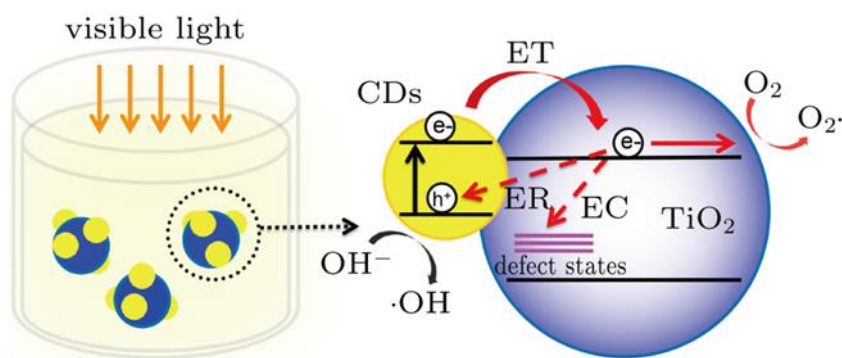




**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Φωτοκαταλυτική διάσπασης των φαρμακευτικών ουσιών SSRIs σε υδατικά  
διαλύματα**



**Διπλωματική διατριβή της φοιτήτριας Σκιαδά Γεωργίας**

Εξεταστική Επιτροπή: Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (επιβλέπων)

Κωνσταντίνα Τυροβολά

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Αναπληρωματική επιτηρήτρια: Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Χανιά, Ιούνιος 2018

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	4
Περίληψη.....	5

### A.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1 Εισαγωγή.....	7
A.2 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης.....	8
A.3 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση.....	11
A.4 Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης.....	13
A.5 Κριτήρια επιλογής ημιαγωγού καταλύτη $\text{TiO}_2$ .....	16
A.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης.....	17
A.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης.....	22
A.8 Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες.....	24
A.9 Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και το νερό. ....	26
A.10 Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον.....	28
A.11 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών.....	31
A.12 Τα αντικαταθλιπτικά.....	33
A.13 Η σερτραλίνη (SRT).....	35
A.14 Η φλουοξετίνη (FLX) .....	38
A.15 Η σιταλοπράμη (CITA).....	39

### B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1 Χημικές ενώσεις – αντιδραστήρια – διαλύτες.....	40
B.2 Παρασκευή διαλυμάτων.....	42
B.3 Συσκευές.....	43
B.4 Αναλυτικές μέθοδοι.....	46

## **Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

Γ.1 Φάσμα απορρόφησης.....	48
Γ.2 Η προσρόφηση της σετραλίνης στο σκοτάδι.....	50
Γ.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σετραλίνης με ακτινοβολία UV-A.....	51
Γ.4 Φωτοκαταλυτική διάσπαση μίγματος αντικαταθλιπτικών ουσιών SRT, FLX, CIT) παρουσία ηλιακού φωτός.....	54
Γ.4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του μίγματος παρουσία ηλιακού φωτός.....	54
Γ.4.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μίγματος των ουσιών στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του μίγματος παρουσία ηλιακού φωτός.....	60

## **Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

## Πρόλογος

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

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου τον κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, που μού ανέθεσε αυτήν την εργασία και που καθοδήγησε σε όλη την πορεία της έρευνάς μου.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμότατα την κ. Τυροβολά Κωνσταντίνα, μέλος του εργαστηριακού διδακτικού προσωπικού, που ήταν δίπλα μου σε κάθε μου βήμα κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, για την ανιδιοτελή συνεργασία της και τις συμβουλές της.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Καθηγητή και Πρύτανη του Πολυτεχνείου Κρήτης κύριο Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και την αξιολόγηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ όλους όσους με βοήθησαν πρακτικά και ηθικά κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο πολυτεχνείο Κρήτης, καθώς θα ήθελα να αφιερώσω την διπλωματική εργασία μου στους γονείς μου Καλλιόπη και Αριστοτέλη, καθώς και στην αδερφή μου Τίνα.

## Περίληψη

Το ύδωρ είναι απολύτως απαραίτητο για όλους τους έμβιους οργανισμούς και είναι ίσως το σημαντικότερο αγαθό για την ανάπτυξη και τη διατήρησή τους στον πλανήτη. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, τα ύδατα επιβαρύνονται ολοένα και περισσότερο λόγω της παρουσίας διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθιστώντας έτσι τη διαχείριση, την επεξεργασία και την επαναχρησιμοποίηση τους ενέργειες απαραίτητες για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και της δημόσιας υγείας. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων οι οποίες εφαρμόζονται στις μέρες μας έχει βρεθεί ότι είναι αναποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση διαφόρων συνθετικών οργανικών ενώσεων, όπως είναι μεταξύ άλλων οι φαρμακευτικές ουσίες.

Η χρήση συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας του πόσιμου νερού – όπως η κροκίδωση, η διήθηση με αμμόφιλα και η απολύμανση με χρήση χλωρίου- οδηγεί συνήθως σε μικρή έως ελάχιστη απομάκρυνση των συνθετικών οργανικών ρύπων των φαρμακευτικών ουσιών. Επιπλέον, οι συνθετικοί αυτοί οργανικοί ρύποι παρουσιάζουν στην πλειονότητά τους ιδιαίτερη αντοχή απέναντι σε βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας. Έτσι, απαιτείται η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών απορρύπανσης του νερού, ικανών να παρέχουν καθαρό νερό απαλλαγμένο από ίχνη τοξικών μικρορρυπαντών. Η εντατική έρευνα προς αυτή την κατεύθυνση οδήγησε τις τελευταίες δεκαετίες στην ανάπτυξη των "Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Απορρύπανσης - ΠΟΜΑ" (Advanced Oxidation Processes - AOPs). Μία από τις προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας που ενδείκνυται για την απομάκρυνση των σύνθετων οργανικών ενώσεων είναι η φωτοκατάλυση.

Σκοπός της παρούσας προπτυχιακής διατριβής είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας υδατικών διαλυμάτων τα οποία περιείχαν τις αντικαταθλιπτικές φαρμακευτικές ουσίες της σερτραλίνης, της φλουοξετίνης και της σιταλοπράμης, ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία των εκλεκτικών ανταγωνιστών επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (Selective serotonin reuptake inhibitors, SSRIs) και έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύεται στους οργανισμούς των υδάτων. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε πως οι φαρμακευτικές αυτές ουσίες αποδομούνται με τη βοήθεια ειδικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με χρήση διοξειδίου του τιτανίου ως φωτοκαταλυτικού μέσου, ενώ ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε είτε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας και λυχνίες UV-A. Στόχος της επεξεργασίας είναι η

αποδόμηση των τριών ουσιών και η ολοκληρωτική απομάκρυνσή τους από τα υδατικά διαλύματα.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίζονται σε δυο μέρη. Στο πρώτο μέρος μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση της σερτραλίνης με ακτινοβολία UV-A. Συγκεκριμένα έγινε μία προσπάθεια να εξακριβώσουμε την επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη στην διάσπαση της σερτραλίνης με ακτινοβολία UV-A.

Στο δεύτερο μέρος των πειραμάτων μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση του μίγματος αντικαταθλιπτικών ουσιών (SRT, FLX, CIT) παρουσία ηλιακού φωτός. Σε αυτό το σετ πειραμάτων, μελετήθηκε η επιρροή της συγκέντρωσης του καταλύτη  $\text{TiO}_2$  στην διάσπαση του μίγματος καθώς και η αρχική συγκέντρωση των ουσιών στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του μίγματος. Στο τέλος μελετήθηκε η κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των SSRIs με το γραμμικό κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood.

## A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### A.1 Εισαγωγή στο θέμα

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

Οι κλασικές φυσικοχημικές διεργασίες οι οποίες εφαρμόζονται στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι κατά κανόνα ανεπαρκείς για την αντιμετώπιση της ρύπανσης του νερού η οποία οφείλεται σε συνθετικούς οργανικούς ρύπους (Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al, 2014). Αυτό συμβαίνει διότι στο μεγαλύτερό τους μέρος κάνουν μεταφορά του προβλήματος από τη μία φάση στην άλλη. Πέραν των φυσικοχημικών μεθόδων και οι βιολογικές μέθοδοι, οι οποίες εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, είναι από μόνες τους αναποτελεσματικές για την απομάκρυνση διαφόρων συνθετικών οργανικών ενώσεων. Ο λόγος είναι ότι οι συνθετικές αυτές οργανικές ενώσεις δεν βιοαποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (Michael et al., 2013, Tchobanoglous et al, 2014). Ως εκ τούτου, έχει καταστεί επιτακτική η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών μεθόδων για τη διάσπαση συνθετικών οργανικών ενώσεων στο νερό και στα υγρά απόβλητα. Η επίτευξη της πλήρους οξείδωσης (καταστροφής) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων μπορεί να γίνει με χρήση χημικών μεθόδων οξείδωσης. Αυτές οι μέθοδοι μετατρέπουν τις συνθετικές οργανικές ενώσεις σε ακίνδυνες μορφές ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια με μικρότερο μοριακό βάρος τα οποία μπορούν στη συνέχεια να βιοαποδομηθούν πιο εύκολα.

## A.2 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-C), η οζονόλυση ( $O_3$ ,  $O_3/UV-C$ ,  $O_3/H_2O_2$ ), η φωτόλυση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $UV-C/H_2O_2$ ), η ετερογενής φωτοκατάλυση ( $TiO_2/UV-A$ ), η οξείδωση Fenton και photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, καθώς και άλλες παρεμφερείς διεργασίες (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

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

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

Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών μπορούν να συνοψιστούν στα εξής (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):



- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος σε άλλη φάση.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές – τοξικές οργανικές και ανόργανες ουσίες. Σημαντικό πλεονέκτημα τους είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Μεγάλη δραστικότητα των ριζών του υδροξυλίου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Μεγάλες αποδόσεις καταστροφής των οργανικών ρύπων.
- Η προ-επεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης διευκολύνει κατά κανόνα την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιονανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Δυνατότητα αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το κόστος επεξεργασίας.

Τα κύρια μειονεκτήματα - προβλήματα της εφαρμογής των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης αποτελούν το υψηλό κόστος επεξεργασίας, καθώς και η παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων στα φυσικά νερά. Όσον αφορά στην παρουσία των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων, αυτά αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Το υψηλό κόστος επεξεργασίας, από την άλλη πλευρά, οφείλεται στα σχετικά ακριβότερα αντιδραστήρια τα οποία απαιτούνται κατά την εφαρμογή των τεχνικών αυτών. Δεδομένου ότι δεν απαιτείται πλήρης οξείδωση των ρύπων, η πιθανή δημιουργία υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας είναι σε θέση να επιλύσει το οικονομικό ζήτημα (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ.

βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Με την πάροδο του χρόνου οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης. Επιπλέον οι προαναφερθείσες μέθοδοι καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που απαντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά τους, προσφέρουν λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

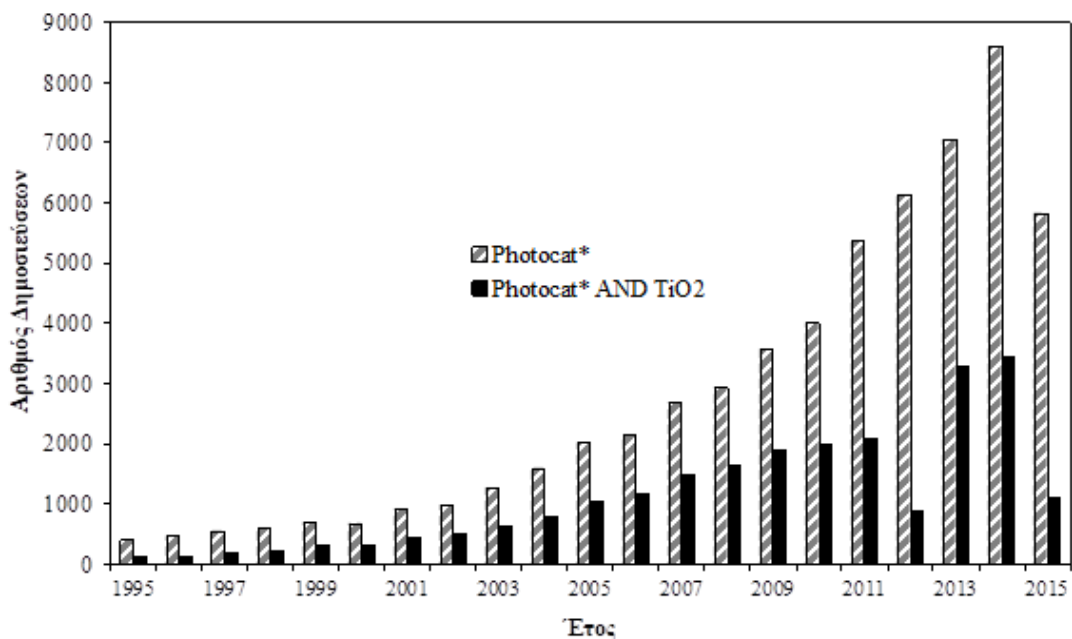
Το κοινό γνώρισμα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι ότι στο μηχανισμό της οξείδωσης κατά κανόνα συμμετέχουν διάφορα ισχυρά οξειδωτικά ενδιάμεσα, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου,  $\text{HO}^\bullet$ . Οι ρίζες υδροξυλίου είναι δραστικά ενδιάμεσα με δυναμικό οξείδωσης 2,8 V. Κατά συνέπεια, αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο. Επιπλέον, οι ρίζες υδροξυλίου δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας  $\text{H}^+$ , δημιουργώντας έτσι υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και ανόργανα ιόντα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις κατηγορίες οργανικών ενώσεων, σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και υφίσταται διάνοιξη. Οι οργανικές ενώσεις οι οποίες απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα διασπώνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Επιπλέον, δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση των υλικών. Οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των ριζών υδροξυλίου είναι κατά κανόνα μεταξύ 108 και 1010  $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$  και είναι μεταξύ των πιο γρηγορών αντιδράσεων οι οποίες απαντώνται (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

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

### **A.3 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση**

Η φωτοκατάλυση είναι η ενεργοποίηση ενός καταλύτη υπό την επίδραση ακτινοβολίας, η οποία βρίσκεται συνήθως στην υπεριώδη ή στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Mills and Le Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται. Στη φωτοκατάλυση, στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών της εφαρμογών, λαμβάνει χώρα σχηματισμός διαφόρων οξειδωτικών ενδιάμεσων (κυρίως ριζών υδροξυλίου,  $\text{HO}\bullet$ ) σε ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ενός ημιαγωγού), ο οποίος ενεργοποιείται είτε από υπεριώδη (UV-A) είτε από ορατή ακτινοβολία. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Ο κάθε κόκκος ημιαγωγού (συνήθως  $\text{TiO}_2$  ή  $\text{ZnO}$ ) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικρο-φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλείται ενεργοποίηση του καταλύτη υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η ανάπτυξη της τεχνικής αυτής τα τελευταία χρόνια υπήρξε ραγδαία, όπως φαίνεται από τον αριθμό των επιστημονικών δημοσιεύσεων.



**Σχήμα Α.1** Αριθμός δημοσιεύσεων οι οποίες περιέχουν το λήμμα «photocat\*» και «photocat\* AND TiO<sub>2</sub>» τα τελευταία 20 χρόνια. Πηγή: Scopus

Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους τη διάσπαση των οργανικών ρύπων (Mills and Le Hunte, 1997, Parsons, 2004, Fujishima et al., 2008, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010, Oturan and Aaron, 2014).

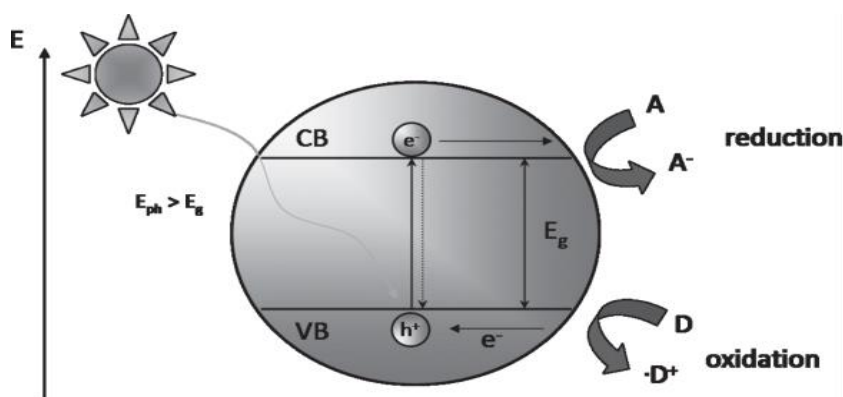
#### **A.4 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης**

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι διαφορές μεταξύ μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών αντικατοπτρίζονται στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές / φωτοηλεκτρικές ιδιότητές τους. Μακροσκοπικά, η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από την θερμοκρασία. Μικροσκοπικά, οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει την

συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν.

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

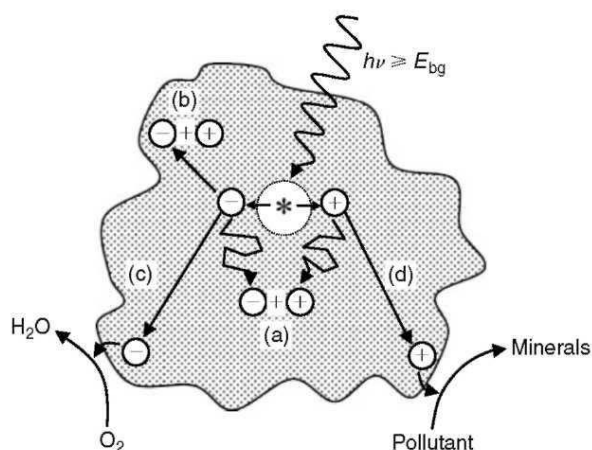
Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ( $h\nu \geq E_g$ ) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας. Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (holes,  $h^+$ ) στο εσωτερικό του καταλύτη (Εικόνα Α.1). Τα ζεύγη αυτά των οπών/ηλεκτρονίων μπορούν είτε να επανασυνδεθούν απελευθερώνοντας ενέργεια με τη μορφή θερμότητας, είτε να ακολουθήσουν διαφορετικές διαδρομές και να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγωγού, όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).



**Εικόνα Α.1** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της φωτοκατάλυσης (Marschall, 2014).

Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργησθέντων ζευγών οπών/ηλεκτρονίων. Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια χάσματος του φωτοκαταλύτη. Η ενεργειακή διαφορά  $E_g$  καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Parsons, 2004).

Οι σημαντικότερες διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε ένα υδατικό αιώρημα ενός ημιαγωγού υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία διαλυμένου οξυγόνου και ενός οργανικού ρύπου συνοψίζονται στην Εικόνα Α.2 (Parsons, 2004).

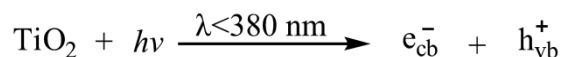


**Εικόνα Α.2** Διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (Parsons, 2004)

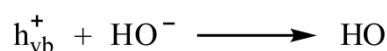
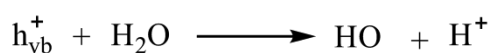
Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν: (α) επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του καταλύτη, (β) επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη, (γ) αναγωγή του οξυγόνου από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη (δ) οξείδωση των ρύπων από τις οπές της ζώνης σθένους, η οποία επίσης λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγεί προς την πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων (Parsons, 2004).

Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ . Στην περίπτωση αυτή, οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (Parsons, 2004):

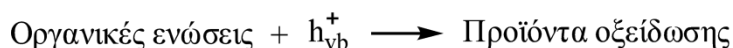
Ακτινοβολήση καταλύτη  $\text{TiO}_2$  και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:



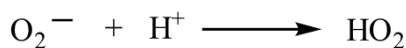
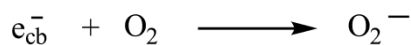
Οι οπές στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ( $h^+$ ) έχουν υψηλό δυναμικό οξειδωσης και οξειδώνουν είτε τα μόρια του νερού είτε τα ανιόντα υδροξυλίου  $\text{HO}^-$  σε αλκαλικό περιβάλλον, προς ρίζες υδροξυλίου,  $\text{HO}^\bullet$ , σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



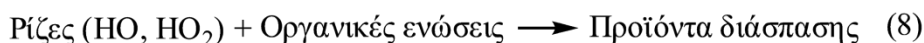
Επιπλέον, οι οπές ( $h^+$ ) οξειδώνουν άμεσα τις οργανικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται διαλυμένες στην υδατική φάση οδηγώντας μέσω ενδιάμεσων προϊόντων οξειδωσης, σε τελικά προϊόντα οξειδωσης, όπως είναι το  $\text{CO}_2$ , το  $\text{H}_2\text{O}$  και άλλα ανόργανα ιόντα:



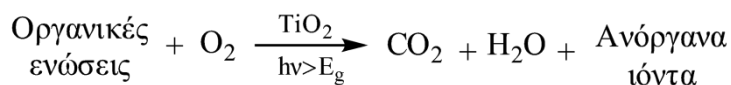
Επίσης, τα ηλεκτρόνια της ζώνη αγωγιμότητας τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη ( $e^-$ ) ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ρίζες υπεροξειδίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



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



Η συνολική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα κατά την ακτινοβολήση ενός υδατικού αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  παρουσία ενός οργανικού ρύπου και διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να παρασταθεί ως εξής



### A.5 Ημιαγωγοί καταλύτες - $\text{TiO}_2$

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές όσο και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα της διεργασίας. Οι ημιαγωγοί οι οποίοι ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές, τόσο στο περιβαλλοντικό όσο και τον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθοι:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , και  $\text{CdS}$ , μεταξύ άλλων (Parsons, 2004).

Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, εύκολος στην παραγωγή και τη χρήση και τέλος, θα πρέπει να μπορεί να ενεργοποιηθεί από την ηλιακή ακτινοβολία. Δυστυχώς κανένα υλικό δεν ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το υλικό το οποίο τις προσεγγίζει περισσότερο είναι το διοξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ . Ωστόσο, ένα σημαντικό πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω της μεγάλης ενέργειας χάσματος, δεν απορροφά στην ορατή αλλά στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος μικρότερα από τα 380 nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (Parsons, 2004). Επιπλέον, μελέτες οι οποίες έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό. Παρόλα αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρακτική εφαρμογή της διεργασίας (Chong et al., 2010). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων έχουν προταθεί διάφορες λύσεις, όπως η ακινητοποίηση του καταλύτη σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη



(Chong et al., 2010, Dong et al., 2015), καθώς και ο διαχωρισμός του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση με τη χρήση κατάλληλων μεμβρανών (Leong et al., 2014). Η επίλυση των πρακτικών αυτών ζητημάτων τα οποία περιορίζουν την πρακτική εφαρμογή της τεχνικής της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πεδίο εντατικής έρευνας τα τελευταία χρόνια (Dong et al., 2015).

## **A.6 Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης**

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

- **Συγκέντρωση του καταλύτη**

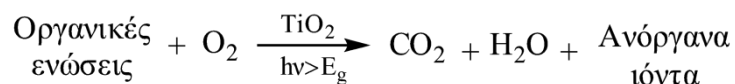
Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες οι οποίες αφορούν στην επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή, προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητας της διεργασίας της φωτοκατάλυσης (Chong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

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

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

- **Διαλυμένο Οξυγόνο**

Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους, όπως αναφέρθηκε ήδη, περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



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

- **Εξάρτηση από το pH του διαλύματος**

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου (Chong et al., 2010). Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός διάσπασής του, θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  η επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  είναι αρνητικά φορτισμένη. Επίσης, πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από τη διάσπαση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων διάσπασης με μεταβολή του pH του διαλύματος (Chong et al., 2010).

- **Επίδραση της θερμοκρασίας**

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

- **Μήκος κύματος της ακτινοβολίας**

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 380 nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

- **Τύπος του αντιδραστήρα**

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

- **Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος**

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού  $\text{HO}\cdot$  στον καταλύτη και την

πιθανότητα αντίδρασης των  $\text{HO}\bullet$  με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών  $\text{HO}\bullet$ . Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες  $\text{HO}\bullet$  παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη (Konstantinou and Albanis, 2004).

- **Ένταση της ακτινοβολίας**

Σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ( $0\text{--}20 \text{ mW/cm}^2$ ), ο ρυθμός διάσπασης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου  $25 \text{ mW/cm}^2$ ), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός διάσπασης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού διάσπασης του ρύπου (Gogate et al., 2004, Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

- **Παρουσία ιόντων**

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία διάσπασης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Εν γένει, έχει βρεθεί ότι τα ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  και  $\text{HCO}_3^-$  τα οποία καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης, καθώς και τα ιόντα  $\text{Cl}^-$ , τα οποία επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση, επηρεάζουν καθοριστικά τη διάσπαση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη

διεργασία ασθενέστερα. Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate et al., 2004).

#### **A.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης**

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

- ✓ Η καταστροφή οργανικών μορίων: Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
- ✓ Χαμηλό κόστος: Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπερϊώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους.
- ✓ Το  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.
- ✓ Το  $\text{O}_2$  που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- ✓ Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- ✓ Η χημική σταθερότητα του  $\text{TiO}_2$  σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- ✓ Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- ✓ Η διεργασία της φωτοκατάλυσης λαμβάνει χώρα σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος.
- ✓ Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

- ✓ Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου.
- ✓ Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση: Η δράση των ριζών υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξειδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.

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

- ✗ Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- ✗ Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- ✗ Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- ✗ Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.

Τα μειονεκτήματα της διεργασίας της φωτοκατάλυσης (επανασυνδυασμός οπών – ηλεκτρονίων, ανάγκη διήθησης του υλικού κλπ), αλλά και συγκεκριμένα του πιο ευρέως χρησιμοποιούμενου φωτοκαταλύτη,  $\text{TiO}_2$ , (απαίτηση για υπεριώδες φως κλπ), έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην αναζήτηση τρόπων για την αντιμετώπισή τους. Ορισμένες από τις πιο ενδιαφέρουσες προτάσεις παρατίθενται στη συνέχεια.

- ακινητοποίηση του φωτοκαταλύτη σε λεπτό υμένιο
- υποστήριξη του καταλύτη

- διαχωρισμός θετικών οπών – ηλεκτρονίων
- τροποποίηση του  $\text{TiO}_2$
- Μικρότερη εφαρμογή έχουν βρει και οι παρακάτω προτάσεις
- θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα  $\text{H}_2$
- απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag
- δημιουργία μικτών οξειδίων από  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$
- προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του  $\text{TiO}_2$  καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

## A.8 Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες

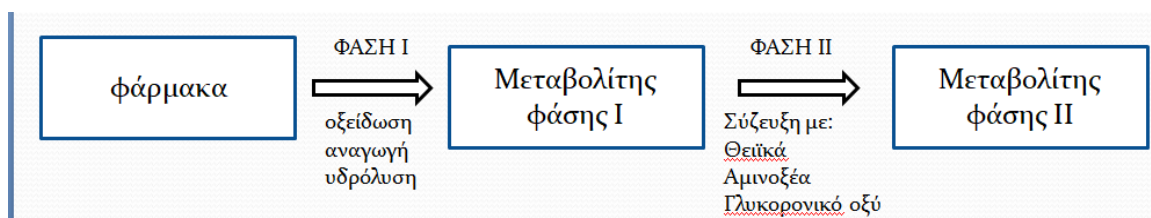
Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται πολύ έντονες προσπάθειες να αντιμετωπιστούν όλα τα μειονεκτήματα της τεχνικής, ώστε να καταστεί εφικτή η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα (Dong et al., 2015). Τα αποτελέσματα έως τώρα είναι αρκετά υποσχόμενα και η περαιτέρω έρευνα στον τομέα αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη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

Όπως είναι γνωστό, οι φαρμακευτικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για διάγνωση, θεραπεία, πρόληψη ασθενειών και είναι πολύ σημαντικά για την καλύτερη διαβίωση του ανθρώπου (Brunton et al., 2010, Katzung et al., 2012). Με την βοήθεια των φαρμάκων ο άνθρωπος κατάφερε να αυξήσει τον μέσο όρο της ζωής του καθώς αντιμετώπισε ασθένειες οι οποίες πριν την ανάπτυξη της φαρμακευτικής θα οδηγούσαν στον θάνατο. Επίσης συνέβαλαν στην βελτίωση της ποιότητας ζωής καθώς αντιμετώπισε και χειρίστηκε καλύτερα τα προβλήματα υγείας του. Οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις είναι πολύπλοκα μόρια με διαφορετικές λειτουργίες, φυσικοχημικές και βιολογικές. Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται λόγω της περισσότερο ή λιγότερο ειδικής βιολογικής δραστηριότητάς τους. Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται τυπικά από 300 έως 1000 g/mol. Σε υδατικά διαλύματα, τα μόρια των φαρμακευτικών ουσιών μπορούν να είναι ουδέτερα, κατιονικά, ανιονικά ή αμφιπολικά. Μπορούν επίσης να έχουν βασικές ή όξινες χαρακτηριστικές ομάδες. Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται ανάλογα με την επίδραση που έχουν αλλά και σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση.

Συνήθως, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα απολυμαντικά μέσα ταξινομούνται σύμφωνα με το σκοπό της θεραπείας τους (π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντинеοπλαστικά, αντιφλεγμονώδης ουσίες, αντισταμινικά, κ.α.). Η ταξινόμησή τους ανάλογα με τη χημική τους δομή χρησιμοποιείται κυρίως για τις υπο-ομάδες ενεργών ουσιών όπως είναι οι β-λακτάμες, οι κεφαλοσπορίνες, οι πενικιλίνες ή οι κινολόνες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, μερικές από τις ενώσεις μπορούν να αντιμετωπίζονται και ως ομάδες και η μία ή η άλλη ένωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενικό παράδειγμα για αυτή την ομάδα. Μια στενά σχετιζόμενη χημική δομή μπορεί να συνοδεύεται από ένα πανομοιότυπο ή τουλάχιστον ένα παρόμοιο τρόπο δράσης, όπως για παράδειγμα τα αντιβιοτικά. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει πάντοτε. Με άλλα λόγια, η σύγκριση των περισσότερων δραστικών φαρμακευτικών ουσιών είναι αρκετά πολύπλοκη.

Επιπλέον, είναι δυνατό χρωστικές ουσίες και βαφές να είναι συστατικά του φαρμάκου τα οποία όμως είναι ήσσονος σημασίας για το περιβάλλον.

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



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



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

#### **A.9 Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και το νερό**

Οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε ότι αφορά την παρουσία και την τύχη τους (fate) στο περιβάλλον, αλλά και τις επιπτώσεις τους τόσο στον άνθρωπο όσο και στους οργανισμούς και μικροοργανισμούς στο περιβάλλον. Το ενδιαφέρον για την παρουσία διαφόρων τοξικών ουσιών στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις τους ξεκίνησε πριν από περίπου 50 χρόνια με τη δημοσίευση του βιβλίου της Rachel Carson «Silent Spring» (Carson, 1962). Μοντέλα για την τύχη διαφόρων ρύπων στο περιβάλλον άρχισαν να αναπτύσσονται πριν από περίπου 30 χρόνια (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000). Στις αρχές της δεκαετίας του '80 προωθήθηκε η ιδέα να γίνεται εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (Environmental Risk Assessment, ERA) για όλες τις τοξικές ουσίες και έγινε υποχρεωτική για όλες τις νέες χημικές ουσίες που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από το 1984. Ταυτόχρονα καταβλήθηκε προσπάθεια να αναπτυχθεί η εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (ERA) για τις χημικές ουσίες που είχαν ήδη εισαχθεί, αν και θα απαιτούνταν αρκετά χρόνια για να πραγματοποιηθεί.

Οι φαρμακευτικές ουσίες όμως δεν συμπεριλήφθηκαν σε αυτό το πλαίσιο πριν από την δεκαετία του '90. Στην αρχή της δεκαετίας του '90 προτάθηκε στην Ε.Ε. να γίνει διάκριση μεταξύ των φαρμάκων που απαντώνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις

στο περιβάλλον και επομένως δεν αποτελούν καμία απειλή για αυτό, καθώς και των φαρμάκων που μπορούν να εμφανιστούν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις και θα έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

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

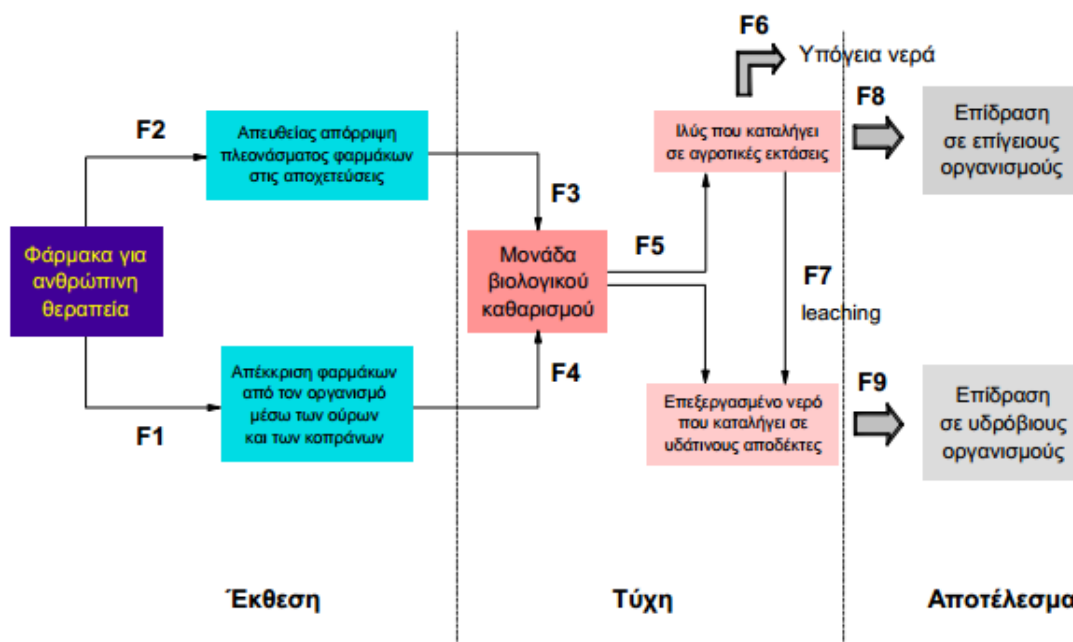
Η διάθεση φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολικών προϊόντων τους στο περιβάλλον έχει δημιουργήσει έντονη ανησυχία τα τελευταία χρόνια. Πολλοί τύποι φαρμακευτικών ουσιών είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να επηρεάζουν το ενδοκρινές σύστημα του ανθρώπου και ως τέτοιοι (σε αντίθεση με άλλα φάρμακα που ήδη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

Οι παραπάνω λόγοι, προβάλλουν άμεσα και επιτακτικά την ανάγκη για τη μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες του βιολογικού καθαρισμού, όσο και στα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, για να γίνει δυνατή η πρόβλεψη της τελικής συγκέντρωσής τους στα προαναφερθέντα συστήματα και κατ' επέκταση της επικινδυνότητάς τους σε αυτά. Ως αποτέλεσμα της ευρύτατης διασποράς τους και του μεγάλου όγκου χρήσης τους, οι φαρμακευτικές ουσίες απαντώνται με μεγάλη συχνότητα, αν και βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως mg/L, στο υδατικό περιβάλλον, όπως έχει επιβεβαιωθεί σε πάρα πολλές πρόσφατες μελέτες (Ternes, 1998, Hirsch et al., 1999, Heberer, 2002, Kolpin et al., 2002, Fatta-Kassinos et al., 2011,

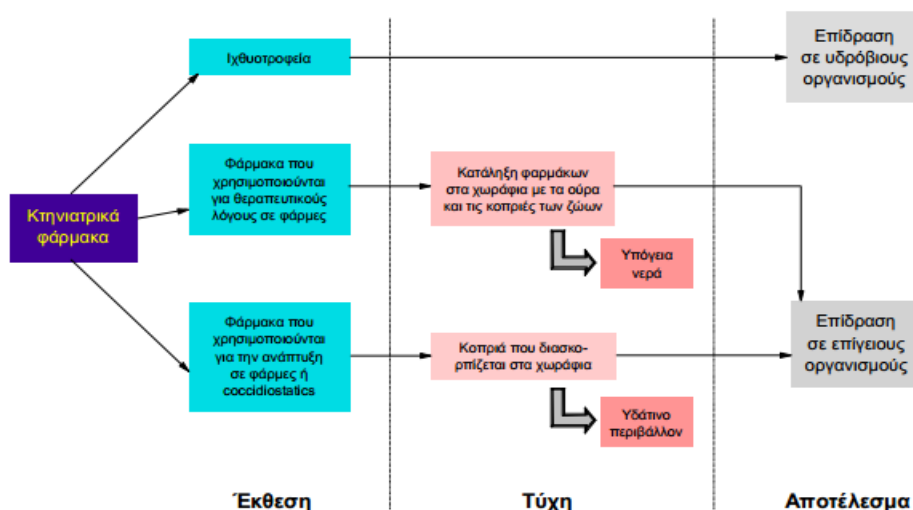
Verlicchi et al., 2012, Michael et al., 2013, Rivera-Utrilla et al., 2013, Li, 2014, Petrie et al., 2015).

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

Στα σχήματα A.2 και A.3 που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία η οποία χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον. Τα φάρμακα ύστερα από την χορήγησή τους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούνται από τον οργανισμό και μεταβολίζονται. Εν τούτοις, μια σημαντική ποσότητα των ουσιών αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων χωρίς να υποστεί μεταβολισμό με αποτέλεσμα να καταλήξει στις αποχετεύσεις και από εκεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Hirsch et al, 1999). Ένα σημαντικό ποσοστό της χορηγούμενης δόσης των περισσότερων φαρμάκων εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία. Το ποσοστό αυτό ποικίλει ανάλογα με τη φύση της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας.



**Σχήμα A.2** Προβλεπόμενες διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο στο περιβάλλον



**Σχήμα Α.3** Προβλεπόμενες διαδρομές των κτηνιατρικών φαρμάκων στο περιβάλλον

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

1. Το φάρμακο ή οι μεταβολίτες του μπορεί να διασπαστούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους, ενώ κάποιες φορές παρατηρείται πλήρης διάσπαση σε  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση της ασπιρίνης (Richardson and Bowron, 1985).
2. Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ανθεκτικές κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με την λιποφιλικότητα της ένωσης και τη ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς, π.χ. ιονικούς δεσμούς, ένα μέρος της ουσίας μπορεί να παραμείνει στην ενεργό ιλύ. Εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό (σχήμα Α.2, F5) τότε τα φάρμακα μπορεί να διασκορπιστούν στους αγρούς και να ρυπάνουν το έδαφος. Πάλι η τύχη τους εξαρτάται από την λιποφιλικότητα τους και την τάση να τους να δημιουργούν δεσμούς είτε με την λάσπη είτε με το έδαφος. Τα μόρια των φαρμάκων έχουν συχνά δραστικές ομάδες (καρβοξυλικές, αμινομάδες, αλδεϋδομάδες), οι οποίες έχουν διαφορετική ικανότητα δημιουργίας δεσμών με τα στερεά, ανάλογα με το pH και άλλους παράγοντες. Τα φάρμακα που παρουσιάζουν κινητικότητα στο έδαφος μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά (σχήμα Α.2, F6)

ή σε κοντινά ποτάμια (σχήμα A.2, F7). Τέλος ανάλογα με την δυνατότητα της φαρμακευτικής ένωσης να δεσμεύεται στα στερεά μπορεί να επιδράσει στους οργανισμούς είτε του υδάτινου οικοσυστήματος είτε του εδαφικού (σχήμα A.2, F8 και F9).

3. Η φαρμακευτική ουσία ή οι μεταβολίτες της είναι ανθεκτικοί, αλλά παράλληλα παρουσιάζουν πολικότητα (υδρόφιλα μόρια) και δεν προσροφούνται στα στερεά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και να καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον (σχήμα A.2, F5), καθώς η βιοαποδόμηση επιτυγχάνεται πολλές φορές μέσω της προσρόφησης στην ενεργό ιλύ (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Τέλος, άγνωστη ποσότητα φαρμακευτικών οδηγείται στους βιολογικούς καθαρισμούς ως πλεόνασμα (σχήμα A.2, F2 ), οπότε η τύχη της εκεί είναι ίδια με αυτή των φαρμάκων που αποβάλλονται μέσω έκκρισης. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα απόβλητα σε αυτή την περίπτωση δεν περιέχουν τους μεταβολίτες.

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

Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα κτηνιατρικά φάρμακα καταλήγουν στην κοπριά (σχήμα A.3). Η κοπριά διατηρείται σε δεξαμενές για χρονικό διάστημα, το οποίο καθορίζεται από τη νομοθεσία κάθε χώρας, και ύστερα διατίθεται στα χωράφια. Στην συνέχεια, οι φαρμακευτικές ουσίες με τον τρόπο που έχει περιγραφεί παραπάνω μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους ή των υδάτων.

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

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

#### **A.11 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών**

Από την στιγμή που τα φάρμακα είναι σχεδιασμένα να έχουν βιολογική δράση, είναι αναμενόμενο να επιδρούν στους οργανισμούς που υπάρχουν στο περιβάλλον ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Είναι απίθανο τα φάρμακα να επηρεάζουν τους υδρόβιους οργανισμούς με τον ίδιο τρόπο που επηρεάζουν τον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της χαμηλής μεν αλλά διαρκούς ύπαρξής τους, το πιο πιθανό είναι οι ουσίες αυτές να έχουν περισσότερο χρόνιες παρά άμεσες τοξικές επιδράσεις, προκαλώντας για παράδειγμα μια αλλαγή στην συμπεριφορά που μπορεί να βλάψει τη φυσική κατάσταση ενός οργανισμού. Καθώς οι πρότυπες δοκιμές άμεσης τοξικότητας με στόχο τους τις βραχυπρόθεσμες επιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτίμηση της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας, η έλλειψη δεδομένων για την μακροχρόνια τοξικότητα που αφορά την πλειονότητα των φαρμάκων αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο για την επαρκή αξιολόγηση της επικινδυνότητας τους.

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

Η δεύτερη ομάδα επιπτώσεων βασίζεται στο γεγονός ότι τα αντιβιοτικά έχουν μια διαφορετική επίδραση, επειδή τα βακτήρια είναι ο οργανισμός-στόχος των αντιβιοτικών. Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης εναντίον της καθιέρωση και της

συντήρησης όλων των μικροβιακών οικοσυστημάτων, η αντίσταση σε αυτά είναι ένα φυσικό μέρος των ρυθμιστικών παραγόντων σε οποιοδήποτε οικοσύστημα και τα γονίδια που κωδικοποιούν την αντίσταση υπάρχουν εφόσον υπάρχουν και τα μικρόβια. Η αυξανόμενη χρήση των αντιβιοτικών κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών έχει προκαλέσει γενετική επιλογή των επιβλαβέστερων βακτηριδίων. Οι μεταβολές των γενικών γενετικών χαρακτηριστικών των μικροοργανισμών στη φύση, που συμβαίνουν λόγω της αυξανόμενης παραγωγής και κατανάλωσης αντιβιοτικών είναι πολύ σημαντικές. Αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο και σε υψηλό βαθμό μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα. Είναι εφικτό, για παράδειγμα, να επαναφερθεί ένα είδος ψαριού σε ένα ποτάμι εάν έχει εξαφανιστεί λόγω της ρύπανσης, αλλά στην περίπτωση που έχουν παρατηρηθεί τροποποιήσεις στα γενετικά χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού μικροοργανισμών, αυτές είναι αδύνατον να διορθωθούν (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Επιπλέον, φαίνεται ότι η ανάπτυξη της αντίστασης των μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά ευνοείται και από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών οι οποίες απαντώνται στο περιβάλλον (Gullberg et al., 2011, Andersson and Hughes, 2014).

Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999). Τελικά, εμφανίζεται και ένας άλλος τύπος επίδρασης που δεν υπάρχει στις άλλες χημικές ουσίες – είναι μη αντιστρεπτός και εμφανίζεται ακόμη και στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτός ο τύπος επίδρασης προκαλεί ανθεκτικότητα στα βακτήρια απειλώντας έτσι την δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.

Επιπλέον η ανακάλυψη των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (endocrine disrupters) δηλ., χημικών ουσιών που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών (τρίτη ομάδα αποτελεσμάτων), είναι μια επιπρόσθετη ένδειξη ότι τα φάρμακα μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικές ζημίες ακόμη και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έχει βρεθεί, ότι μερικές ενώσεις όπως π.χ. οι φθαλικοί εστέρες μπορούν σε μερικά πλαίσια να αντικαταστήσουν τα οιστρογόνα και με αυτόν τον τρόπο να παρεμποδίσουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αντισυλληπτικών στις απορροές των βιολογικών μονάδων επιδρά στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών. Καθώς αυτά τα αποτελέσματα παρατηρούνται σε τιμές συγκέντρωσης μερικών νανογραμμαρίων ανά λίτρο, είναι προφανές ότι και άλλες βιολογικά ενεργές ενώσεις μπορούν να δώσουν δυσμενή αποτελέσματα σε εξαιρετικά

χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα δυσμενή αποτελέσματα μπορούν να οφείλονται στις διαταραχές των βιολογικών σημάτων ή λόγω διαδοχικών επιδράσεων (cascade effects), οι οποίες είναι γνωστό από τη βιοχημεία ότι εμφανίζονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι οι ορμόνες χρησιμοποιούνται άμεσα ως φάρμακα για να θεραπεύσουν διάφορες ασθένειες, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η σχέση αυτού του τύπου επίδρασης με τη χρήση των φαρμάκων (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

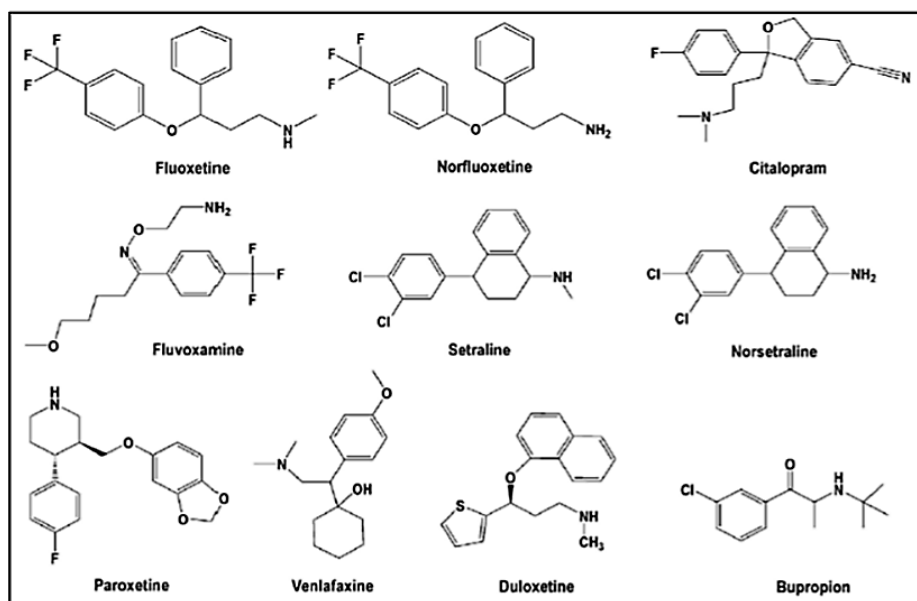
#### **A.12 Τα αντικαταθλιπτικά**

Τα αντικαταθλιπτικά είναι μια κατηγορία φαρμάκων που χρησιμοποιούνται κυρίως για την αντιμετώπιση των συμπτωμάτων της κατάθλιψης, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε μια ποικιλία άλλων παθήσεων, όπως είναι οι διαταραχές ύπνου και όρεξης, η κατάχρηση αλκοόλ και ναρκωτικών ουσιών, ο πανικός, ο χρόνιος πόνος και το μετά-τραυματικού στρες. Συνήθως, συνταγογραφούνται για μακροχρόνια χρήση, γεγονός που επιφέρει αυξημένη παραγωγή σε σχέση με άλλα είδη φαρμάκων. Εκτιμάται ότι 26,2% των Αμερικανών ηλικίας 18 ετών και άνω, υποφέρουν από μια διαγνώσιμη ψυχική διαταραχή κάποια χρονική περίοδο της ζωής τους και σε συνδυασμό με τα 14,8 εκατομμύρια άτομα που πάσχουν από μείζονα καταθλιπτική διαταραχή, συμβάλλουν στην δημιουργία μιας αγοράς επωνύμων αντικαταθλιπτικών που εκτιμάται σε 14 δισεκατομμύρια δολάρια (Calisto and Esteves, 2009). Τα αντικαταθλιπτικά μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τη δομή τους και τον τρόπο δράσης (Santokeetal., 2012). Μία από τις γνωστότερες ομάδες αντικαταθλιπτικών είναι οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (selective serotoninre-up take in hibitors, SSRIs). Η κατηγορία αυτή αποτελεί μια από τις περισσότερο διαδεδομένες κατηγορίες αντικαθλιπτικών δεύτερης γενιάς και η χρήση τους παρουσιάζει ραγδαία αύξηση (Minaghetal., 2009). Ο μηχανισμός δράσης τους βασίζεται στον έλεγχο των επιπέδων της σεροτονίνης. Η σεροτονίνη είναι ένας νευροδιαβιβαστής του εγκεφάλου, όπου χαμηλά επίπεδα αυτής εμπλέκονται στην εμφάνιση κατάθλιψης. Τα φάρμακα που επιλεκτικά αναστέλλουν την επαναπρόσληψη της σεροτονίνης αυξάνουν τα επίπεδα της ελεύθερης σεροτονίνης, θεραπεύοντας έτσι την κατάθλιψη. Η σεροτονίνη κατέχει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές λειτουργίες όπως είναι η όρεξη, η ανοσολογική απόκριση και η συμπεριφορά (Brauschetal., 2012). Η κύρια ένδειξη των SSRI αντικαταθλιπτικών είναι η μείζων κατάθλιψη, μονοπολική ή διπολική. Εκτός από την



κατάθλιψη, ορισμένα SSRI είναι αποτελεσματικά και στη διαταραχή πανικού με ή χωρίς αγοραφοβία, στην ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή, καθώς και σε άλλες καταστάσεις, όπως οι νυκτερινές ενουρήσεις, η βουλιμία, κ.ά. Έως το 2009, τα εμπορικά διαθέσιμα αντικαταθλιπτικά ήταν 5: η φλουοξετίνη (fluoxetine), η φλουβοξαμίνη (flvoxamine), η παροξετίνη (paroxetine), η σερτραλίνη και το σιταλοπράμ (citalopram) (Calisto and Esteves, 2009). Οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης περιέχονται στη λίστα με τα 200 φάρμακα με τις περισσότερες συνταγογραφήσεις στις Η.Π.Α, ενώ τα φάρμακα αυτά χρησιμοποιούνται από κάθε ασθενή συνήθως για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αυξητικές τάσεις της κατανάλωσης των φαρμάκων αυτών παρουσιάζονται και σε άλλες χώρες όπως για παράδειγμα στον Καναδά και στην Σλοβενία, όπου παρατηρείται 15% αύξηση ετησίως. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους παράγοντες, είναι πιθανό στις μεγάλες μητροπολιτικές περιοχές των βιομηχανικών χωρών να υπάρξουν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις των SSRIs στις υδάτινες μάζες και τις πηγές του πόσιμου νερού (Kosjek and Heath, 2010).

Μία άλλη ομάδα αντικαταθλιπτικών είναι οι επιλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτίνης και της νορεπινεφρίνης (selectiveserotoninandnorepinephrinere- uptakeinhibitors, SSNRIs) με γνωστότερα σκευάσματα να είναι τα venlafaxine, duloxetine και bupropion. Τέλος, υπάρχουν τα λεγόμενα τρίκυκλα και τετράκυκλα αντικαταθλιπτικά, όπως το amitriptyline και το mianserin. Μερικά από αυτά και ιδιαίτερα το amitriptyline χορηγούνται επίσης και σε ζώα. Στο σχήμα παρουσιάζονται οι χημικές δομές τυπικών ψυχιατρικών φαρμάκων (Calisto and Esteves, 2009).



Εικόνα Α.4 χημικές δομές τυπικών ψυχιατρικών φαρμάκων

Επίσης, διάφοροι μηχανισμοί προσρόφησης όπως είναι η ανταλλαγή κατιόντων (cationexchange) ίσως καταστούν χρήσιμοι για την περιγραφή της υψηλής ρόφησης των SSRIs σε εδάφη και ιζήματα. Όσον αφορά τα άλλα αντικαταθλιπτικά, πολύ περιορισμένα δεδομένα είναι διαθέσιμα, με αποτέλεσμα τη σημαντική έλλειψη γνώσης (Calisto and Esteves, 2009). Πάραυτα, οι πληροφορίες που συλλέγονται δείχνουν ότι οι ενώσεις αυτές δύσκολα αποδομούνται και πιθανόν να βιοσυσσωρεύονται.

### A.13 Σερτραλίνη (SRT)

Η φαρμακευτική ουσία σερτραλίνη (σχήμα Α5, συστηματική ονομασία (1S-cis)-4-(3,4-dichlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-Nmethyl-1-naphthalenaminehydrochloride, CasNumber 79559-97-0, μοριακός τύπος  $C_{17}H_{18}NCl_2$ , μοριακό βάρος 342,69 g/mol ανήκει στην κατηγορία των Επιλεκτικών Αναστολέων Επαναπρόσληψης Σεροτονίνης (SSRIs). Εισήχθη στην αγορά από την Pfizer, το 1991. Η ιστορία της σερτραλίνης χρονολογείται από τις αρχές του 1970, όταν η Pfizer χημικός ReinhardSarges εφηύρε μια νέα σειρά ψυχοδραστικών ενώσεων με βάση τις δομές των νευροληπτικών χλωροπιζίνης και θειοπιζίνης.

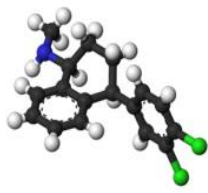
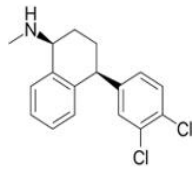


Η σερτραλίνη έχει τις εμπορικές ονομασίες Zoloft®, Lustral®, Apo-Sertral®, Asentra®, Gladem® και κυρίως συνταγογραφείται για μείζονα κατάθλιψη,

ψυχαναγκαστική – καταναγκαστική διαταραχή (OCD), διαταραχή δυσμορφίας του σώματος (BDD), διαταραχή μετατραυματικού στρες (PTSD), προεμμηνορροϊκο δυσφορική διαταραχή (PMDD), διαταραχή πανικού και της κοινωνικής αγχώδους διαταραχής. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την πρόωρη εκσπερμάτωση και αγγειακών πονοκεφάλων αλλά απόδειξη της αποτελεσματικότητας στην θεραπεία αυτών των συνθηκών δεν είναι ισχυρή. Όσο αφορά τις ανεπιθύμητες ενέργειες συμπεριλαμβάνεται η διάρροια, η ναυτία, και σεξουαλική δυσλειτουργία. Τόσο σε ενήλικες όσο και στα παιδιά, η ημερήσια δόση της σερτραλίνης κυμαίνεται από 5 έως 200 mg.

Το μόριο της σερτραλίνης είναι ένα παράγωγο τετραϋδروναφθαλεναμίνης, που περιέχει μία δευτεροταγή αμινομάδα ως βασική περιοχή και η οποία μπορεί εύκολα να οξειδωθεί.

**Πίνακας Α.1** Φυσικοχημικές ιδιότητες σερτραλίνης

σημείο τήξεως	246 - 249 °C
φυσική κατάσταση	λευκή έως υπόλευκη, κρυσταλλική σκόνη
pK <sub>a</sub>	9,48± 0,04
διαλυτότητα στο νερό	3,84 mg/mL στους 25 °C, pH = 5,3
πυκνότητα	1,37 g/cm <sup>3</sup>
log K <sub>ow</sub>	1,37 ± 0,1
Log K <sub>oc</sub>	4,17
Log BCF	3,37
k <sub>d</sub>	4437

 <p>Εικόνα A.5 Η χημική δομή της σερτραλίνης</p>	 <p>Εικόνα A.6 Συντακτικός τύπος σερτραλίνης</p>
 <p>Εικόνα A.7 Χάπια zoloft στο εμπόριο</p>	 <p>Εικόνα A.8 Κάψουλες Zoloft στο εμπόριο</p>

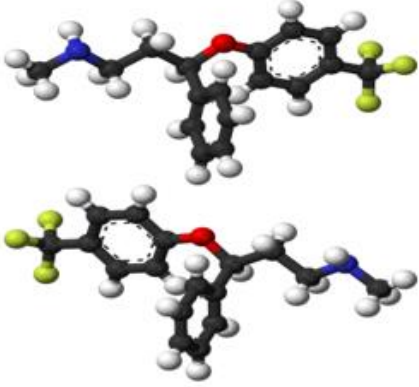
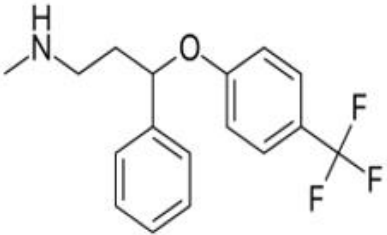


Οι πληροφορίες σχετικά με τη παρουσία της σερτραλίνης στο περιβάλλον είναι περιορισμένες. Λιγότερο από το 0,2% της σερτραλίνης απεκκρίνεται αμετάβλητο στα ούρα, καθώς υφίσταται εκτεταμένο μεταβολισμό στο σώμα. Η -N-desmethylertraline (nor sertraline) είναι ένας φαρμακευτικά ενεργός μεταβολίτης της σερτραλίνης ο οποίος εξαλείφεται πιο αργά από ότι η σερτραλίνη. Αναφέρεται πως η ανίχνευση της σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων στη Νορβηγία σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,9 έως 6,3 ng/L. Επίσης, η σερτραλίνη έχει εντοπιστεί στις εκροές μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων (WWTP) στις Η.Π.Α σε συγκεντρώσεις από 33 – 80 ng/L. Ακόμη, έχει ανιχνευτεί σε μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων (WWTP) στον Καναδά και σε ποτάμι σε συγκεντρώσεις από 0,8 έως 6 ng/L. Επιπλέον, η ανίχνευση της σερτραλίνης και του μεταβολίτη desmethylertraline έχει αναφερθεί σε νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις 129 ng/L και 93 ng/L αντίστοιχα. Επίσης, η ανίχνευση της στον εγκέφαλο και στο σπύκι ψαριών σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0,11 έως 4,27 ng/L. Τέλος, η σερτραλίνη και ο μεταβολίτης desmethylertraline έχουν εντοπιστεί στους μύες, στο ήπαρ και στους εγκεφαλικούς ιστούς 4 ειδών ψαριών σε ύδατα κοντά στην εκροή μονάδας επεξεργασίας αστικών αποβλήτων στην Η.Π.Α (Τέξας), υποδηλώνοντας έτσι τη δυνατότητα της σερτραλίνης να βιοσυσσωρεύεται στους οργανισμούς. Επίσης, συγκεντρώσεις της σερτραλίνης έχουν ανιχνευτεί μεταξύ 0,14–17,1 mg/L σε μη επεξεργασμένα απόβλητα που πιθανόν θα μπορούσαν προκαλέσουν επιπτώσεις στους υδάτινους οργανισμούς (Calisto and Esteves, 2009).

#### A.14 Φλουοξετίνη (FLX)

Η φαρμακευτική ουσία φλουοξετίνη (Εικόνα Α.9) (ονομασία N-methyl - 3- phenyl – 3 - [4 - (trifluoromethyl) phenoxy]propan – 1 - amine, Cas Number 54910-89-3, μοριακός τύπος  $C_{17}H_{18}F_3$ , μοριακή μάζα 309,33 g/mol ανήκει στην κατηγορία επιλεκτικής επαναπρόσληψης σεροτονίνης (SSRI). Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της μείζονος καταθλιπτικής διαταραχής, της ψυχαναγκαστικής - καταναγκαστικής διαταραχής (OCD), της νευρικής βουλιμίας, της διαταραχής πανικού, και της προεμμηνορροϊκής δυσφορικής διαταραχής. Μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο της αυτοκτονίας σε άτομα ηλικίας άνω των 65 ετών, ενώ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία της πρόωρης εκσπερμάτωσης. Λαμβάνεται από το στόμα.

**Πίνακας Α.2** Φυσικοχημικές ιδιότητες φλουοξετίνης

Σημείο τήξεως	158 °C
Φυσική κατάσταση	Λευκή κρυσταλλική σκόνη
pK <sub>a</sub>	8,89 ± 0,04
Διαλυτότητα	4 mg/mL στους 25°C
Πυκνότητα	1,16 g/cm <sup>3</sup>
Log K <sub>ow</sub>	1,21 ± 0,1
Log K <sub>oc</sub>	3,82
Log BCF	2,86
k <sub>d</sub>	4546

 <p><b>Εικόνα A.9</b> Χημική δομή φλουοξετίνης</p>	 <p><b>Εικόνα A.10</b> Συντακτικός τύπος φλουοξετίνης</p>
 <p><b>Εικόνα A.11</b> Κάψουλες fluoxetine στο εμπόριο</p>	 <p><b>Εικόνα A.12</b> Κάψουλες fluoxetine στο εμπόριο</p>

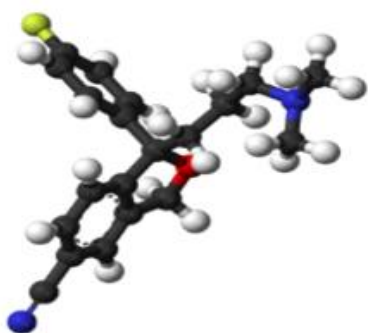
### A.15 Σιταλοπράμη (CIT)

Η σιταλοπράμη (εικόνα A.13) (συστηματική ονομασία (RS) – 1 - [3 - (Dimethylamino)propyl] – 1 -(4- fluorophenyl) -1,3 – dihydroisobenzofuran – 5 - carbonitrile, Casnumber 59729 – 33 - 8 μοριακό τύπο  $C_{20}H_{21}FN_2O$  και μοριακή μάζα 324.392 g/mol) είναι ένα δικυκλικό παράγωγο του φθαλενίου με αντικαταθλιπτική δράση. Η σιταλοπράμη είναι εκλεκτικός αναστολέας της επαναπρόσληψης της σεροτονίνης.

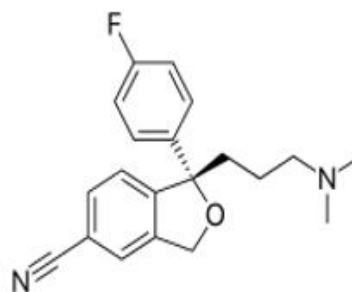
Η εμπορική ονομασία του φαρμακευτικού προϊόντος είναι Seretover® και χρησιμοποιείται για διαταραχή πανικού, με ή χωρίς αγοραφοβία, για την αντιμετώπιση του άγχους, της διαταραχής πανικού, της δυσθμίας, της προεμμηνορρυσιακής δυσφορικής διαταραχής, της δυσμορφικής διαταραχής του σώματος και της ψυχαναγκαστικής διαταραχής. Η δόση είναι 10 mg / d για μια εβδομάδα, αυξάνεται σε 20-30 mg / d, με μέγιστο όριο 40 mg / d.

**Πίνακας Α.3** Φυσικοχημικές ιδιότητες σιταλοπράμης

Σημείο τήξεως	158 °C
Φυσική κατάσταση	Λευκή κρυσταλλική σκόνη
pK <sub>a</sub>	9,08 ± 0,04
Διαλυτότητα	4 mg/mL στους 25°C
Πυκνότητα	1,16 g/cm <sup>3</sup>
Log K <sub>ow</sub>	1,21 ± 0,1
Log K <sub>oc</sub>	3,82
Log BCF	2,75
K <sub>d</sub>	3682



**Εικόνα Α.13** Χημική δομή σιταλοπράμης



**Εικόνα Α.14** Συντακτικός τύπος Σιταλοπράμης



**Εικόνα Α.15** Δισκία σιταλοπράμης στο εμπόριο



**Εικόνα Α.16** Δισκία σιταλοπράμης στο εμπόριο

## B. 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.

### B.1 Χημικές ενώσεις – αντιδραστήρια - διαλύτες

Οι χημικές ενώσεις, τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, παρατίθενται στη συνέχεια. Όλες οι ουσίες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Συγκεκριμένα:

- **TiO<sub>2</sub>** Χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικά διαθέσιμος φωτοκαταλύτης Aeroxide-P25 της εταιρείας Evonik Industries (ο καταλύτης αυτός παλιότερα είχε την ονομασία Degussa-P25). Ο καταλύτης Aeroxide-P25 έχει καθαρότητα πάνω από 99,5% και αποτελείται από μίγμα των κρυσταλλικών μορφών ανατάσης και ρουτιλίου σε αναλογία 3:1. Επιπλέον, το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι 20 nm ενώ η ειδική του επιφάνεια (BET specific surface area) κυμαίνεται από 35 έως 65 m<sup>2</sup>/g.
- **Sodium phosphate monobasic monohydrate** (μοριακός τύπος: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, CAS No: 10049-21-5), προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich.
- **Di-Sodium hydrogen phosphate dihydrate** (μοριακός τύπος: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, CAS No: 10028-24-7), προμηθεύτηκε από την εταιρεία Merck.
- **Potassium dihydrogen phosphate** (μοριακός τύπος: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CAS No: 7778-77-0), προμηθεύτηκε από την εταιρεία Merck.
- **Sertraline Hydrochloride** (μοριακός τύπος: C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NCl<sub>2</sub> HCl CAS No: 79559-97-0 προμηθεύτηκε από την εταιρεία TCI).
- **Fluoxetine Hydrochloride** (μοριακός τύπος: C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>NO HCl CAS No: 56296-78- προμηθεύτηκε από την εταιρεία TCI).
- **Citalopram Hydrobromide** (μοριακός τύπος: C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>FN<sub>2</sub>O HBr CAS No: 59729-32-7 προμηθεύτηκε από την εταιρεία TCI).
- **Acetonitrile** ως διαλύτης για την HPLC (Lichrosolv, gradient grade for HPLC), προμηθεύτηκε από την εταιρεία Merck.



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.

## **B.2 Παρασκευή διαλυμάτων**

Για την πραγματοποίηση ενός πειράματος φωτοκατάλυσης παρασκευάζεται, από διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης, υδατικό διάλυμα με την επιθυμητή συγκέντρωση της προς μελέτη ουσίας. Στη συνέχεια 300 mL του υδατικού διαλύματος της ουσίας αναμιγνύονται με ποσότητα καταλύτη  $\text{TiO}_2$  και τοποθετούνται εντός της πειραματικής διάταξης προς ανάδευση για περίπου 30 min με κλειστή λυχνία. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Στο διάστημα αυτό, το κυλινδρικό δοχείο είναι καλυμμένο σε όλες τις πλευρές του με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε η προσρόφηση να μην επηρεάζεται από την εξωτερική ακτινοβολία.

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

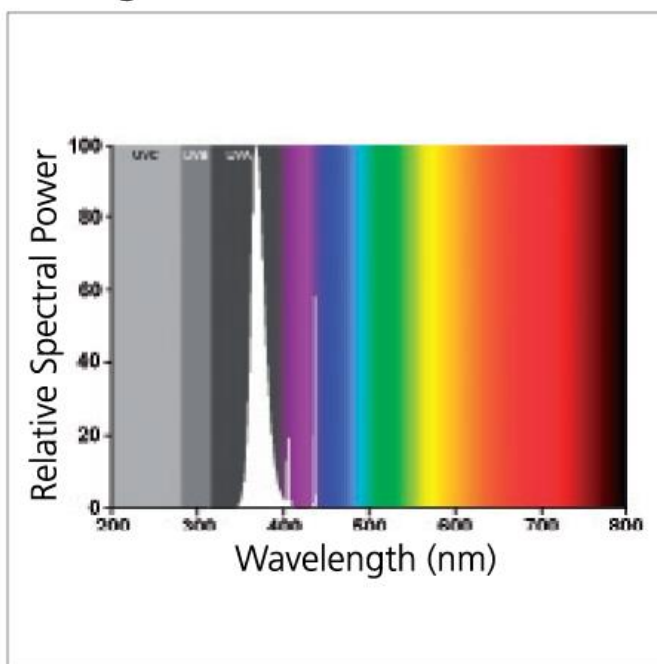
Μετά το πέρας της τριαντάλεπτης προσρόφησης στο σκοτάδι, απομακρύνεται το αλουμινόχαρτο και ανάβει είτε ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας ή οι λυχνίες UV. Τα υπόλοιπα δείγματα λαμβάνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η λήψη του δείγματος γίνεται μέσω πιπέτας και τοποθετείται σε πλαστικά δοχεία τύπου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

πείραμα την ίδια ποσότητα ακτινοβολίας. Τέλος όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, καθαρίζονταν και ξεπλένονταν προσεκτικά μόνο με υπερκάθαρο νερό.

### B.3 Συσκευές

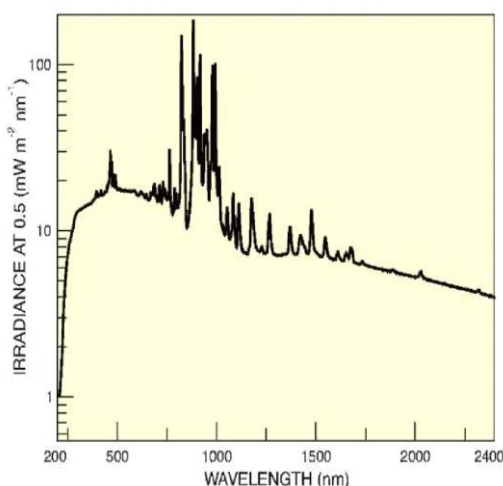
- ❖ **Ζυγός ακριβείας.** Τα στερεά ζυγίσθηκαν με ζυγό τύπου AUW 220D του οίκου Shimadzu. Η συγκεκριμένη συσκευή έχει μέγιστο βάρος ζύγισης 220/82 g και ελάχιστο 0,00001 g.
- ❖ **Αντιδραστήρας.** Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας της εταιρίας AceGlass (VinelandNJ, USA 1936). Ο αντιδραστήρας είναι ουσιαστικά ένα ποτήρι ζέσεως μέσα στο οποίο εισάγεται το υπό μελέτη διάλυμα και στη συνέχεια τοποθετείται πάνω σε συσκευή ανάδευσης τύπου C-MAGHS 7 (IKA). Το διάλυμα αναδεύεται σταθερά με τη χρήση ενός μικρού μαγνήτη στο εσωτερικό του δοχείου.
- ❖ **Λυχνίες UV-A.** Για την ακτινοβολήση του διαλύματος της σεφτραλίνης χρησιμοποιήθηκαν 4 λυχνίες του τύπου blacklight BLB 368 του οίκου Sylvania. Πρόκειται για λάμπες φθορισμού οι οποίες εκπέμπουν στην UV-A περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (315 nm – 400 nm) και το μέγιστο του φάσματος εκπομπής τους βρίσκεται στα 368 nm.

Blacklight BL368



**Σχήμα B.1** Φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων UV-A

- ❖ **Λυχνία Solar.** Για την ακτινοβολήση του διαλύματος του μίγματος ουσιών χρησιμοποιήθηκε προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport, ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W, καθώς και κατάλληλα φίλτρα για την προσομοίωση της ηλιακής ακτινοβολίας η οποία καταφθάνει στην επιφάνεια της Γης σε γεωγραφικό πλάτος 37 μοιρών.



**Σχήμα B.2** Φάσμα εκπομπής τύπου solar

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

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

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

- ❖ **Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography - HPLC)** .Το εργαστήριο διαθέτει το σύστημα διαχωρισμού υγρής χρωματογραφίας του οίκου Waters (Waters Alliance 2695 HPLC system), το οποίο ήταν συνδεδεμένο σε σειρά με έναν ανιχνευτή συστοιχίας φωτοδιόδων (photodiode array detector, Waters 2996 Photodiode Array, PDA). Το σύστημα διαχωρισμού και ανίχνευσης φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα B.1 HPLC

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

## B.4 Αναλυτικές μέθοδοι

### Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φαρμακευτικών SSRIs

Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Zorbax Bonus-RP της εταιρείας Agilent με διαστάσεις 150 mm × 4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία είχε συνδεθεί η προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων 4 × 3 mm της εταιρείας Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση αποτελούταν από ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών αλάτων συγκέντρωσης 20 mM (Διαλύτης A) και ακετονιτρίλιο (Διαλύτης B) με βαθμιαία αλλαγή της σύστασης της κινητής φάσης σύμφωνα με τον Πίνακα B.1.

**Πίνακας B.1** Βαθμιαία αλλαγή σύστασης της κινητής φάσης για τον διαχωρισμό των φαρμακευτικών

ουσιών SSRIs.

Χρόνος (min)	Ροή (mL/min)	Διαλύτης Α (%)	Διαλύτης Β (%)
0,00	1,0	90	10
0,10	1,0	90	10
8,00	1,0	50	50
8,10	1,0	90	10
11,00	1,0	90	10

Υπό αυτές τις συνθήκες, οι φαρμακευτικές ουσίες SSRIs ανιχνεύονταν στα ακόλουθα μήκη κύματος (λ) και στους ακόλουθους χρόνους κατακράτησης (retention time) όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα Β.2.

**Πίνακας Β.2** Χρόνοι κατακράτησης και μήκος κύματος ανίχνευσης των φαρμακευτικών ουσιών SSRIs

Κεφαλοσπορίνη	Retention time (min)	λ (nm)
Σιταλοπράμη	6,43	239
Φλουοξετίνη	7,67	227
Σερτραλίνη	8,16	210

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης των φαρμακευτικών ουσιών SSRIs παρασκευάστηκε πρότυπο υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 50 mg/L και στη συνέχεια, καθορισμένες ποσότητες διαλύματος της εκάστοτε ουσίας μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες συγκεκριμένου όγκου όπου και έγινε αραίωση με υπερκάθαρο νερό. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα μίγματος SSRI σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0,05 έως 20 mg/L.

#### Μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης

Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν με την χρήση ενός φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης του οίκου Varian (Cary 400). Το φασματοφωτόμετρο βαθμονομήθηκε

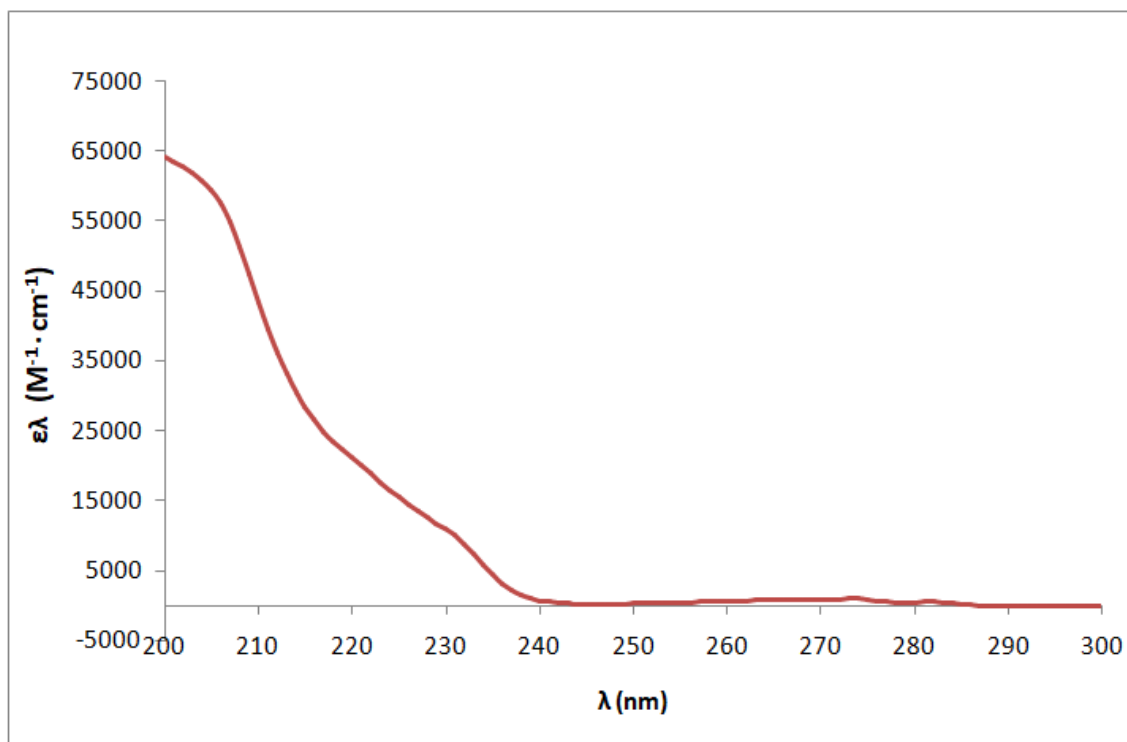
χρησιμοποιώντας πρότυπο υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου διαλυμένο σε 0,01 N θειικό οξύ το οποίο είχε αγοραστεί από την εταιρεία Merck-Millipore.

## Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

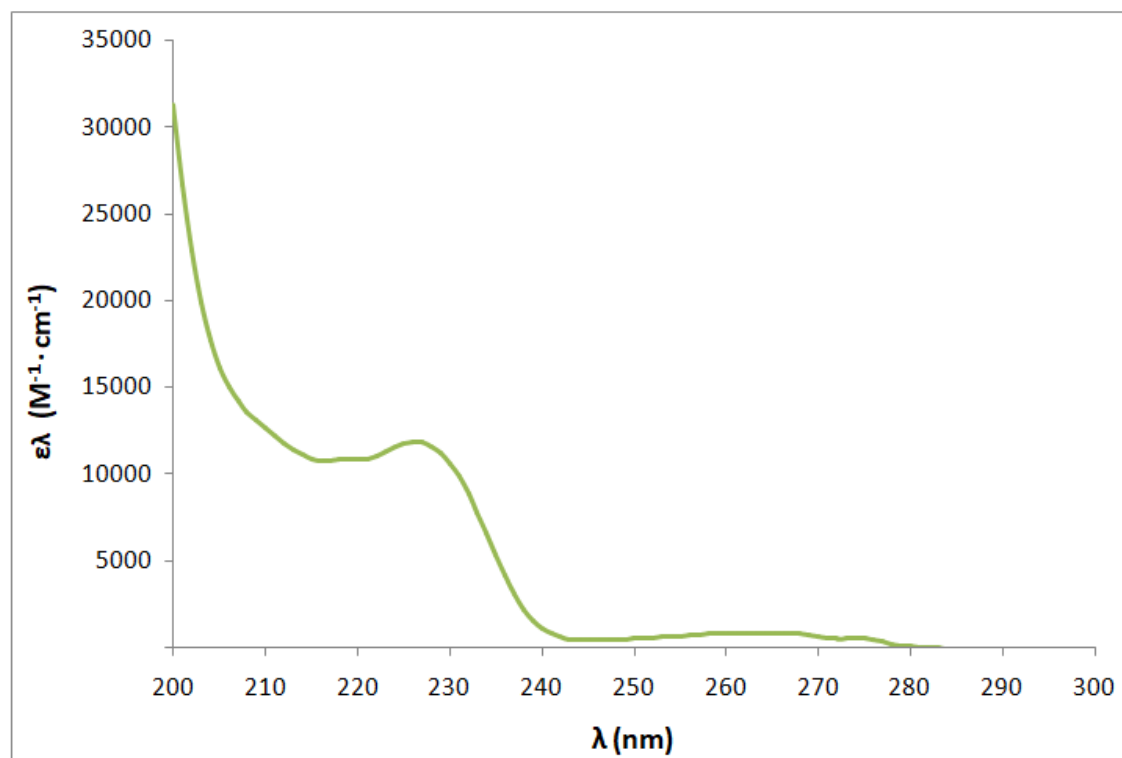
### Γ.1 Φάσματα απορρόφησης

Αρχικά μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης κάθε ουσίας στην περιοχή ορατού και υπεριώδους. Η πιθανότητα απορρόφησης ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος από μία χημική ουσία εκφράζεται από το συντελεστή μοριακής απορρόφησης της ουσίας,  $\varepsilon(\lambda)$ , μετρημένο σε  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Τα φάσματα απορρόφησης των υδατικών διαλυμάτων της σερτραλίνης, της φλουξετίνης και της σιταλοπράμης φαίνονται στα Σχήματα Γ.1, Γ.2 και Γ.3, αντίστοιχα.

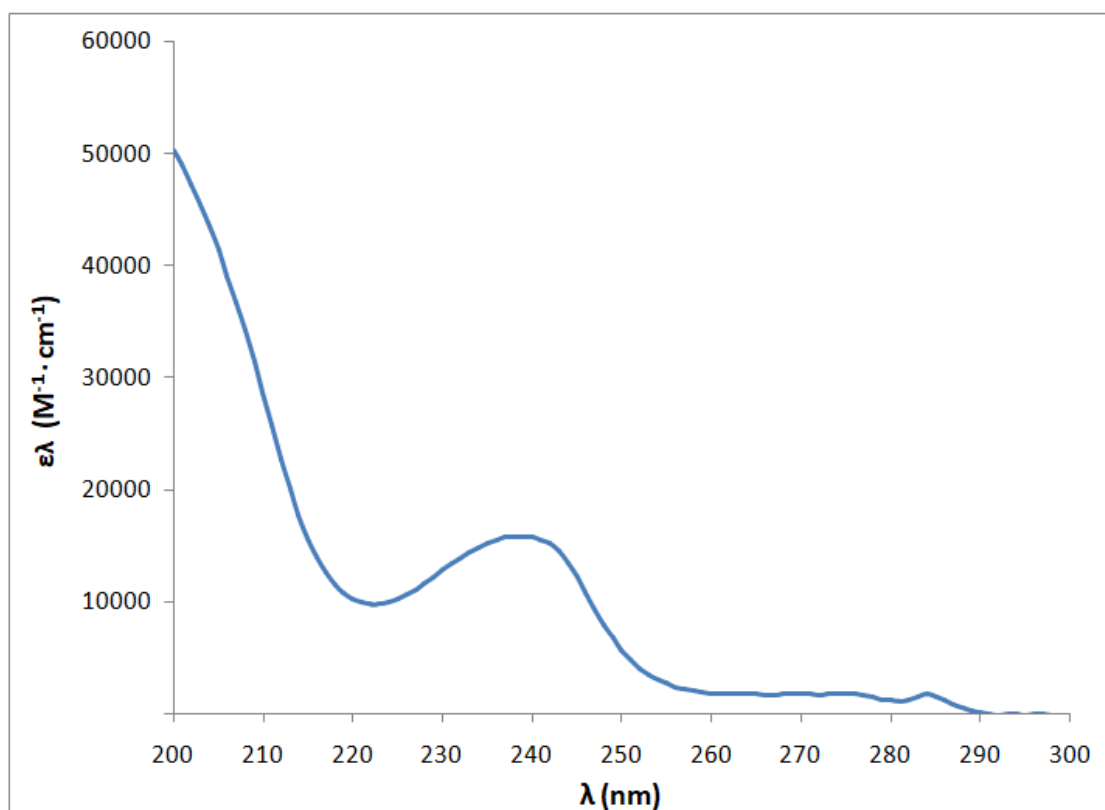
Όπως φαίνεται η ουσία της σερτραλίνης εμφανίζει ελάχιστη απορρόφηση σε μήκη κύματος πάνω από τα 245 nm, ενώ εμφανίζει σχετικά υψηλή απορρόφηση σε μήκη κύματος μικρότερα από 245 nm. Βέβαια, η σερτραλίνη δεν εμφανίζει καμία χαρακτηριστική κορυφή ακόμα και σε μήκη κύματος κάτω από τα 245 nm.



Σχήμα Γ.1 Φάσμα απορρόφησης της σερταλίνης σε υπερκάθαρο νερό



Σχήμα Γ.2 Φάσμα απορρόφησης της φλουοξετίνης σε υπερκάθαρο νερό



**Σχήμα Γ.3** Φάσμα απορρόφησης της σιταλοπράμης σε υπερκάθαρο νερό

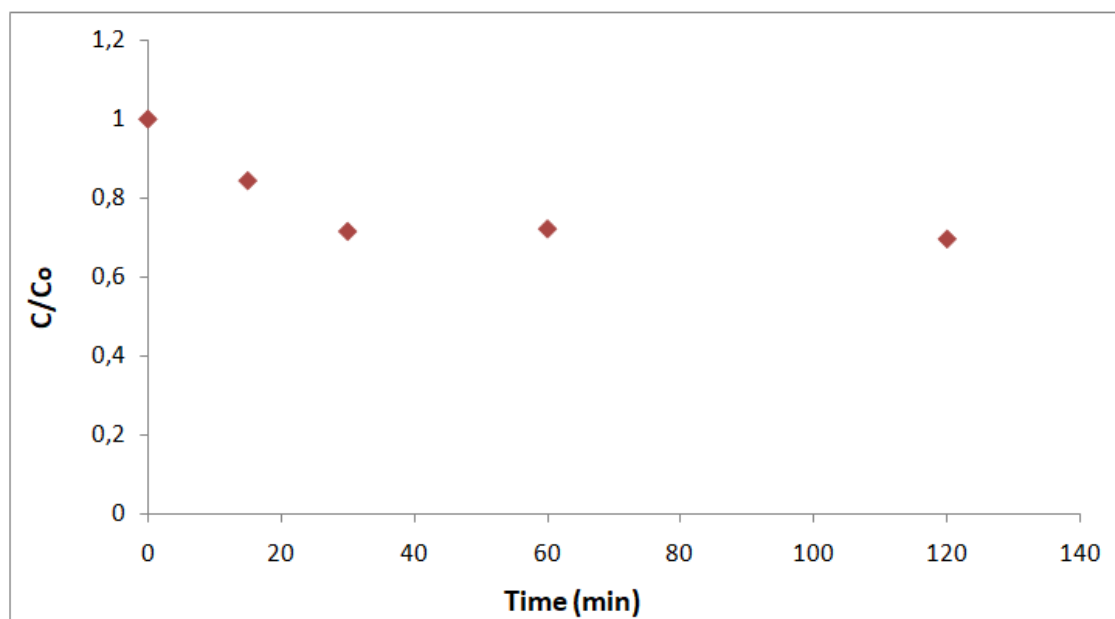
Επιπλέον, η ουσία της φλουοξετίνης εμφανίζει ελάχιστη απορρόφηση σε μήκη κύματος πάνω από τα 240 nm και παρουσιάζει σχετικά υψηλή απορρόφηση σε μήκη κύματος κάτω από 240 nm. Η φλουοξετίνη εμφανίζει μία χαρακτηριστική κορυφή σε μήκος κύματος 226 nm.

Τέλος, η ουσία της σιταλοπράμης εμφανίζει σχετικά ισχυρή απορρόφηση σε μήκη κύματος κάτω από τα 290 nm και εμφανίζει μία κορυφή στα 239 nm.

## **Γ.2 Προσρόφηση της σετραλίνης στο σκοτάδι**

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα προσρόφησης της σετραλίνης στο σκοτάδι σε υδατικά διαλύματα παρουσία  $\text{TiO}_2$ . Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα με  $\text{pH} = 7$  και αρχικής συγκέντρωσης σετραλίνης 1 mg/L (1ppm) στο οποίο προστέθηκαν 250 mg  $\text{TiO}_2$  και αφέθηκε να αναδευτεί στο σκοτάδι για 2 ώρες. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα, τα οποία αφού φυγοκεντρήθηκαν για την απομάκρυνση του καταλύτη  $\text{TiO}_2$ , μετρήθηκε η συγκέντρωση της σετραλίνης.





**Σχήμα Γ.4** Προσρόφηση σερτραλίνης στο σκοτάδι. Πειραματικές συνθήκες [Srt]= 1,0 mg/L, pH = 7, [TiO<sub>2</sub>] = 250 mg/L

Όπως φαίνεται στο σχήμα Γ.4, μετά από 30 min ανάδευσης στο σκοτάδι, η προσρόφηση της σερτραλίνης στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub> ήταν περίπου 30% και παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη κατά την περαιτέρω ανάδευση του μίγματος στο σκοτάδι.

Με βάση το παραπάνω αποτέλεσμα, πριν από κάθε πείραμα φωτοκατάλυσης, το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 min στο σκοτάδι ώστε να αποκατασταθεί κάθε φορά η ισορροπία της προσρόφησης και μετά άναβε η λάμπα του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας ή οι λάμπες UVA, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης.

### **Γ.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σερτραλίνης με ακτινοβολία UV-A**

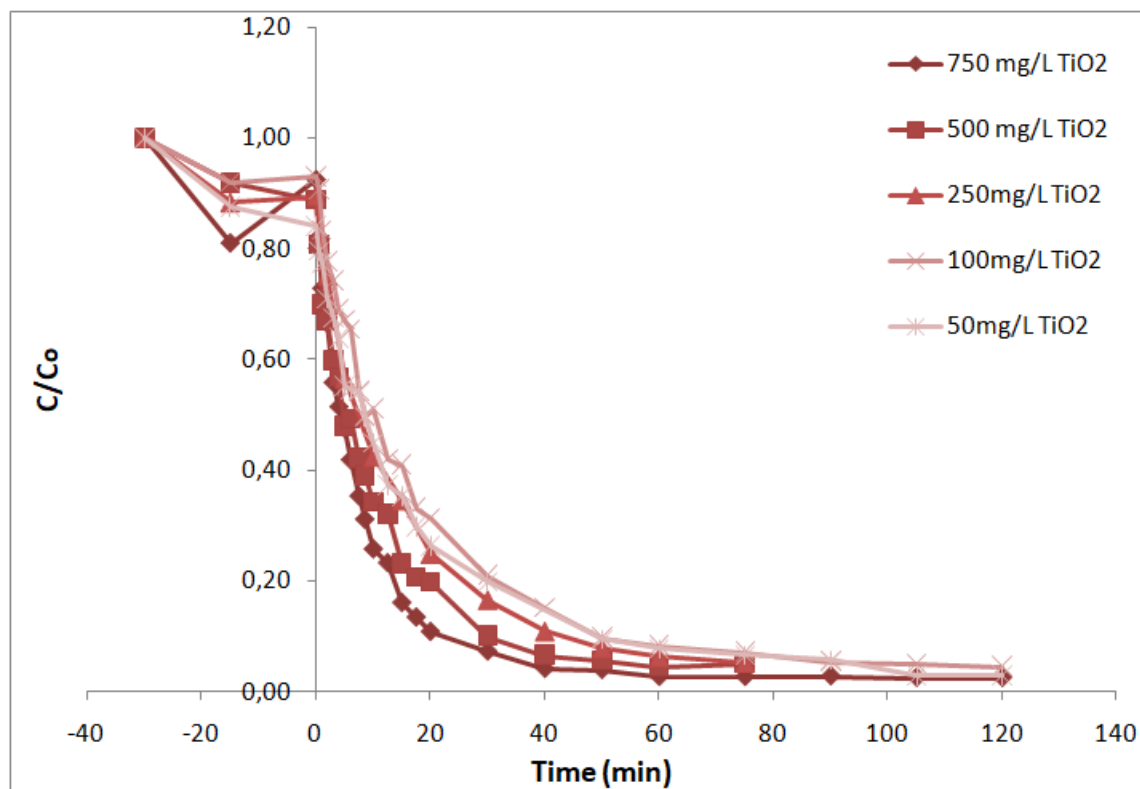
Σε περαιτέρω πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σερτραλίνης με ακτινοβολία UV-A σε υδατικά διαλύματα διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση της σερτραλίνης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης της σερτραλίνης σε υδατικά διαλύματα με αρχική συγκέντρωση σερτραλίνης ίση και σταθερή στα 10 mg/L (= 10 ppm), ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη TiO<sub>2</sub> ήταν 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L και 750 mg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH = 7,

το οποίο διατηρήθηκε σταθερό με την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 1 mmol/L. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στο σχήμα Γ.5, όπου φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης της σεφτραλίνης ως προς τη συγκέντρωση της καταλύτη κάθε χρονική στιγμή, δηλαδή πριν και μετά την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης.

Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.1 φαίνονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης μαζί με τις τυπικές αποκλίσεις για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της ουσίας σεφτραλίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη, ενώ στο σχήμα Γ.6 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση.

Συγκεκριμένα, οι αρχικές ταχύτητες υπολογίζονται ως εξής. Σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση του αρνητικού λογαρίθμου του λόγου  $\frac{C}{C_0}$  συναρτήσει του χρόνου από την οποία προέκυψε γραμμή τάσης με κλίση  $k$ .

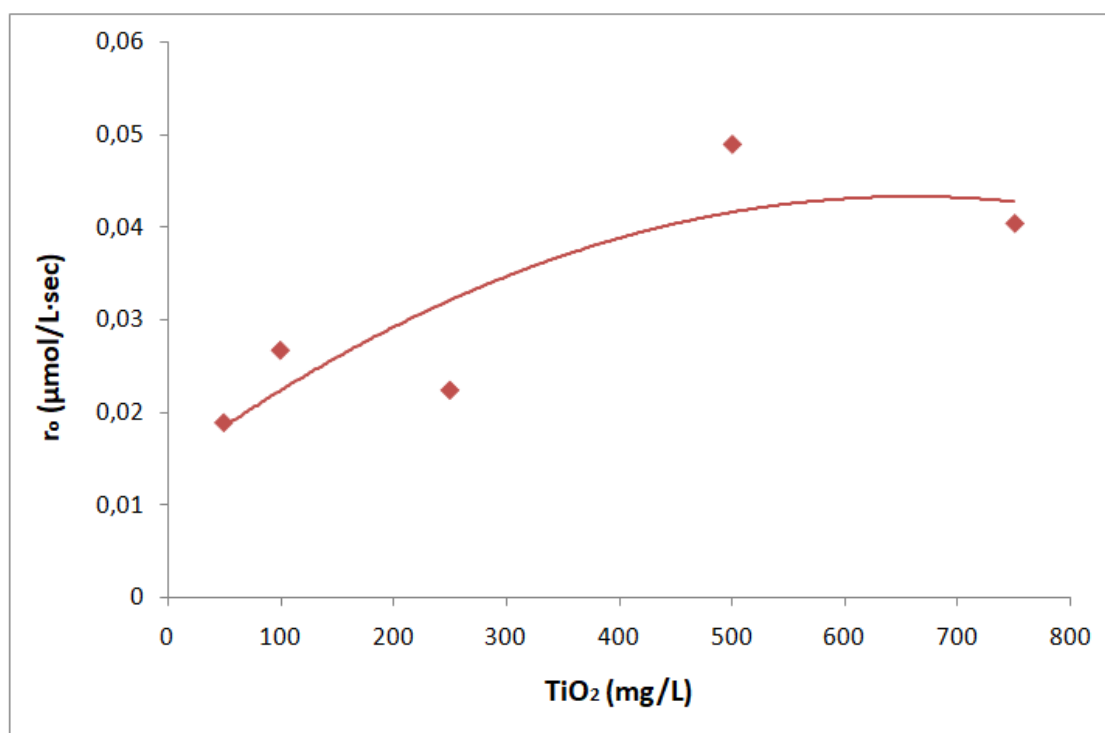
Πολλαπλασιάζοντας την κλίση ( $k$ ) με την αρχική συγκέντρωση ( $C_0$ ), όπου  $C_0$  η συγκέντρωση τη χρονική στιγμή  $t_0 = 0$  min, βρέθηκε τελικά η αρχική ταχύτητα ( $r_0$ ). Η τιμή της αρχικής ταχύτητας είναι ο μέσος όρος δύο επαναληπτικών πειραμάτων. Τέλος, υπολογίστηκε το σχετικό σφάλμα των 2 επαναλήψεων κάθε πειράματος. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος του 0,90.



**Σχήμα Γ.5** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σερτραλίνης με UV-a ακτινοβολία. Πειραματικές συνθήκες [Srt]= 10 mg/L, pH = 7, [TiO<sub>2</sub>] = 50 mg/L, 100 mg/L, 250mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L

**Πίνακας Γ.1** Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σερτραλίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες [Ser]<sub>0</sub> = 10 mg/L, pH = 7

mg/L (TiO <sub>2</sub> )	r <sub>0</sub> (mol/L· sec)	stdev
50	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$3,36 \cdot 10^{-10}$
100	$2,66 \cdot 10^{-8}$	$3,08 \cdot 10^{-9}$
250	$2,23 \cdot 10^{-8}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$
500	$4,89 \cdot 10^{-8}$	$2,65 \cdot 10^{-9}$
750	$4,03 \cdot 10^{-8}$	$2,12 \cdot 10^{-9}$



**Σχήμα Γ.6** Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σερτραλίνης με ακτινοβολία UV-A συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες [Srt]<sub>0</sub> = 10 mg/L, pH = 7.

Όπως φαίνεται, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μέχρι τα 500 mg/L. Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι αναμενόμενη, αφού πρόκειται για μία ετερογενή διεργασία και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη τόσο αυξάνεται το ποσοστό της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από τον καταλύτη με συνέπεια να αυξάνεται και η απόδοση της διεργασίας. Ωστόσο, στην περίπτωση της σεργαλίνης, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας μειώνεται πάνω από τη συγκέντρωση των 500 mg/L  $\text{TiO}_2$ .

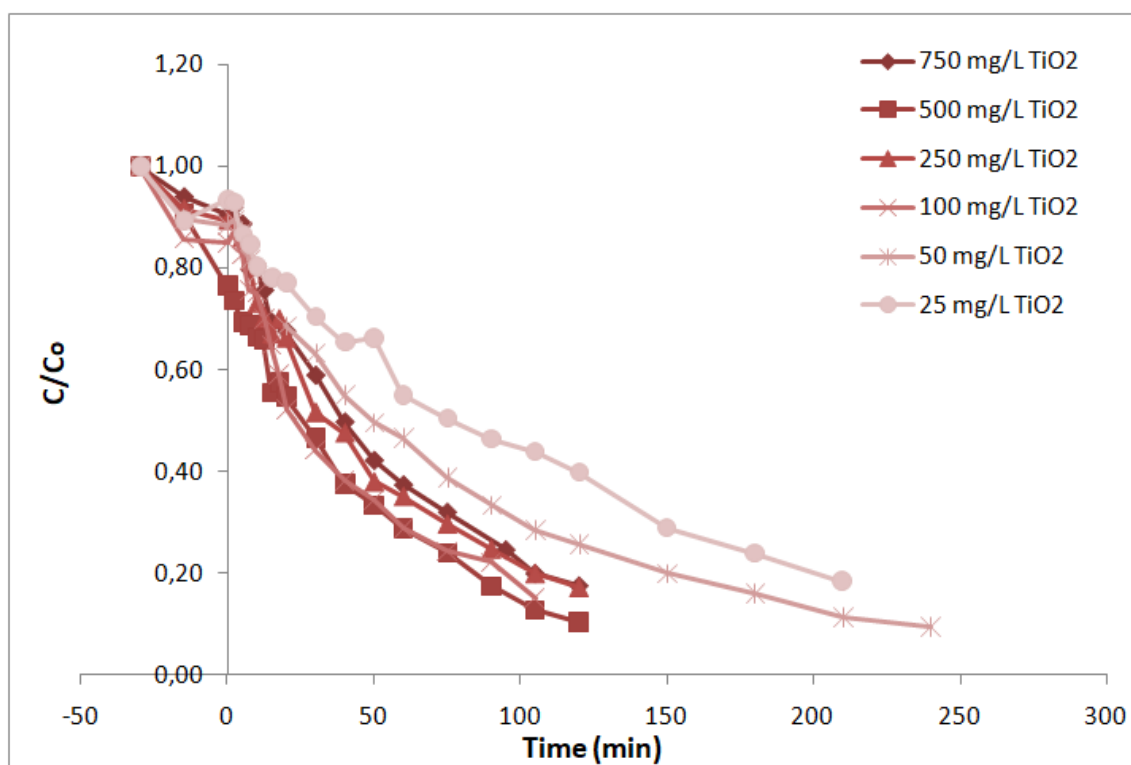
Η συγκέντρωση του καταλύτη πάνω από την οποία παρατηρείται σταθεροποίηση ή μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η γεωμετρία του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, η συγκέντρωση της υπό μελέτη ουσίας, καθώς επίσης και το μήκος κύματος και η ένταση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

#### **Γ.4 Φωτοκαταλυτική διάσπαση μίγματος αντικαταθλιπτικών ουσιών SRT, FLX, CIT) παρουσία ηλιακού φωτός**

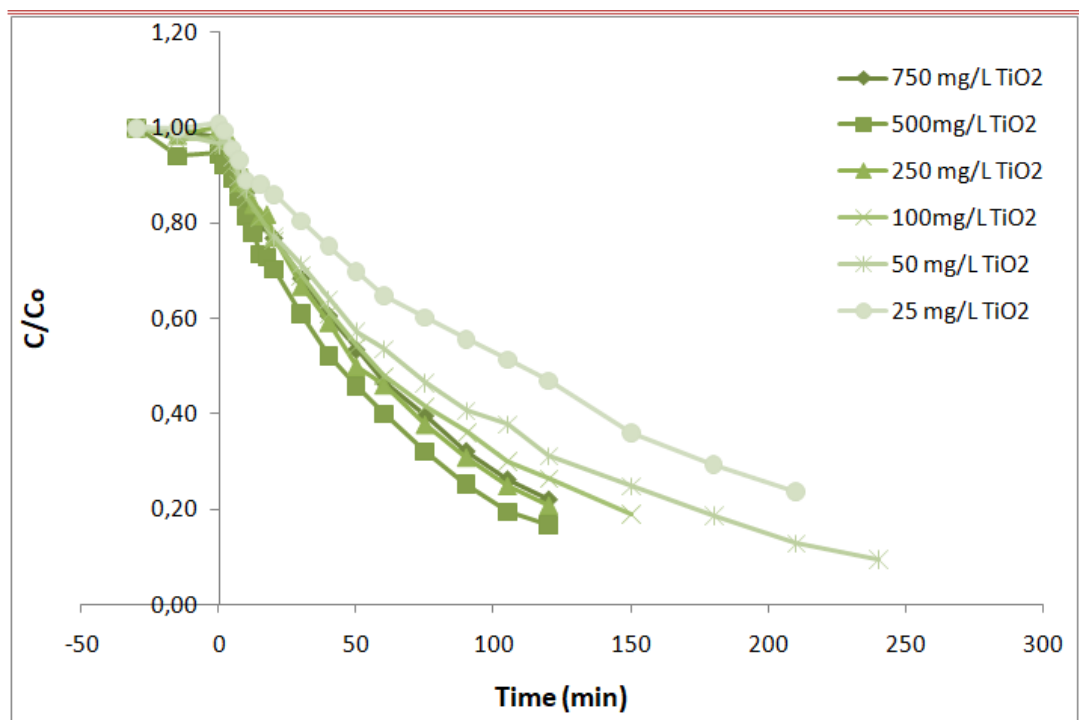
##### **Γ.4.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του μίγματος παρουσία ηλιακού φωτός.**

Σε περαιτέρω πειράματα, διερευνήθηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση μίγματος αντικαταθλιπτικών ουσιών SRT, FLX, CIT) παρουσία ηλιακού φωτός. Αρχικά, διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σεργαλίνης (SRT), της φλουοξετίνης (FLX) και της σιταλοπράμης (CIT) σε υδατικά διαλύματα με λυχνία ηλιακής ακτινοβολίας διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του μίγματος αυτού.

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης του μίγματος σε υδατικά διαλύματα με αρχική συγκέντρωση σερτραλίνης, φλουοξετίνης και σιταλοπράμης ίση και σταθερή με 10 mg/L (= 10ppm) ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L και 750 mg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH = 7, το οποίο διατηρήθηκε σταθερό με την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 1 mmol/L. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της κάθε ουσίας του μίγματος ως προς τη συγκέντρωση του καταλύτη πριν και μετά την επίτευξη της ισορροπίας προσρόφησης-εκρόφησης, φαίνεται στα παρακάτω σχήματα Γ.7, Γ.8 και Γ.9 για την σερτραλίνη, τη φλουοξετίνη και τη σιταλοπράμη αντίστοιχα.

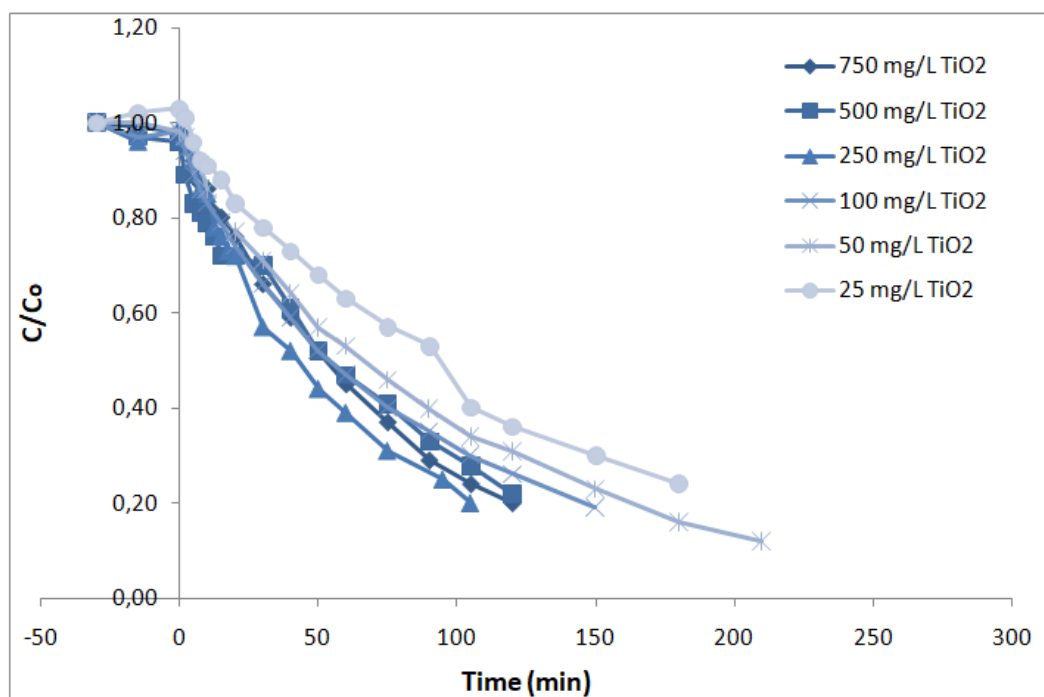


**Σχήμα Γ.7** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σερτραλίνης παρουσία ηλιακού φωτός. Πειραματικές συνθήκες [Srt]= 10 mg/L, [TiO<sub>2</sub>] = 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, pH = 7



Σχήμα

**Γ.8** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της φλουοξετίνης παρουσία ηλιακού φωτός. Πειραματικές συνθήκες [Flx]= 10 mg/L, [TiO<sub>2</sub>] = 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, pH = 7



**Σχήμα Γ.9** Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σιταλοπράμης παρουσία ηλιακού φωτός. Πειραματικές συνθήκες [Cit]= 10 mg/L, [TiO<sub>2</sub>] = 50 mg/L, 100 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L, pH = 7

Επιπλέον, στους Πίνακες Γ.2, Γ.3 και Γ.4 φαίνονται οι αρχικές ταχύτητες και οι τυπικές αποκλίσεις της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της κάθε ουσίας του μίγματος συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη, ενώ στο σχήμα Γ.10 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση. Συγκεκριμένα, οι αρχικές ταχύτητες υπολογίζονται ως εξής. Σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση του αρνητικού λογαρίθμου του λόγου  $\frac{[C_0]}{[C]}$  συναρτήσει του χρόνου από την οποία προέκυψε γραμμή τάσης με κλίση  $k$ . Πολλαπλασιάζοντας την κλίση ( $k$ ) με την αρχική συγκέντρωση ( $C_0$ ), όπου  $C_0$  η συγκέντρωση τη χρονική στιγμή  $t_0 = 0 \text{ min}$ , βρέθηκε τελικά η αρχική ταχύτητα ( $r_0$ ) και η τυπική της απόκλιση ( $\text{stdev}$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή της αρχικής ταχύτητας είναι ο μέσος όρος δύο επαναληπτικών πειραμάτων. Τέλος, υπολογίστηκε το σχετικό σφάλμα των 2 επαναλήψεων κάθε πειράματος. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος του 0,84.

**Πίνακας Γ.2** Αρχική ταχύτητα και τυπική της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σερτραλίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: :  $[\text{srt}]_0 = [\text{flx}]_0 = [\text{cit}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

mg/L (TiO <sub>2</sub> )	$r_0 \text{ SRT (mol/L} \cdot \text{ sec)}$	stdev
25	$4,02 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
50	$5,16 \cdot 10^{-9}$	$4,64 \cdot 10^{-10}$
100	$6,50 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-10}$
250	$5,94 \cdot 10^{-9}$	$4,84 \cdot 10^{-10}$
500	$4,86 \cdot 10^{-9}$	$9,31 \cdot 10^{-10}$
750	$5,40 \cdot 10^{-9}$	$5,40 \cdot 10^{-10}$

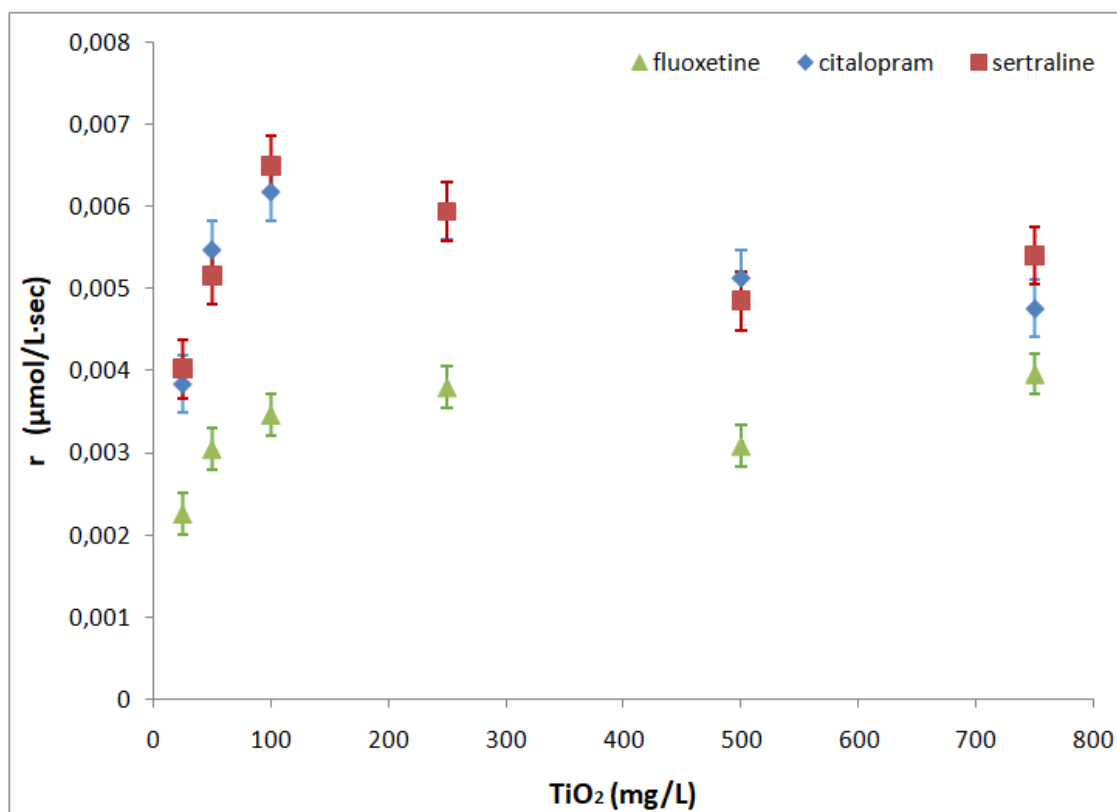
**Πίνακας Γ.3** Αρχική ταχύτητα και τυπική της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φλουοξετίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: :  $[\text{srt}]_0 = [\text{flx}]_0 = [\text{cit}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

mg/L (TiO <sub>2</sub> )	$r_0 \text{ SRT (mol/L} \cdot \text{ sec)}$	stdev
25	$2,26 \cdot 10^{-9}$	$4,32 \cdot 10^{-11}$
50	$3,05 \cdot 10^{-9}$	$6,15 \cdot 10^{-10}$
100	$3,47 \cdot 10^{-9}$	$3,85 \cdot 10^{-10}$
250	$3,81 \cdot 10^{-9}$	$9,40 \cdot 10^{-11}$

500	$3,09 \cdot 10^{-9}$	$2,13 \cdot 10^{-10}$
750	$3,97 \cdot 10^{-9}$	$2,40 \cdot 10^{-11}$

**Πίνακας Γ.4** Αρχική ταχύτητα και τυπική της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σιταλοπράμης συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη. Πειραματικές συνθήκες: :  $[srt]_0 = [flx]_0 = [cit]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , pH= 7

mg/L (TiO <sub>2</sub> )	r <sub>0</sub> CIT (mol/L· sec)	stdev
25	$3,84 \cdot 10^{-9}$	$1,25 \cdot 10^{-10}$
50	$5,47 \cdot 10^{-9}$	$5,54 \cdot 10^{-10}$
100	$6,18 \cdot 10^{-9}$	$6,55 \cdot 10^{-10}$
250	$5,94 \cdot 10^{-9}$	$4,84 \cdot 10^{-10}$
500	$5,13 \cdot 10^{-9}$	$6,62 \cdot 10^{-11}$
750	$4,76 \cdot 10^{-9}$	$1,40 \cdot 10^{-10}$



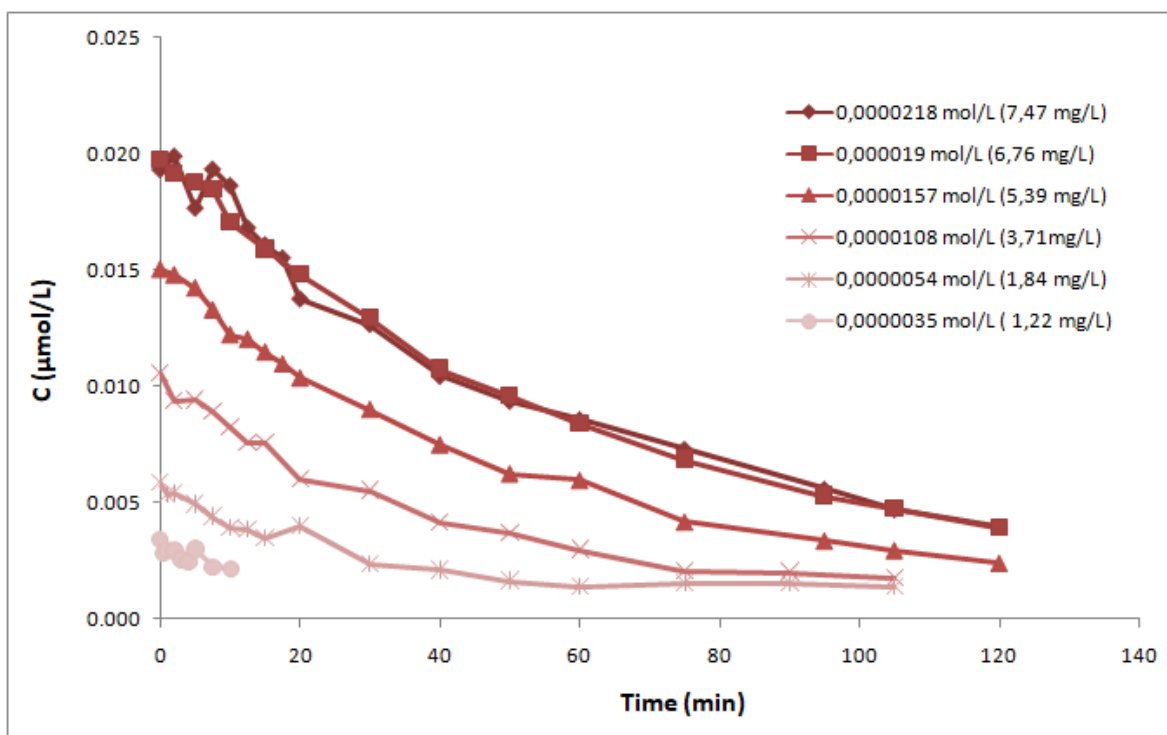
**Σχήμα Γ.10** Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης του μίγματος συναρτήσει της συγκέντρωσης του καταλύτη με solar ακτινοβολία. Πειραματικές συνθήκες  $[Srt]_0 = [Flx]_0 = [Cit]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , pH = 7



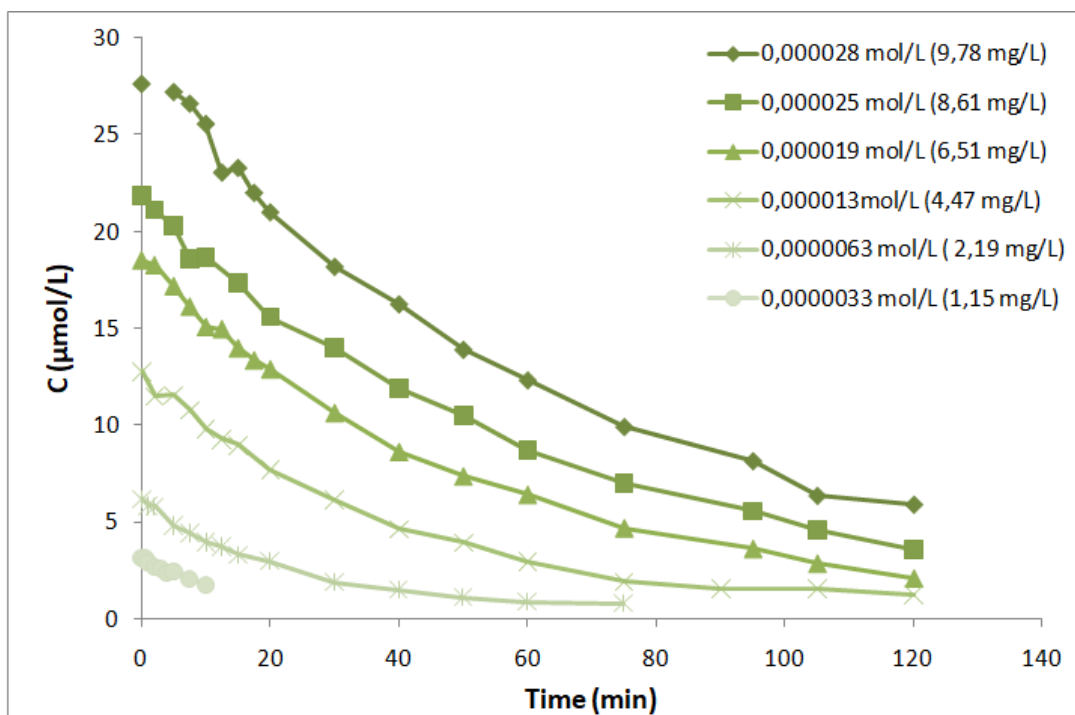
Όπως φαίνεται, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μέχρι τα 100 mg/L για την ουσία σιταλοπράμη και σερτραλίνη, και μέχρι τα 250 mg/L για την ουσία φλουοξετίνη. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του μίγματος των ουσιών. Η αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη είναι αναμενόμενη, αφού πρόκειται για μία ετερογενή διεργασία και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη τόσο αυξάνεται το ποσοστό της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται από τον καταλύτη με συνέπεια να αυξάνεται και η απόδοση της διεργασίας. Ωστόσο, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας σταθεροποιήθηκε περίπου στα 250mg/L  $\text{TiO}_2$ . Η συγκέντρωση του καταλύτη πάνω από την οποία παρατηρείται σταθεροποίηση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι αναφέρθηκαν και στην προηγούμενη ενότητα (Γ.3). Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, επιλέχθηκε ως βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη τα 250 mg/L.

#### **Γ.4.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μίγματος των ουσιών στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του μίγματος παρουσία ηλιακού φωτός**

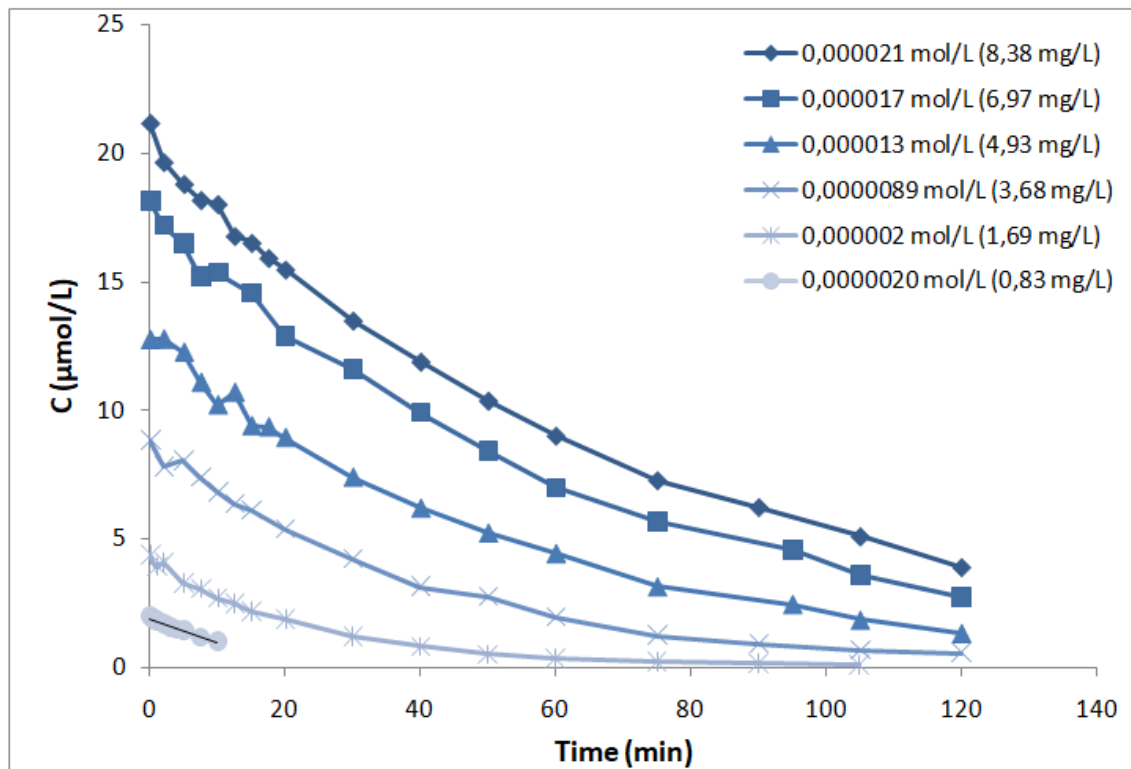
Σε περαιτέρω πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των τριών αντικαταθλιπτικών. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης του μίγματος σε υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση καταλύτη ίση με 500 mg/L ενώ η συγκέντρωση της σερτραλίνης κυμάνθηκε μέσω διαδοχικών αραιώσεων από 1,22 mg/L έως 7,47 mg/L, της φλουοξετίνης από 1,15 mg/L έως 9,78 mg/L και τέλος της σιταλοπράμης από 0,83 mg/L έως 8,83 mg/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε  $\text{pH} = 7$ , το οποίο διατηρήθηκε σταθερό με την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος συγκέντρωσης 1 mmol/L. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στα παρακάτω σχήματα Γ.11, Γ.12, Γ.13 για τις τρεις ουσίες αντίστοιχα.



**Σχήμα Γ.11** Επίδραση της συγκέντρωσης της σετραλίνης στη φωτοκαταλυτική της διάσπαση με ηλιακή ακτινοβολία. Πειραματικές συνθήκες,  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$



**Σχήμα Γ.12** Επίδραση της συγκέντρωσης της φλουξετίνης στη φωτοκαταλυτική της διάσπαση με ηλιακή ακτινοβολία. Πειραματικές συνθήκες  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$



**Σχήμα Γ.13** Επίδραση της συγκέντρωσης της σιταλοπράμης στη φωτοκαταλυτική της διάσπαση με ηλιακή ακτινοβολία. Πειραματικές συνθήκες,  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

Επιπλέον, στον παρακάτω πίνακες Γ.5, Γ.6 και Γ.7 συνοψίζονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών της σεφτραλίνης, της φλουοξετίνης και της σιταλοπράμης συναρτήσει των συγκεντρώσεων ισορροπίας της. Οι τιμές των πινάκων προέκυψαν ως εξής. Γράφημα σχεδιάστηκε βασιζόμενο στην ψευδοκινητική 1<sup>ης</sup> τάξεως και οι αρχικές ταχύτητες υπολογίζονται ως εξής. Σχεδιάστηκε η γραφική παράσταση του αρνητικού λογαρίθμου του λόγου  $\frac{C_0}{C}$  συναρτήσει του χρόνου από την οποία προέκυψε γραμμή τάσης με κλίση  $k$ . Πολλαπλασιάζοντας την κλίση ( $k$ ) με την αρχική συγκέντρωση ( $C_0$ ), όπου  $C_0$  η συγκέντρωση τη χρονική στιγμή  $t_0 = 0 \text{ min}$ , βρέθηκε τελικά η αρχική ταχύτητα ( $r_0$ ) και η τυπική της απόκλιση (stdev). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της αρχικής ταχύτητας και της τυπικής απόκλισης αποτελούν το μέσο όρο δύο επαναληπτικών πειραμάτων.

Με άλλα λόγια είναι η γραφική παράσταση της εξίσωσης:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt$$

Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος του 0,91.

**Πίνακας Γ.5** Κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σεφτραλίνης. Πειραματικές συνθήκες:  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

$C_{\text{eq}}$ (mol /L)	$r_0$ (mol/L· sec)	stdev
0,000021	$6,19 \cdot 10^{-9}$	$2,68 \cdot 10^{-9}$
0,000021	$6,34 \cdot 10^{-9}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$
0,000015	$4,93 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$
0,000011	$3,73 \cdot 10^{-9}$	$4,04 \cdot 10^{-9}$
0,000006	$3,59 \cdot 10^{-9}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$
0,000003	$2,91 \cdot 10^{-9}$	$5,21 \cdot 10^{-9}$

**Πίνακας Γ.6** Κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φλουοξετίνης. Πειραματικές συνθήκες:  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

$C_{\text{eq}}$ (mol /L)	$r_0$ (mol/L· sec)	stdev
0,000028	$6,35 \cdot 10^{-9}$	$9,43 \cdot 10^{-10}$
0,000025	$5,80 \cdot 10^{-9}$	$4,34 \cdot 10^{-10}$
0,000019	$5,56 \cdot 10^{-9}$	$8,34 \cdot 10^{-10}$
0,000013	$4,77 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-10}$
0,000007	$4,48 \cdot 10^{-9}$	$1,84 \cdot 10^{-10}$
0,000003	$3,81 \cdot 10^{-9}$	$9,43 \cdot 10^{-10}$

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

$C_{\text{eq}}$ (mol /L)	$r_0$ (mol/L· sec)	stdev
0,000021	$5,07 \cdot 10^{-9}$	$2,30 \cdot 10^{-10}$
0,000017	$4,45 \cdot 10^{-9}$	$2,96 \cdot 10^{-10}$

0,000013	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$1,15 \cdot 10^{-10}$
0,000009	$3,65 \cdot 10^{-9}$	$7,93 \cdot 10^{-11}$
0,000002	$2,77 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$
0,000002	$2,63 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-10}$

Όπως φαίνεται, η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σεφτραλίνης αυξάνεται από  $2,91 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L}\cdot\text{sec)}$  σε  $6,19 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L}\cdot\text{sec)}$  κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της σεφτραλίνης από 1,22 mg/L σε 7,47 mg/L. Επίσης η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της φλουοξετίνης αυξάνεται από  $3,81 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L}\cdot\text{sec)}$  σε  $6,35 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L}\cdot\text{sec)}$  κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της από 1,15 mg/L σε 9,78 mg/L. Ομοίως μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σιταλοπράμης αυξάνεται από  $2,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L}\cdot\text{sec)}$  σε  $5,07 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L}\cdot\text{sec)}$  κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της από 0,83 mg/L σε 8,83 mg/L.

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

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

όπου:

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

- $k_r$  είναι η σταθερά ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της κάθε ουσίας, εκφρασμένη σε  $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{sec})$

Για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών  $K$  και  $k_r$  η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίστηκε στην γραμμική της μορφή ως εξής:

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

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του αντιστρόφου της αρχικής ταχύτητας της αντίδρασης συναρτήσει του αντιστρόφου της συγκέντρωσης ισορροπίας, όπως φαίνεται στο σχήμα Γ.14, Γ.15 και Γ.16 για τις ουσίες της σετραλίνης, της φλουοξετίνης και της σιταλοπράμης αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, οι γραφικές παραστάσεις είναι ευθείες γραμμές με συντελεστή συσχέτισης πάνω από 0,81. Από την εξίσωση της ευθείας η οποία προκύπτει, και πιο συγκεκριμένα από την τετμημένη επί την

αρχή και από την κλίση της ευθείας αυτής, υπολογίζονται οι σταθερές  $k_r$  και  $K$ , με τις τιμές αυτές να συνοψίζονται, για κάθε ουσία, στους Πίνακα Γ.8, Γ.9 και Γ.10.

**Πίνακας Γ.8** Κινητικές σταθερές του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σετραλίνης. Πειραματικές συνθήκες:  $\text{pH} = 7$ ,  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ .

$k_r$ ( $\text{mol/L} \cdot \text{sec}$ )	$6,68 \cdot 10^{-9}$
$K$ ( $\text{L/mol}$ )	210705,3
$r^2$	0,85

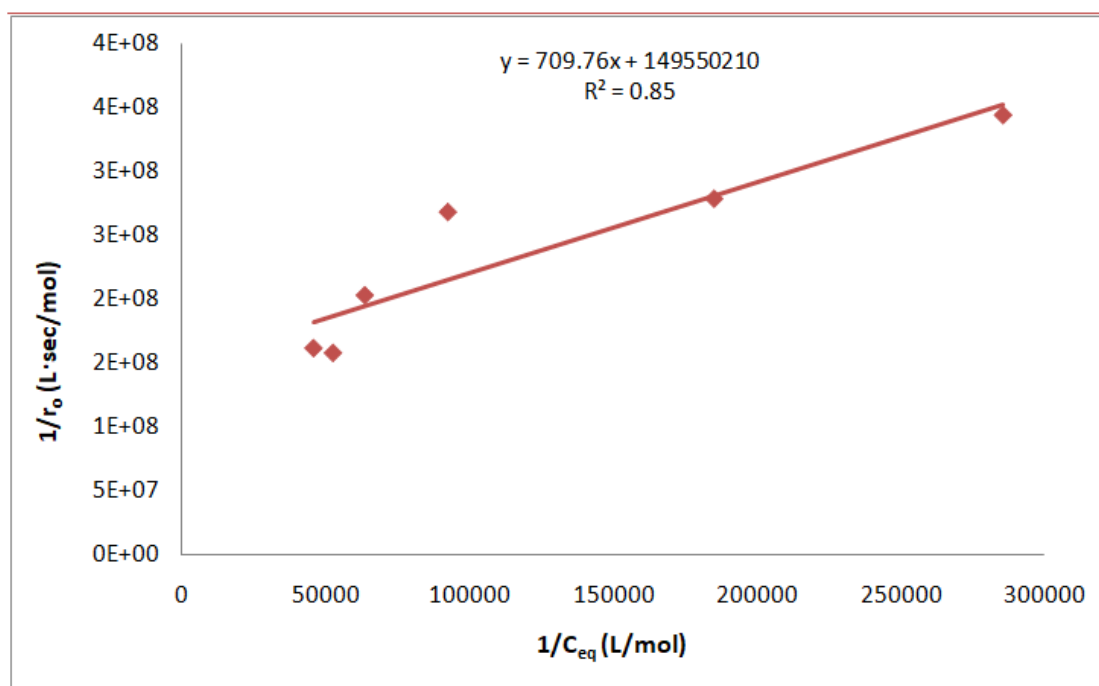
**Πίνακας Γ.9** Κινητικές σταθερές του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της φλουοξετίνης Πειραματικές συνθήκες:  $\text{pH} = 7$ ,  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ .

$k_r$ ( $\text{mol/L} \cdot \text{sec}$ )	$5,59 \cdot 10^{-9}$
$K$ ( $\text{mol}$ )	6300004,1

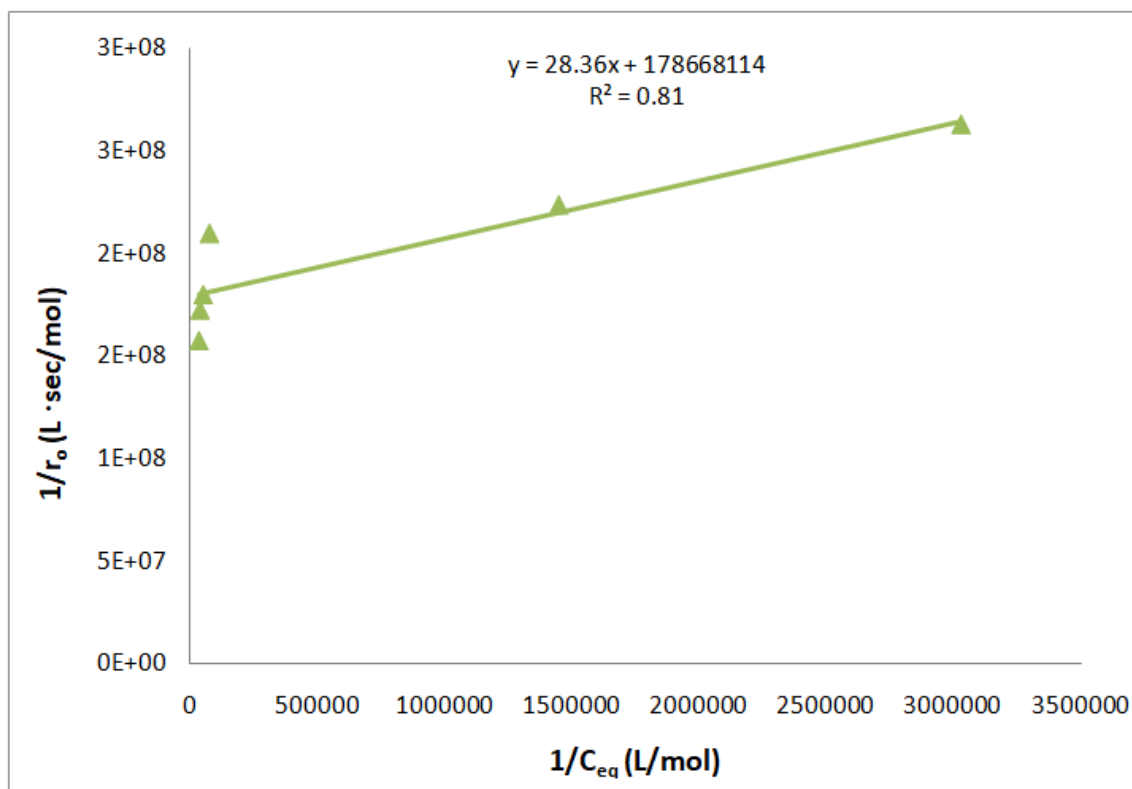
$r^2$	0,81
-------	------

**Πίνακας Γ.10** Κινητικές σταθερές του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σιταλοπράμης. Πειραματικές συνθήκες: pH = 7, [TiO<sub>2</sub>] = 500 mg/L.

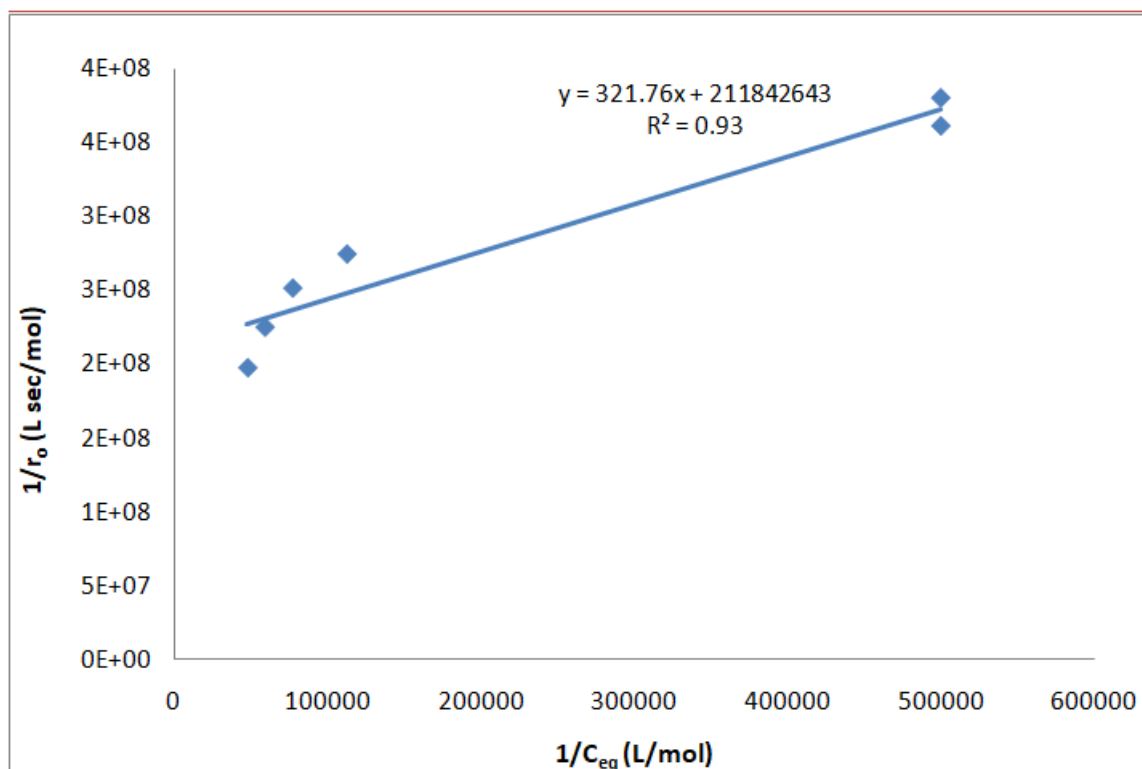
$k_r$ (mol/L·sec)	$4,72 \cdot 10^{-9}$
K (mol)	658387,2
$r^2$	0,93



**Σχήμα Γ.14** Γραμμικό κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σεφτραλίνης σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες [TiO<sub>2</sub>] = 500 mg/L, pH = 7



**Σχήμα Γ.15** Γραμμικό κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της φλουοξετίνης σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες  $[TiO_2] = 500$  mg/L, pH = 7





**Σχήμα Γ.16** Γραμμικό κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της σιταλοπράμης σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες  $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 7$

## Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η παρούσα διπλωματική διατριβή πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν τις φαρμακευτικές ουσίες σερτραλίνη, φλουοξετίνη και σιταλοπράμη. Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με διασπορά  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας ή ακτινοβολίας  $\text{UV}_A$ . Σκοπός της επεξεργασίας ήταν η αποδόμηση των ουσιών και η απομάκρυνσή τους από το διάλυμα. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι τα κάτωθι:

1. Η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σερτραλίνης παρουσία ακτινοβολίας  $\text{UV}_A$  αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη  $\text{TiO}_2$ . Κρίθηκε ως βέλτιστη τιμή τα 500 mg/L, ενώ πάνω από την τιμή αυτή η απόδοση της διεργασίας μένει πρακτικά σταθερή.
2. Η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης του μίγματος SSRI παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη  $\text{TiO}_2$ . Κρίθηκε ως βέλτιστη τιμή τα 500 mg/L, ενώ πάνω από την τιμή αυτή η απόδοση της διεργασίας μένει πρακτικά σταθερή.
3. Η κινητική της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των ουσιών του μίγματος SSRI, σε υδατικά διαλύματα παρουσία  $\text{TiO}_2$  υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολία, περιγράφεται αρκετά ικανοποιητικά από το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood.

Συμπερασματικά, η μέθοδος αυτή μπορεί να αποτελέσει βάση για μελλοντική μελέτη άλλων φαρμακευτικών ουσιών τόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις όσο και σε υψηλές όταν οι ουσίες ανιχνευτούν σε κάποιο υδάτινο οικοσύστημα. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν διατυπώνονται οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

1. Εύρεση των ενδιάμεσων προϊόντων μετασχηματισμού τα οποία προκύπτουν κατά την φωτοκαταλυτική οξείδωση των ουσιών του μίγματος (σερτραλίνης, φλουοξετίνης και σιταλοπράμης) σε υδατικά διαλύματα παρουσία  $\text{TiO}_2$  υπό την επίδραση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας.
2. Προσδιορισμός της φυτο-τοξικότητας και της οικο-τοξικότητας των προϊόντων μετασχηματισμού, μια και συχνά έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι τα

ενδιάμεσα προϊόντα μετασχηματισμού διαφόρων οργανικών ρύπων είναι πιο τοξικά σε σχέση με τις αρχικές ουσίες.

3. Εύρεση του ποσοστού ανοργανοποίησης κατά την φωτοκαταλυτική διάσπαση τόσο της σετραλίνης παρουσία της ακτινοβολίας UVa όσο και του μίγματος παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας.
4. Σύγκριση της απόδοσης της διεργασίας της φωτοκατάλυσης με άλλες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για τη διάσπαση των αντικαταθλιπτικών αυτών σε υδατικά διαλύματα.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andersson D.I. and Hughes D., Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics, *Nature Reviews Microbiology* 12 (2014) 465–478.
- Brunton L., Chabner B., Knollman B., Goodman and Gilman's *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 12<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Education Medical, New York, USA, 2011.
- Calisto and Esteves, CESAM and Department of Chemistry, University of Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal (2009)
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44 (2010) 2997–3027.
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglou G., *MWH's Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA, 2012.
- Daughton C.G. and Ternes T.A., Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, *Environmental Health Perspectives* 107 (1999) 907–938.
- Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y., An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Research* 79 (2015) 128–146.
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A., Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 (2011) 251–275.
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515–582.
- Gogate P.R. and Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501–551.

- Gullberg E., Cao S., Berg O.G., Ilbäck C., Sandegren L., Hughes D., Andersson D.I., Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations, *PLOS Pathogens* 7 (2011) e1002158.
- Halling-Sørensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lützhøfl H.C.H., Jørgensen S.E., Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review, *Chemosphere* 36 (1998) 357–393.
- Heberer T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5–17.
- Herrmann J.-M., Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461–468.
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.-L., Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of The Total Environment* 225 (1999) 109–118.
- Jørgensen S.E. and Halling-Sørensen B., Drugs in the environment, *Chemosphere* 40 (2000) 691–699.
- Katzung B., Masters S., Trevor A., Basic and Clinical Pharmacology, 12<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Medical, New York, USA, 2012.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance, *Environmental Science and Technology* 36 (2002) 1202–1211.
- Leong S., Razmjou A., Wang K., Hapgood K., Zhang X., Wang H., TiO<sub>2</sub> based photocatalytic membranes: A review, *Journal of Membrane Science* 472 (2014) 167–184.
- Li W.C., Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187 (2014) 193–201.
- Marschall R., Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity, *Advanced Functional Materials* 24 (2014) 2421–2440.

- Michael I., Rizzo L., McArdell C.S., Manaia C.M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D., Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Research* 47 (2013) 957–995.
- Mills A., Le Hunte S., An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1–35.
- Oturan M.A. and Aaron J.-J., Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (2014) 2577–2641.
- Parsons S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK, 2004.
- Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordern B., A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Research* 72 (2015) 3-27.
- Richardson M.L., Bowron J.M., The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37 (1985) 1–12.
- Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.Á., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.
- Ternes T.A., Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research* 32 (1998) 3245–3260.
- Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, Singapore, McGraw Hill, 5<sup>th</sup> Edition, 2014.
- Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review, *Science of the Total Environment* 429 (2012) 123–155.
- WHO Model List of Essential Medicines, 19<sup>th</sup> EDITION, April 2015, <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/>