



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ – ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΣΗΣ

Σύνθεση φωτοκαταλυτών για τη διάσπαση του αντιβιοτικού SMX σε υδατικά διαλύματα



Μεταπτυχιακή Διπλωματική Διατριβή

Καραφίνα Παναγιώτα

Χανιά, 2016

Εξεταστική Επιτροπή:

Επίκουρος Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων)

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Επίκουρη Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Περιεχόμενα

Πρόλογος	4
Περίληψη.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°	6
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	6
1.1 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης - AOPs	6
1.2 Η έννοια της φωτοκατάλυσης	8
1.3 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	9
1.4 Φωτοκαταλύτες – TiO_2	11
1.5 Παράγοντες επιρροής της διεργασίας της φωτοκατάλυσης	12
1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φωτοκατάλυσης	13
1.7 Μέθοδοι ενίσχυσης δραστηριότητας των καταλυτών	14
1.8 Doping με B και άλλα μέταλλα ή αμέταλλα	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°	22
ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ	22
2.1 Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες.....	22
2.2 Αντιβιοτικά και χρήση.....	24
2.3 Η τύχη των αντιβιοτικών στο περιβάλλον	27
2.4 Σουλφαμεθοξαζόλη (SMX)	29
2.5 Το SMX στο περιβάλλον και η αποδόμησή του	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°	32
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	32
3.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτών	32
3.1.1 Πειραματικός εξοπλισμός	32
3.1.2 Πειραματική διαδικασία	34
3.2 Πειράματα φωτοκατάλυσης	37
3.2.1 Πειραματικός εξοπλισμός	37
3.2.2 Πειραματική διαδικασία	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°	42
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	42
4.1 Σύνθεση.....	42
4.2 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας για τη διάσπαση του SMX	45
4.2.1 Πείραμα προσρόφησης.....	45

4.2.2	Φωτόλυση SMX.....	46
4.2.3	Φωτοκατάλυση SMX παρουσία TiO_2	46
4.2.4	Πειράματα μελέτης επίδρασης φωτοκαταλυτών.....	48
4.2.5	Σύγκριση βέλτιστων καταλυτών	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°		64
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ		64
Βιβλιογραφία.....		66

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της απόκτησης του Μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών, στον τομέα της Περιβαλλοντικής Μηχανικής της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αντικείμενο του Μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών ήταν η Επεξεργασία Νερού και Αποβλήτων. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την ανάθεση της εν λόγω εργασίας και για την άριστη συνεργασία. Η καθοδήγηση και οι συμβουλές του υπήρξαν πολύτιμες για την πορεία και την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Δρ. Κωνσταντίνα Τυροβολά και την Κατερίνα Δρόσου για το καλωσόρισμά τους στο εργαστήριο, την βοήθειά τους από την αρχή μέχρι το τέλος και την ηθική τους υποστήριξη στις όποιες δυσκολίες. Ευχαριστώ ακόμη τη Χρίστينا, το Θάνο, τη Βιργινία και το Νίκο για το ευχάριστο περιβάλλον και την άψογη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Ευχαριστίες στον κ. Νικόλαο Καλογεράκη για τη χρήση της φυγοκέντρου στο Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας, καθώς και τον Γιάννη Μουκαζή για τη βοήθειά του και τη χρήση του κλιβάνου στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων του κ. Ευάγγελου Γιδαράκου .

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και την κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου, για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την οικογένειά μου, τον σύντροφό μου και όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους που ήταν πάντα δίπλα μου και μου συμπαραστάθηκαν σε όλα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Η ραγδαία αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης φαρμακευτικών σκευασμάτων, και ιδίως αντιβιοτικών, έχει ως συνέπεια την συνεχόμενη απόρριψη των ουσιών αυτών στο περιβάλλον. Η κατάληξή τους σε διάφορες υδατικές μήτρες, όπως τα επιφανειακά και υπόγεια νερά, εντείνει την παγκόσμια ανησυχία για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και αυξάνει το επιστημονικό ενδιαφέρον για την ανακάλυψη μεθόδων αποτελεσματικών για την απομάκρυνσή τους.

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (advanced oxidation processes, AOPs) αποτελούν μια σειρά από καινοτόμες διεργασίες, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Η εφαρμογή τους τις τελευταίες δεκαετίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων εμφανίζει επιτυχή αποτελέσματα, τόσο στη διάσπαση βλαβερών και τοξικών ουσιών όσο και στην απομάκρυνση φαρμακευτικών σκευασμάτων.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η εφαρμογή μιας από τις πιο δημοφιλείς προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, της φωτοκατάλυσης, για την απομάκρυνση του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) σε υδατικά διαλύματα. Ως φωτοκαταλυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε ο ημιαγωγός TiO_2 και μια σειρά από εμπλουτισμένους φωτοκαταλύτες που παρασκευάστηκαν γι' αυτό το σκοπό. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο κι είχαν ως βάση μια πρόδρομη ένωση του TiO_2 . Οι προσμίξεις που περιείχαν ήταν βόριο ($\text{B} - \text{TiO}_2$), άργυρος ($\text{Ag} - \text{TiO}_2$), καθώς και ο συνδυασμός τους ($\text{B} - \text{Ag} - \text{TiO}_2$).

Σκοπός των πειραμάτων ήταν η μελέτη της απόδοσης των συνθετικών φωτοκαταλυτών για τη διάσπαση του SMX, καθώς και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη Degussa P25. Η σύνθεση των φωτοκαταλυτών στόχευε, επίσης, στην απορρόφηση ακτινοβολίας και ενεργοποίησή τους, τόσο στο υπεριώδες όσο και στο ορατό φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι το SMX είναι μια αρκετά σταθερή ουσία, η οποία δεν διασπάται εύκολα. Η εν λόγω ουσία δεν φωτολύεται στο ορατό, ενώ υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας εμφανίζει διάσπαση περίπου 50% μετά την πάροδο τριών ωρών ακτινοβολίας. Στο σύνολο των φωτοκαταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, ο Degussa P25 είχε τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης του SMX, επιτυγχάνοντας υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας πλήρη απομάκρυνση της ουσίας σε 60 λεπτά και υπό την επίδραση ορατού φωτός απομάκρυνση της τάξης του 80% σε διάρκεια τεσσάρων ωρών. Από τους συνθετικούς φωτοκαταλύτες καλύτερος αποδείχτηκε εκείνος που ενισχύθηκε με βόριο σε ποσοστό 5%, τόσο υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας όσο και υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας, συντελώντας στη διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας κατά περίπου 70% και 40%, αντίστοιχα.

Ως κατακλείδα, όλοι οι φωτοκαταλύτες εμφάνισαν δραστηριότητα ως προς την απομάκρυνση του SMX, τόσο υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας όσο και υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα είναι ενδιαφέροντα, ωστόσο το όλο θέμα χρήζει περαιτέρω διερεύνησης για τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης των φωτοκαταλυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.1 Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης - AOPs

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αρχίσει να αποκτούν μεγάλο ενδιαφέρον στο χώρο της επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων μια σειρά από χημικές οξειδωτικές τεχνικές, ευρύτερα γνωστές με τον όρο Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs).

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV – C), η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV - C$, O_3/H_2O_2), η φωτόλυση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV – C/ H_2O_2), η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV - A$), η οξείδωση Fenton και photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, καθώς και άλλες παρεμφερείς διεργασίες (Parsons, 2004).

Οι εν λόγω διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε συνηθισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και χαρακτηρίζονται από τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, HO^\bullet , οι οποίες είναι ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο. Πιο συγκεκριμένα, οι ρίζες υδροξυλίου είναι το πιο ισχυρό οξειδωτικό μετά το φθόριο, γεγονός που προκαλεί την οξείδωση και τη μετατροπή σχεδόν κάθε οργανικού μορίου σε διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα ιόντα (Parsons, 2004).

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια για την αντιμετώπιση διάφορων οργανικών μικρορύπων και μη βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων που ανιχνεύονται στα υγρά απόβλητα (Ξεκουκουλωτάκης, 2014, Μαντζαβίνος, 2015). Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι ορμόνες και στεροειδή, τεχνητές γλυκαντικές ουσίες, αντηλιακά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, αλλά και φαρμακευτικές ουσίες, όπως αντιβιοτικά. Επιπλέον, οι AOPs προκαλούν την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τη χρήση χλωρίου, ενώ μετατρέπουν μέσω της οξειδοαναγωγής τοξικά βαρέα μέταλλα ή μεταλλοειδή σε λιγότερο τοξικά ιόντα.

Πίνακας 1. Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων

Χημικό είδος	Δυναμικό αναγωγής (volt)
Φθόριο, F_2	2,87
Ρίζες υδροξυλίου HO^\bullet	2,80
Όζον, O_3	2,08
Υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2	1,78
Ρίζες υπεροξειδίου HO_2^\bullet	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO_4^-	1,51
Υποχλωριώδες οξύ, $HClO$	1,48
Χλώριο, Cl_2	1,36
Οξυγόνο, O_2	1,23

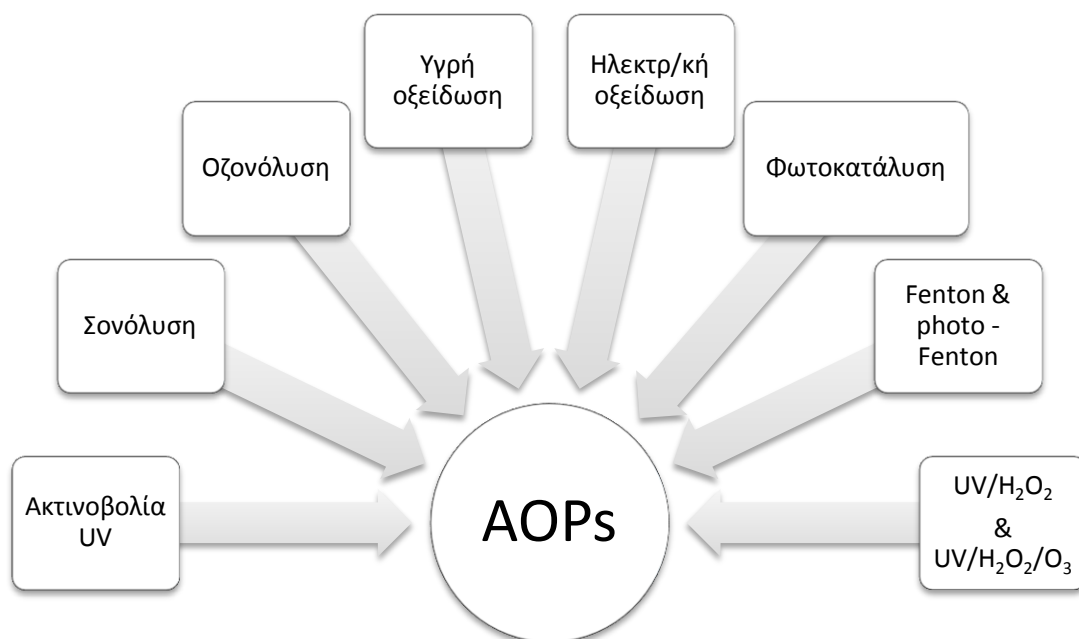
Οι τεχνικές αυτές χαρακτηρίζονται από ένα μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων (Oturán and Aaron, 2014):

- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια που είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον σε σχέση με άλλες μεθόδους.
- Είναι πολύ αποδοτικές στην καταστροφή οργανικών ρύπων.
- Οι ρίζες υδροξυλίου που σχηματίζονται εμφανίζουν μεγάλη δραστικότητα με αποτέλεσμα να μειώνονται οι χρόνοι αντίδρασης.
- Δεν εμφανίζουν εκλεκτικότητα ως προς την προσβολή οργανικών ενώσεων, γεγονός που τις καθιστά εφαρμόσιμες σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων.
- Η ικανότητά τους να μειώνουν την τοξικότητα των λυμάτων και να δημιουργούν βιοαποδομήσιμα προϊόντα ευνοεί την εφαρμογή τους κατά το στάδιο της προ – επεξεργασίας λυμάτων, διότι διευκολύνεται η βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί.
- Αξιοποιούν την ηλιακή ακτινοβολία, γεγονός που συντελεί στη μείωση του κόστους επεξεργασίας.
- Συμβάλουν στην επίλυση του προβλήματος και όχι στη μεταφορά του σε άλλη φάση.
- Αποτρέπουν τη δημιουργία συσσωματωμάτων οργανικής ύλης, με αποτέλεσμα η προ – επεξεργασία λυμάτων με μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιονανταλλαγή να γίνεται πολύ πιο οικονομική.
- Με τη χρήση των AOPs δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα κι επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικού.

Τα βασικά μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι πολύ λιγότερα από τα πλεονεκτήματά τους και είναι τα εξής:

- Το σχετικά υψηλό κόστος επεξεργασίας, λόγω της χρήσης διαφόρων αντιδραστηρίων και πηγών ακτινοβολίας
- Η παρουσία στα φυσικά νερά ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων, τα οποία αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου και οδηγούν στο σχηματισμό ριζών με χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας σε συνδυασμό με την έντονη και συνεχή επιβάρυνση του περιβάλλοντος καθιστούν αναγκαία την επίλυση των ζητημάτων ρύπανσης. Οι προαναφερθείσες μέθοδοι δίνουν λύση στο πρόβλημα με την δυνατότητα καταστροφής τοξικών και βλαβερών ουσιών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα, στα υπόγεια νερά, στο έδαφος και στον αέρα. Επιπλέον, οι μέθοδοι αυτές δεν υποβαθμίζουν το περιβάλλον. Εξέχουσα θέση ανάμεσά τους κατέχει η φωτοκατάλυση (Parsons, 2004).



Σχήμα 1. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs)

1.2 Η έννοια της φωτοκατάλυσης

Ο όρος «κατάλυση» χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό μια διεργασίας κατά την οποία η ενεργοποίηση μιας ουσίας (καταλύτης) επιταχύνει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης. Ο καταλύτης συντελεί στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης (E_a), η οποία είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης. Η φωτοκατάλυση ορίζεται ως η ενεργοποίηση ενός καταλύτη υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος (συνήθως υπεριώδους ή/και ορατής ακτινοβολίας) (Herrmann, 2010).

Η φωτοκατάλυση διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του συστήματος: α) ομογενής και β) ετερογενής. Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται στην περίπτωση που καταλύτης και καταλυόμενο σύστημα βρίσκονται στην ίδια φάση (συνήθως στην υγρή), ενώ αντίθετα η δεύτερη κατηγορία αναφέρεται στην περίπτωση που καταλύτης και σύστημα βρίσκονται σε διαφορετική φάση (ο καταλύτης είναι, συνήθως, στερεός ενώ τα αντιδρώντα είναι στην υγρή ή στην αέρια φάση).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί μια σύγχρονη οξειδωτική μέθοδο η οποία έχει τη δυνατότητα της πλήρους ή σχεδόν πλήρους καταστροφής οργανικών χημικών ουσιών. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και η αποτελεσματικότητά της έγκειται στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet). Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης μπορεί να χωρισθεί σε πέντε στάδια (Herrmann, 2010):

- i. μεταφορά των αντιδρώντων από το διάλυμα στην επιφάνεια του καταλύτη
- ii. προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη
- iii. αντιδράσεις των προσροφημένων χημικών ειδών στη διεπιφάνεια καταλύτη-υγρής φάσης
- iv. εκρόφηση του/των προϊόντος/προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη

-
- ν. διάχυση του/των προϊόντος/προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη στο διάλυμα

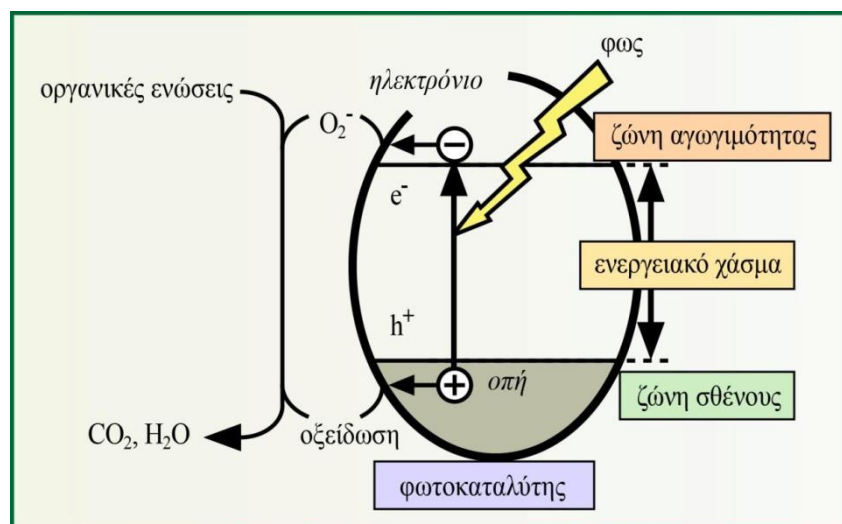
1.3 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση η καταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια των στερεών καταλυτών και σε ορισμένες μόνο θέσεις, τις λεγόμενες «δραστικές θέσεις». Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης λειτουργεί κατά τρόπο αντίστοιχο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία (Parsons, 2004).

Βάσει των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων τα στερεά χωρίζονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Η κατηγοριοποίηση αυτή αφορά τις διαφορές τους ως προς τις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτρικές ιδιότητές τους. Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, το οποίο αναλύει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου όταν αυτό κινείται στο πεδίο που δημιουργείται από τον πυρήνα και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, τα περισσότερα ημιαγωγιμα υλικά περιλαμβάνουν στην ηλεκτρονιακή δομή τους μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια, η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (valance band, VB), καθώς και από μια μη κατειλημμένη ζώνη, η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB). Οι δύο αυτές ζώνες χωρίζονται από μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών ζωνών, η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap). Επομένως, η διαφορά ενέργειας της ζώνης σθένους από τη ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενέργεια χάσματος, E_{bg} , (Parsons, 2004, Chong et al., 2010).

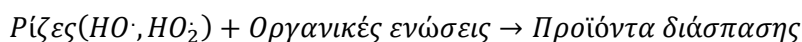
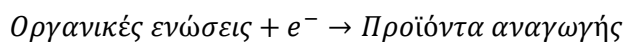
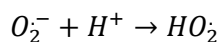
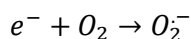
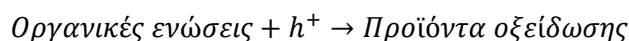
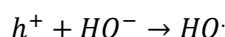
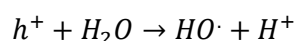
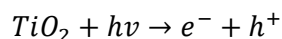
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1, η ακτινοβολήση ενός ημιαγωγού, στην προκειμένη περίπτωση TiO_2 , με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό του χάσμα ($E_g \leq h\nu$), έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φορέων ηλεκτρικού ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) του ημιαγωγού, δημιουργώντας ζεύγη θετικά φορτισμένων οπών στη ζώνη σθένους (valance band holes, h^+) και αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electrons, e^-). Τα ζεύγη αυτά των οπών/ηλεκτρονίων είτε επανασυνδέονται, απελευθερώνοντας θερμότητα, είτε ακολουθούν διαφορετικές διαδρομές, μεταφέρονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και αντιδρούν με μόρια που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται ελεύθερα ή παγιδευμένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού αντιδρούν με μόρια οξυγόνου ανάγοντάς τα σε αρνητικά φορτισμένες ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, $O_2^{\bullet-}$. Με τη σειρά τους, οι οπές αντιδρούν με μόρια νερού, προκαλώντας αρχικά τη διάστασή τους σε ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου και στη συνέχεια στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, HO^\bullet , που είναι ένα από τα πλέον ισχυρά οξειδωτικά χημικά είδη. Οι ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις, οξειδώνοντάς τις προς προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης. Η αποικοδόμηση των οργανικών μορίων επέρχεται από τις ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες αντιδρούν με αυτά και τα μετατρέπουν σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και ανόργανα ιόντα (Parsons, 2004, Chong et al., 2010).

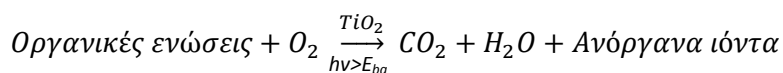


Εικόνα 1. Ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία TiO_2

Όλες οι διεργασίες που πραγματοποιούνται κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση με χρήση TiO_2 και αναλύθηκαν κατά το μηχανισμό της μεθόδου περιγράφονται από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



Η συνολική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβολήση ενός υδατικού αιωρήματος TiO_2 παρουσία ενός οργανικού ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Η δράση του TiO_2 , και γενικότερα ενός φωτοκαταλύτη, οφείλεται στο γεγονός ότι τα φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας προσπίπτουν στην επιφάνεια του, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να ανέρχονται από τη στοιβάδα σθένους στη στοιβάδα αγωγιμότητας. Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για να συμβεί αυτό εξαρτάται από την ενέργεια χάσματος (E_{bg}) του φωτοκαταλύτη και υπολογίζεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$E_{bg} = \frac{h * c}{\lambda_{min}}$$

Όπου,

E_{bg} : η ενέργεια κενής ζώνης (eV),

h : η σταθερά Planck ($6,6261 \cdot 10^{-34}$ J*s),

c : η ταχύτητα του φωτός ($2,99792 \cdot 10^8$ m/s),

λ_{min} : το ελάχιστο μήκος κύματος (nm)

1.4 Φωτοκαταλύτες – TiO_2

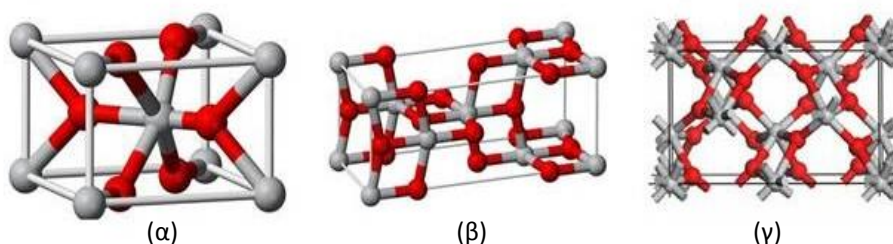
Οι φωτοκαταλύτες επιταχύνουν το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πρόκειται για στερεά τα οποία δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης και συνήθως είναι ημιαγωγοί. Ο ρόλος τους στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας, εξαιτίας των φυσικών και φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες επηρεάζουν τη λειτουργικότητα της διεργασίας. Ένας φωτοκαταλύτης προκειμένου να θεωρηθεί αποτελεσματικός θα πρέπει να διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά (Parsons, 2004, Chong et al., 2010):

- ✓ Χαμηλό κόστος
- ✓ Δυνατότητα αξιοποίησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας τόσο στο ορατό όσο και στο υπεριώδες φάσμα
- ✓ Φωτοσταθερός
- ✓ Μη τοξικός
- ✓ Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- ✓ Βιολογικά και χημικά αδρανής

Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου που εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές. Τα πλεονεκτήματά του τον καθιστούν ως τον πιο δημοφιλή ημιαγωγό στις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Παρουσιάζει μεγάλη δραστηριότητα και οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων, ενώ είναι ο πιο ανθεκτικός στη διάβρωση σε σύγκριση με τους υπόλοιπους φωτοκαταλύτες, γεγονός που ευνοεί στην ανακύκλωσή του. Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι φθινό και εμπορικά διαθέσιμο σε ποικίλες κρυσταλλικές μορφές. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 , το ρουτίλιο, η ανατάση και ο μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Οι πιο διαδεδομένες από αυτές είναι η ανατάση και το ρουτίλιο.

Μοναδικό μειονέκτημα του TiO_2 είναι το μεγάλο ενεργειακό χάσμα που παρουσιάζει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Το γεγονός αυτό συντελεί στην αδυναμία του εν λόγω καταλύτη να απορροφά στο ορατό φάσμα. Τυπικά, απορροφά σε μήκη κύματος μικρότερα των 380 nm, εκμεταλλευόμενος έτσι ένα μικρό μόνο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας και συγκεκριμένα περίπου το 5-6% (Parsons, 2004).

Οι ημιαγωγοί που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στη φωτοκαταλυτική διαδικασία είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το σουλφίδιο του ψευδαργύρου (ZnS), το σουλφίδιο του καδμίου (CdS), το τριοξείδο του βολφραμίου (WO_3) και το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (Fe_2O_3), μεταξύ άλλων (Parsons, 2004).



Εικόνα 2. Κρυσταλλική δομή TiO_2 (α) ρουτίλιο, (β) ανατάση, (γ) μπρουκίτης

1.5 Παράγοντες επιρροής της διεργασίας της φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης επηρεάζεται από ένα σύνολο παραγόντων, οι οποίοι τείνουν να καθορίσουν την αποτελεσματικότητα της εφαρμογής της. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι:

- **Συγκέντρωση και είδος καταλύτη:** Υπάρχει μια βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη η οποία βελτιώνει τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης, εξαιτίας της αύξησης των διαθέσιμων ενεργών κέντρων του καταλύτη. Η τιμή αυτή εξαρτάται από τον τύπο και την συγκέντρωση του ρύπου, καθώς και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου (Gogate et al., 2004).
- **Αρχική συγκέντρωση του ρύπου:** Η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα σημείο ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησής του, λόγω αύξησης της πιθανότητας αντίδρασης του ρύπου με τις σχηματισμένες ρίζες HO^\bullet (Herrmann, 2010). Σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις του ρύπου, η ταχύτητα φωτοκαταλυτικής διάσπασής του προσεγγίζει μία οριακή μέγιστη τιμή (Herrmann, 2010).
- **Διαλυμένο οξυγόνο:** Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου εξασφαλίζει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η επανασύνδεση των οπών με τα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα, το οξυγόνο συμβάλλει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου στο νερό είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων οι οποίοι υπάρχουν διαλυμένοι στο νερό (Chong et al., 2010).
- **Θερμοκρασία:** Η αντίδραση επανασύνδεσης οπών – ηλεκτρονίων εκλύει ενέργεια, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας. Η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να μειώσει το ρυθμό της αντίδρασης, λόγω δυσμενούς εξωθερμικής προσρόφησης του ρύπου (Herrmann, 2010). Για το λόγο αυτό, σε θερμοκρασίες άνω των 80°C ενδείκνυται η ενδιάμεση ψύξη. Σε θερμοκρασίες μεταξύ των $20 - 80^\circ\text{C}$ παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της όλης διαδικασίας από την θερμοκρασία (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).
- **pH:** Η τιμή του pH επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Ρύποι που είναι ελαφρώς όξινοι φωτοκαταλύονται ταχύτερα σε χαμηλότερο pH, λόγω αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για ρύπους που υδrolύονται ή αποσυντίθενται κάτω από αλκαλικές συνθήκες (Δρόσου, 2009). Επίσης, πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από τη διάσπαση του ρύπου εξαρτώνται από το

pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων διάσπασης με μεταβολή του pH του διαλύματος (Chong et al., 2010).

- **Παρουσία ιόντων:** Η παρουσία ιόντων επηρεάζει τη διαδικασία διάσπασης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Έχει παρατηρηθεί ότι τα ιόντα CO_3^{2-} και HCO_3^- καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης, ενώ τα ιόντα Cl^- επηρεάζουν επίσης την προσρόφηση και απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία. Αντιθέτως, θειικά, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα φαίνεται να έχουν μικρότερη επίδραση. Ο συγκεκριμένος παράγοντας είναι αρκετά σημαντικός, καθώς στα βιομηχανικά απόβλητα περιέχονται άλατα διαφορετικών συγκεντρώσεων σε ιονισμένη μορφή.
- **Μήκος κύματος και ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας:** Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Όπως έχει προαναφερθεί, το μέγιστο μήκος κύματος για την ενεργοποίηση του καταλύτη σχετίζεται με το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους. Επομένως, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 , το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 380 nm. Όσον αφορά την ένταση της ακτινοβολίας, η αύξησή της προκαλεί γραμμική αύξηση του ρυθμού διάσπασης του ρύπου σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας (0-20 mW/cm²), λόγω κυριαρχίας του σχηματισμού ζευγών οπής – ηλεκτρονίου και αμελητέου επανασυνδυασμού τους (Herrmann, 2010). Σε ενδιάμεσες εντάσεις (~25 mW/cm²), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης (Herrmann, 2010), ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός διάσπασης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας (Gogate et al., 2004, Chong et al., 2010).
- **Τύπος αντιδραστήρα:** Ο τύπος του αντιδραστήρα θα πρέπει να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη, ακόμα και σε περιπτώσεις που η ένταση της ακτινοβολίας είναι μικρή. Αυτό αποτελεί σημαντικό πρόβλημα σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας.

1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας είναι αρκετά και συνοψίζονται παρακάτω (Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Oturan and Aaron, 2014):

- Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) που χρησιμοποιείται στην φωτοκατάλυση διατίθεται εμπορικά σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές και με διάφορα σωματιδιακά χαρακτηριστικά, ενώ είναι μη τοξικό.
- Το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) παρουσιάζει χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Το οξυγόνο (O_2) που απαιτείται για την φωτοκαταλυτική διαδικασία υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η φωτοκατάλυση μπορεί να λάβει χώρα σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Εφαρμόζεται και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- Παρουσιάζει αποτελέσματα και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.

- Αποτελεί μια αποτελεσματική λύση για την απολύμανση και την επεξεργασία λυμάτων, καθώς αδρανοποιεί τους παθογόνους μικροοργανισμούς και εμποδίζει την αναγέννησή τους, οξειδώνει και καταστρέφει τους οργανικούς ρύπους, ενώ μετατρέπει τους ανόργανους ρύπους σε λιγότερο βλαβερά ή εντελώς αβλαβή ιόντα μέσω της οξειδοαναγωγής.
- Το σχετικά χαμηλό κόστος του καταλύτη, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του μέσω ανάκτησης, καθιστά σχετικά χαμηλό το κόστος εφαρμογής της μεθόδου, ενώ παράλληλα διαφυλάσσεται το περιβάλλον από επιπλέον χημικούς ρύπους.
- Η ενεργοποίηση του καταλύτη απαιτεί την παρουσία και κατ' επέκταση την εκμετάλλευση του ηλιακού φωτός, κάτι που είναι αρκετά σημαντικό για περιοχές που εμφανίζουν μεγάλη ηλιοφάνεια.
- Η διάταξη είναι απλή, με μικρές απαιτήσεις ελέγχου και μεγάλη διάρκεια ζωής.

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης, αυτά είναι λίγα και σχετίζονται με την εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα:

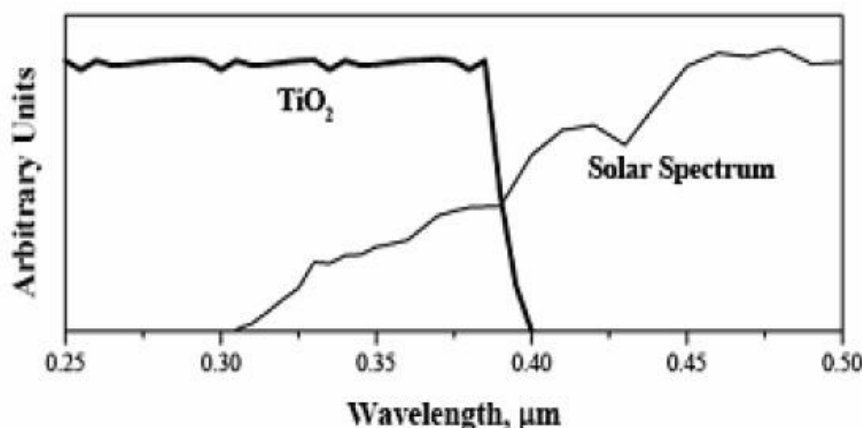
- Αν ο καταλύτης χρησιμοποιηθεί σε μορφή αιωρήματος, τότε το φιλτράρισμα του υλικού μετατρέπεται σε μια διαδικασία που απαιτεί αρκετό χρόνο και κόστος.
- Συνήθως παρέχεται μεγάλη ποσότητα φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα, λόγω του μικρού ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.
- Ο σχεδιασμός αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας αντιμετωπίζει δυσκολίες που οφείλονται στην αδυναμία επίτευξης ομοιόμορφης ακτινοβόλησης της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος και της διασποράς του φωτός από το υγρό.
- Σε συστήματα μεγάλης κλίμακας ο ανταγωνισμός των διάφορων ενώσεων για την προσρόφησης τους στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη είναι αυξημένος. Αυτό έχει σαν συνέπεια οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης να εμφανίζουν διάσπαση πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα συγκριτικά με τις ρυπογόνες ενώσεις οι οποίες δεν προσροφούνται καθόλου ή αρκετά.

1.7 Μέθοδοι ενίσχυσης δραστηριότητας των καταλυτών

Η φωτοκατάλυση με ημιαγωγούς είναι μια πολλά υποσχόμενη και σημαντική τεχνολογία για πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές, επειδή αξιοποιεί την ηλιακή ακτινοβολία για την αποσύνθεση βλαβερών οργανικών και ανόργανων ουσιών που βρίσκονται στα υδάτινα συστήματα και στον αέρα (Giannakas et al., 2016).

Το οξείδιο του τιτανίου είναι ένας πολύς αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης με πολλές δυνατότητες, καθώς χαρακτηρίζεται από υψηλή αποδοτικότητα, χαμηλό κόστος, χαμηλή αδράνεια και υψηλή φωτοσταθερότητα. Τα κυριότερα μειονεκτήματα του TiO_2 και όσων καταλυτών βασίζονται σε αυτόν είναι ο ταχύτατος ανασυνδυασμός του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, που καταστέλλει την κβαντική απόδοση, και το μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3,0 eV για ρουτίλιο και 3,2 eV για ανατάση), το οποίο περιορίζει την απορρόφηση του φωτός μόνο στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (μήκος κύματος $< 390 \text{ nm}$).

Επομένως, αποτελεί προτεραιότητα η σύνθεση φωτοκαταλυτών με βάση το οξείδιο του τιτανίου οι οποίοι θα είναι ενεργοί στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να ευνοείται η πρακτική εφαρμογή τους.



Εικόνα 3. Φάσμα απορρόφησης του TiO₂ και φάσμα εκπομπής του ήλιου

Οι στρατηγικές που ακολουθούνται για την ενίσχυση των φωτοκαταλυτών, και συγκεκριμένα του TiO₂, ώστε να απορροφούν φωτόνια χαμηλότερης ενέργειας διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες (Rehman et al., 2009, Bi et al., 2011, Kumar and Devi, 2011, Shokri et al., 2016):

1. Τροποποίηση επιφάνειας μέσω οργανικών ουσιών και ζεύξης ημιαγωγών
2. Τροποποίηση ενεργειακού χάσματος με δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου
3. Τροποποίηση ενεργειακού χάσματος μέσω ενίσχυσης με αμέταλλα
4. Τροποποίηση ενεργειακού χάσματος μέσω ενίσχυσης με μέταλλα μετάπτωσης
5. Τροποποίηση ενεργειακού χάσματος μέσω ενίσχυσης με συνδυασμό μετάλλων – αμετάλλων
6. Διαρθρωμένο στο χώρο και χημικά τροποποιημένο TiO₂

Η τροποποίηση της επιφάνειας περιλαμβάνει τεχνικές όπως η ευαισθητοποίηση με χρωστικές, η ευαισθητοποίηση με πολυμερή, η σύζευξη ημιαγωγών και η ευαισθητοποίηση με σύμπλοκο επιφάνειας. Η ευαισθητοποίηση με χρωστικές ουσίες έχει αποδειχθεί ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την ενεργοποίηση ενός ημιαγωγού, όπως το TiO₂, στο ορατό φως. Η φυσική προσρόφηση των χρωστικών συμβαίνει εξαιτίας της αδύναμης αλληλεπίδρασης Van der Waals μεταξύ του μορίου της χρωστικής και της επιφάνειας του ημιαγωγού, κι έχει ως αποτέλεσμα τη διευκόλυνση μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Σημαντικό μειονέκτημα αυτής της τεχνικής αποτελεί η συχνή αποβολή μορίων χρωστικής, γεγονός που περιορίζει την πιθανή χρήση της για πρακτικές εφαρμογές (Abe et al., 2000). Τα πολυμερή είναι πιο σταθεροί ευαισθητοποιητές στο νερό από τις χρωστικές, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους. Σύμφωνα με τον Song et al., (2007) η προσθήκη πολυμερούς (PFT) στην επιφάνεια του TiO₂ επέφερε την απορρόφηση φωτός έως τα 500 nm. Κατά την ευαισθητοποίηση με τη βοήθεια συμπλόκου, ένα σύμπλοκο επιφάνειας σχηματίζεται μεταξύ οργανικών ενώσεων και του φωτοκαταλύτη μέσω ισχυρών χημικών δεσμών. Στην περίπτωση αυτή, ο βαθμός αποδόμησης του υποστρώματος εξαρτάται από την ικανότητα προσρόφησης του συμπλόκου που σχηματίζεται στην επιφάνεια. Ωστόσο, το σύμπλοκο είναι πιθανό να αυτοκαταστραφεί κατά την φωτοκαταλυτική αντίδραση, μειώνοντας τη δραστηριότητα του καταλύτη στο ορατό φως (Rehman et al., 2009). Η βασική αρχή της τεχνικής ζεύξης με ημιαγωγό είναι παρόμοια με αυτή της ευαισθητοποίησης με χρωστικές.

Ο προστιθέμενος ημιαγωγός, ο οποίος έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα από τον TiO_2 απορροφά το ορατό φως και εγχέει ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) του τιτανίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να κινηθούν προς την επιφάνεια των σωματιδίων TiO_2 και να συμμετέχουν στην παραγωγή ενεργών οξειδωτικών ειδών (Rehman et al., 2009). Ημιαγωγοί που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για σύζευξη με το τιτάνιο είναι οι Bi_2S_3 , CdS , CdSe and V_2O_5 .

Η τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος μέσω δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο ενίσχυσης της δραστηριότητας των καταλυτών. Έρευνες του Nakamura et al. (Nakamura et al., 2000) έδειξαν ότι το TiO_2 απορροφά στο ορατό μέσω τεχνητά δημιουργημένων κενών θέσεων οξυγόνου στην κρυσταλλική του δομή. Οι κενές θέσεις οξυγόνου λειτουργούν σαν παγίδες ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια παγιδεύονται και προωθούνται στην επιφάνεια, συμβάλλοντας στην απορρόφηση ορατού φωτός κατά την αποδόμηση των ρύπων. Η επεξεργασία του οξειδίου του τιτανίου με την τεχνική του πλάσματος μπορεί να οδηγήσει στον φωτοαπόκρισή του σε μήκος κύματος $\sim 600 \text{ nm}$ (Nakamura et al., 2000).

Η χωρική αναδιάρθρωση του TiO_2 περιλαμβάνει τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων του ημιαγωγού και τα μετατρέπει σε παγίδες φωτονίων, οι οποίες αυξάνουν την πιθανότητα ηλεκτρονιακής διέγερσης, λόγω μεγαλύτερου χρόνου επαφής φωτός και καταλύτη (Rehman et al., 2009).

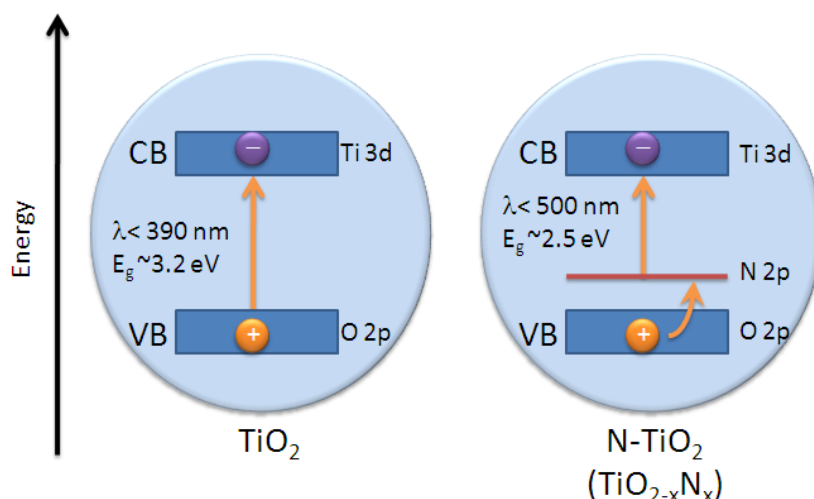
Κυρίαρχη θέση ανάμεσα στις μεθόδους βελτίωσης των φωτοκαταλυτών κατέχει **η τεχνική της προσθήκης προσμίξεων (doping)**. Η τεχνική του doping στοχεύει στην τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος και διακρίνεται σε (i) ενίσχυση με αμέταλλα, (ii) ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης και (iii) ενίσχυση με συνδυασμό μετάλλων – αμετάλλων (co – doping).

Ενίσχυση με αμέταλλα

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει μια γόνιμη ερευνητική στρατηγική μείωσης του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 μέσω της ενίσχυσης με μη μεταλλικά ιόντα. Η ενίσχυση με αμέταλλα ιόντα επιφέρει κενές θέσεις οξυγόνου, γεγονός με σημαντική επίδραση στην καταλυτική δραστηριότητα. Με τον τρόπο αυτό η ζώνη σθένους του καταλύτη μετατοπίζεται προς τα πάνω, μειώνοντας, έτσι, το ενεργειακό χάσμα.

Έναυσμα για αυτήν την προσπάθεια στάθηκε μια μελέτη του Asahi et al. (Asahi et al., 2001) σύμφωνα με την οποία η ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό φως.

Η ενίσχυση με ανιόντα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρού αριθμού κέντρων επανασύνδεσης. Το γεγονός αυτό καθιστά τους ενισχυμένους με ανιόντα καταλύτες περισσότερο αποδοτικούς για τη διάσπαση του νερού, συγκριτικά με εκείνους που ενισχύονται με κατιόντα. Αμέταλλα στοιχεία με συχνή εφαρμογή στο doping καταλυτών είναι το N, ο C, το S και το B, μεταξύ άλλων.



Εικόνα 4. Ενεργειακή δομή TiO_2 πριν και μετά την ενίσχυσή του με N

Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται η ενεργειακή δομή του ενισχυμένου με άζωτο TiO_2 . Όπως φαίνεται, η ανάμιξη των 2p τροχιακών του ανιόντος, δηλαδή του αζώτου, με τα 2p τροχιακά του οξυγόνου μειώνει το ενεργειακό χάσμα (E_{bg}) και δίνει τη δυνατότητα στον ενισχυμένο πλέον καταλύτη να απορροφά σε μεγαλύτερο μήκος κύματος.

Ενίσχυση με μέταλλα

Η ενίσχυση της κρυσταλλικής μήτρας του τιτανίου με μεταλλικά ιόντα έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική οδός βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δράσης στο ορατό φως. Το doping με ένα μεταλλικό ιόν μετάπτωσης αυξάνει τον σχηματισμό ιόντων Ti_3^+ , με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια του τιτανίου. Δεδομένου ότι οι οξειδοαναγωγικές ενεργειακές καταστάσεις πολλών ιόντων μετάλλων βρίσκονται εντός του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 , η ενίσχυση με ένα τέτοιο ιόν μετατοπίζει τη ζώνη σθένους, προκαλώντας απορρόφηση στο ορατό φάσμα (Kumar and Devi, 2011).

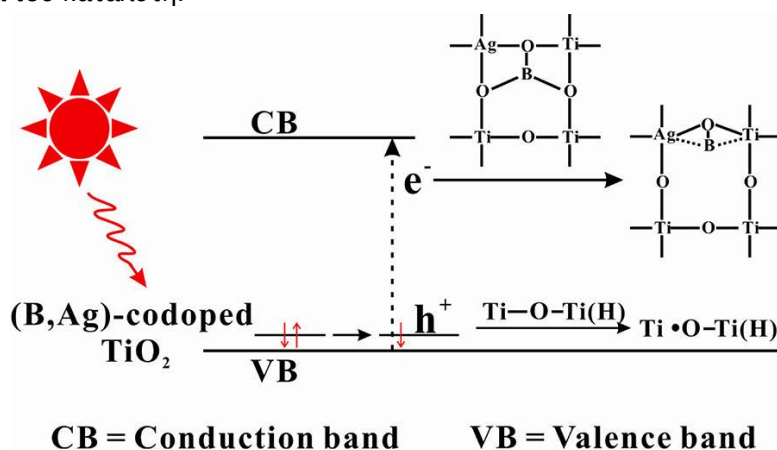
Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως γι' αυτό το σκοπό είναι Pt, Pd, Rh, Cu, Au, Ag, Fe, Cr και Mn, μεταξύ άλλων. Η ενίσχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές, όπως είναι η εμφύτευση ιόντων και η υδροθερμική μέθοδος. Η αύξηση της εμφύτευσης ιόντων μπορεί να βελτιώσει την αποδοτικότητα στο ορατό φως. Ωστόσο, η υπερβολική αύξηση καλύπτει την επιφάνεια του τιτανίου, επηρεάζοντας αρνητικά τη δραστηριότητά του (Yamashita et al., 2002).

Ενίσχυση με συνδυασμό μετάλλων – αμετάλλων

Πιο πρόσφατα προέκυψε μια ακόμη αποτελεσματική προσέγγιση η οποία αφορά την ταυτόχρονη ενίσχυση με δύο είδη αμετάλλων ατόμων. Στην περίπτωση αυτή, το ένα από τα άτομα είναι το άζωτο και η συνεργιστική του δράση με το άλλο άτομο αναμένεται να εξομαλύνει τις διακυμάνσεις της ηλεκτρονιακής δομής του TiO_2 , ενισχύοντας την φωτοκαταλυτική του δράση. Διάφορα αμέταλλα, όπως χλώριο, φθόριο (Huang et al., 2006), θείο (Wei et al., 2008) και βόριο (Ling et al., 2008), έχουν χρησιμοποιηθεί. Μελέτη του Ling

et al., (2008) για τη συνεργιστική δράση των ατόμων B και N έδειξε ότι η ταυτόχρονη ενίσχυση του τιτανίου με τα δύο αυτά αμέταλλα μειώνει το ενεργειακό χάσμα, τροποποιώντας την ηλεκτρονιακή δομή γύρω από τη ζώνη αγωγιμότητας, κι αυξάνει την απορρόφηση του ορατού φωτός.

Η ενίσχυση με συνδυασμό μετάλλου – αμέταλλου μπορεί να επιφέρει εξίσου θεαματικά αποτελέσματα. Ο Feng et al. (Feng et al., 2013) μελέτησε την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ενισχυμένου με βόριο και άργυρο TiO_2 και διαπίστωσε πως η τοποθέτηση βορίου στο πλέγμα του τιτανίου ευνοεί την ενσωμάτωση του αργύρου, βελτιώνοντας τη δραστηριότητα του καταλύτη.



Εικόνα 5. Μηχανισμός μεταφοράς οπών – ηλεκτρονίων του ενισχυμένου με B και Ag TiO_2 (codoped) υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας (Feng et al., 2013)

Σε γενικές γραμμές, η ενίσχυση του TiO_2 με μέταλλα και αμέταλλα τον καθιστά πιο ευαίσθητο στο ορατό φως. Η τεχνική του ντοπαρίσματος (doping, co-doping) παράγει επίπεδα προσμίξεων στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών του ημιαγωγού. Αν τα επίπεδα αυτά είναι κοντά στις ζώνες, τις επικαλύπτουν, μειώνοντας έτσι το ενεργειακό χάσμα. Ωστόσο, υπάρχει ο κίνδυνος να δράσουν ως κέντρα ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων οπών – ηλεκτρονίων, αν βρίσκονται βαθιά μέσα στο ενεργειακό κενό. Η φωτοκαταλυτική δράση αυξάνεται, όταν οι φορείς ηλεκτρικού ρεύματος μεταφερθούν αποτελεσματικά στην επιφάνεια του καταλύτη.

Ο ανταγωνισμός μεταξύ της μεταφοράς των οπών – ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και του ρυθμού ανασυνδυασμού τους είναι αυτό που καθορίζει τη δραστηριότητα του φωτοκαταλύτη. Αν ο ρυθμός ανασυνδυασμού είναι χαμηλός, μειώνεται ο χρόνος συμμετοχής των φωτοπαραγόμενων φορέων στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στην επιφάνεια. Η πυκνότητα των επιπέδων πρόσμιξης αυξάνεται με την αύξηση του επιπέδου ντόπινγκ. Κάτι τέτοιο, όμως, μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία ανασυνδυασμού.

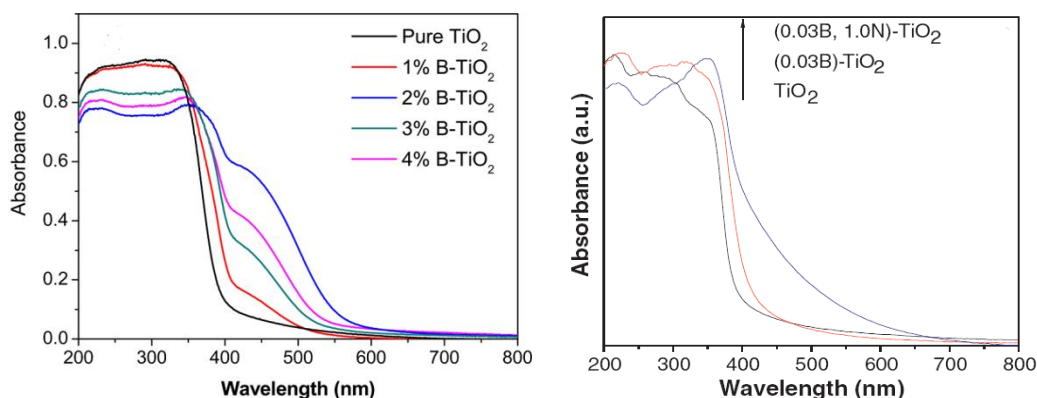
Συγκριτική μελέτη του Bouras et al. (Bouras et al., 2007) ανάμεσα σε καθαρό οξείδιο του τιτανίου και εμπλουτισμένου με ιόντα μετάλλου μετάπτωσης έδειξε ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ντοπαρισμένου TiO_2 στο ορατό ήταν πολύ χαμηλότερη από αυτήν του καθαρού TiO_2 στην ηλιακή ακτινοβολία. Με αυτόν τον τρόπο αποδεικνύεται ότι η ενίσχυση με μέταλλα δεν έχει πάντα τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια της κρυσταλλικότητας και κατ' επέκταση μείωση της δραστηριότητας.

1.8 Doping με B και άλλα μέταλλα ή αμέταλλα

Η προσθήκη βορίου στο διοξείδιο του τιτανίου μετατοπίζει την ενεργειακή του ζώνη σε υψηλότερα μήκη κύματος και ενισχύει την απορρόφηση στο ορατό φως. Η ενίσχυση του TiO_2 με B έχει αναφερθεί ότι μπορεί να επεκτείνει την απορρόφηση στο ορατό για μήκη κύματος έως και 800 nm. Τα άτομα βορίου μπορούν να αντικαταστήσουν άτομα οξυγόνου στο πλέγμα του TiO_2 , με το p τροχιακό του βορίου να αναμιγνύεται με το 2p τροχιακό του οξυγόνου. Αυτό συντελεί στη μείωση του ενεργειακού χάσματος, καθώς και στην αύξηση της ποσότητας και του διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων-οπών. Ωστόσο, μελέτες XPS έχουν αποδείξει την ύπαρξη ανενεργών οξειδίων του βορίου (B_2O_3) κάτω από την ορατή ακτινοβολία, λόγω μεγάλου ενεργειακού χάσματος (6,3 eV), τα οποία δεν συνεισφέρουν καθόλου στην βελτίωση της αποδοτικότητας (In et al., 2007, Quinones et al., 2015).

Η ενίσχυση του TiO_2 με B έχει μπει στο επίκεντρο των ερευνητών εξαιτίας των ενθαρρυντικών αποτελεσμάτων που προσφέρει. Μελέτες του In et al. (2007) έδειξαν υψηλότερη αποδόμηση της ουσίας MTBE (τριτοταγής βουτυλικός μεθυλαιθέρας) κάτω από το ορατό φως. Ο Quinones et al. (2015) παρασκεύασε ενισχυμένους B – TiO_2 για την απομάκρυνση διάφορων φυτοφαρμάκων από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά τη σύνθεση ένα μέρος του βορίου που προστέθηκε απελευθερώθηκε μέσω αντίδρασης στη μορφή B_2O_3 , το οποίο όμως απομακρύνθηκε μέσω περισσότερων πλύσεων. Τελικά, η εφαρμογή φωτοκατάλυσης σε συνδυασμό με τη χρήση όζοντος οδήγησε στην πλήρη αποδόμηση των φυτοφαρμάκων σε λιγότερο από 90 λεπτά και σε 75% ανοργανοποίηση ύστερα από 120 λεπτά. Ο Patel et al. (Patel et al., 2015) μελέτησε την επίδραση της ενίσχυσης του TiO_2 με B τόσο στις ενδιάμεσες ($\text{B}_{\text{interstitial}}$, B_{int}) όσο και τις υποκατάστατες θέσεις ($\text{B}_{\text{substitutional}}$, B_{sub}), με σκοπό την κατανόηση της προέλευσης και της σταθερότητας της βελτιωμένης φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Κατά την προσθήκη μικρών συγκεντρώσεων βορίου (μέχρι και 1%) αυτό κατέλαβε κυρίως ενδιάμεσες θέσεις, όσο αυξανόταν όμως η συγκέντρωση (πάνω από 2%) το βόριο καταλάμβανε επίσης υποκατάστατες θέσεις οξυγόνου, δημιουργώντας $\text{TiO}_2\text{-B}_{\text{int+sub}}$. Η υψηλότερη απορρόφηση του ορατού παρατηρήθηκε για τους καταλύτες $\text{TiO}_2\text{-B}_{\text{int+sub}}$, εξαιτίας της παρουσίας δύο κορυφών απορρόφησης (2,4 και 2,2 eV), ενώ ασήμαντη τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος παρατηρήθηκε για τους $\text{TiO}_2\text{-B}_{\text{int}}$. Ωστόσο, η συγκεκριμένη έρευνα απέδειξε ότι οι καταλύτες $\text{TiO}_2\text{-B}_{\text{int}}$ είναι εξαιρετικά σταθεροί και διατηρούν τις ιδιότητές τους σε σύγκριση με τους $\text{TiO}_2\text{-B}_{\text{sub}}$, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη δραστηριότητα, κυρίως λόγω καθυστερημένων διαδικασιών ανασυνδυασμού.

Σε άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για την απόδοση φωτοκαταλυτών ενισχυμένων με βόριο, η δραστηριότητά τους αποδείχθηκε σαφώς πιο βελτιωμένη από τους καθαρούς. Σύμφωνα με τον Zhang et al. (Zhang et al., 2014) η συνεργιστική δράση βορίου και αζώτου συμβάλλει στην μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης των ενισχυμένων καταλυτών, καθιστώντας τους ικανούς να απορροφούν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από τον καθαρό TiO_2 . Το βόριο φαίνεται να δρα συνεργιστικά και με τον άργυρο, όπως αποδείχθηκε σε αντίστοιχη μελέτη του Feng et al. (Feng et al., 2013).



Εικόνα 6. Φάσμα απορρόφησης καθαρού TiO_2 , B- TiO_2 (Patel et al., 2015) και φάσμα απορρόφησης καθαρού TiO_2 , B- TiO_2 και B- TiO_2 (Zhang et al., 2014)

Μετά την εργασία του Asahi et al. (Asahi et al., 2001) η οποία αποκάλυψε ότι η ενίσχυση με άζωτο μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 υπό την επίδραση ορατού φωτός, διάφορα μη μεταλλικά ιόντα έχουν χρησιμοποιηθεί για να μειώσουν το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Αμέταλλα στοιχεία, εκτός από το βόριο, με συχνές εφαρμογές στην τεχνική του ντοπαρίσματος αποτελούν το N, S, F κ.ά. Ο Huang et al. (Huang et al., 2006) μελέτησε την παρασκευή φωτοκαταλυτών ενισχυμένων με άζωτο και φθόριο. Οι ενισχυμένοι καταλύτες επέδειξαν καλύτερη δραστηριότητα σε σχέση με τον TiO_2 . Η υψηλή φωτοκαταλυτική δράση του N-F- TiO_2 (co-doped) στο ορατό φως δικαιολογείται από τη δημιουργία πρόσθετης ζώνης N 2p στην απαγορευμένη ζώνη και την αμοιβαία συνεισφορά του N και F κατά την πρόσμιξη.

Πίνακας 2. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα καταλυτών ενισχυμένων με B κι άλλα στοιχεία

Φωτοκαταλύτης	Υπόστρωμα	Αποδοτικότητα στο ορατό	Αναφορές
TiO_2 (P25)	p-Chlorophenol	10% αποδόμηση σε 12h	Huang et al., 2006
F- TiO_2		12% αποδόμηση σε 12h	
N- TiO_2		14% αποδόμηση σε 12h	
N-F co-doped TiO_2		18% αποδόμηση σε 12h	
TiO_2 (P25)	phenol	15% αποδόμηση σε 3h	Ling et al., 2008
B- TiO_2		20% αποδόμηση σε 3h	
N- TiO_2		30% αποδόμηση σε 3h	
B-N co-doped TiO_2		45% αποδόμηση σε 3h	
TiO_2 (P25)	metopropol	48% αποδόμηση σε 3h (solar)	Cavalcante et al., 2015
B- TiO_2		70% αποδόμηση σε 3h (solar)	
TiO_2 (P25)	acid orange 7 (AO7)	2% αποδόμηση σε 5h	Lan et al., 2014
B- TiO_2		15% αποδόμηση σε 5h	
La- TiO_2		75% αποδόμηση σε 5h	
B-La co-doped TiO_2		90% αποδόμηση σε 5h	
TiO_2 (P25)	methylene blue	10% αποδόμηση σε 4h	Zhang et al., 2014
B- TiO_2		40% αποδόμηση σε 4h	
B-N co-doped TiO_2		65% αποδόμηση σε 4h	

Ως κατακλείδα, ανάμεσα στις διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του TiO_2 στο ορατό φάσμα της ακτινοβολίας ξεχωρίζει το συν-ντοπάρισμα με

αμέταλλα στοιχεία (co-doping). Η ταυτόχρονη δράση δύο αμέταλλων ιόντων κατά την πρόσμιξή τους στον TiO_2 επιφέρει μια αξιοσημείωτη αύξηση της απόδοσής του καταλύτη στο ορατό. Ο εμπλουτισμός με βόριο τροποποιεί την πυκνότητα των επιπέδων γύρω από τη ζώνη αγωγιμότητας, συμβάλλοντας στην καλύτερη αποδοτικότητα του TiO_2 . Ωστόσο, απαιτούνται ακόμα έρευνες για τη διευκρίνιση για τα εν λόγω επίπεδα που δημιουργούνται. Η ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης μπορεί να αποδειχθεί εξίσου επωφελής αν η ποσότητα των προστιθέμενων στοιχείων και οι συνθήκες αντίδρασης είναι σωστά βελτιστοποιημένες. Οι εξελίξεις που έχουν γίνει μέχρι σήμερα στην βελτίωση της δραστηριότητας των καταλυτών μέσω του ντόπινγκ είναι ενθαρρυντικές και διευρύνουν περαιτέρω το πεδίο εφαρμογής τους στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

2.1 Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες

Οι φαρμακευτικές ουσίες είναι σκευάσματα που προορίζονται για τη διάγνωση, τη θεραπεία και την πρόληψη ασθενειών. Αποτελούν πολύπλοκα μόρια με μοριακά βάρη που κυμαίνονται από 300 έως 1000 g/mol. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική, την κτηνιατρική και τη γεωργία και έχουν σχεδιαστεί ώστε να έχουν φυσιολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπους και τα ζώα σε μικρές συγκεντρώσεις. Η κατανάλωσή τους είναι διαδεδομένη σε παγκόσμιο επίπεδο, συμβάλλοντας στην αύξηση του μέσου όρου ζωής του ανθρώπου.

Οι φυσικοχημικές και βιολογικές λειτουργίες των φαρμακευτικών ουσιών ποικίλλουν και η ταξινόμησή τους γίνεται ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και το σκοπό της θεραπείας τους, π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη, κ.ά.. Οι φαρμακευτικές ουσίες εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στη βιολογική αποδόμηση και είναι αποτελεσματικές εναντίων βακτηρίων, μυκήτων και άλλων μικροοργανισμών. Οι πιο συχνά ανιχνευόμενες φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον δίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Οι πιο κοινές φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον (Halling-Sorensen et al., 1998, Daughton and Ternes, 1999, Hirsch et al., 1999, Hernando et al., 2006)

Αντιβιοτικά	Αντιφλεγ/δη Αναλγητικά	Ρυθμιστές μεταβ/μού λιπιδίων	Στεροειδή -ορμόνες	Beta- blockers	Αντιεπιληπτικά
Erythromycin Ofloxacin Oxyteracycline Streptomycin Flumequine Ciprofloxacin Trimetoprim Sulfamethoxazole Lincomycin Amoxicillin Spiramycin	Acetylsalicylic acid (ασπιρίνη) Diclofenac Ibuprofen Acetaminophen Metamizol Codeine Indometacine Naproxen Phenazone	Bezafibrate Gemfibrozil Clofibrilic acid Fenofibrate	17-β- estradiol estrone 17-α- ethinyl estrone Acetate	Metopropol Propranolol Nadolol Atenolol Sotalol Betaxolol	Carbamazepine Caffeine

Μετά την κατανάλωσή τους, τα φάρμακα υφίστανται διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις, οι οποίες τα μετατρέπουν μέσω δύο φάσεων σε μεταβολικά προϊόντα, πριν αποβληθούν από τον οργανισμό μέσω των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον. Η πρώτη φάση των μεταβολικών αυτών μονοπατιών περιλαμβάνει αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής και υδρόλυσης. Κατά τις αντιδράσεις αυτές προστίθενται στα μόρια ενεργές ομάδες, οι οποίες ενδέχεται να οδηγήσουν στον σχηματισμό ουσιών πολύ πιο τοξικών από τις αρχικές. Κατά τη δεύτερη φάση πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις και έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ανενεργών υδρόφιλων

προϊόντων. Η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων αλλάζει και στις δύο φάσεις μεταβολισμού, ενώ δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και συνεπώς πιο διαλυτοί στο νερό. Το γεγονός αυτό καθιστά ευκολότερη την έκκρισή τους σε σύγκριση με τις αρχικές ουσίες (Daughton and Ternes, 1999). Κατά την έκκρισή τους από τον οργανισμό κάποιοι μεταβολίτες μετατρέπονται ξανά στις αρχικές ενώσεις, με συνέπεια στο περιβάλλον να καταλήγουν τόσο οι μεταβολικές όσο και τα αρχικά φάρμακα.

Φαρμακευτικά σκευάσματα χορηγούνται, όπως προαναφέρθηκε, όχι μόνο στους ανθρώπους, αλλά και στα ζώα. Τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο, καθώς και οι μεταβολίτες τους, καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω των αστικών λυμάτων, των νοσοκομείων και των λυμάτων από τις μονάδες παραγωγής τους. Οι φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην κτηνιατρική οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον μέσω της εναπόθεσης κοπριάς στο έδαφος από ζώα που υπόκεινται σε φαρμακευτική αγωγή ή μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες.

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων μια φαρμακευτική ουσία, όπως και άλλες ξενοβιοτικές ουσίες, είτε η ίδια είτε οι μεταβολίτες της μπορεί να διασπαστούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους. Κάποιες φορές παρατηρείται πλήρης διάσπαση σε CO₂ και H₂O, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση της ασπιρίνης (Richardson and Bowron, 1985). Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ανθεκτικές κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, κάτι που σημαίνει ότι ανάλογα με την λιποφιλικότητα της ένωσης και τη ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς, ένα μέρος της ουσίας μπορεί να παραμείνει στην ενεργό ιλύ. Σε περίπτωση που η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό, τότε τα φάρμακα μπορεί να διασκορπιστούν στους αγρούς και να ρυπάνουν το έδαφος. Από εκεί, τα φάρμακα που παρουσιάζουν κινητικότητα στο έδαφος μπορεί να καταλήξουν σε υπόγεια νερά και σε ποτάμια και ανάλογα με την δυνατότητά τους να δεσμεύονται στα στερεά μπορεί να επιδράσουν στους οργανισμούς του υδάτινου ή του εδαφικού οικοσυστήματος.

Φαρμακευτικές ουσίες έχουν ανιχνευτεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, στο πόσιμο νερό, στο νερό των ωκεανών, στην ενεργό ιλύ, καθώς και στο έδαφος. Παρόλο που οι συγκεντρώσεις τους είναι μικρές της τάξης των ng/L έως μg/L, η συχνότητα με την οποία απαντώνται είναι αρκετά μεγάλη. Η συνεχής τους εισροή στο περιβάλλον σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητά τους συντελεί στην παραμονή τους στη φύση για μεγάλα χρονικά διαστήματα, έχοντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις σε οργανισμούς και οικοσυστήματα. Ουσίες σαν κι αυτές είναι δυνατόν να υποστούν είτε βιολογικές διεργασίες (βιοαποδόμηση), είτε φυσικοχημικές (π.χ. φωτοδιάσπαση, υδρόλυση), με αποτέλεσμα την πλήρη ή μερική απομάκρυνσή τους, καθώς και τη δημιουργία μεταβολικών προϊόντων. Ωστόσο, είναι πολύ πιθανό και το σενάριο να μην υποστούν καμία μεταβολή και να παραμείνουν ως έχουν.

Η παρουσία υπολειμμάτων φαρμάκων στο έδαφος και τα υδατικά συστήματα αποτελεί ένα ιδιαίτερα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα συστατικά των ουσιών αυτών εμφανίζονται αρκετά ανθεκτικά στις βιολογικές επεξεργασίες αποδόμησης και συνήθως παραμένουν άθικτα στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, καταλήγοντας στο υδατικό περιβάλλον. Οι ουσίες αυτές είναι σχεδιασμένες για να διαταράσσουν το ενδοκρινές σύστημα του ανθρώπου. Ως εκ τούτου, μπορούν να προκαλέσουν ανωμαλίες στην ανάπτυξη, διαταραχές στο μεταβολισμό ή ακόμα και μεταβολές στο φύλο των οργανισμών. Επίσης, η απελευθέρωση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον μπορεί

να έχει τοξική επίδραση σε κύτταρα, όργανα, πληθυσμούς και οικοσυστήματα. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της χαμηλής μεν αλλά διαρκούς ύπαρξής τους, το πιο πιθανό είναι οι ουσίες αυτές να έχουν περισσότερο χρόνιες παρά άμεσες τοξικές επιδράσεις. Μελέτη του Halling-Sorensen et al. (Halling-Sorensen et al., 1998) αποκάλυψε τις τοξικές επιδράσεις κάποιων φαρμακευτικών ουσιών σε μικροοργανισμούς του νερού και του εδάφους. Τέλος, τα φάρμακα εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα η ανίχνευσή τους να γίνεται ακόμη δυσκολότερη.

Όλα τα παραπάνω επιβάλλουν την άμεση μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον και των πιθανών κινδύνων που εγκυμονούν για τον άνθρωπο και οικοσυστήματα. Η εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης στην αποδόμηση των ουσιών αυτών έχει να επιδείξει σημαντικά και ελπιδοφόρα επιτεύγματα. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται κάποιες από τις AOPs που έχουν εφαρμοστεί τα τελευταία χρόνια προς αυτήν την κατεύθυνση.

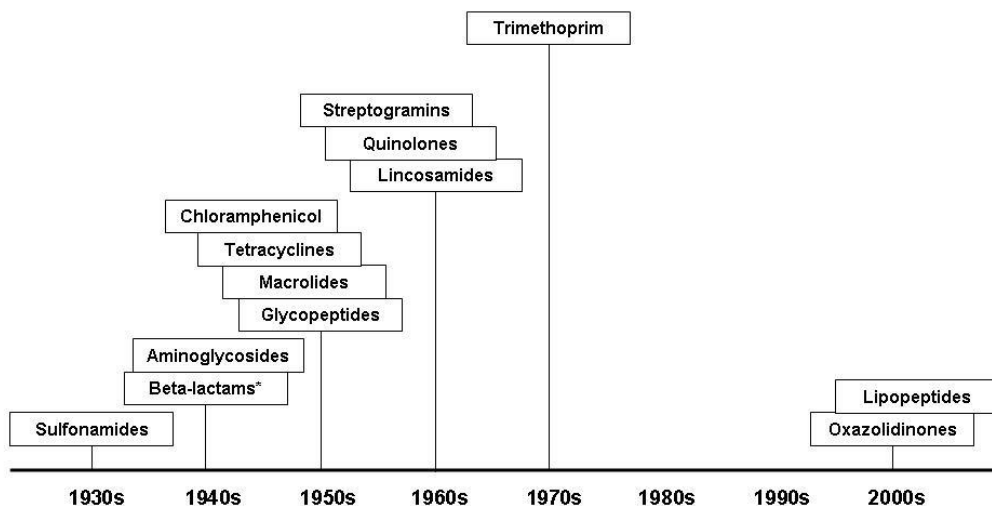
Πίνακας 4. Εφαρμογή AOPs στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από το περιβάλλον

Μέθοδος επεξεργασίας	Βαθμός αποδόμησης (%)	Υδατική μήτρα	Περιοχή μελέτης	Αναφορά
Οξονισμός	1-99	Ενεργός ιλύς	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	Ziylan and Ince, 2011
	86-100	Λύματα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	Γαλλία	Gabet-Giraud et al., 2010
Fenton photo-Fenton	80-100	-	Ευρώπη, Ινδία, Ιαπωνία, Τουρκία, ΗΠΑ	Ziylan and Ince, 2011
Φωτόλυση (UV/H₂O₂)	52-100	-	Ευρώπη, Ινδία, Ιαπωνία, Τουρκία, ΗΠΑ	Ziylan and Ince, 2011
UV/TiO₂	>95	Επεξεργασμένα λύματα	Βραζιλία, Ευρώπη, Ιαπωνία	Ziylan & Ince (2011)

2.2 Αντιβιοτικά και χρήση

Τα αντιβιοτικά είναι χημειοθεραπευτικά φάρμακα και αποτελούν μια από τις κυριότερες ομάδες των φαρμακευτικών ουσιών. Είναι αποτελεσματικά ενάντια σε διάφορες κατηγορίες μικροοργανισμών, όπως οι μύκητες και τα βακτήρια, αλλά δεν εμφανίζουν αποτέλεσμα ενάντια στους ιούς. Χαρακτηρίζονται ως βακτηριοστατικά, λόγω της ικανότητάς τους να αναστέλλουν την ανάπτυξη των βακτηρίων και βακτηριοκτόνα, λόγω της ικανότητάς τους να τα καταστρέφουν.

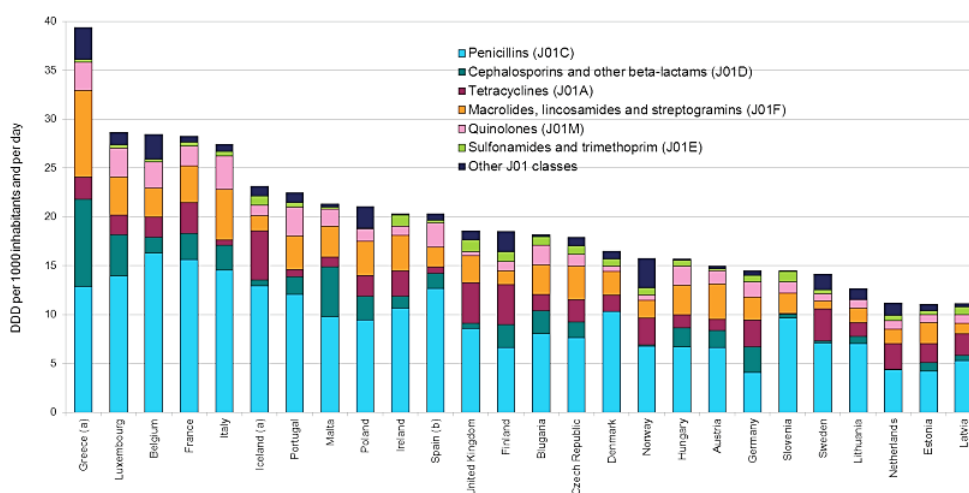
Οι αντιβιοτικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν πρώτη φορά στην ιατρική παρήχθησαν και απομονώθηκαν από ζωντανούς οργανισμούς. Συγκεκριμένα, τα αντιβιοτικά πενικιλίνης παρήχθησαν από μύκητες του γένους *Penicillium* και τα αντιβιοτικά στρεπτομυκίνης από βακτήρια του γένους *Streptomyces*. Σήμερα, με την εξέλιξη της οργανικής χημείας πολλά αντιβιοτικά λαμβάνονται με χημική σύνθεση, όπως η ομάδα των σουλφοναμίδων. Η χρήση τους δεν περιορίζεται μόνο στον κλάδο της ιατρικής, αλλά επεκτείνεται στη γεωπονική, την κτηνιατρική και τη χημεία τροφίμων.



Εικόνα 7. Κατηγορίες αντιβιοτικών και εισαγωγή τους στην Ευρωπαϊκή αγορά (ECDC, 2009)

Η ταξινόμηση των αντιβιοτικών πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους. Ο πιο συνηθισμένος διαχωρισμός τους γίνεται με βάση το μηχανισμό δράσης τους και τη χημική τους σύνθεση. Όπως προαναφέρθηκε, τα αντιβιοτικά ανάλογα με τον τρόπο που δρουν ενάντια στα βακτήρια διακρίνονται σε βακτηριοστατικά και βακτηριοκτόνα. Τα βακτηριοκτόνα σκοτώνουν εκλεκτικά τα βακτήρια, ενώ τα βακτηριοστατικά εμποδίζουν διεργασίες που συμβάλλουν στην ανάπτυξη των βακτηρίων, όπως η πρωτεϊνική παραγωγή, η αντιγραφή του DNA και ο μεταβολισμός των κυττάρων. Η κατηγοριοποίηση των αντιβιοτικών με βάση τη χημική τους σύνθεση στηρίζεται στα κοινά χαρακτηριστικά της δομής τους. Έτσι, προκύπτουν ομάδες, όπως οι πενικιλίνες, οι κεφαλοσπορίνες, οι τετρακυκλίνες, οι σουλφοναμίδες κ.ά..

Η χρήση των αντιβιοτικών στην ιατρική και την κτηνιατρική αφορά την πρόληψη και την θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων. Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται, επίσης, κι ως επιταχυντές ανάπτυξης στις υδατοκαλλιέργειες και την κτηνοτροφία. Η χρήση των αντιβιοτικών μπορεί να διαφέρει από χώρα σε χώρα. Υπολογίζεται ότι η κατανάλωση των αντιβιοτικών παγκοσμίως κυμαίνεται μεταξύ 100.000 και 200.000 τόνους ετησίως (Δρόσου, 2009). Οι τεράστιες αυτές ποσότητες αντιβιοτικών που καταναλώνονται σε παγκόσμιο επίπεδο αυξάνουν την πιθανότητα ανάπτυξης της ανθεκτικότητας των βακτηρίων προς αυτά. Το γεγονός αυτό βασίζεται στη διαφορετική επίδραση των αντιβιοτικών, τα οποία έχουν ως στόχο έναν οργανισμό, δηλαδή τα βακτήρια. Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης εναντίον της καθιέρωσης και της συντήρησης όλων των μικροβιακών οικοσυστημάτων, η αντίσταση σε αυτά είναι ένα φυσικό μέρος των ρυθμιστικών παραγόντων σε οποιοδήποτε οικοσύστημα και τα γονίδια που κωδικοποιούν την αντίσταση υπάρχουν εφόσον υπάρχουν και τα μικρόβια. Η αυξανόμενη χρήση των αντιβιοτικών κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών έχει προκαλέσει γενετική επιλογή των επιβλαβέστερων βακτηριδίων. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999). Οι μεταβολές των γενικών γενετικών χαρακτηριστικών των μικροοργανισμών στη φύση, που συμβαίνουν λόγω της αυξανόμενης παραγωγής και κατανάλωσης αντιβιοτικών είναι πολύ σημαντικές. Αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο και σε υψηλό βαθμό μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα. Επιπλέον, γεννάται η ανάγκη ανάπτυξης νέων δραστικών ουσιών, καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.



Εικόνα 8. Κατανάλωση αντιβιοτικών στις χώρες της Ε.Ε. ως καθορισμένη ημερήσια δόση ανά 1000 κατοίκους και ανά ημέρα (ESAC, 2010)

Η κατανάλωση των αντιβιοτικών για τους ανθρώπους συνολικά, ανά άτομο και το ποσοστό χρήσης κάθε σκευάσματος ποικίλλουν από χώρα σε χώρα. Δεδομένα για την συγκεκριμένη χρήση ομάδων αντιβιοτικών σε διαφορετικές πηγές είναι διαθέσιμα από διάφορες πηγές, όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) σε παγκόσμια κλίμακα και το Ευρωπαϊκό Κέντρο Πρόληψης και Ελέγχου Ασθενειών (European Centre for Disease Prevention and Control, ECDC) σε ευρωπαϊκή κλίμακα. Η χρήση των αντιβιοτικών εκφράζεται σε DDD (Defined Daily Dose) σύμφωνα με τον WHO. Η διαφορετική νομοθεσία και ο βαθμός σπουδαιότητας που προσάπτεται στη χρήση αντιβιοτικών είναι δύο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την κατανάλωσή τους. Αν παραδείγματος χάρη κάποιο αντιβιοτικό πωλείται χωρίς συνταγή γιατρού, όπως η οξυτετρακυκλίνη (oxytetracycline), τότε αυτομάτως αυξάνεται η κατανάλωσή του.

Στην Εικόνα 8 απεικονίζεται η κατανάλωση διαφόρων ομάδων αντιβιοτικών στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το έτος 2010 ταξινομημένα σε θεραπευτικές κατηγορίες. Από τα στοιχεία αυτά φαίνεται ότι οι πενικιλίνες αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό χορηγούμενων αντιβιοτικών σε όλες σχεδόν τις χώρες. Όσον αφορά την Ελλάδα, η κατανάλωση αντιβιοτικών για το έτος 2010 είναι κατά πολύ υψηλότερη από τις υπόλοιπες χώρες, αν και παρατηρείται κάποια μικρή μείωση από τον προηγούμενο χρόνο της τάξης του 5-7% σύμφωνα με επίσημα στοιχεία της Ευρωπαϊκής Εποπτείας Αντιμικροβιακής Κατανάλωσης (European Surveillance Antimicrobials Consumption, ESAC). Σε γενικές γραμμές, τα έτη 2009 και 2010 σημειώθηκε μια μικρή μείωση κατά 0,3 DDD ανά 1000 κατοίκους και ανά ημέρα στη μέση κατανάλωση αντιβιοτικών για τις χώρες αυτές, γεγονός που αξιολογείται ως ενθαρρυντικό στην υιοθέτηση της άποψης ότι τα αντιβιοτικά δεν είναι πανάκεια.

2.3 Η τύχη των αντιβιοτικών στο περιβάλλον

Η παρουσία αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι ένα μείζον θέμα με αυξανόμενο ενδιαφέρον, εξαιτίας του κινδύνου γενετικών μεταλλάξεων, της διαταραχής της υδρόβιας ζωής, της ανάπτυξης ανθεκτικότητας στα βακτήρια και των γενικών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία. Η είσοδος και η διάδοσή τους στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα γίνεται δια μέσου διάφορων οδών, οι κυριότερες από τις οποίες είναι:

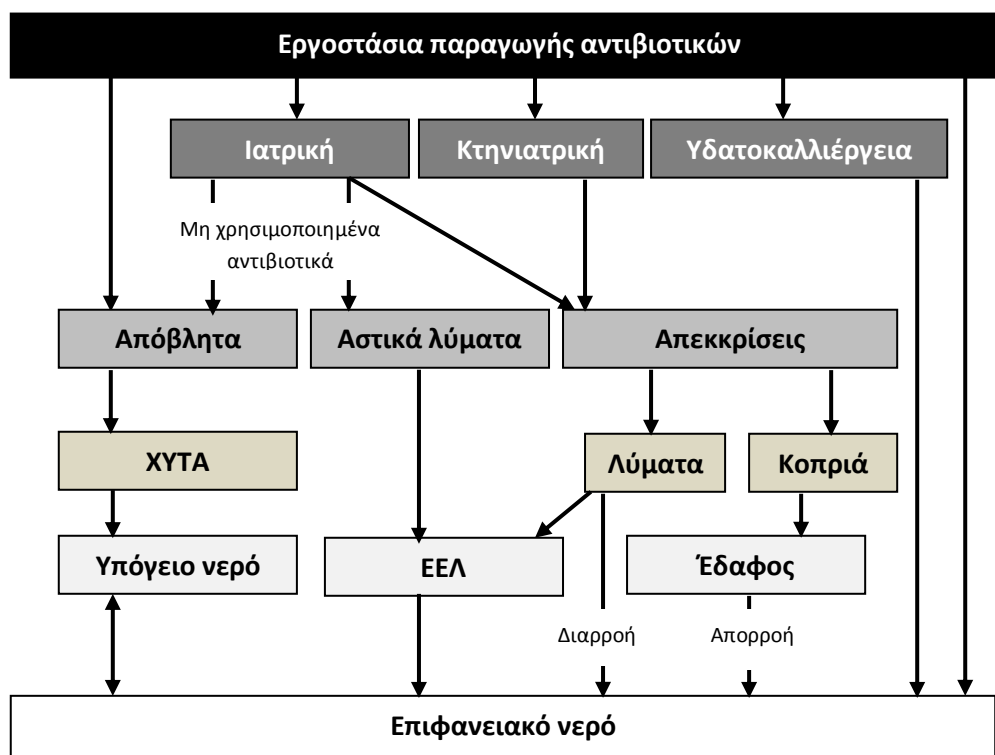
- Τα εργοστάσια παραγωγής αντιβιοτικών και τα απόβλητα αυτών
- Οι εκροές αστικών λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων
- Η απόρριψη αντιβιοτικών, ληγμένων ή αχρησιμοποίητων, σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή στο σύστημα αποχέτευσης
- Οι επιφανειακές απορροές από έδαφος στο οποίο έχει εφαρμοστεί λάσπη από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ή βρίσκονται γεωργικά απόβλητα
- Οι επιφανειακές απορροές από έδαφος στο οποίο εκτρέφονται ζώα
- Υπερχείλιση ή διαρροές από εγκαταστάσεις αποθήκευσης κτηνοτροφικών αποβλήτων

Μετά τη χρήση τους, τα αντιβιοτικά που χορηγούνται στον άνθρωπο, καθώς και οι μεταβολίτες τους αποβάλλονται από τον οργανισμό και καταλήγουν μέσω του δικτύου αποχέτευσης στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Hirsch et al, 1999). Το μη-μεταβολισμένο κλάσμα αποβάλλεται ως εν δυνάμει ενεργό συστατικό. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν είναι σχεδιασμένες ώστε να μπορούν να απομακρύνουν πλήρως ουσίες σαν κι αυτές. Επομένως, τα αντιβιοτικά που δεν απομακρύνθηκαν κατά τη διάρκεια του καθαρισμού, μέσω του συστήματος των λυμάτων καταλήγουν στο περιβάλλον και κυρίως στο νερό. Οι εναπομείναντες ποσότητες καταλήγουν στα επιφανειακά νερά, το έδαφος ή τα υπόγεια νερά. Τα επεξεργασμένα αστικά απόβλητα μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε κάποιες περιπτώσεις για άρδευση και με αυτόν τον τρόπο να εισέλθουν, επίσης, στο περιβάλλον.

Η άμεση απόρριψη των αντιβιοτικών στις αποχετεύσεις ή στους χώρους υγειονομικής ταφής ως στερεά απόβλητα αποτελεί μία ακόμη πηγή εισόδου των αντιβιοτικών στο περιβάλλον. Η προέλευση των αντιβιοτικών αυτών αφορά τόσο τα νοικοκυριά, όσο και τα νοσοκομεία και κέντρα υγείας. Οι αιτίες της άμεσης απόρριψής τους σχετίζονται με τη λήξη του χρονικού ορίου χρήσης τους και τον τερματισμό της χρήσης είτε λόγω αποθεραπείας είτε λόγω παρενεργειών από τη συνεχιζόμενη χρήση τους.

Τα αντιβιοτικά που χορηγούνται σε ζώα αποβάλλονται απευθείας στο έδαφος, δίνοντας υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις. Τα ενεργά συστατικά των αντιβιοτικών στα περιττώματα των ζώων μπορούν να εκπλυθούν από την επιφάνεια του εδάφους μέσω της βροχής, επιδρώντας στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους. Αντιβιοτικά έχουν ανιχνευθεί επίσης σε επιφανειακά νερά και η ύπαρξή τους αποδόθηκε σε απορροές από το έδαφος στο οποίο είχε εφαρμοστεί κοπριά ως λίπασμα (Sarmah et al., 2006). Επιπλέον, η άμεση αποβολή ενεργών συστατικών, κυρίως από την κτηνοτροφία, την πτηνοτροφία και τις υδατοκαλλιέργειες, αλλά και τα κατοικίδια (π.χ. ενυδρεία) πιθανότητα να μπορούν να συντελέσουν στην αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των αντιβιοτικών στα λύματα και τα επιφανειακά νερά (Kummerer, 2009). Συγκεκριμένα, οι υδατοκαλλιέργειες αποτελούν μια πολύ σημαντική πηγή εισόδου των αντιβιοτικών στο νερό, διότι χρησιμοποιούν κατά κόρον τέτοιες ουσίες για την αντιμετώπιση βακτηριακών μολύνσεων στα ψάρια, προσθέτοντάς τις στην τροφή ένα μεγάλο μέρος της οποίας δεν τρώγεται και συγκεντρώνεται στα θαλάσσια υποστρώματα.

Οι εκροές των εργοστασίων παραγωγής αντιβιοτικών συνεισφέρουν, έστω και σε πολύ μικρό ποσοστό, στην εισροή των ουσιών αυτών στα οικοσυστήματα. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι οι βιομηχανικές μονάδες επηρεάζουν σημαντικά τη συνολική συγκέντρωση των αντιβιοτικών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Kummerer, 2009).



Σχήμα 2. Η πορεία των αντιβιοτικών προς το περιβάλλον

Σε γενικές γραμμές, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αντιβιοτικών σε $\mu\text{g/L}$ παρουσιάζονται στις εκροές νοσοκομείων, ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g/L}$ ανιχνεύονται στα αστικά λύματα. Συγκεντρώσεις της τάξης των $\mu\text{g/L}$ έχουν βρεθεί επίσης σε διαφορετικά επιφανειακά, υπόγεια και θαλασσινά νερά. Αντιβιοτικά έχουν βρεθεί ακόμη

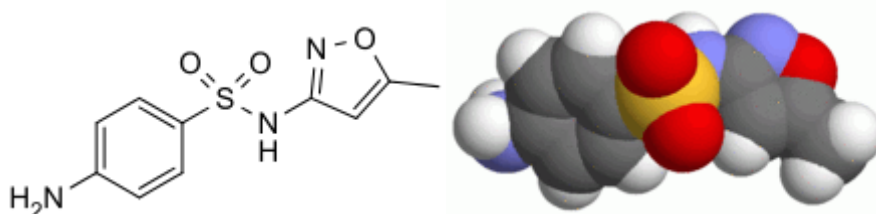
και στο πόσιμο νερό σε μικρή συχνότητα, αλλά και στο έδαφος. Διάφορα αντιβιοτικά της κατηγορίας των σουλφοναμίδων έχουν μεταφερθεί λόγω καιρικών συνθηκών σε ρυάκια μετά από λίπανση των εδαφών με κοπριά (Δρόσου, 2009).

Η καταπολέμηση των αντιβιοτικών μετά την είσοδό τους στο περιβάλλον πραγματοποιείται με μια σειρά διαδικασιών. Οι διαδικασίες αυτές κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις βιοτικές και τις μη βιοτικές. Οι βιοτικές διαδικασίες περιλαμβάνουν διεργασίες όπως η βιοαποδόμηση από βακτήρια και μύκητες, ενώ στις μη βιοτικές διαδικασίες ανήκουν η απορρόφηση σε εδάφη, η υδρόλυση, η φωτόλυση και γενικότερα διαδικασίες οξείδωσης AOPs. Η απομάκρυνση ενός αντιβιοτικού από την υδατική φάση είναι συνυφασμένη με την απαλοιφή ή εξάλειψή του, κάτι που σημαίνει ότι το αρχικό συστατικό ενδιαφέροντος δεν είναι πλέον ανιχνεύσιμο.

2.4 Σουλφαμεθοξαζόλη (SMX)

Η σουλφαμεθοξαζόλη είναι ένα βακτηριοστατικό αντιβιοτικό το οποίο ανήκει στην ομάδα των σουλφοναμίδων και μάλιστα στην κατηγορία της ενδιάμεσης δράσης. Το αντιβιοτικό αυτό είναι ευρύτερα γνωστό με τον όρο SMX, ο οποίος προκύπτει από την αγγλική του ονομασία (sulfamethoxazole). Χρησιμοποιείται τόσο για ιατρική όσο και για κτηνιατρική χρήση, ενώ εκκρίνεται από τον οργανισμό χωρίς να υποστεί μεταβολή σε ποσοστό 15% (Avisar et al., 2009).

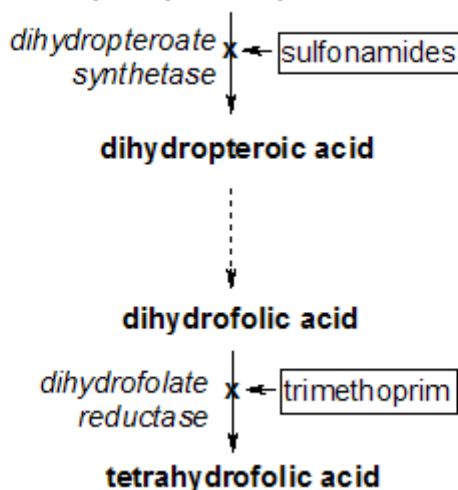
Το εν λόγω αντιβιοτικό υπήρξε πολύ δημοφιλές και πολύ αποτελεσματικό τα προηγούμενα χρόνια. Ωστόσο, η ανθεκτικότητα που έχουν αναπτύξει πλέον τα βακτήρια προς αυτό, το καθιστά σχεδόν ανενεργό ως μοναδικό δρών συστατικό. Σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με την ουσία τριμεθοπρίμη (trimethoprim) σε αναλογία 5:1.



Εικόνα 9. Συντακτικός τύπος και χημική δομή της σουλφαμεθοξαζόλης (sulfamethoxazole, SMX)

Η δράση της σουλφαμεθοξαζόλης κι όλων των σουλφοναμίδων ενάντια στα βακτήρια επικεντρώνεται στην αναστολή δημιουργίας του υδροφολικού οξέος και κατ' επέκταση του φολικού οξέος. Το σύμπλοκο αυτό είναι απαραίτητο για την επιβίωση των βακτηρίων, καθώς συμβάλλει στην ανάπτυξη και στον πολλαπλασιασμό τους. Ο μηχανισμός δράσης των σουλφοναμίδων ενάντια των βακτηρίων απεικονίζεται στο Σχήμα 2. Δεδομένου ότι η σουλφαμεθοξαζόλη παρεμποδίζει τις μεταβολικές διεργασίες για την ανάπτυξη των βακτηρίων, κατατάσσεται στα βακτηριοστατικά αντιβιοτικά (Hoffman et al., 2016).

dihydropteroate diphosphate + p-aminobenzoic acid (PABA)



Σχήμα 3. Μηχανισμός δράσης των σουλφοναμίδων

Η σουλφαμεθοξαζόλη ενεργεί εναντίων τόσο των Gram θετικών όσο και των Gram αρνητικών βακτηρίων. Είναι αποτελεσματική ενάντια σε βακτήρια όπως *Escherichia Coli*, *Streptococcus pneumoniae* και *Listeria monocytogenes*, ενώ χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τις παρακάτω παθήσεις (Δρόσου, 2009, Κουρούση, 2013):

- Λοιμώξεις του ουροποιητικού
- Ωτίτιδες
- Χρόνιες βρογχίτιδες
- Διάρροια
- Εντερίτιδες
- Πνευμονίες
- Ιγμορίτιδα
- Τοξοπλάσμωση

2.5 Το SMX στο περιβάλλον και η αποδόμησή του

Οι ανιχνευμένες συγκεντρώσεις της σουλφαμεθοξαζόλης ποικίλλουν από χώρα σε χώρα, με αποκορύφωμα την Κίνα, όπου μπορεί να ξεπεράσει τα 4870 ng/L (Jiang et al., 2014). Παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις της ουσίας που έχουν ανιχνευτεί διαφέρουν από χώρα σε χώρα, εντούτοις η συχνότητα ανίχνευσης στα λύματα αγγίζει συχνά το 100% (Jiang et al., 2014). Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την υψηλή σταθερότητα της σουλφαμεθοξαζόλης, με αποτέλεσμα να προτείνεται ως δείκτης για την είσοδο των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον.

Η σουλφαμεθοξαζόλη ανιχνεύεται σε διάφορες υδατικές μήτρες, όπως τα υπόγεια νερά, τα λύματα και το πόσιμο νερό (Watkinson et al., 2009). Ο ρυθμός απομάκρυνσης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων επηρεάζεται από το είδος της επεξεργασίας και κυμαίνεται από ~7,5 – 88% (Le-Minh et al., 2012). Η ατελής αυτή απομάκρυνση από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων συμβάλλει στην ανίχνευση της ουσίας και στα επιφανειακά ύδατα.

Πίνακας 5. Συγκέντρωση SMX σε διάφορες υδατικές μήτρες

Υδατική μήτρα	Συγκέντρωση SMX	Αναφορές
Εκροές εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού	2 µg/L	Hirsch et al., 1999
Επιφανειακά νερά	1,9 µg/L	Kolpin et al., 2002
Υπόγεια νερά	113 ng/L (max)	Schaidler et al., 2014
Πόσιμο νερό	12 ng/L	Benotti et al., 2009

Η απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης από τις υδατικές μήτρες έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των ανθεκτικών παθογόνων μικροοργανισμών και των τοξικών επιδράσεων στο υδάτινο οικοσύστημα. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, οι οποίες στηρίζονται στην παραγωγή ελεύθερων οξειδωτικών ριζών, οδηγούν σε θεαματικά αποτελέσματα με την πλήρη ανοργανοποίηση του ρυπαντή. Μελέτη του Dantas et al. (Dantas et al., 2008) στην αποδόμηση του SMX έδειξε ότι η χρήση όζοντος αποδόμησε πλήρως την ουσία, επιφέροντας χαμηλή ανοργανοποίηση και αύξηση της βιοαποδόμησής της μετά το πέρας εξήντα λεπτών διαδικασίας. Μια άλλη μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί είναι αυτή της οξείδωσης Fenton, κατά την οποία βρέθηκε η αποδόμηση της φαρμακευτικής ουσίας να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του H_2O_2 (Gonzalez et al., 2007). Αναλυτική έρευνα του Beltran et al. (Beltran et al., 2008) στην εφαρμογή φωτοκαταλυτικών διεργασιών και οζονισμού για την απομάκρυνση του SMX, έδειξε ότι ο οζονισμός αυξάνει την ταχύτητα αποδόμησης του αντιβιοτικού, με τα καλύτερα αποτελέσματα να επιτυγχάνει ο συνδυασμός O_3 / UVA/ TiO_2 .

Μια μέθοδος η οποία έχει εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα και η οποία είναι και αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, και πιο συγκεκριμένα η φωτοκατάλυση παρουσία του ημιαγωγού TiO_2 . Ο ρυθμός αποδόμησης του εν λόγω αντιβιοτικού με τη χρήση της φωτοκατάλυσης παρουσία TiO_2 επηρεάζεται από την κρυσταλλική μορφή και τη συγκέντρωση του καταλύτη, τη συγκέντρωση της ίδιας της ουσίας, το pH και την υδατική μήτρα (Hu et al., 2007, Abellan et al., 2007, Xekoukoulotakis et al, 2011). Τα παραπροϊόντα που προκύπτουν φαίνεται να είναι βιοαποδομήσιμα και λιγότερο τοξικά από την ίδια την ουσία (Baran et al., 2006). Η ανοργανοποίηση της φαρμακευτικής ουσίας επιβεβαιώνεται από όλες τις μελέτες λόγω της μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα του διαλύματος, καθώς και της ύπαρξης θεικών, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή. Αρχικά, αναφέρονται αναλυτικά όλες οι πειραματικές διεργασίες που έλαβαν χώρα κατά την παρασκευή των φωτοκαταλυτών, καθώς και τα αντιδραστήρια και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, αναλύονται τα πειράματα φωτοκαταλύσης και γίνεται αναφορά στα όργανα μέτρησης και τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν.

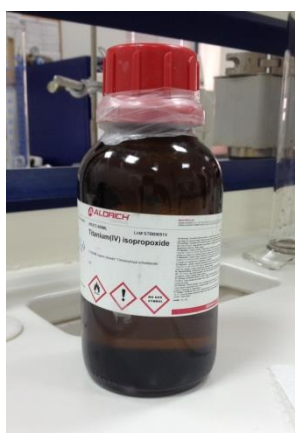
3.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτών

3.1.1 Πειραματικός εξοπλισμός

– Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των φωτοκαταλυτών ήταν τα ακόλουθα:

- Titanium (IV) isopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) της Sigma – Aldrich
- Boric acid, ACS reagent (H_3BO_3), $\geq 99.5\%$, της Sigma – Aldrich
- Silver nitrate ($AgNO_3$), ACS, 99.9+% (metal basis), Crystalline, της Alfa Aesar



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 10. Αντιδραστήρια για τη σύνθεση των φωτοκαταλυτών (α) ισοπροποξείδιο του τιτανίου (β) βορικό οξύ (γ) νιτρικός άργυρος

- **Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης (High Pressure Laboratory Reactor)**

Η σύνθεση των φωτοκαταλυτών έγινε με τη χρήση αντιδραστήρα υψηλής πίεσης (High Pressure Laboratory Reactor), ο οποίος ήταν τοποθετημένος πάνω σε συσκευή ανάδευσης Heidolph MR 3001. Το εκάστοτε διάλυμα εισάγονταν στον αντιδραστήρα όπου παρέμενε για τέσσερις ώρες και δέκα λεπτά στους 85 °C και υπό ανάδευση με ταχύτητα 200 rpm.



Εικόνα 11. High Pressure Laboratory Reactor, Berghof, BR-200 και συσκευή ανάδευσης Heidolph MR 3001

- **Αναδευτήρας**

Η ανάδευση των αρχικών μας διαλυμάτων, πριν την εισαγωγή τους στον ισοθερμικό αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής ανάδευσης Yellow Line MR 3001 σε θερμοκρασία δωματίου και με ταχύτητα 400 rpm.

- **Φυγόκεντρος**

Η φυγοκέντρωση όλων των διαλυμάτων κατά το στάδιο της σύνθεσης πραγματοποιήθηκε σε συσκευή φυγοκέντρωσης Function Line Labofuge 400 Heraeus. Η διάρκεια κάθε φυγοκέντρωσης ήταν δεκαπέντε λεπτά, ενώ η ταχύτητα 3500 rcf.

- **Πεχάμετρο**

Το pH όλων των διαλυμάτων μετρήθηκε με τη χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου της εταιρείας Mettler Toledo, μοντέλο MP 220.

- **Φούρνος ξήρανσης**

Για την ξήρανση των εμπλουτισμένων φωτοκαταλυτών χρησιμοποιήθηκε φούρνος ξήρανσης της εταιρείας Binder. Η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία ανέρχεται ο φούρνος αγγίζει τους 70 °C.

– **Ζυγός**

Τα αντιδραστήρια και οι παρασκευασμένοι φωτοκαταλύτες ζυγίστηκαν με ζυγό τύπου AUW 220D του οίκου Shimadzu. Ο ζυγός αυτός έχει μέγιστο βάρος ζύγισης 220/82 g και ελάχιστο 10^{-5} g.

– **Κλίβανος**

Για την τελική μορφή των φωτοκαταλυτών τα αποξηραμένα ιζήματα τοποθετήθηκαν σε κλίβανο της εταιρείας Nabertherm, όπου παρέμειναν για τέσσερις ώρες σε θερμοκρασία 400 °C.

– **Ξηραντήρας**

Οι κάψες με την τελική μορφή των φωτοκαταλυτών, αμέσως μετά τον κλίβανο, εισήχθησαν σε ξηραντήρα κενού, μέχρι να αποκτήσουν και πάλι θερμοκρασία δωματίου, ώστε να διατηρηθούν ξηρά τα ιζήματα.

3.1.2 Πειραματική διαδικασία

Για τη σύνθεση των φωτοκαταλυτών χρησιμοποιήθηκε σαν βάση μια πρόδρομη ένωση του TiO_2 και συγκεκριμένα το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium isopropoxide, TIP), μοριακού βάρους 284,22 g/mol, καθώς και ένα μίγμα 180 mL αιθανόλης (EtOH) και υπερκάθαρου νερού (ultrapure water) σε αναλογία 1:1. Για κάθε διάλυμα που παρασκευάστηκε χρησιμοποιήθηκαν 0,033 mol TIP, που ισοδυναμούν με 9,38 g TIP.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν η σύνθεση φωτοκαταλυτών εμπλουτισμένων με βόριο (B) και άργυρο (Ag), γεγονός που οδήγησε στη χρήση βορικού οξέος (boric acid, H_3BO_3) και νιτρικού αργύρου (silver nitrate, AgNO_3) ως πηγή του κάθε στοιχείου αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν καταλύτες εμπλουτισμένοι με B σε αναλογίες (B/Ti) 0,005:1, 0,02:1, 0,05:1, 0,10:1 και 0,20:1, εμπλουτισμένοι με Ag σε αναλογίες (Ag/Ti) 0,005:1, 0,01:1, 0,03:1, 0,05:1 και σε συνδυασμό B – Ag σε αναλογίες 0,10:1 – 0,005:1, 0,10:1 – 0,01:1, 0,10:1 – 0,03:1 και 0,10:1 – 0,05:1. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της υδροθερμικής μεθόδου και η διεξαγωγή των πειραμάτων βασίστηκε σε μεθοδολογία που έλαβε χώρα σε αντίστοιχη μελέτη των Feng et al. (Feng et al., 2013).

Αρχικά, παρασκευάστηκε το μίγμα αιθανόλης – υπερκάθαρου νερού (ultrapure water) σε ογκομετρικό κύλινδρο των 200 mL, ενώ ζυγίστηκε η ποσότητα του TIP μέσω πιπέτας και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 10 mL. Το μίγμα μεταφέρθηκε σε δοχείο Teflon. Στη συνέχεια, ζυγίστηκε η κατάλληλη ποσότητα H_3BO_3 ή AgNO_3 , η οποία προστέθηκε στο μίγμα αιθανόλης – υπερκάθαρου νερού. Το δοχείο Teflon τοποθετήθηκε σε συσκευή ανάδευσης με ταχύτητα 400 rpm και σε θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση που η προστιθέμενη ουσία ήταν το H_3BO_3 , το διάλυμα αφέθηκε για ανάδευση τουλάχιστον δύο ώρες, διότι η εν λόγω ουσία είναι δυσδιάλυτη. Η ποσότητα του TIP που είχε ήδη ζυγιστεί προστέθηκε στο υπό ανάδευση διάλυμα σταγόνα – σταγόνα και το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το δοχείο Teflon τυλίχτηκε με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να μην επηρεαστεί το διάλυμα από την εξωτερική ακτινοβολία.

Πίνακας 6. Ποσότητες TIP, B, Ag που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υδροθερμική μέθοδο παρασκευής των καταλυτών

Καταλύτης #	Αναλογία	Ποσότητα TIP (mg)	Ποσότητα B (mg)	Ποσότητα Ag (mg)
1	TIP	9,38	-	-
2	TIP-0,5%B	9,38	0,0102	-
3	TIP-2%B	9,38	0,0408	-
4	TIP-5%B	9,38	0,102	-
5	TIP-10%B	9,38	0,204	-
6	TIP-20%B	9,38	0,408	-
7	TIP-0,5%Ag	9,38	-	0,028
8	TIP-1%Ag	9,38	-	0,0561
9	TIP-3%Ag	9,38	-	0,1682
10	TIP-5%Ag	9,38	-	0,2803
11	TIP-10%B-0,5%Ag	9,38	0,204	0,028
12	TIP-10%B-1%Ag	9,38	0,204	0,0561
13	TIP-10%B-3%Ag	9,38	0,204	0,1682
14	TIP-10%B-5%Ag	9,38	0,204	0,2803



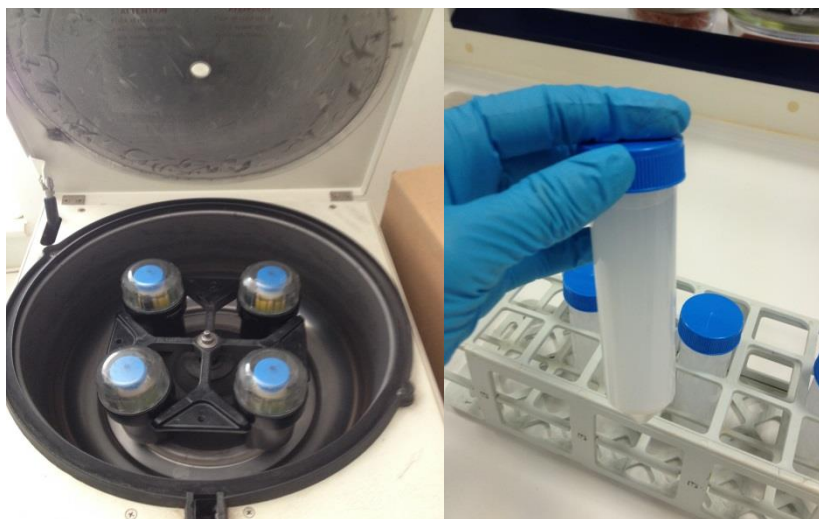
Εικόνα 12. Μίγμα αιθανόλης – υπερκάρθου στο Teflon (αριστερά), προσθήκη H_3BO_3 (μέση), προσθήκη TIP σταγόνα – σταγόνα στο μίγμα (δεξιά)

Μετά από 24 ώρες ανάδευση το δοχείο τοποθετήθηκε στον αντιδραστήρα υψηλής πίεσης και το διάλυμα αναδεύτηκε για τέσσερις ώρες και δέκα λεπτά στους 85 °C. Αφού κρύωσε ο αντιδραστήρας, το διάλυμα αφαιρέθηκε από το δοχείο μέσω πιπέτας και με τη βοήθεια σπάτουλας διάλυμα και ίζημα μεταφέρθηκαν σε τέσσερα σωληνάρια τύπου falcon των 50 mL. Αμέσως μετά μετρήθηκε το αρχικό pH.



Εικόνα 13. Μίγμα ύστερα από ανάδευση 24 ωρών (αριστερά), μίγμα μετά τον ισοθερμικό αντιδραστήρα (δεξιά)

Το επόμενο στάδιο περιελάμβανε τη διαδικασία των πλύσεων και των φυγοκεντρήσεων. Αφού μετρήθηκε το αρχικό pH, τα falcons οδηγήθηκαν στη φυγόκεντρο όπου παρέμειναν για δεκαπέντε λεπτά με ταχύτητα 3500 rcf. Μετά τη φυγοκέντρωση το αιώρημα από κάθε σωληνάριο χύθηκε με προσοχή και αντικαταστάθηκε από υπερκάθαρο νερό. Τα σωληνάρια ανακινήθηκαν ώστε να αναμιχθεί το ίζημα με το υπερκάθαρο νερό και το pH μετρήθηκε εκ νέου. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε αρκετές φορές, μέχρις ότου η τιμή του pH να σταθεροποιηθεί στο 6,5 - 7,5. Με τον τρόπο αυτό, απομακρύνονταν τυχόν προσμίξεις από το εκάστοτε μίγμα.



Εικόνα 14. Φυγοκέντρωση και πλύσεις

Μόλις επιτεύχθηκε η σταθεροποίηση του pH, το ίζημα από κάθε falcon μεταφέρθηκε σε κάψα με τη χρήση σπάτουλας. Η κάψα τοποθετήθηκε στο φούρνο ξήρανσης στους 70 °C και καθημερινά ζυγίζοταν, ώσπου να παρατηρηθεί σταθεροποίηση της μάζας της. Με τον τρόπο αυτό, εξατμίστηκε η περιεχόμενη στο ίζημα υγρασία.

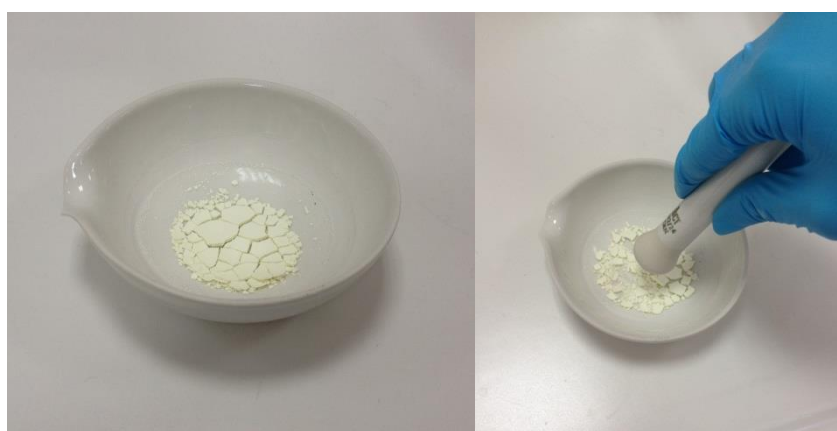
Αμέσως μετά ακολούθησε το στάδιο του κλίβανου. Στο στάδιο αυτό, έγινε εισαγωγή της κάψας εντός του κλιβάνου, όπου παρέμεινε για τέσσερις ώρες σε θερμοκρασία 400 °C. Η χρήση του κλιβάνου συνέβαλε στην επίτευξη της τελικής μορφής των παραγόμενων φωτοκαταλυτών. Αφού αφαιρέθηκε από τον κλίβανο, η κάψα

τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα μέχρι να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία της με τη θερμοκρασία δωματίου και για να διατηρηθεί σε ξηρή κατάσταση.



Εικόνα 15. Ξημα μετά τις πλύσεις (αριστερά), ξήρανση ιζημάτων (μέση), χρήση κλιβάνου (δεξιά)

Τέλος, ο φωτοκαταλύτης θρυμματίστηκε και με τη βοήθεια σπάτουλας μεταφέρθηκε σε κλειστό φιαλίδιο. Τα φιαλίδια με φωτοκαταλύτες που εμπλουτίστηκαν με Ag τυλίχτηκαν με αλουμινόχαρτο προκειμένου να μην επηρεαστούν από την εξωτερική ακτινοβολία. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των φωτοκαταλυτών.



Εικόνα 16. Φωτοκαταλύτης εμπλουτισμένος με B και Ag σε αναλογία 0,10:1 – 0,005:1

3.2 Πειράματα φωτοκατάλυσης

3.2.1 Πειραματικός εξοπλισμός

– Αντιδραστήρια

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης για τη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του καταλύτη TiO_2 Degussa-P25 του οίκου Evonik Industries, καθώς επίσης και με τη χρήση όλων των παρασκευασμένων φωτοκαταλυτών. Ο καταλύτης TiO_2 Degussa-P25 έχει κρυσταλλική μορφή Αναστάση: Ρουτίλιο με αναλογία 3:1

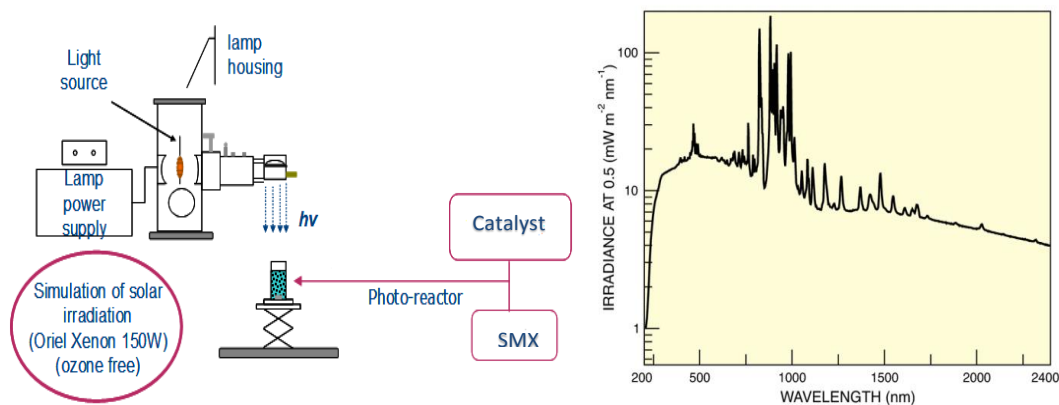
και η περιεκτικότητά του σε οξείδιο του τιτανίου είναι 99,5%. Τέλος, το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι 20 nm και η ειδική του επιφάνεια είναι 50 m²/g. Η φαρμακευτική ουσία που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων ήταν το αντιβιοτικό σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) με μοριακό τύπο C₁₀H₁₁N₃O₃S και μοριακό βάρος 253,28 g/mol της εταιρείας Sigma – Aldrich.



Εικόνα 17. Sulfamethoxazole (SMX) της Sigma – Aldrich

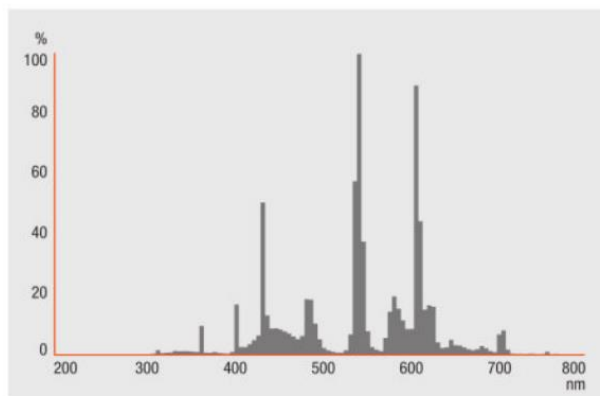
– Συσκευές φωτοκατάλυσης

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης διεξήχθησαν σε έναν αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος αποτελούνταν από συσκευή ανάδευσης τύπου Stuart SB161 και προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας της εταιρείας Newport. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W. Το φάσμα εκπομπής της λυχνίας και η πειραματική διάταξη παρουσιάζονται στην Εικόνα 18. Για την ανάδευση του διαλύματος τοποθετήθηκε μαγνήτης στο εσωτερικό του ποτηριού ζέσεως 300 mL.



Εικόνα 18. Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής λάμπας Xenon 150 W

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος αποτελείται από μια συσκευή ανάδευσης τύπου C-MAG HS 7 (IKA) και 4 λυχνίες του τύπου Cool White Lumilux 18W/840 του οίκου Osram. Πρόκειται για λάμπες φθορισμού το φάσμα εκπομπής των οποίων φαίνεται στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19. Φάσμα εκπομπής λαμπτήρων Cool White Lumilux 18W/840 του οίκου Osram

– **Πεχάμετρο**

Το pH όλων των διαλυμάτων μετρήθηκε με τη χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου της εταιρείας Mettler Toledo, μοντέλο MP 220.

– **Φυγόκεντρος**

Για την φυγοκέντρωση όλων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συσκευή φυγοκέντρωσης 5415D Centrifuge του οίκου Eppendorf για 12 λεπτά με ταχύτητα 13200 rpm, με απώτερο σκοπό των διαχωρισμό των διαλυμάτων από τον καταλύτη.

– **Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)**

Η φαρμακευτική ουσία αναλύθηκε με τη χρήση χρωματογράφου HPLC (High Performance Liquid Chromatography), (Waters Alliance 2695) και ανιχνευτή Diode Array (2996 PDA Detector). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν C18, Supelco, 5 μ m, 4.6 mm \times 150 mm. Η κινητή φάση ήταν ένα ρυθμιστικό διάλυμα buffer 1 mM, pH \sim 4.16 και ακετονιτρίλιο σε αναλογία 60:40 με ρυθμό ροής 1 mL/min και θερμοκρασία 30 $^{\circ}$ C. Το μήκος κύματος απορρόφησης του ανιχνευτή ήταν στα 269 nm.



Εικόνα 20. Συσκευή υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης HPLC και ανιχνευτής Diode Array 2996 PDA Detector

3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Η πραγματοποίηση ενός πειράματος φωτοκατάλυσης ξεκινά με την παρασκευή διαλύματος που θα έχει την επιθυμητή συγκέντρωση της προς μελέτη ουσίας, από διάλυμα

γνωστής συγκέντρωσης της εν λόγω ουσίας (sulfamethoxazole, SMX). Για κάθε πείραμα παρασκευάζονται 300 mL διαλύματος, το οποίο αναμιγνύεται με ποσότητα 250 mg/L καταλύτη TiO_2 (Degussa) και των εμπλουτισμένων καταλυτών.

Στην περίπτωση του καταλύτη TiO_2 το διάλυμα τοποθετείται στον αναδευτήρα της πειραματικής διάταξης της φωτοκατάλυσης και αφήνεται προς ανάδευση για τριάντα λεπτά με κλειστή λυχνία. Στην περίπτωση των παρασκευασμένων καταλυτών το διάλυμα τοποθετείται, αρχικά, σε λουτρό υπερήχων για δέκα λεπτά, με σκοπό την διασπορά του κάθε καταλύτη και την ομοιόμορφη κατανομή του στο διάλυμα, ενώ στη συνέχεια οδηγείται προς ανάδευση για είκοσι λεπτά με κλειστή, επίσης, λυχνία. Η διαδικασία της ανάδευσης αποσκοπεί στην επίτευξη ισορροπίας προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Κατά το διάστημα τόσο της ανάδευσης όσο και των υπερήχων το κυλινδρικό δοχείο είναι καλυμμένο από αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε η προσρόφηση να μην επηρεάζεται από την εξωτερική ακτινοβολία.

Το πρώτο δείγμα που θα αναλυθεί από τον χρωματογράφο λαμβάνεται αμέσως μετά την παρασκευή του διαλύματος επιθυμητής συγκέντρωσης της ουσίας και πριν την τοποθέτηση καταλύτη, για να υπολογιστεί έτσι η αρχική συγκέντρωση. Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης του καταλύτη λαμβάνεται ένα δείγμα στα δεκαπέντε λεπτά κι ένα ακόμη στα τριάντα λεπτά, στο πέρας δηλαδή της διαδικασίας. Στην περίπτωση της χρήσης του λουτρού υπερήχων δείγμα λαμβάνεται στα δέκα λεπτά, στο τέλος δηλαδή της χρήσης της συσκευής και στα τριάντα λεπτά, στο τέλος της προσρόφησης. Αυτό γίνεται για να βεβαιωθούμε ότι η χρήση υπερήχων δεν επηρέασε τη συγκέντρωση της ουσίας (SMX).

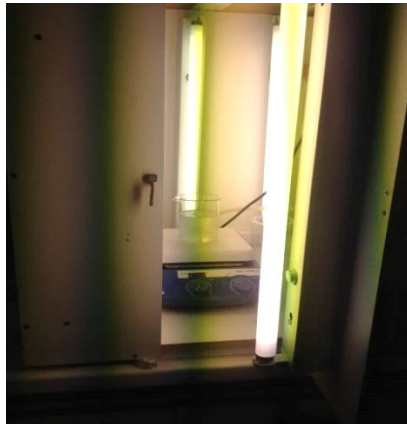
Αφού ολοκληρωθεί η προσρόφηση, απομακρύνουμε το αλουμινόχαρτο από το δοχείο με το διάλυμά μας και ανάβουμε τη λυχνία ηλιακής ακτινοβολίας (solar). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα και για διάρκεια μιας ώρας λαμβάνονται τα υπόλοιπα δείγματα. Η λήψη των δειγμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση πιπέτας χωρητικότητας περίπου 6 mL και η τοποθέτησής τους σε πλαστικά δοχεία τύπου Eppendorf των 2 mL.



Εικόνα 21. Εφαρμογή υπερήχων για τη διασπορά των φωτοκαταλυτών. Πειράματα φωτοκατάλυσης σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας

Ακολουθεί η φυγοκέντρηση των δειγμάτων, η οποία διαρκεί δώδεκα λεπτά και γίνεται με ταχύτητα 13200 rpm προκειμένου να διαχωριστεί ο καταλύτης από το διάλυμα. Το αιώρημα που προκύπτει συλλέγεται μέσω πιπέτας με μεγάλη προσοχή και εισάγεται σε φιαλίδιο χωρητικότητας 2 mL, κατάλληλο για τη συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC). Όλα τα δείγματα τοποθετούνται στη συσκευή υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC), ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση της ουσίας στα διάφορα χρονικά διαστήματα. Τέλος, οι τιμές του pH ελέγχονται στην αρχή, κατά τη διάρκεια και στο τέλος

των πειραμάτων, για να διαπιστωθεί τυχόν μεταβολή τους. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 25^{\circ}\text{C}$).



Εικόνα 22. Πειράματα φωτοκατάλυσης με χρήση λαμπτήρων τύπου Cool White Lumilux 18W/840 του οίκου Osram

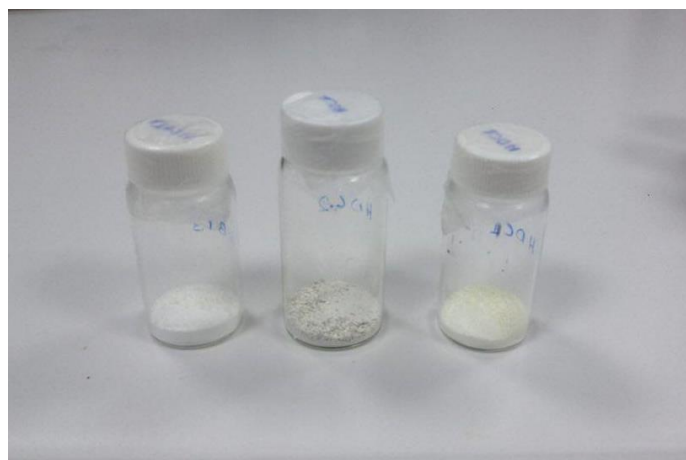
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Σύνθεση

Η παρούσα έρευνα είχε ως στόχο την παρασκευή φωτοκαταλυτών ντοπαρισμένων με βόριο (B) και άργυρο (Ag) μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Ο έλεγχος για την ετοιμότητα του κάθε φωτοκαταλύτη πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση pH μετά από κάθε πλύση. Η σταθεροποίηση της τιμής του pH μεταξύ του 6,5 – 7,5 σηματοδοτούσε τη λήξη των πλύσεων με υπερκάρθο νερό και την έναρξη του επόμενου σταδίου σύνθεσης, δηλαδή της ξήρανσης των δειγμάτων στο φούρνο. Η διαδικασία των πλύσεων αποσκοπούσε στην απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προσμίξεων και προϊόντων αρχικών αντιδράσεων από την επιφάνεια του καταλύτη και στην επίτευξη μιας τιμής pH, όσο το δυνατόν πιο κοντά στην τιμή 7. Η τιμή αυτή σχετίζεται με το ισοηλεκτρικό σημείο του διοξειδίου του τιτανίου, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 5,8 – 7,5 (Beranek, 2011). Ουσιαστικά, τα άτομα τιτανίου και οξυγόνου του πλέγματος ενώνονται αντίστοιχα με ανιόντα υδροξυλίου και πρωτόνια, προκαλώντας πρωτονίωση και αποπρωτονίωση της επιφάνειας του TiO_2 . Επομένως, ανάλογα με το pH η επιφάνεια του ημιαγωγού φορτίζεται θετικά ή αρνητικά φορτισμένη. Η τιμή του pH για την οποία το καθαρό επιφανειακό φορτίο ισούται με μηδέν ορίζεται ως ισοηλεκτρικό σημείο. Η έννοια του μηδενικού φορτίου στον τομέα της περιβαλλοντικής επιστήμης είναι ιδιαίτερος σημαντική, διότι καθορίζει πόσο εύκολα ένα υπόστρωμα είναι σε θέση να προσροφήσει δυνητικά επιβλαβή ιόντα.

Η υδροθερμική μέθοδος που εφαρμόστηκε μας έδωσε τη δυνατότητα παρασκευής 3 περίπου γραμμαρίων καταλύτη σε κάθε περίπτωση. Οι καταλύτες που ενισχύθηκαν με B είχαν λευκό χρώμα κατά την τελική τους μορφή, ενώ οι καταλύτες που εμπλουτίστηκαν με Ag παρουσίασαν ένα ελαφρώς πιο κίτρινο χρώμα, το οποίο ενισχυόταν με την αύξηση της ποσότητας νιτρικού αργύρου. Ο συνδυασμός και των δύο στοιχείων είχε ως αποτέλεσμα καταλύτες ενδιάμεσης χρωματικής απόχρωσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23. Διαφοροποίηση χρώματος σε καταλύτη B-TiO_2 , B-Ag-TiO_2 και Ag-TiO_2

Η θέρμανση στον κλίβανο στους 400 °C στόχευε στην απόκτηση κρυσταλλικής δομής για κάθε στερεό. Κατά το στάδιο αυτό, παρατηρήθηκε μια απώλεια βάρους της τάξης

του 10%. Μετά την έξοδο κάθε καταλύτη από τον κλίβανο η απόχρωσή του παρέμενε αρκετά έντονη, λόγω της υψηλής θερμικής ακτινοβολίας που είχε δεχθεί, μέχρι την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του με τη θερμοκρασία δωματίου, όπου επέστρεφε στο αρχικό του χρώμα.

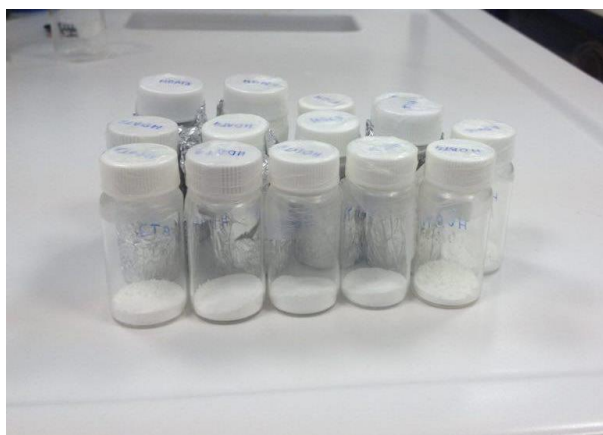


↓
Calcination
↓












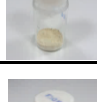
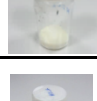

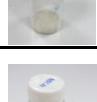

Εικόνα 24. Παρασκευασμένοι φωτοκαταλύτες πριν και μετά τον κλίβανο, TiO_2 -10-0 (αριστερά), TiO_2 -0-5 (μέση) και TiO_2 -10-0,5 (δεξιά)

Όλοι οι φωτοκαταλύτες που παρασκευάστηκαν είναι συγκεντρωμένοι στην Εικόνα 25. Οι φωτοκαταλύτες που περιείχαν άργυρο τυλίχτηκαν με αλουμινόχατρο, εξαιτίας της ευαισθησίας στο φως που παρουσιάζει το εν λόγω στοιχείο. Για την ονομασία των καταλυτών επιλέχθηκε ένα μοντέλο $\text{TiO}_2 - x - y$, όπου x η αναλογία του βορίου και y η αναλογία του αργύρου, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται και οι 14 φωτοκαταλύτες, το pH πριν και μετά τις πλύσεις, οι συνθήκες σύζευξης, καθώς και η αναλογία B και Ag στη σύνθεσή τους.



Εικόνα 25. Παρασκευασμένοι φωτοκαταλύτες, ενισχυμένοι με B και Ag

Πίνακας 7. Ενισχυμένοι φωτοκαταλύτες με B και Ag μέσω της υδροθερμικής μεθόδου

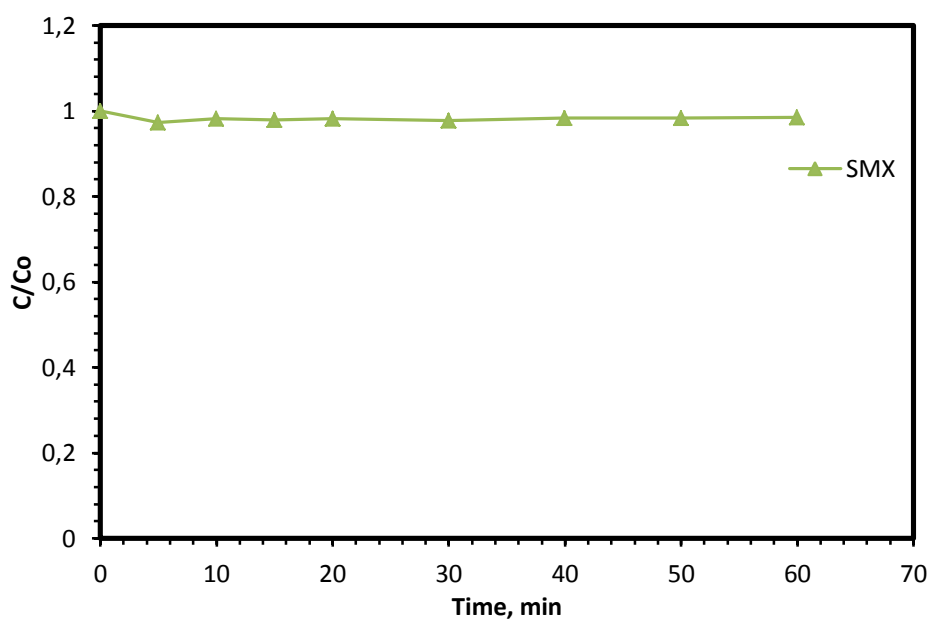
Ονομασία	Αναλογία	Θερμοκρασία	Χρόνος σύζευξης	pH αρχικό	pH τελικό	Καταλύτης
TiO ₂ -0-0	TIP	85 °C	250 min	5,84	6,51	
TiO ₂ -0,5-0	0,5%B-TIP			5,50	6,81	
TiO ₂ -2-0	2%B-TIP			6,38	7,03	
TiO ₂ -5-0	5%B-TIP			6,13	7,11	
TiO ₂ -10-0	10%B-TIP			6,53	6,96	
TiO ₂ -20-0	20%B-TIP			6,24	7,0	
TiO ₂ -0-0,5	0,5%Ag-TIP			4,17	6,97	
TiO ₂ -0-1	1%Ag-TIP			3,96	7,43	
TiO ₂ -0-3	3%Ag-TIP			3,61	6,46	
TiO ₂ -0-5	5%Ag-TIP			3,35	7,31	
TiO ₂ -10-0,5	10%B- 0,5%Ag-TIP			4,90	7,38	
TiO ₂ -10-1	10%B- 1%Ag-TIP			4,19	7,32	
TiO ₂ -10-3	10%B- 3%Ag-TIP			3,96	7,41	
TiO ₂ -10-5	10%B- 5%Ag-TIP			3,52	7,47	

4.2 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας για τη διάσπαση του SMX

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη Degussa P25 και με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Η δραστηρότητα των φωτοκαταλυτών μελετήθηκε υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και ορατού φωτός. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της μελέτης, καθώς και κάποιων απαραίτητων πειραμάτων που προηγήθηκαν, περιγράφονται αναλυτικά στα παρακάτω υποκεφάλαια.

4.2.1 Πείραμα προσρόφησης

Στο πείραμα που ακολουθεί πραγματοποιήθηκε μελέτη της προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας SMX στον καταλύτη Degussa P25. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκε ένα υδατικό διάλυμα σουλφαμεθοκαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L, στο οποίο προστέθηκε καταλύτης TiO_2 σε συγκέντρωση ίση με 250 mg/L. Το μίγμα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για χρονικό διάστημα μίας ώρας. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα, τα οποία φυγοκεντρήθηκαν και στη συνέχεια οδηγήθηκαν στον χρωματογράφο για να μετρηθεί η συγκέντρωση της ουσίας. Τα αποτελέσματα του πειράματος της προσρόφησης απεικονίζεται στο Διάγραμμα 1.

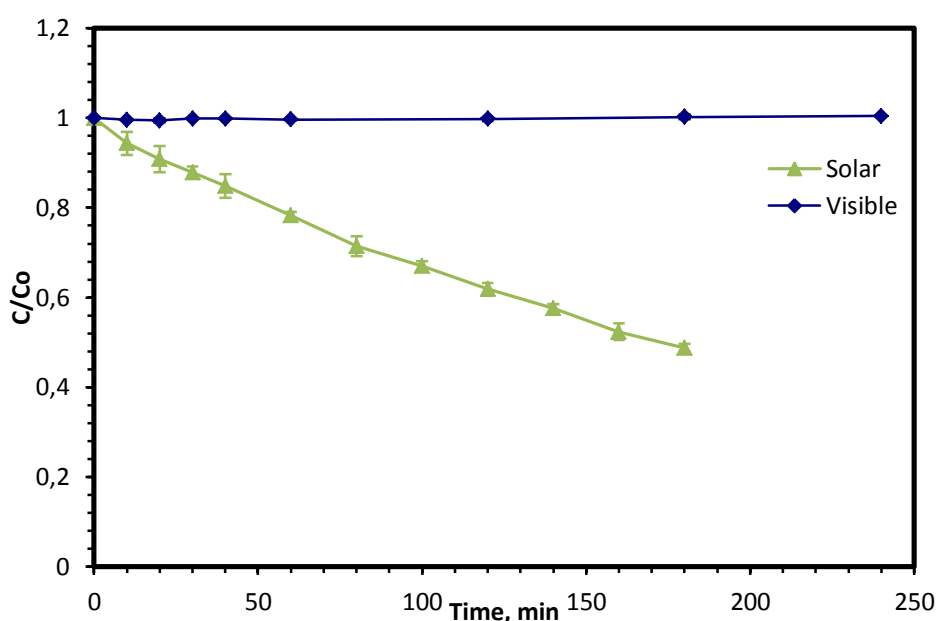


Διάγραμμα 1. Προσρόφηση στο σκοτάδι υδατικού αιωρήματος σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 2,5 mg/L παρουσία TiO_2 σε συγκέντρωση ίση με 250 mg/L.

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1, η προσρόφηση της σουλφαμεθοξαζόλης στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 είναι πάρα πολύ μικρή. Μετά από 60 min βρέθηκε ότι η προσρόφηση της ουσίας ήταν περίπου 2%. Επίσης, φαίνεται ότι η ισορροπία μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης αποκαθίσταται γρήγορα και μετά από τα πρώτα 20 min παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Βάσει του αποτελέσματος αυτού, πριν από κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 min στο σκοτάδι ώστε κάθε φορά να επέλθει ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης και μετά άναβαν οι λάμπες για την πραγματοποίηση της φωτοκατάλυσης.

4.2.2 Φωτόλυση SMX

Σε επιπλέον προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μελετήθηκε η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (είτε προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, είτε ορατού φωτός) στην διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης χωρίς την παρουσία καταλύτη. Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν να διαπιστωθεί το κατά πόσο η φωτόλυση της ίδιας της ουσίας επηρεάζει την διάσπασή της. Για τον λόγο αυτό ένα υδατικό διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L ακτινοβολήθηκε με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (solar) απουσία καταλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ομοίως, σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα και μετρήθηκε η συγκέντρωση της ουσίας. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2 το εν λόγω αντιβιοτικό φωτόλυεται υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Αν και ο ρυθμός της φωτόλυσης είναι σχετικά αργός, παρατηρείται μείωση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας κατά περίπου 50% με την πάροδο 3 ωρών ακτινοβολήσης.



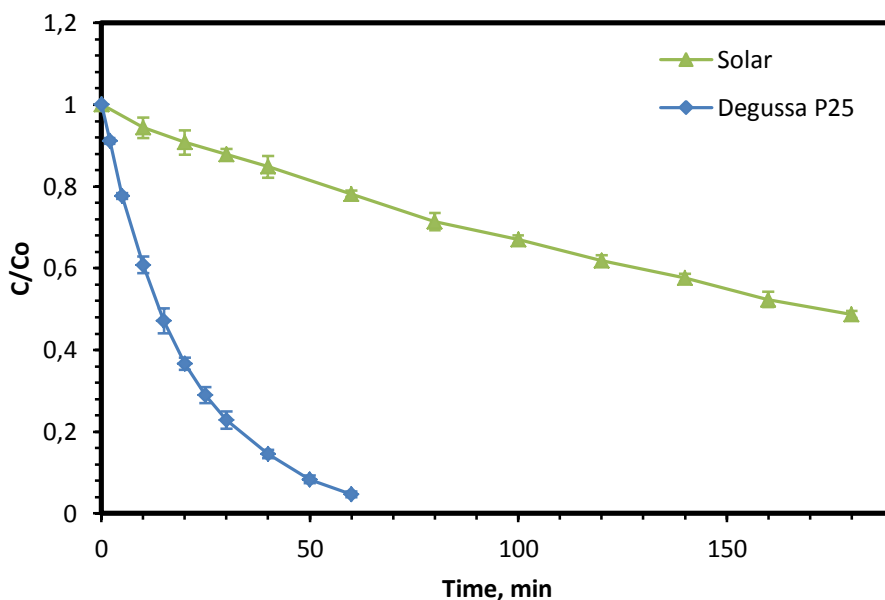
Διάγραμμα 2. Πείραμα φωτόλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας (solar) και ορατού φωτός (visible).

Η φωτόλυση της ουσίας εξετάστηκε και υπό την επίδραση ορατού φωτός (visible). Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L τοποθετήθηκε στον εργαστηριακό αντιδραστήρα και ακτινοβολήθηκε με λάμπες που εκπέμπουν στο ορατό. Η λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα και για τέσσερις ώρες οδήγησε στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της ουσίας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Διάγραμμα 2. Όπως είναι εμφανές η ουσία δεν επηρεάζεται ούτε στο ελάχιστο υπό την επίδραση του ορατού φωτός.

4.2.3 Φωτοκατάλυση SMX παρουσία TiO_2

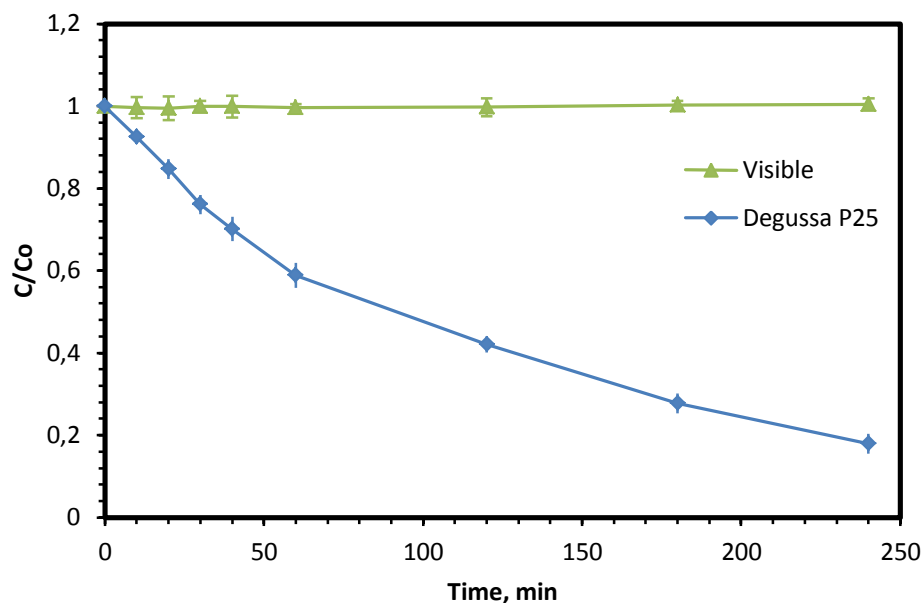
Η φωτοκαταλυτική επίδραση του TiO_2 στη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης μελετήθηκε σε περαιτέρω πειράματα. Υδατικό διάλυμα της ουσίας σε αρχική συγκέντρωση 2,5 mg/L ακτινοβολήθηκε στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία TiO_2 σε συγκέντρωση 250 mg/L. Το διάλυμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά στο σκοτάδι μετά την

προσθήκη του καταλύτη, προκειμένου να επέλθει ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης και της εκρόφησης. Στη συνέχεια, άναψε η λυχνία και ανά τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι το πέρας μίας ώρας λήφθηκαν δείγματα και μετρήθηκε η συγκέντρωση του αντιβιοτικού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα οποία φαίνονται στο Διάγραμμα 3, η δράση του TiO_2 αποδεικνύεται ταχύτατη, με την σχεδόν ολική απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης να επιτυγχάνεται στα 60 πρώτα λεπτά της διαδικασίας.



Διάγραμμα 3. Πειράματα φωτόλυσης και φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας παρουσία TiO_2 συγκέντρωσης 250 mg/L.

Η φωτοκατάλυση της ουσίας με τη χρήση TiO_2 ως καταλυτικό μέσο μελετήθηκε και υπό την επίδραση ορατού φωτός. Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L τοποθετήθηκε στον εργαστηριακό αντιδραστήρα και ακτινοβολήθηκε με τέσσερις λυχνίες που εκπέμπουν στο ορατό, αφού προηγήθηκε 30 λεπτά προσρόφηση ουσίας – καταλύτη. Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης διήρκεσε τέσσερις ώρες κατά τις οποίες λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα και οδηγούνταν για φυγοκέντρηση. Η συγκέντρωση των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη χρήση του υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.



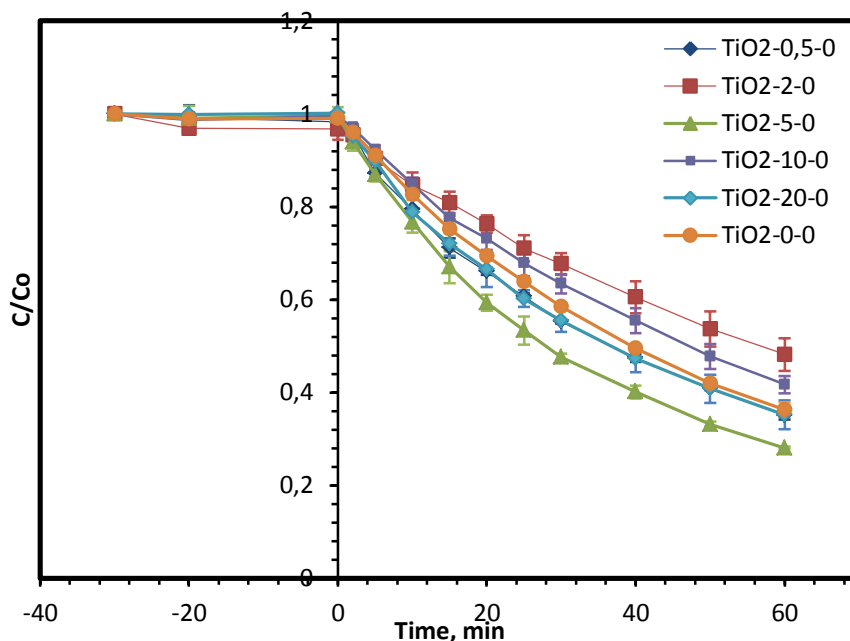
Διάγραμμα 4. Πειράματα φωτόλυσης και φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση ορατού φωτός παρουσία TiO_2 συγκέντρωσης 250 mg/L.

Αν και το αναμενόμενο ήταν η φωτοκατάλυση της ουσίας στο ορατό με χρήση TiO_2 να μην δώσει κάποιο αποτέλεσμα, λόγω της μη δραστηριότητας του συγκεκριμένου ημιαγωγού στο ορατό φάσμα, εντούτοις στο Διάγραμμα 4 διακρίνεται διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης κατά περίπου 80% σε διάστημα τεσσάρων ωρών. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από το φάσμα εκπομπής των τεσσάρων λυχνιών τύπου Cool White Lumilux 18W/840 του οίκου Osram που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή ακτινοβολίας ορατού φωτός (Εικόνα 19, σελ. 39). Παρόλο που οι λάμπες αυτές εκπέμπουν κατά κύριο λόγο στην περιοχή των 400-700 nm, παρατηρείται η ύπαρξη φασματικών γραμμών εκπομπής στην περιοχή από 300 έως 400 nm, κάτι που, όπως φαίνεται, ήταν αρκετό για να ενεργοποιήσει τον Degussa P25.

4.2.4 Πειράματα μελέτης επίδρασης φωτοκαταλυτών

- Προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (solar)

Σε περαιτέρω πειράματα οι φωτοκαταλύτες που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τη διάσπαση της αντιβιοτικής ουσίας SMX υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης της σουλφαμεθοξαζόλης σε υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του εκάστοτε καταλύτη ήταν 250 mg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και διήρκεσαν 60 min. Πριν από κάθε πείραμα το υδατικό διάλυμα της ουσίας μαζί με τον εκάστοτε καταλύτη τοποθετήθηκε για 10 λεπτά σε συσκευή υπερήχων, προκειμένου να επιτευχθεί η διασπορά του καταλύτη και η ομοιόμορφη κατανομή του στο διάλυμα. Έπειτα, το μίγμα αφέθηκε για ανάδευση 20 min με κλειστή λάμπα, ώστε να επέλθει η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με χρήση των ενισχυμένων με B φωτοκαταλυτών φαίνονται στο Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 5. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και με την παρουσία B-TiO₂ καταλυτών συγκέντρωσης 250 mg/L.

Όπως φαίνεται, η αύξηση της ποσότητας B στην αναλογία παρασκευής των καταλυτών μετά από κάποιο βαθμό λειτουργεί αρνητικά στην προσπάθεια βελτίωσης της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη. Πιο αποδοτικός φαίνεται να είναι ο καταλύτης που ενισχύθηκε με βόριο σε ποσοστό 5%, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση της τάξης του 70% της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας σε διάρκεια 60 λεπτών.

Θεωρώντας ότι η ταχύτητα των αντιδράσεων ακολουθεί κινητική ψευδο – πρώτης τάξης, ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης μπορεί να γραφεί ως εξής (Ξεκουκουλωτάκης, 2014):

$$r = \frac{dC}{dt} = k \times C$$

Όπου,

r: η ταχύτητα της αντίδρασης, σε $\mu\text{mol}/(\text{L} \times \text{min})$

k: η σταθερά ψευδο – πρώτης τάξης της ταχύτητας της αντίδρασης οξείδωσης της σουλφαμεθοξαζόλης, σε min^{-1}

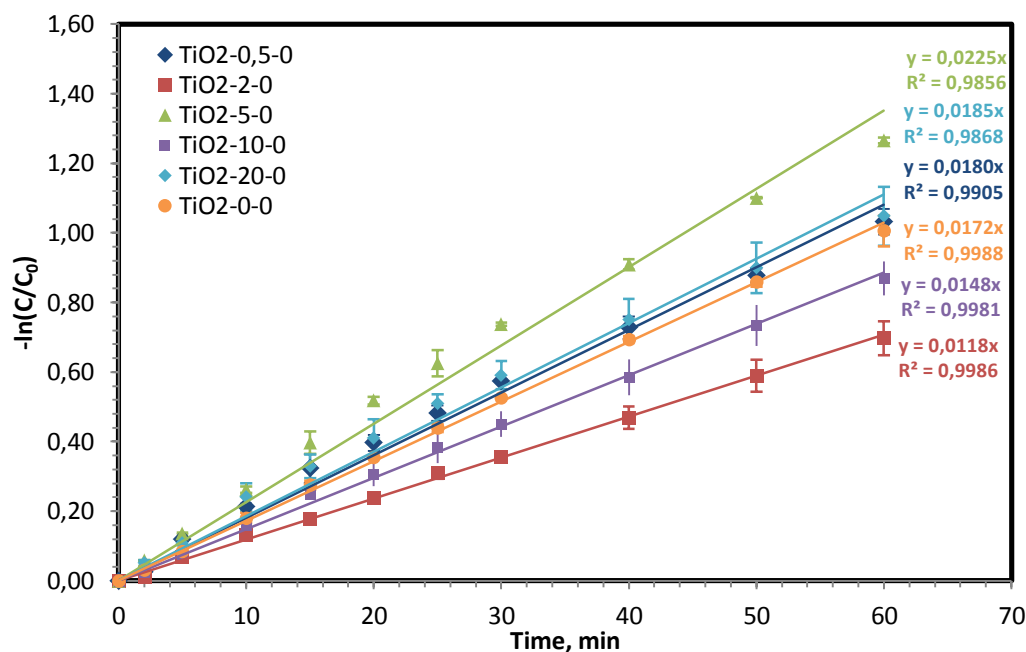
C: η συγκέντρωση της σουλφαμεθοξαζόλης, σε $\mu\text{mol}/\text{L}$.

Αν ολοκληρώσουμε την προηγούμενη σχέση η εξίσωση που προκύπτει είναι της ακόλουθης μορφής:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k \times t$$

Όπου, C₀ και C_t η συγκέντρωση της ουσίας τη χρονική στιγμή μηδέν και σε χρόνο t, αντίστοιχα. Επομένως, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης καθορίζεται από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από το διάγραμμα $-\ln(C_t/C_0) - t$. Για τον λόγο αυτό, κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις του φυσικού λογαρίθμου της συγκέντρωσης της ουσίας ως προς την αρχική συγκέντρωση συναρτήσει του χρόνου. Στο Διάγραμμα 6 που

ακολουθεί είναι συγκεντρωμένες όλες οι ευθείες που αντιστοιχούν στην ταχύτητα αντίδρασης της οξείδωσης της ουσίας με τη χρήση των καταλυτών B – TiO₂.



Διάγραμμα 6. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση φωτοκαταλυτών B – TiO₂ υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

Η εξίσωση της ευθείας που προκύπτει σε κάθε περίπτωση είναι της γενικής μορφής:

$$y = k * t$$

Όπου,

y: $-\ln C_t/C_0$

t: ο χρόνος, εκφρασμένος σε min

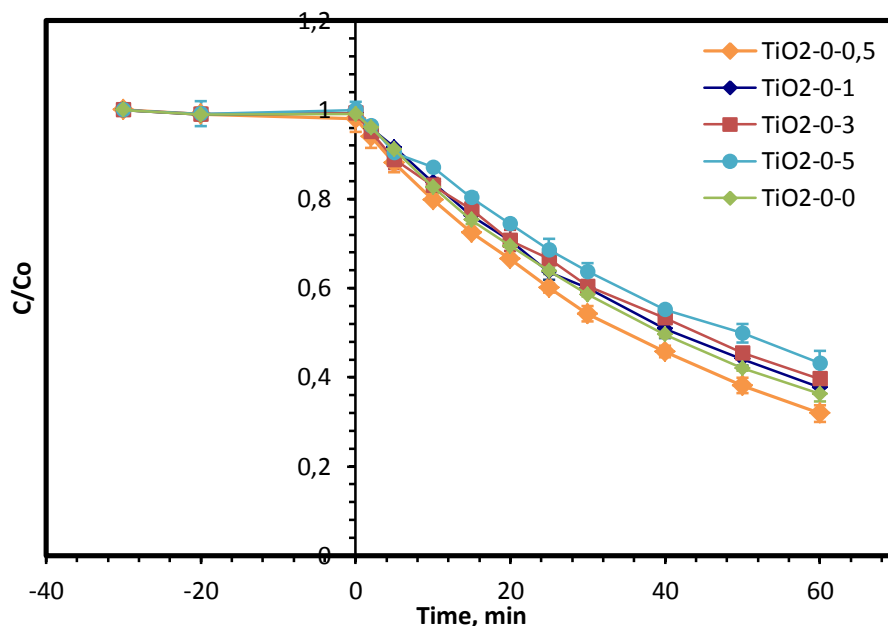
k: η σταθερά ψευδο – πρώτης τάξης, εκφρασμένη σε min^{-1}

Από τις εξισώσεις των ευθειών υπολογίζεται η σταθερά k για κάθε καταλύτη και παρουσιάζονται συνολικά στον Πίνακα 8. Όπως φαίνεται, ο καταλύτης με περιεκτικότητα 5% βόριο είναι ο ταχύτερος στη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης συγκριτικά με τους υπόλοιπους B - TiO₂ καταλύτες, ενώ όλες οι γραφικές παραστάσεις είναι ευθείες γραμμές με πάρα πολύ υψηλό συντελεστή συσχέτισης, γεγονός που αποδεικνύει την πολύ καλή προσαρμογή της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 8. Κινητικές σταθερές των B - TiO₂ καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

Καταλύτης	Αναλογία	Σταθερά k (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης, R ²	Τυπική απόκλιση, stdev
TiO ₂ -0,5-0	0,5%B - TIP	0,0180	0,9905	0,000636
TiO ₂ -2-0	2%B - TIP	0,0118	0,9986	0,000707
TiO ₂ -5-0	5%B - TIP	0,0225	0,9956	0,000141
TiO ₂ -10-0	10%B - TIP	0,0148	0,9981	0,001061
TiO ₂ -20-0	20%B - TIP	0,0185	0,9968	0,001556
TiO ₂ -0-0	TIP	0,0172	0,9988	0,000212

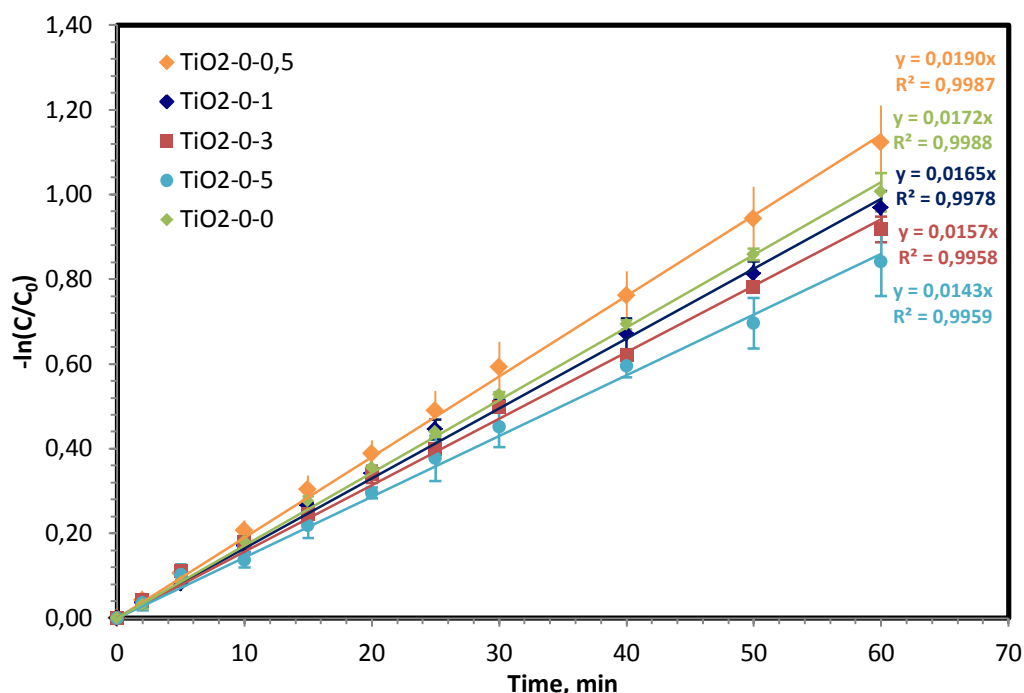
Σε αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των ενισχυμένων με άργυρο φωτοκαταλυτών διαπιστώθηκε πως όσο αυξανόταν η προστιθέμενη ποσότητα αργύρου, τόσο μειωνόταν η φωτοκαταλυτική επίδραση στη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 7, πιο αποτελεσματικός αποδεικνύεται ο καταλύτης με ποσότητα αργύρου σε ποσοστό 0,5%, ο οποίος συνέβαλε στην αποδόμηση της ουσίας κατά 65% της αρχικής συγκέντρωσης. Αντίθετα, λιγότερο αποτελεσματικός φάνηκε ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη ποσότητα αργύρου (5%), ο οποίος απομάκρυνε την ουσία κατά ~50% στον ίδιο χρόνο.



Διάγραμμα 7. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και με την παρουσία Ag-TiO₂ καταλυτών συγκέντρωσης 250 mg/L.

Η μελέτη της κινητικής του ρυθμού αντίδρασης των Ag – TiO₂ για τη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Ταχύτερος στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ουσίας υπό την επίδραση της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας αποδεικνύεται ο καταλύτης με περιεκτικότητα 0,5% Ag με τη σταθερά k να ισούται με 0,0190 min⁻¹. Επίσης, επιβεβαιώνεται πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε άργυρο συντελεί στη μείωση της ταχύτητας του ρυθμού διάσπασης της

σουλφαμεθοξαζόλης. Οι εξισώσεις των ευθειών και οι σταθερές k που προέκυψαν παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8 και συνοψίζονται στον Πίνακα 9.

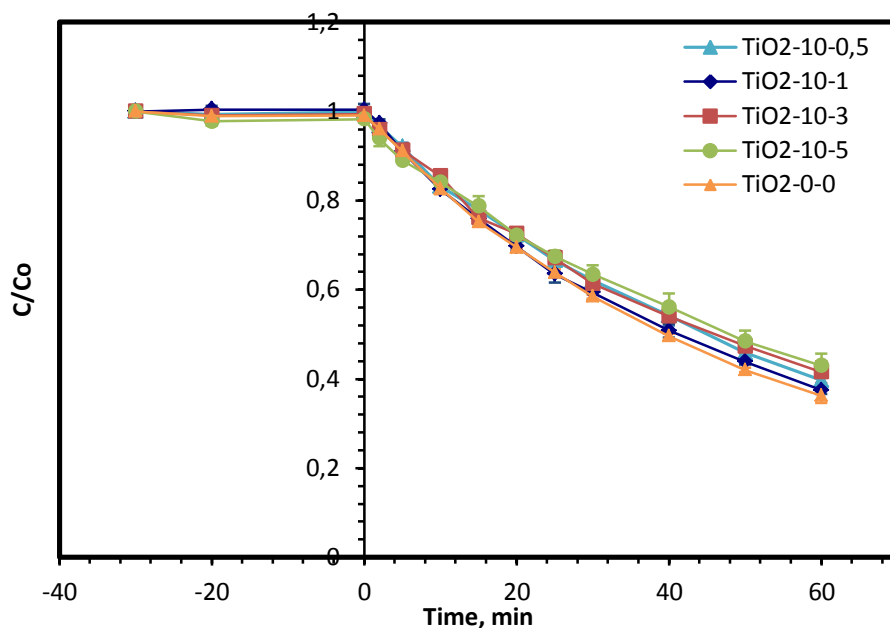


Διάγραμμα 8. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση φωτοκαταλυτών Ag – TiO₂ υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

Πίνακας 9. Κινητικές σταθερές των Ag - TiO₂ καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

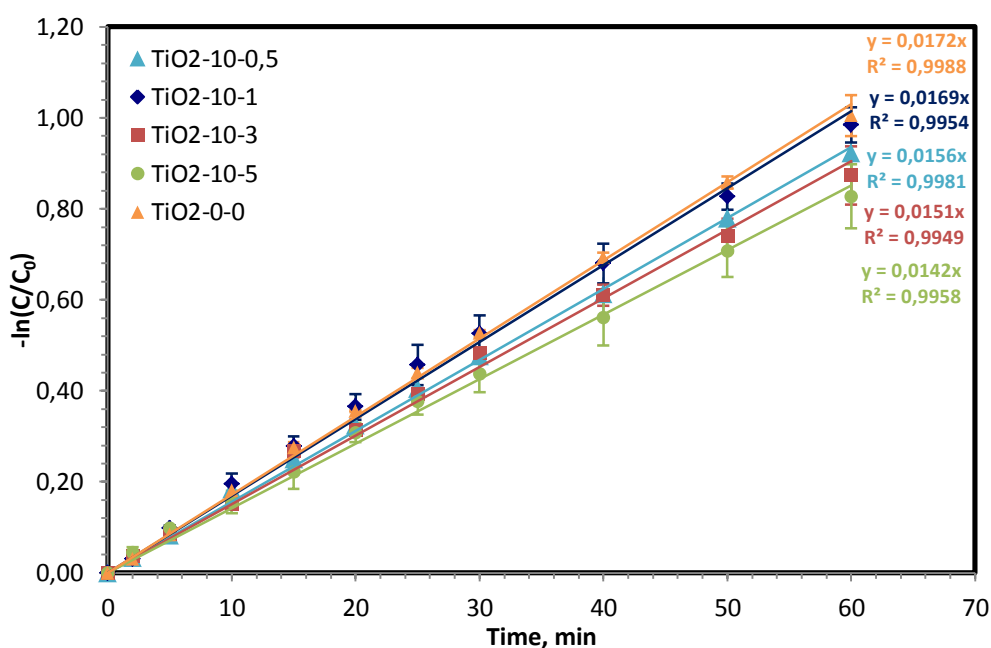
Καταλύτης	Αναλογία	Σταθερά k (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης, R^2	Τυπική απόκλιση, stdev
TiO ₂ -0-0,5	0,5%Ag - TIP	0,0190	0,9987	0,001556
TiO ₂ -0-1	1%Ag - TIP	0,0165	0,9978	0,000636
TiO ₂ -0-3	3%Ag - TIP	0,0157	0,9958	0,000283
TiO ₂ -0-5	5%Ag - TIP	0,0143	0,9959	0,001273
TiO ₂ -0-0	TIP	0,0172	0,9988	0,000212

Παρόμοια αποτελέσματα έδωσαν τα πειράματα φωτοκατάλυσης με τη χρήση των καταλυτών TiO₂-B-Ag. Από το Διάγραμμα 9 παρατηρούμε ότι καλύτερη απόδοση εμφάνισε ο καταλύτης που ενισχύθηκε με 10% βόριο και 1% άργυρο. Η συνεργιστική δράση B-Ag απέδωσε τα αντίθετα από τα επιθυμητά αποτελέσματα για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, ακόμη καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να είχε ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την πρόδρομη ένωση του TiO₂, χωρίς να ενισχυθεί με βόριο ή άργυρο. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει πως το co-doping απέτυχε, ενώ η δραστηριότητα του συγκεκριμένου καταλύτη μπορεί να δικαιολογηθεί από προσμίξεις που μπορεί να δημιουργήθηκαν, κάτι που θα μπορούσε να διαπιστωθεί με περαιτέρω πειραματικές αναλύσεις και μετρήσεις.



Διάγραμμα 9. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και με την παρουσία B-Ag-TiO₂ καταλυτών συγκέντρωσης 250 mg/L.

Στο Διάγραμμα 10 περιλαμβάνονται οι κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του αντιβιοτικού με τη χρήση των B – Ag – TiO₂ καταλυτών. Η αποδοτικότητα των φωτοκαταλυτών δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφορές σύμφωνα με τις τιμές των σταθερών k που υπολογίστηκαν. Μεγαλύτερη δραστηριότητα εμφανίζει ο TiO₂-0-0 με τη σταθερά k να ισούται με 0,0172 min⁻¹. Συγκεντρωτικά, οι σταθερές k , οι τυπικές αποκλίσεις και οι συντελεστές συσχέτισης για τους B – Ag – TiO₂ καταλυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.



Διάγραμμα 10. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση φωτοκαταλυτών B – Ag – TiO₂ υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.

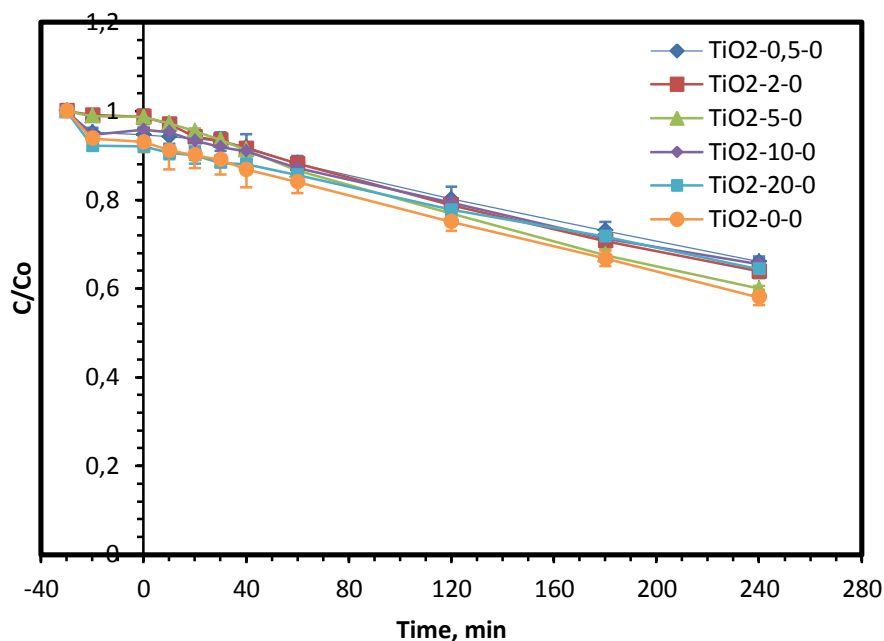
Πίνακας 10. Κινητικές σταθερές των B – Ag – TiO₂ καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

Καταλύτης	Αναλογία	Σταθερά k (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης, R ²	Τυπική απόκλιση, stdev
TiO ₂ -10-0,5	10%B - 0,5%Ag - TIP	0,0156	0,9981	0,000636
TiO ₂ -10-1	10%B - 1%Ag - TIP	0,0169	0,9954	0,000849
TiO ₂ -10-3	10%B - 3%Ag - TIP	0,0151	0,9949	0,000707
TiO ₂ -10-5	10%B - 5%Ag - TIP	0,0142	0,9958	0,001273
TiO ₂ -0-0	TIP	0,0172	0,9988	0,000212

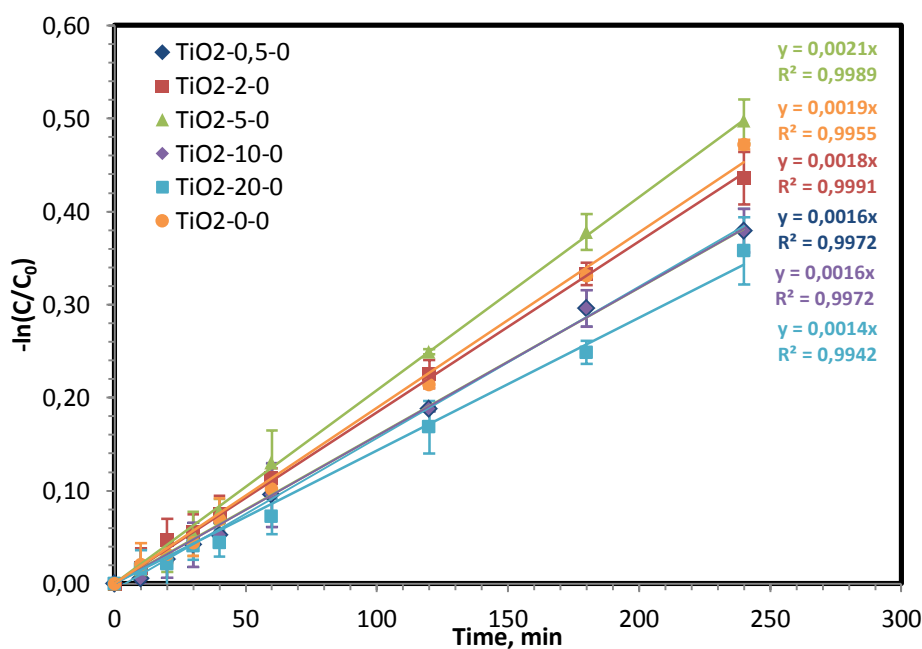
- **Ορατό φως (visible)**

Πέρα από την προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, η δραστηριότητα των φωτοκαταλυτών μελετήθηκε και υπό την επίδραση ορατού φωτός. Φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης της σουλφαμεθοξαζόλης έλαβαν χώρα σε εργαστηριακό αντιδραστήρα με λυχνίες που εκπέμπουν στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Σε υδατικά διαλύματα σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L τοποθετήθηκε ο εκάστοτε καταλύτης σε συγκέντρωση 250 mg/L και το μίγμα αφέθηκε για 10 λεπτά σε συσκευή υπερήχων, προκειμένου να επιτευχθεί η διασπορά του καταλύτη και η ομοιόμορφη κατανομή του στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το διάλυμα οδηγήθηκε στον αναδευτήρα για 20 min με κλειστή λάμπα, ώστε να επέλθει η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης. Έπειτα, άναψαν οι λάμπες και η φωτοκατάλυση διήρκησε τέσσερις ώρες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα με τη χρήση πιπέτας, τα οποία μετά την απομάκρυνση του καταλύτη με φυγοκέντρηση, οδηγήθηκαν για μέτρηση στον υγρό χρωματογράφο υψηλής πίεσης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με χρήση των ενισχυμένων με βόριο φωτοκαταλυτών φαίνονται στο Διάγραμμα 11.

Όπως και υπό την επίδραση της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας έτσι και υπό την επίδραση ορατού φωτός, δραστικότερος αποδεικνύεται ο καταλύτης που ενισχύθηκε με βόριο σε ποσοστό 5%. Η ενίσχυση με μεγαλύτερο ποσοστό δεν επιδρά θετικά στην βελτίωση της απόδοσης. Ο εν λόγω καταλύτης επιτυγχάνει απομάκρυνση της ουσίας κατά 40% σε διάστημα τεσσάρων ωρών. Ο καταλύτης με μηδενική περιεκτικότητα σε βόριο και άργυρο (TiO₂-0-0) φαίνεται να έχει αντίστοιχα αποτελέσματα στην απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης.



Διάγραμμα 11. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση ορατού φωτός και με την παρουσία B-TiO₂ καταλυτών συγκέντρωσης 250 mg/L.



Διάγραμμα 12. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση φωτοκαταλυτών B – TiO₂ υπό την επίδραση ορατού φωτός.

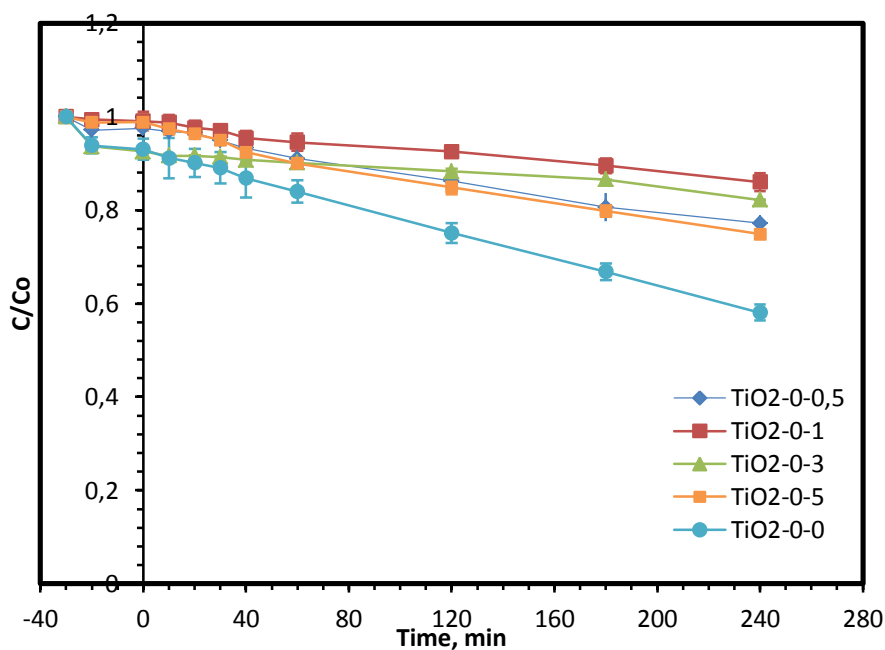
Σύμφωνα με τη μελέτη των κινητικών ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης της ουσίας με τους B - TiO₂ καταλύτες, ο καταλύτης με περιεκτικότητα 5% βόριο αποδεικνύεται ταχύτερος με σταθερά k ίση με 0,0021 min⁻¹. Αντιθέτως, ως λιγότερο αποδοτικός εμφανίζεται ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βόριο, δηλαδή 20%. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται όλες οι σταθερές k με τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης και τις τυπικές αποκλίσεις για τους B - TiO₂ καταλύτες και τον TiO₂-0-0. Οι πολύ υψηλές τιμές των συντελεστών συσχέτισης, που προσεγγίζουν τη μονάδα,

αποδεικνύουν την πολύ καλή προσαρμογή της εξίσωσης της κινητικής πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 11. Κινητικές σταθερές των B - TiO₂ καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση ορατού φωτός

Καταλύτης	Αναλογία	Σταθερά k (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης, R ²	Τυπική απόκλιση, stdev
TiO ₂ -0,5-0	0,5%B - TIP	0,0016	0,9972	7,07*10 ⁻⁵
TiO ₂ -2-0	2%B - TIP	0,0018	0,9991	7,07*10 ⁻⁵
TiO ₂ -5-0	5%B - TIP	0,0021	0,9989	0
TiO ₂ -10-0	10%B - TIP	0,0016	0,9972	0,000141
TiO ₂ -20-0	20%B - TIP	0,0014	0,9942	0,000141
TiO ₂ -0-0	TIP	0,0019	0,9955	0

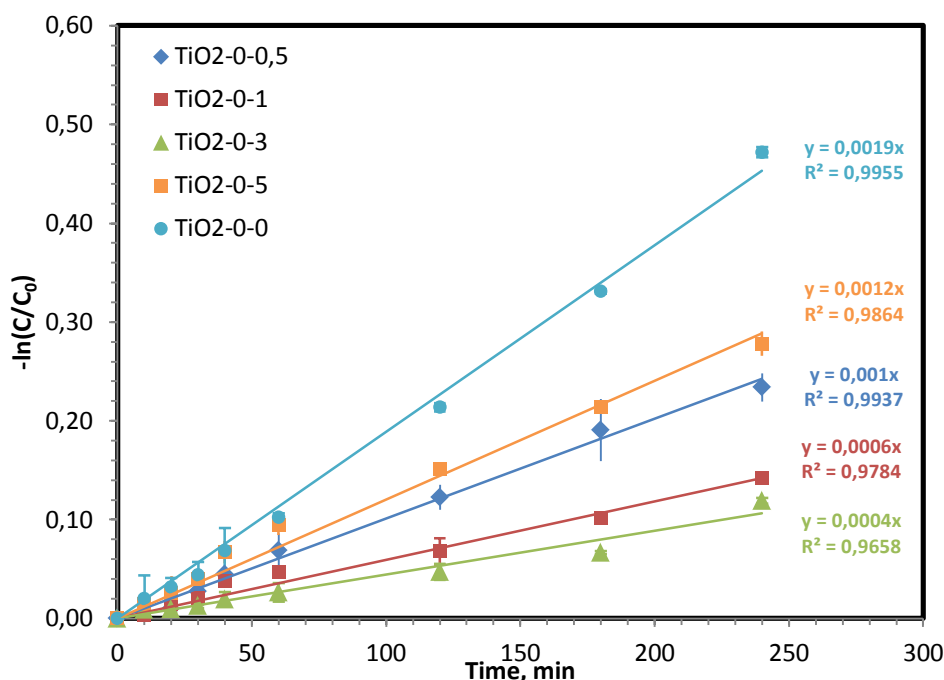
Αντίστοιχα πειράματα με τους Ag-TiO₂ φωτοκαταλύτες έδειξαν ότι ο καταλύτης με την μικρότερη περιεκτικότητα σε άργυρο είχε τα ίδια αποτελέσματα με εκείνον με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα, απομακρύνοντας το αντιβιοτικό κατά το 20% της αρχικής του συγκέντρωσης σε διάστημα τεσσάρων ωρών υπό την επίδραση ορατού φωτός. Στο Διάγραμμα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων για τη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης με τη χρήση των Ag-TiO₂ καταλυτών και του καταλύτη TiO₂-0-0. Η μικρότερη απομάκρυνση αποδίδεται στον καταλύτη που ενισχύθηκε με 1% άργυρο.



Διάγραμμα 13. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση ορατού φωτός και με την παρουσία Ag-TiO₂ καταλυτών συγκέντρωσης 250 mg/L.

Από τον υπολογισμό των κινητικών ψευδο-πρώτης τάξης προέκυψαν ευθείες γραμμές οι οποίες δίνονται στο Διάγραμμα 14. Οι εξισώσεις των ευθειών αυτών μας

έδωσαν τη σταθερά k της ταχύτητας της αντίδρασης σε κάθε περίπτωση, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στον Πίνακα 12. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ταχύτερος στη διάσπαση της ουσίας αποδεικνύεται ο καταλύτης με τη μηδενική ενίσχυση, ακολουθούμενος από τους καταλύτες με 5% και 1% προστιθέμενο βόριο αντίστοιχα.



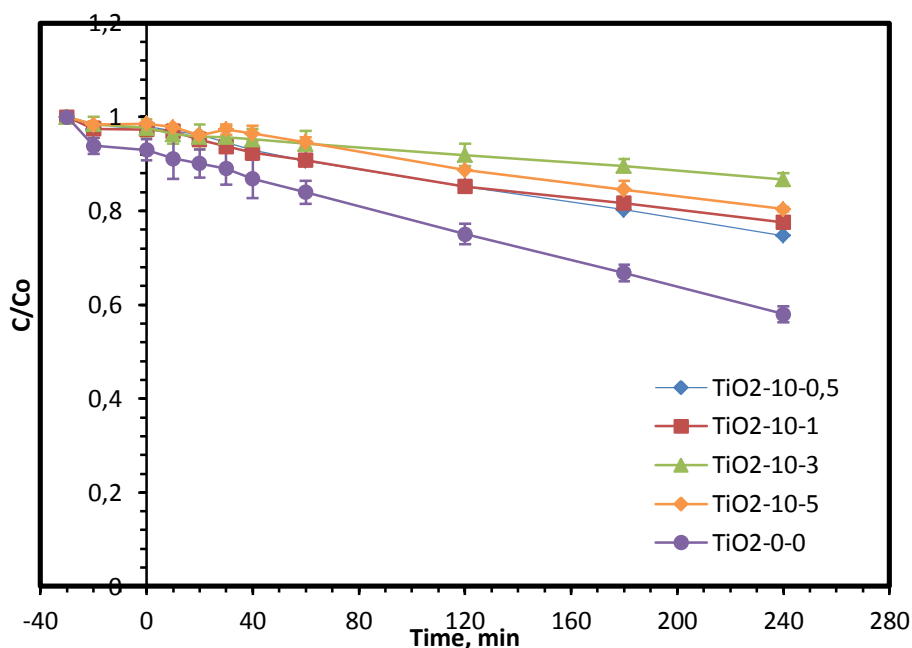
Διάγραμμα 14. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση φωτοκαταλυτών Ag – TiO₂ υπό την επίδραση ορατού φωτός.

Πίνακας 12. Κινητικές σταθερές των Ag - TiO₂ καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση ορατού φωτός

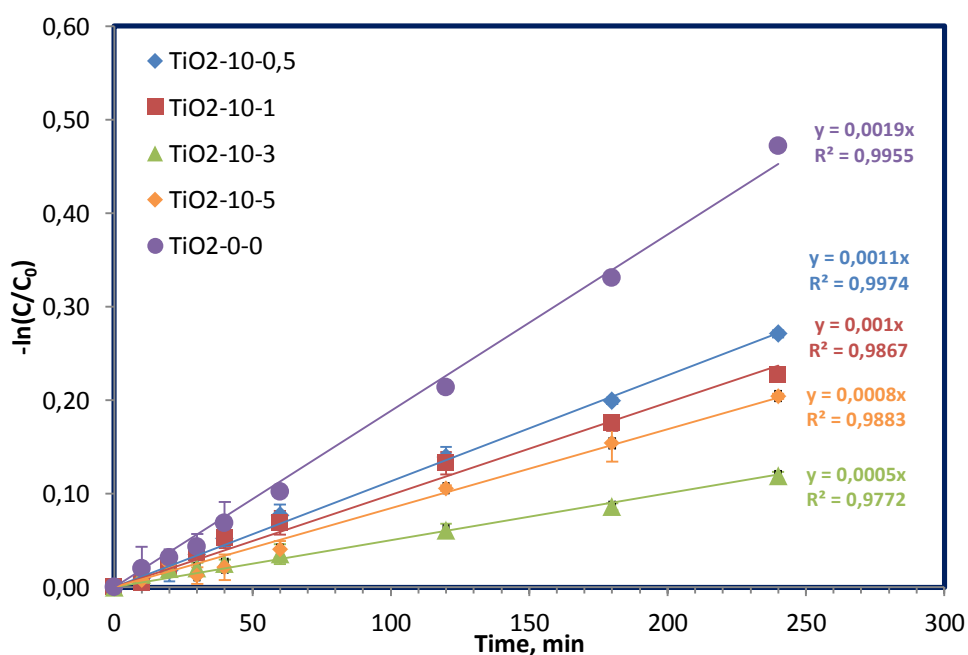
Καταλύτης	Αναλογία	Σταθερά k (min ⁻¹)	Συντελεστής συσχέτισης, R^2	Τυπική απόκλιση, stdev
TiO ₂ -0-0,5	0,5%Ag - TIP	0,0010	0,9937	0,000141
TiO ₂ -0-1	1%Ag - TIP	0,0006	0,9784	0
TiO ₂ -0-3	3%Ag - TIP	0,0004	0,9658	$7,07 \cdot 10^{-5}$
TiO ₂ -0-5	5%Ag - TIP	0,0012	0,9864	0
TiO ₂ -0-0	TIP	0,0019	0,9955	0

Οι co-doped φωτοκαταλύτες με βόριο και άργυρο εξετάστηκαν κατά τον ίδιο τρόπο για την απομάκρυνση της φαρμακευτικής ουσίας υπό την επίδραση ορατού φωτός. Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 15, καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζουν οι καταλύτες με την μικρότερη περιεκτικότητα σε άργυρο, 0,5% και 1%. Η αύξηση της ποσότητας του αργύρου σε συνδυασμό με την σταθερή ποσότητα βορίου δεν συνέβαλε στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Μεγαλύτερη διάσπαση της ουσίας, ωστόσο, φαίνεται να επιτυγχάνει ο καταλύτης TiO₂-0-0, όπως και στην περίπτωση των Ag - TiO₂ καταλυτών. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί θεωρητικά στη σύσταση του συγκεκριμένου καταλύτη η

οποία πιθανόν να έχει επηρεαστεί από διάφορες προσμίξεις, που ενισχύουν την αποδοτικότητά του.



Διάγραμμα 15. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση ορατού φωτός και με την παρουσία B-Ag-TiO₂ καταλυτών συγκέντρωσης 250 mg/L.



Διάγραμμα 16. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση φωτοκαταλυτών B – Ag – TiO₂ υπό την επίδραση ορατού φωτός.

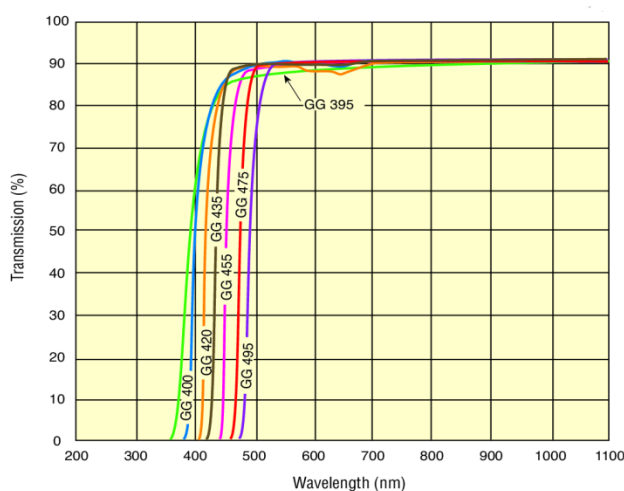
Οι ευθείες γραμμές των κινητικών ψευδο – πρώτης τάξης και οι εξισώσεις τους δίνονται στο Διάγραμμα 16. Η σταθερά k που προκύπτει από κάθε εξίσωση αποδεικνύει πως μεγαλύτερη ταχύτητα στη διάσπαση της ουσίας εμφανίζει ο καταλύτης TiO₂-0-0

(σταθερά $k = 0,0019 \text{ min}^{-1}$), ενώ από τους co-doped καταλύτες ξεχωρίζουν ο $\text{TiO}_2\text{-10-0,5}$ και $\text{TiO}_2\text{-10-1}$ με σταθερές $0,0011 \text{ min}^{-1}$ και $0,0010 \text{ min}^{-1}$ αντίστοιχα.

Πίνακας 13. Κινητικές σταθερές των B - Ag - TiO_2 καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση ορατού φωτός

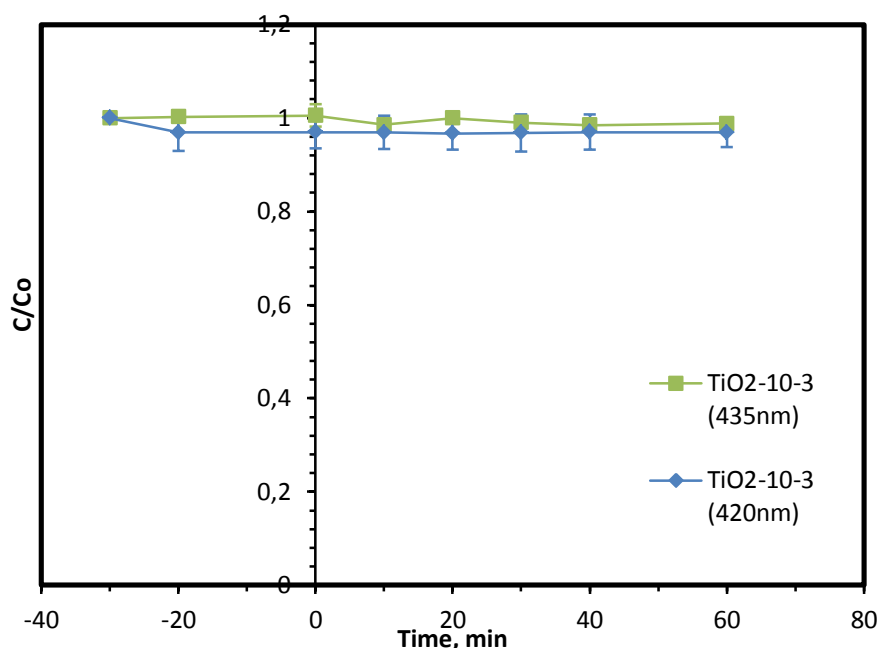
Καταλύτης	Αναλογία	Σταθερά k (min^{-1})	Συντελεστής συσχέτισης, R^2	Τυπική απόκλιση, stdev
$\text{TiO}_2\text{-10-0,5}$	10%B - 0,5%Ag - TIP	0,0011	0,9974	$7,07 \cdot 10^{-5}$
$\text{TiO}_2\text{-10-1}$	10%B - 1%Ag - TIP	0,0010	0,9867	$7,07 \cdot 10^{-5}$
$\text{TiO}_2\text{-10-3}$	10%B - 3%Ag - TIP	0,0005	0,9772	0
$\text{TiO}_2\text{-10-5}$	10%B - 5%Ag - TIP	0,0008	0,9883	$7,07 \cdot 10^{-5}$
$\text{TiO}_2\text{-0-0}$	TIP	0,0019	0,9955	0

Για πιο λεπτομερή κατανόηση της δραστηρότητας τους, οι συνθετικοί φωτοκαταλύτες εξετάστηκαν υπό την επίδραση ορατού φωτός με μήκη κύματος μεγαλύτερα από 435 nm και 420 nm. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας με τη χρήση ειδικών γυαλιών FSQ-GG420 και FSQ-GG435 Color Glass Filter της εταιρείας Newport τα οποία εμποδίζουν την εκπομπή ακτινοβολίας κάτω από τα συγκεκριμένα μήκη κύματος. Υδατικό διάλυμα της ουσίας σε αρχική συγκέντρωση 2,5 mg/L ακτινοβολήθηκε στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας με τη χρήση του κατάλληλου γυαλιού παρουσία καταλύτη σε συγκέντρωση 250 mg/L. Αρχικά, το μίγμα αφέθηκε για 10 λεπτά σε συσκευή υπερήχων, προκειμένου να επιτευχθεί η διασπορά του καταλύτη και η ομοιόμορφη κατανομή του στο διάλυμα. Στη συνέχεια, το διάλυμα οδηγήθηκε στον αναδευτήρα για 20 min με κλειστή λάμπα, ώστε να επέλθει η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης. Έπειτα, άναψε η λάμπα και η φωτοκατάλυση διήρκεσε 60 λεπτά. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα με τη χρήση πιπέτας από τα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση της ουσίας με τη βοήθεια του υγρού χρωματογράφου.



Εικόνα 26. Φάσμα εκπομπής FSQ-GG420 και FSQ-GG435 Color Glass Filter της εταιρείας Newport

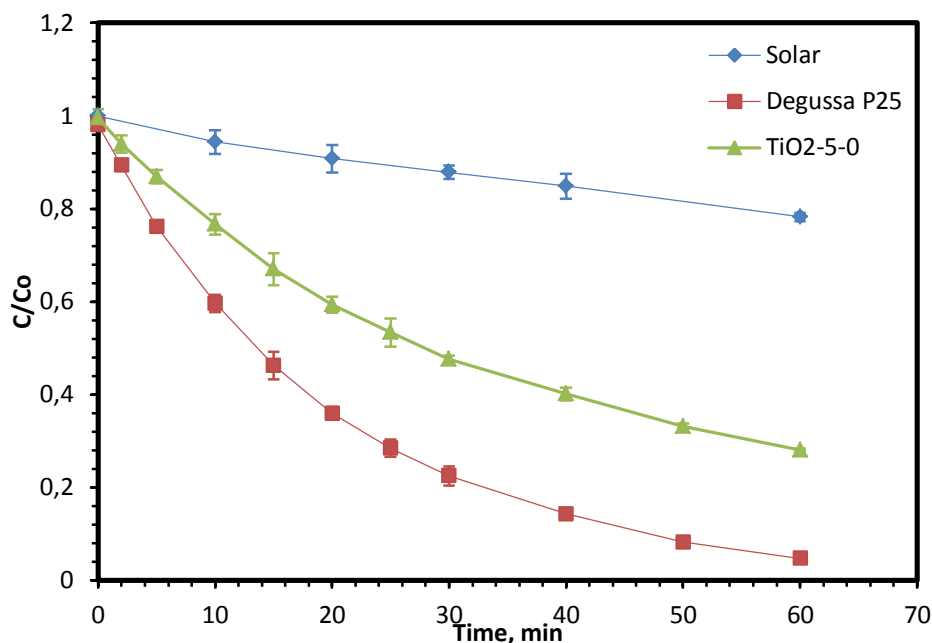
Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 17, ο co-doped καταλύτης ενισχυμένος με 10% βόριο και 3% άργυρο δεν έδωσε κανένα αποτέλεσμα σε καμία από τις δύο περιπτώσεις. Αντίστοιχα πειράματα διεξήχθησαν με τη χρήση του Degussa P25 και του $\text{TiO}_2\text{-0-0}$ στα 435 nm, καθώς και με τη χρήση του $\text{TiO}_2\text{-10-0}$ και $\text{TiO}_2\text{-0-0,5}$ στα 420 nm, δίνοντας ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα με αυτά του Διαγράμματος 17. Τα δεδομένα αυτά, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που λάβαμε από τα προηγούμενα πειράματα και τα φάσματα εκπομπής όλων των λαμπτήρων που χρησιμοποιήθηκαν, συγκλίνουν στο συμπέρασμα πως οι φωτοκαταλύτες που παρασκευάστηκαν απορροφούν πιθανότατα σε μήκη κύματος μεταξύ 300 και 420 nm. Η υπόθεση αυτή θα μπορούσε να εξακριβωθεί με φασματοσκοπικές μετρήσεις των στερεών καταλυτών.



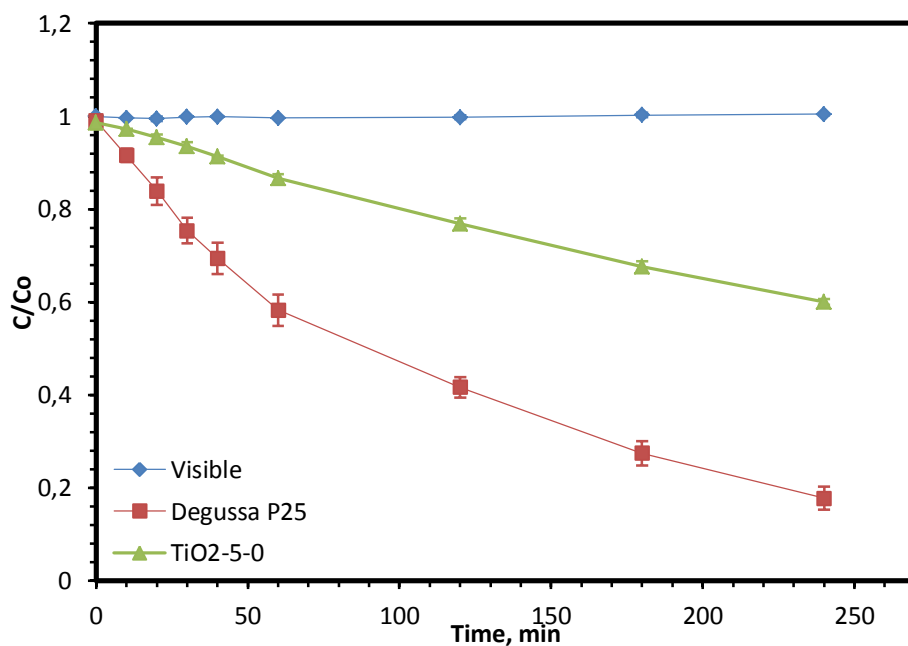
Διάγραμμα 17. Πειράματα φωτοκατάλυσης υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L υπό την επίδραση του ορατού φωτός, στα 435 nm και 420 nm αντίστοιχα, με την παρουσία ενός B-Ag- TiO_2 καταλύτη συγκέντρωσης 250 mg/L.

4.2.5 Σύγκριση βέλτιστων καταλυτών

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα μελέτης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας ήταν ο εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης Degussa P25 και οι παρασκευασμένοι φωτοκαταλύτες μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Η συγκέντρωση κάθε καταλύτη στα πειράματα αυτά ήταν 250 mg/L, ενώ η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης ήταν 2,5 mg/L. Στα Διαγράμματα 18 και 19 παρουσιάζονται οι βέλτιστοι καταλύτες για τη διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας υπό την επίδραση της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και του ορατού φωτός αντίστοιχα.



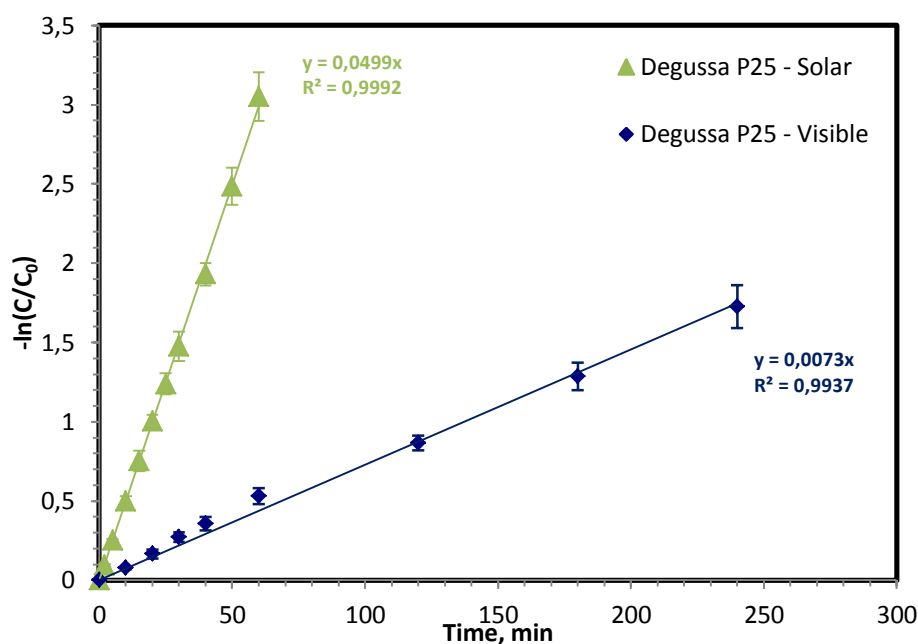
Διάγραμμα 18. Σύγκριση φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του Degussa P25 με τον ενισχυμένο φωτοκαταλύτη που αποδείχθηκε ταχύτερος στη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Πειραματικές συνθήκες: Υδατικό διάλυμα SMX αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L, Συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L.



Διάγραμμα 19. Σύγκριση φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του Degussa P25 με τον ενισχυμένο φωτοκαταλύτη που αποδείχθηκε ταχύτερος στη διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης υπό την επίδραση του ορατού φωτός. Πειραματικές συνθήκες: Υδατικό διάλυμα SMX αρχικής συγκέντρωσης 2,5 mg/L, Συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όσον αφορά τη διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας, ο Degussa φαίνεται να υπερτερεί μακράν σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται να επιτυγχάνει πλήρη αποδόμηση του SMX σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (60 min φωτοκατάλυσης) υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ στο ορατό φως το ποσοστό αποδόμησης της ουσίας αγγίζει το 80% σε διάρκεια τεσσάρων ωρών. Από τους συνθετικούς φωτοκαταλύτες καλύτερα αποτελέσματα και στα δύο φάσματα εμφανίζει ο ενισχυμένος με βόριο καταλύτης σε ποσοστό 5%, απομακρύνοντας την ουσία κατά 70% και 40% αντίστοιχα.

Προκειμένου να γίνει η σύγκριση της ταχύτητας αποδόμησης της ουσίας, κατασκευάστηκε το διάγραμμα $-\ln(C/C_0) - t$ για τον καταλύτη Degussa P25, έτσι ώστε να υπολογιστεί η σταθερά k της ταχύτητας αντίδρασης της οξείδωσης της σουλφαμεθοξαζόλης από τη εξίσωση $y=k \cdot t$ της ευθείας που προκύπτει.



Διάγραμμα 20. Κινητικές ψευδο – πρώτης τάξης των αντιδράσεων οξείδωσης του SMX με τη χρήση του εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη Degussa P25 υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας (solar) και ορατού φωτός (visible).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 14, όπου παρουσιάζονται συγκριτικά οι κινητικές σταθερές του Degussa P25 και του παρασκευασμένου TiO_2-5-0 για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης στο solar και visible, ο Degussa αποδεικνύεται κατά πολύ ταχύτερος στην απομάκρυνση της φαρμακευτικής ουσίας με τη σταθερά k να ισούται με $0,0499 \text{ min}^{-1}$ για το solar και $0,0073 \text{ min}^{-1}$ για το visible, την ίδια στιγμή που οι αντίστοιχες σταθερές του TiO_2-5-0 είναι $0,0225 \text{ min}^{-1}$ και $0,0021 \text{ min}^{-1}$.

Η αποτελεσματικότητα του Degussa έναντι όλων των άλλων φωτοκαταλυτών μπορεί να αποδοθεί στην αργή διαδικασία επανασύνδεσης e^-/h^+ που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του, αλλά και στη δομή που παρουσιάζει η οποία είναι μίγμα ανατάξης και ρουτίλιου, κάνοντας την δραστικότητα του καταλύτη μεγαλύτερη από εκείνη των καθαρών κρυσταλλικών μορφών (Abellan et al., 2009).

Πίνακας 14. Σύγκριση κινητικών σταθερών του εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη Degussa P25 και του παρασκευασμένου $\text{TiO}_2\text{-5-0}$ για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σουλφαμεθοξαζόλης στο solar και visible

	Solar		Visible	
	Degussa P25	$\text{TiO}_2\text{-5-0}$	Degussa P25	$\text{TiO}_2\text{-5-0}$
Σταθερά k (min^{-1})	0,0499	0,0225	0,0073	0,0021
Συντελεστής συσχέτισης, R^2	0,9992	0,9856	0,9937	0,9989
Τυπική απόκλιση, stdev	0,002475	0,000141	0,000566	0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση φωτοκαταλυτών για τη διάσπαση της αντιβιοτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) σε υδατικά διαλύματα. Η παρασκευή των φωτοκαταλυτών πραγματοποιήθηκε μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής του δραστηριότητας μια πρόδρομη ένωση του TiO_2 ενισχύθηκε με βόριο και άργυρο. Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία της ουσίας έλαβε χώρα με χρήση προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και με διασπορά TiO_2 αλλά και των ενισχυμένων καταλυτών ως μέσο φωτοκατάλυσης. Φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν επίσης, με λαμπτήρες που εκπέμπουν στο ορατό φάσμα. Σκοπός της διατριβής ήταν η σύνθεση φωτοκαταλυτών ενεργών τόσο στο υπεριώδες φάσμα της ακτινοβολίας, όσο και στο ορατό, και η χρήση τους για την αποδόμηση του αντιβιοτικού και την απομάκρυνσή της από το διάλυμα. Συνοπτικά, τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής:

1. Η σουλφαμεθοξαζόλη είναι μια πολύ σταθερή ουσία, η οποία δεν φωτολύεται υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας. Αντίθετα, η έκθεσή της στην ηλιακή ακτινοβολία επιφέρει ένα ποσοστό αποδόμησης της τάξης του 50% μετά την πάροδο 3 ωρών.
2. Ο εμπορικός καταλύτης Degussa P25 αποδεικνύεται πολύ αποτελεσματικός στην αποδόμηση της σουλφαμεθοξαζόλης, επιτυγχάνοντας πλήρη απομάκρυνση σε 60 λεπτά υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας και 80% αποδόμηση υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας σε διάρκεια τεσσάρων ωρών.
3. Οι συνθετικοί φωτοκαταλύτες παρουσιάζουν σημαντική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, με αυτόν που ενισχύθηκε με B σε ποσοστό 5%, να αποδεικνύεται αποτελεσματικότερος, συμβάλλοντας στη διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας κατά περίπου 70% σε 60 λεπτά επεξεργασίας.
4. Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ενισχυμένων καταλυτών εμφανίζεται και στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, σε μικρότερο όμως βαθμό. Ο καταλύτης που ενισχύθηκε με βόριο σε ποσοστό 5% αποδεικνύεται αποτελεσματικότερος από τους υπόλοιπους και σε αυτήν την περίπτωση με τη διάσπαση της ουσίας να ανέρχεται στο 40% μετά από 4 ώρες ακτινοβολήση.
5. Συγκριτικά με όλους τους φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη, ο Degussa P25 αποδείχθηκε ο πιο αποτελεσματικός σε όλα τα μήκη κύματος.
6. Η προσπάθεια βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών μέσω της διαδικασίας του doping φαίνεται να μην είχε τα αναμενόμενα

αποτελέσματα, με την ενίσχυση με βόριο να ξεχωρίζει έναντι του αργύρου και του co-doping.

Συμπερασματικά, σε εργαστηριακή κλίμακα η διεργασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν τη φαρμακευτική ουσία σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο με τον εμπορικό καταλύτη Degussa όσο και με τους παρασκευασμένους φωτοκαταλύτες στο solar και στο ορατό φάσμα. Η βέλτιστη αποδόμηση της ουσίας επιτυγχάνεται με τη χρήση του Degussa P25 υπό την επίδραση της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Όσον αφορά τη σύνθεση των φωτοκαταλυτών, η ενίσχυση με βόριο και άργυρο δεν αύξησε σε μεγάλο βαθμό τη φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα, γεγονός που μπορεί να μελετηθεί εκτενέστερα με φασματοσκοπικές μετρήσεις και στοιχειακές αναλύσεις. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση της τεχνικής XPS (φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X) θα μπορούσαμε να πάρουμε πληροφορίες για τη στοιχειακή σύσταση και τη χημική κατάσταση των συνθετικών καταλυτών, επαληθεύοντας τυχόν προσμίξεις που ενδεχομένως να επηρέασαν τη δραστηριότητά τους. Η υδροθερμική μέθοδος που εφαρμόστηκε θα μπορούσε να υποστεί διάφορες τροποποιήσεις, προκειμένου να επιτευχθεί μια βέλτιστη διαδικασία σύνθεσης. Κλείνοντας, η συγκεκριμένη μελέτη μπορεί να αποτελέσει βάση για μελλοντική έρευνα στη μέθοδο του doping με άλλα στοιχεία και άλλες τεχνικές, καθώς και στην εφαρμογή των φωτοκαταλυτών για τη διάσπαση περαιτέρω αναδυόμενων ρύπων.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωση

- Abe R., Hara K., Sayama K., Domen K., Arakawa H., 2000. Steady hydrogen evolution from water on eosin Y-fixed TiO₂ photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137, 63–69. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00351-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00351-8)
- Abellan M.N., Bayarri B., Gimenez J., Costa J., 2007. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 74, 233–241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.02.017>
- Abellan M.N., Dillert R., Gimenez J., Bahnemann D., 2009. Evaluation of two types of TiO₂-based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202, 164–171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.020>
- Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* 293, 269–271. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1061051>
- Avisar D., Lester Y., Ronen D., 2009. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. *Science of the Total Environment* 407, 4278–4282. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.032>
- Baran W., Sochacka J., Wardas W., 2006. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere* 65, 1295–1299. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.040>
- Beltran F.J., Aguinaco A., Garcia-Araya J.F., Oropesa A., 2008. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research* 42, 3799–3808. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.019>
- Benotti M.J., Trenholm R.A., Vanderford B.J., Holady J.C., Stanford B.D., Snyder S.A., 2009. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science & Technology*, 43 (3), 597–603. <http://dx.doi.org/10.1021/es801845a>
- Beranek R., 2011. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*, vol. 2011, Article ID 786759, 20 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/786759>
- Bi Y., Ouyang S., Umerzawa N., Cao J., Ye J., 2011. Facet effect of single-crystalline Ag₃PO₄ sub-microcrystals on photocatalytic properties. *Journal of the American Chemical Society* 133 (17), 6490–6492. <http://dx.doi.org/10.1021/ja2002132>
- Bouras P., Stathatos E., Lianos P., 2007. Pure versus metal-ion-doped nanocrystalline titania for photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 51–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.007>

-
- Cavalcante R.G., Dantas R.F., Bayarri B., González O., Giménez J., Esplugas S., Machulek Junior A., 2015. Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. *Catalysis Today* 252, 27 – 34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.030>
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997–3027. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Dantas R.F., Contreras S., Sans C., Esplugas S., 2008. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials* 150, 790-794. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.034>
- Daughton C.G., Ternes T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907–938. <http://dx.doi.org/10.2307/3434573>
- Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 149, 631–642. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>
- Feng N., Wang Q., Zheng A., Zhang Z., Fan J., Liu S.B., Amoureux J.P., Deng F., 2013. Understanding the high photocatalytic activity of (B, Ag)-codoped TiO₂ under solar-light irradiation with XPS, solid-state NMR, and DFT calculations. *Journal of American Chemistry Society* 135, 1607–1616. <http://dx.doi.org/10.1021/ja312205c>
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63, 515–582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Gabet-Giraud V., Miegé C., Choubert J.M., Ruel S.M., Coquery M., 2010. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 408, 4257–4269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.023>
- Giannakas A.E., Antonopoulou M., Daikopoulos C., Y. Deligiannakis Y., Konstantinou I., 2016. Characterization and catalytic performance of B-doped, B–N co-doped and B–N–F tri-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 184, 44–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.009>
- Gogate P.R., Pandit A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551. [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Gonzalez O., Sans C., Esplugas S., 2007. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials* 146, 459-464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.055>
-

-
- Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36 (2), 357–393. [http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
- Hernando M.D., Mezcuá M., Fernández-Alba A.R., Barceló D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69, 334–342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>
- Herrmann J.-M. 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 461–468. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 225, 109–118. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00337-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00337-4)
- Hoffmann H., Baldofski S., Hoffmann K., Flemig S., Silva C.P., Esteves V.I., Emmerlina F., Panne U., Schneider R.J., 2016. Structural considerations on the selectivity of an immunoassay for sulfamethoxazole. *Talanta* 158, 198–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.049>
- Hu L., Flanders P.M., Miller P.L., Strathmann T.J., 2007. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* 41, 2612–2626. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.026>
- Huang D.G., Liao S.J., Liu J.M., Dang Z., Petrik L., 2006. Preparation of visible light responsive N–F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol–gel solvothermal method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184, 282–288. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.041>
- In S., Orlov A., Berg R., Garcia F., Pedrosa-Jimenez S., Tikhov M.S., Wright D.S., Lambert R.M., 2007. Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO₂ photocatalysts. *Journal of the American Chemistry Society* 129, 13790–13791. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0749237>
- Jiang Y., Li M., Guo C., An D., Xu J., Zhang Y., Xi B., 2014. Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in North China. *Chemosphere* 112, 267–274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.075>
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36 (6), 1202–1211. <http://dx.doi.org/10.1021/es011055j>
- Kumar S.G., Devi L.G., 2011. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 13211–13241. <http://dx.doi.org/10.1021/jp204364a>
- Kummerer K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I. *Chemosphere* 75, 417–425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
-

-
- Lan X., Wang L., Zhang B., Tian B., Zhang J., 2014. Preparation of lanthanum and boron co-doped TiO₂ by modified sol-gel method and study their photocatalytic activity. *Catalysis Today* 224, 163-170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.062>
- Le-Minh N., Stuetz R.M., Khan S.J., 2012. Determination of six sulfonamide antibiotics, two metabolites and trimethoprim in wastewater by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Talanta* 89, 407-416. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.053>
- Ling Q., Sun J., Zhou Q., 2008. Preparation and characterization of visible-light-driven titania photocatalyst co-doped with boron and nitrogen. *Applied Surface Science* 254, 3236-3241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.001>
- Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K., 2000. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 161, 205-212. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00362-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00362-9)
- Oturan M.A. and Aaron J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2577-2641. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, UK, 2004.
- Patel N., Dashora A., Jaiswal R., Fernandes R., Yadav M., Kothari D.C., Ahuja B.L., Miotello A., 2015. Experimental and Theoretical Investigations on the Activity and Stability of Substitutional and Interstitial Boron in TiO₂ Photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 18581-18590. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05290>
- Quinones D.H., Rey A., Álvarez P.M., Beltrán F.J., Puma G.L., 2015. Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. *Applied Catalysis B: Environmental* 178, 74-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.036>
- Rehman S., Ullah R., Butt A.M., Gohar N.D., 2009. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials* 170, 560-569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>
- Richardson M.L., Bowron J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37, 1-12. <http://dx.doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>
- Sarmah A.K., Meyer M.T., Boxalli A.B.A., 2006. A global perspective on the sales exposures pathways, occurrence, fate and effect of veterinary antibiotics in the environment. *Chemosphere* 65, 725-759. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>
- Schaider L.A., Rudel R.A., Ackerman J.M., Dunagan S.C., Brody J.G., 2014. Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Science of the Total Environment* 468-469, 384-393. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.067>
-

-
- Shokri A., Mahanpoor K., Soodbar D., 2016. Evaluation of a modified TiO₂ (GO-B-TiO₂) photo catalyst for degradation of 4-nitrophenol in petrochemical wastewater by response surface methodology based on the central composite design. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 585–598. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.007>
- Song L., Qiu R., Mo Y., Zhang D., Wei H., Xiong Y., 2007. Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO₂ semiconductor particulate system under the irradiation of visible light. *Catalysis Communication* 8, 429–433. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2006.07.001>
- Watkinson A.J., Murby E.J., Kolpin D.W., Costanzo S.D., 2009. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. *Science of the Total Environment*, 407 (8), 2711–2723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>
- Wei F., Ni L., Cui P., 2008. Preparation and characterization of N-S-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* 156, 135–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.018>
- Xekoukoulotakis N.P., Drosou C., Brebou C., Chatzisyneon E., Hapeshi E., Fatta-Kassinou D., Mantzavinou D., 2011. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today* 161(1), 163–168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>
- Yamashita H., Harada M., Misaka J., Takeuchi M., Ikeue K., Anpo M., 2002. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion implanted titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148, 257–261. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00051-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00051-5)
- Zhan, K., Wang X., He T., Guo X., Feng Y., 2014. Preparation and photocatalytic activity of B-N co-doped mesoporous TiO₂. *Powder Technology* 253, 608–613. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.024>
- Ziylan A., Ince N.H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, 187, 24–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.057>

Ελληνική

- Δρόσου, Κ., 2009. Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες. Μεταπτυχιακή διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Κουρούσιη, Α., 2013. Διάσπαση των αντιβιοτικών σουλφαμεθοξαζόλη και τριμεθοπρίμη σε υδατικά διαλύματα, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (UV/H₂O₂), Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

-
- Μαντζαβίνος, Δ., 2015. «Τεχνολογία Περιβάλλοντος: Επεξεργασία Βιομηχανικών Υγρών Αποβλήτων, Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστήμιο Πατρών, Ηλεκτρονικές διαλέξεις
- Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2014. «Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης», Πολυτεχνείο Κρήτης, Ηλεκτρονικές διαλέξεις