



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ**

Φωτοκαταλυτική διάσπαση αντιβιοτικών στην υδατική φάση



Μεταπτυχιακή Διπλωματική Διατριβή

Κουτάντου Βιργινία

Εξεταστική Επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων)
Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος
Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Χανιά, 2017

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
A.1. Εισαγωγή.....	6
A.2. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.....	6
A.3. Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση.....	10
A.4. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	11
A.5. Ημιαγωγοί καταλύτες - TiO_2	14
A.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση.....	15
A.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης.....	18
A.8. Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες.....	19
A.9. Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και το νερό.....	21
A.10. Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον.....	23
A.11. Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών.....	25
A.12. Κεφουροξίμη (cefuroxime).....	27
A.13. Κεφουροξίμη και κεφαλοσπορίνες στο περιβάλλον.....	29
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	31
B.1. Πειραματικός εξοπλισμός.....	31
B.2. Πειραματική διαδικασία.....	32
B.3. Υδατικές μήτρες.....	33
B.4. Ανάλυση των δειγμάτων με την HPLC.....	34
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	36
Γ.1. Φάσμα απορρόφησης της cefuroxime σε διάφορες τιμές pH.....	36
Γ.2. Φωτόλυση υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.....	37
Γ.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime: επιλογή του καταλύτη.....	42
Γ.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη.....	44
Γ.5. Επίδραση της διαβίβασης οξυγόνου.....	47
Γ.6. Επίδραση του pH του διαλύματος.....	49
Γ.7. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime.....	51
Γ.8. Επίδραση της υδατικής μήτρας.....	56
Γ.9. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης.....	59
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	63
Παραπομπές.....	65

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την ανάθεση του θέματος και την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα κα. Χριστίνα Μπρέμπου και στην κα. Κωνσταντίνα Τυροβολά για την μεγάλη και πολύτιμη βοήθεια από την αρχή μέχρι και την ολοκλήρωση της εργασίας, αλλά και για την άριστη συνεργασία.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τους Καθηγητές κυρίους Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Ευάγγελο Γιδαράκο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ όλους όσους με βοήθησαν πρακτικά και ηθικά κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου.

Περίληψη

Το νερό είναι απολύτως απαραίτητο για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την ανάπτυξη και τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, επιβαρύνεται ολοένα και περισσότερο λόγω της παρουσίας διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθιστώντας έτσι τη διαχείριση, την επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίηση του ενέργειας απαραίτητες για την προστασία τόσο της δημόσιας υγείας όσο και του περιβάλλοντος. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων οι οποίες εφαρμόζονται στις μέρες μας έχει βρεθεί ότι είναι αναποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση διαφόρων συνθετικών οργανικών ενώσεων, όπως είναι μεταξύ άλλων οι φαρμακευτικές ουσίες. Κατά συνέπεια, είναι επιτακτική ανάγκη η εφαρμογή προηγμένων μεθόδων επεξεργασίας, ικανών να απομακρύνουν τους διάφορους οργανικούς ρύπους αναδυόμενου ενδιαφέροντος από το νερό και τα υγρά απόβλητα.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής ήταν η μελέτη της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υδατικών διαλυμάτων το οποία περιείχαν τη φαρμακευτική ουσία **cefuroxime** (κεφουροξίμη). Η cefuroxime είναι ένα αντιβιοτικό το οποίο ανήκει στην ομάδα των ημισυνθετικών κεφαλοσπορινών 2^{ης} γενιάς το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως καθώς εμφανίζει βακτηριοκτόνο δράση έναντι ενός μεγάλου αριθμού κοινών παθογόνων μικροβίων. Τα τελευταία χρόνια διάφορα αντιβιοτικά τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των κεφαλοσπορινών, συμπεριλαμβανομένης και της cefuroxime, έχουν ανιχνευθεί στο υδατικό περιβάλλον σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε έναν εργαστηριακό φωτοχημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, ενώ ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν δύο εμπορικά διαθέσιμες μορφές του διοξειδίου του τιτανίου TiO₂, συγκεκριμένα ο καταλύτης Aeroxide-P25 της εταιρείας Evonik Industries και ο καταλύτης KRONOClean 7000 της εταιρείας KRONOS Worldwide.

Αρχικά μελετήθηκε η φωτόλυση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, χωρίς όμως την παρουσία καταλύτη. Βρέθηκε ότι κατά την ακτινοβόληση υδατικού διαλύματος του *syn* ισομερούς της cefuroxime λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δύο φωτοχημικές μετατροπές, οι οποίες είναι: (α) η φωτοχημική μετατροπή του *syn*-ισομερούς προς το *anti*-ισομερές και (β) η φωτοχημική διάνοιξη του β-λακταμικού και του Δ³-κεφεμικού δακτυλίου και των δύο ισομερών της cefuroxime.

Επιπλέον, μελετήθηκε η δραστηριότητα των δύο εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών TiO₂ και βρέθηκε ότι ο καταλύτης Aeroxide-P25 εμφάνισε τη μεγαλύτερη δραστηριότητα ως προς την

φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα. Κατά συνέπεια, ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιήθηκε για όλα τα περαιτέρω πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης. Επιπλέον, μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime, όπως είναι η συγκέντρωση του καταλύτη, η διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης, το pH του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση της cefuroxime και η υδατική μήτρα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την προσθήκη ισοπροπανόλης στο μίγμα της αντίδρασης με σκοπό την εύρεση των οξειδωτικών χημικών ειδών τα οποία συνεισφέρουν στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime.

Βρέθηκε ότι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μέχρι τα 250 mg/L, και πρακτικά σταθεροποιείται στα 500 mg/L, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν επέφερε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime. Επίσης, βρέθηκε ότι η συνεχής διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης επέφερε μία ελαφριά αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Ωστόσο, κρίθηκε ότι η μεταβολή αυτή δεν ήταν δραστική και ως εκ τούτου, όλα τα περαιτέρω πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη συνεχή διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης. Σχετικά με την επίδραση του pH του διαλύματος, βρέθηκε ότι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης και η εν γένει απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται ελαφρώς σε όξινες τιμές pH, ενώ περαιτέρω αύξηση του pH του διαλύματος από 7 σε 9 δεν προκαλεί κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης.

Επιπλέον, βρέθηκε ότι φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime ακολουθεί σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood. Επίσης, βρέθηκε ότι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σημείωσε δραστική μείωση κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε υγρό απόβλητο (WW), καθώς επίσης σε συνθετικά φρέσκα (SFU) και υδρολυμένα ούρα (SHU), σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειράματα σε υπερκάθαρο νερό στις αντίστοιχες τιμές pH. Τέλος, βρέθηκε ότι το κυριότερο οξειδωτικό χημικό είδος το οποίο συνεισφέρει σε ποσοστό περίπου 90% στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime είναι οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, HO^\bullet , ενώ τα υπόλοιπα οξειδωτικά χημικά είδη, όπως οι οπές στη ζώνη σθένους του καταλύτη, h^+ , καθώς και διάφορα άλλα οξυγονούχα οξειδωτικά χημικά είδη, συμμετέχουν σε ποσοστό περίπου 10%.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1. Εισαγωγή

Η επεξεργασία του νερού, καθώς και η επεξεργασία και η διαχείριση αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων είναι εξέχουσας σημασίας, τόσο για την προστασία της δημόσιας υγείας, όσο και του περιβάλλοντος (Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al, 2014). Τα ανεπεξέργαστα λύματα τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον δημιουργούν προβλήματα, όπως η ρύπανση και η υποβάθμιση των επιφανειακών και υπόγειων νερών, καθώς και το φαινόμενο του ευτροφισμού. Πέραν αυτού όμως, τα λύματα αυτά αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια των ανθρώπων του πλανήτη. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια το φαινόμενο της λειψυδρίας γίνεται εντονότερο, επηρεάζοντας ήδη το ένα πέμπτο του παγκόσμιου πληθυσμού. Κατά αυτόν τον τρόπο απαιτείται η δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού για μία σειρά από χρήσεις, όπως είναι η άρδευση. Μία εναλλακτική πηγή νερού μπορεί να θεωρηθούν τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά αστικά απόβλητα.

Οι κλασικές φυσικοχημικές διεργασίες οι οποίες εφαρμόζονται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι κατά κανόνα ανεπαρκείς για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του νερού η οποία οφείλεται σε συνθετικούς οργανικούς ρύπους (Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al, 2014). Αυτό συμβαίνει διότι στο μεγαλύτερό τους μέρος κάνουν μεταφορά του προβλήματος από τη μία φάση στην άλλη. Πέραν των φυσικοχημικών μεθόδων και οι βιολογικές μέθοδοι, οι οποίες εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, είναι από μόνες τους αναποτελεσματικές για την απομάκρυνση διαφόρων συνθετικών οργανικών ενώσεων. Ο λόγος είναι ότι οι συνθετικές αυτές οργανικές ενώσεις δεν βιοαποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (Michael et al., 2013, Tchobanoglous et al, 2014). Ως εκ τούτου, έχει καταστεί επιτακτική η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών μεθόδων για τη διάσπαση συνθετικών οργανικών ενώσεων στο νερό και στα υγρά απόβλητα. Η επίτευξη της πλήρους οξειδωσης (καταστροφής) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων μπορεί να γίνει με χρήση χημικών μεθόδων οξειδωσης. Αυτές οι μέθοδοι μετατρέπουν τις συνθετικές οργανικές ενώσεις σε ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια με μικρότερο μοριακό βάρος τα οποία μπορούν στη συνέχεια να βιοαποδομηθούν πιο εύκολα.

A.2. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και ακολούθως στο περιβάλλον. Η ανάγκη της προστασίας του περιβάλλοντος και της αρμονικής συνύπαρξης του

ανθρώπινου είδους με τους λοιπούς έμβιους οργανισμούς οδήγησε στην ανάγκη έρευνας και ανάπτυξης νέων μεθόδων απορρύπανσης, δεδομένου ότι οι συμβατικές (π.χ. βιολογικές) μέθοδοι επεξεργασίας αδυνατούν να αντιμετωπίσουν το ζήτημα της διάσπασης των τοξικών και μη-βιοαποδομήσιμων ρύπων.

Τα τελευταία χρόνια στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση των λεγόμενων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014). Με τον όρο αυτό ορίζονται οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται κυρίως, αλλά όχι αποκλειστικά, στη δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet). Μερικές από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι ο οζονισμός (O_3 , UV-C/O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), η φωτόλυση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C), η φωτόλυση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ($\text{UV-C/H}_2\text{O}_2$), η ετερογενής φωτοκατάλυση (UV-A/TiO_2), η οξείδωση Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η χρήση υπερήχων κ.α. (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014). Όπως αναφέρθηκε, η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία κατά κύριο λόγο ριζών υδροξυλίου (HO^\bullet), οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανοργανοποίηση των ρύπων.

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στα όλο και αυστηρότερα όρια που θέτει η Πολιτεία και η Ευρωπαϊκή Ένωση αναφορικά με την ποιότητα των υδάτων. Οι ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet), με δυναμικό οξείδωσης 2,8V, αποτελούν ένα ιδιαίτερα ισχυρό οξειδωτικό μέσο (το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας Α.1), ενώ παράλληλα δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας Α.1. Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών ειδών

Χημικό είδος	Δυναμικό οξείδωσης, V
Φθόριο (F_2)	3.05
Ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet)	2.80
Όζον (O_3)	2.076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)	1.776
Ρίζες υπεροξειδίου (HO_2^\bullet)	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα. (MnO_4^-)	1.507
Υποχλωριώδες οξύ (HClO)	1.482
Χλώριο (Cl_2)	1.36
Οξυγόνο (O_2)	1.229

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά χημικά είδη τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^+ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα.

Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις οργανικές ενώσεις, χωρίς κάποιο ιδιαίτερο περιορισμό, σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά χημικά είδη. Για παράδειγμα, στις αρωματικές ενώσεις, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και διανοίγεται. Κατά την εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, οι οργανικές ενώσεις οι οποίες απαντώνται στην υδατική μήτρα αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Επιπλέον, συνήθως δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών. Οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των ριζών υδροξυλίου είναι κατά κανόνα μεταξύ 10^8 και 10^{10} $L/(mol \cdot s)$ και είναι μεταξύ των πιο γρηγορών αντιδράσεων οι οποίες απαντώνται (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Συνοπτικά, η ραγδαία ανάπτυξη των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης οφείλεται (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):

1. Στην αναποτελεσματικότητα των κλασσικών φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες δεν μπορούν από μόνες του να αδρανοποιήσουν πολύπλοκα οργανικά μόρια και τοξικές ουσίες (όπως φαρμακευτικές ουσίες, χρωστικές, φυτοφάρμακα, κ.α.).
2. Στην ανικανότητα άλλων χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων να διασπάσουν πολλούς οργανικούς ρύπους (λόγω της χαμηλής οξειδωτικής τους δράσης), καθώς επίσης και στη δημιουργία τοξικών χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται χλωρίωση.
3. Στην ικανότητα που έχουν να οξειδώνουν τις βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες και να τις μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.
4. Στους ολόένα και πιο αυστηρούς κανονισμούς που θέτει σε εφαρμογή η ΕΕ αναφορικά με τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων ορισμένων οργανικών ενώσεων.

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι τα ακόλουθα (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των HO^\bullet είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης διευκολύνει την μετέπειτα βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το κόστος επεξεργασίας.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.

Επίσης, τα κυριότερα μειονεκτήματα - προβλήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):

- Σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Η παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων καθώς και άλλων συστατικών στα φυσικά νερά. Όσον αφορά στην παρουσία των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων, αυτά αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Με την πάροδο του χρόνου οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων

προβλημάτων ρύπανσης. Επιπλέον οι προαναφερθείσες μέθοδοι καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που απαντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά τους, προσφέρουν λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Ξεχωριστή θέση μεταξύ των προηγμένων διεργασιών οξείδωση κατέχει η ετερογενής φωτοκατάλυση (Mills and Le Hunte, 1997, Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010, Oturan and Aaron, 2014). Στις περιπτώσεις αυτές είναι δυνατή η ενεργοποίηση των αντιδράσεων δημιουργίας των ριζών υδροξυλίου υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, συμπεριλαμβανομένης και της ηλιακής ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει την ουσιαστική συμβολή των ήπιων μορφών ενέργειας, όπως είναι η ηλιακή ενέργεια, στη διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

A.3. Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι η ενεργοποίηση ενός καταλύτη υπό την επίδραση ακτινοβολίας, η οποία βρίσκεται συνήθως στην υπεριώδη ή στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Mills and Le Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται. Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης δηλαδή τη δυνατότητα αυτοκαθαρισμού με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός (Gaya and Abdulah 2008). Η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους τη διάσπαση των οργανικών ρύπων (Mills and Le Hunte, 1997, Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010, Oturan and Aaron, 2014).

Στη φωτοκατάλυση, στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών της εφαρμογών, λαμβάνει χώρα σχηματισμός διαφόρων οξειδωτικών ενδιάμεσων (κυρίως ριζών υδροξυλίου, HO[•]) σε ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ενός ημιαγωγού), ο οποίος ενεργοποιείται είτε από υπεριώδη (UV-A) είτε από ορατή ακτινοβολία. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτο-ηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Ο κάθε κόκκος ημιαγωγού (συνήθως TiO₂ ή ZnO) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικρο-φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η

άνοδος και η κάθοδος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις, αλλά και ζωντανούς οργανισμούς, ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης. Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλείται ενεργοποίηση του καταλύτη υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

A.4. Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

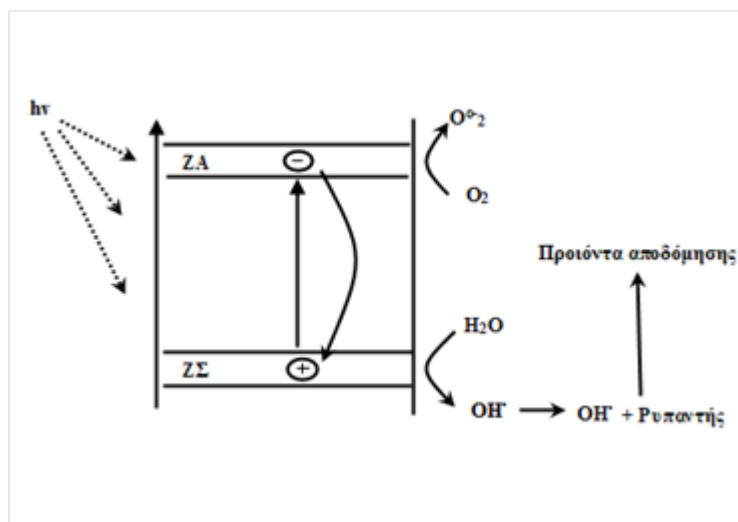
Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ή χημική. Βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά την ακτινοβόληση ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Οι HO^\bullet αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο αντιδρά με τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και τα διασπά προς CO_2 και ανόργανα άλατα.

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι διαφορές μεταξύ μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών αντικατοπτρίζονται στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτρικές ιδιότητές τους. Μακροσκοπικά, οι διαφορές αυτές εμφανίζονται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από την θερμοκρασία. Μικροσκοπικά, οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει την συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν.

Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια, η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band, VB) και μια μη κατειλημμένη ζώνη, η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap) και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος, E_g (Mills and Le Hunte, 1997, Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010, Oturan and Aaron, 2014).

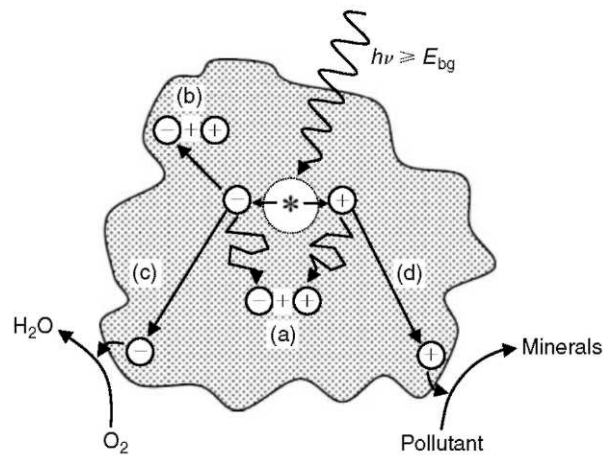
Εάν ένα τέτοιο ημιαγωγικό υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($h\nu \geq E_g$) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους

διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes, h^+) στο εσωτερικό του καταλύτη (Σχήμα Α.1). Τα ζεύγη αυτά των οπών/ηλεκτρονίων μπορούν είτε να επανασυνδεθούν απελευθερώνοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, είτε να ακολουθήσουν διαφορετικές διαδρομές και να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).



Σχήμα Α.1. Σχηματική απεικόνιση της φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγωγικής σκόνης, ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) (Parsons, 2004).

Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργοποιημένων ζευγών οπών/ηλεκτρονίων. Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια χάσματος του φωτοκαταλύτη. Η ενεργειακή διαφορά E_g καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Parsons, 2004). Οι σημαντικότερες διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό αιώρημα ενός ημιαγωγού υπό την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και ενός οργανικού ρύπου συνοψίζονται στο Σχήμα Α.2 (Parsons, 2004).



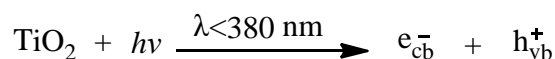
Σχήμα Α.2. Διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (Parsons, 2004).

Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν:

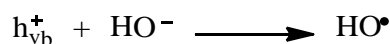
- (a) επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του καταλύτη,
- (b) επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη,
- (c) αναγωγή του οξυγόνου από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη
- (d) οξείδωση των ρύπων από τις οπές της ζώνης σθένους, η οποία επίσης λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγεί προς την πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων (Parsons, 2004).

Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 . Στην περίπτωση αυτή, οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (Parsons, 2004):

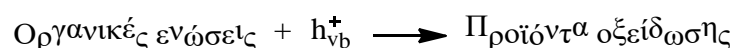
Ακτινοβολήση καταλύτη TiO_2 και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:



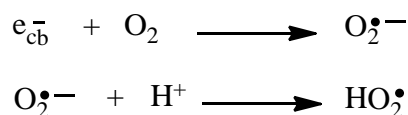
Οι οπές στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (h^+) έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης και οξειδώνουν είτε τα μόρια του νερού είτε τα ανιόντα υδροξυλίου HO^- σε αλκαλικό περιβάλλον, προς ρίζες υδροξυλίου, HO^\bullet , σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



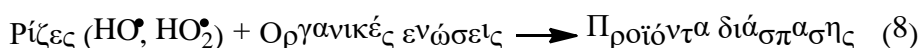
Επιπλέον, οι οπές (h^+) οξειδώνουν άμεσα τις οργανικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται διαλυμένες στην υδατική φάση οδηγώντας μέσω ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης, σε τελικά προϊόντα οξείδωσης, όπως είναι το CO_2 , το H_2O και άλλα ανόργανα ιόντα:



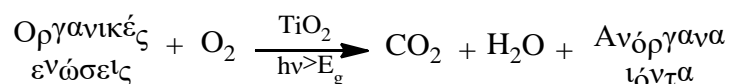
Επίσης, τα ηλεκτρόνια της ζώνη αγωγιμότητας τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη (e^-) ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ρίζες υπεροξειδίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στην περίπτωση αυτή, το μοριακό οξυγόνο το οποίο βρίσκεται διαλυμένο στην υδατική φάση και έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων. Οι ρίζες υδροξυλίου και υπεροξειδίου οξειδώνουν τις οργανικές ενώσεις προς προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης:



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:



A.5. Ημιαγωγοί καταλύτες - TiO_2

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα της διεργασίας. Οι ημιαγωγοί οι οποίοι ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στο περιβαλλοντικό όσο και τον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθοι: TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , και CdS , μεταξύ άλλων (Parsons, 2004).

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση θα πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και τέλος, θα πρέπει να μπορεί να ενεργοποιηθεί από την ηλιακή ακτινοβολία. Δυστυχώς κανένα υλικό δεν ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το υλικό το οποίο τις προσεγγίζει περισσότερο είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Ωστόσο, ένα σημαντικό πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω της μεγάλης ενέργειας χάσματος, δεν απορροφά στην ορατή αλλά στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 380 nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (Parsons, 2004).

Επιπλέον, μελέτες οι οποίες έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το TiO_2 παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και

φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό. Παρολ' αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρακτική εφαρμογή της διεργασίας (Chong et al., 2010). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων έχουν προταθεί διάφορες λύσεις, όπως η ακινητοποίηση του καταλύτη σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη (Chong et al., 2010, Dong et al., 2015), καθώς και ο διαχωρισμός του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση με τη χρήση κατάλληλων μεμβρανών (Leong et al., 2014). Η επίλυση των πρακτικών αυτών ζητημάτων τα οποία περιορίζουν την πρακτική εφαρμογή της τεχνικής της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πεδίο εντατικής έρευνας τα τελευταία χρόνια (Dong et al., 2015).

A.6. Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Παρακάτω ακολουθεί μια εκτενής αναφορά στην επίδραση διαφόρων παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης:

1. Συγκέντρωση του καταλύτη

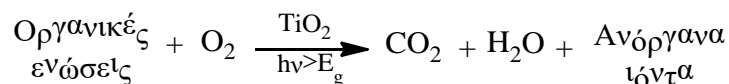
Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες οι οποίες αφορούν στην επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή, προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητας της διεργασίας της φωτοκατάλυσης (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010). Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης. Αν και τα αποτελέσματα ποικίλουν, σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι η προσπίπτουσα στον αντιδραστήρα ακτινοβολία, η γεωμετρία του, αλλά και ο τύπος της πηγής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ιδιαίτερος σημαντικά στον προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσης. Το σχήμα του αντιδραστήρα έχει ιδιαίτερη σημασία στην περίπτωση που η ακτινοβολία γίνεται από πηγή έξω από αυτόν (π.χ. ηλιακή ακτινοβολία).

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

ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

2. Διαλυμένο Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού και υγρών αποβλήτων, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους, όπως αναφέρθηκε ήδη, περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία διαλυμένου οξυγόνου. Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Chong et al., 2010).

3. Εξάρτηση από το pH του διαλύματος

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου (Chong et al., 2010). Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός διάσπασής του, θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. 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).

4. Επίδραση της θερμοκρασίας

Συνήθως η διεργασία της φωτοκατάλυσης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας, η οποία μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Έχει βρεθεί ότι στο θερμοκρασιακό εύρος 20-80 °C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι σχετικά μικρή (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

5. Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών

σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 380 nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

6. Τύπος του αντιδραστήρα

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

7. Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού HO^\bullet στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των HO^\bullet με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών HO^\bullet . Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες HO^\bullet παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη (Konstantinou and Albanis, 2004).

8. Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ($0\text{--}20 \text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός διάσπασης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός διάσπασης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι

την μείωση του ρυθμού διάσπασης του ρύπου (Gogate and Pandit, 2004, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

9. Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία διάσπασης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Γενικά, έχει βρεθεί ότι τα ιόντα CO_3^{2-} και HCO_3^- τα οποία καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης, καθώς και τα ιόντα Cl^- , τα οποία επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση, επηρεάζουν καθοριστικά τη διάσπαση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα. Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate and Pandit, 2004).

A.7. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της επεξεργασίας με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω (Mills and Le Hunte, 1997, Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010, Oturan and Aaron, 2014):

1. Η καταστροφή οργανικών μορίων: Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
2. Χαμηλό κόστος: Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίηση του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους.
3. Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.
4. Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
5. Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
6. Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.

7. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
8. Η διεργασία της φωτοκατάλυσης λαμβάνει χώρα σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος.
9. Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων.
10. Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου.
11. Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση: Η δράση των ριζών υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.

Τα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης, κυρίως στην εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα είναι τα εξής (Mills and Le Hunte, 1997, Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010, Oturan and Aaron, 2014):

1. Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης διασπώνται πιο γρήγορα.
2. Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
3. Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
4. Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται πολύ έντονες προσπάθειες να αντιμετωπιστούν όλα τα μειονεκτήματα της τεχνικής, ώστε να καταστεί εφικτή η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα (Dong et al., 2015). Τα αποτελέσματα έως τώρα είναι αρκετά υποσχόμενα και η περαιτέρω έρευνα στον τομέα αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη (Dong et al., 2015).

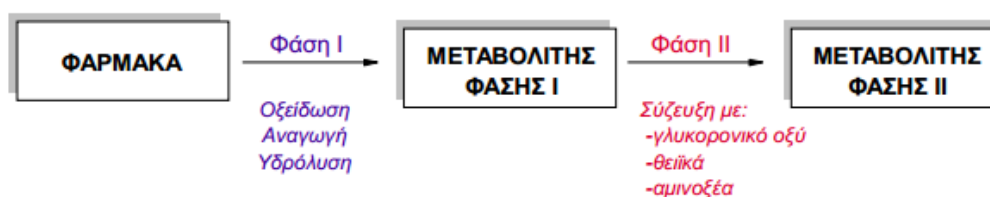
A.8. Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες

Όπως είναι γνωστό, οι φαρμακευτικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάγνωση, τη θεραπεία και την πρόληψη ασθενειών και είναι πολύ σημαντικές για την καλύτερη διαβίωση του ανθρώπου (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012). Με την βοήθεια των φαρμάκων, η ανθρωπότητα κατάφερε να αυξήσει τον μέσο όρο ζωής,

καθώς αντιμετώπισε ασθένειες οι οποίες πριν την ανάπτυξη της φαρμακευτικής θα οδηγούσαν στον θάνατο. Επίσης συνέβαλαν στην βελτίωση της ποιότητας ζωής καθώς αντιμετώπισε και χειρίστηκε καλύτερα διάφορα προβλήματα υγείας.

Οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις είναι πολύπλοκα μόρια με διαφορετικές λειτουργίες, φυσικοχημικές και βιολογικές. Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται λόγω της περισσότερο ή λιγότερο ειδικής βιολογικής δραστικότητάς τους. Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται τυπικά από 300 έως 1000 g/mol. Σε υδατικά διαλύματα, τα μόρια των φαρμακευτικών ουσιών μπορούν να είναι ουδέτερα, κατιονικά, ανιονικά ή αμφιπολικά. Μπορούν επίσης να έχουν βασικές ή όξινες χαρακτηριστικές ομάδες. Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται ανάλογα με την επίδραση που έχουν αλλά και σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση. Συνήθως, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα απολυμαντικά μέσα ταξινομούνται σύμφωνα με το σκοπό της θεραπείας τους (π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντινεοπλαστικά, αντιφλεγμονώδης ουσίες, αντισταμινικά, κ.α.). Η ταξινόμησή τους ανάλογα με τη χημική τους δομή χρησιμοποιείται κυρίως για τις υπο-ομάδες ενεργών ουσιών όπως είναι οι β-λακτάμες, οι κεφαλοσπορίνες, οι πενικιλίνες ή οι κινολόνες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, μερικές από τις ενώσεις μπορούν να αντιμετωπίζονται και ως ομάδες και η μία ή η άλλη ένωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενικό παράδειγμα για αυτή την ομάδα. Μια στενά σχετιζόμενη χημική δομή μπορεί να συνοδεύεται από ένα πανομοιότυπο ή τουλάχιστον ένα παρόμοιο τρόπο δράσης, όπως για παράδειγμα τα αντιβιοτικά. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει πάντοτε. Με άλλα λόγια, η σύγκριση των περισσότερων δραστικών φαρμακευτικών ουσιών είναι αρκετά πολύπλοκη (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012). Επιπλέον, είναι δυνατό χρωστικές ουσίες και βαφές να είναι συστατικά του φαρμάκου τα οποία όμως είναι ήσσονος σημασίας για το περιβάλλον.

Οι φαρμακευτικές ουσίες μετά τη χορήγηση τους, απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012). Ο μεταβολισμός αυτός τροποποιεί τη χημική δομή των δραστικών μορίων τους, κάτι το οποίο οδηγεί σε μία αλλαγή τόσο στις φυσικοχημικές όσο και τις φαρμακευτικές τους ιδιότητες. Ο μεταβολισμός μπορεί να μειώσει την δραστηριότητά τους ή να ενισχύσει την διαλυτότητά τους στο νερό. Ωστόσο, ο μεταβολισμός συνήθως δεν είναι πλήρης. Τα ποσοστά απέκκρισης κυμαίνονται από 0% έως 100%. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προϊόντα μέσω τη φάσης I ή μέσω της φάσης II (Σχήμα Α.3) πριν αποβληθούν από τον οργανισμό με την βοήθεια των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον (Daughton and Ternes, 1999).



Σχήμα Α.3. Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στη φάση I και στην φάση II (Daughton and Ternes, 1999).

Στη φάση I γίνονται συνήθως αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης με τη χρήση κατάλληλων ενζύμων και προστίθενται στα μόρια διάφορες ενεργές ομάδες οι οποίες ορισμένες φορές οδηγούν σε πιο οξικές ουσίες από τις αρχικές. Στη φάση II πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις, σχηματίζοντας υδρόφιλα προϊόντα (π.χ. προσθήκη καρβοξυ-, αλογονο-, νιτρο- ή αμινο- ομάδων, καθώς και σχηματισμό πεπτιδίων), τα οποία είναι συνήθως ανενεργά. Άρα, στις δύο φάσεις μεταβολισμού αλλάζει η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ό,τι οι αρχικές ουσίες (Halling-Sørensen et al., 1998, Daughton and Ternes, 1999). Κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα.

Α.9. Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και το νερό

Οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε ότι αφορά την παρουσία και την τύχη τους (fate) στο περιβάλλον, αλλά και τις επιπτώσεις τους τόσο στον άνθρωπο όσο και στους οργανισμούς και μικροοργανισμούς στο περιβάλλον. Το ενδιαφέρον για την παρουσία διαφόρων τοξικών ουσιών στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις τους ξεκίνησε πριν από περίπου 55 χρόνια με τη δημοσίευση του βιβλίου της Rachel Carson «Silent Spring» (Carson, 1962). Μοντέλα για την τύχη διαφόρων ρύπων στο περιβάλλον άρχισαν να αναπτύσσονται πριν από περίπου 30 χρόνια (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000). Στις αρχές της δεκαετίας του '80 προωθήθηκε η ιδέα να γίνεται εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (Environmental Risk Assessment, ERA) για όλες τις τοξικές ουσίες και έγινε υποχρεωτική για όλες τις νέες χημικές ουσίες που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από το 1984. Ταυτόχρονα καταβλήθηκε προσπάθεια να αναπτυχθεί η εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (ERA) για τις χημικές ουσίες που είχαν ήδη εισαχθεί, αν και θα απαιτούνταν αρκετά χρόνια για να πραγματοποιηθεί.

Οι φαρμακευτικές ουσίες όμως δεν συμπεριλήφθηκαν σε αυτό το πλαίσιο πριν από την δεκαετία του '90. Στην αρχή της δεκαετίας του '90 προτάθηκε στην Ε.Ε. να γίνει διάκριση μεταξύ των φαρμάκων που απαντώνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και επομένως δεν αποτελούν καμία απειλή για αυτό, καθώς και των φαρμάκων που μπορούν να εμφανιστούν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις και θα έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται σε δύο γενικές κατηγορίες: σε αυτές που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους και σε αυτές που χορηγούνται στα ζώα. Οι μεν φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο καθώς και οι μεταβολίτες τους, καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων των μονάδων παραγωγής τους, των νοσοκομείων, καθώς και των αστικών λυμάτων. Τα κτηνιατρικά φάρμακα δε, οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες ή μέσω της εναπόθεσης κοπριάς στο έδαφος από ζώα που υπόκεινται σε φαρμακευτική αγωγή.

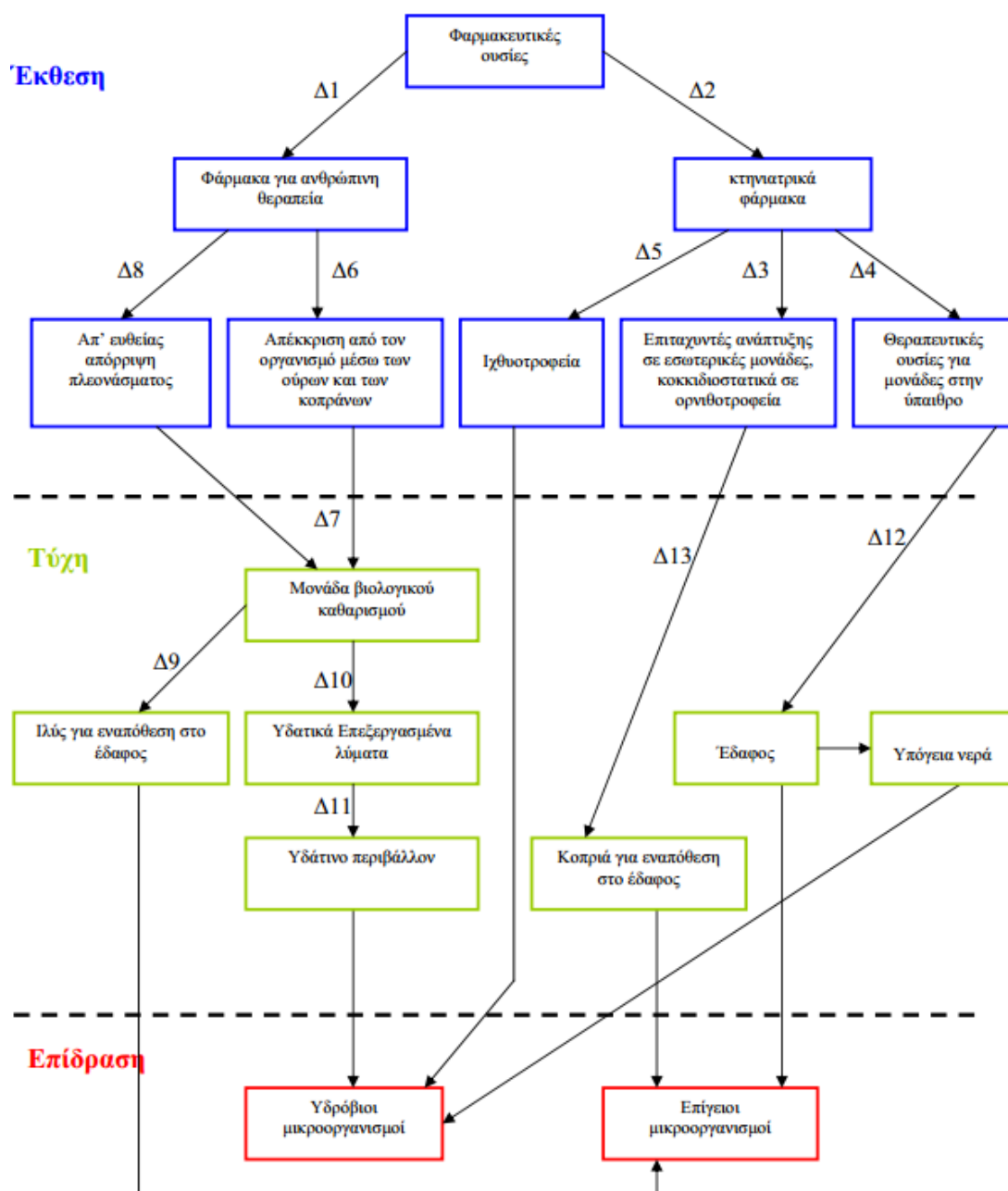
Η διάθεση φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολικών προϊόντων τους στο περιβάλλον έχει δημιουργήσει έντονη ανησυχία τα τελευταία χρόνια. Πολλοί τύποι φαρμακευτικών ουσιών είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να επηρεάζουν το ενδοκρινές σύστημα του ανθρώπου και ως τέτοιοι (σε αντίθεση με άλλα φάρμακα που ήδη υπόκεινται σε έλεγχο) έχουν την δυνατότητα να δρουν και να διαταράσσουν το ενδοκρινές σύστημα προκαλώντας είτε ανωμαλίες στην ανάπτυξη, είτε διαταραχές στον μεταβολισμό ή μεταβολές ακόμα και στο φύλο των οργανισμών. Επιπλέον τα περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι επαρκώς ανθεκτικά, ώστε να διατηρούν τη χημική τους δομή αρκετό χρόνο προκειμένου να εκτελέσουν το θεραπευτικό τους έργο και αυτό σε συνδυασμό με τη συνεχή εισροή τους, τούς επιτρέπει να παραμένουν στο περιβάλλον για σημαντικό χρονικό διάστημα έχοντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα.

Οι παραπάνω λόγοι, προβάλλουν άμεσα και επιτακτικά την ανάγκη για τη μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες του βιολογικού καθαρισμού, όσο και στα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, για να γίνει δυνατή η πρόβλεψη της τελικής συγκέντρωσής τους στα προαναφερθέντα συστήματα και κατ' επέκταση της επικινδυνότητάς τους σε αυτά. Ως αποτέλεσμα της ευρύτατης διασποράς τους και του μεγάλου όγκου χρήσης τους, οι φαρμακευτικές ουσίες απαντώνται με μεγάλη συχνότητα, αν και βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως mg/L, στο υδατικό περιβάλλον, όπως έχει επιβεβαιωθεί σε πάρα πολλές πρόσφατες μελέτες (Ternes, 1998, Hirsch et al., 1999, Heberer, 2002, Kolpin et

al., 2002, Fatta-Kassinou et al., 2011, Verlicchi et al., 2012, Michael et al., 2013, Rivera-Utrilla et al., 2013, Li, 2014, Petrie et al., 2015).

A.10. Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον

Στο Σχήμα Α.4 που ακολουθεί φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία η οποία χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα, προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον.



Σχήμα Α.4. Προβλεπόμενες διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο ή τα ζώα στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Τα φάρμακα ύστερα από την χορήγησή τους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούνται από τον οργανισμό και μεταβολίζονται. Εν τούτοις, μια σημαντική ποσότητα των ουσιών αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων χωρίς να υποστεί μεταβολισμό, με αποτέλεσμα να καταλήξει στις αποχετεύσεις και από εκεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Hirsch et al, 1999). Ένα σημαντικό ποσοστό της χορηγούμενης δόσης των περισσότερων φαρμάκων εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία. Το ποσοστό αυτό ποικίλει ανάλογα με τη φύση της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας.

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων μια φαρμακευτική ουσία, όπως και άλλες ξενοβιοτικές ουσίες, μπορεί να υποστεί τα εξής:

1. Το φάρμακο ή οι μεταβολίτες του μπορεί να διασπαστούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους, ενώ κάποιες φορές παρατηρείται πλήρης διάσπαση σε CO_2 και H_2O , όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση της ασπιρίνης (Richardson and Bowron, 1985).
2. Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ανθεκτικές κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με την λιποφιλικότητα της ένωσης και τη ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς, π.χ. ιονικούς δεσμούς, ένα μέρος της ουσίας μπορεί να παραμείνει στην ενεργό ιλύ. Εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό (Σχήμα Α.4, Δ9) τότε τα φάρμακα μπορεί να διασκορπιστούν στους αγρούς και να ρυπάνουν το έδαφος. Πάλι η τύχη τους εξαρτάται από την λιποφιλικότητα τους και την τάση να τους να δημιουργούν δεσμούς είτε με την λάσπη είτε με το έδαφος. Τα μόρια των φαρμάκων έχουν συχνά δραστικές ομάδες (καρβοξυλικές, αμινομάδες, αλδεϋδομάδες), οι οποίες έχουν διαφορετική ικανότητα δημιουργίας δεσμών με τα στερεά, ανάλογα με το pH και άλλους παράγοντες. Τα φάρμακα που παρουσιάζουν κινητικότητα στο έδαφος μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά (Σχήμα Α.4, Δ11) ή σε κοντινά ποτάμια (σχήμα Α.4, Δ9). Τέλος ανάλογα με την δυνατότητα της φαρμακευτικής ένωσης να δεσμεύεται στα στερεά μπορεί να επιδράσει στους οργανισμούς, είτε του υδάτινου οικοσυστήματος, είτε του εδαφικού.
3. Η φαρμακευτική ουσία ή οι μεταβολίτες της είναι ανθεκτικοί, αλλά παράλληλα παρουσιάζουν πολικότητα (υδρόφιλα μόρια) και δεν προσροφούνται στα στερεά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και να καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον (Σχήμα Α.4, Δ11), καθώς η βιοαποδόμηση επιτυγχάνεται πολλές φορές μέσω της προσρόφησης στην ενεργό ιλύ (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Τέλος, άγνωστη ποσότητα φαρμακευτικών οδηγείται στους βιολογικούς καθαρισμούς ως πλεόνασμα (Σχήμα Α.4, Δ8), οπότε η τύχη της εκεί είναι ίδια με αυτή των φαρμάκων που

αποβάλλονται μέσω έκκρισης. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα απόβλητα σε αυτή την περίπτωση δεν περιέχουν τους μεταβολίτες.

Σε μελέτη που έγινε από τον Ternes (Ternes, 1998) φαίνεται, ότι οι ρυθμοί διάσπασης κατά την βιολογική επεξεργασία κυμαίνονται μεταξύ του 60% με 90% για μια ποικιλία μέτρια πολικών φαρμάκων. Από την άλλη πλευρά, σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Richardson και Bowron ((Richardson and Bowron, 1985) για την βιοαποδόμηση αρκετών φαρμακευτικών ουσιών που καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες, διαπιστώθηκε ότι τα εξεταζόμενα φάρμακα είχαν την τάση κατά κανόνα να είναι ανθεκτικά.

Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα κτηνιατρικά φάρμακα καταλήγουν στην κοπριά (Σχήμα Α.4, Δ13). Η κοπριά διατηρείται σε δεξαμενές για χρονικό διάστημα, το οποίο καθορίζεται από τη νομοθεσία κάθε χώρας, και ύστερα διατίθεται στα χωράφια. Στην συνέχεια, οι φαρμακευτικές ουσίες με τον τρόπο που έχει περιγραφεί παραπάνω μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους ή των υδάτων.

Εάν τα φάρμακα χορηγούνται σε ζώα ελεύθερης βοσκής, τότε αποβάλλονται απευθείας στα χωράφια δίνοντας, σε αυτή την περίπτωση, υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις επιδρώντας έτσι στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους. Οι φαρμακευτικές ουσίες που χορηγούνται στα ψάρια εκτίθενται απευθείας στο νερό, αφού η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι να προστίθενται στην τροφή. Επομένως, ένα μεγάλο μέρος από την τροφή δεν τρώγεται από τα ψάρια και συγκεντρώνεται στα θαλάσσια στρώματα (Jacobsen and Berglind, 1988).

Ως κατακλείδα, θα μπορούσε να αναφερθεί, ότι όλες αυτές οι ουσίες από την στιγμή που καταλήγουν στα διάφορα συστήματα είναι δυνατόν να υποστούν είτε βιολογικές διεργασίες (βιοαποδόμηση), είτε φυσικοχημικές (π.χ. υδρόλυση, φωτοδιάσπαση), με αποτέλεσμα την πλήρη ή την μερική τους απομάκρυνση, καθώς και την δημιουργία μεταβολικών προϊόντων. Είναι όμως σημαντικό και το ενδεχόμενο να μην υποστούν καμία μεταβολή και να παραμείνουν ως έχουν.

A.11. Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών

Από την στιγμή που τα φάρμακα είναι σχεδιασμένα να έχουν βιολογική δράση, είναι αναμενόμενο να επιδρούν στους οργανισμούς που υπάρχουν στο περιβάλλον ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Είναι απίθανο τα φάρμακα να επηρεάζουν τους υδρόβιους οργανισμούς με τον ίδιο τρόπο που επηρεάζουν τον άνθρωπο. 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, προκαλώντας για παράδειγμα μια αλλαγή στην συμπεριφορά που μπορεί να βλάψει τη φυσική κατάσταση ενός οργανισμού. Καθώς οι πρότυπες δοκιμές άμεσης τοξικότητας με στόχο τους τις βραχυπρόθεσμες επιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην

αποτίμηση της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας, η έλλειψη δεδομένων για την μακροχρόνια τοξικότητα που αφορά την πλειονότητα των φαρμάκων αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο για την επαρκή αξιολόγηση της επικινδυνότητας τους.

Μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πιθανά αποτελέσματα σε τρεις ομάδες. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει την τοξική επίδραση που είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για όλα τις ξενοβιοτικές ουσίες. Επιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα – όργανα – οργανισμοί – πληθυσμός – οικοσυστήματα. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται σε σύγκριση με άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις. Τοξικές επιδράσεις κάποιων φαρμακευτικών ουσιών σε διάφορες κατηγορίες π.χ. σε μικροοργανισμούς είτε του νερού είτε των εδαφών, σε φυτοπλαγκτόν, σε οστρακοειδή φυτά και ψάρια, αναφέρονται συνοπτικά στη δημοσίευση του Halling-Sørensen και των συνεργατών του (Halling-Sørensen et al., 1998).

Η δεύτερη ομάδα επιπτώσεων βασίζεται στο γεγονός ότι τα αντιβιοτικά έχουν μια διαφορετική επίδραση, επειδή τα βακτήρια είναι ο οργανισμός-στόχος των αντιβιοτικών. Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης εναντίον της καθιέρωση 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. 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. Είναι εφικτό, για παράδειγμα, να επαναφερθεί ένα είδος ψαριού σε ένα ποτάμι εάν έχει εξαφανιστεί λόγω της ρύπανσης, αλλά στην περίπτωση που έχουν παρατηρηθεί τροποποιήσεις στα γενετικά χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού μικροοργανισμών, αυτές είναι αδύνατον να διορθωθούν (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Επιπλέον, φαίνεται ότι η ανάπτυξη της αντίστασης των μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά ευνοείται και από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών οι οποίες απαντώνται στο περιβάλλον (Gullberg et al., 2011, Andersson and Hughes, 2014). Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999). Τελικά, εμφανίζεται και ένας άλλος τύπος επίδρασης που δεν υπάρχει στις άλλες χημικές ουσίες – είναι μη αντιστρεπτός και εμφανίζεται ακόμη και στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτός ο τύπος επίδρασης προκαλεί ανθεκτικότητα στα βακτήρια απειλώντας

έτσι την δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.

Επιπλέον η ανακάλυψη των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (endocrine disrupters) δηλαδή χημικών ουσιών που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών (τρίτη ομάδα αποτελεσμάτων), είναι μια επιπρόσθετη ένδειξη ότι τα φάρμακα μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικές, ζημίες ακόμη και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έχει βρεθεί, ότι μερικές ενώσεις όπως π.χ. οι φθαλικοί εστέρες μπορούν σε μερικά πλαίσια να αντικαταστήσουν τα οιστρογόνα και με αυτόν τον τρόπο να παρεμποδίσουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αντισυλληπτικών στις απορροές των βιολογικών μονάδων επιδρά στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών. Καθώς αυτά τα αποτελέσματα παρατηρούνται σε τιμές συγκέντρωσης μερικών ng/L, είναι προφανές ότι και άλλες βιολογικά ενεργές ενώσεις μπορούν να δώσουν δυσμενή αποτελέσματα σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα δυσμενή αποτελέσματα μπορούν να οφείλονται στις διαταραχές των βιολογικών σημάτων ή λόγω διαδοχικών επιδράσεων (cascade effects), οι οποίες είναι γνωστό από τη βιοχημεία ότι εμφανίζονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι οι ορμόνες χρησιμοποιούνται άμεσα ως φάρμακα για να θεραπεύσουν διάφορες ασθένειες, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η σχέση αυτού του τύπου επίδρασης με τη χρήση των φαρμάκων (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

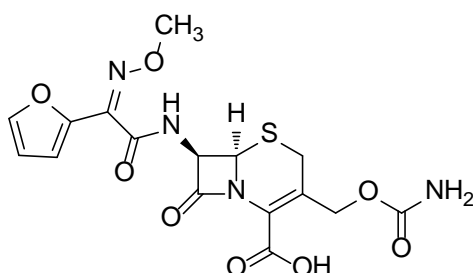
A.12. Κεφουροξίμη (cefuroxime)

Η κεφουροξίμη (cefuroxime) είναι ένα αντιβιοτικό το οποίο ανήκει στην ομάδα των β-λακταμών. Πιο συγκεκριμένα, η cefuroxime είναι ένα αντιβιοτικό που ανήκει στην ομάδα των ημισυνθετικών κεφαλοσπορινών 2^{ης} γενιάς. Στο Σχήμα A.6 δίνεται ο συντακτικός τύπος της cefuroxime. Έχει βακτηριοκτόνο δράση έναντι ενός μεγάλου αριθμού κοινών παθογόνων μικροβίων όπως (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012):

- Αερόβια Gram-θετικών μικροοργανισμών: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Streptococcus pyogenes*
- Αερόβια Gram-αρνητικών μικροοργανισμών: *Escherichia coli*, *Haemophilus influenzae*, *Haemophilus parainfluenzae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Moraxella catarrhalis*, *Neisseria gonorrhoeae*.
- Σπειροχαίτες: *Borrelia burgdorferi*.

Συνεπώς είναι δραστική εναντίον πολλών στελεχών ανθεκτικών στην αμπικιλίνη (ampicillin) και την αμοξυκιλλίνη (amoxycillin). Η βακτηριοκτόνος δράση της cefuroxime οφείλεται στην αναστολή συνθέσεως του τρίτου και τελευταίου σταδίου της σύνθεσης του

κυτταρικού τοιχώματος των μικροβίων, δεσμεύοντας βασικές του πρωτεΐνες (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012).



Σχήμα Α.6. Συντακτικός τύπος της cefuroxime (κεφουροξίμης).

Η cefuroxime χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012):

- Λοιμώξεων του αναπνευστικού συστήματος όπως οξεία και χρόνια βρογχίτιδα, βρογχεκτασίες επιπλεγμένες με λοίμωξη, μικροβιακή πνευμονία, πνευμονικό απόστημα και μετεγχειρητικές λοιμώξεις των πνευμόνων.
- Λοιμώξεων ωτο-ρινο-λαρυγγολογικών όπως ιγμορίτιδα, αμυγδαλίτιδα, φαρυγγίτιδα και μέση ωτίτιδα.
- Λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος όπως οξεία και χρόνια πυελονεφρίτιδα, κυστίτιδα και ασυμπτωματική βακτηριουρία.
- Λοιμώξεων του δέρματος και των μαλακών μορίων όπως κυτταρίτιδα, ερυσίπελας και λοιμώξεις τραυμάτων.
- Λοιμώξεων των οστών και αρθρώσεων όπως οστεομυελίτιδα και σηπτική αρθρίτιδα.
- Λοιμώξεων μαιευτικών, γυναικολογικών και φλεγμονωδών νόσων της πύελου.
- Γονόρροιας, ιδιαίτερα όταν δεν ενδείκνυται η πενικιλίνη.
- Διαφόρων άλλων λοιμώξεων συμπεριλαμβανομένων της σηψαιμίας και της περιτονίτιδας.

Η cefuroxime χρησιμοποιείται επίσης και για την προφύλαξη σε επεμβάσεις στην κοιλιακή χώρα, στην πύελο, στην ορθοπεδική, καρδιοχειρουργική, θωρακοχειρουργική, χειρουργική του οισοφάγου και των αγγείων, δηλαδή όπου υπάρχουν αυξημένες πιθανότητες μικροβιακών επιπλοκών. Επιπλέον, η cefuroxime χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της νόσου του Lyme (λοίμωξη που μεταδίδεται από παράσιτα που ονομάζονται τσιμπούρια).

Το φάρμακο μπορεί να χορηγηθεί είτε από το στόμα με τη μορφή δισκίων ή σκόνης για εναιώρημα, είτε παρεντερικά με τη μορφή σκόνης για ενέσιμο διάλυμα ή διάλυμα προς έγχυση. Στην παρακάτω Εικόνα Α.1 φαίνονται διάφορα φαρμακευτικά σκευάσματα τα οποία περιέχουν ως δραστική ουσία την cefuroxime.



Εικόνα Α.1. Φαρμακευτικά σκευάσματα τα οποία περιέχουν τη φαρμακευτική ουσία cefuroxime.

Οι ανεπιθύμητες ενέργειες της cefuroxime είναι γενικά ελαφρές και παροδικές. Οι κατηγορίες συχνότητων που αποδόθηκαν στις ανεπιθύμητες ενέργειες παρακάτω είναι κατά προσέγγιση, καθώς για τις περισσότερες αντιδράσεις δεν ήταν διαθέσιμα κατάλληλα στοιχεία (για παράδειγμα στοιχεία από μελέτες ελεγχόμενες με εικονικό φάρμακο). Επιπλέον η συχνότητα των ανεπιθύμητων ενεργειών που σχετίζονται με την cefuroxime μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την ένδειξη. Στοιχεία από μεγάλες κλινικές μελέτες χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συχνότητας των ανεπιθύμητων ενεργειών που χαρακτηρίστηκαν πολύ συχνές έως σπάνιες. Ορισμένες από τις παρενέργειες που μπορεί να έχει η cefuroxime είναι:

1. Λοιμώξεις και παρασιτώσεις: υπερανάπτυξη Candida
2. Διαταραχές του γαστρεντερικού: διάρροια, ναυτίας, κοιλιακού άλγος
3. Παρενέργειες του νευρικού συστήματος: κεφαλαλγία, ζάλη,
4. Διαταραχές του αιμοποιητικού και του λεμφικού συστήματος: ηωσινοφιλία
5. Ηπατικές διαταραχές: παροδικές αυξήσεις των επιπέδων των ηπατικών ενζύμων, [ALT (SGPT), AST (SGOT), LDH] (ηπατίτιδα).
6. Διαταραχές του ανοσοποιητικού συστήματος και αντιδράσεις υπερευαισθησίας περιλαμβανομένων δερματικών εξανθημάτων.

A.13. Κεφουροξίμη και κεφαλοσπορίνες στο περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια διάφορα αντιβιοτικά τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των κεφαλοσπορινών έχουν ανιχνευθεί στο υδατικό περιβάλλον (Iatrou et al., 2014, Rossmann et al., 2014, Conrad et al., 2015, Shih-Wei et al., 2015). Σε μία ενδιαφέρουσα μελέτη, οι Yu et al., (Yu et al., 2016) πραγματοποίησαν πειράματα με απόβλητα από την παραγωγή των κεφαλοσπορινών και παρόλο που παρατήρησαν υψηλές απομακρύνσεις της τάξης του 78,8 έως 99,7%, βρήκαν ότι πάνω από 1,9 kg κεφαλοσπορινών απορρίπτονταν καθημερινά από τον εξεταζόμενο βιολογικό.

Με την είσοδο τους στο υδατικό περιβάλλον, οι ενώσεις αυτές υποβάλλονται σε διάφορες διεργασίες διάσπασης, όπως φωτοδιάσπαση, βιοδιάσπαση, υδρόλυση και οξείδωση, οι οποίες

μπορούν να προκαλέσουν το σχηματισμό παραπροϊόντων με φυσικές και χημικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αρχικών ενώσεων. Παρόλο που η φωτο-μετατροπή τους είναι μια ταχεία διαδικασία, η διάσπαση τους δεν συνοδεύεται από την αντίστοιχη ανοργανοποίηση, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό παραπροϊόντων. Σε αυτό το σημείο τίθεται ο προβληματισμός του αν τα παραπροϊόντα αυτά που προκύπτουν από τη φωτοδιάσπαση είναι περισσότερο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις και αφετέρου ανθεκτικότερα σε περεταίρω φωτοδιάσπαση.

Οι Wang και Lin (Wang and Lin, 2012) βρήκαν ότι κατά την άμεση φωτόλυση διαφόρων κεφαλοσπορινών παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις. Επιπρόσθετα, μια σημαντική εργασία των ιδίων συγγραφέων αποδεικνύει ότι διάφορες φαρμακευτικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων και κεφαλοσπορινών, υφίστανται φωτοδιάσπαση υπό την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας η οποία όμως δεν συνοδεύεται από ανοργανοποίηση. Συγκεκριμένα, η εργασία αυτή προσδιόρισε, για πρώτη φορά, τη σημασία της διερεύνησης της φωτομετατροπής υπολειμματικών φαρμακευτικών μιγμάτων και τη σχετική τοξικότητα των παραπροϊόντων μετασχηματισμού σε περιβαλλοντικά ύδατα, συμπεριλαμβανομένων των ποταμών, νοσοκομειακών αποβλήτων, και εκροών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και εγκαταστάσεις παραγωγής φαρμακευτικών προϊόντων (Wang and Lin, 2014).

Ακόμη σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τον Jiang et al., βρέθηκε ότι η αβιοτική υδρόλυση ήταν η κύρια διαδικασία για την εξάλειψη των κεφαλοσπορινών στην επιφάνεια του νερού μίας λίμνης, ενώ η βιοαποικοδόμηση ήταν υπεύθυνη για την εξάλειψη των κεφαλοσπορινών στο ίζημα (Jiang et al., 2010). Τελευταία, έρευνα των Fabbri et al., δείχνει ότι η φωτοδιάσπαση διαφόρων κεφαλοσπορινών είναι σημαντική σε ρηχά υδάτινα σώματα, όπου η φωτομετατροπή υπερισχύει της υδρόλυσης υπό συνθήκες ακτινοβολίας κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Μεταξύ των φωτοχημικών διεργασιών, η άμεση φωτόλυση των ενώσεων αυτών βρέθηκε ότι παράγει τοξικά ενδιάμεσα προϊόντα μετατροπής (Fabbri et al., 2015).

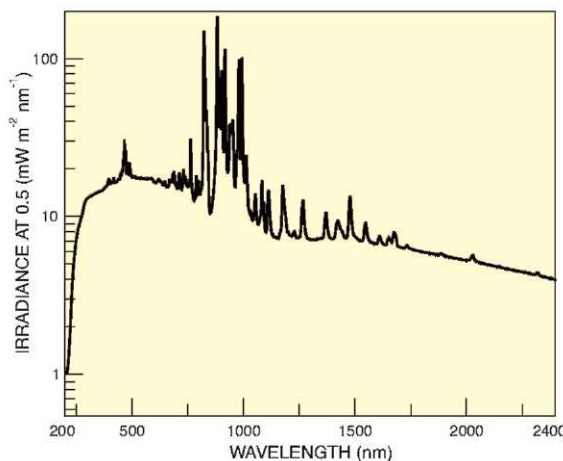
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των πειραματικών διεργασιών που έλαβαν χώρα στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή. Αρχικά γίνεται αναφορά στον εργαστηριακό εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης που διεξήχθησαν.

B.1. Πειραματικός εξοπλισμός

1. Συσκευή Φωτοκατάλυσης

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας της εταιρίας Ace Glass (Vineland NJ, USA 1936). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο μέσα στο οποίο εισάγεται το υπό μελέτη διάλυμα. Το κυλινδρικό αυτό δοχείο τοποθετείται πάνω σε συσκευή ανάδευσης τύπου C-MAG HS 7 (IKA) και το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Για την ακτινοβολία του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W, καθώς και κατάλληλα φίλτρα για την προσομοίωση της ηλιακής ακτινοβολίας η οποία καταφθάνει στην επιφάνεια της Γης σε γεωγραφικό πλάτος 37 μοιρών.



Εικόνα B.1. Φάσμα εκπομπής του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας (Newport. 150 W Solar Simulator).

Σύμφωνα με τα στοιχεία του κατασκευαστή, η προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία η οποία εκπέμπει η συσκευή περιέχει:

- 54,7% ορατή ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 400 και 700 nm
- 5,3% UVA ακτινοβολία (δηλαδή ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 320 και 400 nm)
- 0,1% UVB ακτινοβολία (δηλαδή ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 280 και 320 nm)

2. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH όλων των διαλυμάτων έγινε με τη χρήση ψηφιακού πεχάμετρου της εταιρίας του οίκου Mettler Toledo, μοντέλο MP 220.

3. Φυγοκέντρωση

Όλα τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν σε συσκευή φυγοκέντρωσης 5415D Centrifuge του οίκου Eppendorf για 15 λεπτά με ταχύτητα 13200 rpm. Στόχος της φυγοκέντρωσης είναι ο διαχωρισμός των διαλυμάτων από τον καταλύτη.

4. Ζύγιση

Τα στερεά ζυγίσθηκαν με ζυγό τύπου AUW 220D του οίκου Shimadzu. Η συγκεκριμένη συσκευή έχει μέγιστο βάρος ζύγισης 220/82 g και ελάχιστο 0,00001 g.

5. Καταλύτες

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση δύο εμπορικά διαθέσιμων φωτοκαταλυτών TiO_2 , συγκεκριμένα του καταλύτη Aeroxide-P25 της εταιρείας Evonik Industries (ο καταλύτης αυτός παλιότερα είχε την ονομασία Degussa-P25), καθώς και του καταλύτη KRONOClean 7000 της εταιρείας KRONOS Worldwide (εφεξής θα αναφέρεται ως Kronos 7000). Ο καταλύτης Aeroxide-P25, σύμφωνα με τα στοιχεία της εταιρείας η οποία τον παράγει, έχει καθαρότητα πάνω από 99,5% και αποτελείται από μίγμα των κρυσταλλικών μορφών ανατάσης και ρουτιλίου σε αναλογία 3:1. Επιπλέον, το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι 20 nm ενώ η ειδική του επιφάνεια (BET specific surface area) κυμαίνεται από 35 έως 65 m^2/g . Επίσης, ο καταλύτης Kronos 7000, πάλι σύμφωνα με τα στοιχεία της εταιρείας η οποία τον παράγει, έχει καθαρότητα πάνω από 87,5% και αποτελείται από την κρυσταλλική μορφή της ανατάσης. Επιπλέον, το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι περίπου 15 nm ενώ η ειδική του επιφάνεια (BET specific surface area) είναι πάνω από 225 m^2/g .

B.2. Πειραματική διαδικασία

Για την πραγματοποίηση ενός πειράματος φωτοκατάλυσης παρασκευάζεται, από διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης, υδατικό διάλυμα με την επιθυμητή συγκέντρωση της προς μελέτη ουσίας (cefuroxime). Στη συνέχεια 300 mL του υδατικού διαλύματος της cefuroxime, αναμιγνύονται με ποσότητα καταλύτη TiO_2 (Degussa P25) και τοποθετούνται εντός της πειραματικής διάταξης προς ανάδευση για περίπου 30 min με κλειστή λυχνία. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Στο διάστημα αυτό, το κυλινδρικό δοχείο είναι καλυμμένο σε όλες τις πλευρές του με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε η προσρόφηση να μην επηρεάζεται από την εξωτερική ακτινοβολία.

Το πρώτο δείγμα λαμβάνεται αμέσως πριν τη τοποθέτηση του καταλύτη στο διάλυμα. Επίσης λαμβάνονται δύο επιπλέον δείγματα, το ένα στα 15 min της ανάδευσης και το άλλο στο τέλος της ανάδευσης στο σκοτάδι, δηλαδή στα 30 min.

Μετά το πέρας της τριαντάλεπτης προσρόφησης στο σκοτάδι, απομακρύνεται το αλουμινόχαρτο και ανάβει ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας. Τα υπόλοιπα δείγματα λαμβάνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η λήψη του δείγματος γίνεται μέσω πιπέτας περίπου 6 mL και τοποθετείται σε πλαστικά δοχεία τύπου erpendorf χωρητικότητας 2 mL. Στη συνέχεια, τα δείγματα φυγοκεντρούνται για 15 min με ταχύτητα 13200 rpm για να διαχωριστεί ο καταλύτης από το διάλυμα. Κατόπιν, το διάλυμα συλλέγεται προσεκτικά, ώστε να μην ληφθεί καταλύτης, και εισάγεται σε κατάλληλο φιαλίδιο των 2 mL το οποίο τοποθετείται στο σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) για μέτρηση. Οι τιμές του pH ελέγχονται στην αρχή και στο τέλος του πειράματος. Σημειώνεται ότι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος, με σταθερή θερμοκρασία περίπου 25 °C. Επίσης ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν πάνω στην μαγνητική πλάκα με τέτοιο τρόπο, ώστε να δέχεται σε κάθε πείραμα την ίδια ποσότητα ακτινοβολίας. Τέλος όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, καθαρίζονταν και ξεπλένονταν προσεκτικά μόνο με υπερκάθαρο νερό.

B.3. Υδατικές μήτρες

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές υδατικές μήτρες, συγκεκριμένα:

- i. υπερκάθαρο νερό (ultrapure water, UPW) το pH του οποίου είχε ρυθμιστεί στην επιθυμητή τιμή με την προσθήκη φωσφορικών αλάτων συγκέντρωσης 1 mM.
- ii. συνθετικά φρέσκα ούρα (synthetic fresh urine, SFU)
- iii. συνθετικά υδρολυμένα ούρα (synthetic hydrolyzed urine, SHU)
- iv. υγρό απόβλητο δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (wastewater, WW), η συλλογή του οποίου πραγματοποιήθηκε πριν από το στάδιο της χλωρίωσης από την μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων του Δήμου Χανίων. Το υγρό απόβλητο διηθήθηκε με φίλτρα υαλοβάμβακα (glass fiber filter, 0,45μm) και αποστειρώθηκε στους 121 °C σε αυτόκαυστο για 15 λεπτά.

Η χημική σύσταση των συνθετικών ούρων δίνεται στον παρακάτω Πίνακα B.1, ενώ τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου συνοψίζονται στον Πίνακα B.2.

Πίνακας Β.1. Χημική σύσταση των φρέσκων και υδρολυμένων συνθετικών ούρων (Zhang et al., 2015).

Species	mol/L	g/L	mol/L	g/L
	fressh urine		hydrolized urine	
urea	0,25	15,015	0	0
NaCl	0,044	2,571	0,06	3,506
Na ₂ SO ₄	0,015	2,131	0,015	2,131
KCl	0,04	2,982	0,04	2,982
NH ₄ OH (conc)	0	0	0,25	17,200
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,004	0,813	0	0
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0,02	2,760	0,0136	1,877
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,004	0,588	0	0
NH ₄ HCO ₃	0	0	0,25	19,765
Na ₃ Citrate·2H ₂ O	0,0027	0,794	0	0
pH	6		9	

Πίνακας Β.2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Χαρακτηριστικά υγρού αποβλήτου δευτεροβάθμιας επεξεργασίας	
pH	8,1
Αγωγιμότητα, $\mu\text{S}/\text{cm}$	832
Αλκαλικότητα, εκφρασμένη σε mg/L CaCO_3	77,5
Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD), in mg/L	11
Non-purgeable organic carbon (NPOC), in mg/L	6,2
$[\text{Ca}^{2+}]$, in mg/L	43,12
$[\text{Mg}^{2+}]$, in mg/L	17,46
$[\text{Na}^+]$, in mg/L	119,86
$[\text{K}^+]$, in mg/L	18,11
$[\text{NH}_4^+]$, in mg/L	2,00
$[\text{HCO}_3^-]$, in mg/L	207,98
$[\text{Cl}^-]$, in mg/L	146,48
$[\text{SO}_4^{2-}]$, in mg/L	90,15
$[\text{NO}_3^-]$, in mg/L	5,62
$[\text{PO}_4^{3-}]$, in mg/L	0,06

B.4. Ανάλυση των δειγμάτων με την HPLC

Η αναλυτική μεθοδολογία στηρίχθηκε στην υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους – ορατού (High Performance Liquid Chromatography – UV/Vis Diode Array). Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική

στήλη του τύπου SUPELCO C₁₈ με διαστάσεις 250×4,6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm του οίκου Phenomenex.



Εικόνα B.2. Σύστημα υγρής χρωματογραφίας

Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούταν από 90% phosphate buffer, 20 mM, pH=3.9 (+50ml AcCN) (Διαλύτης A) και 10% AcCN (Διαλύτης B), με ροή 1 mL/min με βαθμιαία αλλαγή της σύστασης της κινητής φάσης σύμφωνα με τον Πίνακα B.3. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης ήταν 10 λεπτά.

Πίνακας B.3. Βαθμιαία αλλαγή σύστασης της κινητής φάσης για την ανίχνευση της cefuroxime.

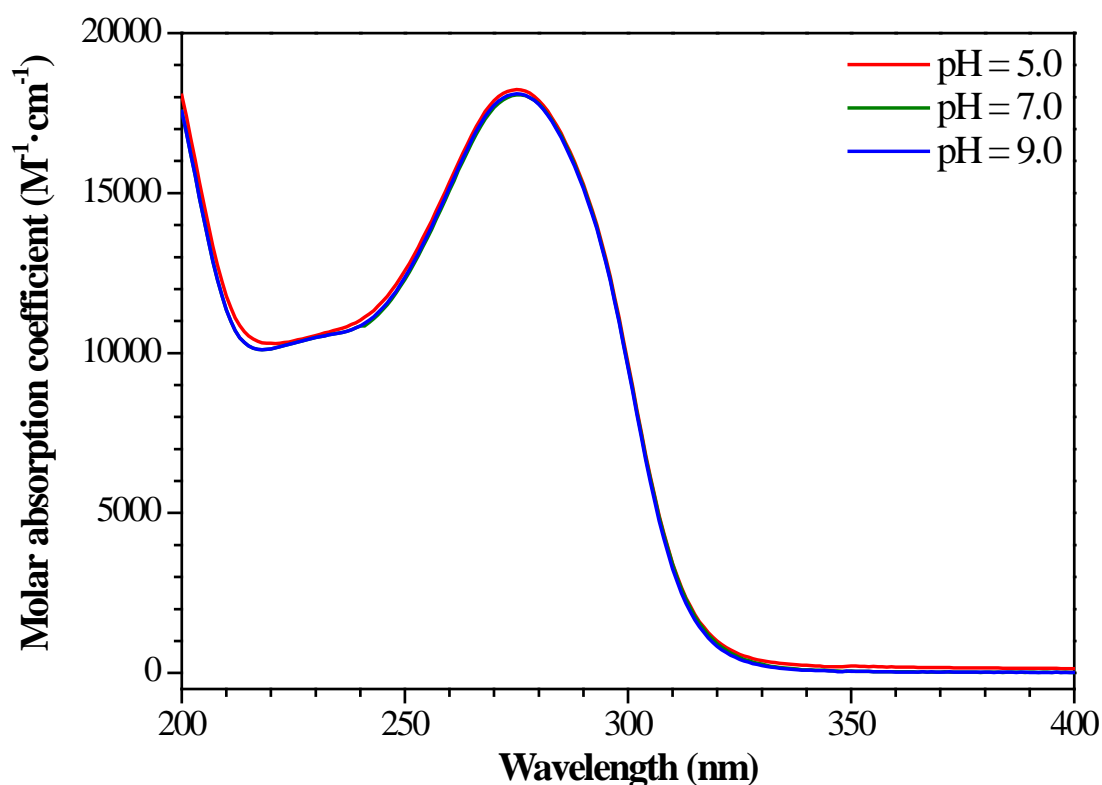
Χρόνος (min)	Διαλύτης A (%)	Διαλύτης B (%)
0	10	90
1	10	90
7	20	80
8	20	80
8,1	10	90
10	10	90

Με βάση την παραπάνω αναλυτική μέθοδο βρέθηκε ότι ο χρόνος συγκράτησης (t_R) της cefuroxime ήταν 5 min, ενώ το όριο ανίχνευσης (limit of detection, LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ) ήταν 0,011 μmol/L (4,78 μg/L) και 0,034 μmol/L (15,2 μg/L), αντίστοιχα.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1. Φάσμα απορρόφησης της cefuroxime σε διάφορες τιμές pH

Αρχικά μετρήθηκε το φάσμα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων της cefuroxime σε διάφορες τιμές pH. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα της cefuroxime σε κατάλληλα ρυθμιστικά διαλύματα φωσφορικού οξέος τα οποία είχαν την επιθυμητή τιμή pH και στη συνέχεια λήφθηκαν τα φάσματα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.1.

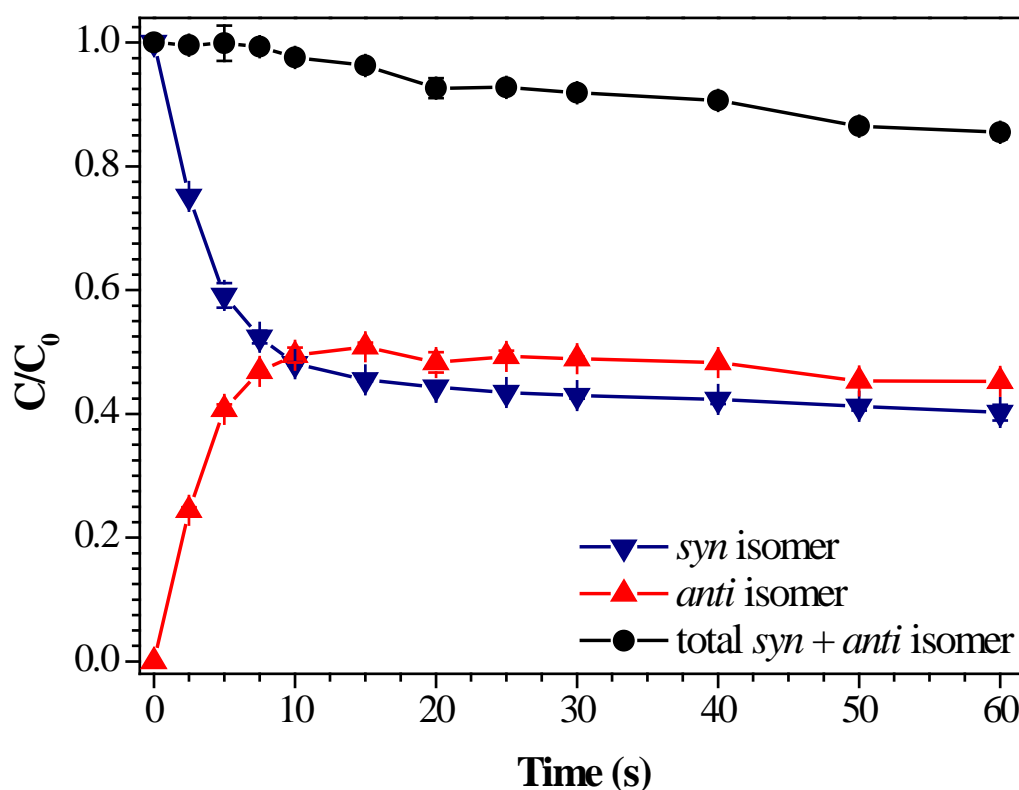


Σχήμα Γ.1. Φάσματα απορρόφησης της cefuroxime σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα διαφόρων τιμών pH.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.1, η cefuroxime απορροφά ισχυρά σε μήκη κύματος κάτω από τα περίπου 330 nm και εμφανίζει μία κορυφή απορρόφησης στα 275 nm. Επιπλέον, βρέθηκε ότι κατά τη μεταβολή του pH του διαλύματος από 5,0 έως 9,0 το φάσμα απορρόφησης της cefuroxime παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο, γεγονός το οποίο δείχνει ότι το pH του διαλύματος δεν επηρεάζει το φάσμα απορρόφησης της cefuroxime στο παραπάνω εύρος τιμών.

Γ.2. Φωτόλυση υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, χωρίς όμως την παρουσία καταλύτη. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκε ένα υδατικό διάλυμα cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) σε ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 7$ και το διάλυμα ακτινοβολήθηκε με τον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας για 60 min. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα στα οποία μετρήθηκε η συγκέντρωση της cefuroxime και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.2.

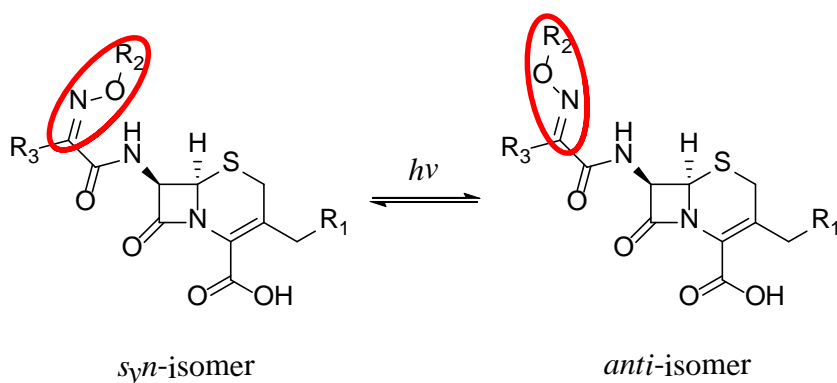


Σχήμα Γ.2. Φωτόλυση της cefuroxime σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) και $\text{pH}=7$.

Επίσης, μετρήθηκε η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) του διαλύματος και βρέθηκε ότι αυτή παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη μετά από 60 min ακτινοβολήσης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα ελέγχου με ανάδευσης υδατικού διαλύματος της cefuroxime στο σκοτάδι και βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της ουσίας παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη μετά από 60 min ανάδευση στο σκοτάδι.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτόλυσης μπορούν να εξηγηθούν ως εξής: όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ3, οι κεφαλοσπορίνες (συμπεριλαμβανομένης της cefuroxime) οι οποίες

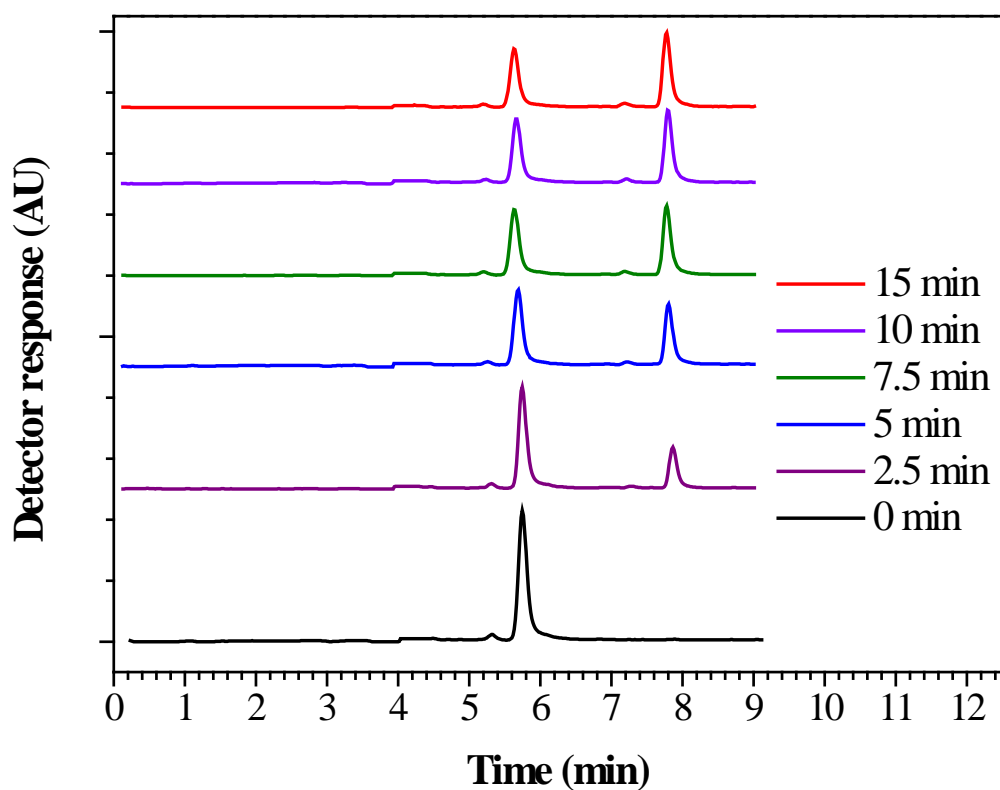
φέρουν αλκοξυ-ίμινο ομάδα, $R_2O-N=C$, στην πλευρική αλυσίδα η οποία βρίσκεται στη θέση 7 του Δ^3 -κεφεμικού δακτυλίου (Δ^3 -cephem ring), υπάρχουν σε δύο γεωμετρικά ισομερή, τα οποία ονομάζονται *syn* και *anti* ισομερές, αντίστοιχα. Στο *syn* γεωμετρικό ισομερές, η ακλόξυ ομάδα, R_2O- , η οποία είναι ενωμένη με το άτομο του αζώτου του διπλού δεσμού, βρίσκεται προς την ίδια μεριά του διπλού δεσμού με τον υποκαταστάτη του ατόμου άνθρακα ο οποίος έχει τη μεγαλύτερη προτεραιότητα ως προς την αρίθμηση, δηλαδή την καρβονυλική ομάδα, ενώ στο *anti* ισομερές βρίσκεται στην αντίθετη.



Σχήμα Γ.3. Χημικές δομές των γεωμετρικών ισομερών των κεφαλοσπορινών: *syn*-isomer και *anti*-isomer.

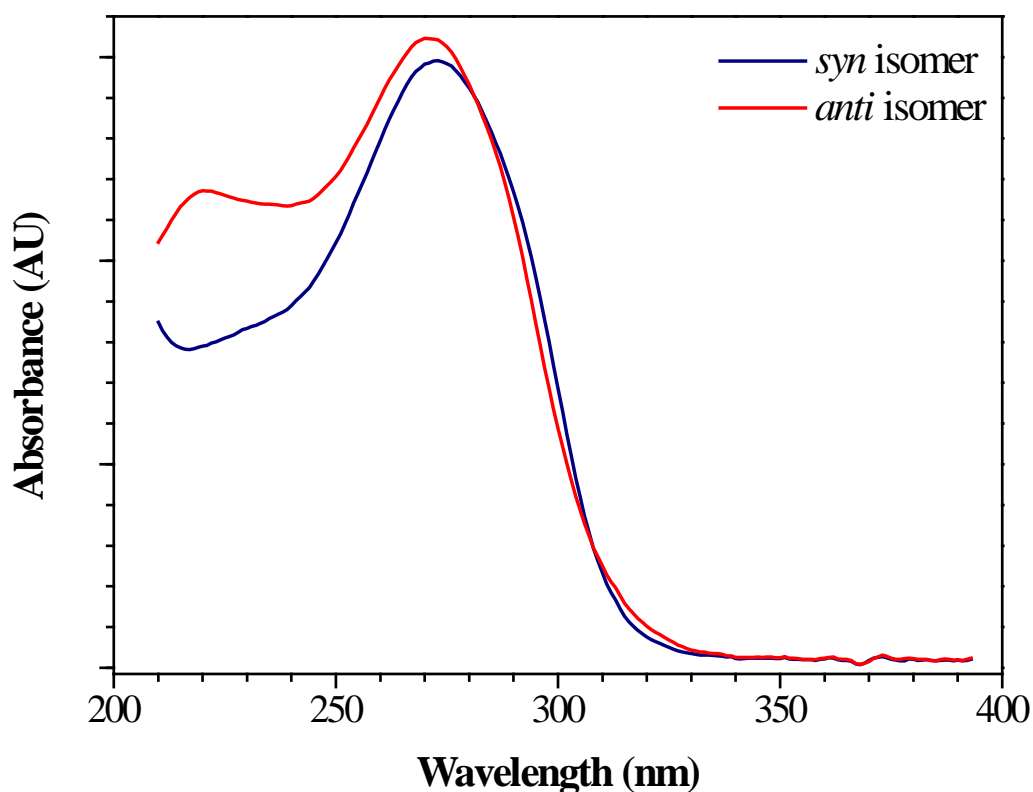
Οι κεφαλοσπορίνες οι οποίες διατίθενται στο εμπόριο ως αντιβιοτικά βρίσκονται με την μορφή του *syn* γεωμετρικού ισομερούς, μια και το *anti* ισομερές εμφανίζει πολύ μικρότερη δραστηριότητα ως αντιβιοτικό (Lerner et al., 1988). Επίσης, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι οι κεφαλοσπορίνες ή άλλα αντίστοιχα αντιβιοτικά τα οποία φέρουν την εν λόγω αλκοξυ-ίμινο ομάδα μπορούν να υποστούν φωτοχημική ισομερίωση από το *syn* στο *anti* ισομερές και αντίστροφα, κατά την ακτινοβόλησή τους με υπεριώδη ακτινοβολία, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.3 (Lerner et al., 1988, Fabre et al., 1992, Fabre et al., 1994). Αξίζει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι η *syn-anti* ισομερίωση είναι μία αντιστρεπτή διεργασία.

Πράγματι, στην παρούσα εργασία παρατηρήθηκε ότι στα πρώτα δείγματα τα οποία λήφθηκαν κατά την ακτινοβόληση με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία του υδατικού διαλύματος της cefuroxime εμφανίστηκε μία έντονη κορυφή στα χρωματογραφήματα των δειγμάτων, η οποία θεωρήθηκε ότι ανήκει στο *anti* ισομερές της cefuroxime. Στο Σχήμα Γ.4 δίνονται τα χρωματογραφήματα για τα δείγματα τα οποία ελήφθησαν στα πρώτα 15 min κατά την ακτινοβόληση υδατικού διαλύματος cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,5 mg/L (3,34 $\mu\text{mol/L}$) και σε pH = 7. Το *syn* ισομερές της cefuroxime αντιστοιχεί στην κορυφή η οποία εμφανίζεται σε χρόνο συγκράτησης 5,8 s, ενώ η κορυφή σε χρόνο συγκράτησης 7,9 s θεωρήθηκε ότι ανήκει στο *anti* ισομερές της cefuroxime.



Σχήμα Γ.4. Χρωματογραφήματα δειγμάτων τα οποία ελήφθησαν στα πρώτα 15 min κατά την ακτινοβόληση με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία υδατικού διαλύματος cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) σε pH = 7.

Επιπλέον, στο Σχήμα Γ.5 φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης των ουσιών οι οποίες αντιστοιχούν στους χρόνους συγκράτησης 5,8 s και 7,9 s στο χρωματογράφημα το οποίο αντιστοιχεί στα 10 min ακτινοβόλησης υδατικού διαλύματος cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) και σε pH = 7. Όπως φαίνεται, οι δύο ουσίες οι οποίες εκλύονται στους παραπάνω χρόνους εμφανίζουν παραπλήσια ή σχεδόν ταυτόσημα φάσματα απορρόφησης, γεγονός το οποίο συνηγορεί στο ότι πρόκειται για τα γεωμετρικά ισομερή *syn*-cefuroxime και *anti*-cefuroxime, αντίστοιχα.

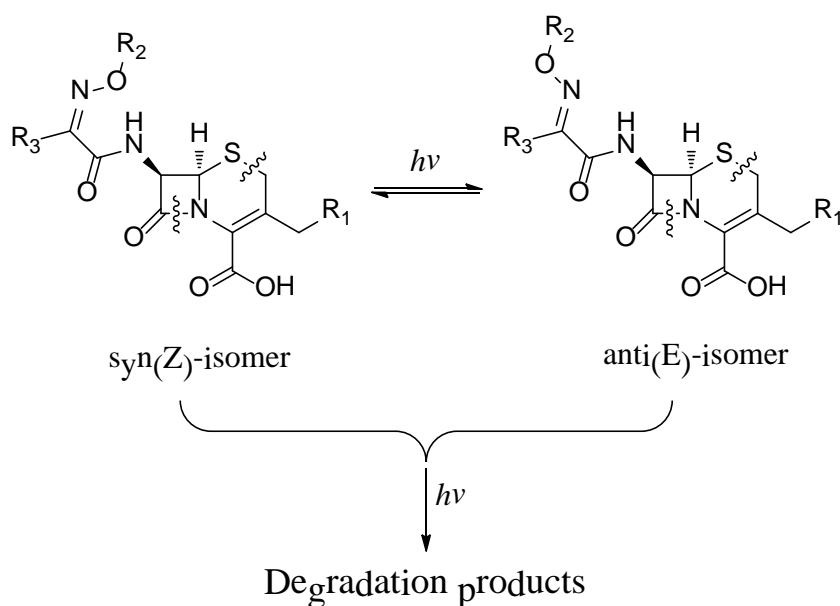


Σχήμα Γ.5. Φάσματα απορρόφησης των ουσιών οι οποίες αντιστοιχούν στους χρόνους συγκράτησης 5,8 s και 7,9 s στο χρωματογράφημα το οποίο αντιστοιχεί στα 10 min ακτινοβολήσης υδατικού διαλύματος cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) και σε pH = 7.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, υποτέθηκε ότι αφού το φάσμα απορρόφησης των δύο ισομερών είναι παραπλήσιο, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιες καμπύλες βαθμονόμησης για τον ποσοτικό προσδιορισμό και των δύο ισομερών. Με βάση αυτή την υπόθεση, υπολογίστηκε ποσοτικά η συγκέντρωση και των δύο ισομερών για τα δείγματα που λήφθηκαν στους διάφορους χρόνους ακτινοβολήσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.2. Όπως φαίνεται, η συγκέντρωση του *syn* ισομερούς της cefuroxime (δηλαδή της εμπορικά διαθέσιμης μορφής της ουσίας) μειώνεται σχετικά γρήγορα κατά τα πρώτα 15 min ακτινοβολήσης, ενώ στη συνέχεια η μείωση της συγκέντρωσης ακολουθεί ένα σχετικά πιο αργό ρυθμό. Πράγματι, η μείωση της συγκέντρωσης του *syn* ισομερούς ήταν περίπου 45% κατά τα πρώτα 15 min ακτινοβολήσης, ενώ μετά από 60 min ακτινοβολήσης η συγκέντρωση είχε μειωθεί περίπου στο 40%. Ταυτόχρονα, η συγκέντρωση του *anti* ισομερούς της cefuroxime αυξάνεται κατά τα πρώτα 15 min ακτινοβολήσης και ανέρχεται περίπου στο 51% της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια σχετικά μικρή μείωση της

συγκέντρωσης του και μετά από 60 min ακτινοβολήσης η συγκέντρωσή του ήταν περίπου το 45% της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.2, η συνολική συγκέντρωση των δύο ισομερών της cefuroxime εμφανίζει μια σχετικά αργή μείωση και μετά από 60 min ακτινοβολήσης με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία η μείωση της συνολικής συγκέντρωσης των δύο ισομερών ήταν περίπου 15%.

Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι κατά την ακτινοβολήση υδατικού διαλύματος του *syn* ισομερούς της cefuroxime λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δύο φωτοχημικές μετατροπές, οι οποίες είναι: (α) η φωτοχημική μετατροπή του *syn*-ισομερούς προς το *anti*-ισομερές και (β) η φωτοχημική διάνοιξη του β-λακταμικού και του Δ³-κεφεμικού δακτυλίου και των δύο ισομερών, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.6.



Σχήμα Γ.6. Φωτοχημική διάσπαση των κεφαλοσπορινών υπό την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας.

Πράγματι, όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, οι ενώσεις οι οποίες έχουν στο μόριό τους β-λακταμικό δακτύλιο και Δ³-κεφεμικό δακτύλιο μπορούν να υποστούν διάνοιξη του δακτυλίου στις θέσεις που απεικονίζονται στο Σχήμα Γ.6 υπό την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας (Fisher, 1968, Maki and Sako, 1977, Lerner et al., 1988). Κατά συνέπεια, η σχετικά γρήγορη μείωση της συγκέντρωσης του *syn* ισομερούς, η οποία παρατηρείται κατά τα πρώτα 15 min ακτινοβολήσης, οφείλεται στη φωτοχημική του μετατροπή προς το *anti* ισομερές, ενώ ταυτόχρονα η συγκέντρωση του *anti*-ισομερούς αυξάνεται. Μετά τα πρώτα 15 min ακτινοβολήσης επέρχεται μια ψευδο-σταθερή κατάσταση, όπου πλέον έχει επιτευχθεί χημική ισορροπία μεταξύ των δύο ισομερών μορφών της cefuroxime. Ταυτόχρονα με την αντίδραση φωτοχημικής ισομερίωσης, λαμβάνουν χώρα και φωτοχημικές αντιδράσεις διάνοιξης του β-λακταμικού και του Δ³-κεφεμικού δακτυλίου και των δύο ισομερών όπως φαίνεται στο Σχήμα

Γ.6, με αποτέλεσμα η συνολική συγκέντρωση και των δύο ισομερών να μειώνεται με ένα σχετικά αργό ρυθμό, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.2. Συμπερασματικά, μετά από 60 min ακτινοβολίας με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία απουσία καταλύτη, το συνολικό ποσοστό μείωσης της συγκέντρωσης και των δύο ισομερών, λόγω φωτοχημικών αντιδράσεων διάσπασης της cefuroxime, ήταν περίπου 15%. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης της cefuroxime σε διάφορες τιμές pH οι οποίες κυμαίνονταν από 4 έως 9 και βρέθηκε ότι η φωτόλυση της cefuroxime υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας δεν επηρεάζεται από το pH του διαλύματος, εντός του παραπάνω εύρους τιμών.

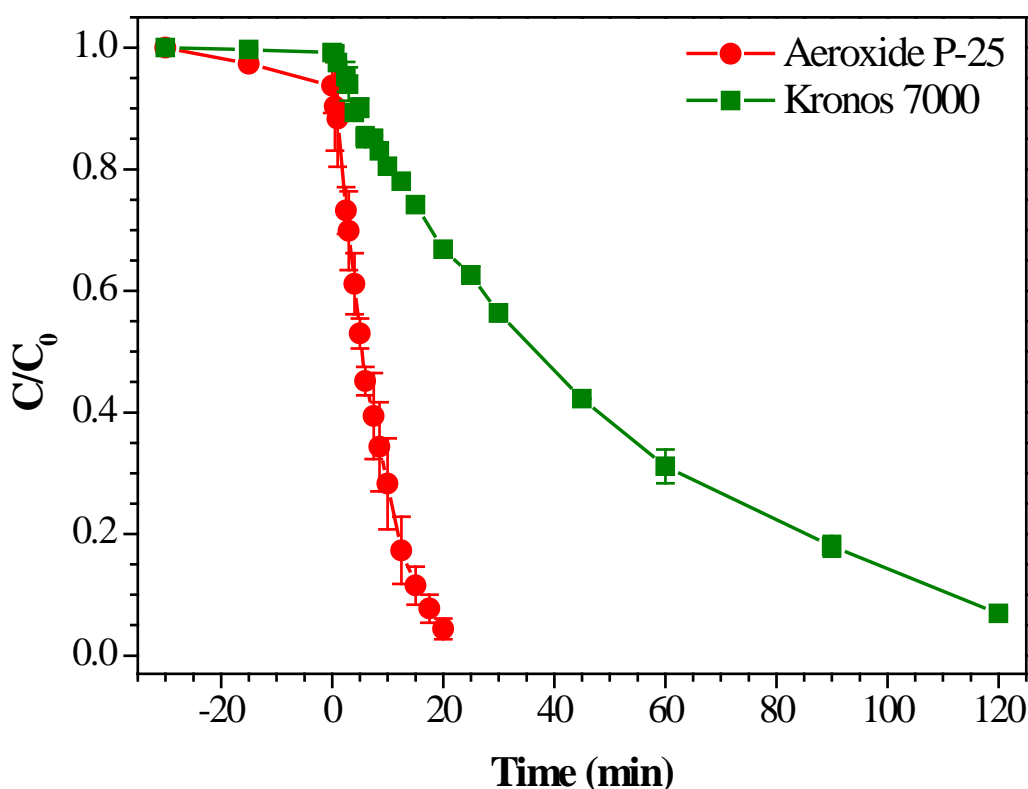
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι φωτοχημικές αυτές αντιδράσεις διάσπασης της cefuroxime υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας δεν διερευνήθηκαν περαιτέρω μια και κρίθηκε ότι η συνεισφορά τους στην ολική μετατροπή η οποία παρατηρείται κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση της ουσίας είναι πρακτικά αμελητέα.

Γ.3. Φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime: επιλογή του καταλύτη

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα προσρόφησης της cefuroxime στο σκοτάδι σε υδατικά διαλύματα παρουσία TiO_2 . Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκε ένα υδατικό διάλυμα cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) σε $\text{pH} = 7$ και προστέθηκε καταλύτης TiO_2 σε συγκέντρωση ίση με 250 mg/L και το μίγμα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα τα οποία αφού φυγοκεντρήθηκαν για την απομάκρυνση του καταλύτη, μετρήθηκε η συγκέντρωση της cefuroxime. Βρέθηκε ότι, μετά από 30 min ανάδευση στο σκοτάδι, η προσρόφηση της cefuroxime στην επιφάνεια του TiO_2 ήταν περίπου 7% και παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη κατά την περαιτέρω ανάδευση του μίγματος στο σκοτάδι. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης της ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη αποκαθίσταται σε περίπου 30 min. Με βάση το παραπάνω αποτέλεσμα, πριν από κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης, το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 min στο σκοτάδι ώστε να αποκατασταθεί κάθε φορά η ισορροπίας της προσρόφησης και μετά άναβε η λάμπα του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας για την πραγματοποίηση του πειράματος της φωτοκατάλυσης.

Κατόπιν, για την πραγματοποίηση των προκαταρκτικών πειραμάτων φωτοκατάλυσης για την επιλογή του καταλύτη, παρασκευάστηκε ένα υδατικό διάλυμα cefuroxime αρχικής συγκέντρωσης 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) σε $\text{pH} = 7$ και προστέθηκε καταλύτης TiO_2 σε συγκέντρωση ίση με 250 mg/L. Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση δύο εμπορικά διαθέσιμων φωτοκαταλυτών TiO_2 , συγκεκριμένα του καταλύτη Aeroxide-P25 και του καταλύτη Kronos 7000. Κάθε φορά, το μίγμα της

αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 min στο σκοτάδι και μετά άναψε η λάμπα για την πραγματοποίηση των πειραμάτων φωτοκατάλυσης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα από το μίγμα της αντίδρασης και αφού φυγοκεντρήθηκαν για την απομάκρυνση του καταλύτη, μετρήθηκε η συγκέντρωση της cefuroxime και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.7.



Σχήμα Γ.7. Φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime σε υδατικό διάλυμα σε pH = 7 παρουσία των φωτοκαταλυτών TiO₂ Aeroxide-P25 και Kronos 7000. Πειραματικές συνθήκες: [cefuroxime]₀ = 1,50 mg/L (3,36 μmol/L), [TiO₂] = 250 mg/L.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα Γ.7, η φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime παρουσία του καταλύτη Aeroxide-P25 TiO₂ προχώρησε σχετικά γρήγορα και μετά από 20 min ακτινοβολήσης το ποσοστό διάσπασης της ουσίας ήταν πάνω από 95%. Αντίθετα, όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο παραπάνω Σχήμα, στην περίπτωση του καταλύτη Kronos 7000 TiO₂, η ταχύτητα φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime ήταν αισθητά μικρότερη και απαιτήθηκαν 120 min ακτινοβολήσης ώστε το ποσοστό διάσπασης της ουσίας να υπερβεί το 90%. Ο καταλύτης Kronos 7000 TiO₂, σύμφωνα με τα στοιχεία της εταιρείας η οποία τον παράγει, περιέχει στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂ προσμίξεις διαφόρων αμετάλλων στοιχείων, όπως άνθρακα και θείο, οι οποίες τον καθιστούν δραστικό στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

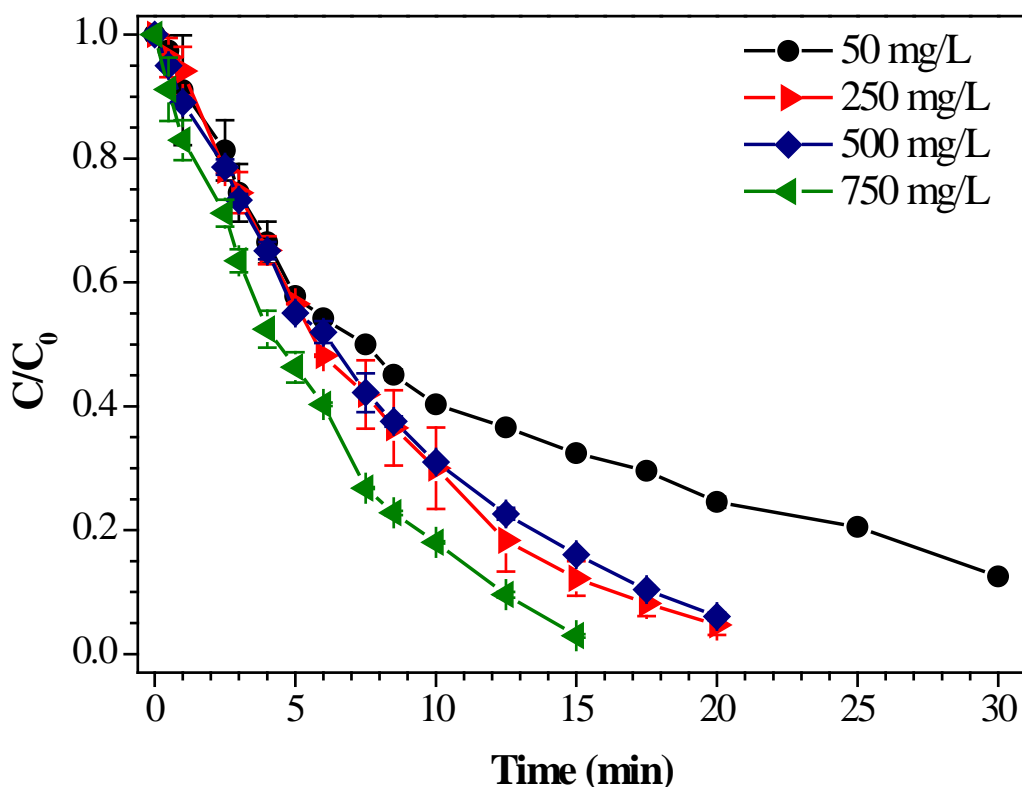
Αντίθετα, ο καταλύτης Aeroxide-P25 TiO_2 είναι δραστικός μόνο στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος σε μήκη κύματος κάτω από τα περίπου 390 nm.

Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων φωτοκατάλυσης εκπέμπει προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία η οποία περιέχει 5,3% UVA ακτινοβολία (δηλαδή ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 320 και 400 nm) και 0,1% UVB ακτινοβολία (δηλαδή ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 280 και 320 nm). Η υπεριώδης αυτή ακτινοβολία αυτή είναι ικανή να διεγείρει τον καταλύτη Aeroxide-P25 TiO_2 , γεγονός το οποίο αποδεικνύεται ξεκάθαρα με βάση τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα Γ.7. Είναι αξιοσημείωτο ότι παρά το γεγονός ότι ο καταλύτης Kronos 7000 TiO_2 είναι δραστικός στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, η οποία ως γνωστόν αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (για την ακρίβεια ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας εκπέμπει το 54,7% της ακτινοβολίας του στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος), η δραστικότητά του υστερεί σε σχέση με τον καταλύτη Aeroxide-P25 TiO_2 , ο οποίος όπως αναφέρθηκε, είναι δραστικός μόνο στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, η οποία περιέχεται σε πολύ μικρότερο ποσοστό στην προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία (συνολικά αποτελεί το 5,4%). Η αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστικότητα του καταλύτη Aeroxide-P25 TiO_2 , σε σύγκριση με άλλους φωτοκαταλύτες TiO_2 , έχει διαπιστωθεί σε πάρα πολλές μελέτες οι οποίες αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αποδίδεται στην κρυσταλλική δομή του καταλύτη (Scanlon et al., 2013). Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος, ο καταλύτης Aeroxide-P25, σύμφωνα με τα στοιχεία της εταιρείας η οποία τον παράγει, αποτελείται από μίγμα των κρυσταλλικών μορφών ανατάσης και ρουτιλίου σε αναλογία 3:1. Η ύπαρξη του μίγματος αυτών των κρυσταλλικών μορφών μειώνει την ταχύτητα επανασυνδυασμού των οπών και των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας του καταλύτη σε σύγκριση με άλλους καταλύτες TiO_2 οι οποίοι αποτελούνται μόνο από την κρυσταλλική μορφή της ανατάσης (Scanlon et al., 2013), όπως ο καταλύτης Kronos 7000. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, όλα τα περαιτέρω πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του καταλύτη TiO_2 Aeroxide-P25.

Γ.4. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη

Σε περαιτέρω πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα σε pH = 7, διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση της ουσίας. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα με αρχική συγκέντρωση cefuroxime ίση με 1,50 mg/L (3,36 $\mu\text{mol/L}$) σε pH = 7, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 50 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L και 750 mg/L. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων

αυτών φαίνονται στο Σχήμα Γ.8, όπου φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της cefuroxime ως προς τη συγκέντρωση της ουσίας τη χρονική στιγμή μηδέν, δηλαδή μετά την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης. Αξίζει να τονιστεί ότι το ποσοστό προσρόφησης ήταν σχετικά μικρό και σε όλες τις περιπτώσεις κυμάνθηκε από 4% έως 10%.



Σχήμα Γ.8. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: $[cefuroxime]_0 = 1,50 \text{ mg/L}$ ($3,36 \text{ } \mu\text{mol/L}$), $\text{pH} = 7$, $[\text{TiO}_2] = 50 \text{ mg/L}, 250 \text{ mg/L}, 500 \text{ mg/L}, 750 \text{ mg/L}$.

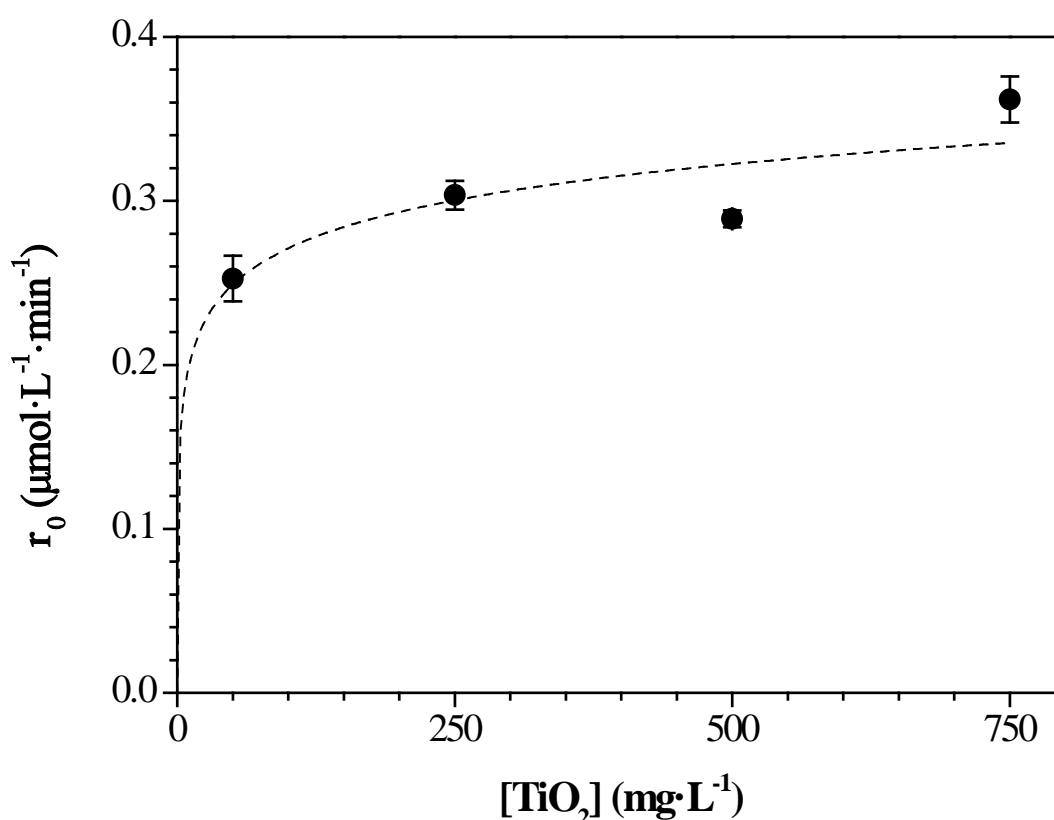
Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.1 φαίνονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη, ενώ στο Σχήμα Γ.9 φαίνεται η μεταβολή της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Οι αρχικές αυτές ταχύτητες υπολογίστηκαν προσαρμόζοντας ένα πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού στα πειραματικά αποτελέσματα και υπολογίζοντας την παράγωγο του πολυωνύμου τη χρονική στιγμή μηδέν. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής συσχέτισης του εκάστοτε πολυωνύμου ήταν μεγαλύτερος του 0,98.

Όπως φαίνεται, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μέχρι τα 250 mg/L, και πρακτικά σταθεροποιείται στα 500

mg/L, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime.

Πίνακας Γ.1. Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της κεφουροξίμης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: [cefuroxime]₀ = 1,50 mg/L (3,36 μmol/L), pH = 7.

[TiO ₂], mg/L	r ₀ , μmol/(L·min)
50	0,2527
250	0,3035
500	0,2892
750	0,3619



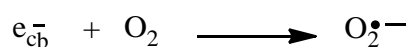
Σχήμα Γ.9. Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: [cefuroxime]₀ = 1,50 mg/L (3,36 μmol/L), pH = 7. Η διακεκομμένη γραμμή έχει σχεδιαστεί για εποπτικούς λόγους.

Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι αναμενόμενη, αφού πρόκειται για μία ετερογενή διεργασία και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη τόσο αυξάνεται το ποσοστό της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από τον καταλύτη με συνέπεια να αυξάνεται και η απόδοση της διεργασίας. Ωστόσο, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σταθεροποιήθηκε στα περίπου 500 mg/L TiO₂.

Η συγκέντρωση του καταλύτη πάνω από την οποία παρατηρείται σταθεροποίηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η γεωμετρία του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της υπό μελέτη ουσίας, καθώς επίσης και το μήκος κύματος και η ένταση της ακτινοβολίας. Αντιστοιχεί στη συγκέντρωση εκείνη στην οποία όλα τα σωματίδια του καταλύτη είναι πλήρως εκτεθειμένα στην προσπίπτουσα ακτινοβολία. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη παρατηρείται το φαινόμενο της σκίασης (screening effect), όπου η επιπλέον ποσότητα του καταλύτη προκαλεί σκίαση των σωματιδίων του καταλύτη, με αποτέλεσμα η προσπίπτουσα ακτινοβολία να μην μπορεί να διεισδύσει αποτελεσματικά εντός του υδατικού αιωρήματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας να φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και να παραμένει πρακτικά σταθερή κατά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη η απόδοση της διεργασίας μειώνεται (Herrmann, 2010). Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, επιλέχθηκε ως βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη τα 500 mg/L και όλα τα περαιτέρω πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης της κεφουροξίμης πραγματοποιήθηκαν στη συγκέντρωση αυτή.

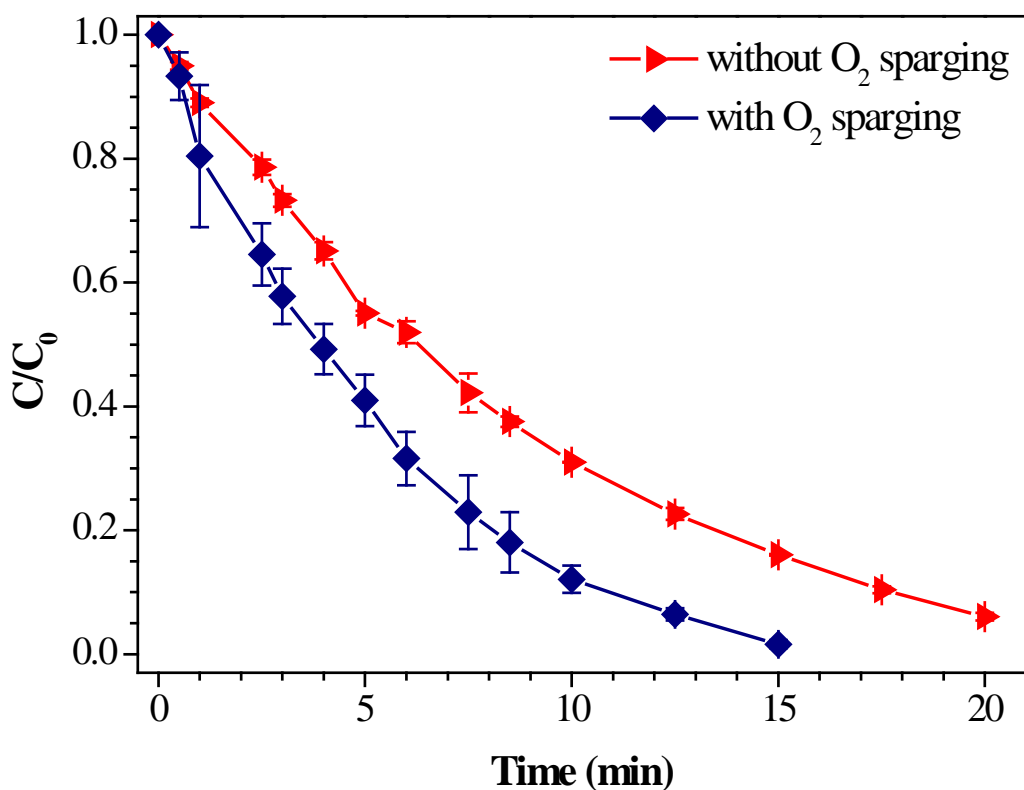
Γ.5. Επίδραση της διαβίβασης οξυγόνου

Όλα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης. Ωστόσο, ο αντιδραστήρας ήταν ανοικτός και σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, με αποτέλεσμα να υπάρχει διαλυμένο οξυγόνο στο μίγμα της αντίδρασης. Η παρουσία του διαλυμένου οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης συνεισφέρει στην παγίδευση των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους του καταλύτη, τα οποία προκύπτουν κατά την ακτινοβόληση του υδατικού αιωρήματος του καταλύτη, όπως εξηγήθηκε αναλυτικά στο μηχανισμό της διεργασίας. Η αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Η παραπάνω αντίδραση είναι σημαντική για την αποτελεσματικότητα της όλης φωτοκαταλυτικής διεργασίας για δύο κυρίως λόγους: (i) ελαχιστοποιείται η ανεπιθύμητη επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων και (ii) σχηματίζονται επιπλέον οξυγονούχες ελεύθερες ρίζες οι οποίες συνεισφέρουν στην οξείδωση των οργανικών ρύπων.

Με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της διαβίβασης οξυγόνου στην πορεία της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε ένα επιπλέον πείραμα με συνεχή διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης με ροή 0,5 L/min, και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.10, όπου φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της cefuroxime ως προς τη συγκέντρωση της ουσίας τη χρονική στιγμή μηδέν, δηλαδή μετά την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης. Σε κάθε περίπτωση, το ποσοστό προσρόφησης ήταν σχετικά μικρό και κυμάνθηκε από 4% έως 8%.

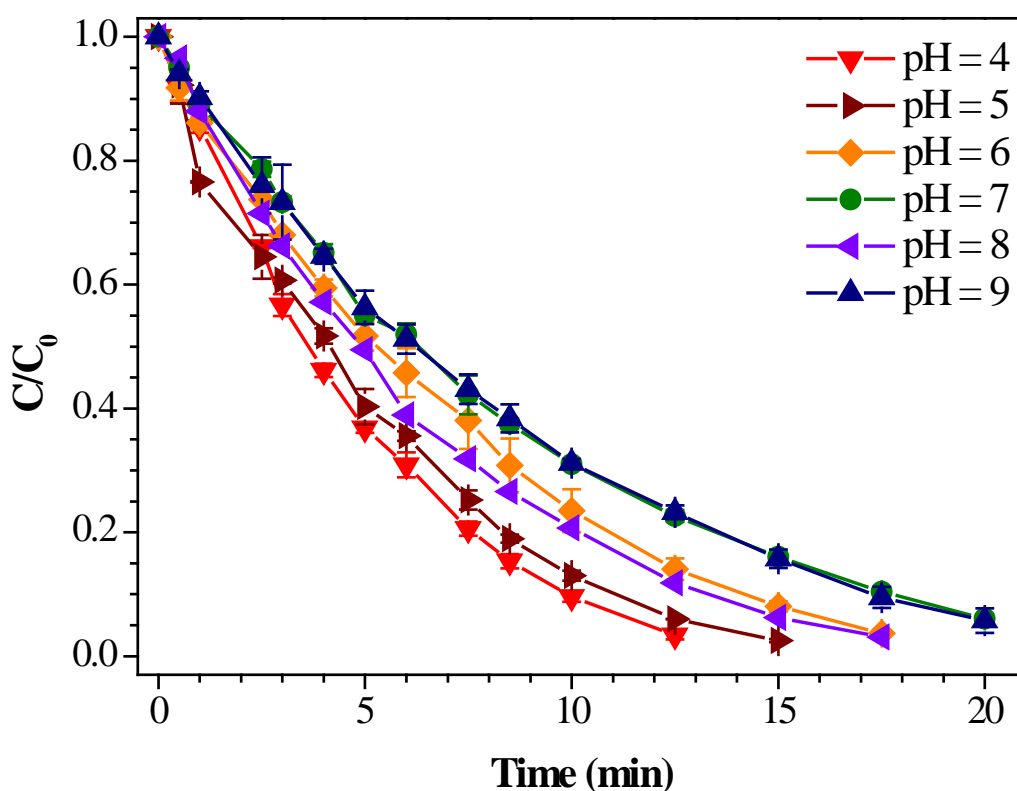


Σχήμα Γ.10. Επίδραση της συνεχούς διαβίβασης οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: pH = 7, [TiO₂] = 500 mg/L, [cefuroxime]₀ = 1,50 mg/L (3,36 μmol/L).

Όπως φαίνεται, η συνεχής διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης επιφέρει μία ελαφριά αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης και μετά από 15 min ακτινοβολήση η συγκέντρωση της ουσίας είχε μειωθεί σχεδόν κατά 99%. Όμως, κρίθηκε ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου ήταν αρκετή για να πραγματοποιηθεί η φωτοκαταλυτική οξείδωση, ενώ η τυχόν μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου λόγω κατανάλωσης του σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση αναπληρώνεται από την διάλυση επιπλέον οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Επιπλέον, το γεγονός αυτό ενδεχομένως υποδεικνύει ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση της cefuroxime δεν οφείλεται αποκλειστικά στις οξυγονούχες ελεύθερες ρίζες, αλλά συνεισφέρουν ενδεχομένως καθοριστικά και οι οπές της ζώνης σθένους του καταλύτη. Σε κάθε περίπτωση, κρίθηκε ότι η συνεχής διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης δεν επιφέρει κάποια δραστηκή βελτίωση στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και ως εκ τούτου, όλα τα περαιτέρω πειράματα πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη συνεχή διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης.

Γ.6. Επίδραση του pH του διαλύματος

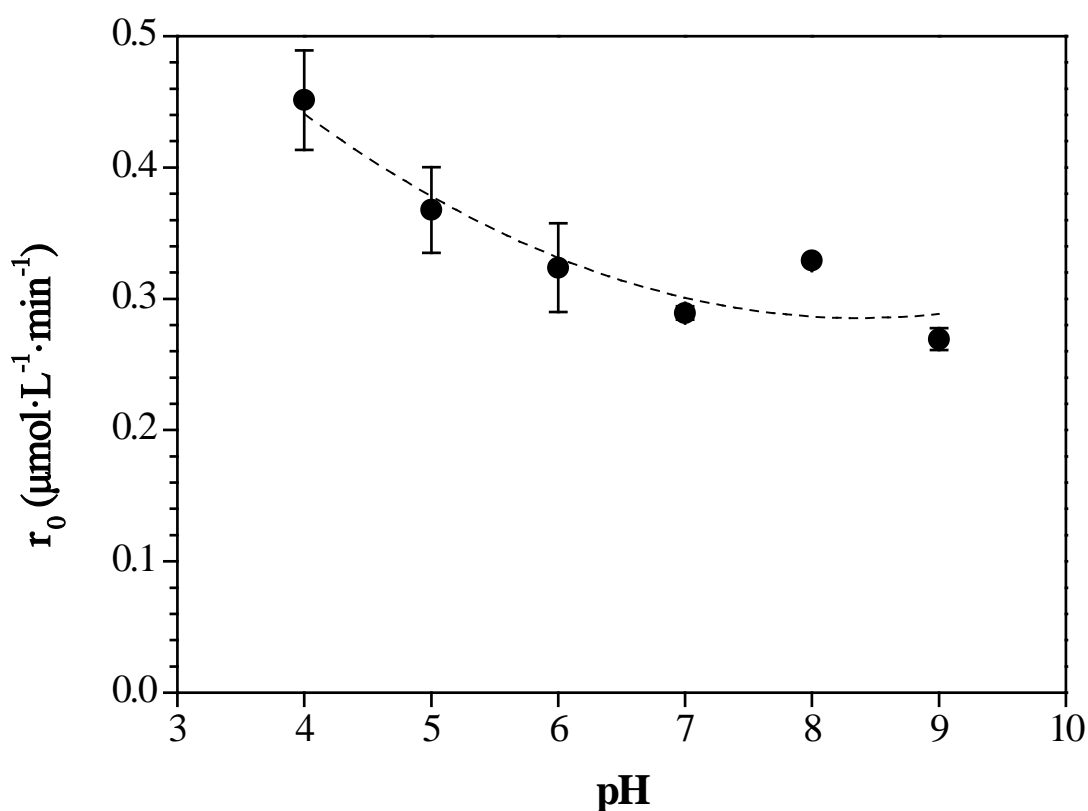
Όπως αναφέρθηκε ήδη, όλα τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε $\text{pH} = 7$, το οποίο διατηρήθηκε σταθερό με την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 1 mmol/L . Με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση του pH του διαλύματος στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω πειράματα με μεταβολή του pH του διαλύματος και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.11, όπου φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της cefuroxime ως προς τη συγκέντρωση της ουσίας τη χρονική στιγμή μηδέν, δηλαδή μετά την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης. Όπως αναφέρθηκε ήδη, το ποσοστό προσρόφησης ήταν σχετικά μικρό και σε όλες τις περιπτώσεις κυμάνθηκε από 2% έως 7%. Επίσης, οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης φαίνονται στον Πίνακα Γ.2, ενώ η αντίστοιχη γραφική παράσταση της μεταβολής της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης συναρτήσει του pH του διαλύματος φαίνεται στο Σχήμα 12. Στα επιπλέον αυτά πειράματα, το pH διατηρήθηκε σταθερό με την προσθήκη κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 1 mmol/L .



Σχήμα Γ.11. Επίδραση του pH του διαλύματος στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{cefuroxime}]_0 = 1,50 \text{ mg/L}$ ($3,36 \text{ } \mu\text{mol/L}$), $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$.

Πίνακας Γ.2. Επίδραση του pH του διαλύματος στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της κεφουροξίμης. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{cefuroxime}]_0 = 1,50 \text{ mg/L}$ ($3,36 \text{ }\mu\text{mol/L}$), $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$.

pH	$r_0, \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$
4	0,4513
5	0,3677
6	0,3237
7	0,2892
8	0,3291
9	0,2692



Σχήμα Γ.12. Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime συναρτήσει του pH του διαλύματος. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{cefuroxime}]_0 = 1,50 \text{ mg/L}$ ($3,36 \text{ }\mu\text{mol/L}$), $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$. Η διακεκομμένη γραμμή έχει σχεδιαστεί για εποπτικούς λόγους.

Όπως φαίνεται, η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης και η εν γένει απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται ελαφρώς σε όξινες τιμές pH. Για παράδειγμα, σε $\text{pH} = 4$ η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης βρέθηκε ίση με $0,4513 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, ενώ σε $\text{pH} = 5$ και $\text{pH} = 6$ μειώνεται στα $0,3677 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ και $0,3237 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, αντίστοιχα. Περαιτέρω αύξηση

του pH του διαλύματος από 7 σε 9 δεν προκαλεί κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης.

Γ.7. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime

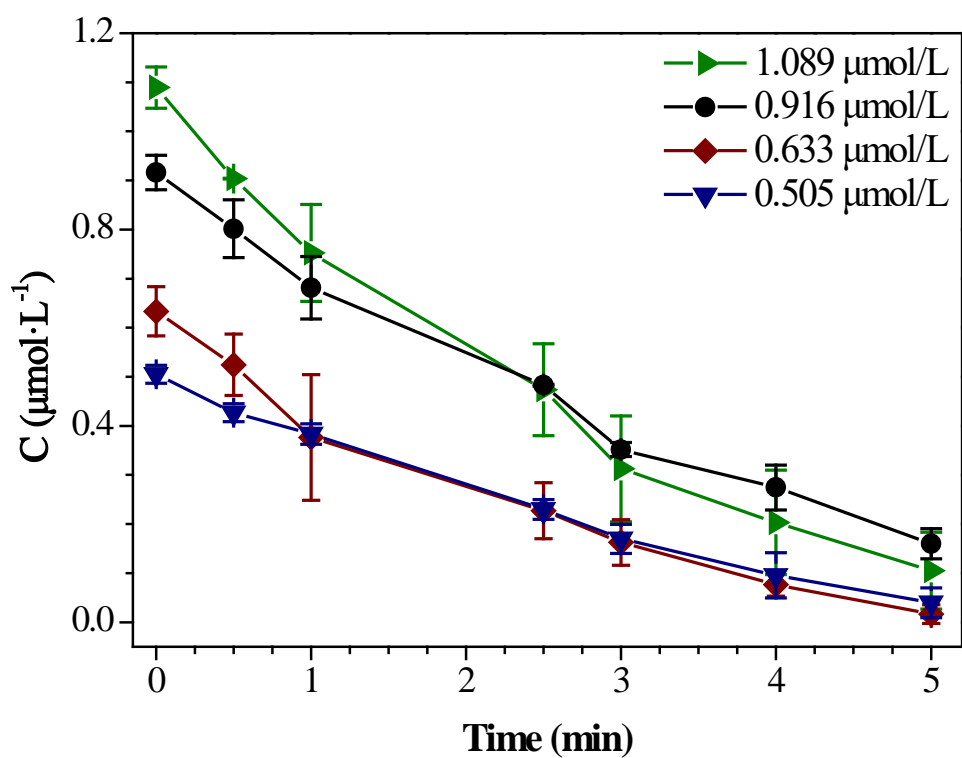
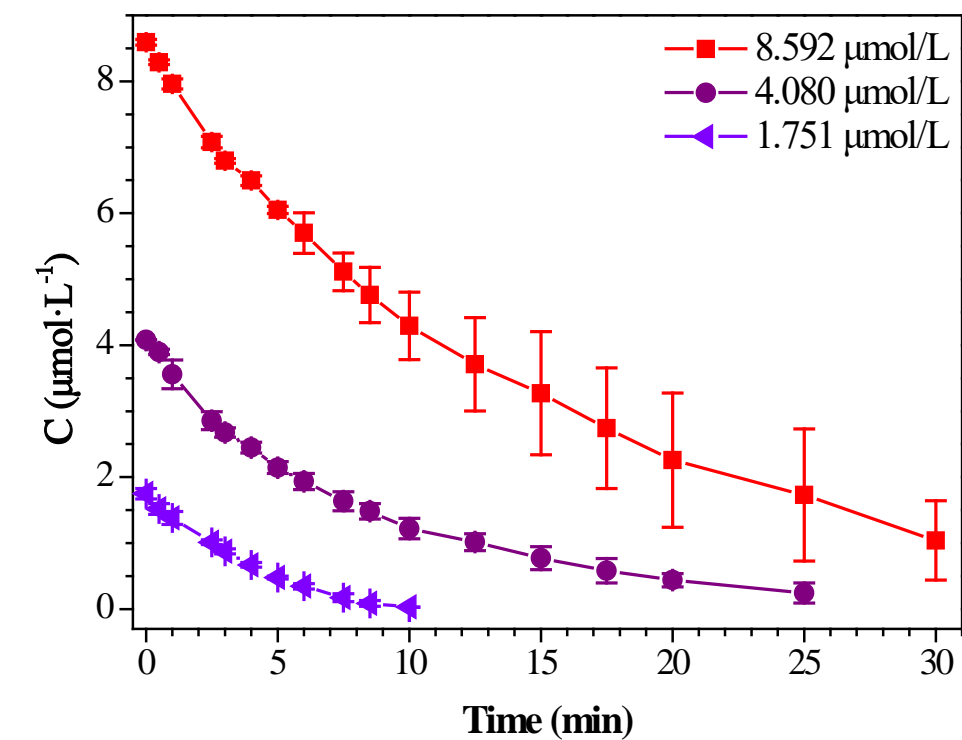
Σε περαιτέρω πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του καταλύτη. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα σε pH = 7 και συγκέντρωση καταλύτη ίση με 500 mg/L, ενώ η συγκέντρωση της cefuroxime μεταβλήθηκε από 0,226 mg/L (0,505 $\mu\text{mol/L}$) έως 3,835 mg/L (8,592 $\mu\text{mol/L}$). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στο Σχήμα Γ.13.

Επιπλέον, στον παρακάτω Πίνακα Γ.3 συνοψίζονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime συναρτήσει της συγκέντρωσης ισορροπίας της cefuroxime. Οι αρχικές αυτές ταχύτητες υπολογίστηκαν προσαρμόζοντας ένα πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού στα πειραματικά αποτελέσματα και υπολογίζοντας την παράγωγο του πολυωνύμου τη χρονική στιγμή μηδέν. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής συσχέτισης του εκάστοτε πολυωνύμου ήταν μεγαλύτερος του 0,99. Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις το πολυώνυμο έδινε με πολύ μεγάλη ακρίβεια την εκάστοτε συγκέντρωση ισορροπίας της cefuroxime.

Πίνακας Γ.3. Κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: pH = 7, $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$.

$C_{\text{eq}}, \mu\text{mol/L}$	$r_0, \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$
0,505	0,127
0,633	0,207
0,916	0,228
1,089	0,325
1,751	0,348
4,080	0,493
8,592	0,589

Όπως φαίνεται, η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime αυξάνεται από 0,127 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ σε 0,589 $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime από 0,505 $\mu\text{mol/L}$ σε 8,592 $\mu\text{mol/L}$.



Σχήμα Γ.13. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της cefuroxime στη φωτοκαταλυτική της διάσπαση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$.

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν με βάση το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood (Herrmann, 2010). Σύμφωνα με το κινητικό αυτό μοντέλο, η αρχική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης μιας ουσίας δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (1):

$$r_0 = k_r \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (1)$$

όπου:

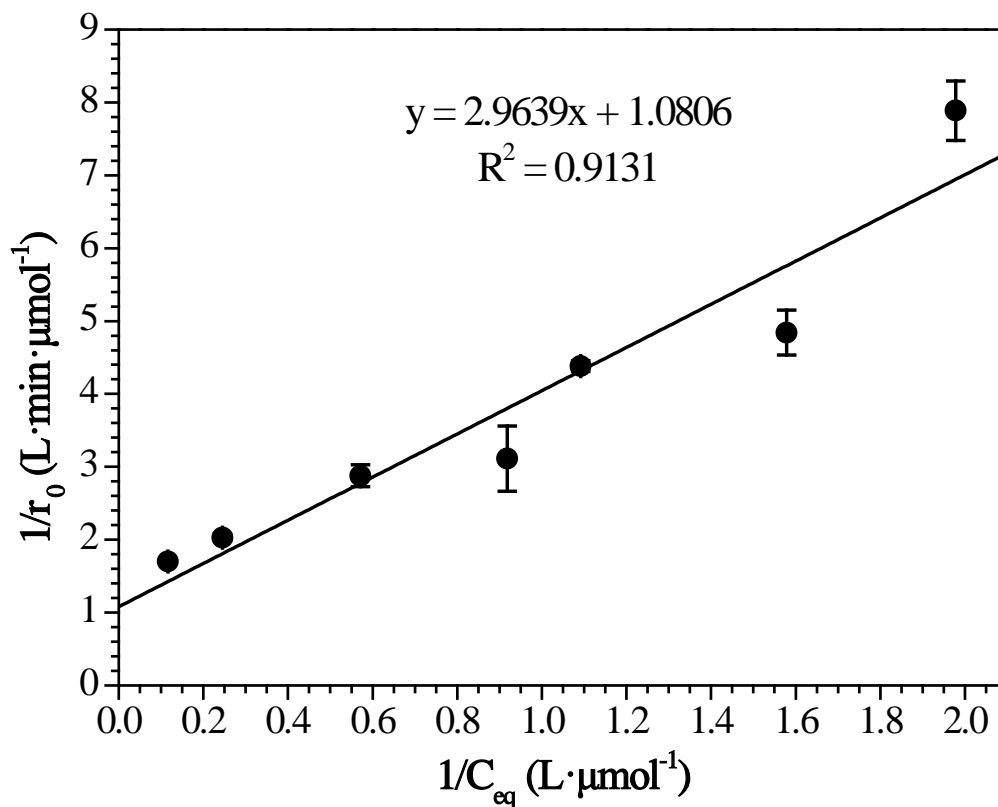
- r_0 είναι η αρχική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime, εκφρασμένη σε $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$
- C_{eq} είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της cefuroxime μετά την προσθήκη του καταλύτη και πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης, εκφρασμένη σε $\mu\text{mol}/\text{L}$
- K είναι η σταθερά προσρόφησης της cefuroxime στην επιφάνεια του καταλύτη, εκφρασμένη σε $\text{L}/\mu\text{mol}$
- k_r είναι η σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime, εκφρασμένη σε $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

Για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών K και k_r ακολουθήθηκαν δύο μεθοδολογίες. Στην πρώτη μεθοδολογία, η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίστηκε στην γραμμική της μορφή ως εξής:

$$r_0 = k_r \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \Leftrightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K} \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{k_r} \quad (2)$$

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του αντιστρόφου της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης συναρτήσει του αντιστρόφου της συγκέντρωσης ισορροπίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.14.

Όπως φαίνεται, η γραφική αυτή παράσταση είναι μία ευθεία γραμμή με σχετικά μέτριο όμως συντελεστή συσχέτισης (0,9131). Από την εξίσωση της ευθείας η οποία προκύπτει, και πιο συγκεκριμένα από την τετμημένη επί την αρχή και από την κλίση της ευθείας αυτής, υπολογίζονται οι σταθερές k_r και K , αντίστοιχα ως $0,925 \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ και $0,365 \text{ L}/\mu\text{mol}$, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα Γ.4.



Σχήμα Γ.14. Γραμμικό κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: $[TiO_2] = 500 \text{ mg/L}$, $pH = 7$.

Στη δεύτερη μεθοδολογία, οι τιμές των σταθερών K και k_f υπολογίστηκαν απευθείας από την εξίσωση (1) ως εξής. Η εξίσωση (1) είναι της γενικής μορφής:

$$y = \frac{ax}{1 + bx} \quad (3)$$

όπου:

- y είναι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, r_0 , εκφρασμένη σε $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$
- x είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της cefuroxime, C_{eq} , μετά την προσθήκη του καταλύτη και πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης, εκφρασμένη σε $\mu\text{mol/L}$
- a είναι το γινόμενο των σταθερών k_f και K , εκφρασμένο σε min^{-1}
- b είναι η σταθερά προσρόφησης, K , εκφρασμένη σε $\text{L}/\mu\text{mol}$

Οι τιμές των σταθερών a και b υπολογίστηκαν με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων r_0 (εξαρτημένη μεταβλητή) και C_{eq} (ανεξάρτητη μεταβλητή) στην εξίσωση (3) με μη γραμμική παλινδρόμηση (nonlinear regression) με τη βοήθεια του λογισμικού SigmaPlot 12. Το

λογισμικό SigmaPlot χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο των Marquardt-Levenberg για την εύρεση των συντελεστών (παραμέτρων) της ανεξάρτητης μεταβλητής οι οποίες δίνουν την καλύτερη προσαρμογή μεταξύ της εξίσωσης και των πειραματικών δεδομένων. Ο αλγόριθμος αυτός αναζητεί και υπολογίζει τις τιμές των παραμέτρων οι οποίες ελαχιστοποιούν το άθροισμα των σταθμισμένων τετραγώνων των διαφορών μεταξύ των παρατηρούμενων και των προβλεπόμενων τιμών της εξαρτημένης μεταβλητής.

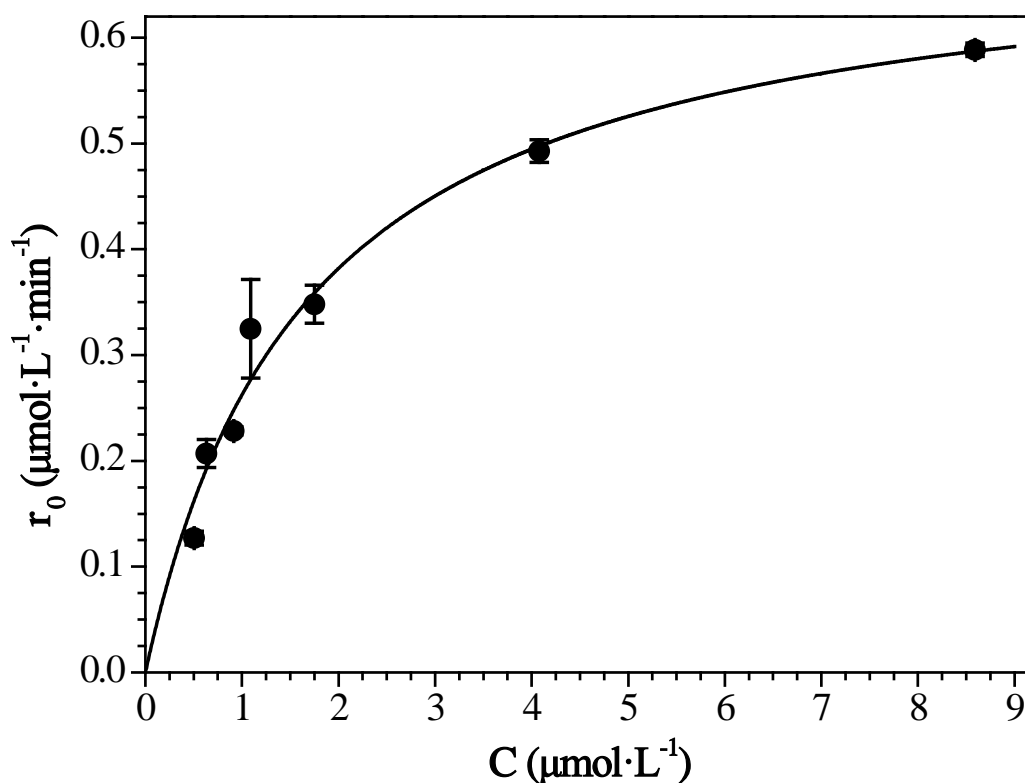
Στο παρακάτω Σχήμα Γ.15 φαίνεται η καμπύλη η οποία προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα με βάση την εξίσωση (3) όπως αυτή υπολογίστηκε από το λογισμικό SigmaPlot με μη γραμμική παλινδρόμηση. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της καμπύλης βρέθηκε ίσος με 0,9729, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την πολύ καλή προσαρμογή της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα.

Επιπλέον, οι τιμές των παραμέτρων a και b υπολογίστηκαν ως $0,4192 \text{ min}^{-1}$ και $0,5975 \text{ L/}\mu\text{mol}$ αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, οι τιμές των σταθερών k_r και K όπως αυτές υπολογίστηκαν με βάση τη μη γραμμική εξίσωση του κινητικού μοντέλου των Langmuir-Hinshelwood ισούνται με $0,702 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ και $0,598 \text{ L/}\mu\text{mol}$, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές συνοψίζονται επίσης στον Πίνακα Γ.4.

Πίνακας Γ.4. Κινητικές σταθερές του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$.

	Γραμμικό μοντέλο	Μη γραμμικό μοντέλο
$k_r, \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$	0,925	0,702
$K, \text{L}/\mu\text{mol}$	0,365	0,598
R^2	0,9131	0,9729

Όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.4, οι τιμές των κινητικών σταθερών μεταξύ του γραμμικού και του μη γραμμικού μοντέλου δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime είναι σχετικά μικρή, μια και έχουν υπολογιστεί αντίστοιχες τιμές φωτοκαταλυτικής διάσπασης άλλων φαρμακευτικών ουσιών οι οποίες είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες. Για παράδειγμα, η αντίστοιχη τιμή για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλιο έχει υπολογιστεί στα $6,82 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ (Xekoukoulotakis et al, 2011). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η cefuroxime είναι μία ουσία η οποία διασπάται φωτοκαταλυτικά σχετικά πιο δύσκολα, συγκρινόμενη με άλλες φαρμακευτικές ουσίες.



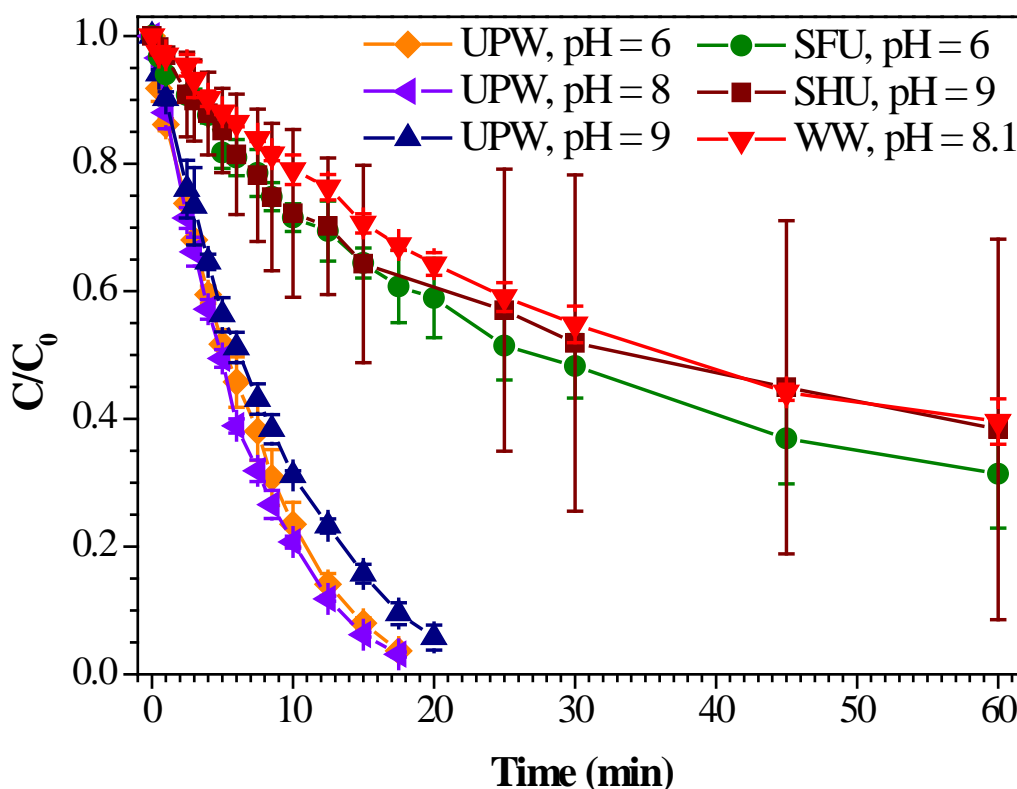
Σχήμα Γ.15. Μη γραμμικό κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η τιμή της σταθεράς προσρόφησης K είναι σχετικά μεγαλύτερη από όσο αναμενόταν, μια και βρέθηκε ότι η προσρόφηση της cefuroxime στην επιφάνεια του καταλύτη στο σκοτάδι είναι σχετικά μικρή (Σχήμα Γ.7). Το γεγονός αυτό έχει αναφερθεί και σε προγενέστερες αντίστοιχες μελέτες (Hu et al., 2007, Xekoukoulotakis et al, 2011) και αποδίδεται στην ενίσχυση της προσρόφησης της ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη υπό την επίδραση UV-A ακτινοβολίας. Έχει υποτεθεί ότι κατά την ακτινοβολήση των σωματιδίων του καταλύτη μεταβάλλεται η ενεργή του επιφάνεια κατά τρόπο ώστε να ενισχύεται η προσρόφηση των διαλυμένων ουσιών.

Γ.8. Επίδραση της υδατικής μήτρας

Σε επιπλέον πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Ο ρόλος της υδατικής μήτρας είναι καθοριστικός, μια και έχει βρεθεί ότι κατά κανόνα η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μειώνεται λόγω της ύπαρξης διαφόρων διαλυτών συστατικών στις υδατικές μήτρες τα οποία δρουν

παρεμποδιστικά. Η επίδραση της υδατικής μήτρας μελετήθηκε με την πραγματοποίηση πειραμάτων φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime στα οποία η υδατική μήτρα ήταν συνθετικά φρέσκα και υδρολυμένα ούρα, καθώς και απόβλητο μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία το οποίο είχε ληφθεί από την εκροή του βιολογικού καθαρισμού πριν από το στάδιο της χλωρίωσης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών συνοψίζονται στο Σχήμα Γ.16. Αξίζει να τονιστεί ότι όπως φαίνεται και στον Πίνακα Β.1, το pH των συνθετικών φρέσκων και υδρολυμένων ούρων είναι 6 και 9, αντίστοιχα, ενώ το pH του υγρού αποβλήτου μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία ήταν 8.1. Επίσης, για λόγους σύγκρισης, στο Σχήμα Γ.16 δίνονται και τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο νερό του οποίου το pH είχε ρυθμιστεί στις τιμές 6, 8 και 9 με την προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων φωσφορικών αλάτων συγκέντρωσης 1 mM.

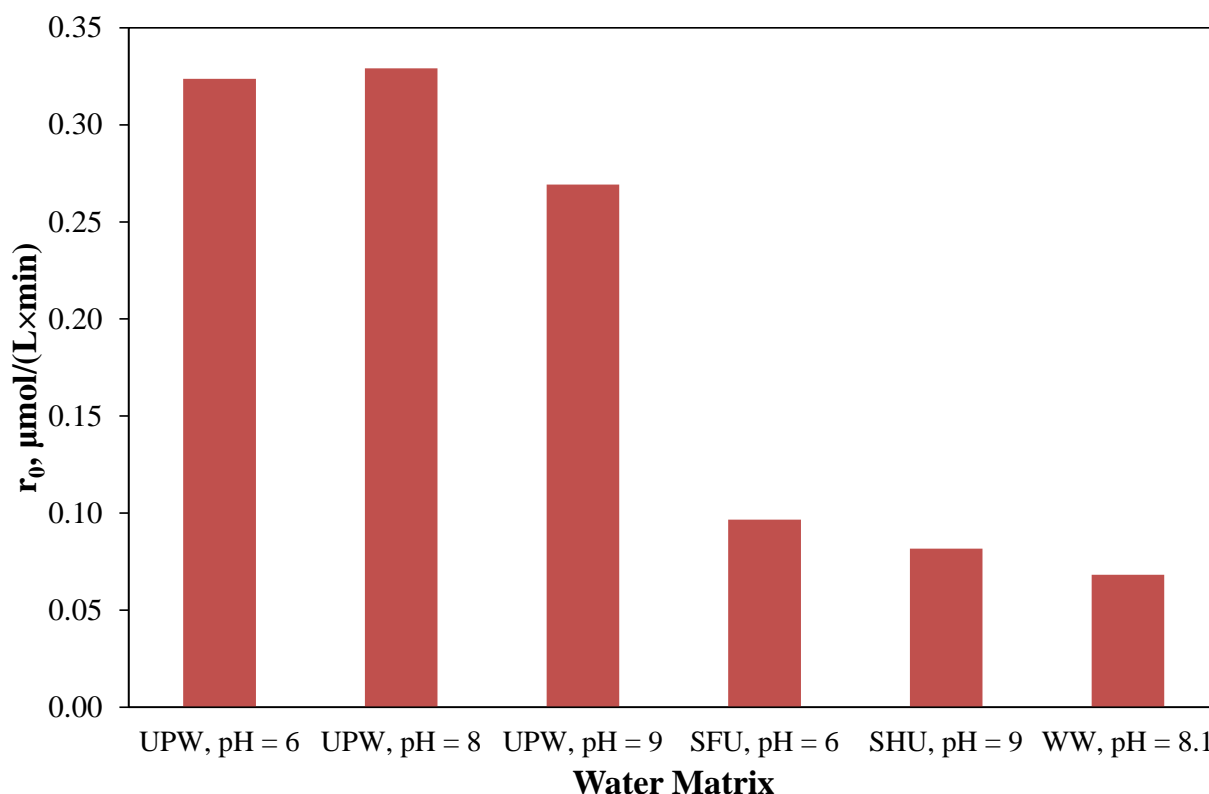


Σχήμα Γ.16. Επίδραση της υδατικής μήτρας στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: $[cefuroxime]_0 = 3,36 \mu\text{mol/L}$ (1,5 mg/L), $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$. Υδατικές μήτρες: υπερκάθαρο νερό (ultrapure water, UPW), pH = 6, 8 και 9, συνθετικά φρέσκα ούρα (synthetic fresh urine, SFU, pH = 6), συνθετικά υδρολυμένα ούρα (synthetic hydrolyzed urine, SHU, pH = 9), υγρό απόβλητο δευτεροβάθμιας επεξεργασίας (wastewater, WW, pH = 8,1).

Όπως φαίνεται, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σημείωσε δραστική μείωση κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε υγρό απόβλητο (WW), καθώς επίσης σε συνθετικά φρέσκα (SFU) και υδρολυμένα ούρα (SHU), σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειράματα σε υπερκάθαρο νερό στις αντίστοιχες τιμές pH.

Πίνακας Γ.5. Επίδραση της υδατικής μήτρας στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες και υδατικές μήτρες όπως στο Σχήμα Γ.16.

Υδατική Μήτρα	r_0 , $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$
UPW, pH = 6	0,3237
UPW, pH = 8	0,3291
UPW, pH = 9	0,2692
SFU, pH = 6	0,0967
SHU, pH = 9	0,0817
WW, pH = 8,1	0,0683



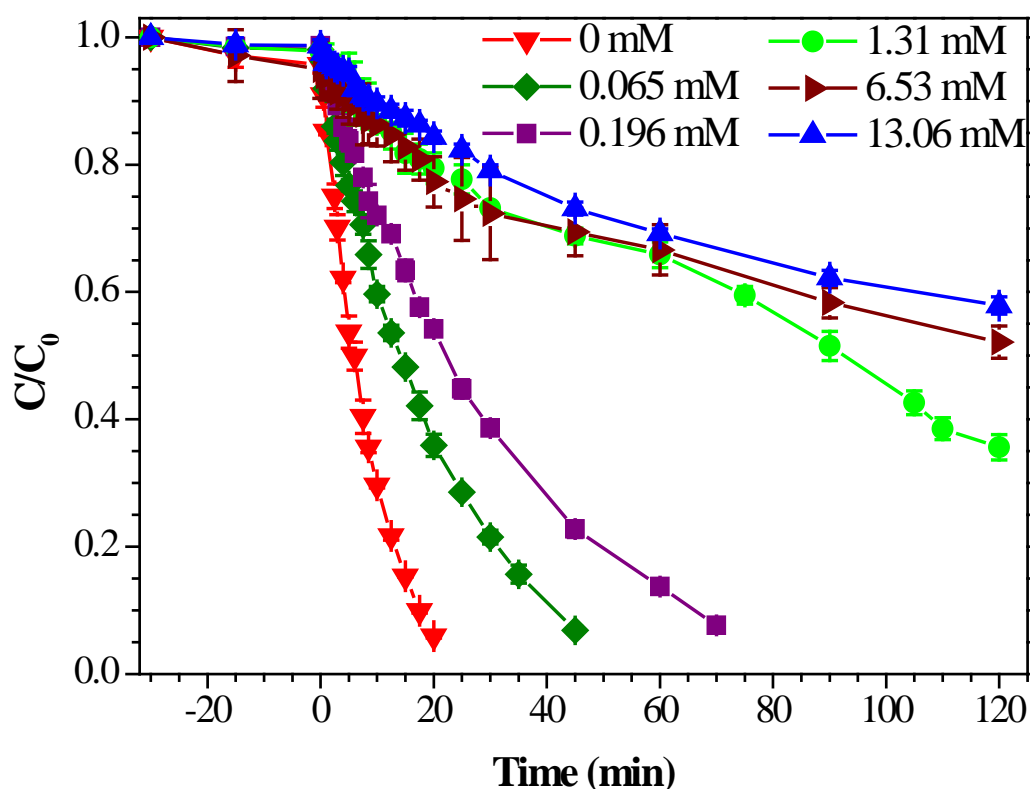
Σχήμα Γ.17. Επίδραση της υδατικής μήτρας στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες και υδατικές μήτρες όπως στο Σχήμα Γ.16.

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.5 και στο Σχήμα Γ.17, η αρχική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime μειώθηκε από 0,3237 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε UPW, pH = 6 και 0,2692 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε UPW, pH = 9 σε 0,0967 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε συνθετικά φρέσκα ούρα (synthetic fresh urine, SFU, pH = 6) και 0,0817 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε συνθετικά υδρολυμένα ούρα (synthetic hydrolyzed urine, SHU, pH = 9). Ομοίως, η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης μειώθηκε από 0,3291 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε UPW, pH = 8 σε 0,0683 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε υγρό απόβλητο (WW, pH = 8,1).

Η μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της cefuroxime κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων στις παραπάνω υδατικές μήτρες σε σύγκριση με το υπέρκαθαρο νερό μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία τόσο του διαλυμένου οργανικού άνθρακα όσο και διαφόρων ανόργανων ιόντων, συμπεριλαμβανομένων των όξινων ανθρακικών ιόντων, στις παραπάνω υδατικές μήτρες (Parsons, 2004). Τα διαλυμένα αυτά συστατικά δρουν ανταγωνιστικά ως προς τις ρίζες υδροξυλίου και τα άλλα οξειδωτικά χημικά είδη τα οποία σχηματίζονται κατά την ακτινοβόληση του υδατικού αιωρήματος του TiO_2 με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της cefuroxime. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την παρουσία διαφόρων διαλυμένων συστατικών στις υδατικές αυτές μήτρες σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (Πίνακας Β.1 και Β.2) και τη συνεπακόλουθη μείωση της απόδοσης της διεργασίας, η διάσπαση της cefuroxime πραγματοποιείται και στις υδατικές αυτές μήτρες σε σχετικά ικανοποιητικό βαθμό.

Γ.9. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Με σκοπό τη διερεύνηση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της cefuroxime, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης ισοπροπανόλης (IPA) στο μίγμα της αντίδρασης. Η ισοπροπανόλη είναι γνωστό ότι δρα ως παρεμποδιστής των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, HO^\bullet (Palominos et al., 2008, van Doorslaer et al., 2012, Antonopoulou and Konstantinou, 2014). Η σταθερά ταχύτητας δεύτερης τάξης της αντίδρασης μεταξύ της ισοπροπανόλης και των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου ισούται με $1,9\times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ και είναι από τις μεγαλύτερες σταθερές οι οποίες υπάρχουν. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα φωτοκατάλυσης της cefuroxime με την προσθήκη ισοπροπανόλης στο μίγμα της αντίδρασης σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα Γ.18. Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.6 δίνονται οι τιμές της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης της ισοπροπανόλης.

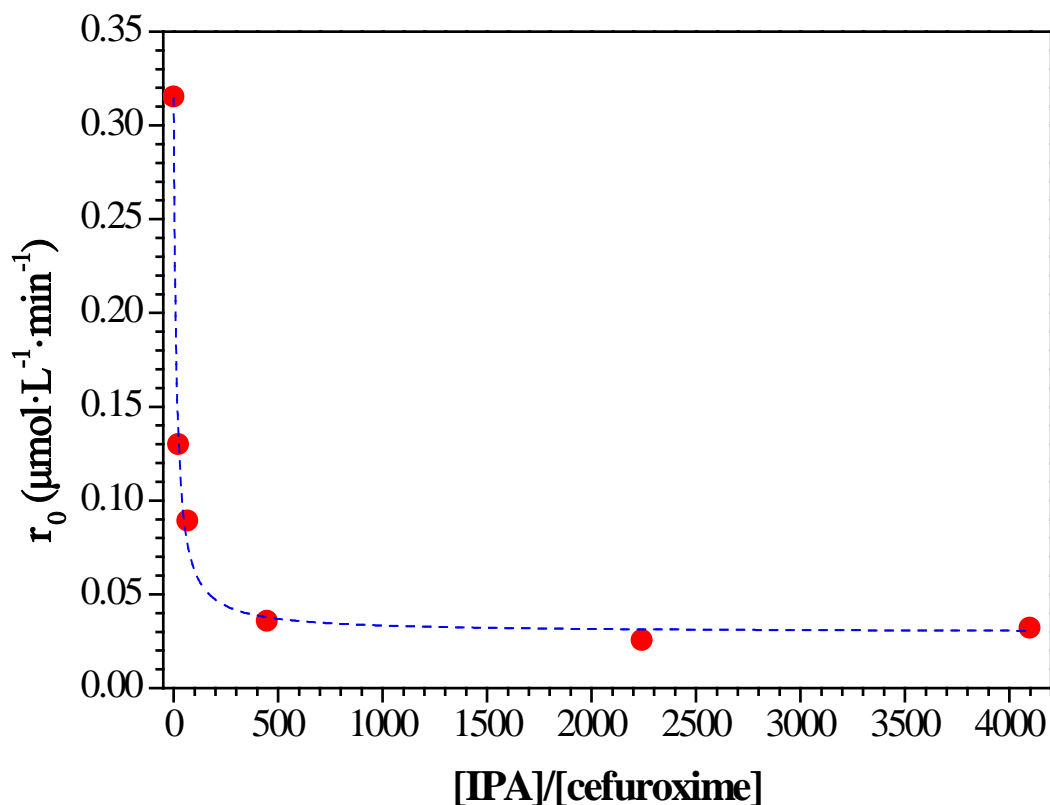


Σχήμα Γ.18. Επίδραση της προσθήκης ισοπροπανόλης (IPA) στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες: $[cefuroxime]_0 = 3,36 \mu\text{mol/L}$ (1,50 mg/L), $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$.

Πίνακας Γ.6. Επίδραση της προσθήκης ισοπροπανόλης (IPA) στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα Γ.18.

[IPA], mmol/L	r_0 , $\mu\text{mol}/(\text{L} \times \text{min})$
0	0,3154
0,065	0,1300
0,196	0,0893
1,31	0,0358
6,53	0,0257
13,06	0,0322

Επίσης, στο Σχήμα Γ.19 φαίνεται η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime συναρτήσει του λόγου των συγκεντρώσεων της ισοπροπανόλης προς τη cefuroxime.



Σχήμα Γ.19. Επίδραση της προσθήκης ισοπροπανόλης (IPA) στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της κεφουροξίμης. Πειραματικές συνθήκες όπως στο Σχήμα Γ.18. Η διακεκομμένη γραμμή έχει σχεδιαστεί για εποπτικούς λόγους.

Όπως φαίνεται, η προσθήκη ισοπροπανόλης στο μίγμα της αντίδρασης προκάλεσε σημαντική μείωση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η προσθήκη ισοπροπανόλης σε συγκέντρωση ίση με 0,065 mmol/L, δηλαδή περίπου 20 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τη συγκέντρωση της cefuroxime στο διάλυμα, προκάλεσε μείωση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης από 0,3154 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ σε 0,1300 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$, δηλαδή μείωση σε ποσοστό περίπου 60%.

Επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης της ισοπροπανόλης στο μίγμα της αντίδρασης στα 0,196 mmol/L και ακολούθως στα 1,306 mmol/L (δηλαδή περίπου 65 και 450 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση αντίστοιχα σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση της cefuroxime) προκάλεσε περαιτέρω μείωση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης στα 0,0893 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$ και 0,0358 $\mu\text{mol}/(\text{L}\times\text{min})$, αντίστοιχα, δηλαδή μείωση σε ποσοστό περίπου 70% και 90% αντίστοιχα σε σχέση με την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης χωρίς την προσθήκη ισοπροπανόλης.

Τέλος, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της ισοπροπανόλης στα 6,53 mmol/L και ακολούθως στα 13,06 mmol/L (δηλαδή περίπου 2200 και 4100 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση αντίστοιχα σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση της cefuroxime) δεν προκάλεσε σημαντική περαιτέρω μείωση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσθήκη ισοπροπανόλης στο μίγμα της αντίδρασης, η οποία όπως αναφέρθηκε δρα ως παρεμποδιστής των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, έχει πολύ σημαντική επίδραση στην αρχική ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η προσθήκη ισοπροπανόλης σε πολύ μεγάλη περίσσεια σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση της cefuroxime (δηλαδή περίπου 4100 φορές περίσσεια) προκαλεί σημαντική μείωση της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης σε ποσοστό περίπου 90%. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου συμμετέχουν σε ποσοστό περίπου 90% στη φωτοκαταλυτική οξείδωση της cefuroxime, ενώ τα υπόλοιπα οξειδωτικά χημικά είδη, όπως οι οπές στη ζώνη σθένους του καταλύτη, h^+ , καθώς και διάφορα άλλα οξυγονούχα οξειδωτικά χημικά είδη, συμμετέχουν σε ποσοστό περίπου 10%.

Α. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή συνοψίζονται ως εξής:

1. Κατά την ακτινοβόληση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δύο φωτοχημικές μετατροπές, συγκεκριμένα: (α) η φωτοχημική μετατροπή του *syn*-ισομερούς προς το *anti*-ισομερές και (β) η φωτοχημική διάνοιξη του β-λακταμικού και του Δ³-κεφεμικού δακτυλίου και των δύο ισομερών της cefuroxime.
2. Η φωτοκατάλυση παρουσία TiO₂ είναι ικανή για την οξειδωτική διάσπαση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας. Μεταξύ των δύο εμπορικά διαθέσιμων φωτοκαταλυτών TiO₂ που μελετήθηκαν, βρέθηκε ότι ο καταλύτης Aeroxide-P25 της εταιρείας Evonik Industries εμφανίζει τη μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.
3. Η συγκέντρωση του καταλύτη επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη για την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία βρέθηκε ότι ισούται με 500 mg/L TiO₂.
4. Η συνεχής διαβίβαση οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης δεν επέφερε κάποια δραστική αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.
5. Το pH του διαλύματος επηρεάζει ελαφρώς την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης και την εν γένει απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται ελαφρώς σε όξινες τιμές pH, ενώ σε ουδέτερες ή ελαφρώς αλκαλικές τιμές pH παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη.
6. Η κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα παρουσία TiO₂ υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας περιγράφεται αρκετά ικανοποιητικά από το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood.
7. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης και η εν γένει απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση της υδατικής μήτρας. Πιο συγκεκριμένα, κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε υγρό απόβλητο δευτεροβάθμιας επεξεργασίας το οποίο συλλέχθηκε πριν από το στάδιο της χλωρίωσης, καθώς επίσης σε συνθετικά φρέσκα και υδρολυμένα ούρα, η απόδοση της διεργασίας μειώθηκε σημαντικά λόγω της παρεμποδιστικής δράσης των ανόργανων και οργανικών διαλυτών συστατικών των υδατικών μητρών.
8. Το κυριότερο οξειδωτικό χημικό είδος το οποίο συνεισφέρει σε ποσοστό περίπου 90% στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της cefuroxime είναι οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου,

HO[•], ενώ τα υπόλοιπα οξειδωτικά χημικά είδη, όπως οι οπές στη ζώνη σθένους του καταλύτη, H⁺, καθώς και διάφορα άλλα οξυγονούχα οξειδωτικά χημικά είδη, συμμετέχουν σε ποσοστό περίπου 10%.

Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική διατριβή διατυπώνονται οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

1. Εύρεση των ενδιάμεσων προϊόντων μετασχηματισμού τα οποία προκύπτουν κατά την φωτοκαταλυτική οξείδωση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα παρουσία TiO₂ υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.
2. Προσδιορισμός της φυτο-τοξικότητας και της οικο-τοξικότητας των προϊόντων μετασχηματισμού, μια και συχνά έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα μετασχηματισμού διαφόρων οργανικών ρύπων είναι πιο τοξικά σε σχέση με τις αρχικές ουσίες.
3. Εύρεση του ποσοστού ανοργανοποίησης της cefuroxime κατά την φωτοκαταλυτική της διάσπαση.
4. Σύγκριση της απόδοσης της διεργασίας της φωτοκατάλυσης με άλλες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για τη διάσπαση της cefuroxime σε υδατικά διαλύματα.

Παραπομπές

- Andersson D.I. and Hughes D., 2014. Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics. *Nature Reviews Microbiology* 12, 465–478. <http://www.nature.com/nrmicro/journal/v12/n7/abs/nrmicro3270.html>
- Antonopoulou M., Konstantinou I., 2014. Photocatalytic treatment of metribuzin herbicide over TiO₂ aqueous suspensions: Removal efficiency, identification of transformation products, reaction pathways and ecotoxicity evaluation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 294, 110–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.08.008>
- Brunton L., Chabner B., Knollman B., 2011. Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics, 12th Edition, McGraw-Hill Education Medical, New York, USA.
- Carson R., 1962. Silent Spring, Penguin, London UK.
- 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>
- Conrad M., Günthera N., Schubertb S., Oertelb R., Ahnerta M., , Krebsa P., Kuehna V., 2015. Mass flow of antibiotics in a wastewater treatment plant focusing on removal variations due to operational parameters. *Science of The Total Environment* 538, 779–788. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.112>
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglou G., 2012. MWH's Water Treatment Principles and Design, 3rd Edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- Daughton C.G. and Ternes T.A., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, *Environmental Health Perspectives* 107, 907–938. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1566206/>
- Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y., 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* 79, 128–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Fabbri D., Minella M., Maurino V., Minero C., Vione D., 2015. A model assessment of the importance of direct photolysis in the photo-fate of cephalosporins in surface waters: Possible formation of toxic intermediates, *Chemosphere* 134, 452–458. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.102>
- Fabre, H., Ibork, H., Lerner, D.A., 1992. Photodegradation kinetics under UV light of aztreonam solutions. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis* 10 (9), 645–650. [http://dx.doi.org/10.1016/0731-7085\(92\)80092-2](http://dx.doi.org/10.1016/0731-7085(92)80092-2)

- Fabre, H., Ibork, H., Lerner, D.A., 1994. Photoisomerization kinetics of cefuroxime axetil and related compounds. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 83 (4), 553–558. <http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600830422>
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, 251–275. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9>
- Fisher, M. 1968. Photochemische Reaktionen, IV. Photochemische Fragmentierungen von β -Lactamen. *Chemische Berichte* 101, 2669-2678. <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19681010809>
- 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>
- Gaya U. I., Abdullah A. H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 1–12. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Gogate P.R. and 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)
- Gullberg E., Cao S., Berg O.G., Ilbäck C., Sandegren L., Hughes D., Andersson D.I., 2011. Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations. *PLOS Pathogens* 7, e1002158. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.ppat.1002158>
- Halling-Sørensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lützhøfl H.C.H., Jørgensen S.E., 1998. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. *Chemosphere* 36, 357–393. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
- Heberer T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5–17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- 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)
- 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>

- Iatrou E.I., Stasinakis A.S., Thomaidis, N.S., 2014. Consumption-based approach for predicting environmental risk in Greece due to the presence of antimicrobials in domestic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (22), 12941–12950. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3243-7>
- Jacobsen P., Berglind L., 1988. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. *Aquaculture* 70, 365–370. [http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486\(88\)90120-2](http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486(88)90120-2)
- Jiang M., Wang L., Ji R., 2010. Biotic and abiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment. *Chemosphere* 80 (11), 1399–1405 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.048>
- Jørgensen S.E. and Halling-Sørensen B., 2000. Drugs in the environment, *Chemosphere* 40, 691–699. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00438-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00438-5)
- Katzung B., Masters S., Trevor A., 2012. *Basic and Clinical Pharmacology*, 12th Edition, McGraw-Hill Medical, New York, USA.
- 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 and Technology* 36, 1202–1211. <http://dx.doi.org/10.1021/es011055j>
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
- Leong S., Razmjou A., Wang K., Hapgood K., Zhang X., Wang H., 2014. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review, *Journal of Membrane Science* 472, 167–184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.016>
- Lerner, D.A., Bonnefond, G., Fabre, H., Mandrou, B., De Simeon Buochberg, M., 1988. Photodegradation paths of cefotaxime. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 77 (8), 699–703. <http://dx.doi.org/10.1002/jps.2600770812>
- Li W.C., 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187, 193–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Maki, Y., Sako, M.J., 1977. Photochemical Formation and Degradation of Cephalosporins. *Journal of the American Chemical Society* 99, 5091-5096. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00457a032>
- Michael I., Rizzo L., McArdell C.S., Manaia C.M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47, 957–995. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>

- Mills A., Le Hunte S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1–35. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)
- Oturan M.A., 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>
- Palominos R., Freer J., Mondaca M.A., Mansilla H.D., 2008. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193 (2–3) 139–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.06.017>
- Parsons S., 2004. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, UK.
- Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordern B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research* 72, 3–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
- 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>
- Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.Á., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93, 1268–1287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Rossmann J., Schuberta S., Gurkea R., Oertela R., Kirch W., 2014. Simultaneous determination of most prescribed antibiotics in multiple urban wastewater by SPE-LC–MS/MS. *Journal of Chromatography B* 969, 162–170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.08.008>
- Scanlon, D.O., Dunnill, C.W., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Watson, G.W., Keal, T.W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A.A., 2013. Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Materials* 12, 798–801, <http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n9/full/nmat3697.html>
- Shih-Wei L., Yu-Chen Lin A., 2015. Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. *Chemosphere* 139, 190–196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.010>
- Ternes T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32, 3245–3260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)

- Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., 2014. Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery. Singapore, McGraw Hill, 5th Edition.
- van Doorslaer X., Heynderickx P.M., Demeestere K., Debevere K., Van Langenhove H., Dewulf J. 2012. TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. *Applied Catalysis B: Environmental* 111– 112, 150– 156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.029>
- Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment— A review. *Science of the Total Environment* 429, 123–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Wang, X.-H., Lin, A.Y.-C., 2012. Phototransformation of cephalosporin antibiotics in an aqueous environment results in higher toxicity. *Environmental Science and Technology* 46, 12417–12426. <http://dx.doi.org/10.1021/es301929e>
- Wang, X.-H., Lin, A.Y.-C., 2014. Is the phototransformation of pharmaceuticals a natural purification process that decreases ecological and human health risks? *Environmental Pollution* 186, 203–215. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.007>
- Xekoukoulotakis N.P., Drosou C., Brebou C., Chatzisyneon E., Hapeshi E., Fatta-Kassinos D., Mantzavinos D., 2011. Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices, *Catalysis Today* 161, 163–168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>
- Yu X., Xinyao T., Jiane Z., Mengyu Z., Lei C., Zaixing L., 2016. Distribution and persistence of cephalosporins in cephalosporin producing wastewater using SPE and UPLC–MS/MS method. *Science of The Total Environment* 569–570, 23–30 <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.113>
- Zhang R., Sun P., Boyer T.H., Zhao L., Huang C.H., 2015. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS. *Environmental Science and Technology* 49 (5), 3056–3066. <http://dx.doi.org/10.1021/es504799n>