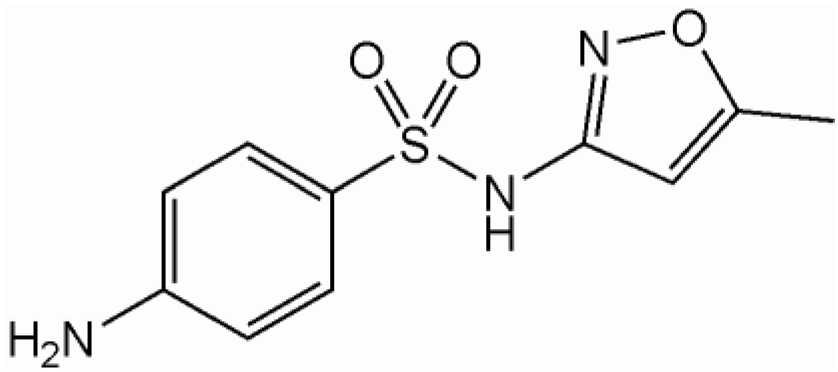
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



Εκπόνηση:
Μπρέμπου Χριστίνα

Επίβλεψη:
Μαντζαβίνος Διονύσιος

Χανιά,
Απρίλιος 2009

Περιεχόμενα

Πρόλογος

Η παρούσα προπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Διονύση Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσας εργασίας αλλά και για την άριστη συνεργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Δρ. Χημικό Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, για την βοήθεια και την υποστήριξη του από την αρχή μέχρι την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας αλλά και για την άριστη συνεργασία.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας αυτής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι με βοήθησαν προσφέροντας μου την τόσο σημαντική ηθική συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για εξασφάλιση μεγάλων ποσοτήτων ασφαλούς νερού οδήγησε στην αναζήτηση νέων, αποτελεσματικότερων μεθόδων απολύμανσης.

Οι μέχρι τώρα επικρατούσες μέθοδοι αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση των βλαβερών και τοξικών ,ή μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών.

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχει την φαρμακευτική ουσία σουλφαμεθοξαζόλη. Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση ειδικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με διασπορά TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Σκοπός της επεξεργασίας ήταν η αποδόμηση της ουσίας και η απομάκρυνση από το διάλυμα.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίζονται σε τέσσερις ομάδες. Στην πρώτη ομάδα έγινε μια προσπάθεια επιλογής του καταλληλότερου καταλύτη TiO_2 για την ετερογενή φωτοκατάλυση , στη δεύτερη ομάδα έγινε επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης του κατάλληλου καταλύτη, στην τρίτη ερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην απομάκρυνση του TOC (Ολικού Οργανικού Άνθρακα) στα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων της φαρμακευτικής ουσίας και στην τέταρτη ομάδα ερευνήθηκε η πορεία της φωτοκατάλυσης με μεταβολές στο pH διαλυμάτων σταθερής συγκέντρωσης. Τέλος πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα χωρίς την παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι ο καταλληλότερος καταλύτης TiO_2 είναι ο Degussa –P25 και η βέλτιστη συγκέντρωση αυτού είναι τα 500 mg/ L.

Η απομάκρυνση του TOC κυμάνθηκε από 83-97% ανάλογα με τη συγκέντρωση της σουλφαμεθοξαζόλης στα διαλύματα.

Παρατηρήθηκε ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση της ουσίας ευνοείται σε όξινο περιβάλλον ενώ εμποδίζεται σε βασικό περιβάλλον.

Τέλος , αποδείχθηκε οτι είναι ουσιαστικής σημασίας η παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα.

Α.1 .Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης

Η διαχείριση και επεξεργασία αστικών και άλλων υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Πέρα από τα καθαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων, όπως ο υπερτροφισμός, η ρύπανση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών αποτελούν απειλή τόσο για την οικονομική ευημερία όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη. Ταυτόχρονα το φαινόμενο της λειψυδρίας, που μαστίζει περίπου το 1/5 του παγκόσμιου πληθυσμού, απαιτεί τη δημιουργία εναλλακτικών πηγών νερού, τουλάχιστον για μια σειρά από χρήσεις όπως για παράδειγμα την άρδευση. Μια τέτοια εναλλακτική πηγή νερού είναι και τα κατάλληλα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (Μανιός, 2003).

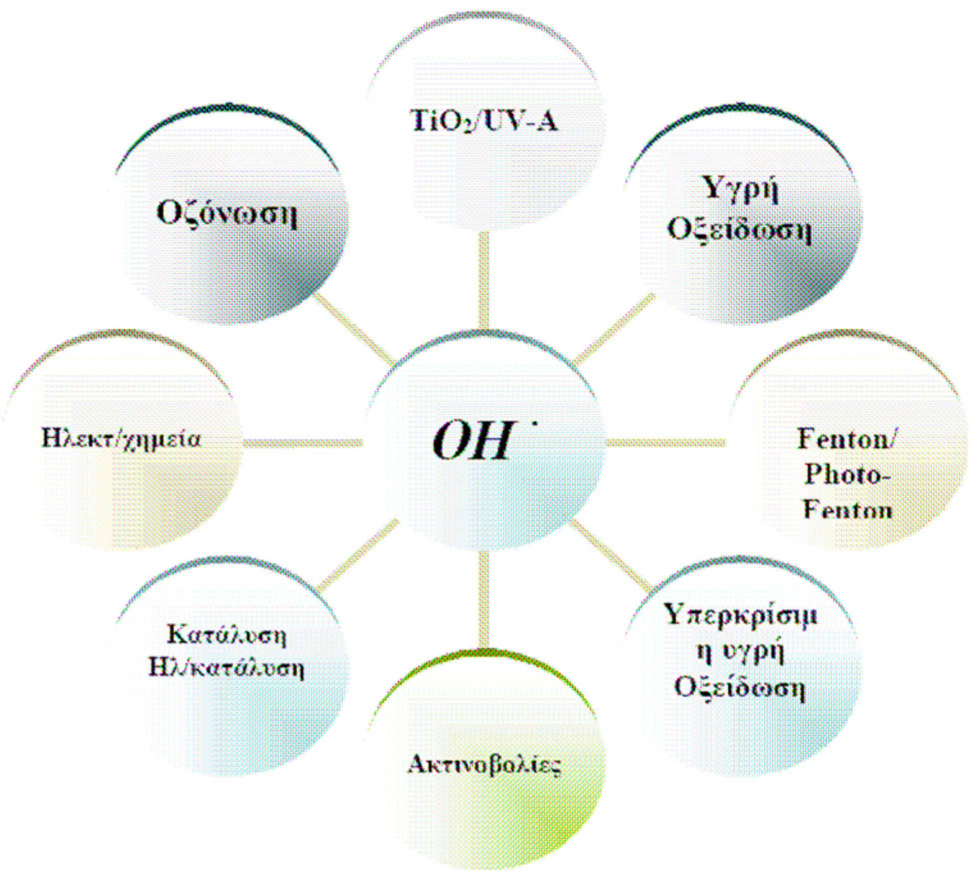
Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά μεγάλο μέρος κάνουν απλά μεταφορά του προβλήματος από την μία φάση στην άλλη. Ειδικά στην περίπτωση του πόσιμου νερού η χρήση αυτών μόνο των μεθόδων κρίνεται ως πλήρως ανεπαρκής.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα όπως είναι οι. τασενεργές και χρωστικές ουσίες . Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες όπως είναι οι τα φυτοφάρμακα και οι φαρμακευτικές ουσίες.

Η πλήρης καταστροφή (οξείδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερο κίνδυνο για την ισορροπία των οικοσυστημάτων, μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση χημικών μεθόδων οξείδωσης που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές σε πλέον ακίνδυνες μορφές (CO_2, H_2O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποικοδομηθούν ευκολότερα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την χρησιμοποίηση των λεγόμενων

"Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes)" (ΠΟΜΑ). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), η οζονόλυση (O_3, O_3/UV-B, O_3/H_2O_2), H_2O_2/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO2/UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση,κ.α.



Εικόνα Α.1. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές και τοξικές ή μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, άλλες δε στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Σημαντικότερο από αυτά τα ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου (•OH), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας Α.1) και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου ως ισχυρά οξειδωτικά σώματα αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου Η (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα. (Πούλιος)

Οξειδωτικό	**(V)**	**Οξειδωτικό**	**(V)**
F_2	3.03	MnO_4	1.68
•OH	**2.80**	ClO_2	1.57
O	2.42	HClO	1.49
O_3	2.07	Cl_2	1.36
H_2O_2	1.78	Br_2	1.09

Πίνακας Α.1. Δυναμικό Οξείδωσης διάφορων χημικών οξειδωτικών ουσιών(Πούλιος)

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constant) οξείδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου.

Ενώσεις	**O_3**	**•OH**
Χλωριομένα αλκύνια	10^{-1} - 10^{3}	10^{9} - 10^{11}
Φαινόλες	10^{3}	10^{9} - 10^{10}
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν άζωτο	10 - 10^{2}	10^{8} - 10^{10}
Αρωματικές	1 - 10^{2}	10^{8} - 10^{10}
Κετόνες	1	10^{9} - 10^{10}
Αλκοόλες	10^{-2} – 1	10^{8} - 10^{9}
Αλκένια	10^{-2}	10^{6} - 10^{9}

Πίνακας Α.2. Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k: $d^3mol^{-1}s^{-1}$) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων (Πούλιος)

Α.2 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997).

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως ΟΗ-) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη 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 ενός καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. (Πούλιος, 1998)

A.2.1 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.

Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσοτέρων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, που λέγεται ζώνη σθένους (valence band), αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, που λέγεται ζώνη αγωγιμότητας (conductance band), αποτελεί την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο παραπάνω ζωνών συμβολίζεται E_{bg} (band gap energy).

Η Ebg, καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Το ενεργειακό κενό, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, καθορίζει ποιο μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι το πιο αποτελεσματικό και η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη.

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με $hv>E_{bg}$ είτε από μια μονάδα UV, είτε από τον ήλιο, ηλεκτρόνια υπερπηδούν το ενεργειακό κενό μεταξύ των δύο ζωνών και μεταφέρονται στην ζώνη σθένους. Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές *(holes, h^+)* στην επιφάνεια του καταλύτη.

$$hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (1)$$

Τα ζεύγη αυτά μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν απελευθερώνοντας ενέργεια, είτε να μεταφερθούν στη επιφάνεια του ημιαγώγιμου υλικού και να αντιδράσουν με μόρια τα οποία έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη (Parsons, 2004).

Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης *(band gap energy)* του φωτοκαταλύτη και δίδεται από τη σχέση 2 (Μανιός, 2003).

$$E_{bg} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \rightarrow \lambda_{\min} = \frac{1240}{E_{bg}} \qquad (2)$$

Όπου:
E_{bg} : ενέργεια κενής ζώνης *(Band Gap Energy)*
λ_{min}: ελάχιστο μήκος κύματος
h: Η σταθερά του Planck
c: Η ταχύτητα του φωτός

(Για τον Degussa – P25 ισχύει E_{bg}=3,2ev

Άρα σύμφωνα με την σχέση (2) λ_{min}= 390nm)

Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα $^{-}$OH ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου (•OH). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2.8 V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση (Πούλιος).

Στο μεταξύ, η αναγωγή του οξυγόνου που περιέχεται στον αέρα προκύπτει σαν παράπλευρη αντίδραση. Η αναγωγή του οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-). Τα ανιόντα αυτά ενώνονται με το ενδιάμεσο προϊόν της οξειδωτικής αντίδρασης, σχηματίζοντας υπεροξείδιο και στη συνέχεια νερό (Amemiya, 2004).

Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 ο συνολικός μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο εξής (Ξεκουκουλωτάκης):

Ακτινοβόληση καταλύτη TiO_2 και φώτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:

$$TiO_2 \quad + \quad hv \quad \rightarrow \quad e_{cb}^- \quad + \quad h_{vb}^+ \qquad (3)$$

Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της οπής (h^+) οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα και συγκεκριμένα, οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται με την αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων υδροξυλίου OH^- με τις οπές σε αλκαλικό περιβάλλον:

$$h_{vb}^+ \quad + \quad H_2O \quad \rightarrow \quad OH^\bullet \quad + \quad H^+ \qquad (4)$$

$$h_{vb}^+ \quad + \quad OH^- \quad \rightarrow \quad OH^\bullet \qquad (5)$$

Οξείδωση προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα:

$$\text{Οργανικό μόριο} \quad + \quad h_{vb}^+ \quad \rightarrow \quad \text{Προϊόντα Οξείδωσης} \qquad (6)$$

Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας (e^-) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το O_2 , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί σαν δέκτης e^-:

$$e_{cb}^- \quad + \quad O_2 \quad \rightarrow \quad O_2^{\bullet -} \qquad (7)$$

$$O_2^{\bullet -} \quad + \quad H^+ \quad \rightarrow \quad HO_2^\bullet \qquad (8)$$

Αντίδραση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων με τα προσροφώμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων:

$$\text{Οργανικό μόριο} \quad + \quad e_{cb}^- \quad \rightarrow \quad \text{Προϊόντα Αναγωγής} \qquad (9)$$

Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργήμενων οπών :

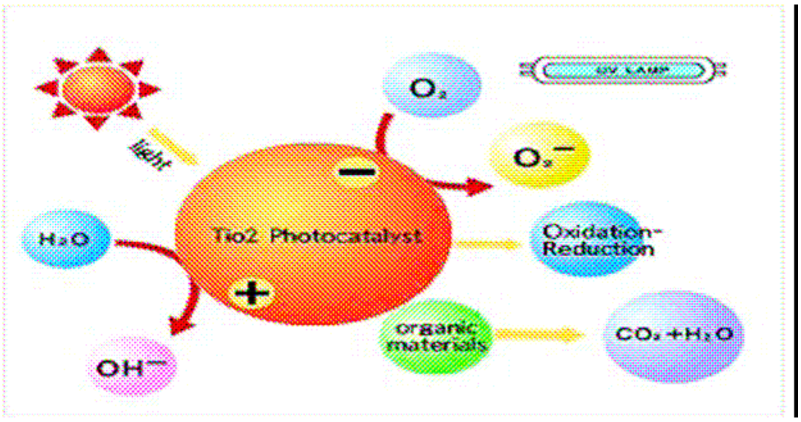
$$e_{cb}^{-} \quad + \quad h_{vb}^{+} \quad \rightarrow \text{Θερμότητα} \quad + \quad h\nu' \qquad (10)$$

Ετερογενής TiO_2 φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες TiO_2:

$$\text{Ρίζες } (HO^{\bullet}, HO_2^{\bullet}) \; + \; \text{Οργανικά συστατικά} \; \rightarrow \; \text{Προϊόντα Αποδόμησης} \; (11)$$

Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, TiO_2 και ακτινοβόληση του διαλύματος η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

$$\text{Οργανικές ενώσεις} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Ανόργανα ιόντα} \qquad (12)$$



Εικόνα Α.2. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης με χρήση TiO2

Πρόσφατα τέθηκε επίσης το ζήτημα του κατά πόσον οι θετικές οπές αντιδρούν κατευθείαν με τα οργανικά συστατικά ή αντιδρούν πρώτα με τα μόρια του νερού για να παράγουν ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες προκαλούν τελικά την οξείδωση. Τα αποτελέσματα πρόσφατων ερευνών καταδεικνύουν πως οι θετικές οπές παίζουν έναν εξίσου σημαντικό, αν όχι σημαντικότερο, ρόλο με τις υδροξυλικές ρίζες στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες(Κωνσταντίνου et al, 2004).

A.2.2 Φωτοκαταλύτες

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά τη διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι συνήθως ημιαγωγοί.

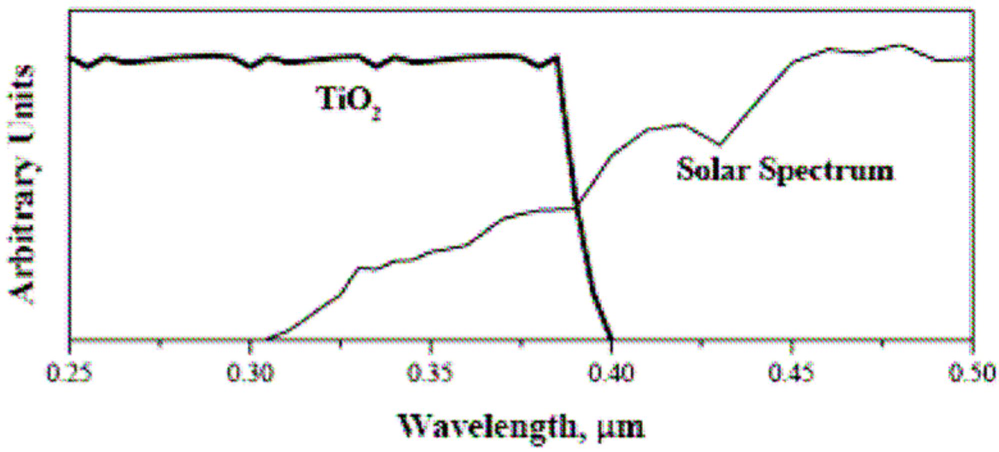
Ένα πρακτικό πρόβλημα με τη χρήση ημιαγώγιμων υλικών ως φωτοκαταλύτες είναι ο επανασυνδυασμός θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, που οδηγεί στην παραγωγή φωτονίων ή θερμότητας αντί για ρίζες υδροξυλίου. Η αντίστροφη αυτή δράση μειώνει σημαντικά την φωτοκαταλυτική δραστικότητα ενός ημιαγωγού. Μια λύση για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου είναι η προσθήκη ενώσεων που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (irreversible electron acceptors - IEAs) ή οξειδωτικών στο προς επεξεργασία υγρό, δημιουργώντας έτσι εναλλακτικούς δρόμους για την παραγωγή •OH. Πολύ κοινή λύση αποτελεί επίσης η παροχή O_2 στο διάλυμα για τη δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών.

$$e_{cb}^{-} + O_2 \rightarrow \cdot O_2^{-} \quad (13)$$

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στην λειτουργικότητα του συστήματος. Ένας ιδανικός καταλύτης για την εξυγίανση υδάτων,πρέπει να είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, φωτοκαταλυτικά ενεργός, να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό και στο υπεριώδες φάσμα και να είναι εύκολος στην παραγωγή και την χρήση.

Ο ημιαγωγός που συνήθως χρησιμοποιείται για τους οργανικούς ρυπαντές είναι το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2. Εκτός από την μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα που παρουσιάζει σε σχέση με άλλους καταλύτες, είναι επίσης ανθεκτικός στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι βιολογικά αδρανές υλικό.

Μοναδικό πρόβλημά του είναι ότι δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος 388nm) ,λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας. Συνεπώς καθίσταται δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος (εικόνα A.3).



Εικόνα Α.3 Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 σε σχέση με το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato 2004)

Υπάρχουν τρείς τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2, και πιο συγκεκριμένα, οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase και brookite).

Οι δύο σημαντικότερες μορφές του TiO_2 (ανατάση και ρουτίλιο) έχουν μεγάλες τιμές E_{bg} (3.2eV και 3.0eV αντίστοιχα) και για τον λόγο αυτό απορροφούν μόνο στο υπεριώδες φάσμα. Ωστόσο το ρουτίλιο μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία μήκους κύματος ελαφρά πιο κοντά στο ορατό φάσμα. Ωστόσο, η ανατάση παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα. Αυτό συμβαίνει λόγω ισχυρότερης προσρόφησης των •OH και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ (Amemiya, 2004).

Στα μεταγενέστερα χρόνια, ο τύπος καταλύτη Degussa P-25 TiO_2, αποτέλεσε πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας στις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Υπάρχει μία ευρεία ποικιλία φωτοαντιδραστικότητας προερχόμενη από δείγματα μιγμάτων που εμπεριέχουν μεταβλητή αναλογία ανατάσης και ρουτίλιου. (Amemiya, 2004)

Ο φωτοκαταλύτης Degussa P25 TiO_2 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200^o C) του $TiCl_4$, παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 επεξεργάζεται επιπλέον με ατμό για την απομάκρυνση του HCl το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO_2

(με αναλογία ανατάση:ρουτίλιο, 70:30), χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια 50±15 m^2/g και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21nm. (Mills, 1997)

A.2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτοκατάλυσης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση είναι ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα, η συγκέντρωση και το είδος του καταλύτη, η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, το οξυγόνο ,το pH, η θερμοκρασία ,η επίδραση των ιόντων και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Πιο αναλυτικά:

- **Σχεδιασμός του αντιδραστήρα**

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

- **Συγκέντρωση καταλύτη**

Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστικότητάς της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα)

- **Αρχική Συγκέντρωση Υποστρώματος**

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό ευνοεί το ρυθμό αποδόμησής του, ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού •OH στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των •OH με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ρίζας και ρύπου.

Η αντιστροφή της παραπάνω εικόνας, από μια συγκέντρωση υποστρώματος και πάνω πιθανώς να οφείλεται στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών •OH. Αιτία για τη μείωση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες •OH παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Επίσης, στην περίπτωση που ο ρύπος είναι χρωματισμένος, πιθανός σε μεγάλες συγκεντρώσεις να απορροφά μέρος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση που το προς επεξεργασία ρεύμα είναι πολύ υψηλής συγκέντρωσης, είναι πιθανόν να μην παρατηρηθεί καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου, εκτός αν προηγηθεί αραίωσή του. Ενδεικτικά αναφέρεται περίπτωση πραγματικού ρύπου με COD της τάξης των 800 g/l (Herrmann, 1999) το οποίο έπρεπε να αραιωθεί 1000 φορές πριν παρατηρηθεί μείωση του COD του.

- **Οξυγόνο**

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση. Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2.

$$\text{Οργανικός ρύπος} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Ανόργανα οξέα} \quad (14)$$

Η παρουσία οξυγόνου επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato, 2004).

- **pH**

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο *(zero point charge –ZPC)του* ημιαγωγού λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Το ZPC του πιο ευρέως χρησιμοποιούμενου TiO_2 (Degussa P25) είναι σε pH = 5,5-6,4 .Σε pH < pH_{pzc} η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη , ενώ για pH > pH_{pzc} είναι αρνητικά φορτισμένη .

Για κάποιους ρύπους, που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης αυξάνει σε χαμηλότερα pH λόγω της αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες. Κάποιοι ρύποι, που υδρολύονται ή αποσυντίθενται κάτω από αλκαλικές συνθήκες, μπορεί να εμφανίσουν αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας αυξανομένου του pH.

Σε πολλές περιπτώσεις δεν λαμβάνεται υπόψιν το γεγονός ότι κατά την πραγματοποίηση της διεργασίας προκύπτει πληθώρα ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία ενδεχομένως να συμπεριφέρονται διαφορετικά, ανάλογα με το pH του διαλύματος. Η χρησιμοποίηση λοιπόν αποκλειστικά του ρυθμού αποδόμησης του υποστρώματος για τον προσδιορισμό του ιδανικού pH για την διεργασία, ενδεχομένως να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα, γεγονός το οποίο πρέπει να ληφθεί υπόψιν κατά το σχεδιασμό των πειραμάτων (Gogate et al, 2004).

- **Μήκος κύματος της ακτινοβολίας**

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της .(Gogate et al, 2004).

- **Θερμοκρασία**

Συνήθως τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20–80^{o}C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής.

- **Επίδραση των ιόντων**

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.

Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα CO_3^-, HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl^- (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα.

Όσο αφορά τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate et al, 2004)

A.2.4.Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα που έχει η διεργασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης:

- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.

- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Το χαμηλό κόστος του φωτοκαταλύτη.
- Το TiO_2 δεν είναι τοξικό.
- Είναι δυνατή η ανάκτηση και συνεπώς η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφετέρου τη αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Το O_2 που απαιτείται για τη διεργασία υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.(απολύμανση)
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής, μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους.

Υπάρχει ωστόσο και μια σειρά από μειονεκτήματα που εμποδίζουν τη μεταφορά της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα (Gogate et al. 2004).

- Το σημαντικότερο πρόβλημα κατά το σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας έγκειται στο ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, απορρόφησης του φωτός από το υγρό κ.α..
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Για αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν τον καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία. Επιπροσθέτως , η διεισδυτικότητα του φωτός είναι μικρότερη.

Α.3 Φαρμακευτικές ουσίες στο νερό

Η ανίχνευση φαρμακευτικών ουσιών στους υδάτινους αποδέκτες, και οι πιθανές επιπτώσεις στο περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι ένα θέμα που παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον για πολλές ερευνητικές ομάδες τα τελευταία έτη. Η είσοδος τους στο υδάτινο περιβάλλον είναι πιθανό να ελοχεύει σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία ,καθώς οι φαρμακευτικές ουσίες είναι από τη φύση τους βιολογικά ενεργές και παρουσιάζουν περιορισμένη βιοαποικοδομησιμότητα.

Στην αρχή της δεκαετίας του '90 προτάθηκε στην Ε.Ε. να γίνει διάκριση μεταξύ των φαρμάκων που απαντώνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και επομένως δεν αποτελούν καμία απειλή για αυτό, καθώς και των φαρμάκων που μπορούν να εμφανιστούν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις και θα έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000).

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

Η διάθεση φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολικών προϊόντων τους στο περιβάλλον έχει δημιουργήσει έντονη ανησυχία τα τελευταία χρόνια. Πολλοί τύποι φαρμακευτικών ουσιών είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να επηρεάζουν το ενδοκρινικό σύστημα του ανθρώπου και ως τέτοιοι (σε αντίθεση με άλλα φάρμακα που ήδη υπόκεινται σε έλεγχο) έχουν την δυνατότητα να δρουν και να διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα προκαλώντας είτε ανωμαλίες στην ανάπτυξη, είτε διαταραχές στον μεταβολισμό ή μεταβολές ακόμα και στο φύλο των οργανισμών.

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

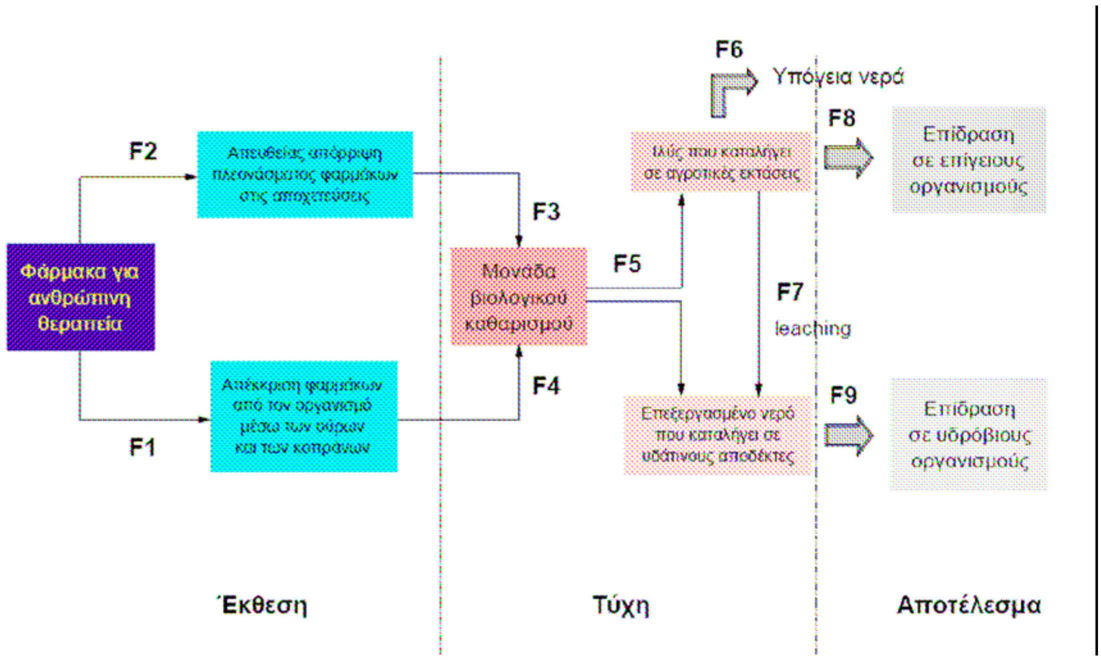
Οι παραπάνω λόγοι, προβάλλουν άμεσα και επιτακτικά την ανάγκη για την μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες του βιολογικού καθαρισμού, όσο και στα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, για να γίνει δυνατή η πρόβλεψη της τελικής συγκέντρωσής τους στα προαναφερθέντα συστήματα και κατ'επέκταση της επικινδυνότητάς τους σε αυτά.

Σαν αποτέλεσμα της ευρύτατης διασποράς τους και του μεγάλου όγκου χρήσης τους, οι φαρμακευτικές ουσίες απαντώνται με μεγάλη συχνότητα, αν και βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, σε ποτάμια και άλλα υδροφόρα σώματα και αυτό έχει επιβεβαιωθεί από πολλούς συγγραφείς. Μεγάλος αριθμός από υπολείμματα φαρμάκων έχουν βρεθεί στις απορροές βιολογικών καθαρισμών και σε επιφανειακά ύδατα, μεταξύ των οποίων αντιφλογιστικά, ρυθμιστές λίπους, και β-αναστολείς (beta-blockers). Οι συγκεντρώσεις τους στις απορροές κυμαίνονται πάνω από 5 μg/L (Hirsch, et. al., 1999).

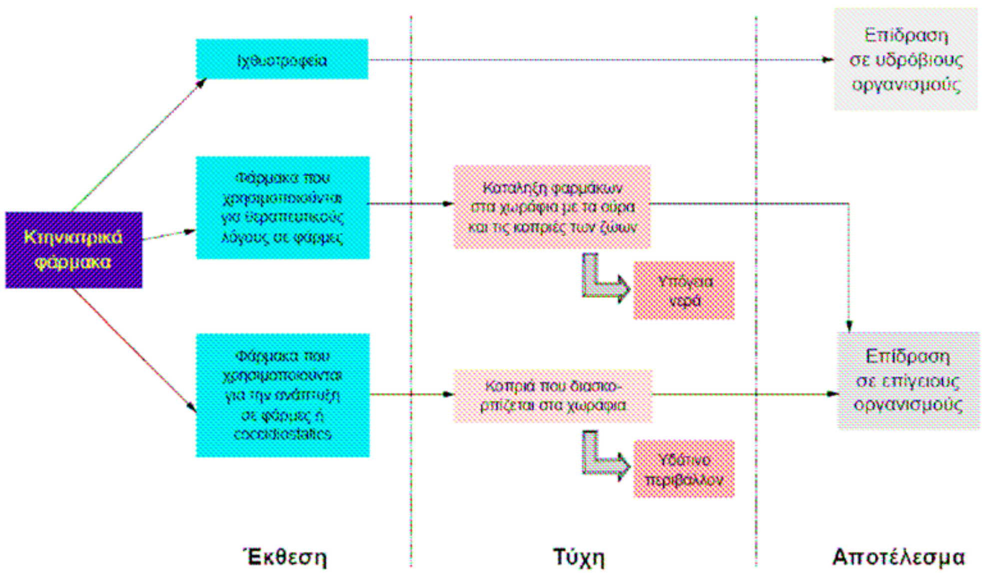
Επίσης η ύπαρξη φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών στην Αυστρία, Βραζιλία, Καναδά, Κροατία, Αγγλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ιταλία, Ισπανία, Ελβετία, Ολλανδία και Η.Π.Α. Περισσότερες από 80 φαρμακευτικές ουσίες από τις διάφορες κατηγορίες συνταγών έχουν ανιχνευθεί μέχρι το επίπεδο των μικρογραμμαρίων ανά λίτρο στα λύματα, τα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά (Heberer, 2002).

A.3.1 Διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον και η τύχη τους

Στα σχήματα Α.4 και Α.5 που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία που χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον.



Εικόνα Α.4 Διαδρομή και κατάληξη φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο



Εικόνα Α.5 Διαδρομή και κατάληξη φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τα ζώα

Τα φάρμακα ύστερα από την χορήγησή τους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούνται από τον οργανισμό και μεταβολίζονται. Εν τούτοις μια σημαντική ποσότητα των ουσιών αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων χωρίς να υποστεί μεταβολισμό με αποτέλεσμα να καταλήξει στις αποχετεύσεις και από εκεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων . Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό, ότι το 30% με 90% της χορηγούμενης δόσης των περισσοτέρων αντιβιοτικών εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία. Κατά την επεξεργασία των λυμάτων μια φαρμακευτική ουσία, όπως και άλλες , μπορεί να υποστεί τα εξής:

- Το φάρμακο ή οι μεταβολίτες του μπορεί να αποδομηθούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους ενώ κάποιες φορές παρατηρείται πλήρης διάσπαση σε CO_2 και H_2O όπως η ασπιρίνη (Ricardson and Bowron, 1985).

- Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ανθεκτικές κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με την λιποφιλικότητα της ένωσης και την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς, π.χ. ιονικούς δεσμούς, ένα μέρος της ουσίας μπορεί να παραμείνει στην ενεργό ιλύ. Εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό (σχήμα Α.4 ,F_5) τότε τα φάρμακα μπορεί να διασκορπιστούν στους αγρούς και να μολύνουν το έδαφος. Πάλι η τύχη τους εξαρτάται από την λιποφιλικότητα τους και την τάση τους να δημιουργούν δεσμούς είτε με την λάσπη είτε με το έδαφος. Τα μόρια των φαρμάκων έχουν συχνά δραστικές ομάδες (καρβοξυλικές, αμινομάδες, αλδευδομάδες), οι οποίες έχουν διαφορετική ικανότητα δημιουργίας δεσμών με τα στερεά, ανάλογα με το pH και άλλους παράγοντες. Τα φάρμακα που παρουσιάζουν κινητικότητα στο έδαφος μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά(σχήμα Α.4 ,F_6) ή σε κοντινά ποτάμια (σχήμα Α.4 ,F_7).Τέλος ανάλογα με την δυνατότητα της φαρμακευτικής ένωσης να δεσμεύεται στα στερεά μπορεί να επιδράσει στους οργανισμούς είτε του υδάτινου οικοσυστήματος είτε του εδαφικού (σχήμα Α.4 ,F_8,F_9).

- Η φαρμακευτική ουσία ή οι μεταβολίτες της είναι ανθεκτικοί, αλλά παράλληλα παρουσιάζουν πολικότητα (υδροφιλικά μόρια) και δεν προσροφούνται στα στερεά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και να καταλήγουν στα υδάτινα συστήματα καθώς η βιοαποδόμηση επιτυγχάνεται πολλές φόρες μέσω της προσρόφησης στην ενεργό ιλύ (Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000).

Τέλος, άγνωστη ποσότητα φαρμακευτικών οδηγείται στους βιολογικούς καθαρισμούς ως πλεόνασμα(σχήμα Α.4 ,F_2) οπότε η τύχη της εκεί είναι ίδια με αυτή των φαρμάκων που αποβάλλονται μέσω έκκρισης.

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

Εάν τα φάρμακα χορηγούνται σε ζώα ελεύθερης βοσκής, τότε αποβάλλονται απευθείας στα χωράφια δίνοντας, σε αυτή την περίπτωση, υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις επιδρώντας έτσι στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους.

Οι φαρμακευτικές ουσίες που χορηγούνται στα ψάρια εκτίθενται απευθείας στο νερό, αφού η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι να προστίθενται στην τροφή. Επομένως, ένα μεγάλο μέρος από την τροφή δεν τρώγεται από τα ψάρια και συγκεντρώνεται στα θαλάσσια στρώματα.

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

Α.3.2 Πιθανές επιπτώσεις

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

Μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πιθανά αποτελέσματα σε τρεις ομάδες.

- **Πρώτη ομάδα**

Περιλαμβάνει την τοξική επίδραση που είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για όλα τα ξενοβιοτικά. Επιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα – όργανα – οργανισμοί – πληθυσμός – οικοσυστήματα.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών σε διάφορες κατηγορίες οργανισμών.

Ουσίες	**Εξαιρετικά τοξικά EC_{50}*< 0.1 $mg\ l^{-1}$**	**Πολύ τοξικά EC_{50}< 0.1-1 $mg\ l^{-1}$**	**Τοξικά EC_{50} 1-10 $mg\ l^{-1}$**	**Βλαβερά EC_{50} 10-100 $mg\ l^{-1}$**	**Μη τοξικά EC_{50}>100 mgl^{-1}**
Αναλγητικά			A	D,E	
Αντιβιοτικά	A	B			
Αντικαταθλιπτικά		D			
Αντιεπιληπτικά			C		D,E
Καρδιοαγγειακά		D			
Κυτοστατικά		A		D,E	
Ραδιοφάρμακα					A,B,D,E
	A-Μικροοργανισμοί	B-Φύκη	C-Κνιδάρια	D-Κρουστάκια	E-Ψάρια

* EC_{50}: η συγκέντρωση που προκαλεί 50% παρεμπόδιση σε ορισμένη λειτουργία των οργανισμών

Πίνακας Α.3 Τοξικότητα επτά κύριων κατηγοριών φαρμακευτικών ουσιών για ανθρώπινη χρήση στο υδάτινο περιβάλλον

- **Δεύτερη ομάδα**

Βασίζεται στο γεγονός ότι τα αντιβιοτικά έχουν μια διαφορετική επίδραση, επειδή τα βακτήρια είναι ο οργανισμός-στόχος των αντιβιοτικών.

Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης εναντίον της καθιέρωσης και της συντήρησης όλων των μικροβιακών οικοσυστημάτων, η αντίσταση σε αυτά είναι ένα φυσικό μέρος των ρυθμιστικών παραγόντων σε οποιοδήποτε οικοσύστημα και τα γονίδια που κωδικοποιούν την αντίσταση υπάρχουν εφόσον υπάρχουν και τα μικρόβια. Η αυξανόμενη χρήση των αντιβιοτικών κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών έχει προκαλέσει γενετική επιλογή των επιβλαβέστερων βακτηριδίων. Οι μεταβολές των γενικών γενετικών χαρακτηριστικών των μικροοργανισμών στη φύση, που συμβαίνουν λόγω της αυξανόμενης παραγωγής και κατανάλωσης αντιβιοτικών είναι πολύ σημαντικές. Αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο και σε υψηλό βαθμό μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα. Είναι εφικτό, για παράδειγμα, να επαναφερθεί ένα είδος ψαριού σε ένα ποτάμι εάν έχει εξαφανιστεί λόγω της ρύπανσης, αλλά στην περίπτωση που έχουν παρατηρηθεί τροποποιήσεις στα γενετικά χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού μικροοργανισμών, αυτές είναι αδύνατον να διορθωθούν (Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000). Επιπλέον, φαίνεται ότι η ανάπτυξη της αντίστασης των μικροοργανισμών στην αντιβίωση ευνοείται από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών στις οποίες απαντώνται στο περιβάλλον (Petersen et al., 1997). Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999).

Συνεπώς, εμφανίζεται και ένας άλλος τύπος επίδρασης που δεν υπάρχει στις άλλες χημικές ουσίες – είναι μη αντιστρεπτός και εμφανίζεται ακόμη και στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτός ο τύπος επίδρασης προκαλεί ανθεκτικότητα στα βακτήρια απειλώντας έτσι την δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.

- **Τρίτη ομάδα**

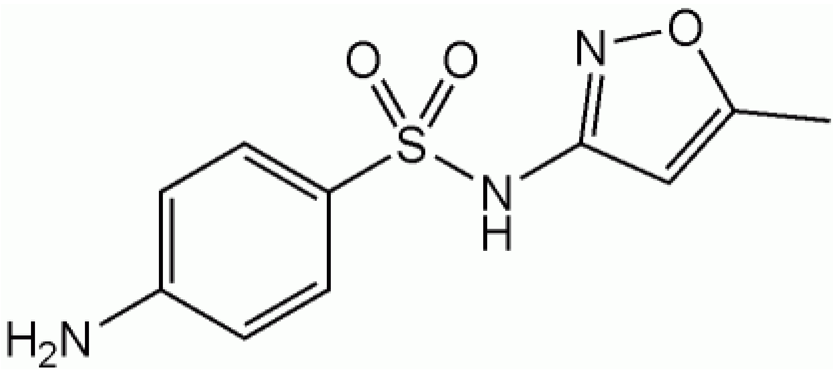
Η ανακάλυψη των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (endocrine disrupters) δηλ., χημικών ουσιών που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών είναι μια επιπρόσθετη ένδειξη ότι τα φάρμακα μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικές ζημίες ακόμη και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Έχει βρεθεί, ότι μερικές ενώσεις όπως π.χ. οι φθαλικοί εστέρες μπορούν σε μερικά πλαίσια να αντικαταστήσουν τα οιστρογόνα και με αυτόν τον τρόπο να παρεμποδίσουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αντισυλληπτικών στις απορροές των βιολογικών μονάδων επιδρά στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών (Larsson et al., 1999). Καθώς αυτά τα αποτελέσματα παρατηρούνται σε τιμές συγκέντρωσης μερικών νανογραμμαρίων ανά λίτρο, είναι προφανές ότι και άλλες βιολογικά ενεργές ενώσεις μπορούν να δώσουν δυσμενή αποτελέσματα σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι οι ορμόνες χρησιμοποιούνται άμεσα ως φάρμακα για να θεραπεύσουν διάφορες ασθένειες, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η σχέση αυτού του τύπου επίδρασης με τη χρήση των φαρμάκων (Jorgensen and Halling-Sorensen 2000)

Α.3.3 Σουλφαμεθοξαζόλη

Στα πειράματα φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη διατριβή ως οργανικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η ουσία σουλφαμεθοξαζόλη.

Η σουλφαμεθοξαζόλη ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$) είναι αντιβιοτικό, ανήκει στην ομάδα των σουλφαναμιδίων και εκκρίνεται από τον οργανισμό χωρίς να υποστεί μεταβολή σε ποσοστό 15%. Ο συντακτικός του τύπος δίνεται στο ακόλουθο σχήμα .



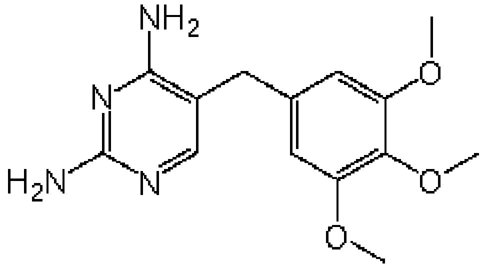
Εικόνα Α.6 Συντακτικός τύπος σουλφαμεθοξαζόλης

Κάποια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΖΩΗΣ(h)	ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ (mg/L)	pK_{A1}	pK_{A2}
253,3	10	850	1.6	5.6

Πίνακας Α.4 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σουλφαμεθοξαζόλης

Στο παρελθόν υπήρξε πολύ δημοφιλές και αποτελεσματικό αντιβιοτικό, ωστόσο σήμερα είναι σχεδόν ανενεργό ως μοναδικό δρών συστατικό. Λόγω της ανθεκτικότητας που έχουν αναπτύξει τα βακτήρια σε αυτό χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με την ουσία τριμεθοπρίμη ($C_{14}H_{18}N_4O_3$) σε αναλογία 5 προς 1.



Εικόνα Α.7 Συντακτικός τύπος τριμεθοπρίμης

Η σουλφαμεθοξαζόλη δρα ενάντια στα βακτήρια αναστέλλοντας τη δημιουργία του υδροφυλικού οξέος, ένα σύμπλοκο το οποίο είναι απαραίτητο για την επιβίωση τους.

Τα περισσότερα φάρμακα που περιέχουν σουλφαμεθοξαζόλη -τριμεθοπρίμη δρουν ενάντια στις παθήσεις που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Παθήσεις	**Βακτήρια που τις προκαλούν**
Λοιμώξεις ουροποιητικού	Escherichia Coli Klebsiella species Enterobacter morganii Proteus mirabilis-vulgaris
Ωτίτιδες	Streptococcus pneumoniaue Haermophilus influenzae
Χρόνιες Βρογχίτιδες	Streptococcus pneumoniaue
Διάρροια	Enterotoxigenic E.Coli
Εντερίτιδες	Shigella flexneri- sonnei
Πνευμονία Pneumocystis Carinii	Pneumocystis carinii

Πίνακας Α.5 Παθήσεις ενάντια στις οποίες δρα η σουλφαμεθοξαζόλη σε συνδυασμό με την τριμεθοπρίμη

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πιο δημοφιλή φάρμακα που περιέχουν σουλφαμεθοξαζόλη :

Εικόνα Α.8 Bethatrim

Εικόνα Α.9 Bactrim

Εικόνα Α.10 Septra

Εικόνα Α.11 Uroplus

Εικόνα Α.12 Cotrim

Εικόνα Α.13 Sulfatrim

Εικόνα Α.14 Gantanol

Η πιο κοινή παρενέργεια που παρουσιάζει η χρήση των παραπάνω φάρμακων είναι γαστρεντερικές ενοχλήσεις όπως ναυτία και κοιλιακός πόνος. Αλλεργίες που είναι πιθανό να παρουσιαστούν εκδηλώνονται με δερματικά εξανθήματα η δυσκολίες στην αναπνοή. Επίσης έχει παρατηρηθεί πονοκέφαλος και μυικοί πόνοι. Τέλος σπάνιες παρενέργειες σε άτομα που κάνουν χρόνια χρήση σουλφαμεθοξαζόλης,είναι η ουδετεροπενία και η θρομβοκυτοπενία.

Α.3.4 Η σουλφαμεθοξαζόλη στο περιβάλλον

Παλαιότερες έρευνες έδειχναν ότι τα σουλφοναμίδια βιοαποικοδομούνταν στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Ωστόσο αυτές οι μέθοδοι αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές στην πλήρη εξαφάνιση των ουσιών.

Η σουλφαμεθοξαζόλη έχει βρεθεί σε συγκεντρώσεις μέχρι και 0,9 μg/L σε δείγματα απορροών βιολογικών καθαρισμών καθώς και σε επιφανειακά νερά.(Halling-Sorensen et al., 1998, Kolpin et al., 2002). Επίσης χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν ανιχνευθεί σε μικρό αριθμό δειγμάτων υπογείων υδάτων στην Γερμανία και στις Η.Π.Α. (Hartig et al., 1999, Hirsch et al., 1999, Lindsey et al., 1999).

Η ουσία αυτή διασπάται με την ηλιακή ακτινοβολία σε υδατικά διαλύματα και ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυξάνεται με την παρουσία χουμικών οξέων (Andreozzi et al 2003), ενώ πειράματα που έγιναν με σκοπό την μελέτη της βιοαποδομησιμότητας της ουσίας (closed bottle test), έδωσαν αρνητικά αποτελέσματα (Ahmad et al., 1999).Επίσης μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διάσπαση της είναι η φωτόλυση UV, UV/H_2O_2 με ποσοστό διάσπασης έως και 100%.

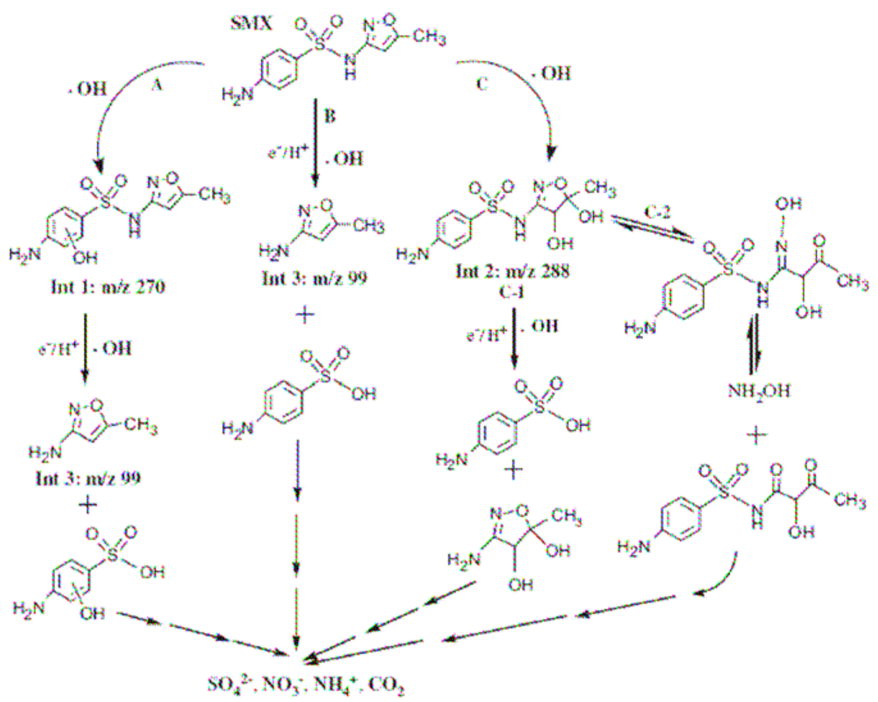
Η σουλφαμεθοξαζόλη έχει τοξικές επιδράσεις στα ηπατικά κύτταρα των ψαριών (Laville et al., 2004). Τέλος σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Reinthaller et al (2003), βρέθηκε ότι το βακτήριο E-coli που απομονώθηκε είτε από απόβλητα, είτε από πρωτοβάθμια λάσπη, είτε ακόμα και από επιφανειακά νερά, εμφανίζει ανθεκτικότητα στη σουλφαμεθοξαζόλη. Το ίδιο συμβαίνει και με δύο γένη βακτηρίων, τα acinetobacter και τα enterococcus, τα οποία απομονώθηκαν από 19 πτηνοτροφεία και ιχθυοτροφεία και μελετήθηκε η ανθεκτικότητα τους κατά την παρουσία τους σε ειδικά ιχθυοτροφεία που χρησιμοποιούν ζωική κοπριά ως ενισχυτικό ανάπτυξης φωτοσυνθετικών οργανισμών (Petersen et al., 2002), γεγονός που και στις δύο περιπτώσεις πιθανώς αποτελεί πρόβλημα για την δημόσια υγεία.

Α.3.5 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης σουλφαμεθοξαζόλης

Ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης της σουλφαμεθοξαζόλης είναι μια ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία, λόγω των πολυαρίθμων ενδιάμεσων προϊόντων που δημιουργούνται κατά τη διαδικασία.

Μέχρι στιγμής έχουν γίνει κάποιες έρευνες ωστόσο το θέμα χρήζει παραπάνω μελέτης λόγω της πολυπλοκότητας του.

Ένας ενδεικτικός μηχανισμός φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα



Scheme 1 – Proposed transformation pathways for SMX photocatalytic degradation.

Εικόνα Α.15 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης SMX (Lanhua Hu, P. M.Flandesr 2007)

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες που εφαρμόστηκαν κατά τη διεξαγωγή της παρούσας προπτυχιακής διατριβής. Αρχικά παρατίθεται κατάλογος με τα αντιδραστήρια και τον εργαστηριακό πειραματικό εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε και στη συνέχεια η αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης που διεξήχθησαν.

Β.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Σουλφαμεθοξαζόλη
- NaOH (0,5 M)
- HCl (0,5 M)
- $KHC_8O_4H_4$(όξινο φθαλικό κάλιο)
- Διάφορες μορφές TiO_2

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται αναλυτικά τα χημικά τους χαρακτηριστικά:

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΡΦΗ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ BET (m^2/g)	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ TiO_2 (%)	ΕΤΑΙΡΕΙΑ
Degussa-P25	Αναλογία ανατάση-ρουτίλιο 3:1	50	99,5	Evonic Industries
Hombikat UV- 100	Ανατάση	> 250	>99	Sachtleben
Tronox A-K-1	Ανατάση	110	>95	Tronox
Tronox TR-HP-2	Ρουτίλιο	5-8	>99,5	Tronox
Tronox -TR	Ρουτίλιο	8	>98	Tronox
Aldrich Anatase	Ανατάση	200-220	>99	Aldrich
Millenium PC-50	Ανατάση	45-35	>97	Millennium Inorganic Chemicals
Millenium PC-100	Ανατάση	8-12	>98	Millennium Inorganic Chemicals
Millenium PC-105	Ανατάση	80-100	>95	Millennium Inorganic Chemicals
Millenium PC- 500	Ανατάση	250	82-86	Millennium Inorganic Chemicals

Πίνακας 1.Χημικά Χαρακτηριστικά Καταλυτών TiO_2

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (18MΩ) από το σύστημα καθαρισμού EASYpureRF της εταιρίας Barnstead/Thermolyne Όλα τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν καθαρίζονταν με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό πριν από τη χρήση.

Τα δείγματα που συλλέγονταν τοποθετούνταν σε πλαστικά φιαλίδια eppendorf χωρητικότητας 2 ml και στη στην συνέχεια φυγοκεντρούνταν.

B.2 Πειραματικός Εξοπλισμός

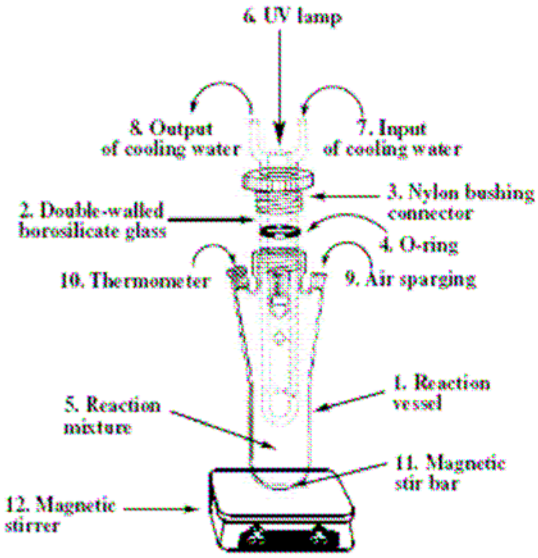
1. Συσκευή φωτοκατάλυσης:

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα φωτοκατάλυσης είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass (Vineland NJ,USA).

Αποτελείται από ένα εξωτερικό και ένα εσωτερικό τμήμα. Το εξωτερικό τμήμα είναι ένα κυλινδρικό δοχείο στο οποίο εισάγεται το εκάστοτε διάλυμα όπου αναδευέται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Πάνω σε αυτό υπάρχει υποδοχή για σωλήνα παροχής οξυγόνου και υποδοχή για δειγματοληψία. Το εξωτερικό τμήμα επικαλύπτεται με αλουμινόχαρτο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ,έτσι ώστε μοναδική πηγή ακτινοβολίας να είναι η ηλεκτρική λυχνία. Επίσης, το αλουμινόχαρτο προκαλεί αντανάκλαση της ακτινοβολίας που εκπέμπει η λυχνία και αυξάνεται η απόδοση της πειραματικής διάταξης .

Το εσωτερικό τμήμα αποτελείται από ένα εξωτερικό τοίχωμα όπου κυκλοφορεί νερό με σκοπό να ρυθμίζεται η θερμοκρασία και μια εσωτερική υποδοχή, ανθεκτική στη θερμοκρασία, όπου τοποθετείται η ηλεκτρική λυχνία .

Η λυχνία που χρησιμοποιείται είναι υψηλής πίεσης υδραργύρου με ισχύ 9W **(**Radium Ralutec,9W/78, 350–400nm**)**



Εικόνα Β.1 Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα

Εικόνα Β2.Ο αντιδραστήρας κατά τη διεξαγωγή πειράματος

1. **Φυγοκέντρηση**

   Όλα τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 10 λεπτά με ταχύτητα 13200 rpm με τη συσκευή φυγοκέντρησης της εταιρείας Eppendorf έτσι ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των διαλυμάτων από τον καταλύτη.

2. **Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)**

   Το TOC προσδιορίστηκε με το μηχάνημα TOC analyzer της εταιρείας Shimadzu. Η βαθμονόμηση του μηχανήματος έγινε με πρότυπα διαλύματα όξινου φθαλικού καλίου ($KHC_8O_4H_4$)

3. **Μέτρηση pH** Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε με χρήση φορητού ψηφιακού πεχάμετρου της εταιρείας του οίκου Orion, μοντέλο 250A

4. Ζύγιση

Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιήθηκε με ζυγό SBC 21 του οίκου SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

5. Συσκευή Υπερήχων

Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν τοποθετήθηκαν στην συσκευή υπερήχων (2510 ,Branson) ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ομογενοποιήση και διαλυτοποίηση τους.

Β.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Για την διεξαγωγή ενός πειράματος φωτοκατάλυσης αρχικά γίνεται παρασκευή διαλύματος της επιθυμητής συγκέντρωσης σε σουλφαμεθοξαζόλη. Το διάλυμα τοποθετείται στην συσκευή υπερήχων ώστε να διαλυτοποιηθεί πλήρως.

Στην συνέχεια 350 ml διαλύματος αναμιγνύονται με την επιθυμητή ποσότητα καταλύτη TiO_2 ,τοποθετούνται εντός της πειραματικής διάταξης και αναδεύονται για τριάντα περίπου λεπτά χωρίς ακτινοβόληση. Η ανάδευση γίνεται ώστε να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

Εντωμεταξύ η ηλεκτρική λυχνία ηλεκτροδοτείται ώστε να αναπτύξει σταθερή θερμοκρασία.

Στα είκοσι περίπου λεπτά ξεκινάει η παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα με πίεση 2 bar που βοηθά στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος.

Μετά από τριάντα λεπτά εισάγεται στην συσκευή η λυχνία και το εξωτερικό τμήμα της διάταξης επικαλύπτεται με αλουμινόχαρτο ώστε να ανακλάται η ακτινοβολία και να μην διαφεύγει στον εξωτερικό χώρο και η μόνη πηγή ακτινοβολίας να είναι η λυχνία.

Αμέσως πριν εισαχθεί η λάμπα λαμβάνεται το πρώτο δείγμα. Τα υπόλοιπα δείγματα λαμβάνονται στα επιθυμητά χρονικά διαστήματα (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 και 150min) με χρήση πιπέτας περίπου 6 ml κάθε φορά και τοποθετούνται σε τρία eppendorfs χωρητικότητας 2 ml. Στην συνέχεια φυγοκεντρούνται για 10 λεπτά με ταχύτητα 13200 rpm ώστε να διαχωριστεί ο καταλύτης από το διάλυμα . Στη συνέχεια συλλέγεται το αιώρημα και μετριέται ως προς το TOC . Η θερμοκρασία στην οποία γίνονται τα πειράματα είναι σταθερή και είναι στους $25^{o}C$, Τέλος, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή χρησιμοποιώντας ψυκτική συσκευή, με νερό, που είναι συνδεδεμένη με την διάταξη.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1. Διεξαγωγή Πειραμάτων

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίζονται σε τέσσερις ομάδες. Στην πρώτη ομάδα έγινε μια προσπάθεια επιλογής του κατάλληλου καταλύτη για τα πειράματα φωτοκατάλυσης, στη δεύτερη ομάδα έγινε επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης του κατάλληλου καταλύτη, στην τρίτη ερευνήθηκε η πορεία της φωτοκατάλυσης και η αποτελεσματικότητα της στην απομάκρυνση του TOC στα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων της φαρμακευτικής ουσίας και στην τέταρτη ομάδα ερευνήθηκε η πορεία της φωτοκατάλυσης με μεταβολές στο pH των διαλυμάτων σταθερής συγκέντρωσης. Τέλος πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα χωρίς την παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα.

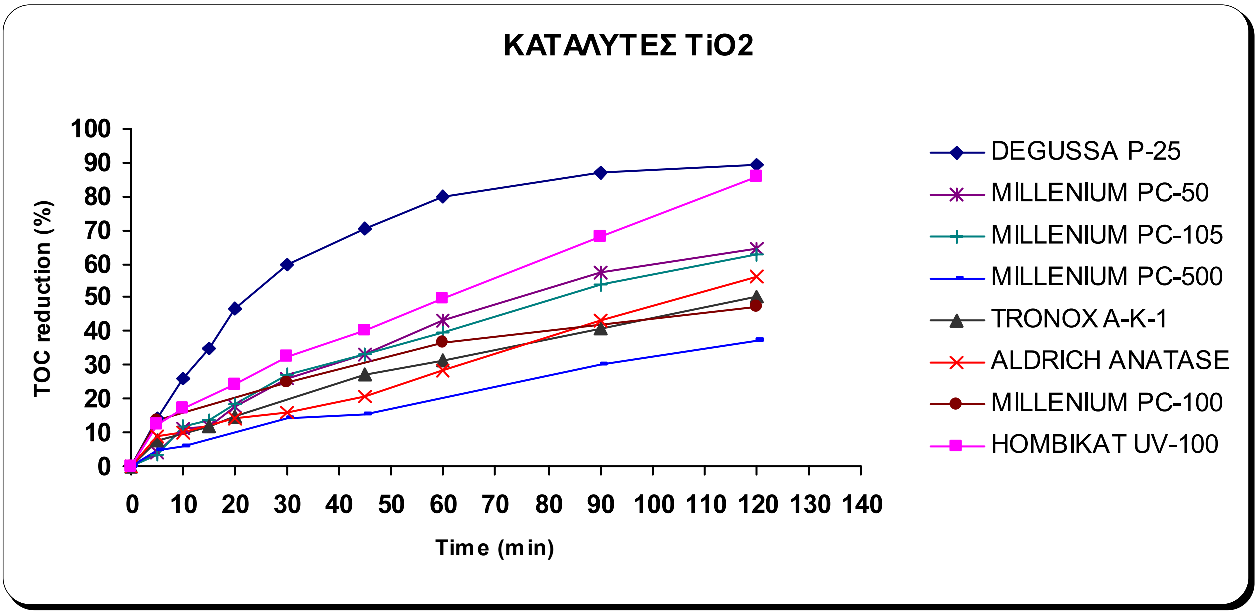
Παρακάτω ακολουθεί αναλυτική επεξήγηση των πειραμάτων και παρατίθενται οι σχετικοί πίνακες αποτελεσμάτων και τα σχετικά διαγράμματα.

Γ.2.Επιλογή Καταλύτη

Στην πρώτη ομάδα πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με διαλύματα σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 10 mg/L, καταλύτη TiO_2 σε συγκέντρωση 250 mg/L και ήταν διάρκειας 120 λεπτών. Το pH κυμαινόταν από 3,6- 4,2 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Οι πίνακες με τις μετρήσεις παρατίθενται στο παράρτημα.

Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα



Διάγραμμα Γ.1 Καταλύτες TiO_2

Γ.2.1 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Είναι φανερό ότι ο καταλληλότερος καταλύτης είναι ο Degussa P-25 καθώς σε διάστημα 120 λεπτών έχει τη μέγιστη απόδοση, με μείωση του TOC , σε ποσοστό 89 %.

Ακολουθούν όλοι οι υπόλοιποι καταλύτες με σειρά αποδοτικότητας

1. Hombikat UV-100 με απόδοση 86% (ανατάση)

2. Millenium PC-50 με απόδοση 65 % (ανατάση)

3. Millenium PC-105 με απόδοση 63% (ανατάση)

4. Aldrich Anatase με απόδοση 56 % (ανατάση)

5. Tronox A-K-1 με απόδοση 51 % (ανατάση)

6. Millenium PC-100 με απόδοση 47 % (ανατάση)

7. MIllenium PC-500 με απόδοση 37 %(ανατάση)

Η βασική διαφορά μεταξύ των καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι η κρυσταλλική μορφή του, η οποία σε άλλους είναι ανατάση σε άλλους ρουτίλιο ή συνδυασμός και των δυο.

Παρατηρήθηκε ότι η επίδραση των καταλυτών Tronox TR-HP-2 και Tronox-TR που περιέχουν TiO_2 σε μορφή ρουτιλίου ήταν σχεδόν μηδενική στην πορεία της φωτοκατάλυσης σε αντίθεση με τους υπόλοιπους που περιέχουν TiO_2 σε μορφή ανατάσης.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι το TiO_2 σε μορφή ανατάσης είναι πιο αποτελεσματικό σε σχέση με τη μορφή ρουτιλίου. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς είναι γνωστό ότι η ανατάση έχει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα λόγω ισχυρότερης προσρόφησης των ριζών υδροξυλίου και νερού στην επιφάνεια της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+.

Ακόμα πιο αποτελεσματικός είναι ο συνδυασμός των δυο κρυσταλλικών μορφών που συναντάται στον Degussa σε αναλογία 3 προς 1 ο οποίος έχει και την μέγιστη απόδοση.

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που εξηγούν το γεγονός ότι ο Degussa παρουσιάζει μεγαλύτερη φωτοδραστικότητα από τους άλλους καταλύτες. Κάποιοι ερευνητές πιστεύουν ότι αυτή η ιδιότητα οφείλεται στην αργή επανασύνδεση των ηλεκτρονίων και των οπών στην επιφάνεια του. Άλλοι αναφέρουν ότι η υψηλή φωτοδραστικότητα που παρουσιάζει οφείλεται στην δομή του που όπως αναφέρθηκε πριν συνδυάζει τις δύο μορφές TiO_2, ανατάση και ρουτίλιο.

Δικαιολογείται λοιπόν το γεγονός ότι οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιούν τον συγκεκριμένο καταλύτη που έχει αναγνωρισμένη φωτοκαταλυτική δραστικότητα.

Γ.3 Επιλογή Βέλτιστης Συγκέντρωσης Καταλύτη

Στην δεύτερη ομάδα πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με διαλύματα σουλφαμεθοξαζόλης σταθερής συγκέντρωσης 10 mg/L και καταλύτη Degussa P-25 σε συγκεντρώσεις 100 mg/L, 250 mg/L,500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L και ήταν διάρκειας 120 λεπτών .Το pH κυμαινόταν από 3,6- 4,2 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Στόχος ήταν η εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσης του καταλύτη.

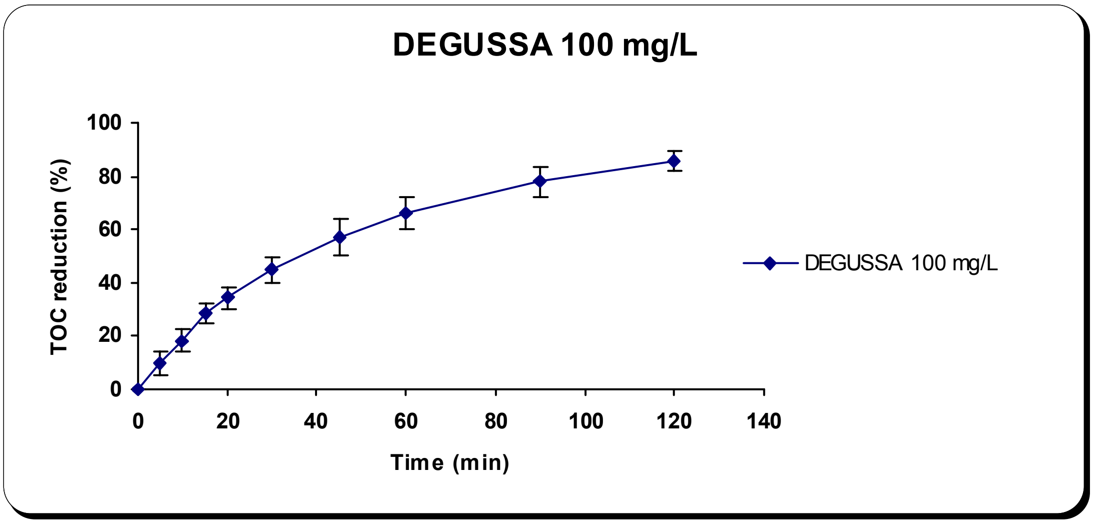
Τα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 500 mg/L, 750 mg/L, 1000 mg/L πραγματοποιήθηκαν δύο φορές ώστε να εξασφαλισθεί η επαναληψιμότητα τους και η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων. Το πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 100 mg/L πραγματοποιήθηκε τρεις φορές. Το πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L διεξήχθη έξι φορές.

Οι γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα που απεικονίζουν το μέσο όρο των επαναληπτικών πειραμάτων είναι οι γραμμές σφάλματος και υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση.

Οι πίνακες με τις μετρήσεις και τα διαγράμματα των επαναληπτικών πειραμάτων παρατίθενται στο παράρτημα.

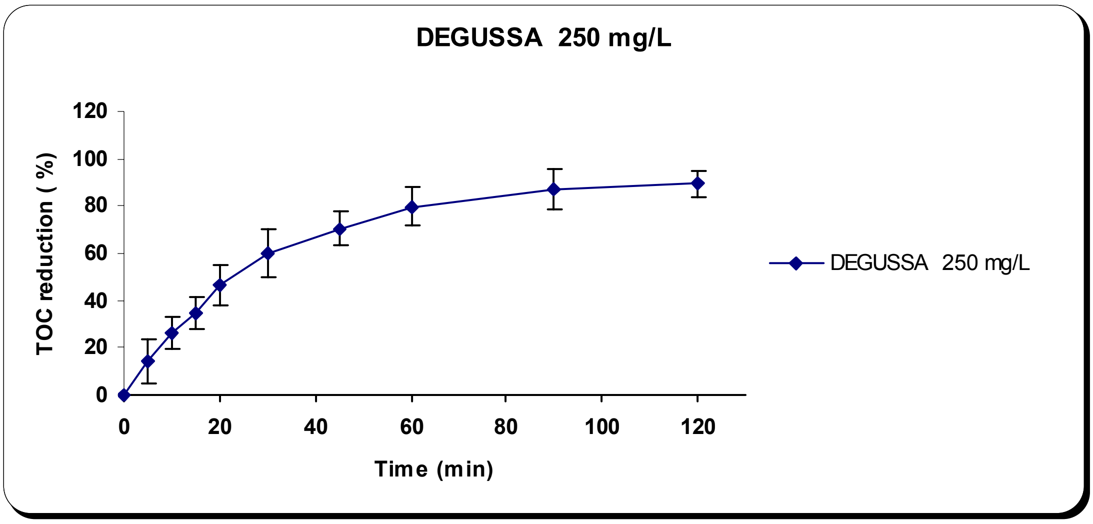
Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα

Γ.3.1 Διάλυμα με καταλύτη Degussa P-25 100 mg/L



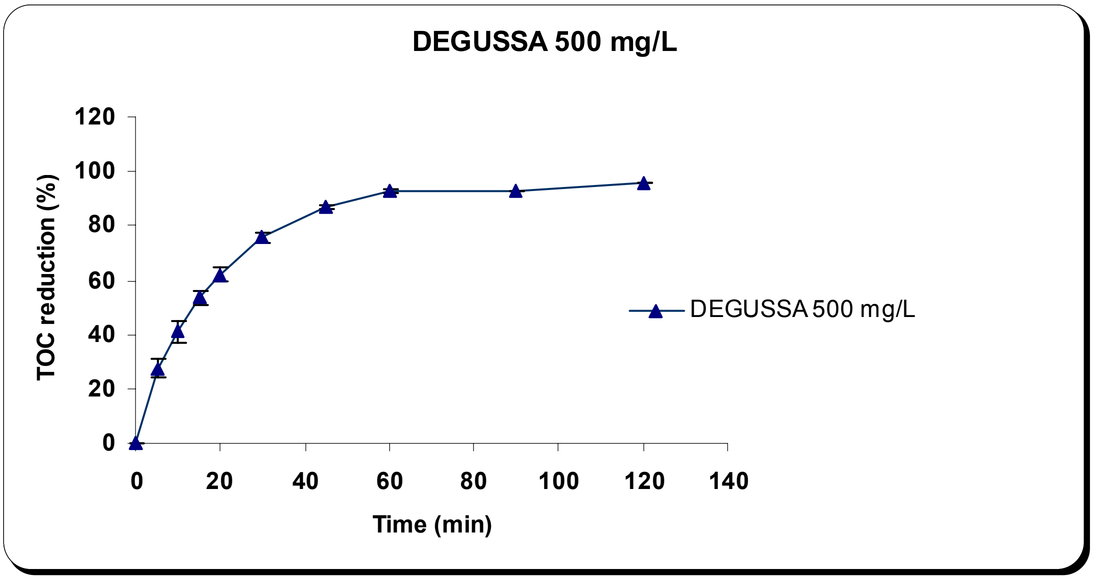
Διάγραμμα Γ.2 Degussa P-25 100 mg/L, SMX 10 mg/L,τυπική απόκλιση 4-6%

Γ.3.2 Διάλυμα με καταλύτη Degussa P-25 250 mg/L



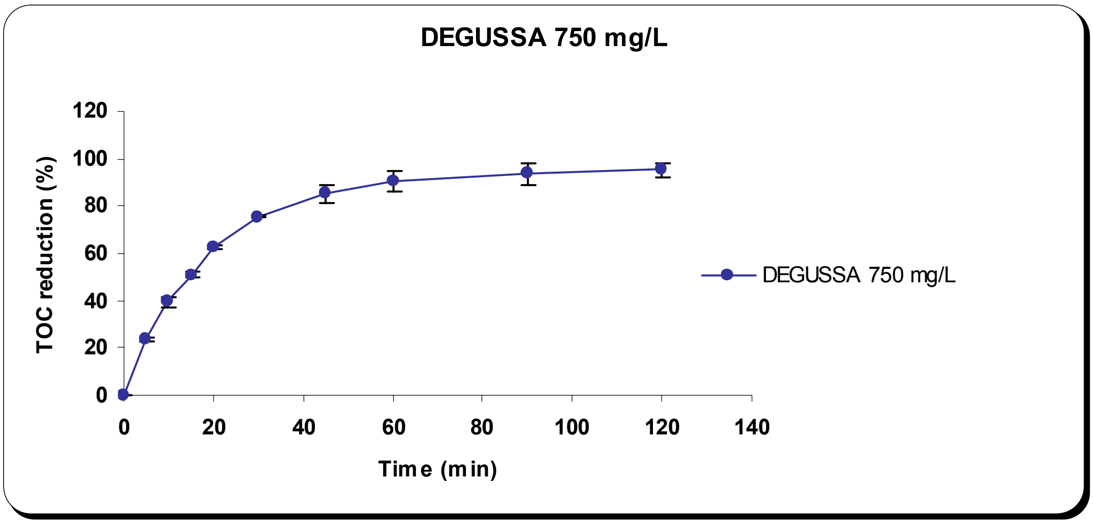
Διάγραμμα Γ.3 Degussa 250 mg/L,SMX 10 mg/L, τυπική απόκλιση 5-10%

Γ.3.3 Διάλυμα με καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L



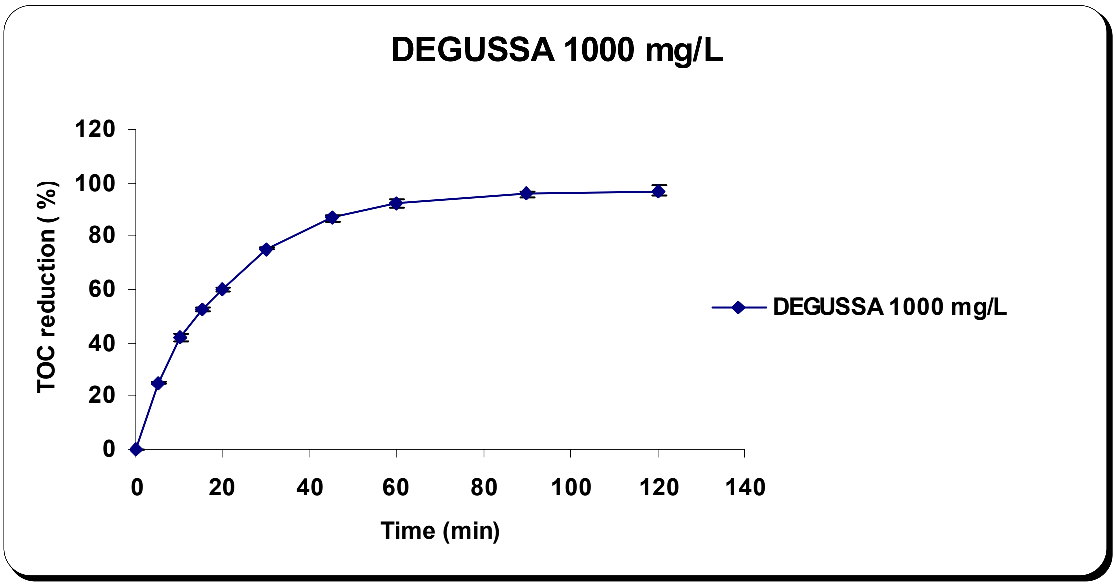
Διάγραμμα Γ.4 Degussa 500 mg/L, SMX 10 mg/L, τυπική απόκλιση 0-4%

Γ.3.4 Διάλυμα με καταλύτη Degussa P-25 750 mg/L



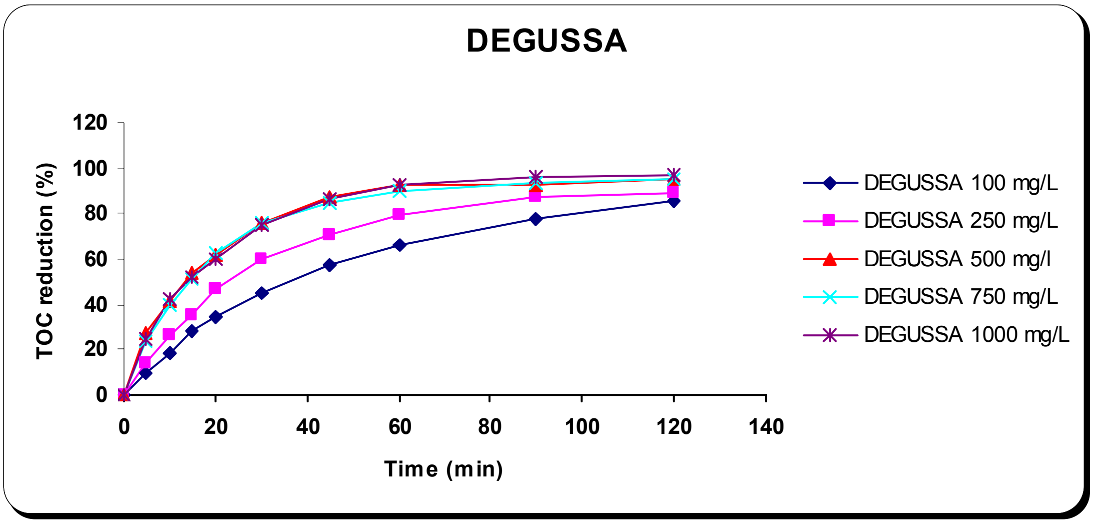
Διάγραμμα Γ.5 Degussa 750 mg/L ,SMX 10 mg/L,τυπική απόκλιση 0-4%

Γ.3.5 Διάλυμα με καταλύτη Degussa P-25 1000 mg/L



Διάγραμμα Γ.6 Degussa 1000 mg/L, SMX 10 mg/L, τυπική απόκλιση 0-2%

Συνολικό Διάγραμμα



Διάγραμμα Γ.7 Βέλτιστη Συγκέντρωση Καταλύτη

Γ.3.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Οι αποδόσεις για καθένα από τα διαλύματα καθώς και ο αρχικός ρυθμός αποδόμησης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Degussa P-25 συγκέντρωση (mg/L)	**Μείωση TOC (%)**	**Αρχική ταχύτητα K (mg/L x min)**
100	85	0,09
250	89	0,17
500	96	0,28
750	95	0,22
1000	97	0,24

Πίνακας 2.Επίδραση Συγκέντρωσης Καταλύτη Στην Μείωση TOC

Σύμφωνα με το διάγραμμα Γ.7 παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη μέχρι τα 500 mg/L ,βελτιώνεται και η δραστικότητα του στην διεργασία της φωτοκατάλυσης . Από αυτή τη συγκέντρωση και πάνω όμως η διάσπαση παραμένει σταθερή

Μέχρι την συγκέντρωση των 500 mg/L η δραστικότητα του καταλύτη αυξάνεται καθώς αυξάνεται η διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων.

Η συγκέντρωση του καταλύτη πάνω από την οποία η διάσπαση παραμένει σταθερή εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η γεωμετρία του αντιδραστήρα, το μήκος κύματος και η ένταση της ακτινοβολίας .Όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί ,η περίσσεια καταλύτη στην αρχή δεν μεταβάλλει και στην συνέχεια ίσως και να μειώσει την διάσπαση του ρύπου. Αυτό συμβαίνει γιατί η μεγάλη συγκέντρωση του καταλύτη στην ουσία εμποδίζει την ακτινοβολία να εισέλθει με αποτέλεσμα να προκαλείται θολότητα.

Διαπιστώνεται ότι στις συγκεντρώσεις Degussa 500, 750 και 1000 mg/L η επίδραση του καταλύτη στην φωτοκατάλυση παρουσιάζει ελάχιστη διακύμανση η οποία μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Υπολογίστηκε επίσης ο ρυθμός αποδόμησης για τα 5 πρώτα λεπτά κάθε πειράματος $(C_0-C_5)/5$. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2 για συγκέντρωση Degussa 500 mg/L παρατηρείται ο μεγαλύτερος ρυθμός 0,28 mg/L x min, ενώ για τις συγκεντρώσεις 750 και 1000 mg/L οι αντίστοιχοι ρυθμοί είναι 0,22 και 0,24 mg/L x min αντίστοιχα.

Συνεπώς η βέλτιστη συγκέντρωση είναι αυτή των 500 mg/L η οποία είναι μικρότερη από τις τρεις με την οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση.

Γ.4 Επίδραση Φωτοκατάλυσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων σουλφαμεθοξαζόλης.

Στην τρίτη ομάδα πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με διαλύματα σουλφαμεθοξαζόλης σε συγκεντρώσεις 2,5 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L και 30 mg/L με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη Degussa 500 mg/L.

Τα πειράματα με συγκέντρωση σουλφαμεθοξαζόλης 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L πραγματοποιήθηκαν δύο φορές ώστε να εξασφαλισθεί η επαναληψιμότητα τους και η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων. Τα πειράματα με συγκέντρωση σουλφαμεθοξαζόλης 2,5mg/L και 5 mg/L πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές.

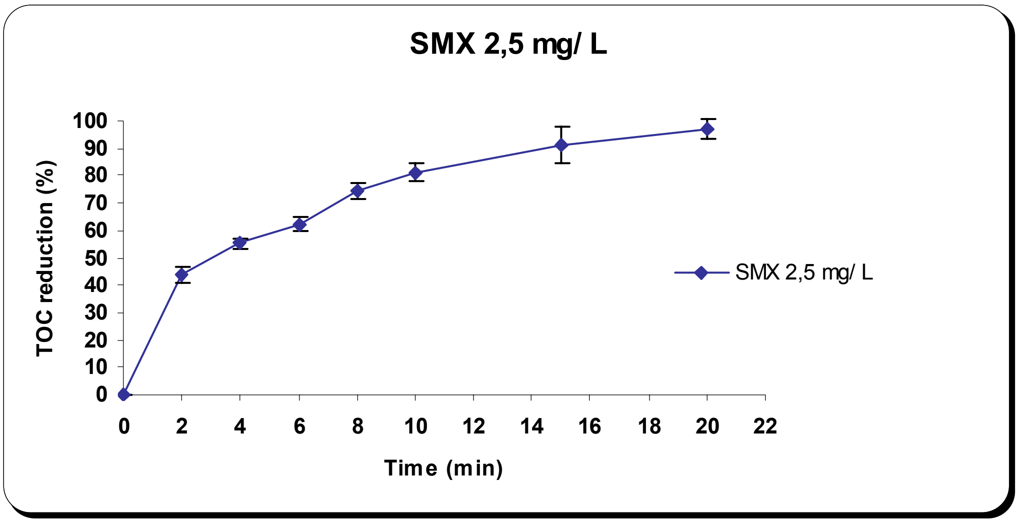
Το πείραμα με συγκέντρωση 2,5 mg/L διήρκησε 20 λεπτά, με συγκέντρωση 5 mg/L 45 λεπτά ,με 10 mg/L 60 λεπτά, ,με 20 mg/L 120 λεπτά και με 30 mg/L 150 λεπτά.

Οι γραμμές που εμφανίζονται στα διαγράμματα που απεικονίζουν το μέσο όρο των επαναληπτικών πειραμάτων είναι οι γραμμές σφάλματος και υποδεικνύουν την τυπική απόκλιση.

Οι πίνακες με τις μετρήσεις καθώς και τα διαγράμματα των επαναληπτικών πειραμάτων παρατίθενται στο παράρτημα.

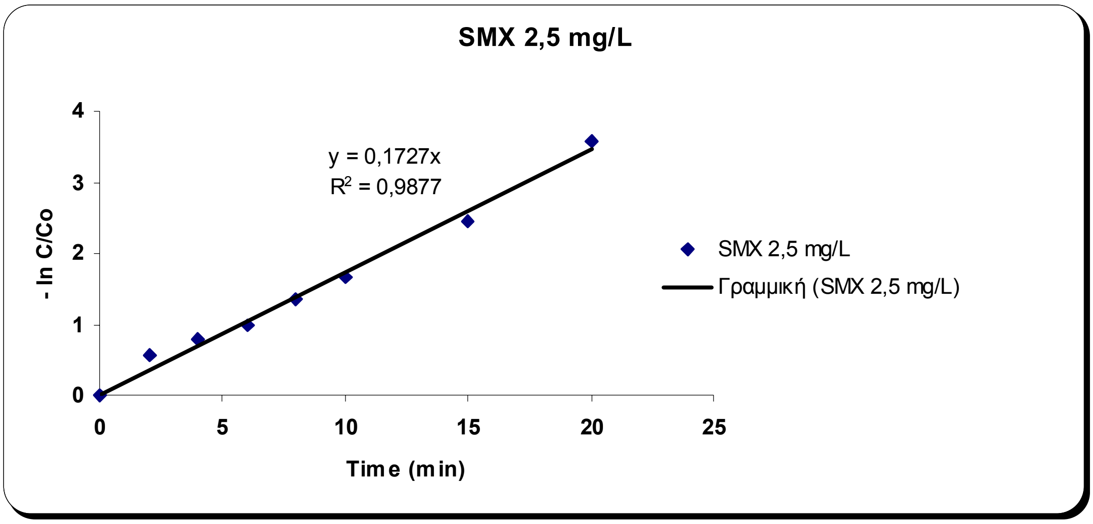
Από την επεξεργασία των μετρήσεων προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.

Γ.4.1 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 2,5 mg/L με καταλύτη Degussa 500 mg/L



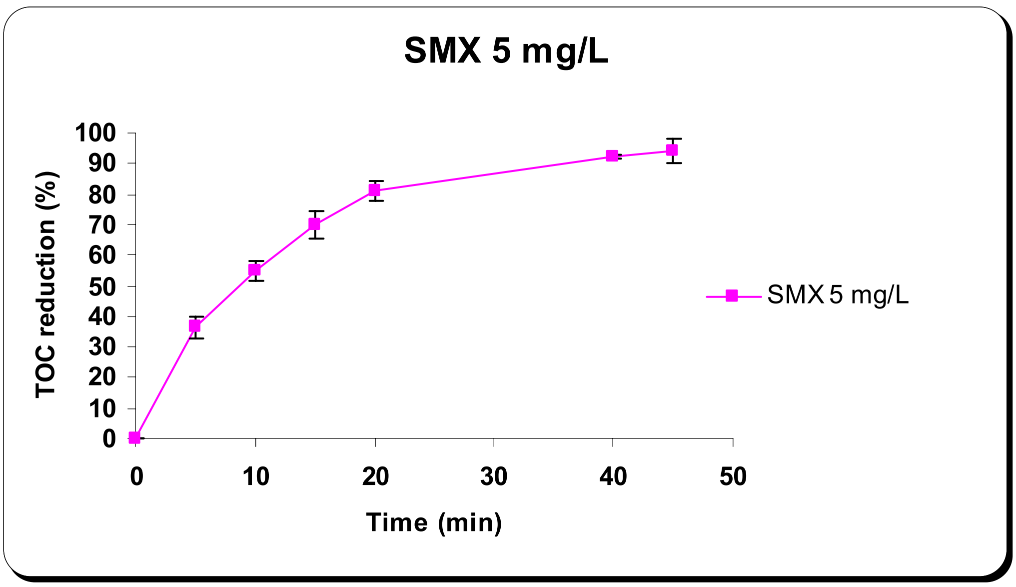
Διάγραμμα Γ.8 SMX 2,5 mg/L ,Degussa 500 mg/L , τυπική απόκλιση 2-6%

- Γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t



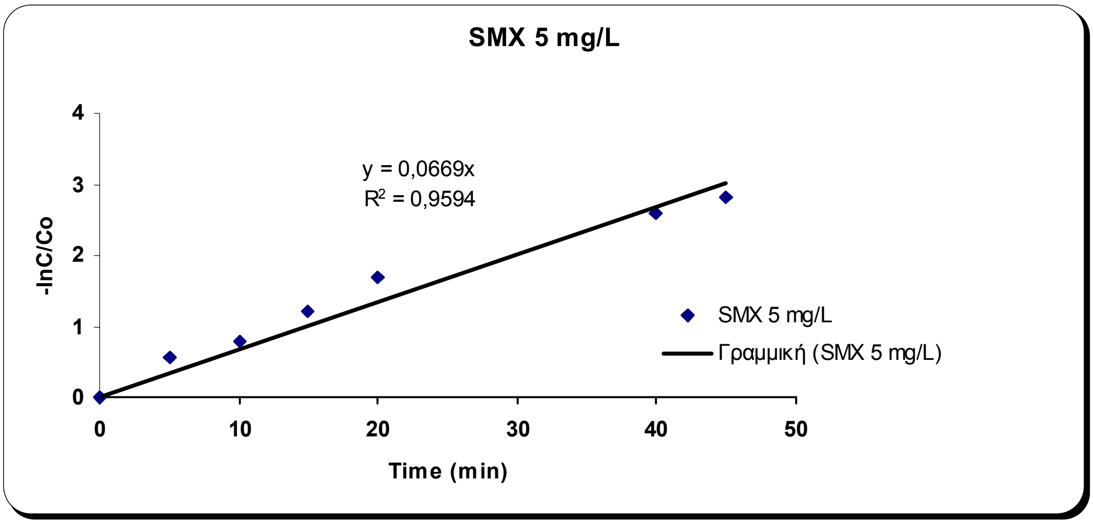
Διάγραμμα Γ.9 γραμμική SMX 2,5 mg/L

Γ.4.2 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 5 mg/L με καταλύτη Degussa 500 mg/L



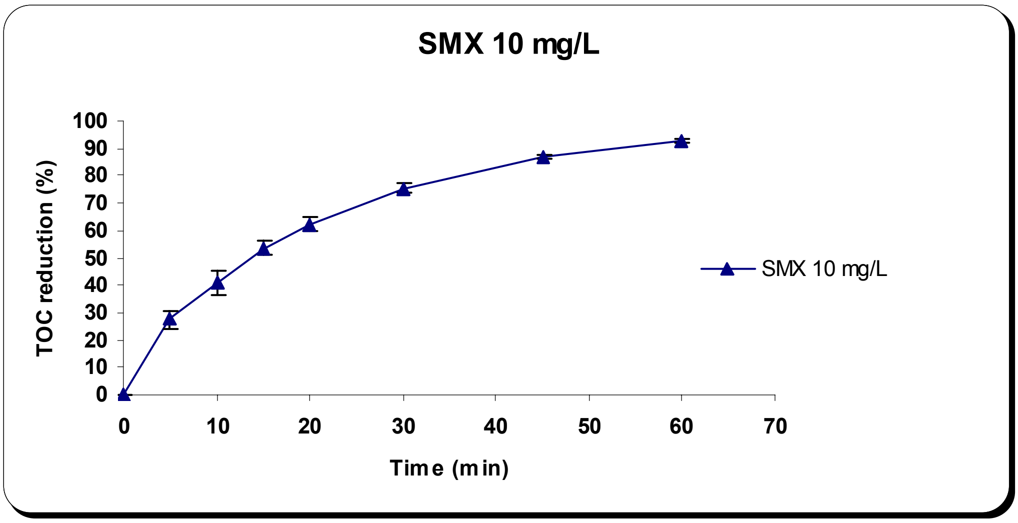
Διάγραμμα Γ.10 SMX 5 mg/L ,Degussa 500 mg/L, τυπική απόκλιση 1-5%

- Γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t



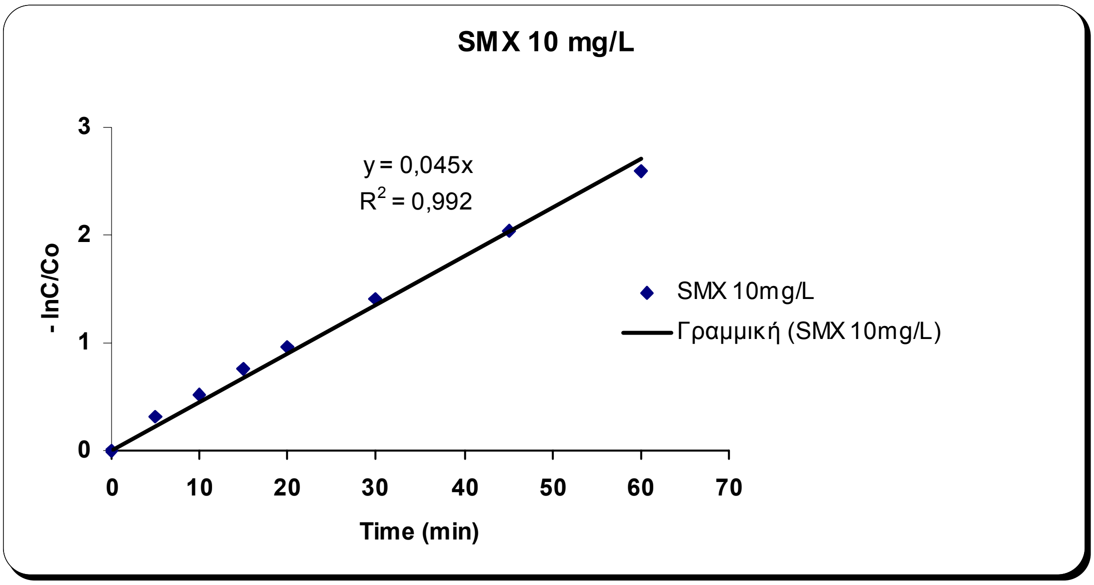
Διάγραμμα Γ.11 γραμμική SMX 5 mg/L ,Degussa 500 mg/L

Γ.4.3 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 10 mg/L με καταλύτη Degussa 500 mg/L



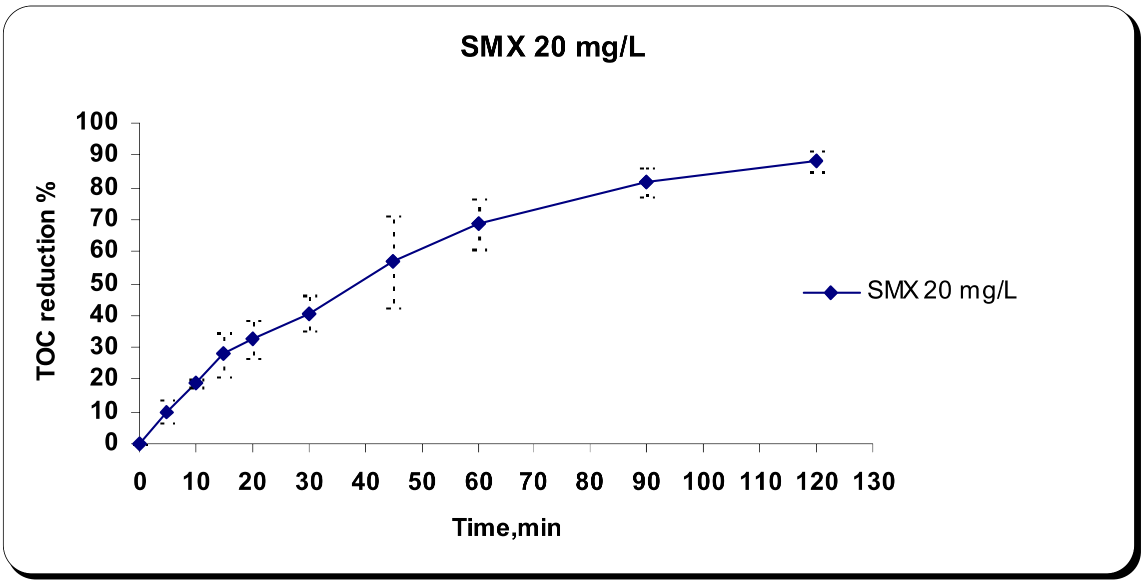
Διάγραμμα Γ.12 SMX 10 mg/L, Degussa 500 mg/L, τυπική απόκλιση 1-4%

• Γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t



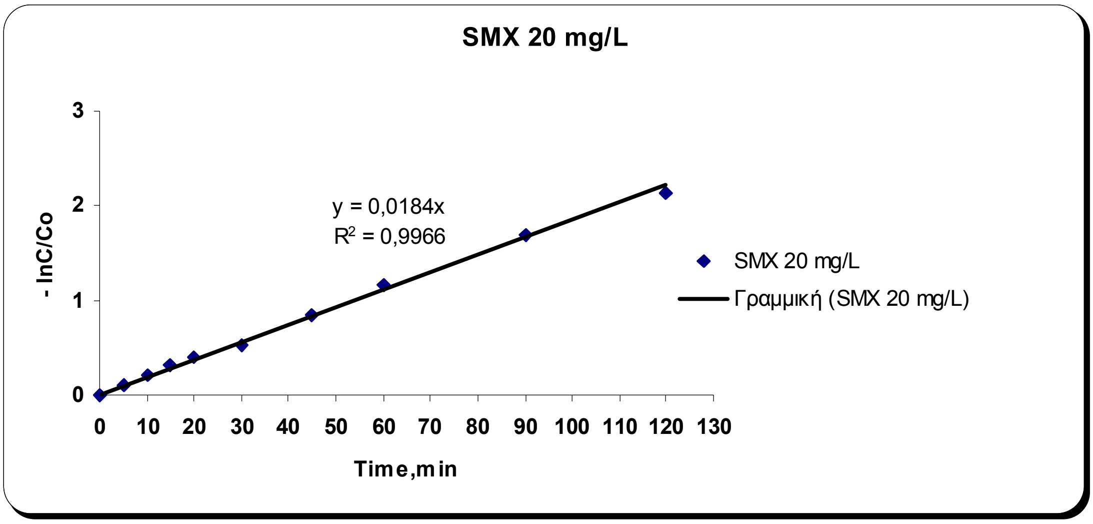
Διάγραμμα Γ.13 γραμμική SMX 10 mg/L, Degussa 500 mg/L

Γ.4.4 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 20 mg/L με καταλύτη Degussa 500 mg/L



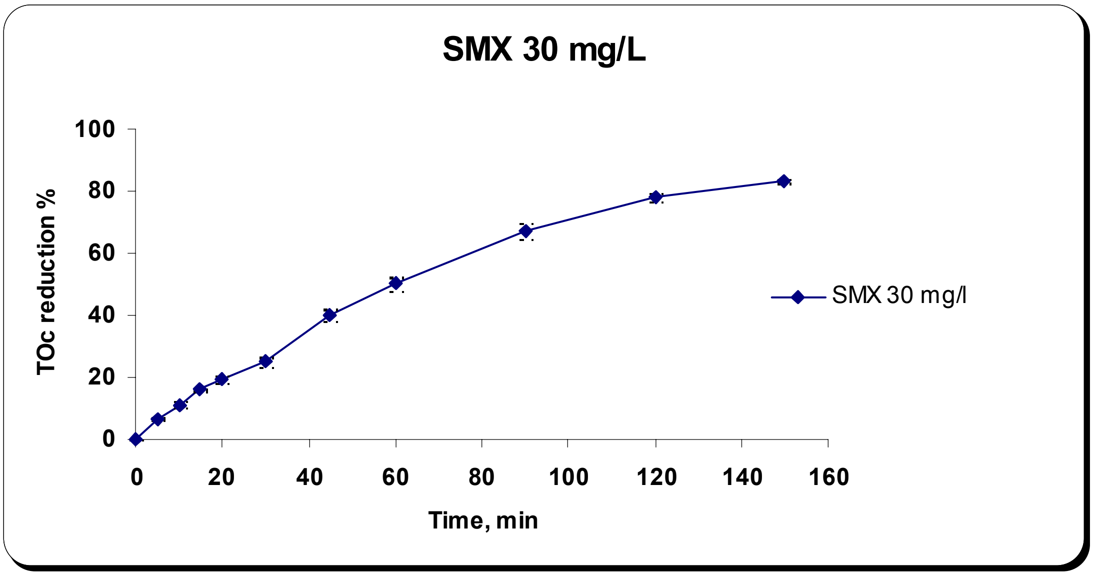
Διάγραμμα Γ.14 **SMX 20 mg/L, Degussa 500 mg/L, τυπική απόκλιση 2-14%**

- Γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t



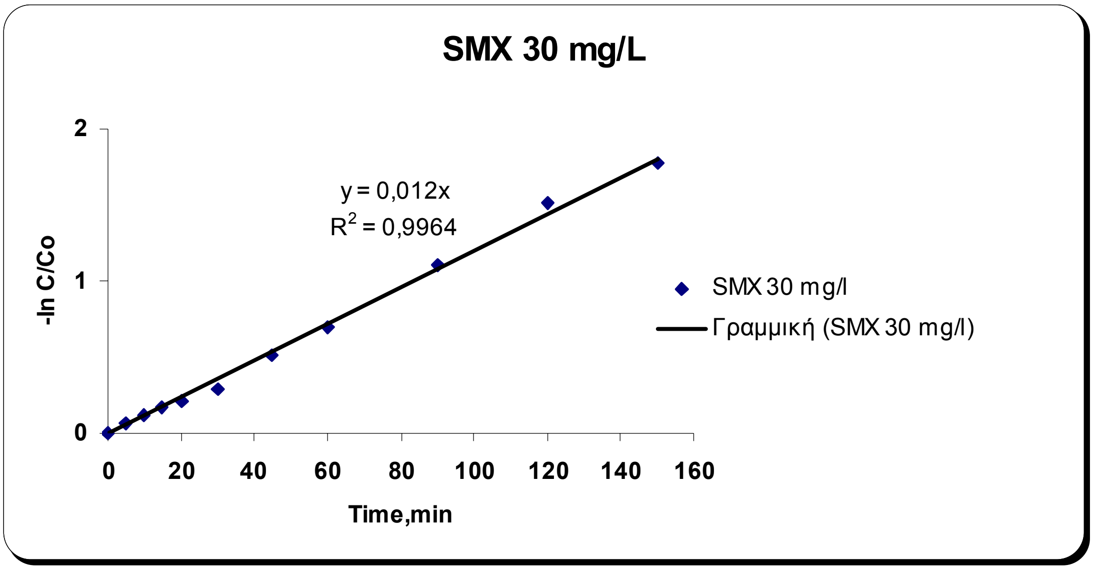
Διάγραμμα Γ.15 γραμμική SMX 20 mg/L, Degussa 500 mg/L

Γ.4.5 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης συγκέντρωσης 30 mg/L με καταλύτη Degussa 500 mg/L



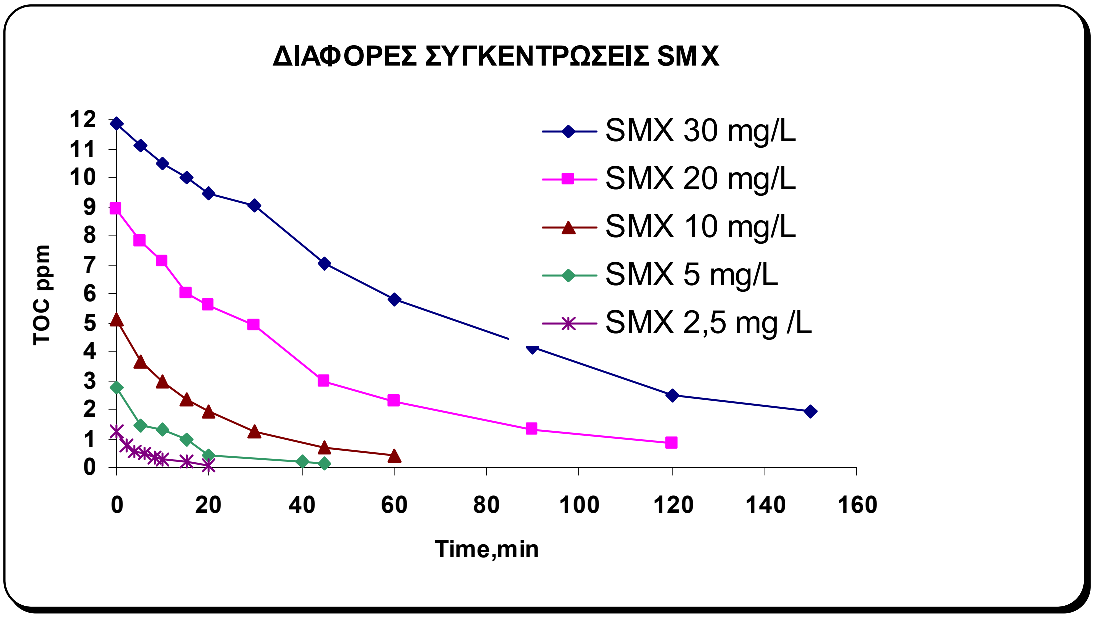
Διάγραμμα Γ.16 SMX 30 mg/L , Degussa 500 mg/L, τυπική απόκλιση 0-3%

• Γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t



Διάγραμμα Γ.17 γραμμική SMX 30 mg/L, Degussa 500 mg/L

Συνολικό Διάγραμμα



Διάγραμμα Γ.18 Συγκεντρώσεις SMX 2,5mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L και 30 mg/L με σταθερή συγκέντρωση καταλύτη Degussa 500 mg/L.

Γ.4.6 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Η αύξηση της συγκέντρωσης από τα 2,5 mg/L στα 5mg/L προκαλεί μια αναμενόμενη μείωση του βαθμού αποδόμησης. Πιο συγκεκριμένα στα 20 λεπτά με συγκέντρωση 2,5 mg/L γίνεται απομάκρυνση 97 % ενώ με συγκέντρωση 5 mg/L επιτυγχάνεται λίγο μικρότερη απομάκρυνση 96 % στα 60 λεπτά δηλαδή μισή ώρα αργότερα.

2. Ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης από τα 5 mg/L στα 10 mg/L αντίθετα δεν προκαλεί μείωση της απόδοσης αλλά η μείωση του TOC παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, με συγκέντρωση 5 mg/L στα 60 λεπτά γίνεται απομάκρυνση 96% και με συγκέντρωση 10 mg/L στα 60 λεπτά γίνεται σχεδόν η ίδια απομάκρυνση δηλαδή 95 %.Αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω του ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας αντίδρασης μεταξύ ρύπου και ριζών υδροξυλίου, αυξάνοντας παράλληλα και τον ρυθμό οξείδωσης του.

3. Ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης από τα 10 mg/L στα 20 mg/L και στην συνέχεια ο τριπλασιασμός στα 30 mg/L μειώνει ραγδαία την απόδοση της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα με συγκέντρωση 10 mg/L στα 120 λεπτά γίνεται απομάκρυνση 96 % ενώ στον αντίστοιχο χρόνο με συγκέντρωση 20 mg/L γίνεται απομάκρυνση 88 % και σε συγκέντρωση 30 mg/L η απομάκρυνση είναι 78%.Αυτό πιθανώς οφείλεται στη μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου καθώς αυτές παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.

4. Για την εξαγωγή του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ολοκλήρωσης.

Για εξάρτηση ρυθμού πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του αντιδρώντος Α

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Αν η αρχική συνθήκη είναι $C_A=C_{Ao}$ τότε η ολοκλήρωση δίνει

$$\ln \frac{C_A}{C_0} = kt$$

Παρατηρούμε ότι η γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t για τις συγκεντρώσεις 2,5 , 5, 10 , 20 και 30 mg/l είναι σχεδόν ευθεία. (αντίστοιχα διαγράμματα Γ.9, Γ.11, Γ.13, Γ15, Γ.17)

Η γραμμική αυτή σχέση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Ο ρυθμός προκύπτει ως η κλίση της εκάστοτε ευθείας.

Συγκέντρωση SMX (mg/L)	**K (min^{-1})**
2,5	0,17
5	0,07
10	0,05
20	0,02
30	0,01

Πίνακας 3.Ρυθμός αντίδρασης φωτοκατάλυσης

Γ.5 Μεταβολή στο pH

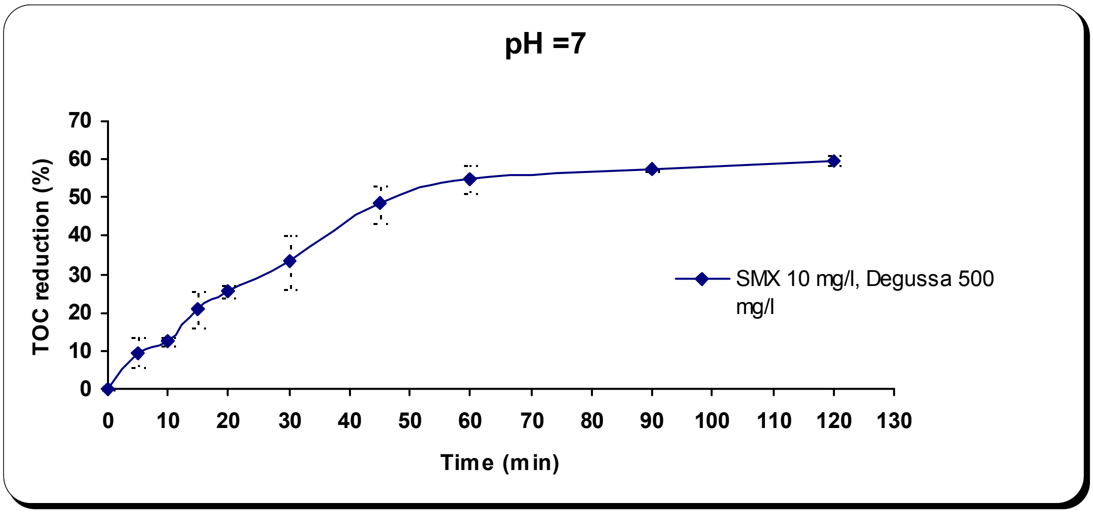
Στην τέταρτη ομάδα πειραμάτων διεξήχθησαν πειράματα με διαλύματα σταθερής συγκέντρωσης 10 mg/L με καταλύτη Degussa σε συγκέντρωση 500 mg/L με ρύθμιση σε ουδέτερο περιβάλλον (pH=7) και ρύθμιση σε βασικό περιβάλλον (pH= 10).

Στόχος ήταν να ερευνηθεί αν και κατά πόσο αυτές οι μεταβολές στην οξύτητα του διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης το οποίο αρχικά είχε pH 3,6 έως 4,2 , θα επηρέαζαν την πορεία της φωτοκατάλυσης και κατ'επέκταση την απομάκρυνση του TOC.

Το πείραμα με pH= 7 πραγματοποιήθηκε δύο φορές ώστε να εξασφαλισθεί η επαναληψιμότητα του και η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων. Το πείραμα με pH= 10 πραγματοποιήθηκε τρεις φορές .Τα πειράματα είχαν διάρκεια 120 λεπτά.

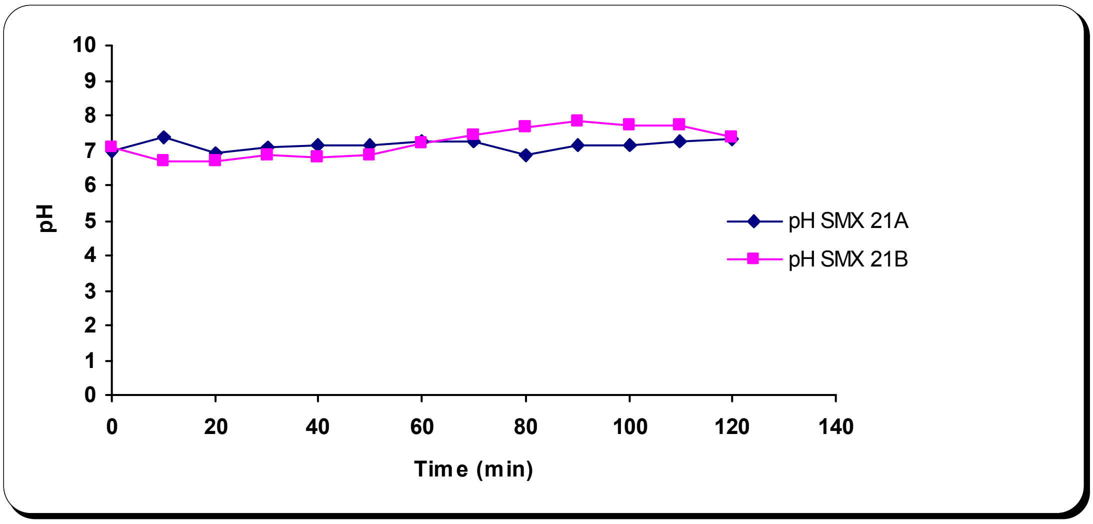
Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων λαμβάνονταν μετρήσεις για το pH ανά διαστήματα 5 λεπτών ώστε να εξασφαλιστεί η σταθερότητα του στο σημείο όπου είχε ρυθμιστεί. Σε περίπτωση απορρύθμισης του θα γινόταν προσθήκη NaOH η HCl ανάλογα με την περίπτωση.

Γ.5.1 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης 10 mg/L ,Degussa 500 mg/L, pH=7



Διάγραμμα Γ.19 pH=7, SMX 10 mg/L,Degussa 500 mg/L ,τυπική απόκλιση 2-7%

Το pH παρέμεινε σχεδόν σταθερό και στα δύο πειράματα όπως φαίνεται στο διάγραμμα.

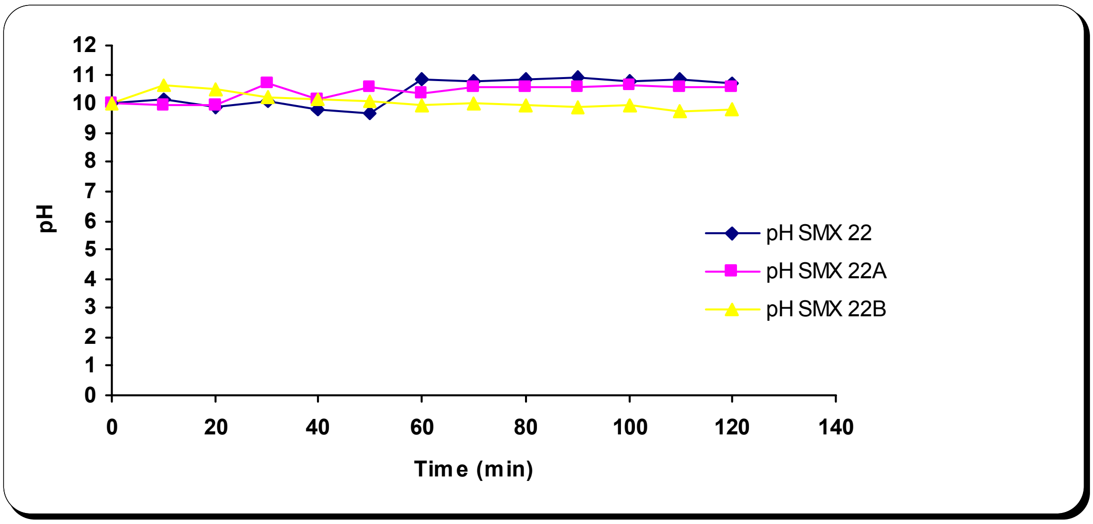


Διάγραμμα Γ.20 Διακύμανση pH σε διάλυμα SMX 10 mg/L, Degussa 500 mg/L για ουδέτερο περιβάλλον

Γ.5.2 Διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης 10 mg/L, Degussa 500 mg/L , pH=10

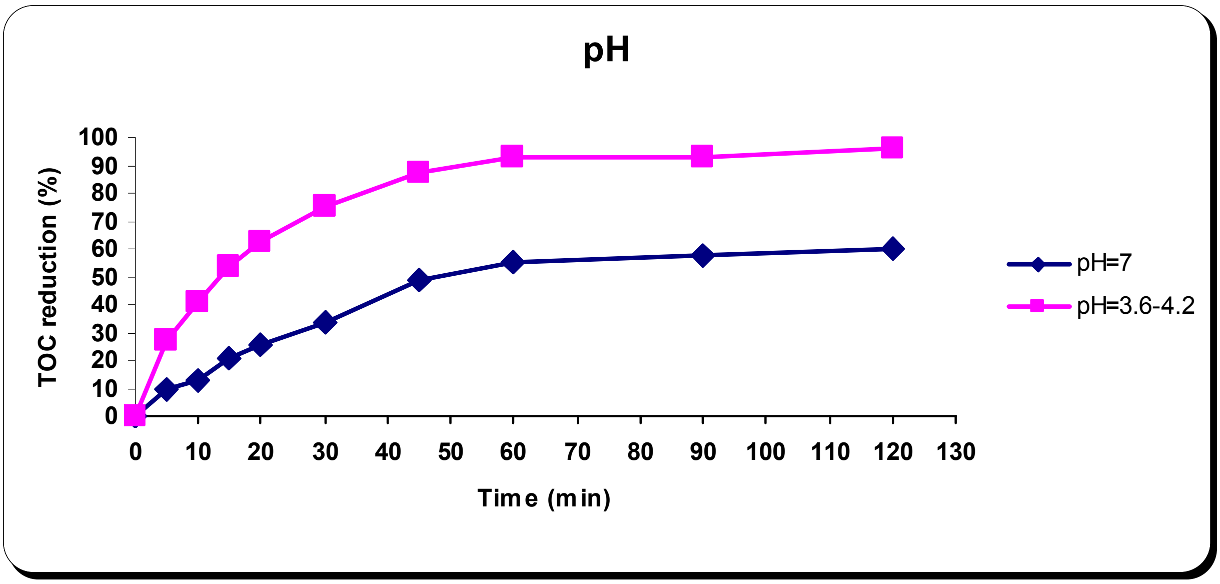
Η απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης ήταν μηδενική.

Το pH παρέμεινε σχεδόν σταθερό και στα τρία πειράματα όπως φαίνεται στο διάγραμμα.



Διάγραμμα Γ.21 Διακύμανση pH σε διάλυμα SMX 10 mg/L, Degussa 500 mg/L για βασικό περιβάλλον

Συνολικό Διάγραμμα



Διάγραμμα Γ.22 Μεταβολή στο pH ,διάλυμα SMX 10 mg/L,Degussa 500 mg/L

Γ.5.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα

1. Σε βασικό περιβάλλον η φωτοκατάλυση εμποδίζεται και δεν υπάρχει σχεδόν καμία απομάκρυνση του TOC (1-4%).

2. Σε ουδέτερο περιβάλλον η διαδικασία της φωτοκατάλυσης είναι πιο αργή και η απόδοση της πολύ μικρότερη καθώς στα 120 λεπτά παρατηρείται μείωση στην οργανική ύλη 60 % ενώ στον αντίστοιχο χρόνο χωρίς καμία παρέμβαση στο pH του διαλύματος η μείωση είναι 96 %.

Είναι γνωστό ότι το pH του διαλύματος έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Γενικά η επίδραση αυτή εξαρτάται από την ιοντική φύση του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης που υπάρχει μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου.

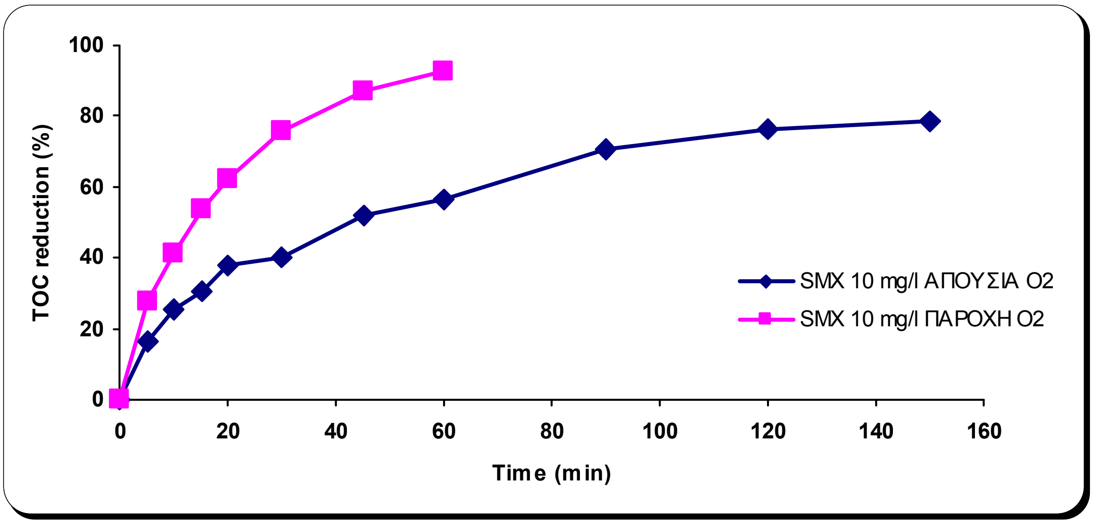
Το ισοηλεκτρικό σημείο του Degussa P-25 είναι σε pH 5,6-6,4.Αντίστοιχα για το την σουλφαμεθοξαζόλη ισχύει ότι έχει μορφή κατιόντος για pH< 1,6 και μορφή ανιόντος για pH >5,7. Αυτές οι μορφές μπορούν αν συσχετιστούν με την θετική φόρτιση του Degussa P-25 για pH < 6 την αρνητική του φόρτιση για pH >6.

Τέλος πρέπει να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι κατά την πορεία της πειραματικής διαδικασίας προκύπτει πληθώρα ενδιάμεσων προϊόντων τα οποία ενδεχομένως να συμπεριφέρονται διαφορετικά ανάλογα με το pH του διαλύματος και να επηρεάζουν δραστικά την φωτοκαταλυτική διεργασία.

Γ.6 Απουσία οξυγόνου

Το συγκεκριμένο πείραμα διεξήχθη με διάλυμα σουλφαμεθοξαζόλης 10 mg/L και καταλύτη Degussa P-25 χωρίς παροχή οξυγόνου. Στόχος ήταν να διαπιστωθεί κατά πόσο αυτό επηρέαζε την εξέλιξη της φωτοκατάλυσης. Το πείραμα είχε διάρκεια 150 λεπτά.

Στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται η σύγκριση του πειράματος αυτού με το πανομοιότυπο του το οποίο είχε διεξαχθεί με παροχή οξυγόνου σε πίεση 2 bar καθ'όλη τη διάρκεια του. (Γ.4.3)



Διάγραμμα Γ.23 διάλυμα SMX 10 mg/L, Degussa 500 mg/L παρουσία-απουσία οξυγόνου

Γ.6.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η απομάκρυνση του TOC είναι πιο αργή χωρίς την παροχή οξυγόνου και η αποδοτικότητα της είναι πολύ μικρότερη .

Πιο συγκεκριμένα ,στα 120 λεπτά στο πείραμα απουσία οξυγόνου παρατηρείται 76 % απομάκρυνση του TOC ενώ στο αντίστοιχο πείραμα παρουσία οξυγόνου η απομάκρυνση ήταν 96 %.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η sulfamethoxazole είναι οργανικός ρύπος και η ανοργανοποίηση της δεν είναι δυνατή χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Επίσης η παροχή αερίου ρεύματος παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος .

Επιβεβαιώνεται λοιπόν πόσο σημαντική είναι η παροχή οξυγόνου στον αντιδραστήρα.

Δ. Συμπεράσματα

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχει την φαρμακευτική ουσία σουλφαμεθοξαζόλη. Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση ειδικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με διασπορά TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Σκοπός της επεξεργασίας ήταν η αποδόμηση της ουσίας και η απομάκρυνση από το διάλυμα.

1. Ο καταλληλότερος καταλύτης για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία της σουλφαμεθοξαζόλης είναι ο Degussa – P25 που συνδυάζει τις κρυσταλλικές μορφές ανατάση και ρουτίλιο σε αναλογία 3 προς 1

2. Οι καταλύτες που περιέχουν TiO_2 σε μορφή ρουτιλίου έχουν σχεδόν μηδενική επίδραση στην πορεία φωτοκατάλυσης της συγκεκριμένης ουσίας

3. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη μέχρι ένα ορισμένο σημείο 500 mg/L) βελτιώνεται και η δραστικότητα του στην διεργασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη αποδείχθηκε 500 mg/L καθώς σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δεν υπήρχε ουσιαστική διαφορά στην απόδοση. Όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί ,η περίσσεια καταλύτη στην αρχή δεν μεταβάλλει και στην συνέχεια ίσως και να μειώσει την διάσπαση του ρύπου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γεγονός οτι για την συγκέντρωση των 500 mg/L παρατηρείται ο μεγαλύτερος ρυθμός αρχικής αποδόμησης 0,28 mg/L x min.

4. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της ουσίας στα διαλύματα παρατηρείται μείωση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Σε μικρές συγκεντρώσεις σουλφαμεθοξαζόλης (2,5 mg/L) η σχεδόν ολική (97%) απομάκρυνση του TOC γίνεται σε 20 λεπτά δηλαδή σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Στα 5mg/L σχεδόν ολική απομάκρυνση του TOC (96 %) επιτυγχάνεται στα 60 λεπτά. Ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης από τα 5 mg/L στα 10 mg/L δεν προκαλεί μείωση της απόδοσης αλλά η απομάκρυνση του TOC παρουσιάζει σχεδόν την ίδια συμπεριφορά. Επιτυγχάνεται σχεδόν η

ίδια απομάκρυνση στα 60 λεπτα με απόδοση 96 % για το διάλυμα συγκέντρωσης 5 mg/L και 95 % για το διάλυμα συγκέντρωσης 10 mg/l. O διπλασιασμός της συγκέντρωσης από τα 10 mg/L στα 20 mg/L και στην συνέχεια ο τριπλασιασμός στα 30 mg/L μειώνει ραγδαία την απόδοση της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα με συγκέντρωση 10 mg/L στα 120 λεπτά γίνεται απομάκρυνση 96% ενώ στον αντίστοιχο χρόνο με συγκέντρωση 20 mg/L γίνεται απομάκρυνση 88 % και σε συγκέντρωση 30 mg/L η απομάκρυνση είναι 78%.

5. Παρατηρούμε ότι η γραφική παράσταση - ln C/C_0 συναρτήσει του χρόνου t για τις συγκεντρώσεις 10 , 20 και 30 mg/l είναι σχεδόν ευθεία. Αυτό σημαίνει ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση ακολουθεί **κινητική πρώτης τάξης**

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \text{ δηλαδή } \ln\frac{C_A}{C_0} = kt$$

6. Η απόδοση της διεργασίας είναι καλύτερη σε όξινες συνθήκες (το pH των διαλυμάτων χωρίς καμία παρέμβαση μετρήθηκε 3,6 - 4,2) καθώς σε βασικό περιβάλλον pH = 10 δεν γίνεται καμία απομάκρυνση του TOC και σε ουδέτερο περιβάλλον pH = 7 η απομάκρυνση του TOC γίνεται πολύ πιο αργά και είναι πολύ μικρότερη (στα 120 λεπτά παρατηρείται μείωση στην οργανική ύλη 56% ενώ στον αντίστοιχο χρόνο χωρίς καμία παρέμβαση στο pH του διαλύματος η μείωση είναι 96 %.)

7. Η παροχή οξυγόνου στην πειραματική διάταξη είναι πολύ σημαντική. Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης είναι πιο αργή χωρίς την παροχή οξυγόνου και η απομάκρυνση του TOC είναι πολύ μικρότερη .Στα 120 λεπτά στο πείραμα απουσία οξυγόνου παρατηρείται 76 % απομάκρυνση στην οργανική ουσία ενώ στο αντίστοιχο πείραμα παρουσία οξυγόνου η απομάκρυνση ήταν 96 %.

Συμπερασματικά, σε εργαστηριακή κλίμακα η διεργασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε υδατικά διαλύματα με την φαρμακευτική ουσία σουλφαμεθοξαζόλη έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η μέθοδος αυτή κρίνεται κατάλληλη για μικρές συγκεντρώσεις ,έως 10 mg/Lκαι ευνοείται στις όξινες περιοχές του pH. Η συγκέντρωση του υπό επεξεργασία ύδατος σε TiO_2 πρέπει να είναι της τάξης των 500 mg/L . Η παροχή οξυγόνου θεωρείται απαραίτητη για την αποτελεσματική της εφαρμογή. Η αλλαγή κλίμακας της παραπάνω διεργασίας απομάκρυνσης χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

Βιβλιογραφία

1) Mills A.Stephen Le Hunte, **An overview of semiconductor photocatalysis**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997)1-35 Elsevier
2) L. Hu, P.M.Flanders, P.L.Miller T.J.Strathman ,**Oxidation of sulfamethoxole and related antimicrobial agents by TiO_2 photocatalysis** ,Water research 41 (2007) 2612-2676 Elsevier
3) M.N. Abellan, B.Bayarri, J Gimenez ,J Costa, **Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO_2**, Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 233-241
4) W.Zhou, D.E.Moore ,**Photochemical decomposition of sulfamethoxazole** International Journal of Pharmaceutics 110(1994) 55-63
5) W.Baran, J.Sochacha, W.Wardas **Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions** Chemosphere 65 (2006) 1295-1299
6) W.Bahnemann, M.Muneer, M.M Haque **Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions**, Catalysis Today 124 (2007) 133-148
7) C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A Parsons, I. Poulios ,D. Mantzavinos **Perspective Advanced oxidation processes for water treatment :advances and trends for R&D** Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83:769-776 (2008)
8) A.Bojinova, R.Kralchevska, I.Poulios, C.Dushkin, **Anatase/Rutile TiO_2 composites:Influence of the mixture ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry Materials** Chemistry and Physics 106(2007)187-192
9) M.N Abellan, R.Dillert ,J.Gimenez, D.Bahnemann **Evaluation of two types of TiO_2- based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension** , Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 202 (2009) 164-171

10) F.J.Beltran, A. Aguinaco, J. F.Garcia-Araya, A. Oropesa **Ozone and phoτocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water**, Water research 42 (2008) 3799-3808

11) Π. Δρύλλια, Διδακτορική διατριβή **Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά τη διαθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος ,**Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών

12) Τσίμας Μ., Μεταπτυχιακή διατριβή, **Ταυτόχρονη Επεξεργασία As(III) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης**, Χανιά 2007

13) Δρόσου Α. ,Προπτυχιακή Διατριβή ,**Φωτοκαταλυτική απολύμανση παρουσία διοξειδίου του τιτανίου και υπεροξικού οξέος,** Χανια 2007

14) Πούλιος Ι ,Ερευνα, Προχωρημένες **Οξειδωτικές Μεθοδοι Αντιρρύπανσης**, http:/web.auth.gr/aop/research.html

15) Hartig, C., Storm, T. and Jekel, M **Detection and identification of sulfanamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry**, Chromatogr. A 854 (1999) 163-173

16) Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K.L **Occurrence of antibiotics in the aquatic environment**, The Science of the Total Environment 225 (1999) 109-118

17) Jorgensen, S.E. and Halling-Sorensen, B. **Drugs in the environment**, Chemosphere 40 (2000) 691-699

18) Larsson, D.G.J., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, A.H. Olsson, P.-E., and Forlin, L. **Ethynyloestadiol-an undesired fish contraceptive?** Aquatic Toxicology 45 (1999) 91-97

19) Laville N, Ait-Aissa S, Gomez E, Casellas C, Porcher JM, **Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes,** Toxicology 196 (2004) 41-55

20) Lindsey, M.E., Meyer, M. and Thurman, E.M. **Analysis of trace levels of sulfanamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry**. Anal. Chem. 73 (2001) 4640-4646

21) Petersen, A., Andersen, J., Kaewmak, T., Somsiri, T., and Dalsgaard, A. **Impact of Integrated Fish Farming on Antimicrobial Resistance in a Pond Environment ,** Applied and Environmental Microbiology 68(12) (2002) 6036–6042

22) Richardson, M.L. and Bowron, J.M. **The fate of Pharmaceuticals chemicals in the aquatic environment-A Review**, J. Pharm. Pharmacol. 37 (1985) 1-12

23) Andreozzi R., Raffaele M. and Nicklas P**Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment** . (2003) *Chemosphere* **50** 1319- 1330

24) Al-Ahmad, A., Daschner, F. D. and Ku¨mmerer K. **Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and inhibition of Waste Water Bacteria**. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 37 (1999) 158–163

25) Heberer, T. **Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent research data**, *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5-17

26) Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C. and Jorgensen, S.E. **Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceuticals in the Environment- A Review.** *Chemosphere* 36(2) (1998) 357-393

27) Reinthaler, F.F., Posch, J., Feierl, G., Wust, G., Haas, D., Ruckenbauer, G., Mascher, F. and Marth, E. **Antibiotic resistance of E. coli in sewage and sludge**, *Water Research* 37 (2003) 1685–1690

28) Kim, N.Yamashita, H. Tanaka **Performance of UV and UV/H2O2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan,** (2009) Journal of Hazardous Materials

- *www.oikologio.gr/content/view/1737/2/*
- www.rxlist.com
- www.medicinenet.com

Παράρτημα

- **Πίνακες πειραματικών μετρήσεων**

Α. Επιλογή Καταλύτη

‘Ογκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L , συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη 250 mg/L ,pH 3,6- 4,2

Καταλύτης Degussa P-25

	SMX 2		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,76	0,00	
0	4,89	0,00	
5	4,89	0,00	
10	3,22	34,14	
15	3,22	34,14	
20	2,40	50,80	
30	1,66	66,05	
45	1,16	76,18	
60	0,54	89,02	
90	0,36	92,54	
120	0,19	96,06	

	SMX 2A		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,96	0,00	
0	5,30	0,00	
5	4,25	19,81	
10	3,77	28,80	
15	3,07	41,96	
20	2,65	49,94	
30	1,77	66,60	
45	1,19	77,55	
60	0,69	86,94	
90	0,34	93,61	
120	0,32	93,93	

	SMX 2B		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,53	0,00	
0	5,02	0,00	
5	4,56	9,18	
10	4,26	15,13	
15	3,75	25,39	
20	3,32	33,96	
30	2,95	41,22	
45	2,06	58,98	
60	1,57	68,68	
90	1,20	76,21	
120	0,87	82,64	

	SMX 2Γ	
Time, min	**TOC, ppm**	**%TOC reduction**
initial	4,43	0,00
0	4,80	0,00
5	4,31	10,20
10	3,76	21,65
15	3,28	31,71
20	2,93	38,93
30	2,19	54,39
45	1,57	67,21
60	1,21	74,71
90	1,15	76,03
120	0,81	83,08

	SMX 2Δ			**SMX 2E**	
Time, min	**TOC, ppm**	**%TOC reduction**	**Time, min**	**TOC, ppm**	**%TOC reduction**
initial	4,61	0,00	initial	5,07	85,15
0	5,02	0,00	0	5,15	89,85
5	3,79	24,53	5	4,04	92,05
10	3,74	25,61	10	3,54	93,02
15	3,36	33,10	15	2,93	94,23
20	2,18	56,59	20	2,58	94,92
30	1,67	66,81	30	1,92	96,22
45	1,66	66,89	45	1,28	97,47
60	1,18	76,56	60	0,88	98,26
90	0,37	92,67	90	0,48	99,06
120	0,46	90,93	120	0,53	98,96

Time, min	Average TOC reduction (%)	STDEV
0	0,00	0,00
5	14,22	9,34
10	26,09	6,91
15	34,90	6,66
20	46,70	8,47
30	59,63	10,17
45	70,32	7,20
60	79,80	7,82
90	86,97	8,46
120	89,39	5,53

Καταλύτης HOMBIKAT UV-100

	SMX 3		
Time, min	TOC, ppb	% TOC reduction	
initial	5,03	0,00	
0	5,11	0,00	
5	4,49	12,20	
10	4,24	17,08	
15	4,20	17,81	
20	3,87	24,25	
30	3,45	32,55	
45	3,06	40,03	
60	2,56	49,92	
90	1,63	68,01	
120	0,72	85,96	

Καταλύτης Tronox A-K-1

	SMX4		
Time, min	TOC, ppb	% TOC reduction	
initial	5,18	0,00	
0	5,13	0,00	
5	4,73	7,79	
10	4,70	8,44	
15	4,51	12,12	
20	4,36	15,01	
30	4,30	16,17	
45	3,72	27,39	
60	3,51	31,56	
90	3,02	41,03	
120	2,54	50,52	

Καταλύτης Aldrich Anatase

	SMX 5		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	5,80	0,00	
0	5,71	0,00	
5	5,19	9,13	
10	5,14	10,10	
15	5,20	8,95	
20	4,92	13,94	
30	4,82	15,69	
45	4,53	20,71	
60	4,08	28,59	
90	3,26	42,94	
120	2,50	56,33	

Καταλύτης Millenium PC500

	SMX 6		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	5,53	0,00	
0	5,64	0,00	
5	5,38	4,73	
10	5,30	6,14	
15	5,36	5,07	
20	5,24	7,17	
30	4,84	14,32	
45	4,76	15,63	
60	4,68	17,17	
90	3,94	30,22	
120	3,55	37,08	

Καταλύτης Millenium PC-100
Καταλύτης Millenium PC-50

	SMX 7		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	6,66	0,00	
0	6,66	0,00	
5	5,74	13,84	
10	5,49	17,52	
15	6,54	1,83	
20	5,66	15,07	
30	5,01	24,78	
45	5,02	24,56	
60	4,23	36,45	
90	4,74	28,80	
120	3,50	47,44	

	SMX8		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,40	0,00	
0	4,56	0,00	
5	4,38	3,97	
10	4,05	11,12	
15	4,02	11,90	
20	3,76	17,60	
30	3,38	25,92	
45	3,06	32,85	
60	2,60	43,02	
90	1,93	57,62	
120	1,61	64,63	

Καταλύτης Millenium PC-105

	SMX9		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,45	0,00	
0	4,51	0,00	
5	4,36	3,33	
10	3,98	11,83	
15	3,90	13,55	
20	3,68	18,46	
30	3,28	27,33	
45	3,02	33,04	
60	2,72	39,73	
90	2,08	53,89	
120	1,68	62,79	

Καταλύτης Tronox TR-HP-2

	SMX10		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,74	0,00	
0	4,88	0,00	
10	4,96	-1,65	
20	4,75	2,61	
30	4,75	2,66	
45	4,88	0,06	
60	4,84	0,82	
90	4,60	5,65	
120	4,57	6,30	

Καταλύτης Tronox TR

	SMX 11		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,64	0,00	
0	4,88	0,00	
10	5,09	-4,35	
20	5,09	-4,30	
30	5,01	-2,75	
45	4,97	-1,87	
60	5,09	-4,22	

90	0,83	82,90	
120	5,27	-7,95	

Β. Βέλτιστη Συγκέντρωση Καταλύτη

Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L , συγκέντρωση 10 mg/L, pH 3,6- 4,2

Degussa P-25 500 mg/L

	SMX 12		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	5,24	0,00	
0	5,24	0,00	
5	3,92	25,25	
10	3,25	38,04	
15	2,53	51,73	
20	2,08	60,35	
30	1,36	74,03	
45	0,70	86,63	
60	0,42	91,91	

	SMX12A		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	4,57	0,00	
0	4,91	0,00	
5	3,45	29,71	
10	2,75	44,02	
15	2,19	55,38	
20	1,77	64,02	
30	1,13	76,91	
45	0,62	87,46	
60	0,34	93,10	

Degussa P-25 750 mg/L

	SMX 13		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	4,83	0,00	
0	4,49	0,00	
5	3,41	24,11	
10	2,79	37,94	
15	2,23	50,33	
20	1,65	63,17	
30	1,08	75,88	
45	0,55	87,79	
60	0,31	93,00	
90	0,15	96,62	
120	0,12	97,42	

	SMX13A		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	4,88	0,00	
0	4,73	0,00	
5	3,64	23,10	
10	2,80	40,87	
15	2,28	51,72	
20	1,81	61,67	
30	1,17	75,24	
45	0,83	82,47	
60	0,61	87,04	
90	0,46	90,31	
120	0,34	92,78	

Degussa P-25 1000 mg/L

	SMX 14		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	5,03	0,00	
0	5,15	0,00	
5	3,84	25,30	
10	2,93	42,98	
15	2,41	53,19	
20	2,07	59,73	
30	1,29	74,89	
45	0,72	85,92	
60	0,33	93,52	
90	0,26	94,97	

	SMX14A		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,76	0,00	
0	4,49	0,00	
5	3,38	24,73	
10	2,64	41,20	
15	2,17	51,69	
20	1,76	60,78	
30	1,09	75,67	
45	0,56	87,63	
60	0,40	91,02	
90	0,15	96,60	

Degussa P-25 100 mg/L

	SMX 15		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	5,18	0,00	
0	4,93	0,00	
5	4,70	4,69	
10	4,07	17,37	
15	3,60	27,02	
20	3,34	32,30	
30	2,82	42,70	
45	2,29	53,54	
60	1,87	61,96	
90	1,15	76,68	
120	0,84	82,88	

	SMX15A	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	4,28	0,00
0	4,45	0,00
5	3,82	14,26
10	3,44	22,73
15	2,99	32,77
20	2,71	39,12
30	2,19	50,72
45	1,57	64,65
60	1,19	73,32
90	0,70	84,27
120	0,45	89,94

	SMX15B	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	4,43	0,00
0	4,39	0,00
5	3,93	10,49
10	3,75	14,71
15	3,27	25,62
20	3,01	31,43
30	2,56	41,61
45	2,05	53,26
60	1,62	63,20
90	1,17	73,30
120	0,72	83,61

	SMX 12 AVERAGE		SMX 13 AVERAGE		SMX 14 AVERAGE		SMX 15 AVERAGE	
Time, min	Average	STDEV	Average	STDEV	Average	STDEV	Average	STDEV
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	27,48	3,15	23,61	0,71	25,02	0,40	9,81	4,82
10	41,03	4,23	39,41	2,07	42,09	1,26	18,27	4,09
15	53,56	2,59	51,03	0,98	52,44	1,06	28,47	3,79
20	62,19	2,59	62,42	1,06	60,25	0,74	34,28	4,21
30	75,47	2,03	75,56	0,45	75,28	0,55	45,01	4,97
45	87,05	0,58	85,13	3,76	86,77	1,21	57,15	6,50
60	92,51	0,85	90,02	4,22	92,27	1,77	66,16	6,23
90	92,59	0,06	93,47	4,46	95,79	1,15	78,08	5,62
120	95,71	0,34	95,10	3,28	96,95	1,90	85,47	3,88

Γ. Επίδραση Φωτοκατάλυσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων σουλφαμεθοξαζόλης

Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 3,6- 4,2

- **Σουλφαμεθοξαζόλη 5 mg/L**

	SMX 16		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	2,30	0,00	
0	2,75	0,00	
10	1,29	52,93	
15	0,96	65,26	
20	0,43	84,18	
30	0,20	92,79	
45	0,11	96,00	

	SMX16A		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	2,10	0,00	
0	2,18	0,00	
5	1,43	34,42	
10	1,01	53,51	
15	0,63	71,00	
20	0,49	77,73	
30	0,22	89,82	
40	0,18	91,60	
45	0,08	96,42	

	SMX16B		
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction	
initial	2,12	0,00	
0	2,30	0,00	
5	1,38	40,28	
10	0,96	58,48	
15	0,59	74,26	
20	0,43	81,32	
30	0,21	90,70	
40	0,16	92,84	
45	0,24	89,56	

SMX 16 AVERAGE					
Time, min	Average TOC reduction	STDEV	Average TOC ,ppm	C/Co	-lnC/Co
0	0,00	0,00	2,41	1,00	0
5	42,54	9,46	1,37	0,57	0,567823
10	54,98	3,05	1,09	0,45	0,795726
15	70,17	4,56	0,73	0,30	1,199145
20	81,08	3,23	0,45	0,19	1,678066
30	91,10	1,52	0,21	0,09	2,433788
40	92,41	0,70	0,18	0,08	2,583383
45	93,99	3,84	0,14	0,06	2,826306

- **Σουλφαμεθοξαζόλη 2,5 mg/L**

	SMX 17	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	0,99	0,00
0	1,25	0,00
2	0,74	40,42
4	0,58	53,12
6	0,48	61,85
8	0,35	71,66
10	0,26	78,82
15	0,18	85,65
20	0,09	93,07

	SMX17A	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	1,18	0,00
0	1,11	0,00
2	0,60	46,34
4	0,49	55,94
6	0,44	59,99
8	0,25	77,80
10	0,17	84,71
15	0,02	98,56
20	0,01	99,53

	SMX17B	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	1,13	0,00
0	1,25	0,00
2	0,69	44,40
4	0,54	56,31
6	0,43	65,14
8	0,33	73,59
10	0,25	80,13
15	0,12	90,37
20	0,01	99,32

SMX 17 AVERAGE		
Time,min	Average TOC reduction	STDEV
0	0,00	0,00
2	43,72	3,02
4	55,12	1,74
6	62,33	2,61
8	74,35	3,14
10	81,22	3,10
15	91,53	6,54
20	97,31	3,67

- **Σουλφαμεθοξαζόλη 20 mg/L**

	SMX 18	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	8,07	0,00
0	8,91	0,00
5	7,77	12,73
10	7,12	20,05
15	5,98	32,84
20	5,62	36,92
30	4,92	44,74
45	2,96	66,82
60	2,28	74,39

	SMX18A	
Time, min	TOC, ppm	% TOC reduction
initial	8,92	0,00
0	8,77	0,00
5	8,11	7,53
10	7,21	17,85
15	6,77	22,81
20	6,29	28,33
30	5,55	36,70
45	4,66	46,88
60	3,24	63,11
90	1,90	78,31
120	1,25	85,73

90	1,34	84,97	
120	0,84	90,62	

SMX 18 AVERAGE					
Time	**Average TOC reduction(%)**	**STDV**	**Average TOC (ppm)**	**C/Co**	**-lnC/Co**
0	0,00	0,00	8,84	1,00	0
5	10,13	3,68	7,94	0,90	0,107002
10	18,95	1,56	7,16	0,81	0,210176
15	27,82	7,09	6,38	0,72	0,32658
20	32,63	6,07	5,95	0,67	0,395385
30	40,72	5,69	5,24	0,59	0,523462
45	56,85	14,09	3,81	0,43	0,842258
60	68,75	7,97	2,76	0,31	1,164526
90	81,64	4,71	1,62	0,18	1,696532
120	88,18	3,46	1,04	0,12	2,136571

- **Σουλφαμεθοξαζόλη 30 mg/L**

	SMX 19		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	12,81	0,00	
0	11,89	0,00	
5	11,12	6,48	
10	10,49	11,84	
15	10,02	15,77	
20	9,47	20,38	
30	9,04	24,00	
45	7,00	41,13	
60	5,76	51,54	
90	4,16	65,03	
120	2,51	78,87	
150	1,95	83,63	

	SMX19A		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	12,39	0,00	
0	12,36	0,00	
5	11,51	6,91	
10	11,06	10,56	
15	10,40	15,89	
20	10,08	18,45	
30	9,12	26,21	
45	7,61	38,42	
60	6,37	48,47	
90	3,88	68,64	
120	2,83	77,12	
150	2,14	82,68	

SMX 19 AVERAGE					
Time, min	**Average TOC reduction**	**STDEV**	**Average TOC, ppm**	**C/Co**	**-lnC/Co**
0	0,00	0,00	12,13	1,00	0
5	6,70	0,30	11,31	0,93	0,069389
10	11,20	0,91	10,77	0,89	0,118607
15	15,83	0,08	10,21	0,84	0,172369

20	19,42	1,37	9,78	0,81	0,215633
30	25,10	1,57	9,08	0,75	0,289363
45	39,77	1,92	7,31	0,60	0,506646
60	50,00	2,17	6,07	0,50	0,692644
90	66,83	2,55	4,02	0,33	1,104633
120	78,00	1,24	2,67	0,22	1,513151
150	83,16	0,67	2,04	0,17	1,780622

Δ. Πείραμα Απουσία Οξυγόνου

Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L , συγκέντρωση 10 mg/L,
pH 3,6- 4,2 καταλύτης Degussa P-25 συγκέντρωση 500 mg/L,χωρίς παροχή οξυγόνου

	SMX 20		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,34	0,00	
0	4,44	0,00	
5	3,70	16,65	
10	3,31	25,52	
15	3,08	30,64	
20	2,75	38,06	
30	2,65	40,32	
45	2,13	52,00	
60	1,92	56,65	
90	1,30	70,71	
120	1,06	76,09	
150	0,95	78,58	

Ε. pH

Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L,συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L

- **pH = 7**

	SMX21A		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	4,43	0,00	
0	6,31	0,00	
5	5,88	6,88	
10	5,56	11,97	
15	5,21	17,48	
20	4,78	24,27	
30	4,52	28,34	
45	3,47	45,01	
60	3,00	52,42	
90	2,70	57,26	
120	2,61	58,71	

	SMX21B		
Time, min	**TOC, ppm**	**% TOC reduction**	
initial	3,62	0,00	
0	6,12	0,00	
5	5,37	12,22	
10	5,30	13,38	
15	4,64	24,17	
20	4,49	26,52	
30	3,78	38,24	
45	2,94	51,86	
60	2,59	57,57	
90	2,59	57,62	
120	2,40	60,72	

Time, min	**Average TOC reduction %**	**STDV**
initial	0	0
0	0	0
5	9,55	3,78
10	12,68	1,00
15	20,82	4,73
20	25,40	1,59
30	33,29	7,00
45	48,43	4,85
60	55,00	3,64
90	57,44	0,26
120	59,72	1,42

Διακύμανση pH

	SMX 21A	**SMX 21B**	**SMX22**	**SMX 22A**	**SMX 22B**			
Time, min	**PH**							
initial	3,77	3,81	3,78	3,67	3,72	(πριν την προσθήκη NaOH)		
0	6,99	7,09	10,01	9,99	9,98	(μετά την προσθήκη NaOH)		
10	7,38	6,71	10,12	9,92	10,6			

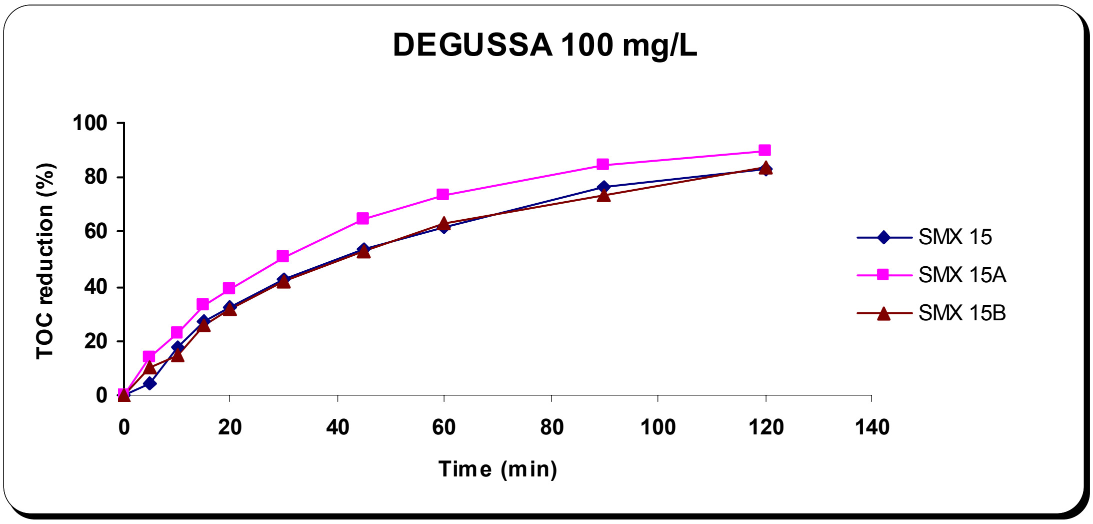
20	6,94	6,71	9,87	9,96	10,47			
30	7,09	6,85	10,07	10,71	10,22			
40	7,14	6,82	9,8	10,14	10,14			
50	7,15	6,87	9,69	10,58	10,05			
60	7,25	7,22	10,83	10,35	9,94			
70	7,25	7,44	10,75	10,56	9,98			
80	6,86	7,68	10,83	10,55	9,96			
90	7,12	7,85	10,88	10,55	9,86			
100	7,15	7,71	10,78	10,62	9,94			
110	7,25	7,69	10,81	10,53	9,71			
120	7,32	7,35	10,71	10,54	9,83			

- **Διαγράμματα**

1. Βέλτιστη Συγκέντρωση Καταλύτη

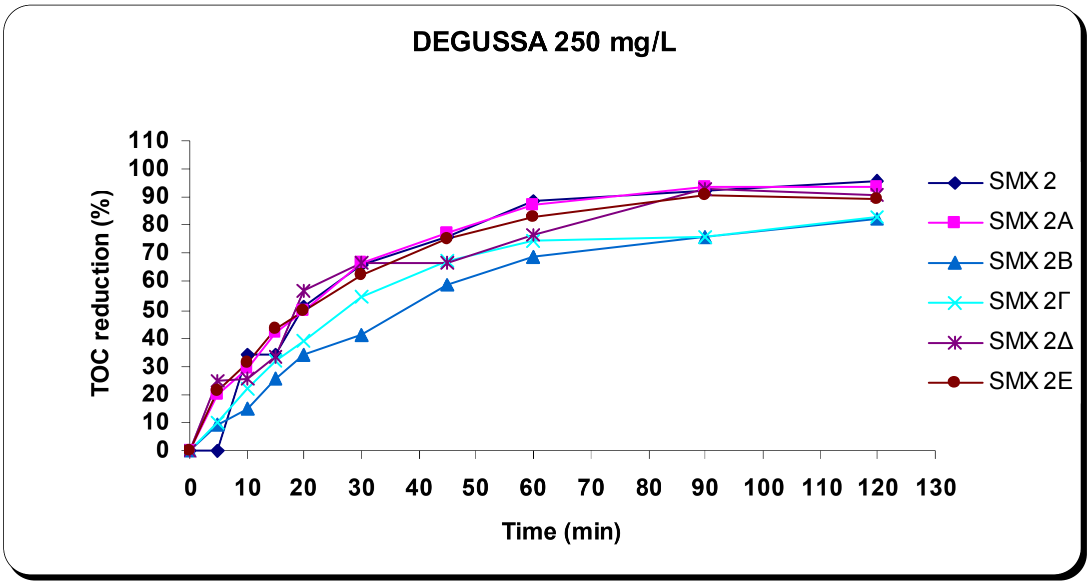
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L,συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 100 mg/L, pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



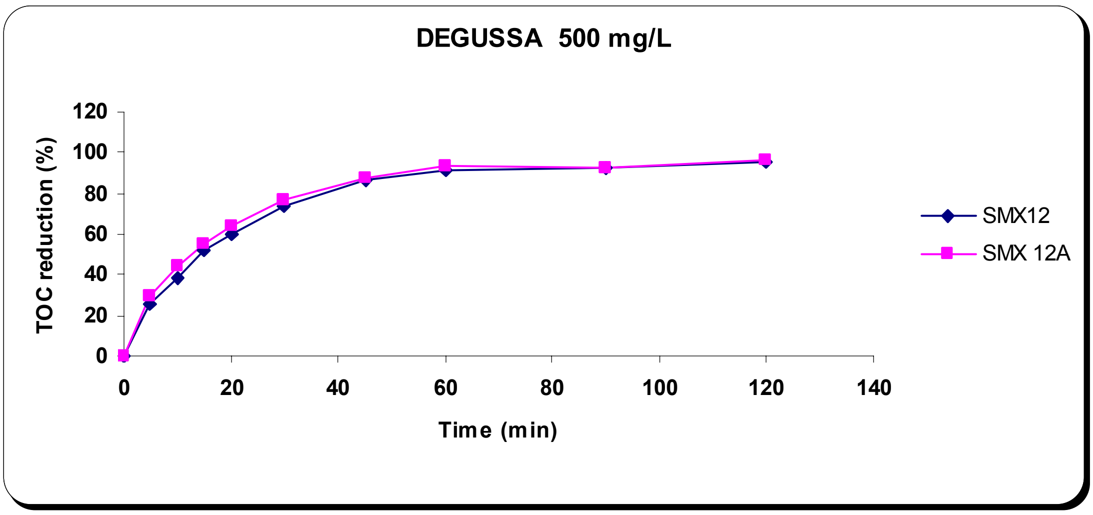
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L,συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 250 mg/L, pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



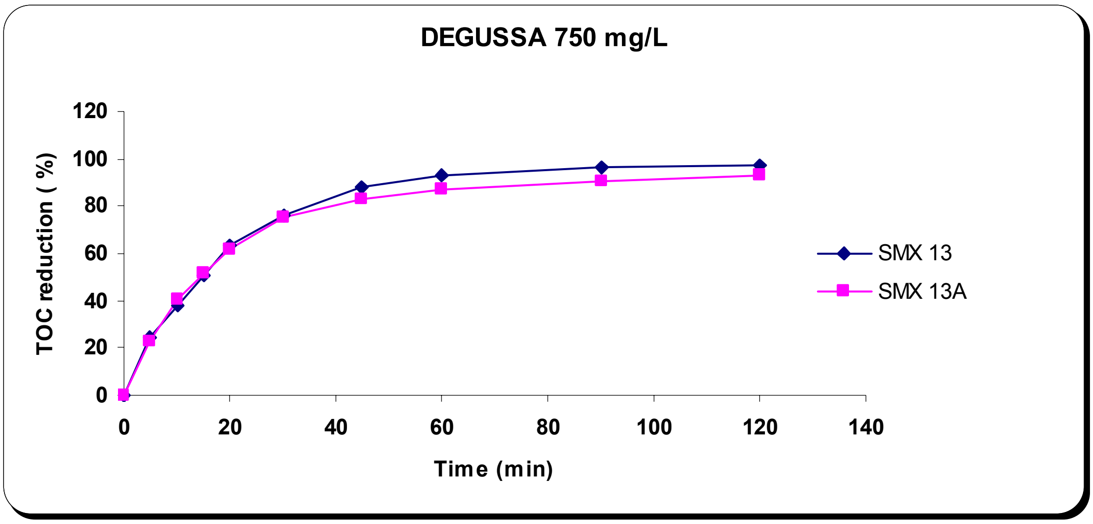
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L,συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L, pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



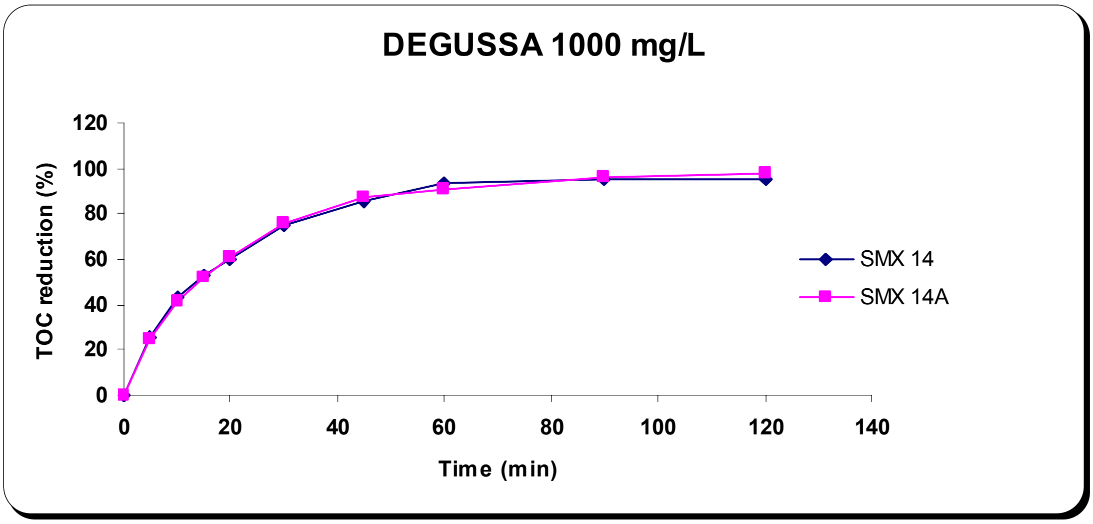
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L,συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 750 mg/L, pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L,συγκέντρωση 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 1000 mg/L, pH 3,6- 4,2

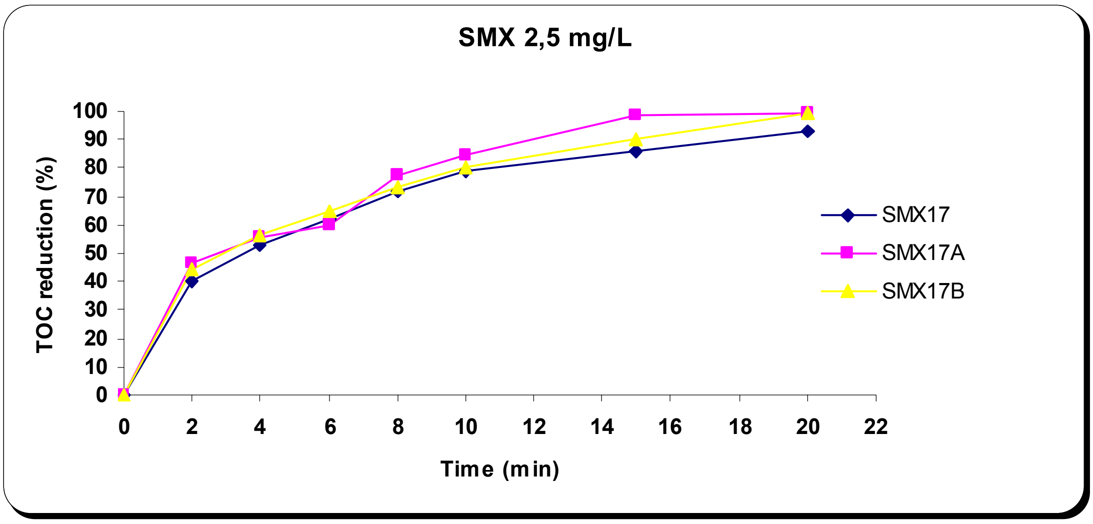
Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



2. Επίδραση Φωτοκατάλυσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων σουλφαμεθοξαζόλης

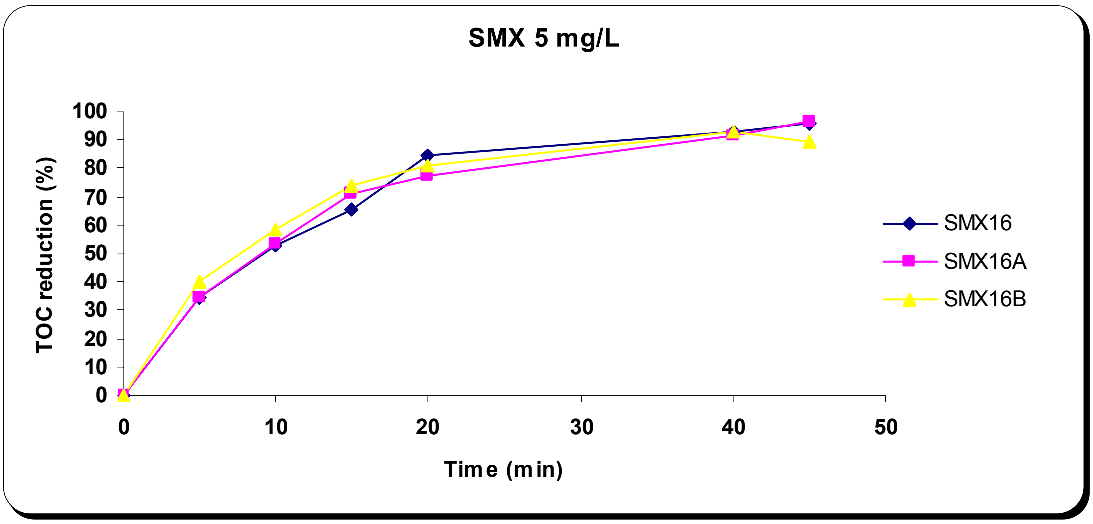
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση 2,5 mg/L συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



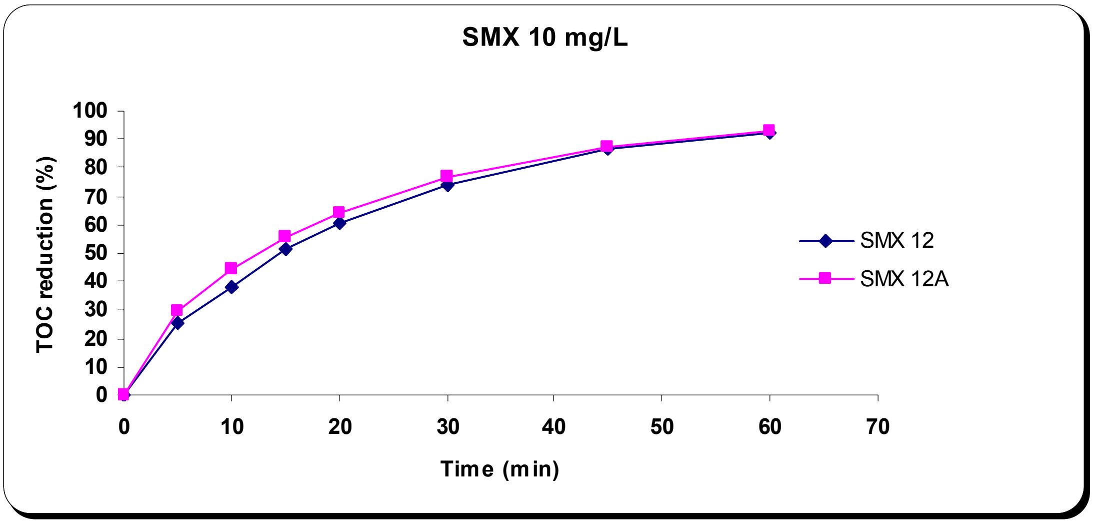
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση 5 mg/L συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



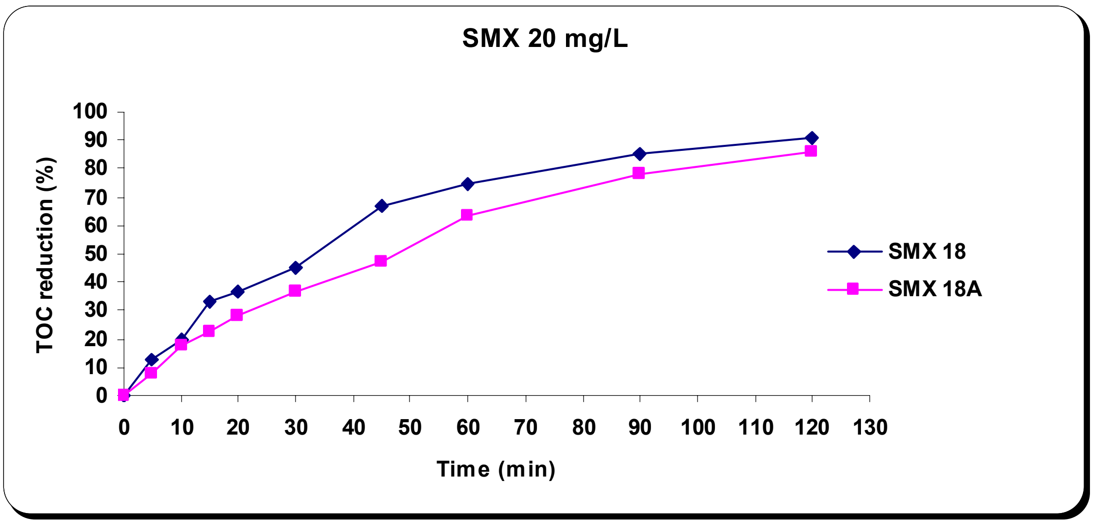
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση 10 mg/L συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



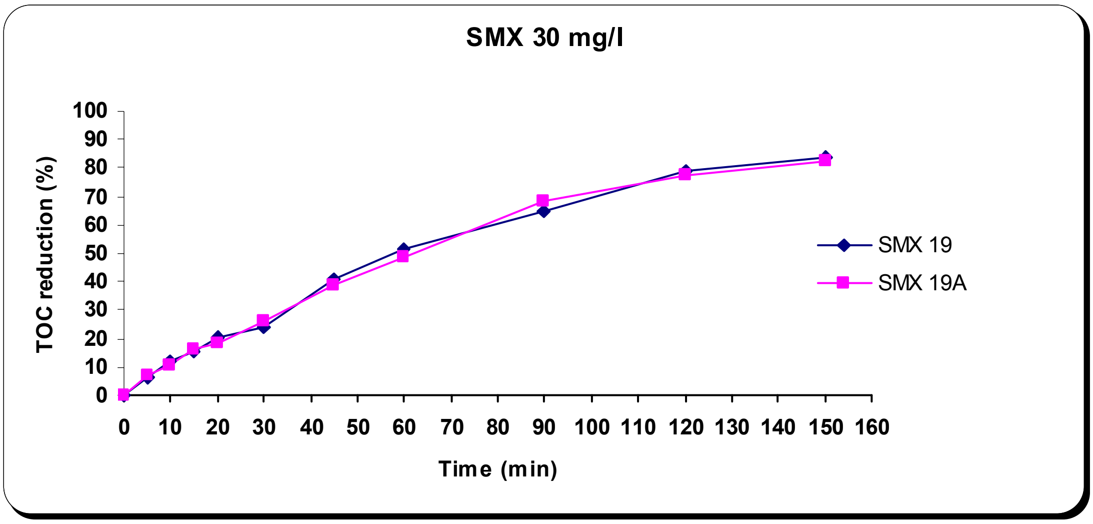
Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση 20 mg/L συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση 30 mg/L συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 3,6- 4,2

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων:



3. pH

Όγκος διαλύματος σουλφαμεθοξαζόλης 350 mg/L ,συγκέντρωση 10 mg/L συγκέντρωση καταλύτη Degussa P-25 500 mg/L ,pH 7

Διάγραμμα επαναληπτικών πειραμάτων: