



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση παρουσία
οξειδωτικών αντιδραστηρίων

Διπλωματική Εργασία
Αγγελής Παναγιώτης



Εξεταστική επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης

Επικ. Καθηγητής Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Αναπληρωτής Δρ. Τυροβολά Κωνσταντίνα

Χανιά, 2020

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	5
Περίληψη.....	6
Abstract.....	7
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
A.1 Εισαγωγή.....	8
A.2 Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης.....	8
A.3 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση.....	10
A.4 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	11
A.5 Ρίζες υδροξυλίου HO [•]	14
A.5 Ημιαγωγοί καταλύτες - TiO ₂	15
A.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση.....	16
A.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης.....	19
A.8 Υπερθειικό νάτριο στις προηγμένες διεργασίες οξειδωσης.....	20
A.9 Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες.....	21
A.10 Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και το νερό.....	22
A.11 Προέλευση των φαρμακευτικών ουσιών.....	23
A.12 Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον.....	25
A.13 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών.....	27
A.14 Ακυκλοβίρη (Acyclovir).....	29
A.15 Ακυκλοβίρη στο περιβάλλον.....	32
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	33
B.1 Υλικά.....	33
B.2 Πειραματικός εξοπλισμός.....	33
B.3 Πειραματική διαδικασία.....	37
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	38
Γ.1 Φάσμα απορρόφησης της ακυκλοβίρης σε διάφορες τιμές pH.....	38
Γ.2 Φωτόλυση υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A.....	39
Γ.3 Προσρόφηση ακυκλοβίρης παρουσία καταλύτη TiO ₂	39
Γ.4 Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV-A και καταλύτη TiO ₂ – Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης.....	40
Γ.5 Φωτόλυση 2-νιτροβενζαλδεϋδης – Υπολογισμός ρυθμού ροής φωτονίων.....	43
Γ.6 Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV-A και καταλύτη TiO ₂ – Επίδραση έντασης ακτινοβολίας.....	44
Γ.7 Φωτόλυση με ακτινοβολία UV-A και Na ₂ S ₂ O ₈	47

Γ.8 Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV-A και καταλύτη TiO_2 - επίδραση συγκέντρωσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	48
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	51
Βιβλιογραφία.....	52

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας Α. 1: Δυναμικό οξειδωσης διάφορων οξειδωτικών μέσων	14
--	----

Πίνακας Γ. 1: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσής της. Πειραματικές συνθήκες $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$, UPW.....	41
---	----

Πίνακας Γ. 2: Ρυθμός ροής φωτονίων συναρτήσει του αριθμού λαμπών UV-A. Πειραματικές συνθήκες $[2\text{NB}] = 500\text{mg/L}$, UPW.....	43
--	----

Πίνακας Γ. 3: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει του ρυθμού ροής φωτονίων. Πειραματικές συνθήκες $[\text{ACV}] = 50\mu\text{M/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5,5$, UPW.	45
---	----

Πίνακας Γ. 4: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS. Πειραματικές συνθήκες $[\text{ACV}] = 50\mu\text{M/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5,5$, UPW.....	49
---	----

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα Α. 1: Φαρμακευτικά σκευάσματα τα οποία περιέχουν τη φαρμακευτική ουσία ακυκλοβίρη	31
---	----

Εικόνα Β. 1: Φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων BLB 368 του οίκου Sylvania.....	34
--	----

Εικόνα Β. 2: Υγρός χρωματογράφος τύπου Walters Alliance 2996.....	35
--	----

Εικόνα Β. 3: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα.....	36
--	----

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα Α. 1: Σχηματική απεικόνιση της φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης, ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-) (Parsons, 2004).....	11
--	----

Σχήμα Α. 2: Διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (Parsons, 2004).....	12
--	----

Σχήμα Α. 3: Συντακτικός τύπος υπερθειικού νατρίου (Sodium persulfate ή PS).	20
---	----

Σχήμα Α. 4: Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στη φάση I και στην φάση II (Daughton and Ternes, 1999).....	22
--	----

Σχήμα Α. 5: Προβλεπόμενες διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).	25
--	----

Σχήμα Α. 6: Προβλεπόμενες διαδρομές των κτηνιατρικών φαρμάκων στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).	26
Σχήμα Α. 7: Συντακτικός τύπος ακυκλοβίρης (acyclovir, ACV).	29
Σχήμα Α. 8: Μηχανισμός δράσης της ακυκλοβίρης.	30
Σχήμα Γ. 1: Φάσματα απορρόφησης της ακυκλοβίρης σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα διαφόρων τιμών pH.	38
Σχήμα Γ. 2: Φωτόλυση διαλύματος ακυκλοβίρης συγκέντρωσης [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$ (11,25 mg/L), UPW και pH=5,5. Ολικός οργανικός άνθρακας των δειγμάτων της φωτόλυσης ακυκλοβίρης.	39
Σχήμα Γ. 3: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ακυκλοβίρης στην φωτοκαταλυτική της διάσπασή. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,4, 4 lamps και [ACV] = 46,98 $\mu\text{mol/L}$, 9,14 $\mu\text{mol/L}$, 4,94 $\mu\text{mol/L}$	40
Σχήμα Γ. 4: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσής της. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,4 και [ACV] = 46,98 $\mu\text{mol/L}$, 9,14 $\mu\text{mol/L}$, 4,94 $\mu\text{mol/L}$	41
Σχήμα Γ. 5: Μεταβολή συγκέντρωσης TOC στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,4 και [ACV] = 46,98 $\mu\text{M/L}$, 9,14 $\mu\text{M/L}$, 4,94 $\mu\text{M/L}$	42
Σχήμα Γ. 6: Φωτόλυση 2-νιτροβενζαλεϋδης. Πειραματικές συνθήκες: [2NB] = 500mg/L, lamps 1,2,4,8.	43
Σχήμα Γ. 7: Επίδραση έντασης ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250\text{ mg/L}$, pH = 5,5, $q_{n,p} = 1,36 \cdot 10^{-6}$, $6,83 \cdot 10^{-7}$, $4,10 \cdot 10^{-7}$, $1,86 \cdot 10^{-7}$ $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$	44
Σχήμα Γ. 8: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει του ρυθμού ροής φωτονίων. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,5, $q_{n,p} = 1,36 \cdot 10^{-6}$, $6,83 \cdot 10^{-7}$, $4,10 \cdot 10^{-7}$, $1,86 \cdot 10^{-7}$ $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$	45
Σχήμα Γ. 9: Σχέση ταχύτητας αντίδρασης – ροής ακτινοβολίας.	46
Σχήμα Γ. 10: Μεταβολή συγκέντρωσης TOC στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,5, $q_{n,p} = 1,36 \cdot 10^{-6}$, $6,83 \cdot 10^{-7}$, $4,10 \cdot 10^{-7}$, $1,86 \cdot 10^{-7}$ $\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$	46
Σχήμα Γ. 11: Επίδραση PS στην φωτόλυση ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, [PS] = 1 mmol/L, pH = 5,5, 4 lamps.	47
Σχήμα Γ. 12: Επίδραση συγκέντρωσης PS στην φωτοκατάλυση ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250\text{ mg/L}$, pH = 5,4, 4 lamps και [PS] = 0,1 mmol/L, 1 mmol/L, 10 mmol/L.	48
Σχήμα Γ. 13: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,4 και [PS] = 0,1 mmol/L, 1 mmol/L, 10 mmol/L.	49
Σχήμα Γ. 14: Μεταβολή συγκέντρωσης TOC στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, pH = 5,4, 4 lamps και [PS] = 0,1 mmol/L, 1 mmol/L, 10 mmol/L.	50

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης από τον Οκτώβριο έως και τον Δεκέμβριο του 2017 στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Χημείας.

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

Ένα μεγάλο ευχαριστώ προς τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Γεντεκάκη, την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή και την Δρ. Κωνσταντία Τυροβολά για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ακόμα ένα ευχαριστώ προς την υπεύθυνη του εργαστηρίου Κωνσταντίνα Τυροβολά, η οποία ενδιαφέρθηκε προσωπικά για το θέμα από την αρχή μέχρι το τέλος, συμβάλλοντας με υποδείξεις και κάθε τύπου υποστήριξη.

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

Περίληψη

Το νερό αποτελεί το βασικότερο στοιχείο για την ανάπτυξη και τη διατήρηση ζωής στον πλανήτη. Ωστόσο, τις τελευταίες δεκαετίες, το νερό επιβαρύνεται ανελλιπώς με οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Συνεπώς, πέραν της σωστής διαχείρισης των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων, η επεξεργασία και η επαναχρησιμοποίηση του, καθίστανται απαραίτητες ενέργειες για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος.

Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων έχει βρεθεί πως είναι αναποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση διαφόρων βλαβερών, τοξικών ή μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών. Αυτό καθιστά επιτακτική ανάγκη την εφαρμογή προηγμένων μεθόδων επεξεργασίας, ικανών να απομακρύνουν τους παραπάνω ρύπους.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ουσίας ακυκλοβίρης (acyclovir) σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A, και χρήση διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλυτικού μέσου.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν χωρίζονται σε τρεις ομάδες. Στην πρώτη ομάδα έγινε μια προσπάθεια να εξακριβώσουμε την επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης της ακυκλοβίρης στην διάσπασή της. Στην δεύτερη ομάδα ερευνήθηκε η επιρροή της έντασης της ακτινοβολίας στη διάσπαση της ουσίας. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης υπερθειικό νάτριο (sodium persulfate) στην διάσπαση της ακυκλοβίρης.

Abstract

Water is the key element for the development and maintenance of life on the planet. However, in recent decades, water has consistently been burdened with organic and inorganic pollutants. Therefore, in addition to the proper management of existing stocks, its treatment and reuse become necessary actions to protect public health and the environment.

Conventional water and wastewater treatment methods have been found to be ineffective in removing various harmful, toxic or non-biodegradable organic substances. This makes it imperative to apply advanced treatment methods capable of removing the above pollutants.

The purpose of this thesis is to study the photocatalytic degradation of acyclovir in aqueous solutions under the influence of UV-A radiation, and the use of titanium dioxide (TiO_2) as a photocatalytic medium.

The experiments conducted were divided into three groups. In the first group, an attempt was made to determine the effect of the initial concentration of acyclovir on its degradation. The second group investigated the effect of radiation intensity. Finally, the effect of the addition of sodium persulfate on the degradation of acyclovir was studied.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1 Εισαγωγή

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

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

A.2 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

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

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

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

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

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

Αντίστοιχα τα μειονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):

- Ακριβά αντιδραστήρια ανά περιπτώσεις.
- Υψηλό κόστος λόγω χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Η παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων καθώς και άλλων συστατικών στα φυσικά νερά, καθώς αυτά αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μια χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά

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

A.3 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι η ενεργοποίηση ενός καταλύτη υπό την επίδραση ακτινοβολίας η οποία βρίσκεται συνήθως στην υπεριώδη ή στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (Mills and Le Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται.

Στη φωτοκατάλυση, στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών της εφαρμογών, λαμβάνει χώρα σχηματισμός διαφόρων οξειδωτικών ενδιάμεσων (κυρίως ριζών υδροξυλίου, HO^\bullet) σε ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ενός ημιαγωγού), ο οποίος ενεργοποιείται είτε από υπεριώδη (UV-A) είτε από ορατή ακτινοβολία. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτο-ηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Ο κάθε κόκκος ημιαγωγού (συνήθως TiO_2 ή ZnO) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικρο-φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, καθώς και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλείται ενεργοποίηση του καταλύτη υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

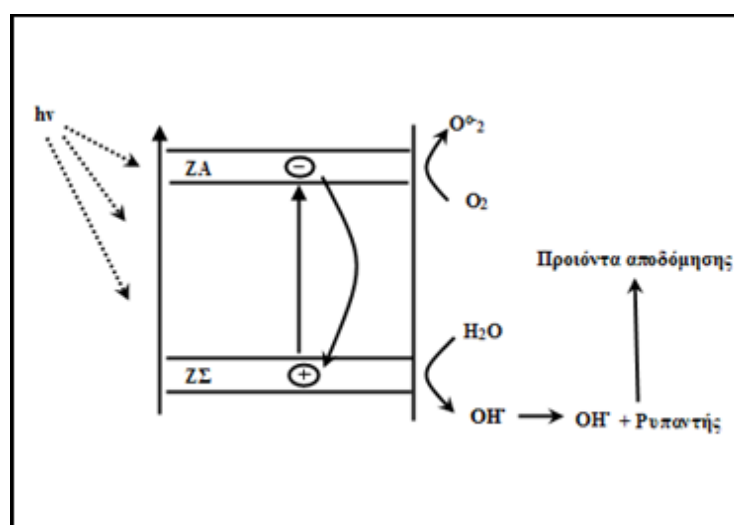
Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης δηλαδή τη δυνατότητα αυτοκαθαρισμού με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός (Gaya and Abdullah, 2008). Η παρουσία του καταλύτη επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους τη διάσπαση των οργανικών ρύπων (Mills and Le Hunte, 1997).

A.4 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

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

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

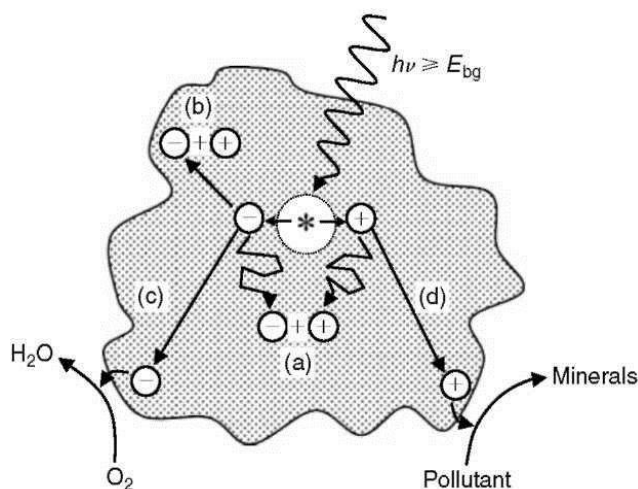
Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($h\nu \geq E_g$) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού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



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

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

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



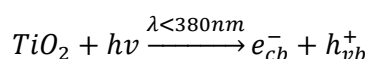
Σχήμα Α. 2: Διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (Parsons, 2004).

Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν:

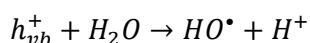
- Επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του καταλύτη
- Επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη
- Αναγωγή του οξυγόνου από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη
- Οξείδωση των ρύπων από τις οπές της ζώνης σθένους, η οποία επίσης λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγεί προς την πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων

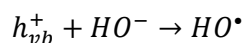
Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος καταλύτης είναι το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 . Στην περίπτωση αυτή, οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα είναι οι εξής (Parsons, 2004):

Ακτινοβολήση καταλύτη TiO_2 και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:

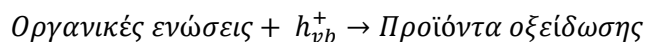


Οι οπές στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (h^+) έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης και οξειδώνουν είτε τα μόρια του νερού είτε τα ανιόντα υδροξυλίου HO^- σε αλκαλικό περιβάλλον, προς ρίζες υδροξυλίου HO^\bullet σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

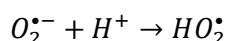
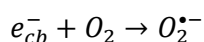




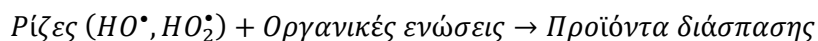
Επιπλέον, οι οπές (h^{+}) οξειδώνουν άμεσα τις οργανικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται διαλυμένες στην υδατική φάση οδηγώντας μέσω ενδιάμεσων προϊόντων οξείδωσης, σε τελικά προϊόντα οξείδωσης, όπως είναι το CO_2 , το H_2O και άλλα ανόργανα ιόντα:



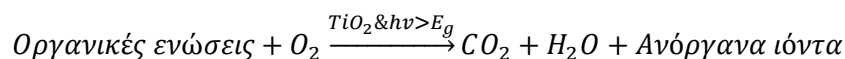
Επίσης, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη (e^{-}) ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ρίζες υπεροξειδίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



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



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



A.5 Ρίζες υδροξυλίου HO[•]

Όπως αναφερθήκαμε και παραπάνω, οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης βασίζονται στην παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών μέσων και συγκεκριμένα ελεύθερων ριζών, κυρίως υδροξυλίου (HO[•]). Επιλέγεται συνήθως η παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου λόγω του υψηλού δυναμικού οξείδωσης (2,80 V) το οποίο τις καθιστά το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, όπως παρουσιάζει και ο Πίνακας A.1 παρακάτω (Parsons, 2004).

Πίνακας A. 1: Δυναμικό οξείδωσης διάφορων οξειδωτικών μέσων

Οξειδωτικό μέσο	Δυναμικό Οξείδωσης (Volt)
Φθόριο	3,03
Ρίζες υδροξυλίου	2,80
Ατομικό Οξυγόνο	2,42
Όζον	2,07
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	1,78
Ρίζες υπεροξειδίου	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα	1,68
Υποβρωμικό οξύ	1,59
Διοξειδίο του χλωρίου	1,57
Υποχλωριώδες οξύ	1,49
Χλώριο	1,36

Τα κύρια χαρακτηριστικά των ριζών υδροξυλίου είναι ότι έχουν μικρό χρόνο ζωής, η διαδικασία παραγωγής τους είναι απλή, είναι πολύ ισχυρά οξειδωτικά, παρουσιάζουν ηλεκτροφιλική συμπεριφορά, υπάρχουν σε αφθονία στη φύση, οξειδώνουν πολλές οργανικές ενώσεις και έχουν την τάση να αντιδρούν μη εκλεκτικά με την πλειοψηφία των οργανικών, ακόμα και με αυτούς που χαρακτηρίζονται αρκετά σταθεροί ως προς τη χημική οξείδωσή τους (Parsons, 2004, Bockzaj et al., 2017). Η σταθερά ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου με τους διάφορους οργανικούς ρύπους κυμαίνεται από 10^6 έως $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των δραστικών ριζών, του οξυγόνου και του οργανικού ρύπου. Η συγκέντρωση των δραστικών ριζών επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία ιόντων, το είδος του ρυπαντή όπως και η παρουσία αναστολέων οι οποίοι καταναλώνουν τις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου (Parsons, 2004). Οι αναστολείς μπορεί να είναι οργανικές ενώσεις ή ανόργανα ιόντα. Αυτοί οι αναστολείς ή άλλοι παράγοντες όπως η πολυπλοκότητα της υδατικής μήτρας, το είδος και η συγκέντρωση του ρυπαντή, των οξειδωτικών και των καταλυτών και η διαμόρφωση του αντιδραστήρα παίζουν σημαντικό ρόλο στους ρυθμούς αποδόμησης και στην αποδοτικότητα της εκάστοτε διεργασίας οξείδωσης (Bockzaj et al., 2017)

Ανεξάρτητα από το είδος του οξειδωτικού μέσου, η οξείδωση στοχεύει στην ανοργανοποίηση των ρυπαντών, δηλαδή στη μετατροπή των οργανικών ρύπων σε απλά, σχετικά ακίνδυνα ανόργανα μόρια. Αυτό σημαίνει ότι στοχεύει στην μετατροπή (Parsons, 2004).

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

A.5 Ημιαγωγοί καταλύτες - TiO_2

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

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

Επιπλέον, μελέτες οι οποίες έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διαφόρων φωτοκαταλυτικών έδειξαν ότι το TiO_2 παρουσιάζει, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό. Παρόλα αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρακτική εφαρμογή της διεργασίας (Chong et al., 2010). Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων έχουν προταθεί διάφορες λύσεις, όπως η ακινητοποίηση του καταλύτη σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη (Chong et al., 2010, Dong et al., 2015), καθώς και ο διαχωρισμός του καταλύτη από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση με τη χρήση κατάλληλων μεμβρανών (Leong et al., 2014). Η επίλυση των πρακτικών αυτών ζητημάτων τα οποία περιορίζουν την πρακτική εφαρμογή της τεχνικής της φωτοκατάλυσης στην επεξεργασία του νερού και υγρών αποβλήτων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πεδίο εντατικής έρευνας τα τελευταία χρόνια (Dong et al., 2015).

A.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση είναι περίπλοκη διαδικασία καθώς πολλοί παράγοντες επιδρούν στην αποτελεσματικότητά της.

1. Συγκέντρωση του καταλύτη

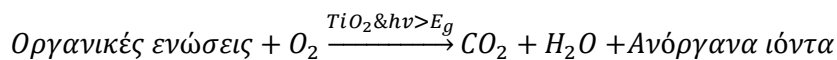
Η βιβλιογραφία είναι πλούσια σε μελέτες οι οποίες ασχολούνται με την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην απόδοση της διεργασίας. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια μέγιστη τιμή, προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητας της διεργασίας φωτοκατάλυσης (Chong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

2. Συγκέντρωση και τύπος ρύπου

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

3. Διαλυμένο Οξυγόνο

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



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

4. Εξάρτηση από το pH του διαλύματος

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειάς του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point change – ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου (Chong et al., 2010). Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός διάσπασής του, θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Επίσης, πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από τη διάσπαση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων διάσπασης με μεταβολή του pH του διαλύματος (Chong et al., 2010).

5. Επίδραση τη θερμοκρασίας

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

6. Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 380 nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Chong et al., 2010, Herrmann, 2010).

7. Τύπος του αντιδραστήρα

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

8. Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος

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

9. Ένταση της ακτινοβολίας

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

10. Παρουσία ιόντων

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

A.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

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

1. Η καταστροφή οργανικών μορίων: Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
2. Χαμηλό κόστος: Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησής του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους.
3. Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.
4. Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
5. Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
6. Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
7. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
8. Η διεργασία της φωτοκατάλυσης λαμβάνει χώρα σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος.
9. Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων.
10. Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου.
11. Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση: Η δράση των ριζών υδροξυλίου, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.

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

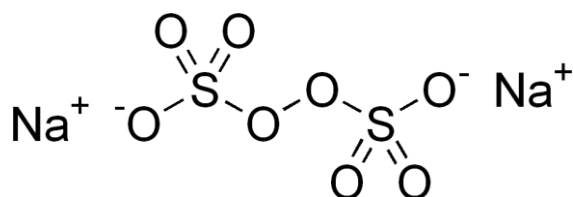
1. Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης διασπώνται πιο γρήγορα.
2. Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται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

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται πολύ έντονες προσπάθειες να αντιμετωπιστούν όλα τα μειονεκτήματα της τεχνική, ώστε να καταστεί εφικτή η εφαρμογή της σε μεγάλη κλίμακα (Dong

et al., 2015). Τα αποτελέσματα έως τώρα είναι αρκετά υποσχόμενα και η περαιτέρω έρευνα στον τομέα αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη (Dong et al., 2015).

A.8 Υπερθειικό νάτριο στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Η ουσία υπερθειικό νάτριο (Sodium persulfate ή sodium peroxydisulfate ή PS) (Σχήμα A.3, CAS Number 7775-27-1, μοριακός τύπος: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, μοριακό βάρος: 238,10 g/mol) είναι ένα λευκό κρυσταλλένιο στερεό, πολύ ερεθιστικό για το δέρμα και τα μάτια, μπορεί να είναι τοξικό λόγω της απορρόφησης του δέρματος. Χρησιμοποιείται ως λευκαντικό.



Σχήμα A. 3: Συντακτικός τύπος υπερθειικού νατρίου (Sodium persulfate ή PS).

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, ο τομέας των προηγμένων διαδικασιών οξείδωσης έχει κάνει σημαντική έρευνα στον τομέα των θειικών ριζών ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) οι οποίες συνήθως προέρχονται είτε από το υπερθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sodium Persulfate ή PS) είτε από το υπεροξυμονοθειικό κάλιο (Potassium Peroxymonosulfate ή PMS). Παρόλο που το PMS αποτελεί ένα σημαντικό τομέα έρευνας δεν χρησιμοποιείται σχεδόν καθόλου καθώς περιέχει “νεκρά” θειικά άλατα στη δομή του τα οποία δεν μπορούν να ενεργοποιηθούν. Από την άλλη το PS χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά καθώς σαν άλας νατρίου είναι πολύ σταθερό και ευδιάλυτο στο νερό, ιδιότητες επιθυμητές για πρακτικές εφαρμογές (Ike et al., 2018).

Ο λόγος που εξετάζουμε τις θειικές ρίζες είναι το υψηλό δυναμικό οξείδωσης τους 2,5-3,1 V, το οποίο κυμαίνεται ανάλογα με τον τρόπο ενεργοποίησης και όπως παρατηρούμε σε κάποιες περιπτώσεις είναι μεγαλύτερο από αυτό των ριζών υδροξυλίου (2,8 V). Επίσης οι θειικές ρίζες έχουν υψηλότερη εκλεκτικότητα και μακρύτερο χρόνο ημιζωής από τις ρίζες υδροξυλίου. Συνεπώς, οι θειικές ρίζες περιμένουμε να μας δώσουν αντίστοιχα ή και καλύτερα αποτελέσματα από τις ρίζες υδροξυλίου (Wang J. and Wang S., 2018).

Ωστόσο, σε θερμοκρασία δωματίου και χωρίς τη προσθήκη καταλύτη, οι οξειδωτικές αντιδράσεις του PS είναι συνήθως αργές. Η ενεργοποίηση του PS, η οποία συνεπάγεται με την ομολυτική διάσπαση του διπλού δεσμού οξυγόνου, παράγει τις εξαιρετικά οξειδωτικές θειικές ρίζες. Οι μέθοδοι με τις οποίες ενεργοποιείται το PS είναι οι εξής: Θερμότητα (θερμόλυση), UV ακτινοβολία (φωτόλυση), ιονίζουσα ακτινοβολία (ραδιόλυση) ή χημική μεταφορά ηλεκτρονίων (κατάλυση). (Ike et al., 2018).

Μια άλλη μέθοδος ενεργοποίησης του PS είναι η φωτοκατάλυση με TiO_2 για την παραγωγή ηλεκτρονίων ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e_{cb}^- \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$) όπου έχει παρατηρηθεί, ότι κάτω από όξινες συνθήκες λόγω διαφοράς φόρτισης, το PS προσροφάτε στην επιφάνεια του καταλύτη εξυπηρετώντας ως παγίδα ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο, η επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων μειώνεται με συνέπεια να αυξάνεται η αποδοτικότητα της ανοργανοποίησης του ρυπαντή. Οι ακτινοβολίες ορατού φωτός και UV έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρονίων από TiO_2 για την ενεργοποίηση

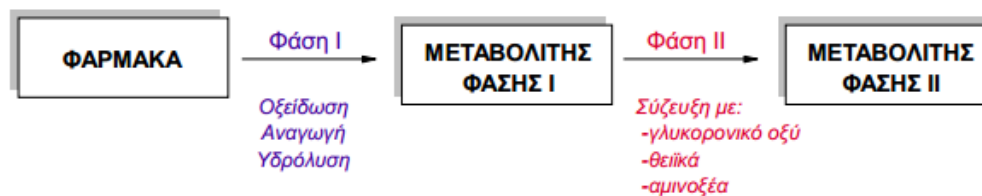
του PS αλλά η UV έχει αναγνωρισθεί ως η πιο επιτυχής μέθοδος ($S_2O_8^{2-} + \text{Heat or UV} \rightarrow SO_4^{\bullet-}$) (Ike et al., 2018).

A.9 Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες

Όπως είναι γνωστό, οι φαρμακευτικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάγνωση, τη θεραπεία και την πρόληψη ασθενειών και είναι πολύ σημαντικές για την καλύτερη διαβίωση του ανθρώπου (Kummerer, 2008). Με την βοήθεια των φαρμάκων, η ανθρωπότητα κατάφερε να αυξήσει τον μέσο όρο ζωής, καθώς αντιμετώπισε ασθένειες οι οποίες πριν την ανάπτυξη της φαρμακευτικής θα οδηγούσαν στον θάνατο. Επίσης συνέβαλαν στην βελτίωση της ποιότητας ζωής καθώς αντιμετώπισε και χειρίστηκε καλύτερα διάφορα προβλήματα υγείας.

Οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις είναι πολύπλοκα μόρια με διαφορετικές λειτουργίες, φυσικοχημικές και βιολογικές. Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται λόγω της περισσότερο ή λιγότερο ειδικής βιολογικής δραστηριότητάς τους. Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται τυπικά από 300 έως 1000 g/mol. Σε υδατικά διαλύματα, τα μόρια των φαρμακευτικών ουσιών μπορούν να είναι ουδέτερα, κατιονικά, ανιονικά ή αμφιπολικά. Μπορούν επίσης να έχουν βασικές ή όξινες χαρακτηριστικές ομάδες. Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται ανάλογα με την επίδραση που έχουν αλλά και σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση. Συνήθως, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα απολυμαντικά μέσα ταξινομούνται σύμφωνα με το σκοπό της θεραπείας τους (π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντι-ιικά, αντιφλεγμονώδης ουσίες, αντισταμινικά κ.α.). Η ταξινόμησή τους ανάλογα με τη χημική τους δομή χρησιμοποιείται κυρίως για τις υπο-ομάδες ενεργών ουσιών όπως είναι οι β-λακτάμες, οι κεφαλοσπορίνες, οι πενικιλίνες ή οι κινολόνες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, μερικές από τις ενώσεις μπορούν να αντιμετωπίζονται και ως ομάδες και η μία ή η άλλη ένωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενικό παράδειγμα για αυτή την ομάδα. Μια στενά σχετιζόμενη χημική δομή μπορεί να συνοδεύεται από ένα πανομοιότυπο ή τουλάχιστον ένα παρόμοιο τρόπο δράσης, όπως για παράδειγμα τα αντιβιοτικά. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει πάντοτε. Με άλλα λόγια, η σύγκριση των περισσότερων δραστικών φαρμακευτικών ουσιών είναι αρκετά πολύπλοκη (Kummerer, 2008). Επιπλέον, είναι δυνατό χρωστικές ουσίες και βαφές να είναι συστατικά του φαρμάκου τα οποία όμως είναι ίσης σημασίας για το περιβάλλον.

Οι φαρμακευτικές ουσίες μετά τη χορήγησή τους, απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις (Kummerer, 2008). Ο μεταβολισμός αυτός τροποποιεί τη χημική δομή των δραστικών μορίων τους, κάτι το οποίο οδηγεί σε μία αλλαγή τόσο στις φυσικοχημικές όσο και στις φαρμακευτικές τους ιδιότητες. Ο μεταβολισμός μπορεί να μειώσει την δραστηριότητά τους ή να ενισχύσει την διαλυτότητά τους στο νερό. Ωστόσο, ο μεταβολισμός συνήθως δεν είναι πλήρης. Τα ποσοστά απέκκρισης κυμαίνονται από 0% έως 100%. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προϊόντα μέσω της φάσης I ή μέσω της φάσης II (Σχήμα A.4) πριν αποβληθούν από τον οργανισμό με την βοήθεια των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον (Daughton and Ternes, 1999).



Σχήμα Α. 4: Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στη φάση I και στην φάση II (Daughton and Ternes, 1999).

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

A.10 Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και το νερό

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

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

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

Τα περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι επαρκώς ανθεκτικά, ώστε να διατηρούν τη χημική του δομή αρκετό χρόνο προκειμένου να εκτελέσουν το θεραπευτικό τους έργο και αυτό σε συνδυασμό με τη συνεχή εισροή τους, τους επιτρέπει να παραμένουν στο περιβάλλον για σημαντικό χρονικό διάστημα έχοντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα.

Οι παραπάνω λόγοι, προβάλλουν άμεσα και επιτακτικά την ανάγκη για τη μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες του βιολογικού καθαρισμού, όσο και στα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, για να γίνει δυνατή η πρόβλεψη της τελικής συγκέντρωσής τους στα προαναφερθέντα συστήματα και κατ' επέκταση της επικινδυνότητάς τους σε αυτά. Ως αποτέλεσμα της ευρύτατης διασποράς τους και του μεγάλου όγκου χρήσης τους, οι φαρμακευτικές ουσίες απαντώνται με μεγάλη συχνότητα, αν και βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως μg/L, στο υδατικό περιβάλλον, όπως έχει επιβεβαιωθεί σε πάρα πολλές πρόσφατες μελέτες (Ternes, 1998, Hirsch et al., 1999, Heberer, 2002, Kolpin et al., 2002, Fatta-Kassinos et al., 2011, Velricchi et al., 2012, Michael et al., 2013, Rivera-Utrilla et al., 2013, Li, 2014, Petrie et al., 2015).

A.11 Προέλευση των φαρμακευτικών ουσιών

Νοσοκομεία

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

Βιομηχανίες παραγωγής αντιβιοτικών

Κάθε χρόνο, περισσότεροι από 150 χιλιάδες τόνοι αντιβιοτικών παράγονται στην Κίνα για την κάλυψη των παγκόσμιων αναγκών. Ως συνέπεια, παράγονται 1,3 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων που περιλαμβάνουν πληθώρα αντιβιοτικών. Για πολλά χρόνια, αυτά τα απόβλητα χρησιμοποιούνταν ευρέως ως εδαφοβελτιωτικά στις αγροτικές καλλιέργειες αλλά και ως πρόσθετα τροφίμων στις βιομηχανίες πουλερικών, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της αντοχής των μικροοργανισμών σε ποικιλία αντιβιοτικών μέσω της αντιβιοτικής ρύπανσης. Έτσι από το 2008 και μετά, τα απόβλητα των φαρμακευτικών βιομηχανιών έχουν συμπεριληφθεί στη λίστα των επικίνδυνων αποβλήτων και η

ασφαλής χρήση ή διάθεσή τους ορίζεται από αυστηρούς κανονισμούς (Cai et al., 2017, Zhang et al., 2017).

Κτηνοτροφία

Η συνολική ποσότητα των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται στην κτηνοτροφία δεν είναι γνωστή. Η χορήγηση των αντιβιοτικών στα ζώα γίνεται όχι μόνο ως μέσο πρόληψης ή θεραπείας, αλλά καθορίζεται και από τις σύγχρονες μεθόδους κτηνοτροφίας και πάχυνσης ζώων. Σε μερικές χώρες, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται για την προώθηση της ανάπτυξης των ζώων, καθώς θεωρείται ότι μικρές δόσεις αντιβιοτικών στις ζωτροφές βελτιώνουν την ποιότητα του προϊόντος. Ακόμα όμως και αυτή η μικρή δοσολογία αντιβιοτικών σχετίζεται με την επιλεκτική ανοχή των παθογόνων βακτηρίων. Στην Ε.Ε. και σε κάποιες άλλες χώρες, όπως η Σουηδία και η Ελβετία, η χρήση των αντιβιοτικών για την προώθηση της ανάπτυξης στην κτηνοτροφία έχει απαγορευτεί τα τελευταία χρόνια (Kummerer part I, 2009).

Αγροκαλλιέργειες

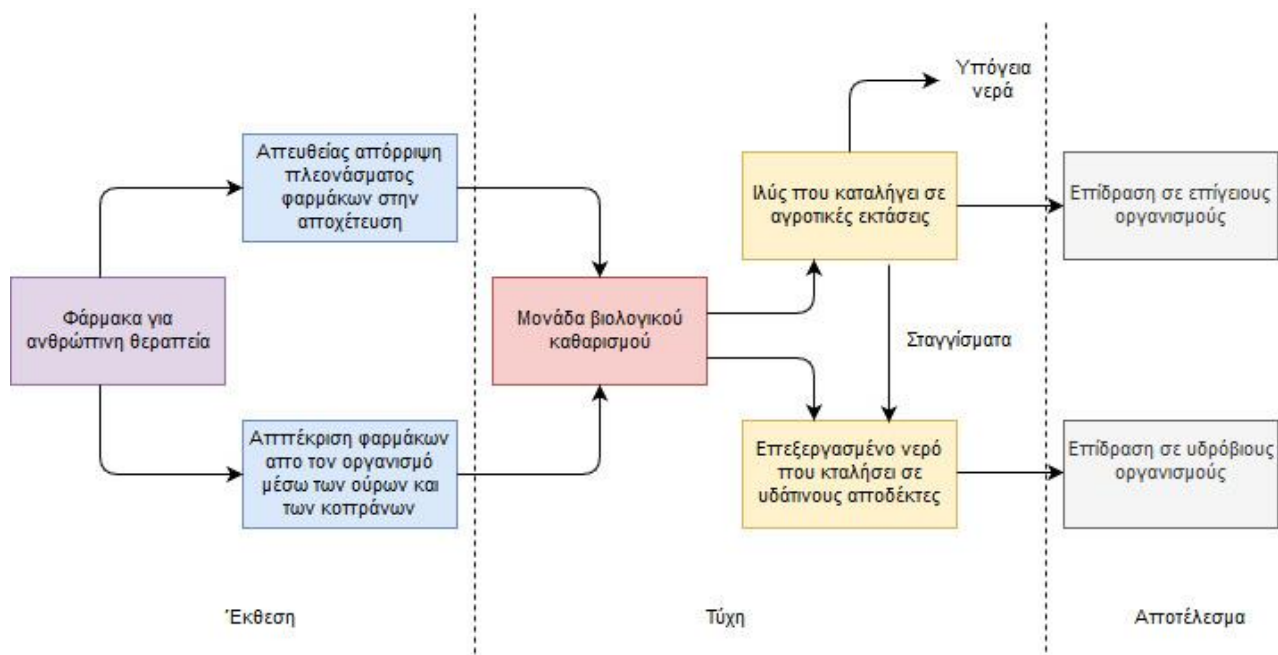
Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται από το 1950 για τον έλεγχο συγκεκριμένων βακτηριακών ασθενειών σε υψηλής αξίας φρούτα και λαχανικά. Για την κατάλληλη επιλογή του αντιβιοτικού για τον έλεγχο μόλυνσης λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω παράμετροι: η αντιβιοτική ουσία να είναι ενεργή στην επιφάνεια ή στο εσωτερικού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

Υδατοκαλλιέργειες

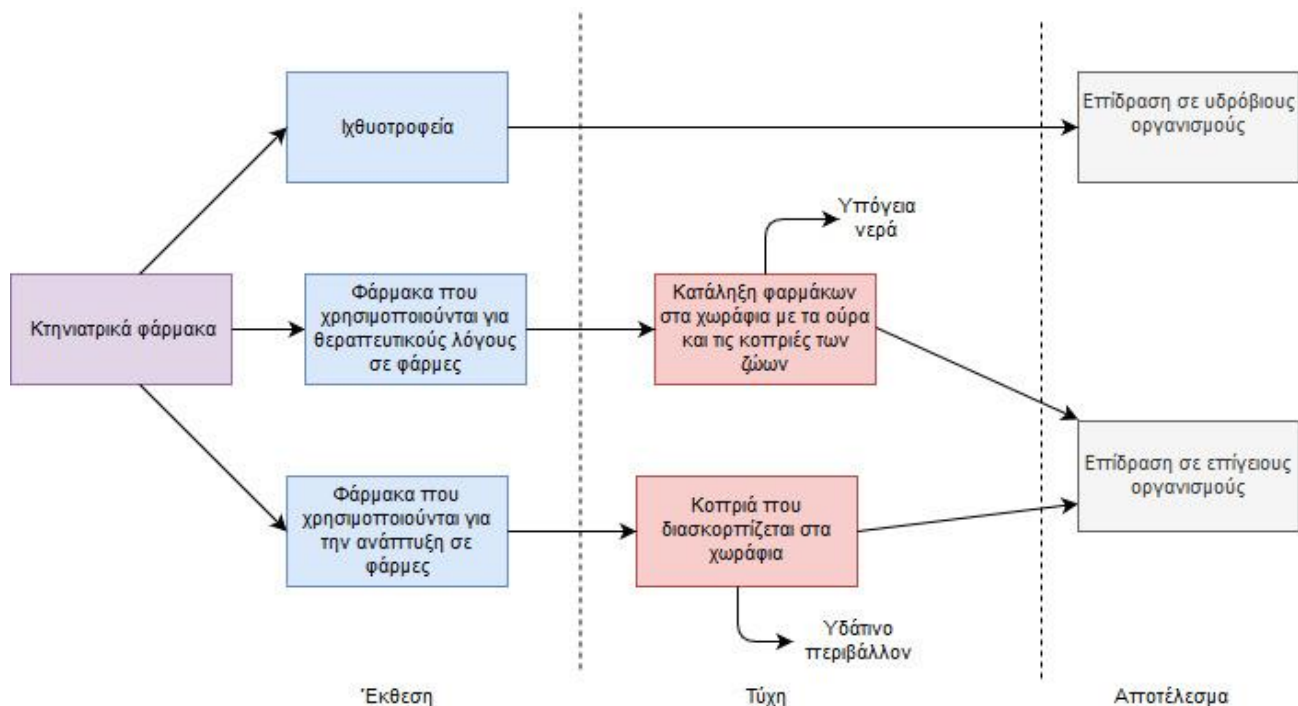
Ως υδατοκαλλιέργεια ορίζεται η εκτροφή υδρόβιων οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ψαριών, μαλάκιων, καρκινοειδών και υδρόβιων φυτών. Η καλλιέργεια συνεπάγεται κάποιου είδους παρέμβαση στη διαδικασία εκτροφής για την βελτίωση της παραγωγής, όπως η συστηματική δημιουργία αποθεμάτων, η παροχή τροφής και προστασίας από τα αρπακτικά ζώα. Στην υδατοκαλλιέργεια, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται κυρίως για θεραπευτικούς σκοπούς και ως παράγοντες προφύλαξης (Serrano, 2005). Η συμβολή των υδατοκαλλιεργειών δεν αναμένεται να αποτελεί σημαντικό ποσοστό του συνόλου των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο (Kummerer part I, 2009).

A.12 Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον

Στα σχήματα A.5 και A.6 που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία η οποία χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον. Τα φάρμακα ύστερα από την χορήγησή τους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούνται από τον οργανισμό και μεταβολίζονται. Εν τούτοις, μια σημαντική ποσότητα των ουσιών αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων χωρίς να υποστεί μεταβολισμό με αποτέλεσμα να καταλήξει στις αποχετεύσεις και από εκεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Hirsch et al., 1999). Ένα σημαντικό ποσοστό της χορηγούμενης δόσης των περισσότερων φαρμάκων εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία. Το ποσοστό αυτό ποικίλει ανάλογα με τη φύση της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας.



Σχήμα A. 5: Προβλεπόμενες διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).



Σχήμα Α. 6: Προβλεπόμενες διαδρομές των κτηνιατρικών φαρμάκων στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

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

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

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

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

Επιπρόσθετα, τα περισσότερα κτηνιατρικά φάρμακα καταλήγουν στην κοπριά (σχήμα Α.5). Η κοπριά διατηρείται σε δεξαμενές για χρονικό διάστημα, το οποίο καθορίζεται από την νομοθεσία κάθε χώρας, και ύστερα διατίθεται στα χωράφια. Στην συνέχεια, οι φαρμακευτικές ουσίες με τον τρόπο που έχει περιγραφεί παραπάνω μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους ή των υδάτων.

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

A.13 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών

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

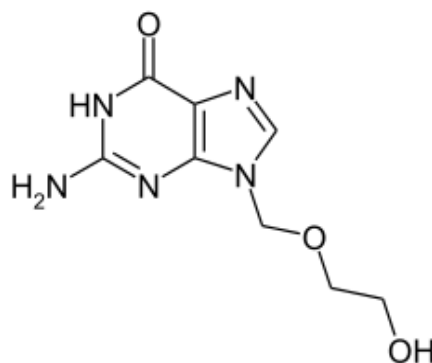
Μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πιθανά αποτελέσματα σε τρεις ομάδες. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει την τοξική επίδραση που είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για όλα τα ξενοβιοτικά. Επιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα – όργανα – οργανισμοί – πληθυσμός – οικοσύστημα.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

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

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

A.14 Ακυκλοβίρη (Acyclovir)

Η φαρμακευτική ουσία ακυκλοβίρη (acyclovir ή aciclovir) (Σχήμα A.7, συστηματική ονομασία 9-[(2-Hydroxyethoxy)methyl]guanine, CAS Number 59277-89-3, μοριακός τύπος: $C_8H_{11}N_5O_3$, μοριακό βάρος: 225,20 g/mol) ή αλλιώς με την επωνυμία Cyclovi, Herpex, Acivir, Acivirax, Zovirax, Zoral, Xovir, Imavir, είναι ένα από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα φάρμακα για την αντιμετώπιση ιών (Brunton et al., 2011, Kaztung et al., 2012). Χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία των λοιμώξεων από τον ιό του απλού έρπητα, στη θεραπεία της ανεμοβλογιάς αλλά και του έρπητα που προκαλείται από την ανεμοβλογιά και ονομάζεται έρπητας ζωστήρας (Brunton et al., 2011, Kaztung et al., 2012). Η ακυκλοβίρη βρίσκεται στην λίστα των “Βασικών Φαρμάκων” του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας η οποία περιλαμβάνει τα πιο βασικά φάρμακα που απαιτούνται σε ένα βασικό σύστημα υγείας (WHO, 2015).



Σχήμα A. 7: Συντακτικός τύπος ακυκλοβίρης (acyclovir, ACV).

Η ακυκλοβίρη αποτέλεσε την πρώτη επιτυχημένη φαρμακευτική αντιική ουσία στον κόσμο. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1971 από τον Schaeffer και τους συνεργάτες του και αργότερα μελετήθηκε η αντιική της δραστηριότητα (Elion et al., 1977). Η ουσία πήρε έγκριση από τον οργανισμό FDA (Food and Drug Administration) και κυκλοφόρησε στο εμπόριο το 1982 υπό την ονομασία Zovirax από την εταιρία Burroughs Wellcome Company. Η αρχική της σύνθεση ήταν μία τοπική αλοιφή. Η Ακυκλοβίρη έγινε διαθέσιμο σαν χάπι για χρήση μέσω στόματος το 1985 (κάψουλες των 200 mg).

Η ακυκλοβίρη δρα αποτελεσματικά κατά των ιών του έρπη. Συγκεκριμένα, καταπολεμά τους ιούς Herpes Virus-1 και Herpes Virus-2 με μεγάλη αποδοτικότητα, ενώ σε μικρότερο βαθμό αντιμετωπίζει τον ιό Varicella zoster virus (έρπητας ζωστήρας), ενώ απέναντι σε άλλους ιούς δεν είναι ιδιαίτερα δραστήρια (Brunton et al., 2011, Kaztung et al., 2012).

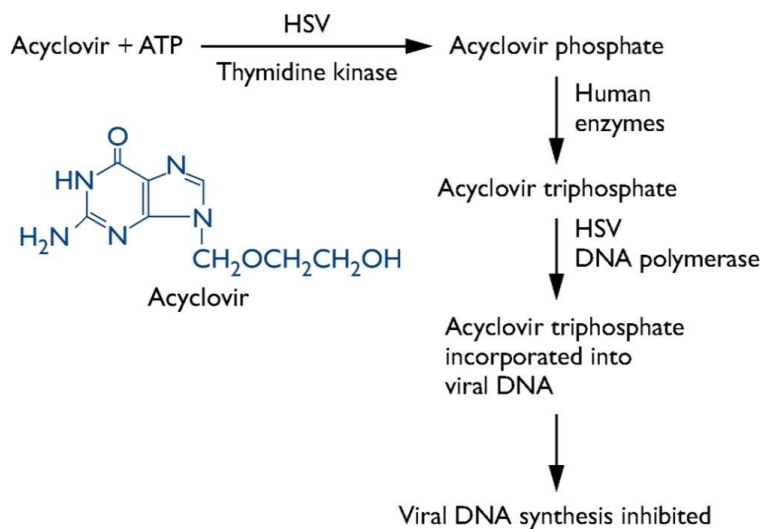
Μια σημαντική χρήση της ακυκλοβίρης είναι για τις εγκεφαλίτιδες που προκαλούνται από τον απλό έρπητα. Αυτή η ιογενής νόσος είναι ταχέως προοδευτική, είναι θανατηφόρος σε ένα ποσοστό 70% των περιπτώσεων και συχνά αφήνει παρενέργειες στους επιζώντες. Το φάρμακο μπορεί να χορηγηθεί ενδοφλεβικά και είναι πολύ σημαντικό η χορήγησή του να ξεκινήσει αμέσως. Τα αποτελέσματα είναι χαμηλά αν η χορήγηση πραγματοποιηθεί σε ασθενείς που έχουν πέσει σε κώμα. Αν η διάγνωση και η έναρξη χορήγησης του φαρμάκου είναι ταχεία, τότε η θνησιμότητα μπορεί να μειωθεί και κάτω από 20%. Όμως παρότι η ακυκλοβίρη έχει τη δυνατότητα να μειώνει τη θνησιμότητα, πολλοί από τους επιζώντες έχουν νευρολογικά προβλήματα.

Άλλες λοιμώξεις του απλού έρπητα αντιμετωπίζονται επίσης με ακυκλοβίρη. Οι λοιμώξεις του δέρματος με απλό έρπητα, συμπεριλαμβανομένων των χειλιών και του έρπητα των γεννητικών

οργάνων, αντιμετωπίζονται με ακυκλοβίρη σε μορφή κρέμας. Αν δοθεί από το στόμα σαν χάπι, κατά το πρώτο στάδιο του έρπητα των γεννητικών οργάνων, επισπεύδει την επούλωση και μειώνει την εξάπλωση του ιού.

Επιπλέον, ο ιός του έρπητα ζωστήρα είναι ευαίσθητος στην ακυκλοβίρη και η ουσία είναι αποτελεσματική στην ανεμοβλογιά. Όταν δοθεί σε παιδιά μέσα σε 24 ώρες μετά την εμφάνιση της ανεμοβλογιάς, μειώνει τη διάρκεια του πυρετού, τον αριθμό των βλαβών στο δέρμα αλλά και την εξάπλωση του ιού. Το φάρμακο δεν συνιστάται για απλή ανεμοβλογιά σε παιδιά με φυσιολογικό ανοσοποιητικό σύστημα, αλλά σε περιπτώσεις περίπλοκης ανεμοβλογιάς με πνευμονία ή ηπατίτιδα.

Ο μηχανισμός δράσης της ακυκλοβίρης φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα Α.8.



Σχήμα Α. 8: Μηχανισμός δράσης της ακυκλοβίρης.

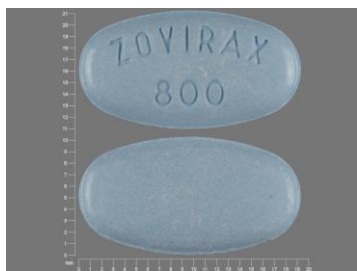
Αρχικά, η ουσία μετατρέπεται από το ένζυμο thymidine kinase σε μονοφωσφορική ακυκλοβίρη το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται από το κύτταρο ξενιστή σε τριφωσφορική ακυκλοβίρη (ACV-TP). Με τη σειρά της, η τριφωσφορική ακυκλοβίρη αναστέλλει και αδρανοποιεί συγκεκριμένες πολυμεράσες του γενετικού υλικού εμποδίζοντας την περαιτέρω ιογενή σύνθεση του DNA δίδοντας να επηρεάζονται οι φυσιολογικές κυτταρικές διεργασίες.

Η ακυκλοβίρη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ενεργή ενάντια στα περισσότερα είδη που ανήκουν στην οικογένεια του ιού του έρπητα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ιοί τους οποίους αντιμετωπίζει κατά φθίνουσα σειρά (Bruxelle and Pinchinta, 2012).

- Ιός του απλού έρπητα τύπου I (HSV-1)
- Ιός του απλού έρπητα τύπου II (HSV-2)
- Ζωστήρας ανεμοβλογιάς (VZV)
- Ιός Epstein-Barr (EBV)
- Κυτταρομεγαλοϊός (CMV)

Το φάρμακο μπορεί να χορηγηθεί με τους παρακάτω τρόπους, όπως φαίνεται και στην εικόνα Α.1:

- Κάψουλες των 200 mg
- Χάπι 400 και 800 mg
- Οφθαλμική αλοιφή 3%
- Ενδοφλέβια ένεση 50 mg/mL
- Τοπική κρέμα 5%



Χάπι zovirax 800mg



Κάψουλα zovirax 200mg



Κρέμα acyclovir 5%



Οφθαλμική αλοιφή zovirax 3%



Ένεση acyclovir 50 mg/mL

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

Ορισμένες από τις παρενέργειες που μπορεί να έχει η ακυκλοβίρη είναι: (1) Διαταραχές του γαστρεντερικού, (2) Διατάραξη στα νεφρά, (3) Παρενέργειες του νευρικού συστήματος, (4) Τοπικές δερματικές παρενέργειες, (5) Καρδιαγγειακές, (6) Αιματολογικές, (7) Ηπατικές, (8) Δημιουργία υπερευαισθησιών, (9) Οφθαλμικές, (10) Μυοσκελετικές (Μυαλγία και Δυσarthρία), (11) Άλλες διαταραχές όπως αγγειοοίδημα, πυρετό, αίσθημα κακουχίας, άλγος, κόπωση, περιφερικό οίδημα και αυξημένη γαλακτική αφυδρογονάση. Η πιο συνηθισμένη από τις παραπάνω είναι η πρώτη και περιλαμβάνει ναυτίες, έμετο, κοιλιακό άλγος και διάρροια. Η ναυτία και ο έμετος έχουν αναφερθεί όταν η φαρμακευτική ουσία χορηγείται από το στόμα ή με ενδοφλεβική ένεση αφού έχει προηγηθεί νευροτοξικότητα και νεφροτοξικότητα. Οι διαταράξεις στα νεφρά περιλαμβάνουν νεφρική ανεπάρκεια, πόνο στα νεφρά και αιματουρία. Είναι παροδικές και υποχωρούν γρήγορα μετά το τέλος της θεραπείας. Ανεπιθύμητες ενέργειες στο νευρικό σύστημα περιλαμβάνουν επιθετική συμπεριφορά, αταξία, κώμα καθώς και μειωμένο επίπεδο συνείδησης. Η νευροτοξικότητα αναπτύσσεται γενικά στην αρχή της θεραπείας και αναφέρεται συνήθως σε ηλικιωμένους ασθενείς.

A.15 Ακυκλοβίρη στο περιβάλλον

Οι φαρμακευτικές ουσίες θεωρούνται οργανικοί ρυπαντές καθώς εντοπίζονται συχνά σε επιφανειακά νερά και έχουν πιθανές επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στην οικολογική ασφάλεια. Είναι βιολογικά δραστικές ουσίες σχεδιασμένες να θεραπεύουν ασθένειες ή να εμποδίζουν τη εξάπλωσή τους. Εξέρχονται εν μέρει από το σώμα είτε ως μεταβολίτες είτε ως αμετάβλητες μητρικές ενώσεις στο υδάτινο περιβάλλον και συνήθως δεν εξαλείφονται αποτελεσματικά από συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Μόλις απελευθερωθούν στα υδάτινα περιβάλλοντα, η βιοαποικοδόμηση και η φωτοχημική αποικοδόμηση αυτών των ουσιών είναι ασήμαντη. Ως αποτέλεσμα, η συνεχής εκφόρτιση και συσσώρευση φαρμακευτικών ουσιών σε υδάτινα περιβάλλοντα προκαλεί αλλαγές στο ιικό γονιδίωμα των οργανισμών, κάνοντάς τους πιο ανθεκτικούς κατά αυτών των ουσιών (Jain et al., 2013). Παρόλο που οι συγκεντρώσεις τους σε υδρόβια περιβάλλοντα μπορεί να είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα, οι δυσμενείς επιπτώσεις εξακολουθούν να είναι επιβλαβείς για τα υδρόβια οικοσυστήματα και για τη δημόσια υγεία (An et al., 2015).

Αυτές οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι ανησυχητικές για την ακυκλοβίρη, ένα αποτελεσματικό αντιικό φάρμακο που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του ιού του έρπητα. Αυτή η ένωση έχει χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα (10-20%) και κυρίως εκκρίνεται αμετάβλητη από τα ούρα, όταν λαμβάνεται από το στόμα, οδηγώντας σε υπόλειμμα της τάξης του ng/L στο νερό. Ωστόσο περιορισμένη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί για την τύχη των αντιικών φαρμάκων, συμπεριλαμβανομένης της ακυκλοβίρης. Οι έρευνες από δύο μελέτες διαπίστωσαν ότι η ημιζωή βιοαποικοδόμησης της ακυκλοβίρης είναι 5,3 ώρες, υποδεικνύοντας την ταχεία αποικοδόμηση της κατά τη διάρκεια της συμβατικής επεξεργασίας λυμάτων. Όμως κατά τη διάρκεια της διαδικασίας βιοαποικοδόμησης βρέθηκαν δύο παραπροϊόντα τα οποία είναι τοξικά και δυσδιάλυτα από τις βιολογικές διεργασίες. Έτσι θα πρέπει να αναπτυχθεί μια εναλλακτική τεχνολογία για την διάσπαση της ακυκλοβίρης και των παραπροϊόντων της καθώς επίσης να γίνει περαιτέρω έρευνα της τύχης των οργανικών ρύπων στα υδάτινα περιβάλλοντα (An et al., 2015).

Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η βιοδιάσπαση της ακυκλοβίρης (Mascolo et al., 2010, Prasse et al., 2011), ο οζονισμός της (Prasse et al., 2012), καθώς και η φωτοκαταλυτική της διάσπαση (An et al., 2015, Li et al., 2016). Η ετερογενής φωτοκατάλυση με TiO_2 με τις εξαιρετικά δραστικές ρίζες υδροξυλίου έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη προηγμένη τεχνολογία οξειδωσης για την εξάλειψη των ανθεκτικών οργανικών στο νερό. (An et al., 2015).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

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

B.1 Υλικά

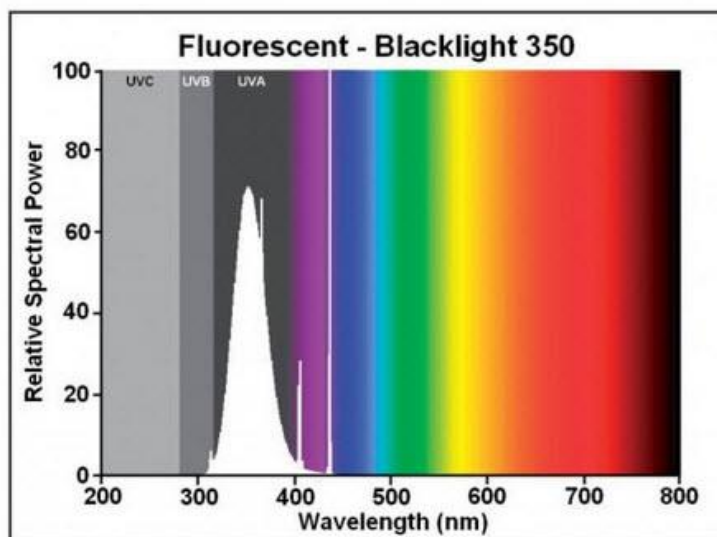
- **Acyclovir** (ACV, μοριακός τύπος: $C_8H_{11}N_5O_3$, CAS Number: 59277-89-3, μοριακό βάρος: 225,20 g/mol) από την εταιρεία Fluka Analytical.
- **Methanol** (μοριακός τύπος: CH_3OH , CAS No: 67-56-1, μοριακό βάρος: 32,04 g/mol) που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για την HPLC, αγοράστηκε από την εταιρεία Merck-Millipore.
- **Sodium persulfate** (μοριακός τύπος: $Na_2S_2O_8$, 98%, CAS No: 7775-27-1, μοριακό βάρος: 238,10 g/mol) αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar.
- **Titanium Dioxide** (μοριακός τύπος: TiO_2 , CAS No: 1317-70-0, μοριακό βάρος: 79,87 g/mol) αγοράστηκε από την εταιρεία EvonikIndustries.

Όλες οι παραπάνω χημικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό. Το υπερκάθαρο νερό (ultrapure water, UPW, pH = 5.5, αγωγιμότητα 18.2 $M\Omega \cdot cm$ στους 25 °C) παρασκευάστηκε από το σύστημα καθαρισμού Simplicity UV της εταιρείας Merck-Millipore και χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων αλλά και ως διαλύτης έκλουσης στην υγρή χρωματογραφία (HPLC). Να σημειωθεί ότι όλα σκεύη (γυάλινα και πλαστικά) που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα ξεπλένονταν αρκετές φορές με υπερκάθαρο νερό πριν και μετά από την χρήση τους.

B.2 Πειραματικός εξοπλισμός

1. Συσσκευή Φωτοκατάλυσης

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε ένα αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass (Vineland, NJ, USA 1936). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο μέσα στο οποίο εισάγεται το υπό μελέτη διάλυμα. Το κυλινδρικό αυτό δοχείο τοποθετείται πάνω σε συσκευή ανάδευσης τύπου C-MAGHS 7 (IKA) και το διάλυμα αναδεύεται σταθερά με τη χρήση ενός μικρού μαγνήτη στο εσωτερικό του δοχείου. Για την ακτινοβολήση του διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν 8 λυχνίες τύπου blacklight BLB 368 του οίκου Sylvania. Πρόκειται για λάμπες φθορισμού οι οποίες εκπέμπουν στην UV-A περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (315 nm – 400 nm) και το μέγιστο του φάσματος εκπομπής τους βρίσκεται στα 368 nm. Στην παρακάτω εικόνα B.1 φαίνεται το φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων BLB 368 του οίκου Sylvania.



Εικόνα Β. 1: Φάσμα εκπομπής των λαμπτήρων BLB 368 του οίκου Sylvania

2. Μέτρηση pH, ζυγός και υπερκάθαρο νερό

Η μέτρηση του pH όλων των διαλυμάτων έγινε με τη χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου της εταιρίας του οίκου Mettler Toledo MP 220 και οι ζυγίσεις των στερεών έγιναν με ζυγό της εταιρίας Shimadzu, μοντέλο AUW 220D, με μέγιστο βάρος ζύγισης 220,82 g και ελάχιστο 0,0001 g.

Το υπερκάθαρο νερό (ultrapurewater, UPW με pH=5,5 και αγωγιμότητα 18,2 MΩcm στους 25°C) που χρησιμοποιήθηκε τόσο στην παρασκευή των διαλυμάτων όσο και στην ανάλυση των δειγμάτων παρασκευάστηκε από το σύστημα καθαρισμού SimplicityUV της εταιρίας Merck-Millipore.

3. Φυγοκέντρωση

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

4. Αντιδραστήρια

Όλα τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του καταλύτη TiO₂ Aeroxide-P25 της εταιρίας Evonik Industries. Ο συγκεκριμένος καταλύτης έχει κρυσταλλική μορφή με αναλογία Ανατάση:Ρουτίλιο 3:1. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη είναι 20 nm ενώ η ειδική επιφάνεια είναι 50 m²/g. Τέλος η περιεκτικότητα του επί τοις εκατό σε διοξείδιο του τιτανίου είναι 99,5%.

5. Ποσοτικοποίηση της φαρμακευτικής ουσίας με υγρή χρωματογραφία (HPLC – Highperformanceliquidchromatography)

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



Εικόνα Β. 2: Υγρός χρωματογράφος τύπου Waters Alliance 2996

Η ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της ακυκλοβίρης έγινε με χρήση του συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλή Πίεσης (HighPressureLiquidChromatography, HPLC). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2996 του οίκου Waters (Waters 2996 PADetector), ο οποίος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους – ορατού (UV/Vis) Diode Array (2996 PDA Detector). Ο διαχωρισμός της ακυκλοβίρης πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250 x 4,6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5μm, στην οποία έχει συνδεθεί προστήλη (Securitguard) διαστάσεων 4 x3mm της Phenomenex.

6. Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση της ακυκλοβίρης έγινε με χρήση του συστήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2696 του οίκου Waters (Waters 2996 PDA Detector), ο οποίος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους- ορατού (UV/Vis) Diode Array (2996 PDA Detector). Ο διαχωρισμός της ακυκλοβίρης πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C18 με διαστάσεις 250 x 4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία έχει συνδεθεί προστήλη (Security guard) διαστάσεων 4x3 mm της Phenomenex. Ως διαλύτες στην HPLC για την ουσία ακυκλοβίρη, χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ιόντων (Phosphate buffer) και μεθανόλη (CH₃OH).

Στον πίνακα Β.1 φαίνονται αναλυτικά όλα τα χαρακτηριστικά της μεθόδου που χρησιμοποιήσαμε στην υγρή χρωματογραφία .

Πίνακας Β. 1: Χαρακτηριστικά υγρής χρωματογραφίας

Μέθοδος	Isocratic
Στήλη	Luna
Ανιχνευτής	PDA
Όγκος ένεσης	50 μL

Θερμοκρασία στήλης	40 °C
Διαλύτες	50%Phosphate Buffer (10mM pH=5) / 50%CH ₃ OH
Ροή	1 mL/min
Μήκος κύματος ανιχνευτή	252 nm
Λογισμικό	Millennium

Για την βαθμονόμηση της HPLC εγχύθηκαν διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις της ακυκλοβίρης (0,05 έως 20 mg/L) και χρησιμοποιώντας τις τιμές εξόδου του ανιχνευτή, κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης.

7. Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC – Total Organic Carbon analyzer)

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



Εικόνα Β. 3: Αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα

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

8. Μετρήσεις φασμάτων απορρόφησης

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

B.3 Πειραματική διαδικασία

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, παρασκευαζόταν αρχικά ένα πυκνό διάλυμα (stock) της ακυκλοβίρης με συγκέντρωση 50 $\mu\text{mol/L}$. Σε κάθε πείραμα, ανάλογα με την επιθυμητή συγκέντρωση του διαλύματος ακυκλοβίρης, υπολογιζόταν ο όγκος από το πυκνό διάλυμα που έπρεπε να προστεθεί στον τελικό όγκο του διαλύματος, που ήταν 500 mL.

Στη συνέχεια, το διάλυμα αναμιγνύονται με 0,125 g καταλύτη TiO_2 (Aeroxide-P25) και τοποθετούνται εντός της πειραματικής διάταξης προς ανάδευση για περίπου τριάντα λεπτά με κλειστές λυχνίες. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Στο διάστημα αυτό, το κυλινδρικό δοχείο είναι καλυμμένο σε όλες τις πλευρές του με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε η προσρόφηση να μην επηρεάζεται από την εξωτερική ακτινοβολία.

Το πρώτο δείγμα λαμβάνεται αμέσως πριν τη τοποθέτηση του καταλύτη στο δείγμα. Επίσης λαμβάνεται ένα επιπλέον δείγμα στο τέλος της ανάδευσης με τις κλειστές λυχνίες, δηλαδή στα τριάντα λεπτά. Κατά αυτό το χρονικό διάστημα, η ανάδευση πραγματοποιείται με καταλύτη στο διάλυμα.

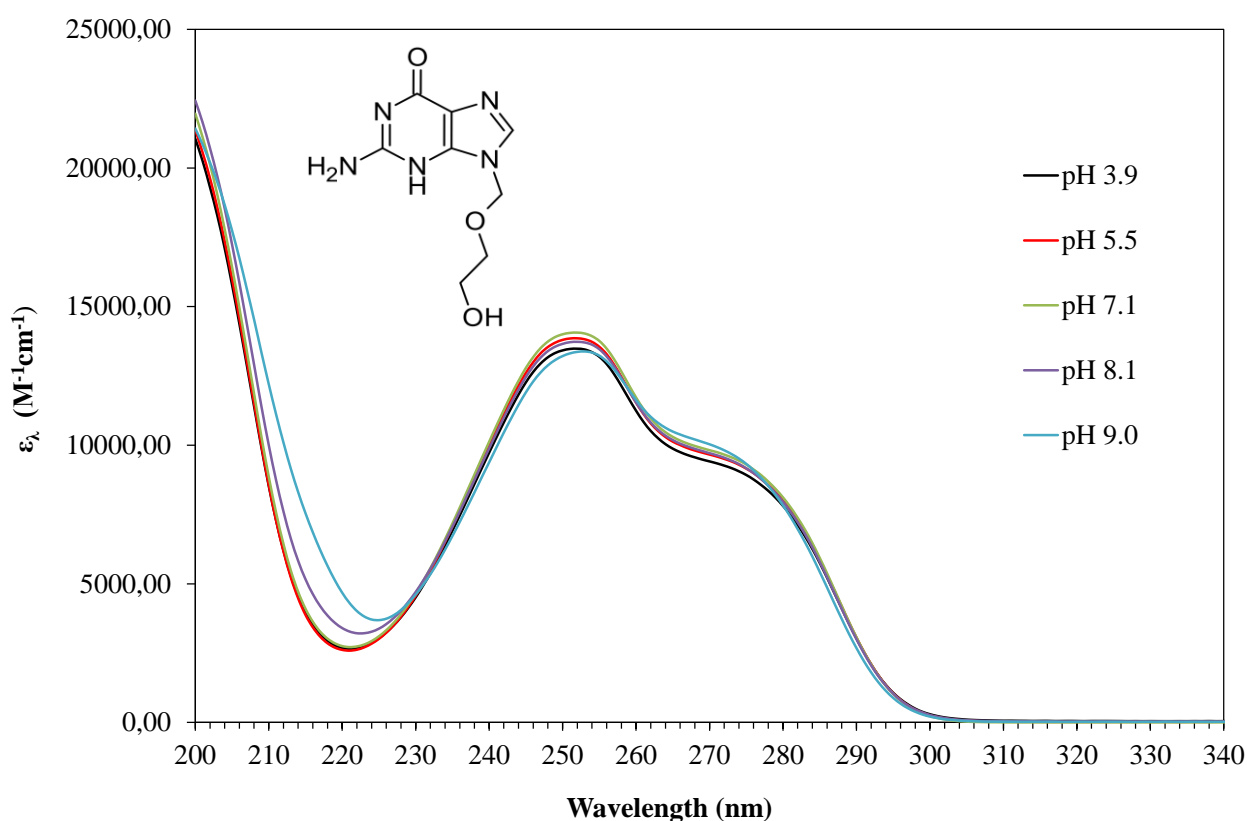
Μετά το πέρας της τριαντάλεπτης προσρόφησης, απομακρύνεται το αλουμινόχαρτο και ανάβουν οι λυχνίες υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A. Τα υπόλοιπα δείγματα λαμβάνονται σε επιθυμητά χρονικά διαστήματα τα οποία διαφέρουν από πείραμα σε πείραμα. Η λήψη του δείγματος γίνεται μέσω πιπέτας και τοποθετείται σε πλαστικά δοχεία τύπου errendorf χωρητικότητας 2 mL. Ύστερα τα δείγματα φυγοκεντρούνται για δεκαπέντε λεπτά με ταχύτητα 13200 rpm για να διαχωριστεί ο καταλύτης από το διάλυμα. Στη συνέχεια το αιώρημα συλλέγεται προσεκτικά, ώστε να μην ληφθεί καταλύτης, και εισάγεται σε κατάλληλο φιαλίδιο των 2 mL το οποίο τοποθετείται στο σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) για μέτρηση. Επίσης δείγμα των 10 mL τοποθετείται στον αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) για μέτρηση.

Οι τιμές του pH ελέγχονται στην αρχή και στο τέλος του πειράματος. Τέλος κατά τη διάρκεια των πειραμάτων γινόταν μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1 Φάσμα απορρόφησης της ακυκλοβίρης σε διάφορες τιμές pH

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

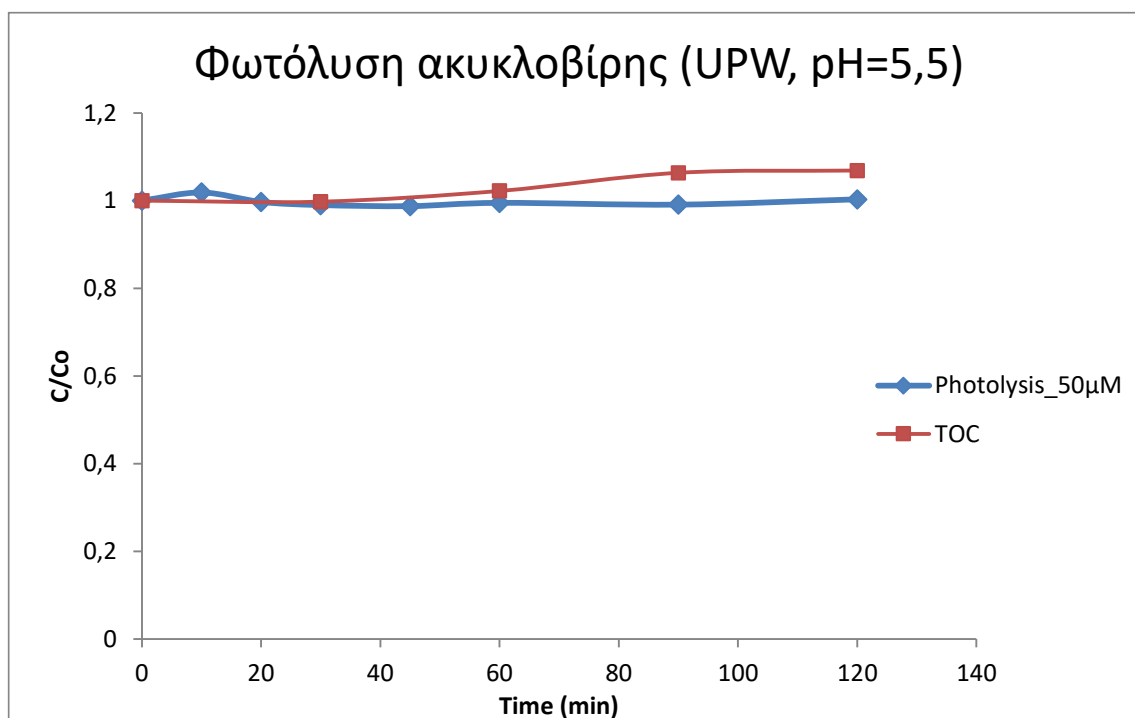


Σχήμα Γ. 1: Φάσματα απορρόφησης της ακυκλοβίρης σε υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα διάφορων τιμών pH.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.1, η ακυκλοβίρη απορροφά σε μήκη κύματος κάτω από τα 305 nm και εμφανίζει μία κορυφή στα 252 nm. Συνεπώς δεν απορροφά στην UV-A περιοχή ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (315 – 400 nm). Επιπλέον, βρέθηκε ότι κατά τη μεταβολή του pH του διαλύματος από 3,9 έως 9,0 το φάσμα απορρόφησης της ακυκλοβίρης παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο, γεγονός το οποίο δείχνει ότι το pH του διαλύματος δεν επηρεάζει το φάσμα απορρόφησης της ακυκλοβίρης στο παραπάνω εύρος τιμών pH.

Γ.2 Φωτόλυση υπό την επίδραση ακτινοβολίας UV-A

Σε προκαταρκτικό πείραμα, υδατικό διάλυμα ακυκλοβίρης αρχικής συγκέντρωσης 50 $\mu\text{mol/L}$ (11,25 mg/L) που παρασκευάστηκε με προσθήκη υπερκάθαρου νερού (UPW) με $\text{pH}=5,5$ ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία UV-A απουσία TiO_2 για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκε δείγμα και μετρήθηκε η συγκέντρωση της ουσίας.



Σχήμα Γ. 2: Φωτόλυση διαλύματος ακυκλοβίρης συγκέντρωσης $[\text{ACV}] = 50 \mu\text{mol/L}$ (11,25 mg/L), UPW και $\text{pH}=5,5$. Ολικός οργανικός άνθρακας των δειγμάτων της φωτολύσεως ακυκλοβίρης.

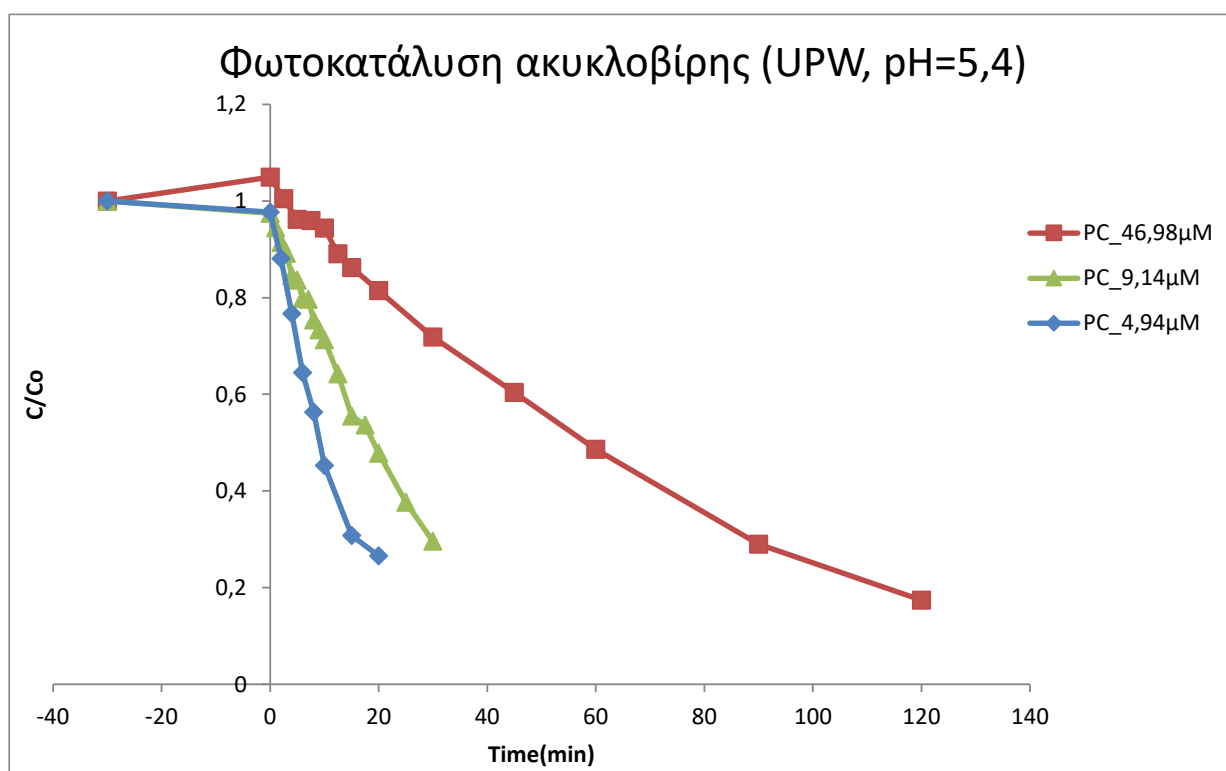
Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.2 οι συγκεντρώσεις της ακυκλοβίρης και του ολικού οργανικού άνθρακα παραμένουν πρακτικά σταθερές. Το αποτέλεσμα αυτό είναι λογικό καθώς η ακυκλοβίρη δεν απορροφά στην UV-A περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (315-400nm), οπότε δε θα έχουμε και διάσπαση αυτής.

Γ.3 Προσρόφηση ακυκλοβίρης παρουσία καταλύτη TiO_2

Κατά την εκκίνηση κάθε πειράματος με καταλύτη, πραγματοποιούνταν πείραμα προσρόφησης, δηλαδή ανάδευσης της ακυκλοβίρης παρουσία TiO_2 για 30 λεπτά στο σκοτάδι. Η προσρόφηση είχε διπλό σκοπό, πρώτον την ομοιόμορφη κατανομή του καταλύτη σε όλη την επιφάνεια του μίγματος και δεύτερον τον έλεγχο πιθανής προσρόφησης της ακυκλοβίρης στην επιφάνεια του TiO_2 . Λήφθηκαν δύο μετρήσεις, μια κατά την εκκίνηση και μια μετά από 30 λεπτά. Παρατηρήθηκε πως η προσρόφηση της ακυκλοβίρης στην επιφάνεια του TiO_2 είναι πάρα πολύ μικρή (1-3%).

Γ.4 Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV-A και καταλύτη TiO_2 – Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης

Σε περαιτέρω πειράματα, διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης της ακυκλοβίρης στην απόδοση της φωτοχημικής διεργασίας διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του καταλύτη. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά πειράματα διάσπασης της ακυκλοβίρης σε υδατικά διαλύματα με συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L, 4 λάμπες ενώ η συγκέντρωση της ακυκλοβίρης πήρε τις τιμές 46,98 $\mu\text{mol/L}$ (10,57 mg/L), 9,14 $\mu\text{mol/L}$ (2,06 mg/L) και 4,94 $\mu\text{mol/L}$ (1,11 mg/L). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα UPW με $\text{pH} = 5,4$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.3.



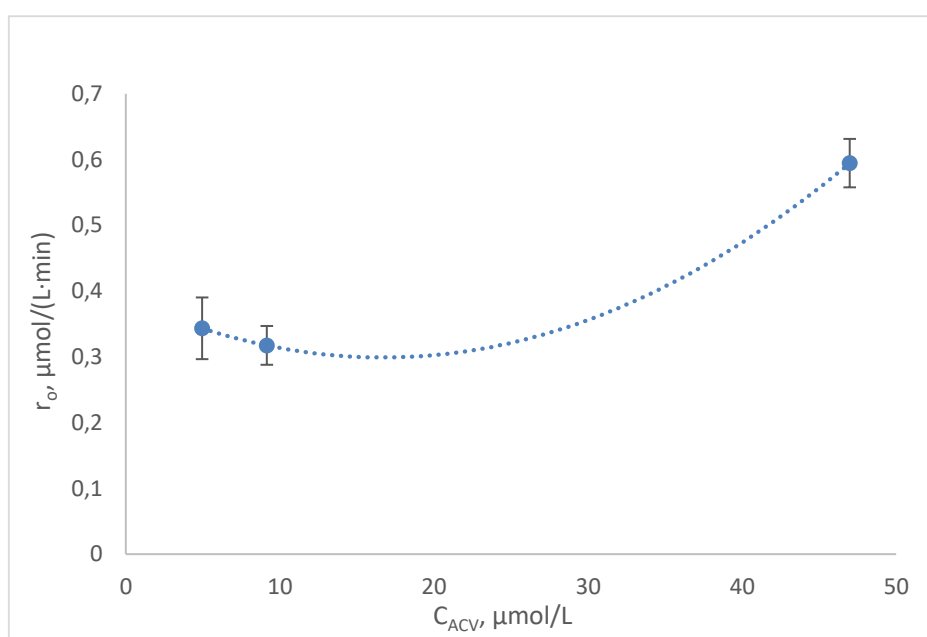
Σχήμα Γ. 3: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ακυκλοβίρης στην φωτοκαταλυτική της διάσπαση. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$, 4 lamps και $[\text{ACV}] = 46,98 \mu\text{mol/L}$, $9,14 \mu\text{mol/L}$, $4,94 \mu\text{mol/L}$.

Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.1 φαίνονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσής της. Για την μέθοδο τοποθετήθηκαν τα δεδομένα του πειράματος σε ημι-λογαριθμικό διάγραμμα ως προς τον χρόνο ($-\ln C/C_0$ vs t), όπου προκύπτει ευθεία γραμμή η οποία υποδηλώνει ότι η αντίδραση απομάκρυνσης της ακυκλοβίρης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (ψεύδο-πρώτης τάξης). Από την κλίση των ευθειών k και την αρχική συγκέντρωση C_0 υπολογίστηκαν οι αρχικές ταχύτητες αντίδρασης r_0 ($r_0 = k \cdot C_0$). Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος του 0,97. Στο παρακάτω Σχήμα Γ.4 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση.

Πίνακας Γ. 1: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσής της. Πειραματικές συνθήκες $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$, UPW.

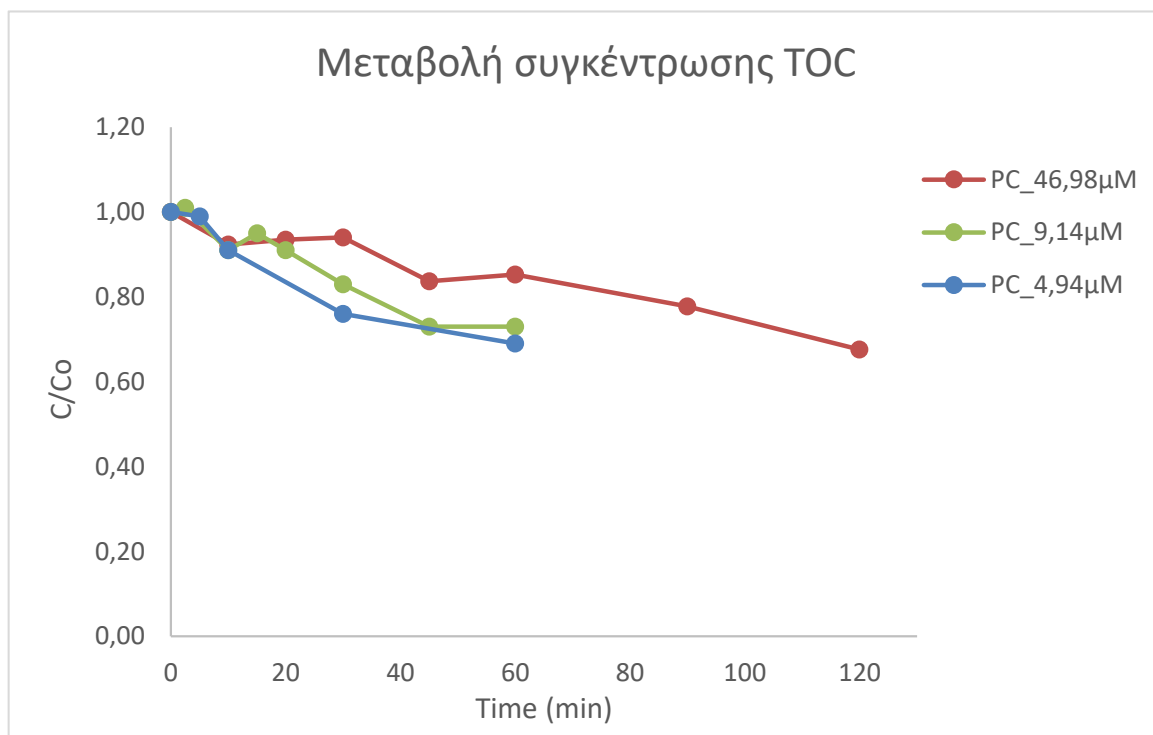
$C_{\text{ACV}}, \mu\text{mol/L}$	$r_o, \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$
4,94	$0,343 \pm 0,047$
9,14	$0,317 \pm 0,029$
46,98	$0,594 \pm 0,037$

Όπως φαίνεται, η ταχύτητα αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης μειώνεται ελαφρώς για αρχική συγκέντρωση από 4,94 $\mu\text{mol/L}$ έως 9,14 $\mu\text{mol/L}$. Ενώ από 9,14 $\mu\text{mol/L}$ έως 46,98 $\mu\text{mol/L}$ η ταχύτητα αντίδρασης παρουσιάζει μια σταδιακή αύξηση.



Σχήμα Γ. 4: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσής της. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$ και $[\text{ACV}] = 46,98 \mu\text{mol/L}$, $9,14 \mu\text{mol/L}$, $4,94 \mu\text{mol/L}$.

Στο Σχήμα Γ.5 παρουσιάζεται η μεταβολή συγκέντρωσης TOC κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης, για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις της.

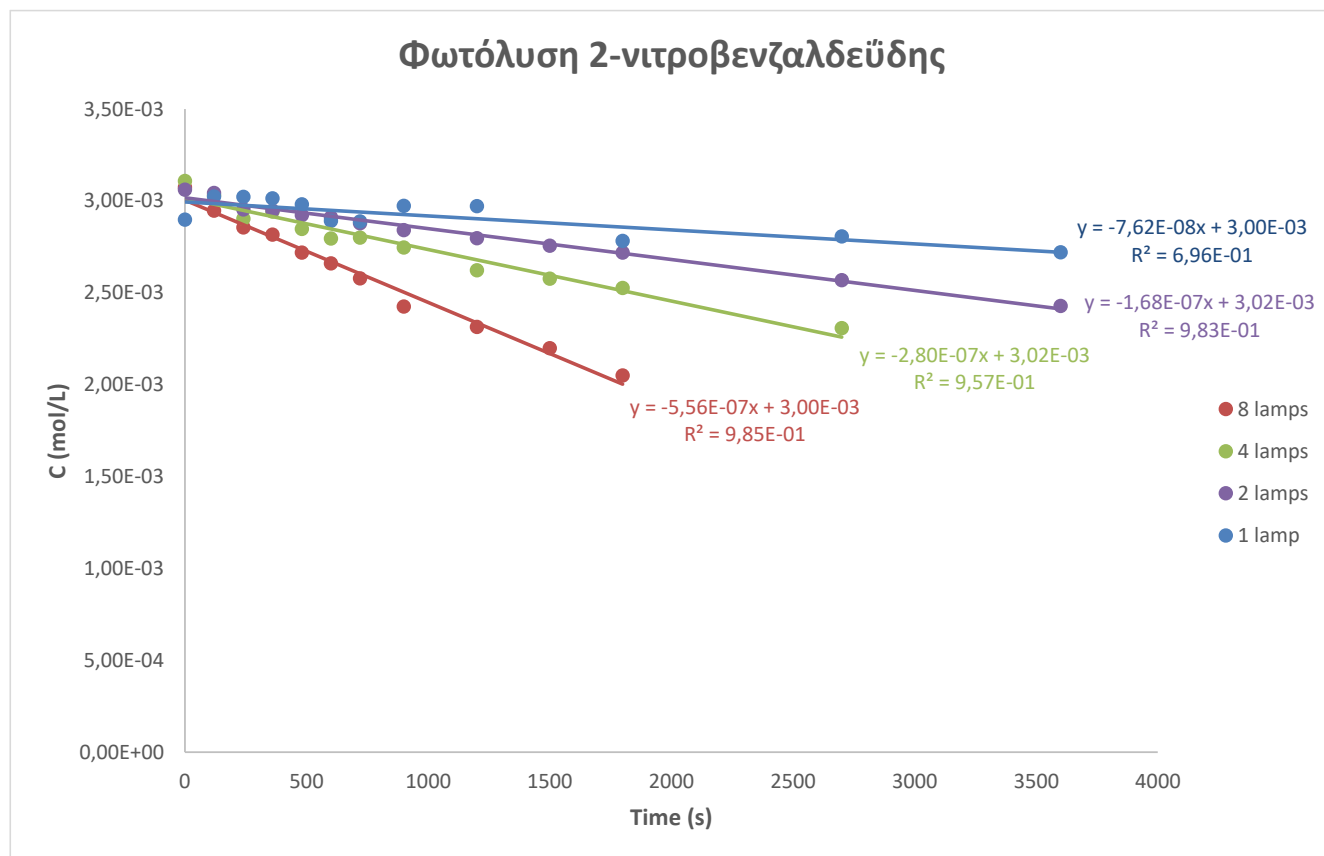


Σχήμα Γ. 5: Μεταβολή συγκέντρωσης TOC στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{TiO}_2] = 250\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$ και $[\text{ACV}] = 46,98 \mu\text{M/L}$, $9,14 \mu\text{M/L}$, $4,94 \mu\text{M/L}$.

Από το Σχήμα Γ.5 παρατηρείται πως η προσθήκη του καταλύτη συμβάλλει στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 25-30%, ποσοστό μικρό συγκριτικά με την αποδόμηση της ακυκλοβίρης. Αυτό σημαίνει ότι η ακυκλοβίρη διασπάται αλλά δεν ανοργανοποιούνται πλήρως τα διαλύματα, γιατί δημιουργούνται άλλες οργανικές ενώσεις, ως παραπροϊόντα.

Γ.5 Φωτόλυση 2-νιτροβενζαλδεΐδης – Υπολογισμός ρυθμού ροής φωτονίων

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα φωτόλυσης με σκοπό τον προσδιορισμό του ρυθμού ροής φωτονίων ($q_{n,p}$). Χρησιμοποιήθηκε η ουσία 2-νιτροβενζαλδεΐδη ως χημικό ακτινόμετρο και έγιναν πειράματα για 8,4,2 και 1 λάμπες αντίστοιχα. Στο Σχήμα Γ.6 φαίνονται τα αποτελέσματα.



Σχήμα Γ. 6: Φωτόλυση 2-νιτροβενζαλδεΐδης. Πειραματικές συνθήκες: $[2NB] = 500\text{mg/L}$, lamps 1,2,4,8.

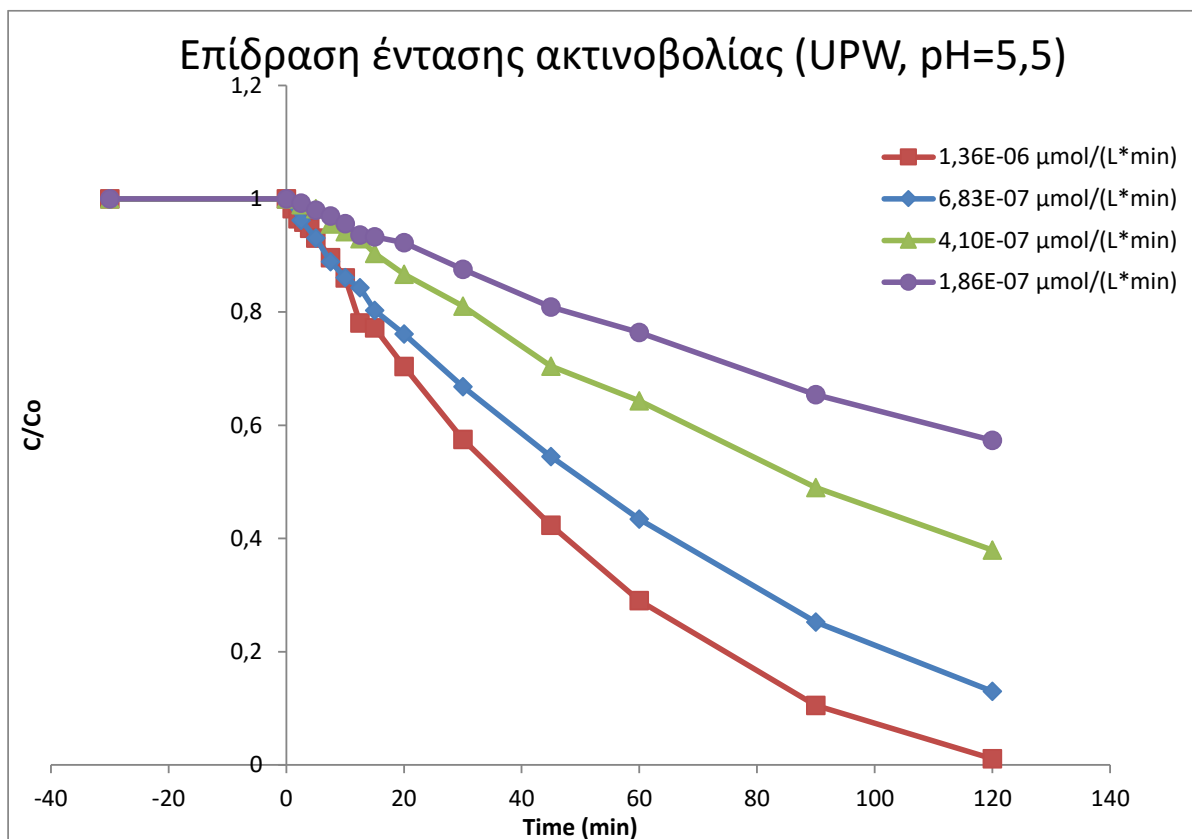
Από την κλίση των ευθειών k και τον συντελεστή κβαντικής απόδοσης Φ , υπολογίζεται ο ρυθμός ροής φωτονίων ($q_{n,p} = k \cdot \Phi$). Για την τιμή της κβαντικής απόδοσης χρησιμοποιήθηκε η τιμή $\Phi = 0,41$ (Galbavy et al., 2010). Στο παρακάτω Πίνακα Γ.2 φαίνονται ο ρυθμός ροής φωτονίων συναρτήσει του αριθμού λαμπών UV-A.

Πίνακας Γ. 2: Ρυθμός ροής φωτονίων συναρτήσει του αριθμού λαμπών UV-A. Πειραματικές συνθήκες $[2NB] = 500\text{mg/L}$, UPW.

Lamps	$q_{n,p}$, mol/(L·min)
1	$1,86 \cdot 10^{-7} \pm 6,53 \cdot 10^{-8}$
2	$4,10 \cdot 10^{-7} \pm 8,61 \cdot 10^{-9}$
4	$6,83 \cdot 10^{-7} \pm 5,48 \cdot 10^{-9}$
8	$1,36 \cdot 10^{-6} \pm 9,17 \cdot 10^{-8}$

Γ.6 Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV-A και καταλύτη TiO_2 – Επίδραση έντασης ακτινοβολίας

Σε επόμενα πειράματα διερευνήθηκε η επίδραση της έντασης ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης, σε υδατικά διαλύματα UPW με $\text{pH} = 5,5$, διατηρώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις της ακυκλοβίρης και του καταλύτη. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας 8, 4, 2 και 1 λάμπες UV-A. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.7.



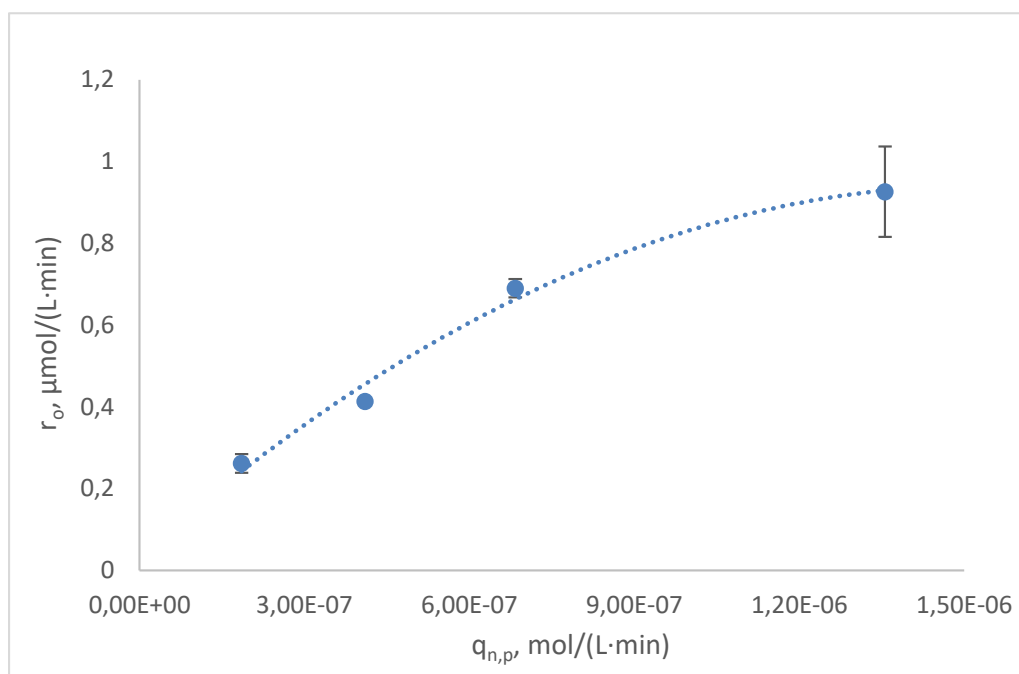
Σχήμα Γ. 7: Επίδραση έντασης ακτινοβολίας στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{ACV}] = 50 \mu\text{mol}/\text{L}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg}/\text{L}$, $\text{pH} = 5,5$, $q_{n,p} = 1,36 \cdot 10^{-6}$, $6,83 \cdot 10^{-7}$, $4,10 \cdot 10^{-7}$, $1,86 \cdot 10^{-7} \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$.

Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.3 φαίνονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης συναρτήσει του ρυθμού ροής φωτονίων, με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω. Ενώ στο Σχήμα Γ.8 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση. Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος του 0,98.

Πίνακας Γ. 3: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει του ρυθμού ροής φωτονίων. Πειραματικές συνθήκες [ACV]=50μM/L, [TiO₂] = 250 mg/L, pH = 5,5, UPW.

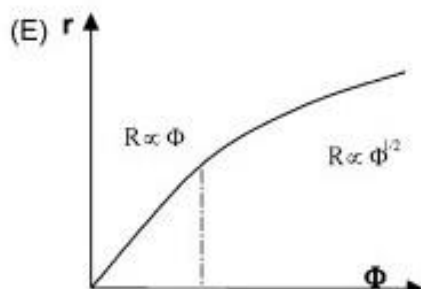
Lamps	$q_{n,p}$, mol/(L·min)	r_o , μmol/(L·min)
1	$1,86 \cdot 10^{-7} \pm 6,53 \cdot 10^{-8}$	$0,261 \pm 0,023$
2	$4,10 \cdot 10^{-7} \pm 8,61 \cdot 10^{-9}$	$0,412 \pm 0,008$
4	$6,83 \cdot 10^{-7} \pm 5,48 \cdot 10^{-9}$	$0,690 \pm 0,022$
8	$1,36 \cdot 10^{-6} \pm 9,17 \cdot 10^{-8}$	$0,926 \pm 0,111$

Παρατηρούμε πως η αύξηση της έντασης ακτινοβολίας επηρεάζει θετικά τη ταχύτητα αντίδρασης της φωτοκατάλυσης της ακυκλοβίρης, δηλαδή όσο περισσότερη ένταση ακτινοβολίας παρέχουμε στο διάλυμα τόσο γρηγορότερα διασπάται η ουσία. Η αύξηση αυτή στην απόδοση είναι αναμενόμενη καθώς η ακτινοβολία UV-A είναι απαραίτητη για την ενεργοποίηση του καταλύτη.



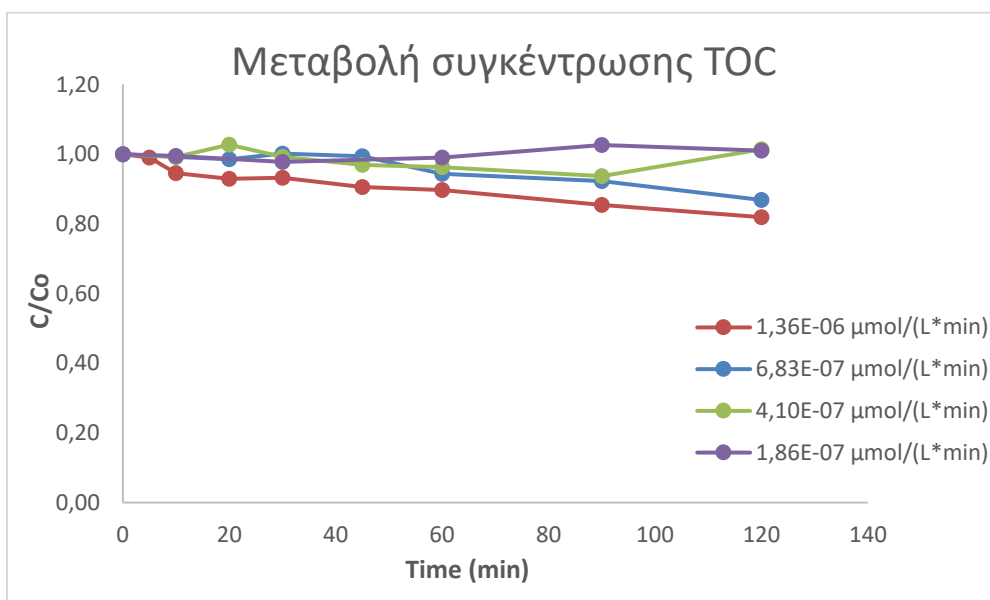
Σχήμα Γ. 8: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει του ρυθμού ροής φωτονίων. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 μmol/L, [TiO₂] = 250mg/L, pH = 5,5, $q_{n,p} = 1,36 \cdot 10^{-6}, 6,83 \cdot 10^{-7}, 4,10 \cdot 10^{-7}, 1,86 \cdot 10^{-7}$ μmol/(L·min).

Η παραπάνω συμπεριφορά των ταχυτήτων αντίδρασης εξηγείται από το παρακάτω διάγραμμα όπου η ταχύτητα αντίδρασης φαίνεται να έχει γραμμική σχέση με την ροή ακτινοβολίας. Πέραν όμως από μια μέγιστη τιμή ροής ακτινοβολίας παύει να υπάρχει αυτή η γραμμική σχέση. (Herrmann, 2010).



Σχήμα Γ. 9: Σχέση ταχύτητας αντίδρασης – ροής ακτινοβολίας

Στο Σχήμα Γ.10 παρουσιάζεται η μεταβολή συγκέντρωσης TOC κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης, για διάφορες εντάσεις ακτινοβολίας.

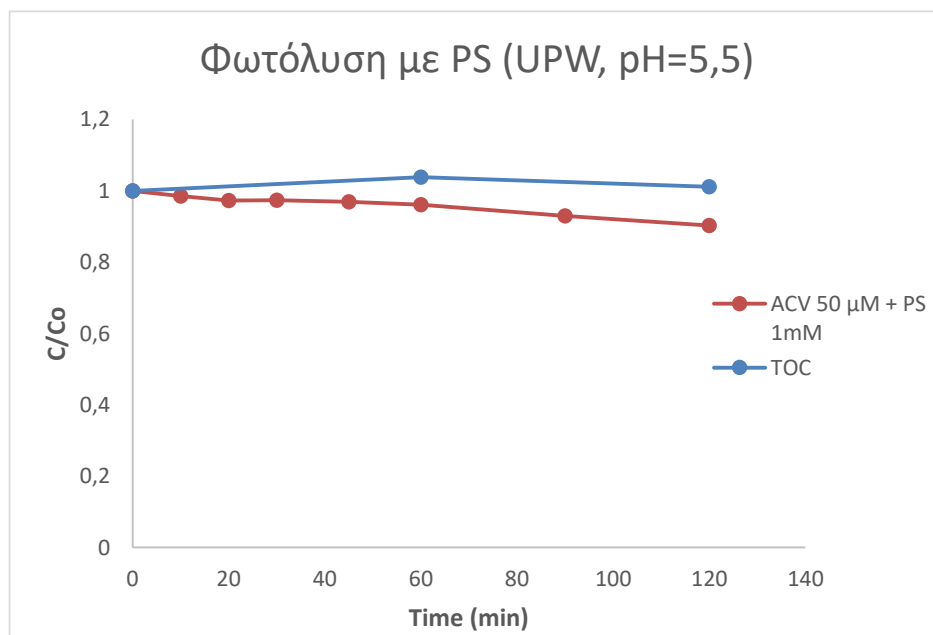


Σχήμα Γ. 10: Μεταβολή συγκέντρωσης TOC στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 μmol/L, [TiO₂] = 250mg/L, pH = 5,5, $q_{n,p}$ = 1,36*10⁻⁶, 6,83*10⁻⁷, 4,10*10⁻⁷, 1,86*10⁻⁷ μmol/(L*min).

Βλέπουμε από το Σχήμα Γ.10 πως για τις μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας (4,8 λάμπες) υπάρχει μια μικρού ποσοστού 15% - 20% απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα. Ενώ για χαμηλές εντάσεις (1,2 λάμπες) η απομάκρυνση του οργανικού άνθρακα είναι πρακτικά μηδαμινή. Αυτό συμβαίνει διότι στις χαμηλές εντάσεις παράγονται λιγότερες θετικά φορτισμένες οπές h⁺ και συνεπώς λιγότερες ρίζες υδροξυλίου HO[•], με αποτέλεσμα να διασπώνται λιγότερες οργανικές ενώσεις.

Γ.7 Φωτόλυση με ακτινοβολία UV-A και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Σε επόμενο πείραμα, κατασκευάστηκε υδατικό διάλυμα ακυκλοβίρης αρχικής συγκέντρωσης 50 $\mu\text{mol/L}$ (11,25 mg/L) με προσθήκη υπερκάθολου νερού (UPW) με $\text{pH}=5,5$ και προστέθηκε ως οξειδωτικό η ουσία $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sodium Persulfate, PS) με συγκέντρωση 1 mmol/L . Ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία UV-A για χρονικό διάστημα δύο ωρών. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκε δείγμα και μετρήθηκε η συγκέντρωση της ουσίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.11.

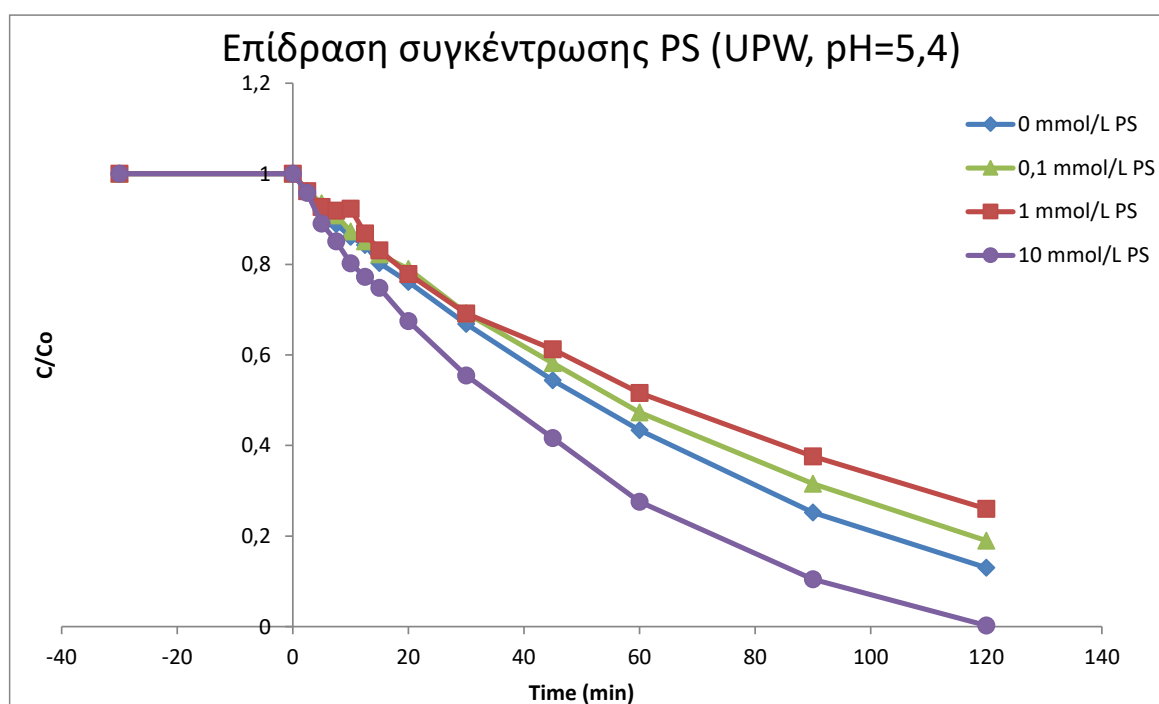


Σχήμα Γ. 11: Επίδραση PS στην φωτόλυση ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 $\mu\text{mol/L}$, [PS] = 1 mmol/L , $\text{pH} = 5,5$, 4 lamps.

Από το Σχήμα Γ.11 παρατηρείται αποδόμηση της ακυκλοβίρης σε ποσοστό 10% μετά το πέρας δύο ωρών. Ποσοστό αρκετά μικρό συγκριτικά με τα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης της ουσίας. Το παραπάνω ποσοστό είναι λογικό καθώς δεν υπάρχει καταλύτης για να δημιουργήσει οπές/ηλεκτρόνια, και να ενεργοποιήσει το PS. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως αυτή η μικρή αποδόμηση της ακυκλοβίρης οφείλεται στην ενεργοποίηση του PS λόγω της ακτινοβολίας. Παρόλο που έχουμε ένα μικρό ποσοστό αποδόμησης της ακυκλοβίρης, ο ολικός οργανικός άνθρακας παραμένει σταθερός, καθώς δημιουργούνται ογρανικές ενώσεις ως παραπροϊόντα.

Γ.8 Φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV-A και καταλύτη TiO_2 - επίδραση συγκέντρωσης $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Για την περαιτέρω έρευνα της φωτοκατάλυσης της ακυκλοβίρης υπό UV-A ακτινοβολία και TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sodium Persulfate, PS) το οποίο προστέθηκε στα υδατικά διαλύματα. Τα πειράματα για την επίδραση της συγκέντρωσης του PS στην φωτοαποδόμηση της ακυκλοβίρης πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης αντιβιοτικού 50 $\mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 5,4$, 4 λάμπες και συγκεντρώσεις PS από 0,1 mmol/L έως 50 mmol/L. Τα αποτελέσματα των φωτοκαταλύσεων παρουσία PS παρουσιάζονται στο Σχήμα Γ.10, όπου για σύγκριση με την φωτοκατάλυση της ουσίας έχουν προστεθεί και τα αποτελέσματα φωτοκατάλυσης ακυκλοβίρης αρχικής συγκέντρωσης 50 $\mu\text{mol/L}$ και $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα Γ.12.



Σχήμα Γ. 12: Επίδραση συγκέντρωσης PS στην φωτοκατάλυση ακυκλοβίρης.

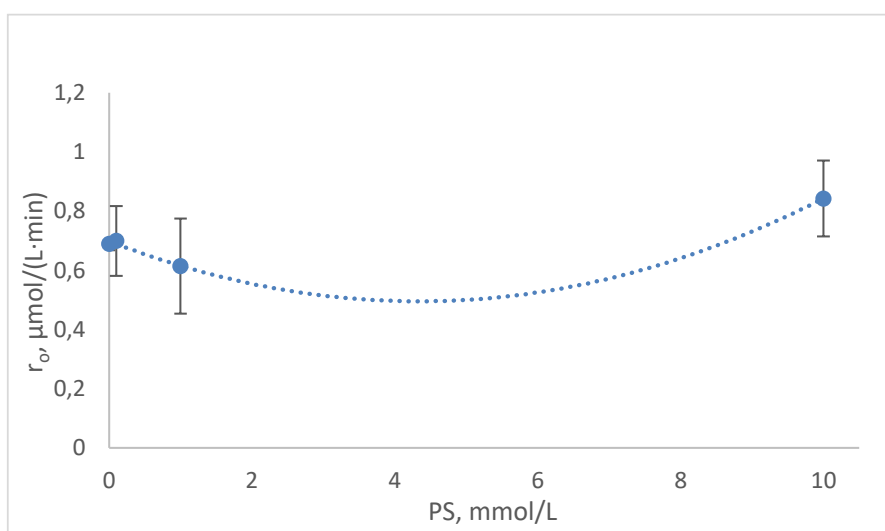
Πειραματικές συνθήκες: $[\text{ACV}] = 50 \mu\text{mol/L}$, $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$, 4 lamps και $[\text{PS}] = 0,1 \text{ mmol/L}$, 1 mmol/L , 10 mmol/L .

Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.4 φαίνονται οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS, με την μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω. Ενώ στο Σχήμα Γ.13 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση. Σε όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος του 0,97.

Πίνακας Γ. 4: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS. Πειραματικές συνθήκες [ACV]=50μM/L, [TiO₂] = 250 mg/L , pH = 5,5 , UPW.

PS, mmol/L	r _o , μmol/(L·min)
0	0,690 ± 0,022
0,1	0,699 ± 0,118
1	0,615 ± 0,161
10	0,843 ± 0,128

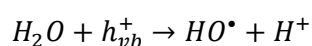
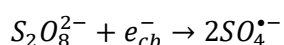
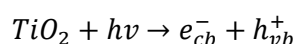
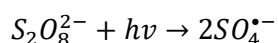
Παρατηρούμε πως για χαμηλές τιμές PS η φωτοκατάλυση της ακυκλοβίρης παραμένει ανεπηρέαστη, ενώ για τιμές PS μεγαλύτερες του 10 mmol/L η ταχύτητα αντίδρασης μεγαλώνει.

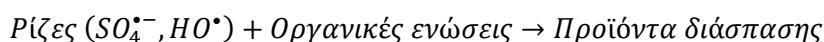
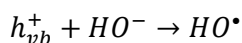


Σχήμα Γ. 13: Αρχική ταχύτητα της αντίδρασης φωτοκαταλυτικής διάσπασης της ακυκλοβίρης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PS. Πειραματικές συνθήκες: [ACV] = 50 μmol/L, [TiO₂] = 250mg/L, pH = 5,4 και [PS] = 0,1 mmol/L, 1 mmol/L, 10 mmol/L.

Γνωρίζουμε πως η προσθήκη PS στην διεργασία UVA/TiO₂ μας δίνει γρηγορότερη διάσπαση των οργανικών ενώσεων, καθώς το PS αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την φωτοδιέγερση του καταλύτη, και δημιουργούνται θειικές ρίζες οι οποίες είναι ισχυρά οξειδωτικές. Επίσης η UV ακτινοβολία ενεργοποιεί και αυτή με τη σειρά της το PS και παράγονται ακόμα περισσότερες θειικές ρίζες. Τέλος οι οπές οξειδώνουν τα μόρια του νερού και τα ανιόντα υδροξυλίου σε ρίζες υδροξυλίου.

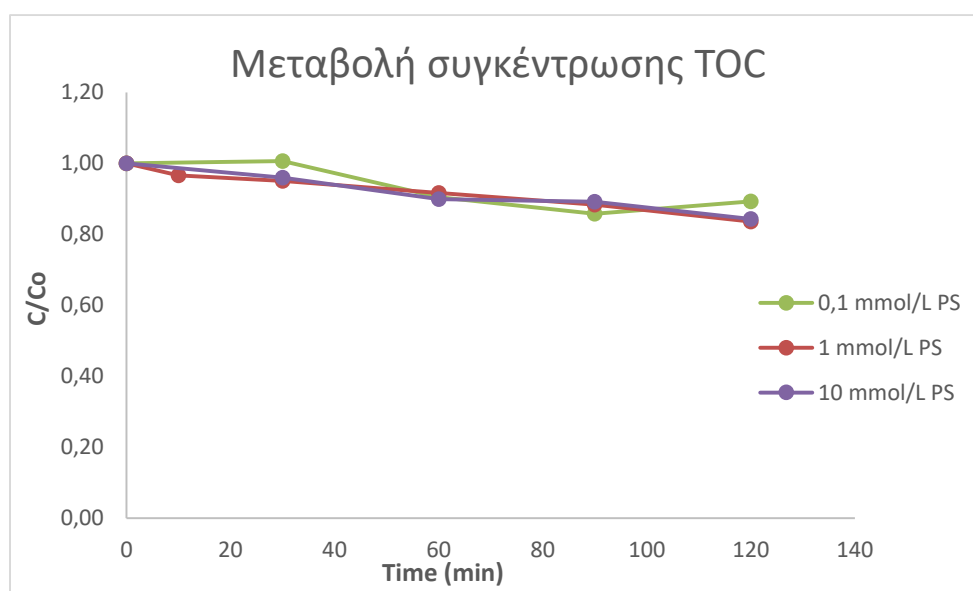
Οι κύριες αντιδράσεις στη διεργασία UVA/TiO₂/PS είναι οι εξής (Li Q. et al., 2019):





Συμπεραίνουμε πως η χρήση του PS στην διεργασία φωτοκατάλυσης με TiO_2 μας δίνει μεγαλύτερη απομάκρυνση της ακυκλοβίρης. Περιμένουμε να δούμε ακόμη ταχύτερη απομάκρυνση της ακυκλοβίρης για τιμές $PS > 10$ mmol/L. Στις περιπτώσεις όπου $PS = 0,1$ και 1 mmol/L ίσως να έγινε κάποιο πειραματικό σφάλμα και για αυτό να έχουμε τόσο χαμηλή ταχύτητα αντίδρασης.

Στο Σχήμα Γ.14 παρουσιάζεται η μεταβολή συγκέντρωσης TOC κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης, για διάφορες συγκεντρώσεις PS.



Σχήμα Γ. 14: Μεταβολή συγκέντρωσης TOC στην φωτοκαταλυτική διάσπαση της ακυκλοβίρης. Πειραματικές συνθήκες: $[ACV] = 50 \mu\text{mol/L}$, $[TiO_2] = 250\text{mg/L}$, $\text{pH} = 5,4$, 4 lamps και $[PS] = 0,1 \text{ mmol/L}$, 1 mmol/L , 10 mmol/L .

Και σε αυτή τη περίπτωση παρατηρούμε μικρή απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα της τάξης του 10-15%.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε πείραμα στο σκοτάδι σε υδατικό διάλυμα ακυκλοβίρης αρχικής συγκέντρωσης $[ACV] = 50 \mu\text{mol/L}$, $[TiO_2] = 250 \text{ mg/L}$ και $[PS] = 1 \text{ mmol/L}$, όπου δεν παρατηρήθηκε αποδόμηση του αντιβιοτικού μετά το πέρας 2h.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

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

- Η άμεση φωτόλυση της ακυκλοβίρης, αποδείχθηκε μη αποτελεσματική ως προς την απομάκρυνση της ουσίας σε υδατικά διαλύματα αλλά και ως προς την απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα.
- Η διεργασία φωτοκατάλυσης UV-A/TiO₂ αποδείχθηκε αποτελεσματική ως προς την αποδόμηση της ουσίας, με το χρόνο και το ρυθμό της αποδόμησης να εξαρτώνται από τη αρχική συγκέντρωση της ουσίας. Επίσης παρατηρήθηκε μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα κατά 25-30%, άρα μερική ανοργανοποίηση των υδατικών διαλυμάτων.
- Ο ρυθμός ροής φωτονίων αποδείχθηκε πως έχει γραμμική σχέση με την ταχύτητα αποδόμησης της ουσίας, πέραν όμως μιας μέγιστης τιμής όπου η απόδοση μειώνεται. Η ανοργανοποίηση έδειξε επίσης να επηρεάζεται θετικά με την αύξηση του ρυθμού ροής φωτονίων με ποσοστά 10-20%.
- Η προσθήκη PS στη διεργασία φωτόλυσης είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ακυκλοβίρης σε ποσοστό μόλις 10%. Δεν παρατηρήθηκε ανοργανοποίηση των υδατικών διαλυμάτων.
- Η προσθήκη του οξειδωτικού Sodium Persulfate ή PS στην διεργασία φωτοκατάλυσης μας έδωσε ενδιαφέρον αποτελέσματα, αφού για χαμηλές τιμές είχαμε ουδέτερη προς αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση της ακυκλοβίρης, ενώ για υψηλές τιμές είχαμε θετική επίδραση. Η ανοργανοποίηση εξακολουθεί να παραμένει σε χαμηλά επίπεδα 10-15%.

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

- Μελέτη της διάσπασης της ακυκλοβίρης σε διάφορες τιμές pH.
- Χρήση διάφορων υδατικών μητρών.
- Προσδιορισμός του ρυθμού διάσπασης της ουσίας για τιμές PS μεγαλύτερες των 10 mmol/L.
- Μελέτη της τοξικότητας των παραγόμενων παραπροϊόντων.

Βιβλιογραφία

- An T., An J., Gao Y., Li G., Fang H., Song W., 2015. Photocatalytic degradation and mineralization mechanism and toxicity assessment of antiviral drug acyclovir: Experimental and theoretical studies, *Applied Catalysis B: Environmental* 164, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.009>
- 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>
- 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>
- Brunton L., Chabner B., Knollman B., 2011. Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics, 12th Edition, McGraw-Hill Education Medical, New York, USA.
- Bruxelle J. and Pinchinat S., 2012, Effectiveness of antiviral treatment on acute phase of herpes zoster and development of post herpetic neuralgia: review of international publications, *Médecine et maladies infectieuses* 42, 53-58. <https://doi.org/10.1016/j.medmal.2011.11.001>
- Cai C., Liu H., Wang B., 2017, Performance of microwave treatment for disintegration of cephalosporin mycelial dreg (CMD) and degradation of residual cephalosporin antibiotics, *Journal of Hazardous Materials*, 331:265-272. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.034>
- Carson R., 1962. Silent Spring, Penguin, London UK.
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G., 2012. MWH's Water Treatment Principles and Design, 3rd Edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- Daughton C.G. and Ternes T.A., 1999. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?. *Environmental Health Perspectives* 107, 907-938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
- Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y., 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* 79, 128-146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
- Ellion G.B., Furman P.A., Fyfe J.A. de Miranda P., Beauchamp L., Schaeffer H.J., 1997. Selectivity of action of an antiherpetic agent, 9-(2-hydroxyethoxymethyl)guanine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 5716-5720. <https://doi.org/10.1073/pnas.74.12.5716>
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, 251-275. <http://doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9>
- Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, 515-582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>

Galbavy S.E., Ram K., Anastasio C., 2010. 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 209, 186-192. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.11.013>

Gaya U.I., Abdulah A. H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

Gogate P.R. and Pandit A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)

Halling-Sørensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingersley F., Lützhøfl H.C.H., Jørgensen S.E., 1998. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A Review. *Chemosphere* 36, 357-393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8)

Heberer T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)

Herrmann, J.-M., 2010. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>

Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment* 225, 109-118. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00337-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00337-4)

Ike I.A., Linden K.G., Orbell J.D., Duke M., 2018. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 338, 651-669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.034>

Jacobsen P., Berglind L., 1998. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. *Aquaculture* 70, 365-370. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(88\)90120-2](https://doi.org/10.1016/0044-8486(88)90120-2)

Jain S., Kumar P., Vyas R.K., Pandit P., Dalai A.K., 2013. Occurrence and Removal of Antiviral Drugs in Environment: A Review, *Water Air Soil Pollution* 224, Article number 1410. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1410-3>

Jørgensen S.E. and Halling-Sørensen B., 2000. Drugs in the environment, *Chemosphere* 40, 691-699. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00438-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00438-5)

Katzung B., Masters S., Trevor A., *Basic and Clinical Pharmacology*, 12th Edition, McGraw-Hill Medical, New York, USA, 2012.

Klaus Kummerer, *Pharmaceuticals in the environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, 3rd Edition, 2008

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M. Zaugg S.D., Barber L.B. Buxton H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and technology* 36, 1202-1211. <http://doi.org/10.1021/es011055j>

Konstantinou I.K., Albanis T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

Kümmerer K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, 75, 417-434 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>

Li G., Nie X., Gao Y., An T. 2016. Can environmental pharmaceuticals be photocatalytically degraded and completely mineralized in the water using g-C₃N₄/TiO₂ under visible light irradiation?- Implications of persistent toxic intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental* 180, 726-732. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.014>

Li Q., Wang L., Fang X., Zhang L., Li J., Xie H., 2019. Synergistic effect of photocatalytic Degradation of Hexabromocyclododecane in water by UV/TiO₂/persulfate. <https://doi.org/10.3390/catal9020189>

Li W.C., 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environmental Pollution* 187, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>

Manning M.L., Pfeiffer J., Larson L.E., 2016. Combating antibiotic resistance: The role of nursing in antibiotic stewardship, *American Journal of Infection Control*, 44(12):1454-1457. <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2016.06.023>

Mascolo G., Balest L., Cassano D., Laera G., Lopez A., Pollice A., Salerno C., 2010. Biodegradability of pharmaceuticals industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment, *Bioresource Technology* 101, 2585-2591. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.057>

Michael I., Rizzo L., Mcardell C.S., Manaia C.M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47, 957-995. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>

Mills A., Le Hunte S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 1-35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)

Oturan M.A., Aaron J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2577-2641. <http://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

Parsons S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK.

Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordern B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research* 72, 3-27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>

Prasse C., Wanger M., Schulz R., Ternes T.A., 2011. Biotransformation of the Antiviral Drugs Acyclovir and Penciclovir in Activated Sludge Treatment, *Environmental Science and Technology* 45, 2761-2769. <https://doi.org/10.1021/es103732y>

Prasse C., Wagner M., Schulz, Ternes T.A., 2012. Oxidation of the Antiviral Drug Acyclovir and Its Biodegradation Product Carboxy-acyclovir with Ozone: Kinetics and Identification of Oxidation Products, *Environmental Science and Technology* 46, 2169-2178. <https://doi.org/10.1021/es203712z>

Richardson M.L., Bowron J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37, 1-12. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>

Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.Á., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93, 1268-1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>

Rodriguez-Mozaz S., Chamorro S., Marti E., Huerta B., Gros M., Sanchez-Melsi A., Borrego C.M. Barcel D., Balcazar J.L., 2015. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river, *Water research*, 69:234-242. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.021>

Serrano P.H., 2005. Responsible use of antibiotics in aquaculture. Fisheries Technical Paper 469 Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome. <http://www.fao.org/3/a-a0282e.pdf>

Ternes T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research* 32, 3245-3260. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)

Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Resources Recovery*. Singapore, McGraw Hill, 5th Edition.

Verlicchi P., Galletti A., Masotti L., 2010. Management of hospital wastewater: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town, *Water Science & Technology* 61, 2507-2519. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.138>

Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of the Total Environment* 429, 123-155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>

Wang J., Wang S., 2018. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal* 334, 1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>

WHO Model List of Essential Medicines, 19th EDITION, April 2015. <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/>

Zhang J., Chen S., Zhang H., Wang X., 2017. Removal behaviors and mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solution by cephalosporin residue and derived chars, *Bioresource Technology* 238, 484-491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.081>