ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΣΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΒΙΟΤΙΚΟΥ ΣΟΥΛΦΑΜΕΘΟΞΑΖΟΛΙΟ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΣΥΝΤΑΞΗ: ΔΡΟΥΤΣΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΑΝΙΑ, 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ & ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική διατριβή με θέμα «Φωτοκαταλυτική διάσπαση του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικά διαλύματα» εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Περιβαλλοντικής οργανικής χημείας-Μικρορύπανσης», του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης, για την υπόδειξη του θέματος και την άριστη συνεργασία μας καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον Καθηγητή Διονύσιο Μαντζαβίνο και προς τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, η βοήθεια της Κατερίνας Δρόσου και η συμμετοχή της στην διεκπεραίωση της εργασίας ήταν πολύτιμη και για το λόγο αυτό θέλω να την ευχαριστήσω ιδιαιτέρως.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω για την στήριξη τους αυτά τα 5 χρόνια, την οικογένεια μου στην οποία άλλωστε αφιερώνεται και αυτή η εργασία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η κατανάλωση των φαρμακευτικών ουσιών συνεχώς αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η απόρριψή τους στο περιβάλλον, καθώς οι μέχρι τώρα επικρατούσες μέθοδοι απολύμανσης αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση των βλαβερών και τοξικών, ή μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών.

Αυτό οδήγησε στην ανάγκη αναζήτησης καινοτόμων μεθόδων, αποτελεσματικότερων και συγχρόνως φιλικών στο περιβάλλον. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs, Advanced Oxidation Processes) έχουν εφαρμοστεί την τελευταία δεκαετία στο τομέα της επεξεργασίας του νερού και υγρών αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών με επιτυχή αποτελέσματα.

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την διάσπαση του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλιο (SMX) χρησιμοποιώντας μια από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, την φωτοκατάλυση, υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβόληση. Για την διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί καταλύτες TiO_2, εμπορικοί καταλύτες TiO_2 οι οποίοι είχαν προσμίξεις άνθρακα ($C\text{-}TiO_2$), καθώς και εργαστηριακοί καταλύτες TiO_2-RGO, οι οποίοι προέκυψαν από υδροθερμική σύζευξη του εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη P25 με οξείδιο του γραφενίου. Σκοπός των πειραμάτων ήταν η μελέτη όλων των εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών και η επιλογή του βέλτιστου στην διάσπαση του SMX και στη συνέχεια η μελέτη των εργαστηριακών καταλυτών TiO_2-RGO και συγκεκριμένα η μελέτη των παραμέτρων σύνθεσης τόσο της πρώτης ύλης (οξείδιο του γραφένιου, GO) όσο και των παραμέτρων σύνθεσης των καταλυτών TiO_2-RGO.

Οι παράμετροι οι οποίες μελετήθηκαν κατά την διαδικασία σύνθεσης των εργαστηριακών καταλυτών ήταν η επίδραση του χρόνου παραμονής στους υπέρηχους και της ισχύος της συσκευής κατά την προεπεξεργασία του οξειδίου του γραφενίου (GO), ο χρόνος προ-οξείδωσης και οξείδωσης του GO και η επίδραση της επεξεργασίας του GO με NaOH. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας σε GO στον καταλύτη, όπως και η επίδραση του χρόνου, του διαλύτη και της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό είναι αναντικατάστατος παράγοντας της φύσεως, απαραίτητος για την ζωή του ανθρώπου, των φυτών και των ζώων και η σημασία του είναι τεράστια για την διαβίωση του κοινωνικού συνόλου. Είναι η κοινότερη χημική ένωση στη φύση και το συνηθέστερο διαλυτικό μέσο. Καλύπτει τα τρία πέμπτα τις επιφάνειας της Γης και βρίσκεται σε κάθε μορφή ζωής. Οι απλούστεροι οργανισμοί ζουν, αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται σχεδόν αποκλειστικά μέσα στο νερό, ενώ για τους πιο σύνθετους αποτελεί βασικό συστατικό για τον σχηματισμό βιολογικών υγρών. Σήμερα, η έλλειψή του είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει ο άνθρωπος. Σύμφωνα με το Διεθνές Ινστιτούτο για τη Διαχείριση του Νερού (IWMI) ένας στους τρεις ανθρώπους υποφέρει από κάποια μορφή έλλειψης νερού, ενώ 1.500.000 παιδιά πεθαίνουν κάθε χρόνο εξαιτίας αυτού του προβλήματος. Επιπλέον, και ειδικότερα στις ανεπτυγμένες χώρες, τεράστιες ποσότητες νερού ρυπαίνονται εξαιτίας της βιομηχανικής και οικιακής χρήσης. Ο ανθρώπινος παράγοντας ευθύνεται για την έλληψη νερού κατά 98%, επομένως η αποκατάσταση της ποιότητας των λυμάτων είναι απαραίτητη όχι μόνο για την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, αλλά και για την επαναχρησιμοποίηση του νερού αυτού, περιορίζοντας έτσι την κατανάλωση του καθαρού νερού.

Στην κατηγορία των ρυπαντών εντάσσονται και οι φαρμακευτικές ουσίες. (Gonzalez O., 2007). Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει ένας μεγάλος αριθμός μελετών που αφορούν το ποσοστό ύπαρξης των φαρμακευτικών ουσιών στο νερό. Αυτές οι ουσίες εισέρχονται στον κύκλο του νερού είτε ως απόβλητα από βιομηχανίες παραγωγής φαρμάκων, είτε από οικιακή χρήση ή από αγροτική καλλιέργεια. Συνολικά, εκατοντάδες τόνοι φαρμακευτικών ουσιών εκλύονται ετησίως στο περιβάλλον αναλλοίωτες ή ως μεταβολίτες. Είναι αξιοσημείωτο ότι το μεγαλύτερο μέρος των ουσιών αυτών έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από ng/L εώς μg/L. Οι μέχρι τώρα επικρατούσες μέθοδοι επεξεργασίας τους αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση των βλαβερών και τοξικών, ή μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, τα αντιβιοτικά τα οποία καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (Sewage treatment plant, STP) επειδή είναι βιολογικά ενεργά, όχι μόνο δεν μπορούν εύκολα να αποδομηθούν, αλλά και η ευρεία χρήση τους τα τελευταία χρόνια έχει δημιουργήσει πιο επικίνδυνα για τον άνθρωπο βακτήρια. Έτσι, προέκυψε η ανάγκη αναβάθμισης των μεθόδων επεξεργασίας περιλαμβάνοντας περαιτέρω επεξεργασία που βασίζεται στις προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (AOPs, Advanced Oxidation Processes). Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος το οποίο περιέχει την φαρμακευτική ουσία σουλφαμεθοξαζόλη (SMX). 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.

Το αντικείμενο μελέτης στην εργασία αυτή είναι:

1) Η σύνθεση καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου σε σύζευξη με οξείδιο του γραφενίου (TiO_2-GR), σε εργαστηριακή κλίμακα και η σύγκρισή τους με τους εμπορικούς καταλύτες.
2) Η μελέτη της προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη
3) Η επιλογή του καταλύτη με τα βέλτιστα αποτελέσματα στην αποδόμηση του αντιβιοτικού SMX
4) Η μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία, δηλαδή
    - η συγκέντρωση της φαρμακευτικής ουσίας (SMX)
    - το pH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

2.1 Εισαγωγή

Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν μία μεγάλη ομάδα συστατικών που προορίζονται για ιατρική, κτηνιατρική και γεωργική χρήση με σκοπό τη διάγνωση, θεραπεία και πρόληψη ασθενειών. Οι ουσίες αυτές, από τη στιγμή που χορηγούνται στον άνθρωπο και στα ζώα, αποβάλλονται με τα κόπρανα και τα ούρα καταλήγοντας στους υπονόμους ή στους βόθρους, δηλαδή στα αστικά λύματα. Επίσης, συχνά τα αχρησιμοποίητα φάρμακα απορρίπτονται στις αποχετεύσεις των κατοικιών και καταλήγουν ακέραια στα λύματα. Εκτός των φαρμακευτικών ουσιών που χορηγούνται για θεραπευτικούς σκοπούς, υπάρχουν και άλλες ουσίες που έχουν διάφορες ιατρικές χρήσεις (απολυμαντικά, αντισηπτικά, χρωστικές, ακτινογραφικές-σκιαγραφικές ουσίες, διαγνωστικά αντιδραστήρια κτλ), οι οποίες επίσης καταλήγουν στα αστικά λύματα. Πολλά φάρμακα μετά την εφαρμογή τους αποβάλλονται χωρίς να μεταβολιστούν, ενώ ειδικά τα απολυμαντικά είναι εξαιρετικά πολύπλοκα προϊόντα ή μίγματα πολύ δραστικών ουσιών. Και οι δύο αυτές κατηγορίες καταλήγουν μέσω των αποχετεύσεων στα λύματα. Τα αστικά λύματα, είτε επεξεργασμένα (μετά από βιολογικό καθαρισμό), είτε ανεπεξέργαστα συνήθως καταλήγουν στο πλησιέστερο υδάτινο περιβάλλον (ποτάμι, λίμνη, θάλασσα).

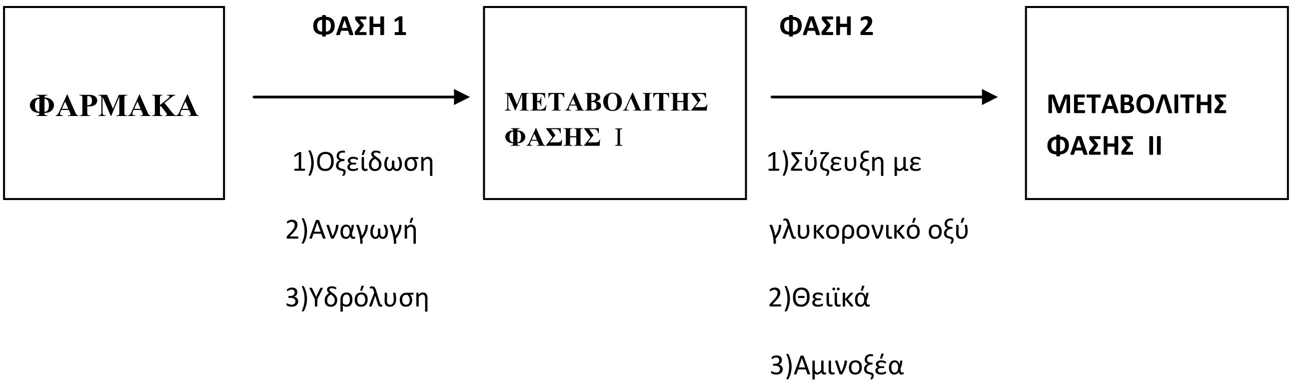
Οι φαρμακευτικές αγωγές, ειδικά οι αυξητικοί παράγοντες που χορηγούνται στα παραγωγικά ζώα, αλλά και στα ψάρια των ιχθυοκαλλιεργειών και τα απολυμαντικά κτηνιατρικής χρήσης (χώρων κτηνοτροφικών μονάδων, σφαγείων κτλ), επίσης καταλήγουν στο περιβάλλον με τα λύματα των εκτροφών και με την κοπριά των ζώων. Από τη στιγμή κατά την οποία ελευθερόνονται στο περιβάλλον, μεταφέρονται και κατανέμονται σε αέρα, νερό, έδαφος ή ιζήματα ανάλογα με την επίδραση μιας σειράς παραγόντων όπως είναι τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Ο βαθμός κατά τον οποίο μια φαρμακευτική ουσία μεταφέρεται μέσα στο περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από την προσροφητική συμπεριφορά της ουσίας στα εδάφη και από το συντελεστή απορροφήσεως νερού-εδάφους, ο οποίος ποικίλει ευρύτατα, ανάλογα με τη φαρμακευτική ουσία. Ειδικότερα, τα φάρμακα που ενδείκνυνται για κτηνιατρική χρήση οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες. Ταυτόχρονα, αποτελέσματα ερευνών δείχνουν πως μπορούν να εμφανιστούν και ποικίλες ανεπιθύμητες δράσεις με δυσμενή αποτελέσματα στο περιβάλλον λόγω της ύπαρξης των φαρμάκων. Τόσο κατά τη βιομηχανική τους παραγωγή όσο και μετά τη χρήση τους, ολοένα και επιβεβαιώνονται οι επιζήμιες και επιβλαβείς επιπτώσεις τους. Γενικά, τα προϊόντα της αποδόμησης, του μεταβολισμού αλλά και ο συνδυασμός τους με άλλες βιολογικές δραστικές ουσίες ενδέχεται να προκαλέσουν απρόβλεπτες περιβαλλοντικές διαταραχές.

Οι φαρμακευτικές ουσίες ανιχνεύθηκαν για πρώτη φορά στο υδάτινο περιβάλλον κατά τη δεκαετία του '70, αλλά οι ερευνητές μόλις πρόσφατα άρχισαν να προσδιορίζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους σε αυτό. Αν και οι συγκεντρώσεις των περισσότερων ουσιών στο περιβάλλον μπορεί να είναι χαμηλές, ωστόσο η συνεχής εναπόθεσή τους μπορεί να αυξήσει τη συγκέντρωσή τους σε μακροπρόθεσμη βάση και να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

Οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον μπορεί να διασπαστούν από τη δράση βιολογικών οργανισμών με αβιοτικές αντιδράσεις, μειώνοντας την ισχύ τους, αλλά δημιουργώντας και κάποια προϊόντα διάσπασης με τοξικότητα παρόμοια με εκείνη της μητρικής ένωσης.

2.2 Μεταβολισμός των φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα μετά την χορήγηση απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται μεταβολικές αντιδράσεις. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προιόντα μέσω της φάσης I ή μέσω της φάσης II (**Σχήμα 2.1**) πριν αποβληθούν από τον οργανισμό και καταλήξουν στο περιβάλλον. Στην φάση I γίνονται συνήθως αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης κατάλληλων ενζύμων και προστίθενται στα μόρια ενεργές ομάδες που ορισμένες φορές οδηγούν σε πιο τοξικές ουσίες από τις αρχικές. Στην φάση ΙΙ πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις, σχηματίζοντας υδροφιλικά προϊόντα (π.χ.προσθήκη καρβοξυ-, αλογονο-, νίτρο- ή αμινο- ομάδων, καθώς και σχηματισμό πεπτιδίων), τα οποία είναι συνήθως ανενεργά. Και στις δύο φάσεις μεταβολισμού αλλάζει η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ότι οι αρχικές ουσίες (Halling-Sorensen et.al.,1998, Daughton and Ternes, 1999). Κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα. (Δρίλια, 2005)



Σχήμα 2.1 Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στην φάση Ι και την φάση ΙΙ (Daughton and Ternes, 1999)

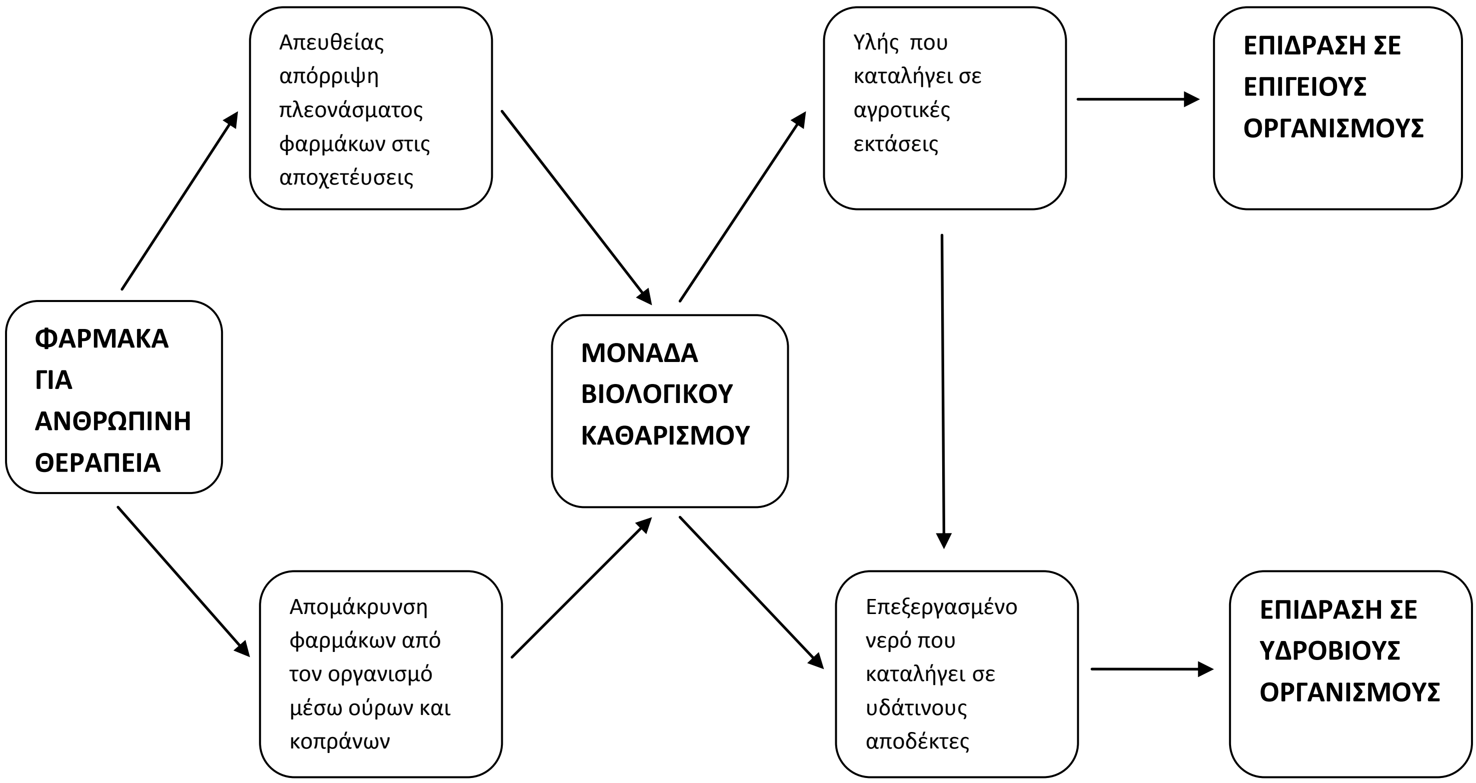
2.3 Διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον και η τύχη τους

Η πιθανή κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών όπως και όλων των άλλων ξενοβιοτικών ουσιών που εισάγονται στο υδατικό περιβάλλον είναι κυρίως :

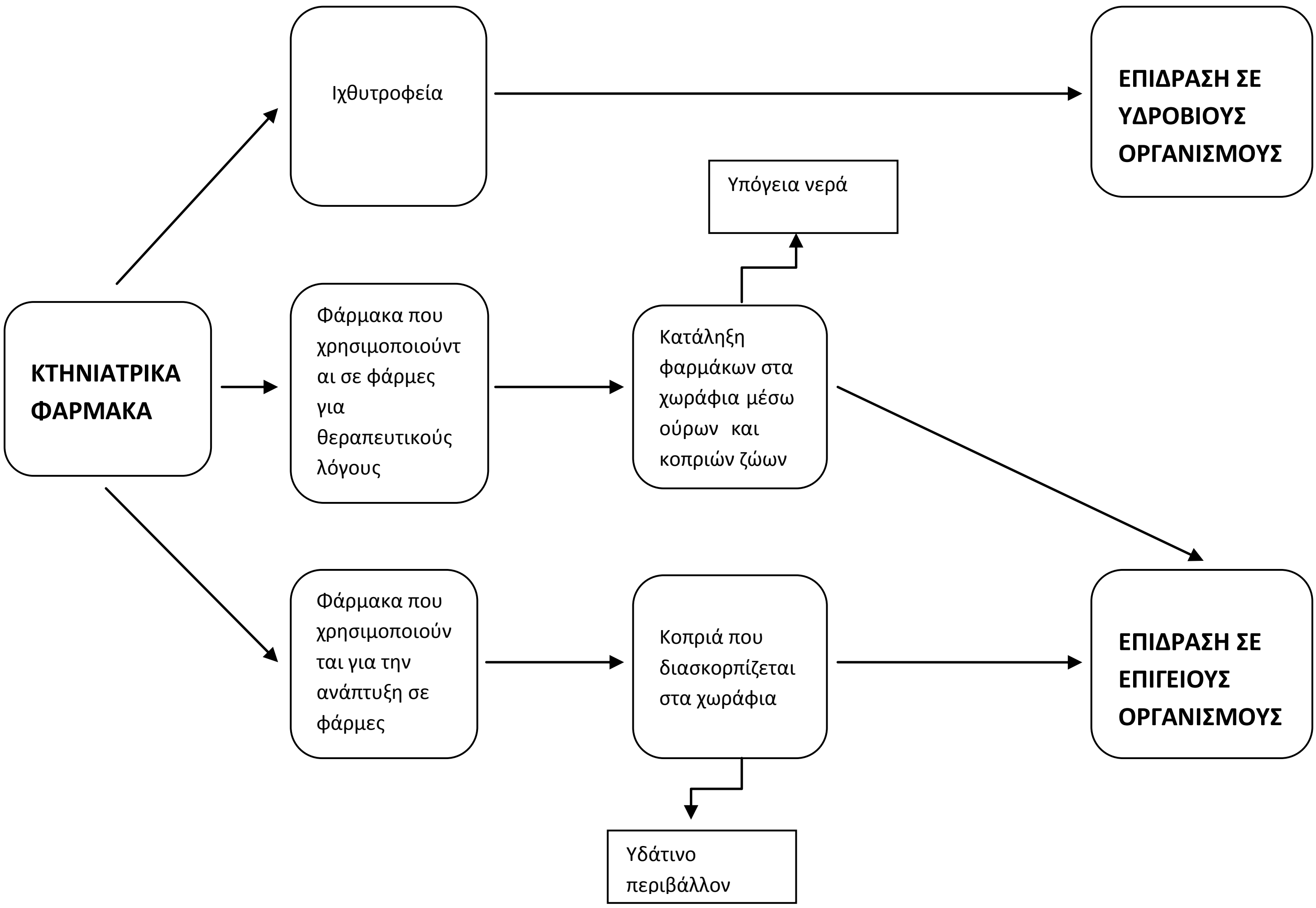
(α) η πλήρης ανοργανοποίηση των συστατικών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό,

(β) τα συστατικά να μην αποδομούνται εύκολα επειδή είναι λιποφιλικά ,μη διασπώμενα ή έχουν περιορισμένη βιοδιασπασιμότητα και εν μέρει παραμένουν στην ενεργό ιλύ (γ) τα συστατικά μεταβολίζονται σε πιο υδροφιλικά μόρια, τα οποία διέρχονται μέσω των μονάδων βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στο επεξεργασμένο νερό (το οποίο είναι επιφανειακό νερό, κυρίως σε ποτάμια). Αυτά τα συστατικά αποτελούν και την μεγαλύτερη απειλή για το περιβάλλον. Φαρμακευτικές ουσίες έχουν ανιχνευτεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, σε πόσιμο νερό, σε νερό ωκεανών, στην ενεργό ιλύ καθώς και στο έδαφος.

Στα (**Σχήμα 2.2**), (**Σχήμα 2.3**) που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία που χρησιμοποιείται για τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον.



Σχήμα 2.2 Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών ιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον



Σχήμα 2.3 Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών κτηνιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον

Εν κατακλείδι, η παρουσία υπολειμμάτων φαρμάκων στο περιβάλλον και στα υδατικά συστήματα, αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, εφόσον αυτά τα συστατικά.

(α) είναι ιδιαιτέρως ανθεκτικά στις βιολογικές επεξεργασίες αποδόμησης και συνήθως διαφεύγουν άθικτα, από τις μονάδες επεξεργασίας,

(β) μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά τοξικά και άλλου είδους προβλήματα στους ανθρώπους και σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και (γ) τέλος εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πιο αποτελεσματικά εργαλεία ανάλυσης για τον ακριβή εντοπισμό τους. (Δρίλια, 2005)

2.4 Πιθανές επιπτώσεις

Τα φάρμακα από τη στιγμή που θα βρεθούν στο περιβάλλον επηρεάζουν τους διάφορους οργανισμούς αλλά και τον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, όπως προαναφέρθηκε οι ουσίες αυτές εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης αλλά και διαρκούς ύπαρξής τους, συνήθως έχουν περισσότερο χρόνιες παρά άμεσες τοξικές επιδράσεις, χωρίς όμως να μηδενίζεται ο τοξικός τους ρόλος. Έτσι, μπορούμε να χωρίσουμε τις επιπτώσεις σε τρεις κατηγορίες:

1η κατηγορία: Αφορά στο ότι τα αντιβιοτικά έχουν μια διαφορετική επίδραση, επειδή τα βακτήρια είναι στόχος τους. Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης ενάντια στην καθιέρωση και στη συντήρηση 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, 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, 2002). Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch, 1999).

Συνεπώς, εμφανίζεται μια κατηγορία επιπτώσεων στον άνθρωπο εξαιτίας των φαρμάκων που παρατηρείται ακόμη και στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις προκαλώντας ανθεκτικότητα στα βακτήρια και απειλώντας έτσι την δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.

2η κατηγορία: Περιλαμβάνει τους αποκαλούμενους ενδοκρινικούς διαταράκτες (endocrine disrupters), δηλαδή χημικές ουσίες που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών. Αυτές οι ουσίες 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, 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, 2000).

3η κατηγορία: Περιλαμβάνει την τοξική επίδραση που είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για όλες τις ξενοβιοτικές ουσίες. Επιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα, όργανα, οργανισμοί, πληθυσμός και οικοσυστήματα.

2.5 Αντιβιοτικές Ουσίες

Τα αντιβιοτικά αποτελούν μία από τις κύριες ομάδες φαρμακευτικών σκευασμάτων. Παρόλο που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες ποσότητες για πολλές δεκαετίες, μέχρι προσφάτως η παρουσία των συστατικών αυτών στο περιβάλλον τύγχανε μικρής προσοχής. Τα τελευταία μόνο χρόνια, η συνεχής εισροή αντιβιοτικών, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης. Ο λόγος είναι προφανής: Τα αντιβιοτικά είναι, λόγω των εγγενών τους ιδιοτήτων στον άνθρωπο, ουσίες βιολογικά ενεργές και συχνά κατασκευασμένες έτσι ώστε να παραμένουν αμετάβλητες κατά τη διέλευσή τους μέσα από το ανθρώπινο σώμα. Δυστυχώς, η σταθερότητα αυτή σημαίνει ότι εξακολουθούν επίσης να υφίστανται και έξω από το ανθρώπινο σώμα με αποτέλεσμα να έχουν περιορισμένη βιοαποδόμηση και δυσμενή δράση στο περιβάλλον.

Ένα αντιβιοτικό με μία ευρύτερη έννοια είναι ένας χημειοθεραπευτικός παράγοντας, ο οποίος εμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών, όπως είναι τα βακτήρια, οι μύκητες ή τα πρωτόζωα. Η έκφραση «χημειοθεραπευτικός» αναφέρεται σε συστατικά που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ασθενειών που «σκοτώνουν» κύτταρα, και πιο συγκεκριμένα, κύτταρα μικροοργανισμών ή καρκινικά κύτταρα. Επίσης, ο όρος «χημειοθεραπευτικός» αναφέρεται και για τα αντιβιοτικά. («αντιβακτηριακή χημειοθεραπεία»).

Αρχικά, ο όρος «αντιβιοτικός» αναφερόταν σε κάθε παράγοντα με βιολογική δράση ενάντια σε ζωντανούς μικροοργανισμούς. Σήμερα, χρησιμοποιείται πια μόνο για συστατικά με αντιβακτηριακή, αντιμυκητιακή και αντιπαρασιτική δραστηριότητα. Ο κλασσικός ορισμός ενός αντιβιοτικού είναι ως ένα συστατικό που παράγεται από έναν μικροοργανισμό, το οποίο αναστέλλει την ανάπτυξη ενός άλλου μικροοργανισμού.

Γενικά, τα αντιβιοτικά χαρακτηρίζονται από την χημική σύσταση τους, όπως είναι τα sulfa φάρμακα (π.χ η σουλφαμεθοφαζόλη) ή από την χημική τροποποίηση συστατικών φυσικής προέλευσης. Επίσης, μπορούν να ομαδοποιηθούν είτε από την χημική τους δομή ή από τον μηχανισμό δράσης τους. Υπάρχει μία ποικιλία χημικών που μπορούν να διαιρεθούν σε υπο-ομάδες όπως είναι οι β-lactams, quinolones, tetracyclines, macrolides, sulphonamides και άλλα.

Σήμερα, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται εκτεταμμένα τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική για την πρόληψη ή την θεραπεία μικροβιακών μολύνσεων. Σύμφωνα με τον Wise (2002) υπολογίζεται ότι η κατανάλωσή τους παγκοσμίως κυμαίνεται μεταξύ 100,000 και 200,000 τόνους ετησίως. Το 1996, περί τους 10,200 τόνους αντιβιοτικών χρησιμοποιήθηκαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση, εκ των οποίων το 50% περίπου χρησιμοποιήθηκε στην κτηνιατρική καθώς και ως «βελτιωτικά» ανάπτυξης. Σύμφωνα με στοιχεία που προέρχονται από την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία της Υγείας των Ζώων (European Federation of Animal Health, 2001), το 1999 υπολογίζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν περίπου 13,216 τόνοι αντιβιοτικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στην Ελβετία, εκ των οποίων το 65% χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, έχει υπολογιστεί ότι το 50% από τους 22,700 μετρικούς τόνους όλων των αντιβιοτικών που χρησιμοποιήθηκαν ετησίως είναι για τους ανθρώπους ενώ το υπόλοιπο 50% για χρήση σε ζώα, γεωργία και υδατοκαλλιέργεια. Μία πιο πρόσφατη αναφορά, υπολογίζει ότι οι παραγωγοί αγροτικών ζώων στις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιούν προσεγγιστικά περί τους 11,200 μετρικούς τόνους αντιμικροβιακά για μη- θεραπευτικούς σκοπούς κατά πρώτο λόγο, για να βελτιώσουν την εκτροφή των βοοειδών, χοίρων και πουλερικών. Για κλινικές χρήσεις υπολογίζεται περίπου στο 10% των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται (Union of Concerned Scientists, 2001). (Kummerer, 2009)

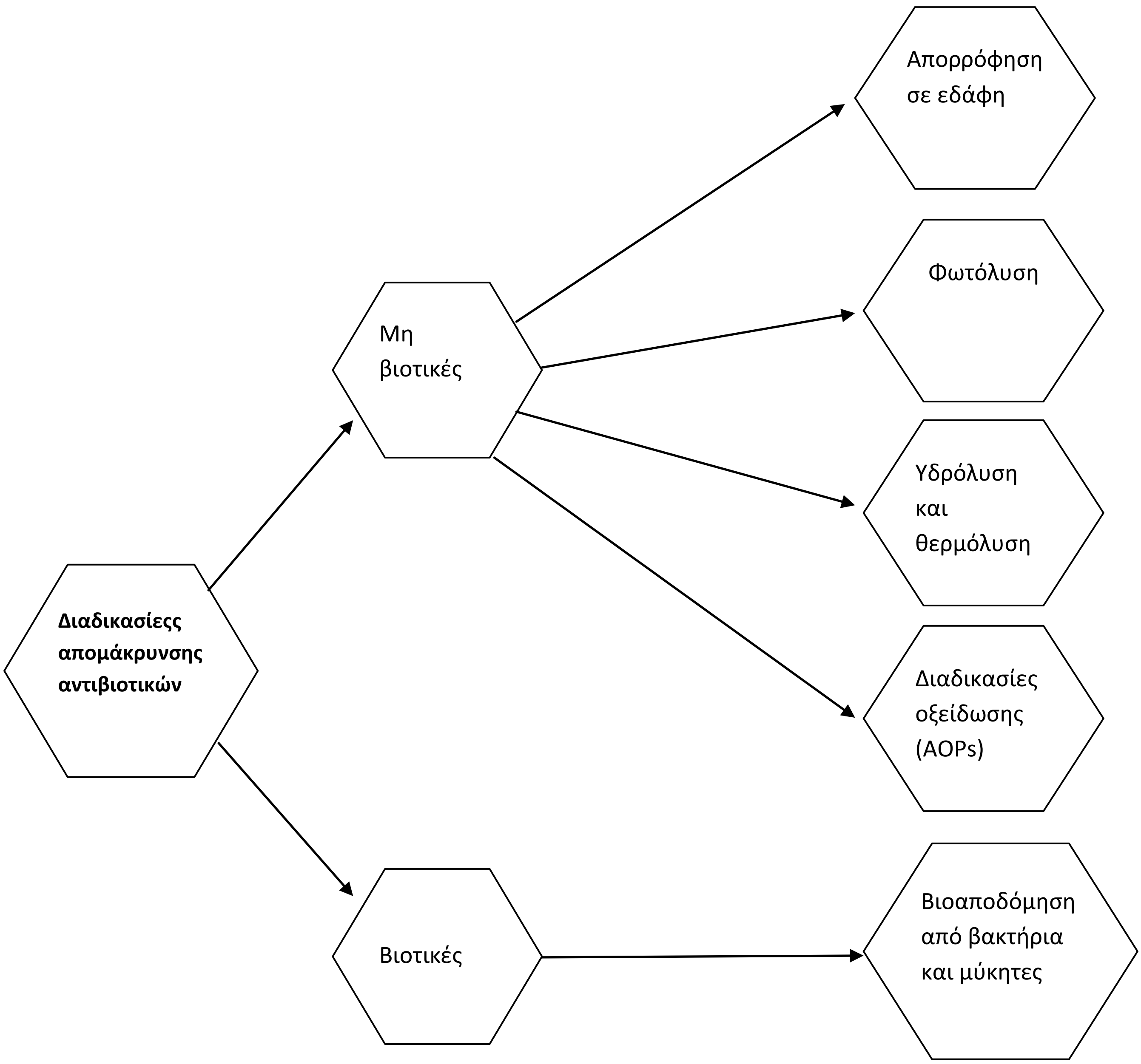
2.6 Μέθοδοι απομάκρυνσης των αντιβιοτικών

Τα αντιβιοτικά μπορούν λιγότερο ή περισσότερο εκτενώς να μεταβολιστούν από τον άνθρωπο και τα ζώα. Μετά την χρήση, τα αντιβιοτικά για ανθρώπινη χρήση ή οι μεταβολίτες τους, αποβάλλονται στις εκροές και φτάνουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (STP) Το μη-μεταβολισμένο κλάσμα αποβάλλεται ως ένα ακόμα ενεργό συστατικό. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι σχεδόν το 70% της καταναλωθείσας ποσότητας αντιβιοτικών στην Γερμανία έχει απορριφθεί στα απόβλητα αναλλοίωτη (μη- μεταβολισμένη).

Ανοργανοποίηση ενός αντιβιοτικού σημαίνει ότι το αρχικό συστατικό ενδιαφέροντος δεν είναι πια ανιχνεύσιμο από συγκεκριμένες μεθόδους ανάλυσης και ότι έχει απομακρυνθεί από την υδατική φάση. Η ανοργανοποίηση του αρχικού αντιβιοτικού αναφέρεται και ως πρωτογενής απαλοιφή (primary elimination).

Μερικές παράμετροι, όπως είναι το DOC και TOC, δίνουν πληροφορίες για την συνολική ανοργανοποίηση. Εάν το συστατικό έχει πλήρως μετατραπεί σε ανόργανα άλατα, τότε έχει πλήρως ανοργανοποιηθεί. Μόνο η μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον βαθμό ανοργανοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αποδόμηση του μορίου, των μεταβολιτών του και την μετατροπή τους σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα άλατα όπως είναι τα νιτρικά, αμμωνιακά, θειικά και φωσφορικά.

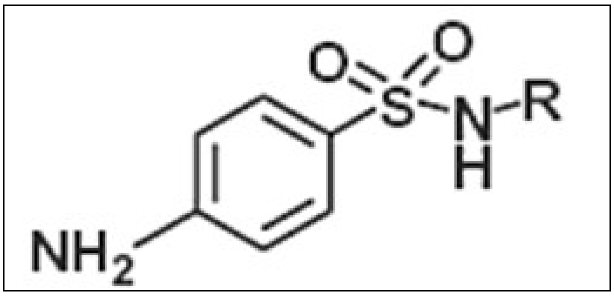
Η ανοργανοποίηση των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι το αποτέλεσμα διαφόρων διαδικασιών. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να είναι βιοτικές (π.χ βιοαποδόμηση από βακτήρια και φούγκι) καθώς και μη-βιοτικές όπως είναι η απορρόφηση σε εδάφη, η υδρόλυση, η φωτόλυση και η οξείδωση.(Kummerer, 2009)



Σχήμα 2.4 Διαδικασίες απομάκρυνσης αντιβιοτικών από το περιβάλλον

2.7 Σουλφίδια

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1940, τα σουλφίδια εχουν εφαρμοστεί στην ιατρική και την κτηνιατρική ως αντιβιοτικά με αντιβακτηριακή χρήση και αποτελούν σημαντικούς βακτηριαστατικούς παράγοντες. Η γενική τους δομή παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2.5** παρακάτω:

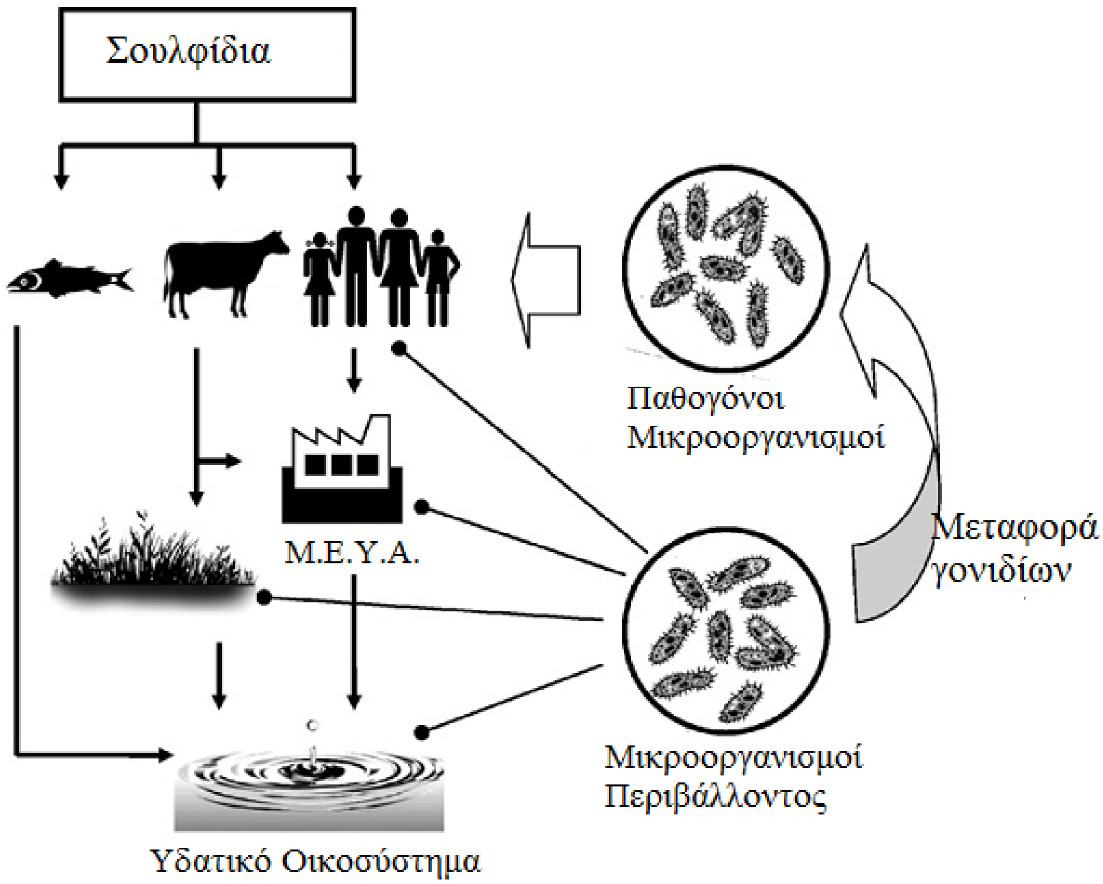


Σχήμα 2.5 Γενική Δομή των σουλφιδίων

Στην περίπτωση της ιατρικής χρησιμοποιούνται κυρίως στην αντιμετώπιση ασθενειών της ουροδόχου κύστης (Abellan MN, 2007). Είναι συνθετικοί αντιμικροβιακοί παράγοντες που παράγονται από το σουλφανιλικό οξύ. Στα βακτήρια, τα σουλφίδια αναστέλλουν την σύνθεση του φολικού οξέος με ταυτόχρονη παρεμπόδιση του ενζύμου dihydropteroate συνθετάση. Παράγωγα σουλφιδίων έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως ουσίες με αντιπρωτοζωική δράση και ως ζιζανιοκτόνα, ενώ ενώσεις σουλφοναμίδων με άργυρο (Ag+) και ψευδάργυρο (Zn2+) έχουν χρησιμοποιηθεί ως αντι-μυκητιακά. Ακόμα, συχνά χρησιμοποιούνται σε πιο σύνθετα φάρμακα με trimethoprim (TMP).

2.8 Τα σουλφίδια στο περιβάλλον

Η πορειά των σουλφιδίων στο περιβάλλον φαίνεται στο **Σχήμα 2.6** παρακάτω:

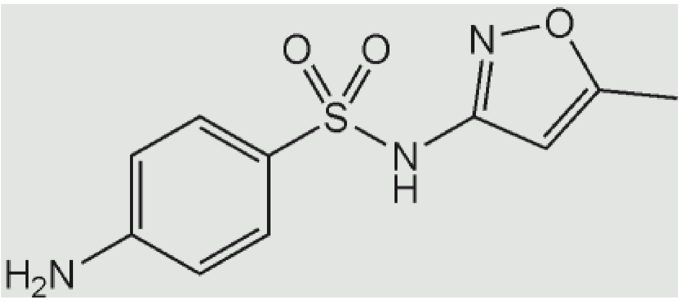


Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και τύχης των σουλφιδίων στο περιβάλλον. (Wojciech Barana, 2011)

Τα σουλφίδια εκκρίνονται από το ανθρώπινο σώμα και τους ζωικούς οργανισμούς εν μέρει μη-μεταβολισμένα, αλλά επίσης και ως βιο-μετασχηματισμένα προϊόντα. Επίσης, ληγμένα και μη χρησιμοποιημένα φάρμακα που περιέχουν σουλφίδια εισάγονται στα λύματα από τα νοικοκυριά. Εξαιτίας αυτών των γεγονότων, ίχνη σουλφιδίων έχουν βρεθεί σχεδόν σε όλα τα είδη επιφανειακών υδάτων. Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνες που έχουν γίνει σε Αμερική και Γαλλία, σουλφίδια εντοπίστηκαν στο 27% των ποταμών των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής και σε όλα σχεδόν τα επιφανειακά ύδατα και λύματα στη Γαλλία. Σύμφωνα με την Vulliet and Cren-Olive στην περιοχή Rhonee Alpes της Γαλλίας η συνότητα του SMX σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα ήταν 37% και 66% αντίστοιχα.

2.9 Σουλφαμεθοξαζόλιο

Το σουλφαμεθοξαζόλιο ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$), γνωστό και ως SMX (**Σχήμα 2.7**) είναι ένα βακτηριοστατικό αντιβιοτικό που ανήκει στην ομάδα των σουλφιδίων. Δρα ενάντια στα βακτήρια αναστέλλοντας τη δημιουργία του υδροφυλικού οξέος, ένα σύμπλοκο το οποίο είναι απαραίτητο για την επιβίωση τους. Χρησιμοποιείται στην ιατρική για τη θεραπεία της βρογχίτιδας και λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος και στην κτηνιατρική για τη θεραπεία λοιμώξεων ,αλλά και για να βοηθήσει στην ανάπτυξη των ζώων. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται ως εναλλακτική θεραπεία της ιγμορίτιδας (αντί αντιβιοτικών που βασίζονται στην amoxicillin), όπως και για την αντιμετώπιση της τοξοπλάσμωσης. Το βρίσκουμε συνήθως σε συνδυασμό με το αντιβιοτικό trimethoprim σε αναλογία 5:1, (cotrimoxazole), γνωστό και ως Bactrim, Septrim, ή Septra (SMX/TMP). Μετά τη χρήση, μεταβολίζεται στο ύπαρ, ενώ ένα ποσοστό περίπου 15% εκκρίνεται από τον οργανισμό χωρίς να υποστεί μεταβολή.



Σχήμα2.7 Δομή SMX

2.10 Το σουλφαμεθοξαζόλιο στο περιβάλλον

Το σουλφαμεθοξαζόλιο έχει ανιχνευθεί σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2μg/L (εκροές εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού (Hirsch, 1999), καθώς και σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1.9μg/L (Kolpin, 2002). Επίσης, χαμηλές συγκέντρωσης έχουν ανιχνευθεί σε μικρό αριθμό δειγμάτων υπογείων υδάτων στην Γερμανία και στις Η.Π.Α. (Hartig, 1999, Hirsch, 1999, Lindsey, 2001).

Η ουσία αυτή φωτοδιασπάται εύκολα με την ηλιακή ακτινοβολία σε υδατικά διαλύματα με χρόνο ημίσειας ζωής τις 2.4 μέρες τον χειμώνα ,ενώ ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυξάνεται με την παρουσία χουμικών οξέων (Andreozzi R., 2003).

Επιπλέον, το σουλφαμεθοξαζόλιο έχει τοξικές επιδράσεις στα ηπατικά κύτταρα των ψαριών (Laville N, 2004). Τέλος, σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι (Reinthaler, 2003), βρέθηκε ότι το βακτήριο E-coli που απομονώθηκε είτε από απόβλητα, είτε από πρωτοβάθμια λάσπη, είτε ακόμα και από επιφανειακά νερά, εμφανίζει ανθεκτικότητα στο σουλφαμεθοξαζόλιο. 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, 2002), γεγονός που και στις δύο περιπτώσεις πιθανώς αποτελεί πρόβλημα για την δημόσια υγεία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (AOPs)

3.1 Εισαγωγή

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης ορίζονται ως το σύνολο των διαδικασιών χημικής επεξεργασίας, ενισχυμένης απο Ultra Sound και UV ακτινοβολία ,που αποσκοπούν στην απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων υλικών στα υδάτινα λύματα, χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά.

Αρκετές μελέτες (Ternes, 1998, Heberer, 2002) ήδη προειδοποιούν ότι τα φαρμακευτικά δεν απομακρύνονται κατά την επεξεργασία των λυμάτων με αποτέλεσμα πολλές από αυτές τις ουσίες να βρίσκονται σε επιφανειακά ύδατα ή ίσως ακόμα και σε πηγές πόσιμου νερού (Zwiener, 2000). Οι ουσίες αυτές μπορούν να έχουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις, όπως και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου (Chatzitakis, 2008). Έτσι, απαιτούνται ειδικές επεξεργασίες για να εγγυηθεί η απομάκρυνσή τους από τα υγρά απόβλητα. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης έχουν αποδειχθεί ότι ειναι αποτελεσματικές στην αποκατάσταση των μολυσμένων από ενεργές φαρμακευτικές ενώσεις λυμάτων. ((Kaniou, 2005), (Palominos, 2008), (Raja, 2005)).

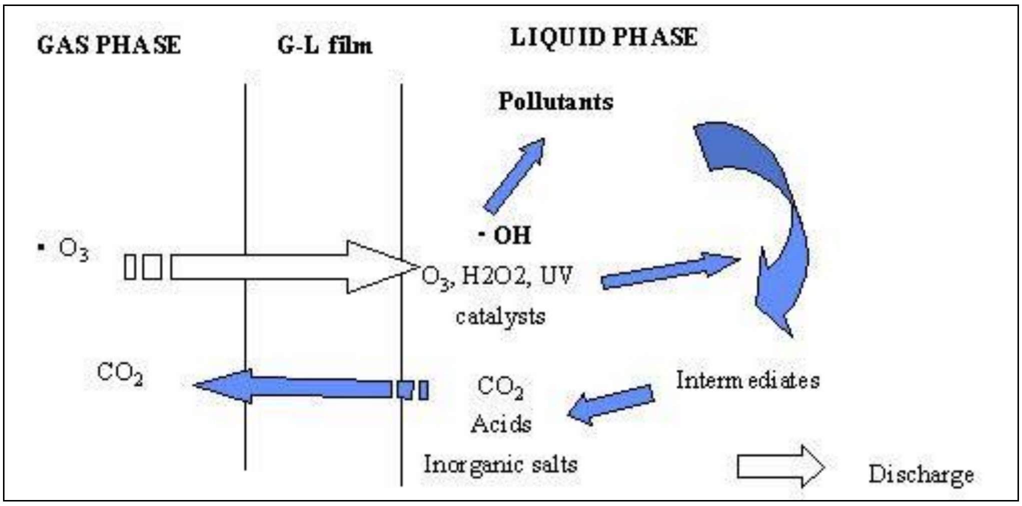
Οι ρυπαντές οξειδώνονται από τέσσερα διαφορετικά στοιχεία: το όζον(O_3), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το οξυγόνο (O_2) και τον αέρα σε συγκεκριμένες δόσεις και αναλογίες. Οι διαδικασίες αυτές μπορούν να συνδιαστούν με Ultra Sound αντιδραστήρες, υπεριώδη ακτινοβολία και διάφορους καταλύτες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ριζών υδροξυλίου. (**Σχήμα 3.1**) .

Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα οξειδωτικά μέσα με ρυθμό οξείδωσης 2.8V, τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα H (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.

Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, δηλαδή μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή στην ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά.

Πίνακας 1 Δυναμικό Οξείδωσης διάφορων χημικών οξειδωτικών ουσιών

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

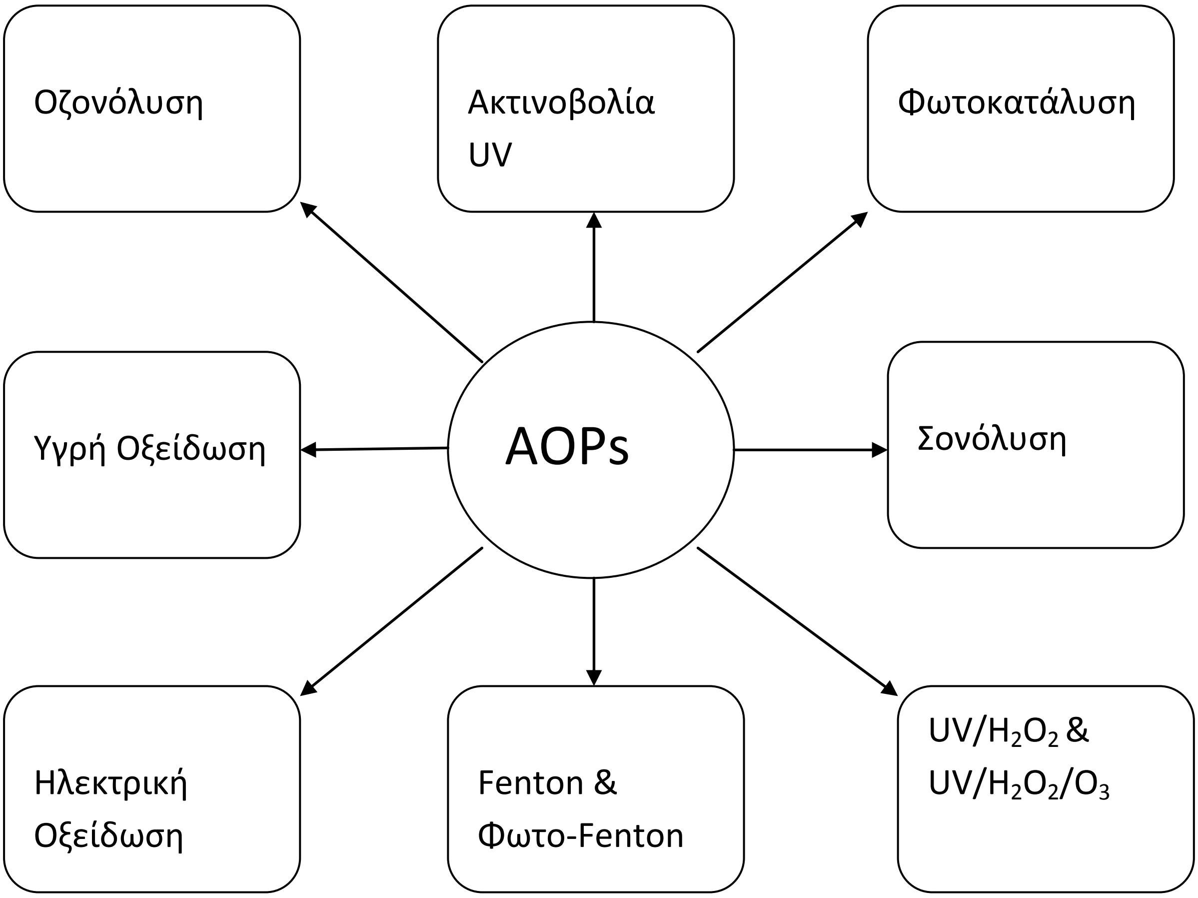


Σχήμα 3.1 προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης είνα ιδιαίτερα χρήσιμες για την απομάκρυνση τοξικών και μη διασπώμενων υλικών όπως αρωματικές ενώσεις ,φυτοφάρμακα, συστατικά πετρελαίου και πτητικές οργανικές ενώσεις στα λύματα. Οι ρύποι αυτοί, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μετατρέπονται σε μεγάλο βαθμό σε σταθερές ανόργανες ενώσεις όπως νερό,διοξείδιο του άνθρακα και διάφορα άλατα, δηλαδή υπόκεινται σε ανοργανοποίηση.

Στόχος του καθαρισμού λυμάτων μέσω των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι η μείωση των ρύπων και της τοξικότητας σε τέτοιο βαθμό, ώστε τα επεξεργασμένα λύματα να μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν για διάφορες χρήσεις.

Στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, περιλαμβάνονται τόσο η ετερογενής όσο και η ομογενής φωτοκατάλυση, που βασίζονται στην ακτινοβολία που προσεγγίζει την υπεριώδη (UV) ή την ορατή ηλιακή ακτινοβολία, η φωτόλυση, η ηλεκτρόλυση, η οζονόλυση, το οξειδωτικό Fenton, η σονόλυση, η υγρή οξείδωση, καθώς και οι λιγότερο διαδεδομένες αλλά εν εξελίξει μέθοδοι, όπως είναι η ιονισμένη ακτινοβολία και τα μικροκύματα. (**Σχήμα 3.2**)



Σχήμα 3.2 Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs)

Παρόλο που οι διεργασίες αυτές έχουν ως πεδίο εφαρμογής κυρίως την επεξεργασία του νερού και των λυμάτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς, όπως είναι η επεξεργασία υπόγειου ύδατος, η λυματολάσπη, η αποκατάσταση εδαφών, η παραγωγή υπερκάθαρου νερού, η επεξεργασία πτητικών οργανικών συστατικών, καθώς και ο έλεγχος οσμών.

Η χρήση των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης, μπορεί να γίνει είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Ο συνδιασμός δυο ή περισσότερων τεχνικών μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη επεξεργασία, επομένως και σε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Μέσω των AOPs, τα αρχικά βιοανθεκτικά συστατικά υπόκεινται σε προεπεξεργασία και μετατρέπονται σε πιο εύκολα βιοαποδομήσιμα ενδιάμεσα, πριν υποστούν επιπλέον βιολογική επεξεργασία. Στην περίπτωση εκροών που περιέχουν βιοαποδομήσιμα κλάσματα, η βιολογική προ-επεξεργασία ακολουθείται από χημική επεξεργασία, η οποία μπορεί να είναι αποτελεσματική εφόσον τα βιοαποδομήσιμα συστατικά έχουν ήδη απομακρυνθεί και επομένως δεν συναγωνίζονται για το χημικό οξειδωτικό μέσο.

Ανακεφαλαιώνοντας,η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια ωφείλεται στους παρακάτω λόγους:

(α) Απομακρύνουν τις μη βιο-διασπώμενες οργανικές ενώσεις που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων)

(β) Καταστρέφουν τους οργανικούς μικρο-ρύπους στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ.υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις)

(γ) Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι την χρήση χλωρίου και τέλος

(δ) Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. Cr(VI) ➔ Cr(III), As(III) ➔ As(V)].

3.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος
- Οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν σχεδόν όλους τους οργανικούς ρύπους, μη λειτουργώντας επιλεκτικά, επιτρέποντας έτσι την εφαρμογή των AOPs σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους.

- Η προεπεξεργασία των λυμάτων καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί λόγω της δημιουργίας βιο-αποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.
- Παρέχουν τη δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα των AOPs είναι:

- Η χρήση ακριβών αντιδραστηρίων
- Το υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.

3.3 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

3.3.1 Εισαγωγικά

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών ορίζεται ως η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως ρίζες υδροξυλίου) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερεογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Μανιός, 2003).

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού (Poulios I., 1998). Οι αντιδράσεις της φωτοκατάλυσης συχνά ακολουθούν το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, ψευδο-πρώτης και μηδενικής τάξης που εξαρτώνται από τις συνθήκες της διαδικασίας.

Το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood είναι:

$$r_o = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}}$$

όπου:

ro:η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, mol/L·time

Ceq:η αρχική ισορροπία της ένωσης, mol/L (Πατσούρα, 2007)

Kr:σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, mol/L·time

K:σταθερά ισορροπίας προσρόφησης, L/mol

Κατά τον σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων επιλέγεται η βέλτιστη διάταξη η οποία μπορεί να εξασφαλίσει τον σωστό χειρισμό του διαλύματος αντίδρασης, την συνεχή παροχή οξυγόνου, τον στερεό καταλύτη καθώς και την πηγή ακτινοβολίας. Οι συνηθέστεροι τύποι αντιδραστήρων που έχουν καθιερωθεί στην φωτοκατάλυση είναι εκείνος του διαλείποντος έργου (batch) και της συνεχούς ροής (continuous flow).

Οι τρόποι χρήσης του καταλύτη είναι δύο, είτε σε αιώρημα (slurry), είτε ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα (immobilized ή fixed bed). Από μηχανικής πλευράς, η χρήση του καταλύτη σε μορφή αιωρήματος απαιτεί μία επιπρόσθετη επεξεργασία απομάκρυνσης του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή. Συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος που συνδυάζει την φωτοκατάλυση με μεμβράνες διαχωρισμού.

Ο ρόλος των μεμβρανών είναι να συγκρατήσουν τον χρησιμοποιημένο καταλύτη, τα φαρμακευτικά που δεν έχουν αντιδράσει καθώς και τα παραπροϊόντα τους, τα οποία στην συνέχεια «ανακυκλώνονται» στον φωτοαντιδραστήρα. Στην δεύτερη περίπτωση χρήσης του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα, πρέπει να τονιστεί ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται εξαιτίας της μείωσης της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση παρουσίασε εκρηκτική ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με άλλες μεθόδους. Ο καθαρισμός των αποβλήτων από έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (TiO_2), ο οποίος είναι βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνικό ή ηλιακό φως επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στα απόβλητα. Πρόκειται για μια μέθοδο, η οποία πρακτικά μιμείται τη φύση ενώ η παρεμβολή του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία σε μεγάλο μέγεθος. Είναι γνωστή η ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός.

Επιπλέον, η ετερογενής (όπως και η ομογενής) φωτοκατάλυση, εξαιτίας της χρήσης ανανεώσιμων μορφών ενέργειας κατά την διαδικασία, πλεονεκτεί και οικονομικά. Τελικά, γίνεται ευκόλα αντιληπτό ότι η ηλιακή φωτοκατάλυση έχει κερδίσει το ενδιαφέρον με αποτέλεσμα να έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες με αναφορές τόσο σε φυσικό όσο και σε προσομοιωμένο ηλιακό φως για την επεξεργασία φαρμακευτικών ουσιών.

3.3.2 Φωτοκαταλύτες

Πριν την περιγραφή των φωτοκαταλυτών, είναι σκόπιμη η αναφορά κάποιων σημαντικών ορισμών που σχετίζονται με την ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων φωτοκαταλυτών και ημιαγώγιμων υλικών και θα βοηθήσουν στην πληρέστερη κατανόησή τους.

- **Conduction band (CB)- διηγερμένη στοιβάδα ή στοιβάδα αγωγιμότητας**

Μία κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονιακών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα ή σχεδόν ελεύθερα.

- **Valence band (VB)- στοιβάδα σθένους**

Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) φωτοκαταλύτη που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 K.

- **Bang gap (BG)**

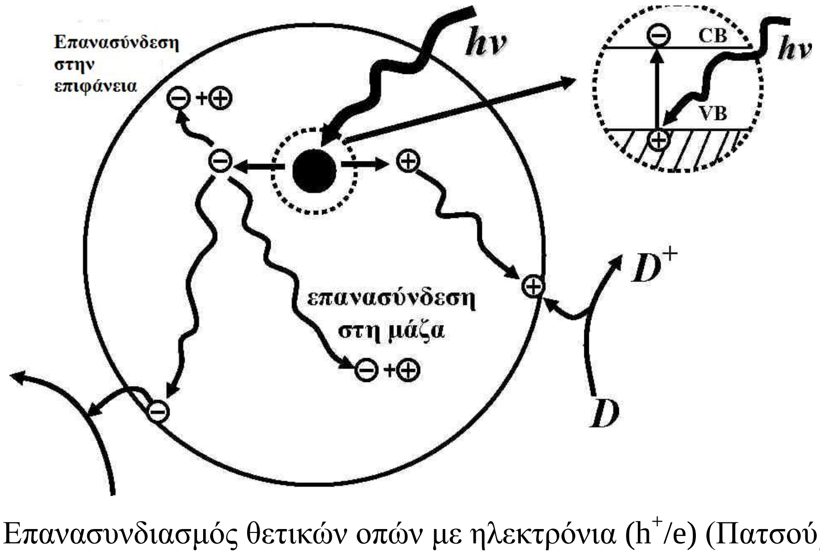
Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε φωτοκαταλύτη.

➢ Band gap energy (Ebg)- Ενεργειακό χάσμα

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB στους φωτοκαταλύτες.

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά την διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι συνήθως ημιαγωγοί. Ο ρόλος του ημιαγωγού στην φωτοκατάλυση είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στην λειτουργικότητα του συστήματος.

Ένα μειονέκτημά τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε παράγονται φωτόνια ή θερμότητα (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, περιορίζοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστικότητα των ημιαγωγών. Η επανασύνδεση των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια συμβαίνει τόσο στη μάζα (volume recombination), όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 (surface recombination) (**Σχήμα 3.3**). Επειδή αυτή η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη, η διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίου είναι κινητικά ανταγωνιστική μόνο όταν ο αντίστοιχος δότης ή δέκτης είναι ροφημένος πριν από τη αντίδραση φωτοδιάσπασης.



Σχήμα 3.3 Επανασυνδιασμός θετικών οπών με ηλεκτρόνια (h^+/e) (Πατσούρα, 2007)

Τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού είναι η προσθήκη οξειδωτικών, δημιουργώντας εναλλακτικές «πηγές» ριζών υδροξυλίου. Μία κοινή λύση είναι η παροχή O_2 στο διάλυμα για την δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών ($ecb^- + O2 \rightarrow O2^-$) (Τσίμας, 2007).

Ο φωτοκαταλύτης οφείλει την δράση του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκου κύματος προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια του, ηλεκτρόνια προωθούνται από την στοιβάδα σθένους στην στοιβάδα αγωγιμότητας. Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στην στοιβάδα σθένους. Στα υδατικά διαλύματα, οι φωτοδημιουργημένες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες.

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- Δυνατότητα αξιοποίησης του φωτός στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλό κόστος
- Μη τοξικός

Σε αναζήτηση ενός φωτοκαταλύτη που να είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρυπαντές. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της διηγιρμένης στοιβάδας πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό, ώστε να είναι σε θέση να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα. Οι ημιαγωγοί οι οποίοι έχουν ως επί το πλείστον χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι: TiO_2, ZnO, $SrTiO_3$, WO_3, Fe_2O_3, ZnS, CdS.

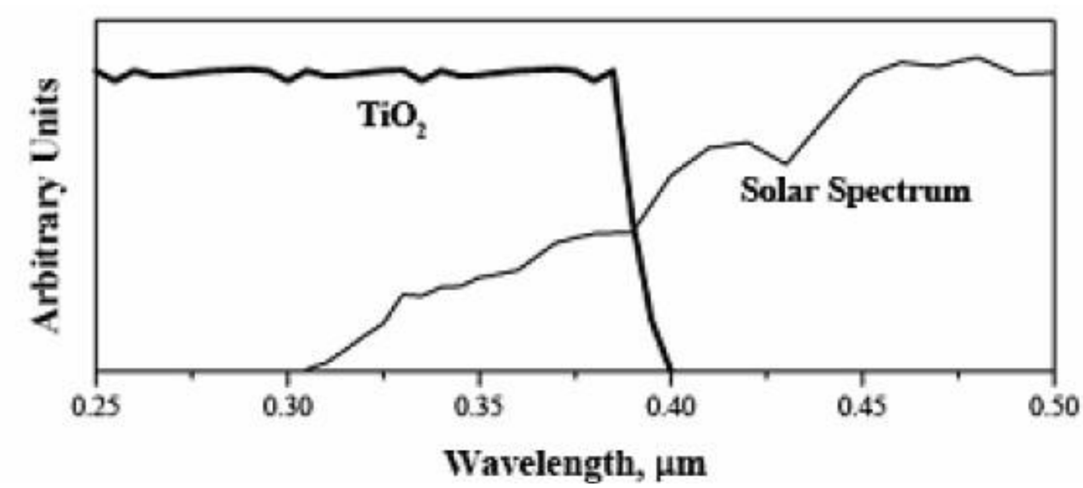
Πίνακας 2 Ενέργεια Κενής Ζώνης (Ebg) διαφόρων φωτοκαταλυτών

Φωτοκαταλύτης	**Ενέργεια(eV)**	**Φωτοκαταλύτης**	**Ενέργεια(eV)**
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO_2(rutile)	3.0	TiO_2(anatase)	3.2
WO_3	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	$SrTiO_3$	3.4
SnO_2	3.5	WSe_2	1.2
Fe_2O_3	3.2	a-Fe_2O_3	3.1

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές φωτοκατάλυσης είναι ο TiO_2 με σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτά συνοπτικά είναι τα εξής:

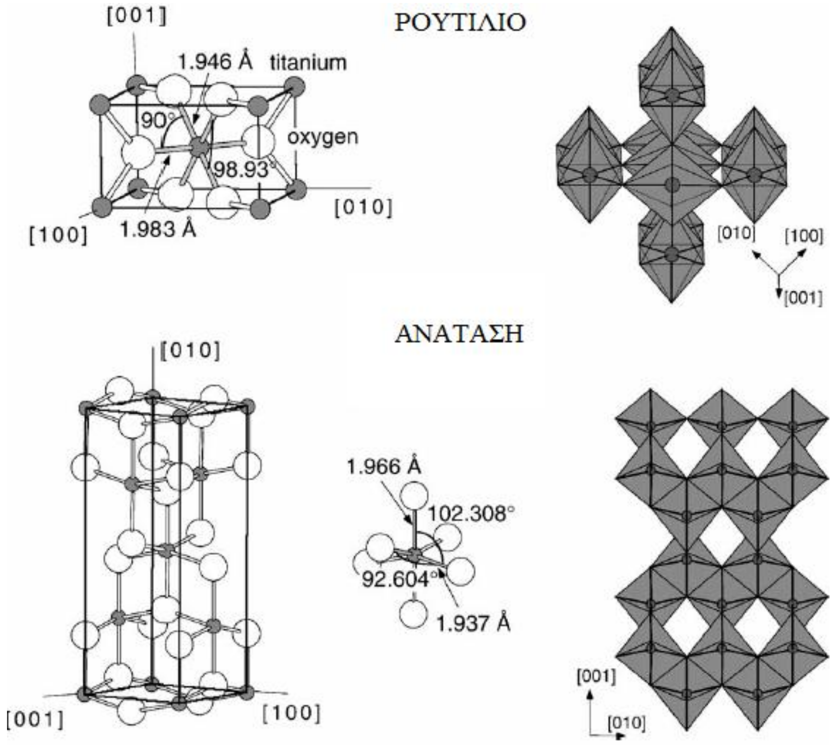
- σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση και τη χημική διάβρωση,
- είναι βιολογικά και χημικά αδρανής,
- μη τοξικός
- ευρέως διαθέσιμος
- φθηνός
- μπορεί πολύ εύκολα να ακινητοποιηθεί σε κατάλληλα υποστρώματα, παρέχοντας τον καλύτερο συνδυασμό ανάμεσα την καταλυτική δραστικότητα και σταθερότητα σε υδατικά μέσα.

Μόνο μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι εφικτή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος (**Εικόνα 3.1**) (Parsons S., 2004).



Εικόνα 3.1 Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004).

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 και πιο συγκεκριμένα οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι η ανατάση και το ρουτίλιο (**Σχήμα 3.4**) με E_{bg} 3.2 και 3.0 eV και γι'αυτό απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα (Parsons S., 2004). Η δομή του μπρουκίτη με ορθορομβικούς κρυστάλλους μειονεκτεί έναντι των άλλων δύο διότι δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή. Το TiO_2 σε μορφή ανατάσης παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρής προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνεια του και επιπλέον λόγω του χαμηλού βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ σε σχέση με το ρουτίλιο, του οποίου η φτωχή φωτοκαταλυτική δραστικότητα έχει αποδοθεί στον υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοδημιουργούμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής



Σχήμα 3.4 Η δομή των κρυσταλλικών μορφών ρουτίλιο και ανάταση του TiO_2. Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, α=b=4.587 Å, c=2.953 Å, και της δομής της ανατάσης α=b=3.782 Å, c=9.502 Å. (Πατσούρα, 2007).

Ένα εμπορικά διαθέσιμο προϊόν που περιέχει 80:20, ανατάση: ρουτίλιο (Degussa P25), αποτελεί τα τελευταία χρόνια πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο Degussa P25 παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα και η ανωτερότητα του σε σχέση με άλλες μορφές TiO_2 αποδίδεται στην μορφολογία των κρυσταλλιτών. Η μορφολογία αυτή διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ρουτίλιο στην ανατάση, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του φορτίου διαχωρισμού και επομένως τον ανασυνδυασμό των φωτογεννημένων φορέων.

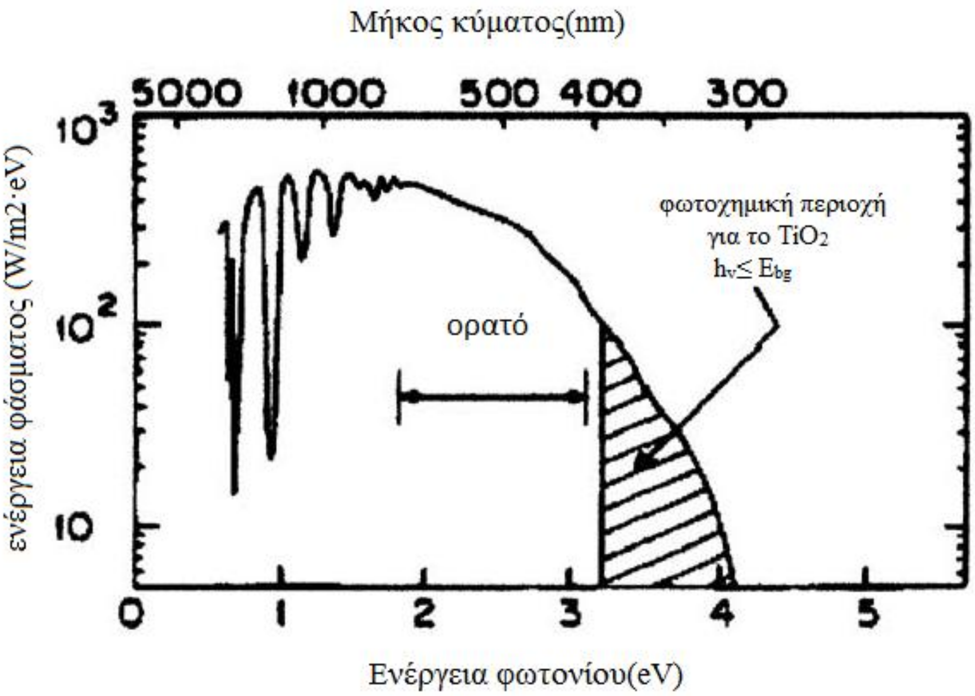
Ο Degussa P25 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200^o C) του $TiCI_4$, παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 υπόκειται σε επιπλέον επεξεργασία με ατμό για την απομάκρυνση του HCl το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO_2, χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια $50 \pm 15 m^2/g$ και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21nm (Mills A., 1997).

Εκτός από το TiO_2, τα ZnO και CdS έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες στην επεξεργασία νερού. Μάλιστα στην επεξεργασία φαρμακευτικών ουσιών σύμφωνα με τους Kaniou etal. (2005) και Chatzitakis et al. (2008) συγκρίνοντας την καταλυτική δραστικότητα των ZnO και TiO_2 Degussa για την επεξεργασία των φαρμακευτικών ουσιών sulfamethazine και chloramphenicol αντιστοίχως, κατέγραψαν ότι το ZnO παρουσιάζεται ελαφρώς αποτελεσματικότερο από το TiO_2. Παρόλα αυτά, το ZnO υστερεί του TiO_2 εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης που υφίσταται ειδικά σε χαμηλές τιμές pH. (Ξεκουκουλωτάκης, 2008)

3.3.3 Ημιαγωγοί

Ημιαγωγοί είναι τα υλικά εκείνα όπου για τιμές μεγαλύτερες της Ebg ($0.5<Ebg<4$ eV) η στοιβάδα σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e-, ενώ η στοιβάδα αγωγιμότητας κενή. Η Ebg, καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με τη φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη. (Μ.Τσίμας, 2007).

Το TiO_2, λόγω του σχετικά μεγάλου ενεργειακού του χάσματος (E_g =3.2 eV), μπορεί να διεγερθεί με ακτινοβολία στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (<400 nm), το ποσοστό της οποίας είναι μικρότερο από το 10% της συνολικής έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στη Γη (**Σχήμα 3.5**). Από αυτή την άποψη, η χρησιμοποίηση του TiO_2 για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας περιορίζεται.



Σχήμα 3.5 Το ηλιακό φάσμα στο επίπεδο της θάλασσας (Πατσούρα, 2007).

Η ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (συνήθως TiO_2), με ακτινοβολία με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα (E_{bg}) έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων και την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους (valence band) στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) του ημιαγωγού. Κατά την διέγερση των ηλεκτρονίων δημιουργούνται ζεύγη θετικά φορτισμένων οπών στην ζώνη σθένους (valence band holes, h^+) και αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electrons, e^-). $h_v \rightarrow e^- + h^+$

Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων μπορούν είτε:

- να επανασυνδεθούν στο εσωτερικό του σωματιδίου του ημιαγωγού αποδίδοντας θερμότητα (**$h^+ + e^-$ ➔ hv + θερμότητα, επανασύνδεση**)
- να μεταφερθούν στην επιφάνεια του καταλύτη και να αντιδράσουν με τα μόρια που έχουν ροφηθεί στην επιφάνεια του.

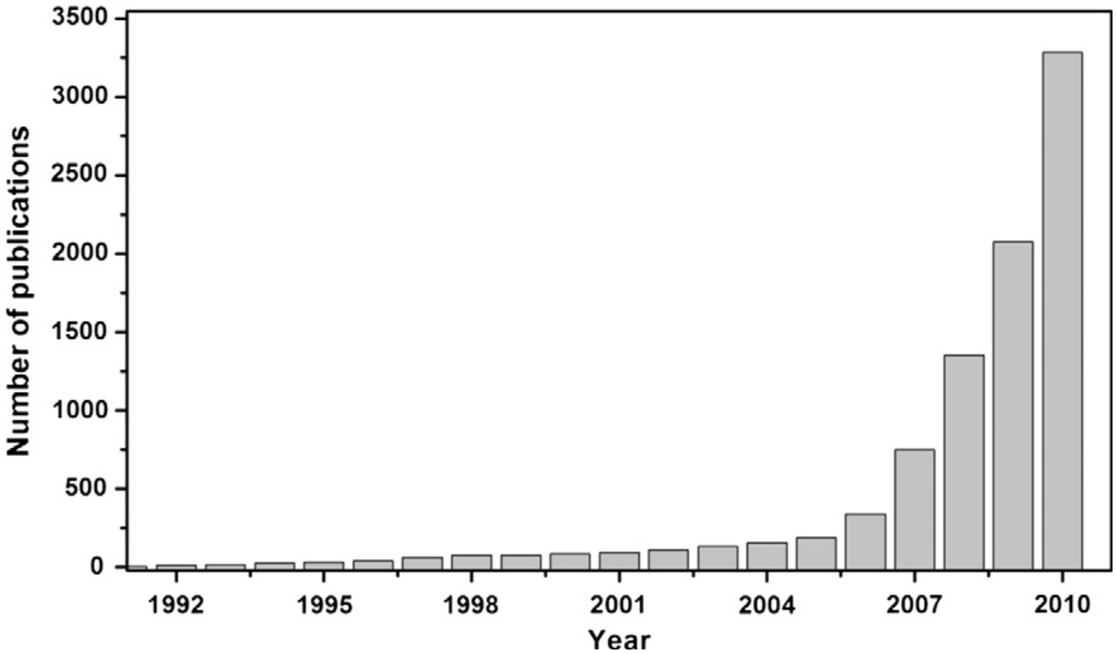
Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διεργασίας είναι η κρυσταλλικότητα, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες καθώς και η μέθοδος παρασκευής του ημιαγωγού.

3.4 Γραφένιο

3.4.1 Εισαγωγή

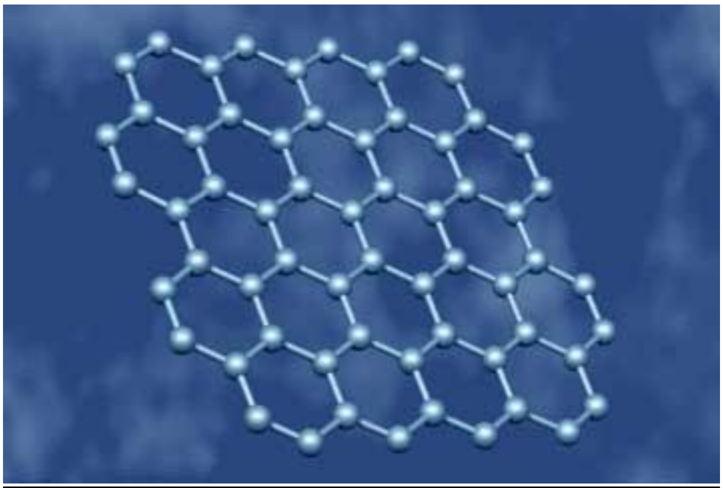
Αν και η χρήση του γραφίτη ξεκίνησε πριν από 6000 χρόνια στην αγγειοπλαστική, η έρευνα σχετικά με το γραφένιο τοποθετείται χρονικά στη δεκαετία του 1960. Ενώ οι επιστήμονες ήταν ενθουσιασμενοι από την ανακάλυψή του, που θα μπορούσε να οδηγήσει σε ένα ελαφρύτερο, φθηνότερο υποκατάστατο για τους ήδη υπάρχοντες αγωγούς μετάλλων, ωστόσο προβληματίστηκαν για τις επιπτώσεις που μπορεί να έχει η υψηλή αγωγιμότητα των ενώσεων γραφίτη και ήταν επιφυλακτικοί για τις μελλοντικές του εφαρμογές.

Έτσι, η έρευνά του συνεχίστηκε με αργούς ρυθμούς ως τα τέλη του εικοστού αιώνα, οπότε άρχισε η επιστημονική κοινότητα να δίνει ιδιαίτερη βαρύτητα στη σύνθεση του γραφενίου και την αξιοποίηση των ιδιοτήτων του. Ειδικότερα, την τελευταία πενταετία έχουν πολλαπλασιαστεί οι δημοσιεύσεις που αφορούν το υλικό αυτό (**Σχήμα 3.6**).



Σχήμα 3.6 Αριθμός δημοσιεύσειων για το γραφένιο τα τελευταία 20 χρόνια (Virendra Singh D. J., 2011).

Το γραφένιο δομείται από επίπεδα μονοστρωματικών ατόμων άνθρακα καλά τοποθετημένων σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών. Αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο των υλικών που περιέχουν γραφίτη (**Σχήμα 3.7**).



Σχήμα 3.7 Δομή γραφενίου

Πρίν από 70 χρόνια, οι Landau και Peierls υποστήριξαν ότι οι 2D κρύσταλλοι ήταν θερμοδυναμικά ασταθείς και δεν μπορούσαν να υπάρχουν. Αυτό ουσιαστικά σήμαινε ότι ο κρύσταλλος αυτός θα έπρεπε να καταστραφεί αμέσως μετά τη δημιουργία του λόγω της θερμότητας με την οποία έρχεται σε επαφή. Στην πραγματικότητα, αυτό αποτρέπεται λόγω της δομής του γραφενίου. Η κρυσταλλική του μεμβράνη αποτελείται από άτομα άνθρακα που δημιουργούν ομάδες, η καθεμιά εκ των οποίων αποτελείται από έξι εξάγωνα, δημιουργώντας τελικά μια κυψέλη. Η ύπαρξη αυτής της δομής είναι αποδεκτή επειδή, αντί να παραμένει επίπεδη, γέρνει ελαφρώς, γεγονός που της επιτρέπει να αποκτήσει την πολύτιμη τρίτη διάσταση, η οποία της δίνει την ισχύ να παραμείνει ενωμένη.

Η μεμβράνη του γραφενίου αποδείχθηκε στα πειράματα άκρως σταθερή αφού κατάφερε να αντέξει και να μη διαλυθεί σε χώρους χαμηλής πίεσης και σε θερμοκρασίες δωματίου. Όλα τα γνωστά υλικά και μάλιστα με πολύ μεγαλύτερο πάχος από το γραφένιο, σε ανάλογες συνθήκες οξειδώνονται και αποσυντίθενται.

Έτσι, ως 2D κρύσταλλος έχει εξαιρετικές ιδιότητες, όπως είναι η μεγάλη του ειδική επιφάνεια (2600 m^2*g^{-1}) και η υψηλή θερμική αγωγιμότητά του (5000W $m^{-1}K^{-1}$). Επιπλέον, λόγω της δομής του που αποτελείται από στρώματα άνθρακα, επιτρέπεται στα ηλεκτρόνια να μετακινούνται στο χώρο χωρίς διασπορά με ταχύτητες που ξεπερνούν τα 15,000 $m^2*V^{-1}*s^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου, καθιστώντας το μια ιδανική γέφυρα μεταφοράς ηλεκτρονίων (**Σχήμα 3.6**). Ακόμα, οι ιδιότητες της επιφάνειάς του μπορούν να ρυθμισθούν μέσω χημικής τροποποίησης, κάτι που διευκολύνει τη χρήση του σε πιο σύνθετα υλικά.

Το γραφένιο σήμερα μπορεί να προσφέρει τις εξαιρετικές ιδιότητές του σε σύνθετα υλικά και εφαρμογές στον τομεά των ηλεκτρονικών (πυκνωτές που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές κινητής τηλεφωνίας), της αεροδιαστημικής, της αυτοκινητοβιομηχανίας (πυκνωτές που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά υβριδικά αυτοκίνητα) και στον τομέα της πράσινης ενέργειας (κυψέλες καυσίμου). Διάφορα μέταλλα, οξείδια μετάλλων και ημιαγωγοί έχουν ενσωματωθεί σε 2-D δομές γραφενίου (στρώματα γραφενίου με τη μορφή νανοσωματιδίων) με στόχο να αξιοποιηθούν οι ιδιότητες αυτές σε πιο σύνθετες μορφές για να προσδώσουν νέα λειτουργικότητα στις καταλυτικές, φωτοκαταλυτικές και οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, καθώς και στις εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας (μπαταρίες λιθίου).
Παρόλα αυτά, υπάρχει προβληματισμός ως προς την τοξικότητα των υλικών αυτών όταν εκτίθονται στο περιβάλλον, εξαιτίας των ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Στο κοντινό μέλλον, η συνεχής ενασχόληση με τα νανοσωματίδια θα αυξηθεί δραματικά εξαιτίας της πολυχρηστικότητάς τους. Το κύριο θέμα στον τομέα της νανοτοξικότητας είναι η κατανόηση της έκθεσης και της διασποράς των νανοσωματιδίων, στο περιβάλλον, η επαναχρησιμοποίηση καθώς και η σταθερότητα τους. Για παράδειγμα, η χρήση των CNTs θεωρήθηκε μία σημαντική επιστημονική ανακάλυψη στον τομέα των ηλεκτρονικών, η ευρεία χρήση τους όμως οδήγησε στην εκτεταμένη έκθεση τους στο περιβάλλον με αρκετές αναφορές να συσχετίζουν τα CNTs με τοξικότητα μέσω της δημιουργίας οξειδωτικών ειδών (Reactive Oxygen Species, ROS). Παρομοίως, τόσο το γραφένιο όσο και το οξείδιο του γραφενίου είναι το ίδιο ελκυστικά εξαιτίας των εφαρμογών τους σε ηλεκτροχημικές συσκευές, στην αποθήκευση ενέργειας, στην κατάλυση, στην προσρόφηση ενζύμων και σε βιο-αισθητήρες. Παρόλα αυτά, οι πληροφορίες που συσχετίζουν την μακρά παραμονή του γραφενίου στο περιβάλλον καθώς και τους πιθανούς κινδύνους από την έκθεση του σε αυτό είναι περιορισμένες. (Virendra Singh, 2011).

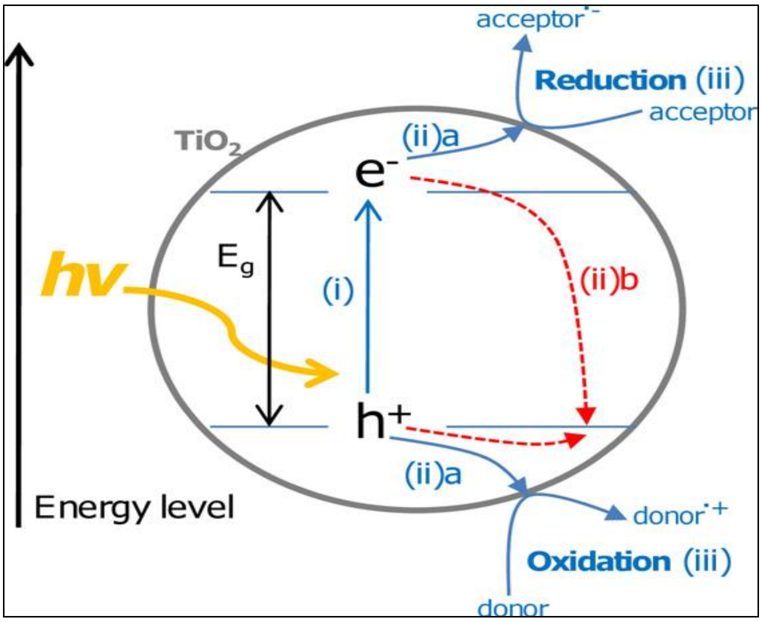
3.4.2 Η χρήση του γραφενίου στη φωτοκατάλυση

Σε ότι αφορά τον τομέα της φωτοκατάλυσης, έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο γραφένιο τα τελευταία χρόνια, επειδή μπορεί να αποτελέσει ένα διασδιάστατο φωτοκαταλύτη που να αξιοποιεί τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες για να δημιουργήσει μια νέα γενιά φωτοκαταλυτών.

Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι η περιορισμένη αποδοτικότητα του στην ηλιακή ακτινοβολία εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματός του (3.2 eV στην ανατάση και 3 eV στο ρουτίλιο). Αυτό σημαίνει ότι το TiO_2 μπορεί να αποδόσει μόνο σε UV φάσμα ακτινοβολίας, σε μήκος κύματος δηλαδή $\lambda<380$ nm, το οποίο καλύπτει μόνο το 5% του ηλιακού φάσματος.

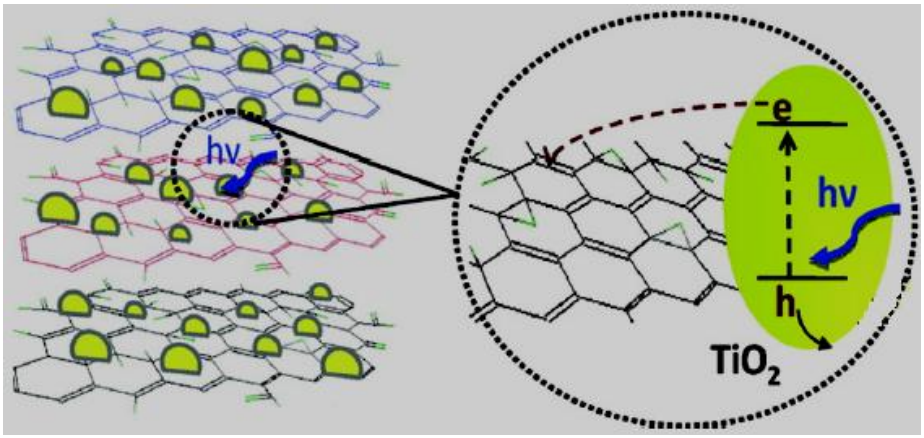
Επιπλέον, σημαντική παράμετρος στην φωτοκατάλυση είναι ο διαχωρισμός και η ΄μετακίνηση' των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών, είτε με μετακίνηση τους στα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη, είτε με τον επανασυνδιασμό τους. (**Σχήμα 3.8**). Ο ρυθμός επανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων-οπών είναι ιδιαίτερα ταχύς της τάξης των 10^{-15}-10^{-6}s με αποτέλεσμα να μειώνεται η φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Αυτό είναι και ο κύριος λόγος αύξησης του ενδιαφέροντος στον τομέα σύνθεσης νανο-υλικών. Μειώνοντας το μέγεθος του σωματιδίου, η απόσταση που απαιτείται για να μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια και οι οπές στα ενεργά κέντρα του καταλύτη μειώνεται και με την σειρά της μειώνεται και η πιθανότητα επανασυνδυασμού.

Τέλος, σημαντική παράμετρος είναι ο τύπος της επιφάνειας (ενεργά κέντρα) και η ποσότητα (ενεργή επιφάνεια). Ο συνήθης τρόπος δημιουργίας ενεργών κέντρων είναι η σύνθεση καταλυτών παρουσία στοιχείων όπως Pt, NiO και RuO_2. Η αύξηση της ενεργής επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί είτε χρησιμοποιώντας πορώδη υλικά, είτε μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων.

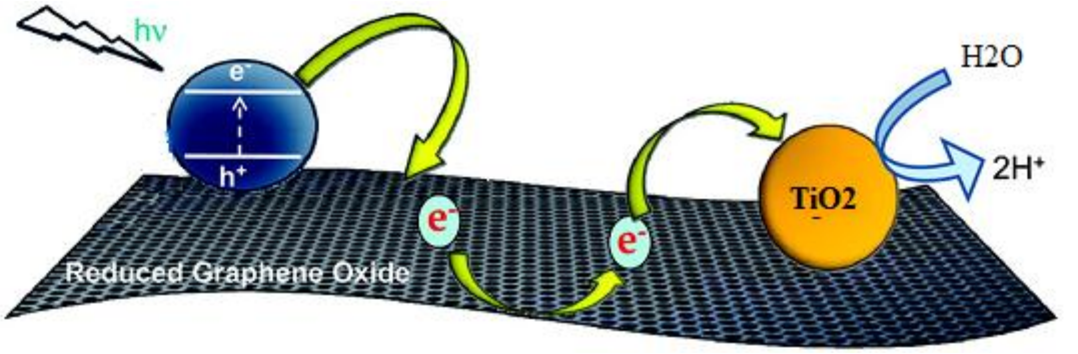


Σχήμα 3.8 Διαχωρισμός φωτοπαραγώμενων ηλεκτρονίων και των οπών (Rowan Leary A. W., 2011)

Για τους παραπάνω λόγους, ο συνδυασμός του γραφενίου με TiO_2 είναι πολύ ελπιδοφόρος, γιατί λόγω των ιδιοτήτων του γραφενίου, τα μειονεκτήματα του TiO_2 μπορούν να απαλειφθούν κατά τη σύζευξη γραφενίου- TiO_2. Αυτό γίνεται γιατί η νέα δομή του καταλύτη αποκτά μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, ώστε να γίνεται πιο γρήγορα και σε μεγαλύτερο βαθμό η φωτοκατάλυση, μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης ρύπων και εκτεταμένο φάσμα απορρόφησης φωτός. Ακόμα, αυξάνεται η αγωγιμότητα του, ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίων- οπών.



Σχήμα 3.9 (α) Σύζευξη νανο-σωματιδίων TiO_2 με οξείδιο του γραφένιου που έχει αναχθεί (RGO). (Rowan Leary ,. A., 2011)

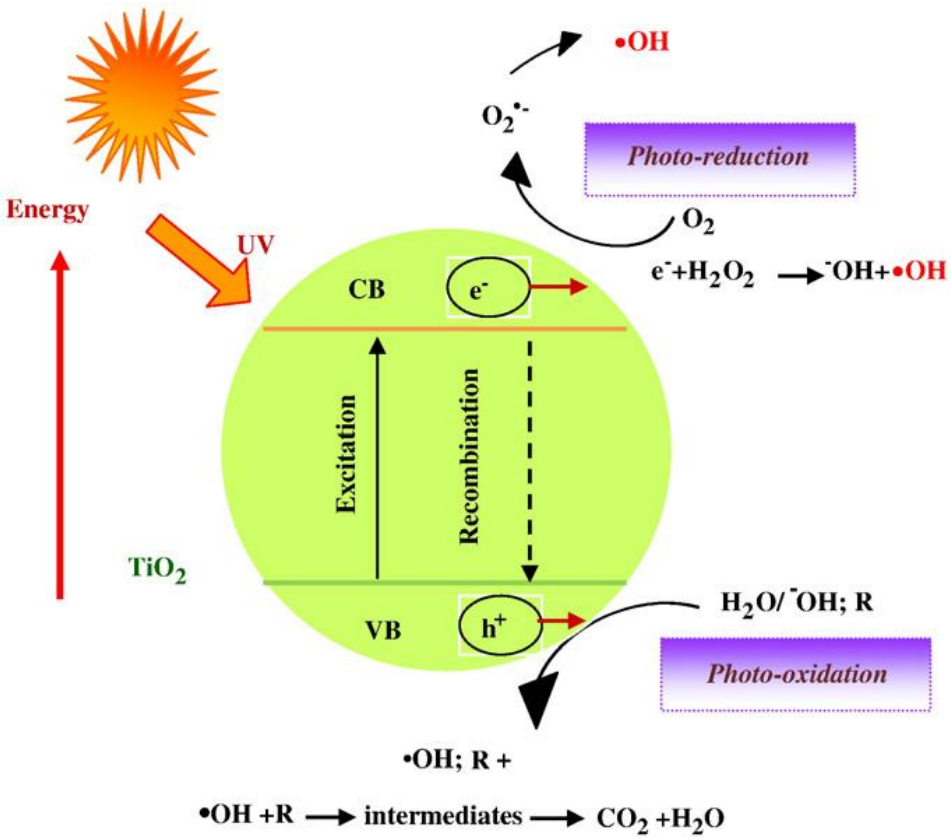


Σχήμα 3.9 (β) Μετακίνηση ηλεκτρονίων πάνω σε στρώμα γραφενίου για επιλεκτική οξείδωση σε διαφορετικές τοποθεσίες. (Rowan Leary, 2011)

3.5 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Κατά τη φωτοκατάλυση, τα φωτοενεργοποιήμενα κενά σε υδατικά διαλύματα, 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 σε απλούστερα συστατικά (CO_2, ανόργανα άλατα). Εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών, είναι εφικτή η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται σε υγρή και αέρια φάση. (Poulios I., 1998)

Από την άλλη, τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο που περιέχεται στο διάλυμα (αναγωγή) με αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-), τα οποία στην συνέχεια σχηματίζουν H_2O_2 και στην συνέχεια H_2O. Οι υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τις οπές h^+ αλλά και από το H_2O_2 από τις ρίζες O_2^-. Το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.



Σχήμα 3.10 Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης παρουσία TiO_2 (Saber Ahmed, 2010)

Η διαδικασία αυτή φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:

λ<380nm

$TiO_2 + hv \rightarrow e_{cb}^- + h_{vb}^+$

$h_{vb}^+ + H_20 \rightarrow HO^- + H^+$

$h_{vb}^+ + OH^- \rightarrow HO^-$

Αντιδράσεις Οξείδωσης

Οργανικές ενώσεις + h_{vb}^+ ➔ Προϊόντα οξείδωσης

$e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$

$O^- + H^+ \rightarrow HO_2\cdot$

Αντιδράσεις Αναγωγής

Οργανικές ενώσεις + e_{cb}^-➔Προϊόντα αναγωγής

Ρίζες ($HO\cdot$, $HO_2\cdot$) + Οργανικές ενώσεις ➔ Προϊόντα διάσπασης

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

$$\text{Οργανικές Ενώσεις} + O_2 \xrightarrow[h\nu > E_g]{TiO_2} CO_2 + H_2O + \text{Ανόργανα ιόντα}$$

3.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση

- **Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα**

Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα είναι μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβόληση του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων. Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.

- **Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη**

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 ακόμα 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)

- **Ένταση της ακτινοβολίας**

Ο ρυθμός μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι γενικά ανάλογος με την ένταση της ακτινοβολίας. Αφού το TiO_2 αιωρείται σε ένα διάλυμα, ο βαθμός της απορρόφησης του φωτός εξαρτάται από τη συγκέντρωση του συστήματος σε φωτοκαταλύτη και από την ένταση της ακτινοβολίας. Οι Ollis et al. έχουν ανακεφαλαιώσει τις μελέτες που αναφέρονται στην επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην κινητική της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και συμπέραναν ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ο ρυθμός θα αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης του φωτός. Σε ενδιάμεσες εντάσεις φωτός ο ρυθμός θα εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός και σε υψηλές εντάσεις φωτός ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της έντασης του φωτός, λόγω σημαντικής αύξησης της επανασύνδεσης e-/h+.

- **Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου**

Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν της τιμής αυτής, ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH^- στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης τους με τον ρύπο. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, συγχρόνως αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, μία περαιτέρω αύξηση της σύγκεντρωσης του ρύπου οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.

- **Οξυγόνο**

Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ συγχρόνως βοηθάει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους. (Malato, 2004)

- **pH**

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Για κάποιους ρύπους που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης αυξάνει σε χαμηλότερο 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 της φωτοκατάλυσης αυξανόμενου του pH. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη γρηγορότερη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων οπών από τα αυξημένα σε αριθμό επιφανειακά υδροξύλια.

➢ **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 την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας γιατί στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Για παράδειγμα, τα ιόντα CO_3^-, HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία προσρόφησης) και Cl^- (επηρεάζει την διαδικασία προσρόφησης και απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση. Αντιθέτως, θειικά, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα έχουν μικρότερη επίδραση. Μάλιστα, από μελέτη των Yawalkar et al.,(2001) για την επίδραση των ιόντων CO_3^-, HCO_3^-, Cl^- και SO_3^- στην συνολική πτώση του ρυθμού αποδόμησης, διαπιστώθηκε ότι οι επιβλαβής επίδρασή τους γίνεται με την ακόλουθη σειρά: SO4- < CO3-< Cl- < HCO3-.

Επίσης ένας ακόμα παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία τηςφωτοκατάλυσης είναι η προσθήκη κάποιου επιπλέον οξειδωτικού παράγοντα, για παράδειγμα η προσθήκη H_2O_2, που προωθεί τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις (αύξηση της συγκέντρωσης τωνοξειδωτικών ριζών) και επομένως αυξάνει τον ρυθμό αποδόμησης των ρύπων.

3.7 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας συνοψίζονται παρακάτω:

- Η φωτοκατάλυση είναι μία αποτελεσματική λύση στην επεξεργασία λυμάτων, γιατί προκαλεί τόσο την οξείδωση και καταστροφή οργανικών ρύπων, την οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο βλαβερά ιόντα, ενώ συγχρόνως αποτελεί μία αποτελεσματική λύση απολύμανσης αφού προκαλεί την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.

- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξίσου αποτελεσματικά με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, στοιχείο πολύ σημαντικό για περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια.
- Το χαμηλό κόστος του φωτοκαταλύτη.
- Η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, που συνεπάγεται τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου και την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Το TiO_2, που χρησιμοποιείται συνήθως στην φωτοκατάλυση, είναι εμπορικά διαθέσιμο σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές και με διάφορα σωματιδιακά χαρακτηριστικά, μη τοξικό.
- Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους. (Μ.Τσίμας, 2007)

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

- 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, και της διασποράς του φωτός από το υγρό.
- 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.

3.8 Σκοπός της εργασίας

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η μελέτη της αποδόμησης μίας αντιβιοτικής ουσίας, του σουλφαμεθοξαζόλιου (ή εν συντομία SMX), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική για την αντιμετώπιση διαφόρων λοιμώξεων. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίτευξη της δημιουργίας βέλτιστου καταλύτη στο εργαστήριο, μέσω σύζευξης του εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη P25 με οξείδιο του γραφενίου, για τη αποδόμηση του σουλφαμεθοξαζολίου, με την χρήση προηγμένων μεθόδων οξείδωσης και πιο συγκεκριμένα με τη μέθοδο της φωτοκατάλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν:

- ακετονιτρίλιο (Acetonitrile, SIGMA-ALDRICH, gradient grade for HPLC, ≥99,9%),
- Υπερκάθαρο νερό (Ultrapure H_2O, 18 MΩ cm^-)
- σουλφαμεθοξαζόλιο (sulfamethoxazole, SIGMA),
- φωσφορικό οξύ (Phosphoric Acid 85%, Riedel-de Haen)

Οι εμπορικοί καταλύτες TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι:

- TiO_2 P25, Aeroxide, EVONIK
- Hombikat
- PC Millennium 105, 500
- KRONOS 7000, 7001, 7100, 7101

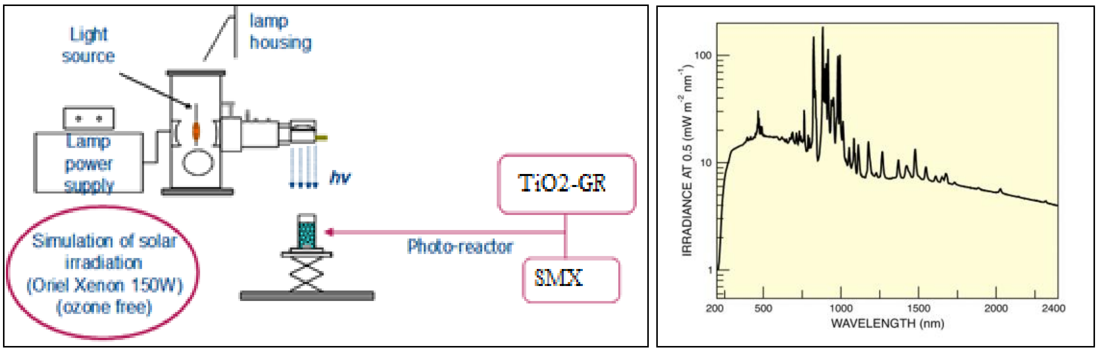
Πίνακας 3 Στοιχεία των εμπορικών καταλυτών TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοκατάλυσης.

Καταλύτης	Μορφή	Πρόσμιξη	BET area (m^2/g)	Μέγεθος σωματιδίου, nm	Προμηθευτής
TiO_2 P25,Aeroxide, EVONIK	Ανατάση-Ρουτίλιο Αναλογία 80:20	Όχι	50	21	EVONIK
Hombikat	Ανατάση	Όχι	>250	5	Sachleben Chemie
PC Millennium	Ανατάση	Όχι	80-100	5-10	Millenium inorganic

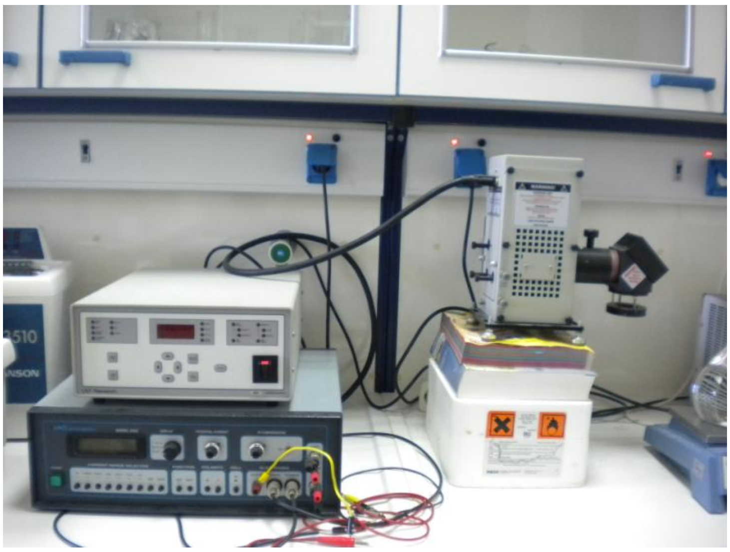
105					
PC Millennium 500	Ανατάση	Όχι	287	5-10	Millenium inorganic
KRONOS vlp 7000	Ανατάση>87.5 %	Άνθρακας	>225	15	Kronos Worldwide
KRONOS vlp 7001	Ανατάση>87.5 %	Άνθρακας	>225	15	Kronos Worldwide
KRONOS vlp 7100	Ανατάση>95%	Άνθρακας	>80	15	Kronos Worldwide
KRONOS vlp 7101	Ανατάση>92.5 %	Άνθρακας	>125	15	Kronos Worldwide

4.2 Συσκευές Πειραμάτων

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass (Vineland NJ,USA). Αποτελείται από ένα εξωτερικό δοχείο κυλινδρικού σχήματος στο οποίο εισάγεται το εκάστοτε διάλυμα, ενώ έχει και μία εσωτερική υποδοχή ,ανθεκτική στη θερμοκρασία, με διπλά τοιχώματα. Μεταξύ των τοιχωμάτων κυκλοφορεί νερό, ώστε να ψύχεται ο αντιδραστήρας και να παραμένει σταθερή η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ($T=25^{o}C$). Επιπλέον, ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport (**Σχήμα 4.1**), ο οποίος φέρει λάμπα ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W (το φάσμα εκπομπής της οποίας φαίνεται στην (**Εικόνα 4.1**)). Επίσης, για την ζύγιση του καταλύτη καθώς και του SMX χρησιμοποιήθηκε ζυγός TX393L της εταιρείας SHIMADZU (**Εικόνα 4.2**), ενώ η μέτρηση του pH των διαλυμάτων έγινε με το πεχάμετρο MP 225, METTLER TOLEDO (**Εικόνα 4.3**). Η φυγοκέντριση των δειγμάτων έγινε με τη συσκευή φυγοκέντρισης Centrifuge 5415D (**Εικόνα 4.4**). της εταιρείας Eppendorf με ταχύτητα 13.200 rpm. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, τοποθετήθηκαν στην συσκευή υπερήχων (2510 ,Branson) (**Εικόνα 4.5**) για δύο λεπτά, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ομογενοποίηση και διασπορά του καταλύτη. Τέλος, για τις αναλύσεις της φαρμακευτικής ουσίας SMX χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού (High Performance Liquid Chromatogaphy – UV/Vis Diode Array) (**Εικόνα 4.6**). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters, ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector). Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C_{18} με διαστάσεις 250×4.6 mm με μέγεθος σωματιδίων 5μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4×3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η κινητή φάση ήταν ένα ισοκρατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού (18.2 MΩ cm-) και ακετονιτρίλιου σε αναλογία 60:40 και ρυθμισμένο pH~3 με φωσφορικό οξύ με ρυθμό ροής 1mL/min και σε θερμοκρασία 20^{o} C. Το μήκος κύματος απορρόφησης του ανιχνευτή ήταν στα 266 nm και ο χρόνος συγκράτησης (t_R) 5.8 λεπτά.



Σχήμα 4.1 Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής τα λάμπας Xenon 150 W



Εικόνα 4.1 Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας

Εικόνες 4.2 - 4.3 Ζυγός TX393L, SHIMADZU - πεχάμετρο MP 225, METTLER TOLEDO

Εικόνα 4.4 Συσκευή φυγοκέντρισης Centrifuge 5415D

Εικόνα 4.5 συσκευή υπερήχων (2510 ,Branson)

Εικόνα 4.6 Υγρός Χρωματογράφος Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

4.3 Πειραματική Διαδικασία

- **Σύνθεση καταλυτών TiO_2-GR**

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε σε δύο στάδια, (α) παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου (GO) και (β) υδροθερμική σύζευξη του TiO_2 με το GO. Η λεπτομερής περιγραφή της σύνθεσης των καταλυτών ακολουθεί παρακάτω:

(Α) Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου αποτελείται από τα εξής στάδια: προ-οξείδωση, οξείδωση, πλύσεις με βάση για απομάκρυνση παραπροϊόντων.

1)Προ-οξείδωση:

Στο στάδιο της προ-οξείδωσης παρασκευάστηκαν δύο δείγματα., το πρώτο θερμάνθηκε για 5h και το δεύτερο για 24h. Συγκεκριμένα αναμίχθησαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

$$\mathbf{6g\ graphite + 24\ mL\ H_2SO_4 + 5gr.\ K_2S_2O_4 + 5gr.\ P_2O_5}$$

τα οποία θερμάνθηκαν στους 80^{o} C για (α) 5 h και (β) για 24h

Στην συνέχεια, για κάθε ένα από τα παραπάνω δείγματα έγινε προσθήκη 1000 mL απιονισμένου H_2O και έπειτα πραγματοποιήθηκε επιπλέον επεξεργασία:

- Ανάδευση για 10-15min
- Φυγοκέντριση (x 3) και πλύσεις με απιονισμένο νερό και χρήση υπερήχων πριν την φυγοκέντριση για 10 min.
- Ξήρανση στους 40 ^oC για 24 h.

Το κάθε δείγμα που προέκυψε από την ξήρανση χωρίστηκε σε δύο ισοβαρή δείγματα με τις ακόλουθες ονομασίες: GO (24h, ….), GO (5h, …).

2) Κύριο στάδιο: Οξείδωση

Η μέθοδος οξείδωσης έγινε κατά Hummers και είναι η ακόλουθη:

1gr graphite (ή τα προεπεξεργασμένα δείγματα, (GO (24h,..) και GO (5h,..)) + 23mL H_2SO_4 + 0.5gr $NaNO_3$ + 3gr $KMnO_4$

Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε στους 0^oC σε παγολουτρο. Ακολούθησε θέρμανση στους 35± 3^oC. Ο χρόνος οξείδωσης ήταν τριάντα λεπτά, δύο ώρες, τέσσερις ώρες, τρεις ημέρες και έξι ημέρες. Μετά την θέρμανση έγινε αργή προσθήκη 46 mL H_2O (DI), T≤ 98^o C για 15’. Ακολούθησε προσθήκη 140mL H_2O (DI) + 10mL, H_2O_2 , 30%, ανάδευση για 15’και τέλος φυγοκέντριση (για απομάκρυνση του νερού) και πλύσεις με διάλυμα 5% HCl. Στην συνέχεια έγιναν πλύσεις με υπερκάθαρο νερό, ώστε η τιμή του pH να μειωθεί στο 6-7. Τέλος, τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 50^o C για 24h.
Τα δείγματα που προέκυψαν ήταν τα ακόλουθα:GO (24h, 30min), GO (24h, 4h), GO (5h, 30min), GO (5h,4h), GO (0h, 30min), GO (0h, 2h), GO (0h, 4h), GO (0h, 3 days), GO (0h, 6 days).

3) Πλύσεις με βάση (NaOH) για απομάκρυνση παραπροϊόντων:

Σε 900g από το κάθε δείγμα που προέκυψε από το δεύτερο στάδιο, ακολουθήθηκε επιπλέον επεξεργασία με στόχο την απομάκρυνση παραπροϊόντων που προέκυψαν κατά την διάρκεια της οξείδωσης: Η διαδικασία είναι η εξής:

(α) 900gr Δείγματος GO (…, …) + 1lt H_2O (DI)➔ Ανάδευση για 1 ημέρα (β) Προσθήκη 4gr NaOH (αλλαγή χρώματος σε μαύρο), και στην συνέχεια θέρμανση ως το σημείο βρασμού (για δέκα λεπτά). Στην συνέχεια, το διάλυμα ηρεμεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

(γ) Το ίζημα που προέκυψε, διαλύθηκε σε διάλυμα HCl 1M, όγκου 1lt και στην συνέχεια θερμάνθηκε εώς το σημείο βρασμού και παρέμεινε σε αυτό για 1 ώρα. Έπειτα, το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

(δ) Πλύσεις με απιονισμένο νερό όγκου 1lt και φυγοκέντριση

(ε) Ξήρανση στους 50^oC.

Τα δείγματα που προέκυψαν μετά από αυτό το στάδιο επεξεργασίας ήταν τα: bw-GO (24h, 30min), bw-GO (24h, 4h), bw-GO (5h, 30min), bw-GO (5h,4h), bw-GO (0h, 30min), bw-GO (0h, 4h) , bw-GO (0h, 3 days) , bw-GO (0h, 6 days).

(Β) Υδροθερμική σύζευξη του TiO_2 με το GO

Η σύζευξη του TiO_2 με το GO έγινε με την υδροθερμική μέθοδο σύμφωνα με τον Zhang (Hao Zhang, 2010). Η σύνθεση των καταλυτών κατά την υδροθερμική επεξεργασία έγινε στον εργαστηριακό αντιδραστήρα High-Pressure Laboratory Reactor της εταιρίας BERGHOF, μοντέλο BR-100.

Οι συνθέσεις των καταλυτών τιτανίου με οξείδιο του γραφενίου προέκυψαν μετά από την ακόλουθη επεξεργασία:

(α) Προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας GO σε150 mL διαλύτη (H_2O, EtOH, H_2O/EtOH, MetOH, i-PrOH).

(β) Παραμονή στους υπέρηχους για μία ώρα.

(γ) Προσθήκη 2gr TiO_2 (Degussa Aeroxide).

(δ) Παραμονή στους υπέρηχους για τριάντα λεπτά.

(ε) Υδροθερμική επεξεργασία σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (120^o 180^oC) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (4h-48h).

(στ) Φυγοκέντριση και πλύσεις με νερό απιονισμένο και στο τέλος υπερκάθαρο και ξήρανση στους 60^oC για μία ημέρα.

Εικόνα 4.7 Εργαστηριακός αντιδραστήρας High-Pressure Laboratory Reactor της εταιρίας BERGHOF, μοντέλο BR-100

Στην σύνθεση των καταλυτών γραφενίου-TiO_2 εξετάστηκαν συγκεκριμένες παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση του καταλύτη:

(1) Η προ-οξείδωση και η διάρκεια της,

(2) Η οξείδωση και η διάρκεια της,

(3) Πλύσεις με NaOH για απομάκρυνση των παραπροϊόντων ή όχι

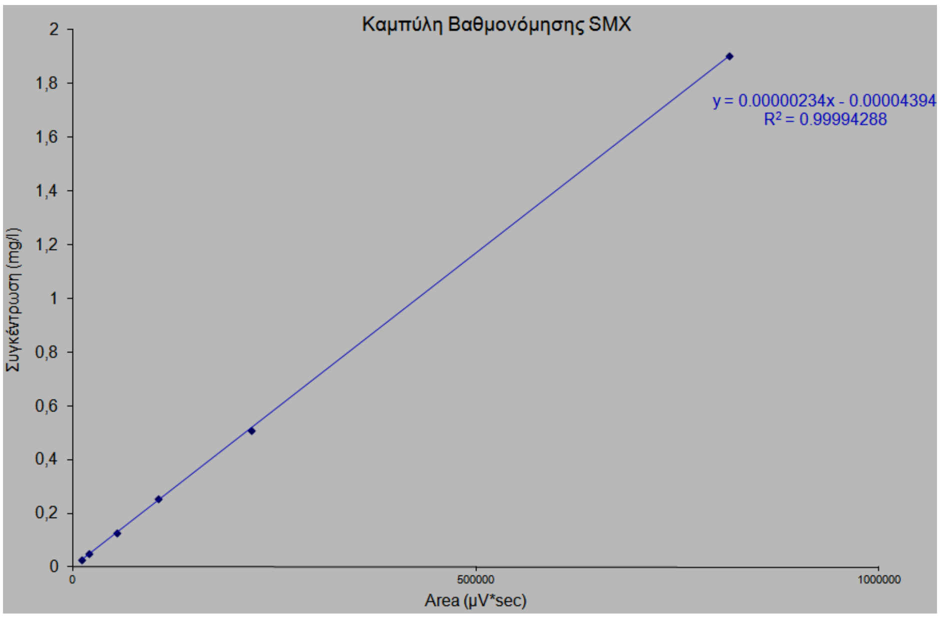
(4) Ο διαλύτης (αιθανόλη, διάλυμα αιθανόλης νερού (1:2), ή νερό) και

(5) Η διάρκεια και η θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας (120 ^{o}C/24h)

Η λεπτομερής περιγραφή των καταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο δίδεται στο Παράρτημα Ι.

- **<u>Πειράματα Φωτοκατάλυσης</u>**

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την παρασκευή του υδατικού διαλύματος SMX σε υπερκάθαρο νερό με αρχικό όγκο διαλύματος 300 ml. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται, ώστε να επιτευχθεί η ομογενοποίηση του και στη συνέχεια λαμβάνεται δείγμα και τοποθετείται στο πεχάμετρο, όπου και γίνεται η μέτρηση του pH. Έπειτα, προστίθεται ο καταλύτης και το αιώρημα τοποθετείται στη συσκευή υπερήχων για να διαλυτοποιηθεί πλήρως. Εν συνεχεία, καλύπτονται όλες οι επιφάνειες του αντιδραστήρα με αλουμινόχαρτο και τοποθετείται στον αναδευτήρα σε πλήρες σκοτάδι για 30 λεπτά ,ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Παράλληλα, κατά την έναρξη της προσρόφησης, ο αντιδραστήρας συνδέεται με το σύστημα ψύξης, το οποίο ενεργοποιείται ώστε να γεμίσουν τα τοιχώματά του με νερό και να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία του (25^{o} C) κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στα 15 λεπτά της προσρόφησης, αλλά και κατά το τέλος της λαμβάνεται δείγμα του αιωρήματος, ενώ κατά το τέλος της προσρόφησης μετριέται το pH. Έπειτα, με την έναρξη του πειράματος της φωτοκατάλυσης, ενεργοποιείται η λάμπα η οποία αποτελεί την πηγή φωτός του πειράματος, ενώ απομακρύνεται το αλουμινόχαρτο το οποίο σκέπαζε την πάνω επιφάνεια, ώστε να διέρχεται το φως μέσα στον αντιδραστήρα. Όλα τα πειράματα της φωτοκατάλυσης πραγματοποιούνται στο φυσικό pH της υδατικής μήτρας, το οποίο ισούται περίπου με 6.5. Το διάλυμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση ως το τέλος του κάθε πειράματος. Λαμβάνεται δείγμα όγκου περίπου 2 ml στα 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 λεπτά και μέτρηση pH στα 30 και 70 λεπτά της φωτοκατάλυσης. Όλα τα δείγματα που συλλέγονται φυγοκεντρούνται στη συσκευή Centrifuge 5415D ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης και τέλος τοποθετούνται στην HPLC, όπου μετριέται η συγκέντρωση της φαρμακευτικής ουσίας.Τέλος, στο **Σχήμα 4.2** δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για το SMX.



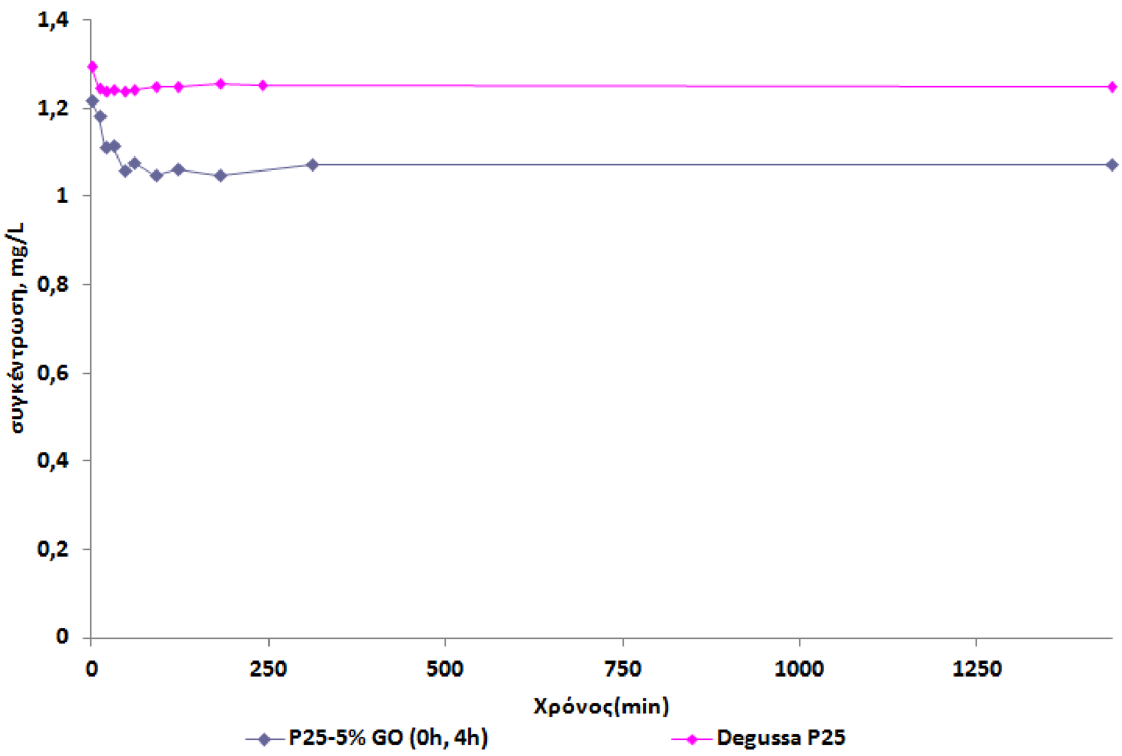
Σχήμα 4.2 Καμπύλη βαθμονόμησης SMX

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 º

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την μελέτη της προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας στον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη P25, και τον εργαστηριακό καταλύτη P25-5% GO (0h, 4h), EtOH, 120^{o}C/24h. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί, η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη P25 είναι μικρή (κυμαίνεται περίπου στο 7%), ενώ στην περίπτωση του καταλύτη P25-5% GO (0h, 4h) που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, το ποσοστό προσρόφησης έχει αυξηθεί αισθητά κατά δέκα ποσοστιαίες μονάδες (κυμαίνεται περίπου στο 17%). Επομένως, φαίνεται ότι η σύζευξη με οξείδιο του γραφενίου αυξάνει την ενεργή επιφάνεια του καταλύτη και κατ’επέκταση την προσρόφηση των μορίων της φαρμακευτικής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη.

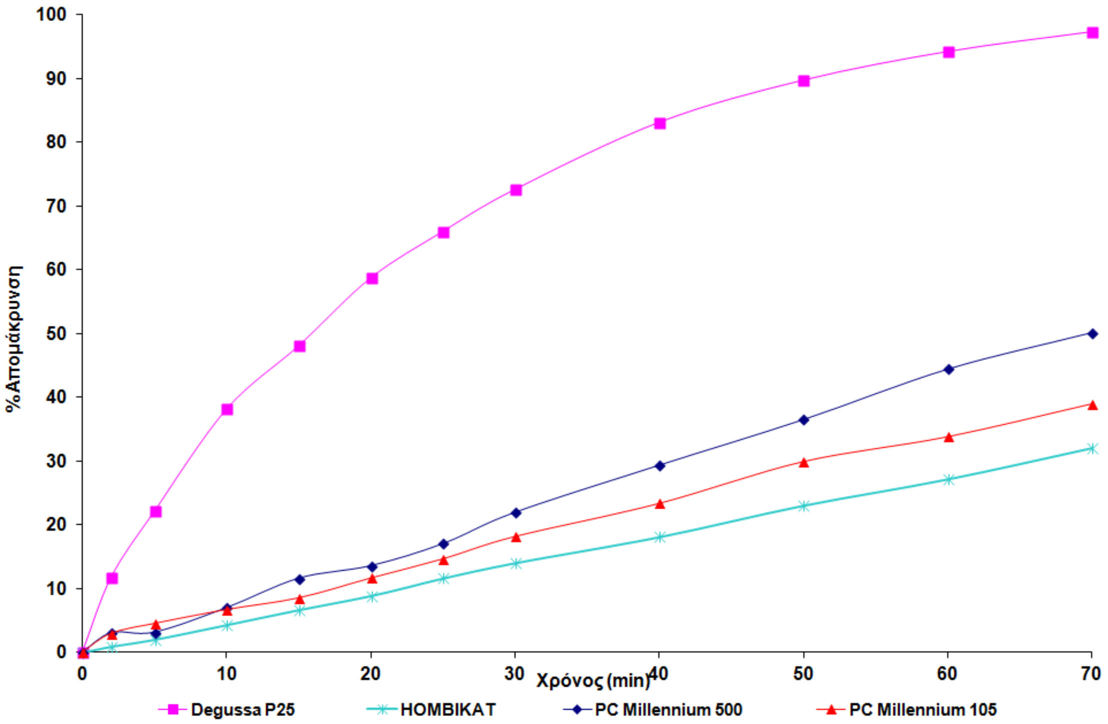


Διάγραμμα 5. 1 Προσρόφηση καταλυτών στο ηλιακό φάσμα με [TiO_2]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm**.**

5.2 Επιλογή βέλτιστου εμπορικού καταλύτη στο ηλιακό φάσμα

(Α) Εμπορικά Διαθέσιμοι φωτοκαταλύτες TiO_2

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί καταλύτες TiO_2, οι οποίοι ήταν οι Hombikat, PC Millennium 105, 500, καθώς και ο P25 (Πίνακας 3). Οι καταλύτες Hombikat και PC Millennium παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης (< 50% σε 70min), ενώ αντιθέτως ο P25 φαίνεται να είναι ο καλύτερος καταλύτης για την απομάκρυνση του SMX με ποσοστό διάσπασης πάνω από 95% στο ίδιο χρονικό διάστημα.

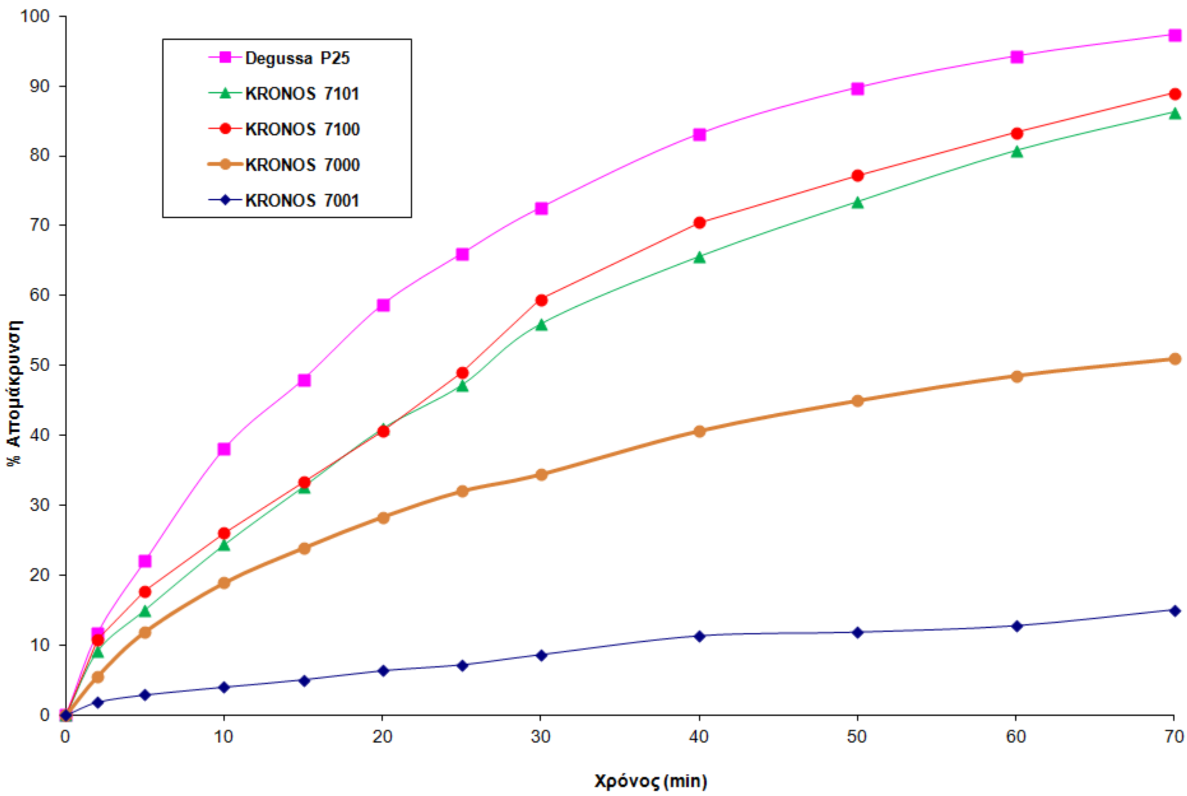


Διάγραμμα 5. 2 Φωτοκατάλυση SMX με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες TiO_2 $[TiO_2]$=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Υπάρχουν αρκετές θεωρίες που εξηγούν την αποτελεσματικότητα του P25 έναντι των άλλων φωτοκαταλυτών. Μερικοί μελετητές την αποδίδουν στην αργή διαδικασία επανασύνδεσης e-/h+ που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του P25 σε αντίθεση με τους άλλους καταλύτες. Μία άλλη άποψη έχει να κάνει με την δομή που παρουσιάζει ο P25, η οποία είναι μίγμα ανατάσης και ρουτίλιου, κάνοντας την δραστικότητα του καταλύτη μεγαλύτερη από εκείνη των καθαρών κρυσταλλικών μορφών. (Abellan MN, 2009)

(B) Εμπορικά Διαθέσιμοι φωτοκαταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα (C-TiO_2)

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί καταλύτες TiO_2 που φέρουν προσμίξεις άνθρακα, οι οποίοι ήταν οι KRONOS 7000,7001, 7100 και 7101 (Πίνακας 3), και οι οποίοι συγκρίθηκαν με τον P25. Φαίνεται ότι και πάλι ο καλύτερος καταλύτης για την απομάκρυνση του SMX ήταν ο P25 με ποσοστό απομάκρυνσης πάνω από 95% σε χρόνο εβδομήντα λεπτών. Επίσης καλά αποτελέσματα παρουσίασαν και οι KRONOS 7100 και 7101 με ποσοστό απομάκρυνσης του SMX γύρω στο 90% και 85% αντίστοιχα.

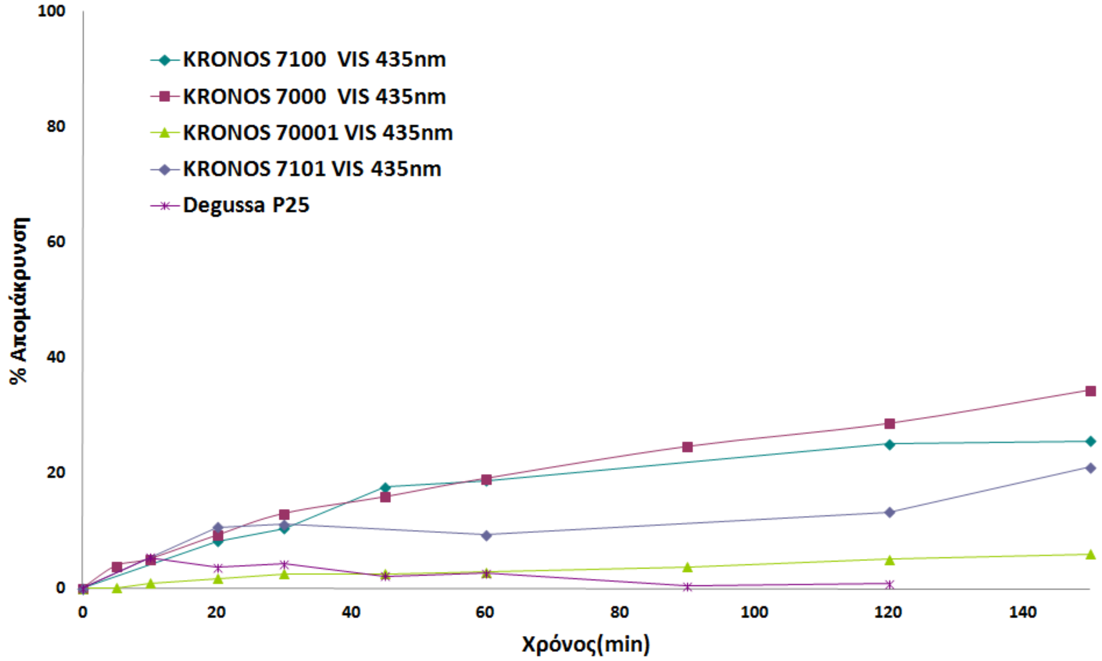


Διάγραμμα 5. 3 Φωτοκατάλυση SMX με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα [C-TiO_2]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

5.3 Επιλογή βέλτιστου εμπορικού καταλύτη στο ορατό φάσμα

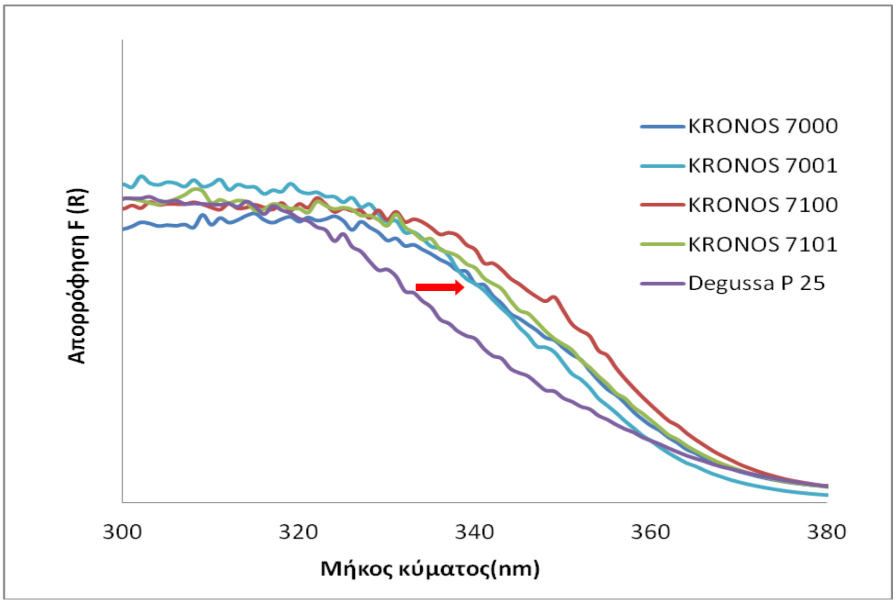
Η σειρά αυτή των πειραμάτων έγινε σε μήκος κύματος ακτινοβολίας 435nm, που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα εκπομπής της ηλιακής και η διάρκεια τους ήταν 150 min. Θεωρητικά, οι προσμίξεις άνθρακα στο TiO_2 έχουν ως στόχο την μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος.

Χρησιμοποιήθηκαν επομένως οι εμπορικοί καταλύτες KRONOS 7000, 7001, 7100, 7101, καθώς και ο P25.



Διάγραμμα 5. 4 Φωτοκατάλυση SMX με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα [C-TiO_2]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ=435 nm

Σύμφωνα με το διάγραμμα 5.4, ο KRONOS 7000 φαίνεται να είναι ο αποτελεσματικότερος, χωρίς όμως να επιτυγχάνει μεγάλη απομάκρυνση της ουσίας, καθώς κυμαίνεται περίπου στο 35%.

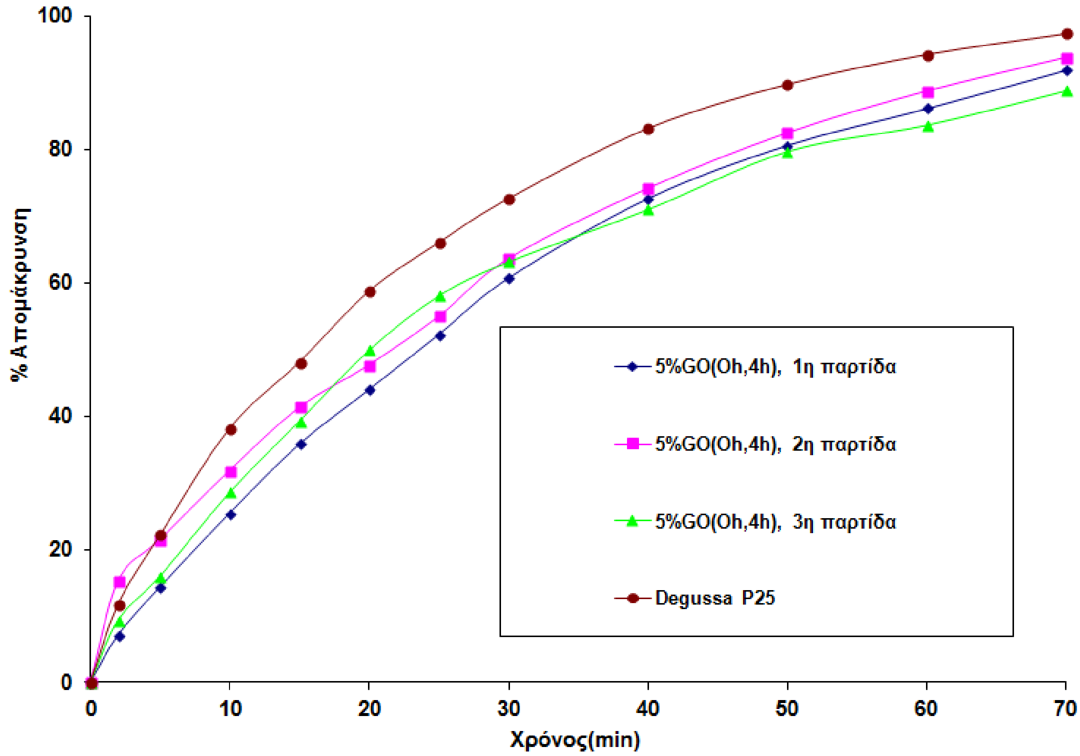


Διάγραμμα 5. 5 Φάσμα απορρόφησης (DRS) των εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών KRONOS 7000, 7001, 7100, 7101 και P25

Επομένως, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η φωτοκατάλυση στο ορατό φάσμα δεν είναι αποτελεσματική χρησιμοποιώντας τους συγκεκριμένους εμπορικούς καταλύτες, αν και σύμφωνα με το διάγραμμα 5.5, φαίνεται ότι το φάσμα απορρόφησης τους έχει μετατοπιστεί σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από τον P25.

5.4 Έλεγχος επαναληψιμότητας της υδροθερμικής σύνθεσης των εργαστηριακών καταλυτών

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων εξετάστηκε η επαναληψιμότητα της μεθόδου σύνθεσης του εργαστηριακού καταλύτη P25-5% GO (0h, 4h), EtOH, 120^{o}C/24h. O τρόπος παρασκευής του περιγράφεται εκτενώς στην παράγραφο 4.3. Ως πηγή TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης P25 (ο οποίος σύμφωνα με τα προηγούμενα πειράματα ήταν ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης) με πρόσμιξη οξειδίου του γραφενίου σε ποσοστό 5%.

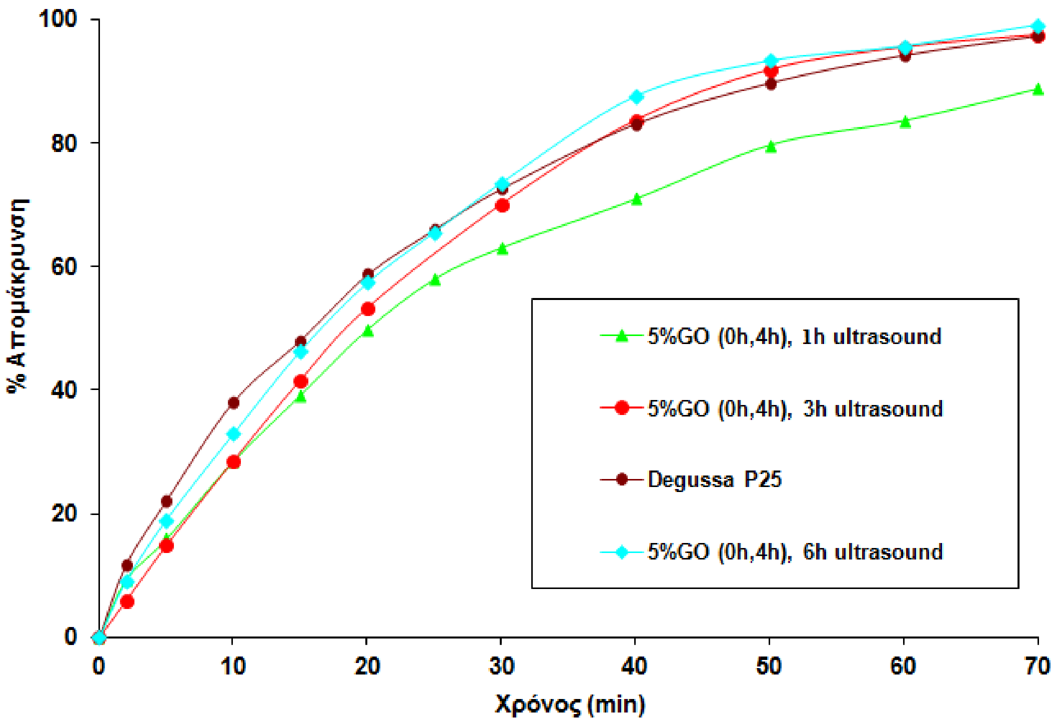


Διάγραμμα 5. 6 Έλεγχος επαναληψιμότητας της μεθόδου σύνθεσης των εργαστηριακών καταλυτών, [TiO_2]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Σύμφωνα με το διάγραμμα 5.6, προκύπτει ότι η $1^η$, $2^η$ και $3^η$ παρτίδα ήταν επαναλήψιμες και ότι ο εργαστηριακός καταλύτης δίνει πολύ καλά αποτελέσματα, καθώς η απομάκρυνση της ουσίας μπορεί να φτάσει και το 90%. Τέλος, και οι 3 παρτίδες καταλυτών συγκρίθηκαν με τον P25, ο οποίος αποδείχθηκε για μία ακόμα φορά αποτελεσματικότερος όλων.

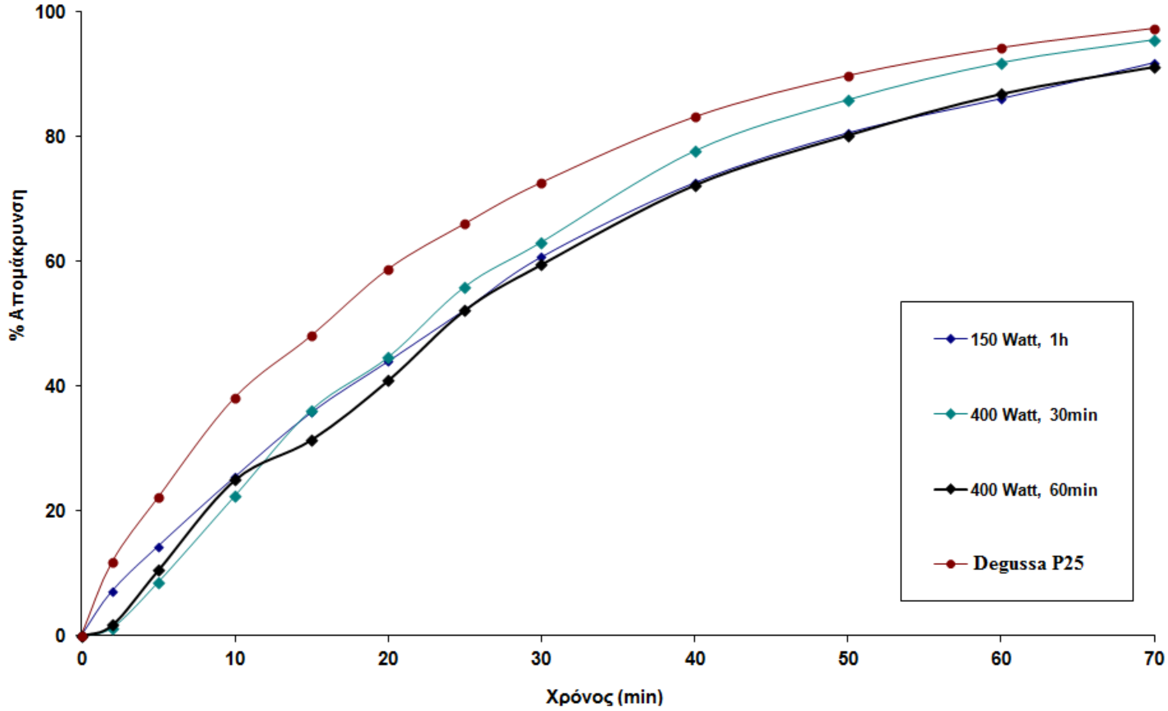
5.5 Επίδραση του χρόνου παραμονής στους υπέρηχους και της ισχύος της συσκευής

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκε τόσο η επίδραση του χρόνου παραμονής στους υπέρηχους κατά την διάρκεια προεπεξεργασίας του GO σε διάλυμα αιθανόλης, πριν την υδροθερμική επεξεργασία, όσο και η επίδραση της ισχύος της συσκευής υπερήχων. Σε όλες τις παρασκευές διατηρήθηκε η ίδια αναλογία σε GO (5%), ο ίδιος τύπος GO (0h, 4h), ο ίδιος διαλύτης (EtOH) ενώ σταθερή παρέμεινε η θερμοκρασία και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας (120^oC/24h). Ο χρόνος παραμονής στους υπέρηχους κυμάνθηκε από 60min εώς 6h στην ίδια συσκευή υπερήχων.



Διάγραμμα 5. 7 Επίδραση του χρόνου παραμονής του GO (0h, 4h) στους υπέρηχους, $[TiO_2]$=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Από το διάγραμμα 5.7 προκύπτει ότι η περαιτέρω παραμονή στους υπέρηχους επιδρά ευεργετικά στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη, καθώς αυξάνεται η φωτοκαταλυτική του ενεργότητα ως προς την διάσπαση του SMX και τον καθιστά ακόμα πιο δραστικό. Συγκριτικά με τον P25, ο καταλύτης με χρόνο παραμονής στους υπέρηχους 3h φαίνεται να είναι το ίδιο αποτελεσματικός με τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη, ενώ ο καταλύτης των 6h, παρουσιάζεται οριακά καλύτερος από αυτόν. Επομένως, ο χρόνος παραμονής στους υπέρηχους είναι μία σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την φωτοκαταλυτική ενεργότητα των καταλυτών TiO_2-RGO.

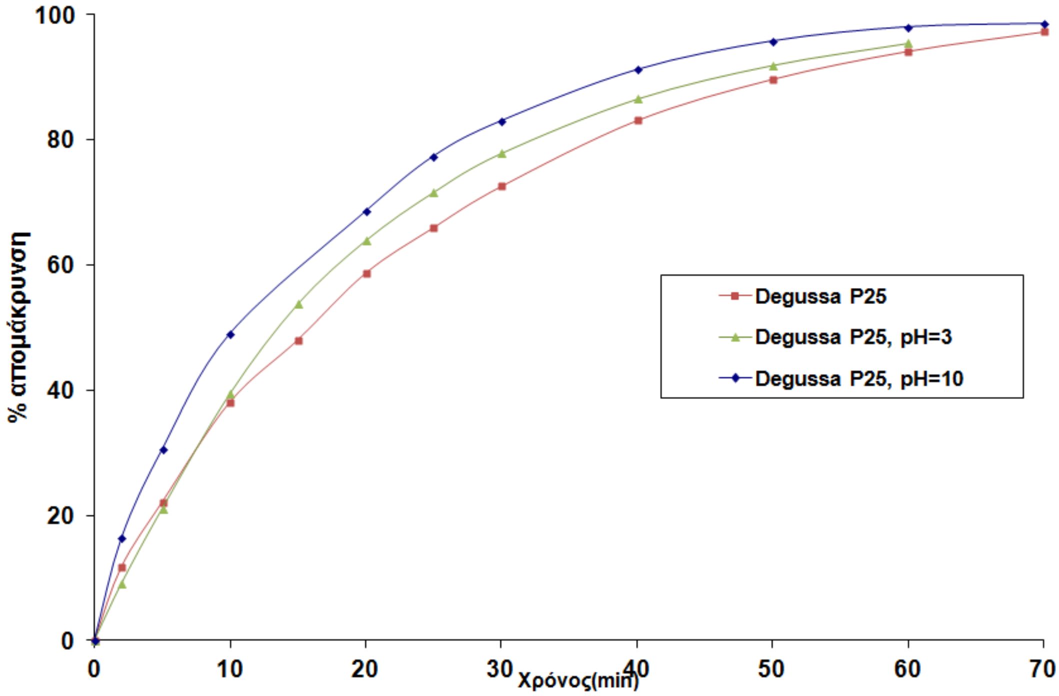


Διάγραμμα 5. 8 Επίδραση της ισχύος της συσκευής υπερήχων, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Τέλος, στο διάγραμμα 5.8, παρατηρείται ότι η αύξηση της ισχύος από 150 Watt στα 400 Watt ουσιαστικά δεν επηρεάζει την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του καταλύτη, παρατηρώντας πολύ μικρές αλλαγές στην απόδοση του συγκριτικά με τον P25.

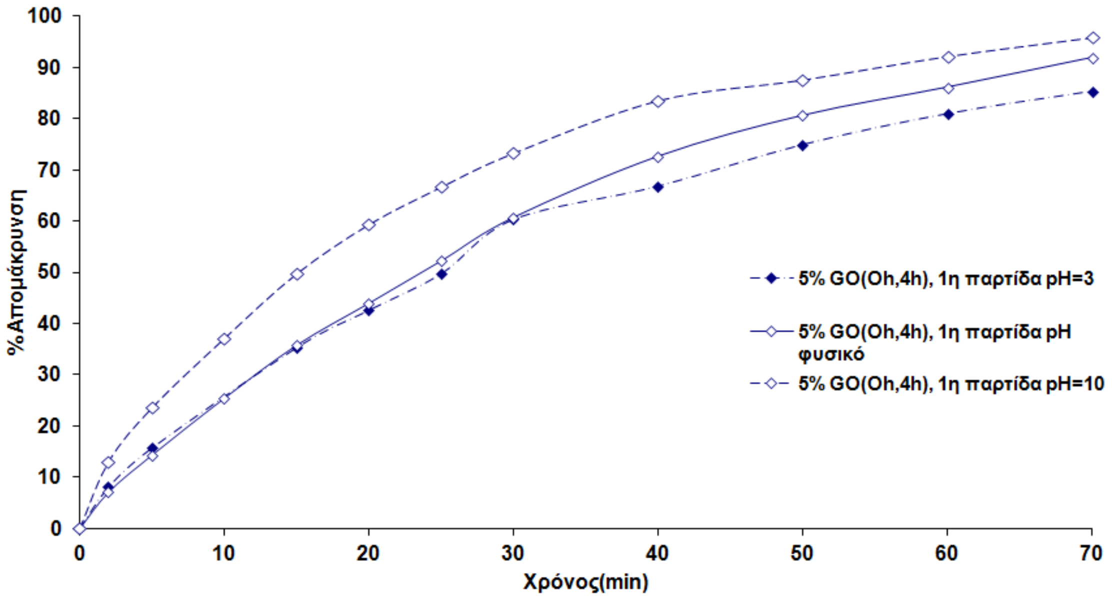
5.6 Επίδραση pH

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής του pH του υδατικού διαλύματος SMX κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο P25 και ο P25-5% GO (0h, 4h), EtOH, 120^{o}C/24h. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε μεταβολή του pH σε αλκαλικό (pH=10) και σε όξινο (pH=3). Για την μεταβολή του σε όξινο έγινε προσθήκη διαλύματος H_2SO_4, 0.5 M, ενώ για την μεταβολή του σε αλκαλικό έγινε προσθήκη διαλύματος NaOH, 1M.



Διάγραμμα 5. 9 Επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του SMX, [P25]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=3, 5.5, 10, λ>290 nm

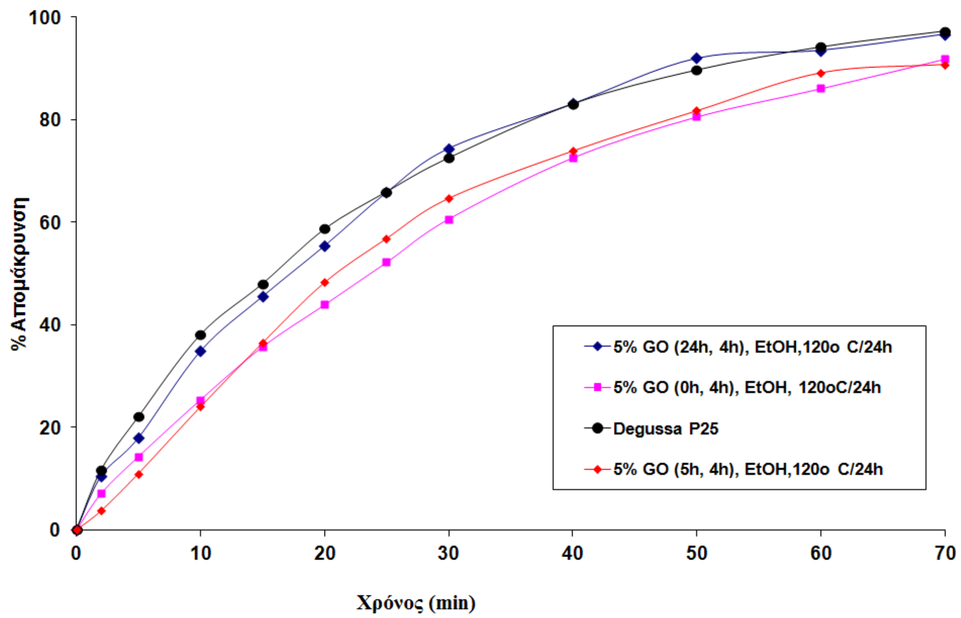
Σύμφωνα με τα διαγράμματα 5.9 και 5.10 προκύπτει ότι η διάσπαση του SMX σε αλκαλικό περιβάλλον βελτιώνεται οριακά. Παρόλα αυτά οι μεταξύ τους διαφορές είναι πολύ μικρές. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το pH δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του SMX και κατ'επέκταση τα επόμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε φυσικό pH, το οποίο ήταν περίπου 5.5.



Διάγραμμα 5. 10 Επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική διάσπαση του SMX, [P25-5% GO(0h,4h), EtOH, $120^oC/24h$]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=3, 5.5, 10, λ>290 nm

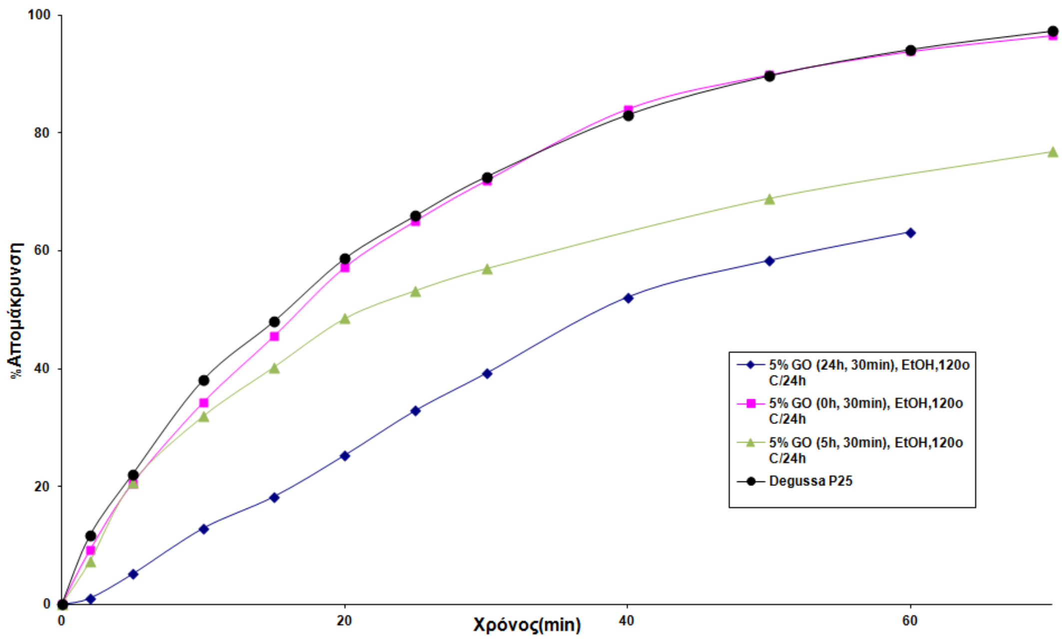
5.7 Επίδραση του χρόνου προ-οξείδωσης κατά την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου προ-οξείδωσης κατά την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν δείγματα GO που είχαν υποστεί προοξείδωση 5h και 24h και οξείδωση 4h και 30min. Θεωρήθηκε αναγκαίο να γίνει σύγκριση με αντίστοιχα δείγματα GO που δεν είχαν υποστεί προ-οξείδωση. Τέλος, στο στάδιο σύνθεσης των καταλυτών διατηρήθηκε σταθερή η αναλογία σε GO, ο διαλύτης (EtOH), καθώς και η θερμοκρασία και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας ($120^oC/24h$). Απ'τα διαγράμματα φαίνεται ότι ο χρόνος προ-οξείδωσης επιδρά σημαντικά στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 5.11 η αύξηση του χρόνου προ-οξείδωσης το GO από 0 σε 5 και έπειτα σε 24h φαίνεται να επιδρά θετικά στην απόδοση του καταλύτη. Έτσι, κατά την προ-οξείδωσή των 24h, ο καταλύτης φαίνεται οριακά καλύτερος από τον P25.



Διάγραμμα 5. 11 Επίδραση του χρόνου προ-οξείδωσης (4h οξείδωσης) [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH= 5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Αντιθέτως, στο διάγραμμα 5.12 η αύξηση του χρόνου προ-οξείδωσης από 0h σε 5h και στην συνέχεια σε 24h φαίνεται να χειροτερεύει την απόδοση του καταλύτη. Επιπλέον, ο καταλύτης στον οποίο το GO δεν είχε υποστεί προ-οξείδωση είναι πολύ αποτελεσματικός, στα επίπεδα του P25.

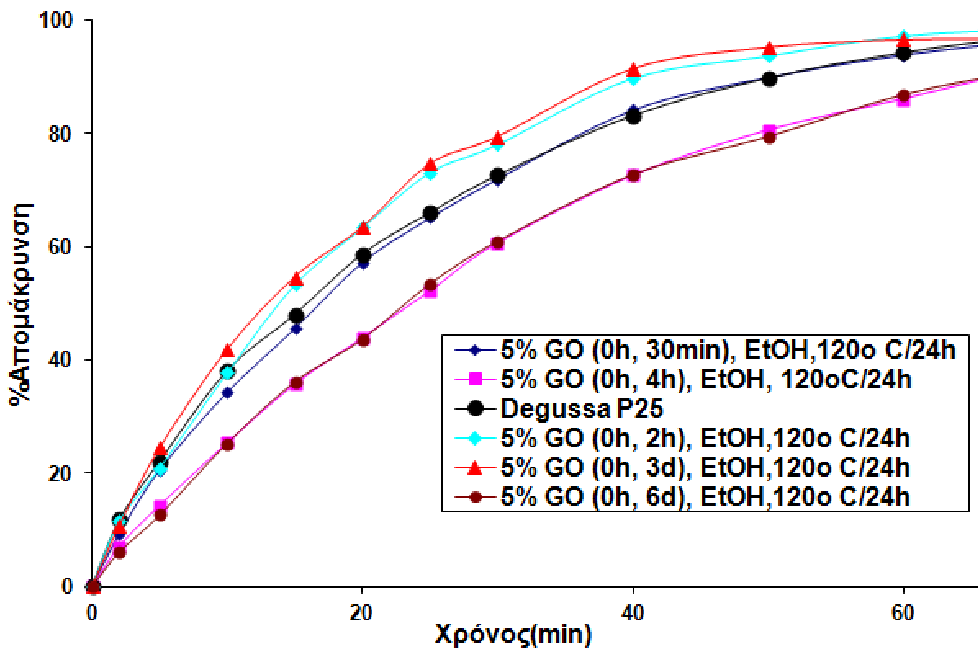


Διάγραμμα 5. 12 Επίδραση του χρόνου προ-οξείδωσης (30min οξείδωσης) [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH= 5.5 (φυσικό), λ>290 nm

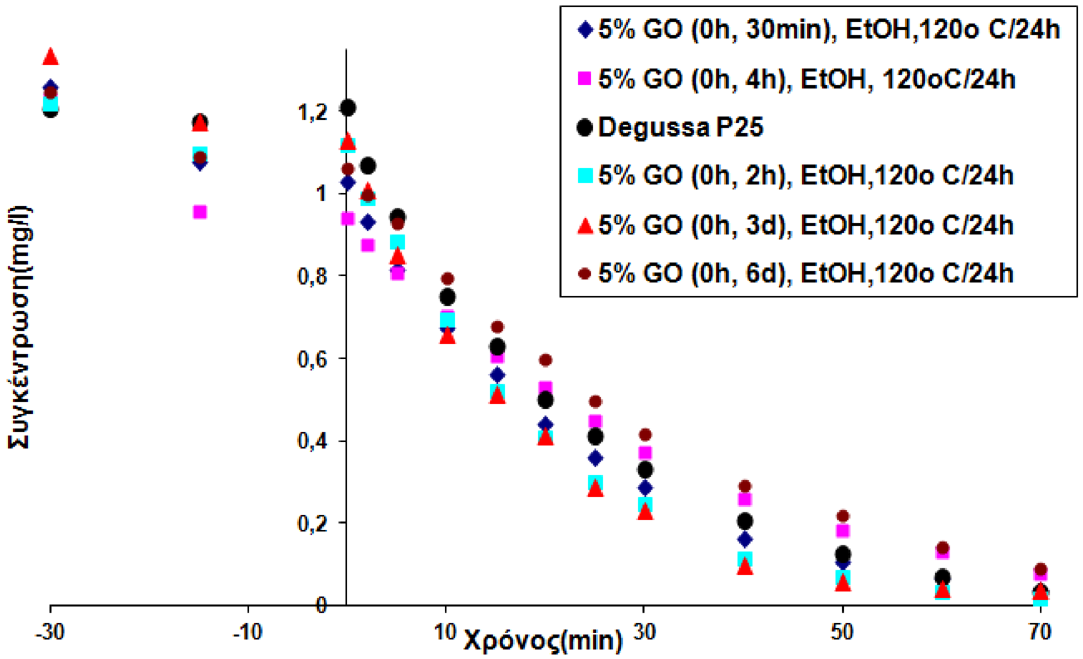
Από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προ-οξείδωση είναι σημαντικός παράγοντας κατά την παρασκευή του GO, όμως η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται και από το χρόνο οξείδωσης.

5.8 Επίδραση του χρόνου οξείδωσης κατά την σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO)

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου οξείδωσης στο στάδιο σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου. Στα δείγματα GO που χρησιμοποιήθηκαν δεν συμπεριλήφθηκε το στάδιο της προ-οξείδωσης. Οι χρόνοι οξείδωσης ήταν 30min, 2h, 4h (με θερμοκρασία θέρμανσης στους 35± 3^{o}C), καθώς και 3 και 6 ημέρες (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 25^{o}C). Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν την ίδια περιεκτικότητα σε GO, ίδιο διαλύτη (EtOH) καθώς και η θερμοκρασία και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας παρέμειναν σταθερά (120^{o}C/24h).



Διάγραμμα 5. 13 Επίδραση του χρόνου οξείδωσης, Απομάκρυνση SMX vs Χρόνος [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm



Διάγραμμα 5. 14 Επίδραση του χρόνου οξείδωσης, Συγκέντρωση SMX vs Χρόνος [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

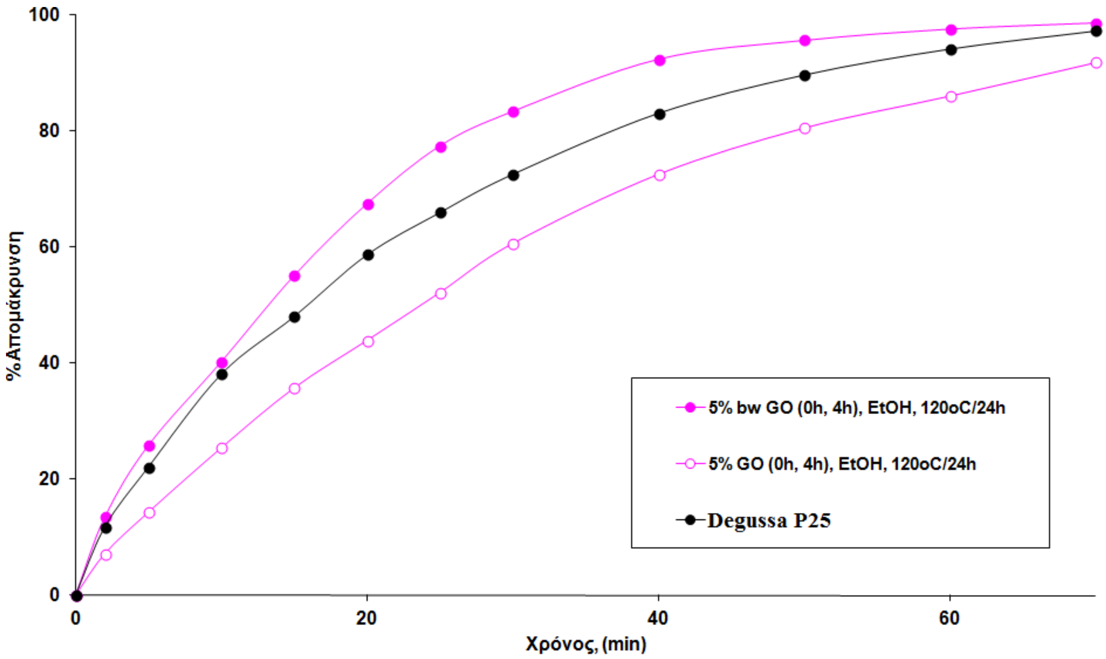
Στα διαγράμματα 5.13 και 5.14 παρουσιάζεται η απομάκρυνση και η συγκέντρωση του SMX συναρτήσει του χρόνου αντιστοίχως. Παρατηρείται ότι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με GO που οξειδώθηκε για 2h και 3 ημέρες ήταν οι πιο αποτελεσματικοί κατά τη διάρκεια της φωτοκατάλυσης ενώ συγκριτικά με τον P25 φαίνονται αρκετά βελτιωμένοι.

Ακόμα, ο καταλύτης που περιείχε GO που οξειδώθηκε για 30min ήταν επίσης αποτελεσματικός, στα επίπεδα του P25. Από τα παραπάνω προκύπτει, ότι η διαδικασία της οξείδωσης του γραφίτη ολοκληρώνεται σχετικά γρήγορα (2h με θέρμανση στους 35^{o}C και 3 ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος) ενώ ο επιπλέον χρόνος δεν προσδίδει τίποτα παραπάνω στην διαδικασία της οξείδωσης. Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η χρόνος οξείδωσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ενώ σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες θερμοκρασίας κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται.

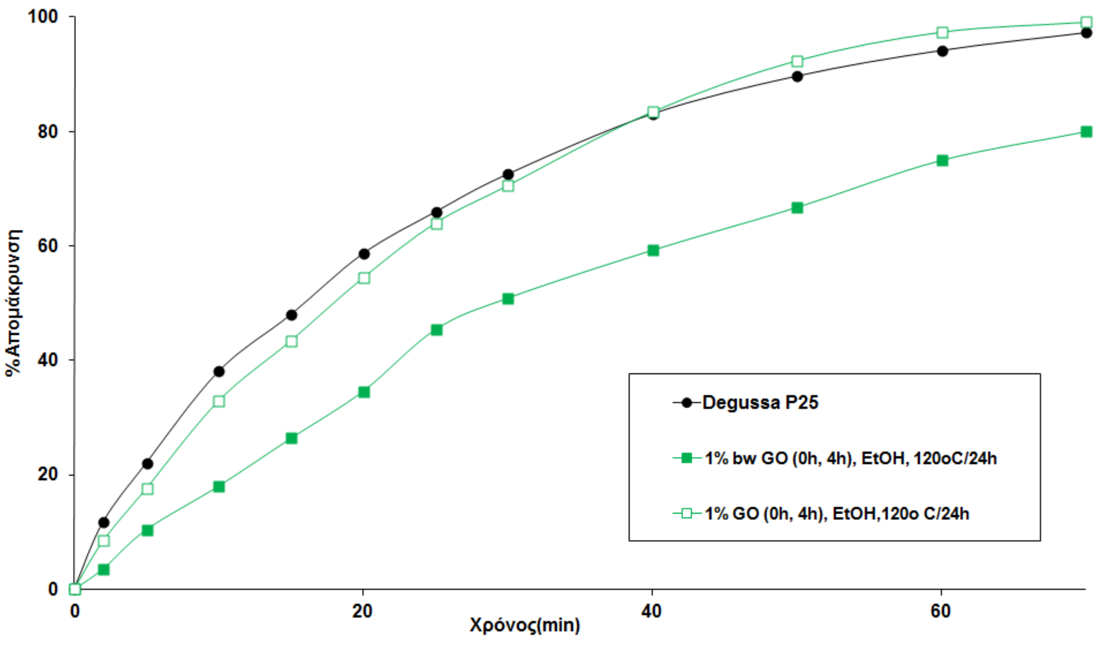
5.9 Επίδραση της επεξεργασίας του οξειδίου του γραφενίου (GO) με NaOH

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας του οξειδίου γραφενίου με NaOH. Η διαδιακασία πλύσης του GO, η οποία περιγράφεται λεπτομερώς στην παράγραφο 4.3, έχει ως στόχο την απομάκρυνση παραπροϊόντων τα οποία προέκυψαν στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας του γραφίτη σύμφωνα με τον Rourke (Jonathan P.Rourke, 2011). Το δείγμα GO που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε προ-οξειδωθεί ενώ ο χρόνος οξείδωσης ήταν στις 4h. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα σε GO 1 και 5%, ίδιο διαλύτη (EtOH), ενώ η θερμοκρασία και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας παρέμειναν σταθερά (120^{o}C/24h).

Απ΄το διάγραμμα 5.15 φαίνεται ότι η επεξεργασία του οξειδίου του γραφενίου με NaOH επηρεάζει θετικά τον καταλύτη με περιεκτικότητα 5%, καθώς αυξάνει την απομάκρυνση του SMX από 85% σε 95%. Αντιθέτως, από το διάγραμμα 5.16 σε χαμηλότερη περιεκτικότητα (1%) σε οξείδιο του γραφενίου δεν παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι η περαιτέρω επεξεργασία με NaOH είναι σημαντική παράμετρος, καθώς παράγεται οξείδιο του γραφενίου καλύτερης ποιότητας και υψηλής καθαρότητας, και κατ’ επέκταση αυτό επιδρά στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Παρόλα αυτά, η ευεργετική επίδραση της επεξεργασίας αυτής φαίνεται να επηρεάζεται και από άλλες επιμέρους παραμέτρους όπως είναι η περιεκτικότητα σε GO.



Διάγραμμα 5. 15 Επίδραση της επεξεργασίας του GO με NaOH, 5% GO, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

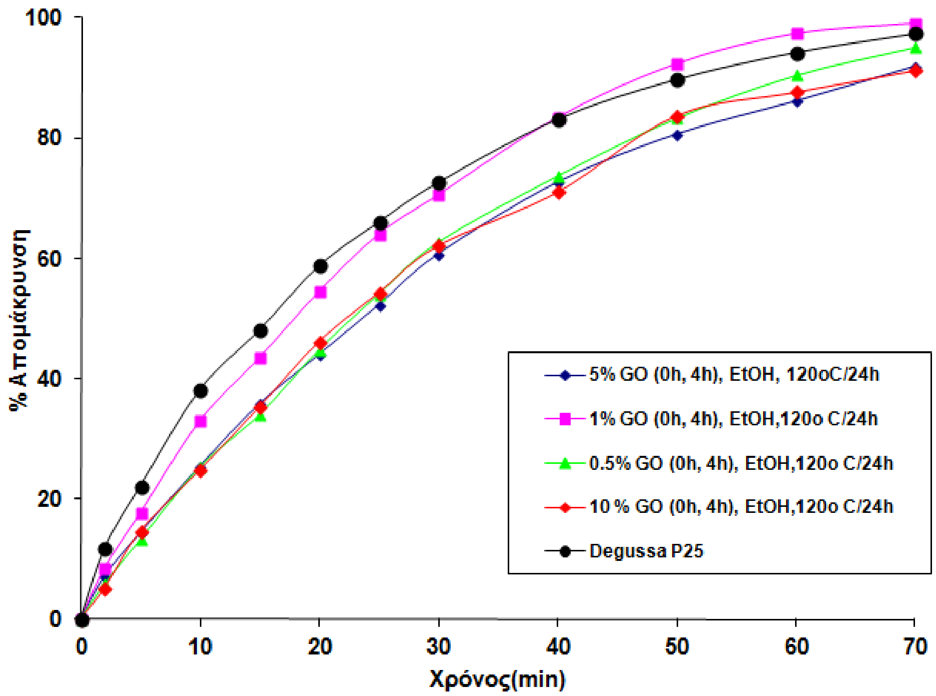


Διάγραμμα 5. 16 Επίδραση της επεξεργασίας του GO με NaOH, 1% GO, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Στα επόμενα πειράματα που ακολουθούν μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι, οι οποίες αφορούν το στάδιο της υδροθερμικής σύνθεσης των καταλυτών, όπως η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε καθώς η διάρκεια και η θερμοκρασία της υδροθερμικής επεξεργασίας.

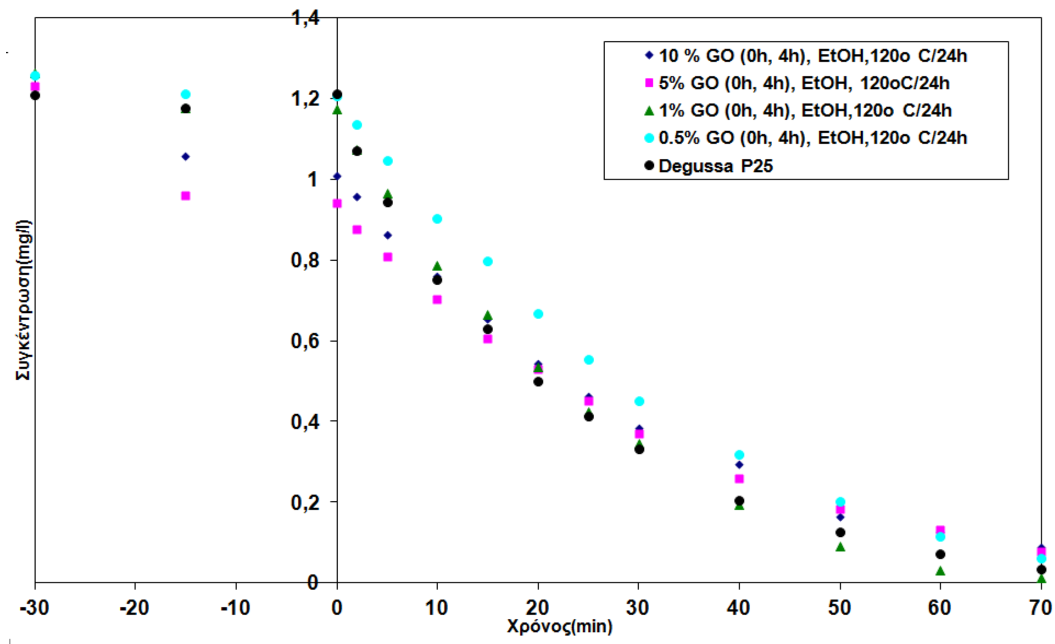
5.10 Επίδραση της περιεκτικότητας σε οξείδιο του γραφενίου (GO)

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας σε οξείδιο του γραφενίου. Το δείγμα GO που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε προ-οξειδωθεί ενώ ο χρόνος οξείδωσης ήταν στις 4h. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα σε GO 0.5, 1, 5 και 10%, ίδιο διαλύτη (EtOH) ενώ η θερμοκρασία και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας παρέμειναν σταθερά (120^{o}C/24h).



Διάγραμμα 5. 17 Επίδραση της περιεκτικότητας του GO, Απομάκρυνση vs Χρόνος [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Από τα διαγράμματα 5.17 και 5.18 προκύπτει ότι ο καταλύτης με περιεκτικότητα 1% σε GO είναι ο πιο αποτελεσματικός, επιτυγχάνοντας διάσπαση του SMX σε ποσοστό > 95% και φαίνεται οριακά καλύτερος από τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη P25.

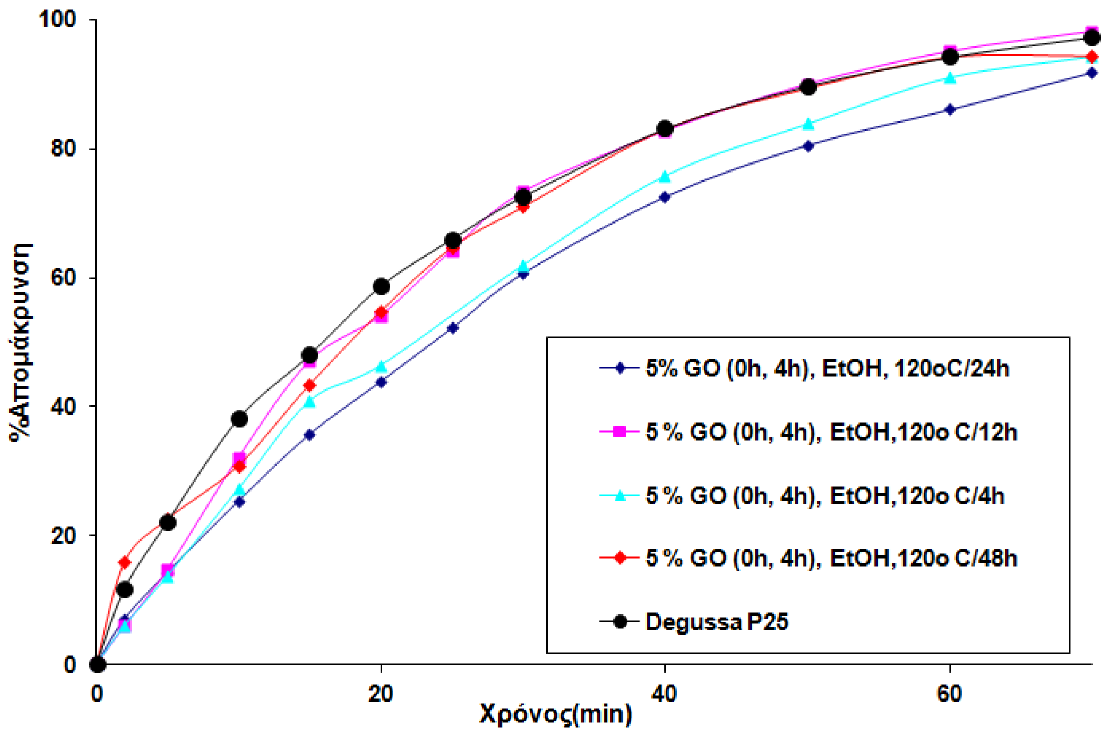


Διάγραμμα 5. 18 Επίδραση της περιεκτικότητας σε γραφένιο στο ορατό φάσμα με [TiO_2]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Φαίνεται λοιπόν ότι η βέλτιστη αναλογία GO/TiO_2 είναι το 1%, στις συγκεκριμένες συνθήκες σύνθεσης, ενώ σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα δεν παρουσιάζεται καμία αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση του καταλύτη.

5.11 Επίδραση του χρόνου υδροθερμικής επεξεργασίας

Στα πειράματα που ακολουθούν μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου υδροθερμικής επεξεργασίας. Το δείγμα GO που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε προ-οξειδωθεί ενώ ο χρόνος οξείδωσης ήταν στις 4h. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα σε GO 5%, ίδιο διαλύτη (EtOH), σταθερή θερμοκρασία (120^{o}C), ενώ ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα υδροθερμικής επεξεργασίας ήταν 4, 12, 24 και 48h. Σύμφωνα με το διάγραμμα 5.19, προκύπτει ότι ο βέλτιστος χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας για την απομάκρυνση του SMX είναι οι 12h, χωρίς όμως να υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στους άλλους καταλύτες.

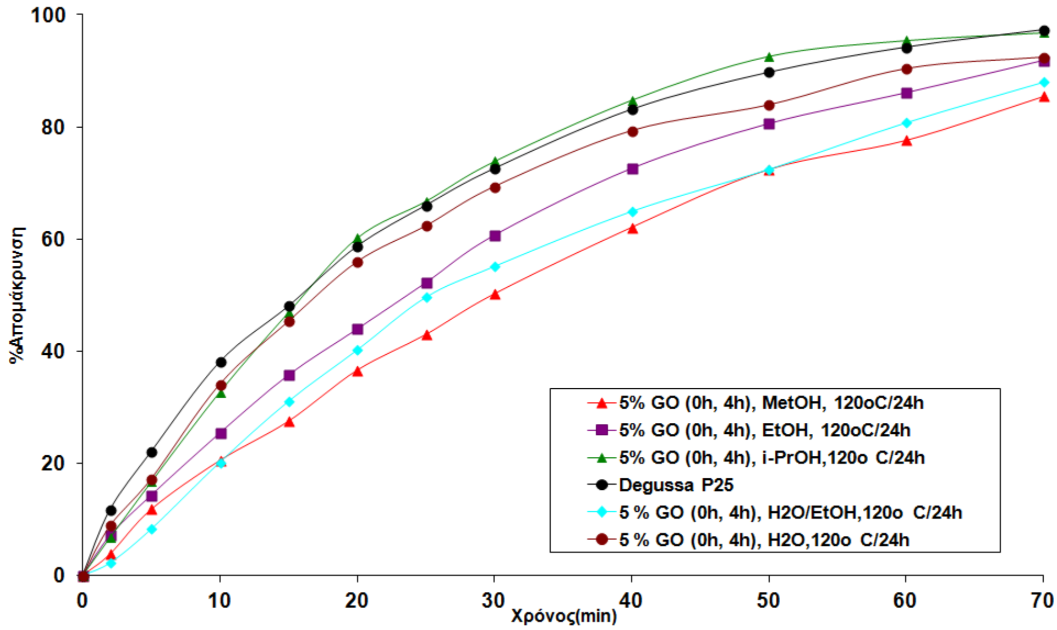


Διάγραμμα 5. 19 Επίδραση του χρόνου υδροθερμικής επεξεργασίας, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

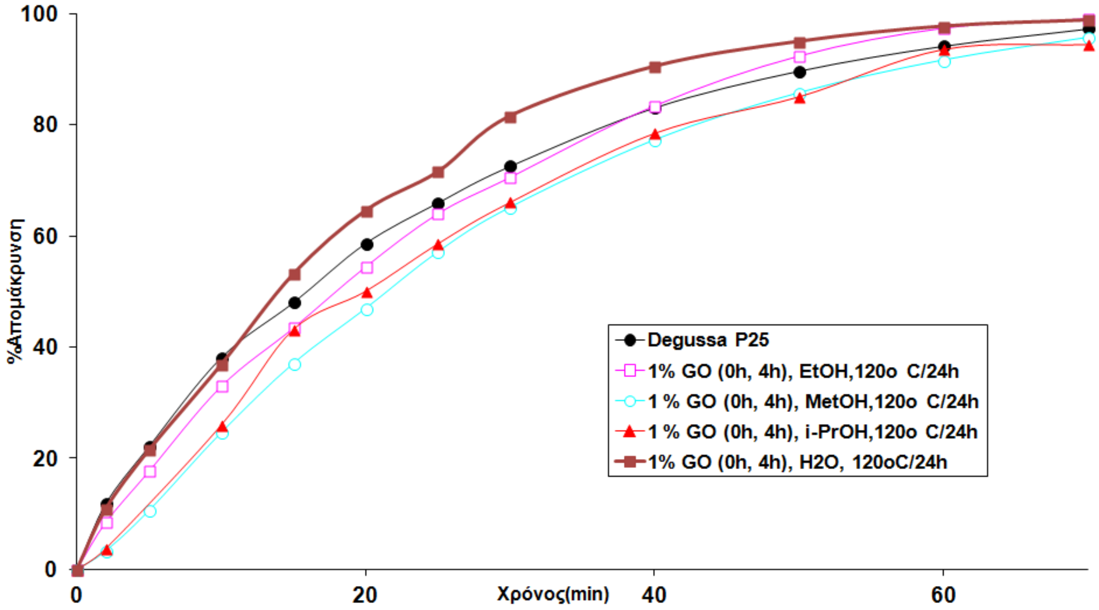
5.12 Επίδραση του διαλύτη (σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους σύνθεσης)

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση του διαλύτη στην απόδοση των καταλυτών σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους σύνθεσης όπως η περιεκτικότητα σε GO και η θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας. Το δείγμα GO που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε προ-οξειδωθεί ενώ ο χρόνος οξείδωσης ήταν στις 4h. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα σε GO 1 και 5%, διαλύτη EtOH, MetOH, i-PrOH, H_2O και H_2O/EtOH (2:1), η θερμοκρασία στους 120^o και 180^oC και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας 6 και 24h.

Από το διάγραμμα 5.20, προκύπτει ότι ο βέλτιστος διαλύτης για την παρασκευή των καταλυτών περιεκτικότητας σε GO 5% είναι η i-PrOH, καθώς δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την διάσπαση του SMX, ενώ ο συγκεκριμένος καταλύτης φαίνεται να είναι οριακά καλύτερος από τον P25. Αντιθέτως, στους καταλύτες με περιεκτικότητα 1% σε οξείδιο του γραφενίου, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με H_2O (διάγραμμα 5.21) έχει καλύτερη απόδοση. Παρατηρείται λοιπόν, ότι η αλλαγή μίας παραμέτρου στην σύνθεση του καταλύτη επηρεάζει και τις υπολόιπες παραμέτρους. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η μεταβολή της περιεκτικότητας σε GO αναδεικνύει άλλον διαλύτη κάθε φορά ως βέλτιστο.



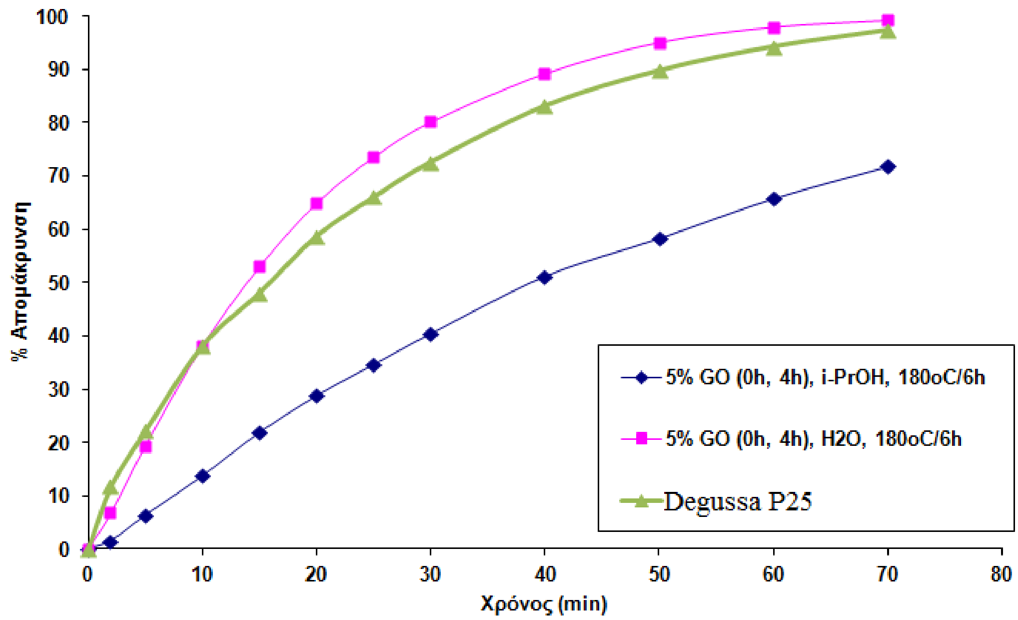
Διάγραμμα 5. 20 Επίδραση του διαλύτη, 5% GO, $120^{o}C/24h$ $[TiO_2\text{-}RGO]=250$ mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm



Διάγραμμα 5. 21 Επίδραση του διαλύτη, 1% GO, 120^{o}C/24h [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα των διαγραμμάτων 5.20 και 5.21 και στα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτά, πραγματοποιήθηκαν άλλα δύο πειράματα, στα οποία άλλαξε μία άλλη παράμετρος στο κομμάτι της σύνθεσης των καταλυτών, δηλαδή η θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας ενώ ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν το H_2O και i-PrOH, δηλαδή αυτοί που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 5.22, φαίνεται ότι ο καταλύτης που έχει παρασκευαστεί παρουσία H_2O, σε υψηλότερη θερμοκρασία και με περιεκτικότητα σε GO 5%, παρουσιάζεται βελτιωμένος σε σχέση με την απόδοση που είχε στους 120^{o}C ενώ αντιθέτως ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με i-PrOH, έχει χειροτερεύσει με τελικό ποσοστό απομάκρυνσης περίπου 70%, δηλαδή η απόδοση του έχει πέσει κατά είκοσι ποσοστιαίες μονάδες.

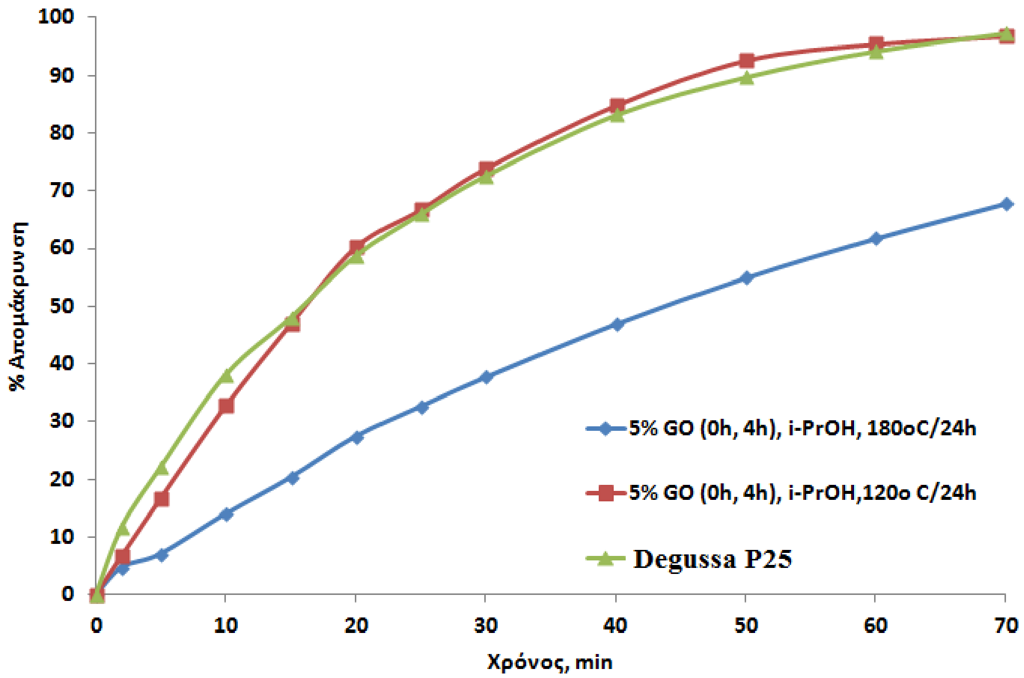


Διάγραμμα 5. 22 Επίδραση του διαλύτη σε σχέση με την θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας, 5% GO, 180^{o}C/6h, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Επομένως, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η επιλογή του βέλτιστου διαλύτη σχετίζεται άμεσα με τις επιμέρους παραμέτρους σύνθεσης (όπως είναι η θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας, η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου κλπ).

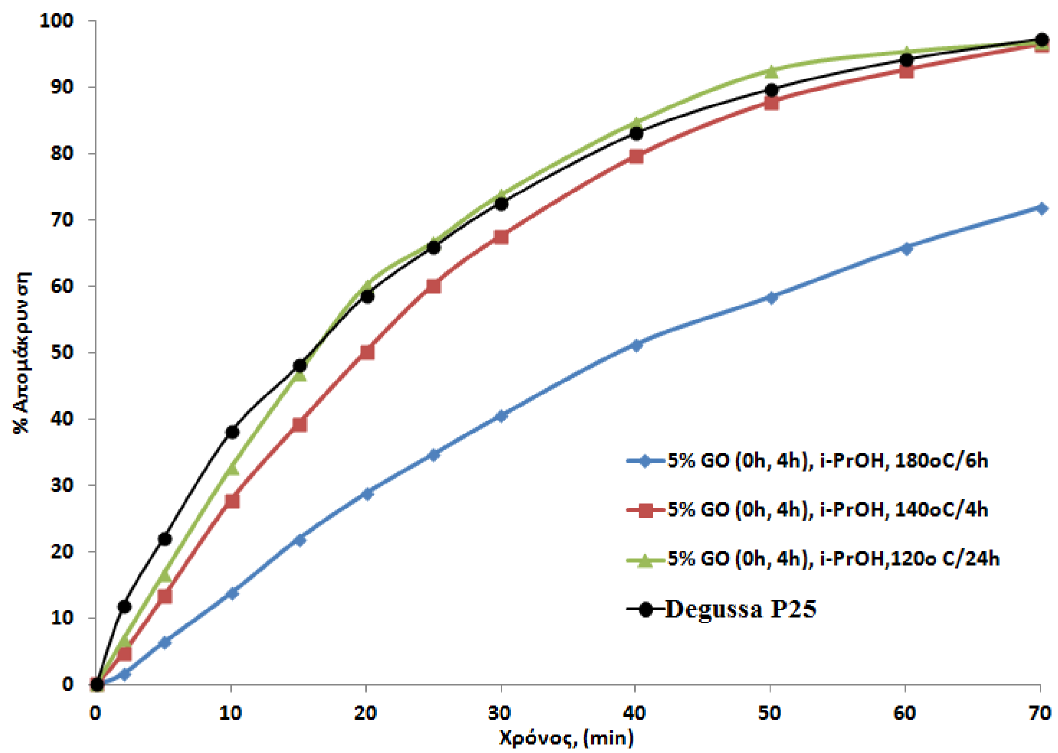
5.13 Επίδραση της θερμοκρασίας υδροθερμικής επεξεργασίας (σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους).

Στην συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας σε συνδυασμό με άλλες παραμέτρους σύνθεσης. Τα δείγματα GO που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα GO (0h, 4h), GO (0h, 2h) και GO (24h, 4h). Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα σε GO 5%, διαλύτη i-PrOH, και H_2O και η θερμοκρασία στους 120^{o}, 140^{o} και 180^{o}C και ο χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας 4, 6 και 24h.

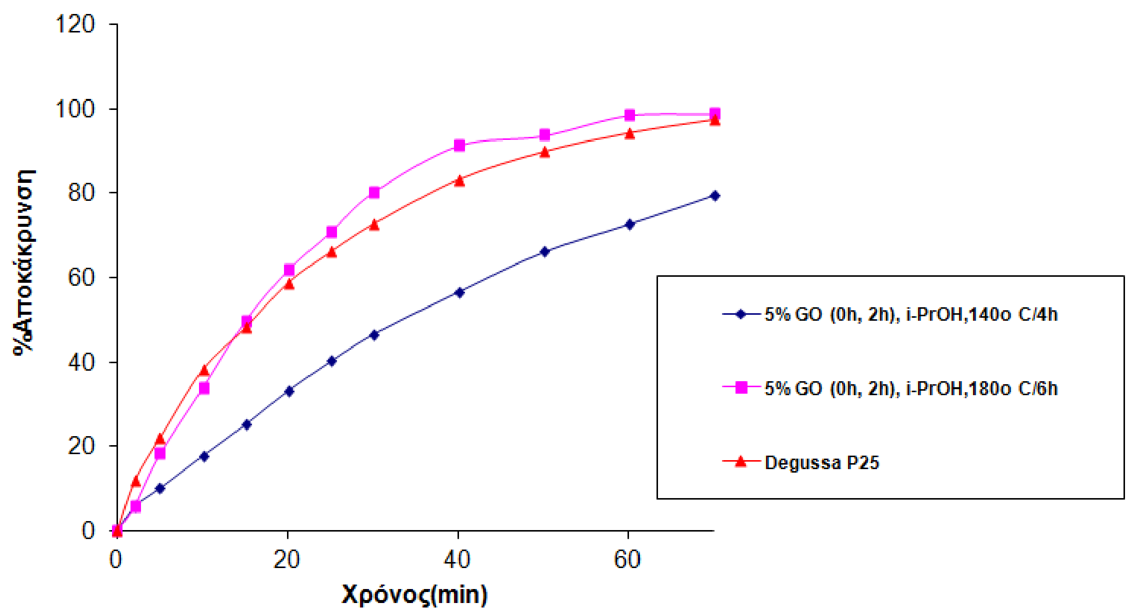


Διάγραμμα 5. 23 Επίδραση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας, για 5% GO, 24h και διαλύτη i-PrOH, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Στο διάγραμμα 5.23 καθώς και στο διάγραμμα 5.24 (στο οποίο έχουμε διαφορετικό χρόνο υδροθερμικής επεξεργασίας) στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με διαλύτη i-PrOH και χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του γραφενίου που είχε υποστεί μόνο όξείδωση (4h), φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 120^o (και 140^{o}C) στους 180^o C επιδρά αρνητικά στην απόδοση τους, καθώς μειώνεται το ποσοστό απομάκρυνσης κατά τριάντα περίπου ποσοστιαίες μονάδες.

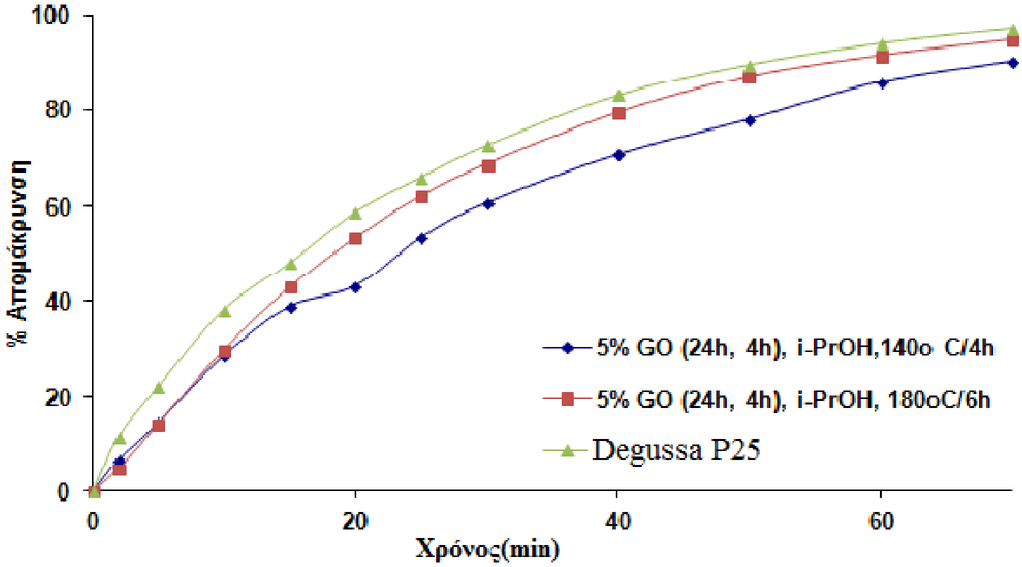


Διάγραμμα 5. 24 Επίδραση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας, για 5% GO (0h, 4h), και διαλύτη i-PrOH, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

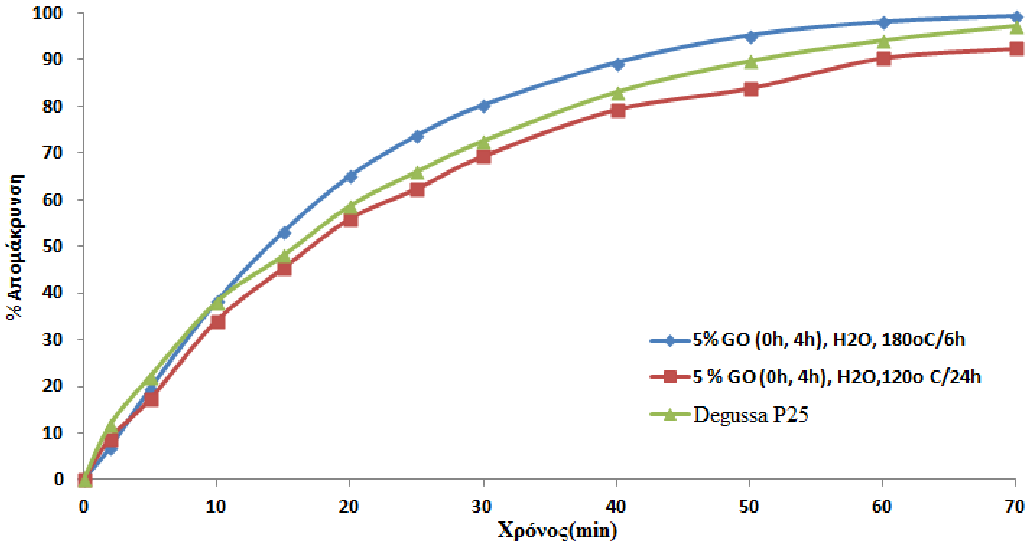


Διάγραμμα 5. 25 Επίδραση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας, για 5% GO (0h, 2h), και διαλύτη i-PrOH, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Αντιθέτως, στο διάγραμμα 5.25 όπου χρησιμοποιήθηκε GO που είχε υποστεί μόνο 2h οξείδωση και στο διάγραμμα 5.26 όπου χρησιμοποιήθηκε GO που είχε υποστεί προ-οξείδωση 24h και οξείδωση 4h φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, από τους $140^{o}C$ στους 180^{o} C, βελτίωσε αισθητά την φωτοκαταλυτική τους απόδοση.



Διάγραμμα 5. 26 Επίδραση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας, για 5% GO (24h, 4h), και διαλύτη i-PrOH, [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

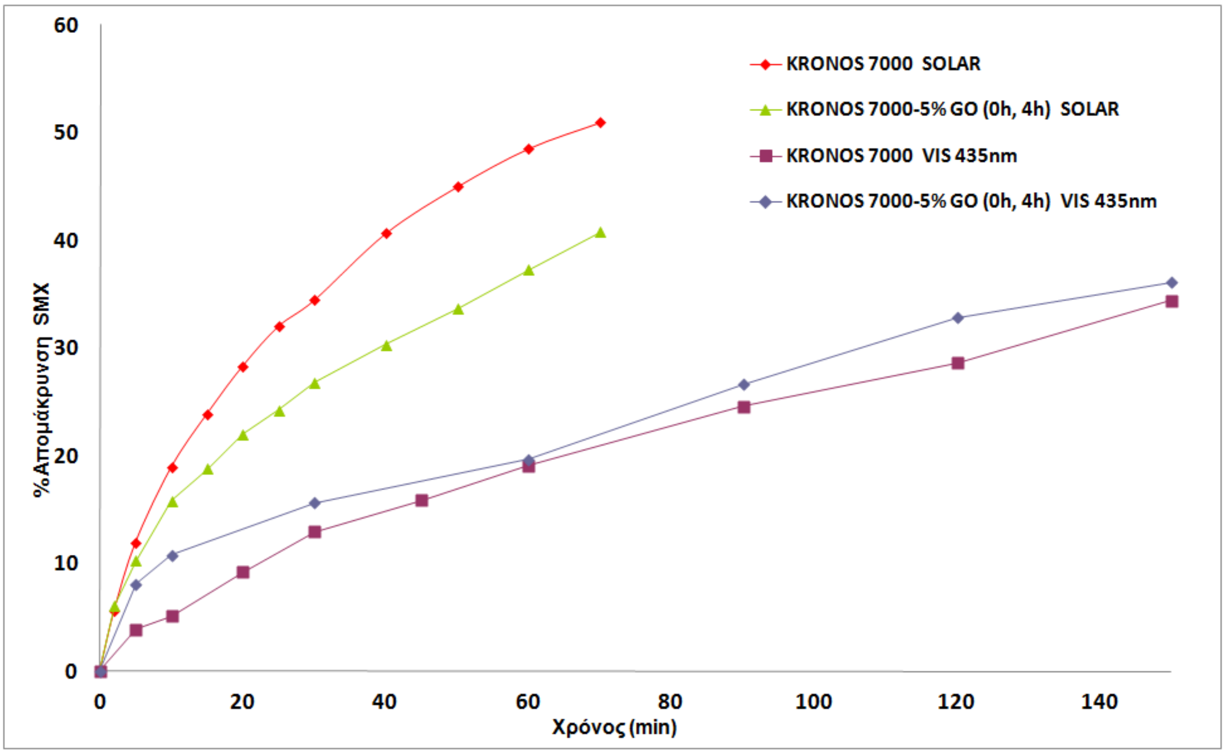


Διάγραμμα 5. 27 Επίδραση της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας, για 5% GO (0h, 4h) και διαλύτη H_2O , [TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm

Στην περίπτωση του διαγράμματος 5.27, η επιλογή του H_2O ως διαλύτη, έχει ως αποτέλεσμα, να μην επηρεάζεται η απόδοση του καταλύτη στις αυξομειώσεις της θερμοκρασίας, διατηρώντας υψηλά τα ποσοστά απομάκρυνσης της φαρμακευτικής ουσίας.Επομένως, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι και σε αυτή την περίπτωση, η επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας, σχετίζεται άμεσα με τις επιμέρους παραμέτρους σύνθεσης όπως το είδος του διαλύτη και την επεξεργασία που έχει υποστεί το οξείδιο του γραφενίου.

5.14 Επίδραση της σύζευξης οξειδίου του γραφενίου (GO) με C-TiO_2

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της σύζευξης του GO αυτή την φορά όχι με καθαρό οξείδιο του τιτανίου αλλά με έναν από τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες με προσμίξεις άνθρακα, συγκεκριμένα τον KRONOS 7000 τόσο στο ηλιακό, όσο και στο ορατό φάσμα. Το δείγμα GO που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε προ-οξειδωθεί ενώ ο χρόνος οξείδωσης ήταν στις 4h, με περιεκτικότητα σε GO 5%, διαλύτη EtOH και θερμοκρασία και χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας 120^{o}C και 24h αντιστοίχως.



Διάγραμμα 5. 28 Φωτοκατάλυση SMX παρουσία καταλύτη C-TiO_2-RGO [C-TiO_2-RGO]=250 mg/l, [SMX]=1.27 mg/l, pH=5.5 (φυσικό), λ>290 nm και λ=435nm.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η προσθήκη του οξειδίου του γραφενίου δεν βελτίωσε την απόδοση του καταλύτη. Τόσο στο ηλιακό όσο και στο ορατό φάσμα η προσθήκη του GO δεν βοήθησε στην διάσπαση του SMX. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι η σύνθεση του καταλύτη μπορεί να μην έγινε σε βέλτιστες συνθήκες και να χρειάζεται να διερευνηθούν περισσότερο οι σύνθηκες σύζευξης των δύο υλικών (επιλογή τύπου GO, περιεκτικότητας σε GO, θερμοκρασία, διαλυτής κλπ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συνοπτικά, τα συμπεράσματα που προκύπτουν με βάση τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

1) Ο εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης P25 είναι ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης σε σύγκριση με άλλους καταλύτες τιτανίου που είναι επίσης εμπορικά διαθέσιμοι. Συγκεκριμένα επιτυγχάνει απομάκρυνση της φαρμακευτικής ουσίας SMX σε ποσοστό >95% έπειτα από 70min φωτοκατάλυσης.
2) Οι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες τιτανίου με προσμίξεις άνθρακα, και κυρίως οι KRONOS 7100 και 7101, εμφανίζουν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της SMX (>85%) σε προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβόληση, ενώ για ακτινοβόληση σε λ=435nm, τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώνονται αρκετά (~35%) ενώ ο P25 είναι ανενεργός.
3) Η σύζευση του TiO_2 με οξείδιο του γραφενίου ενισχύει την προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη. Συγκεκριμένα στον P25 το ποσοστό προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας στην επιφάνειά του ήταν της τάξης του 7% ενώ η σύζευξη του με οξείδιο του γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της προσρόφησης κατά δέκα ποσοστιαίες μονάδες.
4) Η διάσπαση της SMX δεν επηρεάζεται από την μεταβολή του pH.
5) Κατά την την μελέτη των παραμέτρων σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου και τη σύζευξή του με το TiO_2 συνοπτικά προκύπτει:
   - <u>Χρόνος παραμονής στους υπέρηχους:</u> Η αύξηση του χρόνου παραμονής στους υπέρηχους κατά την διάρκεια προεπεξεργασίας του GO, πριν την υδροθερμική διαδιακασία, φαίνεται να επιδρά θετικά στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα των καταλυτών TiO_2-RGO.
   - <u>Ισχύς υπερήχων:</u> Η αύξηση της ισχύος των υπερήχων από τα 150 στα 400 Watt κατά την διάρκεια προεπεξεργασίας του GO φαίνεται να μην επηρεάζει την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του καταλύτη

- Χρόνος προ-οξείδωσης: Ο χρόνος προ-οξείδωσης κατά τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του καταλύτη ενώ σχετίζεται άμεσα και με τον χρόνο οξείδωσης
- Χρόνος οξείδωσης: Ο χρόνος οξείδωσης κατά τη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προκύπτει ότι η διαδικασία της οξείδωσης του γραφίτη ολοκληρώνεται σχετικά γρήγορα (2h με θέρμανση στους 35^oC και 3 ημέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος), ενώ ο επιπλέον χρόνος δεν προσδίδει τίποτα παραπάνω στην διαδικασία της οξείδωσης.
- Περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου: Ο καταλύτης με περιεκτικότητα 1% σε GO αποδείχθηκε ο πιο αποτελεσματικός, επιτυγχάνοντας διάσπαση του SMX σε ποσοστό > 95%, έτσι φαίνεται ότι η βέλτιστη αναλογία GO/TiO_2 είναι το 1%, ενώ σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα δεν παρουσιάζεται καμία αξιοσημείωτη μεταβολή στην απόδοση του καταλύτη.
- Επεξεργασία του οξειδίου του γραφενίου με NaOH: η περαιτέρω επεξεργασία του οξειδίου του γραφενίου με NaOH είναι σημαντική παράμετρος, καθώς παράγεται οξείδιο του γραφενίου καλύτερης ποιότητας και υψηλής καθαρότητας, και κατ' επέκταση αυτό επιδρά στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Παρόλα αυτά, η ευεργετική επίδραση της επεξεργασίας αυτής φαίνεται να επηρεάζεται και από άλλες επιμέρους παραμέτρους όπως είναι η περιεκτικότητα σε GO.
- Χρόνος υδροθερμικής επεξεργασίας: Η διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση των καταλυτών. Για χρόνους επεξεργασίας από 2h μέχρι 48h, οι μεταβολές στην απόδοση των καταλυτών ήταν αμελητέες.
- Είδος Διαλύτη: Από την μελέτη της επίδρασης του διαλύτη διαπιστώθηκε ότι η i-PrOH και το H_2O είναι οι πιο κατάλληλοι διαλύτες. Παρόλα αυτά, η απόδοση τους εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους σύνθεσης, όπως η περιεκτικότητα σε GO και η θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας.
- Θερμοκρασία υδροθερμικής επεξεργασίας: Από την μελέτη της θερμοκρασίας της υδροθερμικής επεξεργασίας διαπιστώθηκε ότι η

επιλογή της βέλτιστης τιμής σχετίζεται και με άλλες παραμέτρους. Έτσι στην περίπτωση επιλογής της i-PrOH ως διαλύτη, η αύξηση της θερμοκρασίας περιορίζει σε μεγαλο βαθμό την απόδοση του καταλύτη ενώ στην περίπτωση του H_2O η μεταβολή της θερμοκρασίας φαίνεται να μην να μην επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη, διατηρώντας υψηλά τα ποσοστά απομάκρυνσης της φαρμακευτικής ουσίας. Ανάλογη συμπεριφορά διαπιστώθηκε και στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν δείγματα οξειδίου του γραφενίου, διαφορετικής επεξεργασίας καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας πρέπει να γίνεται συναρτήσει και άλλων παραμέτρων.

6) Η σύζευξη του οξειδίου του γραφενίου με έναν από τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες με προσμίξεις άνθρακα, δεν βοήθησε στην διάσπαση του SMX τόσο στο ηλιακή ακτινοβολία, όσο και στην ορατή.

Οι προτάσεις για μελλοντική μελέτη, που θα βοηθούσαν στην περαιτέρω διερεύνηση τόσο στο κομμάτι της σύνθεσης των καταλυτών όσο και της αποδόμησης του σουλφαμεθοξαζόλιου είναι οι ακόλουθες:

- Μελέτη άλλων μεθόδων σύνθεσης οξειδίου του γραφενίου (microwave) και επεξεργασίας του (φυγοκέντριση, διήθηση, πλύσεις με οργανικό διαλύτη κλπ).
- Μελέτη άλλων μεθόδων σύζευξης TiO_2 με οξείδιο του γραφενίου πέραν της υδροθερμικής μεθόδου (π.χ microwave, φωτοκαταλυτική σύζευξη).
- Παρασκευή καταλυτών TiO_2-RGO, με πηγή TiO_2 από πρόδρομες ενώσεις τιτανίου.
- Μελέτη βασικών παραμέτρων της φωτοκατάλυσης όπως η συγκέντρωση του καταλύτη και της φαρμακευτικής ουσίας.
- Ταυτοποίηση παρα-προϊόντων και έλεγχος της τοξικότητας τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abellan MN, D. R. (2009). Evaluation of two types of TiO2-based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension. *Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 202* , 164-171.

Abellan MN, B. B. (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO2. *Applied Catalysis B: Environmental 74* , 233-241.

Andreozzi R., R. M. (2003). PPharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere 50* , 1319- 1330.

Chatzitakis, A. B. (2008). Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. *Water Research 42* , 386–394.

Gonzalez O., S. C. (2007). Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton.Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials 146* , 459-464.

Hao Zhang, X. L. (2010). P25-Graphene Composite ah a High Performance Photocatalyst. *ACS NANO* , 380-386.

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

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

Hirsch, R. T. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment 225* , 109–118.

Jonathan P.Rourke, P. A. (2011). The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Ang. Chemie International Edition* , 3173-3177.

Jorgensen, S. a.-S. (2000). B. Drugs in the environment. *Chemosphere 40* , 691-699.

Kaniou, S. P. (2005). Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. *Chemosphere 60(3)* , 372–380.

Kolpin, D. F. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000:a national reconnaissance. *Environmental Science Technology 36* , 1202–1211.

Kummerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I. *Chemosphere* .

Larsson, D. A.-E.-E. (1999). Ethynyloestadiol-an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology 45* , 91-97.

Laville N, A.-A. S. (2004). Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. *Toxicology 196* , 41-55.

Lindsey, M. M. (2001). 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* , 4640-4646.

Malato, S. *The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification).* Thessalonica: 2004.

Mills A., S. L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology. *A: Chemistry 108* , 1-35.

Palominos, R. M.-M. (2008). Oxolinic acid photo-oxidation using immobilized TiO2. *Journal of Hazardous Materials 158* , 460–464.

Parsons S., M. A. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.* IWA Publishing.

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

Poulios I., K. M. (1998). Photocatalytic Decomposition of triclopyr over aqueous susrensious of TiO2. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 115* , 175.

Raja, P. B. (2005). Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis B:Environmental 59 (3–4)* , 249–257.

Reinthaler, F. P. (2003). Antibiotic resistance of E. coli in sewage and sludge. *Water Research 37* , 1685–1690.

Rowan Leary, A. W. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO2 photocatalysis. *C A R B O N 4 9* , 741 –772.

Saber Ahmed, M. R. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination 261* , 3–18.

Ternes, T. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research 32* , 3245–3260.

Virendra Singh, D. J. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science 56* , 1178–1271.

Wojciech Barana, E. A. (2011). Effects of the presence of sulfonamides in the environment and theirinfluence on human health. *Journal of Hazardous Materials* , 1-15.

Zwiener, C. F. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. *Water Research 34 (6)* , 1881–1885.

Δρίλια, Π. (2005). Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά την διάθεση τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος. *Διδακτορική διατριβή* . Πάτρα, Ελλάδα.

Μ.Τσίμας. (2007). Ταυτόχρονη επεξεργασία As(III) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης. *Μεταπτυχιακή Διατριβή* . Χανιά, Ελλάδα.

Μανιός, Θ. (2003). *Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων.* Ηράκλειο.

Ξεκουκουλωτάκης, Ν. (2008). *Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων.* Χανιά.

Πατσούρα, Α. Δ. (2007). Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας . *Διδακτορική Διατριβή* . Πάτρα, Ελλάδα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u>

Παράρτημα Ι- Πίνακας Εργαστηριακών Καταλυτών

	P25 Degussa	**Διαλύτης**	**Autoclave**
P25-GO (0h, 4h)	1%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 4h)	0.5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 4h)	10%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-bw-GO (0h, 4h)	1%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (24h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (5h, 30min)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (5h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 30min)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 4h)	5%	H_2O/EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-bw-GO (0h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 3days)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 6days)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (24h, 30min)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (24h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (5h, 30min)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (5h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 4h)	1%	EtOH	140 ^{o}C/4h
P25-GO (0h, 4h)	1%	MetOH	140 ^{o}C/4h
P25-GO (0h, 4h)	5%	MetOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (0h, 4h)	5%	i-PrOH	120 ^{o}C/24h
P25-GO (24h, 4h)	5%	i-PrOH	120 ^{o}C/24h

P25-GO (0h, 3d)	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 2h)	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h)	1%	i-PrOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h)	5%	H_2O	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h)	5%	EtOH	120 ^oC/12h
P25-GO (0h, 4h)	5%	EtOH	120 ^oC/4h
P25-GO (0h, 4h)	5%	EtOH	120 ^oC/48h
P25-GO (0h, 6d)	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (24h, 30min)	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h)	1%	H_2O	120 ^oC/4h
P25-GO (5h, 30min)	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (24h, 4h)	5%	i-PrOH	140 ^oC/4h
P25-GO (0h, 4h)	5%	i-PrOH	180 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h)	5%	i-PrOH	180 ^oC/6h
P25-GO (0h, 4h)	5%	H_2O	180 ^oC/6h
P25-GO (0h, 4h)	5%	i-PrOH	140 ^oC/4h
P25-GO (24h, 4h)	5%	i-PrOH	180 ^oC/6h
P25-GO (0h, 2h)	5%	i-PrOH	140 ^oC/4h
P25-GO (0h, 2h)	5%	i-PrOH	180 ^oC/6h
P25-GO (0h, 4h)	1%	MetOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h) 6h ultrasound	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h) 30 min ultrasound	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h) ultrasound Dr Heiss(1h,30min) 400W	5%	EtOH	120 ^oC/24h
P25-GO (0h, 4h) ultrasound Dr Heiss(30min, 30min) 400W	5%	EtOH	120 ^oC/24h

KRONOS 7000 GO (0h, 4h)	5%	EtOH	120 ^{o}C/24h