



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φωτοχημική διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας Φλουκοναζόλης
σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση υπερϊώδους ακτινοβολίας
παρουσία H_2O_2 και $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Εξεταστική επιτροπή:

Επικ.Καθ. Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (Επιβλέπων Καθηγητής)

Καθ. Γιδάρακος Ευάγγελος

Επικ.Καθ. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Αναπληρωτής: Δρ. Τυροβολά Κωνσταντίνα

Χανιά 2018

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
1.1	Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον	6
1.1.1	Κατηγοριοποίηση αντιβιοτικών.....	7
1.1.2	Μηχανισμός δράσης αντιβιοτικών	8
1.1.3	Πηγές αντιβιοτικών στο περιβάλλον.....	9
1.1.4	Επιπτώσεις παρουσίας αντιβιοτικών στο περιβάλλον.....	13
1.1.5	Περιγραφή εξεταζόμενης ουσίας (Φλουκοναζόλη)	15
1.2	Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOP _s)	18
1.2.1	Εισαγωγή στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.....	18
1.2.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης	20
1.2.3	Φωτοχημικές διεργασίες οξείδωσης.....	22
1.2.4	Αρχές φωτόλυσης	23
1.2.5	Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας με διαλυμένα συστατικά	27
1.2.6	2 ^{ος} νόμος της φωτοχημείας και κβαντική απόδοση	28
1.2.7	Μηχανισμοί φωτόλυσης οργανικών ενώσεων	30
1.2.8	Κινητική των φωτοχημικών αντιδράσεων	31
1.2.9	Χρήσεις της ακτινοβολίας UV-C	34
1.2.10	Η διεργασία UV-C/H ₂ O ₂	36
1.2.11	Η διεργασία UV-C/S ₂ O ₈ ²⁻	38
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
2.1	Χημικές ενώσεις-Αντιδραστήρια-Διαλύτες.....	41
2.2	Παρασκευή διαλυμάτων.....	42
2.3	Πειραματική διάταξη.....	42
2.3.1	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	42
2.3.2	Ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών ουσιών με υγρή χρωματογραφία (HPLC – High performance liquid chromatography)	45
2.3.3	Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC - Total Organic Carbon analyzer).....	47
2.3.4	Μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης	47
2.4	Περιγραφή πειραμάτων φωτόλυσης	48
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	49

3.1. Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης	49
3.2 Άμεση φωτόλυση υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας.....	50
3.3 Έμμεση φωτόλυση παρουσία H_2O_2	54
3.4 Έμμεση φωτόλυση παρουσία $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	59
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	64
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ	65

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης από τον Οκτώβριο του 2017 έως και τον Μάρτιο του 2018 στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική καθώς και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτόν τον καιρό.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Καθηγητή της Σχολής κ. Ευάγγελο Γιδάρako και την Επίκουρη Καθηγήτρια κ.Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή και την ευγενή τους διάθεση να μελετήσουν και να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Παραπάνω από σημαντική ήταν η βοήθεια της υπεύθυνης του εργαστηρίου Κωνσταντίνας Τυροβολά, η οποία ενδιαφέρθηκε προσωπικά για το θέμα και το παρακολούθησε από την αρχή μέχρι το τέλος, συμβάλλοντας με υποδείξεις και υποστήριξη κάθε τύπου όταν χρειάστηκε και την οποία επίσης ευχαριστώ για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήταν άδικο να μην αναφερθώ σε όλους τους φοιτητές του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μαζί τους και το ομαδικό πνεύμα που επέδειξαν κάνοντας την κοπιαστική δουλειά του εργαστηρίου πιο ευχάριστη.

Καταληκτικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ηθική, ψυχολογική και οικονομική στήριξη της σε κάθε μου βήμα, δείχνοντας μεγάλη εμπιστοσύνη στις επιλογές μου.

Σας ευχαριστώ...

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη φωτολυτική διάσπαση της ουσίας φλουκοναζόλης σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος 254 nm (UV-C ακτινοβολία), απουσία και παρουσία των χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και υπερθειικού ανιόντος ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor), εργαστηριακής κλίμακας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-25 °C) και το διάλυμα βρισκόταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Δείγματα λήφθηκαν για τον προσδιορισμό της υπολειμματικής συγκέντρωσης της ουσίας μας, καθώς και του ολικού οργανικού άνθρακα των διαλυμάτων.

Από το σύνολο των πειραμάτων άμεσης φωτόλυσης που πραγματοποιήθηκαν έγινε φανερό ότι η ουσία μας διασπάται πλήρως υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε διάστημα 2-3 ωρών. Εν τούτοις, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα των διαλυμάτων παρέμενε πρακτικά σταθερή μετά από παρατεταμένη ακτινοβολήση.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα ακτινοβόλησης παρουσία των οξειδωτικών αντιδραστηρίων H_2O_2 , και ιόντων, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Διαπιστώθηκε ότι, η φωτοχημική διάσπαση της υπό μελέτη ουσίας κατά την έμμεση φωτόλυσή της παρουσία των παραπάνω οξειδωτικών αντιδραστηρίων ήταν περισσότερο αποτελεσματική, σε σύγκριση με την άμεση φωτόλυση. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι κατά την διεργασία της έμμεσης φωτόλυσης παρουσία H_2O_2 και $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ επήλθε αύξηση του ποσοστού ανοργανοποίησης της φλουκοναζόλης. Ωστόσο σε όλες τις περιπτώσεις δεν επετεύχθη πλήρης ανοργανοποίηση.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον

Οι περισσότερες χημικές ουσίες άμεσα ή έμμεσα καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα. Δεδομένου ότι το νερό καλύπτει το 71% της επιφάνειας της γης και έχει μια μεγάλη ποικιλία φυτών και ζώων να βιώνουν σε αυτό, η τοξικολογική αξιολόγηση των επιπτώσεων των σύνθετων και μη χημικών ουσιών είναι ουσιαστικής σημασίας για την ανθρωπότητα.

Τις τελευταίες δεκαετίες το επίκεντρο των περιβαλλοντικών ερευνών έχει επεκταθεί πέρα από τους κλασσικούς ρύπους σε μια άλλη κατηγορία ρύπων, τους επονομαζόμενους οργανικούς ρύπους αναδυόμενου ενδιαφέροντος (emerging organic pollutants). Μεταξύ αυτών των ρύπων, μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων αποτελούν τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα οποία χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στον έλεγχο ή τη θεραπεία ασθενειών που προσβάλλουν ανθρώπους και ζώα. Παρόλο που οι δράσεις τους έχουν μελετηθεί και διερευνούνται συνεχώς για την ασφάλεια τους με τοξικολογικές μελέτες, οι πιθανές περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, τόσο κατά τη βιομηχανική τους παραγωγή, όσο και μετά τη χρήση τους, δεν είναι απόλυτα σαφείς και διευκρινισμένες (Zhang and Li, 2011).

Διάφορες κατηγορίες φαρμάκων έχουν μελετηθεί κατά καιρούς και ο λόγος του ερευνητικού ενδιαφέροντος είναι οι δυσμενείς επιπτώσεις που προκαλούν σε ποικίλους οργανισμούς, κυρίως στο υδάτινο περιβάλλον. Ορισμένες φαρμακευτικές ουσίες είναι δυνατόν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις σε συγκεντρώσεις κατά πολύ μικρότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται στις πειραματικές δοκιμές ασφαλείας και αποτελεσματικότητας. Επίσης, τα προϊόντα των μεταβολικών διεργασιών αλλά και ο συνδυασμός τους με άλλες βιολογικά δραστικές ουσίες ενδέχεται να προκαλέσουν απρόβλεπτες περιβαλλοντικές διαταραχές (Homem and Santos, 2011).

Τα αντιβιοτικά ή αντιμικροβιακές ενώσεις ανήκουν σε μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες των φαρμακευτικών προϊόντων. Τα αντιβιοτικά είναι από τα πιο σημαντικά φάρμακα για την θεραπεία μολυσματικών ασθενειών και είναι απαραίτητα στην ιατρική περίθαλψη όπως στις μονάδες εντατικής θεραπείας, στις μεταμοσχεύσεις οργάνων, στην χημειοθεραπεία, στην θεραπεία πρόωρων βρεφών και στις χειρουργικές επεμβάσεις, καθώς δεν θα μπορούσαν να εκτελεστούν αποτελεσματικά χωρίς την χρήση κατάλληλων αντιβιοτικών (Friedman et al. 2015, Frieri et al. 2016). Πρόκειται για ουσίες που βρίσκουν εκτεταμένη εφαρμογή εξίσου στην ιατρική και την κτηνιατρική, με αποτέλεσμα την συνεχόμενη εισροή τους και μακροχρόνια παραμονή τους στο

περιβάλλον. Ο όρος «αντιβιοτικό» που έχει επικρατήσει μέχρι σήμερα αφορά σε φυσικά παράγωγα διαφόρων μικροοργανισμών (βακτηριδίων, μυκήτων) τα οποία έχουν την δυνατότητα να αναστέλλουν την ανάπτυξη άλλων μικροοργανισμών και να τους καταστρέφουν. Με την παραγωγή συνθετικών και ημι-συνθετικών παραγώγων ο όρος αντιβιοτικό έχει αντικατασταθεί από τον περιεκτικότερο όρο «αντιμικροβιακά» που περιλαμβάνει φυσικές, ημι-συνθετικές ή και συνθετικές ουσίες ικανές να αναστέλλουν τον πολλαπλασιασμό των μικροβίων και να οδηγούν στην καταστροφή τους.

Η παρουσία των αντιβιοτικών στα οικοσυστήματα είναι γνωστή εδώ και περίπου 30 χρόνια. Η χρήση τους όμως αυξήθηκε ραγδαία προς τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Η ανάπτυξη νέων αναλυτικών τεχνολογιών μέτρησης των εν λόγω ουσιών σε συνδυασμό με την αυξανόμενη χρήση τους και την παραμονή τους στο περιβάλλον κατέστησε τα αντιβιοτικά ρύπους αναδυόμενου ενδιαφέροντος (Homem and Santos, 2011, Zhang and Li, 2011).

1.1.1 Κατηγοριοποίηση αντιβιοτικών

Αναλόγως το εύρος δράσης τους, τα αντιβιοτικά διακρίνονται σε ευρέος φάσματος, τα οποία είναι δραστικά σε μεγαλύτερο αριθμό μικροβίων, και σε στενού φάσματος, τα οποία είναι δραστικά μόνο σε συγκεκριμένα μικρόβια. Τα αντιβιοτικά νέας γενιάς έχουν ευρύτερο φάσμα δράσεως, καλύτερη κατανομή στον οργανισμό και δεν είναι τόσο ευάλωτα στις άμυνες των μικροβίων.

Ένας επιπλέον διαχωρισμός αφορά τον τύπο μικροβίων που τα αντιβιοτικά είναι προορισμένα να καταπολεμήσουν. Έτσι τα αντιβιοτικά μπορεί να έχουν αντιβακτηριδιακή, αντιμυκητιακή, και αντιϊκή δράση.

Ανάλογα με το μηχανισμό δράσης τους, τα αντιβιοτικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, σε βακτηριοστατικά και σε βακτηριοκτόνα. Βακτηριοστατικά είναι τα αντιβιοτικά που σταματούν αντιστρεπτά την περαιτέρω ανάπτυξη και πολλαπλασιασμό ορισμένων μικροβίων, δίνοντας χρόνο στη φυσική άμυνα του οργανισμού. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν εκείνα τα αντιβιοτικά τα οποία αναστέλλουν την πρωτεϊνική σύνθεση. Ως βακτηριοκτόνα χαρακτηρίζονται τα αντιβιοτικά τα οποία βλάπτουν μη αντιστρεπτά ή και φονεύουν ορισμένα μικρόβια. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα αντιβιοτικά που δρουν στο κυτταρικό τοίχωμα ή την κυτταρική μεμβράνη των μικροβίων. Αν ένα αντιβιοτικό είναι βακτηριοκτόνο ή όχι, εξαρτάται όχι μόνον από τον τύπο του αντιβιοτικού, αλλά και από το είδος, τον αριθμό και τη φάση ανάπτυξης του μικροβίου, καθώς επίσης και από τη διάρκεια δράσης του αντιβιοτικού (Pankey et al. 2004).

1.1.2 Μηχανισμός δράσης αντιβιοτικών

Οι κύριοι μηχανισμοί δράσης των αντιβιοτικών είναι τέσσερις: i) αναστολή της σύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος, ii) αναστολή της πρωτεϊνσύνθεσης, iii) αναστολή της σύνθεσης των νουκλεϊκών οξέων και iv) διαταραχή της κυτταρικής μεμβράνης. (McGowan et al. 2013). Στον **Error! Reference source not found.** φαίνονται κάποιες τάξεις αντιβιοτικών και οι μηχανισμοί δράσης τους.

Πίνακας 1.1 : Κυριότερες ομάδες αντιβιοτικών και μηχανισμοί δράσης

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ	ΑΝΤΙΜΙΑΚΗ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΕΝΩΣΕΩΝ
Αναστολή σύνθεσης κυτταρικού τοιχώματος	Πενικιλίνες Κεφαλοσπορίνες Καρβαπενέμες Μονομπακτάμες Βανκομυκίνη Τεϊκοπλανίνη
Αναστολή πρωτεϊνσύνθεσης	Μακρολίδες Κλινδαμυκίνη Αμινογλυκοσίδες Τετρακυλίνες Χλωραμφενικόλη Φουκιδικό οξύ Λινεζολίδη
Αναστολή σύνθεσης νουκλεϊκών οξέων	Κινολόνες ΡΙφαμπικίνη Μετρονιδαζόλη
Καταστροφή κυτταρικής μεμβράνης βακτηρίων	Δαπτομυκίνη Πολυμυξίνες

- Παρεμβαίνουν στη σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος και εμφανίζουν εκλεκτική τοξικότητα διότι το κυτταρικό τοίχωμα είναι συστατικό μόνον του μικροοργανισμού (προκαρυωτικό κύτταρο) και όχι του κυττάρου του ξενιστή (ευκαρυωτικό κύτταρο). Τέτοια αντιβιοτικά είναι οι πενικιλίνες, οι κεφαλοσπορίνες, η βανκομυκίνη, η βακίτρακίνη, η κυκλοσερίνη και η νοβοβοσίνη.
- Τροποποιούν τη δομή της κυτταρικής μεμβράνης, και συνδέονται εκλεκτικά μόνο με την κυτταρική μεμβράνη του μικροοργανισμού και όχι με αυτή του κυττάρου ξενιστή. Προκαλείται αλλαγή στη διαπερατότητα της μεμβράνης σε βαθμό ασύμβατο με την επιβίωση των βακτηρίων. Αντιπροσωπευτικά φάρμακα είναι οι πολυμυξίνες και η τυροτριχίνη.

- Αναστέλλουν την πρωτεϊνσύνθεση μέσα στο κύτταρο είτε εμποδίζοντας τη σύνθεση του RNA (Rifampicin, Fucidic acid) ή του DNA (αναστολείς της γυράσης), είτε δρώντας στα ριβοσώματα και αναστέλλοντας εκεί την πρωτεϊνική σύνθεση (Chloramphenicol, Tetracycline, Erythromycin, Lincomycin, Aminoglycosides).
- Αναστέλλουν ουσιώδεις μεταβολικές διεργασίες μέσα στο κυτταρόπλασμα των μικροβίων (σουλφοναμίδες). Η εκλεκτική τοξικότητα που παρουσιάζουν οφείλεται στο ότι, η μεταβολική διεργασία που αναστέλλεται είναι ουσιώδης μόνο για το μικροοργανισμό και όχι για τον ξενιστή.

1.1.3 Πηγές αντιβιοτικών στο περιβάλλον

Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική, την κτηνιατρική και τις υδατοκαλλιέργειες για την πρόληψη και τη θεραπεία βακτηριακών μολύνσεων αλλά και ως επιταχυντές ανάπτυξης. Ανάλογα με τις φαρμακοκινητικές και φαρμακοδυναμικές παραμέτρους τους στον οργανισμό, τα αντιβιοτικά αποβάλλονται και εξαπλώνονται στο περιβάλλον μέσω διαφόρων οδών. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Νοσοκομεία:

Τα νοσοκομεία αποτελούν την κύρια πηγή απελευθέρωσης φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον. Οι ενώσεις αυτές, αποτελούν μία ειδική κατηγορία αποβλήτων, ιδιαίτερα επικίνδυνη, λόγω των μολυσματικών και τοξικών χαρακτηριστικών τους αλλά και λόγω της περιεκτικότητάς τους σε πολυανθεκτικά βακτήρια και πλήθος αντιβιοτικών ουσιών (Rodriguez-Mozaz et al. 2015, Manning et al. 2016). Γενικά, τα νοσοκομειακά υγρά απόβλητα επεξεργάζονται μαζί με τα αστικά, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης των φαρμακευτικών αυτών ενώσεων λόγω της αραιώσης στο νερό. Παρόλα αυτά επειδή οι αντιβιοτικές ουσίες αντιστέκονται στις συνηθισμένες τεχνικές επεξεργασίας λυμάτων, το ρυπαντικό φορτίο στην έξοδο παραμένει το ίδιο (Verlicchi et al. 2010).

Από τα νοσοκομειακά απόβλητα απουσιάζουν συνήθως, οι αναμενόμενες υψηλές συγκεντρώσεις πενικιλίνης και τετρακυκλίνης και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι είναι χημικά ασταθείς ενώσεις (Graham et al. 2011). Επίσης, σε αυτό το είδος αποβλήτων ανιχνεύονται συχνά μεγάλες συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των μολύνσεων (φθοριοκινολόνες) (Santos et al. 2013). Αντίθετα, άλλα αντιβιοτικά (σουλφαμεθοξαζόλη και τριμεθοπρίμη) παρουσιάζουν τις ίδιες συγκεντρώσεις σε αστικά και νοσοκομειακά λύματα, πιθανώς, λόγω της ευρείας θεραπευτικής τους χρήσης (Santos et al. 2013, Rodriguez-Mozaz et

al. 2015), ενώ κάποια άλλα (κεφαλοσπορίνες) υπάρχουν σε μικρότερες συγκεντρώσεις στα νοσοκομειακά απόβλητα (Gros et al. 2013, Santos et al. 2013, Rodriguez-Mozaz et al. 2015).

Όσον αφορά τα γονίδια ανθεκτικότητας, ένας μεγάλος αριθμός αντιγράφων τους εντοπίστηκε σε εισερχόμενα απόβλητα μονάδας επεξεργασίας λυμάτων καθώς και σε νοσοκομειακά απόβλητα, ενώ λιγότερα αντίγραφα γονιδίων ανθεκτικότητας βρέθηκαν στην έξοδο της μονάδας επεξεργασίας. Παρόλο που ο αριθμός των περιεχόμενων αντιβιοτικών στα νοσοκομειακά απόβλητα ήταν μεγαλύτερος από τα υγρά απόβλητα της ΜΕΛ, ο αριθμός των γονιδίων ανθεκτικότητας ήταν σχεδόν ο ίδιος (Rodriguez-Mozaz et al. 2015). Με αυτόν τον τρόπο, τα νοσοκομεία συμβάλουν (μέχρι και 50% του συνολικού φορτίου φαρμακευτικών ενώσεων (Santos et al. 2013)), μέσω των αποβλήτων τους, στην εισαγωγή παθογόνων και κυρίως πολυανθεκτικών βακτηρίων, στους βιολογικούς καθαρισμούς και στη συνέχεια στο περιβάλλον (Manning et al. 2016).

- Βιομηχανίες παραγωγής αντιβιοτικών:

Κάθε χρόνο, περισσότεροι από 150 χιλιάδες τόνοι αντιβιοτικών παράγονται στην Κίνα για την κάλυψη των παγκόσμιων αναγκών. Ως συνέπεια, παράγονται 1,3 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων που περιλαμβάνουν πληθώρα αντιβιοτικών. Για πολλά χρόνια, αυτά τα απόβλητα χρησιμοποιούνταν ευρέως ως εδαφοβελτιωτικά στις αγροτικές καλλιέργειες αλλά και ως πρόσθετα τροφίμων στις βιομηχανίες πουλερικών, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της αντοχής των μικροοργανισμών σε ποικιλία αντιβιοτικών μέσω της αντιβιοτικής ρύπανσης. Έτσι, από το 2008 και μετά, τα απόβλητα των φαρμακευτικών βιομηχανιών έχουν συμπεριληφθεί στη λίστα των επικίνδυνων αποβλήτων και η ασφαλής χρήση ή διάθεση τους ορίζεται από αυστηρούς κανονισμούς. Τα απόβλητα αυτά παράγονται κυρίως κατά τις διεργασίες ζύμωσης, αποτελούνται από κατάλοιπα αντιβιοτικών, ενδιάμεσα προϊόντα και υπολείμματα και περιέχουν πλήθος πρωτεϊνών, πολυσακχαριτών, πολλά είδη αμινοξέων και μικρό αριθμό ιχνοστοιχείων (Zhang et al. 2017).

- Κτηνοτροφία:

Η συνολική ποσότητα των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται στην κτηνοτροφία δεν είναι γνωστή. Η χορήγηση των αντιβιοτικών στα ζώα γίνεται όχι μόνο ως μέσο πρόληψης ή θεραπείας, αλλά καθορίζεται και από τις σύγχρονες μεθόδους κτηνοτροφίας και πάχυνσης των ζώων. Σε μερικές χώρες, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται για την προώθηση της ανάπτυξης των ζώων, καθώς θεωρείται ότι μικρές δόσεις αντιβιοτικών στις ζωοτροφές βελτιώνουν την ποιότητα του προϊόντος, δηλαδή το κρέας περιέχει λιγότερο λίπος και υψηλό πρωτεϊνικό περιεχόμενο. Ακόμα

όμως και αυτή η μικρή δοσολογία αντιβιοτικών σχετίζεται με την επιλεκτική ανοχή των παθογόνων βακτηρίων. Στην ευρωπαϊκή ένωση και σε κάποιες άλλες χώρες, όπως η Σουηδία και η Ελβετία, η χρήση των αντιβιοτικών για την προώθηση της ανάπτυξης στην κτηνοτροφία έχει απαγορευτεί τα τελευταία χρόνια (Kümmerer (part I) 2009).

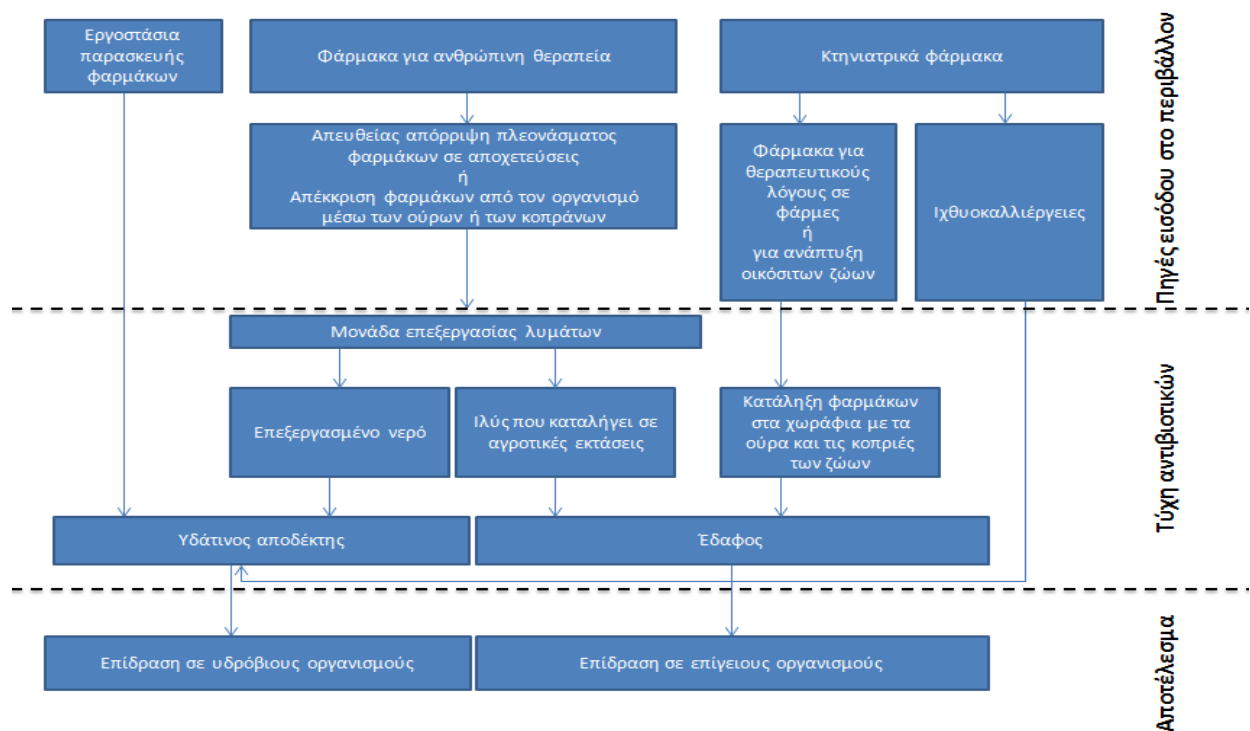
- Αγροκαλλιέργειες:

Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται από το 1950 για τον έλεγχο συγκεκριμένων βακτηριακών ασθενειών σε υψηλής αξίας φρούτα, λαχανικά και καλλωπιστικά φυτά. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αντιβιοτικό στα φυτά είναι η στρεπτομυκίνη και σε μικρότερη κλίμακα η οξυτετρακυκλίνη. Για την κατάλληλη επιλογή αντιβιοτικού για τον έλεγχο μόλυνσης λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω παράμετροι: η αντιβιοτική ουσία να είναι ενεργή στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του φυτού, να αντέχει στην οξείδωση, στην ακτινοβολία UV, στη βροχόπτωση και στις υψηλές θερμοκρασίες. Όλες αυτές οι ιδιότητες όμως, είναι αυτές που προκαλούν προβλήματα στο περιβάλλον. Το ποσοστό χρήσης των αντιβιοτικών στην αγροκαλλιέργεια είναι περίπου το 0,5% της συνολικής χρήσης αντιβιοτικών (Kümmerer (part I) 2009). Επίσης, έχει διαπιστωθεί η δέσμευση αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται στην κτηνιατρική, από τις ρίζες των φυτών (καρότα, καλαμπόκια), κατάσταση που εγκυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία μέσω της κατανάλωσής τους (Boxall et al. 2006, Grote et al. 2007).

- Υδατοκαλλιέργειες:

Ως υδατοκαλλιέργεια ορίζεται η εκτροφή υδρόβιων οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ψαριών, μαλακίων, καρκινοειδών και υδρόβιων φυτών. Η καλλιέργεια συνεπάγεται κάποιου είδους παρέμβαση στη διαδικασία εκτροφής για την βελτίωση της παραγωγής, όπως η συστηματική δημιουργία αποθεμάτων, η παροχή τροφής και προστασίας από τα αρπακτικά ζώα. Στην υδατοκαλλιέργεια, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται κυρίως για θεραπευτικούς σκοπούς και ως παράγοντες προφύλαξης (Serrano 2005).

Όλες οι παραπάνω οδοί εισόδου των αντιβιοτικών στο περιβάλλον συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.1: Είσοδος, τύχη και επίδραση αντιβιοτικών στο περιβάλλον.

Όλες οι παραπάνω οδοί εισόδου αντιβιοτικών στο περιβάλλον έχουν ως αποτέλεσμα την ανίχνευση αντιβιοτικών σε επιφανειακά νερά. Εκτός από την οδό μεταφοράς τους η παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται και από τη σταθερότητα τους σε αυτό. Η πιθανότητα ανίχνευσης τους σε ένα δείγμα νερού εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων, όπως η συγκέντρωσή τους στις εκροές, η συνολική ποσότητα των αποβλήτων καθώς επίσης και από τη συχνότητα με την οποία καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες. Επιπλέον, ιδιαίτερα πιθανή είναι η ανίχνευση τους σε γεωργικές εκτάσεις καθώς η χορήγηση τους μέσω της τροφής σε οικόσιτα ζώα οδηγεί αναπόφευκτα στην ύπαρξη τους στις απεκκρίσεις αυτών, είτε ως μητρικά συστατικά είτε ως μεταβολίτες αυτών, αρχικά στην κοπριά και στη συνέχεια σε γεωργικά εδάφη. Από την παρουσία τους στα γεωργικά εδάφη είναι δυνατόν τα αντιβιοτικά να περάσουν στα υπόγεια ύδατα ρυπαίνοντας έτσι ακόμα και τον υδροφόρο ορίζοντα.

1.1.4 Επιπτώσεις παρουσίας αντιβιοτικών στο περιβάλλον

Ο σχεδιασμός των αντιβιοτικών γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να δρουν κυρίως σε μικροοργανισμούς και βακτήρια τα οποία αναπτύσσονται στον άνθρωπο και στα ζώα, γεγονός που τα καθιστά δυνητικά επικίνδυνα και για άλλους οργανισμούς του περιβάλλοντος. Προκειμένου τα αντιβιοτικά να έχουν τη μέγιστη αποτελεσματικότητα οφείλουν να έχουν μικρή βιοαποδόμηση, ιδιότητα η οποία καθιστά πιθανή την ενδεχόμενη βιοσυσσώρευση και μακροχρόνια παραμονή τους στο περιβάλλον. Η πιο ανησυχητική συνέπεια που προκύπτει από αυτό το γεγονός είναι η ανθεκτικότητα η οποία προκαλείται στα βακτήρια, απειλώντας έτσι τη δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά. Σε αυτό έχει οδηγήσει η αυξανόμενη χρήση των αντιβιοτικών κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών, η οποία έχει προκαλέσει γενετική επιλογή των επιβλαβέστερων βακτηριδίων. Αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο και σε υψηλό βαθμό μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα.

Η ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά αναπτύσσεται είτε ως αποτέλεσμα μεταλλάξεων (mutation) στη νουκλεοτιδική αλληλουχία του γενετικού υλικού του βακτηρίου είτε λόγω της απόκτησης εξωγενούς γενετικού υλικού από άλλα βακτήρια (οριζόντια μεταβίβαση γονιδίων) (Blair et al, 2015). Οι μεταλλάξεις, που αφορούν το χρωμοσωμικό DNA, συμβαίνουν σπάνια, επιλέγονται κάτω από την πίεση των αντιβιοτικών και δημιουργούν ανθεκτικούς πληθυσμούς βακτηρίων (κάθετη μεταφορά). Η ανθεκτικότητά τους μπορεί να αναπτυχθεί ως αποτέλεσμα της μεταβίβασης γενετικού υλικού ανάμεσα στα βακτήρια. Τα πλασμίδια, που είναι μικρά μόρια DNA, μπορεί να μεταδοθούν οριζόντια και κάθετα και να περιέχουν τον κώδικα της πολλαπλής αντίστασης. Εκτιμάται ότι ο κύριος μηχανισμός ανάπτυξης ανθεκτικότητας αποκτάται με τα πλασμίδια, τα τρανσποζόνια και τα ιντεγκρόνια.

Η επίκτητη ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά συνίσταται στα κάτωθι:

- Τροποποίηση–αδρανοποίηση των αντιβιοτικών μέσω ενζύμων
- Τροποποίηση του στόχου δράσης των αντιβιοτικών
- Μειωμένη συγκέντρωση του αντιβιοτικού στο κύτταρο, λόγω χαμηλής διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης

Επιπλέον, φαίνεται ότι η ανάπτυξη της αντίστασης των μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά ευνοείται από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών στις οποίες απαντώνται στο περιβάλλον (Petersen et al., 2002). Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999). Σύμφωνα με μελέτες εκτίμησης περιβαλλοντικού

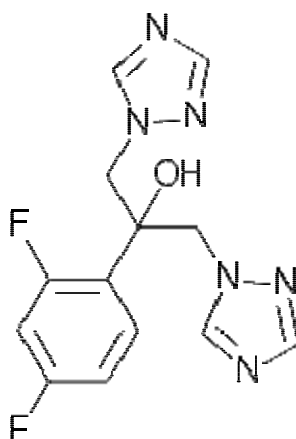
κινδύνου, παρόλο που τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ουσιών και των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι πολύ χαμηλά για να αποτελούν απειλή, οι επιδράσεις σε βάθος χρόνου μίγματος τέτοιων ουσιών είναι άγνωστες, καθώς οι περισσότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί αφορούν σε κάποιο συγκεκριμένο αντιβιοτικό χωρίς να εξετάζεται η συνεργηστική ή ανταγωνιστική δράση ενός συνόλου ουσιών (Kim and Aga, 2007).

1.1.5 Περιγραφή εξεταζόμενης ουσίας (Φλουконаζόλη)

Τα αντιμυκητιακά φάρμακα είναι αναγκαία στην καθημερινή ιατρική πράξη τόσο για την αντιμετώπιση επιφανειακών λοιμώξεων του δέρματος και των βλεννογόνων όσο και για τη θεραπεία συστηματικών μυκητιάσεων. Τα κυρίως αντιμυκητιακά φάρμακα διακρίνονται ανάλογα με τη χημική τους δομή σε:

- Αντιβιοτικά πολυένια (αμφοτερικίνη Β, νυστατίνη)
- Άλλα αντιβιοτικά (γκριζεοφουλβίνη)
- Αζόλες (κλोटριμαζόλη, εκοναζόλη, κετοконаζόλη, φλουконаζόλη)
- Αλλυλαμίνες (τερβιναφίνη, ναφτφίνη)
- Άλλες αντιμυκητιακές ενώσεις (φθοριοκυτοσίνη, αμορολφίνη, τολναφτάτη)

Τα προβλήματα στην αντιμετώπιση των συστηματικών μυκητιάσεων οφείλονται στο γεγονός ότι δεν έχει μέχρι σήμερα καθιερωθεί εύκολος τρόπος ελέγχου της ευαισθησίας των μυκήτων στα αντιμυκητιασικά φάρμακα, όπως συμβαίνει με τα βακτήρια και τα αντιβιοτικά. Η αξιολόγηση των αντιμυκητιακών φαρμάκων στηρίζεται περισσότερο σε δεδομένα από την αντιμετώπιση πειραματικών λοιμώξεων σε ζώα και στην κλινική εμπειρία. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η τύχη της φαρμακευτικής ουσίας που χρησιμοποιείται για διαφορετικούς θεραπευτικούς λόγους. Οι ουσία αυτή είναι η Φλουконаζόλη (Fluconazole). Στην συνέχεια ακολουθούν ορισμένες πληροφορίες για την συγκεκριμένη ουσία.



Σχήμα 1.2: Συντακτικός τύπος της Φλουконаζόλης

Πίνακας 1.2 : Χαρακτηριστικά της Φλουконаζόλης

Φαρμακοθεραπευτική κατηγορία	Αντιμυκητιακά για συστηματική χρήση, παράγωγα τριαζόλης
IUPAC name	2-(2,4-Difluorophenyl)-1,3-bis(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol
Εμπόριο	Diflucan
Χημικά Δεδομένα	
Χημικός τύπος	C ₁₃ H ₁₂ F ₂ N ₆ O
Μοριακό βάρος	306.271 g/mol
Φαρμακοκινητικά Δεδομένα	
Βιολογική διαθεσιμότητα	>90%
Δεσμευτική πρωτεΐνη	11–12%
Μεταβολισμός	Hepatic 11%
Ημιζωή αποβολών	30 ώρες (εύρος 20-50 ώρες)
Έκκριση	61 – 88% (από νεφρά)

Η Φλουконаζόλη είναι ένα παράγωγο τριαζόλης, με μυκοστατική δράση, το οποίο αναστέλλει ειδικά τη σύνθεση της εργοστερόλης των μυκήτων, πράγμα το οποίο πιστεύεται ότι προκαλεί βλάβες εντός της κυτταρικής μεμβράνης. Η Φλουконаζόλη έχει υψηλή ειδικότητα για τα μυκητιακά ένζυμα του κυτοχρώματος P-450. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία μιας ποικιλίας μυκητιακών λοιμώξεων, κυρίως μολύνσεις από *Candida*. Επίσης, χρησιμοποιείται για την πρόληψη των μολύνσεων σε άτομα με αδύναμο ανοσοποιητικό σύστημα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων λόγω καρκίνου (χημειοθεραπεία, μεταμόσχευση, πρόωρα νεογνά).

Ιατρικές χρήσεις

Η Φλουконаζόλη είναι ένα πρώτης γενιάς τριαζόλιο που χορηγείται για αντιμυκητιακή φαρμακευτική αγωγή. Το φάσμα εφαρμογής συμπεριλαμβάνει έναν αριθμό παθογόνων, συμπεριλαμβανομένου είδη *Candida albicans* και non - *Candida albicans*, είδη κρυπτόκοκκου και δερματόφυτα. Η *Candida krusei* είναι ανθεκτική στη Φλουконаζόλη. Σαράντα τοις εκατό της *Candida glabrata* είναι ανθεκτικά στη Φλουконаζόλη. Τέλος, λοιμώξεις οι οποίες οφείλονται σε είδη *Aspergillus* δεν πρέπει να θεραπεύονται με τη Φλουконаζόλη.

Οι κοινές χρήσεις περιλαμβάνουν:

- Κρυπτοκοκκικές λοιμώξεις περιλαμβανομένης της κρυπτοκοκκικής μηνιγγίτιδας και της πρόληψης των υποτροπών της σε ασθενείς με AIDS
- Πρόληψη μυκητιασικών λοιμώξεων σε ανοσοκατασταλμένους με κακοήθειες νόσους, σε κίνδυνο ουδετεροπενίας μετά από χημειοθεραπεία ή ακτινοθεραπεία.

- Γενικευμένη καντιντίαση, περιλαμβανομένης της καντινταιμίας, της διάσπαρτης καντιντίας και των εστιακών καντιντιάσεων (περιτοναίου, ενδοκαρδίου, πνευμόνων, ουροποιητικού, γεννητικών οργάνων και βλεννογόνων).
- Ενδημικές μυκητιάσεις μεταξύ των οποίων της κοκκidioϊδομυκητίασης, παρακοκκidioϊδομυκητίασης, σποροτρίχωσης, ιστοπλάσμωσης.
- Δερματοφυτιάσεις και δερματικές καντιντιάσεις.

Φαρμακευτικά προϊόντα

Η Φλουконаζόλη πωλείται από την Καναδική εταιρεία Monicure και Canesten. Στο Μεξικό, πωλείται με συνταγή όπως Alfumet, Afungil ή Dofil. Στον Περσικό Κόλπο διατίθεται στο εμπόριο υπό την επωνυμία Candivast. Στην Κολομβία, διατίθεται στο εμπόριο ως Batén από την εταιρεία Laboratorios Bussié. Στον Παναμά, διατίθεται στο εμπόριο υπό την ονομασία Ibarin από διαφορετικούς κατασκευαστές. Στην Αίγυπτο, διατίθεται στο εμπόριο υπό την ονομασία Diflucan, Flucoral, Fungican, Triconal. Η πρώτη μάρκα στην Ινδία είναι η Zocor, η οποία είναι διαθέσιμη ως δισκία, λοσιόν, ψεκασμοί σε σκόνη και σταγόνες για τα μάτια.

1.2 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs)

1.2.1 Εισαγωγή στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) (Πίνακας 1.3) αποτελούν ένα σύνολο μεθόδων οξείδωσης στην υδατική φάση, οι οποίες στηρίζονται στην χρήση διαφόρων ισχυρών οξειδωτικών μέσων, όπως για παράδειγμα είναι οι ρίζες υδροξυλίου, με σκοπό τη διάσπαση διαφόρων οργανικών ρύπων (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014). Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα και γενικότερα η ανάπτυξη πάνω στον τομέα των AOPs, έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό γεγονός που οφείλεται αφενός στην ποικιλία των τεχνολογιών που εμπλέκονται και αφετέρου στο εύρος των εφαρμογών τους. Οι περισσότερες μέθοδοι που ανήκουν στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης χρησιμοποιούν διάφορα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (π.χ. H_2O_2 , O_3), συνήθως παρουσία διαφόρων καταλυτών ή/και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Πίνακας 1.3: Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης – Advanced Oxidation Processes	
Hydrogen peroxide/UV-C radiation	Ozone/Titanium dioxide
Hydrogen peroxide/ozone	Fenton's reactions ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)
Titanium dioxide/UV-A	Sonolysis
Ozone/UV	Ozone/sonolysis
Ozone/UV/Hydrogen peroxide	Catalytic oxidation
Ozone/Titanium dioxide/Hydrogen peroxide	Supercritical water oxidation

Μολονότι οι διεργασίες αυτές εφαρμόζονται κυρίως στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς, όπως στην επεξεργασία της λυματολάσπης, στην αποκατάσταση εδαφών, στην παραγωγή υπερκάθαρου νερού, στην επεξεργασία πτητικών οργανικών συστατικών καθώς και στον έλεγχο οσμών. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα να εφαρμοστούν μεμονωμένα ή ακόμα και σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι συνδυαστικές τεχνικές είναι πιο αποδοτικές και συνήθως οδηγούν σε αποτελεσματικότερη επεξεργασία. Στην περίπτωση που οι εκροές περιέχουν βιοαποδομήσιμα συστατικά, η βιολογική επεξεργασία, ακολουθείται από χημική επεξεργασία η οποία μπορεί να είναι αποτελεσματική εφόσον τα βιοαποδομήσιμα συστατικά έχουν ήδη απομακρυνθεί και επομένως δεν συναγωνίζονται για το χημικό οξειδωτικό μέσο.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης βασίζονται στην παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών μέσων, και συγκεκριμένα ελεύθερων ριζών, με κυριότερες τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet). Οι ρίζες υδροξυλίου λόγω του υψηλού τους δυναμικού οξειδωσης (2,80 V) είναι το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο (3,03 V) (Πίνακας 1.4).

Πίνακας 1.4: Δυναμικό οξειδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (Parsons, 2004).

Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό οξειδωσης (Volt)
Φθόριο, F_2	3,053
Ρίζες υδροξυλίου, HO^\bullet	2,80
Όζον, O_3	2,076
Υπεροξειδίο 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 αυτές έχουν την ικανότητα να οξειδώνουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων (Parsons, 2004). Μια σημαντική ιδιότητα τους που τις κάνει να ξεχωρίζουν σε σχέση με τα υπόλοιπα οξειδωτικά είναι η τάση τους να αντιδρούν μη εκλεκτικά με όλους σχεδόν τους οργανικά ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Η σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων μεταξύ των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και των διαφόρων οργανικών ρύπων οι οποίοι απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα είναι της τάξης των 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Parsons, 2004). Η οξείδωση των οργανικών ρύπων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των δραστικών ριζών, του οξυγόνου καθώς και του οργανικού ρύπου. Η συγκέντρωση των ριζών μπορεί να επηρεαστεί από το pH του διαλύματος, τη θερμοκρασία, την παρουσία διαφόρων ιόντων, τον τύπο του ρύπου, αλλά και από την παρουσία αναστολέων (scavengers), όπως είναι τα όξινα ανθρακικά ιόντα, τα οποία έχουν ιδιότητα να παγιδεύουν τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου.

Ο αντικειμενικός σκοπός της οξείδωσης των διαφόρων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση είναι η πλήρης ανοργανοποίηση τους, δηλαδή η μετατροπή των συστατικών ενός οργανικού ρύπου σε απλούστερα, σχετικά αβλαβή και ανόργανα μόρια, συγκεκριμένα τη μετατροπή:

- του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα
- του υδρογόνου σε νερό
- του φωσφόρου σε φωσφορικά ιόντα ή φωσφορικό οξύ

- του θείου σε θειικά άλατα
- των αλογόνων σε ανιόντα αλογόνων

Οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διάφορα διαλυτά οργανικά συστατικά, ξεκινώντας έτσι μία σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων οξειδωσης οι οποίες συνήθως έχουν ως τελικό αποτέλεσμα την πλήρη ανοργανοποίηση του οργανικού ρύπου και την μετατροπή του σε CO₂, H₂O και άλλα ανόργανα ιόντα.

Η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια οφείλεται στους παρακάτω λόγους (Parsons, 2004):

- Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικρο-ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ. υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις)
- Προκαλούν την απομάκρυνση διαφόρων μη βιο-διασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων, μεταξύ άλλων)
- Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι την χρήση χλωρίου
- Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή διαφόρων τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. Cr(VI) → Cr(III)].

1.2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Προηγμένων Διεργασιών Οξειδωσης

Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής των προηγμένων διεργασιών οξειδωσης είναι τα ακόλουθα (Parsons, 2004):

- Συντελούν στην διάσπαση των οργανικών ρύπων και όχι στην μεταφορά τους από τη μία φάση στην άλλη
- Η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την εφαρμογή των AOPs σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξειδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιο-αποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης

- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων
- Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας

Αντίθετα, τα μειονεκτήματα των AOPs είναι (Parsons, 2004):

- Η χρήση σε κάποιες περιπτώσεις σχετικά ακριβών αντιδραστηρίων
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας
- Σχηματισμός άγνωστων ενδιάμεσων τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι πιο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις
- Οι ρίζες υδροξυλίου μπορεί να καταναλωθούν από εκτός στόχου ουσίες (scavenger)
- Δεν είναι κατάλληλες για ορισμένες κατηγορίες τοξικών ενώσεων οι οποίες αντιστέκονται στη δράση των ριζών υδροξυλίου

Μεταξύ των διαφόρων προηγμένων διεργασιών οξειδωσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία (UV-C), καθώς και η ακτινοβόληση παρουσία οξειδωτικών ενώσεων όπως είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV-C/H₂O₂) και το υπερθειικό ανιόν (UV-C/S₂O₈²⁻). Οι τεχνικές αυτές αναλύονται με λεπτομέρεια στη συνέχεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

1.2.3 Φωτοχημικές διεργασίες οξείδωσης

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι διάφορες φωτοχημικές τεχνικές επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων έχουν βρει ευρεία εφαρμογή για τη διάσπαση διαφόρων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση. Οι τεχνικές αυτές είναι αρκετά αποδοτικές και παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις φυσικοχημικές τεχνικές απομάκρυνσης οργανικών ρύπων από την υδατική φάση, όπως είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα. Οι φωτοχημικές τεχνικές επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων είναι σχετικά απλές τεχνικές, είναι αποδοτικές ως προς τη διάσπαση των περισσότερων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση και επιπλέον είναι εξαιρετικά αποδοτικές και ως προς την απολύμανση του νερού και των υγρών αποβλήτων (Parsons, 2004).

Κατά την εφαρμογή των φωτοχημικών τεχνικών, η διάσπαση των οργανικών ρύπων στην υδατική φάση μπορεί να λάβει χώρα με δύο γενικούς μηχανισμούς: (i) με άμεση φωτόλυση (direct photolysis) των οργανικών ρύπων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας και (ii) με έμμεση φωτόλυση (indirect photolysis) των οργανικών ρύπων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία διαφόρων οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως είναι το υπεροξειδίο του υδρογόνου, H_2O_2 , και τα υπερθειικά ανιόντα μονοϋπερθειικό (peroxymonosulfate, HSO_5^-) και υπερθειικό ανιόν (persulfate, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Κατά την άμεση φωτόλυση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, η οργανική ένωση η οποία πρόκειται να διασπαστεί θα πρέπει να απορροφά ένα μέρος της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και στη συνέχεια να υφίσταται αντιδράσεις διάσπασης με αφετηρία την ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Αντίθετα, η έμμεση φωτόλυση των οργανικών ρύπων βασίζεται κυρίως στην παραγωγή διαφόρων ισχυρών οξειδωτικών χημικών ειδών, όπως είναι οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου, HO^\bullet , και οι θειικές ρίζες, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία είτε υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , είτε υπερθειικών ανιόντων, όπως το μονοϋπερθειικό ανιόν, HSO_5^- , και το υπερθειικό ανιόν $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, αντίστοιχα. Οι ελεύθερες αυτές ρίζες (δηλαδή HO^\bullet και $\text{SO}_4^{\bullet-}$) σχηματίζονται κατά τη φωτόλυση του H_2O_2 και των υπερθειικών ανιόντων (δηλαδή του HSO_5^- και του $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) και στη συνέχεια αντιδρούν με τους οργανικούς ρύπους οι οποίοι βρίσκονται διαλυμένοι στην υδατική φάση προς διάφορα προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης, τα οποία μπορούν να καταλήξουν στην πλήρη ανοργανοποίηση του οργανικού ρύπου, δηλαδή προς την πλήρη μετατροπή του σε CO_2 , H_2O , και άλλα ανόργανα ιόντα (Parsons, 2004).

Η τεχνική της άμεσης φωτόλυσης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση έχει τους εξής

δύο περιορισμούς: (i) οι συγκεντρώσεις των οργανικών οι οποίοι απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα είναι κατά κανόνα σχετικά χαμηλές, της τάξης των $\mu\text{g/L}$ ή ng/L και ως εκ τούτου η απορρόφηση ακτινοβολίας από τους οργανικούς ρύπους είναι σχετικά χαμηλή και (ii) η κβαντική απόδοση (quantum yield) της άμεσης φωτόλυσης των περισσοτέρων οργανικών ρύπων είναι σχετικά χαμηλή. Λόγω αυτών των μειονεκτημάτων, οι βιομηχανικές εφαρμογές της διεργασίας της άμεσης φωτόλυσης για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση είναι σχετικά περιορισμένες. Αντίθετα, η τεχνική της έμμεσης φωτόλυσης έχει βρει περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές μια και στην περίπτωση αυτή δεν είναι απολύτως απαραίτητη η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τον οργανικό ρύπο ο οποίος πρόκειται να διασπαστεί. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις οργανικών ρύπων οι οποίοι απορροφούν σχετικά ισχυρά στην υπεριώδη περιοχή και κατά συνέπεια η τεχνική της άμεσης φωτόλυσης μπορεί να εφαρμοστεί αρκετά αποδοτικά για τη διάσπασή τους. Επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις ένας οργανικός ρύπος μπορεί να διασπαστεί ταυτόχρονα και με τους δύο μηχανισμούς, δηλαδή με άμεση και έμμεση φωτόλυση παρουσία ελευθέρων ριζών (Parsons, 2004).

1.2.4 Αρχές φωτόλυσης

Όπως είναι γνωστό, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει τόσο σωματιδιακές όσο και κυματικές ιδιότητες. Η σχέση η οποία συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, λ (σε m), και τη συχνότητα, f (σε s^{-1}), είναι γνωστή ως η βασική εξίσωση της κυματικής, και δίνεται από τη σχέση:

$$c = \lambda f \quad (1.1)$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό και ισούται με $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

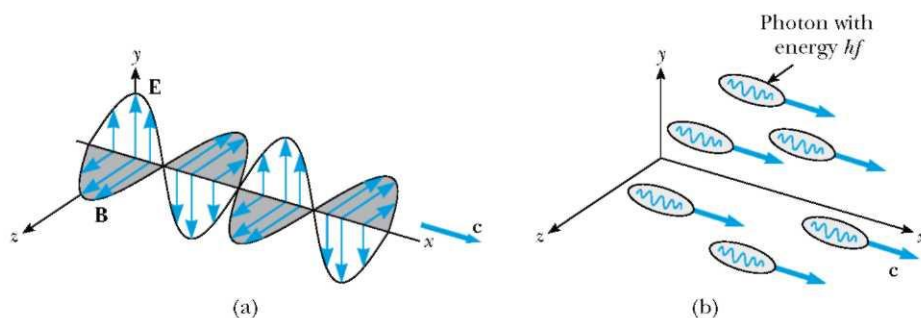
Οι σωματιδιακές ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιλαμβάνουν την εκπομπή και την απορρόφηση ακτινοβολίας από τα διάφορα υλικά σώματα, και μπορούν να εξηγήσουν μεταξύ άλλων και την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία του Planck, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ή εκπέμπεται σε διακριτές μονάδες ή «πακέτα» ενέργειας, τα οποία ονομάζονται κβάντα (quantum) ή φωτόνια (photons). Η ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση:

$$E = hf \quad (1.2)$$

όπου $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ είναι μία σταθερά αναλογίας η οποία ονομάζεται σταθερά του Planck. Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις (1.1) και (1.2) έχουμε:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.3)$$

Η εξίσωση 1.3 είναι γνωστή ως νόμος της ακτινοβολίας του Planck και εκφράζει τη δυαδική φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δηλαδή η ακτινοβολία έχει τόσο σωματιδιακές όσο και κυματικές ιδιότητες, αφού διαδίδεται σε διακριτά πακέτα ενέργειας τα οποία ονομάζονται φωτόνια ή κβάντα (σωματιδιακή φύση της ακτινοβολίας), τα οποία έχουν συχνότητα και ως εκ τούτου και μήκος κύματος (κυματική φύση της ακτινοβολίας). Στο παρακάτω Σχήμα 1.3 απεικονίζεται τόσο η κυματική όσο και η σωματιδιακή φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

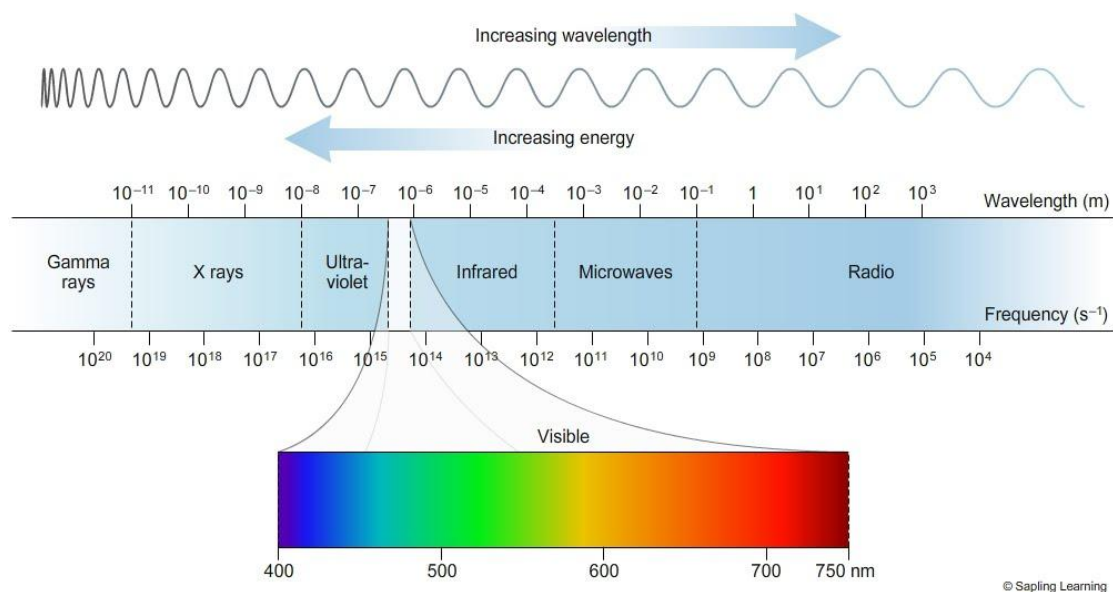


Σχήμα 1.3 : Σχηματική απεικόνιση της κυματικής (a) και της σωματιδιακής (b) φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Serway et al, 2005).

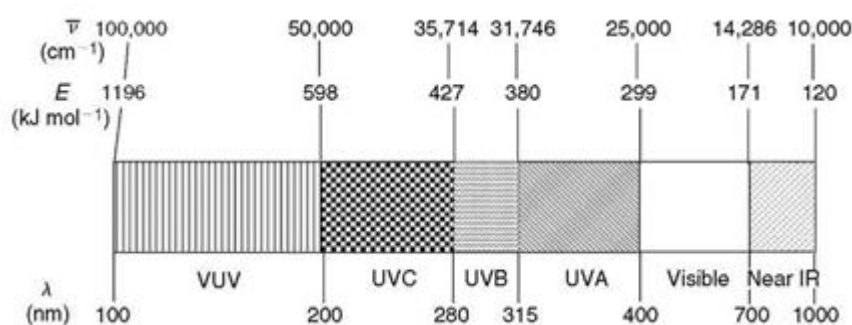
Το ένα mole φωτονίων ($6,022 \times 10^{23}$) συχνά ονομάζεται einstein, και επομένως η ενέργεια 1 mole φωτονίων μήκους κύματος λ (nm) ισούται με:

$$E = 6,022 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

Η υπεριώδης (ultraviolet, UV) ακτινοβολία ορίζεται ως η ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 10 nm και 400 nm και είναι η φασματική περιοχή η οποία βρίσκεται μεταξύ των ακτίνων-X και του ορατού φωτός (Parsons, 2004). Το παρακάτω Σχήμα 1.4 δείχνει ολόκληρο το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ενώ το Σχήμα 1.5 δείχνει το φάσμα από 100 nm έως 1000 nm.



Σχήμα 1.4: Φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



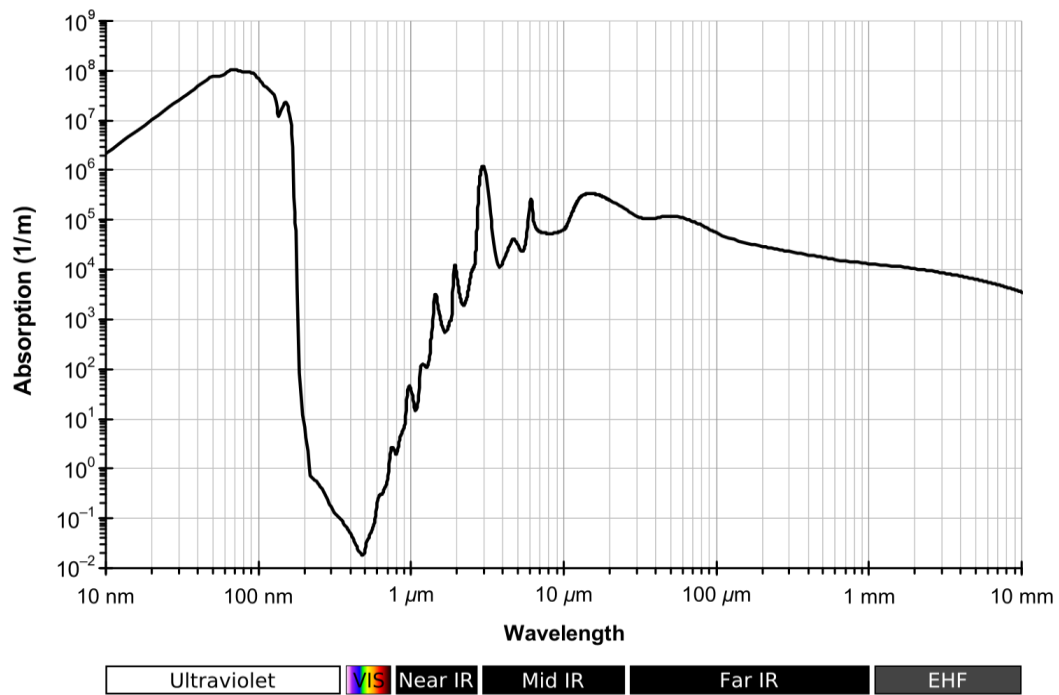
Σχήμα 1.5: Φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από 100 nm έως 1000 nm

Η υπεριώδης ακτινοβολία χωρίζεται σε διάφορες υπο-περιοχές ως εξής:

- UV-A: 315-400 nm
- UV-B: 280-315 nm
- UV-C: 100-280 nm
- VUV: 10-200 nm

Η φασματική περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία έχει ενδιαφέρον για τις εφαρμογές της φωτόλυσης στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι η περιοχή από τα 200 nm έως τα 280 nm, δηλαδή μέρος της UV-C ακτινοβολίας, όπου τόσο οι οργανικοί ρύποι όσο και τα υπόλοιπα συστατικά του νερού (π.χ. διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις) απορροφούν ακτινοβολία. Αξίζει να σημειωθεί ότι όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, τα μόρια του νερού απορροφούν ασθενώς την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 200 nm έως 400 nm, ενώ αντίθετα η ακτινοβολία με μήκη κύματος κάτω από τα 200 nm, δηλαδή η περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία ονομάζεται vacuum UV

(VUV) απορροφάται ισχυρά από τα μόρια του νερού. Επιπλέον, η ακτινοβολία VUV απορροφάται ισχυρά και από τα μόρια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας.



Σχήμα 1.6: Φάσμα απορρόφησης του νερού σε διάφορες περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

1.2.5 Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας με διαλυμένα συστατικά

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της φωτοχημείας (νόμος των Grotthus και Draper), μόνο η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία απορροφάται από ένα μόριο είναι ικανή να προκαλέσει φωτοχημική μετατροπή (Calvert and Pitts, 1966). Κατά συνέπεια είναι απολύτως αναγκαίο να γνωρίζουμε ποσοτικά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μιας ένωσης στα διάφορα μήκη κύματος. Η σχέση η οποία συνδέει ποσοτικά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα συστατικά ενός διαλύματος δίνεται από το νόμο των Lambert και Beer (Parsons, 2004), ο οποίος δηλώνει ότι το κλάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το σύστημα (διαλύτης και διαλυμένη ουσία) δεν εξαρτάται από την προσπίπτουσα φασματική ισχύ της ακτινοβολίας (spectral radiant power, P_λ^0), ενώ είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των διαφόρων συστατικών του διαλύματος. Η έκφραση του νόμου δίνεται από την εξίσωση 1.5 (Parsons, 2004):

$$P_\lambda = P_\lambda^0 \times 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} \quad (1.5)$$

όπου P_λ^0 είναι η φασματική ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μετρημένη σε $W \cdot m^{-1}$, P_λ είναι η φασματική ισχύς της διερχόμενης ακτινοβολίας, μετρημένη σε $W \cdot m^{-1}$, $\alpha(\lambda)$ είναι ο συντελεστής απορρόφησης (attenuation coefficient) του μέσου (δηλαδή του διαλύτη) σε μήκος κύματος λ , μετρημένος σε cm^{-1} , $\varepsilon(\lambda)$ είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης (molar absorption coefficient) της διαλυμένης ουσίας, μετρημένος σε $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, c είναι η συγκέντρωση της ουσίας, μετρημένη σε $mol \cdot L^{-1}$, και l είναι το μήκος οπτικής διαδρομής, μετρημένο σε cm .

Στις περιπτώσεις όπου το μέσο (διαλύτης) δεν απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (όπως ισχύει στα υδατικά διαλύματα), τότε $\alpha(\lambda) = 0$, άρα ο νόμος των Lambert-Beer γράφεται:

$$P_\lambda = P_\lambda^0 \times 10^{-\varepsilon(\lambda)cl} \quad (1.6)$$

Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης, $\varepsilon(\lambda)$ της διαλυμένης ουσίας είναι μια σταθερά της ουσίας η οποία εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το διαλύτη και το pH. Εκφράζει την πιθανότητα η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να οδηγήσει σε απορρόφηση της ακτινοβολίας. Συχνά ο νόμος των Lambert και Beer γράφεται ως εξής (Parsons, 2004):

$$T(l) = \frac{P_\lambda}{P_\lambda^0} = 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} \quad (1.7)$$

$$A(\lambda) = -\log T(l) = -\log \frac{P_\lambda}{P_\lambda^0} = [\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l \quad (1.8)$$

όπου, $T(l)$ είναι η διαπερατότητα (transmittance) του διαλύματος, αδιάστατο μέγεθος, και $A(\lambda)$ είναι η απορρόφηση (absorbance) του διαλύματος, αδιάστατο μέγεθος

Στην περίπτωση κατά την οποία το διάλυμα περιέχει περισσότερες από μία διαλυμένες ουσίες οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία, τότε η απορρόφηση του διαλύματος είναι αθροιστική, οπότε ισχύει:

$$A(\lambda) = [\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)_1 c_1 + \varepsilon(\lambda)_2 c_2 + \dots] l \quad (1.9)$$

ή

$$A(\lambda) = [\alpha(\lambda) + \sum_i \varepsilon(\lambda)_i c_i] l \quad (1.10)$$

Ο νόμος των Lambert-Beer δεν ισχύει για σχετικά πυκνά διαλύματα, διότι σε αυτά οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων που απορροφούν γίνονται τόσο μικρές ώστε καθένα από αυτά να επηρεάζει την κατανομή φορτίου στα γειτονικά σωματίδια και συνεπώς και την ικανότητά τους να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Στην περίπτωση αυτή η γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης παύει να ισχύει (Parsons, 2004).

1.2.6 2^{ος} νόμος της φωτοχημείας και κβαντική απόδοση

Σύμφωνα με το 2^ο νόμο της φωτοχημείας, γνωστό και ως νόμο των Stark και Einstein, κάθε μόριο το οποίο συμμετέχει σε μια χημική αντίδραση η οποία προκαλείται από ακτινοβολίες, απορροφά ένα μόνο φωτόνιο ακτινοβολίας η οποία προκαλεί τη χημική αντίδραση (Calvert and Pitts, 1966). Ο νόμος αυτός εξηγείται ως εξής: κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας το μόριο μεταβαίνει από την βασική στην διεγερμένη κατάσταση. Ωστόσο, ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι της τάξης των 10^{-9} έως 10^{-6} s (ns έως μs). Λόγω του πολύ μικρού χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης, η συγκέντρωσή της είναι πάρα πολύ χαμηλή. Ως εκ τούτου, είναι εξαιρετικά απίθανο ένα μόριο το οποίο βρίσκεται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση να απορροφήσει ένα επιπλέον φωτόνιο. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο με ισχυρές πηγές ακτινοβολίας οι οποίες εκπέμπουν πολύ μεγάλη ροή φωτονίων (πχ. lasers).

Η κβαντική απόδοση (quantum yield), $\Phi(\lambda)$ μιας φωτοχημικής αντίδρασης είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους η οποία καθορίζει την απόδοσης μιας φωτοχημικής διεργασίας. Ορίζεται ως ο αριθμός των moles της ένωσης τα οποία αντιδρούν προς τον αριθμό των moles φωτονίων (einstein) τα οποία απορροφούνται από το σύστημα σε μήκος κύματος λ :

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{mol της ένωσης που αντιδρούν φωτοχημικά}}{\text{mol φωτονίων που απορροφούνται}} \quad (1.11)$$

Η κβαντική απόδοση είναι αδιάστατο μέγεθος, δηλαδή δεν έχει μονάδες μέτρησης. Η κβαντική απόδοση μπορεί να οριστεί ως ο ρυθμός φωτοχημικής μετατροπής της ένωσης (ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης) προς το ρυθμό απορρόφησης φωτονίων από το σύστημα:

$$\Phi(\lambda) = \frac{-\frac{dc}{dt}}{\frac{q_p^0}{V}[1-10^{-A(\lambda)}]} \quad (1.12)$$

όπου $-dc/dt$ είναι η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης, μετρημένη σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, q_p^0 είναι η προσπίπτουσα ροή φωτονίων (incident photon flux), η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των moles των φωτονίων (einstein) ο οποίος προσπίπτει στο σύστημα στη μονάδα του χρόνου, μετρημένη σε $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ή $\text{einstein}\cdot\text{s}^{-1}$, και V είναι ο όγκος του αντιδραστήρα, μετρημένος σε L.

Ο όρος $q_p^0[1-10^{-A(\lambda)}]/V$ εκφράζει το ρυθμό απορρόφησης φωτονίων από το σύστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κβαντική απόδοση συνήθως δεν ξεπερνάει την τιμή 1 λόγω του 2^{ου} νόμου της φωτοχημείας. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η κβαντική απόδοση έχει τιμή μεγαλύτερη της μονάδας και αυτό παρατηρείται σε φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες περιλαμβάνουν αλυσιδωτές θερμικές αντιδράσεις μεταξύ ελευθέρων ριζών (συνχά ονομάζονται «σκοτεινές» αντιδράσεις, υπό την έννοια ότι πραγματοποιούνται χωρίς την παρουσία ακτινοβολίας). Η κβαντική απόδοση της φωτόλυσης των περισσότερων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση έχει τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ $1,3\times 10^{-5}$ και $1,25 \text{ mol}\cdot\text{einstein}^{-1}$ με μέση τιμή περίπου ίση με $0,129 \text{ mol}\cdot\text{einstein}^{-1}$ (Wols and Hofman-Caris, 2012).

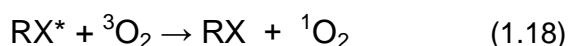
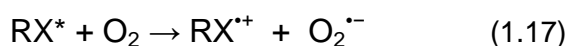
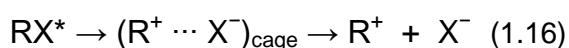
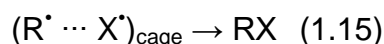
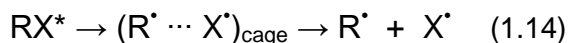
Η κβαντική απόδοση εξαρτάται από τα μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, τη θερμοκρασία, το διαλύτη και τη συγκέντρωση το διαλυμένου οξυγόνου. Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης, υπολογίζεται ο ρυθμός ροής φωτονίων (photon fluence rate), $E_{n,p,o}^0$ ή η ροή φωτονίων (photon flux), q_p^0 , της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ο ρυθμός ροής φωτονίων μετρείται με κατάλληλα όργανα μέτρησης (ραδιόμετρα, radiometers), καθώς επίσης και με χημικές μεθόδους (chemical actinometry).

1.2.7 Μηχανισμοί φωτόλυσης οργανικών ενώσεων

Κατά την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας από τα μόρια μίας διαλυμένης ουσίας RX, τα μόρια της ουσίας μεταβαίνουν από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση, RX^* , σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση RX^* η οποία παράγεται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας, είναι εξαιρετικά ενεργητική και μπορεί είτε να επανέλθει στην αρχική (θεμελιώδη) κατάσταση μέσω διαφόρων φωτο-φυσικών διεργασιών (όπως είναι ο φθορισμός, ο φωσφορισμός ή άλλες διεργασίες οι οποίες δεν περιλαμβάνουν ακτινοβολίες) είτε να υποστεί διάφορες χημικές αντιδράσεις. Οι πιο συνηθισμένες χημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία από-διέγερσης της διεγερμένη κατάσταση RX^* περιγράφονται παρακάτω (Parsons, 2004):



Η ομολυτική σχάση του ομοιοπολικού δεσμού της ένωσης RX (αντίδραση 1.14), είναι ο κύριος μηχανισμός αντίδρασης και λαμβάνει χώρα στον κλωβό (cage) του διαλύτη. Οι ελεύθερες ρίζες οι οποίες διαφεύγουν από τον κλωβό του διαλύτη μπορούν να υποστούν περαιτέρω οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις, ανάλογα με τη χημική τους δομή. Επιπλέον, οι οργανικοί ρύποι μπορεί να υποστούν διάφορες αντιδράσεις, ανάλογα με την παρουσία ή απουσία διαλυμένου οξυγόνου, οδηγώντας σε διαφορετικά τελικά προϊόντα.

1.2.8 Κινητική των φωτοχημικών αντιδράσεων

Σύμφωνα με τους νόμους της φωτοχημείας (Calvert and Pitts, 1966; Zepp, 1978; Leifer, 1988), η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης μιας ένωσης είναι συνάρτηση του ρυθμού με τον οποίο απορροφάται ακτινοβολία από το αντιδρών συστατικό, καθώς και της απόδοσης με την οποία η απορροφούμενη ακτινοβολία μετατρέπει το αντιδρώντων συστατικό σε προϊόντα. Ως εκ τούτου, η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης μιας ένωσης σε μήκος κύματος λ , $r(\lambda)$, εκφρασμένη σε $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, δίνεται από τη σχέση (Zepp, 1978; Leifer, 1988; Beltrán et al., 1995):

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_{\lambda} = I_a(\lambda)\Phi(\lambda) \quad (1.19)$$

όπου $r(\lambda)$ είναι η ταχύτητα της φωτοχημικής αντίδρασης, μετρημένη σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, c είναι η συγκέντρωση της ουσίας, μετρημένη σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, και $I_a(\lambda)$ είναι ο αριθμός mol φωτονίων ανά μονάδα όγκου και χρόνου ο οποίος απορροφάται από την ένωση R σε μήκος κύματος λ , μετρημένος σε $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, και $\Phi(\lambda)$ είναι η κβαντική απόδοση σε μήκος κύματος λ , αδιάστατο.

Η ταχύτητα με την οποία απορροφάται ακτινοβολία από το αντιδρών συστατικό σε μήκος κύματος λ , δηλαδή το $I_a(\lambda)$, είναι ανάλογο με (Zepp, 1978; Leifer, 1988):

- i. την προσπίπτουσα ροή φωτονίων (incident photon fluence rate), $E_{n,p,o}^0$, η οποία ορίζεται ως ο συνολικός αριθμός moles φωτονίων (δηλαδή einsteins) ο οποίος προσπίπτει από όλες τις κατευθύνσεις σε μία μικρή σφαίρα διαιρεμένος με το εμβαδόν της διατομής της σφαίρας αυτής και ανά μονάδα χρόνου, μετρημένη σε $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ή $\text{einstein}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Bolton and Stefan, 2002; Braslavsky, 2007)
- ii. το εμβαδόν της επιφάνειας του φωτοχημικού αντιδραστήρα η οποία εκτίθεται στην ακτινοβολία, S (μετρημένο σε m^2), διαιρεμένη με τον όγκο του φωτοχημικού αντιδραστήρα, V (μετρημένο σε m^3)
- iii. το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το σύστημα του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας, $F_s(\lambda)$ (αδιάστατο)
- iv. το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από τη διαλυμένη ουσία, δηλαδή το αντιδρών συστατικό, $F_r(\lambda)$ (αδιάστατο).

Ως εκ τούτου, η εξίσωση 1.19 γράφεται ως (Zepp, 1978; Leifer, 1988):

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_{\lambda} = 10^3 E_{n,p,o}^0 (S/V) F_s(\lambda) F_r(\lambda) \Phi(\lambda) \quad (1.20)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος 10^3 στην παραπάνω εξίσωση εισάγεται έτσι ώστε οι δύο όροι της εξίσωσης να έχουν τις ίδιες μονάδες μέτρησης. Θέτοντας $I_0 = 10^3 E_{n,p,o}^0 (S/V)$, η εξίσωση (1.20) γράφεται ως εξής:

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_\lambda = I_0 F_s(\lambda) F_r(\lambda) \Phi(\lambda) \quad (1.21)$$

όπου I_0 είναι η ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (flow of incident radiation) στον φωτοχημικό αντιδραστήρα, μετρημένη σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ή $\text{einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Επιπλέον, σύμφωνα με το νόμο των Lambert–Beer, το $F_s(\lambda)$ και το $F_r(\lambda)$ δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις (Zepp, 1978; Leifer, 1988):

$$F_s(\lambda) = 1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} \quad (1.22)$$

$$F_r(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda)c}{\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c} \quad (1.23)$$

Με βάση τα παραπάνω, η εξίσωση (1.21) γράφεται ως εξής (Zepp, 1978; Leifer, 1988; Beltrán et al., 1995):

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_\lambda = I_0 \{1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l}\} \{\varepsilon(\lambda)c / [\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]\} \Phi(\lambda) \quad (1.24)$$

Στη συνέχεια, η εξίσωση (1.22), δηλαδή ο όρος $1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l}$ στην παραπάνω εξίσωση (1.24), μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής: ο εκθετικός όρος $10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l}$ μπορεί να γραφτεί ως εξής: $10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} = e^{-(\ln 10)[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} = e^{-2,303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l}$. Στη συνέχεια, αν θέσουμε $x = 2,303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l$, η εξίσωση (1.22) γράφεται ως εξής:

$$F_s(\lambda) = 1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} = 1 - e^{-2,303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l} = 1 - e^{-x} \quad (1.25)$$

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας σειρές Taylor ο όρος e^{-x} μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (1.26)$$

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ασθενώς από το σύστημα, δηλαδή όταν το $x = 2,303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l$ είναι μικρότερο από περίπου 0,1, ή όταν η απορρόφηση του διαλύματος $[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l$ είναι μικρότερη από περίπου 0,04, τότε οι όροι της εξίσωσης (1.26) στους οποίους το x είναι υψημένο σε εκθέτη μεγαλύτερο ή ίσο του 2 μπορούν να παραληφθούν. Κατά συνέπεια, η εξίσωση (1.25) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$F_s(\lambda) = 1 - e^{-x} \approx 1 - (1 - x) = x = 2,303[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda)c]l \quad (1.27)$$

Ως εκ τούτου, όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ασθενώς από το σύστημα, η εξίσωση (1.24) απλοποιείται ως εξής (Zepp, 1978; Leifer, 1988; Beltrán et al., 1995):

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_{\lambda} = 2,303 I_0 \varepsilon(\lambda) \Phi(\lambda) c \quad (1.28)$$

Στη συνέχεια, αν θέσουμε:

$$k_1(\lambda) = 2,303 I_0 \varepsilon(\lambda) \Phi(\lambda) \quad (1.29)$$

τότε η εξίσωση (1.28) μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\left(-\frac{dc}{dt} \right)_{\lambda} = k_1(\lambda) c \quad (1.30)$$

η οποία αντιστοιχεί στην εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης. Κατά συνέπεια, σε αραιά υδατικά διαλύματα όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ασθενώς από το διάλυμα (δηλαδή όταν η απορρόφηση ακτινοβολίας είναι μικρότερη από περίπου 0,04), τότε η άμεση φωτόλυση της διαλυμένης ουσίας ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Η ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης (1.30) δίνει την γνωστή εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1(\lambda) t \quad (1.31)$$

όπου c_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας μετρημένη σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ και $k_1(\lambda) = 2,303 I_0 \varepsilon(\lambda) \Phi(\lambda)$ είναι η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης της αντίδρασης άμεσης φωτόλυσης, μετρημένη σε s^{-1} . Από την εξίσωση (1.29) μπορεί να υπολογιστεί η κβαντική απόδοση της αντίδρασης ως εξής:

$$\Phi(\lambda) = \frac{k_1(\lambda)}{2,303 I_0 \varepsilon(\lambda)} \quad (1.32)$$

Αντίθετα, όταν η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του διαλύματος είναι αρκετά υψηλή, περίπου μεγαλύτερη από την τιμή 2 (αυτό μπορεί να συμβεί είτε λόγω υψηλής συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας, είτε λόγω υψηλής τιμής του μοριακού συντελεστή απορρόφησης της ουσίας), τότε το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από τη διαλυμένη ουσία $F_r(\lambda)$, δηλαδή η εξίσωση (1.23), πρακτικά ισούται με 1. Ταυτόχρονα, στην περίπτωση αυτή, ο όρος $10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda) c] l}$ της εξίσωσης (1.22) γίνεται μικρότερος από 0,01 και κατά συνέπεια το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το σύστημα $F_s(\lambda)$, δηλαδή η εξίσωση (1.22), επίσης πρακτικά ισούται με 1. Στην περίπτωση αυτή, η εξίσωση (1.24) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$r(\lambda) = \left(-\frac{dc}{dt} \right)_\lambda = I_0 \Phi(\lambda) \quad (1.33)$$

η οποία αντιστοιχεί στην εξίσωση της κινητικής μηδενικής τάξης. Κατά συνέπεια, σε διαλύματα μεγάλης οπτικής πυκνότητας όπου η ακτινοβολία απορροφάται ισχυρά από τη διαλυμένη ουσία (δηλαδή όταν η απορρόφηση ακτινοβολίας από τη διαλυμένη ουσία είναι μεγαλύτερη από 2) τότε η άμεση φωτόλυση της διαλυμένης ουσίας ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Η ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης (1.33) δίνει την γνωστή εξίσωση της κινητικής μηδενικής τάξης:

$$c = c_0 - k_0(\lambda)t \quad (1.34)$$

όπου c_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας, μετρημένη σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ και

$$k_0(\lambda) = I_0 \Phi(\lambda) \quad (1.35)$$

είναι η σταθερά ταχύτητας μηδενικής τάξης της αντίδρασης άμεσης φωτόλυσης, μετρημένη σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2.9 Χρήσεις της ακτινοβολίας UV-C

Από τα διάφορα είδη υπεριώδους ακτινοβολίας, εκείνη που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι η ακτινοβολία UV-C. Οι κυριότερες εφαρμογές της αφορούν την απολύμανση νερού και την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Η απολύμανση με χρήση UV-C ακτινοβολίας χρησιμοποιείται από τις αρχές του αιώνα στο πόσιμο νερό και στα υγρά απόβλητα. Ωστόσο, τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι φωτοχημικές διαδικασίες έχουν γίνει αρκετά δημοφιλής, καθώς όχι μόνο είναι απλές, καθαρές και σχετικά αποδοτικές, αλλά συχνά παρέχουν στον χρήστη διπλό όφελος, καθώς απομακρύνουν τον ρύπο με ταυτόχρονη απολύμανση του αποβλήτου. Στην Ευρώπη υπάρχουν περισσότερες από 3000 εφαρμογές της ως τεχνολογίας απολύμανσης, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται κυρίως στην επεξεργασία ρύπων σε υπόγεια ύδατα (Parsons, 2004). Σήμερα η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται ολοένα και περισσότερο, ιδιαίτερα μετά την εξαιρετικά σημαντική ανακάλυψη στα τέλη της δεκαετίας του 1990 ότι είναι αποτελεσματική για την καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην χλωρίωση. Ο μηχανισμός απολύμανσης βασίζεται στην καταστροφή των μικροοργανισμών λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το γενετικό υλικό των κυττάρων (DNA, RNA) που προκαλεί παρεμπόδιση της αντιγραφής του γενετικού υλικού (διμερισμός θυμίνης). Η μέγιστη καταστροφική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας

επιτυγχάνεται σε μήκος κύματος περίπου 265 nm, όπου αναφέρεται η μέγιστη απορρόφηση της από τα νουκλεϊκά οξέα.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της απολύμανσης UV-C είναι (Parsons, 2004):

- είναι αποτελεσματική στην αδρανοποίηση ενός μεγάλου εύρους μικροοργανισμών που απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην απολύμανση με χλωρίωση (*C. parvum*, *G. lambia*)
- δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων
- μειώνεται ο κίνδυνος από την παραγωγή, μεταφορά, αποθήκευση και χειρισμό τοξικών χημικών αντιδραστηρίων (π.χ Cl₂, O₃)
- πολύ μικροί χρόνοι επαφής (της τάξης των λίγων δευτερολέπτων)
- δεν σχηματίζονται επικίνδυνα και τοξικά παραπροϊόντα απολύμανσης
- απαιτεί μικρό χώρο εγκατάστασης
- δεν προκαλούνται γεύσεις και οσμές στο επεξεργασμένο νερό
- ευκολία στον χειρισμό: εύκολη αυτοματοποίηση και έλεγχος της διεργασίας

Από την άλλη πλευρά, τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι (Parsons, 2004):

- δεν υπάρχει υπολειμματική συγκέντρωση του απολυμαντικού για την προστασία του νερού στο δίκτυο παροχής και κατανάλωσης
- σε μερικές περιπτώσεις μικροοργανισμών παρατηρείται αναγέννησή τους στο σκοτάδι
- επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη αιωρούμενων στερεών και θολότητας

Όσον αφορά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, η ακτινοβολία UV-C έχει χρησιμοποιηθεί για την φωτόλυση οργανικών και ανόργανων ρύπων όπως (Parsons, 2004):

- αλογονωμένων υδρογονανθράκων (π.χ 1,2-διχλωροαιθένιο, χλωροβενζόλιο)
- αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH)
- φαινολών
- διοξινών, φουρανίων και νιτροαρωματικών ενώσεων.
- υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.
- N- νίτροζοαμινών (N-νιτροζοδιμεθυλαμίνη, NDMA), και άλλων.

1.2.10 Η διεργασία UV-C/H₂O₂

Η διεργασία UV-C/H₂O₂ έχει ευρέως μελετηθεί και εφαρμοστεί στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Για την εξασφάλιση της απόδοσης της συγκεκριμένης διεργασίας πρέπει να είναι γνωστά τα εξής: η ταυτότητα και η συγκέντρωση του ρύπου,

τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά του νερού καθώς και τα συστατικά του νερού τα οποία ενδέχεται να αντιδρούν με το H₂O₂

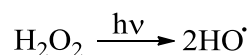
Με βάση αυτή την πληροφορία, ο ρυθμός της οξείδωσης μπορεί να εκτιμηθεί αν είναι γνωστές οι ακόλουθες συνθήκες: οι ταυτότητες και οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών στο σύστημα

οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων οξείδωσης των διαφόρων συστατικών με τις ρίζες υδροξυλίου, ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης για κάθε διεργασία.

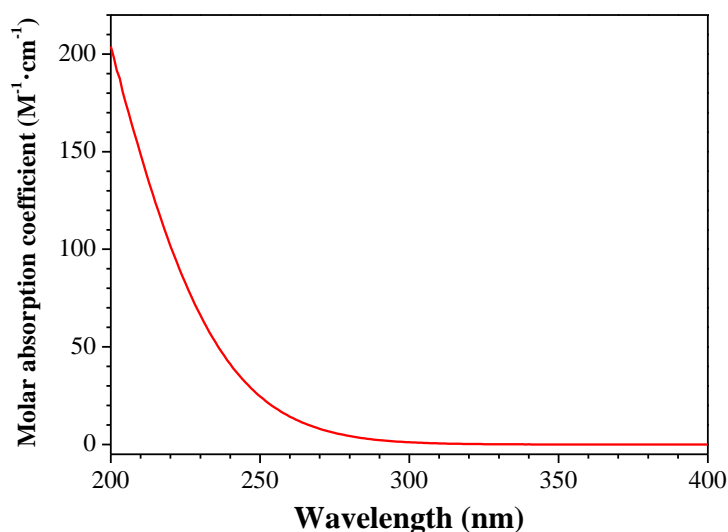
Πιο συγκεκριμένα, η συγκεκριμένη διεργασία βρίσκει εφαρμογή στην:

- αφαίρεση οργανικών ρύπων από το νερό και τα υγρά απόβλητα
- αφαίρεση των παραπροϊόντων και των πρόδρομων ενώσεων τους από το πόσιμο νερό
- επεξεργασία των τοξικών οργανικών ενώσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα
- επεξεργασία εδάφους το οποίο έχει υποστεί ρύπανση
- τον έλεγχο των εκπομπών αερίων από πτητικές οργανικές ενώσεις

Η διεργασία UV/H₂O₂ περιλαμβάνει το σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, HO[•], μέσω της φωτόλυσης του H₂O₂ υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών υδροξυλίου κατ' αυτόν τον τρόπο είναι ο πιο άμεσος τρόπος σχηματισμού τους. Κατά τη φωτόλυση του H₂O₂ υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου με ομολυτική σχάση του δεσμού μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του H₂O₂. Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση δύο ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται για κάθε φωτόνιο που απορροφάται σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm. Γενικά, το H₂O₂ απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με τη συγκέντρωσή του στην περιοχή από 200 nm έως 300 nm, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος H_2O_2

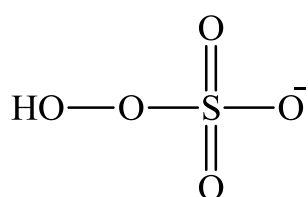
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7, το H_2O_2 εμφανίζει μία συνεχή ζώνη απορρόφησης σε μήκη κύματος κάτω από τα περίπου 300 nm, χωρίς όμως την εμφάνιση κάποιου διακριτού μεγίστου ή ελαχίστου απορρόφησης. Έτσι οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης έχοντας μήκος κύματος εκπομπής στα 254 nm είναι πολύ αποτελεσματικές ως προς τη φωτόλυση του H_2O_2 προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης του H_2O_2 στα 254 nm ισούται με $\epsilon(254 \text{ nm})_{\text{H}_2\text{O}_2} = 19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Η τιμή αυτή του μοριακού συντελεστή απορρόφησης είναι σχετικά μικρή, μια και οι αντίστοιχες τιμές του μοριακού συντελεστή απορρόφησης διαφόρων οργανικών ρύπων κυμαίνονται συνήθως από 14,7 έως $69381 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ενώ η μέση τιμή είναι περίπου $6260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Αυτό σημαίνει ότι για να σχηματιστεί επαρκής ποσότητα ριζών υδροξυλίου σε διάλυμα το οποίο ακτινοβολείται με λάμπα χαμηλής πίεσης και ενδεχομένως περιέχει ενώσεις που απορροφούν ισχυρά απαιτείται σχετικά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 . Ωστόσο, υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 προκαλεί παρεμπόδιση στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται. Για να αντιμετωπιστούν οι παραπάνω δυσκολίες σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης και υψηλής ισχύος, ή λάμπες ξένου (Xe) (xenon flashlamp) των οποίων το φάσμα εκπομπής ταιριάζει με το φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 (Parsons, 2004).

1.2.11 Η διεργασία UV-C/S₂O₈²⁻

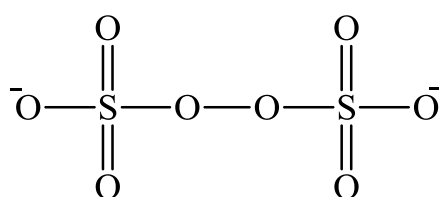
Τα τελευταία χρόνια η χρήση διαφόρων υπερθειικών ανιόντων ως πρόδρομων οξειδωτικών με σκοπό την παραγωγή θειικών ελευθέρων ριζών, SO₄^{•-}, φαίνεται να κερδίζει το ενδιαφέρον όλο και περισσότερο ανάμεσα στις διάφορες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016). Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης οι οποίες στηρίζονται στην παραγωγή θειικών ελευθέρων ριζών, SO₄^{•-}, αξιοποιούν το αρκετά υψηλό δυναμικό οξείδωσης των θειικών ελευθέρων ριζών (2,6 eV), οι οποίες αντιδρούν μη εκλεκτικά με διάφορους οργανικούς ρύπους οι οποίοι απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα προς σχηματισμό διαφόρων προϊόντων οξειδωτικής διάσπασης των ρύπων, οδηγώντας ακόμα και προς ανόργανα τελικά προϊόντα (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016). Επίσης, τα υπερθειικά άλατα τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό των ριζών SO₄^{•-} έχουν το πλεονέκτημα της υψηλής διαλυτότητας στο νερό, καθώς επίσης και της εξαιρετικής σταθερότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

Πάρα πολλές πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι οι τεχνικές αυτές είναι εξαιρετικά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση διαφόρων κατηγοριών οργανικών ανθεκτικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα, όπως πτητικές οργανικές ενώσεις, ενδοκρινικοί διαταράκτες, φαρμακευτικές ουσίες και μεταβολίτες τους, κυανοτοξίνες και υπερφθοριωμένες ενώσεις, μεταξύ άλλων (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

Συνήθως, οι θειικές ελεύθερες ρίζες, SO₄^{•-}, σχηματίζονται μέσω της ενεργοποίησης του μονοϋπερθειικού (HSO₅⁻, peroxymonosulfate, PMS) και του υπερθειικού (S₂O₈²⁻, persulfate, PS) ανιόντος. Οι συντακτικοί τύποι των ανιόντων αυτών δίνονται στο παρακάτω Σχήμα 1.8.



peroxymonosulfate, PMS



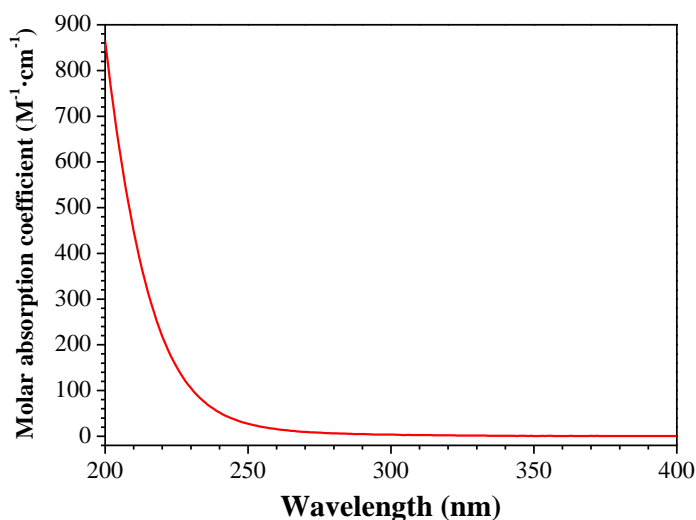
persulfate, PS

Σχήμα 1.8: Συντακτικοί τύποι του μονοϋπερθειικού (HSO₅⁻, peroxymonosulfate, PMS) και του υπερθειικού (S₂O₈²⁻, persulfate, PS) ανιόντος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8, τα υπερθειικά αυτά ανιόντα περιέχουν στο μόριο τους την υπεροξειδική γέφυρα, -O-O-, κατά αντιστοιχία με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H₂O₂. Κατά την ενεργοποίηση των παραπάνω ανιόντων, η υπεροξειδική

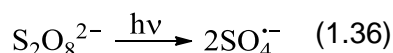
αυτή γέφυρα υφίσταται ομολυτική ή ετερολυτική σχάση με αποτέλεσμα το σχηματισμόθειικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Μεταξύ των διαφόρων μεθόδων διάσπασης της υπεροξειδικής γέφυρας $-\text{O}-\text{O}-$ των υπερθειικών ανιόντων προς σχηματισμόθειικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φωτοχημική τους διάσπαση.

Στο παρακάτω Σχήμα 1.9 φαίνεται το φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος υπερθειικού νατρίου, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Όπως φαίνεται, το φάσμα απορρόφησης του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ μοιάζει πάρα πολύ με το φάσμα απορρόφησης του H_2O_2 (Σχήμα 1.5). Συγκεκριμένα, εμφανίζει επίσης μία συνεχή ζώνη απορρόφησης σε μήκη κύματος κάτω από τα περίπου 300 nm, χωρίς όμως την εμφάνιση κάποιου διακριτού μεγίστου ή ελαχίστου απορρόφησης.



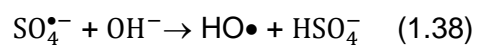
Σχήμα 1.9: Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ στα 254 nm ισούται με $\epsilon(254 \text{ nm})_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 21,5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, τιμή η οποία είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή για το H_2O_2 . Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε ήδη, η τιμή αυτή του μοριακού συντελεστή απορρόφησης είναι σχετικά μικρή. Παρά ταύτα, η απορρόφηση αυτή της ακτινοβολίας είναι ικανή να προκαλέσει ομολυτική σχάση του υπεροξειδικού δεσμού $-\text{O}-\text{O}-$ του υπερθειικού ανιόντος, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, προς σχηματισμόθειικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, σύμφωνα με την αντίδραση



Οιθειικές ρίζες που δημιουργούνται σε υδατικό διάλυμα σε βασικό pH μπορούν να αποσυντεθούν και να δημιουργήσουν ρίζες υδροξυλίου (Εξ. 1.37 και Εξ. 1.38) .





Όπως αναφέρθηκε ήδη, η τεχνική αυτή της φωτόλυσης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία υπερθειικών ανιόντων έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση διαφόρων οργανικών ρύπων από την υδατική φάση, με ιδιαίτερη επιτυχία (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις, ο εργαστηριακός εξοπλισμός και οι πειραματικές τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

2.1 Χημικές ενώσεις-Αντιδραστήρια-Διαλύτες

- **Fluconazole** (FLU, $C_{13}H_{12}F_2N_6O$, CAS Number 86386-73-4) από την εταιρεία Fluka Analytical.
- **Hydrogen peroxide 30%** (μοριακός τύπος: H_2O_2 , CAS No: 7722-84-1), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich.
- **Sodium peroxydisulfate** (μοριακός τύπος: $Na_2S_2O_8$, 98%, CAS No: 7775-27-1, μοριακό βάρος: 238,10 g/mol) αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar.
- **Acetonitrile** (μοριακός τύπος: C_2H_3N , CAS No: 75-05-8, μοριακό βάρος: 41,05 g/mol) που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για την HPLC (Lichrosolv, gradient grade for HPLC), αγοράστηκε από την εταιρεία Merck-Millipore.
- **Sodium phosphate monobasic monohydrate** (μοριακός τύπος: $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, CAS No: 10049-21-5), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich

Όλες οι παραπάνω χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό. Το υπερκάθαρο νερό (ultrapure water, UPW, pH = 5.5, αγωγιμότητα 18.2 MΩ·cm στους 25 °C) το οποίο χρησιμοποιήθηκε τόσο για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων όσο και ως διαλύτης έκλουσης στην υγρή χρωματογραφία (HPLC), παρασκευάστηκε από το σύστημα καθαρισμού Simplicity UV της εταιρείας Merck-Millipore. Τέλος, όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη που απαιτούνταν για τη διεκπεραίωση των καθημερινών πειραμάτων, ξεπλένονταν αρκετές φορές με υπερκάθαρο νερό πριν και μετά από την χρήση τους.

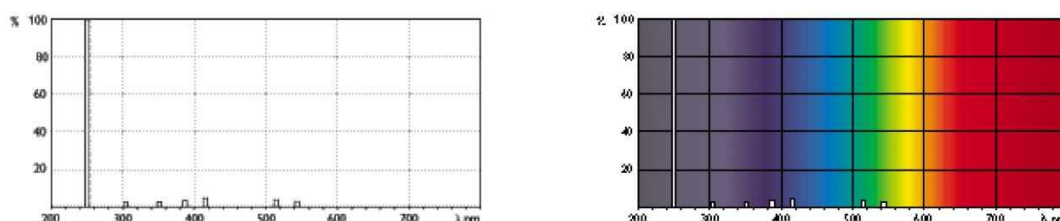
2.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, παρασκευάζονταν υδατικά διαλύματα φλουκοναζόλης συγκέντρωσης 10 mg/L. Πιο συγκεκριμένα μετά την παρασκευή τους, τα διαλύματα αναδεύονταν για περίπου 30 λεπτά και ύστερα φυλάσσονταν σε σημείο δίχως φως, τυλιγμένα με αλουμινόχαρτο ώστε να αποφευχθεί τυχόν υδρόλυση και φωτόλυση τους και η μέγιστη διάρκεια συντήρησής τους ήταν λιγότερο από 3-4 ημέρες. Πρακτικά παρασκευάζονταν ποσότητες που θα ήταν άμεσα αξιοποιήσιμες. Η ακριβής αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε υδατικού διαλύματος μετρούνταν με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography, HPLC), όπως περιγράφεται αναλυτικά σε παρακάτω ενότητα.

2.3 Πειραματική διάταξη

2.3.1 Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

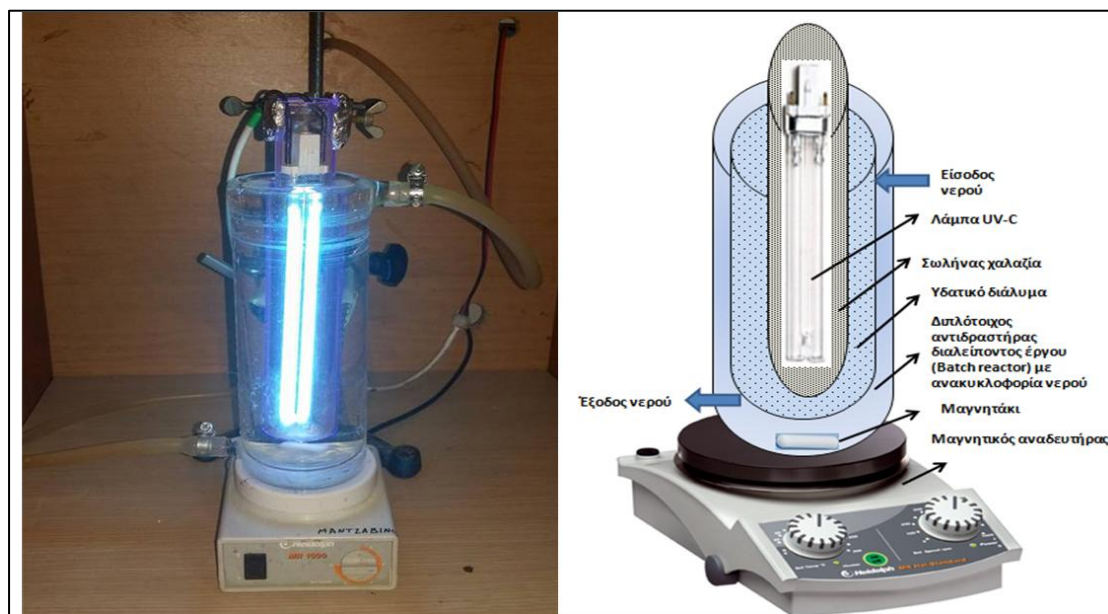
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτόλυσης χρησιμοποιήθηκε λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Philips TUV, PL-S, G23), ισχύος 11 W, η οποία εκπέμπει υπεριώδη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κυρίως στα 254 nm, δηλαδή στη UV-C περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Στην παρακάτω Εικόνα 2.1 φαίνεται το φάσμα εκπομπής της λάμπας, όπως δίνεται από τον κατασκευαστή της.



Εικόνα 2.1: Φάσμα εκπομπής της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας (Philips TUV, PL-S, G23, ισχύος 11 W)

Τα πειράματα φωτόλυσης με υπεριώδη ακτινοβολία, παρουσία ή απουσία οξειδωτικού H_2O_2 έλαβαν χώρα σε εργαστηριακό φωτοχημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) και χωρητικότητας 500 mL, ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Τα πειράματα φωτόλυσης με υπεριώδη ακτινοβολία παρουσία ή απουσία οξειδωτικού $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ έλαβαν χώρα σε εργαστηριακό φωτοχημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου με χωρητικότητα 2L, ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 2.3. Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας των 500 mL αποτελείται από τα εξής

δύο γυάλινα δοχεία: (i) ένα εσωτερικό γυάλινο κυλινδρικό δοχείο κατασκευασμένο από χαλαζία (μήκος: 250 mm, εξωτερική διάμετρος: 36 mm), εντός του οποίου τοποθετείται η λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας, και (ii) ένα εξωτερικό διπλότοιχο γυάλινο κυλινδρικό δοχείο αντίδρασης (μήκος: 230 mm, εσωτερική διάμετρος: 63 mm, χωρητικότητα: 500 mL). Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετείται στο εξωτερικό γυάλινο κυλινδρικό δοχείο αντίδρασης και το εσωτερικό κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιέχει τη λάμπα UV-C βυθίζεται ομοαξονικά μέσα στο μίγμα της αντίδρασης.



Εικόνα 2.2: Εργαστηριακός φωτοχημικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (Αντιδραστήρας Α).

Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο ($20 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ο αντιδραστήρας διέθετε διπλό τοίχωμα, μέσω του οποίου γινόταν κυκλοφορία νερού βρύσης. Αξίζει να τονιστεί ότι αυτή η γεωμετρία του αντιδραστήρα είναι ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία εκπέμπεται από την λάμπα. Για τη διατήρηση της χημικής ομοιογένειας του διαλύματος εντός του αντιδραστήρα, το μίγμα της αντίδρασης αναδευόταν συνεχώς με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Για λόγους ασφαλείας, ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε κλειστό, ξύλινο κουτί και καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων επικαλυπτόταν με αλουμινόχαρτο.

Ο δεύτερος αντιδραστήρας με χωρητικότητα 2 L που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα παρουσία οξειδωτικού $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ είχε ίδια διάταξη με τον παραπάνω αντιδραστήρα με μόνη διαφορά ότι δεν έχει τον διπλότοιχο αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία νερού αλλά ένα ποτήρι ζέσεως όγκου 2 λίτρων που παίζει το ρόλο του αντιδραστήρα.

Ο εργαστηριακός αντιδραστήρας των 2 L αποτελείται από τα εξής δύο γυάλινα δοχεία: (i) ένα εσωτερικό γυάλινο κυλινδρικό δοχείο κατασκευασμένο από χαλαζία (μήκος: 250 mm, εξωτερική διάμετρος: 36 mm), εντός του οποίου τοποθετείται η λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας, και (ii) ένα ποτήρι ζέσεως στο οποίο γινόταν η εισαγωγή του εκάστοτε διαλύματος (ύψος: 23,5 cm, εσωτερική διάμετρος: 11,5 cm, χωρητικότητα: 2 L). Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετείται στο εξωτερικό γυάλινο δοχείο αντίδρασης και το εσωτερικό κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιέχει τη λάμπα UV-C βυθίζεται ομοαξονικά μέσα στο μίγμα της αντίδρασης.



Εικόνα 2.3: Εργαστηριακός φωτοχημικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (Αντιδραστήρας Β).

Για τη διατήρηση της χημικής ομοιογένειας του διαλύματος εντός του αντιδραστήρα, το μίγμα της αντίδρασης αναδευόταν συνεχώς με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Για λόγους ασφαλείας, ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε κλειστό, ξύλινο κουτί και καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων.

2.3.2 Ποσοτικοποίηση της φαρμακευτικής ουσίας με υγρή χρωματογραφία (HPLC – High performance liquid chromatography)

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της εξεταζόμενης ουσίας κατά τη διάρκεια των διάφορων πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και συγκεκριμένα το μοντέλο Waters Alliance 2996.



Εικόνα 2.4: Υγρός χρωματογράφος τύπου Waters Alliance 2996

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της Φλουκοναζόλης έγινε με χρήση του συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2696 του οίκου Waters (Waters 2996 PDA Detector), ο οποίος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους – ορατού (UV/Vis) Diode Array (2996 PDA Detector). Ο διαχωρισμός της Φλουκοναζόλης πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250 x 4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm , στην οποία έχει συνδεθεί προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων 4 x 3 mm της Phenomenex. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην HPLC για την ουσία Φλουκοναζόλη ήταν το νερό και το ακετονιτρίλιο (CH_3CN). Η αναλογία διαλυτών που είχαμε ήταν 90% νερό και 10% ακετονιτρίλιο.

Στον πίνακα 2.1 παρακάτω φαίνονται αναλυτικά όλα τα χαρακτηριστικά της μεθόδου που χρησιμοποιήσαμε στην υγρή χρωματογραφία.

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά υγρής χρωματογραφίας

Μέθοδος	Gradient
Στήλη	Luna
Ανιχνευτής	PDA
Όγκος ένεσης	50 μ L
Θερμοκρασία στήλης	40 $^{\circ}$ C
Διαλύτες	H ₂ O/ Ακετονιτρίλιο
Ροή	1 mL/min
Μήκος κύματος ανιχνευτή	210 nm
Λογισμικό	Millennium

Πίνακας 2.2: Βαθμιαία αλλαγή σύστασης της κινητής φάσης για την ανίχνευση της Φλουκοναζόλης

Μέθοδος: Gradient		
Χρόνος (min)	Διαλύτης A- H ₂ O(%)	Διαλύτης B- Ακετονιτρίλιο(%)
0	90	10
1	90	10
15	10	90
15,1	90	10
18	90	10

Για τη βαθμονόμηση της HPLC εγχύθηκαν διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις της Φλουκοναζόλης και χρησιμοποιώντας τις τιμές εξόδου του ανιχνευτή, κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες βαθμονόμησης.

2.3.3 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC - Total Organic Carbon analyzer)

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβανόταν δείγμα από το διάλυμα, με σκοπό τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. Για τις μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αναλυτής τύπου TOC-V CPN της εταιρίας Shimadzu, 5000A.

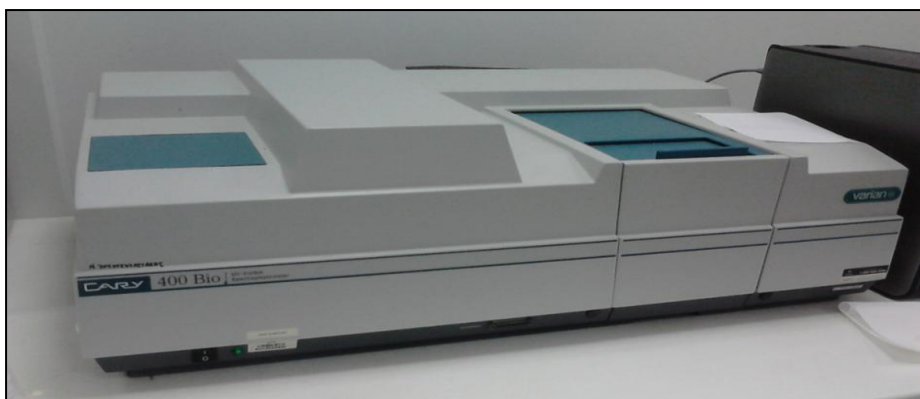


Εικόνα 2.5: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα

Ο προσδιορισμός του οργανικά δεσμευμένου άνθρακα βασίζεται στην καύση των οργανικών μορίων και τη μετατροπή τους σε διοξείδιο του άνθρακα το οποίο στη συνέχεια μετριέται ποσοτικά. Συγκεκριμένα, 500μL δείγματος εκχύνονται με σύριγγα σε προθερμασμένη κυψελίδα και καίγεται σε ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία 680 °C περίπου. Το νερό εξατμίζεται και η οργανική ύλη οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται στη συνέχεια σε θάλαμο και μετριέται ποσοτικά σε αναλυτή υπερύθρων (Μέθοδος καύσης /υπερύθρων IR) . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Η/Υ, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το μηχάνημα του TOC.

2.3.4 Μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης

Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν με την χρήση ενός φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης του οίκου Varian (Cary 400), το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 2.6. Το φασματοφωτόμετρο βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπο υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου διαλυμένο σε 0,01 N θειικό οξύ το οποίο είχε αγοραστεί από την εταιρεία Merck-Millipore.



Εικόνα 2.6. Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης του οίκου Varian (Cary 400 UV/Vis Spectrophotometer).

2.4 Περιγραφή πειραμάτων φωτόλυσης

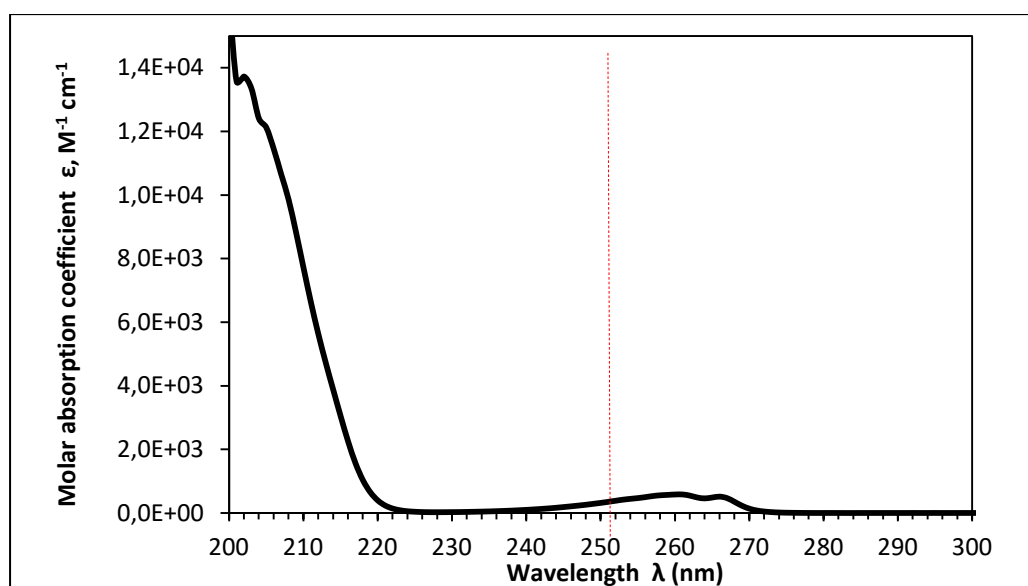
Σε ένα τυπικό πείραμα, αρχικά τοποθετούνταν στο δοχείο της αντίδρασης 450 mL ή 2L του υδατικού διαλύματος που περιείχε την Φλουκοναζόλη ανάλογα με το ποιο οξειδωτικό χρησιμοποιούσαμε. Αρχικά, θέταμε σε λειτουργία τη λάμπα UV-C για περίπου 15min πριν την έναρξη του πειράματος, για την σταθεροποίηση της εκπομπής των φωτονίων και στη συνέχεια γεμίζαμε τον αντιδραστήρα με το εκάστοτε διάλυμα, προσθέταμε το μαγνήτη για την ανάδευση, τοποθετούσαμε το δοχείο χαλαζία στο κέντρο του αντιδραστήρα και μέσα σε αυτόν τοποθετούσαμε τη λάμπα. Το δείγμα της αρχικής συγκέντρωσης λαμβανόταν πριν την προσθήκη του οξειδωτικού. Τη στιγμή που ρίχναμε την εκάστοτε ποσότητα του οξειδωτικού παίρναμε τη μέτρηση του $t=0$ και αμέσως μετά ξεκινούσε το πείραμα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα για την ανάλυση των απαιτούμενων, κάθε φορά, παραμέτρων (συγκέντρωση φλουκοναζόλης, TOC). Οι χρόνοι στους οποίους λαμβάναμε δείγματα είτε για μέτρηση συγκέντρωσης είτε για μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα εξαρτώνταν από τη συγκέντρωση του οξειδωτικού μας. Το pH των διαλυμάτων δεν μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή με την συνεχόμενη κυκλοφορία νερού στο διπλό τοίχωμα του εξωτερικού δοχείου. Τέλος, κάθε πείραμα διεξαγόταν δύο φορές για την διαπίστωση της επαναληψιμότητάς του και στα διαγράμματα προστέθηκαν και οι μπάρες σφαλμάτων (error bars).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειράματων φωτόλυσης της ουσίας φλουκοναζόλης παρουσία των δύο οξειδωτικών. Για τη διευκόλυνσή μας χρησιμοποιούμε διαγράμματα με τα οποία θα μελετήσουμε την επίδραση της συγκέντρωσης του εκάστοτε οξειδωτικού στην συγκέντρωση της ουσίας μας. Στη συνέχεια μέσω των διαγραμμάτων θα εξάγουμε κάποια συμπεράσματα για το πώς επηρεάζουν τα οξειδωτικά, η πειραματική διάταξη και γενικά όλες οι συνθήκες υπό τις οποίες διεκπεραιώθηκαν τα πειράματα.

3.1. Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης

Σύμφωνα με τον 1^ο νόμο της φωτοχημείας (νόμος των Grotthus και Draper), για να πραγματοποιηθεί μια φωτοχημική αντίδραση θα πρέπει η ουσία η οποία υφίσταται φωτοχημική μετατροπή να απορροφήσει ακτινοβολία (Calvert and Pitts, 1966). Η πιθανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος από μία χημική ουσία εκφράζεται από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης της ουσίας, $\epsilon(\lambda)$, μετρημένο σε $M^{-1} \cdot cm^{-1}$. Για τον προσδιορισμό του $\epsilon(\lambda)$ της Φλουκοναζόλης, καταγράψαμε τα φάσματά της (απορρόφηση, A) σε υπερκάθαρο νερό και στη συνέχεια με χρήση του νόμου των Beer-Lambert ($A=\epsilon bc$), υπολογίσαμε τον συντελεστή αυτό για κάθε μήκος κύματος. Το σύνολο των συντελεστών απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος φαίνεται στο **Error! Reference source not found..**



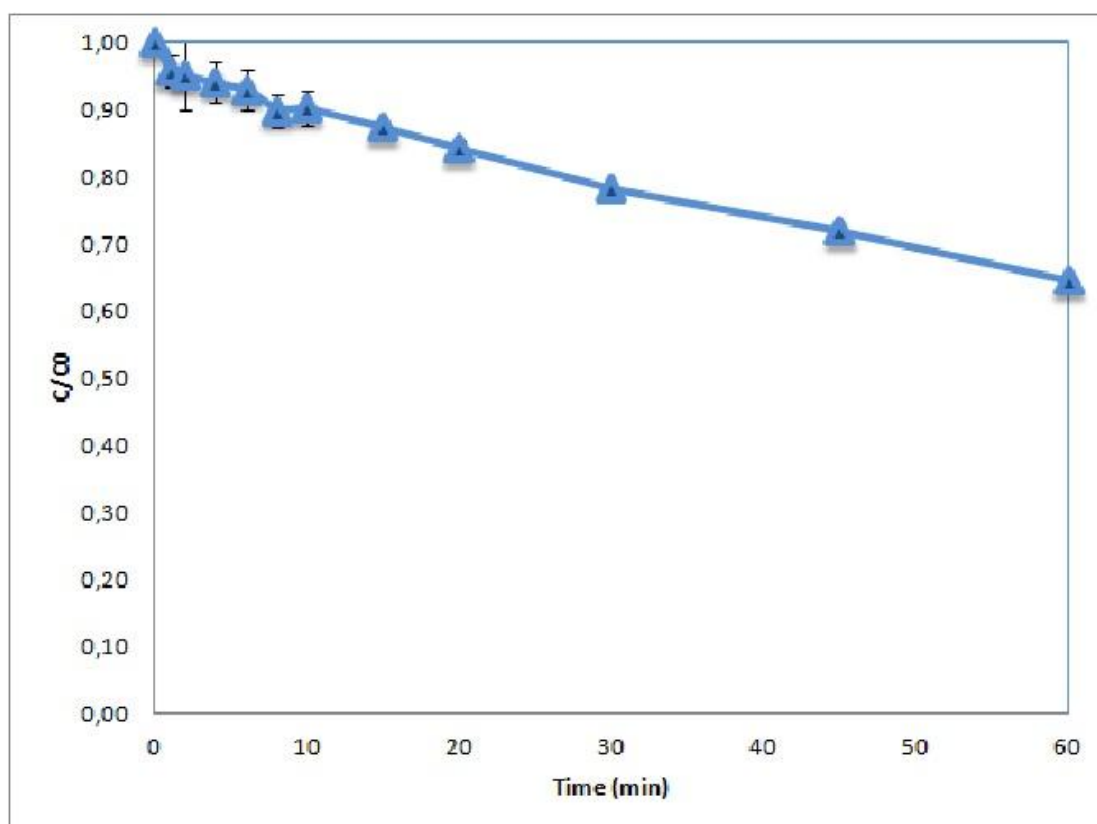
Σχήμα 3.1: Συντελεστής μοριακής απορρόφησης της φλουκοναζόλης συναρτήσει του μήκους κύματος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, η καμπύλη του συντελεστή μοριακής απορρόφησης ακολουθεί πτωτική πορεία καθώς όσο αυξάνεται το μήκος κύματος που έχουμε τόσο μειώνεται ο συντελεστής. Η μείωση αυτή σταματά περίπου στα 220 nm και ο συντελεστής δείχνει να αυξάνεται ελάχιστα στο εύρος τιμών από 220 έως 265 nm. Στα 254 nm που είναι και το υπό μελέτη μήκος κύματος ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης αποκτά τιμή $4,46 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.2 Άμεση φωτόλυση υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας

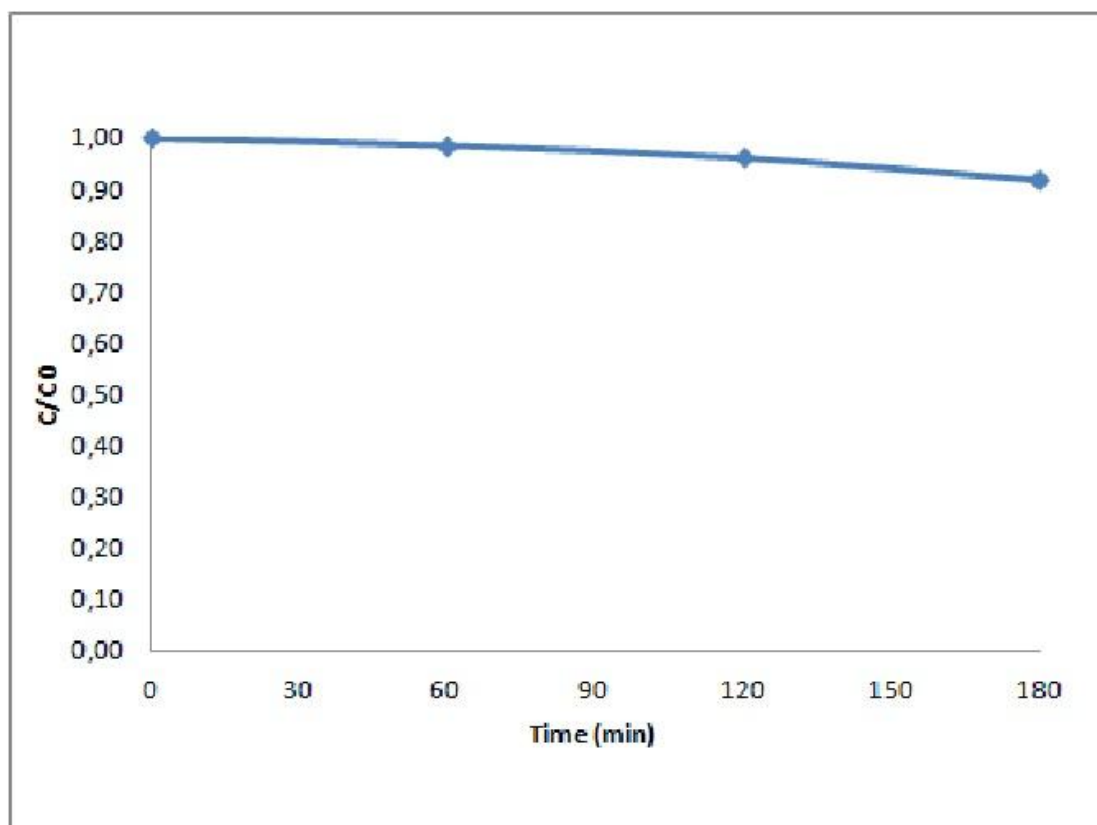
- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ 1: Αντιδραστήρας όγκου 500 mL

Αρχικά έγινε ένα διπλό πείραμα φωτόλυσης της φλουκοναζόλης χωρίς να προσθέσουμε κάποιο οξειδωτικό. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης 450 mL υδατικού διαλύματος φλουκοναζόλης στον αντιδραστήρα μας υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος 254 nm (UV-C). Η γραφική παραστάση της μεταβολής της συγκέντρωσης σε κάθε χρονική στιγμή ως προς την αρχική συγκέντρωση για τη φλουκοναζόλη φαίνεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Άμεση φωτόλυση της Φλουκοναζόλης χωρίς προσθήκη οξειδωτικού (Αντιδραστήρας Α).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 η φλουκοναζόλη απομακρύνθηκε κατά περίπου 34% σε 60 min ακτινοβόλησης. Επίσης κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος έγινε λήψη δειγμάτων για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. Συγκεκριμένα ελήφθησαν δείγματα τις χρονικές στιγμές 0,60,120 και 180 min.



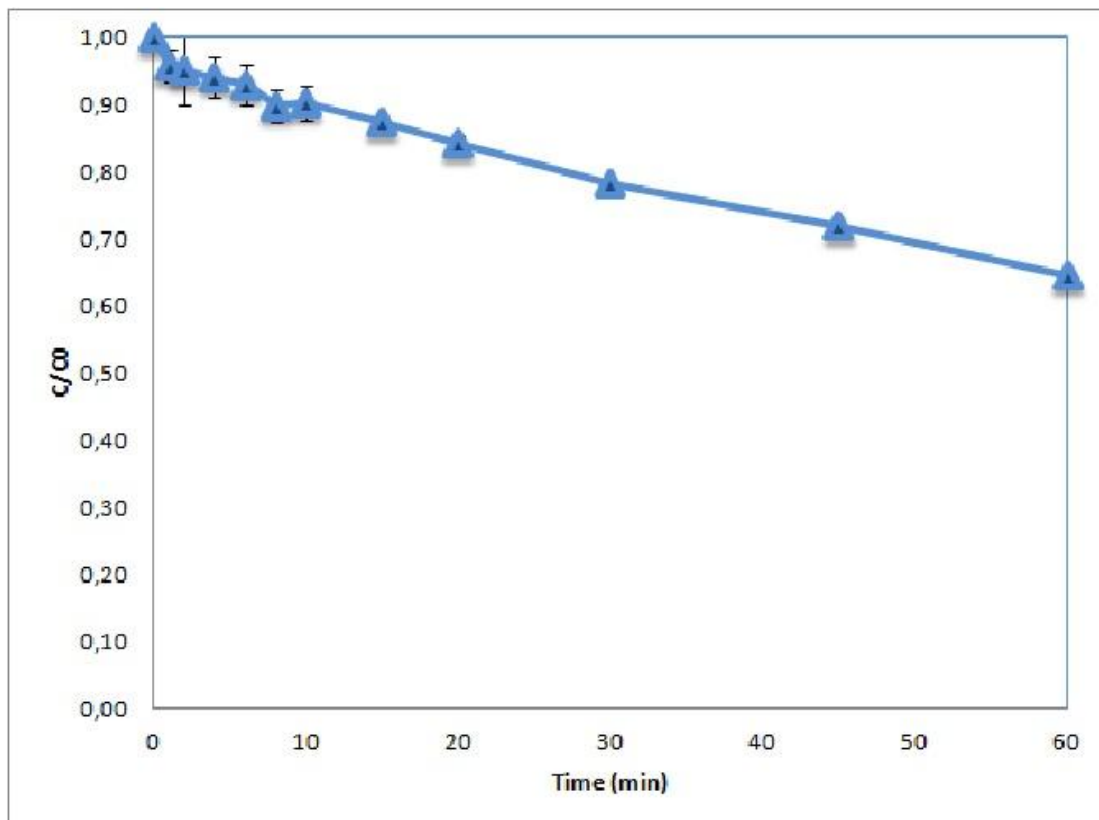
Σχήμα 3.3: Ολικός οργανικός άνθρακας των δειγμάτων της φωτόλυσης Φλουκοναζόλης δίχως προσθήκη οξειδωτικού (Αντιδραστήρας Α).

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η αλλαγή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα ως προς το χρόνο. Παρατηρείται ότι ο ολικός οργανικός άνθρακας μειώθηκε μόλις κατά 8% σε διάστημα 180 min.

Αυτό σημαίνει ότι η άμεση φωτόλυση συμβάλει στην αποδόμησή της φλουκοναζόλης όμως τα προϊόντα της φωτόλυσης του μορίου της φλουκοναζόλης είναι σχετικά σταθερά και δεν υφίστανται περαιτέρω διάσπαση η οποία να οδηγεί σε πλήρη ανοργανοποίηση.

- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ 2: Αντιδραστήρας όγκου 2L

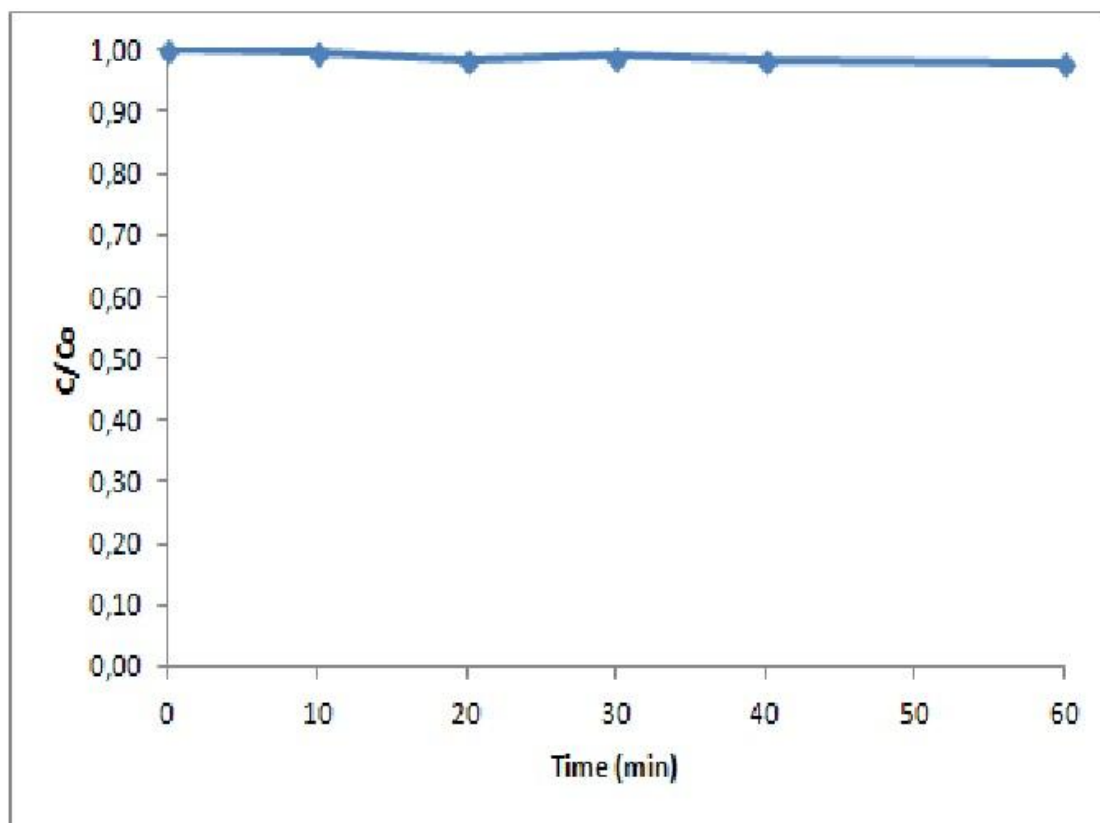
Αρχικά έγινε ένα διπλό πείραμα φωτόλυσης της φλουκοναζόλης χωρίς να προσθέσουμε κάποιο οξειδωτικό. Έγινε εισαγωγή 2 L υδατικού διαλύματος φλουκοναζόλης στον αντιδραστήρα και πραγματοποιήθηκε φωτόλυση υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με τη λάμπα (UV-C). Μετρήσαμε σε περίοδο μίας ώρας ανά τακτά χρονικά διαστήματα την μεταβολή που είχε η συγκέντρωση της ουσίας σε σχέση με την αρχική της (C/C_0). Παρακάτω στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 3.4: Άμεση φωτόλυση της φλουκοναζόλης χωρίς προσθήκη οξειδωτικού (Αντιδραστήρας Β).

Από αυτό το διάγραμμα φαίνεται ότι η συγκέντρωση της ουσίας με την πάροδο της μίας ώρας έχει μειωθεί κατά 36 % ενώ σε ίδιο πείραμα στον αντιδραστήρα μικρότερου όγκου και για ίδιο χρόνο ακτινοβολίας είχε σχεδόν μηδενιστεί. Αφού ο όγκος είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον πρώτο αντιδραστήρα έχουμε μείωση της συγκέντρωσης των φωτονίων στο διάλυμα και κατά συνέπεια μείωση της ταχύτητας αντίδρασης.

Επίσης κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος έγινε λήψη δειγμάτων σε χρονικό διάστημα μίας ώρας για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα. Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται η αλλαγή της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα ως προς το χρόνο.



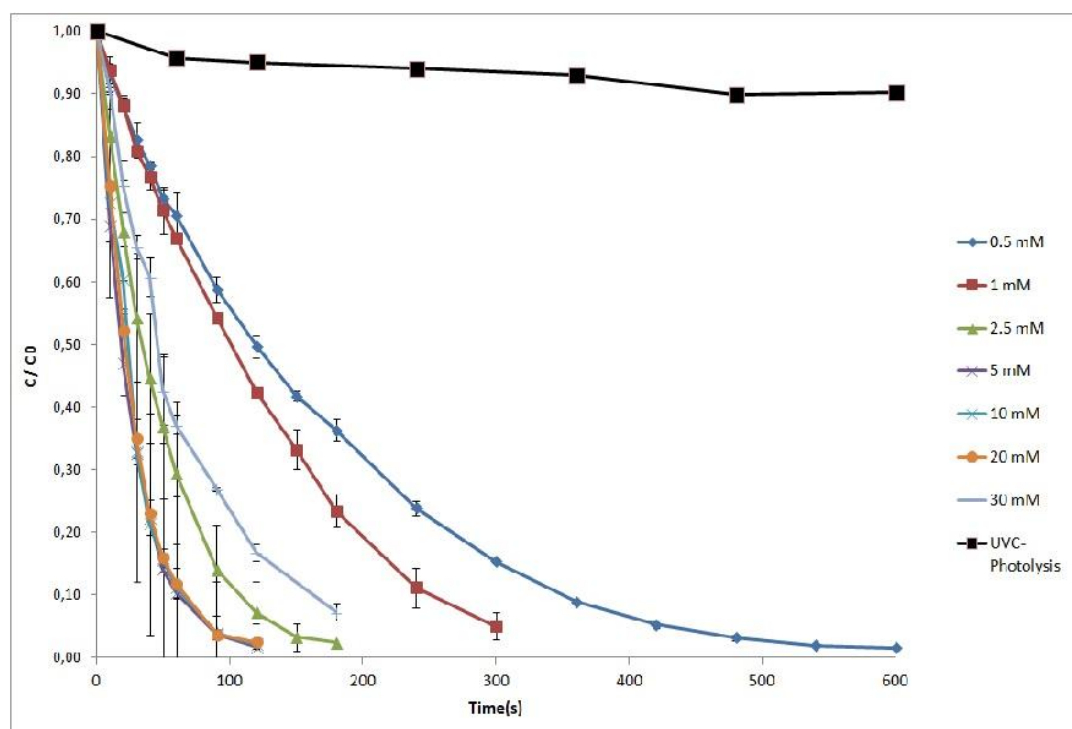
Σχήμα 3.5: Ολικός οργανικός άνθρακας των δειγμάτων της φωτόλυσης Φλουκοναζόλης δίχως προσθήκη οξειδωτικού (Αντιδραστήρας Β).

Παρατηρείται ότι η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα είναι ελάχιστη (της τάξης του 2%.) σε διάστημα μίας ώρας και αυτό πιθανώς οφείλεται στη δημιουργία ενδιάμεσων σταθερών οργανικών παραπροϊόντων που δεν φωτολύονται περαιτέρω.

3.3 Έμμεση φωτόλυση παρουσία H_2O_2

Ο συνδυασμός της ακτινοβολίας UV-C και του H_2O_2 έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό των δραστικών και μη εκλεκτικών ριζών υδροξυλίου. Αρχικά πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι στα πειράματα φωτόλυσης φλουκοναζόλης παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας όγκου 500 mL. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στην απομάκρυνση της φλουκοναζόλης και του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ποικίλες συγκεντρώσεις του οξειδωτικού με εύρος τιμών από 0,5 mM έως 30 mM με αρχική συγκέντρωση φλουκοναζόλης 10 mg/L σε υπερκάθαρο νερό. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα για τη μέτρηση συγκέντρωσης χρησιμοποιώντας την υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Επίσης έγινε δειγματοληψία και για τη μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα για χρονικό διάστημα 2 ωρών.

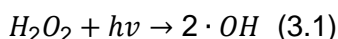
Στη συνέχεια ακολουθεί το Σχήμα 3.6 στο οποίο απεικονίζεται η διάσπαση της ουσίας με την πάροδο του χρόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στο Σχήμα 3.6 έχει προστεθεί και η άμεση φωτόλυση της φλουκοναζόλης με ίδια αρχική συγκέντρωση για να γίνει εμφανής η αποτελεσματικότητα της προσθήκης H_2O_2 .



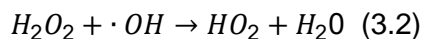
Σχήμα 3.6: Επίδραση της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου στη φωτοχημική διάσπαση της φλουκοναζόλης ($C_{\text{fluc}}=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.5-30 \text{ mM}$, σε υπερκάθαρο νερό).

Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται ότι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου επιταχύνει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση της εξεταζόμενης ουσίας. Σε συγκέντρωση 0,5 mM υπεροξειδίου του υδρογόνου, η ουσία διασπάται πλήρως σε 10 λεπτά ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου, η διάσπαση της ουσίας επιταχύνεται ακόμα περισσότερο (πλήρης διάσπαση σε 8 λεπτά).

Αυξάνοντας τη δόση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, παράγονται περισσότερες ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός διάσπασης της ουσίας σύμφωνα με την αντίδραση.

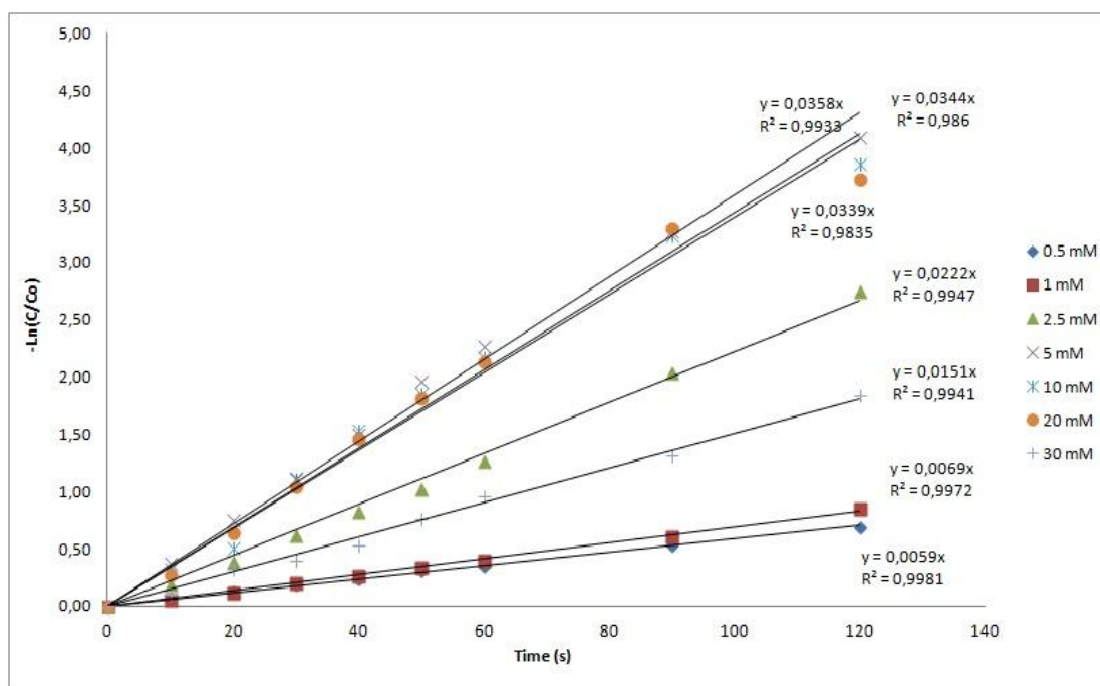


Παρόλα αυτά, δε συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι 30 mM. Αυτό συμβαίνει διότι σε περίσσεια H_2O_2 οι ρίζες υδροξυλίου καταναλώνονται σχηματίζοντας υδροϋπεροξειδικές ρίζες (hydroperoxyl radical) οι οποίες έχουν χαμηλότερη οξειδωτική ικανότητα σύμφωνα με την αντίδραση.



Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αντί να αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης όπως είναι το αναμενόμενο, να μειώνεται.

Στο Σχήμα 3.7 γίνεται η μελέτη της κινητικής απομάκρυνσης της φλουκοναζόλης παρουσία των διαφόρων συγκεντρώσεων του οξειδωτικού H_2O_2 . Συγκεκριμένα, τοποθετώντας τα δεδομένα κάθε πειράματος σε ημι-λογαριθμικό διάγραμμα ως προς τον χρόνο (Σχήμα 3.7) προκύπτει ευθεία γραμμή, που υποδηλώνει ότι η αντίδραση απομάκρυνσης της φλουκοναζόλης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (ψεύδο-πρώτης τάξης καθώς η συγκέντρωση των $OH\cdot$ παραμένει πρακτικά σταθερή και η οποία συγκέντρωση εξαρτάται από το ρυθμό φωτόλυσης του H_2O_2). Δίπλα από κάθε καμπύλη αναγράφεται η εξίσωση ευθείας αλλά και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 . Επίσης στον πίνακα 3.1 φαίνονται οι σταθερές κινητικής k αλλά και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 που προέκυψαν από τις εξισώσεις των ευθειών $-\ln(C/C_0) - t$. Η σταθερά κινητικής k υπολογίζεται εύκολα καθώς ισούται με την κλίση κάθε ευθείας δηλαδή τον συντελεστή a στις εξισώσεις $y=ax$.



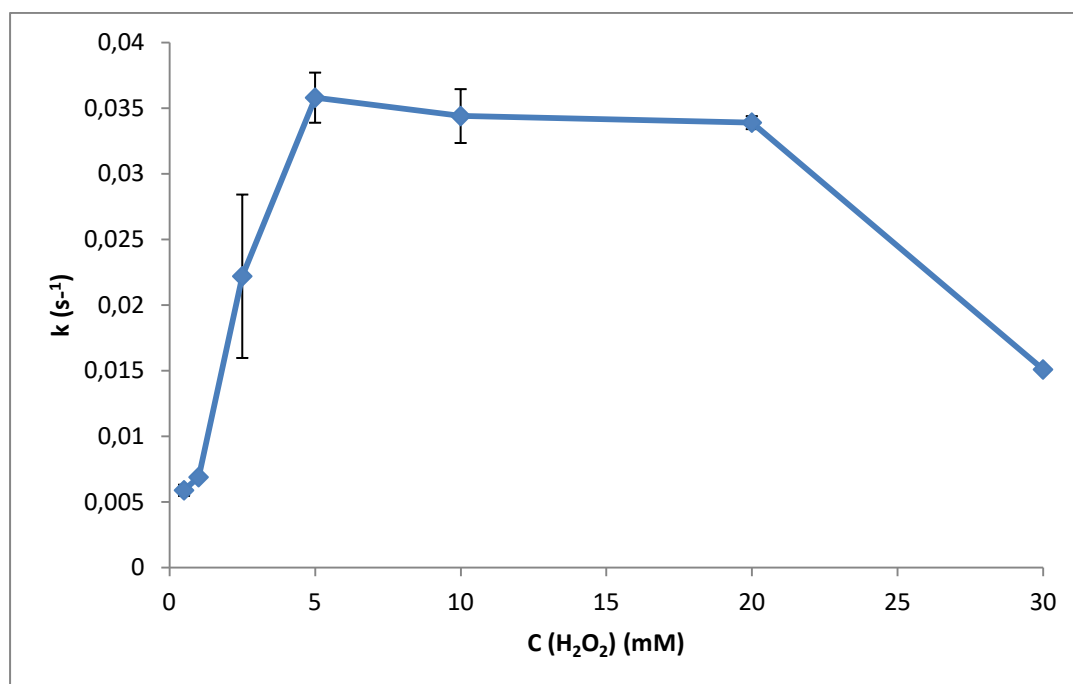
Σχήμα 3.7: Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης φλουκοναζόλης παρουσία H_2O_2 .

Στον πίνακα φαίνεται η σταθερά κινητικής της αντίδρασης της Φλουκοναζόλης των πρώτων πειραμάτων για κάθε συγκέντρωση οξειδωτικού (k_1), των επαναλήψεων τους (k_2) αλλά και ο μέσος όρος τους (k_{avg}). Τέλος, υπολογίστηκε το σχετικό σφάλμα των 2 επαναλήψεων κάθε πειράματος.

Πίνακας 3.1: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης της φλουκοναζόλης ανάλογα με τη συγκέντρωση του H_2O_2 .

Συγκέντρωση Φλουκοναζόλης (mg/L)	Συγκέντρωση H_2O_2 (mM)	$k_1 (s^{-1})$	$k_2 (s^{-1})$	$k_{avg} (s^{-1})$	Stdv	Συντελεστής συσχέτισης R^2
10	0,5	0,0062	0,0056	0,0059	0,000424	0,9981
10	1	0,0071	0,0068	0,0069	0,000212	0,9972
10	2.5	0,0266	0,0178	0,0222	0,006222	0,9947
10	5	0,0339	0,0366	0,0344	0,001909	0,9960
10	10	0,032	0,0349	0,0339	0,002050	0,9883
10	20	0,0351	0,0358	0,0358	0,000494	0,9835
10	30	0,015	0,0152	0,0151	0,000141	0,9941

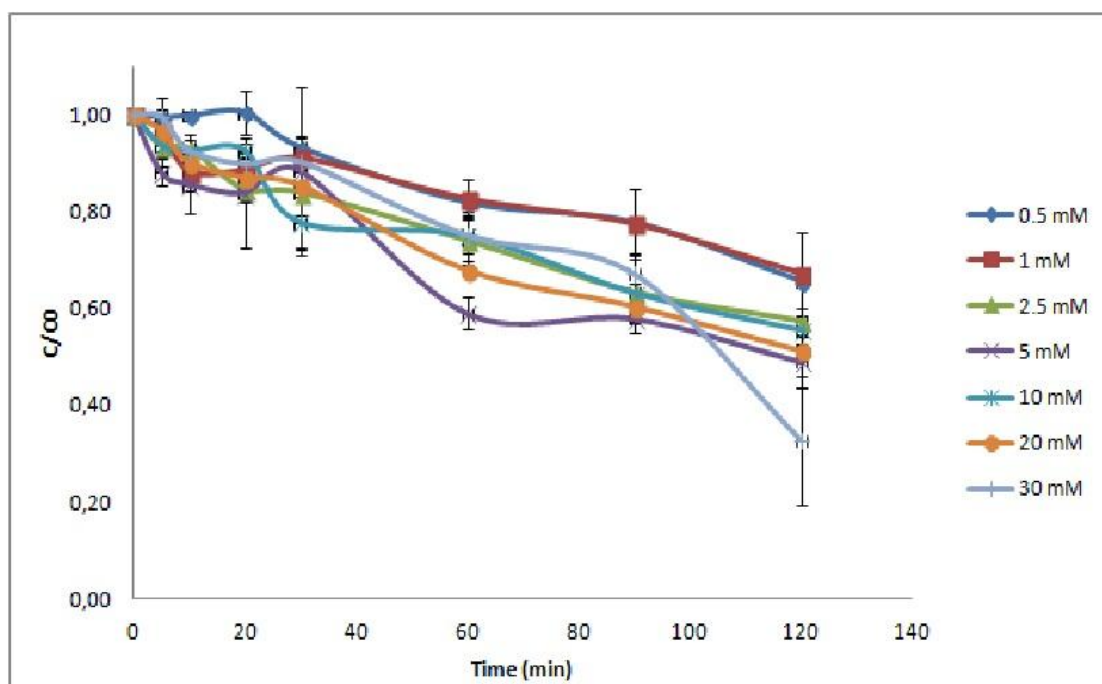
Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης της φλουκοναζόλης (k_{avg}) συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων του υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Σχήμα 3.8: Ταχύτητα αντίδρασης k της φλουκοναζόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2O_2 .

Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του H_2O_2 , η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται έως τη δόση των 5 mM και πρακτικά παραμένει αμετάβλητη έως τη δόση των 20 mM. Η περαιτέρω αύξηση της δόσης του H_2O_2 πάνω από τα 20 mM επιφέρει μείωση της σταθεράς της ταχύτητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με την περίσσεια ποσότητα H_2O_2 με αποτέλεσμα να παράγονται ρίζες υδρο-υπεροξειδικές, οι οποίες είναι λιγότερο δραστικές από τις ρίζες υδροξυλίου. Συνεπώς η βέλτιστη δόση οξειδωτικού είναι τα 5 mM.

Τέλος, στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου.



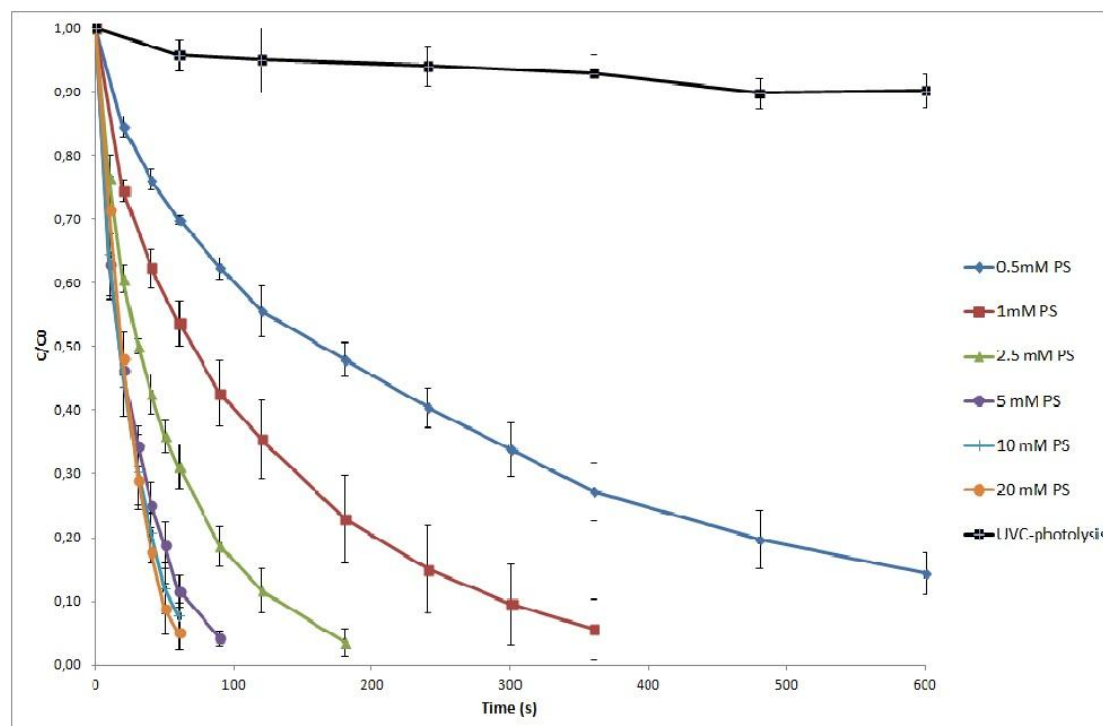
Σχήμα 3.9: Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα στα πειράματα παρουσία H_2O_2

Η προσθήκη ποσότητας H_2O_2 φαίνεται να συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, καθώς κατά την απουσία του H_2O_2 ο οργανικός άνθρακας παραμένει σταθερός. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του H_2O_2 όχι μόνο βοηθάει στην πλήρη διάσπαση της ουσίας αλλά και στην διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων (παραπροϊόντων) κάτι που μόνη της η UV-C ακτινοβολία δεν μπορούσε να επιτύχει. Ο λόγος που δε γίνεται πλήρης ανοργανοποίηση είναι πιθανόν ότι δεν υπάρχουν επιπλέον ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$ ή τα ίδια τα παραπροϊόντα δε διασπώνται περεταίρω.

Από το διάγραμμα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα σε διάστημα 2 ωρών κυμαίνεται από 30% στις χαμηλές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου (0,5 και 1mM) και φτάνει έως και 70% απομάκρυνση στη μέγιστη συγκέντρωση υπεροξειδίου που είναι τα 30 mM.

3.4 Έμμεση φωτόλυση παρουσία $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Για την περαιτέρω έρευνα της έμμεσης φωτόλυσης της φλουκοναζόλης υπό UV-C ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sodium Persulfate, PS) το οποίο προσθέτουμε στα υδατικά διαλύματα και μέσω της ακτινοβόλησης δημιουργούνται ελεύθερες θειικές ρίζες ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Τα πειράματα για την επίδραση της συγκέντρωσης του PS στην φωτοαποδόμηση της φλουκοναζόλης πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης της φλουκοναζόλης 10 mg/L και συγκεντρώσεις PS από 0,5 mmol/L έως 20 mmol/L, ενώ χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας όγκου 2L. Τα αποτελέσματα των φωτολύσεων παρουσία PS παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10 παρακάτω, όπου γίνεται και σύγκριση με την άμεση φωτόλυση της ουσίας.

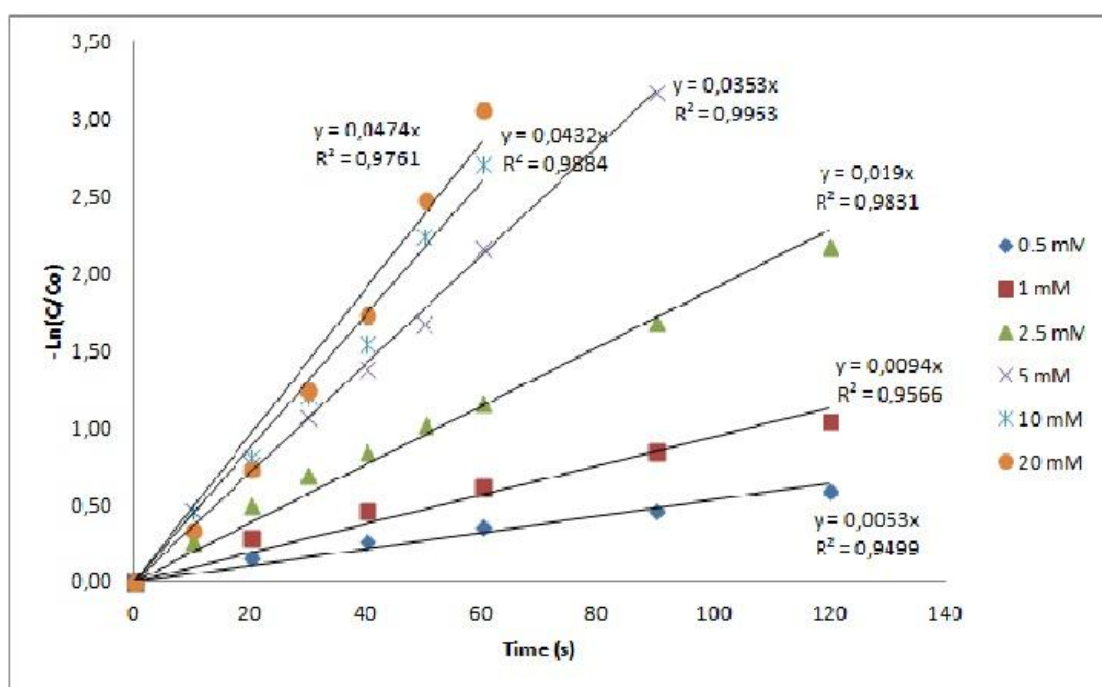


Σχήμα 3.10: Επίδραση της συγκέντρωσης του PS στη φωτοχημική διάσπαση της φλουκοναζόλης ($C_{\text{fluoc}}=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{PS}}=0,5\text{-}20 \text{ mM}$, σε υπερκάρθαρο νερό).

Στο Σχήμα 3.10, βλέπουμε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του PS αυξάνει τον ρυθμό της διάσπασης της φλουκοναζόλης. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται 35 % αποδόμηση της ουσίας κατά την άμεση φωτόλυση σε 1h (3600s), ενώ με την προσθήκη 0,5 mmol/L PS έχουμε αποδόμηση 86% σε 600s και αυξάνοντας την αρχική συγκέντρωση PS επιτυγχάνεται 96% αποδόμηση φλουκοναζόλης με προσθήκη 20 mmol/L PS σε 60s. Παρατηρούμε ραγδαία αύξηση του ρυθμού αποδόμησης με την προσθήκη 10 mmol/L του οξειδωτικού PS με ελάχιστο χρόνο σχεδόν πλήρους αποδόμησης σε 1,5 min ρυθμός πολύ γρηγορότερος τόσο της

άμεσης φωτόλυσης όσο και της ελάχιστης πειραματικής μας συγκέντρωσης του 0,5 mmol/L PS.

Η επεξεργασία των δεδομένων του Σχήματος 3.10 έδειξε ότι η αντίδραση της απομάκρυνσης της φλουκοναζόλης παρουσία του οξειδωτικού PS ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Συγκεκριμένα, η γραφική παράσταση των δεδομένων κάθε πειράματος σε ημι-λογαριθμικό διάγραμμα ως προς τον χρόνο (Σχήμα 3.11) είναι μία ευθεία γραμμή, που υποδηλώνει ότι η αντίδραση απομάκρυνσης της φλουκοναζόλης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (ψεύδο-πρώτης τάξης καθώς η συγκέντρωση των ελεύθερων θειικών ριζών ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) παραμένει πρακτικά σταθερή). Δίπλα από κάθε καμπύλη αναγράφεται η εξίσωση ευθείας αλλά και ο συντελεστής συσχέτισης R^2



Σχήμα 3.11: Μελέτη της κινητικής της αντίδρασης φλουκοναζόλης παρουσία PS.

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι κινητικές σταθερές της απομάκρυνσης της φλουκοναζόλης και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 που προέκυψαν από τις εξισώσεις των ευθειών του διαγράμματος $\text{Ln}(C/C_0) - t$. Η σταθερά κινητικής k υπολογίζεται εύκολα καθώς ισούται με την κλίση κάθε ευθείας δηλαδή τον συντελεστή a στις εξισώσεις $y=ax$. Επίσης στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζεται η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης της φλουκοναζόλης συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων του PS.

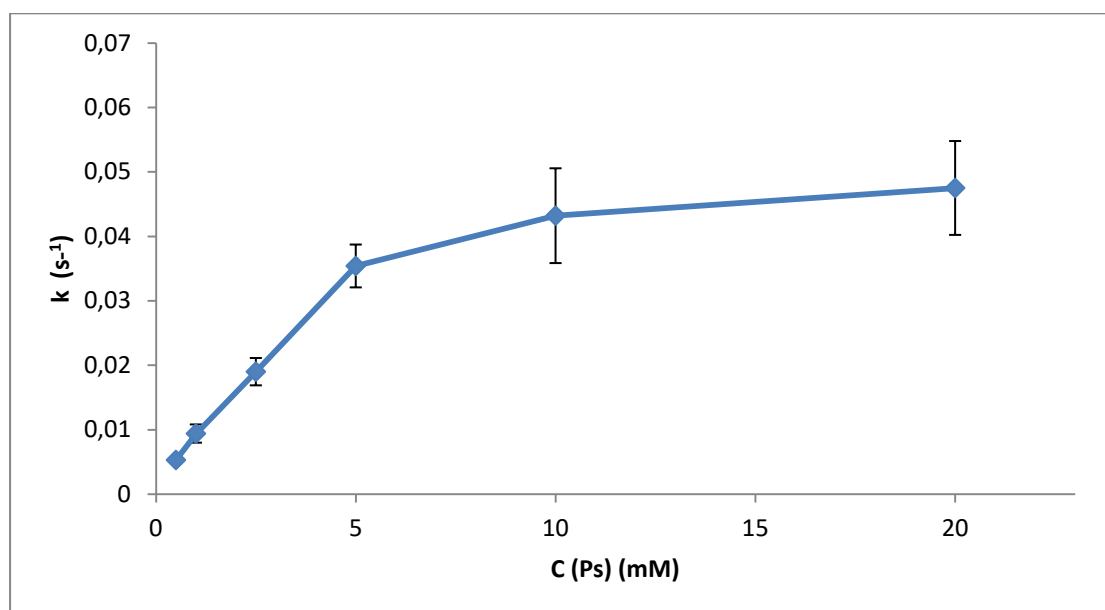
Όπως φαίνεται τόσο στον Πίνακα 3.2 όσο και στο Σχήμα 3.12, η αύξηση της συγκέντρωσης του PS επιφέρει αύξηση και στην σταθερά της ταχύτητας αποδόμησης της ουσίας (στο εύρος των συγκεντρώσεων PS που χρησιμοποιήθηκαν).

Στον πίνακα φαίνεται η σταθερά κινητικής της αντίδρασης της Φλουκοναζόλης των πρώτων πειραμάτων για κάθε συγκέντρωση οξειδωτικού (k_1), των επαναλήψεων τους (k_2) αλλά και ο μέσος όρος τους (k_{avg}). Τέλος, υπολογίστηκε το σχετικό σφάλμα των 2 επαναλήψεων κάθε πειράματος.

Πίνακας 3.2: Σταθερά κινητικής της αντίδρασης φωτόλυσης της φλουκοναζόλης ανάλογα με τη συγκέντρωση του PS.

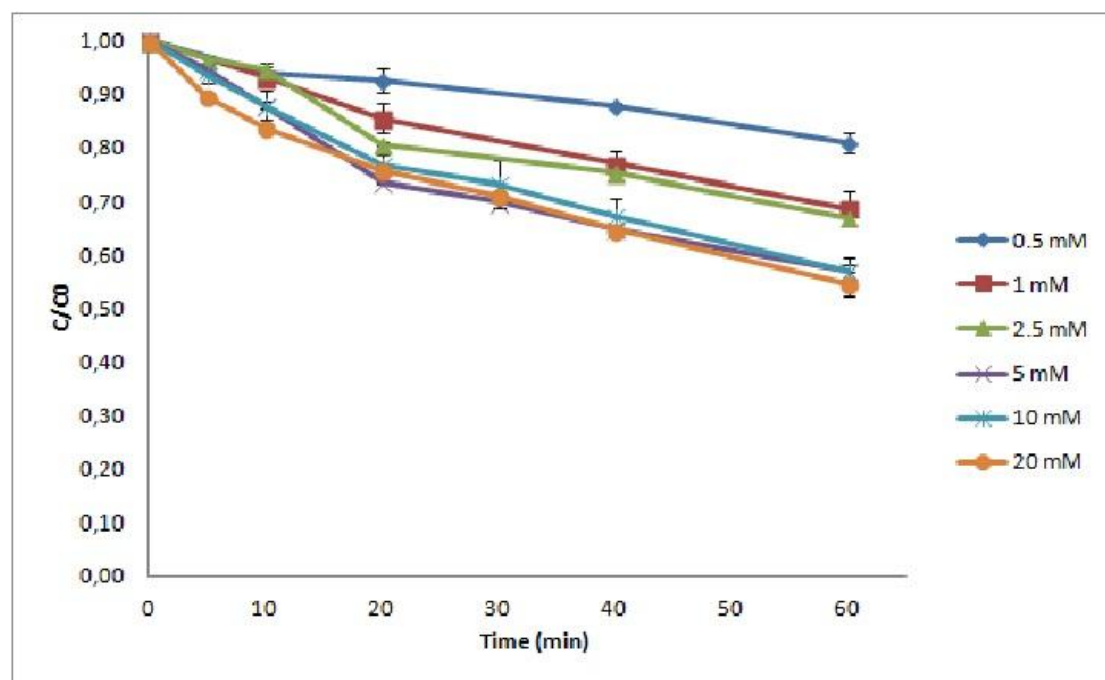
Συγκέντρωση Φλουκοναζόλης (mg/L)	Συγκέντρωση PS (mM)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	k_{avg} (s ⁻¹)	Stdv	Συντελεστής συσχέτισης R^2
10	0,5	0,0050	0,0056	0,0053	0,000424	0,9499
10	1	0,0084	0,0104	0,0094	0,001414	0,9566
10	2.5	0,0205	0,0175	0,0190	0,002121	0,9831
10	5	0,0377	0,0330	0,0354	0,003323	0,9963
10	10	0,0380	0,0484	0,0432	0,007354	0,9884
10	20	0,0423	0,0526	0,0475	0,007283	0,9761

Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζεται η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης της φλουκοναζόλης (k_{avg}) συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων του PS.



Σχήμα 3.12: Ταχύτητα αντίδρασης k της Φλουκοναζόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS.

Τέλος, στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του PS.



Σχήμα 3.13: Απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS.

Η προσθήκη ποσότητας PS φαίνεται να συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, καθώς κατά την απουσία του ο οργανικός άνθρακας παραμένει σταθερός. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του PS όχι μόνο βοηθάει στην πλήρη διάσπαση της ουσίας αλλά και στην διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων (παραπροϊόντων) κάτι που μόνη της η UV-C ακτινοβολία δεν μπορούσε να επιτύχει.

Από το διάγραμμα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα σε διάστημα μίας ώρας κυμαίνεται από 20% στη χαμηλότερη συγκέντρωση PS που είναι τα 0,5 mM και φτάνει έως και 45% απομάκρυνση στη μέγιστη συγκέντρωση PS που είναι τα 20 mM.

Ο λόγος που δε γίνεται πλήρης ανοργανοποίηση είναι πιθανόν ότι δεν υπάρχουν επιπλέον ελεύθερες θειικές ρίζες ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ή τα ίδια τα παραπροϊόντα δε διασπώνται περαιτέρω.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα εργασία συνοψίζονται ως εξής:

- Η άμεση φωτόλυση της φλουκοναζόλης, μόνο υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C) αν και αργή αποδείχθηκε αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση της ουσίας σε υδατικά διαλύματα καθώς επιτυγχάνεται η διάσπαση της ουσίας σε διάστημα 3 ωρών.
- Παρά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας UV-C ως προς τη διάσπαση της φλουκοναζόλης, δε φάνηκε να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στη μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα καθώς είχαμε απομάκρυνση μόλις 7-8 % του TOC σε διάστημα 3 ωρών.
- Η αλλαγή αντιδραστήρα δεν επηρέασε σχεδόν καθόλου τα αποτελέσματα των άμεσων φωτολύσεων.
- Η διεργασία UV-C/H₂O₂ είχε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από την άμεση φωτόλυση ως προς την αποδόμηση της ουσίας αφού η διάσπαση γινόταν σε διάστημα 1-10 λεπτών, ανάλογα με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού.
- Η εφαρμογή της μεθόδου UV-C/H₂O₂ οδήγησε σε καλύτερη ανοργανοποίηση, με τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα των διαλυμάτων να κυμαίνονται από 30% έως 70% σε διάστημα 2 ωρών.
- Η διεργασία UV-C/S₂O₈²⁻ είχε αντίστοιχη αποτελεσματικότητα με την διεργασία UV-C/H₂O₂ ως προς την αποδόμηση της φλουκοναζόλης αφού η διάσπαση γινόταν σε διάστημα 1-10 λεπτών ανάλογα με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού.
- Η εφαρμογή της μεθόδου UV-C/S₂O₈²⁻ οδήγησε σε μεγάλη ανοργανοποίηση, με τα ποσοστά απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα των διαλυμάτων να κυμαίνονται από 20% έως 45% σε διάστημα 1 ώρας, ανάλογα με τη συγκέντρωση του οξειδωτικού.

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα μπορούν να είναι οι ακόλουθες:

- Ταυτοποίηση των παραγόμενων παραπροϊόντων άμεσης και έμμεσης φωτόλυσης της φλουκοναζόλης.
- Μελέτη της τοξικότητας των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων.
- Χρήση διάφορων υδατικών μητρών.
- Μελέτη της διάσπασης της φλουκοναζόλης με χρήση άλλων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης, όπως φωτοκατάλυση με χρήση TiO₂ και οζονισμός.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ – ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- Νικόλαος Π. Νικολαΐδης, 2005. Υδατική Χημεία. Θεωρία, Μοντέλα και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Πολυτεχνείο Κρήτης – Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- Ξεκουκουλωτάκης, Ν., 2014. Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά
- Δρίλια Γ. Π., Διδακτορική Διατριβή, Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά την διάθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος, Πάτρα, 2005 Daughton and Ternes, 1999.
- Μιχάλης Λαζαρίδης, 2010. Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Beltrán, F.J., Ovejero, G., García-Araya, J.F., Rivast, J. 1995. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. Industrial and Engineering Chemistry Research 34, 1607–1615. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00044a013>
- Blair, J.M.A., Webber, M.A., Baylay, A.J., Ogbolu, D.O., Piddock, L.J.V., 2015. Molecular mechanisms of antibiotic resistance, Nature Reviews Microbiology 13, 42–51. <http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro3380>
- Bolton, J.R., Stefan, M.I. 2002. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. Research on Chemical Intermediates 28 (7–9), 857–870. <http://dx.doi.org/10.1163/15685670260469474>
- Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2004. Pharmaceuticals in the aquatic environment—a comparison of risk assessment strategies. Chemosphere 56, 1143–1155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.010>
- Boxall et al. 2006
- Braslavsky, S.E., 2007. Glossary of terms used in photochemistry. In: Pure and Applied Chemistry, third ed., vol. 79, pp. 293–465. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200779030293>
- Brown K.D., Kulis J., Thomson B., Chapman T.H., Mawhinney D.B., 2006. Occurrence of antibiotics in hospital, residential and dairy effluent, municipal wastewater and the Rio Grande in New Mexico. Science of the Total Environment 366, 772-783. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.007>

- Calvert, J.G., Pitts, J.N., 1966. Photochemistry, Wiley, New York, USA.
- Escher, B.I., Baumgartner, R., Koller, M., Treyer, K., Lienert, J., McArdell, C.S., 2011. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. *Water Research* 45, 75–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.019>
- Friedman et al. 2015, Frieri et al. 2016
- Goldstein, S., Aschengrau, D., Diamant, Y. Rabani, J., 2007. Photolysis of aqueous H₂O₂: Quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors. *Environmental Science and Technology* 41 (21), 7486–7490. <http://dx.doi.org/10.1021/es071379t>
- Graham et al. 2011
- Gros et al. 2013
- Grote et al. 2007
- Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Tianyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L.W.Y., Richiardon, B.J., Lei, A.P., Giesy, J.P., Lam, P.K.S., 2008. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research* 42, 395–403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.031>
- 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)
- Homem, V., Santos, L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *Journal of Environmental Management* 92, 2304–2347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
- Kim, S., Aga, D.S., 2007. Potential Ecological and Human Health Impacts of Antibiotics and Antibiotic-Resistant Bacteria from Wastewater Treatment Plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 10, 559–573. <http://dx.doi.org/10.1080/15287390600975137>
- Kummerer, K., 2009a. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere* 75, 417–434. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Leifer, A., 1988. The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry, American Chemical Society, Washington DC, USA.
- Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M., 2010. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research* 44, 4295–4323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.020>

- Li, B., Zhang, T., Xua, Z., Fang, H.H.P., 2009. Rapid analysis of antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 645, 64-72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2009.04.042>
- Liang, C., Huang, C.-F., Mohanty, N., Kurakalva, R.M., 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* 73 (9), 1540–1543. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>
- Matzek, L.W., Carter, K.E., 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere* 151, 178-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- McGowan et al. 2013
- Oh, W.-D., Dong, Z., Lim, T.-T., 2016. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental* 194, 169–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- Oturan, M.A., Aaron, J.-J., 2015. 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>
- Pankey et al. 2004
- Parsons, S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK.
- Petersen, A., Andersen, J.S., Kaewmak, T., Somsiri T., Dalsgaard A., 2002. Impact of Integrated Fish Farming on Antimicrobial Resistance in a Pond Environment. *Applied and Environmental Microbiology* 68, 6036–6042. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.68.12.6036-6042.2002>
- Rodriguez – Mozaz et al 2015
- Serrano, 2005
- Serway, R.A., Moses, C.J., Moyer, C.A., 2005. Modern Physics, 3rd Edition, Brooks/Cole-Thomson Learning, Belmont, CA, USA.
- Verlicchi et al. 2010
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., 2012. Review of photochemical reaction constants of organic micro-pollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research* 46 (2012) 2815-2827. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>

- Zepp, R.G., 1978. Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solution. *Environmental Science and Technology* 12 (3), 327–329.
<http://dx.doi.org/10.1021/es60139a010>
- Zhang, T., Li, B., 2011. Occurrence, Transformation, and Fate of Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment Plants. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 41, 951–998.
<http://dx.doi.org/10.1080/10643380903392692>