ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Της Αντιβιοτικής Ουσίας 'Αμοξικιλλίνη' Σε Υδατικά Διαλύματα

Εκπόνηση Εργασίας:
Δημητρακοπούλου Δέσποινα

Εξεταστική Επιτροπή:
Μαντζαβίνος Διονύσιος (Επιβλέπων Καθηγητής)
Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος
Βενιέρη Δανάη

Χανιά, Φεβρουάριος 2013

Πίνακας περιεχομένων

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας περιεχομένων σχημάτων

Πίνακας περιεχομένων πινάκων

Πίνακας περιεχομένων διαγραμμάτων

Πρόλογος

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Διονύση Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσης εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία.
Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο μέλος της εξεταστικής επιτροπής και επίκουρο καθηγητή κ.Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύ καλή συνεργασία του καθώς και για τις πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές του που βοήθησαν σημαντικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.
Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το μέλος της εξεταστικής επιτροπής και επίκουρη καθηγήτρια κ.Δανάη Βενιέρη για τον χρόνο που διέθεσε για την αξιολόγηση αυτής της εργασίας.
Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στον Ζαχαρία Φροντιστή για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων.
Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους, και κυρίως την μητέρα μου, την αδελφή μου και τον Χαράλαμπο, που με ενίσχυσαν με την ηθική τους συμπαράσταση κατά την διάρκεια ολοκλήρωσης των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση φαρμακευτικών ουσιών, για την πρόληψη και την θεραπεία διαφόρων ασθενειών, στην ιατρική και την κτηνιατρική, είναι πολλές φορές επουσιώδης και αναπόφευκτη. Οι φαρμακευτικές ουσίες είναι βιολογικά ενεργές και συχνά σχεδιασμένες έτσι ώστε να παραμένουν αναλλοίωτες κατά τη διέλευσή τους μέσα από τον οργανισμό. Αυτό το γεγονός, σε συνδυασμό με τη συνεχή εισροή τους στο περιβάλλον, μπορεί να δημιουργήσει περιβαλλοντικά προβλήματα.

Οι ερευνητές, σχετικά πρόσφατα, άρχισαν να ποσοτικοποιούν τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον. Έτσι λοιπόν διαπιστώνεται συνεχώς η παρουσία πληθώρας φαρμακευτικών ουσιών στα υπόγεια και επιφανειακά νερά καθώς και στο έδαφος.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας των υδάτων και των υγρών αποβλήτων δεν κρίνονται πλέον ικανοποιητικές από μόνες τους αφού δεν επιφέρουν τη πλήρη καταστροφή των ρύπων. Επιπλέον, οι βιολογικές μέθοδοι κρίνονται πολλές φορές μη αποτελεσματικές και αντιοικονομικές λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν βιοαποικοδομούνται ή αποικοδομούνται πολύ δύσκολα.

Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), αποτελούν πρόσφατες, φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους, εναλλακτικές στις ήδη υπάρχουσες για την καταστροφή οργανικών ή ανόργανων ρύπων και την αδρανοποίηση μικροοργανισμών που περιέχονται στο νερό και τα υγρά απόβλητα. Μια από τις Π.Ο.Μ.Α. είναι και η ετερογενής φωτοκατάλυση.

Η παρούσα εργασία μελετά την ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος που περιέχει την αντιβιοτική ουσία Αμοξικιλλίνη. Σκοπός της επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση της αντιβιοτικής ουσίας από το διάλυμα.

Ο ημιαγωγός που χρησιμοποιήθηκε για την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση της Αμοξικιλλίνης ήταν το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Ο προσδιορισμός της μεταβολής στη συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης με τον χρόνο έγινε με τη χρήση υγρού χρωματογράφου υψηλής απόδοσης (HPLC).

Συγκεκριμένα, μέσω των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, έγινε επιλογή του καταλληλότερου για την ετερογενή φωτοκατάλυση καταλύτη TiO_2 καθώς και της βέλτιστης συγκέντρωσής αυτού. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της Αμοξικιλλίνης, η επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος καθώς και η επίδραση της

υδατικής μήτρας, στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα απουσία φωτός κι ένα πείραμα απουσία καταλύτη.

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

Διαπιστώθηκε επίσης ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της αντιβιοτικής ουσίας μέχρι τα 5 mg/L υδατικού διαλύματος ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησής της, ενώ πέραν της τιμής αυτής ο ρυθμός μειώνεται. Ανεξάρτητα όμως από την αρχική της συγκέντρωση, η Αμοξικιλλίνη απομακρύνεται πλήρως από το υδατικό διάλυμα κατά τα πρώτα 45 λεπτά της αντίδρασης.

Η μελέτη μεταβολής του pH από όξινο σε ελαφρώς αλκαλικό δεν φαίνεται να επηρεάζει την απομάκρυνση της Αμοξικιλλίνης.

Η προσθήκη της εξεταζόμενης ουσίας σε νερό προερχόμενο από τη δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού, προκάλεσε επιβράδυνση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας, ενώ η μεταβολή του pH της εκροής σε όξινο, ευνόησε τη διαδικασία.

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η αντιβιοτική ουσία δεν φωτοδιασπάται και ότι απουσία φωτός προσροφάται κατά 17% στην επιφάνεια του καταλύτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1Ο

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

1.1 Εισαγωγή

Η κατανάλωση φαρμακευτικών ουσιών είναι αναπόφευκτη και επουσιώδης. Με την βοήθεια των φαρμάκων, ο άνθρωπος κατάφερε να αυξήσει τον μέσο όρο της ζωής του καθώς αντιμετώπισε ασθένειες οι οποίες πριν την ανάπτυξη της φαρμακευτικής θα οδηγούσαν στον θάνατο. Επίσης συνέβαλαν στην βελτίωση της ποιότητας ζωής, καθώς αντιμετώπισε και χειρίστηκε καλύτερα τα προβλήματα υγείας του.
Σύμφωνα με τον ορισμό του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), «φάρμακο χαρακτηρίζεται κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών, που παράγεται, προσφέρεται προς πώληση, ή παρουσιάζεται για χρήση στη διάγνωση, στη θεραπεία, στο μετριασμό ή στην πρόληψη νόσου, μη φυσιολογικής φυσικής κατάστασης, ή των συμπτωμάτων τους στον άνθρωπο ή στα ζώα καθώς και για χρήση στην αποκατάσταση, την διόρθωση ή την μεταβολή οργανικών λειτουργιών στον άνθρωπο ή τα ζώα».

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 90, δεν είχε ακόμα προωθηθεί η ιδέα να γίνεται εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (Environmental Risk Assessment, ERA) για τις φαρμακευτικές ουσίες. Αρχικά, προτάθηκε στην Ε.Ε., στις αρχές της δεκαετίας του 90, να γίνει διαχωρισμός μεταξύ των φαρμακευτικών ουσιών με εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση στο περιβάλλον που δε θα ήταν επιβλαβείς και των φαρμακευτικών ουσιών που υπήρχαν σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις και θα προκαλούσαν καταστροφή στο περιβάλλον. Η δεύτερη κατηγορία φαρμακευτικών ουσιών θα απασχολούσε την EPA (Environmental Protection Agency) (Jorgensen and Halling-Sorensen, 2000).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση περίπου 3.000 διαφορετικές φαρμακευτικές ουσίες χρησιμοποιούνται στην ιατρική και περιλαμβάνουν αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη, αντισυλληπτικά, αντιβιοτικά, β-παρεμποδιστές, ρυθμιστές λίπους και πολλές άλλες. Στην Αγγλία, την Γερμανία και την Αυστραλία οι ποσότητες των συχνότερα χρησιμοποιούμενων φαρμάκων είναι της τάξεως των εκατοντάδων τόνων τον χρόνο (Jones et al., 2002, Huschek et al., 2004, Khan and Ongerth, 2004). Στον παρακάτω πίνακα 1.1

παρουσιάζεται η κατανάλωση μερικών από τα συχνότερα χορηγούμενα φάρμακα στην Γερμανία για το έτος 2001 :

'**Πίνακας 1.1** : *Κατανάλωση διαφορετικών ειδών φαρμάκων στην Γερμανία για το έτος 2001 (Huschek et al., 2004).*

Φαρμακευτικές Ουσίες	*Ποσότητα (τόνοι/χρόνο)*
Acetylsalicylic acid	836,26
Salicylic acid	71,67
Paracetamol	621,65
Ibuprofen	344,89
Diclofenac	85,80
Metoprolol	92,97
Carbamazepine	87,60
Ranitidine	85,81
Metformin	516,91
Iopromide	64,06

Όσον αφορά τα κτηνιατρικά φάρμακα, οι ποσότητες που χορηγούνται είναι κι αυτές μεγάλες : 110 τόνοι αντιβιοτικών το χρόνο καταναλώνονται ως ενισχυτές ανάπτυξης στις κτηνοτροφικές μονάδες ή ως προσθετικά τροφών σε ιχθυοτροφεία ή ως κοκκιδιοστατικά σε πτηνοτροφεία (Halling-Sorensen et al., 1998). Έχει υπολογιστεί ότι το 70-80% των φαρμάκων που χορηγούνται στα ψάρια καταλήγουν στο περιβάλλον, έχουν δε βρεθεί συγκεντρώσεις αντιβακτηριακών σε ιζήματα περιοχών που υπάρχουν ιχθυοτροφεία (Samuelsen et al., 1992a, 1992b).
Είναι λοιπόν κατανοητό ότι οι πιθανότητες κατάληξης σημαντικών ποσοτήτων φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα υψηλές. Τα περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι επαρκώς ανθεκτικά, ώστε να διατηρούν την χημική τους δομή αρκετό χρόνο προκειμένου να εκτελέσουν το θεραπευτικό τους έργο και αυτό σε συνδυασμό με τη συνεχή εισροή τους, τους επιτρέπει να παραμένουν στο περιβάλλον για σημαντικό χρονικό διάστημα έχοντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα (Δρίλια Π., 2005).

1.2 Μεταβολισμός των φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα μετά την χορήγηση απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται μεταβολικές αντιδράσεις. Ο μεταβολισμός οδηγεί κατά κανόνα σε περισσότερο υδατοδιαλυτά παράγωγα που εκκρίνονται ευκολότερα από τον οργανισμό από ότι οι αρχικές ουσίες. Οι μεταβολίτες που προκύπτουν από την βιομετατροπή των φαρμάκων μπορεί να είναι αδρανείς ή δραστικοί. Υπάρχει το ενδεχόμενο μια ουσία να είναι αδρανής όταν χορηγείται και να ενεργοποιείται μέσα στον οργανισμό από τα ένζυμα βιομετατροπής. Επίσης, κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον.

Οι μεταβολικές αντιδράσεις των φαρμακευτικών ουσιών διακρίνονται σε δύο ομάδες:

1) Οξειδώσεις, αναγωγές και υδρολύσεις (Μεταβολική φάση Ι)
2) Συζεύξεις ή συνθέσεις (Μεταβολική φάση ΙΙ)

Οι αντιδράσεις της πρώτης μεταβολικής φάσης επιφέρουν μετατροπές στα μόρια των ουσιών (με την χρήση μονοοξυγενασών, αναγωγασών και υδρολασών), ανάλογες με την δομή τους. Υπάρχουν φάρμακα που δεν μεταβολίζονται καθόλου από αυτές τις αντιδράσεις και εισέρχονται κατ᾽ευθείαν στη δεύτερη μεταβολική φάση. Άλλωστε, ορισμένα φάρμακα αποβάλλονται αναλλοίωτα από τον οργανισμό.

Η δεύτερη μεταβολική φάση των φαρμάκων περιλαμβάνει τις αντιδράσεις εκείνες που οδηγούν στη προσθήκη κάποιου ενδογενούς υδατοδιαλυτού μορίου (συζεύξεις). Εκτός από τη φαρμακολογική αδρανοποίηση, η προσθήκη αυτή καθιστά το φάρμακο λιγότερο λιποδιαλυτό, δηλαδή επιταχύνει την απομάκρυνσή του από τον οργανισμό. Στις αντιδράσεις σύζευξης υπάγεται η προσθήκη γλυκουρονικού οξέος, θειικού οξέος, αμινοξέων, γλουταθειόνης, ακετυλίου και μεθυλίου. Η σύζευξη γίνεται σε μόρια που περιέχουν ομάδα υδροξυλίου, καρβοξυλίου, πρωτοταγή ή δευτεροταγή αμινομάδα και σουλφυδρίλιο. Φάρμακα που περιέχουν μία ή περισσότερες από αυτές τις ομάδες μπορούν να εισέλθουν κατ᾽ευθείαν στη δεύτερη μεταβολική φάση, χωρίς να προηγηθεί η πρώτη (Μαρσέλος Μ., 2006).

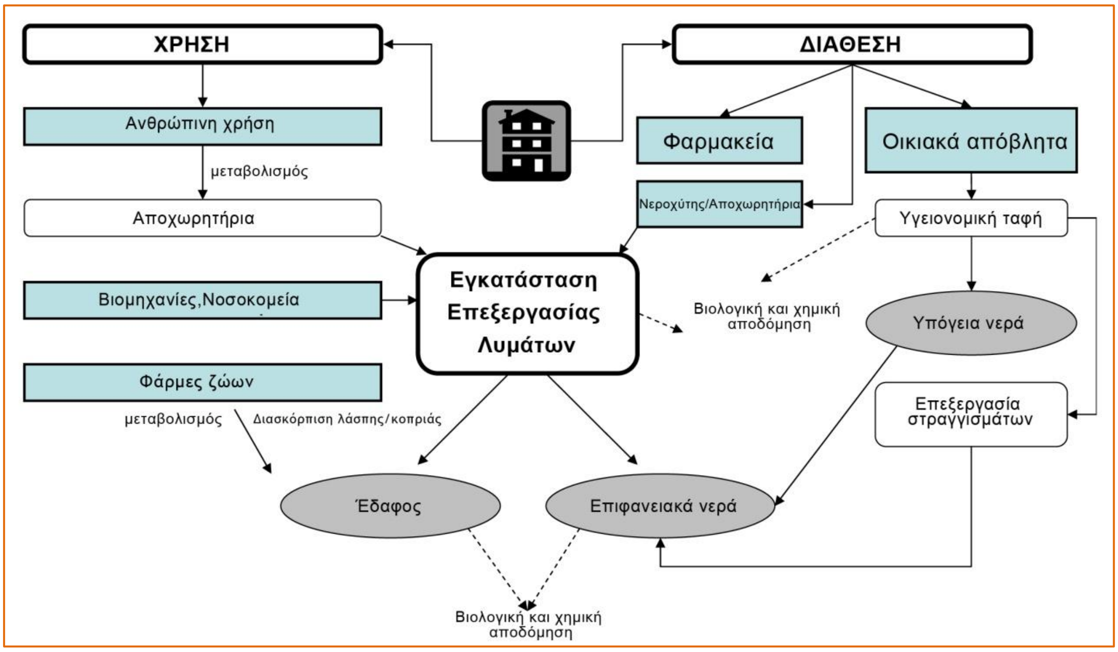
Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα.

1.3 Πηγές και εμφάνιση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: σε αυτές που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους και σε αυτές που χορηγούνται στα ζώα.

Όσον αφορά τις φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους, όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στην εικόνα 1.1 (Α.

Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, Springer, 2007), αυτές και οι μεταβολίτες τους εισέρχονται στο περιβάλλον κυρίως μέσω της απέκκρισης τους από τον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων (από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το 30% με 90% της χορηγούμενης δόσης των περισσότερων αντιβιοτικών εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία), και μέσω της απευθείας απόρριψης του πλεονάσματος στις αποχετεύσεις. Η επεξεργασία των ουσιών αυτών, μπορεί να είναι ατελής στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, επομένως υπολείμματα πολλών τοξικών οργανικών ουσιών, στις οποίες περιλαμβάνονται και οι φαρμακευτικές ουσίες, εντοπίζονται στα επιφανειακά νερά. Στην περίπτωση επίσης που ιλύες προερχόμενες από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και στις οποίες έχουν παραμείνει μέρη των ουσιών, χρησιμοποιηθούν για γεωργικούς σκοπούς, υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης του εδάφους καθώς και διαρροής στα επιφανειακά νερά.(Fent K. et al., 2006)



Σχήμα 1.1 : *Πηγές και τύχη των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον.*

Οι βασικότερες πηγές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο, στο περιβάλλον, είναι τα αστικά και τα νοσοκομειακά λύματα, τα υγρά απόβλητα των φαρμακοβιομηχανιών, τα στραγγίσματα που προκύπτουν από την υγειονομική ταφή των αποβλήτων, καθώς και τα φάρμακα που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί και διατίθενται έτσι στο περιβάλλον (Fent K. et al., 2006, Kay P. et al., 2005, Johnson AC et al., 2006).

Τα κτηνιατρικά φάρμακα από την άλλη μεριά, οδηγούνται στο περιβάλλον είτε άμεσα μέσω των ούρων και των κοπράνων για τις ζωοτροφικές μονάδες της υπαίθρου, είτε έμμεσα μέσω της εναπόθεσης κοπριάς στις εσωτερικές μονάδες παραγωγής. Τα φάρμακα αυτά είναι δυνατόν να καταλήξουν στο υδάτινο περιβάλλον και στα υπόγεια νερά και να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις σε επίγειους και υδρόβιους οργανισμούς. Επιπλέον τα φάρμακα που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες, εκτίθενται απ' ευθείας στο υδάτινο περιβάλλον αφού η χρήση τους στα ψάρια πραγματοποιείται με την παροχή τους ως συμπληρώματα της διατροφής τους. Ωστόσο η ποσότητα της τροφής που δεν καταναλώνεται από τα ψάρια εναποτίθεται και συσσωρεύεται στο πυθμένα της θάλασσας (Jacobsen and Berglind, 1988).

Η εμφάνιση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1976 από τους Garrison et al., οι οποίοι εντόπισαν χλωροφιβρικό οξύ σε επεξεργασμένα λύματα, στις Η.Π.Α. σε συγκεντρώσεις από 0,8 εώς 2 μg/L (Fent K. et al. , 2006).
Το 1981, εντοπίστηκαν φαρμακευτικές ουσίες σε ποταμούς της Μεγάλης Βρετανίας, σε συγκεντρώσεις εώς και 1μg/L (Richardson and Bowron, 1985) και σε υγρά απόβλητα στον Καναδά εντοπίστηκαν οι ουσίες ιβουπροφαίνη και ναπροξένη (Rogers et al., 1986).
Μεγάλος αριθμός από υπολείμματα φαρμάκων έχουν βρεθεί στις απορροές βιολογικών καθαρισμών και σε επιφανειακά ύδατα, μεταξύ των οποίων αντιφλεγμονώδη, ρυθμιστές λίπους και β-παρεμποδιστές. Οι συγκεντρώσεις τους στις απορροές κυμαίνονται πάνω από 5μg/L (Hirsch et al., 1999).
Η ύπαρξη των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών μελετών στην Αυστρία, Καναδά, Βραζιλία, Κροατία, Αγγλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ιταλία, Ισπανία, Ελβετία, Ολλανδία και Η.Π.Α. Περισσότερες από 80 φαρμακευτικές ουσίες από τις διάφορες κατηγορίες συνταγών έχουν ανιχνευθεί μέχρι το επίπεδο των μικρογραμμαρίων ανά λίτρο, στα λύματα, τα επιφανειακά νερά και τα υπόγεια νερά (Heberer, 2002). Η παρουσία 32 φαρμάκων και των μεταβολιτών τους, σε απορροές βιολογικών καθαρισμών στην Γερμανία, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 6,3 μg/L έχει αναφερθεί από τον Ternes (1998).
Στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι φαρμακευτικές ουσίες που εντοπίζονται συχνότερα στα λύματα και οι συγκεντρώσεις τους.

Σε μια εκτεταμένη μελέτη, εντοπίστηκαν 95 διαφορετικές φαρμακευτικές ουσίες σε δείγματα νερού από 139 ποταμούς που βρίσκονταν κατάντη αστικών και κτηνοτροφικών περιοχών σε όλη την έκταση των Η.Π.Α. Στο 27% των 139 ποταμών ανιχνεύθηκαν πολλά αντιβιοτικά σε συγκεντρώσεις της τάξεως του 0,7 μg/L (Kolpin et al., 2002). Επίσης, αρκετά αντιβιοτικά έχουν προσδιοριστεί σε συγκεντρώσεις μεταξύ των 0,1 και 1 μg/L σε επεξεργασμένα απόβλητα στην Βραζιλία (Stumpf et al., 1999).

Στον πίνακα 1.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις διάφορων αντιβιοτικών ουσιών σε δευτεροβάθμιες εκροές και σε επιφανειακά νερά στην Γερμανία.

Πίνακας 1.2 : *Οι συχνότερα ανιχνευμένες φαρμακευτικές ουσίες και οι συγκεντρώσεις τους, στα λύματα (Al-Rifai et al., 2007, Gomez et al., 2007, Santos et al., 2007, Vieno et al., 2007).*

Θεραπευτική χρήση		Τύπος και όνομα της φαρμακευτικής ουσίας
Αντιβιοτικά		Sulfonamides: sulfamethoxazole (0.02–0.58 (μg/L) fluoroquinolones: ofloxacin (6–52 ng/L), ciprofloxacin (6–60 ng/L) bacteriostatic: trimethoprim (0.11–0.37 μg/L) Penicillin group: penicillin G (<0.025 μg/L)
Αναλγητικά/Αντιπυρετικά	Αναλγητικά, αντιπυρετικά Μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη (NSAIDs)	Acetaminophen (10–23.33 μg/L) Diclofenac (0.01–510 μg/L), naproxen (0.5–7.84 μg/L), ibuprofen 0.49–990 μg/L), ketoprofen (0.13–3 μg/L) Carbamazepine (0.1–1.68 μg/L)
Φάρμακα Κεντρικού Νευρικού Συστήματος	Αντιεπιληπτικά Διεγερτικά Κεντρικού Νευρικού Συστήματος	Caffeine (3.2–11.44 μg/L)
Καρδιοαγγειακά	Β-παρεμποδιστές Μειωτές χοληστερόλης και τριγλυκεριδίων	Propranolol (0.05 μg/L), atenolol (10–730 ng/L), metoprolol (10–390 ng/L) clofibric acid (0.47–170 μg/L), gemfibrozil (0.3–3 μg/L), fezafibrate (0.1–7.60 μg/L)
Ενδοκρινικά	Στεροειδείς ορμόνες	17α-ethinylestradiol (1 ng/L), estrone, 17β-estradiol, estriol (usually <10 ng/L)
Σκιαγραφικά ακτίνων Χ, ιωδιούχα		Iopromide (0.026–7.5 μg/L), iomeprol (1.6 μg/L)

Πίνακας 1.3 : *Συγκεντρώσεις αντιβιοτικών ουσιών που χορηγούνται στην Γερμανία (Zwiener et al., 2001).*

Αντιβιοτικό	Συγκέντρωση δευτεροβάθμιας εκροής (μg/L)	Συγκέντρωση σε επιφανειακά νερά (μg/L)
Clarithromycin	0.24	0.26
Erythromycin	6.00	1.70
Roxithromycin	1.00	0.56
Chloramphenicol	0.56	0.06
Sulfamethoxazole	2.00	0.48
Trimethoprim	0.66	0.20

Συγκεντρώσεις της Αμοξικιλλίνης σε νοσοκομειακά λύματα στην Γερμανία, κυμαίνονταν από 28 μg/L έως και 82,7 μg/L (Henninger et al., 2000). Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις της εξεταζόμενης ουσίας είναι της τάξεως των ng/L (Cha et al., 2006). Συγκεντρώσεις της Αμοξικιλλίνης έως και 0,6 μg/L, εντοπίστηκαν σε 2 ποταμούς στο Ηνωμένο Βασίλειο. Η εξεταζόμενη φαρμακευτική ουσία μπορεί να εντοπιστεί και στις εκροές βιομηχανιών φαρμάκων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις μπορεί να φτάσουν τα μερικά εκατοντάδες mg/L, εν αντιθέσει με τις συγκεντρώσεις στα επιφανειακά νερά και στις εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων (Arslan-Alaton et al., 2004).

Όσον αφορά τα κτηνιατρικά φάρμακα, αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται σε ιχθυοτροφεία έχουν ανιχνευθεί σε υποθαλάσσια ιζήματα (Coyne et al., 1994, Kerry J., 1995), και οι συγκεντρώσεις της οξυτετρακυκλίνης που παρατηρούνται κυμαίνονται από 500-4000 μg/kg (Capone et al., 1996).
Εκτός από την ρύπανση του υδατικού συστήματος, φαρμακευτικές ουσίες έχουν βρεθεί και στο έδαφος. Στις αρχές της δεκαετίας του 80 διαπιστώθηκε η παρουσία χλωροτετρακυκλίνων σε εδαφοβελτιωτικό από κοπριά ορνιθοτροφίων (Warman and Thomas, 1981). Επίσης οι Shore et al., το 1988, ανέφεραν την ύπαρξη τεστοστερόνης και οιστρογόνων που χρησιμοποιούνται ως επιταχυντές ανάπτυξης, σε λιπάσματα που προέρχονταν από υγρά απόβλητα ορνιθοτροφείου.

Τα τελευταία χρόνια, η γνώση όσον αφορά την εμφάνιση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον, έχει αυξηθεί, εξ'αιτίας των καινούριων αναλυτικών τεχνικών με τις οποίες μπορούν να προσδιοριστούν πολικές ουσίες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, όπως οι στεροειδείς ορμόνες που περιέχονται στα αντισυλληπτικά χάπια (π.χ. η 17-α αιθυνυλοιστραδιόλη η οποία συνδέεται με βιολογικές επιπτώσεις στα ψάρια) (Stumpf et al., 1996 , Desbrow et al., 1998).

1.4 Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων, μια φαρμακευτική ουσία μπορεί να υποστεί τα εξής :

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

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

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

Τέλος, άγνωστη ποσότητα φαρμακευτικών ουσιών οδηγείται στους βιολογικούς καθαρισμούς ως πλεόνασμα, οπότε η τύχη τους εκεί είναι ίδια με αυτή των φαρμακευτικών ουσιών που αποβάλλονται μέσω έκκρισης. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα απόβλητα σε αυτή την περίπτωση δεν περιέχουν τους μεταβολίτες (Zimmer et al., 1992).

Τα περισσότερα κτηνιατρικά φάρμακα καταλήγουν στην κοπριά η οποία διατηρείται σε δεξαμενές για χρονικό διάστημα, το οποίο καθορίζεται από την νομοθεσία κάθε χώρας, και ύστερα διατίθεται σε χωράφια. Στην συνέχεια, οι φαρμακευτικές ουσίες, με τον τρόπο που έχει περιγραφτεί παραπάνω, μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους ή των υδάτων. Εάν τα φάρμακα χορηγούνται σε ζώα ελεύθερης βοσκής, τότε αποβάλλονται απ'ευθείας στα χωράφια, δίνοντας σε αυτή την περίπτωση υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις, επιδρώντας έτσι στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους. Οι φαρμακευτικές ουσίες που χορηγούνται στα ψάρια, εκτίθενται απ'ευθείας στο νερό, αφού η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι να προστίθενται στην τροφή. Επομένως, ένα μεγάλο μέρος από την τροφή, δεν τρώγεται από τα ψάρια και συγκεντρώνεται στα θαλάσσια στρώματα (Jacobsen and Bergling, 1988).

1.5 Επιδράσεις των φαρμακευτικών ουσιών

Οι φαρμακευτικές ουσίες είναι βιολογικά ενεργές. Η φύση τους λοιπόν τις καθιστά επικίνδυνες στην πρόκληση ακούσιων αρνητικών αποτελεσμάτων σε ζώα και μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο περιβάλλον. Επιπλέον, είναι συχνά σχεδιασμένες έτσι ώστε να παραμένουν αμετάβλητες κατά την διέλευσή τους μέσα από το ανθρώπινο σώμα. Η σταθερότητα αυτή σημαίνει ότι εξακολουθούν επίσης να υφίστανται και έξω από το ανθρώπινο σώμα, γεγονός το οποίο μπορεί να δημιουργήσει περιβαλλοντικά προβλήματα.

Οι φαρμακευτικές ουσίες διαλύονται εύκολα σχεδόν σε κάθε μέσο, εξατμίζονται σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και καταλήγουν στα εδαφικά και υδάτινα οικοσυστήματα. Αρκετές αντιβιοτικές, αναλγητικές και αντι-νεοπλαστικές φαρμακευτικές ουσίες είναι μη πτητικές και πολικές όταν βρίσκονται στο περιβάλλον. Η συνεχής εισροή των φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις, ακόμα και σε συγκεντρώσεις

μικρογραμμαρίων (Huber M, Gobel A, Joss A, Hermann N, Loffler D, et al. 2005).
Οι αποκαλούμενοι ενδοκρινικοί διαταράκτες (endocrine disrupters), είναι φαρμακευτικές ουσίες ικανές να επιδράσουν στο ενδοκρινικό σύστημα ενός οργανισμού και να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών του. Για παράδειγμα πολλές έρευνες αναφέρουν ότι το παράγωγο οιστρογόνο αιθινυλοϊστραδιόλη είναι υπεύθυνο για την εκθήλυνση αρσενικών ψαριών, πιθανότατα σε συνδυασμό με άλλες ορμόνες ή ουσίες που απομιμούνται ορμόνες (Park BJ, Kidd K, 2005). Άλλο παράδειγμα είναι οι φθαλικοί εστέρες, οι οποίοι μπορούν σε μερικά πλαίσια να αντικαταστήσουν τα οιστρογόνα και με αυτόν τον τρόπο να παρεμποδίσουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αντισυλληπτικών στις απορροές των βιολογικών μονάδων, επιδρά στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών (Larsson et al., 1999).

Κάποιες φαρμακευτικές ουσίες δεν αποικοδομούνται εύκολα στις βιολογικές μονάδες, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην βιο-συσσώρευσή τους μέσω της τροφικής αλυσίδας. Οι φαρμακευτικές ουσίες είναι ειδικά σχεδιασμένες να παραμένουν αναλλοίωτες στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, κι αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι δύσκολα αποικοδομήσιμες. Επιπρόσθετα, μπορούν να προκαλέσουν συνεργιστικά αποτελέσματα με άλλες χημικές ουσίες που βρίσκονται στο περιβάλλον.

Η μεγαλύτερη απειλή είναι η προσαρμογή ή η γενετική τροποποίηση και εξάπλωση βακτηρίων, ιών και άλλων μικροοργανισμών οι οποίοι θα είναι ανθεκτικοί στις φαρμακευτικές ουσίες που καταλήγουν στο περιβάλλον, και η πιθανή πρόκληση σοβαρών αρνητικών συνεπειών οι οποίες δεν θα είναι δυνατόν να προβλεφθούν (Gale J, Narayan A, 2012). Παρουσιάζεται λοιπόν κίνδυνος εμφάνισης υπερανθεκτικών στελεχών μικροβίων στον άνθρωπο και στα παραγωγικά ζώα και πιθανή μετάδοση της αντιβιοαντοχής στον ανθρώπινο ή στον οποιοδήποτε ζωϊκό οργανισμό, κάνοντας ακόμα δυσκολότερη την αντιμετώπιση των λοιμωδών νοσημάτων.
Υπάρχουν τρεις κυρίως τρόποι με τους οποίους τα βακτήρια αντιστέκονται στα αντιβιοτικά, αλλά δεν χρησιμοποιούν όλα τα βακτήρια τους ίδιους μηχανισμούς αντίστασης. Ο πρώτος μηχανισμός εμποδίζει το αντιβιοτικό να εισέλθει και να δεσμευτεί στον οργανισμό, όπως έχει παρατηρηθεί με τα βακτήρια *Pseudomonas aeruginosa* (Leiker, 2000b), *Streptococcus pneumoniae* και *Streptococci ομάδας A* (Tomasz and Munoz, 1995). Ο δεύτερος μηχανισμός αντίστασης είναι η παραγωγή ενζύμων που απενεργοποιούν τα αντιβιοτικά, όπως παρατηρείται με τα βακτήρια *Haemophilus influenzae* και *Moraxella catarrhalis* τα οποία παράγουν κάποια

ένζυμα που καταστρέφουν το δαχτυλίδι β-λακτάμης των αντιβιοτικών β-λακτάμης. Αυτός ο μηχανισμός αντίστασης μπορεί να εξαπλωθεί και σε άλλα βακτήρια μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται "μεταφορά" (Leiker, 2000b). Ο τρίτος μηχανισμός αντίστασης περιλαμβάνει την αλλαγή θέσης δέσμευσης του αντιβιοτικού, όπως για παράδειγμα παρατηρείται με τον *Streptococcus pneumoniae* ο οποίος παρουσιάζει αυτόν τον μηχανισμό αντίστασης στην πενικιλλίνη.
Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων, είναι ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999).

Η παρουσία φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιδράσεις σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας : κύτταρα-όργανα-οργανισμοί-πληθυσμός-οικοσυστήματα. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται σε σύγκριση με άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις. Τοξικές επιδράσεις κάποιων φαρμακευτικών ουσιών σε διάφορα είδη οργανισμών όπως μικροοργανισμούς, οστρακοειδή, φυτά, ψάρια κ.α. αναφέρονται συνοπτικά στη δημοσίευση των Halling-Sorensen et al.(1998)
Για παράδειγμα, η ουσία ιβουπροφένη (ibuprofen) που χρησιμοποιείται ως αναλγητικό και αντιφλεγμονώδες με αντιπυρετικές ιδιότητες (Reynolds, J.E.F., 1989) επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη διαφόρων μυκητών όπως ο *Staphylococcus aureus* (Elvers and Wright, 1995). Η στρεπτομυκίνη (streptomycin) παρεμποδίζει τον ρυθμό ανάπτυξης κάποιων άλγεων (Harrass et al., 1985). Επίσης, ο Batchelder (1981,1982) έδειξε την επίδραση των αντιβιοτικών χλωροτετρακυκλίνη (chlorotetracycline) και οξυτετρακυκλίνη (oxytetracycline) σε διάφορα φυτά. Τα περισσότερο ευαίσθητα φυτά στην μελέτη αποδείχθηκαν οι ποικιλίες των φασολιών. Έρευνες που έγιναν σε οστρακοειδή που είχαν εκτεθεί σε φάρμακα, απέδειξαν την τοξική δράση των ουσιών αυτών στην ανάπτυξή τους (Migliore et al., 1997). Ανάλογες μελέτες απέδειξαν την αρνητική επίδραση φαρμακευτικών ενώσεων σε κουνούπια (Macri et al., 1988), σε έντομα (Wall and Strong, 1987) και σε μικροοργανισμούς (Hilpert et al., 1981).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών σε κάποιες κατηγορίες οργανισμών.

Πίνακας 1.4 : *Τοξικότητα επτά κύριων κατηγοριών φαρμακευτικών ουσιών για ανθρώπινη χρήση στο υδάτινο περιβάλλον.*

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

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

1.6 Αντιβιοτικές ουσίες β-λακτάμης

Οι αντιβιοτικές ουσίες β-λακτάμης, απέκτησαν το όνομά τους εξ'αιτίας της δομής τους, η οποία περιέχει ένα βήτα λακταμικό δακτύλιο στον οποίο οφείλουν τις αντιβιοτικές τους ιδιότητες. Τα μέλη της ομάδας των αντιβιοτικών β-λακτάμης είναι : α) οι πενικιλλίνες, β) οι κεφαλοσπορίνες, γ) οι μονομπακτάμες και δ) οι καρμπαπενέμες. Παραδείγματα αντιβιοτικών που ανήκουν στις πενικιλλίνες είναι η πενικιλλίνη G η οποία παράγεται με φυσικό τρόπο από τον μύκητα Penicillium chrysogenum, η αμοξυκιλλίνη (amoxycillin) και η αμπικιλλίνη (ampicillin) οι οποίες είναι ημι-συνθετικές ουσίες.

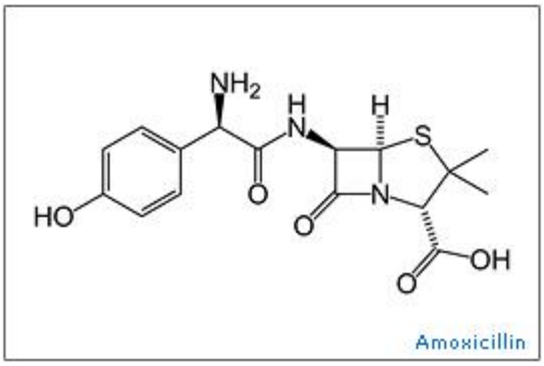
Η μέθοδος μικροβιακής δράσης των αντιβιοτικών β-λακτάμης είναι να παρεμβαίνουν στη σύνθεση των κυτταρικών τοιχωμάτων των βακτηρίων. Το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων συντίθεται από την πεπτιδογλυκάνη η οποία με την σειρά της αποτελείται από αμινοξέα και υδατάνθρακες. Τα αντιβιοτικά β-λακτάμης, συνδέονται με τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση της πεπτιδογλυκάνης των κυτταρικών τοιχωμάτων και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τον θάνατο του βακτηρίου κατά την κυτταρική διαίρεση.

Τα αντιβιοτικά β-λακτάμης είναι από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες αντιβιοτικές ουσίες, εξ'αιτίας της αποτελεσματικότητας τους και της

χαμηλής τοξικότητας τους. Περιέχουν μια καρβοξυλική ομάδα, και γι'αυτόν τον λόγο χαρακτηρίζονται σαν ασθενή οξέα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να έχουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό που βελτιώνει την διάχυσή τους διαμέσου μεμβρανών (Morse, 2003).
Η μεγαλύτερη ποσότητα αποβολής των αντιβιοτικών ουσιών β-λακτάμης από τον οργανισμό, γίνεται μέσω των ούρων (Coopoc, 1996).

1.7 Πληροφορίες για την φαρμακευτική ουσία Αμοξικιλλίνη

Η Αμοξικιλλίνη (Amoxicillin) είναι ένα ευρέως φάσματος ημι-συνθετικό αντιβιοτικό, που χρησιμοποιείται για να θεραπεύσει λοιμώξεις που προκαλούνται από ευαίσθητους μικροοργανισμούς, όπως λοιμώξεις των αυτιών, της μύτης, του λαιμού, του κατώτερου αναπνευστικού συστήματος, του ουροποιητικού συστήματος, του δέρματος καθώς και κάποια αφροδίσια νοσήματα. Χρησιμοποιείται επίσης πριν από κάποια χειρουργική επέμβαση ή οδοντική εργασία για να προλάβει την μόλυνση.
Είναι διαθέσιμη σε μορφή δισκίου, διασπειρώμενου δισκίου, κάψουλας, στοματικού αιωρήματος καθώς και ενέσιμου διαλύματος.
Πιθανές παρενέργειες από την χρήση της Αμοξικιλλίνης περιλαμβάνουν: ναυτία, έμετους, διάρροια, εξανθήματα και κολίτιδα.
Εμπορικά διαθέσιμη περιέχεται σε φάρμακα όπως : Amoxil, Trimox, Larotid, Wymox, Polymox, Moxatag, Augmentin κ.α.
Η Αμοξικιλλίνη ανήκει στη κατηγορία των αντιβιοτικών που ονομάζονται πενικιλλίνες, και οι αντιμικροβιακές της ιδιότητες οφείλονται στη παρουσία ενός δακτυλίου β-λακτάμης. Είναι το συχνότερα προτιμώμενο αντιβιοτικό μεταξύ των άλλων αντιβιοτικών β-λακτάμης επειδή απορροφάται καλύτερα από τον οργανισμό χορηγούμενη από του στόματος.
Ο χημικός τύπος της Αμοξικιλλίνης είναι : $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ και το μοριακό της βάρος είναι 365,4 g/mol. Στην εικόνα 1.2, παρουσιάζεται ο χημικός της τύπος.



Σχήμα 1.2 : *Μοριακή δομή της Αμοξικιλλίνης*

Το μεγαλύτερο μέρος της Αμοξικιλλίνης μεταβολίζεται στο συκώτι. Ο χρόνος ημιζωής της Αμοξικιλλίνης είναι 61,3 λεπτά (Wikipedia).
Είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η ποσότητα της Αμοξικιλλίνης που αποβάλλεται από τον οργανισμό καθώς αυτή εξαρτάται από τη δοσολογία, από τον τρόπο χορήγησης της ουσίας (ενδοφλέβια, ενδομυϊκή, στοματική), από τη κατανάλωση φαγητού και ποτού καθώς και από τον χρόνο που παρήλθε από τη στιγμή της χορήγησης (Mastrandrea et al., 1984).
Επιπλέον, η απορρόφηση των φαρμακευτικών ουσιών διαφέρει από οργανισμό σε οργανισμό. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι είναι πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί και η ποσότητα της αντιβιοτικής ουσίας που θα εισέλθει σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων καθώς και στο περιβάλλον. Περίπου το 80% της ποσότητας της Αμοξικιλλίνης που αποβάλλεται από τον οργανισμό, παραμένει αμετάβλητο (Morse, 2003).
Ο προσδιορισμός της Αμοξικιλλίνης σε φυσικά ύδατα και υγρά απόβλητα, γίνεται συνήθως με αέρια χρωματογραφία ή υγρή χρωματογραφία, σε συνδυασμό με φασματομετρική ανίχνευση μάζας (GC-MS, LC-MS). Αποτελέσματα με μεγαλύτερη ευαισθησία της τάξεως των ngL^{-1}, έχουμε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με εν σειρά φασματομετρική ανίχνευση μάζας (HPLC-MS/MS) (Nebot et al., 2007).

1.8 Αναλυτική μέθοδος - Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) – Αρχή της μεθόδου

Με τον όρο υγρή χρωματογραφία, συμπεριλαμβάνονται όλα εκείνα τα είδη που χρησιμοποιούν ως κινητή φάση ένα υγρό, ενώ η στατική φάση μπορεί να είναι στερεά ή ακινητοποιημένη πάνω σε αδρανές υπόστρωμα. Οι μηχανισμοί κατανομής μεταξύ των δύο φάσεων μπορεί να είναι προσρόφηση, ιοντοανταλλαγή, σχετική διαλυτοποίηση, στερική παρεμπόδιση κτλ. Ο διαχωρισμός με την υγρή χρωματογραφία, βασίζεται στις διαφορές των ουσιών, που οφείλονται στο διαφορετικό μέγεθος, σχήμα και πυκνότητα φορτίου των σωματιδίων σε διαλύματα. Από τις υγρές χρωματογραφίες, αυτή που είναι πολύ σημαντική και έχει τεράστια εφαρμογή, είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης ή πίεσης (HPLC).

Η HPLC χρησιμοποιεί υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως φυσικού περιβάλλοντος, και το γεγονός αυτό προσδίδει στη μέθοδο πολλά πλεονεκτήματα, με βασικότερα την μείωση του χρόνου των αναλύσεων (λόγω υψηλών πιέσεων) και τη χρήση της για τον διαχωρισμό ουσιών ευπαθών σε υψηλές θερμοκρασίες π.χ. πρωτεϊνών.

Η HPLC εφαρμόζεται ευρέως για την ανάλυση δειγμάτων, που είναι δυνατόν να περιέχουν ορμόνες, φάρμακα, βιταμίνες, νουκλεϊνικά οξέα, πολυπυρηνικούς (καρκινογόνους) υδρογονάνθρακες, εντομοκτόνα, συνθετικές οργανικές ενώσεις, τοξίνες σε τρόφιμα και γενικά πλήθος οργανικών ενώσεων. Αναλύσεις αυτού του είδους, χρησιμοποιούνται στις έρευνες συνθετικής χημείας, μεταβολικών μελετών και ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. (Σίσκος και Νικολλέλης, 1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^{Ο}

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)

Με τον όρο Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs, Advanced Oxidation Technologies, AOT), (Π.Ο.Μ.Α.) εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (ακτινοβολία UV), οζονόλυση (O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2), H_2O_2/UV και UV/H_2O_2/O_3, ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2/UV-A), dark Fenton και photo-Fenton, ηλεκτροχημική οξείδωση, υγρή οξείδωση και σονόλυση. Οι τεχνολογίες αυτές τυπικά αφορούν το σχηματισμό και τη χρήση της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου ($OH^{\bullet}$) ως ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για την καταστροφή ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να οξειδωθούν με τη χρήση συμβατικών οξειδωτικών μέσων όπως το οξυγόνο, το όζον και το χλώριο. Η σχετική οξειδωτική ισχύς της ελεύθερης ρίζας υδροξυλίου σε σύγκριση με άλλα κοινά οξειδωτικά μέσα, παρουσιάζεται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 : *Σύγκριση του οξειδωτικού δυναμικού διαφόρων οξειδωτικών μέσων.*

Οξειδωτικό Μέσο	Ηλεκτροχημικό Δυναμικό Οξείδωσης (EOP), V
Φθόριο	3.06
Ρίζα υδροξυλίου	2.80
Οξυγόνο (ατομικό)	2.42
Όζον	2.08
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	1.78
Υποχλωριώδες	1.49
Χλώριο	1.36
Διοξείδιο του χλωρίου	1.27
Οξυγόνο (μοριακό)	1.23

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, με εξαίρεση το φθόριο, η ελεύθερη ρίζα υδροξυλίου είναι ένα από τα πιο δραστικά οξειδωτικά μέσα. Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^+ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στη πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα (Legrini O. et al., 1993). Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι εκλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς περιορισμούς όσον αφορά τις κλάσεις ή τις ομάδες των ενώσεων όπως συμβαίνει με άλλα οξειδωτικά μέσα (Πούλιος Ι. (a)).

Η έρευνα και η ανάπτυξη τεχνολογιών αποκατάστασης του περιβάλλοντος, εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον την τελευταία εικοσαετία έδειξε ότι οι Π.Ο.Μ.Α. είναι πολλά υποσχόμενες τεχνικές καθαρισμού του νερού, του αέρα και του εδάφους.

Η ραγδαία ανάπτυξη των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης οφείλεται σε διάφορους λόγους ένας εκ των οποίων είναι η αναποτελεσματικότητα των κλασσικών φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων, οι οποίες δεν μπορούν από μόνες τους να αδρανοποιήσουν πολύπλοκα μόρια και τοξικές ουσίες (τασιενεργές ουσίες, χρωστικές, φυτοφάρμακα κ.α.). Επιπλέον, άλλα χημικά οξειδωτικά, λόγω της χαμηλής οξειδωτικής τους δράσης, θεωρούνται ανίκανα να αδρανοποιούν πολλούς οργανικούς ρύπους και στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται χλωρίωση δημιουργούνται χλωριωμένα οργανικά παράγωγα (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα).

Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης είναι ικανές να αδρανοποιούν τις βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες και να τις μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές (CO_2, H_2O, ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα, κι έτσι ανταποκρίνονται στους ολοένα και πιο αυστηρούς κανονισμούς που θέτει σε εφαρμογή η Ε.Ε. αναφορικά με τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων ορισμένων οργανικών ενώσεων.

2.2 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η πλέον καινούργια από τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης. Το αρχικό ενδιαφέρον για την μέθοδο αυτή παρουσιάστηκε το 1972, όταν οι Fujishima και Honda ανακάλυψαν την φωτοχημική διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2).

Η ανάπτυξή της την τελευταία δεκαπενταετία υπήρξε εκρηκτική, λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η μέθοδος αυτή αφορά την οξείδωση και καταστροφή οργανικών κυρίως ρύπων, αλλά έχει χρησιμοποιηθεί και για την οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και την μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο βλαβερά ιόντα, καθώς και για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών (φωτοκαταλυτική απολύμανση)(Μαντζαβίνος Δ., 2008).

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη (Poulios et al.,1998). Τα τελευταία χρόνια φαίνεται ότι κερδίζει το ενδιαφέρον σε σχέση με την ομογενή φωτοκατάλυση λόγω ορισμένων μειονεκτημάτων της δεύτερης. Τα πιο σημαντικά είναι η διαδικασία διαχωρισμού των προϊόντων της, που πιθανώς απαιτείται, η οποία είναι πολλές φορές οικονομικά ή/και τεχνικά ανέφικτη και επιπλέον είναι ακατάλληλη, για το περιβάλλον, η χρήση ορισμένων ομογενών καταλυτών, όπως π.χ. τα άλατα κάποιων μετάλλων.

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης οργανικών ενώσεων, αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων (π.χ. TiO_2, ZnO, WO_3, CdS) παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. Η ανάμειξη ενός διαλύματος που περιέχει οργανικές ενώσεις (ρύπους), με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη που είναι χημικά και βιολογικά αδρανής (π.χ. TiO_2) και ο ταυτόχρονος φωτισμός του συστήματος, μπορεί να επιφέρει την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό και τη μετατροπή τους σε CO_2 και ανόργανα άλατα (Poulios et al., 1998).

Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς, ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Μανιός Θ., 2003). Πρόκειται για μια μέθοδο, η οποία μιμείται πρακτικά την φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτοκαθαρισμού που παρουσιάζει η φύση με την βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός (Πούλιος Ι. (b)).

Κατά τον σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων επιλέγεται η βέλτιστη διάταξη η οποία μπορεί να εξασφαλίσει τον σωστό χειρισμό του διαλύματος αντίδρασης, τη συνεχή παροχή οξυγόνου, τον στερεό καταλύτη καθώς και την πηγή ακτινοβολίας. Οι συνηθέστεροι τύποι αντιδραστήρων οι οποίοι 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). Η χρήση του καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, απαιτεί μια επιπρόσθετη επεξεργασία απομάκρυνσης του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή που μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση μεμβρανών διαχωρισμού. Στην δεύτερη περίπτωση χρήσης του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται εξ'αιτίας της μείωσης της ενεργού επιφάνειας του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

2.3 Εφαρμογές της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι η οξείδωση οργανικών ενώσεων σε νερά και απόβλητα, όπως Φαινόλες, Χλωροφαινόλες, Διοξίνες, PCB, Τασενεργές ουσίες, Παρασιτοκτόνα, Ζιζανιοκτόνα, Οργανοφωσφορικές ενώσεις, Χρωστικές ουσίες, Οργανικά οξέα, χρώματα, πολυμερή, αλειφατικές αλκοόλες, αλκένια, αλκάνια κ.α. Πολύ σημαντική είναι η εφαρμογή της στις αλογονωμένες ενώσεις που σχηματίζονται μετά τη χλωρίωση (στην επεξεργασία υδάτων ή λυμάτων) π.χ. χλωροφόρμιο. Έτσι μπορεί να εφαρμοστεί σαν ένα στάδιο μετά τη χλωρίωση για να απομακρύνει αυτές τις ενώσεις(Ευγενίδου Ε., 2005).

Εκτός από τη δυνατότητα καταστροφής των τοξικών ουσιών οργανικής προελεύσεως, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατή τόσο η οξείδωση ανόργανων ιόντων (π.χ. NO_2^-, CN^-, S^{-2}, $S_2O_3^{-2}$ κ.α.) όσο και η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα πολύτιμων καθώς και τοξικών βαρέων μετάλλων όπως του χρυσού, του λευκοχρύσου, του αργύρου, του υδραργύρου, του μολύβδου, του χρωμίου κ.α. Εκμεταλλευόμενοι τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, ταυτόχρονα με τη φωτοοξείδωση, είναι δυνατή η απομάκρυνση από τα υγρά απόβλητα τοξικών ή ευγενών μετάλλων με πολύ απλό και αποτελεσματικό τρόπο. Η ταυτόχρονη δε ύπαρξη στα προς επεξεργασία απόβλητα ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) και ουσιών που μπορούν να αναχθούν (π.χ. ευγενή ή βαρέα μέταλλα) επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική εκμετάλλευση των δυνατοτήτων που παρέχει η ετερογενής φωτοκατάλυση.

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην οξείδωση αερίων ρύπων αποτελεί έναν τομέα ο οποίος αν και δεν έχει μελετηθεί τόσο έντονα ακόμη όσο αυτός των υγρών, έδωσε αποτελέσματα ιδιαίτερα ενθαρρυντικά. Παρουσιάζει το πλεονέκτημα, ότι ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και κατ' αντιστοιχία με τις περιπτώσεις των οργανικών ρυπαντών στα υγρά απόβλητα, μπορεί να οξειδώσει όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους καθώς και ανόργανους ρύπους όπως τα NOx, SO_2, κ.τ.λ.. Χρησιμοποιεί δε το οξυγόνο της ατμόσφαιρας το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια. Ο τρόπος λειτουργίας είναι αντίστοιχος αυτού στα υγρά απόβλητα. Η μέθοδος εφαρμόζεται ήδη στην πράξη για τον καθαρισμό του αέρα εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ τελευταία γίνονται προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου και στην καταπολέμηση του φωτο-χημικού νέφους των μεγάλων πόλεων.

Εκτός από την οξείδωση οργανικών, ανόργανων ρύπων και την απομάκρυνση μέσω αναγωγής τοξικών μετάλλων, η μέθοδος έχει εφαρμοσθεί επιτυχώς και στην απολύμανση τόσο του πόσιμου νερού όσο και του αέρα. Η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των $OH^{\bullet}$ σε συνδυασμό με τη μη επιλεκτικότητά τους επιτρέπει την οξείδωση των οργανικών ρύπων και την ταυτόχρονη προσβολή και λύση της κυτταρικής μεμβράνης των διαφόρων μικροοργανισμών. Το πλεονέκτημα που παρουσιάζει η φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού σε σχέση με την κλασσική μέθοδο απολύμανσης είναι η απουσία των οργανοχλωριωμένων παραγώγων που δημιουργούνται κατά τη χλωρίωση και τα οποία είναι διεθνώς αποδεδειγμένο ότι έχουν καρκινογόνο δράση. Σημαντικό όμως μειονέκτημα της φωτοκαταλυτικής απολύμανσης είναι η απουσία οποιασδήποτε υπολλειματικής δράσης του οξειδωτικού, γεγονός το οποίο δεν επιτρέπει την εφαρμογή της χωρίς την παρουσία χλωρίου. Η χρησιμοποίηση όμως της φωτοκατάλυσης ως προδρόμου σταδίου απολύμανσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δραστική μείωση του χρησιμοποιούμενου χλωρίου, άρα και της ποσότητας των δημιουργούμενων οργανοχλωριωμένων παραγώγων (Πούλιος Ι., (b)).

Μια ακόμα εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, είναι η χρήση της για την απομάκρυνση των λεγόμενων 'emerging contaminants', ενώσεων που πιθανά στο μέλλον αποτελέσουν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.
Οι ενώσεις αυτές αφορούν φαρμακευτικές ουσίες, αντιβιοτικά, στεροειδή, ορμόνες, αναλγητικά, MTBE, κυανοτοξίνες και τα προϊόντα υδρόλυσης-φωτόλυσής τους.

2.4 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων, βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το

οποίο αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική.
Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει δύο σημαντικές ενεργειακές στάθμες. Η πρώτη, που ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band, VB), αποτελεί την ανώτερη στάθμη που είναι πληρωμένη από ηλεκτρόνια. Η δεύτερη, που ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band, CB), αποτελεί την χαμηλότερη στάθμη που είναι ελεύθερη ηλεκτρονίων. Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Η απαγορευμένη αυτή ζώνη εκτείνεται από το πάνω άκρο της κατειλημμένης ζώνης σθένους ως το κάτω άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας και χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια ≤ 4eV, γνωστή και ως ενεργειακό χάσμα (band gap energy, Eg)(Ευγενίδου, 2005).

Το ενεργειακό χάσμα, καθώς και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Το ενεργειακό χάσμα, όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, καθορίζει ποιό μήκος κύματος ακτινοβολίας είναι το πιο αποτελεσματικό, και η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Τσίμας Μ., 2007).
Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια $h\nu \geq E_g$, είτε από μια μονάδα UV, είτε από τον ήλιο, ηλεκτρόνια υπερπηδούν το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ζωνών και μεταφέρονται στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electrons, e^-). Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές στην ζώνη σθένους (valence band holes, h^+).

$$h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (2.1)$$

Τα διεγερμένα αυτά ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και οι οπές της ζώνης σθένους μπορούν είτε να επανασυνδεθούν στο εσωτερικό του σωματιδίου του ημιαγωγού αποδίδοντας θερμότητα, είτε να διαχυθούν προς την επιφάνειά του. Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων τα οποία έχουν διαχυθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορούν είτε να επανασυνδεθούν αποδίδοντας θερμότητα, είτε να αντιδράσουν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που είναι προσροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να προκαλέσουν αντίστοιχα οξείδωση ή αναγωγή (Μαντζαβίνος Δ., 2008).

Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθηθεί ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια χάσματος του φωτοκαταλύτη.
Για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), καταλύτη που χρησιμοποιούμε στα πειράματά μας, η ενέργεια χάσματος είναι Eg = 3,2 eV και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται είναι $\lambda<380$nm.
Σε υδατικά διαλύματα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου ($OH^\bullet$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα, και τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (2,8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και την αέρια φάση (Πούλιος Ι., (b)).
Στο μεταξύ, η αναγωγή του οξυγόνου που περιέχεται στον αέρα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (Εξίσωση 2.2).

$$e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (2.2)$$

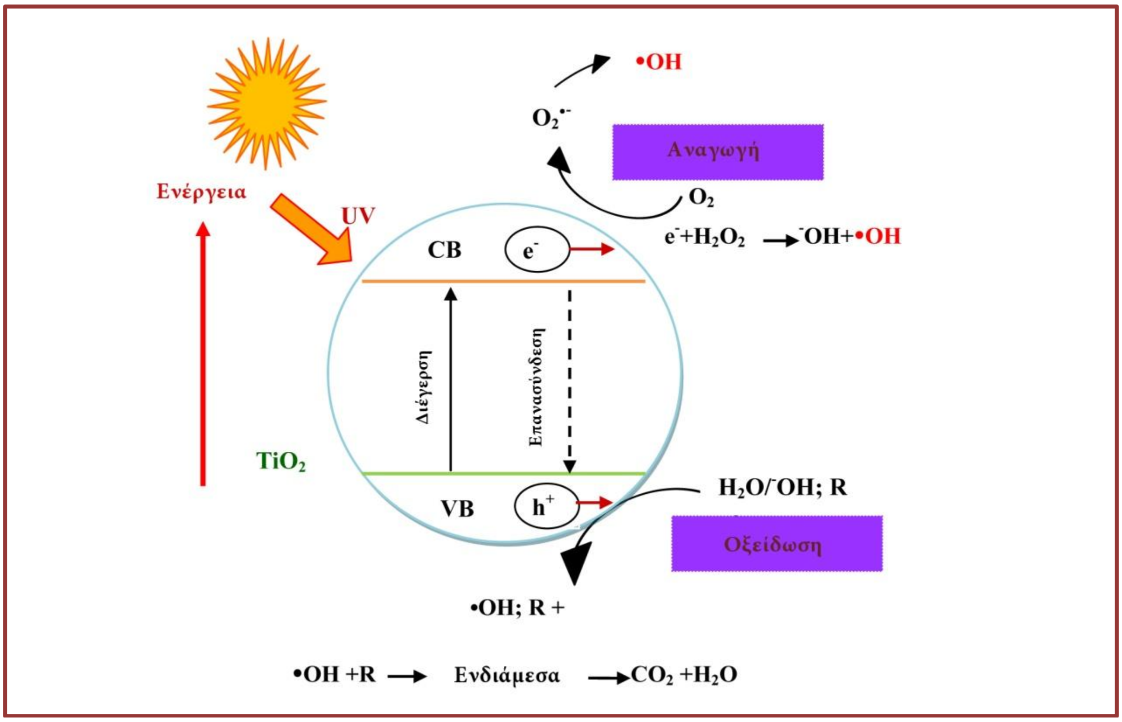
Η αναγωγή αυτή μπορεί επίσης να οδηγήσει στην παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου (Εξίσωση 2.3 και 2.4) το οποίο με τη σειρά του μπορεί να παράγει ρίζες υδροξυλίου (Εξίσωση 2.5).

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet \quad (2.3)$$

$$2\,^\bullet O_2H \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.4)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2\,^\bullet OH \quad (2.5)$$

Στην συνέχεια, υπάρχουν δύο πιθανές περιπτώσεις οξείδωσης των οργανικών ενώσεων : είτε άμεσα, από τις φωτοδημιουργούμενες οπές, είτε έμμεσα, από τις παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου (Φιλιππίδης Ν., 2008). Οι θετικές οπές θεωρούνται τα κύρια οξειδωτικά μέσα σε χαμηλό pH, ενώ οι ρίζες υδροξυλίου θεωρούνται επικρατέστερες σε ουδέτερο ή υψηλό pH (Shifu and Gengyu, 2005, Mathews, 1986).



Σχήμα 2.1 : *Σχηματική αναπαράσταση της φωτοκατάλυσης με TiO_2 (Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., Martens W., 2011).*

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

Ακτινοβόληση καταλύτη TiO_2 και φωτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων :

$$TiO_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda<380nm} e_{cb}^- + h_{vb}^+ \quad (2.6)$$

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

$$h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad (2.7)$$

$$h_{vb}^+ + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} \quad (2.8)$$

Η οξείδωση των προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση :

$$\text{Οργανικό μόριο} + h_{vb}^{+} \rightarrow \text{Προϊόντα οξείδωσης} \quad (2.9)$$

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

$$e_{cb}^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (2.10)$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (2.11)$$

Τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια αντιδρούν με τα προσροφώμενα οργανικά συστατικά στην επιφάνεια του καταλύτη μέσω αναγωγικών αντιδράσεων :

$$\text{Οργανικό μόριο} + e_{cb}^{-} \rightarrow \text{Προϊόντα αναγωγής} \quad (2.12)$$

Οι οργανικές ενώσεις αποδομούνται από τις ρίζες υδροξυλίου και τα ανιόντα ρίζας υπεροξειδίου :

$$\text{Ρίζες } (HO_2^{\bullet}, OH^{\bullet}) + \text{Οργανικές ενώσεις} \rightarrow \text{Προϊόντα διάσπασης} \quad (2.13)$$

Τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια και οι φωτοδημιουργημένες οπές επανασυνδέονται σύμφωνα με την αντίδραση 2.14 :

$$e_{cb}^{-} + h_{vb}^{+} \rightarrow \text{Θερμότητα} + h\nu' \quad (2.14)$$

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

$$\text{Οργανικές ενώσεις} + O_2 \xrightarrow[h\nu > Eg]{TiO_2} CO_2 + H_2O + \text{ανόργανα ιόντα} \quad (2.15)$$

Αποτελέσματα ερευνών καταδεικνύουν πως οι θετικές οπές παίζουν έναν εξίσου σημαντικό, αν όχι σημαντικότερο ρόλο, σε σχέση με τις υδροξυλικές ρίζες, στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες (Konstantinou et al., 2004). Όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη, αυξάνεται η πιθανότητα η φωτοπαραγόμενη οπή να αντιδράσει απευθείας με την ένωση αντί να αντιδράσει με το νερό, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο η παραγωγή των ριζών υδροξυλίου είναι αναμφισβήτητη (Fujishima A., Tryk D.A., 1999).

2.5 Κινητική των αντιδράσεων φωτοκατάλυσης

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική αντίδραση μπορεί να περιγραφτεί από το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H) που παρουσιάζεται παρακάτω :

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}} \qquad (1)$$

όπου :
r_0 : η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, mol/L·time
C_{eq} : η συγκέντρωση ισορροπίας της ένωσης, mol/L
k_r : σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, mol/L·time
K : σταθερά ισορροπίας προσρόφησης, L/mol

Όταν αναφερόμαστε σε πολύ αραιά διαλύματα, δηλαδή για συγκεντρώσεις υποστρώματος μικρότερες από 10^{-3}M, ο όρος $K \cdot C_{eq}$, στον παρονομαστή της εξίσωσης, γίνεται σημαντικά μικρότερος της μονάδας και η εξίσωση (1) μπορεί να απλοποιηθεί στην εξίσωση:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad \leftrightarrow \quad \ln\frac{C_0}{C} = k_{app}t$$

όπου k_{app} : η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης η οποία μπορεί να υπολογιστεί από τη κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση $\ln(C_o/C)$ συναρτήσει του χρόνου t.
Η εξίσωση αυτή είναι η κινητική εξίσωση αντιδράσεων πρώτης τάξης.

Όταν αναφερόμαστε σε συγκεντρώσεις > $5 \cdot 10^{-3}$M, ισχύει $K \cdot C_{eq}$ >>1 και η εξίσωση (1) γίνεται :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} \quad \leftrightarrow \quad C_0 - C = k_{app}t$$

όπου k_{app} : η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης μηδενικής τάξης η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση C_o-C συναρτήσει του χρόνου t.
Η εξίσωση αυτή αφορά κινητικές εξισώσεις αντιδράσεων μηδενικής τάξης.

2.6 Φωτοκαταλύτες

2.6.1 Γενικά

Ο όρος καταλύτης στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται σε εκείνα τα στερεά τα οποία είναι ικανά να επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις, παρουσία ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος, και δεν καταναλώνονται μετά το πέρας της διεργασίας. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται περισσότερο προέρχονται από την περιοχή των ημιαγώγιμων υλικών. Τα στερεά αυτά, παρουσία φωτεινής ακτινοβολίας, μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης μιας αυθόρμητης, μη αντιστρεπτής χημικής αντίδρασης χωρίς τα ίδια να καταναλώνονται ή να παθαίνουν κάποια χημική μεταβολή.
Οι ημιαγωγοί οι οποίοι έχουν ως επί το πλείστον χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι : TiO_2, ZnO, WO_3, $SrTiO_3$, Fe_2O_3, ZnS, CdS.

Πίνακας 2.2 : *Ενεργειακό χάσμα ευρέως χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών σε ετερογενείς φωτοκαταλυτικές διεργασίες.*

Ημιαγωγός	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
Si	1.1
WSe_2	1.2
Fe_2O_3	2.2
CdS	2.4
WO_3	2.7
TiO_2 (ρουτίλιο)	3.0
A-Fe_2O_3	3.1
TiO_2 (ανατάση)	3.2
ZnO	3.2
$SrTiO_3$	3.4
SnO_2	3.5
ZnS	3.7

Για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να είναι :

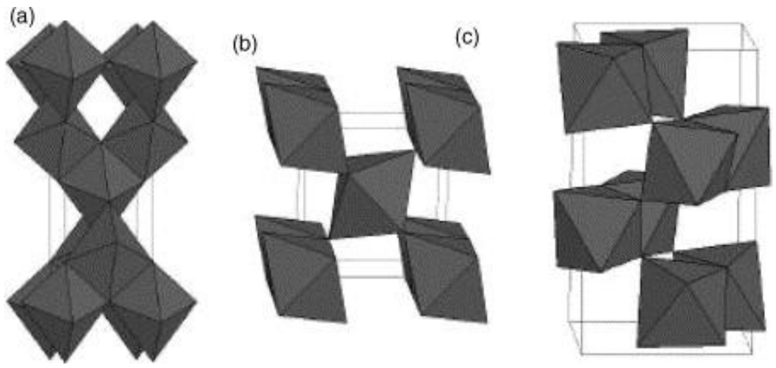
(i) Σε θέση να αξιοποιεί την ορατή ή/και την υπεριώδη ακτινοβολία
(ii) Βιολογικά και χημικά αδρανής.
(iii) Σταθερός και να μη φωτοδιαβρώνεται.
(iv) Χαμηλού κόστους.
(v) Μη τοξικός.
(vi) Φωτοκαταλυτικά ενεργός, ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις (Φιλιππίδης Ν., 2008).

2.6.2. Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

Ο ημιαγωγός που συνήθως χρησιμοποιείται για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ρυπαντών είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 : οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Οι δύο σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι η ανατάση και το ρουτίλιο και παρουσιάζουν :

- ❖ Υψηλή χημική σταθερότητα.
- ❖ Καλή απόδοση.
- ❖ Ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση.
- ❖ Χαμηλό κόστος.
- ❖ Είναι βιολογικά και χημικά αδρανείς ουσίες.
- ❖ Απουσία τοξικής δράσης.

Οι δύο αυτές μορφές TiO_2, έχουν σχετικά μεγάλες τιμές ενέργειας χάσματος Eg (3,2 eV και 3,0 eV αντίστοιχα), και για τον λόγο αυτόν απορροφούν μόνο στο υπεριώδες φάσμα (Parsons, 2004). Ωστόσο το ρουτίλιο μπορεί να απορροφήσει ακτινοβολία μήκους κύματος ελαφρά πιο κοντά στο ορατό φάσμα. Η ανατάση, παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα λόγω ισχυρότερης προσρόφησης των $OH^{\bullet}$ και H_2O στην επιφάνειά της και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ .

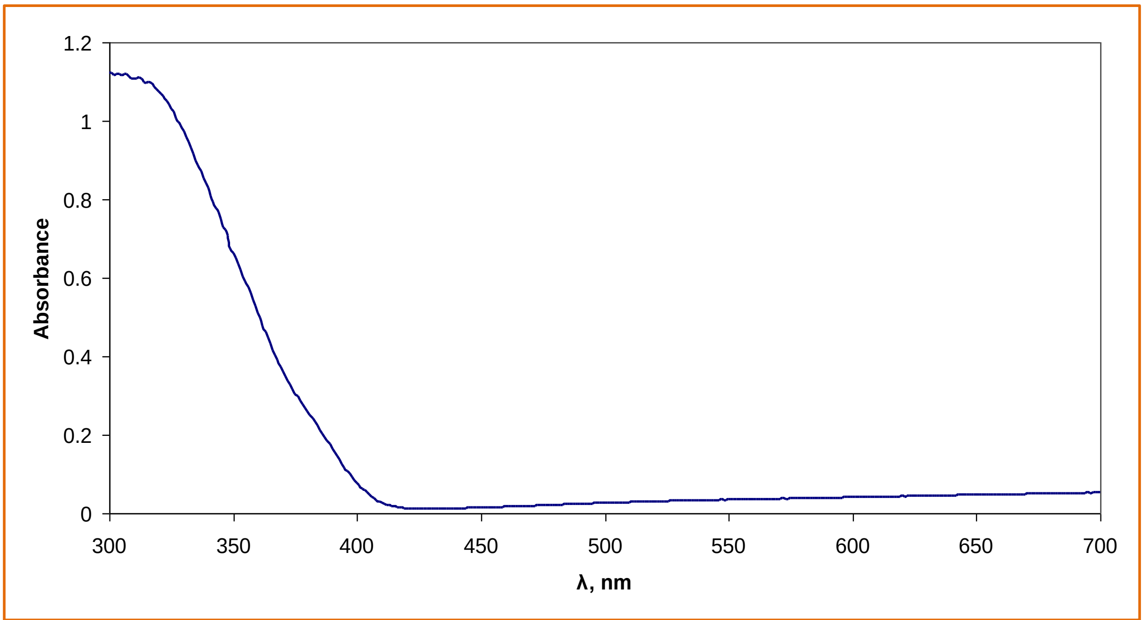


Σχήμα 2.2: *Κρυσταλλική δομή της (a) ανατάσης, του (b) ρουτιλίου και του (c) μπρουκίτη του TiO_2*

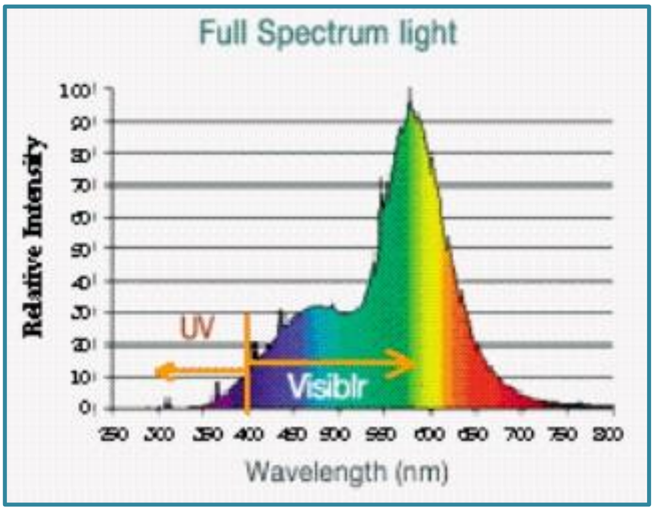
Η ανατάση χρησιμοποιείται συχνά ως φωτοκαταλύτης και αναμιγνύεται συνήθως με ένα ποσοστό ρουτίλης, για να βοηθήσει στη μείωση του ποσοστού επανασυνδυασμού του ζευγαριού ηλεκτρόνιο-οπή (Omatoyo et al., 2007).

Ο τρίτος τύπος TiO_2, ο μπρουκίτης, δεν χρησιμοποιείται συχνά γιατί δεν παρουσιάζει σταθερότητα.

Μοναδικό μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι δεν απορροφά στο ορατό φάσμα, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Συνεπώς καθίσταται δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου 6% του ηλιακού φάσματος (Parsons, 2004).



Σχήμα 2.3 : *Φάσμα απορρόφησης του TiO_2*



Σχήμα 2.4 : *Φάσμα εκπομπής του ήλιου*

Η εμπορική μορφή του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται περισσότερο για φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι το TiO_2-P25 της εταιρείας Degussa. Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μίγμα ανατάσης-ρουτιλίου σε αναλογία 75:25. Η σκόνη του P25 έχει ενεργή επιφάνεια 50 m^2/g, και μέση διάμετρο σωματιδίων 21 nm. Ο λόγος που ο P25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου, είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη αγωγιμότητας της ανατάσης, μπορεί να μεταπηδήσει στο ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στην ανατάση (Sun B. Smirniotis G., 2003).

2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

- **Συγκέντρωση φωτοκαταλύτη :** Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων εξαρτάται από την συγκέντρωση του καταλύτη. Στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, η φωτοδιάσπαση αυξάνεται αναλογικά με την συγκέντρωση του καταλύτη. Γενικότερα, στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες πρέπει να προσδιορίζεται η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ολοκληρωτική απορρόφηση της ακτινοβολίας (M.Saquib, M.Muneer, 2003). Σε συγκεντρώσεις καταλύτη μεγαλύτερες από την βέλτιστη, η απόδοση της φωτοκατάλυσης εξασθενεί, λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος και εξ'αιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων τα οποία μειώνουν την διαθέσιμη επιφάνεια (H.Chun, W.Yizhong, T.Hongxiao, 2000).

- **Μήκος κύματος ακτινοβολίας** :Η μεταβολή του ρυθμού της διεργασίας σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στον καταλύτη έχει άμεση σχέση με το φάσμα απορρόφησης του καταλύτη. Το παράθυρο λειτουργίας θα αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα, με την προϋπόθεση ότι τα αντιδρώντα δεν απορροφούν ακτινοβολία, έτσι ώστε αυτή να χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη φωτοδιέγερση του καταλύτη.
  Για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), η ενέργεια χάσματος είναι Eg = 3,2 eV και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται είναι $\lambda<380$nm.
  Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO_2, η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (~6%), στο φάσμα του (Gogate et al., 2004).
- **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 συνήθως οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίησή τους (Malato, 2004).
- **pH** : Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, το pH είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το φορτίο των σωματιδίων του καταλύτη και το μέγεθος των συσσωματωμάτων του (M.M. Haque, M. Muneer, 2007). Το αρχικό pH του υδατικού διαλύματος είναι δυνατό να επηρεάσει και το βαθμό ιονισμού του υποστρώματος. Έτσι επηρεάζει και την προσρόφηση των ρύπων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανάλογα με τη φύση τους, βασική ή όξινη, αλλά και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στο σύστημα. Πολλές έρευνες έχουν βασιστεί στο σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, PZC) του διοξειδίου του τιτανίου, για να μελετήσουν την επίδραση του παράγοντα pH στην διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) είναι μια κατάσταση στην οποία το επιφανειακό φορτίο του διοξειδίου του τιτανίου είναι μηδενικό ή ουδέτερο. Αυτό συμβαίνει σε τιμές pH μεταξύ 4,5 – 7, αναλόγως το είδος TiO_2 που χρησιμοποιείται. Στο σημείο μηδενικού φορτίου του TiO_2, η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη και

του ρύπου είναι ελάχιστη εξ'αιτίας της απουσίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Όταν το pH γίνει μικρότερο από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, και βαθμιαία αναπτύσσεται ηλεκτροστατική ελκτική δύναμη με τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό προσρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη (Xu and Langford, 2000, Gogniat et al., 2006).

Σε pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και απωθεί τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες (Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow,Chris Saint, 2010).

Ακόμα, η πληθώρα των ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία, εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Dutta et al., 2004).

- **<u>Θερμοκρασία</u>** : Η βέλτιστη θερμοκρασία για την φωτοκαταλυτική διεργασία κυμαίνεται μεταξύ 20^0C - 80^0C (Malato et al., 2009).

  Η αύξηση όμως της θερμοκρασίας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε τιμές μεγαλύτερες από 80^0 C, οδηγεί στην επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων και δυσχεραίνει την προσρόφηση των οργανικών ουσιών στην επιφάνεια του TiO_2 (Gaya and Abdullah, 2008). Από την άλλη μεριά, εάν η θερμοκρασία μειωθεί σε τιμές κάτω από τους 20^0C, τότε θα αυξηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης (Malato et al., 2009).

  Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα λειτουργούν συχνά σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξ'αιτίας της αντίδρασης επανασύνδεσης οπών και ηλεκτρονίων, εκλύεται ενέργεια η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 80^0C η ενδιάμεση ψύξη ενδείκνυται, αφού θα υπάρξει μια δραστική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης αν αυξηθεί η θερμοκρασία (Herrmann, 1999).
- **<u>Αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος</u>**: 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 $OH^\bullet$ 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 συγκέντρωσης 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 (Τσίμας, 2007).

- **Επίδραση ιόντων :** Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης, γεγονός που αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή.
  Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα ιόντα CO_3^{-2}, HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl- (που επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφούν και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντιθέτως, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα (Τσίμας, 2007).
- **Σχεδιασμός αντιδραστήρα :** Μια σημαντική παράμετρος είναι ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ακτινοβόληση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Malato et al., 2009).
- **Ένταση ακτινοβολίας :** Σε χαμηλές εντάσεις (0–20 mW/cm^2), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης, είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τον σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου (Τσίμας, 2007).

2.8 Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης παρουσία διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Pelizetti et al., 1990, Wang K.H. et al., 1999, Kabra K. et al., 2004, Πούλιος Ι. (b), Τσίμας Μ., 2007)):

- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στηρίζεται κυρίως στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.
- Προκαλεί οξείδωση πρακτικά όλων των οργανικών ενώσεων προς CO_2, σε αντίθεση με άλλες μεθόδους (π.χ.προσρόφηση), οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από την μια φάση στην άλλη.
- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb).
- Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη (π.χ. λάσπη).
- Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών, όπως το H_2O_2, $K_2S_2O_8$, και O_3, για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- Χρησιμοποιείται φθηνός καταλύτης ο οποίος είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, μη τοξικός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.
- Υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη, γεγονός που συνεπάγεται αφενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους.
- Ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με την μορφή αιωρήματος, είτε με την ακινητοποίησή του σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Συνέπεια αυτού είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστήρων που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.
- Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξ'ίσου ικανοποιητικά και με τον ηλιακό φωτισμό, με αποτέλεσμα την σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων. Αυτή η παράμετρος είναι πολύ σημαντική, ειδικά για τις μεσογειακές χώρες που παρουσιάζουν μεγάλη ηλιοφάνεια, όπως η Ελλάδα.
- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει και απολυμαντικές ικανότητες.
- Υποβοηθά την βιολογική επεξεργασία των λυμάτων διασπώντας τις μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (π.χ. χρώματα, φυτοφάρμακα).
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.
- Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους.

Τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Gogate and Pandit, 2004, Omatoyo et al., 2007, Φιλιππίδης Ν., 2008) :

- Μπορεί να αξιοποιήσει μικρό μόνο μέρος (~6%) του ηλιακού φωτός.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Στις περιπτώσεις που ο φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μια δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία. Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου καταλυτών έτσι ώστε να είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσκευαστούν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνήσει τις μεθόδους για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου των καταλυτών έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός.
- Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα, ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις να μην αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξ’αιτίας της θολότητας του διαλύματος και της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- Τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{-2}) καθώς και τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά νερά, καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης, μειώνοντας την αποδοτικότητα του συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

3.1 Χημικά αντιδραστήρια

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

- Αμοξικιλλίνη ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$, Fluka, Biochemika)
- Διάλυμα ΝαΟΗ 0,5Μ
- Διάλυμα H_2SO_4 1Μ
- Ακετονιτρίλιο (Acetonitrile Chromasolv for HPLC,SIGMA-ALDRICH)
- Διάλυμα Μονοφωσφορικού Καλίου (KH_2PO_4) σε υπερκάθαρο νερό, συγκέντρωσης 0,025 Μ.
- Καταλύτες TiO_2 : Degussa P25, Millenium PC 500, Millenium PC 50, Millenium PC 100, Millenium PC 105, Hombicat UV 100, Aldrich Anatase και Tronox AK 1
- Υπερκάθαρο νερό από το σύστημα καθαρισμού ύδατος EASYpureRF της εταιρείας Barnstead/Thermolyne

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται αναλυτικά τα χημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες :

Πίνακας 3.1: *Χαρακτηριστικά των καταλυτών TiO_2.*

Καταλύτης TiO_2	Κρυσταλλική μορφή	Μέγεθος μορίου(nm)	Επιφάνεια (m^2/g)	Εταιρεία
Degussa P 25	75:25 Ανατάση:Ρουτίλη	21	50	Degussa AG
Millenium PC 500	Ανατάση	5-10	<300	Millenium Inorganic Chemicals
Millenium PC 50	Ανατάση	20-30	45-55	Millenium Inorganic Chemicals
Millenium PC 100	Ανατάση	15-25	80-100	Millenium Inorganic Chemicals
Millenium PC 105	Ανατάση	15-25	75-95	Millenium Inorganic Chemicals
Tronox AK1	Ανατάση	20	90	Kerr McGee Chemicals
Hombicat UV100	Ανατάση	5	<250	Sachtleben Chemie GmbH
Aldrich anatase	Ανατάση	15	190-290	Aldrich

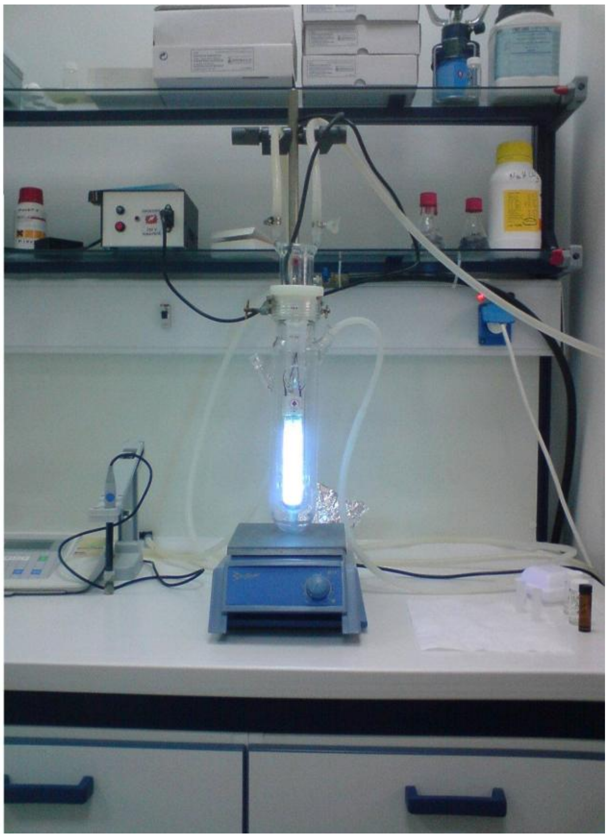
3.2 Αναλυτική μέθοδος μέτρησης – Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

Για τις αναλύσεις της φαρμακευτικής ουσίας, έγινε χρήση χρωματογράφου HPLC, Waters 2690, και ανιχνευτή Diode array,Waters 996. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν C18 (5μm, 4,6mmx250mm). Η κινητή φάση αποτελείτο κατά 70% από ρυθμιστικό διάλυμα μονοφωσφορικού καλίου (KH_2PO_4) σε υπερκάθαρο νερό συγκέντρωσης 0,025M, και κατά 30% από ακετονιτρίλιο, με ρυθμό ροής 0,5 ml/min. Το μήκος κύματος απορρόφησης του ανιχνευτή ήταν στα 275 nm.

3.3 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Αντιδραστήρας

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass. Αποτελείται από ένα κυλινδρικό εξωτερικό δοχείο και μια εσωτερική υποδοχή, ανθεκτική στη θερμοκρασία, με διπλά τοιχώματα που συγκρατούν την λάμπα. Μεταξύ των τοιχωμάτων κυκλοφορεί ρεύμα νερού προκειμένου να περιορίζεται η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την λειτουργία της λάμπας. Η παραπάνω διάταξη ευνοεί την πλήρη εκμετάλλευση της UV-A ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την πηγή φωτός κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Τα τοιχώματα του αντιδραστήρα κατά την διάρκεια του πειράματος καλύπτονται με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε να μην χάνεται η ακτινοβολία αλλά να ανακλάται και πάλι πίσω στο διάλυμα. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας UV-A με ισχύ 9W (Radium Ralutec, 9W/78, 350-400nm).



Σχήμα 3.1 : *Αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace glass.*

Ζύγιση

Για την ζύγιση των καταλυτών και της Αμοξικιλλίνης, χρησιμοποιήθηκε ζυγός SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220g και ελάχιστο 0,001g.

Φυγοκέντριση

Η απομάκρυνση του καταλύτη μετά το πέρας των πειραμάτων, ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της απορρόφησης, έγινε μέσω φυγοκέντρισης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf, για 10 λεπτά και με ταχύτητα 13200 rpm.

Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο MP 225 της εταιρείας METTLER TOLEDO.

3.4 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Η διαδικασία του πειράματος περιλαμβάνει αρχικά την προετοιμασία του αρχικού διαλύματος (την προσθήκη της φαρμακευτικής ουσίας στην εκάστοτε υδατική μήτρα: υπερκάθαρο νερό, δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού). Ο αρχικός όγκος διαλύματος Αμοξικιλλίνης που χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα είναι 350ml.

Αρχικά τοποθετούνταν στον αντιδραστήρα 350ml του διαλύματος Αμοξικιλλίνης, και ακολουθούσε η προσθήκη κατάλληλης κάθε φορά ποσότητας καταλύτη TiO_2 σε μορφή σκόνης. Το αιώρημα αυτό, του διαλύματος και του καταλύτη, αναδευόταν μαγνητικά για 30 λεπτά χωρίς ακτινοβόληση, προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη.

Ταυτόχρονα, τίθεται σε λειτουργία και προθερμαίνεται για 30 λεπτά και ο λαμπτήρας υπεριώδους ακτινοβολίας.

Αφού είχε ολοκληρωθεί η ομογενοποίηση του μείγματος και η προθέρμανση του λαμπτήρα, ο τελευταίος τοποθετούνταν μέσα στη γυάλινη κυλινδρική υποδοχή του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να βρίσκεται ολόκληρος βυθισμένος μέσα στο υδατικό διάλυμα, για να εκμεταλλεύεται πλήρως αυτό την ακτινοβολία UV-A. Αμέσως πριν εισαχθεί ο λαμπτήρας, λαμβάνεται το πρώτο δείγμα.

Τη στιγμή που άρχιζε η ακτινοβόληση του μείγματος, ξεκινούσε η διαδικασία της φωτοκατάλυσης.

Καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος, διατηρούνταν συνεχής κυκλοφορία νερού, μεταξύ των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα, για να περιοριστεί η αύξηση της θερμοκρασίας (~25^0C) του διαλύματος.

Επιπλέον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να μην χάνεται η ακτινοβολία, αλλά να ανακλάται πίσω στο διάλυμα.

Επίσης, στα περισσότερα πειράματα, εξασφαλιζόταν η εισαγωγή καθαρού O_2 μέσω ειδικού στομίου του αντιδραστήρα. Τα πειράματα προσρόφησης και φωτόλυσης πραγματοποιήθηκαν χωρίς τη παροχή οξυγόνου. Το πείραμα προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με την τοποθέτηση του δοχείου της λάμπας, έτσι ώστε να επιτευχθούν παρόμοιες συνθήκες με τα υπόλοιπα πειράματα, και αλουμινόχαρτου για να μην διεισδύει το φως του ήλιου.

Κατά την διάρκεια του πειράματος, το μείγμα εξακολουθεί να αναδεύεται, έτσι ώστε να διατηρείται η ομοιογενοποίηση του διαλύματος, ενώ λαμβάνεται δείγμα (6ml) σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δείγματα που συλλέγονται, φυγοκεντρούνται για 10 λεπτά σε ταχύτητα 13200 rpm, έτσι ώστε να υπάρξει κατακράτηση του καταλύτη στα τοιχώματα του

φιαλιδίου, δηλαδή να διαχωριστεί ο καταλύτης από το διάλυμα, έτσι ώστε να μην υπάρξουν αλλοιώσεις των αποτελεσμάτων.
Στην συνέχεια συλλέγεται το αιώρημα και οδηγείται στην HPLC για μέτρηση.
Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης ήταν συνήθως 90 λεπτά (στην περίπτωση των πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση διαλύματος Αμοξικιλλίνης 2,5 και 5 mg/l η χρονική διάρκεια ήταν 60 λεπτά).
Η μεταβολή του pH του διαλύματος σε ελαφρώς αλκαλικό, πραγματοποιήθηκε με προσθήκη καυστικού νατρίου (NαOH) 0,5M, και η μεταβολή του σε όξινο με προσθήκη θειικού οξέος (H_2SO_4) 1M.
Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνταν κατά τη διάρκεια του πειράματος καθαρίζονταν και ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Εισαγωγή

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, έγινε μελέτη των ακολούθων:

1. Επιλογή του βέλτιστου διαθέσιμου εμπορικά καταλύτη για την φωτο-καταλυτική διάσπαση της Αμοξικιλλίνης.
2. Η επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη.
3. Η μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την διαδικασία της φωτο-κατάλυσης όπως η συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης, η επίδραση του pH, και η επίδραση της υδατικής μήτρας
4. Μελέτη της προσρόφησης της Αμοξικιλλίνης στην επιφάνεια του καταλύτη.
5. Μελέτη της επίδρασης του φωτός στην Αμοξικιλλίνη με την μέθοδο της φωτόλυσης.

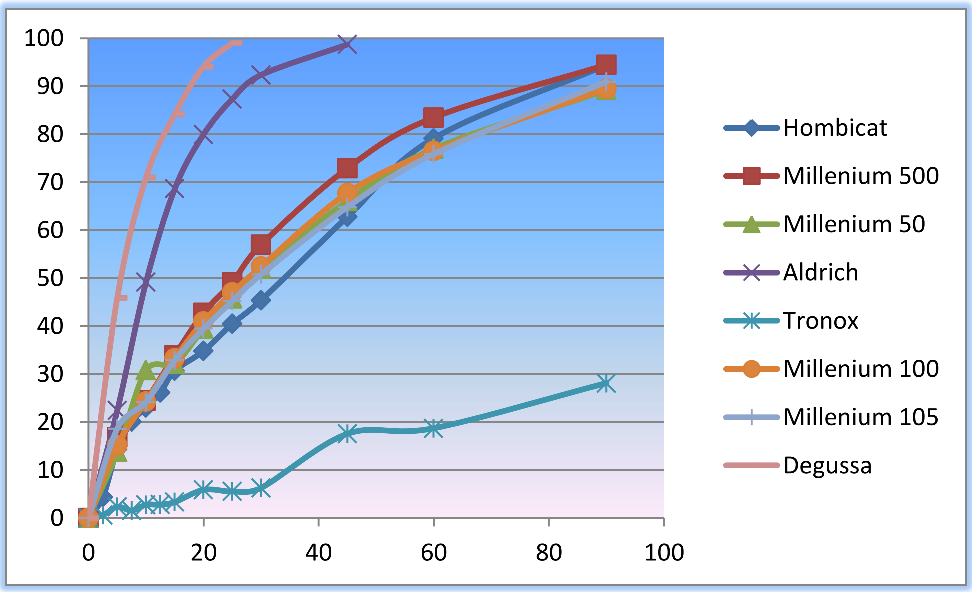
4.2 Επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO_2 στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Αμοξικιλλίνης/TiO_2.

Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιβιοτικού Αμοξικιλλίνη, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση 8 εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών TiO_2, με σκοπό την διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι Degussa P25, Hombicat UV 100, Aldrich anatase, Millenium PC 500, Millenium PC 50, Millenium PC 100, Millenium PC 105 και Tronox.

Η αρχική συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης ήταν σταθερή σε όλα τα πειράματα και ίση με 10mg/L, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής περίπου 5, ενώ η συγκέντρωση του εκάστοτε καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 250 mg/L. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 90 min, με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση και η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25^o C.

Τα αποτελέσματα των καταλυτών παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα :



Διάγραμμα 4.1 : *Σύγκριση διαφορετικών καταλυτών TiO_2.*

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο καταλύτης Degussa P25 έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

Συγκεκριμένα παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό μείωσης της Αμοξικιλλίνης κατά 99% στα 25 πρώτα λεπτά, ενώ ακολουθούν ο Aldrich

Anatase με ποσοστό μείωσης 98,7% στα 45 λεπτά, ο Millenium PC500 με ποσοστό 94,5%, ο Hombicat UV100 με ποσοστό 94,4%, ο Millenium PC105 με ποσοστό 90,9%, ο Millenium PC100 με ποσοστό 89,5%, ο Millenium PC50 με ποσοστό 89,2% και ο Tronox με μεγάλη διαφορά από τους άλλους καταλύτες έδωσε το χαμηλότερο ποσοστό μείωσης της Αμοξικιλλίνης, 28%.
Επομένως για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης της Αμοξικιλλίνης, επιλέχθηκε ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2.

4.3 Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη Degussa P25

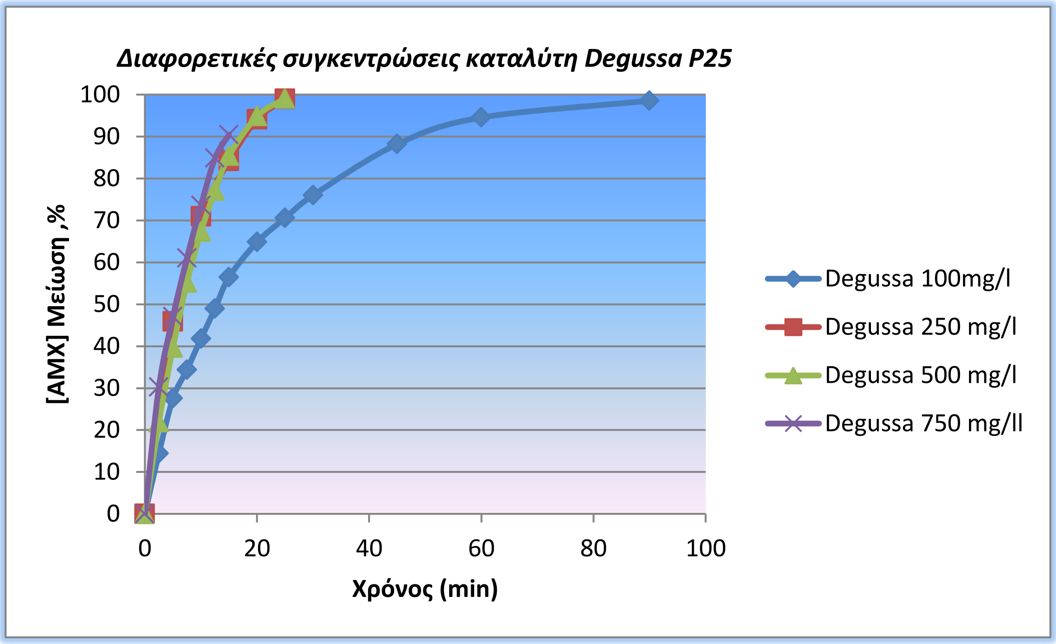
Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη TiO_2 στην φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αρκετά σημαντική. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ευθέως ανάλογος με την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη, δηλαδή η διάσπαση των οργανικών ενώσεων των αποβλήτων, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ημιαγωγού, επιβεβαιώνοντας την θετική επίδραση της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη.
Μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Degussa P25. Οι συγκεντρώσεις ήταν 100 mg/l, 250 mg/l, 500 mg/l και 750 mg/l.
Η συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης ήταν 10 mg/l, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, 5 ,η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25^0C και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 90min με συνεχή ανάδευση και παροχή καθαρού O_2.
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω στο διάγραμμα 4.2.
Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, σε συγκέντρωση καταλύτη 100 mg/l, πραγματοποιείται μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας Αμοξικιλλίνη κατά 98,6% σε σχέση με την αρχική, σε 90 min. Στα 250 mg/l η μείωση της ουσίας φτάνει στο 99% στα 25min, στα 500 mg/l συγκέντρωσης καταλύτη η μείωση φτάνει στο 99,1% στον ίδιο χρόνο 25min και αυξάνοντας την συγκέντρωση του καταλύτη στα 750 mg/l η μείωση της ουσίας φτάνει στο 90,5% στο τέλος του πειράματος.
Παρατηρούμε λοιπόν ότι στις τρεις πρώτες συγκεντρώσεις καταλύτη 100, 250 και 500 mg/l, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού μείωσης της ουσίας καθώς και του ρυθμού μείωσης αυτής. Σε συγκέντρωση καταλύτη μεγαλύτερη από 500 mg/l μειώνεται και το ποσοστό μείωσης της ουσίας αλλά και ο ρυθμός αποδόμησης αυτής. Το οριακό αυτό σημείο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσό συγκέντρωσης του καταλύτη, στο οποίο όλα τα σωματίδια της επιφάνειας

που εκτίθενται στην ακτινοβολία, την απορροφούν ολοκληρωτικά. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η απόδοση της φωτοκατάλυσης εξασθενεί λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη την μάζα του αιωρήματος, λόγω αδιαφάνειάς του και εξ'αιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων, τα οποία μειώνουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, αφού μειώνουν την διαθέσιμη επιφάνεια.

Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο σκίασης.

Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από τα γενικά χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας καθώς επίσης και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα.

Καταλήγοντας, η βέλτιστη ποσότητα καταλύτη που επιλέχθηκε ήταν 500 mg/l.

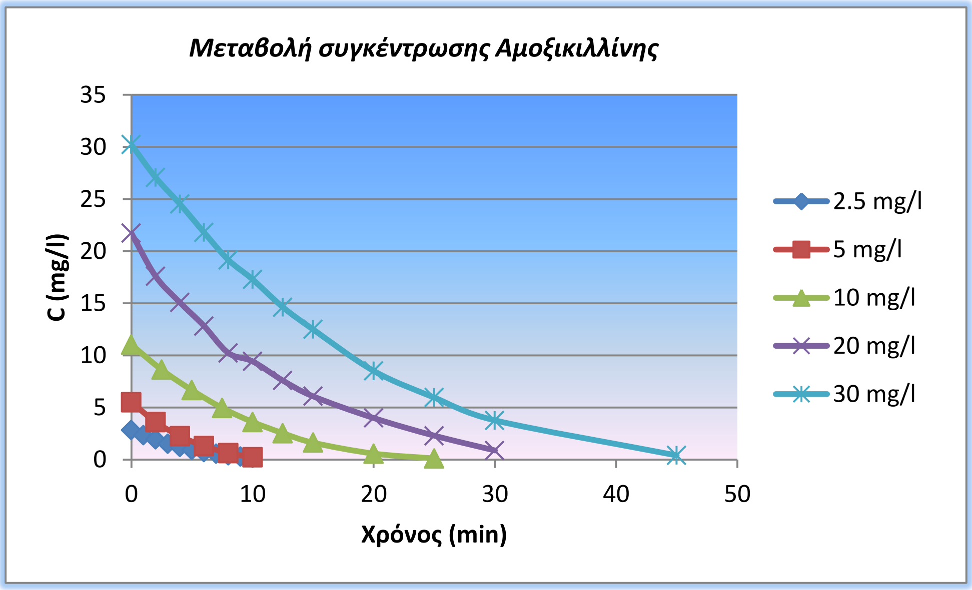


Διάγραμμα 4.2 : *Διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη Degussa P25.*

4.4 Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του υποστρώματος

Για τον υπολογισμό της επίδρασης των διαφορετικών συγκεντρώσεων της Αμοξικιλλίνης στην φωτοκαταλυτική διεργασία, χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης διοξείδιο του τιτανίου, Degussa P25, ο οποίος έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, στην βέλτιστη συγκέντρωση των 500 mg/l. Πραγματοποιήθηκαν 5 πειράματα, με συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 2,5 mg/l , 5mg/l, 10mg/l, 20 mg/l και 30mg/l, χρονικής διάρκειας 90 min, με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 25^0C και το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος τιμής περίπου 5.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα 4.3 :



Διάγραμμα 4.3 : *Διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβιοτικού Αμοξικιλλίνη.*

Από το παραπάνω διάγραμμα, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα :

1. Η αύξηση της Αμοξικιλλίνης από τα 2,5 mg/l στα 5 mg/l, προκαλεί μια μικρή αύξηση του ρυθμού αποδόμησης. Πιο συγκεκριμένα, σε συγκέντρωση 2,5 mg/l πραγματοποιείται μείωση της Αμοξικιλλίνης 94% στα πρώτα 10 λεπτά, ενώ σε συγκέντρωση 5 mg/l επιτυγχάνεται ελαφρά μεγαλύτερη μείωση 96% στον ίδιο χρόνο των 10 λεπτών. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου ($OH^{\bullet}$) στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασής τους με τον ρύπο. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου, μέχρι ένα βαθμό, οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας αντίδρασης μεταξύ ρύπου και ριζών υδροξυλίου, αυξάνοντας παράλληλα και τον ρυθμό οξείδωσής του, ενώ πέραν της τιμής αυτής, ο ρυθμός μειώνεται.

2. Ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης της Αμοξικιλλίνης σε 10 mg/l και στη συνέχεια στα 20 mg/l και στα 30 mg/l, μειώνει τον ρυθμό αποδόμησης της ουσίας. Πιο συγκεκριμένα, σε συγκέντρωση 10 mg/l παρατηρούμε 95% μείωση της ουσίας στα 20 λεπτά. Σε συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 20 mg/l,

παρατηρούμε 96% μείωση σε διάρκεια 30 λεπτών, ενώ σε συγκέντρωση 30 mg/l, ο χρόνος που απαιτείται για 98% αποδόμηση της ουσίας είναι 45 λεπτά. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου, καθώς αυτές παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.

3. Ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης, η ουσία αποικοδομείται πλήρως στα πρώτα 45 λεπτά της αντίδρασης.

4.5 Κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της Αμοξικιλλίνης

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης με διαφορετική συγκέντρωση υποστρώματος πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης φωτοκατάλυσης. Η κινητική της φωτοκατάλυσης είναι σημαντική καθώς μέσω μαθηματικής περιγραφής μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός της αντίδρασης με αποτέλεσμα να μπορούν να προβλεφτούν οι αναμενόμενες μεταβολές της συγκέντρωσης σε αντιδραστήρα βιομηχανικού μεγέθους.
Η μελέτη της χημικής κινητικής έγινε με δύο μεθόδους, το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood και την μέθοδο της ολοκλήρωσης.

Κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood

Η επεξεργασία των κινητικών δεδομένων της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών μορίων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ημιαγώγιμων στερεών, μπορεί να γίνει με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood. Στο μοντέλο Langmuir-Hinshelwood βασίζεται μια ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική που περιγράφει την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στον ρυθμό της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσότερων οργανικών ενώσεων.
Σύμφωνα με τον μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, αρχικά πραγματοποιείται μεταφορά των αντιδραστηρίων της υδάτινης φάσης στην επιφάνεια του προσροφητή, ακολουθεί προσρόφηση των αντιδραστηρίων και αντίδραση στην προσροφημένη φάση και τα προϊόντα που σχηματίζονται, εκροφούνται και αφαιρούνται από την περιοχή διεπαφής.
Το μοντέλο αντιπροσωπεύεται ως εξής :

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

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

C_{eq} : η αρχική συγκέντρωση ισορροπίας της ένωσης , mol/L

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

K : σταθερά ισορροπίας προσρόφησης , L/mol

Η γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης μπορεί να γραφεί ως εξής :

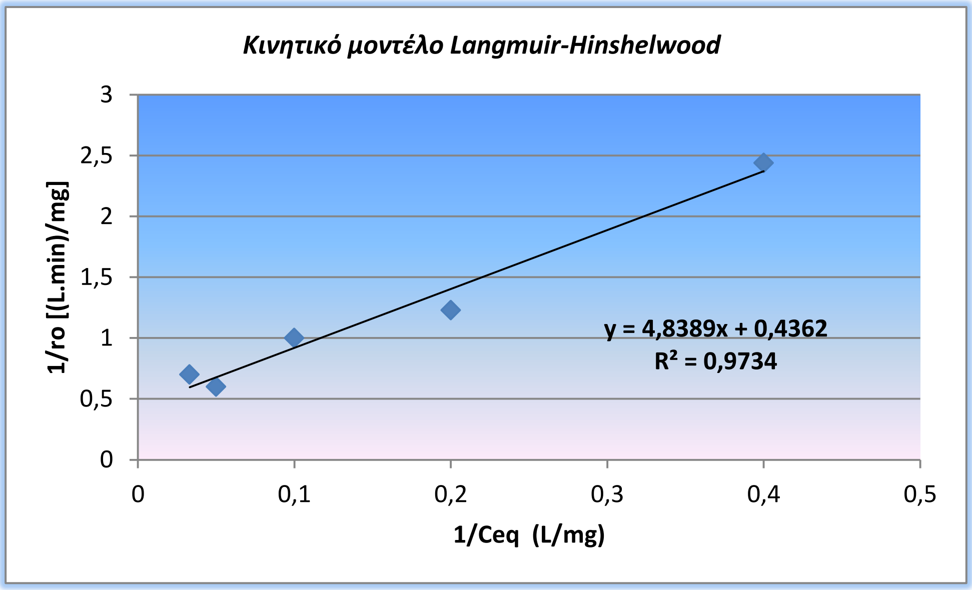
$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K \cdot C_{eq}}$$

Ο υπολογισμός των τιμών της αρχικής ταχύτητας αντίδρασης, r_o, έγινε από την μεταβολή της εκάστοτε συγκέντρωσης της Αμοξικιλλίνης (2,5 , 5, 10, 20, 30 mg/l) στο χρονικό διάστημα των 4 πρώτων λεπτών της αντίδρασης και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα, και η συγκέντρωση ισορροπίας C_{eq} λαμβάνεται ίση με την αρχική συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης.

Πίνακας 4.1 : *Αρχικός ρυθμός αντίδρασης*

C_{eq} (mg/L)	r_o(mg/L·min)
2,5	**0,41**
5	**0,81**
10	**1**
20	**1,66**
30	**1,42**

Κατασκευάζουμε την γραφική παράσταση του $1/r_o$ συναρτήσει του $1/C_{eq}$,η οποία παρουσιάζεται παρακάτω στο διάγραμμα 4.5.



Διάγραμμα 4.4: *Αποτελέσματα κινητικού μοντέλου Langmuir-Hinshelwood.*

Παρατηρούμε λοιπόν ότι το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood περιγράφει ικανοποιητικά την πραγματοποιούμενη διεργασία προσρόφησης αφού και ο συντελεστής γραμμικής παλινδρόμησης προκύπτει ίσος με R^2=0,9734.
Από την τεταγμένη επί την αρχή προκύπτει η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης , k_r = 2,29 mg/(L·min) , και από την κλίση η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης , K = 0,09 L/mg.

<u>Ολοκληρωματική μέθοδος</u>

Με την ολοκληρωματική μέθοδο συγκρίνονται οι πειραματικές συγκεντρώσεις με τις συγκεντρώσεις που προβλέπονται από ολοκληρωμένες εξισώσεις ρυθμού. Επιλέγεται κατόπιν η εξίσωση ρυθμού εκείνη που ικανοποιεί τα πειραματικά αποτελέσματα.
Στην περίπτωση που ο ρυθμός αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

όπου k_1 : κινητική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης , t^{-1}

Η ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης με οριακή συνθήκη ότι την χρονική στιγμή t=0 η συγκέντρωση του συστατικού A είναι $C_A=C_{A,0}$,δίνει:

$$-\ln\frac{C_A}{C_{A,0}} = k_1 t$$

Επομένως η γραμμική σχέση ανάμεσα στο $-\ln\frac{C_A}{C_{A,0}}$ και στο t υποδεικνύει μια αντίδραση πρώτης τάξης.

Στην περίπτωση που ο ρυθμός αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, σημαίνει πως ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση των αντιδρώντων και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_0$$

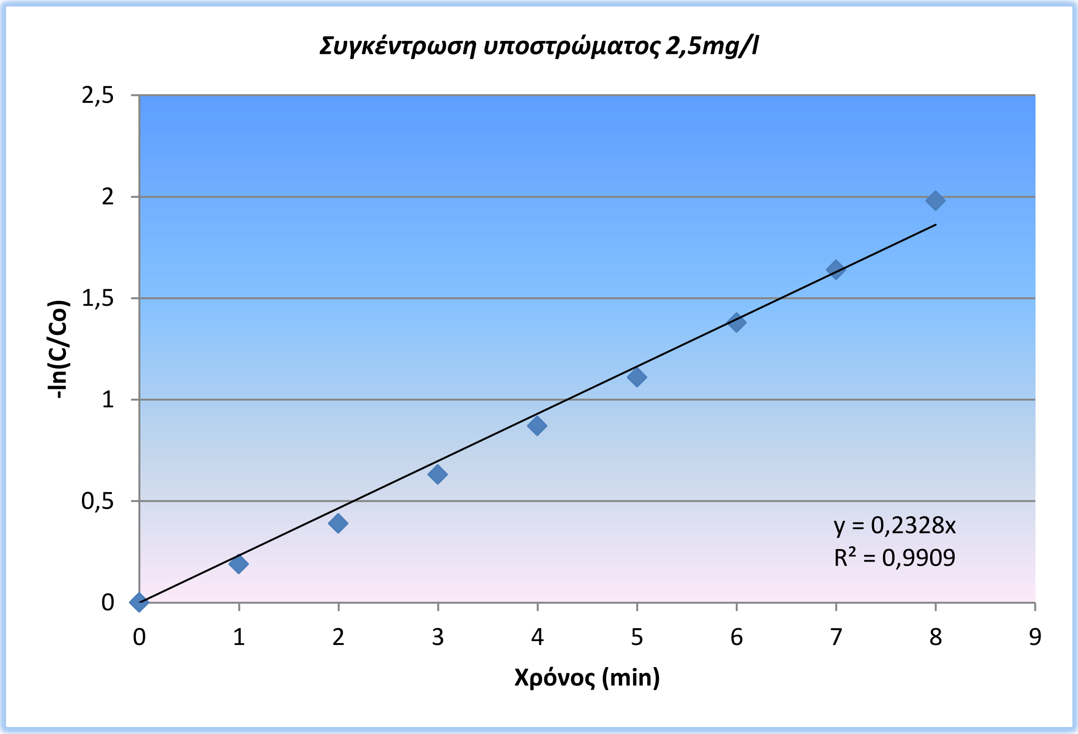
όπου k_0 :κινητική σταθερά ρυθμού της αντίδρασης, t^{-1}

Η ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης με οριακή συνθήκη ότι την χρονική στιγμή t=0 η συγκέντρωση του συστατικού A είναι $C_A=C_{A,0}$, δίνει :

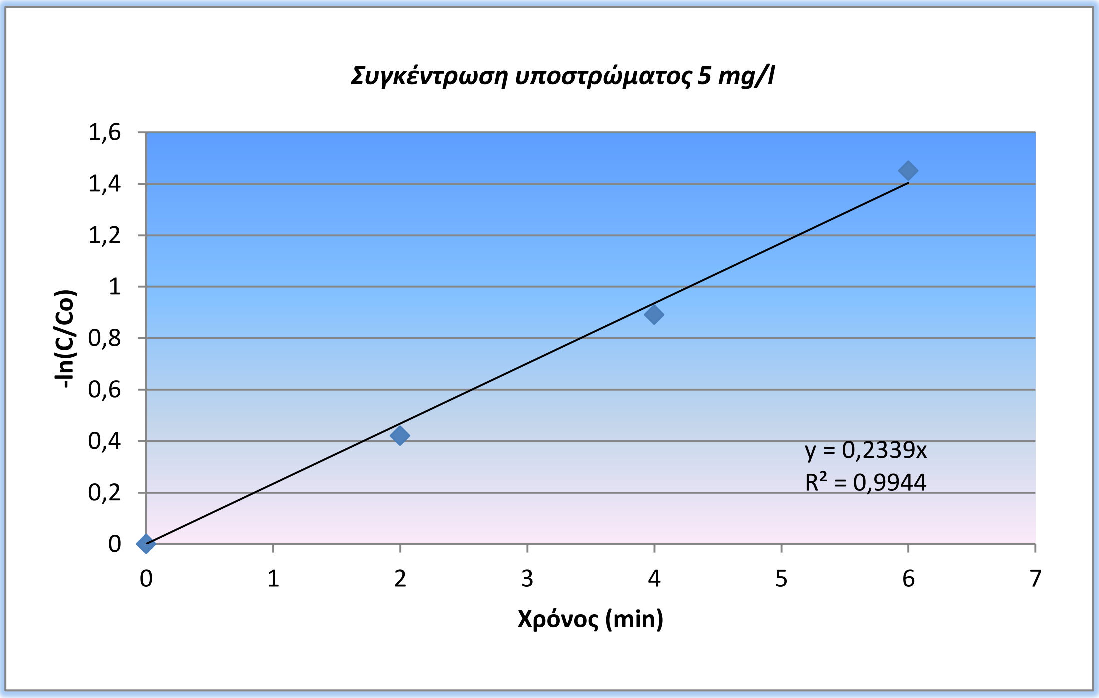
$$C_A - C_{A,0} = -k_0 t$$

Επομένως, σε μια αντίδραση μηδενικής τάξης η συγκέντρωση του αντιδρώντος ελαττώνεται γραμμικά με τον χρόνο.

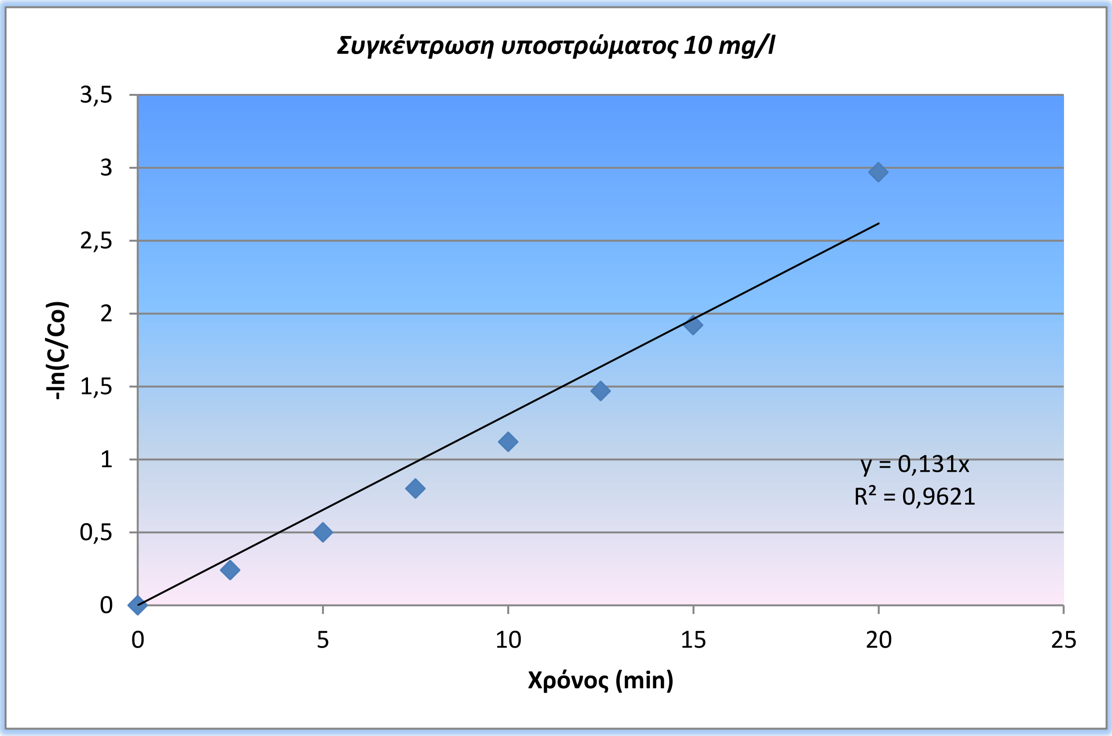
Στα παρακάτω διαγράμματα (4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10) απεικονίζεται η προσαρμογή των κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα.



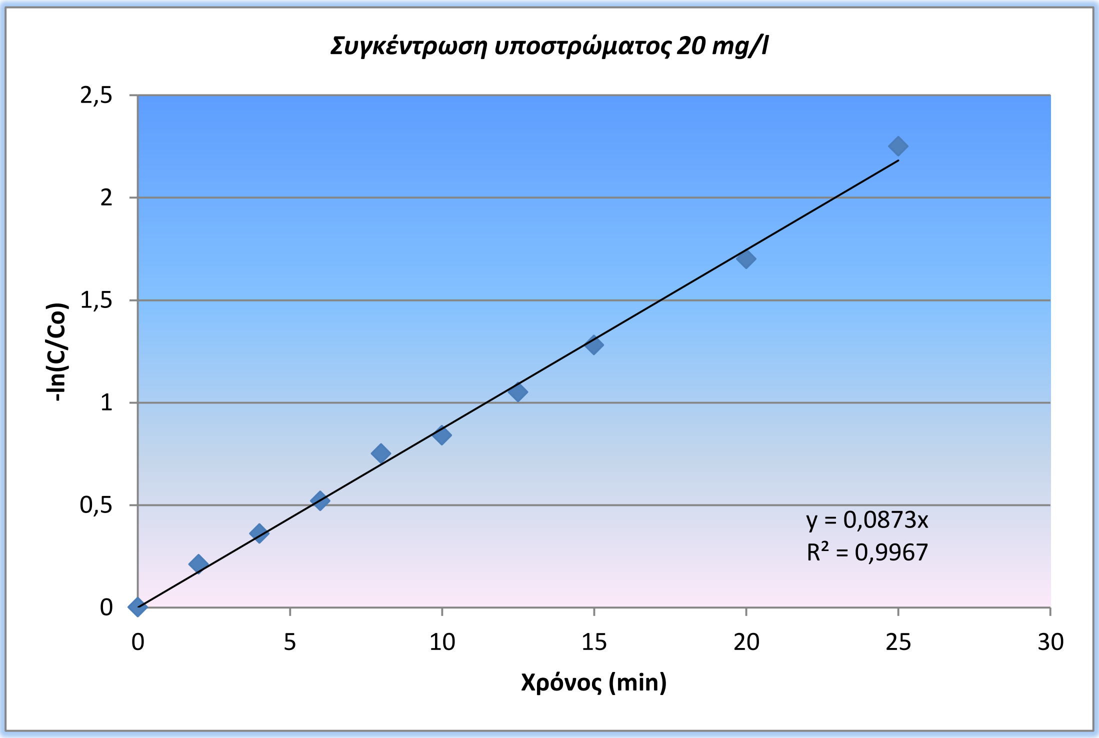
Διάγραμμα 4.5 : *Κινητική 1ης τάξης για συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 2,5 mg/l.*



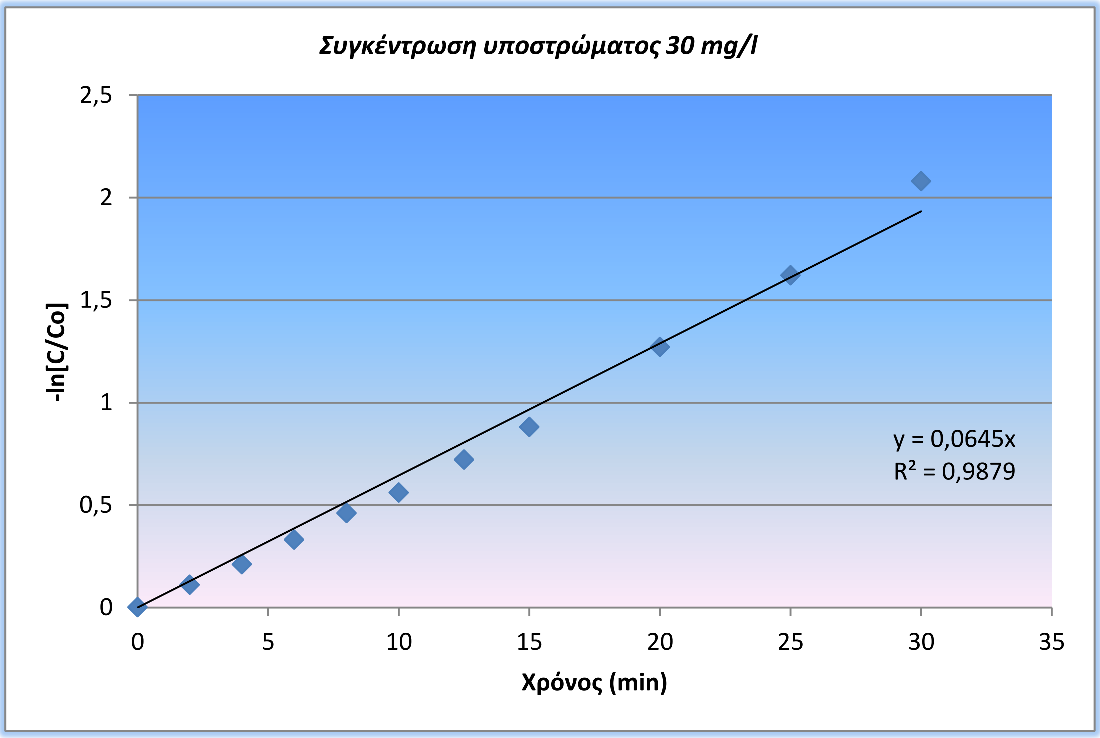
Διάγραμμα 4.6 : *Κινητική 1ης τάξης για συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 5 mg/l.*



Διάγραμμα 4.7 : *Κινητική 1ης τάξης για συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 10 mg/l.*



Διάγραμμα 4.8 : *Κινητική 1ης τάξης για συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 20 mg/l.*



Διάγραμμα 4.9 : *Κινητική 1ης τάξης για συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 30 mg/l.*

Η απομάκρυνση της Αμοξικιλλίνης μέσω φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με TiO_2 φαίνεται να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων στα κινητικά μοντέλα (R^2>0,9). Η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος Αμοξικιλλίνης συγκέντρωσης 2,5mg/l παίρνει την τιμή k_1= 0,2328min^{-1}, και στην περίπτωση συγκέντρωσης 5mg/l, η σταθερά του ρυθμού αυξάνεται σε k_1=0,2339min^{-1}, δηλώνοντας έτσι ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας επιταχύνει τον ρυθμό αποδόμησής της. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου ($OH^•$) στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των ριζών υδροξυλίου με την ουσία. Καθώς η αρχική συγκέντρωση της ουσίας αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ρίζας και ουσίας.

Ωστόσο, όταν η αρχική συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης αυξάνεται στα 10 mg/l, τότε παρατηρείται και μείωση του ρυθμού αντίδρασης σε k_1=0,131min^{-1} γεγονός που υποδεικνύει την απόκλιση από κινητική πρώτης τάξης.

Μια περαιτέρω αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας στα 20mg/l και στα 30mg/l, μειώνει την σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης κατά μια τάξη μεγέθους, k_1= 0,0873min^{-1} και k_1= 0,0645min^{-1} αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύει την επικράτηση κινητικής μηδενικής τάξης.

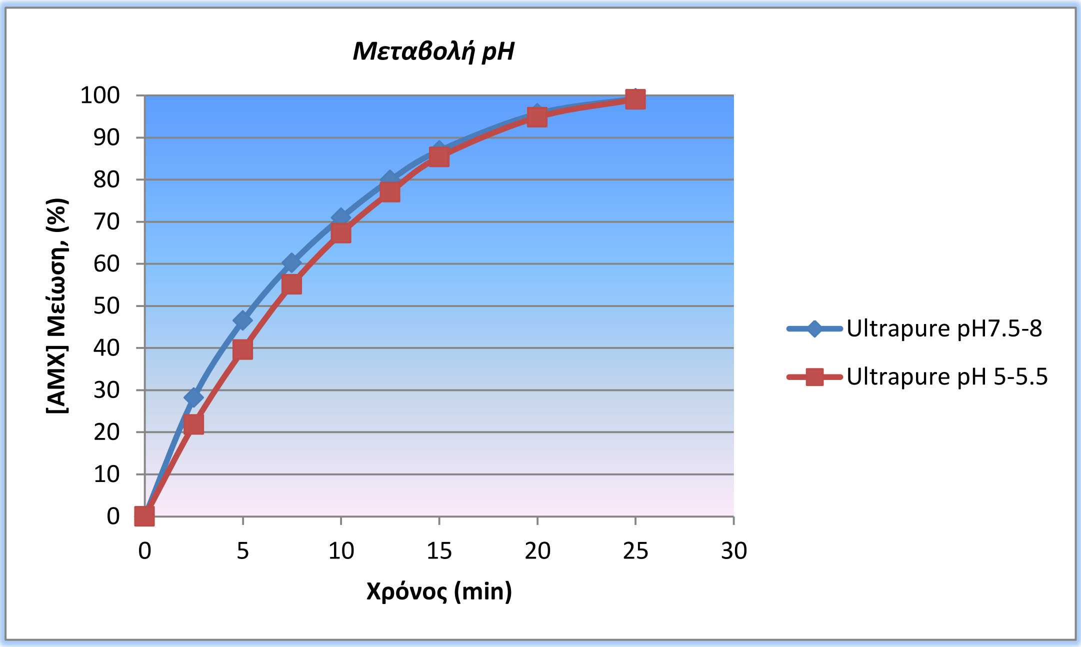
Όταν η αρχική συγκέντρωση υποστρώματος ξεπεράσει μια ορισμένη τιμή, ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $OH^{\bullet}$.Αιτία για την μείωση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $OH^{\bullet}$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη τα οποία καλύπτονται από ιόντα της ουσίας.

Πίνακας 4.2 : *Ρυθμός αντίδρασης φωτοκατάλυσης*

Συγκέντρωση AMX (mg/l)	**Σταθερές ρυθμού αντιδράσεων (min^{-1})**
2,5	0,2328
5	0,2339
10	0,131
20	0,0873
30	0,0645

4.6 Επίδραση της τιμής του pH

Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η επίδραση του pH στην φωτοκατάλυση.
Πραγματοποιήθηκε λοιπόν μεταβολή του pH από όξινο (περίπου 5) σε ελαφρώς αλκαλικό (περίπου 7,5) με προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0,5M.
Η συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης ήταν 10 mg/l και του καταλύτη Degussa P25 500 mg/l. Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25^0C και το πείραμα ήταν χρονικής διάρκειας 90 min με συνεχή ανάδευση και παροχή καθαρού O_2.
Η ρύθμιση του pH σε ελαφρώς αλκαλικό αιτιολογείται από το γεγονός ότι το νερό από εκροές εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού παρουσιάζει pH κοντά σε αυτή την τιμή.
Τα αποτελέσματα της μεταβολής παρουσιάζονται παρακάτω στο διάγραμμα 4.11 :

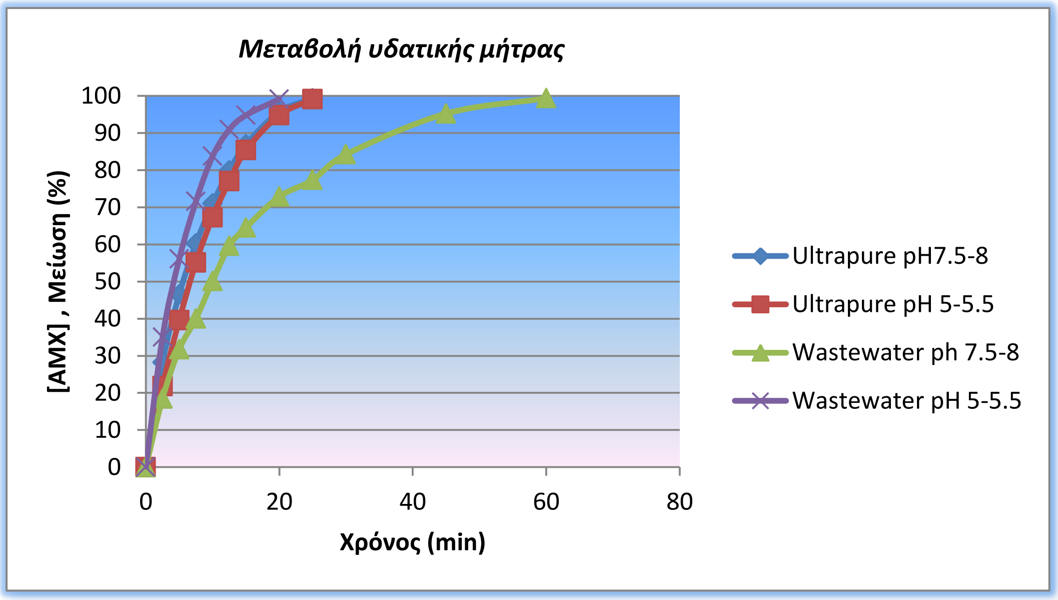


Διάγραμμα 4.10 : *Μεταβολή pH του διαλύματος της Αμοξικιλλίνης.*

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, η μεταβολή του pH δεν φαίνεται να επηρεάζει ούτε το ποσοστό απομάκρυνσης της Αμοξικιλλίνης, αλλά ούτε και το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την απομάκρυνση αυτή. Πιο συγκεκριμένα σε pH~5 η μείωση της ουσίας φτάνει στο 99,1% στα πρώτα 25 min και σε pH~7,5 η μείωση φτάνει το 99,3% επίσης στα 25 min.
Η επίδραση της μεταβολής του pH του διαλύματος στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης εξαρτάται από την ιοντική φύση του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης που υπάρχει μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου.
Η Αμοξικιλλίνη έχει μορφή ανιόντος σε ελαφρώς αλκαλικό pH, και σε pH~5 έχει μορφή κατιόντος.
Το ισοηλεκτρικό σημείο του Degussa P25 είναι σε pH περίπου 6,5. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι σε ελαφρώς αλκαλικό pH ο καταλύτης έχει μορφή ανιόντος ενώ σε pH~5 έχει μορφή κατιόντος, όπως δηλαδή και η εξεταζόμενη ουσία .
Με βάση τα παραπάνω μπορούν να αιτιολογηθούν τα παρόμοια αποτελέσματα που προκύπτουν για την απομάκρυνση της Αμοξικιλλίνης, σε όξινο pH και σε ελαφρώς αλκαλικό pH.

4.7 Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας

Στο πείραμα που ακολουθεί, το υπερκάθαρο νερό αντικαταστάθηκε από νερό προερχόμενο από την δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού ενώ πραγματοποιήθηκε και πείραμα στο οποίο έγινε αλλαγή του pH του σε όξινο (~ 5), με προσθήκη θειικού οξέος (H_2SO_4) 1M, αφού το pH του νερού προερχόμενο από δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού χαρακτηρίζεται από pH ελαφρώς αλκαλικό (~7,5).
Ο λόγος πραγματοποίησης αυτών των πειραμάτων είναι να εξεταστεί κατά πόσο η αλλαγή της υδατικής μήτρας επιδρά στην διαδικασία, δηλαδή κατά πόσο η παρουσία άλλου οργανικού υλικού μπορεί να επηρεάσει την φωτοκαταλυτική οξείδωση της Αμοξικιλλίνης.
Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης 10 mg/l και συγκέντρωση καταλύτη Degussa P25 500 mg/l, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα.
Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25^{0}C και το πείραμα ήταν χρονικής διάρκειας 90 min με συνεχή ανάδευση και παροχή καθαρού O_2.
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται παρακάτω στο διάγραμμα 4.12 :

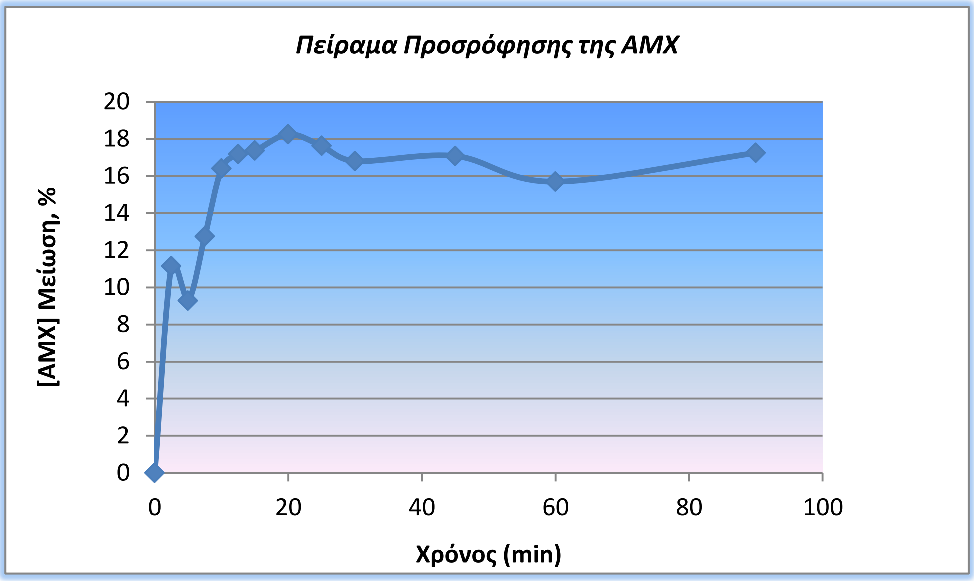


Διάγραμμα 4.11: *Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση της Αμοξικιλλίνης.*

Στο διάγραμμα παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της δευτεροβάθμιας εκροής, η διαδικασία της φωτοκατάλυσης έχει επιβραδυνθεί, σε σχέση με εκείνη του υπερκάθαρου νερού με ρύθμιση pH σε ελαφρώς αλκαλικό. Τα ποσοστά αποδόμησης της Αμοξικιλλίνης ωστόσο παραμένουν υψηλά (99,4% αποδόμηση της Αμοξικιλλίνης στα 60 min) όπως και στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού (99,3% μείωση της ουσίας στα 25 min).
Η καθυστέρηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η δευτεροβάθμια εκροή περιέχει επιπλέον οργανικό υλικό το οποίο θα παίξει τον ρόλο του ανταγωνιστή της Αμοξικιλλίνης ως προς την απαίτηση σε οξειδωτικά μέσα.
Στην περίπτωση μεταβολής του pH του νερού προερχόμενο από την δευτεροβάθμια εκροή βιολογικού καθαρισμού σε όξινο (περίπου 5,5), παρατηρούμε ότι η αλλαγή αυτή ευνοεί την διαδικασία (99,2% μείωση της ουσίας στα πρώτα 20 min), φέρνοντας την σε καλύτερο επίπεδο από εκείνο του υπερκάθαρου νερού (99,1% αποδόμηση της Αμοξικιλλίνης σε 25 min). Αυτό το γεγονός πιθανόν να οφείλεται στη φύση του υπόλοιπου οργανικού υλικού που περιέχει η δευτεροβάθμια εκροή και στο βαθμό ιονισμού του, που μπορεί να μεταβληθεί με τη μεταβολή του pH της υδατικής μήτρας και να μην ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ αυτού και του κατάλύτη στο συγκεκριμένο όξινο pH.

4.8 Πείραμα προσρόφησης της Αμοξικιλλίνης

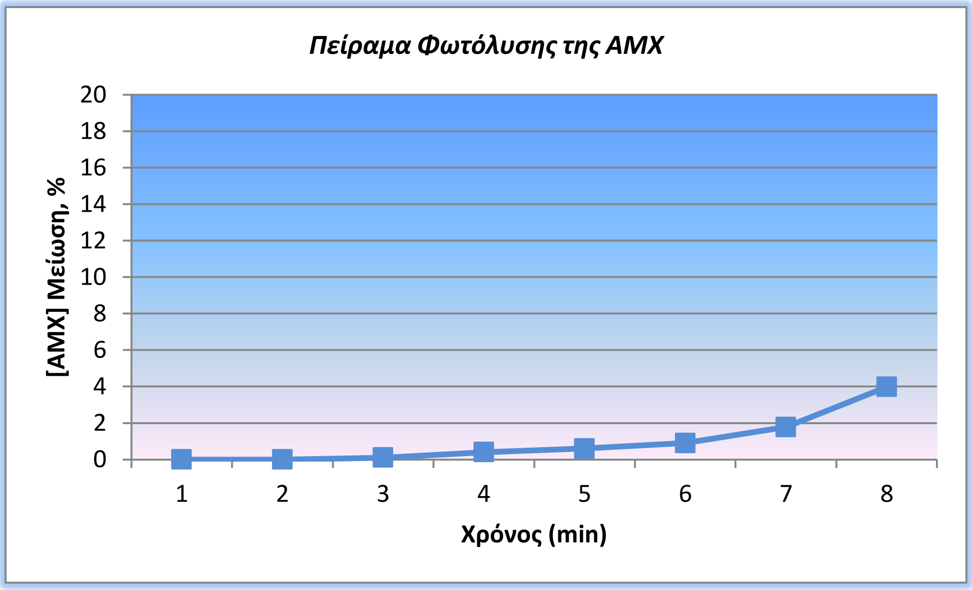
Στο πείραμα που ακολουθεί πραγματοποιήθηκε μελέτη της προσρόφησης της Αμοξικιλλίνης στον καταλύτη Degussa P25. Η προσρόφηση μελετήθηκε στο φυσικό pH του διαλύματος, δηλαδή περίπου 5. Η συγκέντρωση της ουσίας ήταν 10 mg/l και του καταλύτη 500 mg/l. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε χωρίς την παροχή καθαρού O_2 ,για χρονικό διάστημα 90 min. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 4.4 που ακολουθεί, η προσρόφηση της ουσίας Αμοξικιλλίνη είναι αρκετά μικρή και καταλήγει στο 17% στα 90 min.



Διάγραμμα 4.12 : *Προσρόφηση της Αμοξικιλλίνης στην επιφάνεια του καταλύτη Degussa P25.*

4.9 Πείραμα φωτόλυσης Αμοξικιλλίνης

Μετά το πείραμα προσρόφησης, ακολούθησε ένα πείραμα φωτόλυσης για να ελεγχθεί η επίδραση του φωτός στην ουσία. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με συνεχή ανάδευση και απουσία O_2 για 90 min. Η συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης ήταν 10 mg/l. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται παρακάτω στο διάγραμμα 4.5.



Διάγραμμα 4.13 : *Απομάκρυνση της Αμοξικιλλίνης σε πείραμα φωτόλυσης.*

Η φαρμακευτική ουσία Αμοξικιλλίνη διασπάται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό, περίπου 4%,όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Συγκεκριμένα η εξεταζόμενη ουσία υδρολύεται και δεν φωτοδιασπάται αφού παρουσιάζει την μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος 245 nm και γενικότερα απορροφάει σε μήκη κύματος κάτω από τα 300 nm.
Επομένως, δεν αναμενόταν κάποια σημαντική φωτοδιάσπαση της ουσίας αφού τα μήκη κύματος εκπομπής της λάμπας UV-A είναι 350-400 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^{O}

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

(1) Ο καταλληλότερος καταλύτης ανάμεσα στους εμπορικά διαθέσιμους (Degussa P25, Hombicat UV-100, Aldrich Anatase, Millenium PC500, PC50, PC100, PC105 και Tronox) που χρησιμοποιήθηκαν στη διάρκεια των πειραμάτων, ήταν ο Degussa P25 ως προς την διάσπαση της Αμοξικιλλίνης, επιτυγχάνοντας πλήρη σχεδόν αποδόμηση (99,1%) σε χρονική διάρκεια 25 λεπτών.

(2) Η βέλτιστη συγκέντρωση στην οποία ο Degussa P25 παρουσιάζει την μέγιστη απόδοση συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν (100 mg/l ,250 mg/l ,500 mg/l και 750 mg/l) στα πειράματα είναι 500 mg/l ,με ποσοστό απομάκρυνσης της Αμοξικιλλίνης 99,1% στα πρώτα 25 λεπτά. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη ,η απόδοση της διεργασίας μειώνεται καθώς παρατηρείται το φαινόμενο της σκίασης.

(3) Από τις μεταβολές που πραγματοποιήθηκαν σε τρεις σημαντικές παραμέτρους που φαίνεται να επηρεάζουν την διαδικασία της φωτοκατάλυσης προκύπτουν τα ακόλουθα :

- ***Συγκέντρωση της Αμοξικιλλίνης*** : Σύμφωνα με την μέθοδο της ολοκλήρωσης η απομάκρυνση της Αμοξικιλλίνης μέσω φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με TiO_2, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης στις χαμηλές συγκεντρώσεις των 2,5 και 5 mg/l και κινητική μηδενικής τάξης στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των 20 και 30 mg/l. Σε μεσαίες συγκεντρώσεις (10 mg/l) η κινητική δεν είναι ούτε πρώτης ούτε μηδενικής τάξης.

  Το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, σύμφωνα με το οποίο η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσότερων οργανικών ενώσεων περιγράφεται από μια ψευδο-πρώτης τάξης κινητική, επαληθεύτηκε, και η γραμμική συσχέτιση θεωρείται αποδεκτή με συντελεστή προσδιορισμού R^2 ίσο με 0,97.

- ***Μεταβολή pH*** : Η μεταβολή του pH από όξινο (~5) σε ελαφρώς αλκαλικό (~7,5), δεν φαίνεται να επηρεάζει ούτε το ποσοστό απομάκρυνσης της Αμοξικιλλίνης αλλά ούτε και το χρονικό διάστημα που απαιτείται για την απομάκρυνση αυτή.(Σε pH ~5 η μείωση της ουσίας φτάνει στο 99,1% στα 25 λεπτά και σε pH~7,5 η μείωση φτάνει στο 99,3% στα 25 λεπτά.)

- ***Μεταβολή υδατικής μήτρας*** : Η μεταβολή της υδατικής μήτρας(νερό δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού) προκαλεί επιβράδυνση της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης (99,4% αποδόμηση σε 60 λεπτά) σε σχέση με εκείνη του υπερκάθαρου νερού με ρύθμιση pH σε ελαφρώς αλκαλικό (99,3% αποδόμηση σε 25 λεπτά). Αυτό οφείλεται στην παρουσία οργανικού υλικού στην δευτεροβάθμια εκροή που ανταγωνίζεται την Αμοξικιλλίνη ως προς τα οξειδωτικά μέσα. Η μεταβολή του pH σε όξινο (~5,5) στο νερό της δευτεροβάθμιας εκροής, ευνοεί την διαδικασία, επιτυγχάνοντας μείωση της Αμοξικιλλίνης 99,2% στα πρώτα 20 λεπτά.

(4) Το ποσοστό προσρόφησης της Αμοξικιλλίνης στην επιφάνεια του καταλύτη είναι της τάξεως του 17% στα 90 λεπτά.

(5) Η Αμοξικιλλίνη δεν φωτοδιασπάται. Η φωτόλυση με UV ακτινοβολία οδηγεί σε ποσοστό απομάκρυνσης της Αμοξικιλλίνης μόνο 4%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., & Hashib, M.A. (2011) Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater : a short review. Journal of Environmental Management, 92(3), pp. 311-330.

Al-Rifai J, Gabelish C, Schäfer A. Occurrence of pharmaceutically active and nonsteroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. Chemosphere 2007;69:803–15.

Arslan-Alaton, I., Dogruel, S., Baykal, E., Gerone, G., 2004. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. J. Environ. Manage. 73,155-163.

Batchelder A.R. (1981) Chlorotetracycline and oxytetracycline effects on plant growth and development in liquid cultures (Cattle manure). *J. Environ. Quality.* **10**(4), 515-518.

Batchelder A.R. (1982) Chlorotetracycline and oxytetracycline effects on plant growth and development in liquid cultures (Cattle manure). *J. Environ. Quality.* **11**(4), 675-678.

Capone, D.G., Weston, D.P., Miller, V. (1996) Antibacterial residues in marine sediments and invertebrates following chemotherapy in aquaculture. *Aquaculture.* **145** (1-4), 55-75.

Cha, J.M., Yang, S., Carlson, K.H., 2006. Trace determination of b-lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1115, 46-57.

Chun H.,Yizhong W., Hongxiao T., Chemosphere 41 (2000) 1205.

Coyne, R., Hiley, M., O' Connor, B.,Cazabon, D. and Smith P. (1994) Concentration and persistence of oxytetracycline in sediments under a marine salmon farm. *Aquaculture.* **123**, 31-42.

Desbrow, C., Routledge, E.J., Brighty, G.C., Sumpter, J.P.,Waldock, M., 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent.1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. Environ. Sci. Technol. 32 (11), 1549–1558.

Dutta P.K., Ray A.K, Sherma V.K., Millero F.,J., 2004, Adsorption of arsenite and arsenite on titanium dioxide suspensions. J. Coll. Interf. Sci. 278, 270–275.

Elvers, K.T, and Wright, S.J.L, (1995) Antibacterial Activity of the Anti-infammatory Compound Ibuprofen. *Letters in Applied Microbiology.* **20**, 82-84.

Emad S. Elmolla, Malay Chaudhuri (2009), Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process, Journal of Hazardous materials 172, 1476-1481.

Fent K, Weston AA, Caminada D (2006) Aquat Toxicol 76:122–159.

Fujishima A., Tryk D.A., Photoelectrochemical Conversion, in: K. Honda(Ed.), Functionality of Molecular Systems, 2 (1999) 196.

Gale J, Narayan A (2012) Drug-defying germs from India speed post-Antibiotic Era. Bloomberg Markets Magazine.

Garrison AW, Pope JD, Allen FR (1976) GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Keith LH (ed) Identification and analysis of organic pollutants in water. Ann Arbor Science Publishers Inc, Ann Arbor, pp 517–556.

Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 9, 1-12.

Gogate P.R. Pandit A.B., “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”, Advances in Environmental Research 8, 501- 551, (2004)

Gogniat, G., Thyssen, M., Denis, M., Pulgarin, C., Dukan, S., 2006. The bactericidal effect of TiO2 photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity. FEMS Microbiol. Lett. 258, 18-24.

Gómez MJ, Martínez Bueno MJ, Lacorte S, Fernández-Alba AR, Agüera A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. Chemosphere 2007;66:993–1002.

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

Haque M.M, Muneer M., J.Hazard. Mater. 145 (2007) 51.

Harrass, M.C., Kinding, A.C. and Taub, F.B. (1985) Responses of Blue-Green and Green Algae to Streptomycin in Unialgal and Paired Culture. *Aquatic Toxicology.* **6**, 1-11.

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

Henninger E., Herrel, M, Sfrehl, E, Kummer, K, (2001). Emission of Pharmaceuticals, Contrast Media, Disinfectants, and AOX from Hospitals, in *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks,* (pp. 29-41). Berlin, Germany:Springer-Verlag.

Herrmann, J.M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today 53, 115-129.

Hilpert, R., Winter, J., Hammes, W. and Kandler, O. (1981) The sensitivity of archaebacteria to Antibiotics. *Zbl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig.* **C2**, 11-20.

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

Huber M, Gobel A, Joss A, Hermann N, Loffler D, et al. (2005) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. Environmental Science and Technology 39: 4290-4299.

Huschek, G., Hansen, P.D., Maurer, H.H., Krengel,D.,Kayser,A.,2004. Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to European Commission recommendations. Environ. Toxicol. 19 (3), 226–240.

Jacobsen, P. and Berglind, L. (1988) Persistence of Oxytetracycline in Sediments from Fish Farms. *Aquaculture.* **70**, 365-370.

Johnson AC, Williams RJ, Matthiessen P (2006) Sci Total Environ 362:166–178.

Jones, O.A., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. Water Res. 36 (20), 5013–5022.

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

Kabra K., Chaudhary R., Sawhney R.L., Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004) 7683.

Kay P, Blackwell PA, Boxall ABA (2005) Environ Pollut 134:333–341.

Kerry, J. (1995) Study of antibiotic resistance associated with the use of antimicrobial agents in fish farms. Ph.D. Thesis. National University of Ireland. Dublin.

Khan, S.J., Ongerth, J.E., 2004. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. Chemosphere 54 (3), 355–367.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T. (2002) Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams 1999-2000: A national Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202-1211.

Konstantinou I. and Albanis Triantafylos, 2004, TiO_2 - assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations.

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

Legrini O., Oliveros E.and Braun A.M., Chem. Reviews, 93 (1993) 671.

Leiker, T. (2000b). Bacterial Resistance, October, www.fhsu.edu/nursing/otisitis/resist.html.

Macri, A., Staza, A.V. and Dojmi di Delupis, G. (1988) Acute Toxicity of Furazolidine on *Artmia salina, Daphnia magna*, and *culex pipiens molestus Larvae*. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* **16**, 90-94.

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

Malato S., Fernandez-Ibanez P., Malodonado M.I., Blanco J., Gernjak W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 147, 1-59, (2009)

Mastrandrea, V., Ripa, S., La Rosa, F., and Tarsi, R. (1984). Human Intravenous and Inframuscular Pharmacokinetics of Amoxicillin. *International Journal of Clinical Pharmaceutical Research,* IV(3), 209-212.

Mathews,R. W.,1986. Photooxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. Water Research 20(5), 569-578.

Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint, ' Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review', Water research 44 (2010), 2997-3027.

Migliore, L., Civitareale, C., Brambilla, G. and Di Delupis, G.D. (1997) Toxicity of several important agricultural antibiotics to artemia. *Water Res.* **31**(7), 1801-1806.

Morse Audra Nicole, "Fate and effect of Amoxicillin in space and terrestrial water reclamation systems",2003.

Nikolaou A., Sureyya Meric, Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Anal Bioanal Chem (2007) 387:1225–1234.

Omatoyo K. Dalrymple, Daniel H. Yeh and Maya A. Trotz, 2007, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis .

Park BJ, Kidd K. (2005), Effects of the synthetic estrogen Ethinylestradiol on early life stages of mink frogs and green frogs in the wild and *in situ*. Environmental Toxicology and Chemistry 24: 2027–2036.

Parsons S.A., "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", IWA Publishing, 2004.

Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pranwuro E., Zerbinati O., Tosato M., Environ. Sci. Technol, 24 (1990) 1559.

Poulios I., Kositzi M., Fouras A., Photocatalytic Decomposition of triclopyr over aqueous suspensions of TiO2, Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 115 (1998) 175.

Reynolds, J.E.F. (1989), Analgestic and anti-inflammatory agents. In Martindale: The extra pharmacopoeia 29th edition, 1-46.

Richardson ML, Bowron JM (1985) J Pharm Pharmacol 37:1–12.

Rogers IH, Birtwell IK, Kruznyski GM (1986) Water Pollut Res J Can 21:187–204.

Samuelsen, O.B., Torsvik, V. and Ervik, A. (1992a) Long-range changes in oxytetracycline concentration and bacterial resistance towards oxytetracycline in a fish farm sediment after medication. *Sci. Tot. Environ*., **114**, 25-36.

Samuelsen, O.B., Lunestad, B.T., Husevag, B., Holleland, T. and Ervik, A. (1992b) Residues of oxolinic acid in wild fauna following medication in fish farms. *Dis. aquat. Org*., **12**, 111-119.

Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). Environ Int 2007;33:596–601.

Saquib M., Muneer M., Dyes Pigments 56 (2003) 37.

Shifu, C., and Gengyu, C., 2005. Photocatalytic degradation of pesticides using floating photocatalyst TiO2.SiO2 beads by sunlight. Solar Energy 79,1-9.

Shore, L.S., Shemesh, M. and Cohen, R. (1988) The role of oestradiol and oestrone on chicken manure silage in hyperoestrogenism in cattle. *Aust. Vet. J*. **65**, 67.

Stumpf, M., Ternes, T., Haberer, K., Seel, P., Baumann, W., 1996. Nachweis von Arzneimittelruckstanden in Klaranlagen und Fliessgewassern. Vom Wasser 86, 291–303.

Stumpf, M., Ternes, T., Wilken, R.-D., Rodrigues, S.V. and Baumann, W. (1999) Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ*., **225**, 135-141.

Sun B. Smirniotis G., Catal. Today, 88 (2003) 49.

Ternes T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat. Res*., **32**(11), 3245-3260.

Tomasz, A. and Munoz, R. (1995). P-Lactam Antibiotic Resistance in Gram-Positive Bacterial Pathogens of the Upper Respiratory Tract: A Brief Overview of Mechanisms. *Microbial Drug Resistance,* 1(2), 103-109.

Vieno NM, Harkki H, Tuhkanen T, Kronberg L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. Environ Sci Technol 2007;41:5077–84.

Wall and Strong (1987) Environmental consequences of trating cattle with the antiparasitic drug ivermectin. *Nature.* **327**, 418-421.

Wang K.H., Hsieh Y.H., Chou M.Y., Chang C.Y., Appl. Catal. B: Environ., 21 (1999)1.

Warman, P.R., Thomas, R.L., 1981. Chlortetracycline in soil amended with poultry manure. *Canadian Journal of Soil Science.* **61**, 161-163.

Xu, Y., Langford, C.H., 2000. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO2-photocatalyzed degradation if acetophenone under different light intensity. J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 133, 67-71.

Zimmer, A., Zimmer, A., and Kreuter, J. (1992) Rucklauf von Alt-Arzneeimitteln in Apotheken. *Pharmazeutishe Zeitung*, **137**, 3986-3995.

Zwiener, C, Gremm, T.J., and Frimmel, F.H. (2001). Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment and their Significance for Drinking Water Production, (p.82), Pharmaceuticals *in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks,* Berlin, Germany: Springer-Verlag.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γαία, Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης
http://www.eng.ucy.ac.cy/gaia/files/leflets/info_oxidation

Δρίλλια Π. Γ. «Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά την διάθεσή τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος», Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005.

Ευγενίδου Ε., «Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα», Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Α.Π.Θ., 2005.

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

Μαντζαβίνος Δ., «Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων : Παρουσιάσεις», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008.

Μαρσέλος Μ. Συνοπτική Φαρμακολογία, Τόμος 1, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Ιωάννινα, 2006.

Ξεκουκουλωτάκης Ν, Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις.

Πούλιος Ι (a) , Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης,
http:/web.auth.gr/aop/research.html.

Πούλιος Ι. (b), Εισήγηση : Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ.

Σίσκος, Π.Α.Π. και Νικολέλης, Δ.Π. (1991) Αναλυτικές μέθοδοι διαχωρισμού. Αθήνα.

Τσίμας Μ., «Ταυτόχρονη επεξεργασία As(II) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007.

Φιλιππίδης Ν., « Φωτοηλεκτροκαταλυτική αδρανοποίηση ρύπων σε υδατικά διαλύματα», Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2008.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Πίνακες Πειραματικών Μετρήσεων Φωτοκατάλυσης

Πειράματα εξέτασης εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης σε υπερκάθαρο νερό, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L, συγκέντρωση καταλύτη 250mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^oC, pH~5.

- **Καταλύτης Degussa P 25**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,541332	45,86679903
10	0,290224	70,97757842
15	0,158421	84,15786743
20	0,059142	94,08580329
25	0,009987	99,00125947

- **Καταλύτης Aldrich Anatase**

time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,776165361	22,38346385
10	0,508444304	49,15556962
15	0,31378497	68,62150296
20	0,200611546	79,93884544
25	0,126670044	87,33299557
30	0,076554768	92,34452321
45	0,012992257	98,70077433

- **Millenium PC 500**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,832148	16,78519524
10	0,755424	24,45759586
15	0,660778	33,92216783
20	0,572403	42,75974839
25	0,508518	49,14818368
30	0,430454	56,95464714
45	0,27093	72,90702379
60	0,165279	83,47214377
90	0,055392	94,46076142

- **Hombikat UV 100**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,956587	4,341322095
5	0,856856	14,31440783
7,5	0,799645	20,03549268
10	0,770264	22,97361346
12,5	0,738527	26,14729888
15	0,693172	30,68282623
20	0,652175	34,78245286
25	0,595469	40,45307642
30	0,546281	45,37187382
45	0,372387	62,761261
60	0,208721	79,12788732
90	0,055894	94,41058612

- **Millenium PC 105**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,814146	18,58542018
10	0,758469	24,15307307
15	0,671145	32,88550574
20	0,605475	39,45249359
25	0,548116	45,18835911
30	0,492293	50,77071778
45	0,352093	64,79073652
60	0,241468	75,85317072
90	0,090672	90,93282627

- **Millenium PC 100**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,848409	15,15906375
10	0,757097	24,29034724
15	0,66721	33,27900519
20	0,590318	40,96824466
25	0,529954	47,0045613
30	0,47566	52,43396392
45	0,322928	67,7072112
60	0,234913	76,50874866
90	0,105285	89,4714696

- **Millenium PC 50**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,862747	13,72534356
10	0,692061	30,79387119
15	0,678455	32,15448578
20	0,605228	39,47722552
25	0,542739	45,72610636
30	0,480661	51,933939
45	0,339509	66,04907419
60	0,230441	76,95588607
90	0,10832	89,16797227

- **Tronox AK1**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,9943	0,569974529
5	0,976909	2,309080649
7,5	0,984619	1,538082189
10	0,972706	2,729431144
12,5	0,972465	2,753478771
15	0,96699	3,300981733
20	0,941587	5,841336499
25	0,944935	5,506499977
30	0,937469	6,253094925
45	0,824665	17,53346586
60	0,813135	18,6865318
90	0,718988	28,1012034

Πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη Degussa

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης σε υπερκάθαρο νερό, όγκος διαλύματος 350ml συγκέντρωσης 10mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^{o}C, pH~5.

- **Συγκέντρωση Degussa P 25 : 100 mg/L**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,855953	14,40467926
5	0,724566	27,54338803
7,5	0,656497	34,35025036
10	0,582063	41,79371667
12,5	0,510834	48,91662851
15	0,435377	56,46226903
20	0,351921	64,80794795
25	0,294074	70,59255129
30	0,239853	76,01465223
45	0,117984	88,2015568
60	0,054499	94,55005687
90	0,014284	98,57162903

- **Συγκέντρωση Degussa P 25 : 250 mg/L**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	0,541332	45,86679903
10	0,290224	70,97757842
15	0,158421	84,15786743
20	0,059142	94,08580329
25	0,009987	99,00125947

- **Συγκέντρωση Degussa P 25 : 500 mg/L**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,781943	21,80568341
5	0,604008	39,59916614
7,5	0,448807	55,11931234
10	0,327145	67,28549995
12,5	0,229481	77,05190057
15	0,14635	85,36496155
20	0,051525	94,84751884
25	0,009021	99,09794435

- **Συγκέντρωση Degussa P 25 : 750 mg/L**

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,697742	30,22581559
5	0,529925	47,00753412
7,5	0,389837	61,01631309
10	0,264595	73,54046307
12,5	0,151487	84,85125382
15	0,095278	90,4722402

<u>Πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων υποστρώματος</u>

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης σε υπερκάθαρο νερό, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^{o}C, pH~5.

- **Συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης : 2,5 mg/L**

Time (min)	C (mg/L)
Initial	2,922917
0	2,838205
1	2,346325
2	1,920506
3	1,514845
4	1,19298
5	0,935132
6	0,71745
7	0,547906
8	0,3928
9	0,272771
10	0,182766

- **Συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης : 5 mg/L**

Time (min)	C (mg/L)
initial	5,825627
0	5,498924
2	3,607244
4	2,254857
6	1,284908
8	0,628391
10	0,207576

- **Συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης : 10 mg/L**

Time (min)	C (mg/L)
0	11,02214
2,5	8,618685
5	6,657463
7,5	4,946811
10	3,605837
12,5	2,529371
15	1,613094
20	0,567914
25	0,099426

- **Συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης : 20 mg/L**

Time (min)	C (mg/L)
0	21,72077
2	17,59667
4	15,08543
6	12,81617
8	10,22822
10	9,421258
12,5	7,579198
15	6,064123
20	3,981665
25	2,287465
30	0,868329

- **Συγκέντρωση Αμοξικιλλίνης : 30 mg/L**

Time (min)	C (mg/L)
0	30,22381
2	27,08285
4	24,53368
6	21,79568
8	19,16396
10	17,29647
12,5	14,62395
15	12,48593
20	8,502912
25	5,945817
30	3,757492
45	0,395299

<u>Πείραμα μεταβολής pH</u>

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης συγκέντρωσης 10 mg/L σε υπερκάθαρο νερό, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^{o}C, pH~7.5 με προσθήκη NaOH 0,5M.

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,718088	28,19124518
5	0,534765	46,52350489
7,5	0,397566	60,24340649
10	0,290432	70,95679972
12,5	0,200944	79,90556765
15	0,131039	86,8961346
20	0,042985	95,70153713
25	0,006923	99,30765344

<u>Πειράματα μεταβολής της υδατικής μήτρας</u>

- **pH~7,5**

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης συγκέντρωσης 10 mg/L σε μήτρα από νερό προερχόμενο από δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού, όγκος διαλύματος 350 ml, συγκέντρωση καταλύτη 500 mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^{0}C, pH~7,5.

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,815223	18,47770774
5	0,682487	31,75128896
7,5	0,600211	39,97891492
10	0,498976	50,1024066
12,5	0,404128	59,58717565
15	0,35453	64,54701249
20	0,271221	72,8778744
25	0,226495	77,35052517
30	0,157382	84,26176017
45	0,04755	95,24497637
60	0,006281	99,37189289

- **pH ~5**

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης συγκέντρωσης 10 mg/L σε μήτρα από νερό προερχόμενο από δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού, όγκος διαλύματος 350 ml, συγκέντρωση καταλύτη 500 mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^0C, pH~5 με προσθήκη(H_2SO_4) 1M.

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,649675	35,03252995
5	0,43957	56,04301101
7,5	0,284358	71,56424334
10	0,162552	83,74476907
12,5	0,090613	90,93868776
15	0,051979	94,802059
20	0,008377	99,16234263

<u>Πείραμα προσρόφησης</u>

Διάλυμα Αμοξικιλλίνης συγκέντρωσης 10 mg/L σε υπερκάθαρο νερό, όγκος διαλύματος 350 ml, συγκέντρωση καταλύτη 500 mg/L, ανάδευση διαλύματος, απουσία O_2 θερμοκρασία διαλύματος 25^0C, pH~5.

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
2,5	0,888666	11,13343385
5	0,907212	9,278786917
7,5	0,872646	12,73535516
10	0,836068	16,39318247
12,5	0,828168	17,18317646
15	0,82642	17,35801313
20	0,817489	18,25113713
25	0,82382	17,61802361
30	0,831992	16,80081968
45	0,829236	17,07638433
60	0,843078	15,6922213
90	0,827567	17,24326672

<u>Πείραμα φωτόλυσης</u>

Ακτινοβόληση διαλύματος Αμοξικιλλίνης συγκέντρωσης 10 mg/L σε υπερκάθαρο νερό, όγκος διαλύματος 350 ml, ανάδευση διαλύματος, απουσία O_2, θερμοκρασία διαλύματος 25^0C, pH~5.

Time (min)	C/Co	Reduction (%)
0	1	0
5	1	0
10	0,999	0,1
15	0,996	0,4
30	0,994	0,6
45	0,991	0,9
60	0,9822	1,78
90	0,960238	3,976182311