



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ - ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

"ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ
ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ, ΣΟΥΚΡΑΛΟΖΗ,
ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ"

Εκπόνηση: Τσιλικάτης Νίκος
Επιβλέπων Καθηγητής: Ξεκουκουλωτάκης Νίκος

ΧΑΝΙΑ 2013

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

"ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΗΤΗΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ, ΣΟΥΚΡΑΛΟΖΗ, ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ"

Εκπόνηση: Τσιλικάτης Νίκος

Επιβλέπων Καθηγητής: Ξεκουκουλωτάκης Νίκος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Φωτοκαταλυτική διάσπαση της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας, σουκραλόζη, σε υδατικά διαλύματα» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής οργανικής χημείας – Μικρορρύπανσης, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Θα ήθελα πρώτα να ευχαριστήσω τον κύριο Ξεκουκουλωτάκη Νίκο, Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την υπόδειξη του θέματος της εργασίας και την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της.

Έπειτα θα ήθελα να ευχαριστήσω για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή τον Καθηγητή Διαμαντόπουλο Ευάγγελο και την Επ. Καθηγήτρια Βενιέρη Δανάη.

Για την πολύτιμη βοήθειά τους και την άριστη συνεργασία θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρόσου Κατερίνα και την Τυροβολά Κωνσταντίνα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και τους αφιερώνω αυτήν την διπλωματική εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	10
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	14
1.1 Γενικά.....	14
1.2 Επιπτώσεις στην υγεία.....	16
1.3 Επιπτώσεις και διαδρομή στο περιβάλλον	17
1.4 ΣΟΥΚΡΑΛΟΖΗ.....	20
1.4.1 Γενικά	20
1.4.2 Ιστορία της σουκραλόζης.....	20
1.4.3 Παραγωγή της σουκραλόζης.....	21
1.4.4 Χρήσεις της σουκραλόζης.....	22
1.4.5 Φυσικο-χημικές ιδιότητες της σουκραλόζης.....	22
1.4.6 Φαρμακοκινητική της σουκραλόζης	23
1.4.7 Μεταβολισμός της σουκραλόζης στα θηλαστικά.....	24
1.4.8 Ασφάλεια- Επιπτώσεις στην υγεία.....	25
1.4.9 Επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς	26
1.4.10 Η τύχη της σουκραλόζης στο περιβάλλον.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	29
2.1 Εισαγωγή	29
2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs	31
2.3 Ετερογενής Φωτοκατάλυση.....	32
2.3.1 Ορισμοί.....	33

2.3.2	Ημιαγωγοί.....	34
2.3.3	Φωτοκαταλύτες	35
2.3.4	Μηχανισμός της Φωτοκατάλυσης.....	41
2.3.5	Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία	43
2.3.6	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Φωτοκατάλυσης.....	46
2.4	Ετερογενής φωτοκατάλυση της σουκραλόζης	48
2.5	Γραφένιο	50
2.5.1	Ιδιότητες του γραφενίου	50
2.5.2	Η χρήση του γραφενίου στη φωτοκατάλυση	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο		53
3.1	Χημικά Αντιδραστήρια	53
3.2	Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν.....	53
3.3	Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.....	56
3.4	Πειραματική διαδικασία	60
3.4.1	Πειράματα στο ηλιακό φάσμα (Solar)	60
3.4.2	Πειράματα στο ορατό φάσμα (Visible > 435nm).....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο		63
4.1	Εισαγωγή	63
4.2	Φωτόλυση της σουκραλόζης	63
4.3	Πείραμα Προσρόφησης	64
4.4	Επιλογή του βέλτιστου καταλύτη.....	65
4.4.1	Εμπορικοί καταλύτες TiO ₂ και C-TiO ₂	65
4.4.2	Εργαστηριακοί καταλύτες	67
4.4.3	Καταλύτης ZnO	69

4.4.4	Εργαστηριακοί καταλύτες GO – TiO ₂ σε σύγκριση με τον καλύτερο εμπορικό TiO ₂ καταλύτη (P25 aeroxide).....	71
4.4.5	Μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).....	72
4.5	Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης του P25 aeroxide	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο		75
Βιβλιογραφία		76
Παράρτημα I		78
Παράρτημα II		88

Περιεχόμενα Πινάκων, Εικόνων και Διαγραμμάτων

Εικόνα 1.1:	Χημικές δομές ορισμένων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών	15
Εικόνα 1.2:	Πιθανές διαδρομές των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών στο περιβάλλον. (Scheurer, 2012)	18
Εικόνα 1.3:	Χημική δομή της σουκρόζης και της σουκραλόζης	20
Εικόνα 1.4:	Παραγωγή της σουκραλόζης.....	21
Εικόνα 2.1:	Φάσμα απορρόφησης του TiO ₂ και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004).....	38
Εικόνα 2.2:	Η κρυσταλλική δομή του TiO ₂ (M Landmann, 2012)	39
Εικόνα 2.3:	Μοντέλο δομής του ZnO (wurtzite) (Wang, 2009)	40
Εικόνα 2.4:	Βασικός μηχανισμός της φωτοκατάλυσης (L. Zhong, 2010).....	42
Εικόνα 2.5:	Διαδρομές της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της σουκραλόζης με photo-TiO ₂ (P. Calza, 2013).....	49
Εικόνα 2.6:	Γραφένιο και οι απόγονοί του: (α) γραφένιο, (β) γραφίτης, (γ) νανοσωλήνας, (δ) φουλερένιο (National University of Singapore, 2011).....	50
Εικόνα 2.7:	Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης GO-TiO ₂	52
Εικόνα 3.1:	Πεχάμετρο MP 225 METTLER TOLEDO.....	57
Εικόνα 3.2:	Ζυγός TX393L (SHIMADZU)	57
Εικόνα 3.3:	Συσκευή Υπερήχων 2510 BRASON	58
Εικόνα 3.4:	(α)Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, (β)Προσωμοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας, (γ)Φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150W	58
Εικόνα 3.5:	Συσκευή φυγοκέντρωσης Centrifuge 5415D (Eppendorf)	59

Πίνακας 1.1: Δομές και ιδιότητες ορισμένων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών (Lange F., 2012)	16
Πίνακας 1.2: Στοιχεία ταυτότητας της σουκραλόζης.....	21
Πίνακας 1.3: Φυσικο-χημικές ιδιότητες της σουκραλόζης (Tollefsen K. E., 2012) ..	23
Πίνακας 1.4: Συγκέντρωση της σουκραλόζης στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (Tollefsen K. E., 2012)	28
Πίνακας 2.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (S. Huling, 2006)	29
Πίνακας 2.2: Ενέργεια Κενής Ζώνης(Ebg).....	37
Πίνακας 3.1: Στοιχεία των εμπορικών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα	54
Πίνακας 4.1: Διακύμανση pH στα πειράματα που έγιναν με καταλύτες TiO ₂ και C-TiO ₂	65
Πίνακας 4.2: Διακύμανση pH στα πειράματα με τους εργαστηριακούς καταλύτες ..	68
Διάγραμμα 4.1: Πείραμα φωτόλυσης της σουκραλόζης, [sucralose]=10mg/L , pH ≈5 (solar).	64
Διάγραμμα 4.2: Πείραμα προσρόφησης με [sucralose]=250ppb, [P25]=250mg/L. .	65
Διάγραμμα 4.3: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εμπορικών καταλυτών TiO ₂ και C-TiO ₂ στο ηλιακό φάσμα (solar), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L. ...	66
Διάγραμμα 4.4: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εμπορικών καταλυτών στο ορατό φάσμα (visible >435nm), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.	67
Διάγραμμα 4.5: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εργαστηριακών καταλυτών στο ηλιακό φάσμα (solar), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.....	68
Διάγραμμα 4.6: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εργαστηριακών καταλυτών στο ορατό φάσμα (visible > 435nm), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L).	69
Διάγραμμα 4.7: Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του εμπορικού ZnO και του εργαστηριακού ZnO_600 στο ηλιακό φάσμα, [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.....	70
Διάγραμμα 4.8: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα του εμπορικού καταλύτη ZnO στο ορατό φάσμα, [ZnO]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.....	71
Διάγραμμα 4.9: Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των GO-TiO ₂ με τον P25 aeroxide στο ηλιακό φάσμα, [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.	72
Διάγραμμα 4.10: Η ποσότητα του TOC συναρτήσει του χρόνου στα πειράματα που έγιναν στο ηλιακό φάσμα.	73
Διάγραμμα 4.11: Διάσπαση της σουκραλόζης με διαφορετικές συγκεντρώσεις του P25 aeroxide.	74

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της αποδόμησης της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας, σουκραλόζη, η οποία τα τελευταία χρόνια έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον του επιστημονικού κόσμου, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων της, που την καθιστούν δείκτη της ανθρωπογενούς μόλυνσης του περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μία μέθοδος της κατηγορίας των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης, η ετερογενής φωτοκατάλυση, με χρήση καταλυτών που κυκλοφορούν στο εμπόριο, αλλά και καταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες έχουν μπει στο στόχαστρο των επιστημόνων του περιβάλλοντος, καθώς συγκεντρώσεις τους έχουν βρεθεί στα περιβαλλοντικά ύδατα. Η πρώτη που ανιχνεύθηκε ήταν η σουκραλόζη, η οποία έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό, απομακρύνεται σχεδόν αναλλοίωτη από τον ανθρώπινο οργανισμό και παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα και αντοχή στις μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Εξαιτίας της ανάγκης να αντιμετωπιστεί η ρύπανση των περιβαλλοντικών υδάτων έχουν αναπτυχθεί πάρα πολλές μέθοδοι για τον καθαρισμό τους, μία κατηγορία από τις οποίες είναι οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μία από αυτές, η ετερογενής φωτοκατάλυση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί καταλύτες TiO_2 και ZnO , εργαστηριακός ZnO και σύνθετοι GO-TiO_2 καταλύτες που παρήχθησαν στο εργαστήριο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο ηλιακό (solar) και στο ορατό φάσμα (visible>435nm).

Σύμφωνα με τα πειράματα που διεξήχθησαν η σουκραλόζη δεν φωτοδιασπάται, ενώ η προσρόφησή της στον καταλύτη P25 aeroxide είναι της τάξης του 9.8% σε 15 min. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο P25 aeroxide (Degussa) ήταν ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης, τόσο στη διάσπαση της σουκραλόζης (98.6% σε 4 ώρες) όσο και στην απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (96.6% σε 5 ώρες), στο ηλιακό φάσμα. Στο ορατό φάσμα κανένας από τους καταλύτες δεν διέσπασε την σουκραλόζη.

ΤΕΧΝΗΤΕΣ ΓΛΥΚΑΝΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

1.1 Γενικά

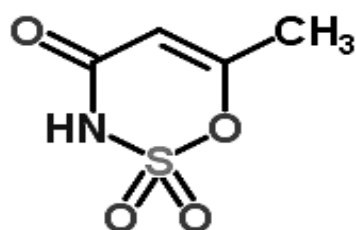
Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες είναι συνθετικά υποκατάστατα ζάχαρης, που αντιγράφουν την γλυκιά γεύση της, με λιγότερη όμως θρεπτική αξία. Εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα, ποτά, καθώς επίσης και σε φάρμακα και προϊόντα υγιεινής, όπως τα στοματικά διαλύματα. Κάποιες από αυτές έχουν χαρακτηριστική επίγευση (π.χ. η σακχαρίνη έχει πικρή επίγευση) και γι' αυτό χρησιμοποιούνται σε συνδυασμούς προκειμένου να επιτευχθεί ένα πιο φυσικό αποτέλεσμα.

Οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες χρησιμοποιούνται για διάφορους λόγους όπως:

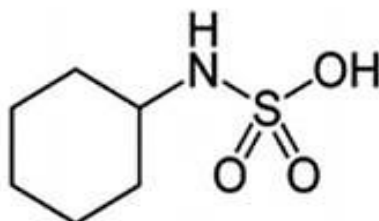
- ως βοηθήματα στην προσπάθεια απώλειας βάρους, λόγω της μικρής ή και μηδενικής θρεπτικής αξίας που έχουν (Raben, 2002),
- τη στοματική υγιεινή, καθώς δεν τροφοδοτούν την δημιουργία πλάκας (Hayes, 2001),
- ως υποκατάστατα για τους ασθενείς με σακχαρώδη διαβήτη, καθώς δεν επηρεάζουν τα επίπεδα σακχάρου στο αίμα (Crapo, 1988),
- λόγω του κόστους, καθώς οι περισσότερες τεχνητές γλυκαντικές ουσίες είναι φθηνότερες από τη ζάχαρη,
- έχουν μεγαλύτερη διάρκεια πριν την ανάλωσή τους, γι' αυτό και αντέχουν περισσότερο στα ράφια των καταστημάτων.

Στην *εικόνα 1.1* παρατίθενται οι δομές ορισμένων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών, και στον *πίνακα 1.1* δεδομένα για τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, στοιχεία για την ένταση της γλυκύτητάς τους (ισοδύναμα ζάχαρης) και τις αποδεκτές τιμές ημερήσιας πρόσληψης που ένα άτομο μπορεί με ασφάλεια να καταναλώσει κατά μέσο όρο κάθε

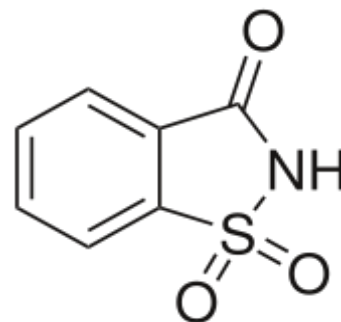
μέρα χωρίς κίνδυνο για την υγεία του. Όπως φαίνεται στον πίνακα, έχουν πολλές φορές τη γλυκύτητα της ζάχαρης γι' αυτό και είναι και γνωστές ως έντονα γλυκαντικά. Οι περισσότερες από αυτές είναι ευδιάλυτες στο νερό και απεκκρίνονται από τον άνθρωπο σε μεγάλο ποσοστό αναλλοίωτες.



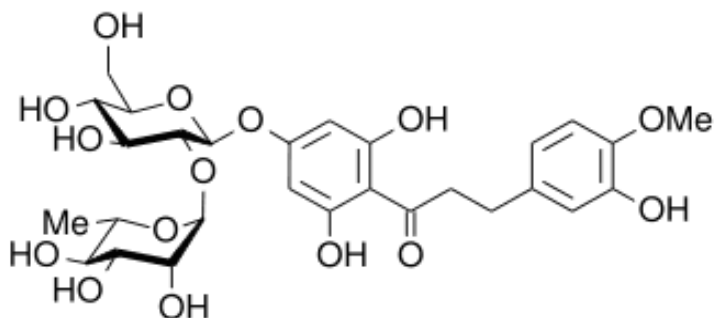
Ακεσουλφάμη



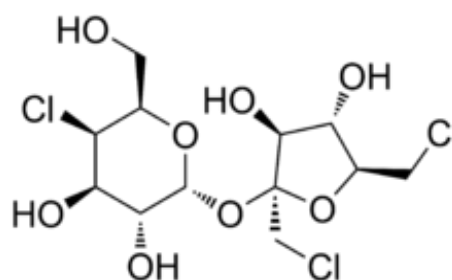
Κυκλαμινικό οξύ



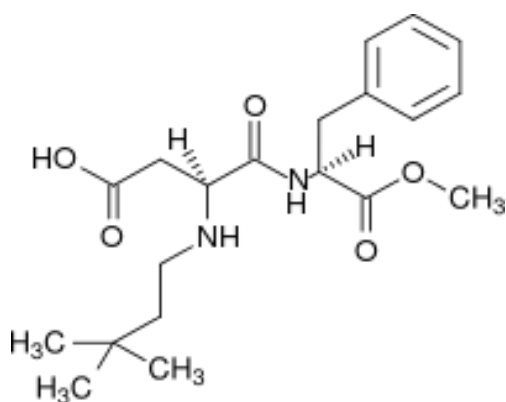
Σακχαρίνη



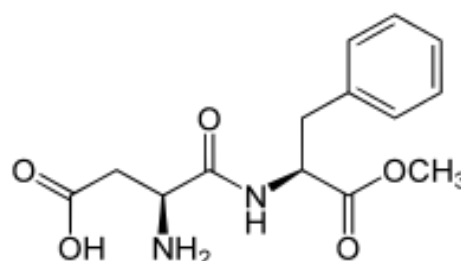
Νεοεσπεριδίνη Διυδροχαλκόνη



Σουκραλόζη



Νεοτάμη



Ασπαρτόμη

Εικόνα 1.1: Χημικές δομές ορισμένων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών

Πίνακας 1.1: Δομές και ιδιότητες ορισμένων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών (Lange,2012)

	ACE	CYC	SAC	SUC	Ασπαρτάμη	Νεοτάμη	NHDC
CAS no	33665-90-6	100-88-9	81-07-2	56038-13-2	56038-13-2	165450-17-9	20702-77-6
Μοριακός τύπος	C ₄ H ₅ NO ₄ S	C ₆ H ₁₃ NO ₃ S	C ₇ H ₅ NO ₃ S	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₈	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₅
Mw (g/L)	163.15	179.27	183.19	397.63	294.31	378.47	612.58
Ισοδύναμο ζάχαρης	200	30	300	600	160-220	7,000-13,000	μέχρι 1,800
Δ/τητα στο νερό (g/L)	270 (20°C)	1000, 133	4	283 (20°C)	~10 (25°C)	41437	0.4-0.5
pK _a ^a	2.0	1.9	2.2	11.8 ^c	3.19 και 7.87	3.01 και 8.02	9.7 ^c
log K _{ow} ^b	-1.33	-1.61	0.91	-1.00 -0.51±0.05	0.07	2.39 (μη ιοντικά είδη)	0.75 (μη ιοντικά είδη)
Απέκκριση από τον άνθρωπο	100% αμετάβλητη	κυρίως αμετάβλητη - ποικιλία μεταξύ των ατόμων στη μετατροπή σε κυκλοεξιλαμίνη	κυρίως αμετάβλητη	>92% αμετάβλητη	πλήρης μεταβολική διάσπαση σε ασπαρτικό οξύ, φαινυλαλαμίνη και μεθανόλη	<2% (η αποεστεροποίηση το κύριο μεταβολικό μονοπάτι)	πλήρης μεταβολισμός μέσω υδρόλυσης και αναμένεται σύνδεση
ADI mg/kg βάρους σώματος	9 (άλας του καλίου)	7	5 (άλας του νατρίου) 3.8 (ελεύθερο οξύ)	15	40	2	5

ACE ακεσουλφάμη, ADI αποδεκτή ημερήσια κατανάλωση, CAS chemical abstract service, CYC κυκλαμινικό οξύ, Mw μοριακό βάρος, SAC σακχαρίνη, SUC σουκραλόζη,

^a pK_a είναι ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς διάσπασης

^b log K_{ow} είναι ο λογάριθμος του συντελεστή μετατροπής οκτανόλης-νερού

^c Υπολογισθέν pH όπου 50% των ουδέτερων μορίων είναι διαχωρισμένο σε αρκετές αντίστοιχες βάσεις

1.2 Επιπτώσεις στην υγεία

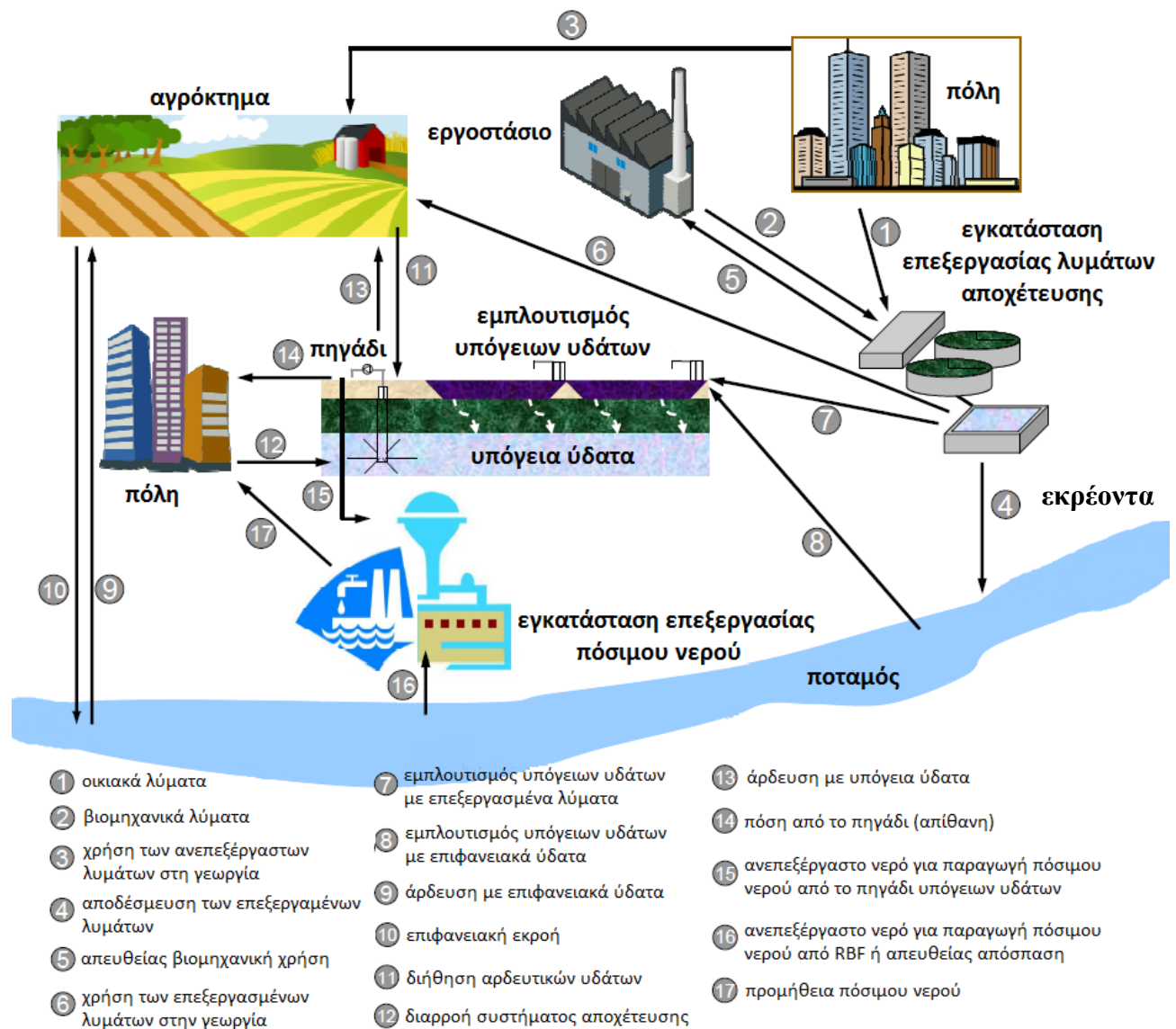
Έχουν διεξαχθεί διάφορες μελέτες όσον αφορά την ασφάλεια και τις επιπτώσεις των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών στην υγεία. Ορισμένες τεχνητές γλυκαντικές ουσίες έχουν κατηγορηθεί ακόμα και για καρκινογένεση, όπως π.χ. η σακχαρίνη έχει κατηγορηθεί ως ύποπτη για καρκίνο της ουροδόχου κύστης στους ποντικούς, κάτι που έχει διαψευστεί για τον άνθρωπο. Όμως, γενικά, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα, οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες που κυκλοφορούν στο εμπόριο κρίνονται ως ασφαλείς για την υγεία (Kroger, 2006).

1.3 Επιπτώσεις και διαδρομή στο περιβάλλον

Όσον αφορά το περιβάλλον, δεν έχει ακόμα μελετηθεί σε βάθος η επίπτωση που μπορεί να έχουν στο περιβάλλον οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες. Η πρώτη από αυτές που ανιχνεύθηκε στο περιβάλλον ήταν η σουκραλόζη και, όπως θα αναφερθεί και θα τεκμηριωθεί παρακάτω, δεν φαίνεται να αποτελεί οικο-τοξικολογικό κίνδυνο, όμως μένει να μελετηθεί ακόμα η επίδραση των προϊόντων της, αλλά και των άλλων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών στο περιβάλλον, και κυρίως της ακεσουλφάμης, η οποία φαίνεται να είναι εξαιρετικά ανθεκτική στις διάφορες διαδικασίες των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και αυτών παραγωγής πόσιμου νερού (Richardson, 2011).

Λόγω των ιδιοτήτων τους, οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες είναι υποψήφιες για δείκτες της ανθρωπογενούς μόλυνσης του περιβάλλοντος. Η τύχη τους στο περιβάλλον, όπως και κάθε άλλου δείκτη ανθρωπογενούς μόλυνσης αναμένεται να είναι η παρακάτω (εικόνα 1.2). Εξαιτίας της σταθερότητας και της αντοχής τους, μπορούν να βρεθούν στα συστήματα ύδρευσης, στην περίπτωση που το νερό των ποταμών ή των υπογείων υδάτων, που επηρεάζεται από τα επιφανειακά ύδατα και τα λύματα, χρησιμοποιείται ανεπεξέργαστο για την παραγωγή πόσιμου νερού. Μετά την κατανάλωση ή την εφαρμογή τους, οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες κατευθύνονται με τα λύματα από τα νοικοκυριά (1) και την βιομηχανία (2) προς τα συστήματα υπονόμων. Από εκεί, στις ανεπτυγμένες χώρες, οι ρύποι-δείκτες μόλυνσης θα καταλήξουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ενώ σε κάποιες αναπτυσσόμενες χώρες τα ανεπεξέργαστα λύματα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για γεωργικούς σκοπούς (3). Αν η τεχνητή γλυκαντική ουσία είναι ανθεκτική στην μηχανοβιολογική επεξεργασία των λυμάτων, τέσσερις είναι οι πιθανοί δρόμοι του φορτίου της:

- να καταλήξει στα ύδατα αποδέκτες (4),
- να χρησιμοποιηθούν τα εκρέοντα για βιομηχανικούς σκοπούς (5),
- να χρησιμοποιηθούν για γεωργικούς σκοπούς (6) ή
- για τον εμπλουτισμό των υπογείων υδάτων (7).



Εικόνα 1.2: Πιθανές διαδρομές των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών στο περιβάλλον. (Scheurer, 2012)[τροποποιημένη]

Με τις δύο τελευταίες διαδρομές το φορτίο της τεχνητής γλυκαντικής ουσίας είναι πιθανόν να καταλήξει έμμεσα στα υπόγεια ύδατα. Άλλες διαδρομές προς τα υπόγεια ύδατα είναι:

- ο τεχνητός εμπλουτισμός των υπογείων υδάτων με την χρήση επιφανειακών υδάτων (8) ή
- όταν τα επιφανειακά ύδατα χρησιμοποιούνται στην γεωργία (9).

Αντιθέτως, οι ρύποι-δείκτες μόλυνσης σε συνδυασμό με το νερό που χρησιμοποιείται για γεωργικούς σκοπούς μπορεί είτε να διαρρεύσει προς τα επιφανειακά ύδατα (10), είτε να διεισδύσει στον υδροφόρα (11). Θα πρέπει να έχουμε υπόψη ότι διαρροές

ανεπεξεργαστων λυμάτων από τα συστήματα των υπονόμων προς τον υδροφορέα (12) είναι επίσης πιθανές. Τα υπόγεια ύδατα μπορεί να χρησιμοποιηθούν:

- στη γεωργία (13),
- για άμεση πόση (πράγμα αδύνατο) (14),
- να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πόσιμου νερού στις αντίστοιχες εγκαταστάσεις (15).

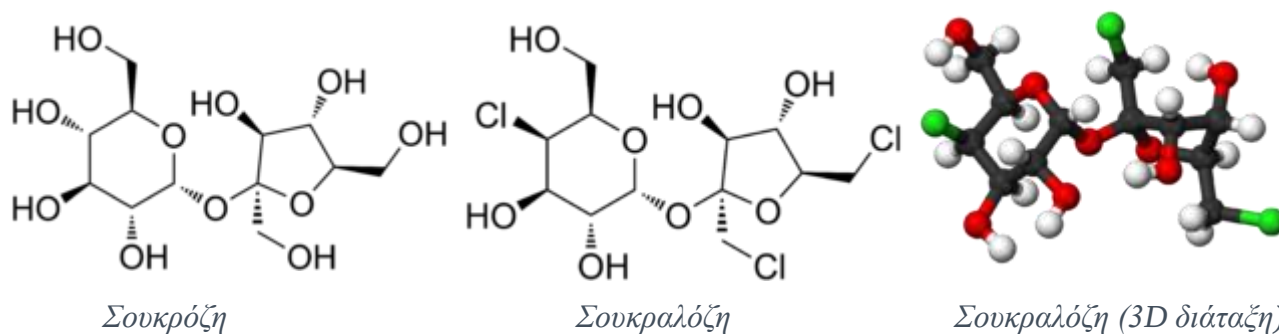
Όμως ο πιο πιθανός τρόπος να εισαχθούν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού είναι με την διήθηση όχθης ποταμού (river bank filtration) (16). Η παραπάνω διαδικασία έχει μεγάλη διάρκεια, γι' αυτό στα ανεπεξεργαστα ύδατα αναμένεται να βρεθούν ίχνη των τεχνητών γλυκαντικών ουσιών και συγκεκριμένα αυτών που έχουν υψηλή αντοχή και σταθερότητα. Αυτές οι τεχνητές γλυκαντικές ουσίες μπορούν να γίνουν ιδανικοί δείκτες της ανθρωπογενούς μόλυνσης (Scheurer, 2012). Οι Burge et al. μέτρησαν στα περιβαλλοντικά ύδατα τις τεχνητές γλυκαντικές ουσίες ακεσουλφάμη, σουκραλόζη, σακχαρίνη και κυκλαμινικό οξύ. Οι ουσίες αυτές ανιχνεύθηκαν στα περισσότερα δείγματα, με την ακεσουλφάμη στα υψηλότερα επίπεδα. Οι Scheurer et al. σε δύο μελέτες τους σχετικά με την ύπαρξη τεχνητών γλυκαντικών ουσιών στα εισρέοντα και εκρέοντα από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού έδειξαν την ύπαρξη των παραπάνω 4 τεχνητών γλυκαντικών ουσιών σε αξιόλογες συγκεντρώσεις. Κυρίως η ακεσουλφάμη και η σουκραλόζη, έδειξαν να τηρούν τα κριτήρια ως ιδανικοί δείκτες ανθρωπογενούς μόλυνσης λόγω της αντοχής τους και της δυσκολίας στην αφαίρεσή τους (Tollefsen, 2012) (Richardson, 2011).

1.4 ΣΟΥΚΡΑΛΟΖΗ

1.4.1 Γενικά

Η σουκραλόζη είναι η τεχνητή γλυκαντική ουσία, γνωστή με το εμπορικό όνομα Splenda ή SucraPlus (ή αλλιώς, *πίνακας 1.2*). Πρόκειται για την χημική ουσία 1,6- διχλωρο- 1,6- διδεοξυ- β- d- φρουκτοφουρανοσίλη- 4- χλωρο- 4- δεοξυ- R- γαλακτοσιδάση. Αναφέρεται επίσης και ως τριχλωρογαλακτοσουκρόζη ή 4,1'- 6' - τριχλωρογαλακτοσουκρόζη (FDA, 1998). Η χημική δομή και ο χημικός τύπος της ένωσης παρατίθενται στην *εικόνα 1.3*. Στοιχεία για την ταυτότητά της δίνονται στον *πίνακα 1.2*.

Εικόνα 1.3: Χημική δομή της σουκρόζης και της σουκραλόζης



1.4.2 Ιστορία της σουκραλόζης

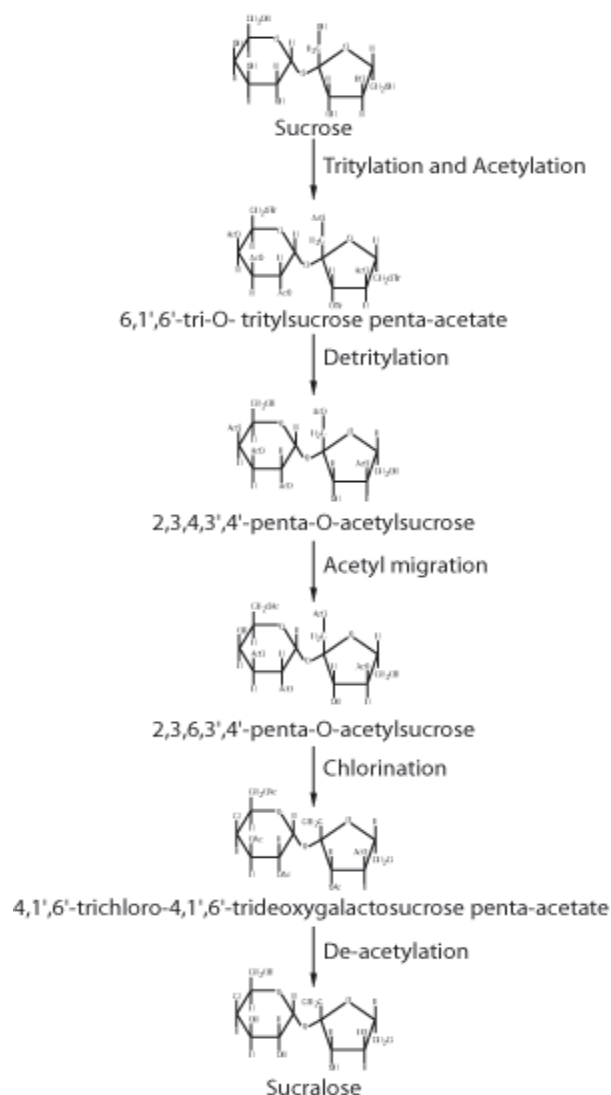
Η σουκραλόζη ανακαλύφθηκε τυχαία το 1976 από τους επιστήμονες της εταιρίας Tate & Lyle, που συνεργάζονταν με τους ερευνητές Leslie Hough και Shashikant Phandis του Queen Elizabeth College (πλέον τμήμα του King College London). Ενώ εργαζόταν πάνω στους τρόπους χρήσης της σουκρόζης (*εικόνα 1.3*) και των συνθετικών της ζητήθηκε από τον Phandis να εξετάσει μια χλωριωμένη ένωση της ζάχαρης. Ο Phandis υπέθεσε ότι ο Hough του ζήτησε να τη γευτεί και ανακάλυψε ότι η ένωση ήταν πολύ γλυκιά. Η εταιρία Tate & Lyle ασφάλισε δια προνομίου την ουσία το 1976 (Whitehouse, 2008). Πρώτα η χρήση της εγκρίθηκε στον Καναδά το 1991 και ακολούθησαν και άλλες εγκρίσεις ανά τον κόσμο (*πίνακας 1.2*), ώστε μέχρι σήμερα να έχει εγκριθεί σε πάνω από 80 χώρες.

Πίνακας 1.2: Στοιχεία ταυτότητας της σουκραλόξης

CAS number	56038-13-2
PubChem	71485
ChemSpider	64561
UNII	96K6UQ3ZD4
Αριθμός E	E955
Αριθμός EC	259-952-2
Έγκριση	Καναδάς 1991, FDA 1998, EU 2004
Εμπορική ονομασία	Splenda, SucraPlus, Sukrana, Candys, Cukren and Nevella.

1.4.3 Παραγωγή της σουκραλόξης

Η σουκραλόξη παράγεται από την επιλεκτική χλωρίωση της σουκρόζης, όπου τρεις βασικές υδροξυλομάδες αντικαθίστανται από άτομα χλωρίου (εικόνα 1.4), μαζί με την αναστροφή της διαμόρφωσης στον άνθρακα-4, από γλυκο- σε γαλακτο- ανάλογο (Gotz, 2009). Η χλωρίωση επιτυγχάνεται με επιλεκτική προστασία των κύριων αλκοολικών ομάδων, που ακολουθείται από ακετυλίωση και μετά άρση της προστασίας των κύριων αλκοολομάδων. Ακολουθεί μετανάστευση ακετυλίου σε μια από τις υδροξυλομάδες και έτσι η μερικώς ακετυλιωμένη σουκρόζη χλωριώνεται με έναν παράγοντα, όπως ο οξυχλωριούχος φώσφορος, καταλήγοντας στην αφαίρεση των ακετυλομάδων για την παραγωγή της σουκραλόξης.



Εικόνα 1.4: Παραγωγή της σουκραλόξης

1.4.4 Χρήσεις της σουκραλόζης

Η σουκραλόζη χρησιμοποιείται σήμερα σε πάνω από 4000 προϊόντα, όπως για παράδειγμα, στη σειρά γαλακτοκομικών Light 'n Fit από την Dannon, στη σειρά Diet Coke από την Coca Cola Company, στη σειρά κρύου τσαγιού Nestea Zero από την Nestle και στις τσίχλες Mentos Sugar free από την Perfetti Van Melle. Χρησιμοποιείται μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλες γλυκαντικές ουσίες, όπως η ασπαρτάμη, η ακεσουλφάμη-K και το υψηλής περιεκτικότητας σε φρουκτόζη σιρόπι καλαμποκιού, σε γλυκά, αναψυκτικά, δημητριακά, κομπόστες και άλλα. Λόγω όμως του χαρακτηριστικού της να μην αφήνει πικρή επίγευση, όπως οι περισσότερες γλυκαντικές ουσίες (Gotz, 2009), συνήθως δεν απαιτεί την συγχρόνηση και άλλης γλυκαντικής ουσίας για την επίτευξη της επιθυμητής γλυκιάς γεύσης. Εξαιτίας της έντονης γλυκύτητάς της, 600 φορές αυτή της σουκρόζης, στα προϊόντα πώλησης της σουκραλόζης, όπως η Splenda, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για αύξηση του όγκου η μαλτοδεξτρίνη ή η δεξτρόζη.

1.4.5 Φυσικο-χημικές ιδιότητες της σουκραλόζης

Η σουκραλόζη είναι ελευθέρως ρέον λευκό κρυσταλλικό στερεό και ως ένωση είναι σταθερή και στην κρυσταλλική μορφή της και στα περισσότερα υδατικά διαλύματα (FDA, 1998). Όπως προαναφέρθηκε, η σουκραλόζη έχει 600 φορές την γλυκύτητα της ζάχαρης και δεν επηρεάζει τα επίπεδα σακχάρου και ινσουλίνης στο αίμα. Όπως η σουκρόζη και άλλοι δισακχαρίτες, έχει μικρό μοριακό βάρος ($M_w \sim 400$) και είναι διαλυτή στο νερό, αδιάλυτη στο λίπος και δεν αναμένεται να βιοσυσσωρεύεται (Gotz, 2009). Έχει μικρή ρόφηση (sorption) στον οργανικό άνθρακα, γεγονός που σημαίνει ότι συμμετέχει ελάχιστα στην διαλυμένη οργανική ύλη ή την εναιωρηματική οργανική ύλη (συμπεριλαμβανομένων των στερεών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και τα ιζήματα). Η ένωση έχει χαμηλή πίεση ατμού, σταθερά Henry law, συντελεστή οκτανόλης-νερού και συντελεστή αέρα-νερού, τα οποία ενισχύουν τη σταθερότητα και την ύπαρξη της σουκραλόζης στα υδατικά διαλύματα, ενώ δεν είναι δυνατή η εξάτμισή της (Tollefsen, 2012). Είναι

ανθεκτική στην θερμότητα με σημείο τήξης στους 125 °C (ή 250 °F ή 398 K) και έτσι χρησιμοποιείται και στα προϊόντα που απαιτούν μαγείρεμα ψήσιμο ή παστερίωση (Gotz, 2009). Είναι επίσης ανθεκτική σε όξινες καταστάσεις και στην ενζυματική υδρόλυση, η οποία μπορεί να συμβεί υπό τις ακόλουθες συνθήκες: παρατεταμένη παραμονή σε έντονα οξειδωτικά υδαρή προϊόντα σε υψηλές θερμοκρασίες (FDA, 1998). Τα προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι οι μονοσακχαρίτες 4-χλωρο-4-δεοξυ-γαλακτόζη (4-CG) και 1,6-διχλωρο-1,6-διδεοξυ-φρουκτόζη (1,6- DFC). Τέλος, έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής στο περιβάλλον, ο οποίος ανέρχεται σε πολλά έτη. Στον **πίνακα 1.3** παρατίθενται οι ιδιότητες της σουκραλόζης και στον **πίνακα 1.1** κάποιες σε αντιπαράθεση με ιδιότητες άλλων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών.

Πίνακας 1.3: Φυσικο-χημικές ιδιότητες της σουκραλόζης (Tollefsen, 2012)

Χημικός τύπος	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₈
Μοριακό βάρος (g/mol)	397.64
Σημείο τήξης (°C)	125
Πίεση ατμού (mmHg)	3.25×10 ⁻¹⁴
Διαλυτότητα στο νερό (g/mol, στους 20°C)	283
Σταθερά Henry law (atm·m ³ /mole)	3.99×10 ⁻¹⁹
pK _a (αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς διάσπασης)	11.8
Log K _{ow} (συντελεστής οκτανόλης-νερού)	-0.49
Log K _{aw} (συντελεστής αέρα-νερού)	-16.8
Log K _{oc} (συντελεστής χώματος-οργανικού άνθρακα)	-0.7 έως 1.0
Log BFC (παράγοντας βιοσυγκέντρωσης)	0.5

1.4.6 Φαρμακοκινητική της σουκραλόζης

Η σουκραλόζη όταν δοθεί από το στόμα απορροφάται ελάχιστα, ενώ περίπου το 92% αποβάλλεται από τον οργανισμό αναλλοίωτο, σύμφωνα με μελέτες που έγιναν σε διάφορα είδη ζώων και στον άνθρωπο (Gotz, 2009). Πιο ειδικά, στον άνθρωπο, σύμφωνα με τους Roberts et al. το 78% περίπου της χορηγούμενης από του

στόματος δόσης αποβάλλεται με τα κόπρανα αναλλοίωτο και το 15% με τα ούρα. Στα ούρα ανιχνεύσαν επίσης και δύο πολικά συστατικά (τους μεταβολίτες M1 και M2) στο 2-3% της χορηγούμενης από του στόματος δόσης. Αυτό σημαίνει ότι η σουκραλόζη μεταβολίζεται ελάχιστα στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά και οι μεταβολίτες της αποβάλλονται από τον οργανισμό, συνεπώς δεν βιοσυσσωρεύεται. Η απορροφημένη σουκραλόζη διανέμεται σε όλους τους ιστούς, καθώς είναι ευδιάλυτη στο νερό. Παρ' όλο όμως που κινείται σύμφωνα με το ολικό νερό σώματος (total body water), σε μελέτες που διεξήχθησαν δεν φαίνεται να διαπερνά τον αιματοπλακουντιακό ή τον αιματο-εγκεφαλικό φραγμό, ή να ανευρίσκεται στο γάλα κατά το θηλασμό. Η σουκραλόζη που απορροφάται δεν χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας από τα διάφορα υποκείμενα των μελετών, ανθρώπους ή ζώα. Δεν αποχλωριώνεται και δεν υπάρχουν δεδομένα για την αποδόμησή της σε μικρότερα χλωριωμένα μόρια (Gotz, 2009). Συγκεκριμένα, μπορεί να αποχλωριωθεί μόνο κάτω από συνθήκες που δεν μπορούν να βρεθούν φυσιολογικά στον άνθρωπο (π.χ. μεγάλη θερμότητα να εφαρμοσθεί στο μόριο σε μορφή σκόνης). Ο χρόνος ημιζωής της σουκραλόζης (απορροφημένης και μη) στον οργανισμό είναι περίπου 13 ώρες, με αιχμή στα επίπεδα του αίματος σε 1,5-3 ώρες (Roberts, 2000). Σύμφωνα με τον FDA, η αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη είναι 5 mg/kg bw/d, ενώ το όριο στο οποίο δεν εμφανίζονται ανεπιθύμητες ενέργειες ορίζεται στα 500 mg/kg bw/d.

1.4.7 Μεταβολισμός της σουκραλόζης στα θηλαστικά

Όπως ειπώθηκε για την φαρμακοκινητική, στον άνθρωπο, σύμφωνα με τους Roberts et al. βρέθηκαν δύο μεταβολίτες της σουκραλόζης, οι M1 και M2. Πρόκειται για προϊόντα γλυκουρονίδωσης, της φάσης II του μεταβολισμού, τα οποία αποβάλλονται από τον ανθρώπινο οργανισμό με τα ούρα (Roberts, 2000). Σε μελέτες που έγιναν σε ζώα (αρουραίοι, σκύλοι, κουνέλια), στα ούρα ανιχνεύτηκαν διαφορετικές ποσότητες των M1 και M2 μεταβολιτών, όμως στα ποντίκια επιπλέον ανιχνεύτηκε και ένας τρίτος μεταβολίτης M3 (FDA, 1998).

1.4.8 Ασφάλεια- Επιπτώσεις στην υγεία

Σήμερα η σουκραλόζη θεωρείται από τις πιο ασφαλείς για κατανάλωση τεχνητές γλυκαντικές ουσίες, γιατί απορροφάται ελάχιστα από την γαστρεντερική οδό, το μόριο της αποβάλλεται σχεδόν πλήρως αναλλοίωτο, τα προϊόντα μεταβολισμού της αποβάλλονται και αυτά με τα ούρα και δεν βιοσυσσωρεύεται. Δεν είναι τυχαίο άλλωστε που, όπως προαναφέρθηκε, έχει εγκριθεί σε πάνω από 80 χώρες παγκοσμίως.

Μελετώντας τις πιθανές άμεσες επιδράσεις της σουκραλόζης, έγιναν μελέτες χορήγησης υψηλών δόσεων σουκραλόζης σε τρωκτικά, οι οποίες δεν έδειξαν καμία ανεπιθύμητη ενέργεια στην υψηλότερη χορηγούμενη δόση των 10-16 g/kg bw (Goldsmith, 2000). Αναλογιζόμενοι τις αντιστοιχίες αυτής της δόσης με το ποσό της ζάχαρης που θα πρέπει να καταναλωθεί, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι αδύνατο να καταναλωθεί τόσο μεγάλη ποσότητα σουκραλόζης. Εξάλλου, σύμφωνα με τον FDA, ακόμα και κάποιος που μπορεί να χαρακτηριστεί ως λάτρης της ζάχαρης, ημερησίως καταναλώνει περίπου 3 mg/kg bw/d σουκραλόζης.

Όσον αφορά τη χρόνια τοξικότητα, έχουν συνταχθεί διάφορες μελέτες για την καρκινογένεση, την τερατογένεση, τη γονιδιοτοξικότητα και τις επιδράσεις της σουκραλόζης στη γονιμότητα. Όλες αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι η σουκραλόζη δεν είναι γονιδιοτοξική (τέθηκε ως όριο για τους ανθρώπους το αντίστοιχο σε ζάχαρη 20 kg/d για κάθε μέρα της ζωής τους), δεν προάγει την τερατογένεση ή την καρκινογένεση και δεν επηρεάζει την γονιμότητα (με αντίστοιχο όριο για τους ανθρώπους τα 1500 mg/kg bw/d) (Gotz, 2009) (FDA, 1998).

Επίσης, μελέτες έγιναν και για την ασφάλεια των προϊόντων της υδρόλυσης της σουκραλόζης, 4-GC και 1,6- DFC, καθώς υπάρχει η πιθανότητα (αν και είναι πολύ μικρή) να βρεθούν στα προϊόντα που περιέχουν σουκραλόζη. Το συμπέρασμα από αυτές τις μελέτες είναι ότι το όριο στο οποίο δεν παρατηρούνται ανεπιθύμητες ενέργειες τίθεται στα 30,000 μg/kg bw/d. Αυτό είναι απόλυτα ασφαλές δεδομένου ότι η εκτιμώμενη έκθεση στα προϊόντα αυτά είναι της τάξης των 7 μg/kg bw/d (FDA, 1998) (Gotz, 2009).

1.4.9 Επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς

Με βάση τα σημερινά δεδομένα, η σουκραλόζη δεν επηρεάζει την επιβίωση, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών σε συγκεντρώσεις πολύ μεγαλύτερες από αυτές που ανευρίσκονται στο περιβάλλον. Σύμφωνα με το μοντέλο σχέσης οικολογικής δομής-δραστηριότητας (Ecological Structure Activity Relationship model- ECOSAR model) του US EPA ορίζεται ως όριο, στο οποίο δεν μπορούν να εμφανιστούν ανεπιθύμητες ενέργειες στους υδρόβιους οργανισμούς από την σουκραλόζη συγκεντρώσεις ≤ 1123 mg/L.

Όσον αφορά την οξεία τοξικότητα της σουκραλόζης στους υδρόβιους οργανισμούς, διεξήχθησαν διάφορες μελέτες που έδειξαν ότι δεν εμφανίζονται ανεπιθύμητες ενέργειες στο πράσινο φύκι (green algae) σε συγκεντρώσεις < 1800 mg/L, στο *Lemna gibba* σε συγκεντρώσεις < 114 mg/L, στην πολύχρωμη πέστροφα (rainbow trout) σε συγκεντρώσεις < 2400 mg/L, στο bluefish sunfish σε συγκεντρώσεις < 3200 mg/L και στη *D.magna* σε συγκεντρώσεις < 1800 mg/L.

Για την χρόνια τοξικότητα της σουκραλόζης στους υδρόβιους οργανισμούς, σε μελέτες που διεξήχθησαν δεν αναφέρθηκαν ανεπιθύμητες ενέργειες στην επιβίωση, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή των *D.magna* σε συγκεντρώσεις < 1800 mg/L και της mysid shrimp (*Americamysis bahia*) σε συγκεντρώσεις < 93 mg/L.

Και άλλες μελέτες έχουν γίνει για την τοξικότητα της σουκραλόζης στους υδρόβιους οργανισμούς, όμως δεν είχαν καλά πρωτόκολλα, αλλά και αυτές έδειξαν ότι δεν έχει αρνητικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

Υπάρχουν όμως και μελέτες που δείχνουν ότι η σουκραλόζη πιθανόν να έχει αρνητικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Για παράδειγμα στο *Gammarus* sp. παρατηρήθηκε μείωση πρόσληψης τροφής και αναπνοής σε συγκέντρωση 0.5 mg/L, ενώ το *D. Magna* άλλαξε συμπεριφορά (κολύμβησης και ταχύτητας) σε συγκέντρωση 5 mg/L. Μια άλλη έρευνα στο ενήλικο αρσενικό zebra fish έδειξε οριακή διαφορετική ρύθμιση των ηπατικών του δομών, όμως δεν μπορούν να ληφθούν καθαρά ως τοξικολογικό αποτέλεσμα. (Tollefsen, 2012)

1.4.10 Η τύχη της σουκραλόζης στο περιβάλλον

Η σουκραλόζη, όπως προαναφέρθηκε, αποβάλλεται περίπου στο 92% από τον ανθρώπινο οργανισμό αναλλοίωτη, είναι σταθερή και ευδιάλυτη στο νερό, συνεπώς καταλήγει στα λύματα των υπονόμων, όπου μπορεί να υποστεί μικροβιακή αποδόμηση ή υδρόλυση.

Από τους υπονόμους, καταλήγει πιθανώς (εικόνα 1.2) στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε λύματα εισρεόντων και εκρεόντων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Scheurer et al.), η σουκραλόζη φαίνεται να είναι πολύ ανθεκτική και να μην απομακρύνεται κατά τις διάφορες διαδικασίες. Η απομάκρυνσή της εκτιμάται περίπου στο 5-20% (Tollefsen, 2012). Παρόλο που έχει αναφερθεί και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνσή της (Soh et al.), αναμένεται κάτω από τις πραγματικές συνθήκες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων η αποδόμηση της σουκραλόζης να απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα και να είναι ημιτελής. Στις περισσότερες μελέτες έχουν αναφερθεί μέγιστες συγκεντρώσεις στα εκρέοντα σε εύρος 0.4-11 $\mu\text{g/L}$, όμως στην μελέτη των Mead et al. η σουκραλόζη ανευρέθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις (έως και 119 $\mu\text{g/L}$) στα δείγματα από τα εκρέοντα των επεξεργασμένων λυμάτων στη Νότια Καρολίνα.

Η σουκραλόζη εισέρχεται με τα εκρέοντα στο περιβάλλον, όπου συνεχίζει ανεπηρέαστη από τα κοινά περιβαλλοντικά μονοπάτια αποδόμησης των ρύπων: μικροβιακή αποδόμηση, φωτόλυση προσρόφηση, ή υδρόλυση σε pH και θερμοκρασίες του περιβάλλοντος. Φυσικό, λοιπόν, είναι να υποθέσουμε ότι η σουκραλόζη μπορεί να ανευρεθεί στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα. Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν διάφορες μελέτες, κυρίως τα τελευταία χρόνια. Πιο συγκεκριμένα, οι Loos et al. διαπίστωσαν την ύπαρξη της σουκραλόζης σε δείγματα από 120 ποταμούς της Ευρώπης (27 χωρών) σε συγκεντρώσεις έως και 1 $\mu\text{g/L}$, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο Ηνωμένο Βασίλειο, το Βέλγιο, την Ολλανδία, τη Γαλλία, την Ελβετία, την Ιταλία, την Νορβηγία και τη Σουηδία. Στην μελέτη των Mead et al., όπου ελήφθησαν δείγματα από τις ακτές και τον ανοικτό ωκεανό της

Βόρειας Καρολίνας, της Λουϊζιάνας και των Florida Keys, η σουκραλόζη ανευρέθηκε σε συγκεντρώσεις 67-392 ng/L. Σημαντικό σε αυτή την μελέτη είναι ότι ανευρέθηκε η σουκραλόζη σε συγκέντρωση 67 ng/L στον Gulf Stream, γεγονός που υποδεικνύει την παγκόσμια διασπορά της. Στη μελέτη των Ferrer και Thurman αναφέρθηκαν συγκεντρώσεις της σουκραλόζης έως και 2.4 µg/L σε δείγματα λυμάτων, αλλά και υπόγειων και επιφανειακών υδάτων. Οι συγκεντρώσεις της σουκραλόζης στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα συγκεντρώνονται στον *πίνακα 1.4*.

Πίνακας 1.4: Συγκέντρωση της σουκραλόζης στα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (Tollefsen, 2012)

Δείγματα	Συγκέντρωση (µg/L)	Μελέτες
Εισρέοντα	0.4-16	(Bromstrom-Lunden et al., 2008a, 2008b) (Green et al., 2008) (Scheurer et al., 2009)
Εκρέοντα	0.4-119	(Bromstrom-Lunden et al., 2008a, 2008b) (Dye et al., 2007) (Green et al., 2008) (Mead et al., 2009) (Oppenheimer et al., 2011) (Scheurer et al., 2009)
Receiving waters (υποδεχόμενα ύδατα)	0.004-10	(Bromstrom-Lunden et al., 2008a, 2008b) (Ferrer and Thurman, 2010) (Green et al., 2008) (Heed et al., 2012) (Oppenheimer et al., 2011)
Επιφανειακά ύδατα	0.001-1.9	(Bromstrom-Lunden et al., 2008a, 2008b) (Ferrer and Thurman, 2010) (Loos et al., 2009) (Mead et al., 2009) (Scheurer et al., 2009)
Επιφάνεια (νερό θαλάσσης)	0.007-0.39	(Green et al., 2008) (Mead et al., 2009)
Υπόγεια ύδατα	0.6-2.4	(Ferrer and Thurman, 2010)
Πόσιμο νερό	0.05-2.4	(Mawhinney et al., 2011)

Σε μια ακόμη μελέτη των Scheurer et al., ερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας πόσιμου νερού στην απομάκρυνση της σουκραλόζης και άλλων τεχνητών γλυκαντικών ουσιών, χρησιμοποιώντας διήθηση όχθης ποταμού (river bank filtration), διήθηση με κοκκώδη ενεργό άνθρακα (GAC filtration), οζονισμό, τεχνητό εμπλουτισμό, κροκίδωση, απολύμανση. Η μελέτη έδειξε ότι η σουκραλόζη δεν βιοδιασπάται κατά τη διάρκεια της διήθησης όχθης ποταμού (river bank filtration), είναι ανθεκτική στο όζον με μετασχηματισμό < 20 % στο εργαστήριο και τις δοκιμές πεδίου, ενώ τα επίπεδα που παρέμεναν διασπάστηκαν με GAC filtration.

Τέλος, σε μια έρευνα των Mawhinney et al., ανευρέθηκε σουκραλόζη στο πόσιμο νερό στις Η.Π.Α. σε συγκεντρώσεις 0,05-2.4 µg/L, γεγονός που υποδεικνύει ότι ούτε οι διεργασίες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού μπορούν να απομακρύνουν πλήρως την σουκραλόζη.

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (AOPs)

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει η ανάγκη να αντιμετωπιστεί η ρύπανση των επιβαρημένων επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί πάρα πολλές μέθοδοι για τον καθαρισμό τους. Οι συνηθισμένες όμως μέθοδοι που χρησιμοποιούνται (όπως φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν είναι τόσο αποτελεσματικές όσο απαιτείται. Υπάρχει μια ομάδα μεθόδων, οι λεγόμενες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs), όπου λόγω της ποικιλίας των τεχνολογιών που εμπλέκονται και το εύρος των εφαρμογών τους η έρευνα έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό.

Με τον όρο προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) εννοούμε μεθόδους οξείδωσης οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε υδάτινη φάση και στηρίζονται στη δημιουργία ισχυρά οξειδωτικών ειδών (κυρίως οι ρίζες υδροξυλίου) με την βοήθεια μηχανισμών που έχουν ως αποτέλεσμα την καταστροφή των ρύπων. Τα ισχυρά οξειδωτικά είδη, στη δημιουργία των οποίων, βασίζονται οι AOPs είναι κατά κύριο λόγο οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$), αλλά και οι ρίζες υπεροξειδίου ($\text{O}_2\cdot$) και υπερυδροξυλίου ($\text{HO}_2\cdot$) (πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων (Huling & Pivetz, 2006)

Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό Οξείδωσης (Volt)
Ρίζες υδροξυλίου ($\text{HO}\cdot$)	2.8
Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)	1.8
Ρίζες υπερυδροξυλίου ($\text{HO}_2\cdot$)	1.7
Όζον (O_3)	2.1
Οξυγόνο (O_2)	1.2
Ρίζα υπεροξειδίου ($\text{O}_2\cdot$)	- 2.4

Με την δημιουργία ριζών υδροξυλίου επιτυγχάνεται η δημιουργία αντιδράσεων οξείδωσης από το γεγονός ότι οι ρίζες αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά. Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις, αποσπών H- και δημιουργούνται υπεροξειδικές ρίζες. Οι υπεροξειδικές ρίζες που δημιουργούνται προκαλούν στη συνέχεια οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η πλήρης μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂ , H₂O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν το χαρακτηριστικό να μην είναι επιλεκτικές , μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή στην ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά.

Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνονται:

- η ετερογενής και ομογενής φωτοκατάλυση,
- η ηλεκτρόλυση,
- η υγρή οξείδωση,
- η σονόλυση,
- το οξειδωτικό Fenton,
- η οζονόλυση
- η ιονισμένη ακτινοβολία
- τα μικροκύματα.

Τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης μπορούμε να τις χρησιμοποιήσουμε και σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες για πιο αποτελεσματική επεξεργασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι τεχνικές που δημιουργούνται να είναι περισσότερο αποτελεσματικές.

Το πεδίο εφαρμογής των AOPs είναι κυρίως η επεξεργασία του νερού και των λυμάτων. Όμως έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης στην επεξεργασία υπόγειου ύδατος, στην αποκατάσταση εδαφών, στο έλεγχο των οσμών, στη επεξεργασία πτητικών οργανικών συστατικών και στη παραγωγή υπερκάθολου νερού.

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης χρησιμοποιούνται πολύ τα τελευταία χρόνια γιατί έχουν τις παρακάτω δυνατότητες:

1. Έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν από τα βιομηχανικά απόβλητα τις μη βιοδιασπώμενες οργανικές ενώσεις,
2. Αδρανοποιούν τους παθογόνους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η χρήση χλωρίου για τον σκοπό αυτό,
3. Μπορούν να καταστρέψουν τους οργανικούς μικρο – ρύπους που υπάρχουν στο νερό και στα υγρά απόβλητα και
4. Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$].

2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

1. Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
2. Μπορούν να χρησιμοποιήσουν την ηλιακή ακτινοβολία.
3. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούν είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον.
4. Εφαρμόζονται σε σχεδόν όλα τα είδη των αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους, καθώς οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν μη επιλεκτικά τους διάφορους οργανικούς ρύπους.
5. Η προεπεξεργασία των λυμάτων με ορισμένες από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, εξαιτίας της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων και της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
6. Μειώνουν σημαντικά την παραγόμενη λάσπη στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων
7. Η προεπεξεργασία των λυμάτων καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.

Τα μειονεκτήματά τους είναι τα παρακάτω:

1. Χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια
2. Υψηλό κόστος γιατί χρησιμοποιούν πηγές φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας

2.3 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών, ορίζεται ως η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως ρίζες υδροξυλίου) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Μανιός, 2003). Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού (Poullos, 1998).

Οι αντιδράσεις της φωτοκατάλυσης συχνά ακολουθούν το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, ψευδο-πρώτης και μηδενικής τάξης που εξαρτώνται από τις συνθήκες της διαδικασίας. Το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood είναι:

$$r_o = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_T \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}}$$

όπου:

$r_o \rightarrow$ η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, mol/L time

$C_{eq} \rightarrow$ η αρχική ισορροπία της ένωσης, mol/L

$k_T \rightarrow$ σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, mol/L time

$K \rightarrow$ σταθερά ισορροπίας προσρόφησης, L/mol

Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για την φωτοκαταλυτική διαδικασία

θα πρέπει να σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε η διάταξη τους να επιτρέπει τον σωστό χειρισμό του διαλύματος αντίδρασης, την συνεχή παροχή οξυγόνου, τον στερεό καταλύτη και την πηγή ακτινοβολίας που θα δέχεται το διάλυμα. Οι παράγοντες αυτοί είναι σημαντικοί και αποτελούν χαρακτηριστικά της βέλτιστης διάταξης που θα πρέπει να έχει ο αντιδραστήρας. Οι δύο τύποι αντιδραστήρων που έχουν καθιερωθεί, να χρησιμοποιούνται συνήθως στη φωτοκατάλυση είναι: α) αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch) και β) αντιδραστήρας συνεχούς ροής (continuous flow).

Ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δύο τρόπους είτε σε αιώρημα είτε ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα. Όταν χρησιμοποιείται ο καταλύτης σε μορφή αιωρήματος απαιτείται μια παραπάνω επεξεργασία για την απομάκρυνση του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή. Στην περίπτωση που ο καταλύτης χρησιμοποιείται ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα, η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων μειώνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

2.3.1 Ορισμοί

Οι ορισμοί που ακολουθούν, αναφέρονται στην ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών:

- Conduction Band (CB) → Διεγερμένη στοιβάδα ή στοιβάδα αγωγιμότητας

Διεγερμένη στοιβάδα ή στοιβάδα αγωγιμότητας ορίζεται ως μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα ή σχεδόν ελεύθερα.

- Valence Band (VB) → Στοιβάδα σθένους

Στοιβάδα σθένους ορίζεται ως η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε έναν ημιαγωγό ή μονωτή που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 K.

- Band Gap (BG) → Ενεργειακό κενό

Το ενεργειακό κενό που υπάρχει μεταξύ του πυθμένα της στοιβάδας αγωγιμότητας (CB) και της κορυφής της στοιβάδας σθένους (VB) σε ημιαγωγούς.

- Band gap energy (E_{bg}) → Ενεργειακό χάσμα

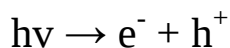
Ενεργειακό χάσμα ορίζεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα της στοιβάδας αγωγιμότητας (CB) και της κορυφής της στοιβάδας σθένους (VB) στους ημιαγωγούς.

2.3.2 Ημιαγωγοί

Η κατηγορία των υλικών, τα οποία για τιμές μεγαλύτερες της E_{bg} ($0.5 < E_{bg} < 4$ eV) η στοιβάδα σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από ηλεκτρόνια (e^-) ενώ η στοιβάδα αγωγιμότητας κενή ονομάζονται ημιαγωγοί. Σε σχέση με την φωτοκατάλυση οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών είναι: η E_{bg} , η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και το ανώτερο σημείο της ζώνης σθένους (Τσίμας, 2007).

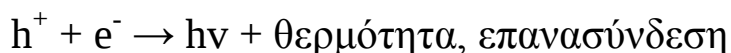
Όταν ένα υδατικό αιώρημα ενός ημιαγωγού δέχεται ακτινοβολία που έχει ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα (E_{bg}) τότε δημιουργείται διέγερση των ηλεκτρονίων και μετάβαση τους από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Κατά την διέγερση των ηλεκτρονίων δημιουργούνται ζεύγη θετικά φορτισμένων οπών στη ζώνη σθένους (h^+) και αρνητικά φορτισμένων

ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας (e^-).



Τα ζεύγη οπών – ηλεκτρονίων μπορούν είτε:

- να επανασυνδεθούν στο εσωτερικό του σωματιδίου του ημιαγωγού αποδίδοντας θερμότητα



είτε

- να μεταφερθούν στην επιφάνεια του καταλύτη και να αντιδράσουν με τα μόρια που έχουν ροφηθεί στην επιφάνειά του.

2.3.3 Φωτοκαταλύτες

Τα στερεά εκείνα που έχουν την ικανότητα να επάγουν αντιδράσεις κάτω από την επίδραση του φωτός και κατά την διάρκεια της διαδικασίας αυτής δεν καταναλώνονται ονομάζονται φωτοκαταλύτες. Οι φωτοκαταλύτες είναι συνήθως ημιαγωγοί. Η δράση αυτή των φωτοκαταλυτών οφείλεται στο γεγονός ότι όταν προσπίπτουν πάνω στην επιφάνειά τους, φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος τότε προωθούνται ηλεκτρόνια από την στοιβάδα σθένους στη στοιβάδα αγωγιμότητας με αποτέλεσμα την δημιουργία θετικά φορτισμένων οπών στην στοιβάδα σθένους. Στην περίπτωση που έχουμε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργημένες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του νερού που είναι στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες υδροξυλίου.

Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg}) του φωτοκαταλύτη και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$E_{bg} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{min}} \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{1240}{E_{bg}}$$

όπου:

$E_{bg} \rightarrow$ ενέργεια κενής ζώνης, eV

$\lambda_{min} \rightarrow$ ελάχιστο μήκος κύματος, nm

$c \rightarrow$ η ταχύτητα του φωτός, $c = 2.99792 \cdot 10^8$ m/sec

$h \rightarrow$ η σταθερά του Planck, $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Js

Για να είναι ένας φωτοκαταλύτης αποτελεσματικός θα πρέπει να έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

1. να είναι φωτοκαταλυτικά ενεργός,
2. να είναι βιολογικά και χημικά αδρανής,
3. να υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης του φωτός στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα,
4. να είναι φωτοσταθερός,
5. να είναι μη τοξικός,
6. να έχει χαμηλό κόστος.

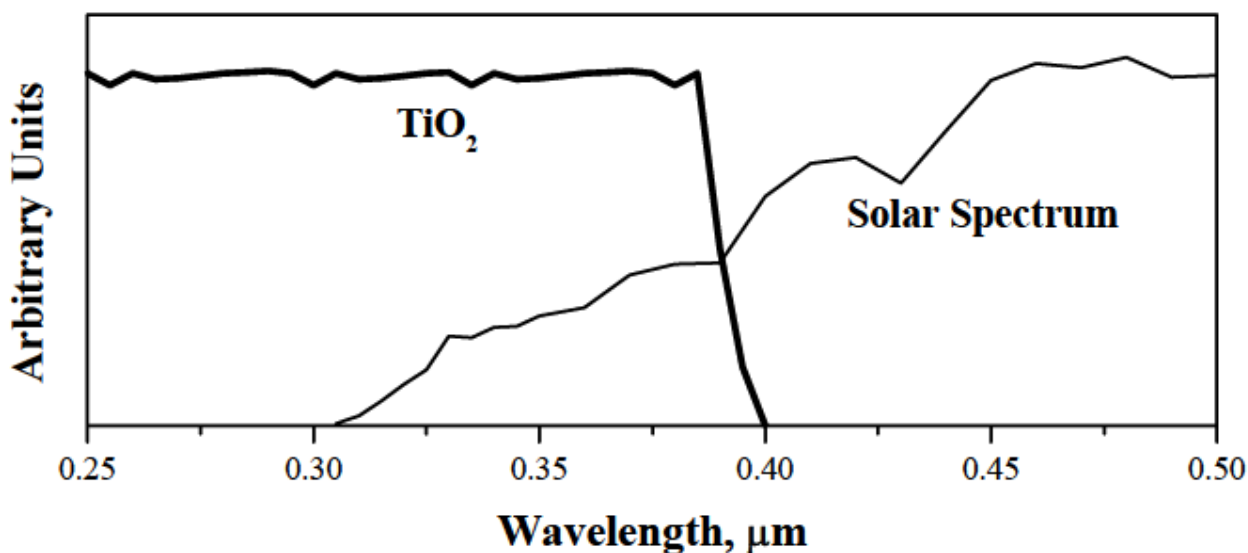
Ένας φωτοκαταλύτης θα πρέπει να είναι φωτοχημικά ενεργός για να ενεργοποιεί την φωτοκαταλυτική αντίδραση. Για τον λόγο αυτό το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους θα πρέπει να είναι θετικό στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν στη συνέχεια να οξειδώσουν τους οργανικούς ρύπους και το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της διεγερμένης στοιβάδας θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό για να υπάρχει η δυνατότητα να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα. Στις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές οι φωτοκαταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο είναι οι : TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . (*πίνακας 2.2*)

Πίνακας 2.2: Ενέργεια Κενής Ζώνης (E_{bg})
διαφόρων φωτοκαταλυτών (Δρόσου, 2008)

Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)
Si	1.1
TiO ₂ (ανατάση)	3.2
TiO ₂ (ρουτίλιο)	3.0
WO ₃	2.7
ZnS	3.7
SnO ₂	3.5
Fe ₂ O ₃	2.2
ZnO	3.2
CdS	2.4
SrTiO ₃	3.4
WSe ₂	1.2
a-Fe ₂ O ₃	3.1

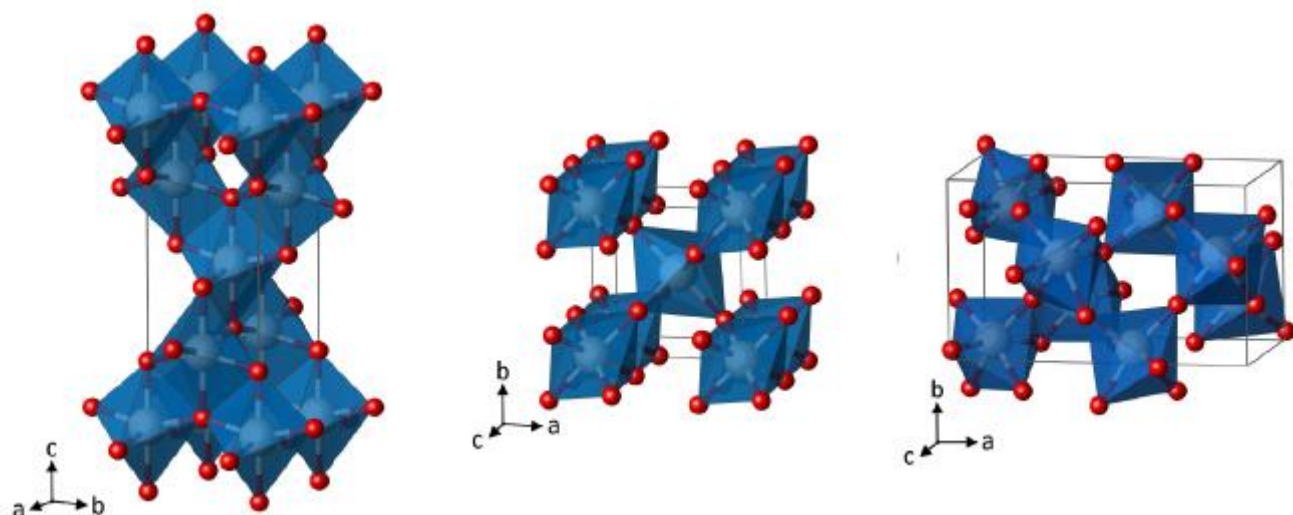
2.3.3.1 Καταλύτης TiO₂

Στις εφαρμογές της φωτοκατάλυσης, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι το TiO₂ γιατί έχει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως ότι η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι φθηνός και εμπορικά διαθέσιμος σε πολλές κρυσταλλικές μορφές και χαρακτηριστικά. Επίσης είναι φωτοχημικά σταθερός και δεν είναι τοξικός. Το TiO₂ έχει μεγάλο ενεργειακό κενό ανάμεσα στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας με αποτέλεσμα να μην απορροφά στο ορατό φάσμα (δηλαδή άνω των 388nm). Αυτό είναι το μειονέκτημα για τον συγκεκριμένο καταλύτη και με βάση αυτό υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης ενός μικρού μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας το οποίο δεν ξεπερνά το 6% του ηλιακού φάσματος (εικόνα 2.1) (Parsons, 2004).



Εικόνα 2.1: Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004).

Το φυσικό TiO_2 έχει τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής οι οποίοι είναι το ρουτίλιο, η ανατάση και ο μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite) (εικόνα 2.2). Η ανατάση και το ρουτίλιο αποτελούν τις σημαντικότερες μορφές του TiO_2 , οι οποίες έχουν ενεργειακό χάσμα E_{bg} 3.2 και 3.0 eV αντίστοιχα και για αυτό απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα (Parsons, 2004). Το TiO_2 σε μορφή ανατάσης παρουσιάζει την ισχυρότερη προσρόφηση των ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και του νερού (H_2O) στην επιφάνειά του ενώ εμφανίζει τον χαμηλότερο βαθμό επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και των h^+ σε σχέση με την μορφή του ρουτιλίου. Αυτοί οι δύο παράγοντες καθιστούν το TiO_2 σε μορφή ανατάσης να είναι ο πιο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αντίθετα το TiO_2 σε μορφή ρουτιλίου εμφανίζει μικρή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαιτίας του υψηλού ρυθμού επανασύνδεσης του φωτοδημιουργούμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής ($e^- - h^+$).



(1) Ανατάση

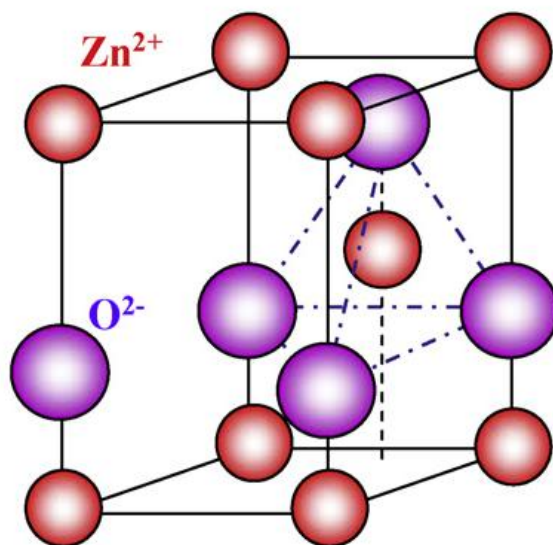
(2) Ρουτίλιο

(3) Μπρουκίτης

Εικόνα 2.2: Η κρυσταλλική δομή του TiO_2 (Landmann, Rauls, & Schmidt, 2012)

Ο Degussa P25 είναι ένας εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης TiO_2 , ο οποίος περιέχει ανατάση και ρουτίλιο σε αναλογία 80:20 αντίστοιχα. Για την παραγωγή αυτού του προϊόντος απαιτείται υδρόλυση του TiCl_4 σε θερμοκρασία άνω των 1200°C , με παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Από την αντίδραση αυτή παράγεται HCl , το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί, και έτσι το TiO_2 υποβάλλεται περαιτέρω σε επεξεργασία με ατμό. Έτσι προκύπτει TiO_2 με καθαρότητα 99.5%, χωρίς πόρους, με ειδική επιφάνεια $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων περίπου 21nm (Mills, 1997). Ο Degussa P25 χαρακτηρίζεται σήμερα ως πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας και η ανωτερότητά του σε σχέση με άλλες δομές TiO_2 οφείλεται στην μορφολογία των κρυσταλλιτών του, η οποία διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το ρουτίλιο στην ανατάση, ώστε το φορτίο διαχωρισμού να είναι σταθερό, που κατά συνέπεια οδηγεί στον ανασυνδυασμό των φωτογεννημένων φορέων.

2.3.3.2 Καταλύτης ZnO



Εικόνα 2.3: Μοντέλο δομής του ZnO (wurtzite) (Wang, 2009)

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) παρουσιάζει ευρεία κενή ζώνη (3.2 eV), υψηλό ισοηλεκτρικό σημείο (9.5) και είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Χρησιμοποιείται ευρέως στην μικροβιακή αναστολή, , την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, σε ηλιοσυσσωρευτές, σε ανιχνευτές αερίων και τη φωτοκατάλυση. Επειδή η κενή ζώνη βρίσκεται στην περιοχή UV, το ZnO απορροφά σε μήκη κύματος $\leq 385\text{nm}$. Αυτό σημαίνει ότι, όπως και στο TiO_2 , είναι εφικτή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας. Το ZnO έχει αναδειχθεί ως αποτελεσματικός καταλύτης για την αποτοξίνωση του νερού, επειδή παράγει H_2O_2 πιο αποτελεσματικά και έχει μεγάλη δραστηριότητα επιφάνειας. Σε σύγκριση με το TiO_2 , το ZnO φαίνεται να είναι καλύτερος καταλύτης εξαιτίας της καλύτερης αποτελεσματικότητάς του στην παραγωγή και την κινητικότητα των φωτοπροκαλούμενων ηλεκτρονίων και οπών.

Υπό συνήθεις συνθήκες, το ZnO έχει δομή wurtzite (εικόνα 2.3). Τα ανιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και τα κατιόντα ψευδαργύρου (Zn^{2+}) σχηματίζουν μια τετραεδρική μονάδα. Η δομή του δεν έχει κεντρική συμμετρία και μπορεί να περιγραφθεί απλά ως ένας αριθμός μεταβαλλόμενων επιπέδων, που συντίθεται από O^{2-} και Zn^{2+}

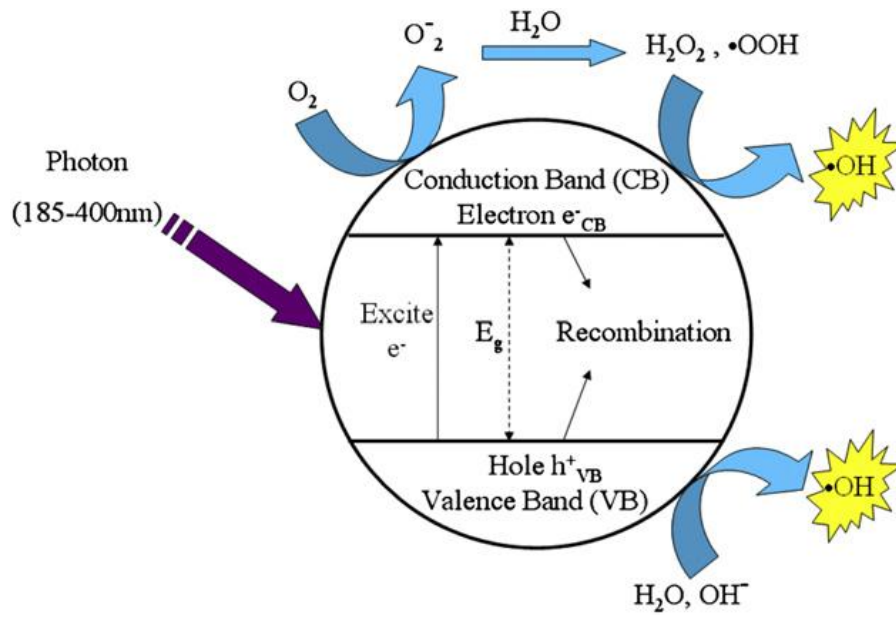
τετραεδρικά συντεταγμένα, στοιβαγμένα εναλλάξ κατά μήκος του άξονα y.

Παρόλο που σαν μόριο είναι ουδέτερο, τα ανιόντα και τα κατιόντα μπορούν να κατανεμηθούν ειδικά, έτσι ώστε κάποιες επιφάνειες να έχουν μόνο κατιόντα ή ανιόντα, καταλήγοντας σε θετικά ή αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες, τις λεγόμενες πολικές επιφάνειες. Η πιο κοινή πολική επιφάνεια είναι το βασικό επίπεδο. Το πολικό φορτίο που κυριαρχεί στις επιφάνειες μπορεί να δώσει ορισμένα μοναδικά φαινόμενα ανάπτυξης. (Wang, 2009)

2.3.4 Μηχανισμός της Φωτοκατάλυσης

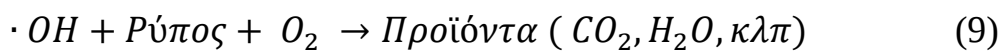
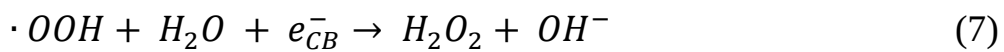
Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης στα υδατικά διαλύματα ακολουθεί την παρακάτω διαδικασία (εικόνα 2.4):

Τα φωτοενεργοποιημένα κενά αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O τα οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού – καταλύτη και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) οι οποίες αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο. Οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποδομεί σε απλούστερα συστατικά (CO_2 , ανόργανα άλατα). Έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης (2.8V), χαρακτηριστικό που τις κάνει ικανές να προσβάλουν όλους τους οργανικούς ρύπους που συναντώνται σε υγρή και αέρια φάση (Poulios, Kositzi, & Kouras, 1998). Τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο που περιέχεται στο διάλυμα και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παράγονται υπεροξειδικά ανιόντα (O_2^-). Τα τελευταία σχηματίζουν H_2O_2 . Οι υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τις θετικές οπές (h^+), αλλά και από το H_2O_2 , το οποίο μπορεί και να φωτοδιασπαστεί παράγοντας ρίζες υδροξυλίου αυξάνοντας έτσι την συνολική οξειδωτική δράση του συστήματος.

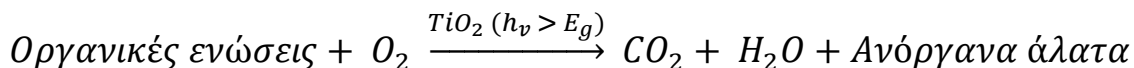


Εικόνα 2.4: Βασικός μηχανισμός της φωτοκατάλυσης (Zhong, 2010)

Τα μονοπάτια που περιγράφονται παραπάνω συνοψίζονται στις παρακάτω εξισώσεις (Zhong, 2010):



Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί παρακάτω:



2.3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση είναι οι παρακάτω:

1. Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου:

Ο ρυθμός αποδόμησης έχει σχέση με την πιθανότητα σχηματισμού στον καταλύτη ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και την πιθανότητα αντίδρασης των ριζών αυτών με τον ρύπο. Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι κάποια τιμή, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης. Όμως μια περαιτέρω αύξηση της τιμής αυτής έχει σαν αποτέλεσμα ο ρυθμός αποδόμησης να μειώνεται. Έτσι όταν αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου και ρίζας υδροξυλίου, ενώ όταν η αύξηση αυτή ξεπεράσει κάποιο όριο η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου πάνω από ένα όριο, έχει σαν αποτέλεσμα, τα ενεργά κέντρα (όπου παράγονται οι ρίζες υδροξυλίου) να καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.

2. Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα:

Ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος με τέτοιο τρόπο που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη ακόμα και στην περίπτωση όπου η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στο σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων (Mukherjee & Ray, 1999). Όταν ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.

3. Η συγκέντρωση του καταλύτη:

Υπάρχει μια βέλτιστη τιμή στη συγκέντρωση του καταλύτη στην οποία η φωτοκαταλυτική διαδικασία εξελίσσεται με τον καλύτερο δυνατό ρυθμό. Καθώς αυξάνουμε τη συγκέντρωση του καταλύτη για να προσεγγίσουμε αυτή την βέλτιστη τιμή, αυξάνεται και η διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων με αποτέλεσμα συνεχώς να βελτιώνεται η διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Στην περίπτωση όμως που η συγκέντρωση του καταλύτη είναι μεγαλύτερη από την βέλτιστη τιμή, η παραπάνω ποσότητα του καταλύτη δημιουργεί θολότητα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια που λαμβάνουν τα σωματίδια. Η βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη εξαρτάται:

- α. από τον τύπο του ρύπου,
- β. από την συγκέντρωση του ρύπου,
- γ. από τον ρυθμό με τον οποίο σχηματίζονται οι ρίζες υδροξυλίου, παράγοντας ο οποίος εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα (Gogate, 2004).

4. Ένταση της ακτινοβολίας :

Η ένταση της ακτινοβολίας επηρεάζει αναλογικά τον ρυθμό της αντίδρασης, συνήθως γραμμικά σε χαμηλές τιμές της έντασης, όμως από ένα όριο και μετά ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης. Το όριο αυτό εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης και την φύση των εκρεόντων. Η μικρότερη εξάρτηση που παρατηρείται οφείλεται στην αυξημένη συμβολή της αντίδρασης επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και οπών, έναντι της αντίδρασης σχηματισμού ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής.

5. Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας:

Το μέγιστο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός ημιαγωγού-καταλύτη εξαρτάται από τον τύπο του, δεδομένου ότι εξαρτάται από το ενεργειακό κενό μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του. Για παράδειγμα όταν χρησιμοποιείται TiO_2 ,

που έχει ενεργειακό χάσμα 3.2eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι 400nm (Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη που σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας.

6. Προσθήκη και άλλου οξειδωτικού παράγοντα:

Η προσθήκη, για παράδειγμα, του οξειδωτικού παράγοντα H_2O_2 αυξάνει την συγκέντρωση των οξειδωτικών ριζών ευνοώντας την φωτοκαταλυτική διαδικασία με αποτέλεσμα ο ρυθμός αποδόμησης των ρύπων να αυξάνεται.

7. Οξυγόνο:

Το οξυγόνο συμβάλλει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος και βοηθάει στο να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται από την παροχή από το οξυγόνο των απαραίτητων δεκτών ηλεκτρονίων. Όταν η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους (Malato, 2004).

8. pH:

Το pH του υδατικού μέσου είναι ένας παράγοντας που εμφανίζει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Σε κάποιους ρύπους που είναι ελαφρώς όξινοι έχουμε αύξηση του ρυθμού της φωτοκατάλυσης καθώς το pH μειώνεται. Αυτό συμβαίνει γιατί σε όξινες συνθήκες αυξάνεται ο βαθμός στον οποίο προσροφούνται οι ρύποι. Ενώ όταν η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα σε αλκαλικές συνθήκες σε αυξανόμενο pH υπάρχει η πιθανότητα ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης να ευνοείται δεδομένου ότι οι φωτοπαραγόμενες οπές δεσμεύονται πιο γρήγορα από τα αυξημένα σε αριθμό επιφανειακά υδροξύλια.

9. Θερμοκρασία:

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία τις περισσότερες φορές λαμβάνει χώρα σε

συνθήκες περιβάλλοντος. Όμως κατά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης εκλύεται ενέργεια από την επανασύνδεση των οπών με τα ηλεκτρόνια και έτσι η θερμοκρασία αυξάνεται. Όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 80°C, η εξωθερμική προσρόφηση του ρύπου είναι δυσμενής με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης (Herrmann, 1999). Για το λόγο αυτό σε τέτοιες θερμοκρασίες χρησιμοποιείται ενδιάμεση ψύξη για να αποφευχθεί ο μειωμένος ρυθμός της αντίδρασης. Αντίθετα όταν η θερμοκρασία είναι μεταξύ 20-80°C, ο ρυθμός της αντίδρασης δεν επηρεάζεται σημαντικά (Τσίμας, 2007).

10. Παρουσία Ιόντων:

Η φωτοκαταλυτική διαδικασία επηρεάζεται από την ύπαρξη ιόντων μέσω της προσρόφησης των ρύπων, της αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και της απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Αυτή η επίδραση των ιόντων αποτελεί σημαντικό παράγοντα, δεδομένου ότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα περιέχονται άλατα σε ιονισμένη μορφή. Η διαδικασία της αποδόμησης επηρεάζεται καθοριστικά, για παράδειγμα, από τα ιόντα CO_3^- , HCO_3^- και Cl^- , όπου τα δύο πρώτα καταναλώνουν τις υδροξυλικές ρίζες και το άλλο απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ και τα τρία επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης. Αντίθετα, θειικά, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα επηρεάζουν λιγότερο την διαδικασία της αποδόμησης. Οι Yawalkar et al., (2001) μελέτησαν πώς επηρεάζουν την συνολική πτώση του ρυθμού αποδόμησης τα ιόντα: CO_3^- , HCO_3^- , Cl^- και SO_4^- και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αρνητική επίδραση των ιόντων γίνεται με την ακόλουθη σειρά: $\text{SO}_4^- < \text{CO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^-$.

2.3.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της Φωτοκατάλυσης

Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

1. Αποτελεί μια αποτελεσματική λύση στην επεξεργασία λυμάτων δεδομένου ότι προάγει την οξείδωση και καταστροφή οργανικών ρύπων, την οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και την μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο

βλαβερά ιόντα

2. Απολυμαίνει αφού προκαλεί την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών
3. Χρησιμοποιεί O_2 το οποίο υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα
4. Εφαρμόζεται και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου
5. Το TiO_2 έχει χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος τιμών pH
6. Η μέθοδος της φωτοκάλυσης είναι αποτελεσματική και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς
7. Η φωτοκατάλυση μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου
8. Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι απλή με μεγάλη διάρκεια ζωής, μικρές απαιτήσεις ελέγχου και μικρό κόστος
9. Το TiO_2 που χρησιμοποιείται στην φωτοκατάλυση είναι μη τοξικό. Επίσης είναι εμπορικά διαθέσιμο σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές και με διάφορα σωματιδιακά χαρακτηριστικά
10. Είναι μια μέθοδος με χαμηλό κόστος. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι χαμηλού κόστους και υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του, με αποτέλεσμα την προστασία του περιβάλλοντος από την μη επιβάρυνση με επιπλέον χημικούς ρύπους

Τα μειονεκτήματα κυρίως στην εφαρμογή της φωτοκατάλυσης σε βιομηχανική κλίμακα είναι τα παρακάτω:

1. Χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα επειδή ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός.
2. Στο σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας το πιο σημαντικό πρόβλημα είναι ότι δεν μπορεί να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη εξαιτίας α) της θολότητας του διαλύματος και β) της διασποράς του φωτός από το υγρό.
3. Όταν ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος απαιτείται φιλτράρισμα του υλικού και αυτή η διαδικασία είναι δαπανηρή και χρονοβόρα

2.4 Ετερογενής φωτοκατάλυση της σουκραλόζης

Η ετερογενής φωτοκατάλυση της σουκραλόζης είναι ένα νέο αντικείμενο μελέτης. Συγκεκριμένα, υπάρχει μόνο μια μελέτη των Calza et al. (2013), η οποία ασχολήθηκε με τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της σουκραλόζης με χρήση TiO_2 σε υδατικά διαλύματα. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου επηρεαζόταν από την συγκέντρωση του TiO_2 και από την ένταση του φωτός. Καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση του καταλύτη αυξανόταν και η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, ενώ σε μεγάλες τιμές της συγκέντρωσης μειωνόταν. Αυτό συνέβαινε εξαιτίας της θολερότητας που δημιουργούταν στο διάλυμα σε μεγάλες συγκεντρώσεις του TiO_2 .

Ανεξάρτητα από την ποσότητα του TiO_2 , η αποδόμηση αυξάνεται με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης, αρχικά η αποδόμηση αυξάνεται ανάλογα με την ένταση του φωτός (γεγονός που επιβεβαιώνει την φωτοπροκαλούμενη φύση της ενεργοποίησης του καταλύτη), ενώ σε πολύ αυξημένες τιμές της έντασης του φωτός παρατηρήθηκε μείωση του φωτοκαταλυτικού ρυθμού, λόγω της επανασύνδεσης των φωτοπροκαλούμενων ζευγών e^-/h^+ .

Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα του photo- TiO_2 υπολογίσθηκε υπό τις παρακάτω συνθήκες:

- $\text{TiO}_2 = 294 \text{ mg/L}$
- Ένταση φωτός = 698 W/m^2

Για να επιβεβαιωθούν αυτά τα αποτελέσματα και στο περιβάλλον, άλλαξαν το υπόστρωμα του πειράματος (χλωριούχο νάτριο-αποσταγμένο) με φυσικό νερό από ποταμό, και η αποδόμηση υπολογίσθηκε υπό τις παραπάνω συνθήκες στο 90%, μετά από 15 λεπτά ακτινοβολήσης.

Στην ίδια μελέτη, αναγνωρίστηκαν και τα παραπροϊόντα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της σουκραλόζης μέσω των διάφορων αντιδράσεων (εικόνα 2.5):

- Προϊόντα υδροξυλίωσης

I. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{Cl}_3$: προέρχεται από μονοϋδροξυλίωση της σουκραλόζης

στην 6-μεθυλ-θέση

II. $C_{12}H_{19}O_9Cl_3$: προέρχεται από διϋδροξυλίωση της σουκραλόζης

- Προϊόντα οξείδωσης

III. $C_{12}H_{17}O_8Cl_3Na$

IV. $C_{12}H_{16}O_8Cl_2Na$: προέρχεται από μερική αποχλωρίωση της σουκραλόζης

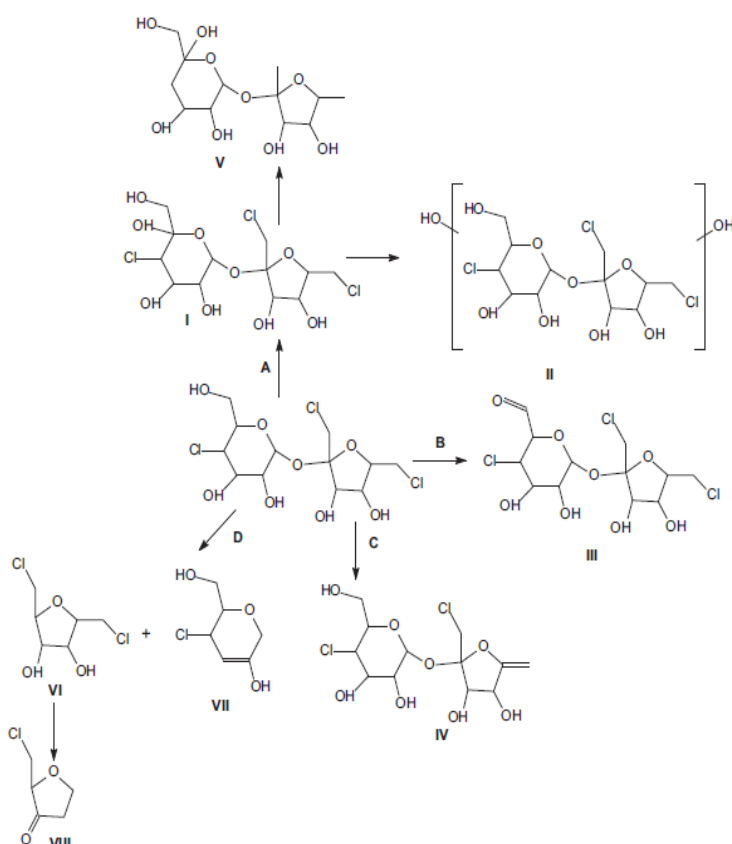
V. $C_{12}H_{22}O_{10}Na$: δημιουργείται μετά από μονοϋδροξυλίωση και πλήρη αποχλωρίωση της σουκραλόζης (εκτιμάται ότι προέρχεται από το I)

- Κατάτμηση του μορίου (το μόριο της σουκραλόζης έχει δύο τμήματα: φρουκτόζης και γλυκοσίδης)

VI. $C_6H_{11}O_3Cl_2$: αποδόθηκε στο τμήμα φρουκτόζης της σουκραλόζης

VII. $C_6H_9O_3ClNa$: προήλθε από το τμήμα γλυκοσίδης της σουκραλόζης μέσω αφυδάτωσης

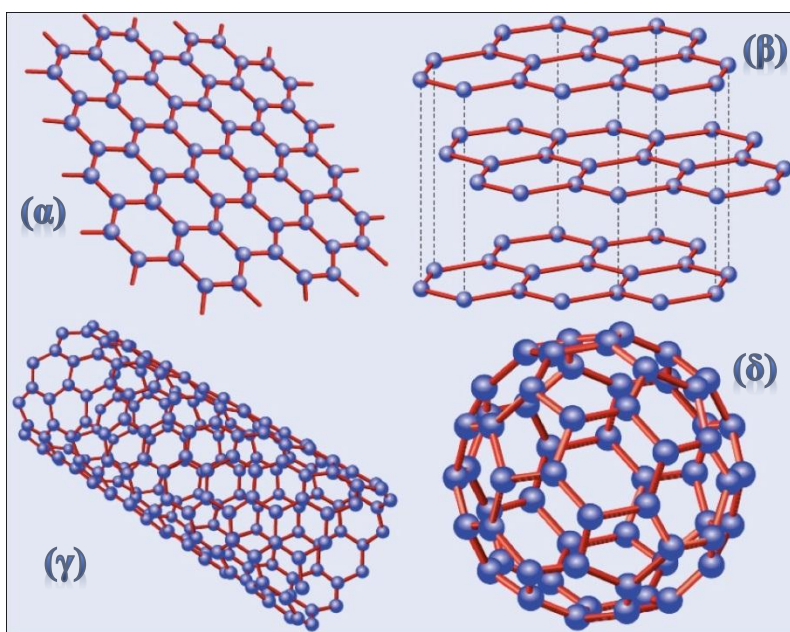
VIII. $C_5H_{11}O_2ClNa$: προέρχεται από το VI μέσω αποχλωρίωσης



Εικόνα 2.5: Διαδρομές της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της σουκραλόζης με photo-TiO₂ (Calza, 2013)

2.5 Γραφένιο

Ο όρος γραφένιο πρωτοεμφανίστηκε το 1987, προκειμένου να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη ως ένα από τα συστατικά των ενώσεων παρεμβολής του γραφίτη (GICs). Ένας απλός μη τεχνικός προσδιορισμός έχει δοθεί στο γραφένιο: το γραφένιο είναι επίπεδα μονοστρωματικά άτομα άνθρακα (που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς sp^2) καλά συσκευασμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών και αποτελεί βασικό συστατικό για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων (π.χ. φουλερένιο 0D, νανοσωλήνας 1D, γραφίτης 3D). (εικόνα 2.6)



Εικόνα 2.6: Γραφένιο και οι απόγονοί του: (α) γραφένιο, (β) γραφίτης, (γ) νανοσωλήνας, (δ) φουλερένιο (National University of Singapore, 2011)

2.5.1 Ιδιότητες του γραφενίου

Το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές χημικές, ηλεκτρονικές, θερμικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

Είναι ένας εξαιρετικός αγωγός. Τα ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν εύκολα διαμέσου του γραφενίου (πιο εύκολα και από τον χαλκό), χωρίς διασπορά, σαν να μην έχουν καθόλου μάζα και με μεγάλη ταχύτητα ($15000 \text{ m}^2/\text{Vs}$ σε θερμοκρασία δωματίου), γεγονός που τα κάνει πιθανές δεξαμενές ή γέφυρες μεταφοράς

ηλεκτρονίων.

Η θερμική του αγωγιμότητα μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και είναι πολύ υψηλότερη από ότι παρατηρήθηκε σε όλες τις άλλες δομές άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, ο γραφίτης και το διαμάντι ($> 5000 \text{ W/m/K}$). Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα είναι ισοτροπική δηλαδή ίδια σε όλες τις κατευθύνσεις.

Το γραφένιο έχει μεγάλη αντοχή στη μηχανική πίεση, είναι σκληρότερο από το διαμάντι και περίπου 300 φορές σκληρότερο από το ατσάλι. Η αντοχή στην ελατότητά του ξεπερνά το 1TPa. Παρόλο που είναι τόσο δυνατό είναι επίσης και πολύ ελαστικό, ώστε να τεντώνεται πάνω από το 20% του αρχικού του μήκους.

Εξαιτίας των μοναδικών ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του απορροφά το 2.3% του φωτός που το διαπερνά, κάτι που το καθιστά ορατό με γυμνό μάτι παρόλο που το ύψος του είναι 0.33nm. Η ενέργεια κενής ζώνης του γραφενίου μπορεί να συντονιστεί από 0 έως 0.25 eV με αποτέλεσμα να μπορούμε να εκμεταλλευτούμε μεγάλο μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας (και στο ορατό φάσμα).

Όπως και η επιφάνεια του γραφίτη, το γραφένιο μπορεί να προσροφήσει και να εκροφήσει ποικιλία ατόμων και μορίων (π.χ. NO_2 , NH_3 , K, OH). Μπορεί να γίνει λειτουργικό από πολλές χημικές ομάδες, όπως π.χ. OH^- , F^- , που σχηματίζουν το οξείδιο του γραφενίου και το φθοριομένο γραφένιο αντίστοιχα. Τέλος, βρέθηκε ότι το μονοστρωματικό γραφένιο είναι πιο αντιδραστικό από 2, 3 ή περισσότερες στρώσεις.

Εξαιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων το γραφένιο χρησιμοποιείται στην ενίσχυση πολυμερών σύνθετων για ελαφρύτερα και με μικρότερη κατανάλωση καυσίμων αεροσκάφη, εξαρτήματα αυτοκινήτων καθώς και για την παραγωγή ισχυρότερων ανεμογεννητριών, ιατρικών εμφυτευμάτων και αθλητικό εξοπλισμό. Επίσης παρέχει την δυνατότητα κατασκευής εύκαμπτων και καλύτερης ποιότητας κυκλωμάτων και πυκνωτών.

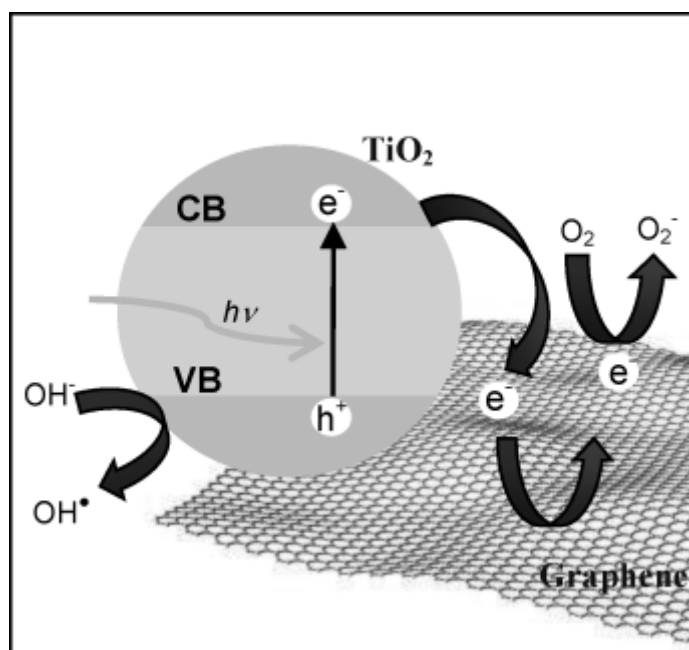
Υπάρχει προβληματισμός όσον αφορά την τοξικότητα του γραφενίου στο περιβάλλον, όμως δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες που να συσχετίζουν την μακρά παραμονή του στο περιβάλλον με τους πιθανούς κινδύνους από την έκθεση σε αυτό.

2.5.2 Η χρήση του γραφενίου στη φωτοκατάλυση

Το ενδιαφέρον για το γραφένιο έχει επεκταθεί και στο πεδίο της φωτοκατάλυσης. Υπάρχει η πρόθεση να εκμεταλλευτεί το γραφένιο, ως δισδιάστατο φωτοκαταλυτικό υπόστρωμα με στόχο να τιθασευτούν οι οξειδω-αναγωγικές ιδιότητές του, για το άνοιγμα νέων ευκαιριών σε επόμενη γενιάς φωτοκαταλυτικών συστημάτων.

Το γραφένιο είναι αρκετά ελκυστικό ως φωτοκαταλυτικό υπόστρωμα 2D υψηλής επιφάνειας, λόγω της θεωρητικής επιφάνειάς του (περίπου $2600\text{m}^2/\text{g}$) και των θερμο-ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του. Η μονοστρωματική δομή του γραφενίου παρέχει μεγάλη διαφάνεια και οι ιδιότητες της επιφάνειας του μπορούν να προσαρμοστούν μέσω χημικής τροποποίησης επιτρέποντας την χρήση του ως μέρος σύνθετου υλικού. Για τον λόγο αυτό η εφαρμογή του γραφενίου σε συνδυασμό με το TiO_2 παρουσιάζει την δυνατότητα εμπλουτισμού της φωτοκατάλυσης:

- αυξάνοντας την ενεργή επιφάνεια του καταλύτη,
- απορροφώντας μεγαλύτερο φάσμα ακτινοβολίας και
- ενισχύοντας τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και ταυτόχρονα καταστέλλοντας τον επανασυνδυασμό τους.



Εικόνα 2.7: Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης GO- TiO_2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων φωτοκατάλυσης καθώς και για την ανάλυση των δειγμάτων είναι:

- Sucralose ($C_{12}H_{19}Cl_3O_8$) από την εταιρεία SIGMA ALDRICH
- Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile , SIGMA ALDRICH, gradient grade for HPLC $\geq$ 99.9%)

Για την σύνθεση του καταλύτη ZnO_{600} χρησιμοποιήθηκε:

- Zinc acetate dihydrate ($C_6H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), >98%, SIGMA Aldrich

Για την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO) χρησιμοποιήθηκαν:

- Graphite powder, 99.9995%, Alfa Aesar
- Potassium permanganate, +99%, SIGMA Aldrich
- Sodium nitrate, SIGMA Aldrich
- Sulfuric acid, 95-97%, SIGMA Aldrich
- Hydrochloric acid, >37%, SIGMA Aldrich
- Hydrogen peroxide solution, 30% H_2O_2 (w/w)

3.2 Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

Έγιναν πειράματα με εννέα καταλύτες από τους οποίους οι έξι είναι εμπορικοί ενώ οι άλλοι τρεις έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο. Οι εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι (πίνακας 3.1):

- α. Degussa P_{25} aeroxide
- β. Hombikat
- γ. TRONOX A_K_1

- δ. KRONOS 7000
- ε. PC Millennium 500
- στ. ZnO (Ημιαγωγός)

Πίνακας 3.1: Στοιχεία των εμπορικών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα

Καταλύτης	Μορφή	Πρόσμιξη	BET area (m ² /g)	Μέγεθος σωματιδίου (nm)	Προμηθευτής
P25, Aeroxide	Ανατάση- Ρουτίλιο 80:20	Όχι	50	21	EVONIK
Hombikat	Ανατάση	Όχι	>250	5	Sachleben Chemie
Pc Millennium 500	Ανατάση	Όχι	287	5-10	Millenium inorganic
KRONOS vlp 7000	Ανατάση >85%	Άνθρακας	>225	15	Kronos Worldwide
TRONOX A_K_1	Ανατάση	Όχι	>225		Kerr McGee Chemicals
ZnO	-	-	-	-	Fluka

Οι εργαστηριακοί καταλύτες, οι οποίοι παρασκευάστηκαν από την Κατερίνα Δρόσου, είναι οι:

- α. ZnO_600
- β. 1% HP25
- γ. 5% HP25_M

Η σύνθεση των εργαστηριακών καταλυτών έγινε με τον ακόλουθο τρόπο:

1. Σύνθεση καταλύτη ZnO_600:

Ο καταλύτης ZnO_600 παρασκευάστηκε με την διαδικασία «καύσης» (calcination) 28gr zinc acetate dehydrate, στους 600°C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 5°C/min και παραμονή στην μέγιστη θερμοκρασία για 120min. Ακολούθησε διαδικασία πλύσεων με απιονισμένο νερό και ξήρανση στους 70°C.

2. Σύνθεση καταλυτών TiO_2 συζευγμένων με οξειδίο του γραφενίου:

Η διαδικασία σύνθεσης των καταλυτών περιλαμβάνει δύο στάδια, την διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου και τέλος το στάδιο σύζευξης του με το TiO_2 .

- **Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (Hummers method):**

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου, αφορά την οξείδωση του γραφίτη παρουσία ισχυρών οξειδωτικών. Συγκεκριμένα σε 100mL H_2SO_4 προστέθηκαν 5gr γραφίτη σε λουτρό υπερήχων για 2h. Μετά τις 2h στους υπερήχους το μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο (0°C) και προστέθηκαν με αργό ρυθμό 2.5gr NaNO_3 , ώστε να γίνει η πλήρης ενσωμάτωση του στο αρχικό μίγμα. Στους 0°C ακολούθησε προσθήκη 15gr KMnO_4 και θέρμανση στους $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ για 2h υπό συνεχή ανάδευση. Με το πέρας των 2h αρχικά προστέθηκαν 230mL DI H_2O ($T \leq 95^\circ\text{C}$), και στην συνέχεια άλλα 700mL DI H_2O . Τέλος, προστέθηκε H_2O_2 (~ 30%, 50ml). Το καφέ-κίτρινο διάλυμα που προκύπτει φιλτραρίστηκε (φίλτρα Whatman (1), Porosity 11 μm , Qualitative Circles 110mm $\varnothing$, Cat No 1001 110), και το ίζημα που προέκυψε, ξεπλύθηκε με διάλυμα 3.4% HCl (~4L) για την απομάκρυνση των θεικών. Στην συνέχεια ακολούθησε μία διαδικασία πλύσεων με απιονισμένο νερό που διήρκτησε δέκα ημέρες. Η τελική καφέ πάστα που προέκυψε από την διαδικασία πλύσεων συλλέχθηκε με φυγοκέντριση και ξηράνθηκε στους 70°C . Μετά την ξήρανση, ακολούθησε η διαδικασία exfoliation του οξειδίου, όπου υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφενίου (1g/L) τοποθετήθηκε για 2h σε λουτρό υπερήχων. Στην συνέχεια το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε στις 2000 rpm (x 4, 5min), το ίζημα απομακρύνθηκε, ενώ το υπερκείμενο συλλέχθηκε και φυγοκεντρήθηκε στις 20000 rcf για 45 λεπτά. Το ίζημα που προέκυψε συλλέχθηκε και ξηράνθηκε στους 70°C .

- Υδροθερμική σύζευξη TiO_2 με οξείδιο του γραφενίου (καταλύτης 1% HP25_3)

Καθορισμένη ποσότητα οξειδίου του γραφενίου (15mg) προστέθηκε σε 150ml υπερκάθαρου νερού και τοποθετήθηκε για 10min σε λουτρό υπερήχων. Στην συνέχεια προστέθηκαν 1.5gr TiO_2 και το διάλυμα παρέμεινε για άλλα 10min στους υπέρηχους και στην συνέχεια αναδεύθηκε για 20min. Τέλος, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε Teflon autoclave και παρέμεινε στους 180°C για 12h, ώστε να επιτευχθεί αναγωγή του οξειδίου σε γραφένιο και να εναποτεθεί το TiO_2 στην δομή του. Το διάλυμα που προέκυψε, φυγοκεντρήθηκε και το ίζημα συλλέχθηκε και ξηράνθηκε στους 70° C (καταλύτης 1% HP25_3).

Για την σύνθεση του φυσικού μίγματος ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία με την διαφορά ότι το διάλυμα δεν τοποθετήθηκε στο Teflon, αλλά φυγοκεντρήθηκε στις 20000 rcf και το ίζημα ξηράνθηκε στους 70°C (καταλύτης 5% HP25_M).

3.3 Συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από συσκευές. Παρακάτω ακολουθεί μια αναφορά για τις συσκευές αυτές:

- Τα πειράματα έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα δοχείο κυλινδρικού σχήματος με διπλά τοιχώματα, μέσα στο οποίο εισάγεται το διάλυμα που χρησιμοποιούμε κάθε φορά. Ανάμεσα στα τοιχώματα κυκλοφορεί νερό έτσι ώστε να ψύχεται ο αντιδραστήρας και η θερμοκρασία, κατά την διάρκεια των πειραμάτων, να παραμένει σταθερή στους 25°C. Για τον σκοπό αυτό ο αντιδραστήρας διαθέτει δύο σωλήνες, έναν συνδεδεμένο κοντά στην βάση και έναν κοντά στην οροφή, έτσι ώστε να συνδέεται με το σύστημα ψύξης (ψυγείο) και να επιτυγχάνεται η κυκλοφορία του νερού μεταξύ

των τοιχωμάτων του.

Β. Για τις μετρήσεις pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πεχάμετρο MP 225 METTLER TOLEDO (εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Πεχάμετρο MP 225 METTLER TOLEDO

Γ. Η ζύγιση του καταλύτη και της σουκραλόζης έγινε στο ζυγό TX393L από την εταιρεία SHIMADZU και φαίνεται στην εικόνα 3.2.



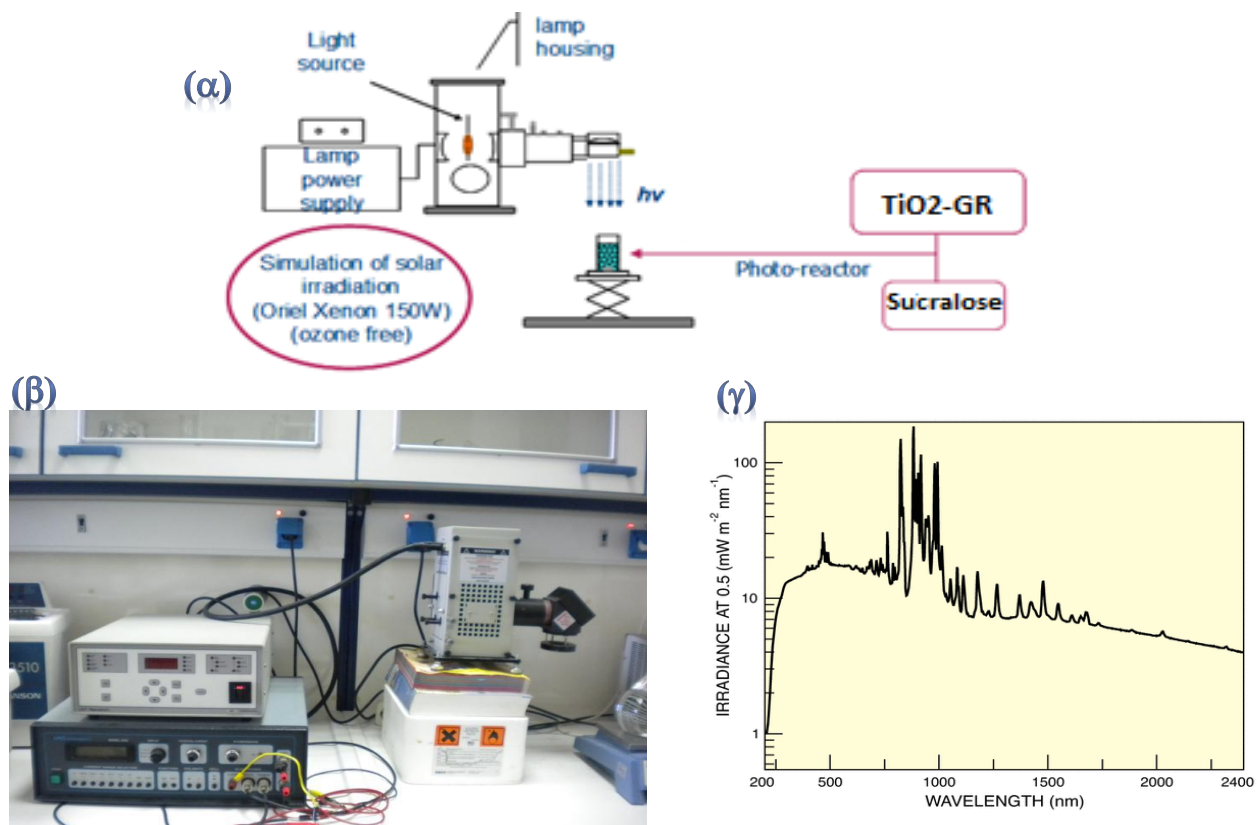
Εικόνα 3.2: Ζυγός TX393L (SHIMADZU)

Δ. Η συσκευή υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε, για να διαλυτοποιηθούν πλήρως τα διαλύματα στην αρχή κάθε πειράματος για 5min, είναι η 2510 BRASON (εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Συσκευή Υπερήχων 2510 BRASON

Ε. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport ο οποίος διαθέτει λάμπα ατμών Ξένου (Xenon lamp) η οποία έχει ισχύ 150W (εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4: (α) Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, (β) Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας, (γ) Φάσμα εκπομπής της λάμπας Xenon 150W

ΣΤ. Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν με την συσκευή φυγοκέντρησης Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf για είκοσι λεπτά με ταχύτητα 13200rpm (εικόνα 3.5).



Εικόνα 3.5: Συσκευή φυγοκέντρησης Centrifuge 5415D (Eppendorf)

Z. Για τις αναλύσεις της γλυκαντικής ουσίας sucralose χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LC-MS/MS. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters, ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και MS από την εταιρεία Waters-Micromass. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C₁₈ με διαστάσεις 250×4.6 mm με μέγεθος σωματιδίων 5μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η κινητή φάση περιλαμβάνει τους διαλύτες 0.1% CH₃COOH (A) και Ακετονιτρίλιο (B) με την ακόλουθη σύσταση: 90%-80% (A) από 0min μέχρι 30min, 80%-10% (A) από 30min μέχρι 35min, 10%-90% (A) από 35min μέχρι 37min και 90% (A) από 37min μέχρι 47min και με ρυθμό ροής 1ml/min, σε θερμοκρασία 20° C. Οι συνθήκες μέτρησης στο MS ήταν οι ακόλουθες: Polarity ES (-), Capillary (kV) 2.90, Cone (V) 25.00, Extractor (V) 1.00, Source Temperature (°C): 120, Desolvation Temperature (°C): 350, Cone Gas Flow (L/hr): 50, Desolvation Gas (L/hr.): 600.

Η. Για την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή: TOC-V CPN, TOTAL ORGANIC CARBON ANALYZER SHIMADZU.

3.4 Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν δυο πειράματα με κάθε καταλύτη, ένα στο ηλιακό φάσμα (solar) και ένα στο ορατό φάσμα (visible >435nm).

3.4.1 Πειράματα στο ηλιακό φάσμα (Solar)

Στα πειράματα που έγιναν στο ηλιακό φάσμα η πειραματική διαδικασία είναι η παρακάτω:

Αρχικά παρασκευάζουμε το υδατικό διάλυμα σουκραλόζης σε υπερκάθαρο νερό με αρχικό όγκο 400ml και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L. Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα με το διάλυμα στην συσκευή ανάδευσης για να ομογενοποιηθεί. Ο αντιδραστήρας περιέχει νερό στα τοιχώματά του και ένα μαγνητάκι στο εσωτερικό του διαλύματος για την ανάδευση. Μέχρι να αναδευτεί ζυγίζουμε τον καταλύτη (0.1g). Μετά την ανάδευση του διαλύματος παίρνουμε ένα δείγμα (αρχικό, δεν περιέχει καταλύτη) και στη συνέχεια τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη συσκευή υπερήχων με σκοπό να διαλυτοποιηθεί πλήρως για πέντε λεπτά. Το πείραμα ξεκινάει μόλις ρίξουμε τον καταλύτη στο διάλυμα. Όταν περάσουν τα πέντε λεπτά στην συσκευή υπερήχων παίρνουμε ένα δείγμα και μεταφέρουμε τον αντιδραστήρα στην συσκευή ανάδευσης για να συνεχιστεί η διαδικασία της προσρόφησης για ακόμα 25 λεπτά. Το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς μέχρι το τέλος του πειράματος. Καλύπτουμε τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα με αλουμινόχαρτο. Συγχρόνως συνδέουμε τον αντιδραστήρα με το σύστημα ψύξης (ψυγείο) έτσι ώστε να κυκλοφορεί το νερό στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και να διατηρείται η θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος στους 25°C. Παίρνουμε ακόμα δύο δείγματα κατά την διάρκεια της προσρόφησης, ένα όταν συμπληρωθούν 15 λεπτά από τότε που ξεκίνησε το πείραμα και ένα όταν συμπληρωθούν 30 λεπτά. Μετά

μηδενίζεται ο χρόνος και ανοίγουμε την λάμπα του solar και αρχίζει η ετερογενής φωτοκατάλυση για πέντε ώρες. Σε αυτό το χρονικό διάστημα παίρνουμε δείγματα για την HPLC στους χρόνους: 5min , 10min , 20min , 30min, 45min, 1h, 90min, 2h, 150min , 3h, 4h και 5h. Επίσης παίρνουμε δείγματα για να μετρήσουμε το TOC και το pH, εκτός από το αρχικό διάλυμα χωρίς καταλύτη και ακριβώς πριν ανοίξει η λάμπα του solar, στους χρόνους: 30min, 1h, 2h, 3h 4h 5h. Τα δείγματα για την HPLC είναι 2ml, ενώ τα δείγματα για το TOC είναι 10ml. Όλα τα δείγματα που παίρνονται και περιέχουν καταλύτη φυγοκεντρούνται έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης στα τοιχώματα των Eppendorf και να μπορούμε να πάρουμε δείγματα χωρίς να περιέχουν καταλύτη. Αυτό γίνεται γιατί το μηχάνημα που μετράει την HPLC είναι πολύ ευαίσθητο στην επαφή του με καταλύτη. Η φυγοκέντρωση πραγματοποιείται για 20min σε ταχύτητα 13200 rpm. Στην συνέχεια τα δείγματα για την HPLC τοποθετούνται στο μηχάνημα που μετράει την HPLC για να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις της σουκραλόζης στο υδατικό διάλυμα τις συγκεκριμένες χρονικές στιγμές που πήραμε τα δείγματα.

3.4.2 Πειράματα στο ορατό φάσμα (Visible > 435nm)

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα που έγιναν στο ορατό φάσμα είναι η εξής:

Αρχικά παρασκευάζεται το υδατικό διάλυμα σουκραλόζης σε υπερκάθαρο νερό με αρχική συγκέντρωση 10 mg/L και αρχικό όγκο 400ml. Τοποθετούμε τον αντιδραστήρα με το διάλυμα στην συσκευή ανάδευσης για να ομογενοποιηθεί. Ο αντιδραστήρας περιέχει νερό στα τοιχώματά του και ένα μαγνητάκι στο εσωτερικό του διαλύματος για την ανάδευση. Μέχρι να αναδευτεί ζυγίζουμε τον καταλύτη (0.1g). Μετά την ανάδευση του διαλύματος παίρνουμε ένα δείγμα (αρχικό, δεν περιέχει καταλύτη) και στη συνέχεια τοποθετούμε τον αντιδραστήρα στη συσκευή υπερήχων με σκοπό να διαλυτοποιηθεί πλήρως για πέντε λεπτά. Το πείραμα ξεκινάει μόλις ρίξουμε τον καταλύτη στο διάλυμα. Όταν περάσουν τα πέντε λεπτά στην συσκευή υπερήχων μεταφέρουμε τον αντιδραστήρα στην συσκευή ανάδευσης για να

συνεχιστεί η διαδικασία της προσρόφησης για ακόμα 25 λεπτά. Το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς μέχρι το τέλος του πειράματος. Καλύπτουμε τα εξωτερικά τοιχώματα του αντιδραστήρα με αλουμινόχαρτο. Συγχρόνως συνδέουμε τον αντιδραστήρα με το σύστημα ψύξης (ψυγείο) έτσι ώστε να κυκλοφορεί το νερό στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και να διατηρείται η θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος στους 25°C. Παίρνουμε δείγμα για την HPLC όταν περάσουν 15min και δείγματα για την HPLC και για το TOC όταν συμπληρωθούν 30min προσρόφησης. Μετά μηδενίζεται ο χρόνος και ανοίγουμε την λάμπα του Visible και αρχίζει η ετερογενής φωτοκατάλυση για έξι ώρες. Σε αυτό το χρονικό διάστημα παίρνουμε δείγματα για την HPLC στους χρόνους: 1h , 2h, 3h, 4h, 5h, 6h. Επίσης παίρνουμε δείγματα για να μετρήσουμε το TOC και το pH, εκτός από το αρχικό διάλυμα χωρίς καταλύτη και ακριβώς πριν ανοίξει η λάμπα του solar, στους χρόνους: 1h , 3h , 4h , 5h, 6h. Τα δείγματα για την HPLC είναι 2ml, ενώ τα δείγματα για το TOC είναι 10ml. Όλα τα δείγματα που παίρνονται και περιέχουν καταλύτη φυγοκεντρούνται έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης στα τοιχώματα των Eppendorf και να μπορούμε να πάρουμε δείγματα χωρίς να περιέχουν καταλύτη. Αυτό γίνεται γιατί το μηχάνημα που μετράει την HPLC είναι πολύ ευαίσθητο στην επαφή του με καταλύτη. Η φυγοκέντρωση πραγματοποιείται για 20min σε ταχύτητα 13200 rpm. Στην συνέχεια τα δείγματα για την HPLC τοποθετούνται στο μηχάνημα που μετράει την HPLC για να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις της σουκραλόζης στο υδατικό διάλυμα τις συγκεκριμένες χρονικές στιγμές που πήραμε τα δείγματα.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Εισαγωγή

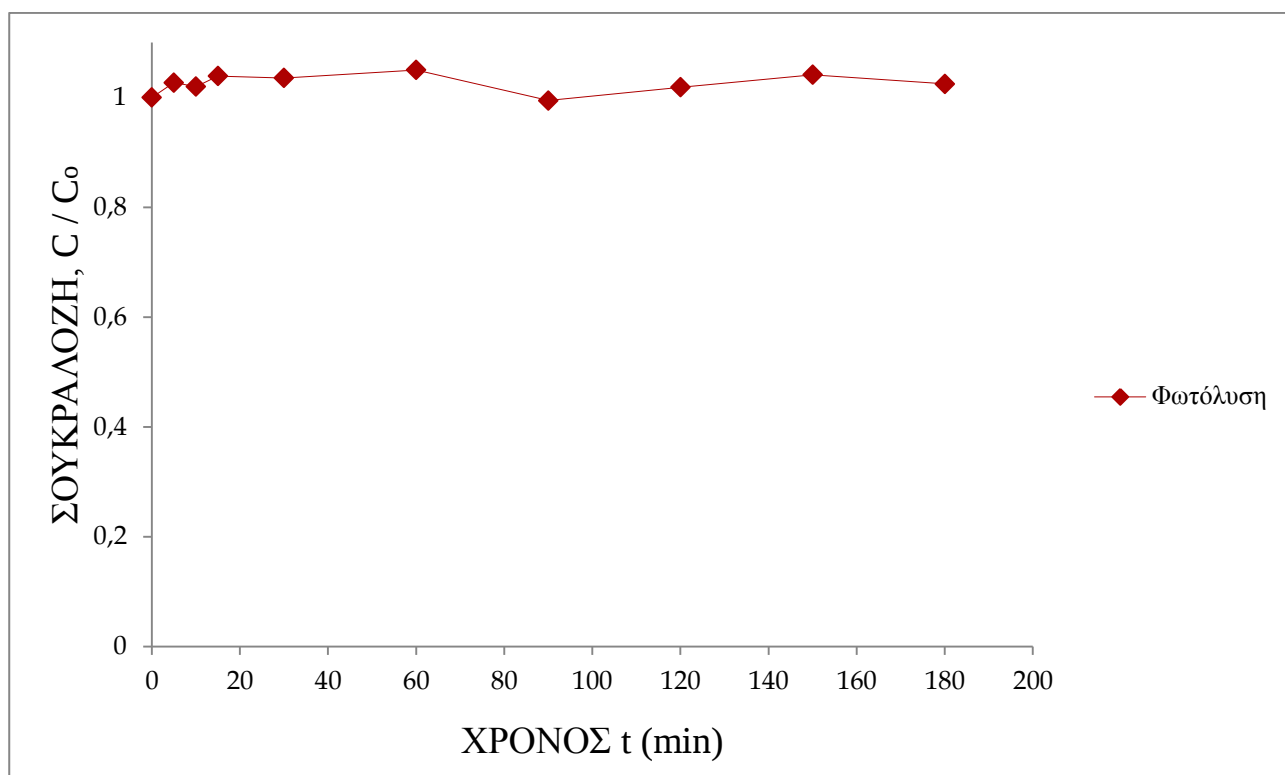
Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μελετήθηκαν τα παρακάτω:

- Φωτολυτική διάσπαση της σουκραλόζης
- Προσρόφιση της σουκραλόζης στην επιφάνεια του P25 aerioxide 250mg/L
- Επιλογή του βέλτιστου καταλύτη μέσω σύγκρισης στο ηλιακό και το ορατό φάσμα:
 - Εμπορικών καταλυτών TiO_2 και C - TiO_2
 - Εργαστηριακών καταλυτών
 - Καταλύτη ZnO
- Επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης του βέλτιστου καταλύτη
- Μέτρηση του TOC κατά τη διάρκεια των πειραμάτων

4.2 Φωτόλυση της σουκραλόζης

Αρχικά για να δούμε πως αντιδράει η σουκραλόζη κάτω από την επίδραση του φωτός, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα φωτόλυσης της ουσίας. Το πείραμα έγινε σε διάλυμα συγκέντρωσης 10 mg/L με pH περίπου 5 στο ηλιακό φάσμα (solar) για 3 ώρες. Το αποτέλεσμα του πειράματος φαίνεται στο *διάγραμμα 4.1*.

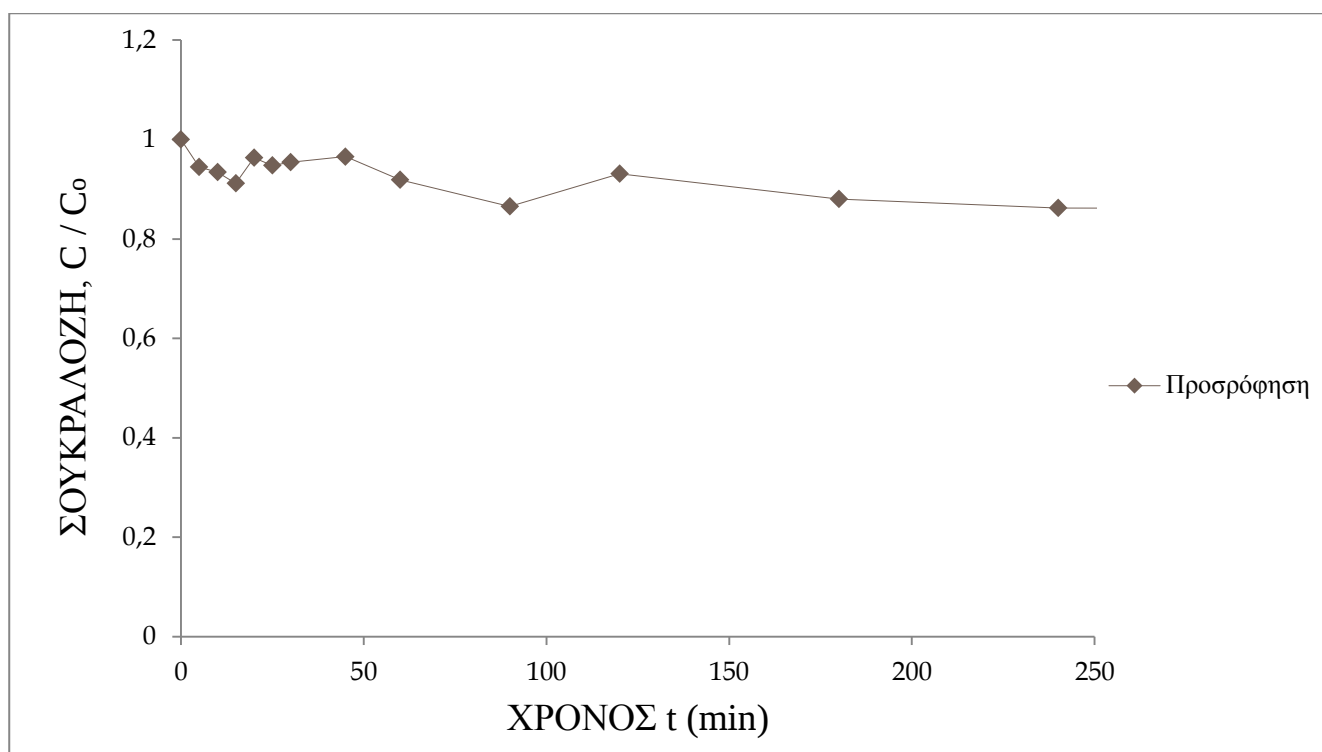
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι το φως δεν επηρεάζει καθόλου την συγκέντρωση της σουκραλόζης.



Διάγραμμα 4.1: Πείραμα φωτόλυσης της σουκραλόζης, [sucralose]=10mg/L , pH ≈5 (solar).

4.3 Πείραμα Προσρόφησης

Πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα προσρόφησης διαλύματος σουκραλόζης με καταλύτη τον P25 aerioxide (Degussa). Η συγκέντρωση του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 250 mg/L σε διάλυμα σουκραλόζης 250 ppb για 28 ώρες. Το αποτέλεσμα όπως φαίνεται και στο *διάγραμμα 4.2* είναι ότι η προσρόφηση της σουκραλόζης στην επιφάνεια του καταλύτη γίνεται σε μικρό ποσοστό. Στα πρώτα 15 min γίνεται το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης (9.8%), ενώ από τα 90 min μέχρι τις 28 h η προσρόφηση γίνεται με πολύ αργό ρυθμό, από το 13.4% στο 15.3%.



Διάγραμμα 4.2: Πείραμα προσρόφησης με [sucralose]=250ppb, [P25]=250mg/L.

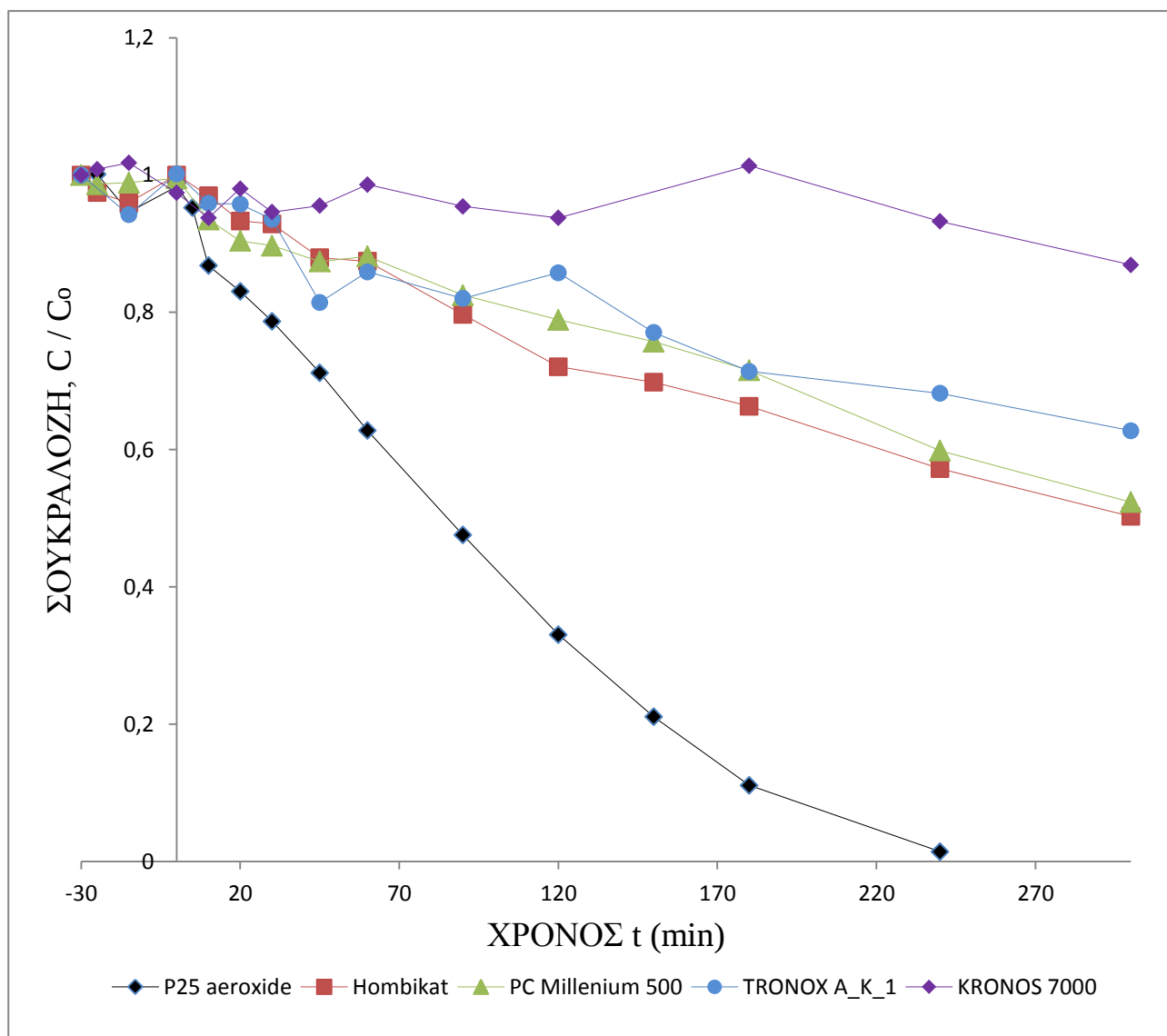
4.4 Επιλογή του βέλτιστου καταλύτη

4.4.1 Εμπορικοί καταλύτες TiO₂ και C-TiO₂

Έγιναν δύο ομάδες πειραμάτων, η μια στο ηλιακό φάσμα και η άλλη στο ορατό φάσμα. Χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί καταλύτες: P25 aeroxide, Hombikat, PC Millennium 500, TRONOX A_K_1 και KRONOS 7000. Οι καταλύτες είχαν συγκέντρωση 250 mg/L και το διάλυμα είχε συγκέντρωση σουκραλόζης 10 mg/L και στις δύο περιπτώσεις. Το pH στα πειράματα κυμάνθηκε όπως φαίνεται στον *πίνακα 4.1*. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στα *διαγράμματα 4.3* και *4.4*.

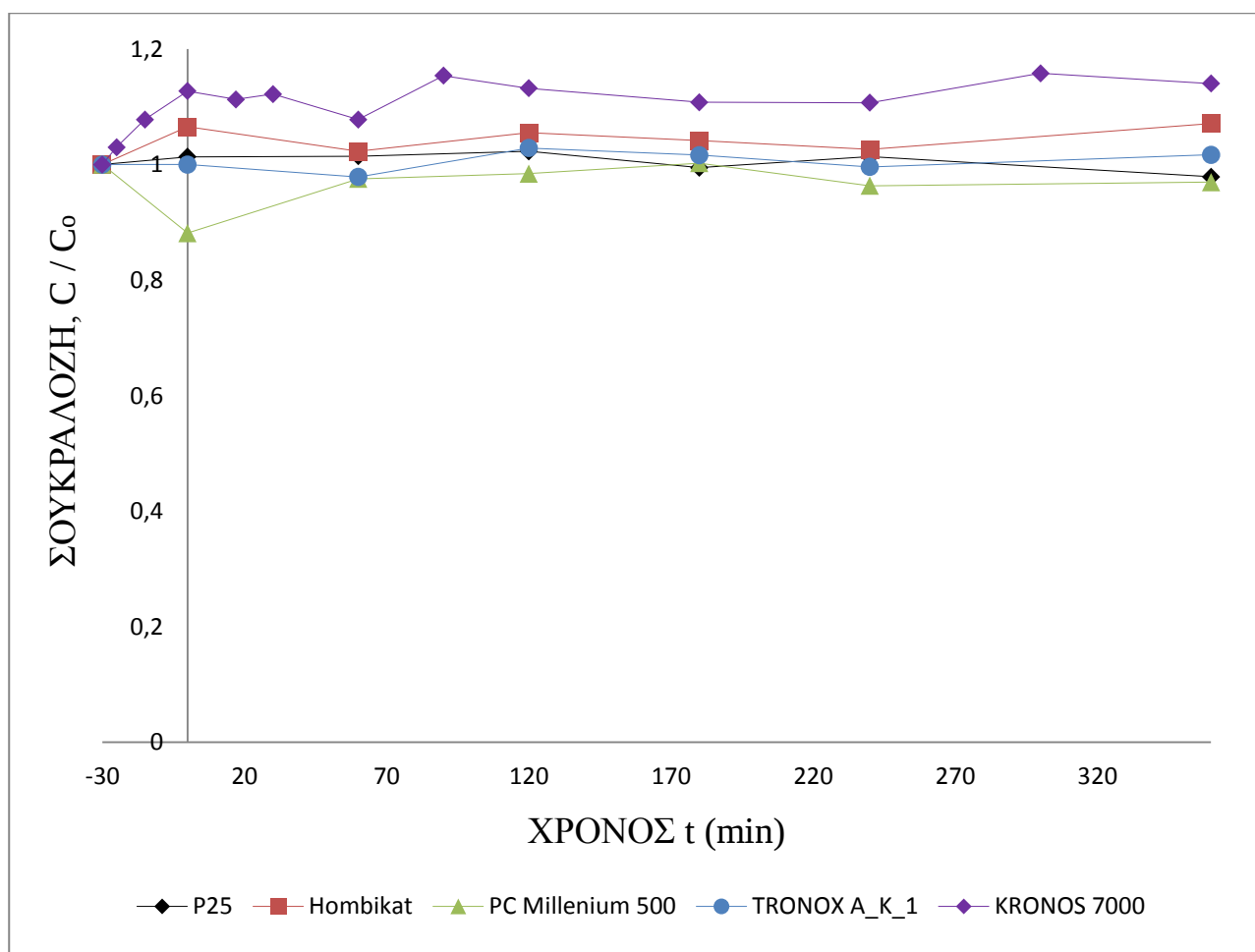
Πίνακας 4.1: Διακύμανση pH στα πειράματα που έγιναν με καταλύτες TiO₂ και C- TiO₂.

Καταλύτης	pH στο solar	pH στο visible >435 nm
P25 aeroxide	4.1 ≤ pH ≤ 5.8	5.0 ≤ pH ≤ 5.8
Hombikat	4.0 ≤ pH ≤ 5.1	4.2 ≤ pH ≤ 5.9
PC Millennium 500	4.2 ≤ pH ≤ 5.4	5.3 ≤ pH ≤ 5.6
TRONOX A_K_1	3.9 ≤ pH ≤ 6.0	4.4 ≤ pH ≤ 5.5
KRONOS 7000	4.6 ≤ pH ≤ 5.2	Δεν μετρήθηκε



Διάγραμμα 4.3: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εμπορικών καταλυτών TiO_2 και C-TiO_2 στο ηλιακό φάσμα (solar), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.

Από το διάγραμμα 4.3 παρατηρούμε ότι ο καταλύτης P25 aerioxide έχει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα διέσπασε το 98.6% της σουκραλόζης σε χρόνο 4 ωρών. Με τους καταλύτες PC Millennium 500, TRONOX A_K_1 και Hombikat η σουκραλόζη διασπάστηκε σε ποσοστά 47.6% , 37.2% και 49.7% αντίστοιχα σε 5 ώρες. Τέλος, ο καταλύτης KRONOS 7000, που είναι ο μοναδικός καταλύτης C-TiO_2 , διέσπασε την σουκραλόζη στο μικρότερο ποσοστό, της τάξης του 13.1% σε 5 ώρες. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι οι TiO_2 καταλύτες υπερτερούν σαφώς έναντι του καταλύτη TiO_2 με πρόσμιξη άνθρακα.



Διάγραμμα 4.4: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εμπορικών καταλυτών στο ορατό φάσμα (visible >435nm), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.

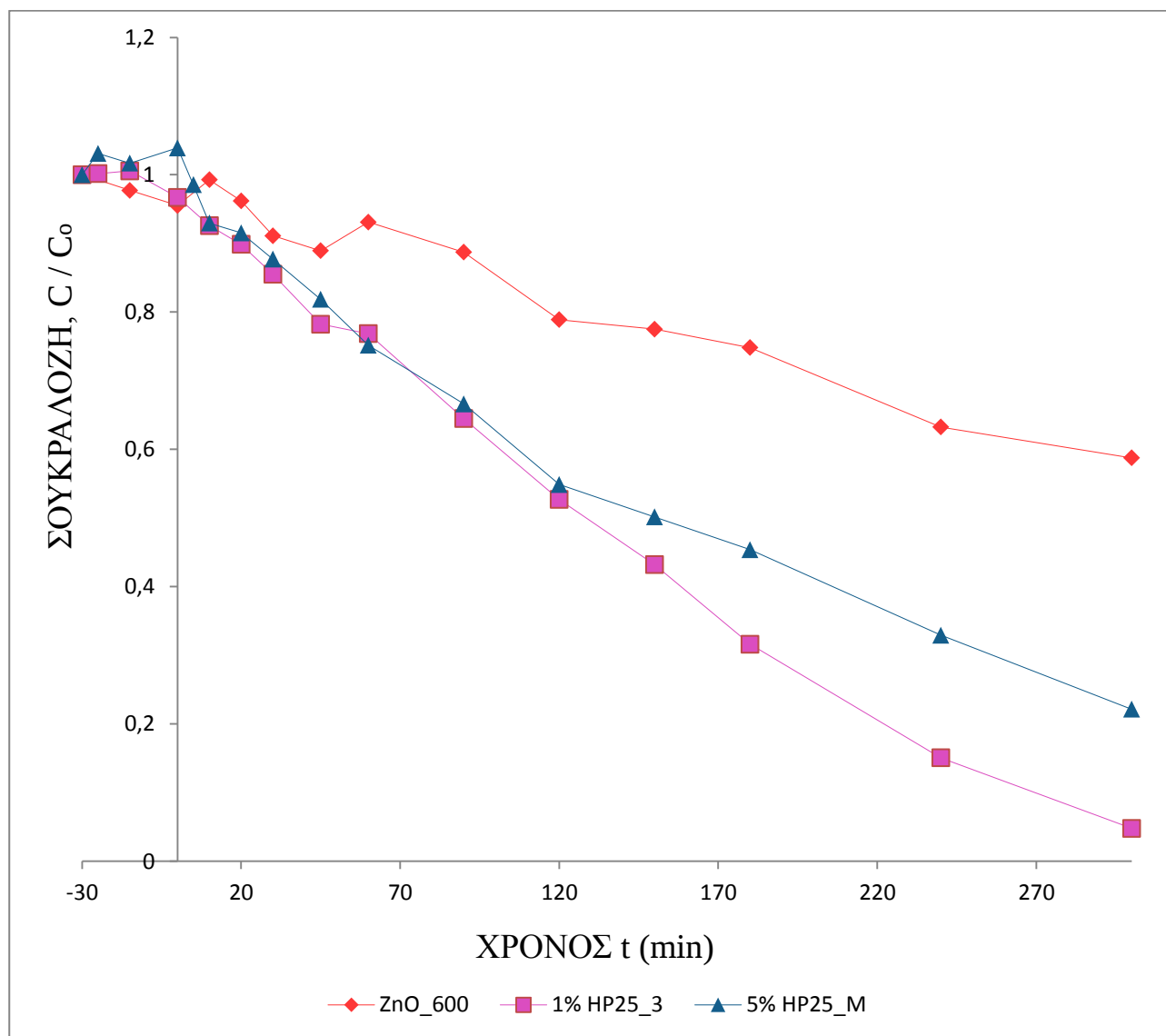
Όταν οι εμπορικοί καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν στο ορατό φάσμα, όπως παρατηρούμε από το *διάγραμμα 4.4*, τα αποτελέσματα είναι τελείως διαφορετικά. Συγκεκριμένα με κανέναν από τους εμπορικούς καταλύτες δεν επετεύχθηκε διάσπαση της σουκραλόζης.

4.4.2 Εργαστηριακοί καταλύτες

Και στην περίπτωση των εργαστηριακών καταλυτών, έγιναν δύο ομάδες πειραμάτων, η μία στο ηλιακό φάσμα και η άλλη στο ορατό φάσμα. Χρησιμοποιήθηκαν οι εργαστηριακοί καταλύτες: ZnO_600, 1% HP25_3, 5% HP25_M. Οι καταλύτες είχαν συγκέντρωση 250 mg /L και το διάλυμα είχε συγκέντρωση σουκραλόζης 10 mg/L και στις δύο περιπτώσεις. Η διακύμανση του pH στα πειράματα φαίνεται στον *πίνακα 4.2*.

Πίνακας 4.2: Διακύμανση pH στα πειράματα με τους εργαστηριακούς καταλύτες

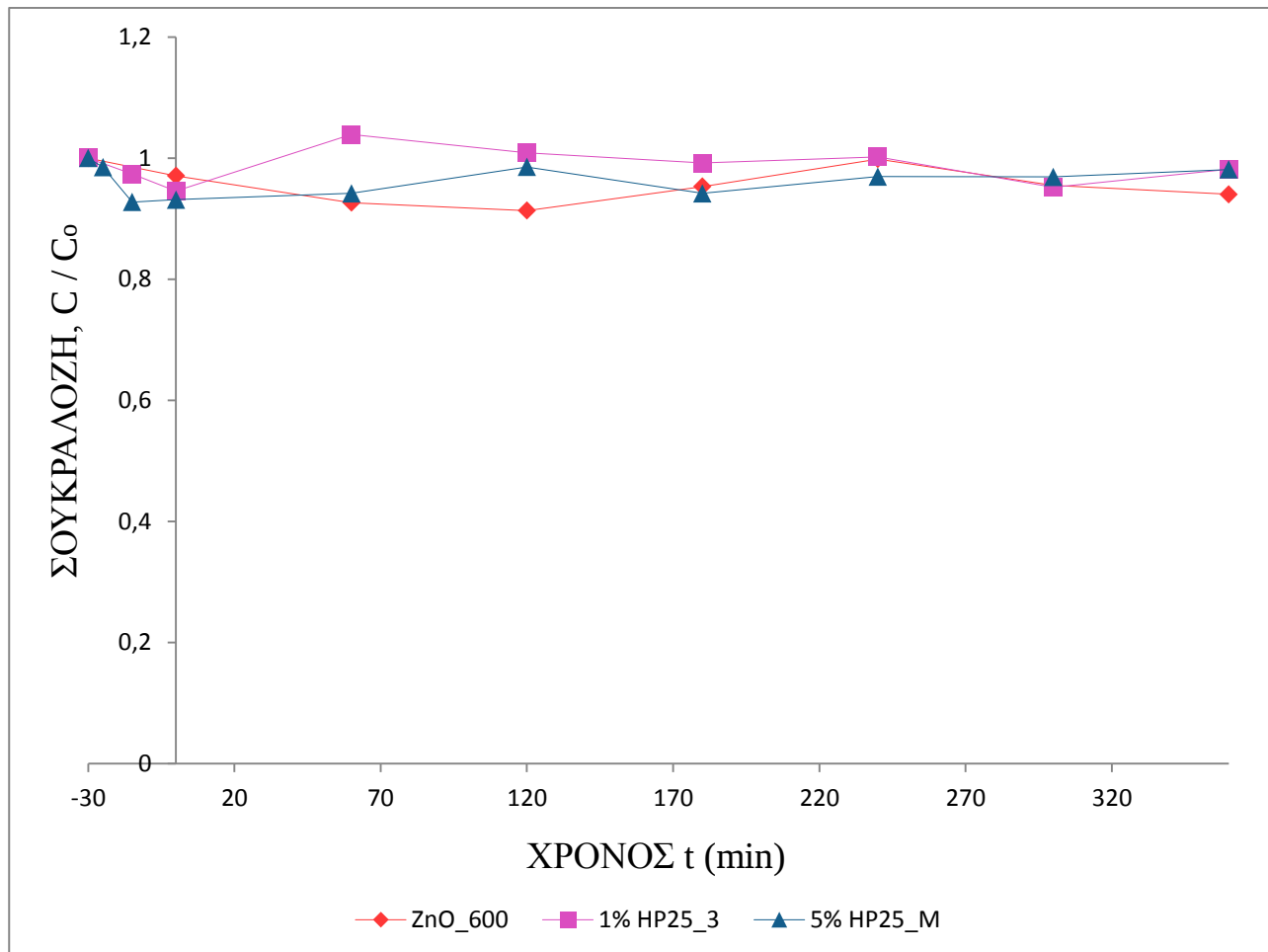
Καταλύτης	pH στο solar	pH στο visible >435 nm
ZnO_600	$5.1 \leq \text{pH} \leq 6.5$	$5.8 \leq \text{pH} \leq 6.3$
1% HP25_3	$4.9 \leq \text{pH} \leq 5.8$	$5.5 \leq \text{pH} \leq 6.0$
5% HP25_M	$5.5 \leq \text{pH} \leq 6.0$	$3.9 \leq \text{pH} \leq 5.2$



Διάγραμμα 4.5: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εργαστηριακών καταλυτών στο ηλιακό φάσμα (solar), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.

Στην περίπτωση που οι εργαστηριακοί καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν στο ηλιακό φάσμα από το *διάγραμμα 4.5* έχουμε τα εξής αποτελέσματα: το καλύτερο αποτέλεσμα το είχαμε με τον καταλύτη 1% HP25_3, όπου η σουκραλόζη διασπάστηκε σε ποσοστό 95.2%, ενώ με τους άλλους δύο καταλύτες, 5% HP25_M

και ZnO_600, η διάσπαση πραγματοποιήθηκε σε ποσοστά 77.9% και 41.2% αντίστοιχα. Επίσης στις 2 πρώτες ώρες των πειραμάτων, οι GO – TiO₂ καταλύτες διασπάνε με τον ίδιο ρυθμό την σουκραλόζη με τον 1% HP25_3 να υπερτερεί στην συνέχεια.



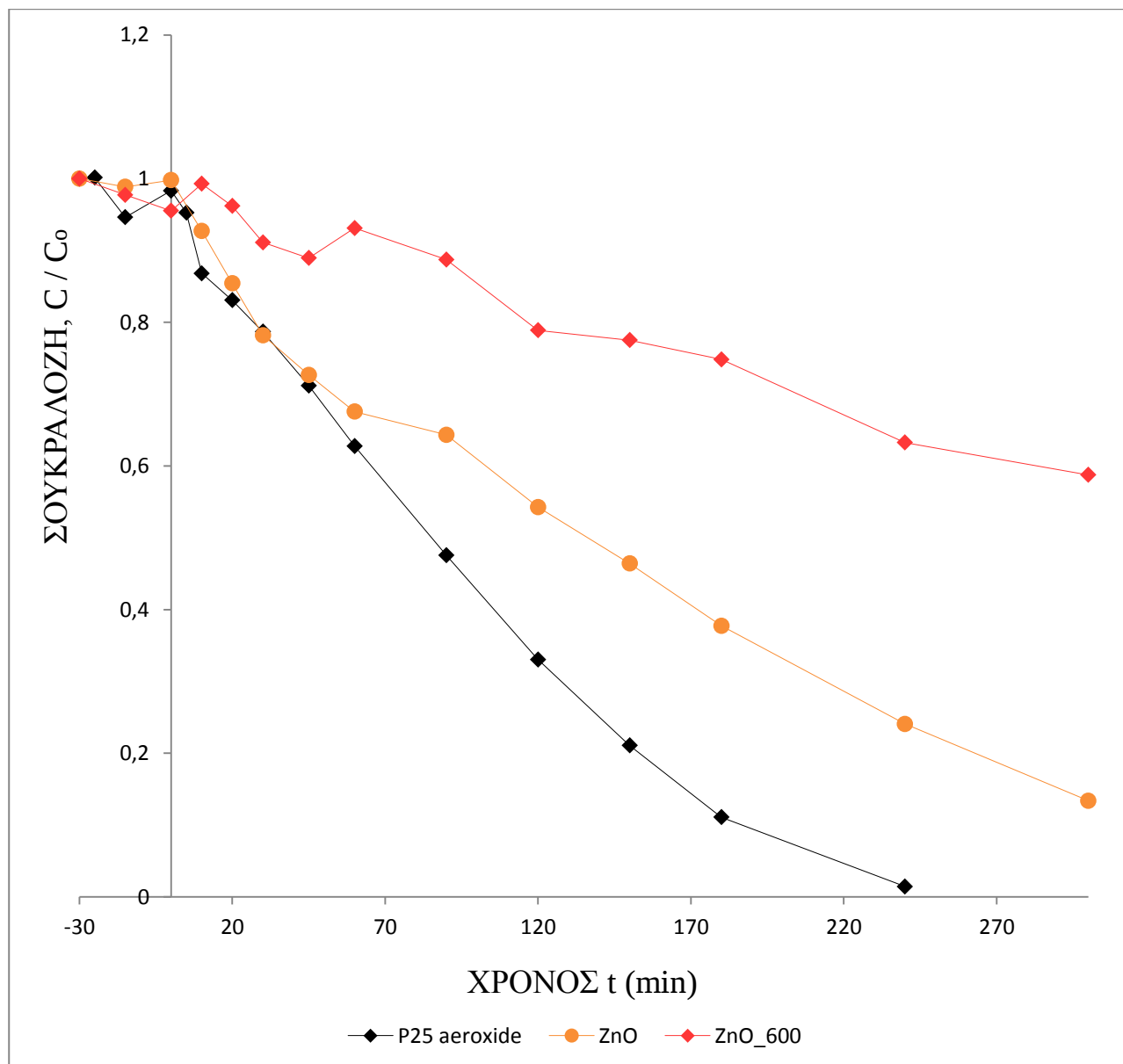
Διάγραμμα 4.6: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα των εργαστηριακών καταλυτών στο ορατό φάσμα (visible > 435nm), [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose] = 10mg/L).

Όταν οι εργαστηριακοί καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν στο ορατό φάσμα (διάγραμμα 4.6) δεν είχαμε διάσπαση της σουκραλόζης με κανέναν καταλύτη, όπως και στην περίπτωση των εμπορικών καταλυτών στο ορατό φάσμα.

4.4.3 Καταλύτης ZnO

Ο εμπορικός καταλύτης ZnO χρησιμοποιήθηκε και αυτός σε δύο πειράματα, ένα στο ηλιακό και ένα στο ορατό φάσμα. Η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 250

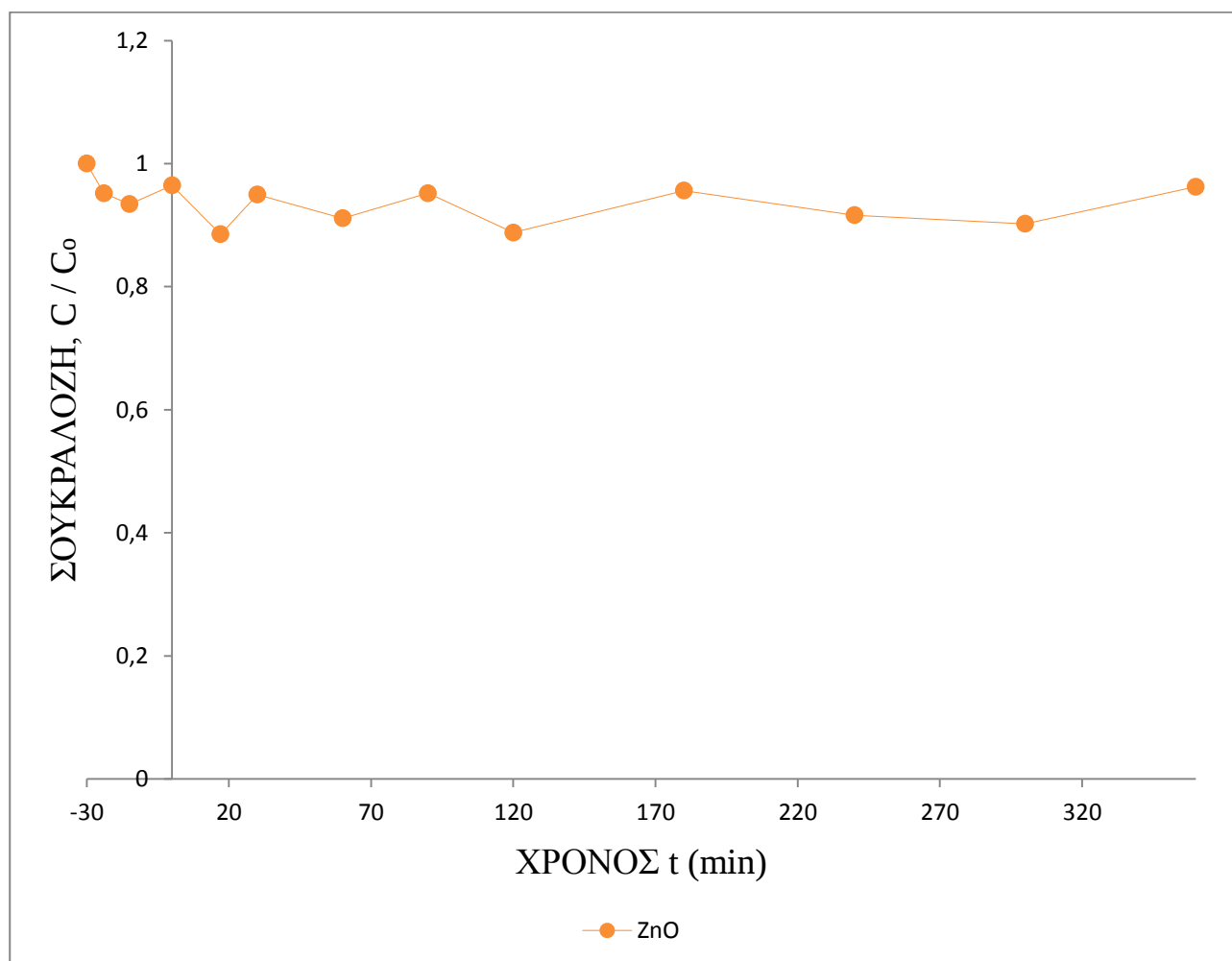
mg/L σε διάλυμα με συγκέντρωση σουκραλόζης 10 mg/L. Το pH κυμάνθηκε στο ηλιακό φάσμα $5.8 \leq \text{pH} \leq 6.3$ και στο ορατό φάσμα $5.1 \leq \text{pH} \leq 6.4$. Στο *διάγραμμα 4.7* βλέπουμε το αποτέλεσμα της διάσπασης της σουκραλόζης στο ηλιακό φάσμα με το ZnO σε σύγκριση με τον καλύτερο εμπορικό καταλύτη TiO_2 και με τον εργαστηριακό καταλύτη ZnO_600. Όπως παρατηρούμε ο P25 aeroxide έχει και πάλι το καλύτερο αποτέλεσμα. Ο εμπορικός ZnO διασπάει την σουκραλόζη σε ποσοστό 86.6% ενώ ο εργαστηριακός ZnO_600 σε πολύ μικρότερο ποσοστό, 41.8%.



Διάγραμμα 4.7: Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του εμπορικού ZnO και του εργαστηριακού ZnO_600 στο ηλιακό φάσμα, [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.

Στο *διάγραμμα 4.8* βλέπουμε τα αποτελέσματα του ZnO στο ορατό φάσμα.

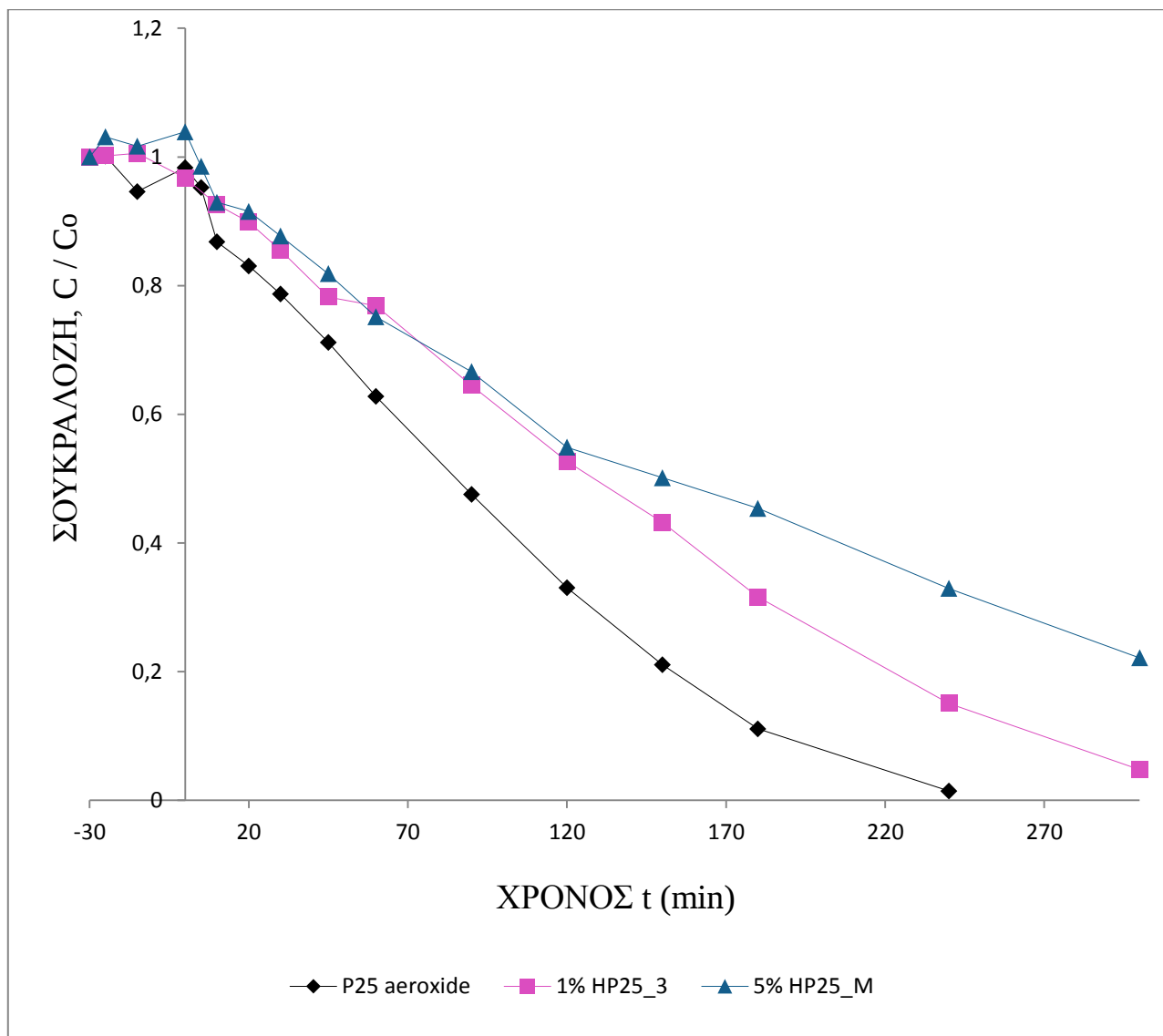
Όπως και όλοι οι υπόλοιποι καταλύτες που εξετάστηκαν σε αυτή την σειρά πειραμάτων, ούτε ο ZnO φαίνεται να διασπά τη σουκραλόζη στο ορατό φάσμα.



Διάγραμμα 4.8: Φωτοκαταλυτική ενεργότητα του εμπορικού καταλύτη ZnO στο ορατό φάσμα, $[ZnO]=250\text{mg/L}$, $[sucralose]=10\text{mg/L}$.

4.4.4 Εργαστηριακοί καταλύτες GO – TiO₂ σε σύγκριση με τον καλύτερο εμπορικό TiO₂ καταλύτη (P25 aeroxide)

Στο *διάγραμμα 4.9*, γίνεται σύγκριση των GO-TiO₂ με τον P25 aeroxide στο ηλιακό φάσμα. Παρατηρούμε ότι και πάλι ο P25 aeroxide υπερέχει καθώς διασπά την σουκραλόζη στο μεγαλύτερο βαθμό και πιο γρήγορα από τους άλλους δύο. Δεν γίνεται σύγκριση στο ορατό φάσμα γιατί όπως προαναφέρθηκε κανένας καταλύτης δεν διασπά την σουκραλόζη στο φάσμα αυτό.

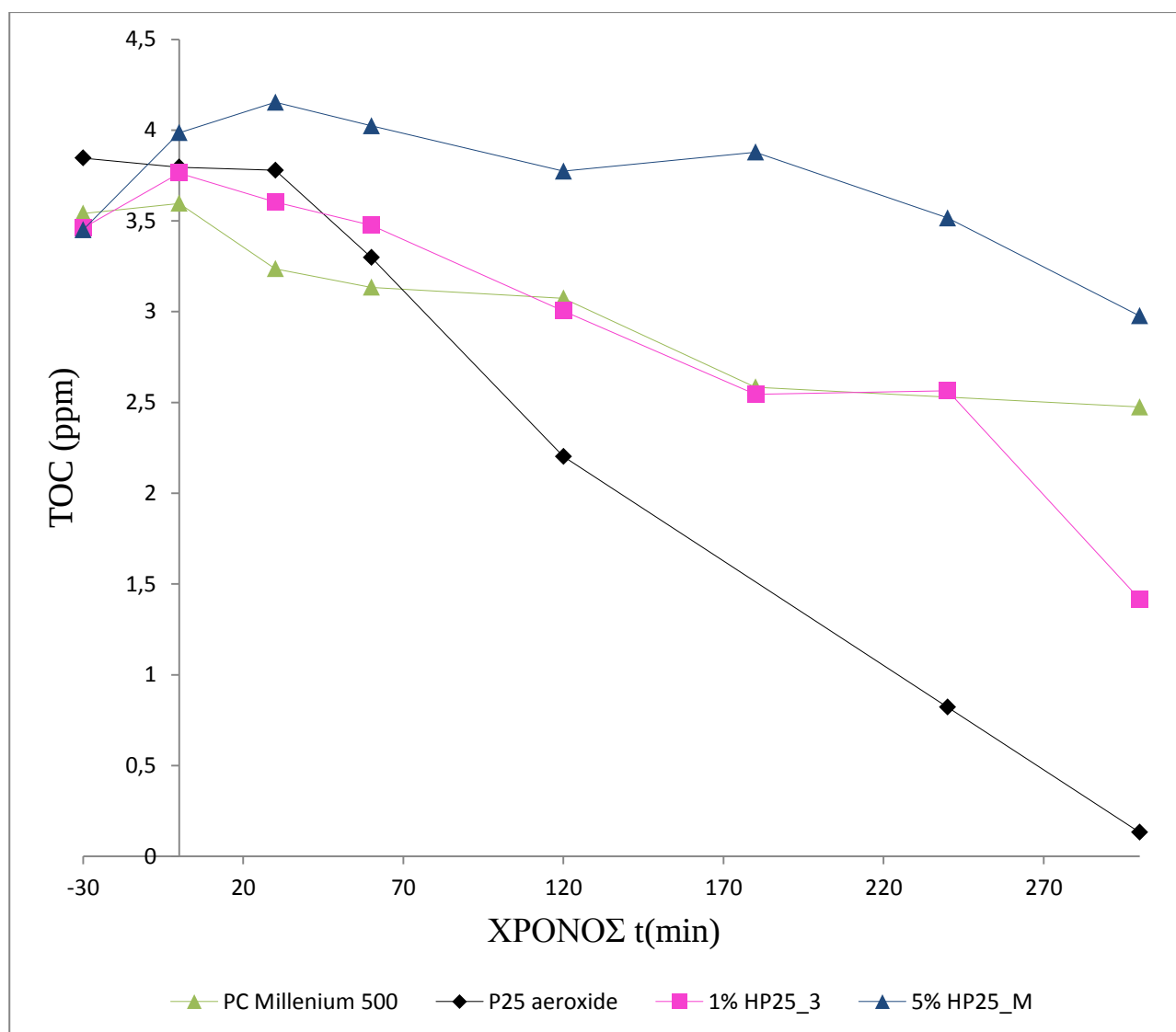


Διάγραμμα 4.9: Σύγκριση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των GO-TiO₂ με τον P25 aeroxide στο ηλιακό φάσμα, [καταλυτών]=250mg/L, [sucralose]= 10mg/L.

4.4.5 Μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα στην διάρκεια του χρόνου των πειραμάτων για όλους τους καταλύτες. Λόγω κακών αποτελεσμάτων στις περισσότερες μετρήσεις, στο *διάγραμμα 4.10* παρατίθενται τα αποτελέσματα μόνο για τους καταλύτες PC Millennium 500, P25 aeroxide, 1% HP25_3 και 5% HP25_M στο ηλιακό φάσμα. Συγκεκριμένα, ο P25 aeroxide έχει το καλύτερο αποτέλεσμα, απομακρύνοντας σχεδόν όλη την ποσότητα του TOC (96.6%) στις 5 ώρες πειράματος. Επίσης, από τα 70 min μέχρι το τέλος του πειράματος έχει μικρότερη

ποσότητα TOC σε σύγκριση με τους άλλους τρεις καταλύτες. Οι PC Millennium 500 και 1% HP25_3 φαίνεται να έχουν παρόμοια αποτελέσματα στην απομάκρυνση του TOC στις 4 πρώτες ώρες του πειράματος, αλλά στην τελευταία ώρα ο 1% HP25_3 έχει καλύτερο αποτέλεσμα, 58.9% , έναντι του 30.2% του PC Millennium 500. Τέλος, ο 5% HP25_M παρουσιάζει τη μικρότερη απομάκρυνση του TOC σε όλη την διάρκεια του πειράματος, με ποσοστό 13.9 % στις 5 ώρες.

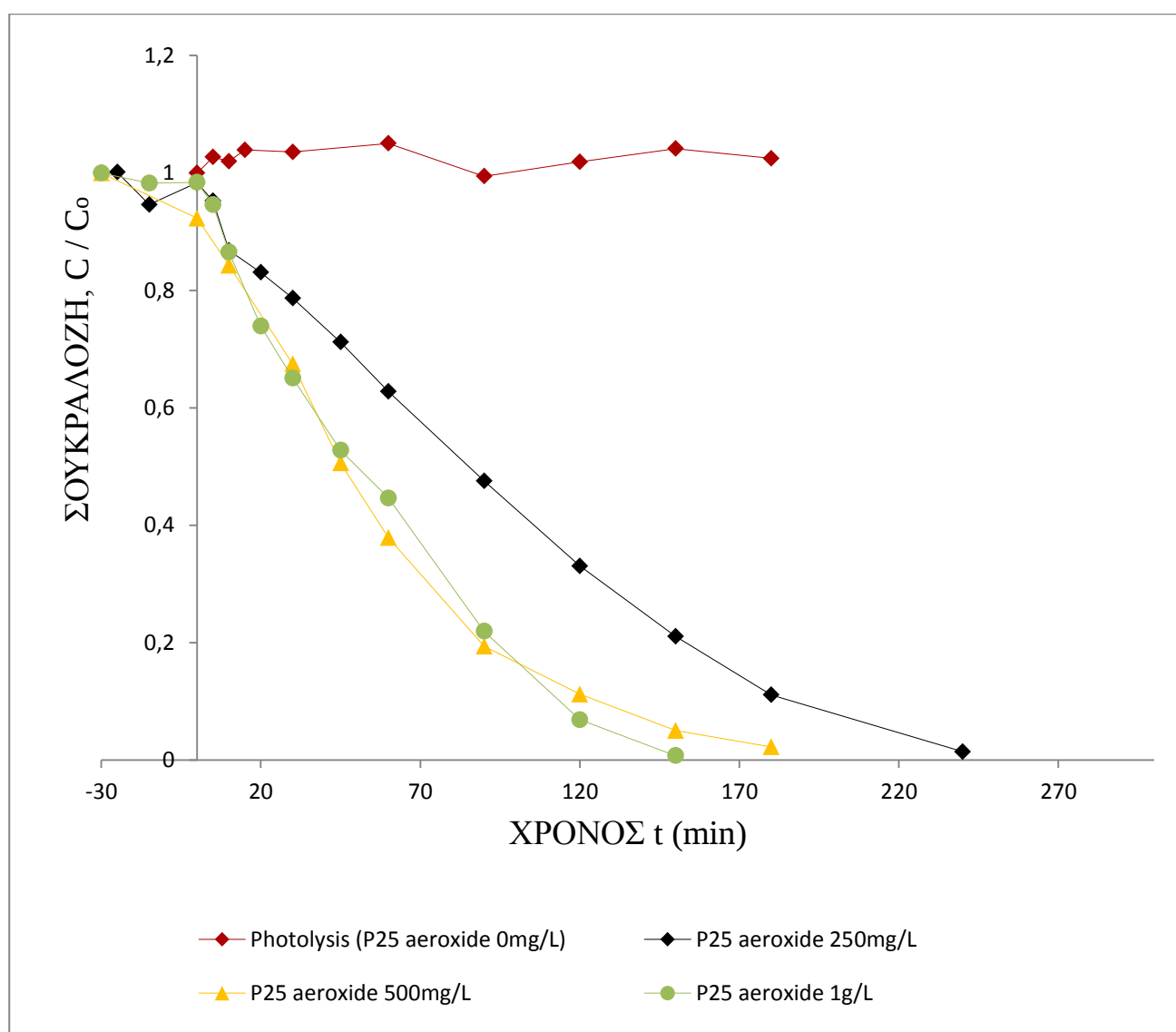


Διάγραμμα 4.10: Η ποσότητα του TOC συναρτήσει του χρόνου στα πειράματα που έγιναν στο ηλιακό φάσμα.

4.5 Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης του P25 aeroxide

Για την επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης του καταλύτη P25 aeroxide πραγματοποιήθηκαν άλλα δύο πειράματα με συγκεντρώσεις του καταλύτη 500 mg/L

και 1 g/L. Στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 1 g/L το pH κυμάνθηκε $4.2 \leq \text{pH} \leq 5.6$, ενώ για συγκέντρωση καταλύτη 500 mg/L δεν μετρήθηκε. Όπως φαίνεται από το *διάγραμμα 4.11* με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, η σουκραλόζη διασπάται όλη (όπως και στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L) αλλά σε καλύτερο χρόνο. Τα αποτελέσματα με συγκεντρώσεις καταλύτη 500 mg/L και 1 g/L είναι τα ίδια όπως φαίνεται και από το διάγραμμα γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν βοήθησε να διασπαστεί η σουκραλόζη σε καλύτερο χρόνο. Με βάση αυτά βγαίνει το συμπέρασμα ότι η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη P25 για την διάσπαση της σουκραλόζης σε ότι αφορά τον χρόνο της διαδικασίας είναι 500mg/L.



Διάγραμμα 4.11: Διάσπαση της σουκραλόζης με διαφορετικές συγκεντρώσεις του P25 aeroxide.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από τα πειράματα που έγιναν μπορούν να συνοψιστούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- A. Η σουκραλόζη δεν φωτοδιασπάται.
- B. Η προσρόφηση της σουκραλόζης στην επιφάνεια του καταλύτη P25 aeroxide ανέρχεται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της τάξης του 9.8% σε 15 min.
- Γ. Στο ηλιακό φάσμα ο καταλύτης P25 aeroxide είναι ο μόνος που επιτυγχάνει να διασπάσει σχεδόν πλήρως την σουκραλόζη (98.6%) και σε λιγότερο χρόνο από την διάρκεια του πειράματος. Επίσης απομακρύνει το 96.6% του TOC στην διάρκεια του πειράματος.
- Δ. Στο ορατό φάσμα κανένας καταλύτης δεν μπόρεσε να διασπάσει τη σουκραλόζη.
- E. Στο ηλιακό φάσμα η βέλτιστη συγκέντρωση του βέλτιστου καταλύτη P25 aeroxide, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα τριών πειραμάτων με συγκεντρώσεις του καταλύτη 250mg/L, 500mg/L και 1g/L, είναι η 500 mg/L, με αποτέλεσμα να διασπάσει ολόκληρη την ποσότητα της σουκραλόζης σε διάρκεια 3h.

Για την περαιτέρω έρευνα της αποδόμησης της σουκραλόζης προτείνονται:

- η ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραπροϊόντων που παράγονται κατά την φωτοκατάλυση της σουκραλόζης
- η μελέτη της τοξικότητας των παραπροϊόντων αυτών.

Βιβλιογραφία

- All about sucralose. (n.d.). Ανάκτηση από <http://www.sucralose.org>
- Buerge, I. J., Buser, H. R., Kahle, M., Muller, M. D., & Poiger, T. (2009). *Environmental Science Technology*, 4381-4385.
- Calza, P., Sakkas, V., Medana, C., Vlachou, A., Bello, F. D., & Albanis, T. (2013). Chemometric assessment and investigation of mechanism involved in photo-Fenton and TiO₂ photocatalytic degradation of the artificial sweetener sucralose in aqueous media. *Applied catalysis B: Environmental* 129, 71-79.
- Crapo, P. A. (1988). Use of Alternative Sweeteners in Diabetic Diet. *DIABETES CARE*, VOL. 11, NO. 2, 174-182.
- Ferrer, I., & Thurman, E. M. (2010). Analysis of sucralose and other sweeteners in water and beverage samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217 (25), 4127–4134.
- Food and Drug Administration (FDA) US. (1998). Food additives permitted for direct addition to food for human consumption; sucralose [21 CFR Part 172; Docket No 87 F-0086] Fed. Regist. US 63. 16417-16433.
- Gogate, P., & Pandit, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
- Goldsmith, L. (2000). Acute and sub-chronic toxicity of sucralose. *Food Chem Toxicol* 38 (Suppl.2), S53-S96.
- Gotz, V. L., & Munro, I. (2009). An overview of the safety of sucralose. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 55, 1-5.
- Hayes, C. (2001). The Effect of Non-Cariogenic Sweeteners on the Prevention of Dental Caries: A Review of the Evidence. *Journal of Dental Education*, Volume 65, No. 10, 1106-1109.
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- Huling, S., & Pivetz, B. (2006, August). In-Situ Chemical Oxidation. *EPA Engineering Issue*.
- Kroger, M., Meister, K., & Kava, R. (2006). Low-calorie Sweeteners and Other Sugar Substitutes: A Review of the Safety Issues. *COMPREHENSIVE REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND FOOD SAFETY* Vol. 5, 35-47.
- Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *JOURNAL OF PHYSICS:CONDENSED MATTER* 24.
- Lange, F., Scheurer, M., & Brauch, H.-J. (2012). Artificial sweeteners - a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review. *Anal Bioanal Chem*, 403: 2503-2518.
- Loos, R., Gawlik, B. M., Boettcher, K., Locoro, G., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). Sucralose screening in European surface waters using a solid-phase extraction-liquid chromatography–triple quadrupole mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A*, 1216 (7), 1126–1131.
- Malato, S. (2004). *The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification)*. Thessalonica.
- Malato, S. (2004). *THE USE OF SOLAR ENERGY FOR THE TREATMENT OF LIQUID WASTEWATER (SOLAR DETOXIFICATION)*. Thessalonica.
- Mawhinney, D., Young, R., Vanderford, B., Borch, T., & Snyder, S. (2011). Artificial Sweetener

- Sucralose in U.S. Drinking Water Systems. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8716–8722.
- Mead, R. N., Morgan, J., Jr., G. B., & Robert J. Kieber, A. M. (2009). Occurrence of the artificial sweetener sucralose in coastal and marine waters of the United States. *Marine Chemistry*, 116 (1–4), 13-17.
- Mills, A., & Hunte, S. L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry*, 1-35.
- National University of Singapore. (2011). *Graphene*. Ανάκτηση από Graphene Research Centre: <http://graphene.nus.edu.sg/content/graphene/>
- Parsons, S., Mills, A., & Lee, S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing.
- Poulios, I., Kositzi, M., & Kouras, A. (1998). Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115, 175-183.
- Raben, A., Vasilaras, T. H., Møller, A. C., & Astrup, A. (2002). Sucrose compared with artificial sweeteners: different effects on ad libitum food intake and body weight after 10 wk of supplementation in overweight subjects. *Am J Clin Nutr* 76, 721–9.
- Richardson, S., & Ternes, T. (2011). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry* 83, 4614-4648.
- Roberts, A., Renwick, A. G., Sims, J., & Snodin, D. (2000). Sucralose metabolism and pharmacokinetics in man. *Food and chemical toxicology* 38 (Suppl. 2), S31-S41.
- Scheurer, M. (2012). *Artificial sweeteners: Studies of their environmental fate, drinking water relevance, use as anthropogenic markers, and ozonation products*.
- Soh, L., Connors, K. A., Brooks, B. W., & J., Z. (2011). Fate of Sucralose through Environmental and Water Treatment Processes and Impact on Plant Indicator Species. *Environ. Sci. Technol.* 45 (4), 1363–1369.
- Sucralose. (n.d.). Ανάκτηση από <http://en.wikipedia.org>
- Sweeteners. (n.d.). Ανάκτηση από <http://en.wikipedia.org>
- The University of Manchester. (n.d.). *Graphene: World-leading Research and Development*. Ανάκτηση από <http://www.graphene.manchester.ac.uk/story/properties/>
- Tollefsen, K. E., Nizzeto, L., & Huggett, D. B. (2012). Presence, fate and effects of the intense sweetener sucralose in the aquatic environment. *Science of the total environment* 438, 510-516.
- Wang, Z. L. (2009). ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Materials Science and engineering R* 64, 33-71.
- Whitehouse, C., Boullata, J., & McCauley, L. (2008). The Potential Toxicity of Artificial Sweeteners. *AAOHN Journal* vol. 56, no. 6, 251-259.
- Zhong, L., Haghighat, F., Blondeau, P., & Kozinski, J. (2010). Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications. *Building and environment*, 2689-2697.
- Δρόσου, Α. (2008). *Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες*. Χανιά.
- Μανιός, Θ. (2003). *Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων*. Ηράκλειο.
- Τσίμας, Μ. (2007). *Ταυτόχρονη επεξεργασία As(III) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης*. Χανιά.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΙΝΑΚΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

A. [Sucralose] = 10mg/L, Photolysis

$t(\text{min})$	C/C_0
0	1
5	1,03
10	1,02
15	1,04
30	1,04
60	1,05
90	0,99
120	1,02
150	1,04
180	1,03

B. [Sucralose] = 250ppb, [P25 aeoxide] = 250mg/L, Adsorption

$t(\text{min})$	C/C_0
0	1
5	0,94
10	0,93
15	0,91
20	0,96
25	0,95
30	0,95
45	0,97
60	0,92
90	0,87
120	0,93
180	0,88
240	0,86
1680	0,85

✚ Ηλιακό Φάσμα (SOLAR)

Γ. [Sucralose]=10mg/L, [P25 aeroxide] = 250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C₀</i>	<i>pH</i>	<i>C (TOC) ppm</i>
-30	1	5,8	3,85
-25	1		
-15	0,95		
0	0,98	5,7	3,80
5	0,95		
10	0,87		
20	0,83		
30	0,79	4,9	3,78
45	0,71		
60	0,63	4,3	3,30
90	0,48		
120	0,33	4,4	2,20
150	0,21		
180	0,11	4,4	
240	0,01	4,1	0,82
300			

Δ. [Sucralose]= 10mg/L, [P25 aeroxide] = 500mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>
-30	1
0	0,92
10	0,84
30	0,67
45	0,51
60	0,38
90	0,19
120	0,11
150	0,05
180	0,02

E. [Sucralose] = 10mg/L, [P25 aerioxide] = 1g/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C_o</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,6
-15	0,98	
0	0,98	4,9
5	0,95	
10	0,87	
20	0,74	
30	0,65	4,4
45	0,53	
60	0,45	4,2
90	0,22	
120	0,07	4,2
150	0,01	

ΣT. [Sucralose] = 10mg/L, [KRONOS 7000] = 250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C_o</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,2
-25	1,01	
-15	1,02	
0	0,97	4,9
10	0,94	
20	0,98	
30	0,95	4,6
45	0,96	
60	0,99	4,6
90	0,95	
120	0,94	4,9
180	1,01	
240	0,93	4,9
300	0,87	4,9

Z. [Sucralose] = 10 mg/L, [Hombikat] = 250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C_o</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,1
-25	0,97	
-15	0,96	
0	1	4,6
10	0,97	
20	0,93	
30	0,93	4,4
45	0,88	
60	0,87	4,4
90	0,80	
120	0,72	4,0
150	0,70	
180	0,66	4,0
240	0,57	4,0
300	0,50	4,0

H. [Sucralose] = 10mg/L, [PC Millennium] = 250 mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C_o</i>	<i>pH</i>	<i>C (TOC) ppm</i>
-30	1	5,3	3,54
-25	0,99		
-15	0,99		
0	1	5,4	3,60
10	0,94		
20	0,90		
30	0,90	5,1	3,24
45	0,87		
60	0,88	4,9	3,13
90	0,82		
120	0,79	4,6	3,07
150	0,76		
180	0,72	4,6	2,58
240	0,60	4,4	
300	0,52	4,2	2,47

Θ. [Sucralose] = 10mg/L, [TRONOX A_K_1] = 250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C_o</i>	<i>pH</i>
-30	1	6,0
-15	0,94	
0	1,00	4,7
10	0,96	
20	0,96	
30	0,94	4,3
45	0,81	
60	0,86	4,3
90	0,82	
120	0,86	4,2
150	0,77	
180	0,71	4,2
240	0,68	3,9
300	0,63	4,0

I. [Sucralose] = 10mg/L, [ZnO] = 250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/C_o</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,8
-15	0,99	
0	0,99	5,9
10	0,93	
20	0,85	
30	0,78	6,0
45	0,73	
60	0,68	6,0
90	0,64	
120	0,54	6,0
150	0,46	
180	0,38	6,1
240	0,24	6,3
300	0,13	6,2

IA. [Sucralose]=10mg/L, [ZnO_600]=250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,2
-15	0,98	
0	0,96	5,1
10	0,99	
20	0,96	
30	0,91	5,9
45	0,89	
60	0,93	5,4
90	0,89	
120	0,79	6,2
150	0,78	
180	0,75	6,3
240	0,63	6,5
300	0,59	6,5

IB. [Sucralose]= 10mg/L, [1% HP25_3] = 250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>	<i>C (TOC) ppm</i>
-30	1	5,8	3,46
-25	1,00		
-15	1,01		
0	0,97	5,6	3,76
10	0,93		
20	0,90		
30	0,85	5,5	3,60
45	0,78		
60	0,77	5,3	3,47
90	0,64		
120	0,53	5,3	3,00
150	0,43		
180	0,32	5,0	2,54
240	0,15	4,9	2,56
300	0,05	4,9	1,42

II. [Sucralose]=10mg/L, [5% HP25_M]=250mg/L, SOLAR

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>	<i>C (TOC) ppm</i>
-30	1	6,0	3,45
-25	1,03		
-15	1,02		
0	1,04	6,0	3,98
5	0,99		
10	0,93		
20	0,92		
30	0,88	5,8	4,15
45	0,82		
60	0,75	6,0	4,02
90	0,66		
120	0,55	5,7	3,77
150	0,50		
180	0,45	5,5	3,88
240	0,33	5,7	3,52
300	0,22	5,7	2,98

Ορατό φάσμα (VISIBLE>435nm)

IA. [Sucralose]=10mg/L, [P25 aeroxide]= 250mg/L, VISIBLE>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,7
0	1,01	5,8
60	1,01	5,5
120	1,02	
180	0,99	
240	1,01	5,2
360	0,98	5,0

IE. [Sucralose]=10mg/L, [KRONOS 7000]=250mg/L, *VISIBLE*>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>
-30	1
-25	1,03
-15	1,08
0	1,13
17	1,11
30	1,12
60	1,08
90	1,15
120	1,13
180	1,11
240	1,11
300	1,16
360	1,14

IΣT. [Sucralose]=10mg/L, [ZnO]=250mg/L, *VISIBLE*>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	6,2
-24	0,95	
-15	0,93	
0	0,96	5,9
17	0,88	
30	0,95	
60	0,91	6,1
90	0,95	
120	0,89	
180	0,96	5,1
240	0,92	
300	0,90	5,1
360	0,96	6,4

IZ. [Sucralose]=10mg/L, [Hombikat]=250mg/L, *VISIBLE*>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,9
0	1,07	5,4
60	1,02	
120	1,06	
180	1,04	4,2
240	1,03	5,6
360	1,07	5,4

IH. [Sucralose]=10mg/L, [PC Millennium]=250mg/L, *VISIBLE*>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,6
0	0,88	5,5
60	0,98	
120	0,98	
180	1,00	5,3
240	0,96	
360	0,97	5,6

IØ. [Sucralose]=10mg/L, [TRONOX A_K_1]=250mg/L, *VISIBLE*>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,5
0	1	4,4
60	0,98	4,5
120	1,03	
180	1,02	4,4
240	0,99	
360	1,02	4,8

K. [Sucralose]=10mg/L, [ZnO_600]=250mg/L, VISIBLE>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,8
0	0,97	6,0
60	0,93	6,3
120	0,91	
180	0,95	6,3
240	0,99	5,9
300	0,95	5,8
360	0,94	6,3

KA. [Sucralose]=10mg/L, [1% HP25_3]=250mg/L, VISIBLE>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	6,0
-15	0,97	
0	0,94	5,6
60	1,04	5,7
120	1,01	
180	0,99	5,9
240	1,00	5,5
300	0,95	5,5
360	0,98	5,9

KB. [Sucralose]=10mg/L, [5% HP25_M]=250mg/L, VISIBLE>435nm

<i>t(min)</i>	<i>C/Co</i>	<i>pH</i>
-30	1	5,2
-25	0,98	
-15	0,93	
0	0,93	5,2
60	0,94	5,1
120	0,98	
180	0,94	5,2
240	0,97	4,9
300	0,97	3,9
360	0,98	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

Προϊόντα που περιέχουν σουκραλόζη

Προϊόν	Εταιρία
	Tate & Lyle
	Nevella
	Blue California co.
	Nestle
	Coca Cola Company
	The Dannon Company
	Edy's Grand Ice Cream (Dreyer's Grand Ice Cream Holdings)



Anderson Erickson



Seneca Foods Corporation



The J.M. Smucker Company



Schwan Food Company



General Mills



Perfetti Van Melle



Mt. Olive Pickle Company