



Πολυτεχνείο Κρήτης

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Διπλωματική Εργασία

Παπαδογιάννης Γιώργος

**Κινητική μελέτη της φωτοχημικής διάσπασης της
φαρμακετικής ουσίας fluoxetine σε υδατικά
διαλύματα**

Εξεταστική επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νίκος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Δρ. Τυροβολά Κωνσταντίνα, Ε.ΔΙ.Π.

Επικ. Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος	5
1.1 Προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης	5
1.1.1 Εισαγωγή στις προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης	5
1.1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs	8
1.1.3 Φωτοχημικές διεργασίες οξείδωσης	9
1.1.4 Βασικές αρχές φωτόλυσης	11
1.1.5 Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας με διαλυμένα συστατικά	14
1.1.6 2 ^{ος} νόμος φωτοχημείας και κβαντική απόδοση	16
1.1.7 Μηχανισμοί φωτόλυσης οργανικών ενώσεων	18
1.1.8 Κινητική φωτοχημικών αντιδράσεων	19
1.1.9 Χρήσεις της ακτινοβολίας UV-C	24
1.1.10 Η διεργασία UV-C/H ₂ O ₂	25
1.2 Οργανικοί ρύποι	28
1.2.1 Γενικά	28
1.2.2 Φαρμακευτικές ουσίες	28
1.2.3 Αντικαταθλιπτικά	33
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος	36
2.1 Χημικά αντιδραστήρια	36
2.2 Παρασκευή Διαλυμάτων	37
2.3 Πειραματική Διάταξη	37
2.4 Προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης	39
2.5 Πειραματική Διαδικασία	40
2.5.1 Φωτόλυση χωρίς την προσθήκη οξειδωτικών	40
2.5.2 Φωτόλυση με προσθήκη οξειδωτικού	40
2.5.3 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης της Ουσίας	41
2.5.4 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης H ₂ O ₂	42
2.5.5 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)	42
2.5.6 Μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης	43
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και συζήτηση	44
3.1. Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης	44

3.2 Άμεση απορρόφηση υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας και επίδραση της συγκέντρωσης	46
3.3 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης άμεσης φωτόλυσης	51
3.3.1 Υπολογισμός ροής προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0	51
3.3.2 Υπολογισμός οπτικής διαδρομής l	53
3.4 Έμμεση φωτόλυση παρουσία H_2O_2	55
3.5 Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	58
Βιβλιογραφία	61

Περίληψη

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ασχολείται με την κινητική μελέτη της φωτοδιάσπασης της χημικής ουσίας φλουοξετίνης (Fluoxetine) η οποία συναντάται σε πλήθος αντικαταθλιπτικών φαρμάκων και αποτελεί έναν εκλεκτικό αναστολέα της επαναπρόσληψης της σεροτονίνης. Η διάσπαση της ουσίας έγινε υπο ακτινοβολία UV-C με μήκος κύματος 254 nm. Επίσης μελετήθηκε και η διάσπαση της ουσίας υπο την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) εργαστηριακού μεγέθους. Ο όγκος του αντιδραστήρα ανέρχεται στα 450 mL επίσης η θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσέγγιζε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 25°C) και η τιμή του pH παρέμενε σταθερή (7). Δείγματα λήφθηκαν με στόχο τον προσδιορισμό της υπολειμματικής συγκέντρωσης της ουσίας φλουοξετίνη, του χημικού οξειδωτικού (H₂O₂) και του ολικού οργανικού άνθρακα για το εκάστοτε διάλυμα.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων άμεσης φωτόλυσης με υπεριώδη ακτινοβολία ($\lambda=254\text{nm}$) με σκοπό τον προσδιορισμό της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας στην ταχύτητα της αντίδρασης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εύρος συγκεντρώσεων από $2.87 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ έως $86.75 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$. Τα αποτελέσματα των εν λόγω πειραμάτων έδειξαν πως η ταχύτητα της αντίδρασης δεν εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση της υπό μελέτη ουσίας για το δεδομένο εύρος τιμών και κατ' επέκταση η φωτοχημική αντίδραση της διάσπασης φλουοξετίνης ακολουθεί κινητική 1ης τάξης. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και η κβαντική απόδοση της άμεσης φωτόλυσης της φλουοξετίνης.

Από τα προαναφερθέντα πειράματα διαπιστώθηκε πως η ουσία φλουοξετίνη διασπάται πλήρως υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα (5-6 λεπτά). Παράλληλα από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωσή του παρέμεινε σχεδόν αμετάβλητη μετά από παρατεταμένη έκθεση σε ακτινοβολία.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα έμμεσης φωτόλυσης υπό την παρουσία οξειδωτικού μέσου και συγκεκριμένα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂). Τα εν λόγω πειράματα έδειξαν πως η φωτόλυση της ουσίας φλουοξετίνης υπό την επίδραση οξειδωτικού μέσου επηρεάζεται δραστικά καθώς η διάσπαση της ουσίας επιταχύνεται σημαντικά (1-4 λεπτά). Οστόσο ούτε σε αυτή την περίπτωση επιτεύχθηκε πλήρης ανοργανοποίηση καθώς η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα μειώθηκε σε μικρό βαθμό.

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό μέρος

1.1 Προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης

1.1.1 Εισαγωγή στις προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης

Οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) (Πίνακας 1) αποτελούν ένα σύνολο μεθόδων οξείδωσης στην υδατική φάση, οι οποίες στηρίζονται στην χρήση διαφόρων ισχυρών οξειδωτικών μέσων, όπως για παράδειγμα είναι οι ρίζες υδροξυλίου, με σκοπό τη διάσπαση διαφόρων οργανικών ρύπων (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014). Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα και γενικότερα η ανάπτυξη πάνω στον τομέα των AOPs, έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό γεγονός που οφείλεται αφενός στην ποικιλία των τεχνολογιών που εμπλέκονται και αφετέρου στο εύρος των εφαρμογών τους. Οι περισσότερες μέθοδοι που ανήκουν στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης χρησιμοποιούν διάφορα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (π.χ. H_2O_2 , O_3), συνήθως παρουσία διαφόρων καταλυτών ή/και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Πίνακας 1: Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης – Advanced Oxidation Processes	
Hydrogen peroxide/UV-C radiation	Ozone/Titanium dioxide
Hydrogen peroxide/ozone	Fenton's reactions (Fe^{2+}/H_2O_2 , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)
Titanium dioxide/UV-A	Sonolysis
Ozone/UV	Ozone/sonolysis
Ozone/UV/Hydrogen peroxide	Catalytic oxidation
Ozone/Titanium dioxide/Hydrogen peroxide	Supercritical water oxidation

Μολονότι οι διεργασίες αυτές εφαρμόζονται κυρίως στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς, όπως

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

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης βασίζονται στην παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών μέσων, και συγκεκριμένα ελεύθερων ριζών, με κυριότερες τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet). Οι ρίζες υδροξυλίου λόγω του υψηλού τους δυναμικού οξείδωσης (2.80 V) είναι το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο (3.03 V) (Πίνακας 2).

Πίνακας 2: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (Parsons, 2004).

Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό οξείδωσης (Volt)
Φθόριο, F_2	3.053
Ρίζες υδροξυλίου, HO^\bullet	2.80
Όζον, O_3	2.076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2	1.776
Ρίζες υπεροξειδίου, HO_2^\bullet	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO_4^-	1.507
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1.482
Χλώριο, Cl_2	1.36
Οξυγόνο, O_2	1.229

Οι ρίζες αυτές έχουν την ικανότητα να οξειδώσουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων (Parsons, 2004). Μια σημαντική ιδιότητα τους που τις κάνει να ξεχωρίζουν

σε σχέση με τα υπόλοιπα οξειδωτικά είναι η τάση τους να αντιδρούν μη εκλεκτικά με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, ακόμη και αυτούς που είναι αρκετά σταθεροί στη χημική οξείδωση. Η σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων μεταξύ των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου και των διαφόρων οργανικών ρύπων οι οποίοι απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα είναι της τάξης των 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Parsons, 2004). Η οξείδωση των οργανικών ρύπων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των δραστικών ριζών, του οξυγόνου καθώς και του οργανικού ρύπου. Η συγκέντρωση των ριζών μπορεί να επηρεαστεί από το pH του διαλύματος, τη θερμοκρασία, την παρουσία διαφόρων ιόντων, τον τύπο του ρύπου, αλλά και από την παρουσία αναστολέων (scavengers), όπως είναι τα όξινα ανθρακικά ιόντα, τα οποία έχουν ιδιότητα να παγιδεύουν τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου.

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

- του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα
- του υδρογόνου σε νερό
- του φωσφόρου σε φωσφορικά ιόντα ή φωσφορικό οξύ
- του θείου σε θειικά άλατα
- των αλογόνων σε ανιόντα αλογόνων

Οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διάφορα διαλυτά οργανικά συστατικά, ξεκινώντας έτσι μία σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων οξείδωσης οι οποίες συνήθως έχουν ως τελικό αποτέλεσμα την πλήρη ανοργανοποίηση του οργανικού ρύπου και την μετατροπή του σε CO_2 , H_2O και άλλα ανόργανα ιόντα.

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

- Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικρο-ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ. υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις)

- Προκαλούν την απομάκρυνση διαφόρων μη βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιολιτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων, μεταξύ άλλων)
- Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι την χρήση χλωρίου
- Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή διαφόρων τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$].

1.1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs

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

- Συντελούν στην διάσπαση των οργανικών ρύπων και όχι στην μεταφορά τους από τη μία φάση στην άλλη
- Η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την εφαρμογή των AOPs σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης
- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων
- Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας

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

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

Μεταξύ των διαφόρων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η ακτινοβολήση με υπεριώδη ακτινοβολία (UV-C), καθώς και η ακτινοβολήση παρουσία οξειδωτικών ενώσεων όπως είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV-C/H₂O₂) και το υπερθειικό ανιόν (UV-C/S₂O₈²⁻). Οι τεχνικές αυτές αναλύονται με λεπτομέρεια παρακάτω.

1.1.3 Φωτοχημικές διεργασίες οξείδωσης

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

Κατά την εφαρμογή των φωτοχημικών τεχνικών, η διάσπαση των οργανικών ρύπων στην υδατική φάση μπορεί να λάβει χώρα με δύο γενικούς μηχανισμούς: (i) με άμεση φωτόλυση (direct photolysis) των οργανικών ρύπων υπό την επίδραση

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

Η τεχνική της άμεσης φωτόλυσης υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση έχει τους εξής δύο περιορισμούς: (i) οι συγκεντρώσεις των οργανικών οι οποίοι απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα είναι κατά κανόνα σχετικά χαμηλές, της τάξης των $\mu\text{g/L}$ ή ng/L και ως εκ τούτου η απορρόφηση ακτινοβολίας από τους οργανικούς ρύπους είναι σχετικά χαμηλή και (ii) η κβαντική απόδοση (quantum yield) της άμεσης φωτόλυσης των περισσότερων οργανικών ρύπων είναι σχετικά χαμηλή. Λόγω αυτών των μειονεκτημάτων, οι βιομηχανικές εφαρμογές της διεργασίας της άμεσης φωτόλυσης για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση είναι σχετικά

περιορισμένες. Αντίθετα, η τεχνική της έμμεσης φωτόλυσης έχει βρει περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές μια και στην περίπτωση αυτή δεν είναι απολύτως απαραίτητη η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τον οργανικό ρύπο ο οποίος πρόκειται να διασπαστεί. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις οργανικών ρύπων οι οποίοι απορροφούν σχετικά ισχυρά στην υπεριώδη περιοχή και κατά συνέπεια η τεχνική της άμεσης φωτόλυσης μπορεί να εφαρμοστεί αρκετά αποδοτικά για τη διάσπασή τους. Επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις ένας οργανικός ρύπος μπορεί να διασπαστεί ταυτόχρονα και με τους δύο μηχανισμούς, δηλαδή με άμεση και έμμεση φωτόλυση παρουσία ελευθέρων ριζών (Parsons, 2004).

1.1.4 Βασικές αρχές φωτόλυσης

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

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

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

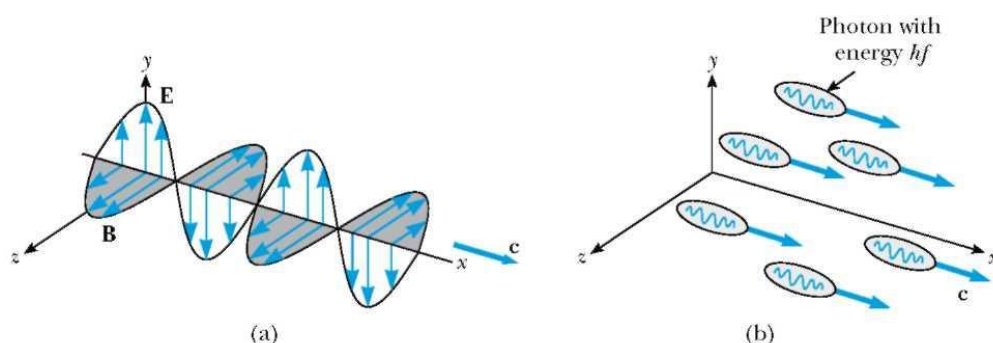
Οι σωματιδιακές ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιλαμβάνουν την εκπομπή και την απορρόφηση ακτινοβολίας από τα διάφορα υλικά σώματα, και μπορούν να εξηγήσουν μεταξύ άλλων και την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με την κβαντική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

$$E = h \cdot f \quad (1.2)$$

όπου $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \frac{J}{s}$ είναι μία σταθερά αναλογίας η οποία ονομάζεται σταθερά του Planck. Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις (1.1) και (1.2) έχουμε:

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

Η εξίσωση 1.3 είναι γνωστή ως νόμος της ακτινοβολίας του Planck και εκφράζει τη δυαδική φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δηλαδή η ακτινοβολία έχει τόσο σωματιδιακές όσο και κυματικές ιδιότητες, αφού διαδίδεται σε διακριτά πακέτα ενέργειας τα οποία ονομάζονται φωτόνια ή κβάντα (σωματιδιακή φύση της ακτινοβολίας), τα οποία έχουν συχνότητα και ως εκ τούτου και μήκος κύματος (κυματική φύση της ακτινοβολίας). Στο παρακάτω Σχήμα 1 απεικονίζεται τόσο η κυματική όσο και η σωματιδιακή φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

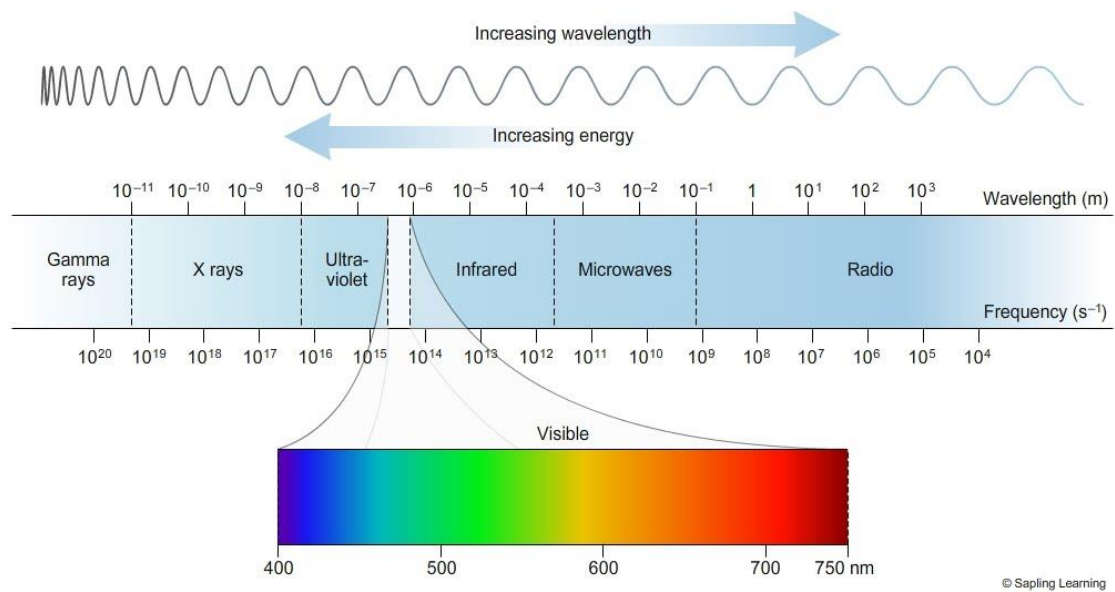


Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση της κυματικής (a) και της σωματιδιακής (b) φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Serway et al, 2005).

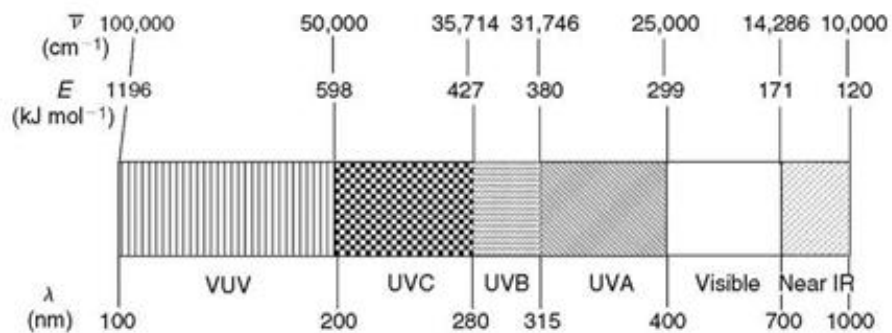
Το ένα mole φωτονίων (6.022×10^{23}) συχνά ονομάζεται einstein, και επομένως η ενέργεια 1 mole φωτονίων μήκους κύματος λ (nm) ισούται με:

$$E = 6.022 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

Η υπεριώδης (ultraviolet, UV) ακτινοβολία ορίζεται ως η ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 10 nm και 400 nm και είναι η φασματική περιοχή η οποία βρίσκεται μεταξύ των ακτίνων-X και του ορατού φωτός (Parsons, 2004). Το παρακάτω Σχήμα 2 δείχνει ολόκληρο το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ενώ το Σχήμα 3 δείχνει το φάσμα από 100 nm έως 1000 nm.



Σχήμα 2: Φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



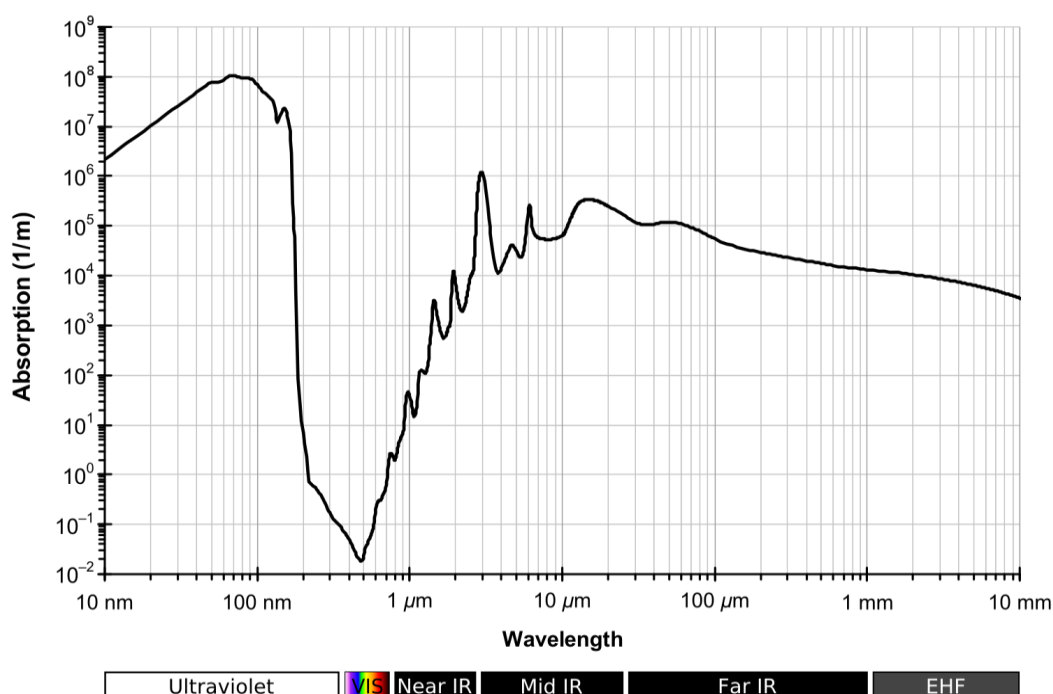
Σχήμα 3: Φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από 100 nm έως 1000 nm

Η υπεριώδης ακτινοβολία χωρίζεται σε διάφορες υποπεριοχές ως εξής:

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

Η φασματική περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία έχει ενδιαφέρον για τις εφαρμογές της φωτόλυσης στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων

είναι η περιοχή από τα 200 nm έως τα 280 nm, δηλαδή μέρος της UV-C ακτινοβολίας, όπου τόσο οι οργανικοί ρύποι όσο και τα υπόλοιπα συστατικά του νερού (π.χ. διαλυμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις) απορροφούν ακτινοβολία. Αξίζει να σημειωθεί ότι όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, τα μόρια του νερού απορροφούν ασθενώς την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος από 200 nm έως 400 nm, ενώ αντίθετα η ακτινοβολία με μήκη κύματος κάτω από τα 200 nm, δηλαδή η περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία ονομάζεται vacuum UV (VUV) απορροφάται ισχυρά από τα μόρια του νερού. Επιπλέον, η ακτινοβολία VUV απορροφάται ισχυρά και από τα μόρια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας.



Σχήμα 4: Φάσμα απορρόφησης του νερού σε διάφορες περιοχές της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

1.1.5 Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας με διαλυμένα συστατικά

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της φωτοχημείας (νόμος των Grotthus και Draper), μόνο η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η οποία απορροφάται από ένα μόριο είναι ικανή να προκαλέσει φωτοχημική μετατροπή (Calvert and Pitts, 1966).

Κατά συνέπεια είναι απολύτως αναγκαίο να γνωρίζουμε ποσοτικά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μιας ένωσης στα διάφορα μήκη κύματος. Η σχέση η οποία συνδέει ποσοτικά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα συστατικά ενός διαλύματος δίνεται από το νόμο των Lambert και Beer (Parsons, 2004), ο οποίος δηλώνει ότι το κλάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το σύστημα (διαλύτης και διαλυμένη ουσία) δεν εξαρτάται από την προσπίπτουσα φασματική ισχύ της ακτινοβολίας (spectral radiant power, P_{λ}^0), ενώ είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των διαφόρων συστατικών του διαλύματος. Η έκφραση του νόμου δίνεται από την εξίσωση 1.5 (Parsons, 2004):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ή

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

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

1.1.6 2^{ος} νόμος φωτοχημείας και κβαντική απόδοση

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

τούτου, είναι εξαιρετικά απίθανο ένα μόριο το οποίο βρίσκεται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση να απορροφήσει ένα επιπλέον φωτόνιο. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο με ισχυρές πηγές ακτινοβολίας οι οποίες εκπέμπουν πολύ μεγάλη ροή φωτονίων (πχ. lasers).

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

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

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

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

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

Ο όρος $q_p^0[1-10^{-A(\lambda)}]/V$ εκφράζει το ρυθμό απορρόφησης φωτονίων από το σύστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κβαντική απόδοση συνήθως δεν ξεπερνάει την τιμή 1 λόγω του 2^{ου} νόμου της φωτοχημείας. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η κβαντική απόδοση έχει τιμή μεγαλύτερη της μονάδας και αυτό παρατηρείται σε φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες περιλαμβάνουν αλυσιδωτές θερμικές αντιδράσεις μεταξύ ελευθέρων ριζών (συχνά ονομάζονται «σκοτεινές» αντιδράσεις, υπό την έννοια ότι πραγματοποιούνται χωρίς την παρουσία

ακτινοβολίας). Η κβαντική απόδοση της φωτόλυσης των περισσότερων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση έχει τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1.3×10^{-5} και $1.25 \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$ με μέση τιμή περίπου ίση με $0.129 \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$ (Wols and Hofman-Caris, 2012).

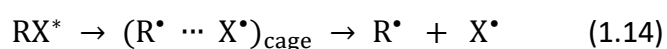
Η κβαντική απόδοση εξαρτάται από τα μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, τη θερμοκρασία, το διαλύτη και τη συγκέντρωση το διαλυμένου οξυγόνου. Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης, υπολογίζεται ο ρυθμός ροής φωτονίων (photon fluence rate), $E_{n,p,o}^0$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

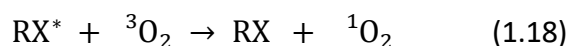
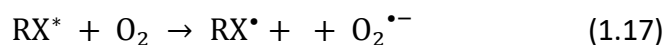
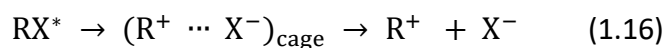
1.1.7 Μηχανισμοί φωτόλυσης οργανικών ενώσεων

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



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





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

1.1.8 Κινητική φωτοχημικών αντιδράσεων

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Στη συνέχεια, η εξίσωση (1.22), δηλαδή ο όρος $1-10^{-[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l}$ στην παραπάνω εξίσωση (1.24), μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής: ο εκθετικός όρος $10^{-[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l}$ μπορεί να γραφτεί ως εξής: $10^{-[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l} = e^{-(\ln 10)[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l} = e^{-2.303[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l}$. Στη συνέχεια, αν θέσουμε $x = 2.303[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l$, η εξίσωση (1.22) γράφεται ως εξής:

$$F_s(\lambda) = 1 - 10^{-[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)\cdot c]\cdot l} = 1 - e^{-2.303\cdot[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)\cdot c]\cdot l} = 1 - e^{-x} \quad (1.25)$$

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

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

Όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ασθενώς από το σύστημα, δηλαδή όταν το $x = 2.303[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l$ είναι μικρότερο από περίπου 0.1, ή όταν η απορρόφηση του διαλύματος $[\alpha(\lambda)+\varepsilon(\lambda)c]l$ είναι μικρότερη από περίπου 0.04, τότε οι όροι της εξίσωσης (1.26) στους οποίους το x είναι υψωμένο σε εκθέτη μεγαλύτερο ή ίσο του 2 μπορούν να παραληφθούν. Κατά συνέπεια, η εξίσωση (1.25) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$F_s(\lambda) = 1 - e^{-x} \approx 1 - (1 - x) = 2.303 \cdot [\alpha(\lambda) + \varepsilon(\lambda) \cdot c] \cdot l \quad (1.27)$$

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

$$r(\lambda) = \left(\frac{-dc}{dt} \right)_{\lambda} = 2.303 \cdot I_0 \cdot I_{\varepsilon}(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot c \quad (1.28)$$

Στη συνέχεια, αν θέσουμε:

$$k_1 = 2.303 \cdot I_0 \cdot I_{\varepsilon}(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \quad (1.29)$$

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

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

η οποία αντιστοιχεί στην εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης. Κατά συνέπεια, σε αραιά υδατικά διαλύματα όταν η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορροφάται ασθενώς από το διάλυμα (δηλαδή όταν η απορρόφηση ακτινοβολίας είναι μικρότερη από περίπου 0.04), τότε η άμεση φωτόλυση της διαλυμένης ουσίας ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Η ολοκλήρωση της διαφορικής εξίσωσης (1.30) δίνει την γνωστή εξίσωση της κινητικής πρώτης τάξης:

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

όπου c_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας μετρημένη σε $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ και $k_1(\lambda) = 2.303 I_0 I_{\varepsilon}(\lambda) \Phi(\lambda)$ είναι η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης της αντίδρασης άμεσης φωτόλυσης, μετρημένη σε s^{-1} . Από την εξίσωση (1.29) μπορεί να υπολογιστεί η κβαντική απόδοση της αντίδρασης ως εξής:

$$\Phi(\lambda) = \frac{k_1(\lambda)}{2.303 \cdot I_0 \cdot I_{\varepsilon}(\lambda)} \quad (1.32)$$

Αντίθετα, όταν η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του διαλύματος είναι αρκετά υψηλή, περίπου μεγαλύτερη από την τιμή 2 (αυτό μπορεί να συμβεί είτε λόγω υψηλής συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας, είτε λόγω υψηλής τιμής του μοριακού συντελεστή απορρόφησης της ουσίας), τότε το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από τη διαλυμένη ουσία $F_r(\lambda)$, δηλαδή η εξίσωση (1.23), πρακτικά ισούται με 1. Ταυτόχρονα, στην περίπτωση αυτή, ο όρος $10^{-[\alpha(\lambda)+\epsilon(\lambda)c]l}$ της εξίσωσης (1.22) γίνεται μικρότερος από 0.01 και κατά συνέπεια το κλάσμα της ακτινοβολίας το οποίο απορροφάται από το σύστημα $F_s(\lambda)$, δηλαδή η εξίσωση (1.22), επίσης πρακτικά ισούται με 1. Στην περίπτωση αυτή, η εξίσωση (1.24) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

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

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

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

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

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

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

1.1.9 Χρήσεις της ακτινοβολίας UV-C

Από τα διάφορα είδη υπεριώδους ακτινοβολίας, εκείνη που χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων είναι η ακτινοβολία UV-C. Οι κυριότερες εφαρμογές της αφορούν την απολύμανση νερού και την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Η απολύμανση με χρήση UV-C ακτινοβολίας χρησιμοποιείται από τις αρχές του αιώνα στο πόσιμο νερό και στα υγρά απόβλητα. Ωστόσο, τις τελευταίες δύο δεκαετίες οι φωτοχημικές διαδικασίες έχουν γίνει αρκετά δημοφιλής, καθώς όχι μόνο είναι απλές, καθαρές και σχετικά αποδοτικές, αλλά συχνά παρέχουν στον χρήστη διπλό όφελος, καθώς απομακρύνουν τον ρύπο με ταυτόχρονη απολύμανση του αποβλήτου. Στην Ευρώπη υπάρχουν περισσότερες από 3000 εφαρμογές της ως τεχνολογίας απολύμανσης, ενώ στις Η.Π.Α. χρησιμοποιείται κυρίως στην επεξεργασία ρύπων σε υπόγεια ύδατα (Parsons, 2004). Σήμερα η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται ολοένα και περισσότερο, ιδιαίτερα μετά την εξαιρετικά σημαντική ανακάλυψη στα τέλη της δεκαετίας του 1990 ότι είναι αποτελεσματική για την καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην χλωρίωση. Ο μηχανισμός απολύμανσης βασίζεται στην καταστροφή των μικροοργανισμών λόγω της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το γενετικό υλικό των κυττάρων (DNA, RNA) που προκαλεί παρεμπόδιση της αντιγραφής του γενετικού υλικού (διμερισμός θυμίνης). Η μέγιστη καταστροφική ικανότητα της υπεριώδους ακτινοβολίας επιτυγχάνεται σε μήκος κύματος περίπου 265 nm, όπου αναφέρεται η μέγιστη απορρόφηση της από τα νουκλεϊκά οξέα.

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

- είναι αποτελεσματική στην αδρανοποίηση ενός μεγάλου εύρους μικροοργανισμών που απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων μικροοργανισμών ανθεκτικών στην απολύμανση με χλωρίωση (*C. parvum*, *G. lambia*)
- δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων

- μειώνεται ο κίνδυνος από την παραγωγή, μεταφορά, αποθήκευση και χειρισμό τοξικών χημικών αντιδραστηρίων (π.χ Cl₂, O₃)
- πολύ μικροί χρόνοι επαφής (της τάξης των λίγων δευτερολέπτων)
- δεν σχηματίζονται επικίνδυνα και τοξικά παραπροϊόντα απολύμανσης
- απαιτεί μικρό χώρο εγκατάστασης
- δεν προκαλούνται γεύσεις και οσμές στο επεξεργασμένο νερό
- ευκολία στον χειρισμό: εύκολη αυτοματοποίηση και έλεγχος της διεργασίας

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

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

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

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

1.1.10 Η διεργασία UV-C/H₂O₂

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

- η ταυτότητα και η συγκέντρωση του ρύπου
- τα οργανικά και τα ανόργανα συστατικά του νερού καθώς και τα συστατικά του νερού τα οποία ενδέχεται να αντιδρούν με το H_2O_2

Με βάση αυτή την πληροφορία, ο ρυθμός της οξείδωσης μπορεί να εκτιμηθεί αν είναι γνωστές οι ακόλουθες συνθήκες:

- οι ταυτότητες και οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών στο σύστημα
- οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων οξείδωσης των διαφόρων συστατικών με τις ρίζες υδροξυλίου
- ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης για κάθε διεργασία

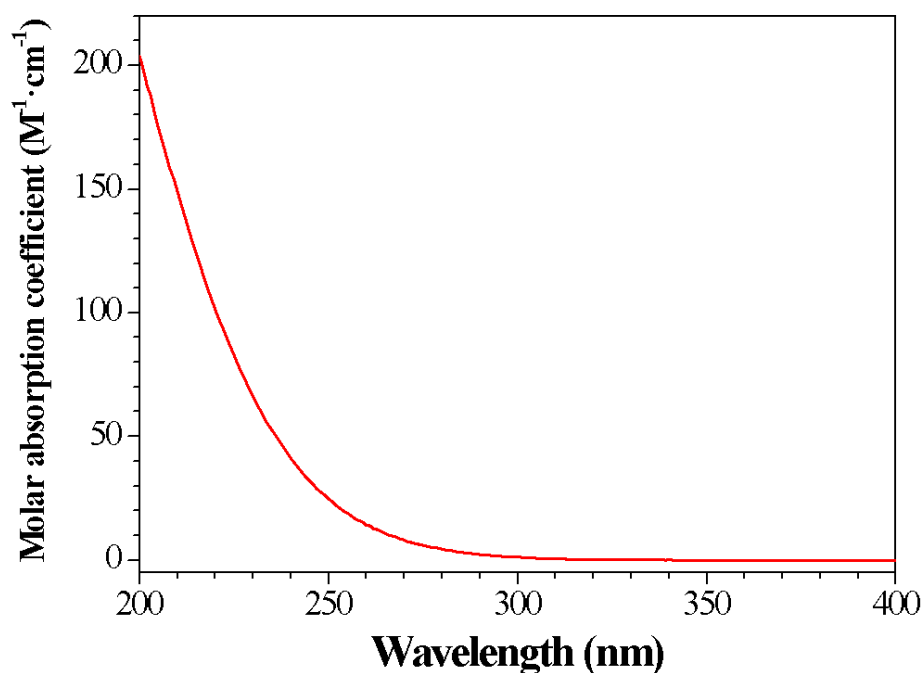
Πιο συγκεκριμένα, η συγκεκριμένη διεργασία βρίσκει εφαρμογή στην:

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

Η διεργασία UV/H_2O_2 περιλαμβάνει το σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, HO^\bullet , μέσω της φωτόλυσης του H_2O_2 υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών υδροξυλίου κατ' αυτόν τον τρόπο είναι ο πιο άμεσος τρόπος σχηματισμού τους. Κατά τη φωτόλυση του H_2O_2 υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου με ομολυτική σχάση του δεσμού μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του H_2O_2 . Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση (1.34) δύο ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται για κάθε φωτόνιο που απορροφάται σε ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm. Γενικά, το H_2O_2 απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με τη συγκέντρωσή του στην περιοχή από 200 nm έως 300 nm, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Φάσμα απορρόφησης υδατικού διαλύματος H_2O_2

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, το H_2O_2 εμφανίζεται μία συνεχή ζώνη απορρόφησης σε μήκη κύματος κάτω από τα περίπου 300 nm, χωρίς όμως την εμφάνιση κάποιου διακριτού μεγίστου ή ελαχίστου απορρόφησης. Έτσι οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης έχοντας μήκος κύματος εκπομπής στα 254 nm είναι πολύ αποτελεσματικές ως προς τη φωτόλυση του H_2O_2 προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών υδροξυλίου για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης του H_2O_2 στα 254 nm ισούται με $\epsilon(254 \text{ nm})_{\text{H}_2\text{O}_2} = 19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Nicole et al. 1990). Η τιμή αυτή του μοριακού συντελεστή απορρόφησης είναι σχετικά μικρή, μια και οι αντίστοιχες τιμές του μοριακού συντελεστή απορρόφησης διαφόρων οργανικών ρύπων κυμαίνονται συνήθως από 14.7 έως $69381 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ενώ η μέση τιμή είναι περίπου $6260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Wols and Hofman-Caris, 2012). Αυτό σημαίνει ότι για να σχηματιστεί επαρκής ποσότητα ριζών υδροξυλίου σε διάλυμα το οποίο ακτινοβολείται με λάμπα χαμηλής πίεσης και ενδεχομένως περιέχει ενώσεις που απορροφούν ισχυρά απαιτείται σχετικά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 . Ωστόσο, υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 προκαλεί παρεμπόδιση στο

σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας να μειώνεται. Για να αντιμετωπιστούν οι παραπάνω δυσκολίες σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται λάμπες υδραργύρου μεσαίας πίεσης και υψηλής ισχύος, ή λάμπες ξένου (Xe) (xenon flashlamp) των οποίων το φάσμα εκπομπής ταιριάζει με το φάσμα απορρόφησης του H₂O₂ (Parsons, 2004).

1.2 Οργανικοί ρύποι

1.2.1 Γενικά

Οι οργανικοί ρύποι περιλαμβάνουν φαρμακευτικές ουσίες, βιομηχανικές χημικές ουσίες, στεροειδείς ορμόνες, και φυτοφάρμακα. Μεταξύ άλλων η παρουσία των παραπάνω ρύπων στο νερό είναι πολύ συνηθισμένη και μάλιστα σε μικρές συγκεντρώσεις που ποικίλλουν από ng/L σε µg/L. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς και η ποικιλία των ρύπων αυτών κάνουν ακόμα πιο δύσκολο το έργο της ανίχνευσής τους στο περιβάλλον και τις διαδικασίες ανάλυσής τους. Γι' αυτό το λόγο και η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα υγρά απόβλητα, το επιφανειακό, το πόσιμο και το υπόγειο νερό αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα (Luo et.al., 2014).

1.2.2 Φαρμακευτικές ουσίες

Τα φάρμακα είναι δραστικές χημικές ενώσεις πολύπλοκων μορίων με διάφορες λειτουργίες, δράσεις, φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται για τις ειδικές βιολογικές τους δράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από την ιονική τους φύση και το μοριακό τους βάρος που κυμαίνεται από 300-1000. Στο περιβάλλον, το μόριό τους μπορεί να βρίσκεται σε μορφή ουδέτερου ιόντος, ανιόντος, κατιόντος ή και σε διπολική μορφή, αλλά συχνά έχουν και βασικές ή όξινες ιδιότητες. Τα φάρμακα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη χημική τους δομή και με το αποτέλεσμα της δράσης τους. Συνήθως, ταξινομούνται σύμφωνα με τη θεραπευτική τους ιδιότητα (π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά,

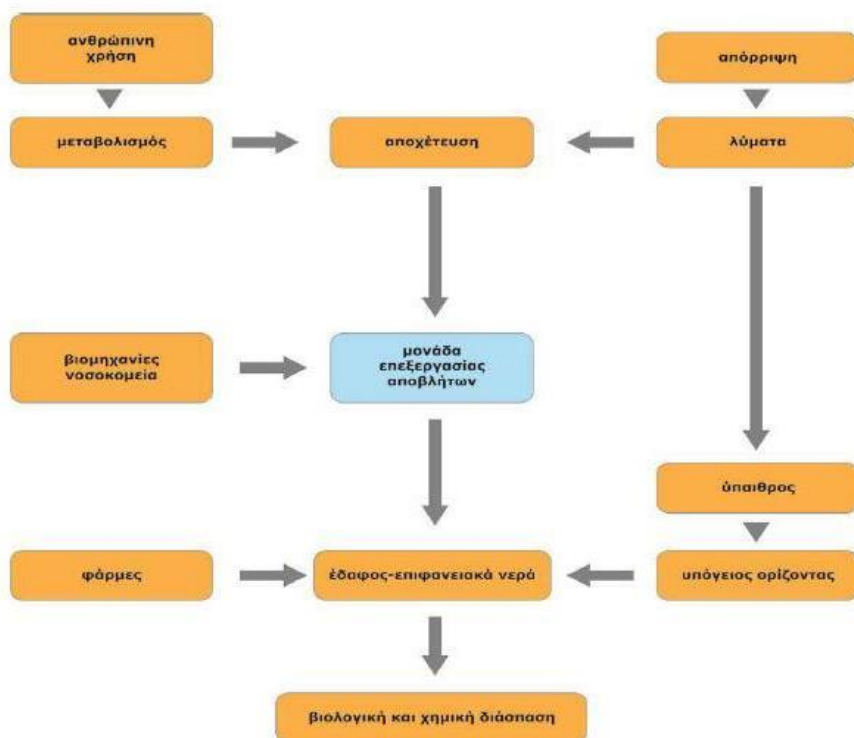
αντιφλεγμονώδη, αντιϊσταμινικά κ.λπ.), αλλά και σύμφωνα με τη χημική τους δομή ανάλογα με τις υποομάδες των δραστικών ουσιών. Στα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ενσωματώνονται διάφορα ενισχυτικά και σε κάποιες περιπτώσεις χρωστικές ουσίες, συστατικά τα οποία είναι μικρότερης σημασίας για το περιβάλλον. Τα φάρμακα και οι μεταβολίτες τους εισέρχονται στα απόβλητα, στη συνέχεια διέρχονται από τις Εγκαταστάσεις Βιολογικού Καθαρισμού και εάν εκεί δεν αδρανοποιηθούν και απομακρυνθούν, εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον φθάνοντας μέχρι και το πόσιμο νερό.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλη αύξηση στην κατανάλωση φαρμάκων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαρκώς αυξανόμενη τάση, ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες χώρες και να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε επεξεργασμένα απόβλητα και επιφανειακά νερά, που αποτελούν τους τελικούς αποδέκτες των φαρμακευτικών ουσιών, πράγμα που δείχνει ότι η παρούσα τεχνολογία είναι ακατάλληλη και ανεπαρκής για την πλήρη αποδόμηση και απομάκρυνσή τους.

Σε Αγγλία, Γερμανία, Αυστρία ορισμένα φαρμακευτικά προϊόντα χρησιμοποιούνται σε ποσότητες άνω των 100 τόνων το έτος [Moldovan 2006; ones et al 2002; Huschek et al 2004; Khan and Ongerth 2004]. Ορισμένα παραδείγματα των περισσότερο χρησιμοποιούμενων φαρμακευτικών ενώσεων περιλαμβάνουν τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, συμπεριλαμβανομένων των acetylsalicylic acid (π.χ. 836 τόνους στη Γερμανία το 2001), paracetamol (622 τόνους στη Γερμανία το 2001), ibuprofen (345 τόνους στη Γερμανία το 2001, naproxen (35 τόνοι στην Αγγλία το 2000) και diclofenac (86 τόνους στη Γερμανία το 2001), του αντιδιαβητικού metformin (517 τόνους στη Γερμανία το 2001), και του αντιεπιληπτικού carbamazepine (8 τόνοι στη Γερμανία 2001). Όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, τα φαρμακευτικά προϊόντα και οι μεταβολίτες μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον κυρίως μέσω της απέκκρισης και της διάθεσής τους στα λύματα. Λόγω της ελλιπούς επεξεργασίας των λυμάτων τα κατάλοιπα πολλών τοξικών οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων και φαρμακευτικών προϊόντων, εντοπίζονται και σε επιφανειακά ύδατα [Moldovan 2006; Giger et al 2003; Rizzo et al 2005;

Pavlogeorgatos et al 2006; Mok et al 2006]. Τα υγρά απόβλητα των νοσοκομείων και των δήμων αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές ανθρωπογενών φαρμακευτικών ουσιών, αλλά επίσης και τα βιομηχανικά λύματα, τα αγροτικά εκπλύματα και η απόρριψη αχρησιμοποίητων φαρμάκων στο περιβάλλον. Η εφαρμογή στα αγροκτήματα και στις υδατοκαλλιέργειες αποτελούν επίσης την κύρια πηγή κτηνοτροφικών φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον [Fent et al 2006; Kay et al 2005; Johnson et al 2006].

Άλλη πηγή ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων από φαρμακευτικές ουσίες είναι και η έκλυση ανενεργού ιλύος από τις Μ.Ε.Λ., που χρησιμοποιείται για λιπάνσεις καλλιεργούμενων εκτάσεων. Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους i) δεν επιτυγχάνεται πλήρης αποδόμηση των ουσιών κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και ii) στις Μ.Ε.Λ. δεν περιλαμβάνονται στάδια για την απομάκρυνση τέτοιων προϊόντων. Άρα, η επεξεργασία που έγινε είναι αναποτελεσματική και όλες αυτές οι ουσίες καταλήγουν αυτούσιες στο υδάτινο περιβάλλον. Επίσης, ως πηγή των φαρμακευτικών ουσιών θεωρούνται τα υγρά και τα στερεά απόβλητα από τις εγκαταστάσεις συναφών βιομηχανιών.



Σχήμα 6: Η εισαγωγή των φαρμακευτικών προϊόντων και των μεταβολιτών τους στο περιβάλλον.

Η πιθανή κατάληξη των ουσιών αυτών, εφόσον τα λύματα τυγχάνουν βιολογικής επεξεργασίας, όπως συμβαίνει άλλωστε με όλες τις ξеноβιοτικές ουσίες, μπορεί να εμπίπτει σε μια από τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) Οι φαρμακευτικές ουσίες ή μεταβολίτες τους βιοαποδομούνται. ii) Οι φαρμακευτικές ουσίες ή οι μεταβολίτες τους είναι ανθεκτικές ενώσεις στη βιοπαδόμηση και ανάλογα με την υδροφοβικότητά τους, προσροφούνται στην ιλύ ή παραμένουν στην υδατική φάση. Οι ουσίες που δεν προσροφούνται στην ιλύ διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στα υδάτινα συστήματα. iii) Οι φαρμακευτικές ουσίες στην περίπτωση που παραμένουν προσροφημένες στην ιλύ, εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό, μπορούν να διασκορπιστούν στους αγρούς κατά την εφαρμογή της ιλύος και να ρυπαίνουν το έδαφος. Οι ουσίες δε που εμφανίζουν κινητικότητα μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά ή στα επιφανειακά ύδατα. Οι λοιπές δεσμεύονται στο έδαφος. Τα περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι ανθεκτικά ώστε, αφ' ενός μεν να διατηρούν τη χημική τους

ακεραιότητα προκειμένου να επιτελέσουν το θεραπευτικό τους σκοπό, αφ' ετέρου δε να έχουν βιολογική δράση. Με δεδομένη την ανθεκτικότητά τους, η συνεχής εκπομπή τους στο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία τους για σημαντικό χρονικό διάστημα, προξενώντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις τόσο στα υδάτινα όσο και εδαφικά οικοσυστήματα. Η άμεση ή έμμεση επαναχρησιμοποίηση των υδάτων έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση των ανθεκτικών αυτών ουσιών σε μεγαλύτερες ακόμη συγκεντρώσεις.

Οι χημικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον μπορεί να έχουν επιπτώσεις στο ενδοκρινικό σύστημα οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων. Η συχνότητα των ασθενειών που σχετίζονται με το ενδοκρινικό σύστημα, αλλά και οι δυσμενείς επιπτώσεις στην άγρια πανίδα αυξάνεται, και υπάρχουν ενδείξεις ότι οι διαταραχές στην αναπαραγωγική υγεία των ανθρώπων, όπως η μείωση της ανδρικής γονιμότητας, οι συγγενείς ανωμαλίες του μαστού και του καρκίνου των όρχεων, θα μπορούσαν να συνδεθούν με την έκθεση σε χημικές ουσίες που προκαλούν διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine disrupting chemicals, EDC). Οι περισσότερες EDCs που ανιχνεύονται στο περιβάλλον είναι συνθετικές οργανικές χημικές ουσίες, όπως διατασικά, ζιζανιοκτόνα, φάρμακα, επιβραδυντές φλόγας που περιέχουν βρώμιο, φθαλικές ενώσεις, PAHs, PCBs, κ.ά.) ανθρωπογενούς προέλευσης, αν και ορισμένες είναι φυσικής προέλευσης. Τόσο οι ανθρωπογενείς, όσο και οι φυσικές EDCs είναι πανταχού παρούσες στο υδάτινο περιβάλλον στα σημεία εκροής των λυμάτων, γεγονός που εγείρει ανησυχίες σχετικά με την έκθεση της άγριας πανίδας και των ανθρώπων στις ενώσεις αυτές.

Αν και οι δράσεις αυτές των φαρμάκων στον άνθρωπο και τα ζώα έχουν μελετηθεί και διερευνώνται συνεχώς για την ασφάλειά τους με τοξικολογικές έρευνες, οι πιθανές περιβαλλοντικές έρευνες, οι πιθανές περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις τόσο κατά τη βιομηχανική τους παραγωγή όσο και μετά τη χρήση τους δεν είναι απόλυτα σαφείς και διευκρινισμένες. Γι' αυτό, τα τελευταία χρόνια το θέμα αυτό έχει γίνει πρώτης προτεραιότητας και μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος, αν και μερικά από τα αποτελέσματα για ορισμένες κατηγορίες χημικών ενώσεων, ιδιαίτερα κάποιων ανθελμινθικών και αντιβιοτικών, είναι αρκετά

γνωστά. Όμως, υπάρχουν και πολλές άλλες ομάδες φαρμακευτικών ουσιών, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν δραστικά τους οργανισμούς του περιβάλλοντος.

Το γεγονός αυτό γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκο, γιατί κάποιες φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς καταστάσεις σε βακτήρια και ζώα σε συγκεντρώσεις κατά πολύ χαμηλότερες από εκείνες που συνήθως χρησιμοποιούνται στις πειραματικές δοκιμές ασφάλειας και αποτελεσματικότητας. Ακόμα, τα προϊόντα της αποδόμησης, του μεταβολισμού, αλλά και ο συνδυασμός τους με άλλες βιολογικά δραστικές ουσίες ενδέχεται να προκαλέσουν απρόβλεπτες περιβαλλοντικές διαταραχές. Αν και είναι αρκετά ασφαλές να θεωρήσουμε ότι οι ουσίες αυτές ουσιαστικά δεν είναι βλαβερές για τον άνθρωπο, πρόσφατα έχει αρχίσει η έρευνα για να διαπιστωθεί εάν και πώς επηρεάζουν τους οργανισμούς στο περιβάλλον και τι σημαίνει αυτό για την περιβαλλοντική υγεία και την υγεία μας. Τα φάρμακα έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον εδώ και δεκαετίες, αλλά οι ερευνητές μόλις πρόσφατα άρχισαν να προσδιορίζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους σε αυτό.

Αν και οι έρευνες αυτές γενικά βασίζονται σε πληροφορίες οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε χώρα, εξακολουθούν να μας εφοδιάζουν με τα απαραίτητα στοιχεία για εκείνες τις ουσίες που θα πρέπει να διερευνηθούν σε διεθνές επίπεδο. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή της ενόργανης χημικής ανάλυσης με τις νέες αναλυτικές τεχνικές, όπως είναι η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματογραφία μάζας (HPLC-MS-MS).

1.2.3 Αντικαταθλιπτικά

Τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στην θεραπεία οποιουδήποτε τύπου καταθλιπτικής διαταραχής είναι τα αντικαταθλιπτικά. Τα φάρμακα αυτά χρησιμοποιούνται όμως και για την αντιμετώπιση άλλων καταστάσεων όπως οι αγχώδεις διαταραχές (διαταραχή κρίσεων πανικού, ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή), οι διαταραχές διατροφής (νευρική ανορεξία, βουλιμία), τα σύνδρομα χρόνιου πόνου, η διακοπή του καπνίσματος, ο αλκοολισμός κ.ά. Η κατανάλωση αντικαταθλιπτικών έχει αυξηθεί κατακόρυφα τα τελευταία χρόνια

Υπάρχουν πολλών ειδών αντικαταθλιπτικά φάρμακα. Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργούν διαφέρει από φάρμακο σε φάρμακο, αλλά σε γενικές γραμμές τα φάρμακα αυτά επαναφέρουν την ισορροπία των νευροδιαβιβαστών στον εγκέφαλο, ανεβάζοντας τα επίπεδα της σεροτονίνης, νοραδρεναλίνης και ντοπαμίνης στις εγκεφαλικές νευρικές συνάψεις. Χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

α. Τρικυκλικά (TriCyclic Antidepressants – TCA), με λιγότερο ευνοϊκό προφίλ παρενεργειών σε σχέση με τα πιο σύγχρονα αντικαταθλιπτικά, στα οποία ανήκουν οι αμιτριπτυλίνη, χλωριμιπραμίνη, δοσουλεπίνη, δοθιεπίνη, ιμιπραμίνη, λοφεπραμίνη, νορτριπτυλίνη, τριμιπραμίνη, τραζοδόνη και δοξεπίνη.

β. Αναστολείς της μονοαμικής οξειδάσης (MonoAmine Oxidase Inhibitors – MAOIs), οι οποίες αναστέλλουν την διάσπαση των νευροδιαβιβαστών από ένα ένζυμο που ονομάζεται μονοαμινοοξειδάση και ανήκουν οι φαινελζίνη, τρανκυκλυπρομίνη, ισοκαρβοξαζίδη και μοκλοβεμίδη.

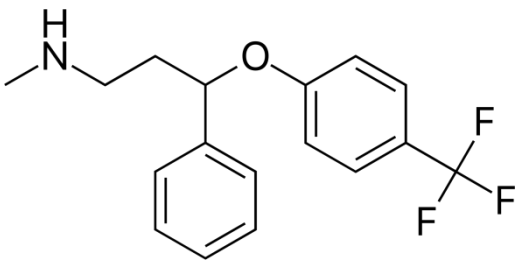
γ. Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης (Selective Serotonin Reuptake Inhibitors - SSRIs), η νέα γενιά φαρμάκων με τις λιγότερες παρενέργειες και στα οποία ανήκουν οι φλουοξετίνη, φλουβοξαμίνη, παροξετίνη, σερτραλίνη, και σιταλοπράμη.

Οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης έκαναν την εμφάνισή τους την δεκαετία του 1980. Η αποτελεσματικότητα, η ασφάλεια και η καλή ανοχή τα έχουν καταστήσει φάρμακα πρώτης επιλογής μεταξύ των αντικαταθλιπτικών: λόγω των λιγότερων παρενεργειών, υπάρχουν λιγότερες πιθανότητες οι ασθενείς να διακόψουν πρώιμα την αγωγή. Η κύρια ένδειξη των SSRI είναι η μείζων κατάθλιψη. Χρησιμοποιούνται όμως επίσης με επιτυχία και σε άλλες διαταραχές όπως οι διαταραχές διατροφής και οι αγχώδεις διαταραχές. Δρουν σταματώντας την επαναπρόσληψη του νευροδιαβιβαστή σεροτονίνη από το κύτταρο που την ελευθέρωσε, συνεπώς αυξάνοντας την ποσότητα της ελεύθερης σεροτονίνης στην σύναψη. Ο όρος "εκλεκτικοί" (ή "επιλεκτικοί") αναφέρεται στην ικανότητα του φαρμάκου να επηρεάζει σχεδόν αποκλειστικά την σεροτονίνη και όχι άλλους νευροδιαβιβαστές.

Φλουοξετίνη

Η φλουοξετίνη (fluoxetine hydrochloride) είναι η δραστική ουσία του Prozac (στην Ελλάδα κυκλοφορεί με την ονομασία Ladose). Ανακαλύφθηκε το 1972 και άρχισε να συνταγογραφείται το 1986. Έχει ονομαστεί το "χάπι της ευτυχίας" και έχει συνταγογραφηθεί σε εκατομμύρια ανθρώπους στον κόσμο (ειδικά στην Αμερική). Ανήκει στη κατηγορία των εκλεκτικών αναστολέων επαναπρόσληψης σεροτονίνης και συνήθως συνταγογραφείται με σκοπό την θεραπεία κατάθλιψης, ιδοψυχαναγκαστικής διαταραχής, ορισμένων διατροφικών διαταραχών, καθώς και κρίσεων πανικού. Παραμένει το πιο διαδεδομένο αντικαταθλιπτικό. Το 2010 ήταν το τρίτο πιο συνταγογραφούμενο αντικαταθλιπτικό μετά την σερτραλίνη και την σιταλοπράμη.

Πίνακας 3: Γενικές πληροφορίες για τη φλουοξετίνη (fluoxetine)

Fluoxetine	
Μοριακός τύπος	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO
Ονομασία	N-methyl-3-phenyl-3-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]propan-1-amine
Συντακτικός τύπος	
Γενιά – τρόπος χορήγησης	Τρίτη γενιά, παρεντερικά
Εμπορικές ονομασίες	<ul style="list-style-type: none">• Prozac, Rapiflux• Sarafem, Selfemra
pKa	9.8

Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, οι τρόποι παρασκευής των διαλυμάτων καθώς και οι μέθοδοι μέτρησης των δειγμάτων.

2.1 Χημικά αντιδραστήρια

- **Fluoxetine hydrochloride** (μοριακός τύπος $C_{17}H_{18}F_3NO \cdot HCl$, CAS No: 56296-78-7, μοριακό βάρος: 345.79) αγοράστηκε από την εταιρεία Tokyo Chemical Industry (TCI)
- **Titanium(IV) oxysulfate - sulfuric acid solution** (μοριακός τύπος: $O_5STi \cdot (H_2SO_4)_x$, CAS No: 123334-00-9, μοριακό βάρος: 159.93), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- **Potassium iodide** (μοριακός τύπος: KI, CAS No: 7681-11-0, μοριακό βάρος: 166.01), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- **Potassium dihydrogen phosphate** (μοριακός τύπος: H_2KO_4P , CAS No: 7778-77-0, μοριακό βάρος: 136.09), αγοράστηκε από την εταιρεία Merck-Millipore
- **Di-Sodium hydrogen phosphate dihydrate** (μοριακός τύπος: $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, CAS No: 10028-24-7, μοριακό βάρος: 177.99), αγοράστηκε από την εταιρεία Merck-Millipore
- **Hydrogen peroxide 30%** (μοριακός τύπος: H_2O_2 , CAS No: 7722-84-1, μοριακό βάρος: 34.01), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- **Sodium bicarbonate** (μοριακός τύπος: $NaHCO_3$, CAS No: 144-55-8, μοριακό βάρος: 84.01), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich

2.2 Παρασκευή Διαλυμάτων

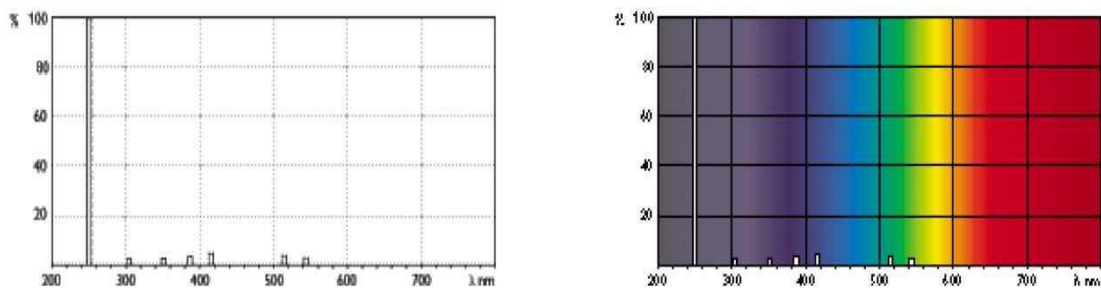
Για την παρασκευή των διαλυμάτων φλουοξετίνης (fluoxetine) από $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($2.89 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) έως και $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($28.9 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) κατασκευάστηκε πρώτα ένα αρχικό διάλυμα συγκέντρωσης $20 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($57.8 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) και όγκου 2 L σε υπερκάθαρο νερό και στη συνέχεια μέσω αραιώσεων προέκυψαν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις. Το αρχικό διάλυμα φυλάχτηκε στο εργαστήριο τυλιγμένο με αλουμινόχαρτο καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων χαμηλότερης συγκέντρωσης με σκοπό τη διατήρηση της συγκέντρωσης της ουσίας σε σταθερά επίπεδα. Τα διαλύματα συγκέντρωσης μεγαλύτερης από $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($28.9 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) κατασκευάστηκαν πριν από κάθε πείραμα προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα της υπό μελέτη ουσίας σε 1L υπερκάθαρο νερό. Η επιλογή των συγκεντρώσεων έγινε έτσι ώστε να προκύψουν τα απαραίτητα στοιχεία για τον προσδιορισμό της τάξης της αντίδρασης φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine).

2.3 Πειραματική Διάταξη

Ο λαμπτήρας που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας ήταν ο Philips TUVPL-S ισχύος 11 W. Ο συγκεκριμένος λαμπτήρας εκπέμπει υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος 254 nm, δηλαδή στην περιοχή UV-C του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Παρακάτω παρατίθενται μια ενδεικτική φωτογραφία του εν λόγω λαμπτήρα καθώς και του φάσματος εκπομπής του.

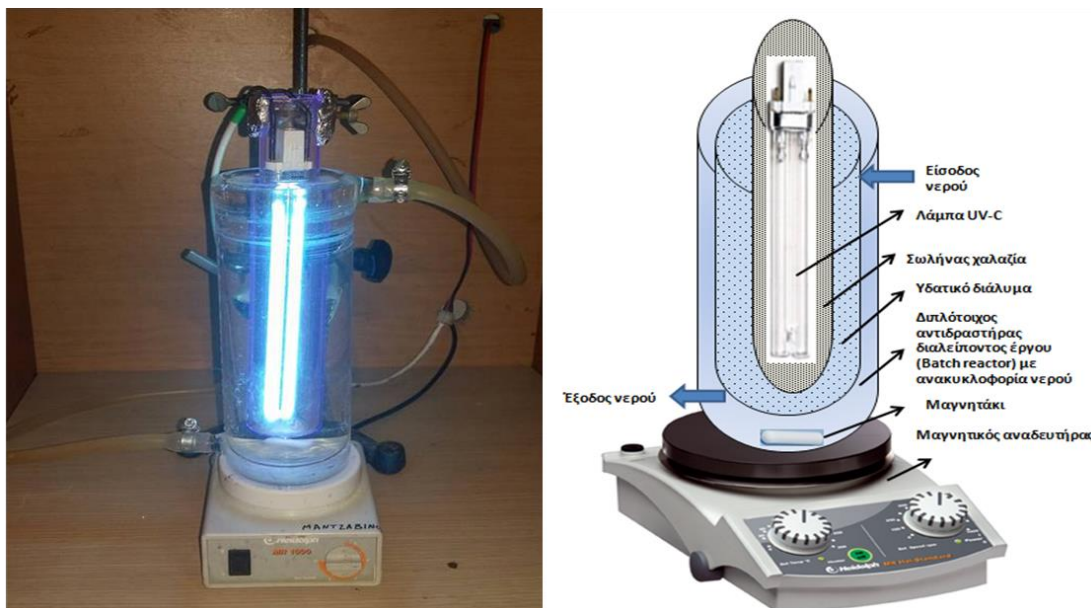


Εικόνα 1: Λαμπτήρας Philips TUV PL-S



Εικόνα 2: Φάσμα εκπομπής της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας (Philips TUV, PL-S, G23, ισχύος 11 W)

Ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου στον οποίο έλαβαν χώρα τα πειράματα αποτελείται κυρίως από ένα δοχείο όγκου 450 mL μέσα στο οποίο γινόταν η τοποθέτηση του εκάστοτε διαλύματος. Το δοχείο αυτό αποτελείται από διπλό τοίχωμα έτσι ώστε να επιτρέπει την ροή νερού βρύσης (χωρίς το νερό να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα) και κατ' επέκταση τη διατήρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος σε σταθερά επίπεδα κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος. Προκειμένου να αποφευχθεί η επαφή του λαμπτήρα με το υγρό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε σωλήνας χαλαζία έτσι ώστε να μην επηρεαστεί η ροή της ακτινοβολίας από τον λαμπτήρα στο υγρό διάλυμα. Η εισαγωγή της στήλης γινόταν πάντα στο κέντρο του δοχείου με σκοπό να γίνει η βέλτιστη αξιοποίηση της παρεχόμενης ακτινοβολίας. Στη βάση του δοχείου ένας μαγνητικός αναδευτήρας σε συνδυασμό με ένα μικρό μαγνήτη που τοποθετούνταν στο υγρό εντός του δοχείου, διατηρούσαν το μίγμα ομοιογενές καθ' όλη τη διάρκεια της κάθε πειραματικής διαδικασίας. Τέλος η παραπάνω διάταξη ήταν τοποθετημένη μέσα σε ένα ξύλινο κουτί για να μην έρχεται το εργαστηριακό προσωπικό σε άμεση επαφή με την υπεριώδη ακτινοβολία αλλά και για να μειωθεί η επίδραση του ηλιακού φωτός στη διαδικασία της φωτόλυσης.



Εικόνα 3: Εργαστηριακός φωτοχημικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

2.4 Προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης

Ο προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης έγινε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση

$$\Phi(\lambda) = \frac{\kappa_1(\lambda)}{2.303 \cdot I_0 \cdot I_\varepsilon(\lambda)}$$

Όπου στην παραπάνω εξίσωση το μήκος της οπτικής διαδρομής $I_\varepsilon(\lambda)$, με μονάδες μέτρησης cm όπως επίσης και η ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 , με μονάδες μέτρησης $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ υπολογίστηκαν μέσω χημικής ακτινομετρίας (chemical actinometry) κατά την οποία ως χημικό ακτινόμετρο χρησιμοποιήθηκε H_2O_2 . Η κβαντική απόδοση του H_2O_2 είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία και ισούται με $0.555 \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$

2.5 Πειραματική Διαδικασία

2.5.1 Φωτόλυση χωρίς την προσθήκη οξειδωτικών

Πριν ακόμα αρχίσει η εκάστοτε πειραματική διαδικασία έπρεπε να γίνει ενεργοποίηση του λαμπτήρα για περίπου 15 λεπτά πριν την έναρξη του πειράματος έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί η απόδοσή της. Στη συνέχεια γινόταν εισαγωγή στον αντιδραστήρα 450 mL διαλύματος με την υπό μελέτη ουσία το pH του οποίου είχε ρυθμιστεί στην επιθυμητή τιμή (7). Επιπλέον πριν αρχίσει το πείραμα ξεκινούσε η ροή νερού βρύσης στο τοίχωμα του αντιδραστήρα για τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας καθώς και η ανάδευση με τη χρήση του μαγνητικού αναδευτήρα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα για τη μέτρηση τόσο της συγκέντρωσης της ουσίας όσο και του ολικού οργανικού άνθρακα. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν δύο φορές για λόγους ακριβείας και οι ράβδοι σφάλματος (error bars) των διαγραμμάτων αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση των επαναληπτικών πειραμάτων.

2.5.2 Φωτόλυση με προσθήκη οξειδωτικού

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων υπό την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) πραγματοποιήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία, στην ίδια διάταξη, με τη μόνη διαφορά πως το διάλυμα που τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου περιείχε μια σταθερή συγκέντρωση φλουοξετίνης (Fluoxetine) $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($28.9 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) και την επιθυμητή συγκέντρωση οξειδωτικού μέσου. Η προσθήκη του οξειδωτικού γινόταν μέσω πιο πυκνών διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Επιπλέον έγινε ένα πείραμα χρησιμοποιώντας υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) στο σκοτάδι (υπό την παρουσία της ουσίας) προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδρασή του τόσο στη διάσπαση της ουσίας όσο και στη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα. Επίσης και οι ράβδοι σφάλματος (error bars) των διαγραμμάτων αντιστοιχούν στην τυπική απόκλιση των επαναληπτικών πειραμάτων.

2.5.3 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης της Ουσίας

Η συγκέντρωση της φλουοξετίνης (fluoxetine) μετρήθηκε μέσω του συστήματος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography, HPLC). Πιο συγκεκριμένα το όργανο του εργαστηρίου είναι το Alliance 2695 της εταιρίας Waters.

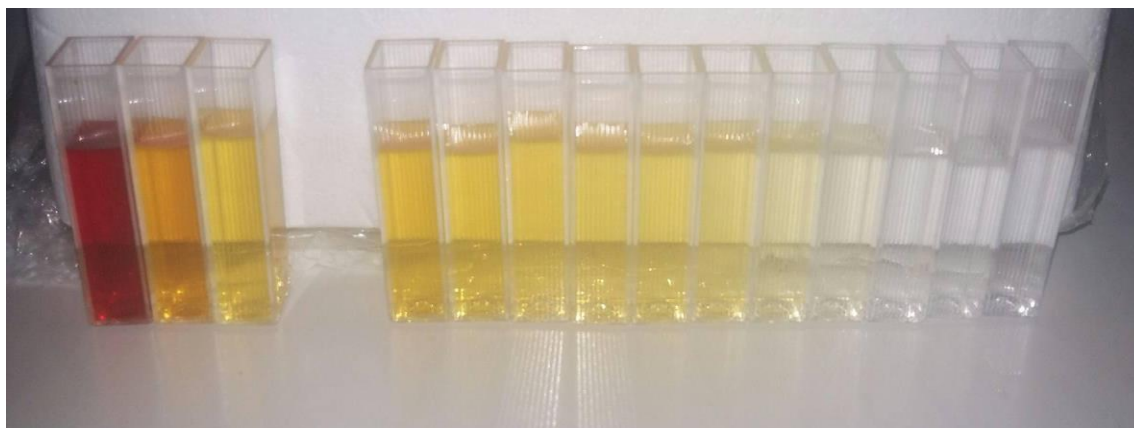
Ο χρωματογράφος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) σειράς φωτοδιοδίων (Photodiode Array Detector) Waters 996. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Zorbax Bonus-RP της Agilent (USA) με διαστάσεις $4.6 \cdot 150\text{mm}$ και μέγεθος σωματιδίων $5\ \mu\text{m}$. Η σύσταση της κινητής φάσης αποτελούταν από μίγμα 90% κατ' όγκο φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (phosphate buffer) συγκέντρωσης 5 mM και 10% από ακετονιτρίλιο (acetonitrile). Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30°C , ενώ ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 100 μL . Η ροή ήταν 1 mL/min, η διάρκεια της εκάστοτε ανάλυσης ήταν 10 min, και ο χρόνος κατακράτησης ή έκλουσης (retention time) της ουσίας ήταν περίπου στα 4 min. Τέλος, το μήκος κύματος του ανιχνευτή ήταν από 210 έως 400 nm.



Εικόνα 4: Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (Waters Alliance 2695), ανιχνευτής συστοιχίας φωτοδιοδών (Waters 2996, Photodiode Array), ανιχνευτής μάζας (triple quadrupole Quattro micro MS, Waters-Micromass).

2.5.4 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης H_2O_2

Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) μετρήθηκε φασματοφωτομετρικά. Πριν την έναρξη των πειραμάτων με την υπό μελέτη ουσία πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του οργάνου και προέκυψε η καμπύλη που χρησιμοποιήθηκε κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Για τον υπολογισμό της εκάστοτε συγκέντρωσης γινόταν προσθήκη 300 μL titanium στο υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) άγνωστης συγκέντρωσης και στη συνέχεια γινόταν μέτρηση της απορρόφησης του στα 410 nm. Στη συνέχεια μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης που προαναφέρθηκε γινόταν ο ακριβής υπολογισμός της συγκέντρωσης του οξειδωτικού.



Εικόνα 5: Δείγματα για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

2.5.5 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)

Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα ανάλυσης TOC- V_{CNP} της εταιρείας Shimadzu. Οι καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας πρότυπα υδατικά διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου όξινο φθαλικό κάλιο (KHP) και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ήταν περίπου 50 $\mu g/L$ TOC.



Εικόνα 6: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon, TOC).

2.5.6 Μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης

Τα φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν με την χρήση ενός φασματοφωτόμετρου διπλής δέσμης του οίκου Varian (Cary 400), το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 7. Το φασματοφωτόμετρο βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας πρότυπο υδατικό διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) διαλυμένο σε 0.01 N θειικό οξύ το οποίο είχε αγοραστεί από την εταιρεία Merck-Millipore.



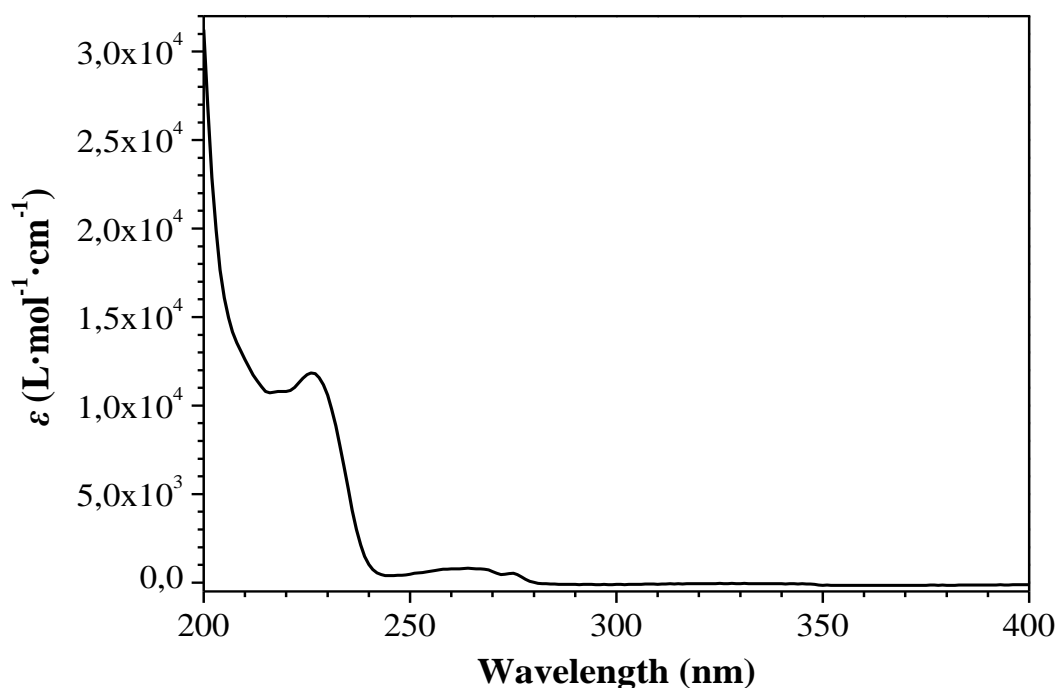
Εικόνα 7: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης του οίκου Varian (Cary 400 UV/Vis Spectrophotometer).

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και συζήτηση

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων των πειράματων φωτόλυσης της ουσίας φλουοξετίνης (fluoxetine) παρουσία του οξειδωτικού και μη. Θα χρησιμοποιηθούν διαγράμματα με τα οποία θα μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του οξειδωτικού στην συγκέντρωση της ουσίας. Στη συνέχεια μέσω των διαγραμμάτων θα εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για το πώς επηρεάζει το οξειδωτικό, η πειραματική διάταξη και γενικά όλες οι συνθήκες υπό τις οποίες διεκπεραιώθηκαν τα πειράματα.

3.1. Υπολογισμός του συντελεστή μοριακής απορρόφησης

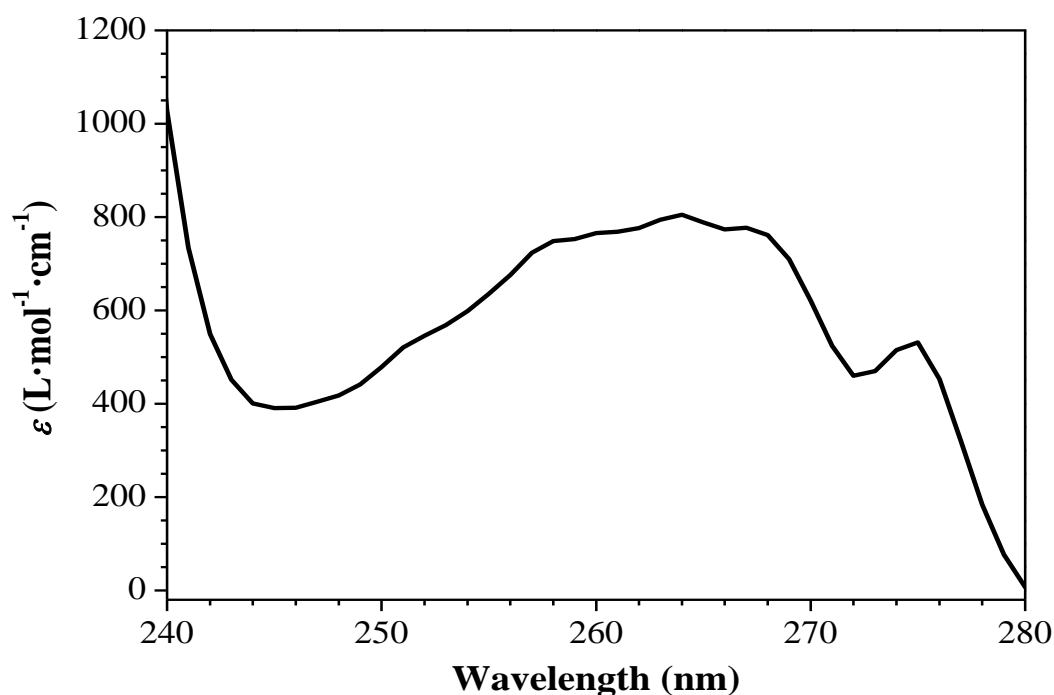
Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της φωτοχημείας (νόμος των Grotthus και Draper), για να πραγματοποιηθεί μια φωτοχημική αντίδραση θα πρέπει η ουσία η οποία υφίσταται φωτοχημική μετατροπή να απορροφήσει ακτινοβολία (Calvert and Pitts, 1966). Ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης, $\epsilon(\lambda)$ είναι μία σταθερά η οποία εκφράζει την πιθανότητα η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της διαλυμένης ουσίας και των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να οδηγήσει σε απορρόφηση της ακτινοβολίας. Εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, το διαλύτη και το pH και μετριέται σε $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Για τον προσδιορισμό του $\epsilon(\lambda)$ της φλουοξετίνης (fluoxetine), καταγράψαμε τα φάσματά του (απορρόφηση, A) σε υδατικά διαλύματα με σταθερή τιμή pH ίση με 7 και στη συνέχεια με χρήση του νόμου των Beer-Lambert ($A=\epsilon\cdot b\cdot c$), υπολογίσαμε τον συντελεστή αυτό για κάθε μήκος κύματος. Το σύνολο των συντελεστών απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος και σταθερή τιμή pH φαίνεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7: Συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ϵ) της φλουοξετίνης (fluoxetine) συναρτήσει του μήκους κύματος (wavelength), σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα για τιμή pH ίση με 7.

Όπως είναι αρκετά προφανές από το γράφημα η φλουοξετίνη (fluoxetine) παρουσιάζει μεγαλύτερη απορρόφηση σε μήκη κύματος που κυμαίνονται κάτω από τα 245 nm. Πιο συγκεκριμένα η μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης εμφανίζεται στα 200 nm ενώ το γράφημα παρουσιάζει και μία δεύτερη χαμηλότερη κορυφή στα 227 nm. Παράλληλα, η καμπύλη του συντελεστή μοριακής απορρόφησης ακολουθεί πτωτική πορεία καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος. Η μείωση αυτή σταματά περίπου στα 280 nm και ο συντελεστής δείχνει να σταθεροποιείται στο εύρος τιμών από 280 έως 400 nm.

Η τιμή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης για τη φλουοξετίνη (fluoxetine) στα 254 nm όπως προκύπτει από το γράφημα είναι $599 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλή αν λάβει κανείς υπόψη πως οι αντίστοιχες τιμές των οργανικών ρύπων κυμαίνονται από 14.7 έως $69381 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ενώ μία μέση τιμή θεωρείται περίπου $6260 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Wols and Hofman-Caris, 2012). Παρακάτω παρατίθεται γράφημα στο οποίο εμφανίζεται πιο καθαρά η τιμή του συντελεστή για την φλουοξετίνη (fluoxetine).

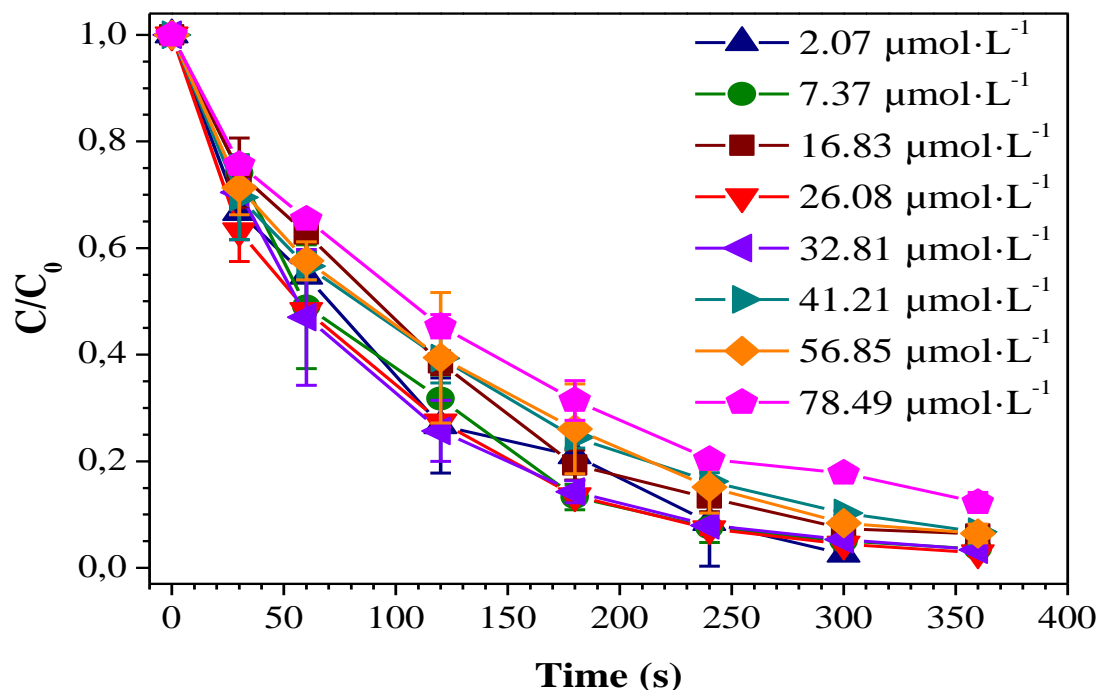


Σχήμα 8: Συντελεστής μοριακής απορρόφησης (ϵ) της φλουοξετίνης (fluoxetine) συναρτήσει του μήκους κύματος (wavelength), σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα για τιμή pH ίση με 7.

3.2 Άμεση απορρόφηση υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας και επίδραση της συγκέντρωσης

Όπως προαναφέρθηκε, μετρήθηκε η απορρόφηση της ουσίας φλουοξετίνη (fluoxetine) σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση ακτινοβολίας μήκους κύματος 254 nm δηλαδή UV-C ακτινοβολίας. Τα πειράματα για την επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό φωτόλυσης της ουσίας διεξήχθησαν σε αρχικές συγκεντρώσεις από $1 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($2.87 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) έως και $30 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($86.75 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$). Το pH διατηρήθηκε σταθερό στην τιμή 7, με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων με φωσφορικά άλατα. Οι γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης σε κάθε χρονική στιγμή ως προς την αρχική συγκέντρωση (δηλαδή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης) συναρτήσει του χρόνου για κάθε ένα από τα πειράματα παρουσιάζεται παρακάτω. Τέλος έγιναν πειράματα ανάδευσης στο σκοτάδι

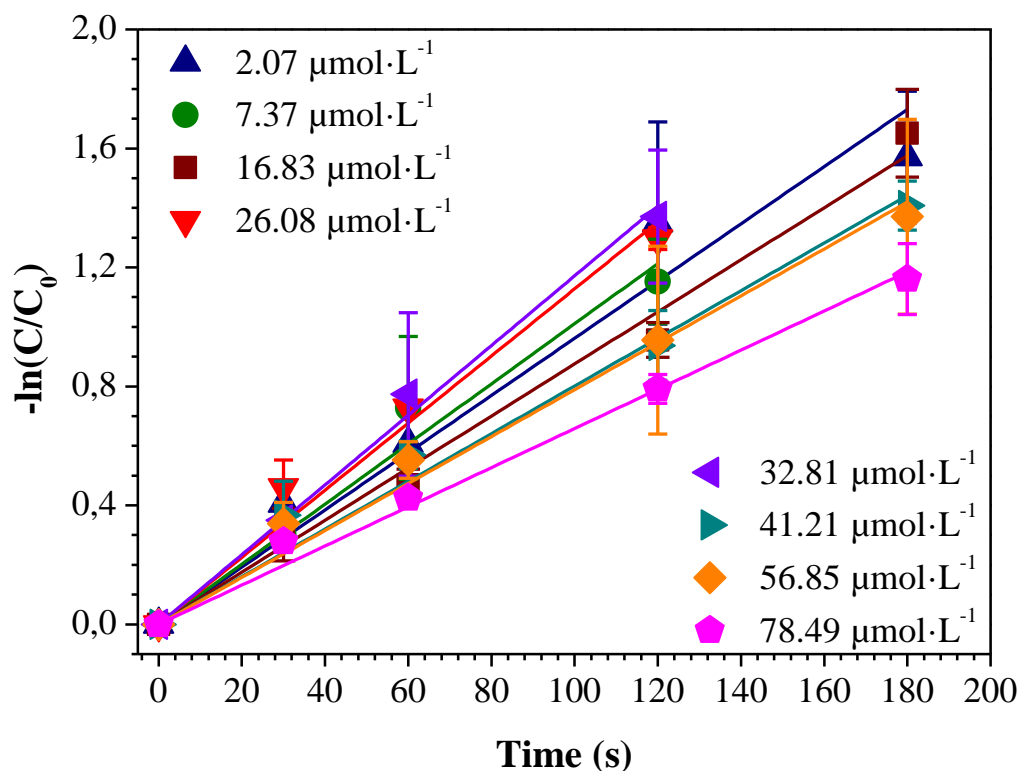
προκειμένου να επιβεβαιωθεί πως η συγκέντρωση της ουσίας παρέμενε αμετάβλητη μετά από το πέρας δύο ωρών υπό ανάδευση.



Σχήμα 9: Φωτόλυση της φλουξετίνης (fluoxetine) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε υδατικό διάλυμα, για τιμή pH ίση με 7.

Από το εν λόγω γράφημα παρατηρούμε πως η ουσία αποδομείται ομαλά και μάλιστα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Πιο συγκεκριμένα ακόμα και στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ($78.5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$) είναι φανερό πως υπάρχει απομάκρυνση της ουσίας έως και 50 % στα πρώτα δυο λεπτά.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται και το γράφημα της παραμέτρου $-\ln C/C_0$ σε συνάρτηση του χρόνου για τα πειράματα φωτόλυσης που πραγματοποιήθηκαν.



Σχήμα 10: Γραφική παράσταση του $\ln C/C_0$ συναρτήσει του χρόνου για την φωτόλυση της φλουξετίνης (fluoxetine) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε υδατικό διάλυμα, για τιμή pH ίση με 7.

Από τα παραπάνω γραφήματα είναι αρκετά σαφές το γεγονός πως για το εύρος των συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα η αντίδραση διάσπασης της φλουξετίνης (fluoxetine) παραμένει αμετάβλητη. Σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε ομοιόμορφη μείωση της συγκέντρωσης κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης. Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω, προκύπτει το γεγονός πως για τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές διαδικασίες, η άμεση φωτόλυση της φλουξετίνης (fluoxetine) υπό ακτινοβολία UV-C στο εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκε ακολουθεί χημική κινητική αντίδραση πρώτης τάξης.

Στη συνέχεια χρειάστηκε να υπολογιστεί η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης φωτόλυσης πρώτης τάξης για την φλουξετίνη (fluoxetine). Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν τα γραφήματα $\ln C/C_0$ σε συνάρτηση του χρόνου (Σχήμα 10). Η κλίση της ευθείας για κάθε ένα από τα πειράματα ταυτίζεται με την

σταθερά της αντίδρασης. Στη συνέχεια εφόσον υπολογίστηκε η σταθερά της αντίδρασης για κάθε ένα πείραμα, η τελική σταθερά προέκυψε ως η μέση τιμή των επιμέρους τιμών. Αναλυτικότερα οι αριθμητικές τιμές αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4: Σταθερές πρώτης τάξης για τα επιμέρους πειράματα και αντίστοιχες συγκεντρώσεις

Συγκέντρωση $\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}\right)$	Συγκέντρωση $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$	Σταθερά ταχύτητας (s^{-1})
$2.07 \pm 0.23 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$0.72 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(9.62 \pm 1.8) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$7.37 \pm 0.21 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$2.55 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(1.01 \pm 0.17) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
$16.83 \pm 0.28 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$5.82 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(8.75 \pm 0.27) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$26.08 \pm 1.08 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$9.02 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(1.11 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
$32.81 \pm 0.43 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$11.35 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(1.11 \pm 0.23) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
$41.21 \pm 0.48 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$14.25 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(8.01 \pm 0.68) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$56.85 \pm 2.30 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$19.66 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(7.89 \pm 2.0) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$78.49 \pm 2.57 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$27.14 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$(6.59 \pm 0.54) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Κάνοντας χρήση του τύπου της μέσης τιμής για τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει πως η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης φωτόλυσης πρώτης τάξης για την φλουοξετίνη (fluoxetine) είναι $k = 9.62 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ με τυπική απόκλιση $1.5 \cdot 10^{-3}$.

Παράλληλα όπως προαναφέρθηκε λήφθηκαν μετρήσεις για τη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στην αρχή και στο τέλος κάθε πειραματικής

διαδικασίας με σκοπό την εκτίμηση της μεταβολής του. Τα σχετικά αποτελέσματα αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα εκάστοτε πειράματος

Συγκέντρωση φλουοξετίνης ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)	Αρχική συγκέντρωση TOC ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)	Τελική συγκέντρωση TOC ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)
$0.72 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$0.53 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$0.53 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$2.55 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$1.46 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$1.52 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$5.82 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$3.63 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$3.48 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$9.02 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$5.12 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$5.59 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$11.35 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$32.35 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$30.74 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$14.25 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$10.34 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$10.71 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$19.66 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$13.97 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$13.69 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
$27.14 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$20.56 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$20.48 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα παρατηρούμε πως η μεταβολή του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) είναι απειροελάχιστη. Η μέτρηση αυτή μας οδηγεί με ασφάλεια στο συμπέρασμα πως παρά το γεγονός ότι η ουσία διασπάται το εκάστοτε διάλυμα δεν ανοργανοποιείται καθώς δημιουργούνται διαφορετικές οργανικές ενώσεις ως παραπροϊόντα.

3.3 Υπολογισμός κβαντικής απόδοσης άμεσης φωτόλυσης

Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης της άμεσης φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine) στα 254 nm γίνεται χρήση της παρακάτω εξίσωσης :

$$\Phi(\lambda) = \frac{k_1(\lambda)}{2.303 \cdot I_0 \cdot I \cdot \varepsilon(\lambda)}$$

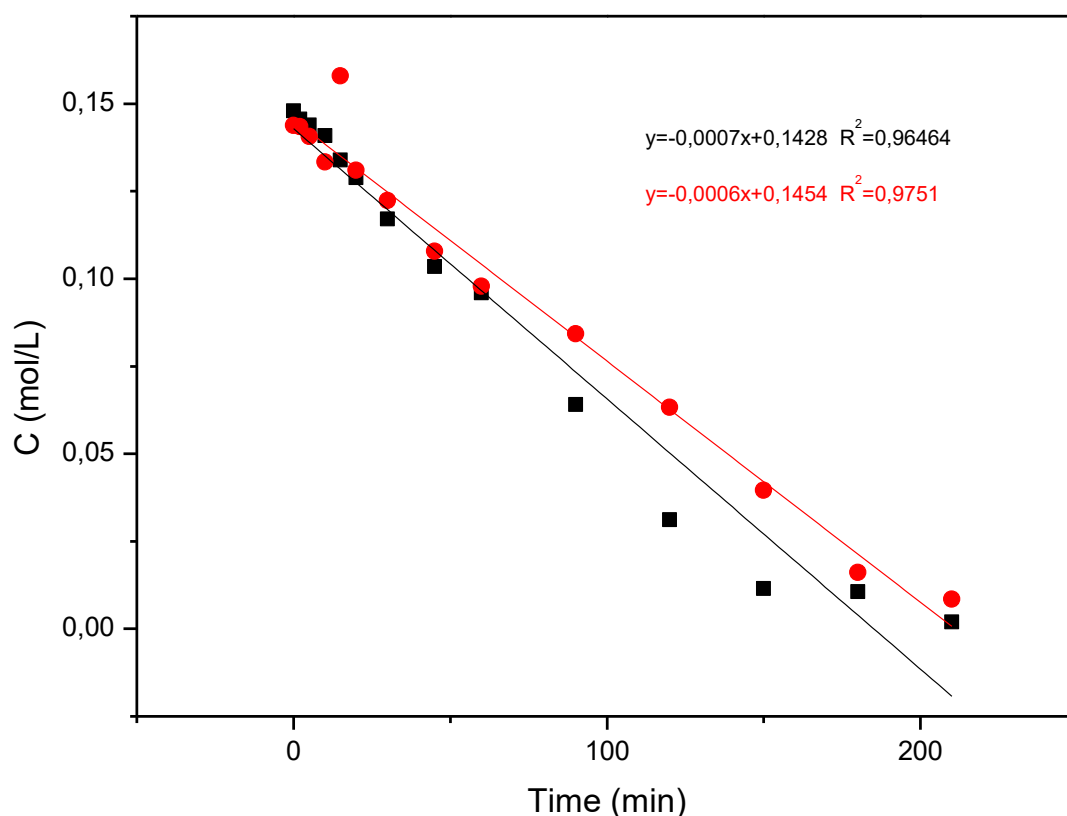
Για τον υπολογισμό της κβαντικής απόδοσης χρειάζεται να υπολογίσουμε την ταχύτητα της άμεσης φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine), $k_1(\lambda)$, τη ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα, I_0 και την οπτική διαδρομή, I . Για τον προσδιορισμό αυτών των μεταβλητών έγινε χρήση της μεθόδου της χημικής ακτινομετρίας (chemical actinometry) με το H_2O_2 ως χημικό ακτινόμετρο, του οποίου η κβαντική απόδοση φωτόλυσης $\Phi(\lambda)$ είναι 1.15 ± 0.05 mol/einstein (Goldstein et al. 2007) και ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης $\varepsilon(\lambda)$ στα 254nm είναι $18.6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Nicole et al. 1990, Oturan et al. 2014, Boczkaj et al. 2017, Gmurek et al. 2017).

3.3.1 Υπολογισμός ροής προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0

Από πειράματα φωτόλυσης που πραγματοποιήθηκαν με υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 ($0.15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ή $5.1 \frac{\text{g}}{\text{L}}$) στα 254nm καθορίστηκε η σταθερά ταχύτητας μηδενικής τάξης της φωτόλυσης και στη συνέχεια υπολογίστηκε η ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον αντιδραστήρα. Από την παρακάτω εξίσωση παρατηρούμε ότι η σταθερά ταχύτητας μηδενικής τάξης της άμεσης φωτόλυσης είναι ανάλογη με την ροή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και με την κβαντική απόδοση.

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

Πιο συγκεκριμένα, έγιναν δύο πειράματα με την ίδια αρχική συγκέντρωση και η μεταβολή της συγκέντρωσης του H_2O_2 σε σχέση με το χρόνο φαίνεται στο Σχήμα 11 παρακάτω. Ο χρόνος του πειράματος διαμορφώθηκε στα 210min.



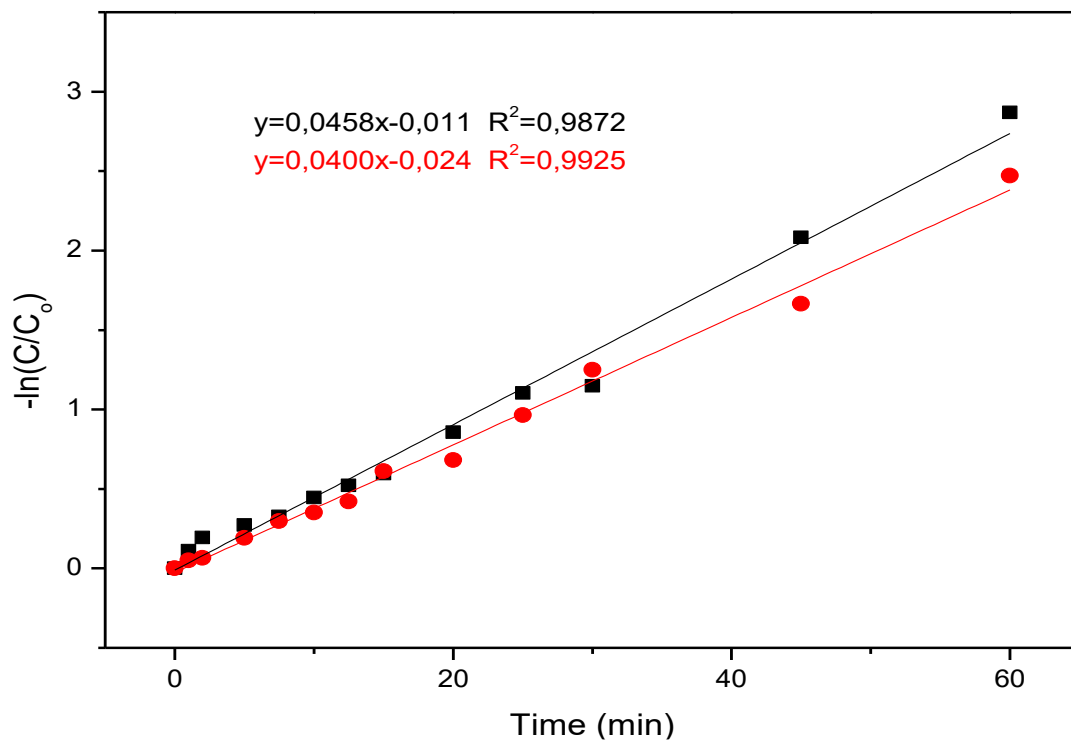
Σχήμα 11: Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C συναρτήσει του χρόνου για την φωτόλυση του υπεροξειδίου (H_2O_2) σε αρχική συγκέντρωση $0.15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (ή $5.1 \frac{\text{g}}{\text{L}}$) υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε υδατικό διάλυμα.

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του H_2O_2 συναρτήσει του χρόνου μειώνεται γραμμικά και στα δύο πειράματα άρα ισχύει η υπόθεση ότι η φωτόλυση του H_2O_2 ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Η σταθερά ταχύτητας μηδενικής τάξης θα είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των κλίσεων των δύο ευθειών, δηλαδή $k_0 = \frac{(0.0007 + 0.0006)}{2} = 0.00065 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$. Μέσω της εξίσωσης της κβαντικής απόδοσης έχουμε ότι :

$$I_0 = \frac{k_0(\lambda)}{\Phi(\lambda)} = \frac{0.00065 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}}{1.15} = 5.6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$$

3.3.2 Υπολογισμός οπτικής διαδρομής l

Αρχικά, θα προσδιορίσουμε την σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης, k_1 της φωτόλυσης του H_2O_2 στα 254nm. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα μικρών συγκεντρώσεων H_2O_2 ($0.005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ή $170 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$) και στο Σχήμα 12 φαίνεται η μεταβολή του $-\ln \frac{C}{C_0}$ συναρτήσει του χρόνου (min)



Σχήμα 12: Γραφική παράσταση του $-\ln(C/C_0)$ του H_2O_2 συναρτήσει του χρόνου (min) κατά τη φωτόλυσή του στα 254nm σε αρχική συγκέντρωση $0.005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (ή $170 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$) υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε υδατικό διάλυμα.

Παρατηρούμε ότι οι γραφικές παραστάσεις στο Σχήμα 12 ακολουθούν ευθεία γραμμή άρα υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, η φωτόλυση του

H₂O₂ ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας πρώτης τάξης k_1 υπολογίζεται από τον μέσο όρο των κλίσεων των εξισώσεων των δύο πειραμάτων $k_1 = \frac{(0.0458+0.0400)}{2} = 0.0429 \text{ min}^{-1}$. Στη συνέχεια από τον τύπο της κβαντικής απόδοσης έχουμε:

$$l = \frac{k_1(\lambda)}{2.303 \cdot I_0 \cdot \Phi(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda)} = \frac{0.0429 \text{ min}^{-1}}{2.303 \cdot 4.8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{(\text{L} \cdot \text{min})} \cdot 1.15 \cdot 18.6 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} = 1.81 \text{ cm}$$

Σε αυτό το σημείο παρατηρούμε πως η τιμή της οπτικής διαδρομής που υπολογίστηκε με την μέθοδο της χημικής ακτινομετρίας είναι πολύ κοντά στα πραγματικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά του φωτοχημικού αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, η απόσταση μεταξύ του δοχείου χαλαζία που περιλαμβάνει τη λάμπα UV-C (36mm) και του εσωτερικού τοιχώματος του εξωτερικού δοχείου (63mm) είναι περίπου 13.5mm ή 1.35cm.

Έχοντας υπολογίσει παραπάνω τη σταθερά ταχύτητας της φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine) για διάφορες συγκεντρώσεις, γίνεται ο προσδιορισμός της κβαντικής απόδοσης της ουσίας.

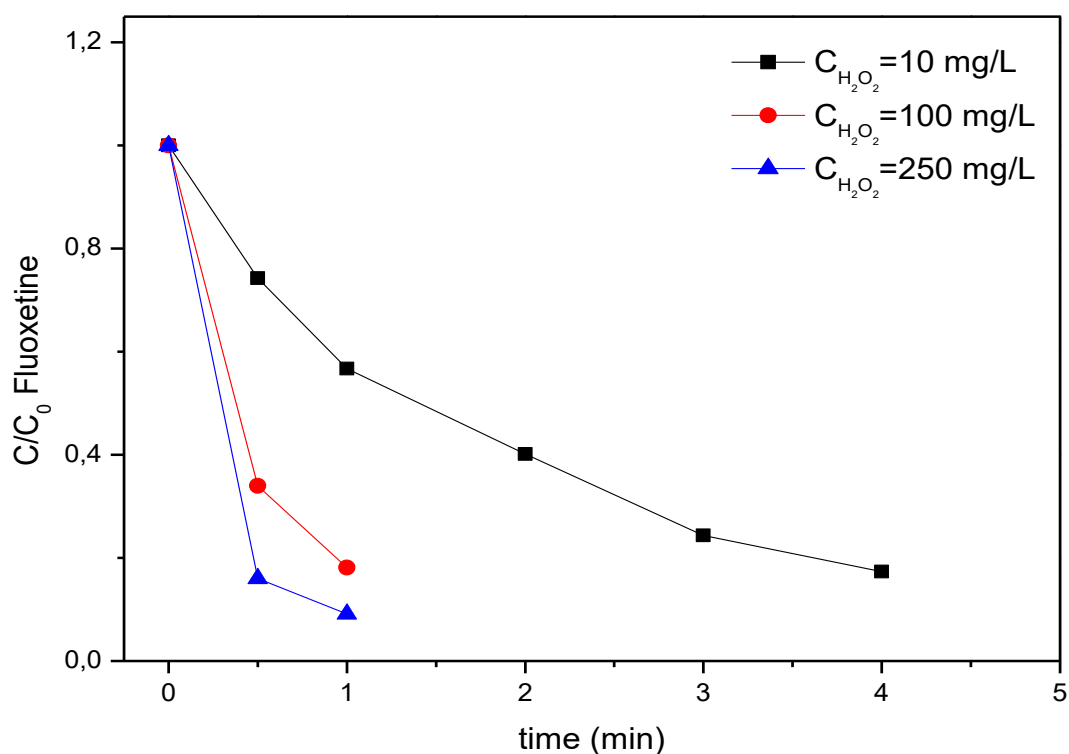
Πίνακας 6: Κβαντικές αποδόσεις για τα επιμέρους πειράματα και αντίστοιχες συγκεντρώσεις

Συγκέντρωση $\left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}\right)$	Συγκέντρωση $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$	Σταθερά ταχύτητας (s^{-1})	Κβαντική απόδοση $\left(\frac{\text{mol}}{\text{einstein}}\right)$
$2.07 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$0.72 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$9.64 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.4152
$7.37 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$2.55 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$1.01 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	0.4348
$16.83 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$5.82 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$8.75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.3771
$26.08 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$9.02 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$1.13 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	0.4870
$32.81 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$11.35 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$1.17 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	0.5042
$41.21 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$14.25 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$8.01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.3452
$56.85 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$19.66 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$7.89 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.3398
$78.49 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$	$27.14 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	$6.59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.2838

Κάνοντας χρήση του τύπου της μέσης τιμής για τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως η κβαντική απόδοση της άμεσης φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine) σε pH=7 είναι $\Phi_{(254nm)}=0.3984$ και φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται αναλογικά από την αρχική συγκέντρωση του αντικαταθλιπτικού.

3.4 Έμμεση φωτόλυση παρουσία H_2O_2

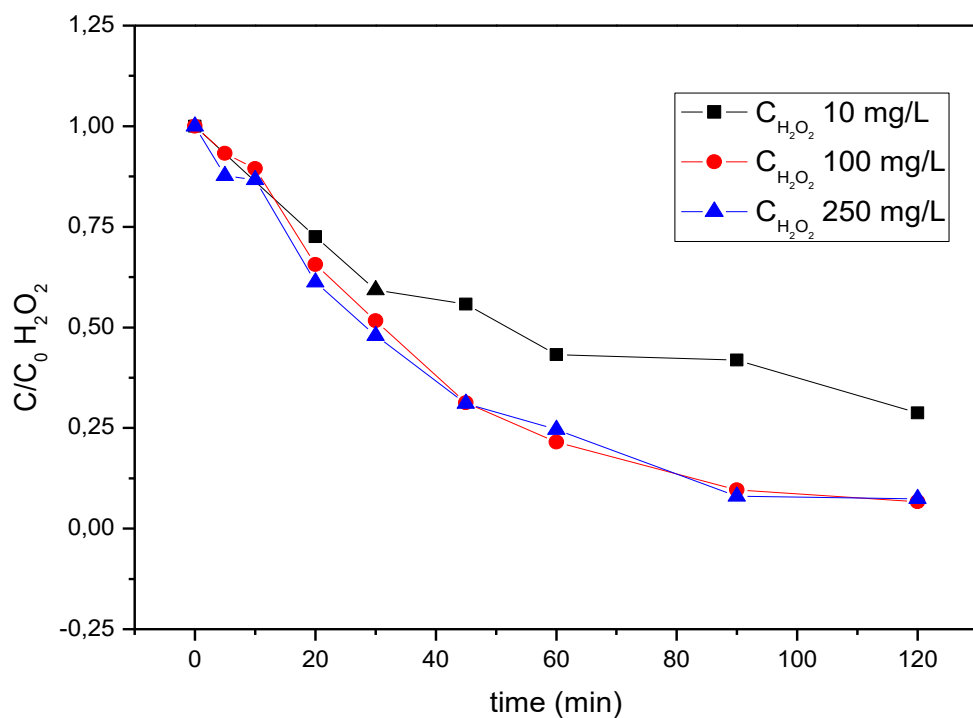
Για τον προσδιορισμό της επίδρασης των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου που δημιουργούνται από την ακτινοβόληση διαλύματος H_2O_2 , πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υδατικά διαλύματα με pH=7, αρχική συγκέντρωση φλουοξετίνης (fluoxetine) $C_0=10 \frac{mg}{L}$ ($28.7 \frac{\mu mol}{L}$) και συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου από $9.86 \frac{mg}{L}$ ($0.29 \frac{mmol}{L}$) μέχρι $248.2 \frac{mg}{L}$ ($7.3 \frac{mmol}{L}$). Η επίδραση της συγκέντρωσης του H_2O_2 στη φωτόλυση της φλουοξετίνης υπό UV-C ακτινοβολία παρουσιάζεται στο Σχήμα 13. Επιπλέον, σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε στο σκοτάδι για τη διαπίστωση της διάσπασης της φλουοξετίνης (fluoxetine) παρουσία H_2O_2 προέκυψε ότι η ουσία δεν αποδομείται χωρίς την παρουσία ακτινοβολίας καθώς η μείωση της συγκέντρωσης ήταν απειροελάχιστη μετά από 2h.



Σχήμα 13: Γραφική παράσταση του C/C_0 της φλουοξετίνης συναρτήσει του χρόνου (min) κατά τη φωτόλυσή της σε αρχική συγκέντρωση $0.03 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας και H_2O_2 σε υδατικό διάλυμα.

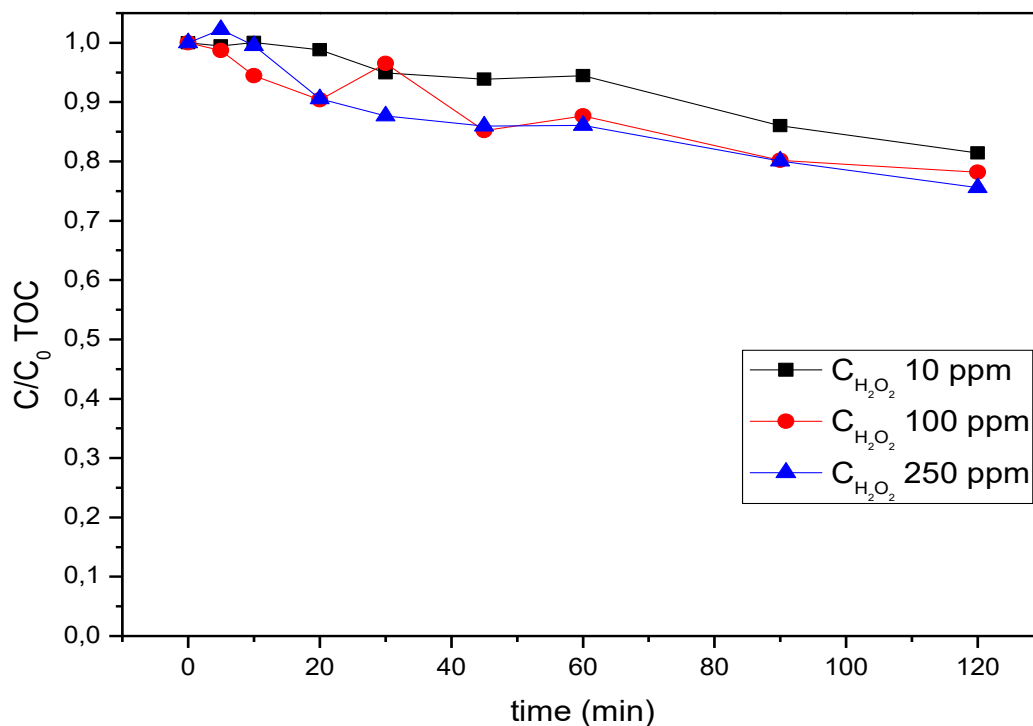
Όπως φαίνεται, η ήδη γρήγορη διεργασία της άμεσης φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine) απουσία H_2O_2 επηρεάζεται αρκετά από την προσθήκη του H_2O_2 . Πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός αποδόμησης κατά τη φωτόλυση της φλουοξετίνης (fluoxetine) επιταχύνεται σημαντικά κυρίως με την προσθήκη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επίσης, φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου από $9.86 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($0.29 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) έως $248.2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$ ($7.3 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) οδηγεί σε ανάλογη αύξηση του ρυθμού αποδόμησης της συγκεκριμένης ουσίας, με πιο γρήγορο ρυθμό στη μεγαλύτερη εξεταζόμενη συγκέντρωση, όπου χαρακτηριστικά η ουσία αποδομείται σε ποσοστό 91% μετά από μόλις 1 min.

Όπως φαίνεται από το επόμενο σχήμα κατά τη διάρκεια της φωτόλυσης υπήρξε ομαλή μείωση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου αναλογικά με το χρόνο.



Σχήμα 14: Γραφική παράσταση του C/C_0 του υπεροξειδίου συναρτήσει του χρόνου (min) κατά τη φωτόλυσή της φλουοξετίνης σε αρχική συγκέντρωση $0.03 \frac{mmol}{L}$ υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας σε υδατικό διάλυμα.

Επιπλέον, για τη διαπίστωση της μείωσης του οργανικού φορτίου των υδατικών διαλυμάτων, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 14.



Σχήμα 14: Γραφική παράσταση του C/C_0 του του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) συναρτήσει του χρόνου (min) κατά τη φωτόλυσή της φλουοξετίνης σε αρχική συγκέντρωση $0.03 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας και H_2O_2 σε υδατικό διάλυμα.

Βλέπουμε ότι η μείωση του TOC είναι αρκετά μικρή, της τάξης του 20% με 25%, χωρίς να φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από την αρχική συγκέντρωση του H_2O_2 ενώ η αποδόμηση της φλουοξετίνης είναι μεγάλη. Αυτό σημαίνει ότι η υπό μελέτη ουσία διασπάται αλλά δεν ανοργανοποιούνται πλήρως τα διαλύματα, γιατί δημιουργούνται άλλες οργανικές ενώσεις, ως παραπροϊόντα.

3.5 Συμπεράσματα - Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

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

- Η διάσπαση της φλουοξετίνης (fluoxetine) σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μέσα στο εύρος τιμών από 2.07-78.49 $\frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ ακολούθησε κινητική 1^{ης} τάξης, που σημαίνει ότι η άμεση φωτόλυση της εν λόγω ουσίας υπό την επίδραση UV-C ακτινοβολίας είναι πρακτικά ανεξάρτητη από την αρχική συγκέντρωσή της, εντός του παραπάνω εύρους τιμών.
- Παρά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας UV-C ως προς τη διάσπαση της φλουοξετίνης (fluoxetine), η διεργασία αυτή δεν φάνηκε να είναι αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) των διαλυμάτων, καθώς η συγκέντρωση του παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων άμεσης φωτόλυσης.
- Η προσθήκη H₂O₂ σε υδατικό διάλυμα φλουοξετίνης (fluoxetine) δεν συμβάλει στην αποδόμησή της καθώς παρατηρήθηκε απειροελάχιστη αποδόμηση μετά από 2h.
- Η προσθήκη H₂O₂ στα υδατικά διαλύματα φλουοξετίνης (fluoxetine) αύξησε τον ρυθμό της φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine) και με τη μέγιστη αρχική του συγκέντρωση (7.3 $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$) επιτεύχθηκε 90.0% αποδόμηση της ουσίας σε 60s.
- Σε όλα τα πειράματα, η συγκέντρωση του H₂O₂ μειωνόταν με τον χρόνο άρα δεν δρούσε ως παρεμποδιστής.
- Η συγκέντρωση του TOC μειώθηκε κατά 10-20 % δηλαδή παρατηρούμε μικρό βαθμό ανοργανοποίησης

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα αναγράφονται παρακάτω:

- Ο προσδιορισμός των παραγόμενων παραπροϊόντων τόσο της άμεσης όσο και της έμμεσης φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine)
- Ο προσδιορισμός της τοξικότητας των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων της φωτόλυσης
- Μελέτη της επίδρασης άλλων παραγόντων όπως το pH ή οι υδατικές μήτρες στη διεργασία της φωτόλυσης της φλουοξετίνης (fluoxetine)

- Χρήση άλλων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης για τη διάσπαση της φλουοξετίνης (fluoxetine), όπως η φωτοκατάλυση ή ακόμα και συνδυασμός διεργασιών.

Βιβλιογραφία

- Beltrán, F.J., Ovejero, G., García-Araya, J.F., Rivast, J. 1995. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 34, 1607–1615. <http://dx.doi.org/10.1021/ie00044a013>
- Boczkaj G., Fernandes A. (2017), Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, *Chemical Engineering Journal*, 320:608-633 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>
- Bolton, J.R., Stefan, M.I. 2002. Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Research on Chemical Intermediates* 28 (7–9), 857–870. <http://dx.doi.org/10.1163/15685670260469474>
- Boxall A.B.A., Johnson P., Smith E.J., Sinclair C.J., Stutt E., Levy L.S. (2006), Uptake of veterinary medicines from soils into plants, *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 54:2288–2297 <https://doi.org/10.1021/jf053041t>
- Braslavsky, S.E., 2007. Glossary of terms used in photochemistry. In: *Pure and Applied Chemistry*, third ed., vol. 79, pp. 293–465. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200779030293>
- Calvert, J.G., Pitts, J.N., 1966. *Photochemistry*, Wiley, New York, USA.
- Ferro G., Fiorentino A., Alferez C. M., Polo-López M.I., Rizzo L., Fernández-Ibáñez P. (2015), Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: effect of solar driven AOPs in the inactivation of a multidrug resistant *E. coli* strain, *Applied Catalysis B: Environmental*, 178:65-73 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.043>

- Gmurek M., Olak-Kucharczyk M., Ledakowicz S. (2017), Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review, Chemical Engineering Journal, 310:437-456 <http://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.014>
- Kay P., Blackwell P., Boxall B.A., 2006. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land. Chemosphere 5, 951-959. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.055>
- Leifer, A., 1988. The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry, American Chemical Society, Washington DC, USA.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Sci. Total Environ. 473–474, 619–641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., Bonnel, C., 1990. Use of UV radiation in water treatment: Measurements of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. Water Res. 24, 157–168. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90098-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(90)90098-Q)
- Oturan, M.A., Aaron, J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 44, 2577–2641. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Parsons, S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK

- Serway, R.A., Moses, C.J., Moyer, C.A., 2005. Modern Physics, 3rd Edition, Brooks/Cole-Thomson Learning, Belmont, CA, USA.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., 2012. Review of photochemical reaction constants of organic micro-pollutants required for UV advanced oxidation processes in water. Water Research 46 (2012) 2815-2827.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>
- Zepp, R.G., 1978. Quantum yields for reaction of pollutants in dilute aqueous solution. Environmental Science and Technology 12 (3), 327–329.
<http://dx.doi.org/10.1021/es60139a010>