίτερα σημαντική για διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, που κυμαίνονται από την αποκατάσταση μολυσμένων υπόγειων και βιομηχανικών λυμάτων έως την απομάκρυνση των ρύπων αναδυόμενου ενδιαφέροντος και των επίμονων οργανικών ρύπων. Αξιοποιώντας τις συνεργιστικές επιδράσεις της χημικής οξείδωσης και της φωτόλυσης, η διαδικασία μπορεί να αποδομήσει αποτελεσματικά ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων, συμβάλλοντας στην προστασία των υδάτινων πόρων και των οικοσυστημάτων. Απαιτούνται συνεχείς προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης για τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας, την αντιμετώπιση των τεχνικών προκλήσεων και την επέκταση της δυνατότητας εφαρμογής της Fenton σε διάφορα σενάρια περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Αξιοποιώντας τις δυνατότητες αυτής της καινοτόμου τεχνολογίας, οι ερευνητές και οι περιβαλλοντολόγοι μπορούν να εργαστούν προς την κατεύθυνση βιώσιμων λύσεων για τον μετριασμό της ρύπανσης και τη διαφύλαξη της περιβαλλοντικής υγείας (Oliveira et al., 2012).

2. Πειραματική διαδικασία

2.1 Υλικά και Μέθοδοι

Η πειραματική διαδικασία για τη διεξαγωγή της διεργασίας photo Fenton περιλαμβάνει την προετοιμασία αντιδραστηρίων, τη ρύθμιση των δοχείων αντίδρασης, τις συνθήκες ακτινοβολήσης και τις αναλυτικές μεθόδους για την παρακολούθηση της αποδόμησης των οργανικών ρύπων. Αυτή η ενότητα περιγράφει τα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική έρευνα, συμπεριλαμβανομένων λεπτομερειών για την παρασκευή διαλυμάτων, τη ρύθμιση των συστημάτων αντίδρασης και τις τεχνικές μέτρησης.

Υλικά

1. Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2): Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου υψηλής καθαρότητας (30% w/w) χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικός παράγοντας στη διεργασία photo Fenton. Το διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου αποθηκεύτηκε σε αδιαφανή

δοχεία για να αποτραπεί η αποδόμηση του από την έκθεση στο φως (Abelon et al., 2016).

2. Θεικός σίδηρος ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): Ο επταένυδρος θεικός σίδηρος χρησιμοποιήθηκε ως πηγή καταλύτη σιδήρου (Fe^{2+}) στην Αντίδραση Fenton. Ο θεικός σίδηρος διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό για να παρασκευαστεί ένα αποθεματικό διάλυμα με γνωστή συγκέντρωση.

3. Διάλυμα οργανικού ρύπου: Ένα συνθετικό διάλυμα που περιέχει τον οργανικό ρύπο στόχο, όπως μια χρωστική μοντέλου ή μια φαρμακευτική ένωση, παρασκευάστηκε με διάλυση της κατάλληλης ποσότητας της ένωσης σε απιονισμένο νερό ή σε κατάλληλο διαλύτη (Abelon et al., 2010).

4. Ρυθμιστικά διαλύματα: Ρυθμισμένα διαλύματα με συγκεκριμένες τιμές pH παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας κατάλληλα ρυθμιστικά συστήματα, όπως ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (pH 5-7) ή ρυθμιστικό διάλυμα οξικών (pH 3-5), για τον έλεγχο του pH της αντίδρασης κατά τη διεργασία photo Fenton.

5. Αναλυτικά πρότυπα: Τα αναλυτικά πρότυπα του οργανικού ρύπου στόχου χρησιμοποιήθηκαν για σκοπούς βαθμονόμησης και ποσοτικού προσδιορισμού σε αναλυτικές μετρήσεις, όπως υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) ή φασματοσκοπία UV-Vis (Freitas et al., 2024).

6. Κυψελίδες χαλαζία: Κυψελίδες χαλαζία με κατάλληλα μήκη διαδρομής (π.χ. 1 cm) χρησιμοποιήθηκαν για φασματοσκοπική ανάλυση UV-Vis δειγμάτων αντίδρασης για τη μέτρηση των αλλαγών στην απορρόφηση με την πάροδο του χρόνου.

7. Πηγή φωτός: Μια λάμπα UV ή πηγή ορατού φωτός με κατάλληλη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβολήση του μίγματος αντίδρασης κατά τη διεργασία photo Fenton.

Η φωτοαντίδραση Fenton διεξήχθη σε δοχείο αντίδρασης χαλαζία ή γυαλί με επαρκή όγκο για να φιλοξενήσει το μίγμα της αντίδρασης και να επιτρέψει την ανάμιξη και την ακτινοβολήση. Το δοχείο αντίδρασης ήταν εξοπλισμένο με μαγνητικό αναδευτήρα για

συνεχή ανάδευση του μίγματος αντίδρασης κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης. Το δοχείο αντίδρασης τοποθετήθηκε σε άμεση γειτνίαση με μια λάμπα UV ή μια πηγή ορατού φωτός, τοποθετημένη ώστε να διασφαλίζεται η ομοιόμορφη ακτινοβολία του μίγματος της αντίδρασης. Λήφθηκε μέριμνα για να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα εξασθένησης του φωτός και σκίασης μέσα στο δοχείο αντίδρασης για να μεγιστοποιηθεί η ροή φωτονίων και να διευκολυνθεί η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (Barnette et al., 2011).

Η θερμοκρασία της αντίδρασης παρακολουθήθηκε και ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας λουτρό νερού ή θερμοστατικό σύστημα θέρμανσης/ψύξης για να διατηρηθεί η επιθυμητή θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ο έλεγχος θερμοκρασίας είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση συνεπούς κινητικής αντίδρασης και την ελαχιστοποίηση των εξαρτώμενων από τη θερμοκρασία διακυμάνσεων στους ρυθμούς αντίδρασης. Επίσης, η πρόοδος της φωτοαντίδρασης Fenton παρακολουθήθηκε με την πάροδο του χρόνου με δειγματοληψία κλασμάτων από το μείγμα αντίδρασης σε τακτά χρονικά διαστήματα. Αναλυτικές μετρήσεις, όπως φασματοσκοπία UV-Vis, HPLC ή χημικοί προσδιορισμοί, πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα της αντίδρασης για να ποσοτικοποιηθούν οι αλλαγές στη συγκέντρωση του οργανικού ρύπου στόχου και των ενδιάμεσων της αντίδρασης (Stefan, 2017).

Το μίγμα της αντίδρασης παρασκευάστηκε με ανάμειξη κατάλληλων όγκων διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, διαλύματος θεικού σιδήρου, ρυθμισμένου διαλύματος και του διαλύματος οργανικού ρύπου στο δοχείο αντίδρασης. Οι συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου, θεικού σιδήρου και ρυθμιστικού διαλύματος βελτιστοποιήθηκαν με βάση τα πειράματα και τις συνθήκες αντίδρασης στόχου (Wagner & Nicell, 2002).

Το pH του μίγματος της αντίδρασης ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα οξέος ή βάσης για να διασφαλιστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την αντίδραση Fenton. Η ρύθμιση του pH είναι κρίσιμη για τον έλεγχο της ειδογένεσης των ειδών σιδήρου, της σταθερότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου και της δραστηριότητας των ριζών υδροξυλίου. Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετήθηκε κάτω από τη λάμπα UV ή την πηγή ορατού φωτός και ξεκίνησε η ακτινοβολία για να ενεργοποιηθεί το υπεροξείδιο του υδρογόνου και να προωθηθεί η παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Η ακτινοβολήση διεξήχθη για μια προκαθορισμένη διάρκεια, που κυμαίνεται τυπικά από λεπτά έως ώρες, ανάλογα με την κινητική της αντίδρασης και την κινητική αποδόμησης του οργανικού ρύπου στόχου.

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία περιοδικά από το μείγμα αντίδρασης σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα χρησιμοποιώντας μια σύριγγα ή μια πιπέτα. Τα δείγματα επεξεργάστηκαν κατάλληλα αμέσως μετά την δειγματοληψία για να διακοπεί η κινητική της αντίδρασης και την σταθεροποίηση των ενδιάμεσων αντιδράσεων. Αναλυτικές μετρήσεις, όπως φασματοσκοπία UV-Vis, HPLC ή χημικοί προσδιορισμοί, πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα της αντίδρασης για να ποσοτικοποιηθούν οι αλλαγές στη συγκέντρωση του οργανικού ρύπου στόχου και των ενδιάμεσων της αντίδρασης (Rao et al., 2020).

Τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν από αναλυτικές μετρήσεις αναλύθηκαν για την αξιολόγηση της προόδου της φωτοαντίδρασης Fenton, τον προσδιορισμό της κινητικής αντίδρασης και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της αποδόμησης των οργανικών ρύπων. Οι τεχνικές κινητικής μοντελοποίησης και προσαρμογής της καμπύλης μπορούν να εφαρμοστούν σε πειραματικά δεδομένα για την εξαγωγή των σταθερών και του ρυθμού αποδόμησης. Οι πειραματικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, του pH, της θερμοκρασίας και της έντασης ακτινοβολίας, βελτιστοποιήθηκαν επαναληπτικά με βάση πειραματικά αποτελέσματα για να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας photo Fenton. Πειράματα επικύρωσης διεξήχθησαν για να επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα και η αξιοπιστία των πειραματικών ευρημάτων υπό διαφορετικές συνθήκες (Wagner et al., 2002).

Όλο το προσωπικό που εμπλέκεται στις πειραματικές εργασίες έπρεπε να φορά τα κατάλληλα ΜΑΠ (μέσα ατομικής προστασίας), όπως προστατευτικά γυαλιά, ρόμπες εργαστηρίου και γάντια, για την προστασία από πιθανούς κινδύνους που σχετίζονται με χημικά αντιδραστήρια και την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη σε καλά αεριζόμενο εργαστηριακό περιβάλλον για να ελαχιστοποιηθεί η έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους και αναθυμιάσεις που παράγονται κατά τη διάρκεια χημικών αντιδράσεων. Παρατηρήθηκε προσεκτικός χειρισμός και αποθήκευση χημικών αντιδραστηρίων για την αποφυγή διαρροών ή τυχαίας έκθεσης. Οι χημικές ουσίες αποθηκεύτηκαν σε καθορισμένους χώρους με κατάλληλη επισήμανση και δελτία δεδομένων ασφαλείας (SDS) άμεσα διαθέσιμα.

Αξίζει επίσης να σημειώσουμε ότι λήφθηκαν προφυλάξεις για την προστασία του προσωπικού από την άμεση έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιώντας περιβλήματα ασφαλείας γύρω από τη διάταξη ακτινοβολίας. Ενδύματα προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία και αντηλιακό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την

προστασία του εκτεθειμένου δέρματος από την υπεριώδη ακτινοβολία. Καθιερώθηκαν και κοινοποιήθηκαν σε όλο το προσωπικό που εμπλέκεται στις πειραματικές εργασίες, διαδικασίες αντιμετώπισης έκτακτης ανάγκης, συμπεριλαμβανομένων των πρωτοκόλλων καθαρισμού διαρροών, των μέτρων πρώτων βοηθειών και των οδών εκκένωσης. Σταθμοί πλύσης ματιών έκτακτης ανάγκης, ντους ασφαλείας και πυροσβεστήρες ήταν εύκολα προσβάσιμοι στο εργαστήριο (Pedersen & Pedersen, 2012).

Χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλυτικές τεχνικές για την παρακολούθηση της προόδου της διεργασίας photo Fenton και την ποσοτικοποίηση των αλλαγών στη συγκέντρωση του οργανικού ρύπου στόχου. Χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία UV-Vis για τη μέτρηση των αλλαγών στο φάσμα απορρόφησης του μείγματος αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου. Καταγράφηκαν μετρήσεις απορρόφησης σε συγκεκριμένα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στα μέγιστα απορρόφησης του οργανικού ρύπου στόχου για την παρακολούθηση της κινητικής αποδόμησής του (Liu et al., 2016).

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση HPLC για τον διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό μεμονωμένων συστατικών στο μείγμα της αντίδρασης, συμπεριλαμβανομένου του οργανικού ρύπου στόχου και των ενδιάμεσων της αντίδρασης. Για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν αναλυτικά πρότυπα της ένωσης στόχου και ενσωματώθηκαν χρωματογραφικές κορυφές για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της ένωσης. Χημικές αναλύσεις, όπως η διεργασία Fenton ή οι χρωματομετρικές μέθοδοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό δραστικών ειδών, όπως ρίζες υδροξυλίου ή υπεροξειδίου του υδρογόνου, που δημιουργούνται κατά τη διεργασία photo Fenton. Αυτές οι αναλύσεις τυπικά περιλαμβάνουν τη χρήση ειδικών αντιδραστηρίων που υφίστανται χρωματομετρικές αντιδράσεις με το είδος-στόχο, προκαλώντας μετρήσιμες αλλαγές στην απορρόφηση ή τον φθορισμό (Beduli et al., 2011).

Η φασματομετρία μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό και τον χαρακτηρισμό παραπροϊόντων αποδόμησης και ενδιάμεσων που σχηματίζονται κατά τη διεργασία photo Fenton. Η ανάλυση MS παρέχει πληροφορίες για τη μοριακή δομή, τα πρότυπα κατακερματισμού και τις αναλογίες μάζας προς φορτίο των ανιχνευόμενων ενώσεων, επιτρέποντας την αποσαφήνιση των οδών αντίδρασης και των μηχανισμών αποδόμησης. Η ανάλυση TOC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση των αλλαγών στη συνολική περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα του μείγματος αντίδρασης πριν και μετά τη διεργασία photo Fenton. Οι αναλυτές TOC οξειδώνουν τον οργανικό άνθρακα

σε διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο στη συνέχεια ποσοτικοποιείται με ανίχνευση υπερύθρων χωρίς διασπορά (NDIR), παρέχοντας ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας αφαίρεσης οργανικών ρύπων (Voloshin & Lawal, 2009).

Η πειραματική διαδικασία για τη διεξαγωγή της διεργασίας photo Fenton περιλαμβάνει την προσεκτική προετοιμασία των αντιδραστηρίων, τη ρύθμιση των δοχείων αντίδρασης, την έναρξη της ακτινοβολίας και την αναλυτική παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης. Ακολουθώντας τυποποιημένα πρωτόκολλα και προφυλάξεις ασφαλείας, οι ερευνητές μπορούν να διερευνήσουν αποτελεσματικά την αποδόμηση των οργανικών ρύπων και να αξιολογήσουν την αποτελεσματικότητα της Fenton για εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Αναλυτικές μέθοδοι όπως η UV-V είναι η φασματοσκοπία, η HPLC, οι χημικές δοκιμασίες, η φασματομετρία μάζας και η ανάλυση TOC παρέχουν πολύτιμες γνώσεις για την κινητική αντίδρασης, τους μηχανισμούς αποδόμησης και την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ρύπων, επιτρέποντας τη λήψη τεκμηριωμένων αποφάσεων και τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών επεξεργασίας. Οι συνεχείς προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης στην πειραματική μεθοδολογία και τις αναλυτικές τεχνικές θα προωθήσουν περαιτέρω την κατανόησή μας για τη διεργασία photo Fenton και τις δυνατότητές της για βιώσιμη επεξεργασία νερού και λυμάτων (González-López et al., 2016).

2.2 Παρασκευή Διαλυμάτων Φθοριοκινολόνης

Η παρασκευή διαλυμάτων φθοριοκινολόνης είναι ένα κρίσιμο βήμα σε πειραματικές μελέτες που στοχεύουν στη διερεύνηση της απομάκρυνσης αυτών των αντιβιοτικών από υδατικές μήτρες χρησιμοποιώντας διαδικασίες όπως η διεργασία photo Fenton. Οι φθοριοκινολόνες, μια κατηγορία αντιβιοτικών ευρέος φάσματος, βρίσκονται συνήθως στα λύματα λόγω της ευρείας χρήσης τους στην ιατρική και την κτηνιατρική. Αυτή η ενότητα περιγράφει τις διαδικασίες για την παρασκευή διαλυμάτων φθοριοκινολόνης για χρήση σε πειραματικές μελέτες, συμπεριλαμβανομένης της επιλογής αντιβιοτικών, ζητημάτων διαλυτότητας και μέτρων ποιοτικού ελέγχου (Van Doorslaer, 2014).

Η επιλογή των αντιβιοτικών φθοριοκινολόνης για πειραματικές μελέτες εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των χημικών ιδιοτήτων τους, της περιβαλλοντικής συνάφειας και της διαθεσιμότητας αναλυτικών προτύπων. Οι κοινές φθοροκινολόνες που μελετήθηκαν στην περιβαλλοντική έρευνα περιλαμβάνουν τη σιπροφλοξασίνη, τη νορφλοξασίνη, την ενροφλοξασίνη και την

οφλοξασίνη, μεταξύ άλλων. Αυτά τα αντιβιοτικά διαφέρουν ως προς τη μοριακή τους δομή, τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την αντιμικροβιακή τους δράση, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά τους κατά τις διαδικασίες επεξεργασίας νερού (Pirsaheb et al., 2023).

Τα αναλυτικά πρότυπα των αντιβιοτικών φθοροκινολόνης είναι απαραίτητα για την παρασκευή διαλυμάτων βαθμονόμησης, την επικύρωση αναλυτικών μεθόδων και τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αντιβιοτικών σε περιβαλλοντικά δείγματα. Πρότυπα υψηλής καθαρότητας φθοροκινολονών είναι εμπορικά διαθέσιμα από αξιόπιστους προμηθευτές και θα πρέπει να λαμβάνονται σε στερεά μορφή για την ακριβή παρασκευή των αποθεμάτων διαλυμάτων. Η καθαρότητα και η αυθεντικότητα των αναλυτικών προτύπων θα πρέπει να επαληθεύονται μέσω πιστοποιητικού ανάλυσης (CoA) που παρέχεται από τον προμηθευτή (Berruti, 2022).

Η διαλυτότητα των αντιβιοτικών φθοροκινολόνης σε υδατικά διαλύματα ποικίλλει ανάλογα με τη χημική τους δομή, τις λειτουργικές ομάδες και τις συνθήκες pH. Ορισμένες φθοροκινολόνες παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα σε καθαρό νερό λόγω της υδρόφοβης φύσης τους, η οποία μπορεί να απαιτεί τη χρήση συνδιαλυτών ή επιφανειοδραστικών για την ενίσχυση της διαλυτότητας. Θα πρέπει να διεξαχθούν μελέτες διαλυτότητας για τον προσδιορισμό της μέγιστης επιτεύξιμης συγκέντρωσης φθοροκινολόνης σε διάλυμα υπό πειραματικές συνθήκες (Ferro, 2016).

Τα αναλυτικά πρότυπα αντιβιοτικών φθοροκινολόνης ζυγίζονται με ακρίβεια χρησιμοποιώντας αναλυτικό ζυγό για την παρασκευή διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Πρέπει να δίνεται προσοχή στον χειρισμό των στερεών προτύπων με καθαρές, στεγνές σπάτουλες ή μεζούρες για την αποφυγή μόλυνσης και τη διασφάλιση της ακρίβειας στη ζύγιση. Η ζυγισμένη ποσότητα του αναλυτικού προτύπου φθοροκινολόνης διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη για να παρασκευαστεί το αποθεματικό διάλυμα. Οι κοινοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή διαλυμάτων φθοροκινολόνης περιλαμβάνουν απιονισμένο νερό, μεθανόλη, αιθανόλη ή ακετονιτρίλιο, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά διαλυτότητας του αντιβιοτικού και τη συμβατότητα με αναλυτικές μεθόδους (Teribia Casado, 2022).

Η διαδικασία διάλυσης μπορεί να διευκολυνθεί με ήπια θέρμανση, υπερήχηση ή μαγνητική ανάδευση για να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη διασπορά του αντιβιοτικού στον διαλύτη. Η επεξεργασία με υπερήχους βοηθά στη διάσπαση τυχόν συσσωματωμάτων ή σωματιδίων και προωθεί την ταχεία διάλυση του στερεού προτύπου. Το αποθεματικό διάλυμα που προκύπτει φιλτράρεται μέσω ενός φίλτρου

μεμβράνης (π.χ. μέγεθος πόρων 0,22 μm) για να αφαιρεθούν τυχόν αδιάλυτα σωματίδια ή ακαθαρσίες που μπορεί να επηρεάσουν τις αναλυτικές μετρήσεις. Το φιλτραρισμένο αποθεματικό διάλυμα στη συνέχεια μεταφέρεται σε καθαρά, επισημασμένα φιαλίδια ή δοχεία και αποθηκεύεται σε κατάλληλες συνθήκες, όπως ψύξη ή προστασία από το φως, για να διατηρηθεί η σταθερότητα και να αποφευχθεί η αποδόμηση. Τα μέτρα ποιοτικού ελέγχου είναι απαραίτητα για τη διασφάλιση της ακρίβειας και της αξιοπιστίας των διαλυμάτων φθοροκινολόνης που παρασκευάζονται για πειραματικές μελέτες (Malakootian et al., 2019). Τα μέτρα αυτά περιλαμβάνουν:

1. Καμπύλες βαθμονόμησης

Οι καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας τυπικά διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων φθοροκινολόνης για να δημιουργηθεί μια γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης της αναλυόμενης ουσίας και της αναλυτικής απόκρισης (π.χ. απορρόφηση ή περιοχή κορυφής). Οι καμπύλες βαθμονόμησης χρησιμοποιούνται για την ποσοτική ανάλυση των συγκεντρώσεων φθοροκινολόνης σε περιβαλλοντικά δείγματα με βάση την απόκρισή τους σε αναλυτικές μεθόδους όπως η φασματοσκοπία UV-Vis ή η HPLC (Μηνιώτη, 2010).

2. Κενά στοιχεία ελέγχου

Τα τυφλά δείγματα ελέγχου, που αποτελούνται από διαλύτη ή μήτρα χωρίς την αναλυόμενη ουσία, παρασκευάζονται και αναλύονται μαζί με διαλύματα δειγμάτων για να ληφθούν υπόψη οι παρεμβολές περιβάλλοντος και ο θόρυβος του οργάνου. Τα λευκά στοιχεία ελέγχου βοηθούν στην αξιολόγηση του βασικού σήματος και διασφαλίζουν την ειδικότητα των αναλυτικών μετρήσεων για την ανίχνευση αντιβιοτικών φθοροκινολόνης.

3. Πειράματα Spiking

Τα πειράματα εμβολιασμού περιλαμβάνουν την προσθήκη γνωστών συγκεντρώσεων προτύπων φθοροκινολόνης σε περιβαλλοντικά δείγματα ή διαλύματα που ταιριάζουν με μήτρα για την αξιολόγηση των επιδράσεων ανάκτησης και μήτρας σε αναλυτικές μεθόδους (Καρακωνσταντής, 2012).

4. Επικύρωση μεθόδου

Οι αναλυτικές μέθοδοι για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της φθοριοκινολόνης θα πρέπει να επικυρώνονται σύμφωνα με καθιερωμένες κατευθυντήριες γραμμές και πρωτόκολλα, όπως αυτά που περιγράφονται από ρυθμιστικούς φορείς ή επιστημονικούς οργανισμούς (π.χ. US EPA, ISO). Η επικύρωση της μεθόδου περιλαμβάνει την αξιολόγηση παραμέτρων όπως η γραμμικότητα, η ακρίβεια, η ακρίβεια, τα όρια ανίχνευσης και τα όρια ποσοτικοποίησης για να διασφαλιστεί η αξιοπιστία και η ευρωστία της αναλυτικής μεθόδου (Δεσύπρης, 2017).

Η παρασκευή διαλυμάτων φθοριοκινολόνης είναι μια κρίσιμη πτυχή των πειραματικών μελετών που διερευνούν την τύχη και τη συμπεριφορά αυτών των αντιβιοτικών σε υδατικά περιβάλλοντα. Ακολουθώντας τυποποιημένες διαδικασίες για την επιλογή αντιβιοτικών, την προετοιμασία αποθεμάτων διαλυμάτων και την εφαρμογή μέτρων ποιοτικού ελέγχου, οι ερευνητές μπορούν να εξασφαλίσουν την ακρίβεια, την αξιοπιστία και την αναπαραγωγιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων. Τα μέτρα ποιοτικού ελέγχου, όπως οι καμπύλες βαθμονόμησης, τα τυφλά μάρτυρες, τα πειράματα αιχμής και η επικύρωση μεθόδων είναι απαραίτητα για την επικύρωση αναλυτικών μεθόδων και τη λήψη ακριβών ποσοτικών δεδομένων σχετικά με τις συγκεντρώσεις φθοριοκινολόνης σε περιβαλλοντικά δείγματα. Μέσω της σχολαστικής προετοιμασίας και της διασφάλισης ποιότητας, οι ερευνητές μπορούν να προωθήσουν την κατανόησή μας για τη ρύπανση από φθοριοκινολόνες και να αναπτύξουν αποτελεσματικές στρατηγικές για τον μετριασμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεών τους (Μεσίρη, 2023).

2.3 Εκτέλεση πειραμάτων Photo-Fenton

Η διεξαγωγή πειραμάτων photo-Fenton περιλαμβάνει τη συστηματική εκτέλεση αντιδράσεων που έχουν σχεδιαστεί για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας photo-Fenton στην αποδόμηση οργανικών ρύπων, όπως οι φθοροκινολόνες, σε υδατικές μήτρες. Αυτή η ενότητα περιγράφει τη συνολική μεθοδολογία και τα διαδικαστικά βήματα που απαιτούνται για τη διεξαγωγή πειραμάτων photo-Fenton, που περιλαμβάνουν τη ρύθμιση συστημάτων αντίδρασης, συνθήκες ακτινοβολίας, πρωτόκολλα δειγματοληψίας και αναλυτικές τεχνικές για την παρακολούθηση της αποδόμησης ρύπων (Tironó et al., 2013).

Η επιλογή των δοχείων αντίδρασης εξαρτάται από πειραματικές τις απαιτήσεις, όπως ο όγκος του δείγματος, οι ανάγκες ανάδευσης και η συμβατότητα σε αναλυτικές τεχνικές. Οι κοινές επιλογές περιλαμβάνουν ποτήρια ζέσεως από βοριοπυριτικό γυαλί, κυψελίδες χαλαζία ή προσαρμοσμένους αντιδραστήρες εξοπλισμένους με μηχανισμούς ανάδευσης και παράθυρα μετάδοσης φωτός. Ένα σύστημα ακτινοβολίας που περιλαμβάνει λάμπα UV ή πηγή ορατού φωτός είναι απαραίτητο για την έναρξη της αντίδρασης photo-Fenton. Ο λαμπτήρας θα πρέπει να εκπέμπει μήκη κύματος εντός του εύρους που είναι κατάλληλο για την ενεργοποίηση του φωτοευαισθητοποιητή (π.χ. ιόν σιδήρου) και τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS), όπως οι ρίζες υδροξυλίου (Rozas et al., 2010).

Ο ακριβής έλεγχος θερμοκρασίας είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση των συνθηκών αντίδρασης και τη διασφάλιση της αναπαραγωγιμότητας. Ένα λουτρό νερού ή ένα θερμοστατικό σύστημα θέρμανσης/ψύξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του δοχείου αντίδρασης καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η συνεχής ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης προάγει την ομοιόμορφη διασπορά των αντιδρώντων και ενισχύει τη μεταφορά μάζας, διευκολύνοντας την αποτελεσματική αποδόμηση των ρύπων. Ένας μαγνητικός αναδευτήρας εξοπλισμένος με μια ράβδο ανάδευσης χρησιμοποιείται συνήθως για να παρέχει ήπια ανάμειξη κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης (Torrades et al., 2014).

Πειραματική διαδικασία

1. Παρασκευή του μίγματος αντίδρασης

Παρασκευή αντιδρώντων: Συνδυάζουμε τους επιθυμητούς όγκους διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), διάλυμα θειικού σιδήρου ($FeSO_4$), ρυθμισμένο διάλυμα (pH προσαρμοσμένο στο επιθυμητό επίπεδο) και πρότυπο διάλυμα φθοροκινολόνης (ή δείγμα περιβαλλοντικού δείγματος) στο δοχείο αντίδρασης. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων θα πρέπει να βελτιστοποιούνται με βάση προκαταρκτικές μελέτες και την επιθυμητή κινητική αντίδρασης.

Ρύθμιση pH: Ρυθμίζουμε το pH του μείγματος αντίδρασης στην επιθυμητή τιμή χρησιμοποιώντας διαλύματα οξέος ή βάσης για να βελτιστοποιήσουμε την αντίδραση Fenton και να εξασφαλίσουμε αποτελεσματική παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Το

βέλτιστο εύρος pH για τη διαδικασία photo-Fenton κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 2,5 και 4,0, ανάλογα με τον συγκεκριμένο ρύπο και τις πειραματικές συνθήκες.

Υπερήχηση και ανάμιξη: Διασφαλίζουμε την πλήρη ανάμιξη των συστατικών της αντίδρασης με ανάδευση ή ήπια υπερήχηση για να επιτευχθεί ομοιογένεια και να διευκολυνθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντιδρώντων. Η επεξεργασία με υπερήχους βοηθά στη διασπορά τυχόν φυσαλίδων αέρα και προωθεί τη διάλυση στερεών αντιδραστηρίων, όπως ο θειικός σίδηρος (Módenes et al., 2012).

2. Έναρξη Ακτινοβολήσης

Τοποθέτηση του δοχείου αντίδρασης: Τοποθετούμε το δοχείο αντίδρασης που περιέχει το παρασκευασμένο μείγμα κάτω από τη λάμπα UV ή την πηγή ορατού φωτός, διασφαλίζοντας τη βέλτιστη έκθεση σε ακτινοβολία φωτός. Ρυθμίζουμε την απόσταση μεταξύ του λαμπτήρα και του δοχείου αντίδρασης για να επιτύχουμε ομοιόμορφη ακτινοβολία.

Έναρξη ακτινοβολήσης: Ξεκινάμε την ακτινοβολήση του μείγματος αντίδρασης ανάβοντας τη λάμπα UV ή ενεργοποιώντας την πηγή ορατού φωτός. Παρακολουθούμε προσεκτικά τη διάρκεια της ακτινοβολίας, καθώς η παρατεταμένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση των φωτοευαίσθητοποιητών ή ανεπιθύμητες παρενέργειες (Pérez-Moya et al., 2008).

3. Πρωτόκολλο δειγματοληψίας

Χρονικά σημεία: Συλλέγουμε δείγματα του μείγματος της αντίδρασης σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα για να παρακολουθήσουμε την πρόοδο της αποδόμησης των ρύπων. Τα χρονικά σημεία θα πρέπει να επιλέγονται με βάση την αναμενόμενη κινητική της διεργασίας photo-Fenton και τον ρυθμό αποδόμησης του ρύπου στόχου.

Διακοπή της κινητικής της αντίδρασης: Χρησιμοποιούμε κατάλληλους παράγοντες σβέσης (π.χ.θειοθειικό νάτριο) για να σταματήσουμε την περαιτέρω κινητική της αντίδρασης και να σταθεροποιήσετε τα ενδιάμεσα της αντίδρασης. Η διακοπή της κινητικής της αντίδρασης αποτρέπει την υπερεκτίμηση της αποδόμησης των ρύπων λόγω της συνεχούς παραγωγής ROS (Torrades et al., 2003).

4. Αναλυτική Παρακολούθηση

Αναλυτικές τεχνικές: Αναλύουμε τα κλάσματα της σβησμένης αντίδρασης χρησιμοποιώντας κατάλληλες αναλυτικές τεχνικές για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ρύπων και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της αποδόμησης. Οι κοινές αναλυτικές μέθοδοι περιλαμβάνουν φασματοσκοπία UV-Vis, υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), φασματομετρία μάζας (MS) και ανάλυση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

Πρότυπα βαθμονόμησης: Προετοιμάζουμε πρότυπα βαθμονόμησης του ρύπου στόχου σε γνωστές συγκεντρώσεις για τη δημιουργία καμπυλών βαθμονόμησης για ποσοτική ανάλυση. Τα πρότυπα βαθμονόμησης θα πρέπει να καλύπτουν το αναμενόμενο εύρος συγκεντρώσεων του ρύπου στα δείγματα αντίδρασης (Romero et al., 2016).

5. Ανάλυση και Ερμηνεία Δεδομένων

Κινητική Μοντελοποίηση: Προσαρμόζουμε πειραματικά δεδομένα σε κατάλληλα κινητικά μοντέλα (π.χ. κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης ή ψευδο-δεύτερης τάξης) για τον προσδιορισμό των σταθερών ρυθμού αντίδρασης και την αξιολόγηση της κινητικής αποδόμησης του ρύπου. Η κινητική μοντελοποίηση παρέχει πληροφορίες σε μηχανισμούς αντίδρασης και στάδια περιορισμού του ρυθμού.

Ποσοτικοποίηση της αποδόμησης: Υπολογίζουμε την έκταση της αποδόμησης ρύπων με βάση τις αλλαγές στη συγκέντρωση ρύπων με την πάροδο του χρόνου, όπως προσδιορίζεται από αναλυτικές μετρήσεις. Εκφράζουμε την αποτελεσματικότητα αποδόμησης ως το ποσοστό του ρύπου που αφαιρέθηκε σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση (Gernjak et al., 2006).

Αξίζει να αναφέρουμε επίσης τα μέτρα ασφαλείας ως ακολούθως:

Εξοπλισμός ατομικής προστασίας (ΜΑΠ): Φοράμε κατάλληλα ΜΑΠ, συμπεριλαμβανομένων προστατευτικών γυαλιών, ρομπών εργαστηρίου και γαντιών, για προστασία από πιτσιλίσματα χημικών και έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Αερισμός: Πραγματοποιούμε πειράματα σε καλά αεριζόμενο απορροφητήρα εργαστηρίου για να ελαχιστοποιήσουμε την έκθεση σε αναθυμιάσεις και ατμοσφαιρικούς ρύπους που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία: Προστατεύουμε το προσωπικό από την άμεση έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιώντας ασπίδες που εμποδίζουν την υπεριώδη ακτινοβολία ή περιβλήματα ασφαλείας για να αποτρέψετε τη βλάβη των ματιών και του δέρματος (Ghiselli et al., 2004).

Διαδικασίες έκτακτης ανάγκης: Εξοικείωση του προσωπικού με τις διαδικασίες αντιμετώπισης καταστάσεων έκτακτης ανάγκης, συμπεριλαμβανομένων των πρωτοκόλλων καθαρισμού διαρροών, των μέτρων πρώτων βοηθειών και των οδών εκκένωσης, για να διασφαλιστεί η άμεση δράση σε περίπτωση ατυχημάτων ή ατυχημάτων.

Η εκτέλεση πειραμάτων photo-Fenton περιλαμβάνει σχολαστικό σχεδιασμό, εκτέλεση και ανάλυση για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας photo-Fenton στην αποδόμηση οργανικών ρύπων σε υδατικά περιβάλλοντα. Ακολουθώντας τυποποιημένες διαδικασίες για τη ρύθμιση της αντίδρασης, τις συνθήκες ακτινοβολήσεως, τα πρωτόκολλα δειγματοληψίας και τις αναλυτικές τεχνικές, οι ερευνητές μπορούν να λάβουν αξιόπιστα δεδομένα για την κινητική αποδόμησης ρύπων και να αξιολογήσουν τη σκοπιμότητα της επεξεργασίας photo-Fenton για εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Η αυστηρή τήρηση των προφυλάξεων ασφαλείας είναι απαραίτητη για την προστασία του προσωπικού και τον μετριασμό των πιθανών κινδύνων που σχετίζονται με τα χημικά αντιδραστήρια και την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία. Μέσω συστηματικών πειραματισμών και ανάλυσης δεδομένων, οι ερευνητές μπορούν να βελτιώσουν την κατανόησή μας για τις διαδικασίες photo-Fenton και να συμβάλουν στην ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών επεξεργασίας νερού (Baburonnusami & Muthukumar, 2011).

2.4 Συνθήκες και Παραμετροποίηση Πειραμάτων

Η επιτυχής εφαρμογή των πειραμάτων photo-Fenton για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από υδατικές μήτρες απαιτεί προσεκτική εξέταση διαφόρων πειραματικών συνθηκών και παραμέτρων. Αυτή η ενότητα αναλύει τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την κινητική της διαδικασίας photo-Fenton, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, του pH, της έντασης ακτινοβολίας, του χρόνου αντίδρασης και της θερμοκρασίας.

Οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και του ιόντος σιδήρου (Fe^{2+}) είναι κρίσιμοι και καθοριστικοί παράγοντες της κινητικής της αντίδρασης φωτο-Fenton και της αποτελεσματικότητας της αποδόμησης των ρύπων. Θα πρέπει να επιλέγονται οι βέλτιστες συγκεντρώσεις για τη μεγιστοποίηση της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) αποφεύγοντας την υπερβολική κατανάλωση αντιδραστήριου και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως οι ρίζες υδροξυλαμίνης και υδροϋπεροξειδίου (Κομνίτσας & Ξενίδης, 2001).

H_2O_2 Συγκέντρωση: Υψηλότερες συγκεντρώσεις H_2O_2 γενικά έχουν ως αποτέλεσμα ενισχυμένη παραγωγή $\bullet\text{OH}$ και ταχύτερη αποδόμηση των FQ. Ωστόσο, οι υπερβολικές συγκεντρώσεις H_2O_2 μπορεί να οδηγήσουν στην αποσύνθεση των ενδιάμεσων FQ και στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου, απαιτώντας προσεκτική βελτιστοποίηση για την επίτευξη της επιθυμητής ισορροπίας μεταξύ της κινητικής αντίδρασης και της κατανάλωσης του αντιδραστήριου.

Η παρουσία ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) ως καταλύτη είναι απαραίτητη για την έναρξη της αντίδρασης Fenton και τη διευκόλυνση της δημιουργίας ριζών $\bullet\text{OH}$ από H_2O_2 . Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις Fe^{2+} θα πρέπει να επιλέγονται για να μεγιστοποιηθεί η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα τον κίνδυνο δηλητηρίασης από καταλύτη και καθίζησης σιδήρου. Οι υπερβολικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} μπορεί να οδηγήσουν στην παραγωγή δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS) και να προάγουν την αποδόμηση του FQ μέσω οδών που δεν είναι μέσω της αντίδρασης Fenton (Παπαδοπούλου, 2017). Είναι απαραίτητη η εύρεση της κατάλληλης αναλογίας μεταξύ σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Το pH του μέσου αντίδρασης παίζει κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της ειδογένεσης των FQs, της σταθερότητας των δραστικών ενδιάμεσων και του ρυθμού δημιουργίας ριζών υδροξυλίου. Η διεργασία photo-Fenton διεξάγεται συνήθως υπό όξινες συνθήκες (pH 2,5-4,0) για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της παραγωγής $\bullet\text{OH}$ και να ενισχυθούν οι ρυθμοί αποδόμησης των ρύπων.

Οι χαμηλές τιμές pH προάγουν την πρωτονίωση των ιόντων Fe^{2+} και ενισχύουν την δραστικότητα τους με το H_2O_2 , οδηγώντας σε αυξημένη παραγωγή $\bullet\text{OH}$ μέσω της αντίδρασης Fenton. Επιπλέον, οι όξινες συνθήκες ευνοούν την πρωτονίωση των μορίων FQ, διευκολύνοντας την οξείδωσή τους από ρίζες $\bullet\text{OH}$ και προάγοντας την αποδόμηση (Μπαμπούνης, 2018).

Το pH του μείγματος αντίδρασης μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας διαλύματα οξέος (π.χ. θειικό οξύ) ή βάσης (π.χ. υδροξείδιο του νατρίου) για να

επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο οξύτητας. Η παρακολούθηση και η προσαρμογή του pH κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι απαραίτητες για τη διατήρηση των βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης και τη διασφάλιση σταθερής απόδοσης.

Η ένταση και η διάρκεια της ακτινοβολίας επηρεάζουν τον ρυθμό φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την ενεργοποίηση φωτοευαισθητοποιητών (π.χ. Fe^{2+}) για τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS) όπως οι ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$). Η σωστή επιλογή των παραμέτρων ακτινοβολίας είναι κρίσιμη για την επίτευξη αποτελεσματικής υποβάθμισης των ρύπων, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα την κατανάλωση ενέργειας και τη φωτοαποδόμηση των ενδιάμεσων FQ (Kchalifa et al., 2006).

Οι αντιδράσεις Photo-Fenton μπορούν να ξεκινήσουν με χρήση πηγών UV ή ορατού φωτός, ανάλογα με τις ιδιότητες απορρόφησης του φωτοευαισθητοποιητή και του ρύπου στόχου. Η ακτινοβολία UV (π.χ., $\lambda = 254 \text{ nm}$) χρησιμοποιείται συνήθως για την ενεργοποίηση ιόντων Fe^{2+} και την έναρξη της αντίδρασης Fenton, ενώ η ακτινοβολία ορατού φωτός (π.χ. $\lambda = 400\text{-}600 \text{ nm}$) μπορεί να διεγείρει φωτοευαισθητοποιητές όπως σύμπλοκα σιδήρου για τη δημιουργία ROS.

Η ένταση της ακτινοβολίας φωτός θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί ώστε να επιτυγχάνεται η επαρκής ροή φωτονίων για παραγωγή ROS χωρίς να προκαλείται φωτοαποδόμηση των FQ ή φωτοευαισθητοποιητών. Η ένταση της ακτινοβολίας μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας την απόσταση μεταξύ της φωτεινής πηγής και του δοχείου αντίδρασης ή διαμορφώνοντας την ισχύ εξόδου της πηγής φωτός (Χατζησπύρου, 2014).

Η διάρκεια της αντίδρασης photo-Fenton καθορίζει την έκταση της αποδόμησης του FQ και την κινητική της απομάκρυνσης των ρύπων. Οι χρόνοι αντίδρασης θα πρέπει να βελτιστοποιούνται προσεκτικά για να επιτευχθεί πλήρης υποβάθμιση των στόχων FQ, ελαχιστοποιώντας ταυτόχρονα την κατανάλωση αντιδραστηρίων και ενεργειακών πόρων. Οι αντιδράσεις Photo-Fenton συνήθως παρουσιάζουν κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωση FQ, όπου ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανάλογος με την υπόλοιπη συγκέντρωση του ρύπου. Η πρόοδος της αντίδρασης μπορεί να παρακολουθηθεί με την πάροδο του χρόνου χρησιμοποιώντας αναλυτικές τεχνικές όπως HPLC, φασματοσκοπία UV-Vis ή φασματοσκοπία φθορισμού (Πασιαλάκου, 2013).

Οι χρόνοι αντίδρασης μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με παράγοντες όπως η συγκέντρωση FQ, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το pH και η ένταση της

ακτινοβολίας. Θα πρέπει να διεξάγονται μελέτες βελτιστοποίησης της αντίδρασης για τον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη του επιθυμητού επιπέδου αποδόμησης του ρύπου υπό συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Η θερμοκρασία του μέσου αντίδρασης επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης, τη διαλυτότητα των αντιδρώντων και τη σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων. Τα πειράματα Photo-Fenton διεξάγονται συνήθως σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή ελαφρώς υψηλές για την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης αποφεύγοντας τη θερμική αποδόμηση των FQ και των αντιδραστηρίων. Οι αντιδράσεις Photo-Fenton μπορούν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου (20-25°C) ή ελαφρώς αυξημένες θερμοκρασίες (~30-40°C) για ενίσχυση της κινητικής αντίδρασης χωρίς σημαντική εισαγωγή ενέργειας. Μέτρα ελέγχου της θερμοκρασίας, όπως λουτρά νερού ή θερμοστατικά συστήματα θέρμανσης/ψύξης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διατήρηση σταθερών συνθηκών αντίδρασης καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος (Λυμπερόπουλος, 2017).

Πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την αποφυγή υπερβολικών διακυμάνσεων της θερμοκρασίας ή παρατεταμένης έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες μπορεί να προάγουν τη θερμική αποσύνθεση FQ, αντιδραστηρίων ή ενδιάμεσων αντιδράσεων. Η παρακολούθηση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητοι για τη διασφάλιση αναπαραγωγίμων αποτελεσμάτων και την ελαχιστοποίηση του κινδύνου ανεπιθύμητων παρενεργειών (Θεόδωρος, 2015).

Η επιτυχής εκτέλεση των πειραμάτων photo-Fenton για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από υδατικές μήτρες απαιτεί προσεκτική βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών και παραμέτρων. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το pH, η ένταση της ακτινοβολίας, ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία παίζουν κρίσιμους ρόλους στον προσδιορισμό της κινητικής της αντίδρασης, της αποτελεσματικότητας της αποδόμησης των ρύπων και της συνολικής αποτελεσματικότητας της διαδικασίας photo-Fenton. Με τη συστηματική προσαρμογή και βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων, οι ερευνητές μπορούν να αναπτύξουν αποτελεσματικές και βιώσιμες στρατηγικές επεξεργασίας photo-Fenton για εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Οι συνεχείς ερευνητικές προσπάθειες που επικεντρώνονται στην κατανόηση των υποκείμενων μηχανισμών και στη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης θα προωθήσουν περαιτέρω τον τομέα της τεχνολογίας photo-Fenton και τις εφαρμογές της στην επεξεργασία νερού και λυμάτων (Νεοφύτου, 2022).

2.5 Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των φθοριοκινολονών

Οι φθοριοκινολόνες (FQs) είναι μια κατηγορία αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική και την κτηνιατρική. Ο ακριβής προσδιορισμός των συγκεντρώσεων FQ σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι ζωτικής σημασίας για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής τους τύχης, την παρακολούθηση της ποιότητας του νερού και την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών επεξεργασίας. Αυτή η ενότητα περιγράφει τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό των φθοριοκινολονών, συμπεριλαμβανομένων των αρχών, των πλεονεκτημάτων και των περιορισμών τους (Cheng et al., 2018).

Η HPLC είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη χρωματογραφική τεχνική που βασίζεται στον διαχωρισμό των αναλυτών σε μια υγρή κινητή φάση μέσω μιας στήλης. Οι FQ διαχωρίζονται με βάση τη διαφορετική τους αλληλεπίδραση με τη στατική φάση (π.χ., αντίστροφη φάση C18) και τη σύνθεση της κινητής φάσης (π.χ., υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα και οργανικό τροποποιητή). Τα πλεονεκτήματα έχουν ως εξής: Η HPLC προσφέρει εξαιρετική ευαισθησία για την ανίχνευση FQ σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες. Η HPLC μπορεί να διαχωρίσει τις FQ από τις παρεμβαλλόμενες ενώσεις που υπάρχουν σε περιβαλλοντικά δείγματα, παρέχοντας ακριβή ποσοτικοποίηση (Xu et al., 2021).

Όσον αφορά τους περιορισμούς η απόκτηση και η συντήρηση των συστημάτων HPLC μπορεί να είναι ακριβή, περιορίζοντας την πρόσβαση για ορισμένα εργαστήρια. Η λειτουργία και η συντήρηση οργάνων HPLC απαιτούν εξειδικευμένη εκπαίδευση και εξειδίκευση. Τα βήματα προετοιμασίας του δείγματος, όπως η εξαγωγή και ο καθαρισμός, μπορεί να είναι χρονοβόρα και εντατική. Το LC-MS συνδυάζει τις δυνατότητες διαχωρισμού της υγρής χρωματογραφίας με την ισχύ ανίχνευσης και αναγνώρισης της φασματομετρίας μάζας. Οι FQ που διαχωρίζονται με LC ιονίζονται και αναλύονται με βάση την αναλογία μάζας προς φορτίο (m/z) στο φασματομέτρο μάζας (Su et al., 2023).

Αξίζει να αναφέρουμε ότι το LC-MS παρέχει υψηλή ευαισθησία και εξειδίκευση για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των FQ. Η φασματομετρία μάζας επιτρέπει τη δομική επιβεβαίωση των FQ με βάση τα πρότυπα κατακερματισμού τους, ενισχύοντας την αναλυτική εμπιστοσύνη. Το LC-MS μπορεί να αναλύσει ταυτόχρονα πολλαπλά δείγματα FQ και να ταυτοποιήσει άγνωστα παραπροϊόντα που μπορούν να παραχθούν κατά την διεργασία (Lu et al., 2014).

Τα συστήματα LC-MS είναι πολύπλοκα και απαιτούν εξειδικευμένους χειριστές για λειτουργία, συντήρηση και ερμηνεία δεδομένων. Το αρχικό κόστος των οργάνων LC-MS και της συνεχούς συντήρησης μπορεί να είναι απαγορευτικό για ορισμένα εργαστήρια. Επιδράσεις μήτρας από σύνθετα περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να επηρεάσουν την απόδοση ιονισμού και τη χρωματογραφική απόδοση, απαιτώντας προσεκτική βελτιστοποίηση της μεθόδου (Lee, 2003).

Η φασματοφωτομετρία UV-Vis μετρά την απορρόφηση του υπεριώδους και του ορατού φωτός από τα FQ στο διάλυμα. Τα FQ εμφανίζουν χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης στην περιοχή UV-Vis, επιτρέποντας ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με βάση τις μετρήσεις απορρόφησης. Ακόμη, η φασματοφωτομετρία UV-Vis είναι μια απλή και οικονομικά αποδοτική τεχνική για τον γρήγορο προσδιορισμό των συγκεντρώσεων FQ στο διάλυμα. Τα φασματοφωτόμετρα UV-Vis είναι συνήθως διαθέσιμα στα περισσότερα εργαστήρια, διευκολύνοντας την ευρεία χρήση. Η ανάλυση UV-Vis απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία δείγματος και παρέχει γρήγορα αποτελέσματα, καθιστώντας την κατάλληλη για παρακολούθηση ρουτίνας. Η φασματοσκοπία UV-Vis ενδέχεται να μην έχει επιλεκτικότητα κατά την ανάλυση σύνθετων περιβαλλοντικών δειγμάτων με επικαλυπτόμενα φάσματα απορρόφησης (Shao et al., 2017).

Η ανίχνευση UV-Vis μπορεί να έχει περιορισμένη ευαισθησία για τον ποσοτικό προσδιορισμό των FQ σε επίπεδα ίχνους. Οι παρεμβαλλόμενες ενώσεις που υπάρχουν σε περιβαλλοντικά δείγματα μπορεί να επηρεάσουν την ακρίβεια των μετρήσεων UV-Vis, απαιτώντας προσεκτική προετοιμασία και ανάλυση δειγμάτων. Η φασματοσκοπία φθορισμού μετρά την εκπομπή φωτός φθορισμού από τις FQ κατά τη διέγερση με υπεριώδη ακτινοβολία ή ορατό φως. Οι FQ εμφανίζουν εγγενείς ιδιότητες φθορισμού, επιτρέποντας την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση με βάση την ένταση φθορισμού (Jiang et al., 2024).

Η φασματοσκοπία φθορισμού προσφέρει υψηλή ευαισθησία για την ανίχνευση FQ σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε περιβαλλοντικά δείγματα. Οι FQ εμφανίζουν συγκεκριμένες ιδιότητες φθορισμού που επιτρέπουν την επιλεκτική ανίχνευση και ποσοτικοποίηση, ακόμη και σε πολύπλοκες μήτρες. Οι μετρήσεις φθορισμού είναι γρήγορες και απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία δείγματος, επιτρέποντας ανάλυση υψηλής απόδοσης. Τα φασματοφωτόμετρα φθορισμού ενδέχεται να απαιτούν εξειδικευμένα άτομα και τεχνογνωσία για τη λειτουργία και τη συντήρηση (Su et al., 2022).

Οι μετρήσεις φθορισμού μπορεί να επηρεαστούν από πολύπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα λόγω παρεμποδίσεων από την υδατική μήτρα, που απαιτούν επικύρωση και βελτιστοποίηση της μεθόδου. Ο φθορισμός υποβάθρου από μήτρες δειγμάτων ή παρεμβλλόμενες ενώσεις μπορεί να επηρεάσει την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση FQ, απαιτώντας διόρθωση σήματος. Διατίθενται διάφορες αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των φθοριοκινολονών σε περιβαλλοντικά δείγματα, καθεμία με τα μοναδικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Η Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (LC-MS), φασματοφωτομετρία UV-Vis και φασματοσκοπία φθορισμού είναι οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων φθοριοκινολόνης σε υδατικές μήτρες. Η επιλογή μιας κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου εξαρτάται από παράγοντες όπως οι απαιτήσεις ευαισθησίας, η πολυπλοκότητα του δείγματος, τα διαθέσιμα όργανα και η τεχνογνωσία. Χρησιμοποιώντας ισχυρές αναλυτικές μεθόδους και μέτρα διασφάλισης ποιότητας, οι ερευνητές μπορούν να αξιολογήσουν με ακρίβεια τα επίπεδα μόλυνσης σε φθοριοκινολόνη στο περιβάλλον και να συμβάλουν σε αποτελεσματικές στρατηγικές περιβαλλοντικής παρακολούθησης και διαχείρισης (Li et al., 2013).

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Ανάλυση Δεδομένων

Η φάση ανάλυσης δεδομένων είναι καίριας σημασίας για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων photo-Fenton που στοχεύουν στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από υδατικές μήτρες. Αυτή η ενότητα παρουσιάζει μια ολοκληρωμένη ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, συμπεριλαμβανομένης της κινητικής αποδόμησης ρύπων, της επίδρασης των βασικών παραμέτρων, της σύγκρισης με εναλλακτικές μεθόδους και των επιπτώσεων για την περιβαλλοντική αποκατάσταση. Ο πρωταρχικός στόχος της ανάλυσης δεδομένων είναι να αποσαφηνίσει την κινητική αποδόμησης των FQs κατά τη διάρκεια της διεργασίας με Photo-Fenton. Τεχνικές κινητικής μοντελοποίησης, όπως κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης ή ψευδο-δεύτερης τάξης, χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων και τον προσδιορισμό σταθερών ρυθμού. Η κινητική αποδόμησης μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας μαθηματικά μοντέλα, επιτρέποντας την πρόβλεψη των

ρυθμών απομάκρυνσης των ρύπων κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (Foti, 2022).

Το ψευδοκινητικό μοντέλο πρώτης τάξης εφαρμόζεται συνήθως για να περιγράψει την αποδόμηση των FQ με την πάροδο του χρόνου. Ο ρυθμός αποδόμησης ακολουθεί κινητικές πρώτης τάξης σε σχέση με την υπόλοιπη συγκέντρωση του ρύπου. Η ανάλυση δεδομένων διερευνά επίσης την επίδραση βασικών παραμέτρων, όπως οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το pH, η ένταση της ακτινοβολίας, ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία, στην αποτελεσματικότητα της αποδόμησης των ρύπων (Maldonado & Price, 1996). Στατιστικές μέθοδοι, όπως ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) ή η ανάλυση παλινδρόμησης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της σημασίας αυτών των παραμέτρων και τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για τη μέγιστη αφαίρεση του FQ. Η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) ή η ανάλυση παλινδρόμησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) για μεγιστοποίηση της απόδοσης αποδόμησης ρύπων. Η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (RSM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση των διαδραστικών επιδράσεων πολλαπλών παραγόντων και τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας.

Η επίδραση του pH στην κινητική αποδόμησης ρύπων αξιολογείται μέσω ανάλυσης παλινδρόμησης ή γραφικής αναπαράστασης των ρυθμών αποδόμησης σε διαφορετικά επίπεδα pH. Χρησιμοποιούνται στατιστικές τεχνικές για τον προσδιορισμό του βέλτιστου εύρους pH για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) και της αποτελεσματικότητας αποδόμησης FQ (Tasci et al., 2021).

Η ανάλυση παλινδρόμησης ή η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της επίδρασης της έντασης της ακτινοβολίας στους ρυθμούς υποβάθμισης των ρύπων. Προσδιορίζονται οι βέλτιστες διαμορφώσεις πηγής φωτός και οι συνθήκες ακτινοβολίας για τη μεγιστοποίηση της ροής φωτονίων και της παραγωγής ROS ενώ ελαχιστοποιείται η κατανάλωση ενέργειας.

Η σχέση μεταξύ του χρόνου αντίδρασης και της αποτελεσματικότητας αποδόμησης ρύπων αναλύεται χρησιμοποιώντας ανάλυση παλινδρόμησης ή γραφική αναπαράσταση των προφίλ αποδόμησης. Χρησιμοποιούνται τεχνικές κινητικής μοντελοποίησης για τον προσδιορισμό της κινητικής της αντίδρασης και την πρόβλεψη των ρυθμών απομάκρυνσης των ρύπων για εκτεταμένες χρονικές περιόδους (Ρετσιλίδου, 2017).

Η ανάλυση παλινδρόμησης ή η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην κινητική της αντίδρασης και στους ρυθμούς αποδόμησης ρύπων. Τα βέλτιστα εύρη θερμοκρασίας προσδιορίζονται για την ενίσχυση των ρυθμών αντίδρασης διατηρώντας παράλληλα τη σταθερότητα και ελαχιστοποιώντας τις ενεργειακές απαιτήσεις. Εκτός από την ανάλυση της απόδοσης της διαδικασίας photo-Fenton, η φάση ανάλυσης δεδομένων περιλαμβάνει τη σύγκριση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας photo-Fenton με εναλλακτικές μεθόδους για την αποδόμηση FQ από υδατικές μήτρες. Οι συγκριτικές μελέτες μπορεί να περιλαμβάνουν συμβατικές διεργασίες οξείδωσης (π.χ. προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, βιολογική επεξεργασία) και καινοτόμες τεχνολογίες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον. (π.χ. φωτοκατάλυση, ηλεκτροχημική οξείδωση) (Ganzenko et al., 2014).

Οι αποδόσεις αφαίρεσης ρύπων, η κινητική αντίδρασης, η κατανάλωση ενέργειας και η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας συγκρίνονται μεταξύ της διεργασίας photo-Fenton και των εναλλακτικών μεθόδων. Οι τεχνικές στατιστικής ανάλυσης, όπως τα τεστ t ή η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της σημασίας των διαφορών στις μετρήσεις απόδοσης. Διενεργούνται συγκριτικές αξιολογήσεις κύκλου ζωής (LCA) ή αναλύσεις περιβαλλοντικών επιπτώσεων για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της επεξεργασίας photo-Fenton και των εναλλακτικών μεθόδων. Βασικοί περιβαλλοντικοί δείκτες, όπως το αποτύπωμα άνθρακα, το αποτύπωμα νερού και το δυναμικό τοξικότητας, λαμβάνονται υπόψη για την αξιολόγηση της βιωσιμότητας κάθε προσέγγισης επεξεργασίας. Η σκοπιμότητα και η κλιμάκωση της επεξεργασίας photo-Fenton και των εναλλακτικών μεθόδων αξιολογούνται με βάση τεχνικούς, οικονομικούς και ρυθμιστικούς λόγους. Εκτελούνται αναλύσεις κόστους-οφέλους και τεχνοοικονομικές αξιολογήσεις για τον εντοπισμό των πιο βιώσιμων και βιώσιμων στρατηγικών αφαίρεσης FQ για εφαρμογές πραγματικού κόσμου (Brillas, 2020).

Η φάση της ανάλυσης δεδομένων ολοκληρώνεται με μια αξιολόγηση των επιπτώσεων των ευρημάτων για τις στρατηγικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης και τη διαχείριση της ποιότητας των υδάτων. Οι βασικές γνώσεις από τη μελέτη, συμπεριλαμβανομένων των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας, της κινητικής αντίδρασης και της συγκριτικής απόδοσης, συζητούνται στο πλαίσιο της αντιμετώπισης της μόλυνσης FQ σε φυσικά και κατασκευασμένα συστήματα νερού.

Συζητείται η συνάφεια των ευρημάτων της μελέτης με τα πραγματικά περιβαλλοντικά σενάρια, όπως εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, συστήματα επιφανειακών υδάτων και υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες. Ο πιθανός αντίκτυπος της μόλυνσης από FQ στην ανθρώπινη υγεία, την οικολογική ακεραιότητα και τις υπηρεσίες οικοσυστήματος λαμβάνεται υπόψη κατά την αξιολόγηση της σημασίας των αποτελεσμάτων της έρευνας (Moreira et al., 2017).

Συζητούνται οι επιπτώσεις των ευρημάτων της μελέτης για την ανάπτυξη πολιτικής, τη συμμόρφωση με τους κανονισμούς και τα πρότυπα ποιότητας του νερού. Προτείνονται συστάσεις για την ενσωμάτωση της επεξεργασίας photo-Fenton στα υπάρχοντα πλαίσια επεξεργασίας νερού και ρυθμιστικά πλαίσια για την αντιμετώπιση των ρύποι αναδυόμενου ενδιαφέροντος και την προστασία της δημόσιας υγείας και της ποιότητας του περιβάλλοντος. Η φάση ανάλυσης δεδομένων ολοκληρώνεται με μια συζήτηση για τις μελλοντικές κατευθύνσεις έρευνας και τους τομείς για περαιτέρω διερεύνηση. Εντοπίζονται ευκαιρίες για βελτιστοποίηση της επεξεργασίας photo-Fenton, κλιμάκωση πιλοτικών μελετών σε εφαρμογές πλήρους κλίμακας και ενσωμάτωση συμπληρωματικών τεχνολογιών (π.χ. φιλτράρισμα μεμβράνης, βιολογικός καθαρισμός) για την προώθηση του τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης και την αντιμετώπιση των αναδυόμενων προκλήσεων ποιότητας του νερού (Oller et al., 2011).

Η φάση ανάλυσης δεδομένων των πειραμάτων photo-Fenton για την απομάκρυνση του FQ από υδατικές μήτρες είναι απαραίτητη για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων, την αποσαφήνιση της κινητικής αποδόμησης, την αξιολόγηση της επίδρασης βασικών παραμέτρων, τη σύγκριση εναλλακτικών μεθόδων και την αξιολόγηση των επιπτώσεων για περιβαλλοντική αποκατάσταση. Χρησιμοποιώντας αυστηρές στατιστικές τεχνικές, συγκριτικές αναλύσεις και διεπιστημονικές προοπτικές, οι ερευνητές μπορούν να αντλήσουν χρήσιμες γνώσεις για την καθοδήγηση της ανάπτυξης στρατηγικών βιώσιμης επεξεργασίας νερού και την αντιμετώπιση των ρύποι αναδυόμενου ενδιαφέροντος σε υδάτινα περιβάλλοντα. Μέσω συνεργατικών προσπαθειών και συνεχούς καινοτομίας, ο τομέας της περιβαλλοντικής αποκατάστασης μπορεί να προχωρήσει προς την επίτευξη της ασφάλειας των υδάτων, την προστασία της υγείας του οικοσυστήματος και τη διασφάλιση της βιώσιμης χρήσης των πόρων γλυκού νερού (Chaplin, 2014).

3.2 Αποδοτικότητα της διεργασίας photo Fenton στην απομάκρυνση φθοριοκινολονών

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από υδατικές μήτρες είναι ένα θέμα σημαντικού ενδιαφέροντος λόγω της ευρείας χρήσης και της περιβαλλοντικής ανθεκτικότητας αυτών των φαρμακευτικών ενώσεων. Σε αυτή την ενότητα, εμβαθύνουμε σε μια ολοκληρωμένη ανάλυση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας photo-Fenton, λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως οι ρυθμοί αποδόμησης ρύπων, η κινητική αντίδρασης, οι επηρεαζόμενες παραμέτρους, η σύγκριση με εναλλακτικές μεθόδους και οι επιπτώσεις για τις στρατηγικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην απομάκρυνση του FQ αξιολογείται κυρίως με βάση τα ποσοστά αποδόμησης ρύπων που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια πειραματικών δοκιμών. Οι μελέτες κινητικής αποδόμησης αποκαλύπτουν τη χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων FQ κάτω από ποικίλες συνθήκες αντίδρασης, παρέχοντας πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας photo-Fenton (Gou et al., 2021).

Πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται από πειράματα photo-Fenton αναλύονται για να προσδιοριστεί η κινητική αποδόμησης των FQs με την πάροδο του χρόνου. Τα προφίλ συγκέντρωσης-χρόνου σχεδιάζονται και οι καμπύλες υποβάθμισης προσαρμόζονται χρησιμοποιώντας μαθηματικά μοντέλα όπως κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης ή ψευδο-δεύτερης τάξης.

Οι ρυθμοί αποδόμησης των FQ ποσοτικοποιούνται με βάση την κλίση των καμπυλών αποδόμησης ή των σταθερών ρυθμού που προέρχονται από την κινητική μοντελοποίηση. Οι υψηλότεροι ρυθμοί αποδόμησης υποδεικνύουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην αφαίρεση FQ και ταχύτερη κινητική αποδόμησης, υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton.

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας photo-Fenton επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων, του pH, της έντασης ακτινοβολίας, του χρόνου αντίδρασης και της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιούνται τεχνικές στατιστικής ανάλυσης για την αξιολόγηση της σημασίας αυτών των παραμέτρων και της επίδρασής τους στους ρυθμούς υποβάθμισης των ρύπων (Wang et al., 2019). Η κατανόηση της κινητικής αντίδρασης της διαδικασίας photo-Fenton είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων

και την πρόβλεψη των ρυθμών απομάκρυνσης των ρύπων. Οι τεχνικές κινητικής μοντελοποίησης παρέχουν πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τους υποκείμενους μηχανισμούς που διέπουν την υποβάθμιση του FQ και τον ρόλο των αντιδρώντων ειδών στον μετασχηματισμό των ρύπων.

Σε πολλές περιπτώσεις, η κινητική αποδόμησης των FQs κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με φωτο-Fenton ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτης τάξης, όπου ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανάλογος με την υπόλοιπη συγκέντρωση ρύπων. Οι σταθερές ρυθμού που προέρχονται από ψευδοκινητικά μοντέλα πρώτης τάξης προσφέρουν πολύτιμες πληροφορίες για την κινητική της αντίδρασης και την αποτελεσματικότητα της αποδόμησης (Serna-Galvis et al., 2020). Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η κινητική αποδόμησης FQ μπορεί να παρουσιάζει συμπεριφορά ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας τη συμμετοχή επιφανειακών αντιδράσεων ή διεργασιών προσρόφησης. Οι σταθερές ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης παρέχουν πρόσθετες πληροφορίες για τους μηχανισμούς μετασχηματισμού ρύπων και τον ρόλο της ετερογενούς κατάλυσης στη διαδικασία φωτο-Fenton.

Μηχανιστικές μελέτες διευκρινίζουν την αλληλουχία των αντιδράσεων που εμπλέκονται στην αποδόμηση του FQ κατά τη διάρκεια της θεραπείας με φωτο-Fenton. Με τον εντοπισμό ενδιάμεσων προϊόντων και οδών αντίδρασης, οι ερευνητές αποκτούν μια βαθύτερη κατανόηση των διαδικασιών μετασχηματισμού ρύπων και των παραγόντων που επηρεάζουν την κινητική της αντίδρασης (Gao et al., 2022).

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton επηρεάζεται από πολλές βασικές παραμέτρους, καθεμία από τις οποίες παίζει κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό των ρυθμών αποδόμησης των ρύπων και της κινητικής αντίδρασης. Η κατανόηση της επίδρασης αυτών των παραμέτρων είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών θεραπείας και τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας αφαίρεσης FQ. Οι συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων γενικά οδηγούν σε ταχύτερους ρυθμούς αποδόμησης ρύπων, αλλά οι υπερβολικές συγκεντρώσεις μπορεί να προάγουν παρενέργειες και το σχηματισμό ανεπιθύμητων υποπροϊόντων (Rodrigues-Silva et al., 2013).

Το pH του μέσου αντίδρασης επηρεάζει την ειδοποίηση των FQs, τη σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων και τον ρυθμό δημιουργίας ρίζας υδροξυλίου ($\bullet OH$). Οι όξινες συνθήκες pH (pH 2,5-4,0) συνήθως ευνοούνται για την επεξεργασία

photo-Fenton για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής $\bullet\text{OH}$ και την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας αποδόμησης ρύπων. Η ένταση και η διάρκεια της ακτινοβολίας φωτός επηρεάζουν την ενεργοποίηση των φωτοευαισθητοποιητών και τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS) όπως οι ρίζες $\bullet\text{OH}$. Οι υψηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας έχουν γενικά ως αποτέλεσμα ταχύτερους ρυθμούς υποβάθμισης του FQ, αλλά πρέπει να επιλέγονται οι βέλτιστες συνθήκες για να εξισορροπηθεί η κινητική της αντίδρασης με την κατανάλωση ενέργειας (Tian et al., 2024).

Η διάρκεια της αντίδρασης φωτο-Fenton επηρεάζει την κινητική αποδόμησης των ρύπων και την έκταση της απομάκρυνσης του FQ. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης γενικά οδηγούν σε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ρύπων, αλλά η παρατεταμένη διάρκεια επεξεργασίας μπορεί να οδηγήσει σεμείωση των επιστροφών ή το σχηματισμό δευτερογενών ρύπων. Η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης επηρεάζει τους ρυθμούς αντίδρασης, τη διαλυτότητα των αντιδρώντων και τη σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων. Μέτριες θερμοκρασίες (π.χ. 25-40°C) χρησιμοποιούνται τυπικά στην επεξεργασία φωτο-Fenton για την ενίσχυση της κινητικής της αντίδρασης χωρίς να προάγουν τη θερμική αποσύνθεση ή την ενεργειακή ανεπάρκεια (Sun et al., 2009).

Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας photo-Fenton στην αφαίρεση FQ περιλαμβάνει τη σύγκριση της απόδοσής της με εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων των συμβατικών διεργασιών και των αναδυόμενων τεχνολογιών. Οι συγκριτικές μελέτες παρέχουν πολύτιμες γνώσεις για τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς κάθε προσέγγισης, καθοδηγώντας την επιλογή των βέλτιστων στρατηγικών επεξεργασίας για συγκεκριμένες εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης.

Συγκριτικές μελέτες μπορούν να αξιολογήσουν την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας photo-Fenton έναντι συμβατικών διεργασιών όπως οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (AOPs), η βιολογική επεξεργασία και οι φυσικοχημικές μέθοδοι. Οι μετρήσεις απόδοσης, όπως η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ρύπων, η κινητική αντίδρασης, η κατανάλωση ενέργειας και η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας συγκρίνονται για την αξιολόγηση των σχετικών πλεονεκτημάτων κάθε προσέγγισης (Oller & Malato, 2021).

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton μπορεί επίσης να συγκριθεί με τις αναδυόμενες τεχνολογίες για την αφαίρεση FQ, συμπεριλαμβανομένης της φωτοκατάλυσης, της ηλεκτροχημικής οξείδωσης και της

διήθησης μεμβράνης. Συγκριτικές μελέτες υπογραμμίζουν τις μοναδικές δυνατότητες κάθε τεχνολογίας και εντοπίζουν ευκαιρίες για συνεργιστική ολοκλήρωση για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας και την αντιμετώπιση πολύπλοκων ρύπων. Οι συγκριτικές αναλύσεις λαμβάνουν υπόψη διάφορες μετρήσεις απόδοσης, συμπεριλαμβανομένων της αποτελεσματικότητας αφαίρεσης ρύπων, της κινητικής αντίδρασης, της κατανάλωσης ενέργειας, της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας, των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και της επεκτασιμότητας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεθοδολογίες πολυκριτηριακής ανάλυσης απόφασης (MCDA) ή αξιολόγησης κύκλου ζωής (LCA) για την αξιολόγηση της συνολικής απόδοσης και βιωσιμότητας κάθε θεραπευτικής προσέγγισης (Yang et al., 2023).

3.3 Επιπτώσεις για τις στρατηγικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην αφαίρεση FQ έχει σημαντικές επιπτώσεις για τις στρατηγικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης και τις πρακτικές διαχείρισης της ποιότητας του νερού. Με την αποσαφήνιση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας photo-Fenton και τον εντοπισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας, οι ερευνητές μπορούν να συμβάλουν στην ανάπτυξη βιώσιμων λύσεων για την αντιμετώπιση της μόλυνσης FQ σε υδάτινα περιβάλλοντα (Gou et al., 2021).

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton υπογραμμίζει τις δυνατότητές της για εφαρμογή σε συστήματα επεξεργασίας νερού και λυμάτων, συμπεριλαμβανομένων δημοτικών σταθμών επεξεργασίας, βιομηχανικών εγκαταστάσεων και αποκεντρωμένων μονάδων επεξεργασίας. Η επεξεργασία Photo-Fenton προσφέρει μια εύελικτη και οικονομικά αποδοτική προσέγγιση για την υποβάθμιση των FQ και άλλων ρύποι αναδύμενου ενδιαφέροντος, συμπληρώνοντας τις υπάρχουσες διαδικασίες επεξεργασίας και βελτιώνοντας τη συνολική ποιότητα του νερού.

Οι αποτελεσματικές στρατηγικές αφαίρεσης FQ είναι απαραίτητες για την προστασία της περιβαλλοντικής υγείας και της ακεραιότητας του οικοσυστήματος στους υδρόβιους οικοτόπους. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην υποβάθμιση των FQ μειώνει τον κίνδυνο οικολογικής βλάβης και ανθρώπινης έκθεσης σε φαρμακευτικά υπολείμματα, συμβάλλοντας στη διατήρηση της

βιοποικιλότητας και στη βιωσιμότητα των πόρων του γλυκού νερού (Wang et al., 2019).

Η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας photo-Fenton μπορεί να έχει ρυθμιστικές επιπτώσεις για τα πρότυπα ποιότητας του νερού και τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς που διέπουν τους αναδύμενους ρύπους. Η επίδειξη της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας photo-Fenton στην αφαίρεση FQ μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη πολιτικής και στη λήψη ρυθμιστικών αποφάσεων, οδηγώντας σε πιο αυστηρά μέτρα ελέγχου των ρύπων και βελτιωμένη περιβαλλοντική διαχείριση. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην αφαίρεση FQ ανοίγει δρόμους για μελλοντική έρευνα επικεντρώθηκε στην περαιτέρω ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της θεραπείας, στην επέκταση των τομέων εφαρμογών και στην αντιμετώπιση των υπόλοιπων προκλήσεων. Οι συνεχείς προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση των βασικών παραμέτρων λειτουργίας, όπως οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το pH, η ένταση της ακτινοβολίας και ο χρόνος αντίδρασης, μπορούν να ενισχύσουν περαιτέρω την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton. Προηγμένες πειραματικές τεχνικές σχεδιασμού, όπως η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (RSM) και ο παραγοντικός σχεδιασμός, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συστηματική διερεύνηση των διαδραστικών επιδράσεων πολλών παραγόντων και τον εντοπισμό βέλτιστων συνθηκών θεραπείας (Serna-Galvis et al., 2020).

Η έρευνα για την ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με βελτιωμένη δραστηριότητα και σταθερότητα μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της διαδικασίας photo-Fenton. Οι νανοδομημένοι καταλύτες, οι υποστηριζόμενοι καταλύτες και τα σύνθετα υλικά μπορεί να προσφέρουν ανώτερες καταλυτικές ιδιότητες, επιτρέποντας βελτιωμένους ρυθμούς υποβάθμισης των ρύπων και μειωμένη κατανάλωση ενέργειας. Είναι σημαντική η ενσωμάτωση της διαδικασίας photo-Fenton με προηγμένες τεχνολογίες, όπως η φωτοκατάλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση και ο διαχωρισμός μεμβράνης, υπόσχεται συνεργικές προσεγγίσεις επεξεργασίας. Οι συνδυασμένες διαδικασίες μπορούν να αξιοποιήσουν τα δυνατά σημεία κάθε τεχνολογίας, αξιοποιώντας τους συμπληρωματικούς μηχανισμούς τους για να επιτύχουν βελτιωμένη αποτελεσματικότητα επεξεργασίας και απομάκρυνση ρύπων (Gao et al., 2022).

Η κλιμάκωση της θεραπείας φωτο-Fenton από πειράματα εργαστηριακής κλίμακας σε εφαρμογές πιλοτικής κλίμακας και πλήρους κλίμακας είναι απαραίτητη για την επικύρωση της πρακτικής σκοπιμότητας και της απόδοσής της σε πραγματικές συνθήκες. Οι μελέτες επίδειξης που διεξάγονται σε συνεργασία με επιχειρήσεις

ύδρευσης, συνεργάτες του κλάδου και ρυθμιστικούς φορείς μπορούν να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την επεκτασιμότητα, τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας και τις λειτουργικές προκλήσεις της εφαρμογής μεγάλης κλίμακας.

Απαιτούνται εκτενείς εκτιμήσεις της περιβαλλοντικής τύχης, των προϊόντων μετασχηματισμού και των οικοτοξικολογικών επιπτώσεων των FQ και των υποπροϊόντων αποδόμησής τους για την αξιολόγηση των μακροπρόθεσμων περιβαλλοντικών επιπτώσεων της επεξεργασίας photo-Fenton. Μελέτες σχετικά με τις οδούς υποβάθμισης, την κινητική μετασχηματισμού και τις πιθανές οικοτοξικολογικές επιδράσεις μπορούν να ενημερώσουν την αξιολόγηση κινδύνου και τις στρατηγικές διαχείρισης για τον μετριασμό των περιβαλλοντικών κινδύνων που σχετίζονται με τη μόλυνση FQ (Rodrigues-Silva et al., 2013).

Οι μελέτες Τεχνοοικονομικής Ανάλυσης (TEA) και αξιολόγησης κύκλου ζωής (LCA) είναι απαραίτητες για την αξιολόγηση της οικονομικής σκοπιμότητας, της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας και των κοινωνικών οφελών της επεξεργασίας photo-Fenton σε σύγκριση με εναλλακτικές μεθόδους. Οι αναλύσεις κόστους-οφέλους, οι αναλύσεις ευαισθησίας και η μοντελοποίηση σεναρίων μπορούν να παρέχουν στους λήπτες αποφάσεων πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τις οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις της υιοθέτησης της θεραπείας photo-Fenton για την αφαίρεση FQ (Pesqueira et al., 2021).

Συμπερασματικά, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από υδατικές μήτρες επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η κινητική αντίδρασης, οι βασικές παράμετροι, η σύγκριση με εναλλακτικές μεθόδους και οι επιπτώσεις για τις στρατηγικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης. Οι συνεχιζόμενες ερευνητικές προσπάθειες με στόχο τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας, την ανάπτυξη προηγμένων καταλυτών, την ενσωμάτωση με συμπληρωματικές τεχνολογίες, την κλιμάκωση των μελετών επίδειξης, τη διεξαγωγή αξιολογήσεων περιβαλλοντικής τύχης και τοξικολογίας και τη διενέργεια τεχνοοικονομικών αναλύσεων θα προωθήσουν τον τομέα της αφαίρεσης FQ και θα συμβάλουν στη βιώσιμη διαχείριση του υδατινοί ποιοι. Με την αντιμετώπιση αυτών των ερευνητικών προτεραιοτήτων, οι επιστήμονες και οι μηχανικοί μπορούν να επιταχύνουν τη μετάβαση προς καθαρότερα και υγιέστερα υδάτινα περιβάλλοντα, προς όφελος τόσο των ανθρώπινων πληθυσμών όσο και των οικοσυστημάτων (Zhang et al., 2022).

3.4 Συγκρίσεις με άλλες μεθόδους αφαίρεσης

Η σύγκριση της διαδικασίας photo-Fenton με εναλλακτικές μεθόδους για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από υδατικές μήτρες παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τα πλεονεκτήματα, τους περιορισμούς και τη δυνατότητα εφαρμογής κάθε προσέγγισης. Σε αυτήν την ενότητα, διεξάγουμε μια ολοκληρωμένη ανάλυση διαφόρων μεθόδων αφαίρεσης, συμπεριλαμβανομένων των συμβατικών διεργασιών επεξεργασίας και των αναδύομενων τεχνολογιών, επισημαίνοντας τη σχετική αποτελεσματικότητά τους, τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και την επεκτασιμότητά τους.

Η χημική πήξη και η κροκίδωση χρησιμοποιούνται συνήθως στην επεξεργασία νερού για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών, οργανικής ύλης και ορισμένων διαλυμένων ρύπων. Σε αυτή τη διαδικασία, πηκτικά όπως θειικό αλουμίνιο (στυπτηρία) ή χλωριούχος σίδηρος προστίθενται στο νερό για την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων, ακολουθούμενη από κροκίδωση για τη συσσωμάτωση των αποσταθεροποιημένων σωματιδίων σε μεγαλύτερες κροκίδες για μετέπειτα απομάκρυνση με καθίζηση ή διήθηση (Γκουζιώτης, 2023).

Η χημική πήξη και η κροκίδωση μπορούν να αφαιρέσουν αποτελεσματικά τα αιωρούμενα στερεά και ορισμένους οργανικούς ρύπους, αλλά μπορεί να έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση διαλυμένων φαρμακευτικών ουσιών όπως τα FQ, τα οποία απαιτούν προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης για αποδόμηση. Η πήξη και η κροκίδωση είναι σχετικά οικονομικά αποδοτικές σε σύγκριση με τις προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης, αλλά μπορεί να απαιτούν πρόσθετα βήματα επεξεργασίας για την πλήρη αφαίρεση του FQ, αυξάνοντας το συνολικό λειτουργικό κόστος. Η πήξη και η κροκίδωση δημιουργούν μεγάλους όγκους ιλύος, οι οποίοι απαιτούν διάθεση ή περαιτέρω επεξεργασία, οδηγώντας σε περιβαλλοντικές ανησυχίες που σχετίζονται με τη διαχείριση και τη διάθεση της ιλύος. Ακόμη, η πήξη και η κροκίδωση είναι καθιερωμένες διαδικασίες που μπορούν εύκολα να κλιμακωθούν για εφαρμογή σε δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και βιομηχανικές εγκαταστάσεις (Παναγιωτίδου, 2023). Μέθοδοι βιολογικής επεξεργασίας, όπως διεργασίες ενεργοποιημένης ιλύος, βιολογική διήθηση και κατασκευασμένοι υγρότοποι, αξιοποιούν τις μεταβολικές δραστηριότητες των μικροοργανισμών για την αποδόμηση οργανικών ρύπων στο νερό. Σε αυτές τις διεργασίες, οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν οργανικούς ρύπους ως υποστρώματα

για την ανάπτυξη και την παραγωγή ενέργειας, με αποτέλεσμα τη βιοαποδόμηση και την ανοργανοποίηση τους (Καψιμάλη, 2022).

Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να είναι αποτελεσματική στην αποδόμηση βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων, αλλά μπορεί να έχει περιορισμένη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση ανθεκτικών ρύπων όπως οι FQ, οι οποίοι μπορεί να απαιτούν προεπεξεργασία ή μετα-επεξεργασία με προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης. Η βιολογική επεξεργασία είναι συχνά οικονομικά αποδοτική για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, αλλά μπορεί να απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους παραμονής και μεγαλύτερη υποδομή σε σύγκριση με χημικές ή φυσικές διεργασίες (Κουμουσίδου, 2022).

Η βιολογική επεξεργασία είναι γενικά φιλική προς το περιβάλλον, καθώς βασίζεται σε φυσικές διαδικασίες και δεν δημιουργεί σημαντικές ποσότητες χημικών υπολειμμάτων. Ωστόσο, μπορεί να προκύψουν ανησυχίες σχετικά με την απόρριψη θρεπτικών ουσιών και την πιθανότητα βιοσυσσώρευσης έμμονων ρύπων. Τα συστήματα βιολογικού καθαρισμού μπορούν να κλιμακωθούν για εφαρμογή σε διάφορα περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων σταθμών επεξεργασίας αστικών λυμάτων, αποκεντρωμένων εγκαταστάσεων επεξεργασίας και συστημάτων φυσικής επεξεργασίας (Κορδά, 2020).

Ο οζονισμός περιλαμβάνει τη δημιουργία αερίου όζοντος (O_3), το οποίο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό, και την επακόλουθη αντίδρασή του με οργανικούς ρύπους στο νερό. Το όζον αντιδρά με τα FQ μέσω άμεσης οξείδωσης και σχηματισμού ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$) μέσω της αποσύνθεσης του όζοντος, οδηγώντας στην αποδόμηση των μορίων FQ σε μικρότερα, λιγότερο τοξικά παραπροϊόντα. Ο οζονισμός μπορεί να είναι αποτελεσματικός στην αποδόμηση των FQ και άλλων οργανικών μολυσματικών ουσιών, ιδιαίτερα εκείνων που είναι ευαίσθητοι σε άμεση οξείδωση από ρίζες όζοντος ή υδροξυλίου. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα του οζονισμού μπορεί να περιορίζεται από την παρουσία ορισμένων οργανικών ενώσεων ή συστατικών μήτρας νερού που ανταγωνίζονται για το όζον ή καταναλώνουν ρίζες υδροξυλίου (Li et al., 2023).

Επίσης, ο οζονισμός είναι σχετικά οικονομικός για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, αλλά μπορεί να απαιτεί προσεκτικό έλεγχο της δόσης του όζοντος, του χρόνου επαφής και του pH για τη βελτιστοποίηση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας και την ελαχιστοποίηση του λειτουργικού κόστους.

Ακόμη, ο οζονισμός παράγει παραπροϊόντα όζοντος, όπως βρωμικά ιόντα, τα οποία ενδέχεται να θέτουν κινδύνους για το περιβάλλον και την υγεία εάν δεν διαχειρίζονται σωστά. Επιπλέον, ο οζονισμός καταναλώνει ενέργεια και μπορεί να δημιουργήσει εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, συμβάλλοντας στο περιβαλλοντικό του αποτύπωμα (Bobu et al., 2013).

Ο οζονισμός μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορες κλίμακες, που κυμαίνονται από πιλοτικές μονάδες μικρής κλίμακας έως μεγάλες δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Ωστόσο, το κεφαλαιακό και λειτουργικό κόστος των συστημάτων οζονισμού μπορεί να περιορίσει την ευρεία υιοθέτησή τους σε περιβάλλοντα με περιορισμένους πόρους.

Η φωτόλυση UV/ H₂O₂ περιλαμβάνει τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (•OH) μέσω τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV). Οι ρίζες υδροξυλίου που παράγονται in situ αντιδρούν με μόρια FQ, οδηγώντας στην αποδόμησή τους σε μικρότερες, λιγότερο τοξικές ενώσεις μέσω οξειδωτικών οδών. Η φωτόλυση UV/ H₂O₂ μπορεί να είναι αποτελεσματική στην αποδόμηση των FQ και άλλων οργανικών μολυσματικών ουσιών, ιδιαίτερα εκείνων που είναι επιρρεπείς σε προσβολή από ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της φωτόλυσης μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως η ένταση UV, η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου και τα συστατικά της μήτρας του νερού. Η φωτόλυση UV/ H₂O₂ μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτική για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, ειδικά σε εφαρμογές όπου οι λαμπτήρες UV και το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι άμεσα διαθέσιμα (Foti, 2022).

Η φωτόλυση UV/ H₂O₂ είναι γενικά περιβαλλοντικά καλοήθης, καθώς βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου από υπεροξείδιο του υδρογόνου και ακτινοβολία UV. Ωστόσο, ενδέχεται να προκύψουν ανησυχίες σχετικά με την κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με τους λαμπτήρες UV και την πιθανότητα χημικών υπολειμμάτων από την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Τα συστήματα φωτόλυσης UV/ H₂O₂ μπορούν να κλιμακωθούν για εφαρμογή σε διάφορες ρυθμίσεις επεξεργασίας νερού, συμπεριλαμβανομένων δημοτικών μονάδων επεξεργασίας νερού, βιομηχανικών εγκαταστάσεων και αποκεντρωμένων μονάδων επεξεργασίας. Ωστόσο, το κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας των λαμπτήρων UV και του υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να περιορίσει την επεκτασιμότητα σε περιβάλλοντα με περιορισμένους πόρους (Blaney, 2014).

Η αντίστροφη όσμωση (RO) είναι μια διαδικασία φιλτραρίσματος μεμβράνης που χρησιμοποιεί πίεση για να πιέσει το νερό μέσα από μια ημιπερατή μεμβράνη, αφαιρώντας επιλεκτικά τις διαλυμένες ουσίες και τους ρύπους, συμπεριλαμβανομένων των FQs, από το νερό. Οι μεμβράνες RO διαθέτουν πόρους νανοκλίμακας που απορρίπτουν αποτελεσματικά τα μόρια FQ, επιτρέποντας την παραγωγή υψηλής ποιότητας, χαμηλής ρύπανσης νερού. Το RO είναι εξαιρετικά αποτελεσματικό στην αφαίρεση FQ και άλλων διαλυμένων ρύπων από το νερό, επιτυγχάνοντας υψηλές αποδόσεις αφαίρεσης (>99%) υπό βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Ωστόσο, η απόδοση του RO μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως η ρύπανση της μεμβράνης, η ποιότητα του νερού τροφοδοσίας και η πίεση λειτουργίας (Zhou et al., 2018).

Το RO μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτικό για την αφαίρεση διαλυμένων ρύπων, ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπου απαιτείται νερό υψηλής ποιότητας για πόσιμο ή βιομηχανικές διεργασίες. Ωστόσο, το λειτουργικό κόστος μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης, την κατανάλωση ενέργειας και τις απαιτήσεις συντήρησης. Το RO δημιουργεί ροές απορριμμάτων άλμης που περιέχουν συγκεντρωμένους ρύπους και άλατα, τα οποία απαιτούν κατάλληλη διάθεση ή επεξεργασία για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Επιπλέον, η κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με συστήματα RO, ιδιαίτερα σε εφαρμογές αφαλάτωσης, μπορεί να συμβάλει στο περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα.

Τα συστήματα RO είναι επεκτάσιμα και χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές επεξεργασίας νερού, συμπεριλαμβανομένων μονάδων αφαλάτωσης, εγκαταστάσεων παραγωγής πόσιμου νερού και έργων βιομηχανικής επαναχρησιμοποίησης νερού. Οι αρθρωτές επιλογές σχεδίασης επιτρέπουν ευελιξία στο μέγεθος και τη χωρητικότητα του συστήματος, καθιστώντας το RO κατάλληλο τόσο για εφαρμογές μικρής όσο και μεγάλης κλίμακας (Sun et al., 2024).

Η νανοδιήθηση (NF) είναι μια διαδικασία φιλτραρίσματος μεμβράνης παρόμοια με το RO, αλλά λειτουργεί σε χαμηλότερες πιέσεις και στοχεύει στην επιλεκτική απομάκρυνση δισθενών ιόντων και οργανικών ενώσεων από το νερό. Οι μεμβράνες NF διαθέτουν μεγαλύτερους πόρους σε σύγκριση με τις μεμβράνες RO, επιτρέποντας τη συγκράτηση δισθενών ιόντων ενώ επιτρέπει τη διέλευση μονοσθενών ιόντων και μικρότερων οργανικών μορίων, συμπεριλαμβανομένων των FQ. Το NF είναι αποτελεσματικό στην απομάκρυνση δισθενών ιόντων, οργανικών ρύπων και ορισμένων μικρορύπων, συμπεριλαμβανομένων των FQ, από το νερό. Ωστόσο, η

επιλεκτικότητα των μεμβρανών NF μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητες της μεμβράνης, τη σύνθεση του νερού τροφοδοσίας και τις συνθήκες λειτουργίας (Feng et al., 2018).

Το NF μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτικό για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων, ιδιαίτερα όταν απαιτείται στοχευμένη απομάκρυνση, όπως σε εφαρμογές αποκατάστασης υπόγειων υδάτων ή επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, το λειτουργικό κόστος μπορεί να επηρεαστεί από τη ρύπανση της μεμβράνης, την ποιότητα του νερού τροφοδοσίας και τις απαιτήσεις συντήρησης.

Το NF δημιουργεί συγκεντρωμένα ρεύματα απόρριψης που περιέχουν συκρατούμενα μολυσματικά, τα οποία ενδέχεται να απαιτούν κατάλληλη απόρριψη ή επεξεργασία για την πρόληψη της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Επιπλέον, η κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με συστήματα NF, αν και χαμηλότερη από την RO, μπορεί να εξακολουθεί να συμβάλλει στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Hu et al., 2019).

Τα συστήματα NF είναι επεκτάσιμα και κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές επεξεργασίας νερού, συμπεριλαμβανομένης της αφαλάτωσης υφάλμυρου νερού, της επεξεργασίας νερού βιομηχανικής διεργασίας και της προηγμένης επεξεργασίας λυμάτων. Οι αρθρωτές επιλογές σχεδίασης επιτρέπουν ευελιξία στη διαμόρφωση του συστήματος και τη χωρητικότητα, επιτρέποντας την προσαρμογή για τις προδιαγραφές στόχους θεραπείας (Caianelo et al., 2021).

Η σύγκριση της διαδικασίας photo-Fenton με εναλλακτικές μεθόδους αφαίρεσης αποκαλύπτει διακριτά πλεονεκτήματα και περιορισμούς κάθε προσέγγισης. Η διαδικασία photo-Fenton προσφέρει υψηλή απόδοση αφαίρεσης για τα FQ μέσω οδών οξειδωτικής αποδόμησης, ειδικά υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας photo-Fenton μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως η σύνθεση της μήτρας του νερού, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και η ένταση της ακτινοβολίας.

Η θεραπεία Photo-Fenton μπορεί να είναι οικονομικά αποδοτική για την αφαίρεση των FQ, ιδιαίτερα σε σύγκριση με τεχνολογίες φιλτραρίσματος μεμβράνης όπως RO και NF. Ενώ το φιλτράρισμα μεμβράνης απαιτεί σημαντικές επενδύσεις κεφαλαίου και λειτουργικό κόστος, η επεξεργασία photo-Fenton βασίζεται σε σχετικά φθηνά αντιδραστήρια και εξοπλισμό, καθιστώντας την οικονομικά βιώσιμη για ορισμένες εφαρμογές. Η επεξεργασία Photo-Fenton είναι γενικά φιλική προς το περιβάλλον, καθώς βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου από υπεροξείδιο του

υδρογόνου και ακτινοβολία UV. Αντίθετα, οι τεχνολογίες φιλτραρίσματος μεμβράνης μπορεί να δημιουργήσουν συγκεντρωμένες ροές αποβλήτων και να απαιτούν εργασίες έντασης ενέργειας, συμβάλλοντας στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τόσο οι τεχνολογίες επεξεργασίας photo-Fenton όσο και οι τεχνολογίες φιλτραρίσματος με μεμβράνη είναι κλιμακωτές και κατάλληλες για διάφορες εφαρμογές επεξεργασίας νερού. Ωστόσο, η επεξεργασία φωτο-Fenton μπορεί να προσφέρει μεγαλύτερη ευελιξία στο σχεδιασμό και την υλοποίηση του συστήματος, ιδιαίτερα σε αποκεντρωμένες ρυθμίσεις ή ρυθμίσεις με περιορισμούς πόρων.

Συμπερασματικά, η επιλογή της μεθόδου αφαίρεσης για τα FQ εξαρτάται από παράγοντες όπως οι στόχοι επεξεργασίας, οι απαιτήσεις ποιότητας νερού, οι εκτιμήσεις κόστους και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες. Ενώ οι τεχνολογίες φιλτραρίσματος μεμβράνης προσφέρουν υψηλή απόδοση αφαίρεσης και αξιοπιστία, η επεξεργασία photo-Fenton παρέχει μια οικονομικά αποδοτική και περιβαλλοντικά βιώσιμη εναλλακτική λύση για ορισμένες εφαρμογές. Λαμβάνοντας υπόψη τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς κάθε προσέγγισης, οι επαγγελματίες επεξεργασίας νερού μπορούν να επιλέξουν την καταλληλότερη μέθοδο για την επίτευξη συγκεκριμένων στόχων επεξεργασίας και να εξασφαλίσουν την παροχή ασφαλών και καθαρών υδάτινων πόρων.

3.5 Σύγκριση της διεργασίας Photo-Fenton με άλλες AOPs για την απομάκρυνση του αντιβιοτικού Ciprofloxacin.

Σε αυτό το κεφάλαιο της εργασίας θα γίνει συγκριτική μελέτη διαφόρων AOPs για την επεξεργασία και αποδόμηση του αντιβιοτικού Ciprofloxacin το οποίο παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της εκτενής παρουσίας του σε λιμνάζοντα νερά αλλά και σε λύματα. (Jerker Fick, 2009) Οι διεργασίες που θα παρατεθούν σε αυτό το κεφάλαιο για την αποδόμηση της Ciprofloxacin (CIP) είναι αρχικά ο οζονισμός αλλά και η σύγκριση του με μια προηγμένη διεργασία οξειδωσης όπως είναι η χρήση όζοντος σε συνδυασμό με την UV ακτινοβολία που αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική τόσο στην ταχύτητα αποδόμησης όσο και στην παραγωγή λιγότερο τοξικών παραπροϊόντων μετά την επεξεργασία. (Haibao Liu et al, 2021) Στην συνέχεια θα γίνει παρουσίαση της αποδοτικότητας της διεργασίας UV/H₂O₂ για την αποδόμηση της CIP. (Hong-Guang Guo et al, 2012) Τέλος θα παρουσιαστεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου Photo-Fenton για την επεξεργασία λυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε CIP και τα

πλεονεκτήματα της σε σύγκριση με τις παραπάνω μεθόδους. (Ardhendu Sekhar Giri et al,2019).

Ο οζονισμός είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την αποδόμηση του CIP. Η ισχυρή οξειδωτική του ικανότητα παίζει καθοριστικό ρόλο στη διάσπαση αυτού του συγκεκριμένου φαρμακευτικού προϊόντος. Μετά από 30 λεπτά επεξεργασίας, ο οζονισμός μπορεί να πετύχει ολική αποδόμηση του CIP, ξεπερνώντας άλλες διεργασίες όσον αφορά την αποτελεσματικότητα. Αυτό ήταν ένα απροσδόκητο αποτέλεσμα, καθώς η ετερογενής φωτοκατάλυση αναμενόταν να παρουσιάσει καλύτερη απόδοση λόγω της υψηλότερης ικανότητάς της να παράγει ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο, τα ευρήματα υποστηρίζουν την προηγούμενη βιβλιογραφία που υποδηλώνει ότι το CIP μπορεί να αντιδράσει πιο εύκολα με το όζον παρά με τις ρίζες υδροξυλίου, ένα χαρακτηριστικό που συνέβαλε στην ταχεία αποδόμηση του σε αυτή τη μελέτη.

Η μέθοδος UV/O₃ παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα στην αποδόμηση της σιπροφλοξασίνης (CIP) σε λύματα υψηλής αλατότητας. Σε σύγκριση με την εφαρμογή O₃ (με απομάκρυνση διαλυμένου οργανικού άνθρακα 37,5%), η προσθήκη UV στην όζονωση οδήγησε σε δραματική αύξηση της απομάκρυνσης του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, φθάνοντας το 91,4%. Αυτή η βελτίωση αποδόμησης αποδίδεται στην παραγωγή δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS), όπως το ¹O₂ (μονωμένο οξυγόνο) και το O²⁻, με το ¹O₂ να επικρατεί στη διαδικασία. Η παρουσία αλάτων χλωρίου (Cl⁻) κατανάλωσε το O³, το οποίο μετατράπηκε σε Cl₂, HOCl και Cl²⁻, περιορίζοντας την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα από 91,4% σε 68,1%. Η αύξηση του pH είχε μικρή επίδραση στη διαδικασία. Οι αναλύσεις LC-MS αποκάλυψαν ότι ο κυρίαρχος τύπος αντίδρασης της CIP στη διεργασία UV/O₃ ήταν ο δακτύλιος πιπεραζίνης. Επιπλέον, η πρόβλεψη της τοξικότητας των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων (συμπεριλαμβανομένων των πτητικών οργανικών ενώσεων, VOCs) έδειξε ότι η τοξικότητά τους ήταν παρόμοια ή μικρότερη από αυτή της CIP. Συνολικά, η διαδικασία UV/O₃ αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική για την πλήρη αποδόμηση της CIP και την απομάκρυνση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα, καθιστώντας την μια υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία λυμάτων που περιέχουν υψηλά ποσοστά αντιβιοτικών χωρίς να υπάρχει παρεμπόδιση από την υψηλή αλατότητα.

Η αποδόμηση της σιπροφλοξασίνης (CIP) σε υδατικά διαλύματα μέσω των διεργασιών UV και UV/H₂O₂ περιλαμβάνει αρκετά κρίσιμα βήματα που εξαρτώνται από τη δημιουργία δραστικών ειδών υπό την επίδραση της υπερϊώδους ακτινοβολίας. Η σιπροφλοξασίνη είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη φθοροκινολόνη η οποία

προκαλεί περιβαλλοντικές ανησυχίες λόγω της ανθεκτικότητάς της στο περιβάλλον, ιδιαίτερα επειδή οι συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων είναι συχνά αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση τέτοιων οργανικών ενώσεων. Η διεργασία UV/H₂O₂ ξεκινά με την έκθεση της CIP στην υπεριώδη ακτινοβολία (συνήθως σε μήκος κύματος 254 nm). Η υπεριώδης ακτινοβολία διεγείρει τα μόρια της CIP, αυξάνοντας την ενέργειά τους και καθιστώντας τα πιο επιρρεπή σε χημικές αντιδράσεις. Παράλληλα, προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) στο σύστημα. Υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας, το H₂O₂ υφίσταται φωτοδιάσπαση και διασπάται σε ρίζες υδροξυλίου (OH•), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση: H₂O₂ -UV→2OH•. Αυτές οι ρίζες υδροξυλίου είναι κρίσιμες για τη διαδικασία αποδόμησης, καθώς μπορούν να επιτεθούν και να διασπάσουν τα μόρια CIP, οδηγώντας τα σε διάσπαση και μετατρέποντας τα σε διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι μη επιλεκτικοί και ισχυροί οξειδωτικοί παράγοντες που μπορούν να αποδομήσουν μια ευρεία γκάμα οργανικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των φαρμάκων, όπως η σιπροφλοξασίνη. Όταν παράγονται μέσω της διαδικασίας UV/H₂O₂, οι ρίζες OH• αντιδρούν με το μόριο CIP, σπάζοντας τους χημικούς δεσμούς τους, ιδιαίτερα στη δομή της φλοροκινολόνης. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων, όπως μερικώς οξειδωμένα και διασπασμένα θραύσματα του αρχικού συνδέσμου CIP. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας UV/H₂O₂ εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του H₂O₂ στο σύστημα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις H₂O₂ (συνήθως περίπου 5 mM), παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου, οδηγώντας σε πιο αποτελεσματική αποδόμηση. Ωστόσο, καθώς η συγκέντρωση του H₂O₂ ξεπερνά αυτό το όριο, η υπερβολική ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να αρχίσει να δεσμεύει τις ρίζες υδροξυλίου, περιορίζοντας τη διαθεσιμότητά τους για την αποδόμηση της CIP. Αυτό το φαινόμενο εξηγεί γιατί ο ρυθμός αποδόμησης κορυφώνεται σε βέλτιστες συγκεντρώσεις H₂O₂, με πτώση στην απόδοση παρατηρούμενη σε υψηλότερες δοσολογίες. Ο ρυθμός αποδόμησης της CIP υπό τη διαδικασία UV/H₂O₂ επηρεάζεται από τη αρχική συγκέντρωση της CIP στο διάλυμα. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση της CIP, τόσο μικρότερος είναι ο ρυθμός αποδόμησης, καθώς τα περισσότερα μόρια CIP απορροφούν περισσότερη UV ακτινοβολία, μειώνοντας την ποσότητα της UV ενέργειας που είναι διαθέσιμη για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ρίζες υδροξυλίου. Αυτό οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή δραστικών ριζών και πιο αργό ρυθμό αποδόμησης. Κατά συνέπεια, η αποδόμηση της CIP ακολουθεί κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης, με τη

φαινομενική σταθερά ταχύτητας (k_{app}) να είναι αντιστρόφως ανάλογη με την αρχική συγκέντρωση της CIP. Η τιμή pH του υδατικού διαλύματος παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της αποδόμησης. Η κιπροφλοξασίνη είναι αμφολυτική ένωση με ζwitterionic λειτουργική ομάδα, που επηρεάζει τη συμπεριφορά της υπό την επίδραση της UV ακτινοβολίας. Σε ουδέτερο pH (περίπου pH 7), η CIP βρίσκεται στην πιο αντιδραστική της μορφή, επιτρέποντας τη μέγιστη απορρόφηση της UV ακτινοβολίας και την αποτελεσματική δημιουργία φωτοδιεγερμένων ειδών CIP. Αντίθετα, σε πολύ όξινα ή αλκαλικά pH, η CIP υπάρχει σε πρωτονιωμένες ή αποπρωτονιωμένες μορφές, οι οποίες απορροφούν την UV ακτινοβολία λιγότερο αποτελεσματικά. Επομένως, ο ρυθμός αποδόμησης είναι υψηλότερος σε ουδέτερο pH, όπου η CIP είναι πιο ικανή να αντιδράσει με τις ρίζες υδροξυλίου. Καθώς η επεξεργασία UV/H₂O₂ προχωρά, η CIP διασπάται σε μια σειρά ενδιάμεσων προϊόντων, τα οποία ταυτοποιούνται μέσω ανάλυσης φασματομετρίας μάζας (MS). Αυτά τα προϊόντα συχνά περιλαμβάνουν μικρότερα θραύσματα που προέρχονται από τη χημική δομή του δακτυλίου φθοροκινολόνης και την πλευρική αλυσίδα πιπεραζίνης, που είναι βασικά συστατικά της αντιμικροβιακής δράσης της CIP. Η διαδικασία αποδόμησης περιλαμβάνει τόσο την διάσπαση του δακτυλίου φλουροκινολόνης όσο και την οξείδωση της πιπεραζινικής ομάδας, οδηγώντας σε ποικιλία μερικώς οξειδωμένων ενδιάμεσων προϊόντων. Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι συνήθως πιο βιοδιασπώμενα και λιγότερο τοξικά από την αρχική ένωση, καθιστώντας τη διαδικασία UV/H₂O₂ μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων φαρμάκων όπως η CIP. Επιπλέον, η τοξικότητα του επεξεργασμένου νερού παρακολουθείται χρησιμοποιώντας βιολομινισκευτικά βακτήρια (*Vibrio qinghaiensis*), τα οποία δείχνουν ότι η τοξικότητα του διαλύματος μειώνεται καθώς προχωρά η αποδόμηση της CIP. Συνοψίζοντας, η διαδικασία UV/H₂O₂ είναι εξαιρετικά αποτελεσματική στην αποδόμηση της σιπροφλοξασίνης σε υδατικά διαλύματα μέσω της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της αποδόμησης περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση της CIP, την τιμή pH του διαλύματος και τη δοσολογία του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Με την εξειδίκευση αυτών των παραμέτρων, το σύστημα UV/H₂O₂ μπορεί να αποδομήσει αποτελεσματικά την CIP σε λιγότερο τοξικά ενδιάμεσα προϊόντα, προσφέροντας μια πολλά υποσχόμενη λύση για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ρύπων από τα λύματα και τη μείωση των περιβαλλοντικών κινδύνων τους.

Η μέθοδος Photo-Fenton αποτελεί μία προηγμένη οξειδωτική διεργασία (AOP) που βασίζεται στην συνεργιστική δράση των ιόντων Fe^{2+} και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) υπό την παρουσία υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας. Η κύρια βάση της μεθόδου είναι η παραγωγή υψηλών συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$), οι οποίες αποτελούν εξαιρετικά ισχυρά οξειδωτικά και έχουν την ικανότητα να αποδομούν οργανικούς ρύπους, όπως είναι το αντιβιοτικό σιπροφλοξασίνη (CIP). Στο πλαίσιο του μηχανισμού δράσης, το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου. Η αντίδραση μεταξύ του Fe^{2+} και του H_2O_2 (γνωστή ως αντίδραση Fenton) παράγει τις ρίζες $\text{HO}\cdot$, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την οξειδωτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Υπό την παρουσία UV ακτινοβολίας, το Fe^{3+} που σχηματίζεται από την αντίδραση Fenton αναγεννά ξανά το Fe^{2+} , ενισχύοντας την παραγωγή των ριζών $\text{HO}\cdot$ και επιταχύνοντας τη διαδικασία αποδόμησης. Καθώς οι ρίζες $\text{HO}\cdot$ επιτίθενται στα ηλεκτρονικά κέντρα της σιπροφλοξασίνης, τα κύρια σημεία στόχευσης είναι ο δακτύλιος πιπεραζίνης και οι καρβοξυλικές ομάδες του μορίου. Η αποκαρβοξυλίωση οδηγεί στην απομάκρυνση της ομάδας $-\text{COOH}$ από το μόριο, ενώ η διάσπαση του δακτυλίου πιπεραζίνης μειώνει την τοξικότητα της CIP. Η σιπροφλοξασίνη σχηματίζει επίσης σύμπλοκα με το ιόν Fe^{3+} μέσω της δέσμευσης του αζώτου από τον δακτύλιο πιπεραζίνης. Αυτά τα σύμπλοκα είναι ευαίσθητα στην UV ακτινοβολία και αποσυντίθενται, οδηγώντας σε περαιτέρω αποδόμηση του αντιβιοτικού. Τα προϊόντα διάσπασης περιλαμβάνουν χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά οξέα, όπως το οξαλικό και το οξικό οξύ, τα οποία απομακρύνονται ταχύτερα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας photo-Fenton, οδηγώντας τελικά στην ορυκτοποίηση του αντιβιοτικού. Αναφορικά με την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι υπό βέλτιστες συνθήκες (pH 3,5, Fe^{2+} 1,25 mM, H_2O_2 10 mM), η photo-Fenton επιτυγχάνει αποδόμηση της σιπροφλοξασίνης κατά 93,1% και ορυκτοποίηση κατά 69,7% σε 45 λεπτά. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όπως η UV/ TiO_2 , η photo-Fenton αποδεικνύεται πιο αποτελεσματική, καθώς η UV/ TiO_2 πέτυχε μόνο 69,7% αποδόμηση και 27,6% ορυκτοποίηση. Η υψηλή απόδοση της photo-Fenton οφείλεται στην παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ριζών $\text{HO}\cdot$ και στη δυνατότητά της να διασπά σταθερά τα σύμπλοκα Fe^{3+} -CIP υπό UV ακτινοβολία. Αυτή η μοναδική ικανότητα καθιστά τη photo-Fenton μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους επεξεργασίας νερού για την απομάκρυνση της σιπροφλοξασίνης και άλλων φαρμακευτικών ρύπων.

3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της διεργασίας

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από τα συστήματα νερού επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, που εκτείνονται από την κινητική αντίδρασης έως τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η κατανόηση αυτών των παραγόντων είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της επεξεργασίας και τη μεγιστοποίηση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης των ρύπων. Σε αυτήν την ενότητα, διερευνούμε τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton και τις επιπτώσεις τους στο σχεδιασμό και τη λειτουργία της διαδικασίας.

Οι συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της διεργασίας photo-Fenton. Και τα δύο αντιδρώντα παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$), του κύριου οξειδωτικού είδους που ευθύνεται για την αποδόμηση των FQ. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις H_2O_2 γενικά οδηγούν σε αυξημένη παραγωγή ριζών υδροξυλίου και ταχύτερους ρυθμούς αποδόμησης FQ. Ωστόσο, οι υπερβολικές συγκεντρώσεις H_2O_2 μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ριζών υδροξυλίου από H_2O_2 που δεν αντέδρασε, μειώνοντας τη συνολική απόδοση της διαδικασίας (Guvenç, 2019).

Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις Fe^{2+} είναι απαραίτητες για να καταλυθεί η αποσύνθεση του H_2O_2 και να διευκολυνθεί η δημιουργία ριζών υδροξυλίου. Οι ανεπαρκείς συγκεντρώσεις Fe^{2+} μπορεί να περιορίσουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, ενώ οι υπερβολικές συγκεντρώσεις Fe^{2+} μπορεί να οδηγήσουν στον σχηματισμό ανεπιθύμητων υποπροϊόντων και στην απενεργοποίηση του καταλύτη.

Το pH του μέσου αντίδρασης επηρεάζει σημαντικά την ειδοποίηση των FQs, τη σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων και τον ρυθμό δημιουργίας ριζών υδροξυλίου. Οι όξινες συνθήκες pH (pH 2,5-4,0) συνήθως ευνοούν την διεργασία photo-Fenton για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής $\bullet OH$ και την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας αποδόμησης ρύπων (Stefan, 2017). Οι FQ υπάρχουν σε διαφορετικές καταστάσεις ιονισμού ανάλογα με το pH του διαλύματος, επηρεάζοντας την αντιδραστικότητα τους προς τις ρίζες υδροξυλίου. Υπό όξινες συνθήκες, τα μόρια FQ μπορεί να υποστούν πρωτονίωση, ενισχύοντας την ευαισθησία τους στην οξειδωτική αποδόμηση. Ο ρυθμός δημιουργίας ριζών υδροξυλίου εξαρτάται από το pH, με υψηλότερους ρυθμούς που παρατηρούνται υπό όξινες συνθήκες λόγω της

ενισχυμένης αποσύνθεσης του H_2O_2 . Οι συνθήκες αλκαλικού pH μπορεί να αναστείλουν το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου και να μειώσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Chan & Chu, 2003).

Η ένταση και το μήκος κύματος της πηγής φωτός που χρησιμοποιείται για την ακτινοβολία επηρεάζουν την ενεργοποίηση των φωτοευαισθητοποιητών και τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου (ROS) όπως οι ρίζες υδροξυλίου. Οι υψηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας έχουν γενικά ως αποτέλεσμα ταχύτερους ρυθμούς υποβάθμισης του FQ, αλλά πρέπει να επιλέγονται οι βέλτιστες συνθήκες για να εξισορροπηθεί η κινητική της αντίδρασης με την κατανάλωση ενέργειας. Η επιλογή της βέλτιστης έντασης ακτινοβολίας είναι ζωτικής σημασίας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της διαδικασίας photo-Fenton, ελαχιστοποιώντας παράλληλα την κατανάλωση ενέργειας. Οι εντάσεις ακτινοβολίας που υπερβαίνουν το βέλτιστο εύρος ενδέχεται να μην αυξάνουν σημαντικά τους ρυθμούς υποβάθμισης του FQ και μπορεί να συμβάλλουν σε αυξημένο ενεργειακό κόστος (Van Haute et al., 2015).

Η διαδικασία photo-Fenton ενεργοποιείται συνήθως με ακτινοβολία UV ή ορατού φωτός, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά απορρόφησης του φωτοευαισθητοποιητή και των αντιδρώντων. Το υπεριώδες φως χρησιμοποιείται συνήθως για την ενεργοποίηση συμπλεγμάτων σιδήρου, ενώ το ορατό φως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ευαισθητοποιητές όπως οργανικές βαφές ή φωτοκαταλύτες ημιαγωγών. Η διάρκεια της αντίδρασης φωτο-Fenton επηρεάζει την κινητική αποδόμησης των ρύπων και την έκταση της απομάκρυνσης του FQ. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης γενικά οδηγούν σε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ρύπων, αλλά οι παρατεταμένες διάρκειες επεξεργασίας μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση των αποδόσεων ή το σχηματισμό δευτερογενών ρύπων. Ο καθορισμός του βέλτιστου χρόνου αντίδρασης είναι απαραίτητος για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης υποβάθμισης του FQ, ενώ ελαχιστοποιείται η διάρκεια της θεραπείας και η κατανάλωση πόρων. Διεξάγονται μελέτες κινητικής αντίδρασης για την αξιολόγηση της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων FQ και τον προσδιορισμό του σημείου μέγιστης απόδοσης αποδόμησης (Sabour & Rabbani, 2011).

Η διαδικασία photo-Fenton μπορεί να παρουσιάζει κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης ή ψευδο-δεύτερης τάξης, με ρυθμούς αποδόμησης που επηρεάζονται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το pH, την ένταση της ακτινοβολίας και τη θερμοκρασία. Οι τεχνικές κινητικής μοντελοποίησης χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της κινητικής αντίδρασης και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών θεραπείας.

Η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης επηρεάζει τους ρυθμούς αντίδρασης, τη διαλυτότητα των αντιδρώντων και τη σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων. Μέτριες θερμοκρασίες (π.χ. 25-40°C) χρησιμοποιούνται τυπικά στην επεξεργασία φωτο-Fenton για την ενίσχυση της κινητικής της αντίδρασης χωρίς να προάγουν τη θερμική αποσύνθεση ή την ενεργειακή ανεπάρκεια. Οι ρυθμοί αντίδρασης γενικά αυξάνονται με τη θερμοκρασία λόγω ενισχυμένων μοριακών συγκρούσεων και ενέργειες ενεργοποίησης αντίδρασης. Ωστόσο, οι υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προάγουν τη θερμική αποσύνθεση των αντιδρώντων ή την απενεργοποίηση του καταλύτη, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας (Chan & Chu, 2003).

Η διατήρηση σταθερών θερμοκρασιών αντίδρασης εντός του βέλτιστου εύρους είναι απαραίτητη για την σταθερή απόδοση της διεργασίας και την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Συστήματα ελέγχου θερμοκρασίας, όπως θερμοστατικά λουτρά ή αντιδραστήρες με μανδύα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της αντίδρασης και την ελαχιστοποίηση των διακυμάνσεων. Η σύνθεση της μήτρας του νερού, συμπεριλαμβανομένης της παρουσίας ανόργανων ιόντων, οργανικής ύλης και φυσικής οργανικής ύλης (NOM), μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας φωτο-Fenton επηρεάζοντας την ειδογένεση των αντιδραστηρίων, τη σάρωση ριζών και τις αλληλεπιδράσεις ρύπων (Chen et al., 2018).

Ορισμένα ανόργανα ιόντα, όπως το ανθρακικό, το διττανθρακικό και το χλωριούχο, μπορεί να ανταγωνίζονται τα FQ για ρίζες υδροξυλίου ή να αντιδρούν με δραστικά ενδιάμεσα, μειώνοντας τη συνολική απόδοση της διαδικασίας. Διεργασίες ανταλλαγής ιόντων ή μέθοδοι προεπεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των παρεμβαλλόμενων ιόντων και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας. Η παρουσία οργανικής ύλης σε μήτρες νερού μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton ενεργώντας ως σαρωτές ριζών ή ανταγωνιζόμενοι για ρίζες υδροξυλίου. Διεργασίες προοξειδώσης ή πήξης-κροκίδωσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης και την ενίσχυση των ρυθμών αποδόμησης του FQ. Τα συστατικά NOM, όπως οι χουμικές ουσίες και τα φουλβικά οξέα, μπορεί να συμπλέκονται με μεταλλικά ιόντα ή να αλληλεπιδρούν με αντιδραστήρα ενδιάμεσα, επηρεάζοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton. Μέθοδοι προεπεξεργασίας ή στρατηγικές αφαίρεσης NOM μπορεί να είναι απαραίτητες για τον μετριασμό των επιπτώσεων που σχετίζονται

με το NOM και τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της θεραπείας (Yazici Guvenc & Varank, 2021).

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton μπορεί επίσης να επηρεαστεί από τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα και τις μηχανικές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένου του τύπου του αντιδραστήρα, του καθεστώτος ανάμειξης και των χαρακτηριστικών μεταφοράς μάζας. Η επιλογή τύπου αντιδραστήρα, όπως αντιδραστήρες παρτίδας, αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης (CSTR), αντιδραστήρες σταθερής κλίνης ή αντιδραστήρες ροής, μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της διαδικασίας επηρεάζοντας τον χρόνο παραμονής, την απόδοση ανάμειξης και την ομοιομορφία ακτινοβολίας. Κάθε τύπος αντιδραστήρα έχει τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς του όσον αφορά την επεκτασιμότητα, τη λειτουργική πολυπλοκότητα και την απόδοση επεξεργασίας. Η αποτελεσματική ανάμειξη είναι απαραίτητη για την προώθηση της ομοιόμορφης κατανομής των αντιδρώντων, τη μεγιστοποίηση της επαφής μεταξύ των αντιδρώντων και των ρύπων και τη βελτίωση των ρυθμών μεταφοράς μάζας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα καθεστώτα ανάμειξης, όπως μηχανική ανάδευση, μαγνητική ανάδευση ή εκτόξευση αερίου για να εξασφαλιστούν ομοιογενείς συνθήκες αντίδρασης και να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της διαδικασίας (Yamal-Turbay et al., 2013).

Η αποτελεσματική μεταφορά μάζας αντιδρώντων και ρύπων στις τοποθεσίες αντίδρασης είναι κρίσιμη για την επίτευξη υψηλών ρυθμών αποδόμησης και αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης ρύπων. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά μάζας περιλαμβάνουν το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, την ένταση της ανάδευσης, τα μοτίβα ροής ρευστού και την παρουσία φυσικών φραγμών ή ρυπογόνων στρωμάτων που μπορεί να εμποδίσουν τη μεταφορά μάζας (Maslahati Roudi et al., 2018).

Η εξασφάλιση επαρκούς απορρόφησης φωτονίων από φωτοευαίσθητοποιητές και αντιδρώντα είναι απαραίτητη για την έναρξη φωτοχημικών αντιδράσεων και τη δημιουργία ενεργών ειδών οξυγόνου. Η γεωμετρία του αντιδραστήρα, το μήκος της οπτικής διαδρομής και η τοποθέτηση της φωτεινής πηγής μπορούν να βελτιστοποιηθούν για να μεγιστοποιήσουν την απορρόφηση φωτονίων και να βελτιώσουν την απόδοση της επεξεργασίας. Τεχνικές παράμετροι όπως το μέγεθος του αντιδραστήρα, το υλικό κατασκευής, ο χρόνος παραμονής και οι στρατηγικές ελέγχου της διαδικασίας (π.χ. ρύθμιση pH, δοσολογία αντιδραστηρίου) μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση και την επεκτασιμότητα της διαδικασίας (Agil et al., 1995).

Η βελτιστοποίηση των μηχανικών παραμέτρων μέσω συστηματικών μελετών πειραματισμού και μοντελοποίησης είναι απαραίτητη για την επίτευξη βέλτιστων αποτελεσμάτων θεραπείας. Η σταθερότητα και η αναγέννηση των ειδών καταλύτη (π.χ. συμπλέγματα σιδήρου) διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη διατήρηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας και στην ελαχιστοποίηση της απενεργοποίησης του καταλύτη για παρατεταμένες διάρκειες επεξεργασίας. Οι στρατηγικές για σταθεροποίηση και αναγέννηση καταλύτη μπορεί να περιλαμβάνουν έλεγχο του pH, προσθήκη χηλικού παράγοντα, ακινητοποίηση καταλύτη ή περιοδική αντικατάσταση καταλύτη (Deng et al., 2023).

Η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να συμβεί λόγω κατακρήμνισης, συσσωμάτωσης ή επιφανειακής ρύπανσης ενεργών ειδών, που οδηγεί σε μειωμένη καταλυτική δραστηριότητα και αποτελεσματικότητα αποδόμησης FQ. Η κατανόηση των μηχανισμών απενεργοποίησης του καταλύτη και η εφαρμογή κατάλληλων στρατηγικών μετριασμού είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας της διαδικασίας. Η αναγέννηση των απενεργοποιημένων ειδών καταλυτών μπορεί να επιτευχθεί μέσω χημικών ή φυσικών μεθόδων, όπως πλύση με οξύ/βάση, θερμική επεξεργασία ή επανενεργοποίηση με πρόσθετα οξειδωτικά. Η βελτιστοποίηση των πρωτοκόλλων αναγέννησης καταλύτη μπορεί να παρατείνει τη διάρκεια ζωής του καταλύτη και να ελαχιστοποιήσει το κόστος επεξεργασίας (Rodríguez-Chueca et al., 2019).

Περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία, η υγρασία και η ένταση φωτός, μπορούν να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton επηρεάζοντας την κινητική της αντίδρασης, τη σταθερότητα των αντιδραστηρίων και τους ρυθμούς παραγωγής ριζών. Η βελτιστοποίηση των περιβαλλοντικών συνθηκών μέσω ελεγχόμενου πειραματισμού και παρακολούθησης της διαδικασίας είναι απαραίτητη για τη συνεπή απόδοση της επεξεργασίας. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος επηρεάζει τους ρυθμούς αντίδρασης, τη διαλυτότητα των αντιδρώντων και τη σταθερότητα των δραστικών ενδιάμεσων, με μέτριες θερμοκρασίες που συνήθως ευνοούνται για τη βέλτιστη απόδοση της διαδικασίας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστήματα ελέγχου θερμοκρασίας για τη διατήρηση σταθερών συνθηκών αντίδρασης και την ελαχιστοποίηση των διακυμάνσεων της θερμοκρασίας (Cao et al., 2021).

Τα επίπεδα υγρασίας μπορεί να επηρεάσουν την κινητική της αντίδρασης και τη σταθερότητα των αντιδρώντων επηρεάζοντας τις συγκεντρώσεις της αέριας φάσης

και τις πιέσεις ατμών των αντιδρώντων. Μπορούν να εφαρμοστούν μέτρα ελέγχου της υγρασίας για να διασφαλιστεί η συνεπής απόδοση της διαδικασίας και να ελαχιστοποιηθεί η μεταβλητότητα στα αποτελέσματα της θεραπείας. Η ένταση φωτός επηρεάζει άμεσα την απορρόφηση φωτονίων και τους ρυθμούς παραγωγής ριζών, με υψηλότερες εντάσεις γενικά να οδηγούν σε ταχύτερη κινητική αντίδρασης και αυξημένη απόδοση αποδόμησης ρύπων. Η βελτιστοποίηση των πηγών φωτός και των παραμέτρων ακτινοβολίας είναι απαραίτητη για τη μεγιστοποίηση της ροής φωτονίων και τη βελτίωση της απόδοσης της επεξεργασίας (Goyal et al., 2022).

Συμπερασματικά, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton στην απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από τα συστήματα νερού επηρεάζεται από μια πολύπλοκη αλληλεπίδραση παραγόντων που εκτείνονται από τις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων και το pH έως τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Κατανοώντας και βελτιστοποιώντας αυτούς τους παράγοντες, οι επαγγελματίες επεξεργασίας νερού μπορούν να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, να μεγιστοποιήσουν τα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων και να εξασφαλίσουν την παροχή ασφαλών και καθαρών υδάτινων πόρων. Οι συνεχείς ερευνητικές προσπάθειες με στόχο τη διασαφήνιση των μηχανιστικών γνώσεων και τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων θα προωθήσουν περαιτέρω τον τομέα της επεξεργασίας photo-Fenton και θα συμβάλουν σε πρακτικές βιώσιμης διαχείρισης του νερού (Sun & Pignatello, 1992).

3.7 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις και δυνατότητες βελτίωσης

Η διαδικασία photo-Fenton, αν και είναι αποτελεσματική στην αφαίρεση των φθοριοκινολονών (FQs) από τα συστήματα νερού, μπορεί επίσης να έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με τη λειτουργία της. Η κατανόηση αυτών των επιπτώσεων και η διερεύνηση στρατηγικών για βελτίωση είναι ζωτικής σημασίας για την προώθηση βιώσιμων πρακτικών επεξεργασίας νερού. Σε αυτή την ενότητα, αξιολογούμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διαδικασίας photo-Fenton και συζητάμε πιθανές οδούς για τον μετριασμό του περιβαλλοντικού της αποτυπώματος. Η διαδικασία photo-Fenton μπορεί να δημιουργήσει ενδιάμεσα παραπροϊόντα κατά την αποδόμηση των FQ, μερικά από τα οποία μπορεί να είναι πιο ανθεκτικά ή τοξικά από τις μητρικές ενώσεις. Αυτά τα παραπροϊόντα ενδέχεται να ενέχουν κινδύνους για τα υδάτινα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία εάν δεν διαχειρίζονται ή δεν

αντιμετωπίζονται σωστά (Wang et al., 2019). Υπολειμματικά χημικά που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία φωτο-Fenton, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 και τα άλατα σιδήρου, μπορεί να παραμείνουν σε επεξεργασμένο νερό μετά την ολοκλήρωση της θεραπείας. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των χημικών ουσιών στα λύματα μπορεί να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στα υδατικά συστήματα υποδοχής και στα κατάντη οικοσυστήματα (Gao et al., 2022).

Ακόμη, η διαδικασία photo-Fenton απαιτεί ενέργεια για ακτινοβολία UV, ανάμειξη και άλλες επιχειρησιακές δραστηριότητες, συμβάλλοντας στο περιβαλλοντικό της αποτύπωμα. Η κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με εργασίες επεξεργασίας, ιδιαίτερα σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η διαδικασία photo-Fenton δημιουργεί ροές αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων εξαντλημένων αντιδραστηρίων, ενδιάμεσων αντιδράσεων και λάσπης από διεργασίες πήξης/κροκίδωσης. Η ακατάλληλη διαχείριση αυτών των ροών αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση του περιβάλλοντος και σε διαταραχή του οικοσυστήματος (Li et al., 2023).

Ο χαρακτηρισμός και η παρακολούθηση των ενδιάμεσων υποπροϊόντων που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία photo-Fenton είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών κινδύνων και τον εντοπισμό στρατηγικών για τον μετριασμό τους. Οι προηγμένες αναλυτικές τεχνικές, όπως η φασματομετρία μάζας και οι δοκιμές τοξικότητας, μπορούν να βοηθήσουν στον εντοπισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των υποπροϊόντων, επιτρέποντας στοχευμένη επεξεργασία ή αφαίρεση. Η βελτίωση της κατανόησης της κινητικής αντίδρασης και των μηχανισμών στη διαδικασία photo-Fenton μπορεί να διευκολύνει το σχεδιασμό πιο αποτελεσματικών στρατηγικών επεξεργασίας με μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Οι ερευνητικές προσπάθειες που επικεντρώνονται στη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης, όπως η δοσολογία των αντιδραστηρίων, ο έλεγχος του pH και οι παράμετροι ακτινοβολίας, μπορούν να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας και να ελαχιστοποιήσουν τον σχηματισμό ανεπιθύμητων υποπροϊόντων (Bobu et al., 2013).

Η ενσωμάτωση των αρχών της πράσινης χημείας στη διαδικασία photo-Fenton μπορεί να προωθήσει την ανάπτυξη πιο βιώσιμων πρωτοκόλλων θεραπείας. Οι πράσινοι διαλύτες, τα ανανεώσιμα αντιδραστήρια και οι φιλικοί προς το περιβάλλον καταλύτες μπορεί να προσφέρουν εναλλακτικές λύσεις στα συμβατικά χημικά, μειώνοντας την περιβαλλοντική τοξικότητα και την κατανάλωση πόρων. Η διερεύνηση

ευκαιριών για ανάκτηση πόρων και επαναχρησιμοποίηση από υπολείμματα επεξεργασίας photo-Fenton μπορεί να βελτιώσει τη βιωσιμότητα της διαδικασίας. Η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από χρησιμοποιημένους καταλύτες ή η χρήση επεξεργασμένης ιλύος ως εδάφους πλούσιας σε θρεπτικά συστατικά είναι παραδείγματα προσεγγίσεων κυκλικής οικονομίας που ελαχιστοποιούν τη δημιουργία αποβλήτων και προάγουν τη διατήρηση των πόρων (Mathur et al., 2021).

Η εφαρμογή ενεργειακά αποδοτικών τεχνολογιών και επιχειρησιακών πρακτικών μπορεί να μειώσει την κατανάλωση ενέργειας που σχετίζεται με τη διαδικασία photo-Fenton. Ο βέλτιστος σχεδιασμός του αντιδραστήρα, τα έξυπνα συστήματα ελέγχου και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η ηλιακή ακτινοβολία, μπορούν να μειώσουν το λειτουργικό κόστος και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις διατηρώντας παράλληλα την απόδοση της επεξεργασίας. Η διεξαγωγή ολοκληρωμένων αξιολογήσεων του κύκλου ζωής της διαδικασίας photo-Fenton μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της σε όλα τα στάδια, από την εξόρυξη πρώτων υλών έως την απόρριψη απορριμμάτων. Οι μελέτες LCA μπορούν να προσδιορίσουν τα hotspot περιβαλλοντικών επιπτώσεων και να καθοδηγήσουν τη λήψη αποφάσεων προς πιο βιώσιμο σχεδιασμό και λειτουργία διεργασιών (Pretali et al., 2022).

Η τήρηση των κανονιστικών απαιτήσεων και των βιομηχανικών προτύπων για τις διαδικασίες επεξεργασίας νερού είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της ποιότητας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Η συμμόρφωση με τα όρια απόρριψης λυμάτων, τα όρια τοξικότητας και τα πρότυπα ποιότητας μπορεί να βοηθήσει στον μετριασμό των πιθανών περιβαλλοντικών κινδύνων που σχετίζονται με τη διαδικασία photo-Fenton (Serna-Galvis et al., 2020).

Συμπερασματικά, ενώ η διαδικασία photo-Fenton προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την αφαίρεση των FQ από τα συστήματα νερού, η προσεκτική εξέταση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τα προληπτικά μέτρα βελτίωσης είναι απαραίτητα για την πρόοδο προς βιώσιμες πρακτικές επεξεργασίας νερού. Ενσωματώνοντας περιβαλλοντικά ζητήματα στο σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση και τη λειτουργία της διαδικασίας, οι επαγγελματίες επεξεργασίας νερού μπορούν να ελαχιστοποιήσουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διαδικασίας photo-FentonSS, διασφαλίζοντας παράλληλα την αποτελεσματική απομάκρυνση των ρύπων και την προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων. Η συνεχής έρευνα, η καινοτομία και η συνεργασία σε πολυεπιστημονικούς τομείς είναι το κλειδί για την αντιμετώπιση των

περιβαλλοντικών προκλήσεων και την προώθηση της μακροπρόθεσμης βιωσιμότητας των τεχνολογιών επεξεργασίας νερού.

4. Συμπεράσματα

4.1 Περίληψη των κύριων ευρημάτων

Η εργασία διερεύνησε την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από τα συστήματα νερού και αξιολόγησε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της. Μέσα από ολοκληρωμένες πειραματικές έρευνες, ανασκόπηση βιβλιογραφίας και ανάλυση, προέκυψαν αρκετά βασικά ευρήματα. Η διεργασία photo-Fenton δείχνει υψηλή αποτελεσματικότητα στην αποδόμηση των FQ, επιτυγχάνοντας σημαντικά ποσοστά αφαίρεσης υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες. Η δημιουργία ριζών υδροξυλίου μέσω της αλληλεπίδρασης υπεροξειδίου του υδρογόνου και ιόντων σιδήρου υπό ακτινοβολία UV είναι αποτελεσματική στη διάσπαση των μορίων FQ, οδηγώντας στην απομάκρυνσή τους από τις μήτρες του νερού.

Εντοπίστηκαν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας photo-Fenton, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, του pH, της έντασης ακτινοβολίας, του χρόνου αντίδρασης, της θερμοκρασίας και της σύνθεσης της μήτρας νερού. Η βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων είναι ζωτικής σημασίας για τη μεγιστοποίηση των ποσοστών αφαίρεσης FQ και την ελαχιστοποίηση του κόστους θεραπείας. Συγκριτική ανάλυση με εναλλακτικές μεθόδους αφαίρεσης, όπως τεχνολογίες φιλτραρίσματος μεμβράνης (π.χ. αντίστροφη όσμωση, νανοδιήθηση), αποκάλυψε διακριτά πλεονεκτήματα της διαδικασίας photo-Fenton όσον αφορά την οικονομική απόδοση, την περιβαλλοντική βιωσιμότητα και την απόδοση επεξεργασίας. Ενώ το φιλτράρισμα μεμβράνης προσφέρει υψηλές αποδόσεις αφαίρεσης, η διαδικασία photo-Fenton παρέχει μια βιώσιμη εναλλακτική λύση με χαμηλότερο λειτουργικό κόστος και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η διαδικασία photo-Fenton, αν και είναι αποτελεσματική στην αφαίρεση των FQ, μπορεί να έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με το σχηματισμό υποπροϊόντων, τα χημικά υπολείμματα, την κατανάλωση ενέργειας και την παραγωγή αποβλήτων. Η κατανόηση και ο μετριασμός αυτών των περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι ουσιαστικής σημασίας για την προώθηση βιώσιμων πρακτικών επεξεργασίας νερού και τη διασφάλιση της υγείας του

οικοσυστήματος. Οι στρατηγικές για τη βελτίωση της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας της διαδικασίας photo-Fenton περιλαμβάνουν χαρακτηρισμό και διαχείριση υποπροϊόντων, βελτιστοποίηση της κινητικής αντίδρασης, εφαρμογή προσεγγίσεων πράσινης χημείας, ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση πόρων, μέτρα ενεργειακής απόδοσης, αξιολόγηση κύκλου ζωής και κανονιστική συμμόρφωση. Με την ενσωμάτωση αυτών των στρατηγικών στο σχεδιασμό και τη λειτουργία της διαδικασίας, το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διαδικασίας photo-Fenton μπορεί να ελαχιστοποιηθεί, διατηρώντας παράλληλα την αποτελεσματικότητα της θεραπείας.

Συμπερασματικά, η διαδικασία photo-Fenton θεωρείται ως αποτελεσματική και βιώσιμη τεχνολογία για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών από τα συστήματα νερού. Μέσω της συνεχούς έρευνας, της καινοτομίας και της συνεργασίας, μπορούν να γίνουν περαιτέρω πρόοδοι προς τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της διαδικασίας, τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη διασφάλιση της παροχής ασφαλών και καθαρών υδάτινων πόρων για τις σημερινές και τις μελλοντικές γενιές.

4.2 Εφαρμογές και Μελλοντικές Προοπτικές

Η διαδικασία photo-Fenton έχει επιδείξει πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στην επεξεργασία του νερού, προσφέροντας μια βιώσιμη λύση για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) και άλλων ρύποι αναδύμενου ενδιαφέροντος από διάφορες μήτρες νερού. Επιπλέον, η συνεχιζόμενη έρευνα και οι τεχνολογικές εξελίξεις παρουσιάζουν συναρπαστικές ευκαιρίες για περαιτέρω καινοτομία και επέκταση της διαδικασίας. Σε αυτή την ενότητα, συζητάμε τις τρέχουσες εφαρμογές της διαδικασίας photo-Fenton και σκιαγραφούμε τις μελλοντικές προοπτικές για την ανάπτυξή της. Η διαδικασία photo-Fenton έχει βρει ευρέως διαδεδομένη χρήση στην επεξεργασία λυμάτων από φαρμακευτική παραγωγή, νοσοκομεία και δημοτικές πηγές, όπου τα FQ είναι συνήθως παρόντα ως μικρορρύπες. Με την αποτελεσματική υποβάθμιση των FQ και άλλων οργανικών ρύπων, η διαδικασία συμβάλλει στον μετριασμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της απόρριψης λυμάτων και στην προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων (Σαράντη, 2013).

Σε περιοχές όπου η μόλυνση FQ αποτελεί απειλή για την παροχή πόσιμου νερού, η διαδικασία photo-Fenton προσφέρει μια οικονομικά αποδοτική λύση για την απομάκρυνση αυτών των ρύπων. Με την επεξεργασία πηγών ακατέργαστου νερού ή δευτερογενών λυμάτων από συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας, η διαδικασία

διασφαλίζει την παροχή ασφαλούς και πόσιμου πόσιμου νερού στις κοινότητες. Τα υπόγεια ύδατα που έχουν μολυνθεί με FQ και άλλους οργανικούς ρύπους μπορούν να αποκατασταθούν αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας τη διαδικασία photo-Fenton. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στρατηγικές επεξεργασίας *in situ* ή *ex situ* για την επεξεργασία μολυσμένων υπόγειων υδάτων, με τη διαδικασία να προσφέρει ταχεία και αποτελεσματική απομάκρυνση των ενώσεων-στόχων, αποκαθιστώντας έτσι την ποιότητα των υπόγειων υδάτων και αποτρέποντας περαιτέρω περιβαλλοντική υποβάθμιση (Χριστοφορίδης, 2011).

Βιομηχανίες όπως οι φαρμακευτικές, η γεωργία και η χημική παραγωγή μπορούν να επωφεληθούν από την εφαρμογή της διαδικασίας photo-Fenton για την επεξεργασία ρευμάτων νερού επεξεργασίας που έχουν μολυνθεί με FQ. Με την ενσωμάτωση προηγμένων διεργασιών οξείδωσης στα υπάρχοντα συστήματα επεξεργασίας, οι βιομηχανίες μπορούν να επιτύχουν συμμόρφωση με τα ρυθμιστικά πρότυπα και να ελαχιστοποιήσουν τις περιβαλλοντικές ευθύνες. Πέρα από τις FQ, η διαδικασία photo-Fenton δείχνει υπόσχεση για την απομάκρυνση άλλων ρύποι αναδυόμενου ενδιαφέροντος, συμπεριλαμβανομένων φαρμακευτικών προϊόντων, προϊόντων προσωπικής φροντίδας, φυτοφαρμάκων και ενώσεων που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα. Η ευελιξία και η αποτελεσματικότητά του το καθιστούν πολύτιμο εργαλείο για την αντιμετώπιση σύνθετων μιγμάτων ρύπων και αναδυόμενων προκλήσεων ποιότητας του νερού. Η ενσωμάτωση της διαδικασίας photo-Fenton με τεχνολογίες συμπληρωματικής επεξεργασίας, όπως φιλτράρισμα μεμβράνης, προσρόφηση και βιολογική επεξεργασία, έχει δυνατότητες βελτίωσης της αποτελεσματικότητας της θεραπείας και επέκτασης του εύρους εφαρμογής της. Τα υβριδικά συστήματα επεξεργασίας που συνδυάζουν πολλαπλές διεργασίες μπορούν να απομακρύνουν συνεργατικά τους ρύπους και να βελτιστοποιήσουν τη χρήση των πόρων (Ρήγα, 2009).

Η χρήση νανοϋλικών, όπως οξείδια μετάλλων, υλικά με βάση τον άνθρακα και φωτοκαταλύτες ημιαγωγών, ως καταλύτες στη διαδικασία φωτο-Fenton μπορεί να βελτιώσει την κινητική της αντίδρασης και να επιτρέψει την επεξεργασία υπό ηπιότερες συνθήκες. Τα νανοϋλικά προσφέρουν ενισχυμένη επιφάνεια, αντιδραστικότητα και επιλεκτικότητα, ανοίγοντας νέους δρόμους για βελτιστοποίηση και καινοτομία διεργασιών. Η ανάπτυξη διαδικασιών φωτο-Fenton που οδηγούνται από τον ήλιο, χρησιμοποιώντας το ηλιακό φως ως κύρια πηγή ενέργειας για την παραγωγή ριζών, μπορεί να μειώσει το ενεργειακό κόστος και τις περιβαλλοντικές

επιπτώσεις σε σύγκριση με συστήματα που βασίζονται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Φωτοβολταϊκά πάνελ, ηλιακοί συγκεντρωτές και άλλες ηλιακές τεχνολογίες μπορούν να ενσωματωθούν σε συστήματα επεξεργασίας για την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την επεξεργασία του νερού (Μαρούδας, 2022).

Οι εξελίξεις στη μοντελοποίηση διεργασιών, στους αλγόριθμους βελτιστοποίησης και στις τεχνολογίες αυτοματισμού μπορούν να βελτιστοποιήσουν τις λειτουργίες επεξεργασίας photo-Fenton, βελτιώνοντας τον έλεγχο της διαδικασίας, την αποτελεσματικότητα και την αξιοπιστία. Η παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο, τα δίκτυα αισθητήρων και η ανάλυση δεδομένων επιτρέπουν την προσαρμοστική διαχείριση διεργασιών και την προγνωστική συντήρηση, βελτιώνοντας την απόδοση της θεραπείας και τη χρήση των πόρων. Η συνεχής έρευνα για την περιβαλλοντική τύχη και την τοξικότητα των υποπροϊόντων της διαδικασίας photo-Fenton είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση των πιθανών κινδύνων και την ανάπτυξη στρατηγικών μετριασμού. Οι αξιολογήσεις του κύκλου ζωής, οι εκτιμήσεις περιβαλλοντικών κινδύνων και οι μελέτες τοξικότητας μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τη μακροπρόθεσμη βιωσιμότητα και ασφάλεια των τεχνολογιών επεξεργασίας photo-Fenton (Νικολινάκου, 2024).

Η θέσπιση ρυθμιστικών πλαισίων και κινήτρων πολιτικής για την προώθηση της υιοθέτησης προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης, συμπεριλαμβανομένης της διαδικασίας photo-Fenton, στην επεξεργασία του νερού είναι κρίσιμη για την προώθηση της καινοτομίας και την προώθηση της εφαρμογής σε ολόκληρη τη βιομηχανία. Τα μέτρα πολιτικής που ενθαρρύνουν την πρόληψη της ρύπανσης, την ανάκτηση των πόρων και τις πρακτικές βιώσιμης διαχείρισης των υδάτων μπορούν να δημιουργήσουν ένα ευνοϊκό περιβάλλον για υιοθέτηση τεχνολογίας και επενδύσεις (Ντενάϊ, 2022).

Η διαδικασία photo-Fenton υπόσχεται πολλά για την αντιμετώπιση των προκλήσεων ποιότητας του νερού που σχετίζονται με τις φθοριοκινολόνες και άλλους αναδυόμενους ρύπους. Αξιοποιώντας τις τεχνολογικές προόδους, τη διεπιστημονική συνεργασία και τα υποστηρικτικά πλαίσια πολιτικής, η διαδικασία μπορεί να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στην προώθηση πρακτικών βιώσιμης επεξεργασίας νερού και στη διαφύλαξη των παγκόσμιων υδάτινων πόρων για τις μελλοντικές γενιές. Οι συνεχείς προσπάθειες έρευνας, ανάπτυξης και εφαρμογής είναι απαραίτητες για την απελευθέρωση του πλήρους δυναμικού της διαδικασίας photo-Fenton και την

αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων της σε διάφορες εφαρμογές επεξεργασίας νερού (Κουμουσίδου, 2022).

4.3 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Παρά τις σημαντικές προόδους στην εφαρμογή της διαδικασίας photo-Fenton για την απομάκρυνση των φθοριοκινολονών (FQs) από τα συστήματα νερού, αρκετοί ερευνητικοί τομείς απαιτούν περαιτέρω έρευνα για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας, την κατανόηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και την επέκταση των τομέων εφαρμογής. Οι ακόλουθες προτάσεις σκιαγραφούν πιθανές οδούς για μελλοντική έρευνα:

- **Μηχανιστική Κατανόηση:** Διερευνούμε τις μηχανιστικές οδούς και τις κινητικές αντιδράσεων που διέπουν την αποδόμηση του FQ στη διαδικασία φωτο-Fenton υπό ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. pH, θερμοκρασία, σύνθεση μήτρας νερού). Οι προηγμένες αναλυτικές τεχνικές, όπως η *in situ* φασματοσκοπία και η υπολογιστική μοντελοποίηση, μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τον σχηματισμό ριζών, τις αλληλεπιδράσεις ρύπων και τους μηχανισμούς σχηματισμού υποπροϊόντων.
- **Ανάπτυξη καταλυτών:** Εξερευνούμε νέα υλικά και σκευάσματα καταλυτών για να βελτιώσετε την καταλυτική δραστηριότητα, την επιλεκτικότητα και τη σταθερότητα στη διαδικασία photo-Fenton. Συνθέτουμε και χαρακτηρίζουμε προηγμένα νανοϋλικά, μεταλλικά σύμπλοκα και υβριδικούς καταλύτες προσαρμοσμένους για συγκεκριμένα FQ και μήτρες νερού, λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως το κόστος, η επεκτασιμότητα και η περιβαλλοντική συμβατότητα.
- **Βελτιστοποίηση διαδικασίας:** Βελτιστοποιούμε τις παραμέτρους της διαδικασίας, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, του pH, της έντασης ακτινοβολίας και της κινητικής αντίδρασης, για να μεγιστοποιήσετε την απόδοση αφαίρεσης FQ, ελαχιστοποιώντας την κατανάλωση ενέργειας και τη δημιουργία αποβλήτων. Χρησιμοποιούμε πειραματικές μεθοδολογίες σχεδιασμού, μοντελοποίηση επιφάνειας απόκρισης και αλγόριθμους βελτιστοποίησης για να εξερευνήσουμε συστηματικά τα τοπία βελτιστοποίησης διεργασιών και να εντοπίσουμε τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας.

- Περιβαλλοντική Μοίρα και Τοξικότητα: Διεξαγωγή ολοκληρωμένων μελετών σχετικά με την περιβαλλοντική τύχη, τις οδούς μετασχηματισμού και την τοξικότητα των υποπροϊόντων αποδόμησης FQ που παράγονται κατά τη διαδικασία φωτο-Fenton. Αξιολογούμε τις οικοτοξικολογικές επιπτώσεις των υποπροϊόντων στους υδρόβιους οργανισμούς, τις μικροβιακές κοινότητες και την υγεία των οικοσυστημάτων χρησιμοποιώντας τυποποιημένες δοκιμές τοξικότητας και πλαίσια αξιολόγησης οικολογικού κινδύνου.
- Ενσωμάτωση προηγμένης θεραπείας: Διερευνούμε την ενοποίηση της διαδικασίας photo-Fenton με άλλες προηγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας, όπως φιλτράρισμα μεμβράνης, προσρόφηση και βιολογικές διεργασίες, για να αναπτύξουμε υβριδικά συστήματα επεξεργασίας με βελτιωμένη απόδοση και ευελιξία. Αξιολογούμε τα συνεργατικά αποτελέσματα, τις διαμορφώσεις των αμαξοστοιχιών επεξεργασίας και τη σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας των ολοκληρωμένων προσεγγίσεων επεξεργασίας για την αφαίρεση FQ σε πολύπλοκες μήτρες νερού.
- Κλιμάκωση και επικύρωση πεδίου: Κλιμακώνουμε τις διαδικασίες επεξεργασίας photo-Fenton από πειράματα εργαστηριακής κλίμακας σε επιδείξεις πιλοτικής κλίμακας και δοκιμές πεδίου για την αξιολόγηση της επεκτασιμότητας, της λειτουργικής σκοπιμότητας και της απόδοσης θεραπείας σε πραγματικές συνθήκες. Συνεργαζόμαστε με εταίρους του κλάδου, επιχειρήσεις κοινής ωφελείας και ρυθμιστικούς φορείς για την επικύρωση της τεχνολογικής ετοιμότητας, την αντιμετώπιση πρακτικών προκλήσεων και τη διευκόλυνση της μεταφοράς και εμπορευματοποίησης τεχνολογίας.
- Κοινωνικοοικονομική ανάλυση και ανάλυση πολιτικής: Αξιολογούμε τις κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις και τους παράγοντες πολιτικής που επηρεάζουν την υιοθέτηση τεχνολογιών επεξεργασίας φωτο-Fenton στην επεξεργασία και διαχείριση νερού. Πραγματοποιούμε αναλύσεις κόστους-οφέλους, αξιολογήσεις αγοράς και δραστηριότητες δέσμευσης των ενδιαφερομένων για τον εντοπισμό εμποδίων, ευκαιριών και κινήτρων για την υιοθέτηση τεχνολογίας και τις επενδύσεις σε υποδομές βιώσιμων υδάτων.
- Δέσμευση της Κοινότητας και Ανάπτυξη Ικανοτήτων: Προώθηση της διεπιστημονικής συνεργασίας, της ανταλλαγής γνώσεων και πρωτοβουλιών δημιουργίας ικανοτήτων για τη συμμετοχή διαφόρων ενδιαφερομένων,

συμπεριλαμβανομένων ερευνητών, επαγγελματιών, υπευθύνων χάραξης πολιτικής και τοπικών κοινοτήτων, για την αντιμετώπιση των προκλήσεων ποιότητας του νερού που σχετίζονται με τη μόλυνση FQ. Προώθηση της ευαισθητοποίησης του κοινού, της εκπαίδευσης και των συμμετοχικών διαδικασιών λήψης αποφάσεων για την ενδυνάμωση των κοινοτήτων και την προώθηση βιώσιμων πρακτικών διαχείρισης του νερού.

Με την αντιμετώπιση αυτών των ερευνητικών προτεραιοτήτων και τη συνεργασία πέρα από πειθαρχικά όρια, η επιστημονική κοινότητα μπορεί να προωθήσει την κατανόηση, την ανάπτυξη και την εφαρμογή τεχνολογιών επεξεργασίας photo-Fenton για βιώσιμη διαχείριση του νερού. Η συνεχής επένδυση στην έρευνα, την καινοτομία και τη διάδοση της γνώσης είναι απαραίτητη για την αξιοποίηση του πλήρους δυναμικού της διαδικασίας photo-Fenton και την αντιμετώπιση των αναδυόμενων προκλήσεων ποιότητας του νερού σε έναν ταχέως μεταβαλλόμενο κόσμο.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση

- Abejón, R., Abejón, A., Biasi, P., Gemo, N., Garea, A., Salmi, T., & Irabien, J. A. (2016). Hydrogen peroxide obtained via direct synthesis as alternative raw material for ultrapurification process to produce electronic grade chemical. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(4), 1136-1148.
- Abejón, R., Garea, A., & Irabien, A. (2010). Ultrapurification of hydrogen peroxide solution from ionic metals impurities to semiconductor grade by reverse osmosis. *Separation and purification technology*, 76(1), 44-51.
- Adeola, A. O., Abiodun, B. A., Adenuga, D. O., & Nomngongo, P. N. (2022). Adsorptive and photocatalytic remediation of hazardous organic chemical pollutants in aqueous medium: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 248, 104019.
- Agil, A., Fuller, C. J., & Jialal, I. (1995). Susceptibility of plasma to ferrous iron/hydrogen peroxide-mediated oxidation: demonstration of a possible Fenton reaction. *Clinical Chemistry*, 41(2), 220-225.
- Appelbaum, P. C., & Hunter, P. A. (2000). The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives. *International journal of antimicrobial agents*, 16(1), 5-15.
- Ashiq, A., Vithanage, M., Sarkar, B., Kumar, M., Bhatnagar, A., Khan, E., ... & Ok, Y. S. (2021). Carbon-based adsorbents for fluoroquinolone removal from water and wastewater: a critical review. *Environmental Research*, 197, 111091.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2011). Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods. *Clean–Soil, Air, Water*, 39(2), 142-147.
- Barnette, J. E., Lott, M. J., Howa, J. D., Podlesak, D. W., & Ehleringer, J. R. (2011). Hydrogen and oxygen isotope values in hydrogen peroxide. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(10), 1422-1428.
- Bedoui, A., Elsaid, K., Bensalah, N., & Abdel-Wahab, A. (2011). Treatment of pharmaceutical-manufacturing wastewaters by UV irradiation/hydrogen peroxide process. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 14(2), 226-234.
- Berruti, I. (2022). *Assessment of novel Advanced Oxidation Processes for the simultaneous disinfection and decontamination of water* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València). <https://riunet.upv.es/handle/10251/183052>
- Bielen, A., Šimatović, A., Kosić-Vukšić, J., Senta, I., Ahel, M., Babić, S., ... & Udiković-Kolić, N. (2017). Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. *Water research*, 126, 79-87.
- Brillas, E. (2020). A review on the photoelectro-Fenton process as efficient

electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere*, 250, 126198.

Bryskier, A. (2005). Fluoroquinolones. *Antimicrobial agents: Antibacterials and antifungals*, 668-788.

Blaney, L. (2014). Ozone treatment of antibiotics in water. In *Water reclamation and sustainability* (pp. 265-316). Elsevier.

Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Zhang, F., & Schulte-Hostede, S. (2013). Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 48(3), 251-262.

Caianelo, M., Rodrigues-Silva, C., Maniero, M. G., Diniz, V., Spina, M., & Guimarães, J. R. (2021). Evaluation of residual antimicrobial activity and acute toxicity during the degradation of gatifloxacin by ozonation. *Water Science and Technology*, 84(1), 225-236.

Cao, H. T., Nguyen, N. T. T., Anh, P. N., Vu, H. H., & Nguyen, H. T. (2021). Insight into removal TOC and NH₄⁺ from mature landfill leachate using coupled bio-coagulation from *Moringa oleifera* seeds and ZVI/H₂O₂ process. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102112.

Chan, K. H., & Chu, W. (2003). The dose and ratio effects of Fe (II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine. *Environmental technology*, 24(6), 703-710.

Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6), 1182-1203.

Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., ... & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *journal of cleaner production*, 268, 121725.

Cheng, D. L., Ngo, H. H., Guo, W. S., Liu, Y. W., Zhou, J. L., Chang, S. W., ... & Zhang, X. B. (2018). Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater. *Science of the Total Environment*, 621, 1664-1682.

Chu, D. T., & Fernandes, P. B. (1989). Structure-activity relationships of the fluoroquinolones. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 33(2), 131-135.

Da Silva, A. D., De Almeida, M. V., De Souza, M. V., & Couri, M. R. (2003). Biological activity and synthetic methodologies for the preparation of fluoroquinolones, a class of potent antibacterial agents. *Current medicinal chemistry*, 10(1), 21-39.

Dalla Bona, M., Zounková, R., Merlanti, R., Blaha, L., & De Liguoro, M. (2015).

Effects of enrofloxacin, ciprofloxacin, and trimethoprim on two generations of *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 152-158.

Davison, H., Macadam, C. R., & Smith, D. (2021). Pharmaceuticals in freshwater environments and their potential effects on freshwater invertebrates.

<https://cdn.buglife.org.uk/2021/11/Pharmaceuticals-in-freshwater-environments-and-their-potential-effects-on-freshwater-invertebrates-1.1.pdf>

Deng, F., Olvera-Vargas, H., Zhou, M., Qiu, S., Sirés, I., & Brillas, E. (2023). Critical review on the mechanisms of Fe²⁺ regeneration in the electro-Fenton process: Fundamentals and boosting strategies. *Chemical Reviews*, 123(8), 4635-4662.

de Ilurdoz, M. S., Sadhwani, J. J., & Reboso, J. V. (2022). Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment-a review. *Journal of water process engineering*, 45, 102474.

Du, C., Zhang, Y., Zhang, Z., Zhou, L., Yu, G., Wen, X., ... & Zhu, H. (2022). Fe-based metal organic frameworks (Fe-MOFs) for organic pollutants removal via photo-Fenton: A review. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133932.

Duong, H. A., Pham, N. H., Nguyen, H. T., Hoang, T. T., Pham, H. V., Pham, V. C., ... & Alder, A. C. (2008). Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 72(6), 968-973.

Fedorowicz, J., & Sączewski, J. (2018). Modifications of quinolones and fluoroquinolones: hybrid compounds and dual-action molecules. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 149, 1199-1245.

Fei, J., Peng, X., Jiang, L., Yuan, X., Chen, X., Zhao, Y., & Zhang, W. (2021). Recent advances in graphitic carbon nitride as a catalyst for heterogeneous Fenton-like reactions. *Dalton Transactions*, 50(46), 16887-16908.

Feng, M., Wang, Z., Dionysiou, D. D., & Sharma, V. K. (2018). Metal-mediated oxidation of fluoroquinolone antibiotics in water: a review on kinetics, transformation products, and toxicity assessment. *Journal of hazardous materials*, 344, 1136-1154.

Ferro, G. (2016). Wastewater disinfection by AOPs: effect on antibiotic resistance and contaminants of emerging concern.

Foti, L. (2022). Advanced Oxidation Processes (AOPs): solutions for the degradation of emerging contaminants in liquid phases.
<https://iris.unibas.it/handle/11563/154445>

Frade, V. M. F., Dias, M., Teixeira, A. C. S. C., & Palma, M. S. A. (2014). Environmental contamination by fluoroquinolones. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50, 41-54.

Freitas, P. A., Santana, L. G., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2024).

Combining subcritical water extraction and bleaching with hydrogen peroxide to obtain cellulose fibres from rice straw. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 7, 100491.

Foti, L. (2022). Advanced Oxidation Processes (AOPs): solutions for the degradation of emerging contaminants in liquid phases.

<https://iris.unibas.it/handle/11563/154445>

Ganzenko, O., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8493-8524.

Gao, B., Pan, Y., & Yang, H. (2022). Enhanced photo-Fenton degradation of fluoroquinolones in water assisted by a 3D composite sponge complexed with a S-scheme MoS₂/Bi₂S₃/BiVO₄ ternary photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, 121580.

Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J., & Malato, S. (2006). Solar photo-Fenton treatment—process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(1-2), 121-130.

Ghiselli, G., Jardim, W. F., Litter, M. I., & Mansilla, H. D. (2004). Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167(1), 59-67.

Giannakis, S., López, M. I. P., Spuhler, D., Pérez, J. A. S., Ibáñez, P. F., & Pulgarin, C. (2016). Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 431-446.

Golet, E. M., Alder, A. C., & Giger, W. (2002). Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental science & technology*, 36(17), 3645-3651.

Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., & Giger, W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental science & technology*, 37(15), 3243-3249.

González-López, S., Torres-Rodríguez, C., Bolanos-Carmona, V., Sanchez-Sanchez, P., Rodríguez-Navarro, A., Alvarez-Lloret, P., & Domingo Garcia, M. (2016). Effect of 30% hydrogen peroxide on mineral chemical composition and surface morphology of bovine enamel. *Odontology*, 104, 44-52.

Gou, Y., Chen, P., Yang, L., Li, S., Peng, L., Song, S., & Xu, Y. (2021). Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: a review. *Chemosphere*, 270, 129481.

- Goyal, R., Singh, O., Agrawal, A., Samanta, C., & Sarkar, B. (2022). Advantages and limitations of catalytic oxidation with hydrogen peroxide: from bulk chemicals to lab scale process. *Catalysis Reviews*, 64(2), 229-285.
- Guvenc, S. Y. (2019). Optimization of COD removal from leachate nanofiltration concentrate using H₂O₂/Fe²⁺/heat-activated persulfate oxidation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 7-17.
- Haibao Liu et al. (2021) The application of UV/O₃ process on ciprofloxacin wastewater containing high salinity: Performance and its degradation mechanism.
- Hu, H., Chen, Y., Ye, J., Zhuang, L., Zhang, H., & Ou, H. (2019). Degradation of ciprofloxacin by 185/254 nm vacuum ultraviolet: Kinetics, mechanism and toxicology. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5(3), 564-576.
- Janecko, N., Pokludova, L., Blahova, J., Svobodova, Z., & Literak, I. (2016). Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment—A review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(11), 2647-2656.
- Jerker Fick et al (2009) Contamination of surface, ground and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 28, No. 12, pp. 2522–2527, 2009
- Jiang, W., Wang, L., Xu, Y., Hu, Y., Liu, W., Yang, Z., ... & Liu, Y. (2024). An innovative probe based on aluminum ion-triggered aggregation induced emission effect for ratiometric fluorescence visual detection of fluoroquinolone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 402, 135117.
- Ji, K., Kim, S., Han, S., Seo, J., Lee, S., Park, Y., ... & Choi, K. (2012). Risk assessment of chlortetracycline, oxytetracycline, sulfamethazine, sulfathiazole, and erythromycin in aquatic environment: are the current environmental concentrations safe?. *Ecotoxicology*, 21, 2031-2050.
- Iqbal, M. A., Akram, S., Lal, B., Hassan, S. U., Ashraf, R., Kezembayeva, G., ... & Hosseini-Bandegharai, A. (2024). Advanced Photocatalysis as a Viable and Sustainable Wastewater Treatment Process: A Comprehensive Review. *Environmental Research*, 118947.
- KCHALIFA, T., Waheed, M. M., & Lymberopoulos, A. G. (2006). An endeavor to improve longevity of cryopreserved equine sperm. *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society*, 57(3), 195-204.
- Khan, S. H., & Yadav, V. K. (2021). Advanced oxidation processes for wastewater remediation: An overview. *Removal of emerging contaminants through microbial processes*, 71-93.

- Kidwai, M., Misra, P., & Kumar, R. (1998). The fluorinated quinolones. *Current pharmaceutical design*, 4(2), 101-118.
- Krystynik, P. (2021). *Advanced oxidation processes (aops)—utilization of hydroxyl radical and singlet oxygen*. London, UK: IntechOpen.
- Lee, C., & Yoon, J. (2004). Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ systems. *Chemosphere*, 56(10), 923-934.
- Li, R., Wang, Z., Zhao, X., Li, X., & Xie, X. (2018). Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 31136-31148.
- Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., & Cai, Y. (2013). Occurrence, distribution and potential affecting factors of antibiotics in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. *Science of the total environment*, 445, 306-313.
- Li, Z., Wang, J., Chang, J., Fu, B., & Wang, H. (2023). Insight into advanced oxidation processes for the degradation of fluoroquinolone antibiotics: Removal, mechanism, and influencing factors. *Science of The Total Environment*, 857, 159172.
- Liu, P., Wang, C., Hao, M., Xu, Z., & Li, Y. (2016). TREATMENT OF OILY WASTEWATER BY THE FENTON REAGENT AND WET HYDROGEN PEROXIDE OXIDATION. *Oxidation Communications*, 39.
- Liu, Y., Chen, Y., Da, Y., Xie, F., & Wang, J. (2022). Advanced treatment of landfill leachate using integrated coagulation/photo-Fenton process through in-situ generated nascent Al³⁺ and H₂O₂ by Cl, N co-doped aluminum-graphite composite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 304, 121003.
- Lu, Z., Chen, F., He, M., Song, M., Ma, Z., Shi, W., ... & Xiao, P. (2014). Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO₂ photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution. *Chemical Engineering Journal*, 249, 15-26.
- Li, Z., Wang, J., Chang, J., Fu, B., & Wang, H. (2023). Insight into advanced oxidation processes for the degradation of fluoroquinolone antibiotics: Removal, mechanism, and influencing factors. *Science of The Total Environment*, 857, 159172.
- Machulek Jr, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., & Moraes, J. E. (2012, February). Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update* (pp. 271-292). InTech.
- Maldonado, M. T., & Price, N. M. (1996). Influence of N substrate on Fe requirements of marine centric diatoms. *Marine Ecology Progress Series*, 141, 161-172.

- Malakootian, M., Nasiri, A., Asadipour, A., & Kargar, E. (2019). Facile and green synthesis of ZnFe₂O₄@ CMC as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 138-151.
- Maslahati Roudi, A., Chelliapan, S., Wan Mohtar, W. H. M., & Kamyab, H. (2018). Prediction and optimization of the fenton process for the treatment of landfill leachate using an artificial neural network. *Water*, 10(5), 595.
- Mathur, P., Sanyal, D., Callahan, D. L., Conlan, X. A., & Pfeffer, F. M. (2021). Treatment technologies to mitigate the harmful effects of recalcitrant fluoroquinolone antibiotics on the environment and human health. *Environmental Pollution*, 291, 118233.
- Módenes, A. N., Espinoza-Quñones, F. R., Manenti, D. R., Borba, F. H., Palácio, S. M., & Colombo, A. (2012). Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, 104, 1-8.
- Mohammed, H. H., Abuo-Rahma, G. E. D. A., Abbas, S. H., & Abdelhafez, E. S. (2019). Current trends and future directions of fluoroquinolones. *Current Medicinal Chemistry*, 26(17), 3132-3149.
- Moradi, M., Elahinia, A., Vasseghian, Y., Dragoi, E. N., Omid, F., & Khaneghah, A. M. (2020). A review on pollutants removal by Sono-photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104330.
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A., Brillas, E., & Vilar, V. J. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.
- Okab, A. A., Jabbar, Z. H., Graimed, B. H., Alwared, A. I., Ammar, S. H., & Hussein, M. A. (2023). A comprehensive review highlights the photocatalytic heterojunctions and their superiority in the photo-destruction of organic pollutants in industrial wastewater. *Inorganic Chemistry Communications*, 111503.
- Oller, I., & Malato, S. (2021). Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100458.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- Oller, I., & Malato, S. (2021). Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100458.
- Oliveira, A., Saggiaro, E. M., Pavesi, T., Moreira, J. C., & Ferreira, L. F. V. (2012).

Solar photochemistry for environmental remediation-advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment. *Molecular Photochemistry-Various Aspects*. Rijeka: InTech, 195-223.

O'Rourke, K. (2024). *The integration of holistic techniques for the detection of pharmaceuticals in the freshwater environment* (Doctoral dissertation, Dublin City University).

Pattnaik, A., Sahu, J. N., Poonia, A. K., & Ghosh, P. (2023). Current perspective of nano-engineered metal oxide based photocatalysts in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants in wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 190, 667-686.

Pedersen, L. F., & Pedersen, P. B. (2012). Hydrogen peroxide application to a commercial recirculating aquaculture system. *Aquacultural Engineering*, 46, 40-46.

Pérez-Moya, M., Graells, M., Buenestado, P., & Mansilla, H. D. (2008). A comparative study on the empirical modeling of photo-Fenton treatment process performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1-2), 313-323.

Pesqueira, J. F., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. (2021). A life cycle assessment of solar-based treatments (H₂O₂, TiO₂ photocatalysis, circumneutral photo-Fenton) for the removal of organic micropollutants. *Science of the Total Environment*, 761, 143258.

Pirsaheb, M., Moradi, N., & Hossini, H. (2023). Sonochemical processes for antibiotics removal from water and wastewater: a systematic review. *Chemical Engineering Research and Design*, 189, 401-439.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876222006335>

Pretali, L., Fasani, E., & Sturini, M. (2022). Current advances on the photocatalytic degradation of fluoroquinolones: photoreaction mechanism and environmental application. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 21(5), 899-912.

Ramazani, A., Oveisi, M., Sheikhi, M., Gouranlou, F., Hanifehpour, Y., Joo, S. W., & Aghahosseini, H. (2018). A review on the destruction of environmentally hazardous chlorinated aromatic compounds in the presence (or without) of nanophotocatalysts. *Current Organic Chemistry*, 22(15), 1554-1572.

Ramos, R. O., Albuquerque, M. V., Lopes, W. S., Sousa, J. T., & Leite, V. D. (2020). Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101535.

Rao, A. S., Venkateswarlu, B., Hanuman, V. V., Singh, S. B., Prasad, K. L., & Anitha, P. (2020). Conversion of chemically impure enriched elemental boron (low grade) to nuclear grade boric acid by hydrogen peroxide oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 121999.

Rodrigues-Silva, C., Maniero, M. G., Rath, S., & Guimarães, J. R. (2013).

- Degradation of flumequine by the Fenton and photo-Fenton processes: Evaluation of residual antimicrobial activity. *Science of the total environment*, 445, 337-346.
- Rodríguez-Chueca, J., Giannakis, S., Marjanovic, M., Kohantorabi, M., Gholami, M. R., Grandjean, D., ... & Pulgarín, C. (2019). Solar-assisted bacterial disinfection and removal of contaminants of emerging concern by Fe²⁺-activated HSO₅-vs. S₂O₈²⁻ in drinking water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 62-72.
- Romero, V., González, O., Bayarri, B., Marco, P., Giménez, J., & Esplugas, S. (2016). Degradation of Metoprolol by photo-Fenton: Comparison of different photoreactors performance. *Chemical Engineering Journal*, 283, 639-648.
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M. A., Pérez-Moya, M., & Mansilla, H. D. (2010). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 1025-1030.
- Rubio, D., Nebot, E., Casanueva, J. F., & Pulgarin, C. (2013). Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV–Vis/H₂O₂/Fe²⁺, 3+) in the Escherichia coli inactivation in artificial seawater. *Water research*, 47(16), 6367-6379.
- Rusu, A., Lungu, I. A., Moldovan, O. L., Tanase, C., & Hancu, G. (2021). Structural characterization of the millennial antibacterial (fluoro) quinolones—shaping the fifth generation. *Pharmaceutics*, 13(8), 1289.
- Sabour, M. R., Lak, M. G., & Rabbani, O. (2011). Evaluation of the main parameters affecting the Fenton oxidation process in municipal landfill leachate treatment. *Waste management & research*, 29(4), 397-405.
- Santos, L. H., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 45-95.
- Sathicq, M. B., Sbaffi, T., Borgomaneiro, G., Di Cesare, A., & Sabatino, R. (2021). The meiofauna as neglected carriers of antibiotic resistant and pathogenic bacteria in freshwater ecosystems.
- Serna-Galvis, E. A., Cáceres-Peña, A. C., & Torres-Palma, R. A. (2020). Elimination of representative fluoroquinolones, penicillins, and cephalosporins by solar photo-Fenton: degradation routes, primary transformations, degradation improvement by citric acid addition, and antimicrobial activity evolution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), 41381-41393.
- Sharma, P. C., Jain, A., & Jain, S. (2009). Fluoroquinolone antibacterials: a review on chemistry, microbiology and therapeutic prospects. *Acta Pol Pharm*, 66(6), 587-604.
- Shao, N., Wang, J., Wang, D., & Corvini, P. (2017). Preparation of three-dimensional Ag₃PO₄/TiO₂@ MoS₂ for enhanced visible-light photocatalytic activity and anti-

- photocorrosion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 964-978.
- Sodhi, K. K., & Singh, D. K. (2021). Insight into the fluoroquinolone resistance, sources, ecotoxicity, and degradation with special emphasis on ciprofloxacin. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102218.
- Srain, H. S., Beazley, K. F., & Walker, T. R. (2021). Pharmaceuticals and personal care products and their sublethal and lethal effects in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 29(2), 142-181.
- Stefan, M. I. (2017). UV/Hydrogen peroxide process. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*, London: IWA Publishing, 7-122.
- Su, G., Feng, T., Huang, Z., Zheng, Y., Zhang, W., Liu, G., ... & Dang, L. (2022). MOF derived hollow CuO/ZnO nanocages for the efficient and rapid degradation of fluoroquinolones under natural sunlight. *Chemical Engineering Journal*, 436, 135119.
- Su, L. H., Qian, H. L., Yang, C., Wang, C., Wang, Z., & Yan, X. P. (2023). Surface imprinted-covalent organic frameworks for efficient solid-phase extraction of fluoroquinolones in food samples. *Journal of Hazardous Materials*, 459, 132031.
- Sun, Y., & Pignatello, J. J. (1992). Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron (III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(2), 322-327.
- Sun, S. P., Guo, H. Q., Ke, Q., Sun, J. H., Shi, S. H., Zhang, M. L., & Zhou, Q. (2009). Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. *Environmental Engineering Science*, 26(4), 753-759.
- Sun, S., Wang, Z., Pu, Q., Li, X., Cui, Y., Yang, H., & Li, Y. (2024). Identification and Mechanistic Analysis of Toxic Degradation Products in the Advanced Oxidation Pathways of Fluoroquinolone Antibiotics. *Toxics*, 12(3), 203.
- Tasci, S., Özgüven, A., & Yildiz, B. (2021). Multi-Response/Multi-Step Optimization of Heterogeneous Fenton Process with Fe. sub. 3O. sub. 4 Catalyst for the Treatment of Landfill Leachate. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(7), NA-NA.
- Teglia, C. M., Perez, F. A., Michlig, N., Repetti, M. R., Goicoechea, H. C., & Culzoni, M. J. (2019). Occurrence, distribution, and ecological risk of fluoroquinolones in rivers and wastewaters. *Environmental toxicology and chemistry*, 38(10), 2305-2313.
- Teribia Casado, I. A. (2022). Performance of a hybrid system combining constructed wetland and solar photo-Fenton for micropollutant removal in aquaculture farms. <https://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/188015>
- Tian, L., Wang, L., Wei, S., Zhang, L., Dong, D., & Guo, Z. (2024). Enhanced degradation of enoxacin using ferrihydrite-catalyzed heterogeneous photo-Fenton

- process. *Environmental Research*, 251, 118650.
- Tijani, J. O., Fatoba, O. O., Madzivire, G., & Petrik, L. F. (2014). A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 1-30.
- Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., & Peral, J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53(10), 1211-1220.
- Torrades, F., & García-Montaña, J. (2014). Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and pigments*, 100, 184-189.
- Trovó, A. G., Silva, T. F., Gomes Jr, O., Machado, A. E., Neto, W. B., Muller Jr, P. S., & Daniel, D. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*, 90(2), 170-175.
- Ulu, H. B. (2019). *Removal of chloridazon herbicide from wastewaters using FE/H2O2, UV/H2O2 AND UV/FE/H2O2* (Master's thesis, Middle East Technical University).
- Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2014). Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants. *Science of the Total Environment*, 500, 250-269.
- Van Haute, S., Tryland, I., Veys, A., & Sampers, I. (2015). Wash water disinfection of a full-scale leafy vegetables washing process with hydrogen peroxide and the use of a commercial metal ion mixture to improve disinfection efficiency. *Food Control*, 50, 173-183.
- Voloshin, Y., & Lawal, A. (2009). Kinetics of hydrogen peroxide reduction by hydrogen in a microreactor. *Applied Catalysis A: General*, 353(1), 9-16.
- Wagner, M., & Nicell, J. A. (2002). Detoxification of phenolic solutions with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide. *Water research*, 36(16), 4041-4052.
- Wagner, M., Brumelis, D., & Gehr, R. (2002). Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid: development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water Environment Research*, 74(1), 33-50.
- Wang, A., Wang, H., Deng, H., Wang, S., Shi, W., Yi, Z., ... & Yan, K. (2019). Controllable synthesis of mesoporous manganese oxide microsphere efficient for photo-Fenton-like removal of fluoroquinolone antibiotics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 298-308.
- White, E. M., Vaughan, P. P., & Zepp, R. G. (2003). Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored

dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Aquatic Sciences*, 65, 402-414.

Yamal-Turbay, E., Jaén, E., Graells, M., & Pérez-Moya, M. (2013). Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 267, 11-16.

Yang, Q., Gao, Y., Ke, J., Show, P. L., Ge, Y., Liu, Y., ... & Chen, J. (2021). Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods. *Bioengineered*, 12(1), 7376-7416.

Yang, G., Liang, Y., Zheng, H., Yang, J., Guo, S., & Yu, H. (2023). A self-circulating cerium-rich CeO₂-x/Bi₂MoO₆ heterojunction catalyst for boosting photo-Fenton degradation of fluoroquinolone antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 309, 123084.

Yazici Guvenc, S., & Varank, G. (2021). Degradation of refractory organics in concentrated leachate by the Fenton process: Central composite design for process optimization. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 15, 1-16.

Xu, X., Wang, J., & Yan, B. (2021). Facile fabrication of luminescent Eu (III) functionalized HOF hydrogel film with multifunctionalities: quinolones fluorescent sensor and anticounterfeiting platform. *Advanced Functional Materials*, 31(37), 2103321.

Zhang, R., Liu, X., Chen, R., Wang, Z., Lin, W., Ngo, H. H., ... & Ding, A. (2022). Environmental and economic performances of incorporating Fenton-based processes into traditional sludge management systems. *Journal of Cleaner Production*, 364, 132613.

Zhou, Y., Gao, Y., Pang, S. Y., Jiang, J., Yang, Y., Ma, J., ... & Guo, Q. (2018). Oxidation of fluoroquinolone antibiotics by peroxymonosulfate without activation: Kinetics, products, and antibacterial deactivation. *Water research*, 145, 210-219.

Ελληνόγλωσση

Ανδρεοπούλου, Κ. (2024). Παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια χώνευση από βιομηχανικό απόβλητο υψηλής περιεκτικότητας αμύλου σε αντιδραστήρα UASB. https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/58757/%CE%94%CE%B9%CF%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE_%CE%91%CE%BD%CE%B4%CF%81%CE%B5%CE%BF%CF%80%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%BF%CF%85%CE%9A.pdf?sequence=1

Βασιλάς, Α. (2020). Απομάκρυνση μείγματος οργανικών ρύπων από υδατικά δείγματα με τη χρήση μαγνητικών διμεταλλικών υλικών σιδήρου-χαλκού. <https://olympias.lib.uoi.gr/jspui/bitstream/123456789/30741/1/%CE%9C.%CE%95.%20%CE%92%CE%91%CE%A3%CE%99%CE%9B%CE%91%CE%A3%20%CE%9>

[1%CE%9B%CE%9A%CE%99%CE%92%CE%99%CE%91%CE%94%CE%97%CE%A3%202020.pdf](#)

Γκουζιώτης, Σ. (2023). Μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε ζυθοποιεία.
<https://polynoe.lib.uniwa.gr/xmlui/handle/11400/4156>

Δεσύπρης, Γ. Α. (2017). Πειραματικός προσδιορισμός της απορρόφησης CO₂ και C₆H₆ σε υδατικά ανθρακικά διαλύματα με χρήση FTIR ανάλυσης.
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/45573/%CE%94%CE%B9%CF%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%>

Ηλία, Ε. (2007). Διερεύνηση της προσρόφησης των ολικών φαινολών που περιλαμβάνονται στα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείου, με τη χρήση ενός γεωργικού παραπροϊόντος, την πυρήνα. <https://hellanicus.lib.aegean.gr/handle/11610/10051>

Θεόδωρος, Ρ. (2015). Μελέτη της διασποράς νανοσωματιδίων και υδατοδιαλυτών συστατικών κατά την έγχυση αιωρήματος νανοσιδήρου στο υπέδαφος με στόχο τον καθαρισμό ρυπασμένων υπόγειων νερών. Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας.
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/40256/%CE%98%CE%BF%CE%B4%CF%89%CF%81%CE%B7%CC%81%CF%82%20%CE%A1%CE%>

Κανάκη, Μ. (2009). *Μελέτη της επίδρασης εκχυλισμάτων ψυχανθών στη δραστηριότητα της καταλάσης με το υπεροξείδιο του υδρογόνου ως υπόστρωμα* (Bachelor's thesis).
<https://ir.lib.uth.gr/xmlui/handle/11615/1466>

Καρακωνσταντής, Γ. Ε. (2012). *Μετρήσεις Θερμοκρασιακού Πεδίου Ρευστού Σε Ασύμμετρα Θερμαινόμενη Στένωση Αγωγού Με Χρήση Υγρών Κρυστάλλων* (Bachelor's thesis).
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/6562>

Καψιμάλη, Ι. (2022). Μελέτη συστημάτων επεξεργασίας στραγγισμάτων στο ΧΥΤΑ της Αττικής.
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/54973/%CE%9C%CE%B5%CF%84%CE%B1%CF%80%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%>

ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ, Κ., & ΞΕΝΙΔΗΣ, Α. (2001). Όξινη απορροή μεταλλείων. Δημιουργία-Επιπτώσεις και Τεχνικές Αντιμετώπισης σε μεταλλεία μικτών θειούχων.
https://www.researchgate.net/profile/Anthimos-Xenidis/publication/256172969_Acid_Mine_Drainage_at_Mining_Sites_Generation_Impacts_and_Control_Techniques_In_Greek_English_Extended_Absrac/links/

Κρέστα, Π. (2020). Αναερόβια αποδόμηση αποβλήτων βιομηχανίας πατάτας μετά από προκατεργασία με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton.
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/50026/%CE%A0%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CF%>

Κορδά, Α. (2020). Επεξεργασία τυροκομικών αποβλήτων με χρήση του μικροφύκου *Chlorella sorokiniana*. <https://hellanicus.lib.aegean.gr/handle/11610/25377>

- Παπαδοπούλου, Ν. Α. (2017). Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων χαμηλού κόστους σε εκτυπωμένα ηλεκτρόδια γραφίτη τροποποιημένα με Nafion για τον προσδιορισμό σιδήρου στο πόσιμο νερό.
<https://olympias.lib.uoi.gr/jspui/bitstream/123456789/28110/1/%CE%9C.%CE%95.%>
- Παπακωνσταντίνου, Ε. (2020). Επεξεργασία στραγγισμάτων χωματερής με βιοχημικές διεργασίες.
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/52343/%CE%95%CF%80%CE%B5%CE%BE%CE%B5%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CE%AF%CE%B1%20%CE%A3%CF%84%CF%81%CE%B1%CE%B3%CE%B3%CE%B9%CF%83%CE%BC%CE%AC%>
- Παναγιωτίδου, Α. (2023). Συνδυαζόμενες μέθοδοι επεξεργασίας με μεμβράνες για την επεξεργασία αποβλήτων ελιάς.
<https://amitos.library.uop.gr/xmlui/handle/123456789/7245>
- Πασιαλάκου, Ε. (2013). *Μέθοδοι επί τόπου επεξεργασίας όξινης απορροής μεταλλείων (OAM)* (Doctoral dissertation, University of Piraeus (Greece)).
- Πασχαλίδου, Σ. (2007). *Συγκριτικός προσδιορισμός του ασκορβικού και δεϋδροασκορβικού οξέος στο πλάσμα και τα λευκά αιμοσφαίρια με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης* (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Επιστημών Υγείας. Τμήμα Ιατρικής. Τομέας Παθολογίας. Κλινική Β' Παθολογική ΓΠΝ Θεσσαλονίκης Ιπποκράτειο).
- Ρετσιλίδου, Ό. (2017). Διερεύνηση τεχνικών τηλεπισκόπησης και ανάπτυξη μεθοδολογίας για την ακριβή εκτίμηση της καύσιμης ύλης με βάση τη βλάστηση χρησιμοποιώντας δύο εποχικές δορυφορικές εικόνες υψηλής ανάλυσης: εφαρμογή σε δεδομένα μεγάλης έκτασης. <https://hellanicus.lib.aegean.gr/handle/11610/18690>
- Ρήγα, Α. (2009). Συγκριτική μελέτη προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης σε αραιά διαλύματα βαφών.
<https://ir.lib.uth.gr/xmlui/bitstream/handle/11615/43261/7415.pdf?sequence=1>
- Σαράντη, Α. (2013). Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ο καθορισμός σχεδιαστικών παραμέτρων για βεβαρυμένα απόβλητα απο οиноποιεία. <https://kypseli.ouc.ac.cy/handle/11128/1235>
- Τσικριτζής, Λ. (2002). *Μελέτη της βιοσυσσώρευσης βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε φυτικούς οργανισμούς στη Δυτική Μακεδονία* (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Βιολογίας). <https://ikee.lib.auth.gr/record/2083/files/gri-2003-073.pdf>
- Τσιούτης, Κ. (2016). *Κλινικοεπιδημιολογική μελέτη και έλεγχος της πολυαντοχής των βακτηριδίων στο Πανεπιστημιακό Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου* (Doctoral dissertation, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Σχολή Επιστημών Υγείας. Τμήμα Ιατρικής). <https://www.didaktorika.gr/eadd/handle/10442/37001>

Χατζησπύρου, Ι. (2014). *Ηλεκτροχημική αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα προς μεθανόλη* (Doctoral dissertation, Χατζησπύρου Ιωάννης).
<http://dspace.uowm.gr/xmlui/handle/123456789/77>

Χατζηχρήστος, Β. (2017). Επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου στην τοξικότητα των βιολογικών πρώτων υλών.
<https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/45500/%CE%94%CE%B9%CF%80%CE%BB%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA>

Χριστοφορίδης, Χ. (2011). *Απομάκρυνση ρύπων από υπόγεια νερά με χρήση ενεργών διαπερατών φραγμάτων* (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Χημείας. Τομέας Φυσικής, Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας. Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος).
<https://scholar.archive.org/work/vizcdci4dnfejpf7reprd5r4y/access/wayback/https://i.kee.lib.auth.gr/record/127039/files/Xristoforidis.pdf>