ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών &

Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

στο τμήμα Περιβαλλοντικής & Υγειονομικής Μηχανικής

« Κινητική μελέτη της φωτοκαταλυτικής διάσπασης της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλιο σε υδατικές μήτρες»

Εκπόνηση: *Δρόσου Αικατερίνη*

Επιβλέπων Καθηγητής: *Μαντζαβίνος Διονύσιος*

Εξεταστική Επιτροπή:

Μαντζαβίνος Διονύσιος

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος

Κατσαούνης Αλέξανδρος

Χανιά

Ιούλιος, 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ, ΕΙΚΟΝΩΝ & ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια απόκτησης του Μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών, στον τομέα Περιβαλλοντικής και Υγειονομικής μηχανικής του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης.

Τα πειράματα καθώς και οι αναγκαίες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων καθώς και στο Διατμηματικό Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος.

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

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Δρ. Χημικό Νίκο Ξεκουκουλωτάκη που για ακόμη μία φορά, προσέφερε την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξη του κατά την διάρκεια της εργασίας αυτής καθώς και τις πολύτιμες υποδείξεις και συμβουλές που βοήθησαν σημαντικά στην ολοκλήρωση της.

Ευχαριστίες στην Ελισάβετ Κουκουράκη για την φιλοξενία και βοήθεια στο Διατμηματικό Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος.

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

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους που με ενίσχυσαν με την ηθική τους συμπαράσταση κατά την διάρκεια ολοκλήρωσης των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση φαρμακευτικών ουσιών τις τελευταίες δεκαετίες, και η αλόγιστη απόρριψη τους στο περιβάλλον καθώς και η αναποτελεσματικότητα των ήδη γνωστών βιολογικών μεθόδων για πλήρη αποδόμηση τους, οδήγησε στην ανάγκη αναζήτησης καινοτόμων μεθόδων, αποτελεσματικότερων και συγχρόνως φιλικών στο περιβάλλον. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs, Advanced Oxidation Processes) έχουν εφαρμοστεί την τελευταία δεκαετία στο τομέα της επεξεργασίας του νερού και υγρών αποβλήτων και πιο συγκεκριμένα στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών με επιτυχή αποτελέσματα.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται η εφαρμογή μιας από τις δημοφιλείς προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, της φωτοκατάλυσης, με χρήση ημιαγωγού TiO_2, για την απομάκρυνση του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλιο (SMX) σε τρεις διαφορετικές υδατικές μήτρες και συγκεκριμένα σε υπερκάθαρο νερό, φυσικό υπόγειο νερό και σε βιολογικής επεξεργασίας δευτεροβάθμια εκροή.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι το ποσοστό προσρόφησης της ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χαμηλό (~4%) και δεν επηρεάζεται τόσο από την μεταβολή της συγκέντρωσης της φαρμακευτικής ουσίας όσο και την μεταβολή του pH. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η φωτόλυση στην περίπτωσης του SMX, φαίνεται να επιτυγχάνει μόνο 10% διάσπασή του. Στο σύνολο των καταλυτών TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοκατάλυσης, ο Degussa P25 έχει τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης του SMX καθώς και το μεγαλύτερο ποσοστό ανοργανοποίησης (~83% απομάκρυνση TOC) ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση του είναι εκείνη των 0.5g/L (με πλήρη απομάκρυνση του SMX σε 30 λεπτά και απομάκρυνση TOC σε ποσοστό 83% σε 120 λεπτά).

Η μεταβολή του pH επηρεάζει σε μικρό βαθμό (επιβραδύνει) την αποδόμηση του SMX (το ίδιο παρατηρείται και στην περίπτωση μη παροχής O_2) όπως και την ανοργανοποίηση αφού το ποσοστό απομάκρυνσης του ολικού οργανικού άνθρακα κυμαίνεται στο 74%.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας (2.5, 5, 10, 20 και 30mg/L) επηρεάζει την φωτοκαταλυτική διαδικασία ως προς τον χρόνο στον οποίο πραγματοποιείται. Η μείωση της συγκέντρωσης του SMX επιταχύνει την διάσπασή του.

Στην περίπτωση μεταβολής της υδατικής μήτρας σε όξινο pH, προκύπτει ότι στην περίπτωση του υπερκάθαρου νερού η αποδόμηση της ουσίας είναι πλήρης σε χρόνο 30 λεπτών, στο φυσικό νερό ολοκληρώνεται σε 90 λεπτά ενώ στην περίπτωση του νερού δευτεροβάθμιας εκροής το ποσοστό απομάκρυνσης είναι το ίδιο με την μήτρα του υπερκάθαρου νερού. Σε αλκαλικό pH η ουσία στο

υπερκάθαρο νερό αποδομείται πλήρως σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, στην περίπτωση του φυσικού νερού δεν υπάρχει καμία μεταβολή στο τελικό αποτέλεσμα ενώ στην περίπτωση του νερού που προέρχεται από την εκροή, το ποσοστό αποδόμησης είναι της τάξης του 99,7% σε διάστημα 120 λεπτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^{Ο}

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην αρχή του 21^{ου} αιώνα, η έλλειψη του νερού είναι ένα από τα μεγαλύτερα θέματα ανησυχίας. Η περιορισμένη ποσότητα φρέσκου, καθαρού νερού επηρεάζει περισσότερο από το 25% του παγκόσμιου πληθυσμού και σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO), κάθε χρόνο 2.2 εκατομμύρια ανθρώπων πεθαίνουν εξαιτίας αυτού του προβλήματος. Επιπλέον, και ειδικότερα στις ανεπτυγμένες χώρες, τεράστιες ποσότητες νερού ρυπαίνονται εξαιτίας της βιομηχανικής και οικιακής χρήσης. Η «αποκατάσταση» της ποιότητας των λυμάτων είναι απαραίτητη όχι μόνο για την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος αλλά και για την επαναχρησιμοποίηση του νερού αυτού, περιορίζοντας με τον τρόπο αυτό την κατανάλωση του καθαρού νερού. Απεικονίζοντας την νέα περιβαλλοντική συνειδήση, η Ευρωπαϊκή οδηγία 2000/60/CE, τονίζει την αναγκαιότητα αποτελεσματικής μείωσης των ρυπαντών στις εκροές. Στην κατηγορία των ρυπαντών εντάσσονται και οι φαρμακευτικές ουσίες. (Gonzalez et al., 2007)

Εκατοντάδες τόνοι φαρμακευτικών ουσιών εκλύονται ετησίως στο περιβάλλον αναλλοίωτες ή ως μεταβολίτες. Είναι αξιοσημείωτο ότι το μεγαλύτερο μέρος των φαρμακευτικών ουσιών έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από ng/L εώς μg/L (Παράρτημα II). Γενικά, είναι αποδεκτό ότι οι κυριότερες πηγές τους είναι οι μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Sewage treatment plant, STP). Η αδυναμία των ήδη γνωστών βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας των αστικών λυμάτων (STP) για πλήρη αποδόμηση των φαρμακευτικών, δημιούργησε την ανάγκη αναβάθμισης τους περιλαμβάνοντας περαιτέρω επεξεργασία που βασίζεται στις προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (AOPs, Advanced Oxidation Processes). Η βασική αρχή των AOPs στηρίζεται στην παραγωγή ελευθέρων ριζών που δρουν ως ισχυρά οξειδωτικά, τα οποία μέσω αντιδράσεων προκαλούν την αποδόμηση των οργανικών ρύπων και την μετατροπή τους σε ανόργανα προϊόντα (mineralization). Τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες πάνω στον τομέα των φαρμακευτικών με χρήση κάποιων AOPs, με δημοφιλέστερες την ετερογενή φωτοκατάλυση, τον οζονισμό, την οξείδωση με Fenton, την φωτόλυση παρουσία H_2O_2 ενώ σε μικρότερο βαθμό την σονόλυση, την ηλεκτρόλυση και την υγρή οξείδωση.

Η παρούσα εργασία, μελετά την φωτοκαταλυτική οξείδωση μίας συνθετικής αντιμικροβιακής ουσίας, το σουλφαμεθοξαζόλιο (SMX) σε υδατικό αιώρημα TiO_2. Το σουλφαμεθοξαζόλιο έχει ανιχνευθεί σε συγκεντρώσεις ακόμα και στα 2μg/L (σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων) . Τα

τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που αφορούν την αποδόμηση του συγκεκριμένου αντιβιοτικού και έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές από τις προηγμένες μεθόδους οξείδωση όπως ο οζονισμός (Huber et al., 2003, Dantas et al., 2008, Beltran et al., 2008), οξείδωση με Fenton & photo-Fenton (Gonzalez et al., 2007) και η ετερογενής φωτοκατάλυση σε υδατικό αιώρημα TiO_2 (Baran et al., 2006, Adellan et al., 2007, Hu et al., 2007, Beltran et al., 2008).

Το αντικείμενο μελέτης στην εργασία αυτή είναι:

1) Η μελέτη της προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη
2) Η σύγκριση της φωτοκατάλυσης και της φωτόλυσης
3) Η επιλογή του εμπορικού καταλύτη με τα βέλτιστα αποτελέσματα στην αποδόμηση του αντιβιοτικού SMX καθώς και η βέλτιστη συγκέντρωση του
4) Η μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία δηλαδή
    - ✓ η συγκέντρωση της φαρμακευτικής ουσίας (SMX)
    - ✓ το pH
    - ✓ η υδατική μήτρα (υπερκάθαρο νερό, φυσικό νερό, η δευτεροβάθμια εκροή από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων)
    - ✓ η συνεχής διαβίβαση οξυγόνο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

2.1 Εισαγωγή

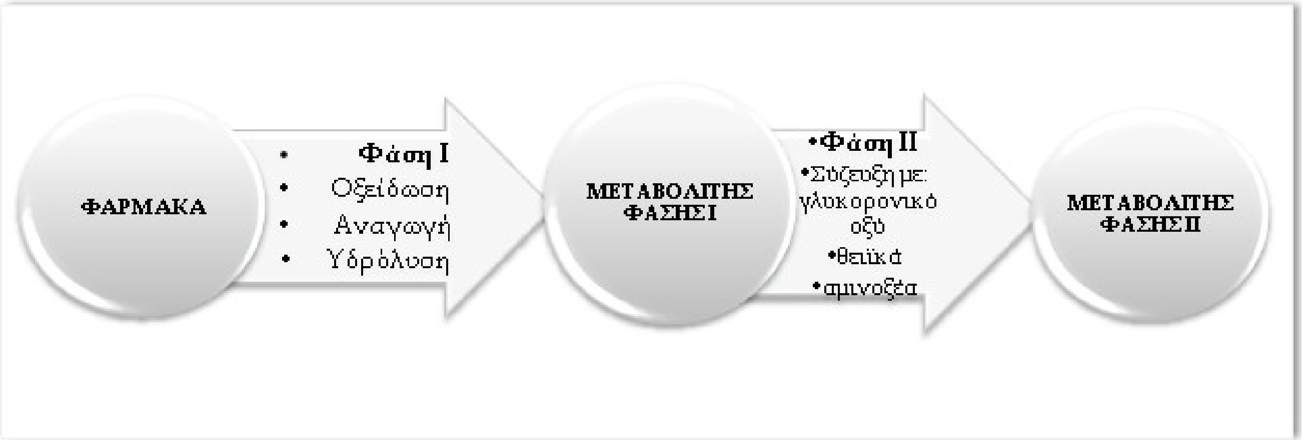
Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν μία μεγάλη ομάδα συστατικών που προορίζονται για ιατρική, κτηνιατρική και γεωργική χρήση, των οποίων η κατανάλωση είναι παγκοσμίως διαδεδομένη. Όπως είναι γνωστό, τα φάρμακα χρησιμοποιούνται για διάγνωση, θεραπεία και πρόληψη ασθενειών. Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών είναι χαμηλές, η συνεχής «εισροή» μπορεί να απειλήσει τόσο τους υδρόβιους όσο και τους επίγειους οργανισμούς. Στις μέρες μας, και κυρίως μετά την χρήση προηγμένων τεχνολογιών μέτρησης, πολλές φαρμακευτικές ουσίες ταυτοποιήθηκαν και ανιχνεύτηκαν σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από ng/L εώς μg/L (ίχνη συγκέντρωσης) σε υδατικά δείγματα.

Οι φαρμακευτικές ουσίες καταλήγουν στο έδαφος, στα επιφανειακά ύδατα και περιστασιακά σε υπόγεια και πόσιμα ύδατα (σε μη-μεταβολιζόμενη μορφή ή ως ενεργοί μεταβολίτες) μέσω των ούρων και των κοπράνων. Άλλη πηγή εκροής φαρμακευτικών ουσιών αποτελούν τα αστικά και νοσοκομειακά λύματα. Ειδικότερα τα φάρμακα που ενδείκνυνται για κτηνιατρική χρήση, οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες.

Οι φαρμακευτικές ουσίες έχουν σχεδιαστεί ώστε να έχουν φυσιολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπους και τα ζώα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η αντοχή τους στην βιολογική αποδόμηση και η βιολογική δραστηριότητα τους είναι οι ιδιότητες-κλειδιά για την αντιμετώπιση αυτών των ρυπαντών. Διατηρούν την χημική δομή τους τόσο ώστε να φέρουν σε πέρας το θεραπευτικό ρόλο τους και εξαιτίας της συνεχούς εισροής τους θα μπορούσαν να παραμείνουν στο περιβάλλον για αρκετό χρονικό διάστημα και η παρουσία τους να θεωρείται επικίνδυνη τόσο σε χαμηλές όσο και υψηλές συγκεντρώσεις. Τα ενεργά συστατικά τους συλλέγονται ή σχεδιάζονται εξαιτίας της δραστηριότητας τους εναντίον των οργανισμών. Επομένως, αναμένεται να είναι αποτελεσματικά κατά των βακτηρίων, μυήτων και άλλων μικροοργανισμών. Για πολλά συστατικά, οι δυνητικές επιδράσεις τους πάνω στον άνθρωπο και στα υδάτινα οικοσυστήματα δεν είναι πλήρως κατανοητές, κυρίως εάν θεωρηθεί ότι συνυπάρχουν με άλλα χημικά συστατικά τα επονομαζόμενα χημικά «κοκτέιλς» (chemical cocktails). (Klavarioti et al., 2009)

2.2 Μεταβολισμός των φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα μετά την κατανάλωση τους απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται μεταβολικές αντιδράσεις. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προϊόντα μέσω τη φάσης I ή μέσω της φάσης II πριν αποβληθούν από τον οργανισμό μέσω των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον.



Σχήμα 1 Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στην φάση I και την φάση II (Daughton and Ternes, 1999)

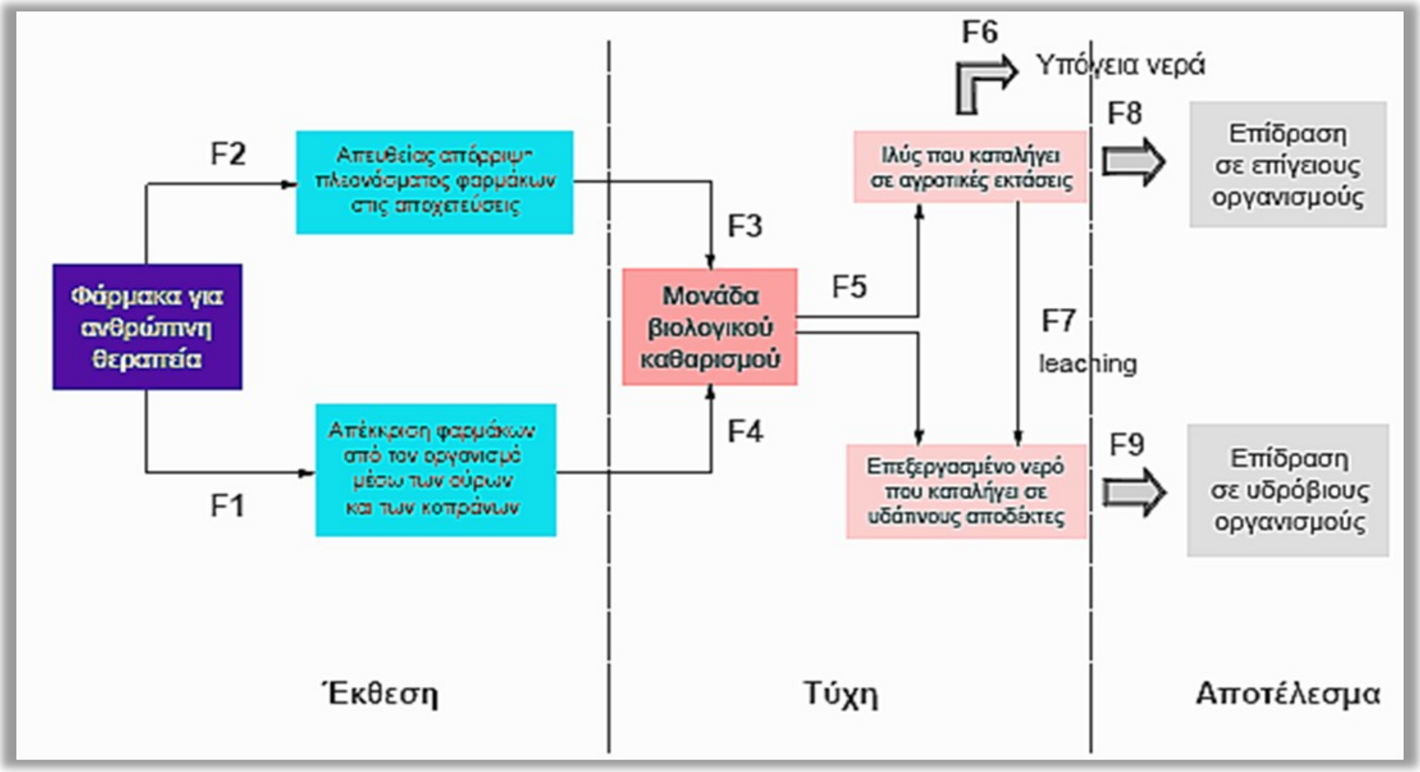
Στην φάση I γίνονται συνήθως αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης κατάλληλων ενζύμων και προστίθενται στα μόρια ενεργές ομάδες που ορισμένες φορές οδηγούν σε πιο τοξικές ουσίες από τις αρχικές. Στην φάση II πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις, σχηματίζοντας υδρόφιλα προϊόντα (π.χ. προσθήκη καρβοξυ-, αλογονο-, νίτρο- ή αμινο- ομάδων καθώς και σχηματισμό πεπτιδίων), τα οποία είναι συνήθως ανενεργά. Και στις δύο φάσεις μεταβολισμού αλλάζει η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ότι οι αρχικές ουσίες (Daughton and Ternes, 1999). Κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα. (Δρίλια Π., 2005)

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

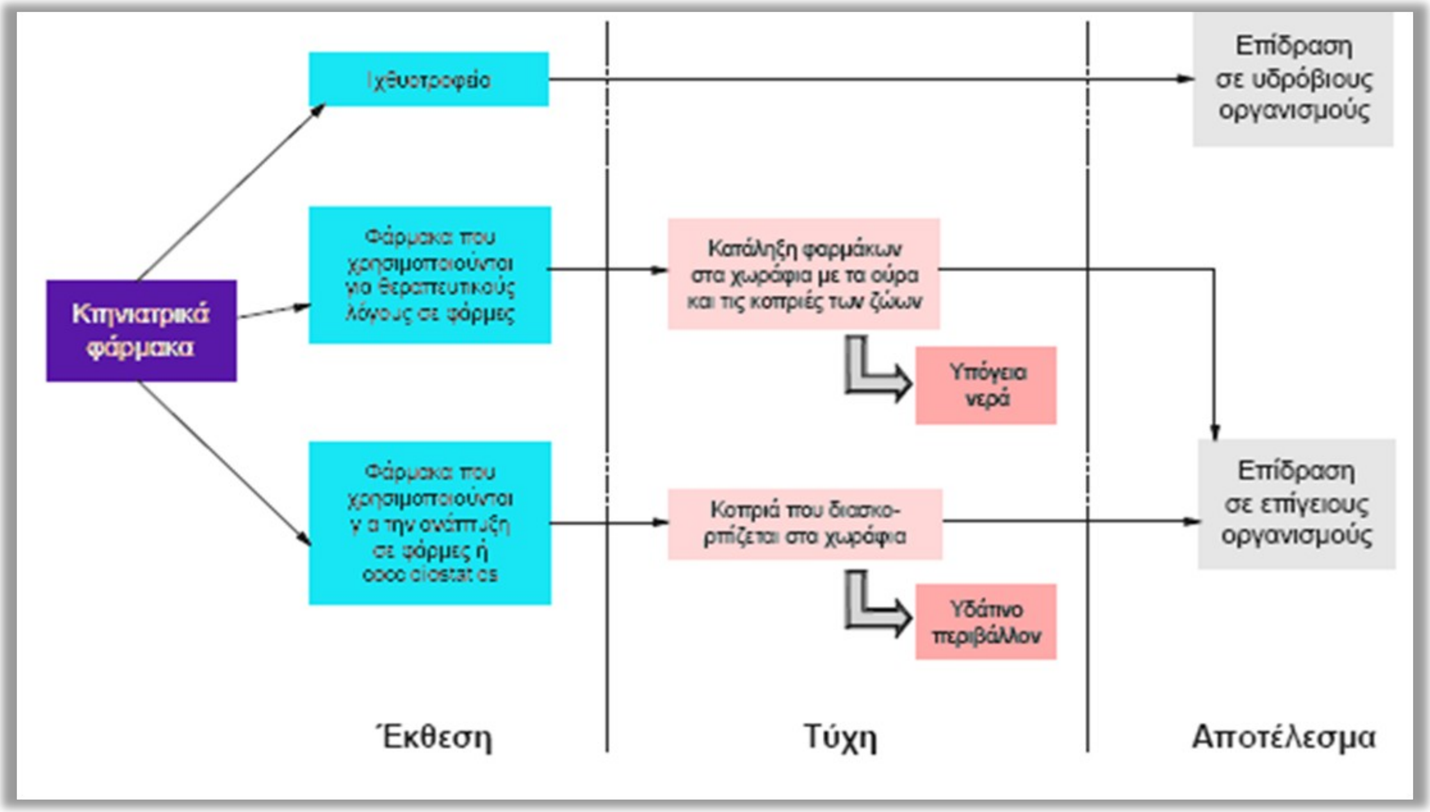
Η πιθανή κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών όπως και όλων των άλλων ξενοβιοτικών ουσιών που εισάγονται στο υδατικό περιβάλλον είναι κυρίως :

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

(β) τα συστατικά να μην αποδομούνται εύκολα, επειδή είναι λιποφιλικά και εν μέρει παραμένουν στην ενεργό ιλύ και



Σχήμα 2 Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών ιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον



Σχήμα 3 Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών κτηνιατρικής χρήσης και οι επιδράσεις τους στο περιβάλλον

(γ) τα συστατικά μεταβολίζονται σε πιο υδροφιλικά μόρια, τα οποία διέρχονται μέσω των μονάδων βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στο επεξεργασμένο νερό (το οποίο είναι επιφανειακό νερό, κυρίως σε ποτάμια). Αυτά τα συστατικά αποτελούν και την μεγαλύτερη απειλή για το περιβάλλον. Φαρμακευτικές ουσίες έχουν ανιχνευτεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, σε πόσιμο νερό, σε νερό ωκεανών, στην ενεργό ιλύ καθώς και στο έδαφος.

Οι φαρμακευτικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μπορεί να έχουν τοξική επίδραση (η έκταση της οποίας εξαρτάται από το το κάθε συστατικό) σε κάθε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας π.χ σε κύτταρα, όργανα, οργανισμούς, πληθυσμούς, οικοσυστήματα ή το οικοσύστημα. Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφεται η τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών στις διάφορες κατηγορίες οργανισμών:

Πίνακας 1 Τοξικότητα φαρμακευτικών ουσιών

Ουσίες	Εξαιρετικά τοξικές EC_{50}<0.1 mg/L	Πολύ τοξικές EC_{50}<0.1-1 mg/L	Τοξικές EC_{50}<1-10 mg/L	Βλαβερές EC_{50}<10-100 mg/L	Μη τοξικές EC_{50}>100 mg/L
Αναλγητικά			A	D,E	
Αντιβιοτικά	A	B			

Αντικ/πτικά		D			
Αντιεπηλιπτικά			C		D,E
Καρδιοαγγειακά		D			
Κυτοστατικά		A		D,E	A,B,D,E
Ραδιοφάρμακα					
	A-μικρ/σμοί	**B-Φύκη**	**C- Κνιδάρια**	**D-Κρουστάκια**	**E- ψάρια**

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

Σε αντίθεση με την τοξικότητα, κύριες ομάδες φαρμακευτικών, όπως είναι τα αντιβιοτικά, αποτελούν την αιτία μακροπρόθεσμων και συχνά μη αναστρέψιμων αλλαγών στο γενετικό υλικό μικροοργανισμών, κάνοντας τους ανθεκτικούς στην παρουσία τους ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης μεγάλης σημασίας, αποτελεί η παρουσία των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs, δηλ. χημικές ουσίες που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών), σε υδατικά συστήματα. Η παρουσία τους μπορεί να είναι επιβλαβής ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L) (παρεμπόδιση της ισορροπίας των ορμονών ενός οργανισμού, επίδραση στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών).

Εν κατακλείδι, η παρουσία υπολειμμάτων φαρμάκων στο περιβάλλον και στα υδατικά συστήματα, αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, εφόσον αυτά τα συστατικά (α) είναι ιδιαιτέρως ανθεκτικά στις βιολογικές επεξεργασίες αποδόμησης και συνήθως διαφεύγουν άθικτα, από τις μονάδες επεξεργασίας,

(β) μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά τοξικά και άλλου είδους προβλήματα στους ανθρώπους και σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και

(γ) τέλος εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πιο αποτελεσματικά εργαλεία ανάλυσης για τον ακριβή εντοπισμό τους. (Δρίλια Π., 2005)

Πίνακας 2 Τα πιο συχνά ανιχνευμένα φάρμακα σε λύματα και οι συγκεντρώσεις τους

Θεραπευτική Χρήση	*Τύπος & Όνομα Φαρμακευτικής Ουσίας*
Αντιβιοτικά	**Sulfonamides:** sulfamethoxazole (0.02-0.58μg/L), **fluoroquinolones:** offloading (6-52ng/L), ciprofloxacin (6-60ng/L) **bacteriostatic:** trimethoprim (0.11-0.37μg/L) **Penicillin group:** penicillin G (<0.025μg/L)
Αναλγητικά/Αντιπυρετικά → αναλγητικά, αντιπυρετικά	**Acetaminophen** (10-23.33 μg/L)
Μη-στεροειδή αντιφλογιστικά (NSAIDs)	**Diclofenac** (0.01-510μg/L), **naproxen** (0.5-7.84μg/L), **ibuprofen** (0.49-990 μg/L), **ketoprofen** (0.13-3μg/L), **Carbamazepine** (0.1-1.68μg/L

CNS (φάρμ. Κεντ. νευρικ. συστήματος) → αντιεπιληπτικά CNS stimulant	**Caffeine** (3.2-11.44μg/L)
Καρδιοαγγειακά → β-μπλόκερς	**Propranolol** (0.05μg/L), **atenolol** (10-730μg/L), **metroprolol** (10-390 ng/L)
μειωτές χοληστερόλης και τριγλυκεριδίων	**Clofibric acid** (0.47-170μg/L), **gemfibrozil** (0.3-3 μg/L), **fezafibrate**(0.1-7.60μg/L)
Ενδοκρινικά → στεροειδείς ορμόνες	**17a-ethinylestradiol** (1ng/L), estrone, **17β-estradiol**, **estriol** (συνήθως<10 ng/L)
Diagnostic aid-adsorbable organic halogen compounds → iodinated X-ray contrast media	**Iopromide** (0.026-7.5 μg/L), **iomeprol** (1.6 μg/L)

2.5 Αντιβιοτικές Ουσίες

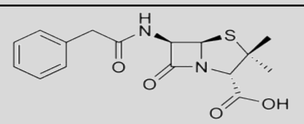
2.5.1 Εισαγωγικά

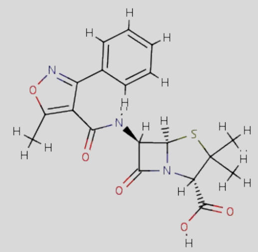
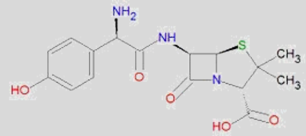
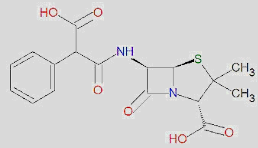
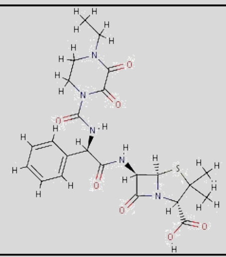
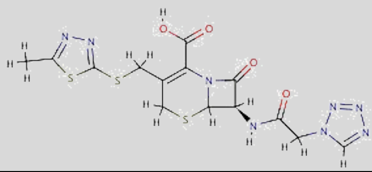
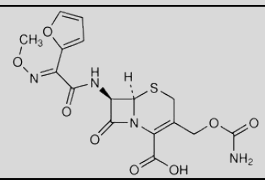
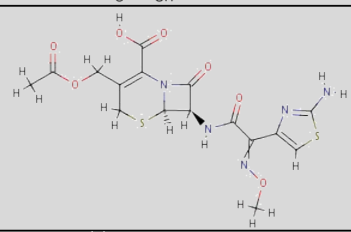
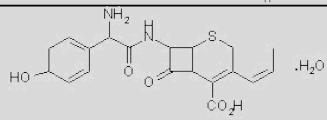
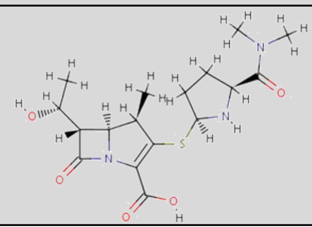
Τα αντιβιοτικά αποτελούν μία από τις κύριες ομάδες φαρμακευτικών σκευασμάτων. Παρόλο που έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες ποσότητες για πολλές δεκαετίες, μέχρι προσφάτως η παρουσία των συστατικών αυτών στο περιβάλλον τύγχανε μικρής προσοχής. Τα τελευταία μόνο χρόνια, η συνεχής εισροή αντιβιοτικών, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης. Ο λόγος είναι προφανής: τα αντιβιοτικά είναι ουσίες βιολογικά ενεργές, με αποτέλεσμα να έχουν περιορισμένη βιοαποδόμηση και να μην μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός, ότι τις τελευταίες δεκαετίες, η συνεχής αύξηση στην κατανάλωση αντιβιοτικών είχε ως αποτέλεσμα την «δημιουργία» βλαβερών βακτηρίων, τα οποία παρουσιάζουν περισσότερη αντοχή στα αντιβιοτικά (Kummerer K., 2009).

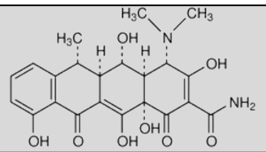
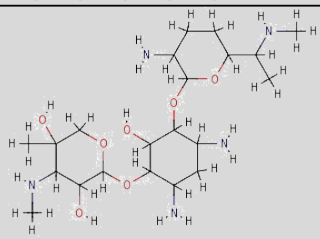
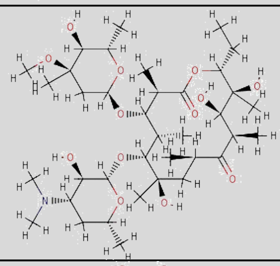
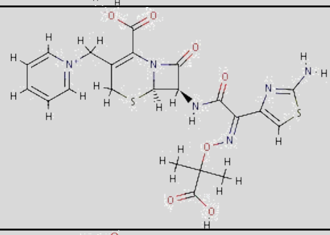
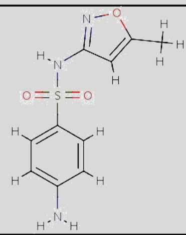
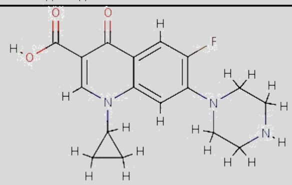
2.5.2 Ορολογία

Ένα αντιβιοτικό με μία ευρύτερη έννοια είναι ένας χημειοθεραπευτικός παράγοντας, ο οποίος εμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών, όπως είναι τα βακτήρια, οι μύκητες ή τα πρωτόζωα. Άλλοι όροι που χρησιμοποιούνται συχνά εκτός τον χημειοθεραπευτικό είναι και ο όρος αντιμικροβιακός. Η έκφραση «χημειοθεραπευτικός» αναφέρεται σε συστατικά που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ασθενειών που «σκοτώνουν» κύτταρα, και πιο συγκεκριμένα, κύτταρα μικροοργανισμών ή καρκινικά κύτταρα. Μία δημοφιλής χρήση τους είναι ως αντι-νεοπλαστικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση του καρκίνου. Επίσης ο όρος «χημειοθεραπευτικός» αναφέρεται και για τα αντιβιοτικά. («αντιβακτηριακή χημειοθεραπεία»). Αρχικά ο όρος «αντιβιοτικός» αναφερόταν σε κάθε παράγοντα με βιολογική δράση ενάντια σε ζωντανούς μικροοργανισμούς. Σήμερα ο όρος αυτός χρησιμοποιείται πια για συστατικά με αντιβακτηριακή, αντιμυκητιακή και αντιπαρασιτική δραστηριότητα. Υπάρχουν γενικά περίπου 250 χημικές οντότητες που έχουν καταχωρηθεί για χρήση τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική. Τα πρώτα αντιβιοτικά ήταν φυσικής προελεύσεως π.χ η πενικιλλίνη είχε παραχθεί από μύκητες του γένους Penicillium ή η στρεπτομυκίνη από βακτήρια του γένους Streptomyces. Γενικά, τα αντιβιοτικά χαρακτηρίζονται από την χημική σύσταση τους, όπως είναι τα sulfa φάρμακα (π.χ η σουλφαμεθοφαζόλη) ή από την χημική τροποποίηση συστατικών φυσικής προέλευσης. Πολλά αντιβιοτικά είναι σχετικά μικρά μόρια με μοριακό βάρος μικρότερο των 1000Da. Ο κλασσικός ορισμός ενός αντιβιοτικού είναι ως ένα συστατικό που παράγεται από έναν μικροοργανισμό, το οποίο αναστέλλει την ανάπτυξη ενός άλλου μικροοργανισμού. Με το πέρασμα των ετών, ο όρος αυτός επεκτάθηκε στο να συμπεριλάβει και προϊόντα συνθετικά και ημι-συνθετικά. Αντιβιοτικά που είναι επαρκώς μη-τοξικά για τον ξενιστή (host), χρησιμοποιούνται ως χημειοθεραπευτικοί παράγοντες για την αντιμετώπιση μολυσματικών ασθενειών στον άνθρωπο, στα ζώα και τα φυτά. Τα αντιβιοτικά μπορούν να ομαδοποιηθούν είτε από την χημική τους δομή ή από τον μηχανισμό δράσης τους. Υπάρχει μία ποικιλία χημικών που μπορούν να διαιρεθούν σε υπο-ομάδες όπως είναι β-lactams, quinolones, tetracyclines, macrolides, sulphonamides και άλλα. Συχνά υπάρχουν πολύπλοκα μόρια τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες στο ίδιο μόριο. Εκ τούτου, τα αντιβιοτικά , κάτω από διαφορετικές συνθήκες pH μπορεί να είναι ουδέτερα, κατιονικά, ανιοντικά ή zwitterionic. Εξαιτίας των διαφορετικών χαρακτηριστικών ομάδων μέσα στο ίδιο μόριο, οι φυσικο-χημικές και βιολογικές ιδιότητες όπως είναι το log P_{ow}, η συμπεριφορά ρόφησης, η φωτο-αντίδραση και αντιβιοτική δραστικότητα και η τοξικότητα μπορεί να αλλάζουν με το pH. (Kummerer K., 2009)

Πίνακας 3 Οι κυριότερες κατηγορίες, ομάδες και υπο-ομάδες αντιβιοτικών

Τάξη	Ομάδα	Υπο-ομάδα	Παράδειγμα	Χημική Δομή
β-lactams	**Penicillins**	**Benzyl-penicillins**	Phenoxypenicillin	

	Isoxazolylpenicillins	Oxacillin	
	Aminopenicillins	Amoxicillin	
	Carboxypenicillins	Carbenicillin	
	Acylaminopenicillins	Piperacillin	
Cephalosporins	**Cefazolin group**	Cefazolin	
	Cefuroxin group	Cefuroxim	
	Cefotaxim group	Cefotaxim	
	Cefalexin group	Cefprozil	
Carbenems	**-**	Meropenem	

Tetracyclines	-	-	Doxycycline	
Aminoglycosides	-	-	Gentamicin 1c	
Macrolides	-	-	Erythro-mycin A	
Glycopeptides	-	-	Vancomycin	
Sulfonamides	-	-	Sulfamethoxazole	
Quinolones	-	-	Ciprofloxacin	

2.5.3 Οι πηγές των αντιβιοτικών στο περιβάλλον

2.5.3.1 Παραγωγή και βιομηχανία

Οι εκροές από εγκαταστάσεις παραγωγής, είχε γίνει αποδεκτό ότι ήταν μικρής σημασίας. Παρόλα αυτά, μόνο πρόσφατα βρέθηκε ότι σε μερικές ασιατικές χώρες οι εκροές μπορούν να φτάσουν τα μερικά mg/L και άνω για συγκεκριμένα συστατικά. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, μία βιομηχανική μονάδα μπορεί επίσης να «συνεισφέρει» σημαντικά στην συνολική συγκέντρωση αντιβιοτικών στην εισροή μίας εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων (STP). (Kummerer K., 2009)

2.5.4 Η χρήση των αντιβιοτικών

Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται εκτεταμμένα τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική, για την πρόληψη ή την θεραπεία μικροβιακών μολύνσεων.Αρκετές εκατοντάδες διαφορετικά αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική, π.χ περισσότερα από 250 στην Γερμανία. Σε παγκόσμιο επίπεδο, στοιχεία πάνω στο θέμα της κατανάλωσης των αντιβιοτικών είναι ελλειπή και οποιαδήποτε πληροφορία είναι διαθέσιμη είναι ανομοιογενής. Η χρήση των αντιβιοτικών μπορεί να διαφέρει από χώρα σε χώρα. Για παράδειγμα στις Η.Π.Α, η χρήση της στρεπτομυκίνης για την καλλιέργεια των φρούτων είναι ιδιαιτέρως διαδεδομένη, ενώ η χρήση της για τον ίδιο σκοπό απαγορεύεται σε άλλες χώρες όπως είναι η Γερμανία. Σύμφωνα με τον Wise (2002) υπολογίζεται ότι η κατανάλωση των αντιβιοτικών παγκοσμίως κυμαίνεται μεταξύ 100,000 και 200,000 τόνους ετησίως. Το 1996, περί τους 10,200 τόνους αντιβιοτικών χρησιμοποιήθηκαν στην Ευρωπαϊκή Ένωση, εκ των οποίων το 50% περίπου χρησιμοποιήθηκε στην κτηνιατρική καθώς και ως «βελτιωτικά» ανάπτυξης. Σύμφωνα με στοιχεία που προέρχονται από την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία της Υγείας των Ζώων (European Federation of Animal Health, 2001), το 1999 υπολογίζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν περίπου 13,216 τόνοι αντιβιοτικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση και στην Ελβετία, εκ των οποίων το 65% χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, έχει υπολογιστεί ότι το 50% από τους 22,700 μετρικούς τόνους όλων των αντιβιοτικών που χρησιμοποιήθηκαν ετησίως είναι για τους ανθρώπους ενώ το υπόλοιπο 50% για χρήση σε ζώα, γεωργία και υδατοκαλλιέργεια. Μία πιο πρόσφατη αναφορά, υπολογίζει ότι οι παραγωγοί αγροτικών ζώων στις Ηνωμένες Πολιτείες χρησιμοποιούν προσεγγιστικά περί τους 11,200 μετρικούς τόνους αντιμικροβιακά για μη-θεραπευτικούς σκοπούς κατά πρώτο λόγο, για να βελτιώσουν την εκτροφή των βοοειδών, χοίρων και πουλερικών. Για κλινικές χρήσεις υπολογίζεται περίπου στο 10% των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται (Union of Concerned Scientists, 2001). (Kummerer K., 2009)

2.5.4.1 Ιατρική χρήση

Η κατανάλωση των αντιβιοτικών για τους ανθρώπους στο σύνολο, ανά άτομο και το ποσοστό χρήσης κάθε συστατικού ποικίλουν από χώρα σε χώρα. Ποικίλα επίπεδα χρήσης ξεχωριστών συστατικών είναι εξ ίσου σύνηθες φαινόμενο. Για παράδειγμα η Vancomycin χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στις Η.Π.Α, εν τούτοις στην Γερμανία χρησιμοποείται μόνο σε περιπτώσεις στις οποίες όλα τα άλλα πιθανά συστατικά έχουν αποδειχθεί αναποτελεσματικά.

Δεδομένα για την συγκεκριμένη χρήση ομάδων αντιβιοτικών σε διαφορετικές χώρες είναι διαθέσιμα από διάφορες πηγές αλλά κυρίως ως DDD (Defined Daily Dose, σύμφωνα με τον WHO). Η χρήση των αντιβιοτικών (εκφρασμένη σε DDD την ημέρα και ανά άτομο) κυμαίνεται από 8.6 με 36 στην Ευρώπη. Έχει βρεθεί ότι το αντιβιοτικό β-lactam, συμπεριλαμβανομένων και των υπο-ομάδων των αντιβιοτικών penicillins, cephalosporins και ως marginal fraction carbapenems και άλλα, κατέχουν το μεγαλύτερο μερίδιο στο σύνολο των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται στην ιατρική στις περισσότερες χώρες. Αναλογούν σ το 50-70% του συνόλου των αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται. Στις περισσότερες χώρες οι sulphonamides, macrolides και fluoroquinolones ακολουθούν με μικρότερο βαθμό χρήσης.

Εάν τα αντιβιοτικά πωλούνται χωρίς συνταγή γιατρού (π.χ. oxytetracycline) τότε η κατανάλωση τους μπορεί να είναι υψηλότερη. Ανάλογα με την διαφορετική νομοθεσία και τον βαθμό σπουδαιότητας που προσάπτεται στην χρήση των αντιβιοτικών, διαθέσιμα στοιχεία που να δίνουν πληροφορίες για την συνολική χρήση και τον τρόπο χρήσης των αντιβιοτικών, καθώς και την κατανάλωση ανά άτομο, είναι διαθέσιμα μόνο σε μερικές χώρες. Σε αντίθεση με την κοινή λογική, τα νοσοκομεία δεν αποτελούν την κύρια πηγή των φαρμακευτικών ουσιών στα αστικά λύματα. Η δημόσια χρήση των αντιβιοτικών καταγράφεται να είναι στο 70% στο Ηνωμένο Βασίλειο και 75% στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ στην Γερμανία (412 τόνοι αντιβιοτικών) περίπου το 75% των αντιμικροβιακών χρησιμοποιούνται στην κοινότητα ενώ το 25% στα νοσοκομεία. Τα νοσοκομεία αποτελούν κύρια πηγή εκπομπής κυρίως της ομάδας των αντιβιοτικών κεφαλοσπορίνης (cephalosporin).

Όσον αφορά τον μεταβολισμό των ενεργών συστατικών στους ανθρώπους, υπάρχει ευρεία έκταση του βαθμού στον οποίο μεταβολίζονται τα συστατικά αυτά. Μερικά συστατικά μεταβολίζονται κατά 90% ή και περισσότερο την στιγμή που άλλα μεταβολίζονται μόνο κατά 10% ή και λιγότερο. Ο μεταβολισμός πιο συχνά πραγματοποιείται στο ήπαρ. Συχνά οι μεταβολίτες είναι περισσότερο διαλυτοί στο νερό από τα αρχικά συστατικά. Μερικές φορές ο σχηματισμός μεταβολιτών μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενώσεων πιο τοξικών στους ανθρώπους εν συγκρίσει με τις αρχικές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της ακετυλίωσης (acetylation-προσθήκη μιας ακετυλομάδας) του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλης. (Kummerer K., 2009)

2.5.4.2 Κτηνιατρική Χρήση

Επειδή τα διεθνή στοιχεία βασίζονται μόνο σε υπολογισμούς, ο αληθινός όγκος της χρήσης αντιμικροβιακών στην κτηνοτροφία είναι άγνωστος. Για πολλές χώρες δεν παρέχεται καμία πληροφορία ή είναι διαθέσιμοι μόνο κάποιοι υπολογισμοί. Η κατανάλωση από ζώα είτε για προληπτικούς λόγους είτε για θεραπευτικούς, έχει κατά μεγάλο μέρος οριστεί από μοντέρνες μεθόδους και συνθήκες αναπαραγωγής και εκτροφής. Τα αντιβιοτικά επίσης χρησιμοποιούνται και στην εκτροφή ζώων σε μερικές χώρες στις οποίες χρησιμοποιούνται σε χαμηλές δόσεις στις τροφές των ζώων με στόχο να βελτιώσουν την ποιότητα του προϊόντος , με χαμηλά ποσοστά σε λίπος και υψηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεϊνη στο κρέας. Η χρήση ακόμα και μικρών ποσοτήτων αντιβιοτικών συνδέεται με το θέμα της ανθεκτικότητας σε παθογενή βακτήρια.

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση και μερικές χώρες όπως είναι η Ελβετία, η χρήση των αντιβιοτικών ως προωθητές ανάπτυξης στην κτηνοτροφία, έχουν απαγορευτεί τα τελευταία χρόνια. Μερικά συστατικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν και για άλλους σκοπούς πέραν της ιατρικής ή κτηνιατρικής: αντιβιοτικά όπως η στρεπτομυκίνη χρησιμοποιούνται στην καλλιέργεια φρούτων, ενώ άλλα χρησιμοποιούνται στην μελισσοκομία. (Kummerer K., 2009)

2.5.4.3 Καλλιέργεια φυτών-Γεωργία

Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται από την δεκαετία του '50 για τον έλεγχο των κυριότερων βακτηριακών ασθενειών σε φρούτα, λαχανικά και καλλοπιστικά φυτά. Στις μέρες μας, το πιο διαδεδομένο σε χρήση αντιβιοτικό είναι η στρεπτομυκίνη με την οξυτετρακυκλίνη σε μικρότερη έκταση. Οι κυριότερες χρήσεις αφορούν την καλλιέργεια μήλων, αχλαδιών και άλλα συγγενή καλλοπιστικά δέντρα για τον έλεγχο της φθοράς από την φωτιά που προξενείται από την Erwinia amylovora. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται σε φυτά υπολογίζονται λιγότερα από το 0.5% της συνολικής χρήσης των αντιβιοτικών. Τα περισσότερα από τα αντιμικροβιακά, που περιέχουν κυρίως στρεπτομυκίνη και οξυτετρακυκλίνη, χρησιμοποιούνται για των έλεγχο βακτηριακών ασθενειών σε οπωροφόρα δέντρα. 13.835 μετρικοί τόνοι στρεπτομυκίνης χρησιμοποιήθηκαν στις Η.Π.Α.

Για να είναι ένα αντιβιοτικό ικανό μέσο αντιμετώπισης ασθενειών χρειάζεται να: (α) είναι ενεργό στο εσωτερικό ή στο εξωτερικό του φυτού,

(β) είναι ανθεκτικό στην οξείδωση, την UV ακτινοβολία, την βροχή και τις υψηλές θερμοκρασίες.

Αυτές οι ιδιότητες είναι ακριβώς η αιτία δημιουργίας προβλημάτων στο περιβάλλον. Και πάλι εξαιτίας των διαφορετικών κανονισμών, η κατάσταση ως προς την χρήση των αντιβιοτικών διαφέρει από χώρα σε χώρα. Στην Γερμανία για παράδειγμα, η χρήση της στρεπτομυκίνης στην καλλιέργεια φρούτων χρειάζεται μία ειδική άδεια. (Kummerer K., 2009)

2.5.4.4 Υδατοκαλλιέργειες

Ο συγκεκριμένος όρος της υδατοκαλλιέργειας (aquaculture), σύμφωνα με τον FAO, « είναι η καλλιέργεια υδάτινων οργανισμών στους οποίους συμπεριλαμβάνονται τα ψάρια, μαλάκια, οστρακοειδή και υδρόβια φυτά». Καλλιέργεια σημαίνει ένα είδος παρέμβασης στην διαδικασία εκτροφής που οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής, όπως το τάισμα και η προστασία από αρπακτικά. Στην υδατοκαλλιέργεια, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται κυρίως για θεραπευτικούς σκοπούς ή ως παράγοντες προφύλαξης. Τα αντιβιοτικά που ενδείκνυνται για χρήση στην υδατοκαλλιέργεια είναι: ox tetracycline, florfenicol, premix, sarafloxacin, erythromycin sulphonamides ενισχυμένα με trimethoprim ή ormethoprim. Η κατανάλωση των αντιβιοτικών στον τομέα της υδατοκαλλιέργειας τόσο στις Η.Π.Α όσο και σε άλλες χώρες δεν απεικονίζεται με σαφή νούμερα καθώς υπάρχουν ελλειπείς πληροφορίες. (Kummerer K., 2009)

2.5.5 Η πορεία των αντιβιοτικών στην φύση

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

Τα αντιβιοτικά απομακρύνονται εν μέρει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Εάν δεν απομακρυνθούν κατά την διάρκεια καθαρισμού, τότε μέσω του συστήματος των λυμάτων καταλήγουν στο περιβάλλον και κυρίως στο νερό. Οι εναπομείναντες ποσότητες καταλήγουν στα επιφανειακά νερά, στα υπόγεια νερά ή στο έδαφος. Τα ενεργά συστατικά από τα περιττώματα των ζώων μπορούν να εκπλυθούν από την επιφάνεια του εδάφους μέσω της βροχής. Επιπλέον, η άμεση αποβολή ενεργών συστατικών, κυρίως από την πτηνοτροφία, την κτηνοτροφία και τις υδατοκαλλιέργειες καθώς και από τα κατοικίδια (π.χ ενυδρεία), είναι πιθανό και μπορεί να συντελέσει στην αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των αντιβιοτικών στα λύματα και στα επιφανειακά ύδατα. (Kummerer K., 2009)

2.5.5.1 Λύματα, επιφανειακό, υπόγειο, πόσιμο και θαλασσινό νερό

Η έρευνα έχει -σχετικά- σε μεγάλη έκταση μελετήσει την παρουσία αντιβιοτικών στο περιβάλλον. Όπως και σε άλλες φαρμακευτικές ουσίες, έχει βρεθεί ότι οι συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών που μετρήθηκαν σε διαφορετικές χώρες, είναι στην ίδια τάξη μεγέθους, σε διαφορετικά είδη νερού, όπως τα λύματα και το επιφανειακό νερό. Σε γενικές γραμμές, τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μg/L παρουσιάζουν οι εκροές των νοσοκομείων ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε μg/L παρουσιάζονται στα αστικά λύματα, ενώ τόσο χαμηλές όσο και υψηλές συγκεντρώσεις της τάξης των μg/L έχουν βρεθεί σε διαφορετικά επιφανειακά ύδατα, υπόγεια και θαλασσινά (**Παράρτημα ΙΙ, Β**). Απώλειες αντιβιοτικών που ανήκουν στην ομάδα των σουλφοναμίδων από βοσκοτόπια σε ρυάκια μετά από λίπανση των εδαφών με κοπριά, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις καιρικές συνθήκες.

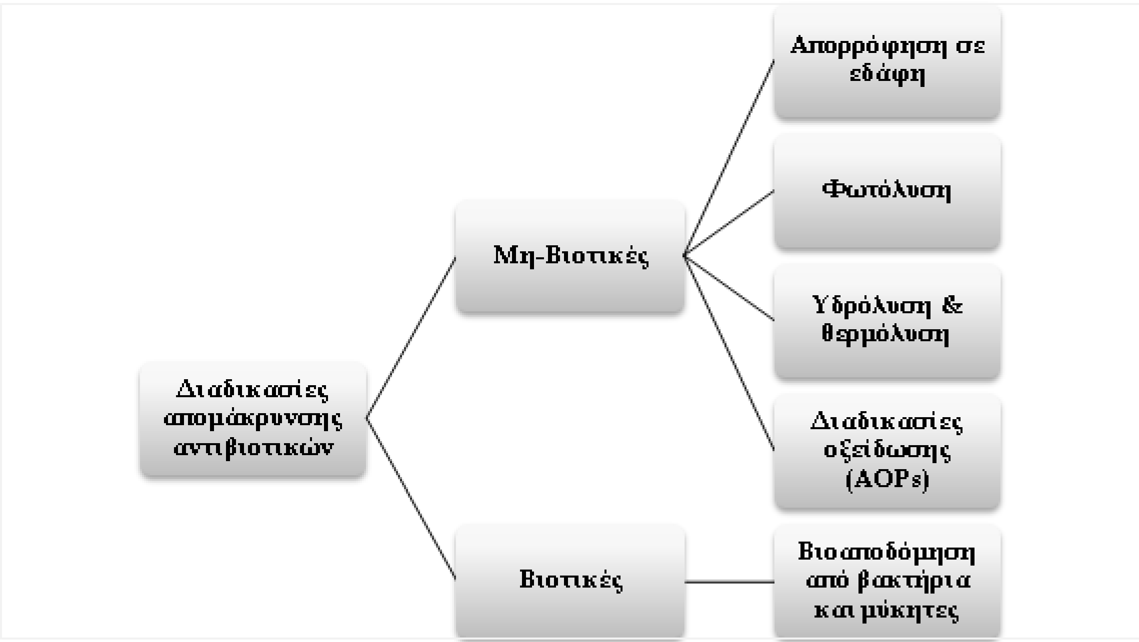
Τα συστατικά που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα προέρχονται από σημαντικές ομάδες αντιβιοτικών. Περιλαμβάνουν κυρίως macrolides (π.χ clarithromycin, erythromycin, roxithromycin), amino glycosides (που περιλαμβάνουν για παράδειγμα alizarin, gentamicin, kanamycin, neomycin, netilmicin, streptomycin, tobramycin εκ των οποίων μόνο η gentamicin έχει ερευνηθεί), tetracyclines (tetracycline, chlortetracycline, oxytetracycline, demeclocycline (που δεν έχει διερευνηθεί ακόμα), doxycycline), sulphonamides (πολλά συστατικά μεταξύ των οποίων sulphadimethoxine (δεν έχει διερευνηθεί), sulphanilamides(μόνο μερική έρευνα), sulfamethoxazole, sulphasalazine) και quinolones (1ης γενιάς: nalidixic acid (πρόσφατη έρευνα), 2ης γενιάς: ciprofloxacin, lomefloxacin (δεν έχει διερευνηθεί), norfloxacin, offloading, 3ης γενιάς: levofloxacin, sparfloxacin (δεν έχει διερευνηθεί), tosufloxacin (δεν έχει διερευνηθεί), 4ης γενιάς (δεν έχουν διερευνηθεί): clinafloxacin, gemifloxacin, moxifloxacin, sitafloxacin). Αντιβιοτικά έχουν επίσης βρεθεί –σε μικρή συχνότητα- στο πόσιμο νερό καθώς και στο έδαφος (όπως είναι οι tetracyclines, sulphonamides, macrolides).Συνήθως τα συστατικά αυτά –συνήθως χρησιμοποιούνται στην ιχθυοκαλλιέργεια- εισέρχονται στα εδάφη μέσω του νερού χωρίς να έχουν υποστεί καμία επεξεργασία. (Kummerer K., 2009)

2.5.6 Μέθοδοι απομάκρυνσης των αντιβιοτικών

Απαλοιφή ή εξάλειψη ενός αντιβιοτικού σημαίνει ότι το αρχικό συστατικό ενδιαφέροντος δεν είναι πια ανιχνεύσιμο από συγκεκριμένες μεθόδους ανάλυσης και ότι έχει απομακρυνθεί από την υδατική φάση. Η απαλοιφή του αρχικού αντιβιοτικού αναφέρεται και ως πρωτογενής απαλοιφή (primary elimination). Μερικές παράμετροι όπως είναι το DOC και TOC, δίνουν πληροφορίες για την συνολική απαλοιφή. Εάν το συστατικό έχει πλήρως μετατραπεί σε ανόργανα άλατα , τότε έχει πλήρως ανοργανοποιηθεί.

Μόνο η μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον βαθμό ανοργανοποίησης που έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αποδόμηση του μορίου, των μεταβολιτών του και την μετατροπή τους σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα άλατα όπως είναι τα νιτρικά, αμμωνιακά, θειικά και φωσφορικά.

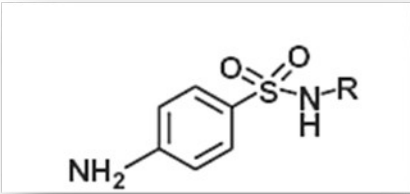
Η απαλοιφή των αντιβιοτικών στο περιβάλλον είναι το αποτέλεσμα διαφόρων διαδικασιών. Οι διαδικασίες αυτές μπορεί να είναι βιοτικές (π.χ βιοαποδόμηση από βακτήρια και φούγκι) καθώς και μη-βιοτικές όπως είναι η απορρόφηση σε εδάφη, η υδρόλυση, η φωτόλυση και η οξείδωση (για τις δύο τελευταίες θα γίνει εκτενέστερη αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο). (Kummerer K., 2009)



Σχήμα 4 Διαδικασίες απομάκρυνσης αντιβιοτικών από το περιβάλλον

2.6. Σουλφοναμίδες

Οι σουλφοναμίδες, (sulfa drugs) ανήκουν στην κατηγορία των αντιβιοτικών και είναι σημαντικοί βακτηριοστατικοί παράγοντες, που συνήθως χρησιμοποιούνται στην ιατρική και την κτηνιατρική, αλλά και ως προσθετικά στις διάφορες καλλιέργειες. Στην περίπτωση της ιατρικής, χρησιμοποιούνται κυρίως στην αντιμετώπιση ασθενειών της ουροδόχου κύστης (Abellan et al., 2007). Είναι συνθετικοί αντιμικροβιακοί παράγοντες που παράγονται από το σουλφανιλικό οξύ. Στα βακτήρια, οι σουλφοναμίδες, αναστέλλουν την σύνθεση του φολικού οξέος με ταυτόχρονη παρεμπόδιση του ενζύμου dihydropteroate συνθετάση.



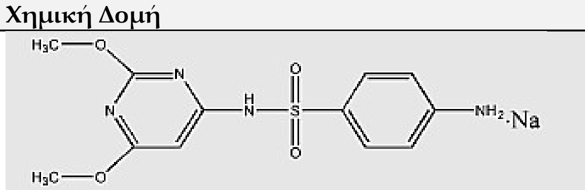
Σχήμα 5 Γενική Δομή των σουλφοναμίδων

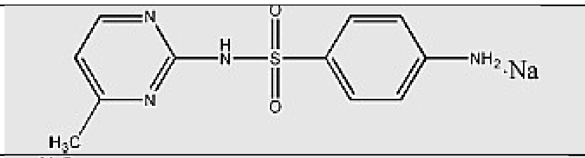
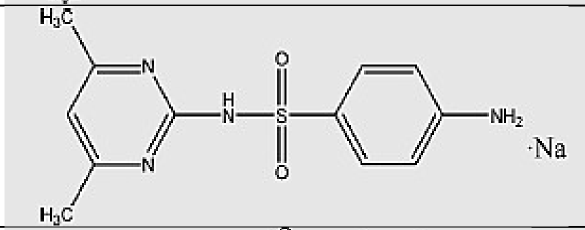
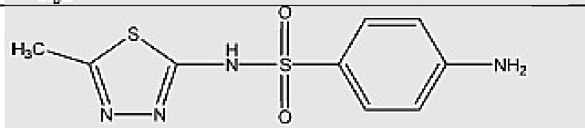
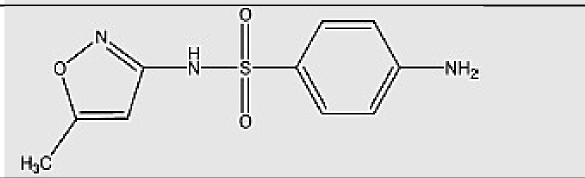
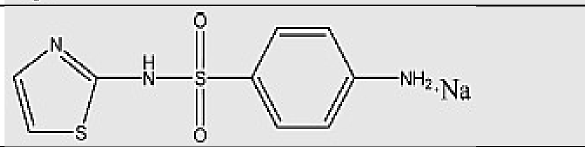
Εκκρίνονται από το ανθρώπινο σώμα και τους ζωικούς οργανισμούς εν μέρει μη-μεταβολισμένες, αλλά επίσης και ως βιο-μετασχηματισμένα προϊόντα. Επίσης ληγμένα και μη χρησιμοποιημένα φάρμακα που περιέχουν σουλφοναμίδες εισάγονται στα λύματα από τα νοικοκυριά. Εξαιτίας αυτών των γεγονότων, ίχνη σουλφοναμίδων έχουν βρεθεί σχεδόν σε όλα τα

είδη επιφανειακών υδάτων. Μία από τις ταυτοποιημένες πηγές από τις οποίες σημαντικές ποσότητες των συστατικών αυτών εισάγονται στο επιφανειακό νερό, είναι η εκροή λυμάτων. Έχουν καταγραφεί υψηλές συγκεντρώσεις σουλφοναμίδων, της τάξης των 2 μg/L. Οι δομές τους χαρακτηρίζονται από μία συνηθισμένη ομάδα σουλφανιλαμίδης και από ένα πενταμελή ή εξαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο (στο σχήμα που ακολουθεί, δηλώνεται με το γράμμα R).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η χημική δομή μερικών ουσιών που ανήκουν στην ομάδα των σουλφοναμίδων (Chamberlain E., Adams C., 2006).

Πίνακας 4 Σουλφοναμίδες (μοριακός τύπος, μοριακό βάρος και χημική δομή)

Συστατικό/ CAS #	Μοριακός Τύπος/ Μ.Β.	Χημική Δομή
Sulfadimethoxine Na (SDM) **CAS # : 1037-50-9**	**$C_{12}H_{13}N_4O_4SNa$** **MB: 332.3**	

Sulfamerazine Na (SMR) **CAS # : 127-58-2**	**$C_{11}H_{11}N_4O_2SNa$** **MB: 286.3**	
Sulfamethazine Na (SMN) **CAS # : 1981-58-4**	**$C_{12}H_{13}N_4O_2SNa$** **MB: 300.3**	
Sulfamethizole (SML) **CAS # : 144-82-1**	**$C_9H_{10}N_4O_2S_2$** **MB: 270.3**	
Sulfamethoxazole (SMX) **CAS # : 723-46-6**	**$C_{10}H_{11}N_3O_3S$** **MB: 253.3**	
Sulfathiazole Na (STZ) **CAS # : 144-74-1**	**$C_9H_8N_3O_2S_2Na$** **MB: 277.3**	

Υπάρχουν πολλές απόψεις για την ανθεκτικότητα των σουλφοναμίδων στην βιοαποδόμηση. Παρόλο που παλαιότερες μελέτες ισχυρίζονταν ότι οι σουλφοναμίδες είναι βιοαποδομήσιμες στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι διαδικασίες αυτές επεξεργασίας είναι πολύ αργές για να επιτύχουν πλήρη απομάκρυνση τους από την εκροή των επεξεργασμένων λυμάτων (Hu et al., 2007). Σύμφωνα πάλι με την αναφορά POSEIDON, αποτελεσματική απομάκρυνση κατά την διάρκεια μιας συνηθισμένης επεξεργασίας λυμάτων, ποικίλει από 0% μέχρι 90% (αναερόβια-95%). Οι σουλφοναμίδες παρουσιάζουν μεγάλης διάρκειας χρόνο ζωής στο περιβάλλον και μπορούν να συσσωρευτούν σε ποικίλους οργανισμούς της τροφικής αλυσίδας. Παρόλο που εμφανίζονται στο περιβάλλον σε χαμηλά επίπεδα, μπορεί να αποτελέσουν αιτία για την ανθεκτικότητα παθογενών βακτηρίων στα συστατικά αυτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΠΡΟΗΓΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ (AOPs)

3.1 Εισαγωγικά

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) ορίζονται ως μέθοδοι οξείδωσης σε υδάτινη φάση, που βασίζονται στην μεσολάβηση ισχυρά οξειδωτικών ειδών όπως είναι (κυρίως αλλά όχι αποκλειστικά) οι ρίζες υδροξυλίου με τέτοιους μηχανισμούς που οδηγούν στην καταστροφή του εκάστοτε ρύπου. Τα τελευταία τριάντα χρόνια, η έρευνα και γενικότερα η ανάπτυξη πάνω στον τομέα των AOPs, έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό κυρίως για τους εξής δύο λόγους, (α) την ποικιλία των τεχνολογιών που εμπλέκονται και (β) το εύρος των εφαρμογών τους.

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

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

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, μπορούν να εφαρμοστούν είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι συνδυασμένες τεχνικές είναι πιο αποτελεσματικές και συνήθως οδηγούν σε αποτελεσματικότερη επεξεργασία. Οι AOPs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της προεπεξεργασίας για την μετατροπή αρχικά βιοανθεκτικών συστατικών σε πιο εύκολα βιοαποδομήσιμα ενδιάμεσα, ακολουθούμενες από επιπλέον βιολογική επεξεργασία. Στην περίπτωση εκροών που περιέχουν βιοαποδομήσιμα κλάσματα, η βιολογική προ-επεξεργασία, ακολουθείται από χημική επεξεργασία η οποία μπορεί να είναι αποτελεσματική εφόσον τα βιοαποδομήσιμα συστατικά έχουν ήδη απομακρυνθεί και επομένως δεν συναγωνίζονται για το χημικό οξειδωτικό μέσο.

Η οξείδωση ορισμένων ενώσεων μπορεί να χαρακτηριστεί από το βαθμό της αποικοδόμησης των τελικών προϊόντων οξείδωσης ως εξής:

1. *Πρωτογενής αποικοδόμηση* (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης)
2. *Αποδεκτή αποικοδόμηση* (defusing) (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης στο βαθμό εκείνο που μειώνεται η τοξικότητα)
3. *Μέγιστη αποικοδόμηση* (ανοργανοποίηση, mineralization) (Μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε ανόργανο CO_2)
4. *Μη αποδεκτή αποικοδόμηση* (fusing) (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τοξικότητας) (Tchobanoglous et al., 2006)

3.2 Θεωρία των AOPs

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης αφορούν, όπως προαναφέρθηκε, τον σχηματισμό ισχυρά οξειδωτικών ειδών, με σκοπό την καταστροφή του εκάστοτε ρύπου. Οι διεργασίες αυτές βασίζονται –κατά κύριο λόγο- στον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ως ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, αλλά και σε άλλες ελεύθερες ρίζες όπως είναι αυτές του υπεροξειδίου (hydroxyl radicals, $O_2^{\cdot}$) και του υπερυδροξυλίου (perhydroxyl radicals, $HO_2^{\cdot}$). Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποποιούνται τόσο για την καταστροφή οργανικών ή ανόργανων ρύπων, όσο και για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.

Πίνακας 5 Σύγκριση του δυναμικού οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων

Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό Οξείδωσης (volt)
Φθόριο, F_2	3,053
Ρίζες υδροξυλίου, $HO^{\cdot}$	2,80
Όζον, O_3	2,076
Υπεροξείδιο υδρογόνου, H_2O_2	1,776
Ρίζες υπεροξειδίου $HO_2^{\cdot}$	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO_4^-	1,507
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1,482
Χλώριο, Cl_2	1,36
Οξυγόνο, O_2	1,229

Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά, εκκινώντας μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^- και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή στην ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά.

Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποδομούνται και συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικού.

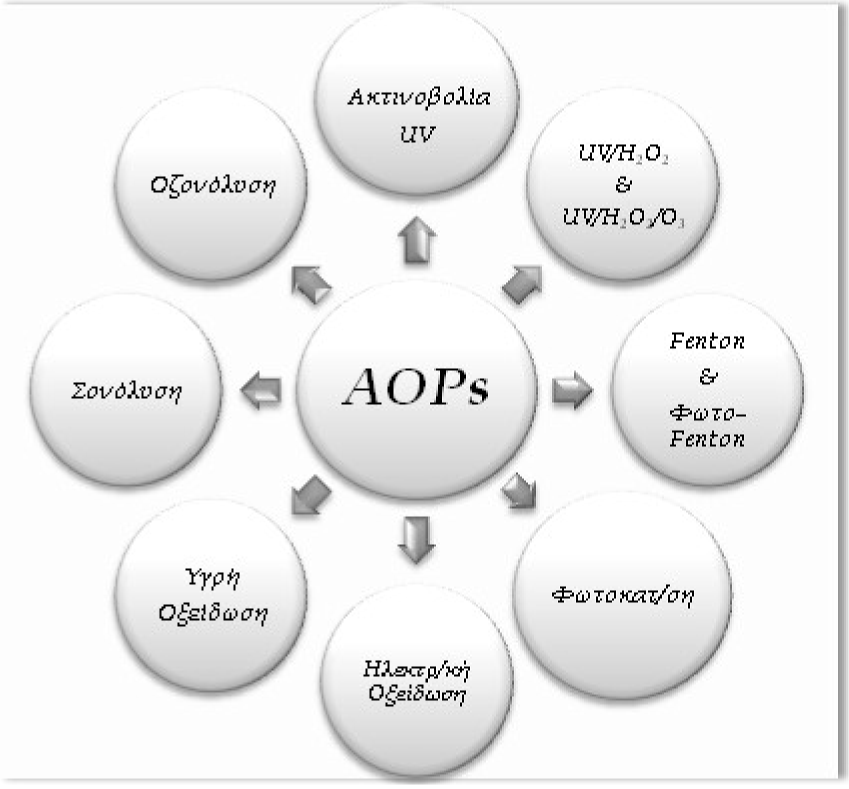
Η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια ωφείλεται στους παρακάτω λόγους:

(α) Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικρο-ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ. υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις)

(β) Ικανές στην απομάκρυνση μη βιο-διασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων)

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

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



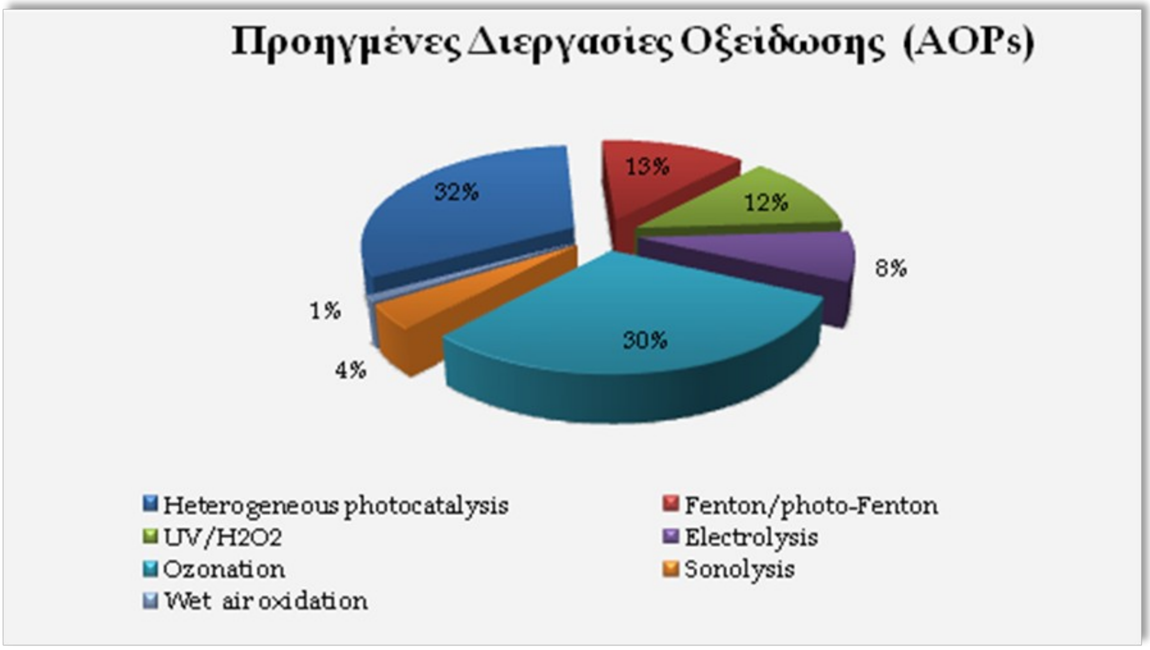
Σχήμα 6 Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs)

3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος
- ✓ Η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την εφαρμογή των AOPs σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- ✓ Η προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιο-αποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- ✓ Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- ✓ Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον

- ✓ Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.
- ✓ Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.



Σχήμα 7 Κατανομή των AOPs στον τομέα της αποδόμησης φαρμακευτικών ουσιών

Τα μειονεκτήματα των AOPs είναι:

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

3.4 Εφαρμογή των AOPs στην απομάκρυνση φαρμακευτικών

Τα τελευταία χρόνια οι φαρμακευτικές ουσίες συνιστούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα εξαιτίας της συνεχούς εισαγωγής και παρουσίας τους στο υδάτινο οικοσύστημα ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Την τελευταία δεκαετία, για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από φαρμακευτικά υπολείμματα, χρησιμοποιήθηκαν κάποιες από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, όπως η φωτόλυση, η οζονόλυση , η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton, η ετερογενής φωτοκατάλυση, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η σονόλυση και η υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση.

3.4.1 Φωτόλυση

Η μέθοδος αυτή έχει να κάνει με την αλληλεπίδραση του τεχνητού ή φυσικού φωτός με το μόριο-στόχο και την επαγωγή φωτοχημικών αντιδράσεων οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην άμεση αποδόμηση του σε ενδιάμεσα προϊόντα των οποίων η επιπλέον αποσύνθεση επιτυγχάνει ανόργανα τελικά προϊόντα. Η επεξεργασία με χρήση της UV ακτινοβολίας (και συγκεκριμένα της UVC ακτινοβολίας) έχει κυρίως εφαρμοστεί για την απολύμανση του πόσιμου νερού με το πλεονέκτημα, σε σύγκριση με την χλωρίωση, της ελαχιστοποίησης του σχηματισμού παραπροϊόντων απολύμανσης.

Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την κατανόηση της υδατικής φωτοχημείας των φαρμακευτικών συστατικών. Η αποτελεσματικότητα της άμεσης φωτόλυσης συχνά ενισχύεται όταν η ακτινοβόληση συνδυάζεται με την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, ένα ισχυρό οξειδωτικό του οποίου ο φωτολυτικός διαχωρισμός επιτυγχάνει την δημιουργία ριζών υδροξυλίου, διευκολύνοντας την όλη διαδικασία αποδόμησης.

Η αποτελεσματικότητα της φωτολυτικής αποδόμησης εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, όπως είναι το φάσμα απορρόφησης των φαρμακευτικών ουσιών, η κβαντική απόδοση στην φωτόλυση, η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και το είδος του νερού. Ο τελευταίος παράγοντας φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο, αφού η παρουσία των φυσικών οργανικών ενώσεων (NOM) στο νερό, μπορεί να επηρεάσουν τις ελεύθερες ρίζες, με αποτέλεσμα την μείωση της αποδόμησης. Παρ’όλα αυτά, έχει αναφερθεί ότι οι φυσικές οργανικές ενώσεις (NOM), δρουν ως «πρόδρομοι» των οξειδωτικών ειδών (π.χ. ρίζες υδροξυλίου) και επομένως η παρουσία τους οδηγεί σε ταχύτερη αποδόμηση λόγω της παραγωγής φωτοχημικά ενεργές οξειδωτικές ρίζες (Klavarioti et al., 2009, Ξεκουκουλωτάκης Ν., 2008).

3.4.2 Οζονόλυση

Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο είτε διαλύεται στο νερό για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου οι οποίες είναι ισχυρότεροι οξειδωτικοί παράγοντες από ότι είναι το όζον από μόνο του (έμμεση οξείδωση) ή προσβάλλει εκλεκτικά κύριες λειτουργικές ομάδες οργανικών μορίων μέσω ενός ηλεκτροφιλικού μηχανισμού. Η οξείδωση με όζον ευνοείται συνήθως σε αυξημένες τιμές pH (~11) λόγω της αυξανόμενης παραγωγής ριζών υδροξυλίου. Η διαδικασία αυτή συχνά ενισχύεται σε συνδυασμό με ακτινοβόληση, υπεροξείδιο του υδρογόνου ή με σύμπλοκα σιδήρου ή χαλκού τα οποία δρουν ως καταλύτες.

Ο οζονισμός έχει κατά κύριο λόγο εφαρμοστεί στην επεξεργασία του πόσιμου νερού (έλεγχος οσμών, γεύσης και απολύμανσης) καθώς και σε ορισμένες περιπτώσεις για την απολύμανση λυμάτων. Ειδικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs), όπου οι φαρμακευτικές ουσίες εξερχονται της δευτερογενούς επεξεργασίας ανεπηρέαστες, με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η επεξεργασία τους σε επόμενα στάδια. Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί σε μία μεγάλη ποικιλία φαρμακευτικών ουσιών όπως είναι sulfamethoxazole (Huber et al, 2003), 17a-ethinylestrdiol (Huber et al., 2003, Alum et al., 2004, Huber et al., 2004), penicillin (Aslan-Alaton and Caglayan, 2005), 17β-estradiol (Irmak et al., 2005).

3.4.3 Οξείδωση με Fenton

Η ομογενής οξείδωση με το οξειδωτικό Fenton στηρίζεται στην παρουσία ιόντων σιδήρου με υπεροξείδιο του υδρογόνου που μέσω αντιδράσεων παράγονται ρίζες υδροξυλίου. Πρόκειται για μία αντίδραση οξείδωσης όπου ο σίδηρος παίζει το ρόλο του καταλύτη. Επι πλέον, η αποδοτητικότητα της μεθόδου ενισχύεται από την παρουσία της UV ακτινοβολίας, επιτυγχάνοντας μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου (photo-Fenton). Η βελτιστοποίηση τόσο στην συγκέντρωση του καταλύτη όσο και στην συγκέντρωση του οξειδωτικού, καθιστά την διαδικασία αυτή ιδανική για την επεξεργασία των νοσοκομειακών εκροών αλλά και των εκροών φαρμακευτικών βιομηχανιών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η οξείδωση με Fenton είναι ικανή να ανοργανοποιήσει ένα μεγάλο μέρος του ρυπασμένου φορτίου επιτυγχάνοντας έτσι εκροές με λιγότερη τοξικότητα και πιο «έτοιμες» να υποστούν βιολογική επεξεργασία.

Τα συστήματα Fenton είναι εύκολα ως προς την χρήση τους· κάτω από συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες, οι αντιδράσεις Fenton μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία μικρορυπαντών που οφείλονται σε υπολείμματα φαρμακευτικών. Αναφορικά, μερικές από τις φαρμακευτικές ουσίες που έχουν μελετηθεί με την μέθοδο Fenton και photo-Fenton είναι: penicillin (Arslan-Alaton and Dogruel, 2004), diclofenac (Perez-Estrada et al., 2005 a,b), metronidazole (Shemer et al., 2006), sulfamethoxazole (Gonzalez et al., 2007).

3.4.4 Ηλέκτροχημική οξείδωση

Η ηλεκτροχημική οξείδωση σε άνοδο από γραφίτη, Pt, TiO_2 IrO_2, PbO_2, ηλεκτρόδια BDD («ενισχυμένα με διαμάντι»), με την παρουσία κατάλληλου ηλεκτρολύτη (τυπικά NaCl), έχει εφαρμοσθεί σε εκροές που περίεχουν ποικίλα οργανικά συστατικά, στα οποία συγκαταλέγονται και οι φαρμακευτικές ουσίες. Για την ηλεκτροχημική αποδόμηση του οργανικού υλικού είναι υπεύθυνοι δύο μηχανισμοί: (α) η άμεση ανοδική οξείδωση, όπου ο ρύπος προσροφάται στην επιφάνεια της ανόδου και καταστρέφεται από μία ανοδική αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων και (β) η έμμεση οξείδωση στην υγρή φάση στην οποία εμπεριέχονται οξειδωτικά τα οποία έχουν σχηματισθεί ηλεκτροχημικά (τέτοια οξειδωτικά είναι οι ρίζες υδροξυλίου, το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου). Βασικοί παράμετροι στην μέθοδο αυτή είναι το ηλεκτρόδιο, ο τύπος του ηλεκτρολύτη καθώς και το pH και η αρχική συγκέντρωση οργανικού φορτίου. (Klavarioti et al., 2009).

Επιπροσθέτως, η ηλεκτροχημική οξείδωση μπορεί να «ενισχυθεί» από την συνεργιστική δράση διαλυμένου σιδήρου (Sires et al., 2007 a,b) ο οποίος «καταλύει» την αντίδραση αποδόμησης του ηλεκτροδημιουργημένου H_2O_2 σε ρίζες υδροξυλίου, μιμούμενο την αντίδραση Fenton.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει μελετηθεί σε φαρμακευτικές ουσίες όπως είναι ενδεικτικά οι 17a-ethinylestradiol (Pauwels et al., 2006), 17β-estradiol (Murugananthan et al., 2007) και piroxicam (Torriero et al., 2006).

3.4.5 Σονόλυση

Η ακτινοβόληση με υπέρηχους ή σονόλυση είναι σχετικά μία καινούρια διαδικασία στην επεξεργασία νερού.Οι σονοχημικές αντιδράσεις προκαλούνται κάτω από υψηλής έντασης ακουστική ακτινοβόληση υγρών σε συχνότητες που προκαλούν σπηλαίωση (τυπικές τιμές κυμαίνονται μεταξύ 20-1000kHz). Με τον τρόπο αυτό, η σπηλαίωση χρησιμεύει ως μέσο συγκέντρωσης της διαχεόμενης ενέργειας των υπέρηχων στους μικρο- αντιδραστήρες με ταυτόχρονη εκπομπή δραστικών ριζών με κάθε αντιδραστήρα να χρησιμεύει ως hot spot. Υπάρχουν τρεις δυναμικές θέσεις χημικής αποδόμησης με τους υπερήχους: (α) στην φυσαλίδα, (β) στην υγρή διεπιφάνεια που περιβάλλει την εκρυγνυόμενη κοιλότητα και (γ) στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αντιδράσεις πυρόλυσης μέσα ή κοντά στην φυσαλίδα, όπως επίσης και χημικά διαλύματα με ρίζες είναι τα κύρια «μονοπάτια» που οδηγούν στην οξειδωτική αποικοδόμηση με υπερήχους.

Οργανικά χαμηλής διαλυτότητας και/ή υψηλής πτητικότητας είναι κατάλληλα να υποβληθούν σε ταχεία σονοχημική αποδόμηση καθώς τείνουν να συγκεντρώνονται στο εσωτερικό ή γύρω από την διεπιφάνεια αερίου-υγρού, με βάση την απόψη αυτή, η διαδικασία μπορεί να εφαρμοσθεί στην περίπτωση των φαρμακευτικών μικρο-ρυπαντών.

Αρκετοί παράγοντες είναι αυτοί που επιδρούν στην απόδοση της διαδικασίας με έναν σύνθετο τρόπο. Οι σημαντικότεροι εξ αυτών είναι η συχνότητα και ένταση του υπέρηχου, η γεωμετρία του αντιδραστήρα, ο τύπος και η φύση του ρυπαντή, την θερμοκρασία και την υδατική μήτρα. Επίσης μεγάλης σημασίας είναι η παρουσία διαλυμένων αερίων ή στερεών, που συνήθως βελτιώνουν την διαδικασία. Συχνά, η σονόλυση στο νερό παράγει H_2O_2 και η παρουσία ιόντων σιδήρου συχνά ενισχύει την αποδόμηση των ρυπαντών (μίμηση της –σονο-Fenton αντίδρασης).

Η μέθοδος της σονόλυσης έχει ήδη μελετηθεί σε αρκετές φαρμακευτικές ουσίες μερικές εκ των οποίων είναι: οξείδιο triphenyphosphine (Emery et al., 2005), diclofenac (Hartmann et al., 2008), triclosan (Sanchez-Prado et al., 2008).

3.4.6 Υγρή οξείδωση

Η υγρή οξείδωση (WAO) είναι μία θερμοχημική διαδικασία όπου ρίζες υδροξυλίου και άλλα ενεργά είδη οξυγόνου σχηματίζονται σε ακραίες τιμές θερμοκρασίας (200-320^o C) και πίεσης (2-20MPα). Η μέθοδος έχει καλά αποτελέσματα για την επεξεργασία λυμάτων με μέτρια ως υψηλή συγκέντρωση σε οργανικό φορτίο (10-100g/L COD) μετατρέποντας τους διαλυμένους οργανικούς ρύπους σε ισχυρά οξειδωμένα ενδιάμεσα και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Σε θερμοκρασίες και πιέσεις άνω του κρίσιμου σημείου του νερού (374^o C, 22 MPa), η διαδικασία αναφέρεται ως υπερκρίσιμη υγρή οξείδωση (SCWO) με κύριο χαρακτηριστικό το ότι η αέρια και η υγρή φάση σχηματίζουν μία ομογενή φάση. Με βάση την εκτίμηση αυτή, τα οργανικά και το οξυγόνο γίνονται αναμείξιμα και σε συνδυασμό με την αυξημένη θερμοκρασία αντίδρασης, δημιουργούνται υψηλοί ρυθμοί αντίδρασης.

Με βάση τα παραπάνω, η επεξεργασία μικρο-ρυπαντών με την μέθοδο της υγρής οξείδωσης δεν είναι μία οικονομικά βιώσιμη επιλογή εξαιτίας της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας. Παρ’όλα αυτά, η υγρή οξείδωση θα μπορούσε να εφαρμοσθεί στην μερική ή εξ’ ολοκλήρου επεξεργασία εκροών από φαρμακοβιομηχανίες ή νοσοκομειακά απόβλητα, κάτι όμως που δεν έχει αποδειχθεί ακόμα (Klavarioti et al., 2009).

3.5 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

3.5.1 Εισαγωγικά

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

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού. (Poulios et al., 1998)

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

Το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood είναι:

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

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

C_{eq} ➔ η αρχική ισορροπία της ένωσης, mol/L

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

K ➔ σταθερά ισορροπίας προσρόφησης, L/mol

Κατά τον σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων επιλέγεται η βέλτιστη διάταξη η οποία μπορεί να εξασφαλίσει τον σωστό χειρισμό του διαλύματος αντίδρασης, την συνεχή παροχή οξυγόνου, τον στερεό καταλύτη καθώς και την πηγή ακτινοβολίας. Οι συνηθέστεροι τύποι αντιδραστήρων που έχουν καθιερωθεί στην φωτοκατάλυση είναι εκείνος του διαλείποντος έργου (batch) και της συνεχούς ροής (continuous flow). Οι τρόποι χρήσης του καταλύτη είναι δύο, είτε σε αιώρημα (slurry) είτε ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα (immobilized ή fixed bed). Από μηχανικής πλευράς, η χρήση του καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, απαιτεί μία επιπρόσθετη επεξεργασία απομάκρυνσης του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή. Σύμφωνα με τους Augugliaro et al. (2005) και Molinari et al. (2006) προτείνεται μία μέθοδος που συνδυάζει την φωτοκατάλυση με μεμβράνες διαχωρισμού. Ο ρόλος των μεμβρανών είναι να συγκρατήσουν τον χρησιμοποιημένο καταλύτη, τα φαρμακευτικά που δεν έχουν αντιδράσει καθώς και τα παραπροϊόντα τους, τα οποία στην συνέχεια «ανακυκλώνονται» στον φωτοαντιδραστήρα. Στην δεύτερη περίπτωση χρήσης του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα, πρέπει να τονιστεί ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται εξαιτίας της μείωσης της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Από οικονομικής άποψης, η ετερογενής (όπως και η ομογενής) φωτοκατάλυση φαίνεται να πλεονεκτεί εξαιτίας της χρήσης ανανεώσιμων μορφών ενέργειας για την διαδικασία. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ηλιακή φωτοκατάλυση έχει κερδίσει το ενδιαφέρον με αποτέλεσμα να έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες με αναφορές τόσο σε φυσικό όσο και σε προσομοιωμένο ηλιακό φως για την επεξεργασία φαρμακευτικών ουσιών.

3.5.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Πριν την περιγραφή του μηχανισμού λειτουργία της φωτοκατάλυσης είναι σκόπιμη η αναφορά κάποιων σημαντικών ορισμών που αφορούν την ηλεκτρονιακή δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών και θα βοηθήσουν στην πληρέστερη κατανόηση της φωτοκατάλυσης.

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

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

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

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

- ✓ **Bang gap (BG)**

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

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

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

✓ **Ημιαγωγοί**

Τα υλικά εκείνα όπου για τιμές μεγαλύτερες της E_{bg} ($0.5<E_{bg}<4$ eV) η στοιβάδα σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^-, ενώ η στοιβάδα αγωγιμότητας κενή.

Η E_{bg} καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με τη φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη. (Τσίμας Μ., 2007)

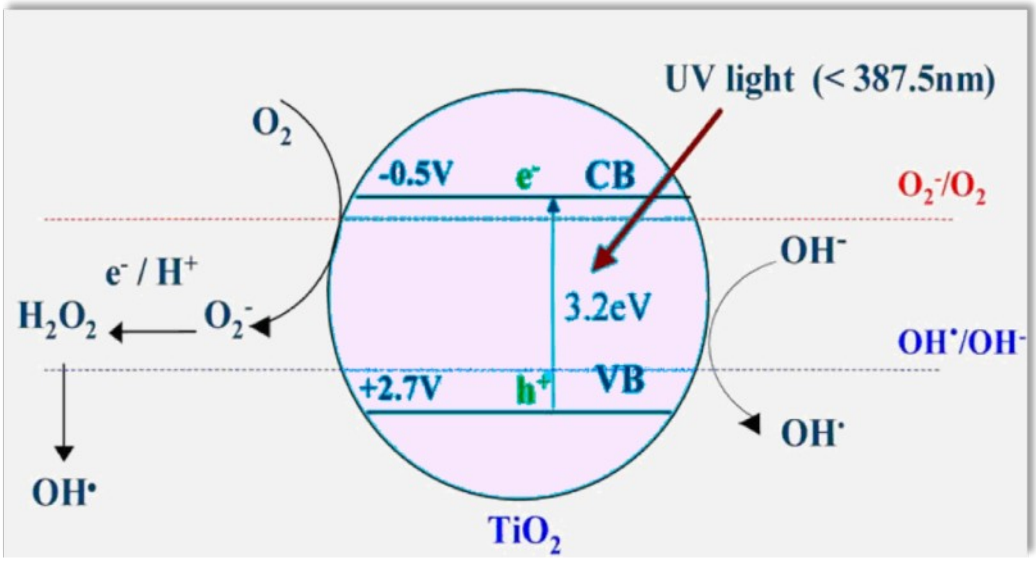
Η ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (συνήθως TiO_2), με ακτινοβολία με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα (E_{bg})) έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων και την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους (valence band) στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) του ημιαγωγού.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

$$\mathbf{hv \rightarrow e^- + h^+}$$

Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων μπορούν είτε:

✓ να επανασυνδεθούν στο εσωτερικό του σωματιδίου του ημιαγωγού αποδίδοντας θερμότητα ($\mathbf{h^+ + e^- \rightarrow}$ **hv + θερμότητα, επανασύνδεση**)

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



Σχήμα 8 Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης παρουσία TiO_2

Τα φωτοενεργοποιήμενα κενά, σε υδατικά διαλύματα, αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου (·OH). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποδομεί σε απλούστερα συστατικά (CO_2, ανόργανα άλατα). Εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών (Πίνακας , 2.8V), είναι εφικτή η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται σε υγρή και αέρια φάση (Poulios et al., 1998).

Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο που περιέχεται στο διάλυμα (αναγωγή) με αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-), τα οποία στην συνέχεια σχηματίζουν H_2O_2 και στην συνέχεια H_2O. Σύμφωνα με τους Okamoto et al., υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τις οπές h^+ αλλά και από το H_2O_2 από τις ρίζες O_2^-. Σύμφωνα δε με τους Tunesi & Anderson (1997) το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.

Η διαδικασία αυτή φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{TiO_2 + hv \xrightarrow{\lambda<380nm} e_{cb}^- + h_{vb}^+} \\ \mathbf{h_{vb}^+ + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + H^+} \\ \mathbf{h_{vb}^+ + OH^- \rightarrow HO^{\cdot}} \end{array}\right\} \text{Αντιδράσεις Οξείδωσης}$$

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

$e_{cb}^- + O_2$ ➔ $O_2^{\cdot -}$

$O^{\cdot -} + H^+$ ➔ $HO_2^{\cdot}$

Αντιδράσεις Αναγωγής

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

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

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

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

3.5.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση

- ✓ **Η ποσότητα και το είδος του φωτοκαταλύτη➔** η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων. Εάν η βέλτιστη τιμή ξεπεραστεί , η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας (φαινόμενο σκίασης) που προκαλείται (Τσίμας Μ., 2007). Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από τη συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. (Gogate et al., 2004)
- ✓ **Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα➔** ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα είναι μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβόληση του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων (Mukherjee & Ray, 1999). Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.
- ✓ **Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας➔** το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό-καταλύτη (TiO_2, E_{bg}=3.02eV επομένως το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400nm, Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις για την

διέγερση του καταλύτη (Bauer, 1994, Yawaikar et al., 2001). Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση, στην περίπτωση του TiO_2, η χρήση του ηλιακού φωτός είναι εφικτή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται (αν και σε μικρό ποσοστό, 5-6%) στο φάσμα του. (Gogate et al., 2004)

- ✓ **Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου➔** γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν της τιμής αυτής, ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH· στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης τους με τον ρύπο. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, συγχρόνως αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, μία περαιτέρω αύξηση της σύγκεντρωσης του ρύπου οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.
- ✓ **Οξυγόνο➔** η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ συγχρόνως βοηθάει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους (Malato, 2004)
- ✓ **pH➔** το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Για κάποιους ρύπους που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης αυξάνει σε χαμηλότερο pH λόγω της αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες. Κάποιοι ρύποι που υδρολύονται ή αποσυντίθενται κάτω από αλκαλικές συνθήκες μπορεί να εμφανίσουν αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας της φωτοκατάλυσης αυξανόμενου του pH.
- ✓ **Θερμοκρασία➔** συχνά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, χρησιμοποιούνται σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξαιτίας της αντίδρασης επανασύνδεσης οπών-ηλεκτρονίων, εκλύεται ενέργεια προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας. Για θερμοκρασίες άνω των 80^o C ενδύκνειται η ενδιάμεση ψύξη (η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει την μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, λόγω της δυσμενούς εξωθερμικής προσρόφησης του ρύπου, Herrmann, 1999). Σε θερμοκρασίες μεταξύ 20-80^o C, συνήθως παρατηρείται ασθενής

εξάρτηση της όλης διαδικασίας από την θερμοκρασία (Zeltner et al., 1993; Fox & Duley, 1993; Hofstadler et al., 1994; Andreozzi et al., 2000).

- ✓ **Επίδραση των ιόντων➔** η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά

απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Για παράδειγμα, τα ιόντα CO_3^-, HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία προσρόφησης) και Cl^- (επηρεάζει την διαδικασία προσρόφησης και απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία), επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση. Αντιθέτως, θειικά, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα έχουν μικρότερη επίδραση. Μάλιστα από μελέτη των Yawalkar et al., (2001),για την επίδραση των ιόντων CO_3^-, HCO_3^-, Cl^- και SO_4^- στην συνολική πτώση του ρυθμού αποδόμησης, διαπιστώθηκε ότι οι επιβλαβής επίδρασή τους γίνεται με την ακόλουθη σειρά: $SO_4^- < CO_3^- < Cl^- < HCO_3^-$.

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

3.5.3.1 Φωτοκαταλύτες

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά την διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι συνήθως ημιαγωγοί. Ο ρόλος του ημιαγωγού στην φωτοκατάλυση είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στην λειτουργικότητα του συστήματος. Ένα μειονέκτημά τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε παράγονται φωτόνια ή θερμότητα (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, περιορίζοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστικότητα των ημιαγωγών. Τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού είναι η προσθήκη οξειδωτικών, δημιουργώντας εναλλακτικές «πηγές» ριζών υδροξυλίου. Μία κοινή λύση είναι η παροχή O_2 στο διάλυμα για την δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών ($e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$) (Τσίμας, 2007).

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

Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg}) του φωτοκαταλύτη και δίνεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$E_{bg} = \frac{h * c}{\lambda_{min}} \rightarrow \lambda_{min} = \frac{1240}{E_{bg}}$$

Όπου: E_{bg}➔ ενέργεια κενής ζώνης (Band gap energy, eV),

λ_{min}➔ ελάχιστο μήκος κύματος (nm),

h➔ η σταθερά Planck ($6.6261*10^{-34}$ J*s),

c➔ η ταχύτητα του φωτός ($2.99792*10^{8}$ m/s)

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

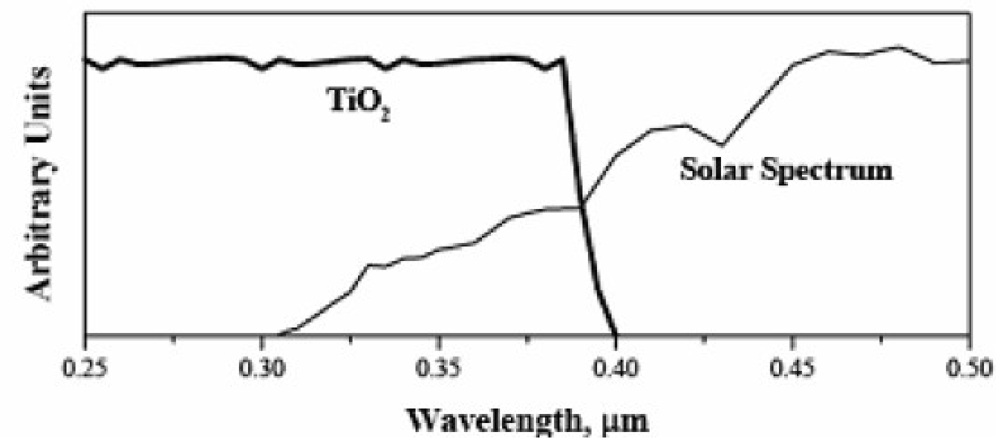
- ✓ Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- ✓ Δυνατότητα αξιοποίησης του φωτός στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- ✓ Βιολογικά και χημικά αδρανής
- ✓ Φωτοσταθερός
- ✓ Χαμηλό κόστος
- ✓ Μη τοξικός

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

Πίνακας 6 Ενέργεια Κενής Ζώνης (E_{bg}) διαφόρων φωτοκαταλυτών

Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)	Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO_2 (rutile)	3.0	TiO_2 (anatase)	3.2
WO_3	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	$SrTiO_3$	3.4
SnO_2	3.5	WSe_2	1.2
Fe_2O_3	2.2	a-Fe_2O_3	3.1

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές φωτοκατάλυσης είναι το TiO_2 με σημαντικά πλεονεκτήματα τις συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες πραγματοποιείται η διαδικασία, αλλά και το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι φθηνός, εμπορικά διαθέσιμος σε ποικίλες κρυσταλλικές μορφές και χαρακτηριστικά, μη τοξικός και φωτοχημικά σταθερός. Μόνο μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι εφικτή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος (Εικόνα 1) (Parsons et al., 2004)



Εικόνα 1 Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004)

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 και πιο συγκεκριμένα οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι η ανατάση και το ρουτίλιο με E_{bg} 3.2 και 3.0 eV και γι'αυτό απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα (Parsons, 2004). Το TiO_2 σε μορφή ανατάσης παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των $OH\cdot$ και H_2O στην επιφάνεια του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+.

(α) (β) (γ)

Εικόνα 2 Κρυσταλλική δομή TiO_2 (α) ρουτίλιο, (β) ανατάση, (γ) μπρουκίτης

Ένα εμπορικά διαθέσιμο προϊόν που περιέχει 80:20, ανατάση: ρουτίλιο (Degussa P25), αποτελεί τα τελευταία χρόνια πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο Degussa P25 παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα και η ανωτερότητα του σε σχέση με άλλες μορφές TiO_2 αποδίδεται στην μορφολογία των κρυσταλλιτών. Η μορφολογία αυτή διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ρουτίλιο στην ανατάση, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του φορτίου διαχωρισμού και επομένως τον ανασυνδυασμό των φωτογεννημένων φορέων. Ο Degussa P25 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200° C) του $TiCl_4$, παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 υπόκειται επιπλέον σε επεξεργασία με ατμό για την απομάκρυνση του HCl το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO_2, χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια 50 ± 15m^2/g και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21nm (Mills et al., 1997).

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

3.5.4 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας συνοψίζονται παρακάτω:

1) Η φωτοκατάλυση είναι μία αποτελεσματική λύση στην επεξεργασία λυμάτων, γιατί προκαλεί τόσο την οξείδωση και καταστροφή οργανικών ρύπων, την οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο βλαβερά ιόντα ενώ συγχρόνως αποτελεί μία αποτελεσματική λύση απολύμανσης αφού προκαλεί την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.
2) Πρόκειται για μία μέθοδο χαμηλού κόστους. Τόσο το κόστος χρήσης όσο και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία (περιέχει 5-7% UV-A) χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας (Μανιός, 2003) καθώς και το χαμηλό κόστος του καταλύτη. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίηση του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους.
3) Το TiO_2 που χρησιμοποιείται συνήθως στην φωτοκατάλυση, είναι εμπρικά διαθέσιμο σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές και με διάφορα σωματιδιακά χαρακτηριστικά, μη τοξικό.
4) Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
5) Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός, η παρουσία του οποίου είναι απαραίτητο για την ενεργοποίηση του καταλύτη, ιδιαιτέρως σημαντικό για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
6) Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
7) Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
8) Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
9) Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
10) Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής μικρές απαιτήσεις ελέγχου και κόστους (Τσίμας Μ., 2007)

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

(1) Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας. (2) Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα. (3) Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία (Gogate et al., 2004)

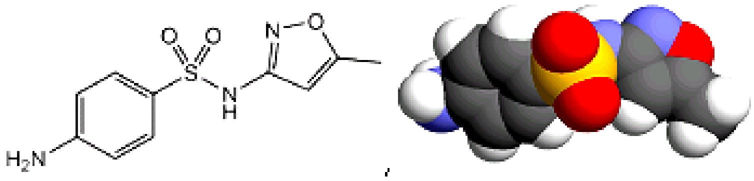
3.6 Σκοπός της εργασίας

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται η μελέτη μίας αντιβιοτικής ουσίας η οποία χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική για την αντιμετώπιση διαφόρων λοιμώξεων, του σουλφαμεθοξαζόλιου(ή εν συντομία SMX). Συγκεκριμένα μελετάται η αποδόμηση της με την χρήση προηγμένων μεθόδων οξείδωσης και πιο συγκεκριμένα με την μέθοδο της φωτοκατάλυσης. Στην συνέχεια παρατίθονται γενικές πληροφορίες για την σουλφαμεθοξαζόλη και την χρησιμότητα της καθώς και για προγενέστερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, με αντικείμενο μελέτης την αποδόμηση της με χρήση προηγμένων μεθόδων οξείδωσης.

3.6.1 Γενικές πληροφορίες για το αντιβιοτικό SMX

Το σουλφαμεθοξαζόλιο (γνωστό και ως SMX), είναι ένα βακτηριοστατικό αντιβιοτικό που ανήκει στην ομάδα των σουλφοναμίδων και εκκρίνεται από τον οργανισμό χωρίς να υποστεί μεταβολή σε ποσοστό 15%. Χρησιμοποιείται τόσο για ιατρική όσο και κτηνιατρική χρήση. Χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με το αντιβιοτικό trimethroprim, σε αναλογία 5:1, (co-trimoxazole), γνωστό και ως Bactrim, Septrim, ή Septra (SMX/TMP).

Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά του αντιβιοτικού σουλφαμεθοξαζόλιο



SULFAMETHOXAZOLE

(Όνομα κατά IUPAC)

4-amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl)-benzenesulfonamide

CAS	723-46-6	**Μοριακός Τύπος**	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$
ATC	J01EC01	**M.B**	253,279g/mol
PubChem	5329	**Σημείο τήξης**	3° C (37° F)
DrugBank	APRD00076	**Δέσμευση πρωτεϊνών (protein binding)**	70%
ChemSpider	5138	**Μεταβολισμός**	Ηπατική acetylation, glucuronidation
Ημιζωή	10 ώρες	**Απέκκριση**	νεφρική

Πρωτίστως, ενεργεί ενάντια σε ευπαθείς σχηματισμούς των Streptococcus, Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Haemophilus influenzae και oral anaerobes. Χρησιμοποιείται συνήθως για την αντιμετώπιση μολυσματικών ασθενειών του ουροποιητικού συστήματος. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται ως εναλλακτική θεραπεία της ιγμορίτιδας (αντί αντιβιοτικών που βασίζονται στην amoxicillin). Επίσης χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της τοξοπλάσμωσης.

Το σουλφαμεθοξαζόλιο έχει ανιχνευθεί σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2μg/L (εκροές εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού (Hirsch et al., 1999) καθώς και σε επιφανειακά νερά σε συγκεντρώσεις μέχρι και 1.9μg/L (Kolpin et al., 2002). Η ουσία αυτή φωτοδιασπάται εύκολα με την ηλιακή ακτινοβολία σε υδατικά διαλύματα με χρόνο ημίσειας ζωής 2.4 μέρες τον χειμώνα και ο ρυθμός φωτοδιάσπασης αυξάνεται με την παρουσία χουμικών οξέων (Andreozzi et al., 2003).

Το σουλφαμεθοξαζόλιο παρουσιάζει τοξικές επιδράσεις στα ηπατικά κύτταρα των ψαριών (Laville et al., 2004). Επίσης σύμφωνα με έρευνα (Reinthaller et al., 2003) το βακτήριο E-coli που απομονώθηκε είτε από απόβλητα είτε από πρωτοβάθμια λάσπη, είτε από επιφανειακά νερά, παρουσίασε ανθεκτικότητα στην SMX.

3.6.2 Αποδόμηση του SMX με χρήση AOPs

Η αποδόμηση του σουλφαμεθοξαζόλιου τα τελευταία χρόνια έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας. Κατά καιρούς έχουν εφαρμοστεί ποικίλες μέθοδοι επεξεργασίας εξαιτίας της αδυναμίας των ήδη υπαρχουσών βιολογικών μεθόδων να επιτύχουν την πλήρη αποδόμηση του SMX. Πρόκειται για τις προηγμένες μεθόδους οξείδωσης η δράση των οποίων στηρίζεται στην παραγωγή ελευθέρων οξειδωτικών ριζών οι οποίες οδηγούν στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρυπαντή.

Σύμφωνα με τον Dantas et al. (2008), η χρήση του όζοντος ως οξειδωτικό παράγοντα, οδήγησε στην πλήρη αποδόμηση του SMX η οποία ακολουθείται από χαμηλή ανοργανοποίηση και αύξηση της βιοαποδόμησης μετά το πέρας εξήντα λεπτών διαδικασίας. Σύμφωνα πάλι με τον Huber et al. (2003), η αποδόμηση του SMX με χρήση όζοντος, ακολουθεί κινητική 2ης τάξης, ενώ η μεταβολή της υδατικής μήτρας (φυσικό νερό από λίμνες, ποτάμια) φαίνεται να επηρεάζει την σταθερότητα του O_3 και τον σχηματισμό των δραστικών ριζών.

Μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, είναι αυτή του Fenton (photo-Fenton), στην οποία φαίνεται η αποδόμηση της φαρμακευτικής ουσίας να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του H_2O_2 (Gonzalez et al., 2007).

Πίνακας 8 Μελέτες με αντικείμενο την διάσπαση του σουλφαμεθοξαζόλιου(SMX) σε υδατικές μήτρες με χρήση AOPs

Αναφορές	*Αρχική Συγκ/στο SMX*	*Μήτρα*	*Χαρακτηριστικά της μεθόδου*	*Μετρήσεις αποδόμησης*	*Αποτελέσματα*
Huber et al., (2003)	0.5μM	Νερό από λίμνες, ποτάμια	0.1-2mg/L O_3 ή O_3/ H_2O_2 σε pH=8	Μέτρηση του SMX	Κινητική αποδόμησης 2ης τάξης. Το είδος νερού επηρεάζει την σταθερότητα του O_3 και τον σχηματισμό ριζών
Dantas et al., (2008)	200mg/L	Απεσταγμένο νερό	O_3 σε pH3-11	Μέτρηση του SMX, TOC, COD, BOD5, τοξικότητα στους V.fischeri	Πλήρης αποδόμηση του SMX, ακολουθείται από χαμηλή ανοργανοποίηση και αυξανόμενη βιοαποδόμηση μετ'α από 60min. Αυξημένη απόδοση με αύξηση pH. Προσδιορισμός παραπροϊόντων
Gonzalez et al., (2007)	200mg/L	Απεσταγνένο νερό	Fe^{2+}/H_2O_2 σε pH=2-5	Μέτρηση του SMX, COD, BOD5, TOC, τοξικότητα στους V.fischeri, ροφημένο οξυγόνο	Αύξηση αποδόμησης και ανοργανοποίησης του SMX με αύξηση της συγκέντρωσης H_2O_2

Baran et al., (2006)	0.1mM	Απεσταγμένο νερό	Αιώρημα TiO_2/UV-365nm	Μέτρηση του SMX, BOD5, τοξικότητα στους C.vulgaris	Πλήρης αποδόμηση σε 180-300min, κινητική 1ης τάξης. Τα ενδιάμεσα είναι πιο βιοαποδομήσιμα και λιγότερο τοξικά της αρχικής ουσίας.
Abellan et al., (2007)	25-200mg/L	Απεσταγμένο νερό	Αιώρημα Degussa TiO_2/ Τεχνητό ηλιακό φως σε pH=2-11	Μέτρηση του SMX, TOC, COD, BOD_5	Η απομάκρυνση του SMX και η ανοργανοποίηση του εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και το pH. Ανίχνευση παραπροϊόντων και μηχανισμών. Ασήμαντη αύξηση της βιοαποδόμησης.
Hu et al., (2007)	5-500μM	Απιονισμένο νερό με προσθήκη NOM και όξινα ανθρακικά	Αιώρημα Degussa ή ανατάση ή ρουτίλιο TiO_2/UV-(324-400nm) σε pH=3-11	Μέτρηστο SMX, DOC	Ο Degussa αποτελεσματικότερος καταλύτης. Ο ρυθμός εξαρτάται από τον καταλύτη, από την συγκέντρωση του SMX, το pH και το υδατικό μέσο. Ανίχνευση παραπροϊόντων

Μία ιδιαιτέρως πολύ-εφαρμοσμένη μέθοδος (η οποία είναι και αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας) είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, και πιο συγκεκριμένα η φωτοκατάλυση παρουσία ημιαγωγού, με δημοφιλέστερο τον καταλύτη TiO_2.

Σύμφωνα με τον Hu et al. (2007), ο ρυθμός αποδόμησης της ουσίας φαίνεται να επηρεάζεται από τον καταλύτη (κρυσταλλική μορφή TiO_2, συγκέντρωση καταλύτη), την συγκέντρωση του SMX, από το pH και την υδατική μήτρα. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και ο Abellan et al. (2007), ενώ επιπροσθέτως προκύπτει μία αμελητέα αύξηση της βιοαποδόμησης της. Η πλήρης αποδόμηση της φαρμακευτικής ουσίας φαίνεται να επιτυγχάνεται μετά από 180-300min διαδικασίας, ακολουθώντας κινητική 1ης τάξης, ενώ τα παραπροϊόντα που προκύπτουν φαίνεται να είναι περισσότερο βιοαποδομήσιμα και λιγότερο τοξικά από την ίδια την ουσία (Baran et al., 2006).

Επίσης έχουν ταυτοποιηθεί τρία ενδιάμεσα-παραπροϊόντα, Hu et al., (2007), με την μέθοδο LC/MS/MS. Το πρώτο ταυτοποιήθηκε ως υδροξυλιωμένο SMX, το δεύτερο ως διυδροξυλιωμένο SMX και το τρίτο ως 3- αμινο-5-μεθυλισοξαζόλη. Σύμφωνα με μία άλλη μελέτη (Abellan et al., 2007), έχουν εντοπιστεί πέντε ενδιάμεσα. Από τις ίδιες μελέτες προκύπτει και η παρουσία θειικών, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων, η ύπαρξη των οποίων αποτελεί ένδειξη της ανοργανοποίησης του SMX.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν σουλφαμεθοξαζόλιο ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$, SIGMA, CAS 723-46-6), ακετονιτρίλιο (Acetonitrile CHROMASOLV for HPLC, SIGMA-ALDRICH), φωσφορικό οξύ (85% H_3O_4P, Riedel-de Haën) και υπερκάθαρο νερό (18.2 MΩ cm^-). Οι βιομηχανικοί καταλύτες TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι Degussa P25, Hombikat, PC Millennium 50,100, 105 και 500 (Πίνακας 9).

Πίνακας 9 Στοιχεία των βιομηχανικών καταλυτών TiO_2 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοκατάλυσης

Καταλύτης	*Κρυσταλλική Μορφή*	*BET area (m^2/g)*	*Περιεκτικότητα σε TiO_2*
Degussa P25	Αναλογία ανατάση: ρουτίλιο, 75:25	50	99.5
PC Millennium 50	Ανατάση	35-45	>97
PC Millennium 100	Ανατάση	8-12	>98
PC Millennium 105	Ανατάση	80-100	>95
PC Millennium 500	Ανατάση	250	82-86
Hombikat	Ανατάση	>250	>99

4.2 Αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης

4.2.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης (HPLC)

Για τις αναλύσεις της φαρμακευτικής ουσίας έγινε χρήση χρωματογράφου HPLC, Agilent 1100 και ανιχνευτή Diode Array. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν C18, supelio, 5μm, 4.6*150mm. Η κινητή φάση ήταν ένα ισοκρατικο διάλυμα υπερκάθαρου νερού (18.2 MΩ cm^-) και ακετονιτρίλιου σε αναλογία 60:40 και ρυθμισμένο pH~3 με φωσφορικό οξύ με ρυθμό ροής 1mL/min και σε θερμοκρασία 20ο C. Το μήκος κύματος απορρόφησης του ανιχνευτή ήταν στα 266nm.

(α) **(β)**

Εικόνα 3 (α) & (β) Αναλυτική Μέθοδος Υγρής Χρωματογραφίας (HPLC)

4.2.2 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε με έναν μετρητή TOC, Total Organic Carbon Analyzer (TOC-5050A), της εταιρείας SHIMADZU. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του TOC ήταν υψηλής ευαισθησίας (high sensitivity) λόγω των μικρών συγκεντρώσεων ουσίας που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

4.3 Αντιδραστήρας και πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρίας Ace Glass. Αποτελείται από ένα κυλινδρικό εξωτερικό δοχείο και μια εσωτερική υποδοχή, ανθεκτική στην 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 από 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). Για την ζύγιση του καταλύτη καθώς και της φαρμακευτικής ουσίας χρησιμοποιήθηκε ζυγός SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220g και ελάχιστο 0,001g ενώ η μέτρηση του pH με το πεχάμετρο MP 225, METTLER TOLEDO.

(α) **(β)**

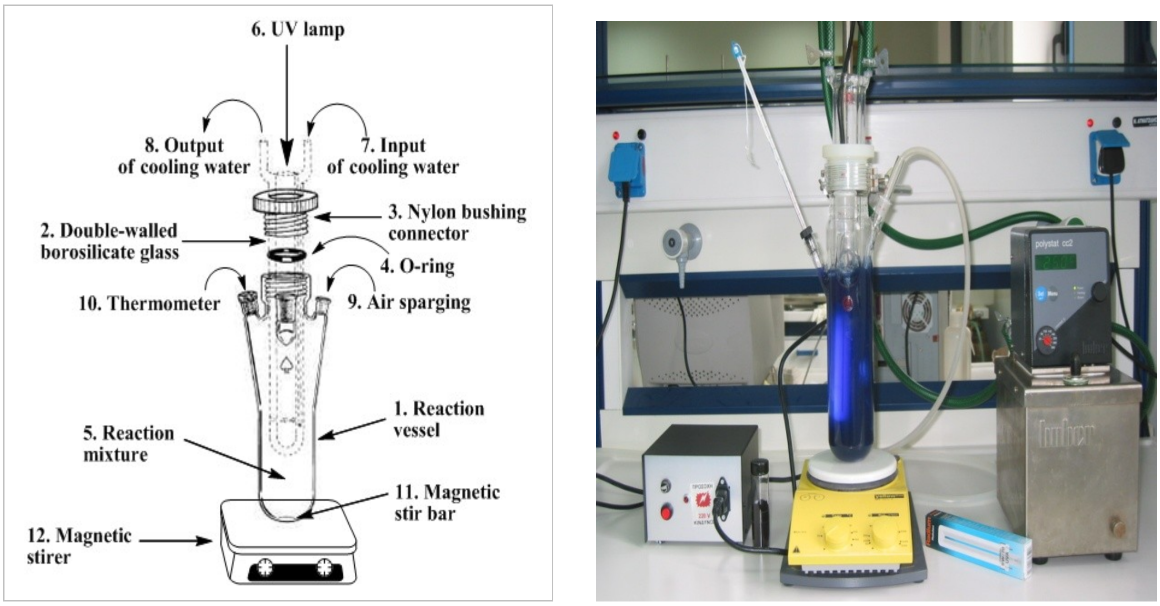
Εικόνα 4 **(α)** Total Organic Carbon Analyzer (TOC-5050A, SHIMADZU) και (β) Centrifuge 5415D

(α) **(β)** **(γ)**

Εικόνα 5 (α) Η λάμπα 9W (Radium Ralutec 9W/78, 350-400nm), (β)ο ζυγός SBC 21, SCALTEC, (γ) πεχάμετρο METTLER TOLEDO, MP 225

4.4 Πειραματική Διαδικασία

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 ή φυσικό νερό). Ο αρχικός όγκος διαλύματος που χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα είναι 350mL. Αρχικά το διάλυμα αναδεύεται, ώστε να επιτευχθεί η ομογενοποίηση του, λαμβάνεται μικρή ποσότητα (~5mL), γίνεται μέτρηση του pH, και στην συνέχεια προστίθεται ο καταλύτης. Το αιώρημα αυτό αναδεύται στο σκοτάδι για περίπου 30 λεπτά, δηλαδή τόσο ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη. Κατά την διάρκεια της προσρόφησης πραγματοποιείται μέτρηση της τιμής του pH. Στο τέλος της προσρόφησης λαμβάνεται ποσότητα των 6ml. Με την έναρξη του πειράματος, ξεκινάει η παροχή οξυγόνου, ενώ ο αντιδραστήρας συνδέεται με ψυκτική συσκευή η οποία επιτρέπει την διατήρηση της θερμοκρασίας σταθερή (~25º C).



Εικόνα 6 Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης

Κατά την διάρκεια του πειράματος, το διάλυμα συνεχίζει να αναδεύεται (~3000rpm) ώστε να είναι ομοιογενές, ενώ λαμβάνεται δείγμα (όγκου ~6mL) σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στα πειράματα όπου το υδατικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν το υπερκάθαρο νερό, καθώς και στα πειράματα ρύθμισης του pH, πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH σε τακτά χρονικά διαστήματα (10, 30, 60, 90 και 120 λεπτά φωτοκατάλυσης). Τα δείγματα που συλλέγονται, φυγοκεντρούνται για 10 λεπτά (13.200rpm) ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση του καταλύτη (συσκευή Centrifuge 5415D, Εικόνα 4 (β)). Από τα δείγματα αυτά γίνονται οι μετρήσεις στην HPLC καθώς και η μέτρηση του συνολικού οργανικού άνθρακα (TC ή NPOC, ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη υδατική μήτρα). Στα πειράματα ρύθμισης του pH, πραγματοποιήθηκε προσθήκη HCl 2N (μετατροπή σε όξινο) καθώς και NaOH 0.5M (μετατροπή σε αλκαλικό).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Εισαγωγή

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, έγινε η μελέτη των ακολούθων:

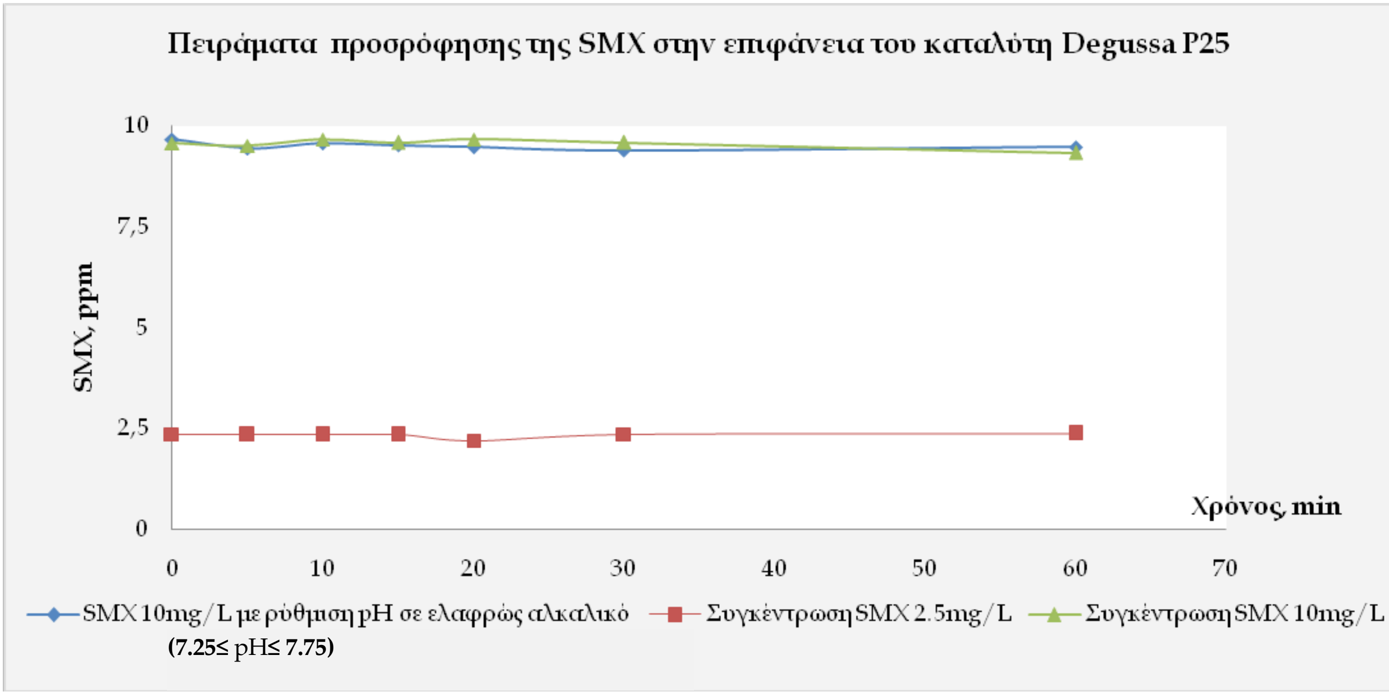
1. Μελέτη της προσρόφησης του SMX στην επιφάνεια του καταλύτη
2. Σύγκριση των μεθόδων φωτοκατάλυσης -φωτόλυσης
3. Επιλογή του βέλτιστου διαθέσιμου εμπορικά καταλύτη για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του σουλφαμεθοξαζόλιου
4. Η επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη
5. Η μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης και πιο συγκεκριμένα:
    - ✓ Η συγκέντρωση της φαρμακευτικής ουσίας σουλφαμεθοξαζόλης
    - ✓ Η επίδραση του pH
    - ✓ Η συνεχής διαβίβαση οξυγόνου
    - ✓ Η επίδραση της υδατικής μήτρας

Τα πειράματα έγιναν από δύο φορές ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα τους, ενώ οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στα διαγράμματα που ακολουθούν είναι ο μέσος όρων τους.

5.2 Πειράματα Προσρόφησης

Στα πειράματα που ακολουθούν πραγματοποιήθηκε μελέτη της προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας στον καταλύτη Degussa P25. Η προσρόφηση μελετήθηκε τόσο σε ουδέτερο-αλκαλικό pH (7.25≤ pH ≤ 7.75) όσο και στο φυσικό pH του διαλύματος (δηλ. όξινο, 4.39≤ pH≤ 5.38) σε συγκεντρώσεις φαρμακευτικής ουσίας στα 10 και 2.5mg/L.

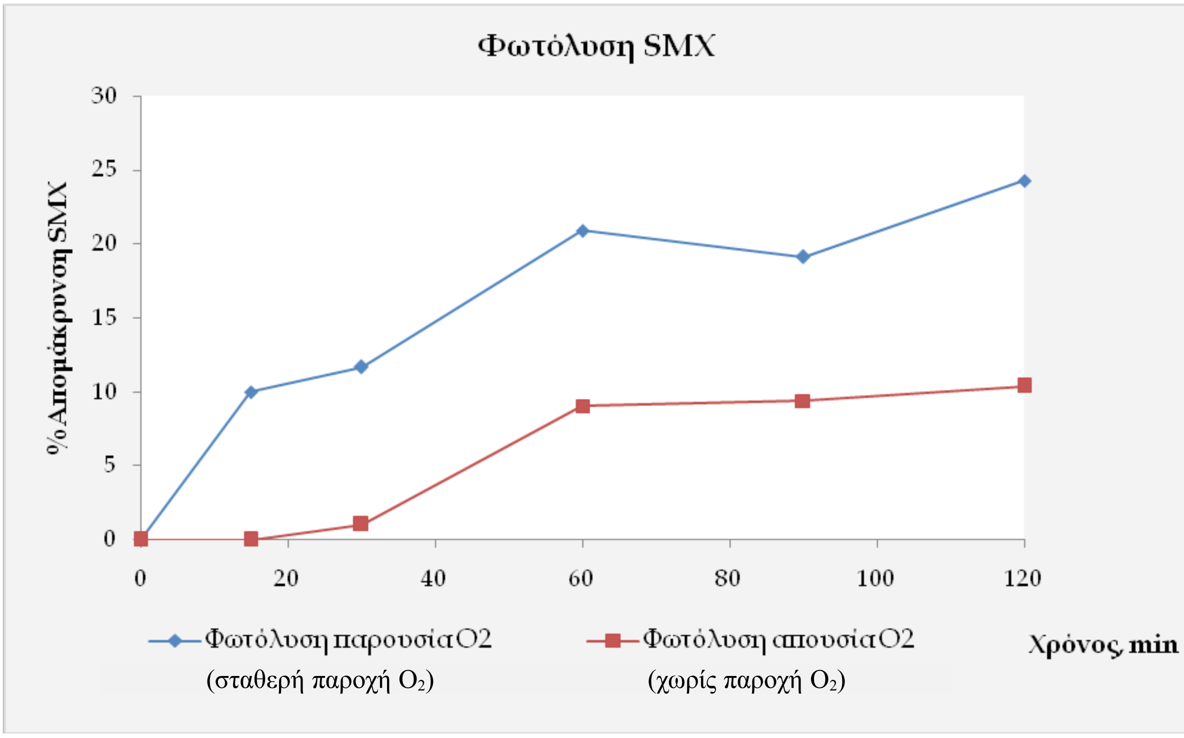
Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί, η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη είναι σχετικά μικρή (κυμαίνεται περίπου στο 4%) και φαίνεται να μην επηρρεάζεται ούτε από την συγκέντρωση του SMX αλλά ούτε και την μεταβολή του pH.



Διάγραμμα 1 Πειράματα προσρόφησης σε συγκεντρώσεις SMX 2.5 και 10mg/L (για 4.39≤ pH≤ 5.38 & 7.25≤ pH ≤ 7.75)

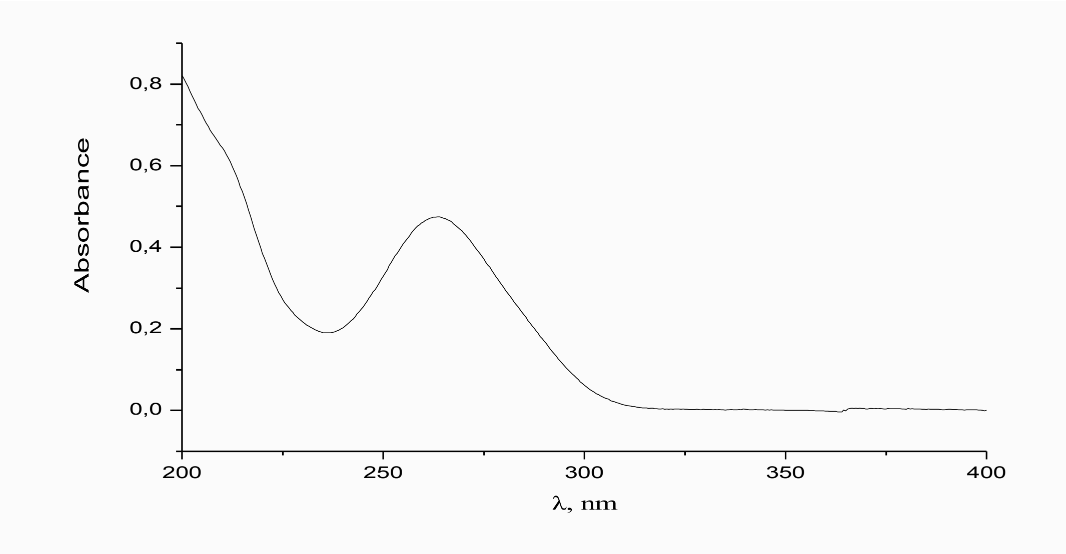
5.3 Φωτόλυση SMX

Πριν τα πειράματα φωτοκατάλυσης, προηγήθηκαν δύο πειράματα φωτόλυσης για να ελεγχθεί η επίδραση του φωτός στην ουσία. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη παροχή οξυγόνου ενώ το δεύτερο χωρίς.



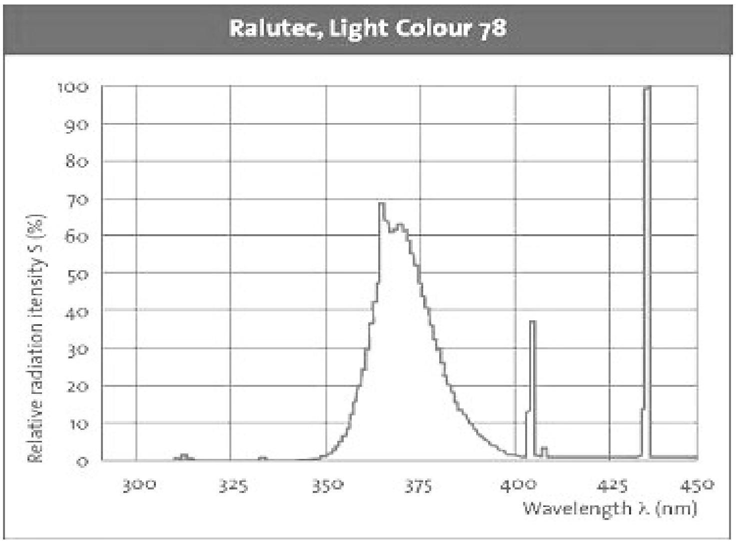
Διάγραμμα 2 Απομάκρυνση του SMX σε πειράματα φωτόλυσης

Η φαρμακευτική ουσία δεν διασπάται παρά μόνο σε ένα μικρό ποσοστό (~ 24% σε 120min επεξεργασίας). Για την ακρίβεια η ουσία στην συγκεκριμένη περίπτωση πιθανότατα φωτο-οξειδώνεται και δεν φωτοδιασπάται. Το συμπεράσμα αυτό προκύπτει από τα αποτελέσματα του δεύτερου πειράματος φωτόλυσης απουσία οξυγόνου, από τα οποία προκύπτει ότι χωρίς τη διαβίβαση οξυγόνου το ποσοστό διάσπασης του SMX μειώνεται ακόμα περισσότερο (~10% μείωση του SMX σε διάρκεια πειράματος 120 λεπτά).



Διάγραμμα 3 Μήκος κύματος απορρόφηση του SMX

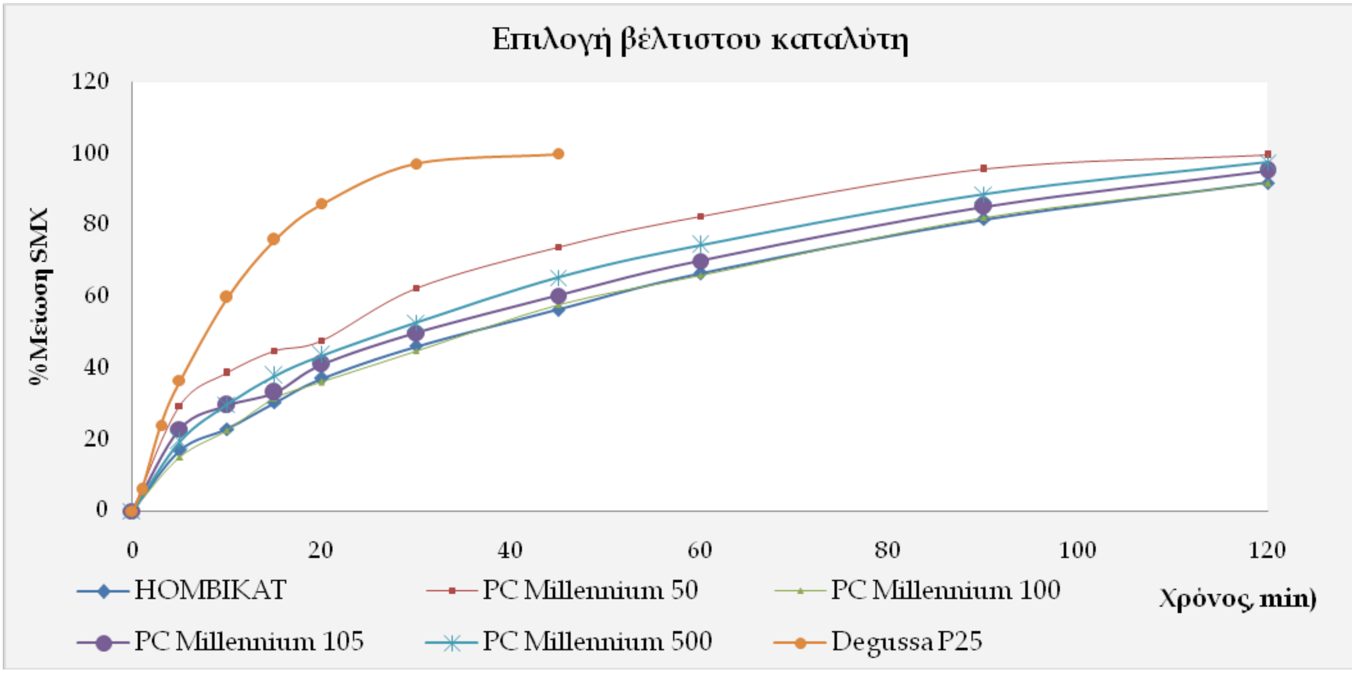
Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνταιμε βάση, τα διαγράμματα 3 και 4. Στο διάγραμμα 3, φαίνεται ότι το SMX δεν απορροφά σε μήκη κύματος πάνω από τα 310nm, ενώ τα μήκη κύματος εκπομπής της λάμπας UV-A είναι 350-400nm. Επομένως το SMX δεν απορροφά στα μήκη κύματος στα οποία εκπέμπει η λάμπα UV-A. Συνεπώς η παρατηρούμενη μείωση της συγκέντρωσης του SMX πιθανότατα οφείλεται σε φωτο-οξείδωση παρουσία του διαλυμένου O_2.



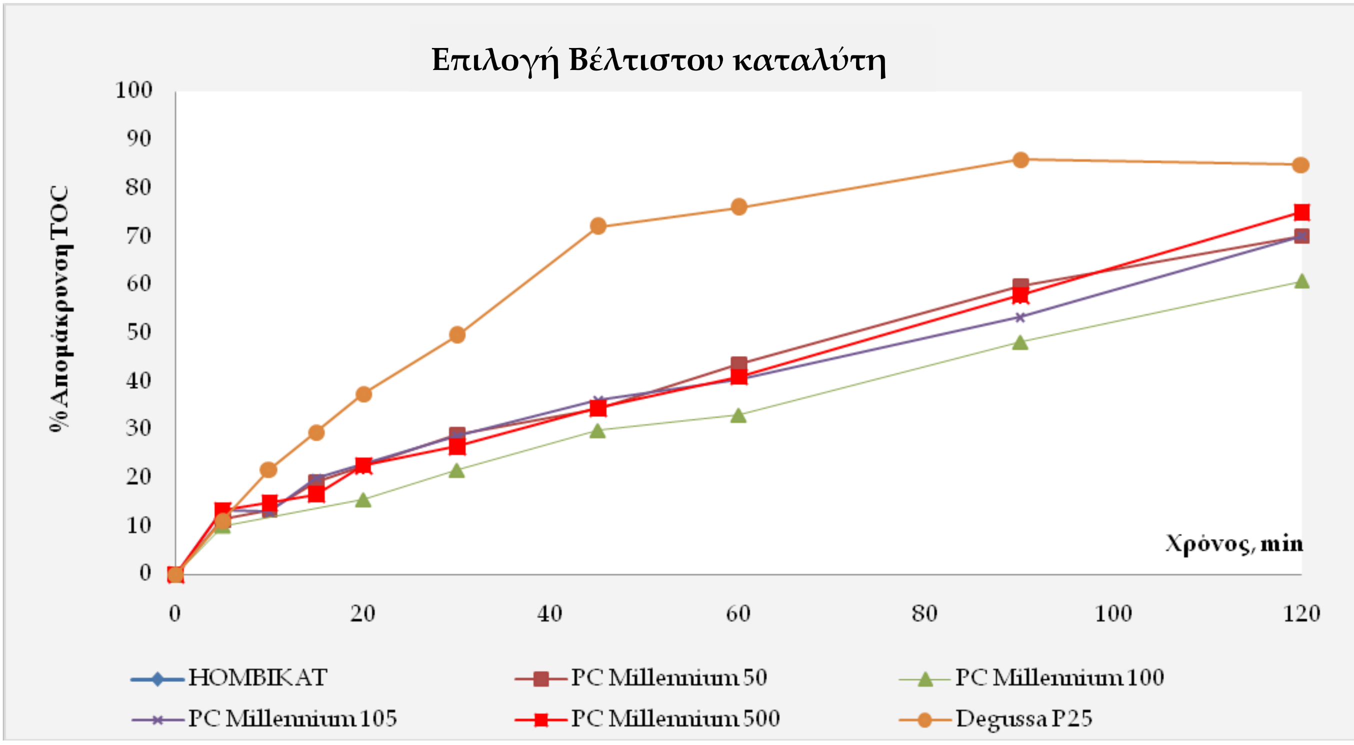
Διάγραμμα 4 Μήκος κύματος εκπομπής της λάμπας UV

5.4 Επιλογή βέλτιστου καταλύτη

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στην πρώτη σειρά πειραμάτων ήταν οι Hombikat, PC Millennium 50, 100, 105 και 500, καθώς και ο Degussa P25 (Πίνακας 9). Η συγκέντρωση καταλύτη στα πειράματα αυτά ήταν στα 250mg/L ενώ η συγκέντρωση του σουλφαμεθοξαζόλιουστα 10mg/L.



Διάγραμμα 5 Επιλογή Βέλτιστου Καταλύτη (% Απομάκρυνση TOC vs Χρόνος)



Διάγραμμα 6 Επιλογή βέλτιστου καταλύτη (% Απομάκρυνση TOC vs Χρόνος)

Η τυπική απόκλιση ήταν στις μετρήσεις της HPLC 1.8-7.2 για τον HOMBIKAT, 0.59-4.7 για PC 50, 0.42-2.69 για PC 100, 0.11- 3.26 για PC 105, 0.19-0.91 για PC 500 και για 0.8-6.2 Degussa και για την μέτρηση του TOC, 2.42- 7.5 για PC 50, 0.1-4.49 για PC 100, 0.57- 7.23 για PC 105, 0.31-3.69 για PC 500.

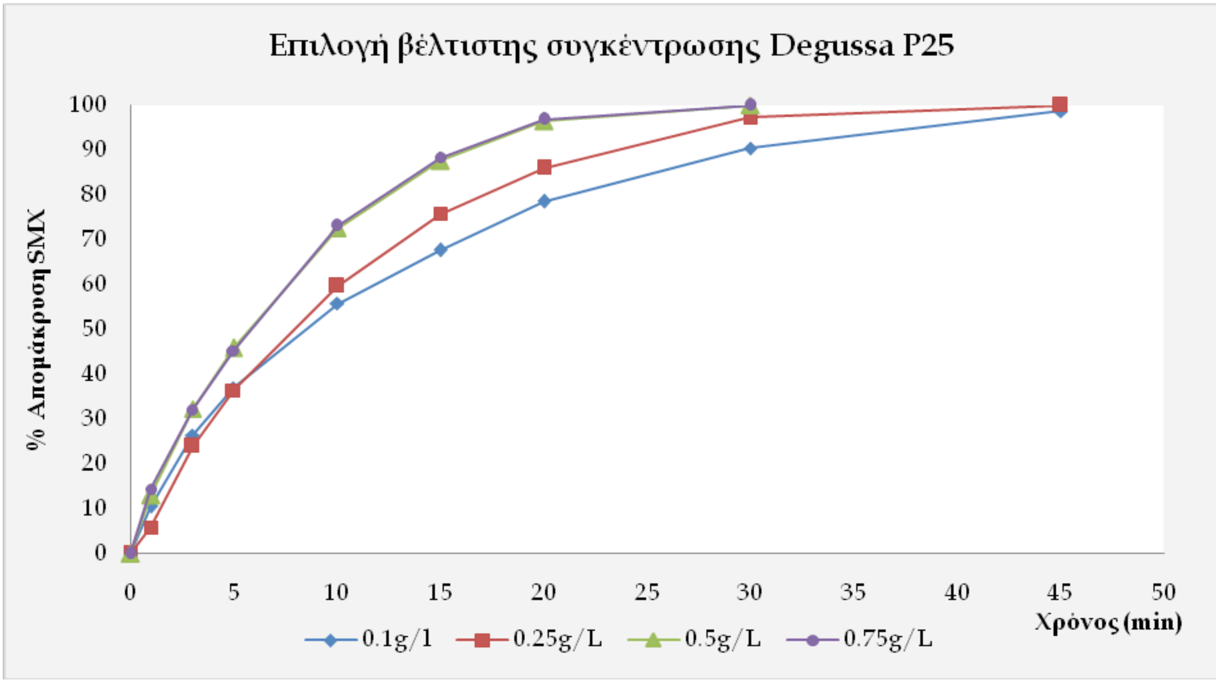
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της HPLC, όσον αφορά την διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας, ο Degussa φαίνεται να υπερτερεί μακράν σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται να επιτυγχάνεται πλήρης αποδόμηση του SMX σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (45min φωτοκατάλυσης) ενώ ακολουθούν οι PC 50 και 500 με ποσοστά αποδόμησης 99,49 και 97,53% αντίστοιχα, στα 120min επεξεργασίας και ο PC 105 με ποσοστό στα 95,31% και τελευταίοι οι HOMBIKAT και PC 100 με ποσοστό αποδόμησης ~91%.

Στην περίπτωση του ολικού οργανικού άνθρακα, τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται λίγο. Δεν υπάρχει πλήρης ανοργανοποίηση, και το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης TOC φαίνεται πάλι να το παρουσιάζει ο Degussa P25 με ποσοστό 85% ενώ οι υπόλοιποι καταλύτες παρουσιάζουν την ίδια σχεδόν «απόδοση» όσον αφορά το TOC με ποσοστά απομάκρυνσης να κυμαίνονται στα 61-75%. Συγκεκριμένα οι καταλύτες PC 100 και ο HOMBIKAT έχουν τα μικρότερα ποσοστά απομάκρυνσης. Επομένως ο βέλτιστος καταλύτης, τόσο στην διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας όσο και στην μείωση του TOC είναι ο Degussa P25, και αυτός θα χρησιμοποιηθεί στα επόμενα πειράματα. Υπάρχουν αρκετές θεωρίες που εξηγούν την αποτελεσματικότητα του Degussa P25 έναντι των άλλων φωτοκαταλυτών. Μερικοί μελετητές την αποδίδουν στην αργή διαδικασία επανασύνδεσης e^-/h^+ που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του Degussa P25 σε αντίθεση με τους άλλους καταλύτες. Μία άλλη άποψη έχει να κάνει με την δομή που παρουσιάζει ο Degussa P25, η οποία είναι μίγμα ανατάσης και ρουτίλιου, κάνοντας την δραστικότητα του καταλύτη μεγαλύτερη από εκείνη των καθαρών κρυσταλλικών μορφών (Abellan et al., 2009).

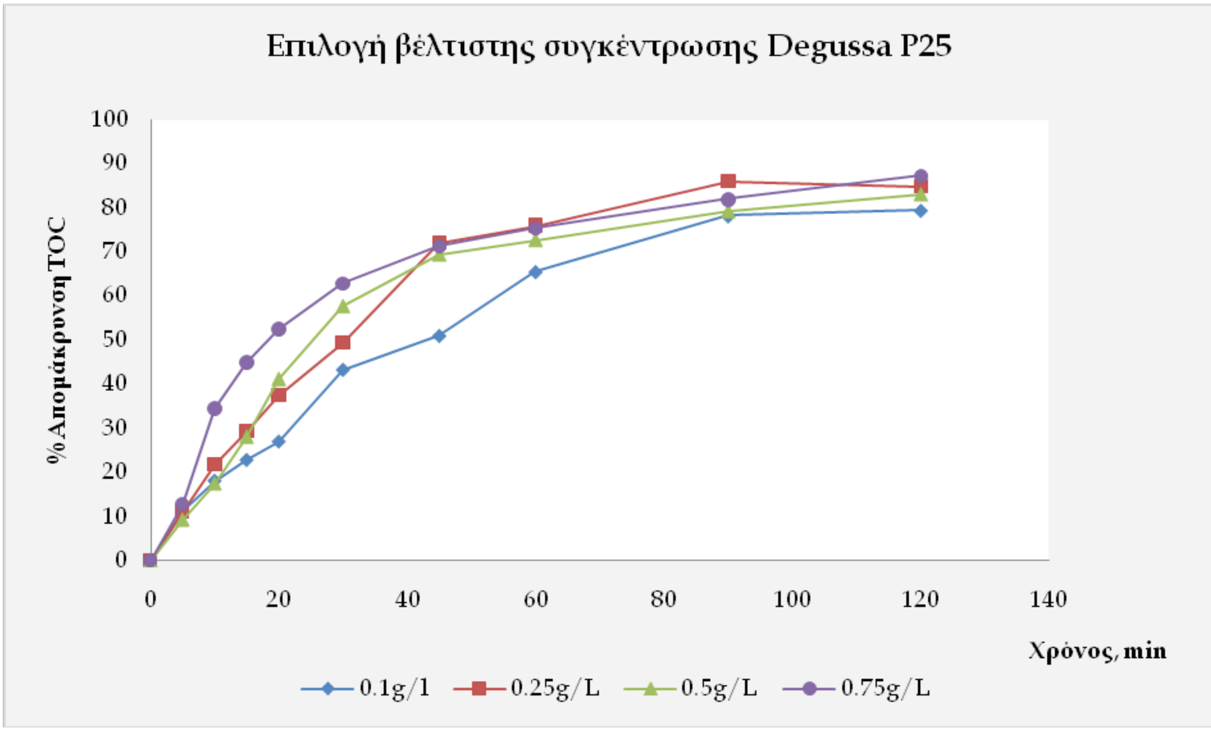
Στο σημείο αυτό άξιο αναφοράς είναι ότι κατά την διάρκεια μέτρησης στην HPLC, προέκυψαν χρωματογραφήματα τα οποία παρουσιαζόταν αλλαγή των παραγόμενων παραπροϊόντων με την αλλαγή του καταλύτη (περίπτωση Degussa P25 και HOMBIKAT).

5.5 Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης καταλύτη (Degussa P25)

Στην ομάδα αυτή πειραμάτων, και εφόσον επιλέχθηκε ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης – Degussa P25- σκοπός ήταν να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση που θα οδηγούσε στην αποτελεσματική απομάκρυνση του TOC και την αποδόμηση του SMX σε όσο το δυνατόν χαμηλότερη συγκέντρωση καταλύτη. Στα πειράματα αυτά, οι συγκεντρώσεις του καταλύτη ήταν στα 0.1, 0.25, 0.5
και 0.75 g/L ενώ η συγκέντρωση της SMX 10mg/L. Η τυπική απόκλιση των πειραμάτων ήταν 0.03-3.18, 0.8-6.2, 1.4-5.8 και 0.72-7.6 για τις συγκεντρώσεις 0.1, 0.25, 0.5 και 0.75g/L Degussa P25 αντίστοιχα (για τις μετρήσεις στην HPLC) ενώ για την μέτρηση του TOC ήταν 1.17-10.5, 0.24-5.78, και 1.28-5.18 για τις συγκεντρώσεις 0.1, 0.5 και 0.75g/L αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7 Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης Degussa P25 (% Απομάκρυνστο SMX vs Χρόνος)

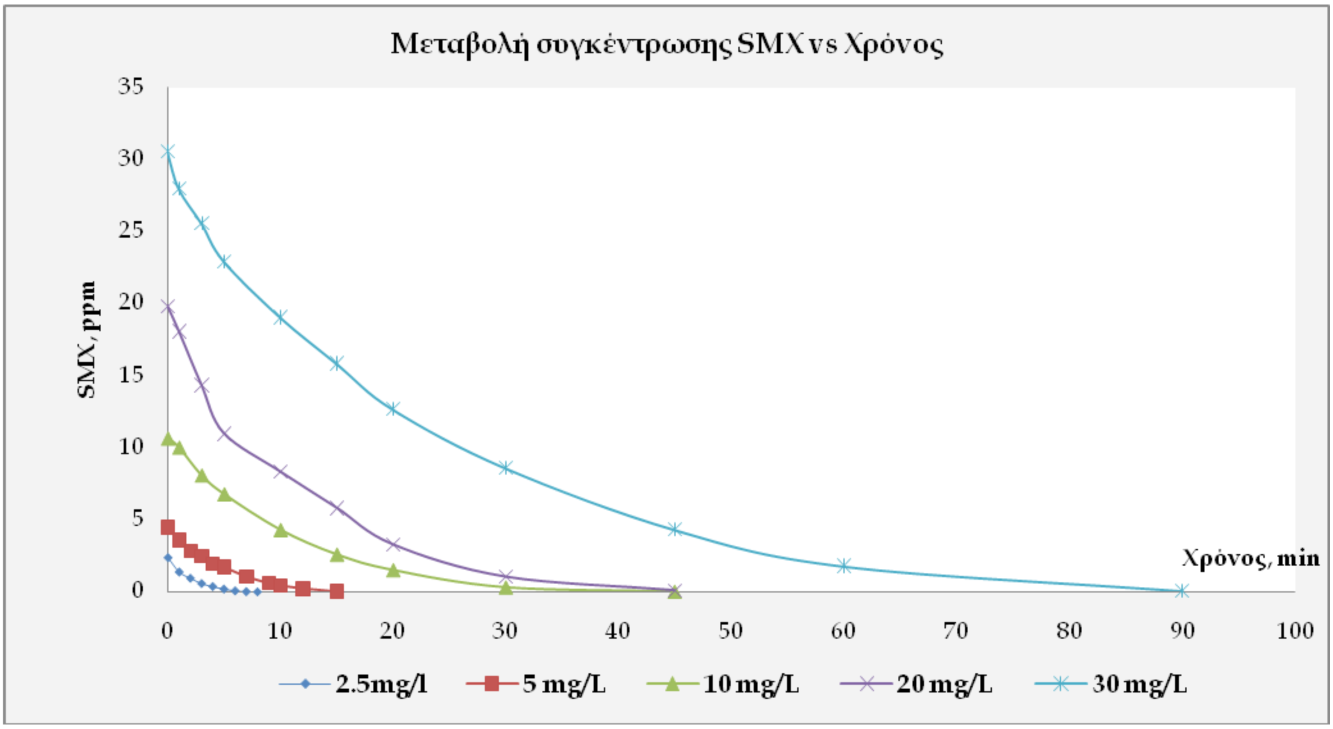


Διάγραμμα 8 Επιλογή βέλτιστης συγκέντρωσης του Degussa P25 (% Απομάκρυνση TOC vs Χρόνος)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 7, όσον αφορά την απομάκρυνση του SMX, ο Degussa έχει την ίδια απόδοση τόσο σε συγκέντρωση 0.5 όσο και 0.75g/L. Το αποτέλεσμα αυτό αιτιολογείται από το γεγονός ότι η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη πάνω από κάποια τιμή, δεν βελτιώνει την φωτοκαταλυτική διαδικασία, εξαιτίας του φαινομένου σκίασης, δηλαδή την «αδυναμία» ικανοποιητικής ακτινοβόλησης του διαλύματος εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης του καταλύτη. Στην περίπτωση του TOC (διάγραμμα 8) οι τρεις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια απόδοση (84, 83 και 87% απομάκρυνση TOC). Επομένως –και λαμβάνοντας υπόψιν κυρίως τα αποτελέσματα από την αποικοδόμηση της φαρμακευτικής ουσίας- η βέλτιστη συγκέντρωση που επιλέγεται με βάση τα παραπάνω είναι αυτή των 0.5g/L και με βάση αυτήν, πραγματοποιήθηκαν τα υπόλοιπα πειράματα.

5.6 Επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης του SMX

Στην ομάδα αυτή πειραμάτων μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο επιδρά η μεταβολή της συγκέντρωσης της φαρμακευτικής ουσίας στην φωτοκαταλυτική διαδιακασία. Οι συγκεντρώσεις στις οποίες χρησιμοποιήθηκε το SMX ήταν αυτές των 2.5, 5, 10, 20 και 30mg/L ενώ η συγκέντρωση του Degussa στα 0.5g/L. Επίσης πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα με συγκέντρωση του σουλφαμεθοξαζόλιου στα 250 ppb αλλά η αποδόμηση της ήταν αδύνατο να μελετηθεί αφού στο πρώτο τρίλεπτο της διαδικασίας ήταν ανεύφικτη η ανίχνευση της ουσίας από την HPLC.



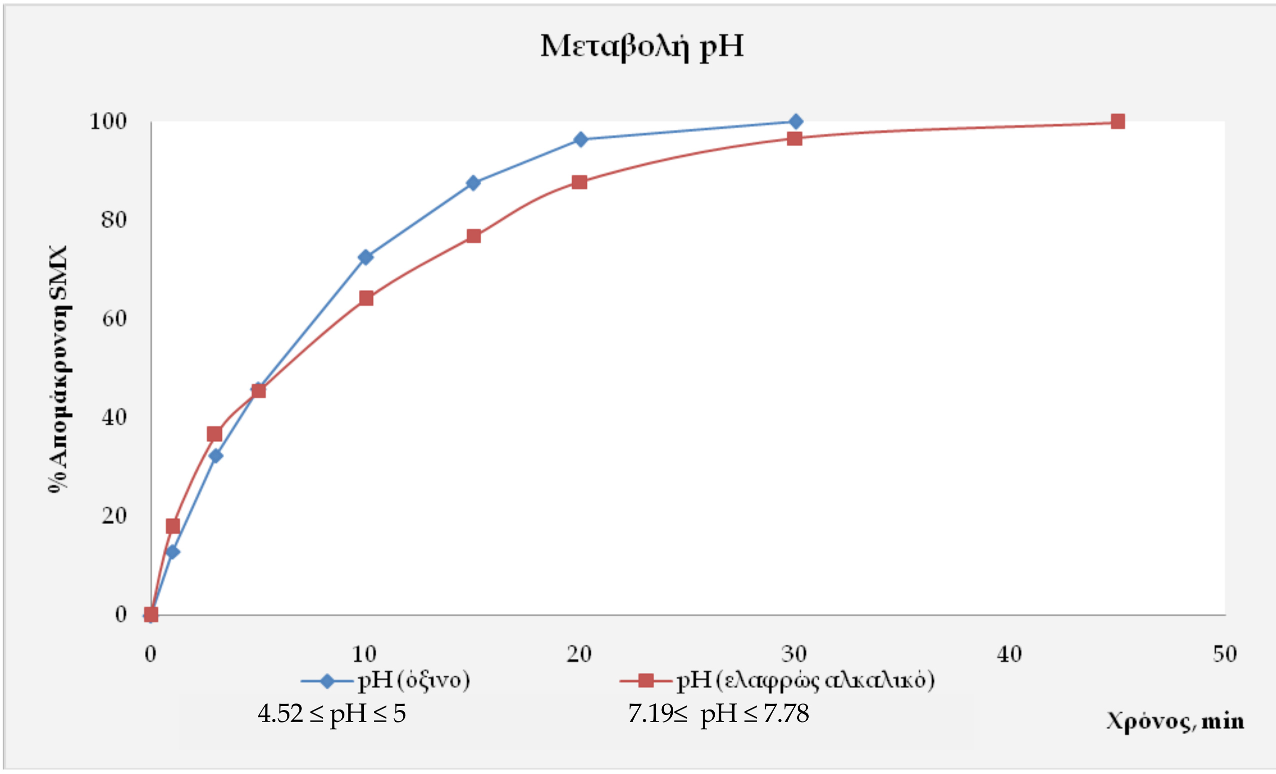
Διάγραμμα 9 Απεικόνιση της αποδόμησης του SMX, συναρτήσει του χρόνου

Η τυπική απόκλιση ήταν 0-0.066 για συγκέντρωση 2.5mg/L, 0.02-0.46 στα 5mg/L, 0.04-0.53 στα 10mg/L, 0-2.02 στα 20mg/L και 0-0.86 στα 30mg/L.

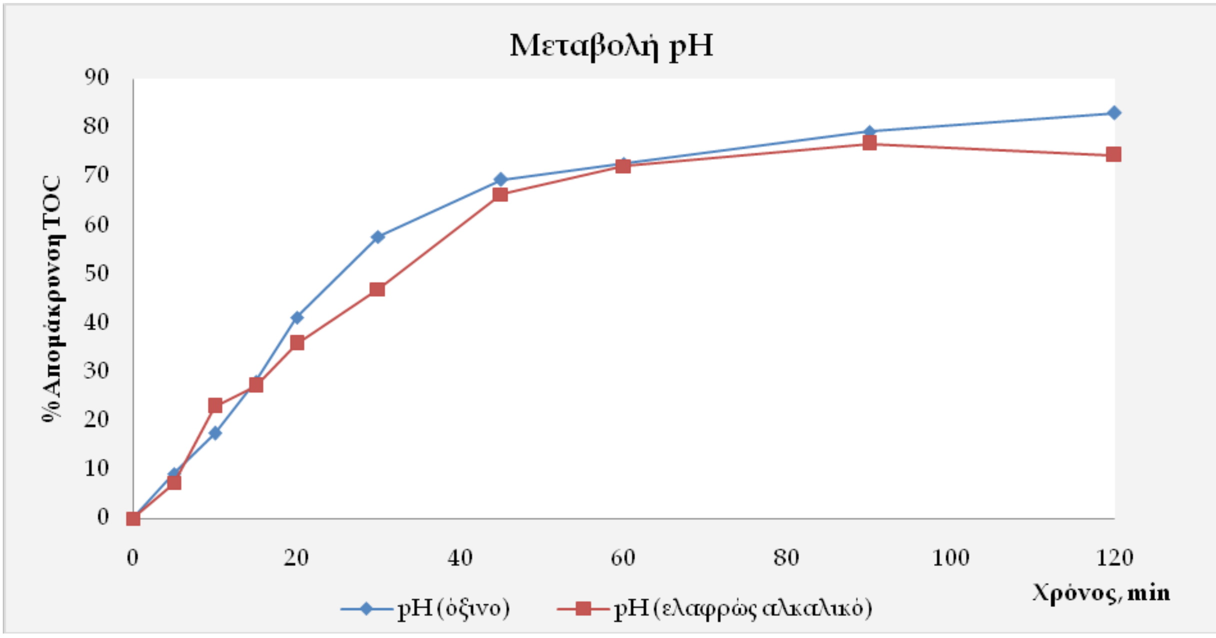
Όπως φαίνεται στι διάγραμμα 9, η συγκέντρωση του σουλφαμεθοξαζόλιου επηρεάζει τον χρόνο που απαιτείται για την διάσπασή του. Πιο συγκεκριμένα η μείωση του SMX φαίνεται να επιταχύνει την φωτοκαταλυτική διάσπαση του (δηλ. σε συγκέντρωση 2.5mg/L η αποδόμηση της ουσίας πραγματοποιείται σε μόλις 8 λεπτά σε αντίθεση με την μέγιστη συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε, τα 30mg/L, όπου η διαδικασία σχεδόν ολοκληρώνεται σε 90 λεπτά.

5.7 Επίδραση της μεταβολής του pH

Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση του pH στην φωτοκατάλυση. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε μεταβολή του pH σε ελαφρώς αλκαλικό (~7.5) με προσθήκη NaOH, δηλαδή σε pH που παρουσιάζει συχνά τόσο το φυσικό νερό όσο και το νερό από εκροές εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού. Η τυπική απόκλιση στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο φυσικό pH του διαλύματος ήταν 1.4-5.8 ενώ σε pH ελαφρώς αλκαλικό ήταν 0.16-11.9 για την απομάκρυνση του SMX ενώ για την μέτρηση του TOC ήταν 0.24-5.78 για όξινο pH και 0.59-12.6.



Διάγραμμα 10 Απεικόνιση της επίδρασης του pH στην διάσπαση του SMX



Διάγραμμα 11 Απεικόνιση της επίδρασης του pH στην μείωση του TOC

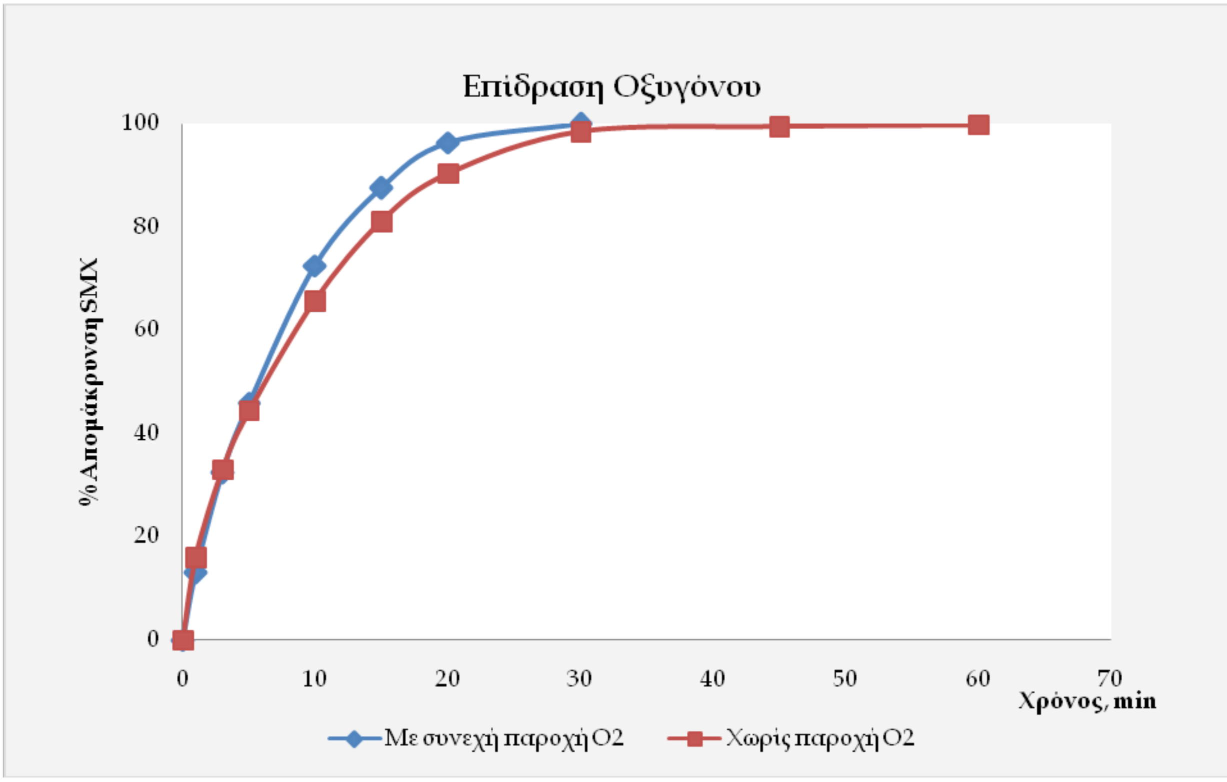
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 10, η μεταβολή του pH όσον αφορά την διάσπαση της ουσίας δεν επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό. Συγκεκριμένα επιβραδύνεται λίγο η διαδικασία με σχεδόν πλήρη απομάκρυνση της φαρμακευτικής ουσίας (~99,88% απομάκρυνση σε 120 λεπτά).

Επίσης στην περίπτωση του ολικού οργανικού άνθρακα, φαίνεται η αλλαγή του pH να έχει την ίδια μικρή επίδραση (74% απομάκρυνση TOC).

5.8 Επίδραση του O_2 στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, το οξυγόνο είναι μία σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την φωτοκατάλυση, αφού η παρουσία του, παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια. Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση της διαβίβασης οξυγόνου στην διάσπαση του SMX. Η τυπική απόκλιση ήταν 1.4-5.8 (συνεχής διοχέτευση οξυγόνου) και 0.19-3.6 χωρίς παροχή οξυγόνου).

Όπως αναμένεται, η διάσπαση της ουσίας επιβραδύνεται όταν δεν υπάρχει παροχή οξυγόνου, παρόλα αυτά όμως επιτυγχάνεται η σχεδόν πλήρης απομάκρυνση της (~99,8%) σε 60 λεπτά φωτοκατάλυσης.



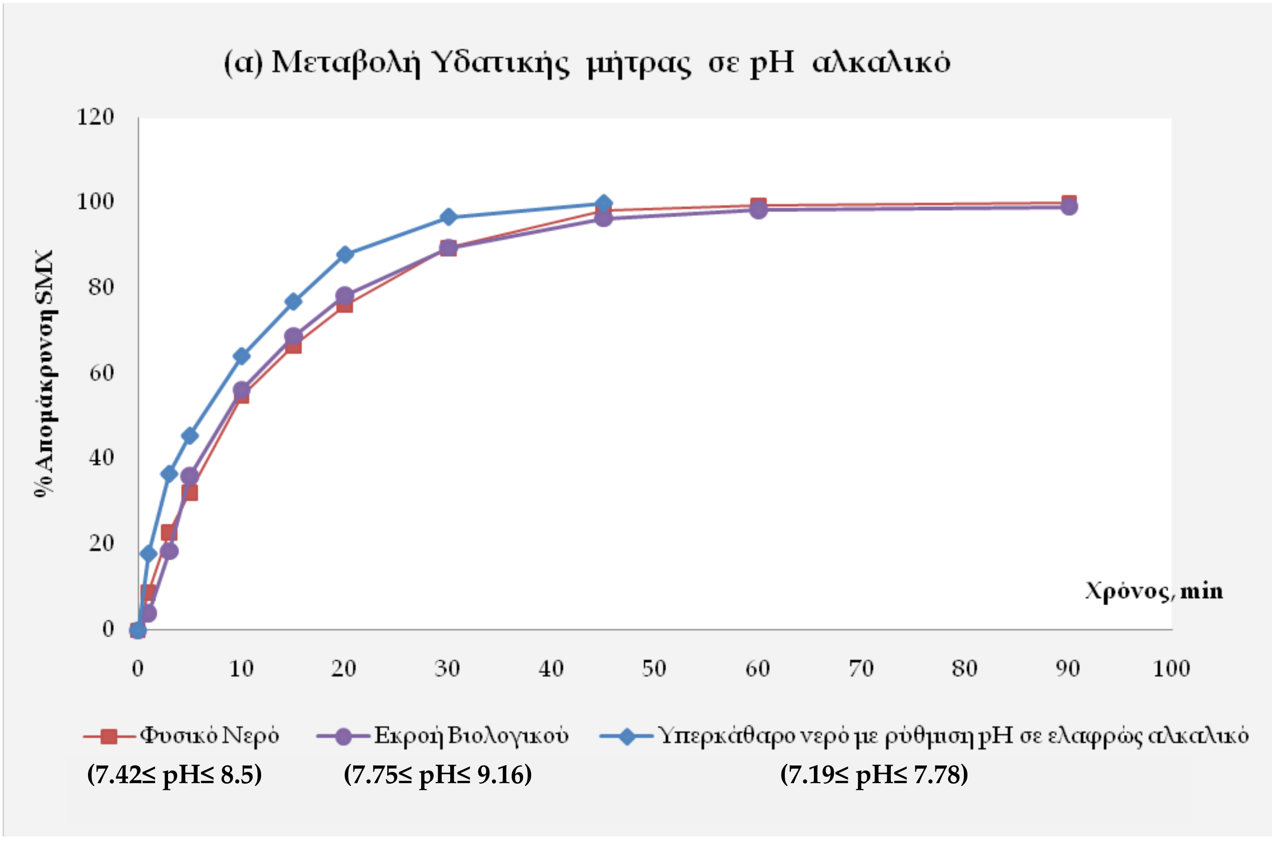
Διάγραμμα 12 Απεικόνιση της επίδρασης της απουσίας O_2 στην απομάκρυνση του SMX

5.9 Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας

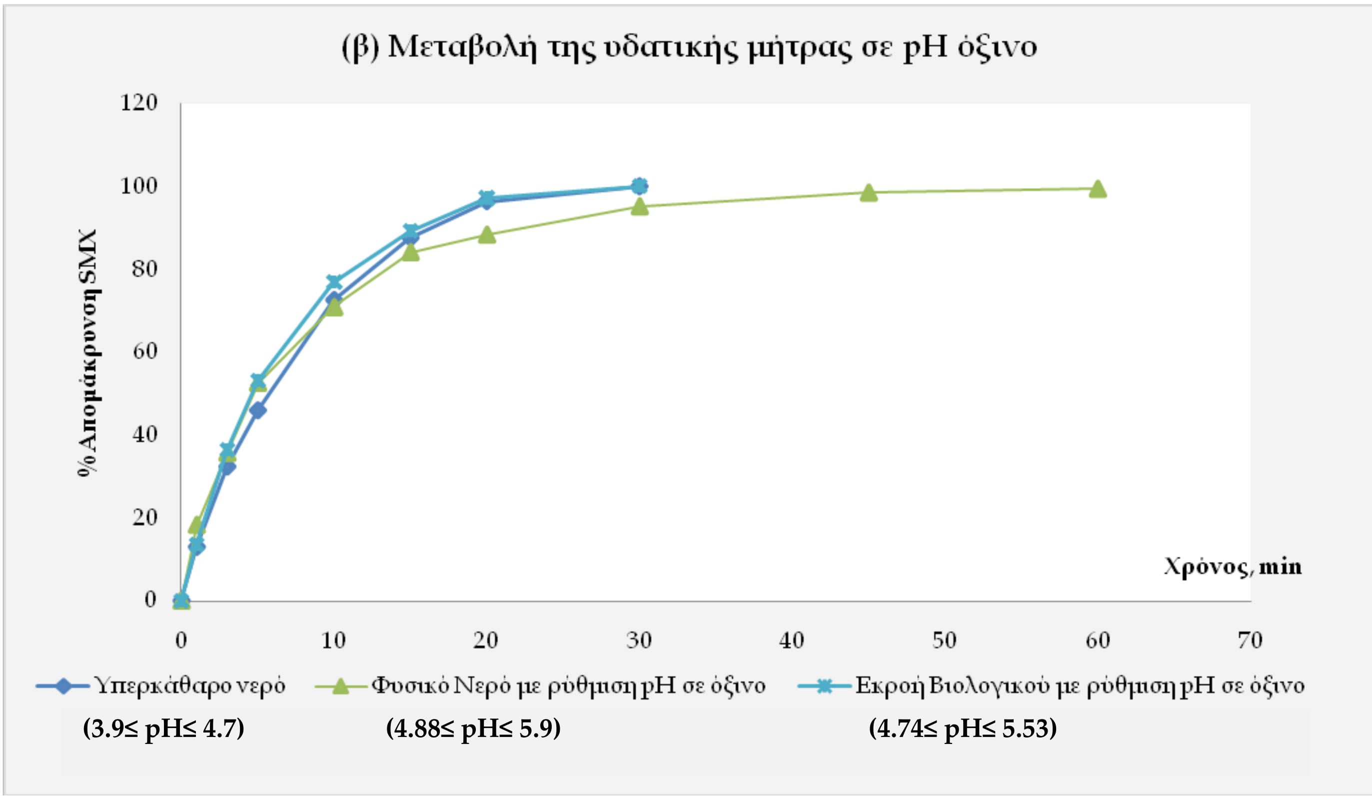
Στα πειράματα που ακολουθούν, το υπερκάθαρο νερό αντικαταστάθηκε από φυσικό υπόγειο νερό, καθώς και από νερό προερχόμενο από την δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα στα οποία έγινε αλλαγή του pH τους σε όξινο.

Ο λόγος πραγματοποίησης των πειραμάτων αυτών είναι να εξεταστεί κατά πόσο η αλλαγή της υδατικής μήτρας επιδρά στην διαδικασία, δηλαδή κατά πόσο η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την αποδόμηση της φαρμακευτικής ουσίας. Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωστο SMX στα 10mg/L και συγκέντρωση καταλύτη στα 500mg/L έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Η τυπική απόκλιση ήταν 1,4-5.8 για το υπερκάθαρο νερό, 0.03-4.23 για την εκροή, 0.35-11.5 για το φυσικό νερό, 0.4-3.65 για το φυσικό με ρύθμιση pH.

Η ρύθμιση του pH σε ελαφρώς αλκαλικό ($7.19 \leq pH \leq 7.78$) αιτιολογείται από το γεγονός ότι τόσο τα φυσικά ύδατα όσο και το νερό από τις εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού παρουσιάζουν pH κοντά σε αυτές τις τιμές.



Διάγραμμα 13 Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση του SMX (α) σε pH αλκαλικό



Διάγραμμα 14 Επίδραση της μεταβολής της υδατικής μήτρας στην απομάκρυνση του SMX (β) σε pH όξινο

Στο διάγραμμα 13 παρατηρείται ότι η διαδικασία της φωτοκατάλυσης έχει επιβραδυνθεί, κυρίως στην περίπτωση του νερού εκροής, παρόλα αυτά όμως τα ποσοστά αποδόμησης είναι υψηλά (99,79% αποδόμηστο SMX σε νερό εκροής σε 120 λεπτά και 99,5% σε φυσικό νερό σε 60 λεπτά).

Στην περίπτωση μεταβολής του pH σε όξινο, παρατηρείται ότι στην μεν περίπτωση του φυσικού νερού ενώ οι τιμές απομάκρυνσης στους ενδιάμεσους χρόνους είναι εμφανώς βελτιωμένες, το τελικό αποτέλεσμα είναι το ίδιο (δηλ. πλήρης απομάκρυνση του SMX σε χρόνο 90 λεπτών), στην περίπτωση του νερού της εκροής η αλλαγή αυτή ευνοεί σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία, φέρνοντας την στα ίδια επίπεδα με εκείνα του υπερκάθαρου νερού (πλήρης αποδόμηση σε 30 λεπτά φωτοκατάλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

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

(1) Το ποσοστό προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη είναι της τάξης του 4-5% και η διαδικασία προσρόφησης ολοκληρώνεται περίπου σε 20-30 λεπτά ενώ επηρεάζεται σε μικρό βαθμό από την συγκέντρωσης του SMX και την μεταβολή του pH.

(2) Το σουλφαμεθοξαζόλιοδεν φωτοδιασπάται. Η φωτόλυση με UV ακτινοβολία και παρουσία O_2 οδηγεί σε ποσοστό απομάκρυνσης του SMX μόνο 24% σε δύο ώρες -φωτο-οξείδωση-), το οποίο μειώνεται ακόμα περισσότερο όταν από την διαδικασία απουσιάζει το O_2 (ποσοστό απομάκρυνσης του SMX ~10,4%).

(3) Ο καταλληλότερος καταλύτης ανάμεσα στους εμπορικά διαθέσιμους (Hombikat, PC Millennium 50, 100, 105 & 500) που χρησιμοποιήθηκαν στην διάρκεια των πειραμάτων ήταν ο Degussa P25, τόσο ως προς την διάσπαση του σουλφαμεθοξαζόλιου, επιτυγχάνοντας πλήρη αποδόμηση της σε χρόνο 45 λεπτών, όσο και στην ανοργανοποίηση (TOC) σε ποσοστό 84,82% σε διάστημα δύο ωρών.

(4) Η βέλτιστη συγκέντρωση στην οποία ο Degussa P25 παρουσιάζει την μέγιστη απόδοση, συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις καταλύτη που χρησιμοποίηθηκαν (0.1, 0.25, 0.5 και 0.75g/L) στα πειράματα, είναι 0.5g/L , με ποσοστό απομάκρυνσης του SMX 100% στα 30 λεπτά και ποσοστό απομάκρυνσης του TOC 83% σε χρόνο δύο ωρών.

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

- *Συγκέντρωση της ουσίας*: η συγκέντρωση της ουσίας επηρεάζει τον χρόνο περάτωσης της διαδικασίας, δηλαδή η συνεχής μείωση του SMX φαίνεται να επιταχύνει την φωτοκατάλυση (πλήρης αποδόμηση για συγκέντρωση 2.5mg/L σε 8 λεπτά σε αντίθεση με την μέγιστη συγκέντρωση των 30mg/L για την αποδόμηση των οποίων χρειάζεται διάστημα 90 λεπτών.

- *Μεταβολή pH*: Η μεταβολή του pH σε ελαφρώς αλκαλικό, έδειξε ότι η απομάκρυνση του SMX, επιβραδύνεται σε μικρό βαθμό (δηλ. πλήρης αποδόμηση του SMX σε χρόνο 60 λεπτών ενώ στο φυσικό pH του διαλύματος (όξινο) η αποδόμηση της πραγματοποιείται σε 30 λεπτά), δηλαδή επι της ουσίας να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από την μεταβολή αυτή. Αντιθέτως στην περίπτωση του TOC, το pH επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την ανοργανοποίηση, παρουσιάζοντας μία πτώση περίπου δέκα ποσοστιαίων μονάδων (~74% απομάκρυνση TOC).
- *Παρουσία O_2*: Η διάσπαση της ουσίας επιβραδύνεται όταν δεν υπάρχει παροχή οξυγόνου, παρόλα αυτά όμως επιτυγχάνεται η σχεδόν πλήρης απομάκρυνση της σε ποσοστό 99,86% σε 60 λεπτά φωτοκατάλυσης.
- *Μεταβολή υδατικής μήτρας*: Η μεταβολή της υδατικής μήτρας, (φυσικό νερό και νερό δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού) και κατ΄επέκταση η παρουσία ιόντων, φαίνεται να επιβραδύνει την διάσπαση της ουσίας και να τριπλασιάζει και τετραπλασιάζει τον χρόνο που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση της (φυσικό νερό και εκροή βιολογικού αντιστοίχως). Στην περίπτωση του νερού που προέρχεται από την εκροή του βιολογικού για δύο ώρες φωτοκατάλυσης,το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 99,79% ενώ στην περίπτωση του φυσικού νερού, η ουσία αποδομείται πλήρως σε χρόνο 90 λεπτών. Η μεταβολή του pH σε όξινο (στις συγκεκριμένες υδατικές μήτρες), στην περίπτωση του φυσικού νερού δεν επηρεάζει το τελικό αποτέλεσμα (δηλ. πλήρης απομάκρυνση του SMX σε χρόνο 90 λεπτών), ενώ στην περίπτωση του νερού της εκροής η αλλαγή αυτή ευνοεί σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία, φέρνοντας την στα ίδια επίπεδα με εκείνα του υπερκάθαρου νερού (πλήρης αποδόμηση σε 30 λεπτά φωτοκατάλυσης).

Οι προτάσεις που προκύπτουν από τα παραπάνω και που θα βοηθούσαν στην πλήρη μελέτη της αποδόμησης του σουλφαμεθοξαζόλιου είναι οι ακόλουθες:

- Εφαρμογή φωτοκατάλυσης του SMX με προσομοίωση της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και σε πιλοτικές εγκαταστάσεις.
- Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των παραγόμενων παραπροϊόντων που παράγονται κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης

- Μελέτη της βιοαποδόμησης του SMX και των παραγόμενων παραπροϊόντων
- Μελέτη της τοξικότητας των παραπροϊόντων
- Εφαρμογή ενός ικανοποιητικού μοντέλου κινητικής που να περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό την αποδόμηση του σουλφαμεθοξαζόλιου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abellan MN, Bayarri B., Gimenez J., Costa J., Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO_2, Applied Catalysis B: Environmental 74 (2007) 233-241

Abellan MN, Dillert R., Gimenez J., Bahnemann D., Evaluation of two types of TiO_2-based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension, Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202 (2009) 164-171

Abellan MN, Gimenez J., Esplugas , Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim, Catalysis Today 144 (2009) 131-136

Alexy, Sommer A., Lange, Kummerer, Local use of antibiotics and their input and fate in a small sewage treatment plant-significance of balancing and analysis on a local scale vs. nationwide scale, Acta Hydrochemical Hydrobiology 34 (2006) 587-592

Baran W., Sochacka J., Wardas W., Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradationin aqueous solutions, Chemosphere 65 (2006) 1295-1299

Beltran , Aguinaco, Garcia-Araya, Oropesa, Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water, Water Research 42 (2008) 3799-3808

Calamari D., Zuccato E., Castiglioni S., Bagnati R., Fanelli R., Strategic of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in Nothern Italy, Environmental Science Technology 37 (2003) 1241-1248

Chamberlain E. & Adams C., Oxidation of sulfonamides, macrolides and carbadox with free chlorine and monochloramine, Water Research 40 (2006) 2517-2526

Christian, T, Schneider, R.J., Farber, H.A., Skutlarek, D., Meyer, M.T., Goldbach, H.E., Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters, Acta Hydrochemical Hydrobiology 31 (2003) 36–44

Dantas RF, Contreras S., Sans C., Esplugas S., Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, Hazard Mater 150 (2008) 790-794

Daughton C.G, Ternes T. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, Environ. Health Persp., 107 (1999) 907-938

Esplugas, Bila, Krause, Dezotti, Review article: Ozonation and advanced technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 631-642

Farber, H., Antibiotics in the hospital sewage, Hyg. Med. 27 (2002) 35

Giger, W., Alder, A.C., Golet, E.M., Kohler, H.P.E., McArdell, C.S., Molnar, E., Siegrist, H., Suter, M.J.F., Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. Chimia 57(2003a) 485–491

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 (2004) 501-551

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

Guil, Petrovic, Radjenovic, Fernandez-Alba et al., Chapter 4.2 : Removal of pharmaceuticals by advanced treatment technologies, Comprehensive Analytical Chemistry 50 (2007)

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

Hu L., Flanders PM, Miller PL, Strathmann TJ, Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO_2 photocatalysis, Water Research 41 (2007) 2612-2626

Huber MM, Canonica S., Park GY von Gunten U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, Environmental Science Technology 37 (2003) 1016-1024

Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., Review article: Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, Environment International 35 (2009) 402-417

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. Environmental Science Technology 36 (2002) 1202–1211

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

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

Mills A., Stephen Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35

Parsons S., Mills A., Lee S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, 2004

Poulios I., Kositzi M., Fouras A., Photocatalytic Decomposition of triclopyr over aqueous susrensious of TiO_2, Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 115 (1998) 175

Sacher, F., Gabriel, S., Metzinger, M., Stretz, A., Wenz, M., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn, I., Active pharmaceutical ingredients in ground water – the results of a monitoring program in Baden-Wórttemberg (Germany). Vom Wasser 99 (2002) 183–196.

Tchobanoglous G., Burton FL, Stensel HD, Μηχανική Υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, Metcalf & Eddy (Β'τόμος), 2006

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

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

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

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

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΜΕΡΟΣ Α' - Πειράματα φωτοκατάλυσης σε μήτρα υπερκάθαρου νερού

Α. Πίνακες πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, 10mg/L με την χρήση έξι εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών TiO_2, σε συγκέντρωσης 0.25g/L, σε υπερκάθαρο νερό

(i) Καταλύτης : PC Millennium 50, 0.25g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX),10mg/L , **4.76 ≤ pH ≤ 5.26**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	10,591		9,888		
0	10,862	**0,0**	10,456	**0,00**	**0,00**
5	8,029	**26,1**	7,034	**32,73**	**29,41**
10	6,564	**39,6**	6,553	**37,33**	**38,45**
15	5,802	**46,6**	5,948	**43,11**	**44,85**
20	5,589	**48,5**	5,564	**46,78**	**47,67**
30	4,030	**62,9**	4,002	**61,73**	**62,31**
45	2,930	**73,0**	2,628	**74,87**	**73,95**
60	1,843	**83,0**	1,895	**81,88**	**82,45**
90	0,440	**96,0**	0,510	**95,13**	**95,54**
120	0	**100**	0,106	**98,98**	**99,49**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	5,78		5,3		
0	5,89	**0**	5,65	**0**	**0**
5	5,06	**13,99**	5,16	**8,67**	**11,33**
10	4,97	**15,61**	5,02	**11,23**	**13,42**
15	4,63	**21,34**	4,69	**17,06**	**19,2**
20	4,77	**18,93**	4,83	**14,49**	**16,71**
30	3,92	**33,36**	4,26	**24,67**	**29,01**
45	3,6	**38,89**	3,97	**29,80**	**34,35**
60	3,01	**48,93**	3,49	**38,30**	**43,62**
90	2,16	**63,31**	2,49	**56,03**	**59,67**
120	1,65	**71,91**	1,78	**68,48**	**70,19**

(ii) Καταλύτης : PC Millennium 100, 0.25g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **4.5 ≤ pH ≤ 5.4**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	10,749		10,317		
0	10,549	**0**	10,407	**0**	**0**
5	8,847	**16,14**	8,966	**13,85**	**14,99**
10	8,147	**22,77**	8,101	**22,16**	**22,47**
15	7,438	**29,49**	6,941	**33,30**	**31,39**
20	6,894	**34,65**	6,533	**37,22**	**35,93**

30	5,793	**45,08**	5,814	**44,13**	**44,61**
45	4,314	**59,11**	4,557	**56,22**	**57,66**
60	3,709	**64,84**	3,406	**67,28**	**66,06**
90	1,822	**82,73**	1,921	**81,54**	**82,13**
120	0,852	**91,92**	0,903	**91,32**	**91,62**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	5,33		5,41		
0	5,35	**0**	5,3	**0**	**0**
5	4,77	**10,93**	4,82	**9,10**	**10,02**
10	4,93	**7,92**	4,71	**11,14**	**9,53**
15	4,89	**8,60**	5,01	**5,42**	**7,01**
20	4,63	**13,53**	4,38	**17,37**	**15,45**
30	4,22	**21,12**	4,13	**22,10**	**21,61**
45	3,82	**28,59**	3,65	**31,11**	**29,85**
60	3,76	**29,79**	3,38	**36,14**	**32,97**
90	2,77	**48,16**	2,75	**48,02**	**48,09**
120	2,08	**61,21**	2,1	**60,37**	**60,79**

(iii) Καταλύτης : PC Millennium 105, 0.25g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **4.2 ≤ pH ≤ 5.22**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	10,6		10,87		
0	10,54	**0**	10,91	**0**	**0**
5	8,22	**22,04**	8,31	**23,78**	**22,91**
10	7,19	**31,78**	7,94	**27,24**	**29,51**
15	7,01	**33,48**	7,33	**32,8**	**33,14**
20	6,06	**42,48**	6,59	**39,59**	**41,03**
30	5,28	**49,91**	5,48	**49,75**	**49,83**
45	4,27	**59,47**	4,26	**60,93**	**60,2**
60	3,35	**68,22**	3,08	**71,73**	**69,97**
90	1,81	**82,84**	1,37	**87,45**	**85,15**
120	0,72	**93,13**	0,27	**97,5**	**95,31**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	5,38		5,8		
0	5,43	**0**	5,94	**0**	**0**
5	4,76	**12,38**	5,08	**14,42**	**13,4**
10	4,55	**16,23**	5,36	**9,68**	**12,96**
15	4,41	**18,89**	4,68	**21,21**	**20,05**
20	4,72	**13,18**	4,55	**23,41**	**18,29**
30	3,95	**27,34**	4,16	**29,95**	**28,64**
45	3,5	**35,62**	3,78	**36,43**	**36,02**
60	3,49	**35,69**	3,25	**45,21**	**40,45**
90	2,79	**48,55**	2,5	**57,96**	**53,25**

120	1,79	**67,02**	1,58	**73,32**	**70,17**

(iv) Καταλύτης : PC Millennium 500, 0.25g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **4.9 ≤ pH ≤ 5.22**

	1ο Πείραμα		Επαναληπτικό Πείραμα		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνση SMX (%)**	**Συγκέντρωση SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνση SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	10,871		10,912		
0	11,310	**0**	10,922	**0**	**0**
5	9,075	**19,76**	8,807	**19,26**	**19,51**
10	7,879	**30,33**	7,734	**29,04**	**29,69**
15	7,047	**37,69**	6,754	**37,96**	**37,83**
20	6,296	**44,33**	6,232	**42,72**	**43,53**
30	5,290	**53,23**	5,211	**52,02**	**52,62**
45	3,901	**65,50**	3,784	**65,02**	**65,26**
60	2,874	**74,58**	2,784	**74,13**	**74,35**
90	1,316	**88,36**	1,157	**88,94**	**88,65**
120	0,330	**97,08**	0,166	**97,97**	**97,53**

	1ο Πείραμα		Επαναληπτικό Πείραμα		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	5,47		6,03		
0	5,92	**0**	6,16	**0**	**0**
5	5,13	**13,40**	5,36	**12,96**	**13,18**
10	4,95	**16,45**	5,35	**13,17**	**14,81**
15	5,02	**15,31**	5,05	**17,92**	**16,61**
20	4,43	**25,19**	4,93	**19,97**	**22,58**
30	4,28	**27,80**	4,6	**25,21**	**26,51**
45	3,86	**34,89**	4,07	**33,96**	**34,42**
60	3,39	**42,76**	3,75	**39,15**	**40,96**
90	2,42	**59,11**	2,68	**56,54**	**57,83**
120	1,4	**76,43**	1,63	**73,60**	**75,02**

(v) Καταλύτης : HOMBIKAT, 0.25g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **4.2 ≤ pH ≤ 5.2**

(επιλογή 1ου και 2ου επαναληπτικού πειράματος)

	1ο πείραμα		*1ο Επαναληπτικό Πείραμα*		*2ο Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνση SMX (%)**
Initial	10,816	-	11,600	-	11,533		-
0	11,300	**0**	11,618	**0**	11,410	**0,00**	0,00
5	9,530	**15,67**	10,247	**11,8**	9,330	**18,23**	16,95
10	8,979	**20,54**	9,279	**20,13**	8,519	**25,34**	22,94
15	8,223	**27,23**	8,857	**23,77**	7,589	**33,49**	30,36
20	7,441	**34,15**	8,297	**28,59**	6,846	**40,00**	37,08
30	6,350	**43,81**	7,370	**36,57**	5,877	**48,49**	46,15
45	5,349	**52,66**	6,701	**42,33**	4,570	**59,95**	56,30
60	4,144	**63,32**	6,156	**47,02**	3,455	**69,72**	66,52
90	2,650	**76,55**	4,670	**59,80**	1,506	**86,80**	81,67
120	1,399	**87,62**	3,597	**69,04**	0,435	**96,19**	91,90

	1ο Πείραμα		*1ο Επαναληπτικό Πείραμα*		*2ο Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	5,403		5,186		5,682		
0	5,706	**0,00**	5,560	**0,00**	6,012	**0,00**	**0,00**
5	5,481	**3,95**	5,101	**8,25**	5,560	**7,53**	**5,74**
10	5,066	**11,22**	4,836	**13,02**	5,288	**12,05**	**11,64**
15	5,302	**7,09**	5,294	**4,78**	5,057	**15,89**	**11,49**
20	5,031	**11,83**	4,839	**12,97**	4,846	**19,39**	**15,61**
30	4,749	**16,77**	4,707	**15,34**	4,914	**18,26**	**17,52**
45	4,451	**22,00**	4,585	**17,53**	4,063	**32,43**	**27,21**
60	4,338	**23,97**	4,168	**25,04**	3,880	**35,46**	**29,72**
90	3,355	**41,21**	3,778	**32,05**	3,608	**39,99**	**40,60**
120	2,744	**51,91**	3,352	**39,71**	1,609	**73,23**	**62,57**

(vi) Καταλύτης : Degussa P25, 0.25g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **4.1 ≤ pH ≤4.6**

	1ο Πείραμα		*2ο Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	10,693		10,542		
0	10,737	**0**	10,542	**0**	**0**
1	9,635	**10,3**	10,387	**1,5**	**5,9**
3	7,813	**27,2**	8,336	**20,9**	**24,1**
5	6,738	**37,2**	6,791	**35,6**	**36,4**
10	4,459	**58,5**	4,121	**60,9**	**46,4**
15	2,664	**75,2**	2,491	**76,4**	**75,8**
20	1,692	**84,2**	1,295	**87,7**	**86,0**
30	0,377	**96,5**	0,219	**97,9**	**97,2**

45	0	**100**	0	**100**	**100**

2ο Πείραμα		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**
Initial	5,750	
0	5,725	0,00
5	5,092	11,06
10	4,480	21,75
15	4,044	29,36
20	3,583	37,41
30	2,894	49,46
45	1,603	72,00
60	1,378	75,93
90	0,804	85,96
120	0,869	84,82

Β. Πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, στα 10mg/L , με χρήση TiO_2, Degussa P25 σε συγκεντρώσεις 0.1, 0.5 και 0.75 g/L, σε υπερκάθαρο νερό

(i) Καταλύτης : Degussa P25, 0.1 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **4.26 ≤ pH ≤ 5.3**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	9,71		10,3		
0	10,22	**0**	10,5	**0**	**0**
1	9,17	**10,23**	9,35	**10,95**	**10,59**
3	7,58	**25,85**	7,64	**27,21**	**26,53**
5	6,47	**36,65**	6,56	**37,54**	**37,1**
10	4,75	**53,55**	4,4	**58,04**	**55,8**
15	3,4	**66,75**	3,3	**68,59**	**67,67**
20	2,19	**78,59**	2,25	**78,54**	**78,57**
30	0,99	**90,27**	1	**90,5**	**90,39**
45	0,12	**98,81**	0,14	**98,7**	**98,76**
60	0	**100**	0	**100**	**100**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	4,98		4,88		
0	5,54	**0,00**	5,16	0,00	**0,00**
5	4,51	**18,61**	4,96	3,74	**11,18**
10	4,24	**23,41**	4,50	12,69	**18,05**
15	4,15	**25,02**	4,10	20,53	**22,77**
20	3,90	**29,64**	3,90	24,30	**26,97**
30	2,94	**46,87**	3,11	39,65	**43,26**

45	2,49	**55,12**	2,74	46,79	**50,95**
60	1,77	**68,10**	1,92	62,84	**65,47**
90	1,05	**81,01**	1,28	75,24	**78,13**
120	1,10	**80,23**	1,11	78,57	**79,40**

(ii) Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **3.9 ≤ pH ≤ 5**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**M.O Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	9,97	-	10,56	-	-
0	9,65	**0**	10,12	**0**	**0**
1	8,11	**15,92**	9,09	**10,09**	**13**
3	6,22	**35,56**	7,16	**29,19**	**32,37**
5	4,82	**50,06**	5,88	**41,84**	**45,95**
10	2,27	**76,52**	3,17	**68,62**	**72,57**
15	1,01	**89,55**	1,46	**85,57**	**87,56**
20	0,25	**97,41**	0,46	**95,43**	**96,42**
30	0	**100**	0	**100**	**100**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**M.O Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	4,6	-	5,22	-	-
0	4,91	**0**	5,01	**0**	**0**
5	4,29	**12,5**	4,71	**5,91**	**9,21**
10	4	**18,57**	4,2	**16,23**	**17,4**
15	3,65	**25,61**	3,48	**30,47**	**28,04**
20	2,79	**43,08**	3,05	**39,17**	**41,12**
30	2,09	**57,47**	2,11	**57,82**	**57,64**
45	1,3	**73,42**	1,74	**65,24**	**69,33**
60	1,43	**70,78**	1,28	**74,51**	**72,64**
90	1,05	**78,69**	1,02	**79,60**	**79,14**
120	0,86	**82,48**	0,83	**83,52**	**83**

(iii) Καταλύτης : Degussa P25, 0.75g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L, **3.78 ≤ pH ≤4.7**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**M.O Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	9,79		9,75		
0	9,45	**0**	9,93	**0**	**0**
1	8,58	**9,12**	7,96	**19,89**	**14,5**
3	6,67	**29,43**	6,47	**34,86**	**32,14**
5	5,4	**42,86**	5,19	**47,74**	**45,3**
10	2,78	**70,62**	2,41	**75,71**	**73,16**
15	1,23	**87,02**	1,03	**89,67**	**88,34**
20	0,35	**96,33**	0,26	**97,34**	**96,83**

30	0	**100**	0	**100**	**100**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	4,22	-	3,49	-	-
0	4,2	**0**	4,78	**0**	**0**
5	3,52	**16,18**	4,34	**9,23**	**12,7**
10	2,6	**38,16**	3,3	**30,83**	**34,5**
15	2,4	**42,82**	2,52	**47,18**	**45**
20	1,89	**55,01**	2,39	**49,96**	**52,48**
30	1,71	**59,38**	1,6	**66,42**	**62,9**
45	1,09	**74,12**	1,5	**68,61**	**71,36**
60	0,99	**76,35**	1,22	**74,54**	**75,44**
90	0,8	**80,98**	0,81	**82,97**	**81,98**
120	0,48	**88,64**	0,67	**85,90**	**87,27**

Γ. Πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, σε συγκεντρώσεις 2.5, 5, 20 & 30mg/L , με χρήση TiO_2, Degussa P25 σε συγκέντρωση 0.5g/L, σε υπερκάθαρο νερό

(i) Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), **2.5mg/L**, **4.1 ≤ pH ≤4.6**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	2,435		2,091		
0	2,283	**0,00**	2,377	**0,00**	**0,00**
1	1,355	**40,64**	1,351	**43,17**	**41,90**
2	0,914	**59,96**	0,946	**60,21**	**60,08**
3	0,542	**76,29**	0,588	**75,26**	**75,77**
4	0,323	**85,84**	0,398	**83,26**	**84,55**
5	0,175	**92,32**	0,203	**91,44**	**91,88**
6	0,066	**97,10**	0,074	**96,91**	**97,00**
7	0,002	**99,93**	0,025	**98,95**	**99,44**
8	0,000	**100,00**	0,000	**100,00**	**100,00**

(ii) Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), **5mg/L**, **4.7 ≤ pH ≤ 6.54**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	4,899		4,599		
0	4,425	**0,00**	4,485	**0,00**	**0,00**
1	3,894	**12,01**	3,249	**27,55**	**19,78**
2	2,842	**35,78**	2,756	**38,56**	**37,17**
3	2,247	**49,22**	2,630	**41,35**	**45,29**
4	1,929	**56,42**	1,897	**57,70**	**57,06**
5	1,578	**64,34**	1,831	**59,18**	**61,76**
7	0,975	**77,96**	1,124	**74,95**	**76,46**
9	0,563	**87,29**	0,616	**86,25**	**86,77**

10	0,403	**90,89**	0,468	**89,57**	**90,23**
12	0,182	**95,89**	0,270	**93,99**	**94,94**
15	0,000	**100,00**	0,028	**99,37**	**99,68**

(iii) Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 20mg/L, **3.85 ≤ pH ≤4.7**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	19,47		20,56		
0	19,98	**0,00**	19,66	**0,00**	**0,00**
1	17,90	**10,43**	18,28	**7,01**	**8,72**
3	15,52	**22,34**	15,67	**20,29**	**21,31**
5	12,43	**37,79**	13,24	**32,64**	**35,22**
10	9,26	**53,65**	9,57	**51,33**	**52,49**
15	6,76	**66,17**	7,42	**62,27**	**64,22**
20	4,62	**76,89**	4,91	**75,04**	**75,96**
30	1,90	**90,50**	1,95	**90,07**	**90,28**
45	0,25	**98,77**	0,18	**99,09**	**98,93**
60	0,00	**100,00**	0,00	**100,00**	**100,00**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης TOC (%)**
Initial	8,84		8,64	**0**	
0	9,95	**0,00**	10,01	**0,00**	**0,00**
5	8,65	**13,13**	8,66	**13,47**	**13,30**
10	8,03	**19,29**	8,08	**19,27**	**19,28**
15	8,52	**14,41**	7,73	**22,79**	**18,60**
20	7,25	**27,13**	7,21	**27,96**	**27,54**
30	6,16	**38,12**	6,03	**39,76**	**38,94**
45	4,03	**59,55**	4,77	**52,35**	**55,95**
60	3,07	**69,12**	3,28	**67,21**	**68,17**
90	2,08	**79,07**	1,68	**83,20**	**81,14**
120	1,47	**85,20**	1,33	**86,70**	**85,95**

(iii) Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 30mg/L, **4.16 ≤ pH ≤4.68**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	29,049		30,041		
0	30,636	**0,00**	30,419	**0,00**	0,00
1	28,459	**7,11**	27,462	**9,72**	8,41
3	26,191	**14,51**	24,967	**17,92**	16,22
5	22,509	**26,53**	23,324	**23,33**	24,93
10	18,899	**38,31**	19,172	**36,97**	37,64
15	15,770	**48,52**	15,869	**47,83**	48,18
20	12,532	**59,09**	12,744	**58,11**	58,60
30	8,838	**71,15**	8,287	**72,76**	71,95
45	4,266	**86,08**	4,308	**85,84**	85,96
60	1,757	**94,26**	1,753	**94,24**	94,25

90	0,061	**99,80**	0,038	**99,88**	99,84
120	0,000	**100,00**	0,000	**100,00**	100,00

Δ. Πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, με χρήση TiO2 Degussa P25 σε συγκέντρωση 0.5g/L, σε υπερκάθαρο νερό με μεταβολή pH.

(i) Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L

pH:αλκαλικό, με προσθήκη NaOH, 0.5N

pH	Αρχικό με SMX	Προσθήκη NaOH, 0.5 M	20min προσρόφησης	10min φωτ/ση	30min φωτ/ση	1h φωτ/ση	1.5h φωτ/ση	2h φωτ/ση
1º πείραμα	4.91	7.78	7.71	7.3	7.4	7.19	7.23	7.48
Επαναληπτικό	4.91	7.43	7.63	6.5	6.96	7.08	7.55	7.52

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**M.O Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	8.996		8.486		
0	8.443	**0.00**	8.058	**0.00**	**0.00**
1	6.783	**19.54**	6.665	**17.17**	**18.35**
3	5.301	**36.97**	5.262	**34.46**	**35.71**
5	4.127	**50.78**	3.640	**54.44**	**52.61**
10	2.200	**73.45**	2.508	**68.39**	**70.92**
15	1.505	**81.63**	1.016	**86.79**	**84.21**
20	0.951	**88.15**	0.859	**88.72**	**88.43**
30	0.399	**94.64**	0.273	**95.94**	**95.29**
45	0.120	**97.92**	0.003	**99.26**	**98.59**
60	0.028	**99.01**	0.000	**100.00**	**99.50**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*	
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**	**Συγκέντρωση TOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση TOC (%)**
Initial	3,890		3,793	
0	5,282	**0,00**	5,214	**0,00**
5	4,617	**12,59**	5,116	**1,88**
10	4,114	**22,10**	3,977	**23,73**
15	3,728	**29,42**	3,926	**24,70**
20	2,919	**44,73**	3,812	**26,89**
30	2,610	**50,58**	2,956	**43,31**
45	1,458	**72,39**	2,074	**60,23**
60	1,240	**76,53**	1,681	**67,76**
90	1,255	**76,24**	1,196	**77,07**
120	1,276	**75,84**	1,420	**72,76**

Ε. Πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης [SMX]=10mg/L, με χρήση TiO2 Degussa P25 σε συγκέντρωση 0.5g/L, σε υπερκάθαρο νερό, απουσία οξυγόνου, **4.39 ≤ pH ≤ 5.38**

	1ο Πείραμα		Επαναληπτικό Πείραμα		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Μ.Ο Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	9,471		10,086		
0	9,883	0,00	9,444	0,00	0,00
1	8,377	15,24	7,869	16,68	15,96
3	6,362	35,63	6,560	30,54	33,08
5	5,364	45,73	5,365	43,19	44,46
10	3,400	65,60	3,224	65,87	65,73
15	1,791	81,87	1,849	80,42	81,15
20	0,924	90,65	0,926	90,20	90,43
30	0,215	97,83	0,082	99,13	98,48
45	0,107	98,92			99,46
60	0,027	99,72			99,86

ΣΤ. Πείραμα φωτόλυσης SMX, συγκέντρωσης 10mg/L,

(i) *παρουσία οξυγόνου*

pH=4,5	*Πείραμα φωτόλυσης*	
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**
Initial	9,974	0,00
15	8,977	9,99
30	8,807	11,70
60	7,887	20,93
90	8,067	19,12
120	7,550	24,30

(ii) *Απουσία οξυγόνου*

pH=4,67	*Πείραμα φωτόλυσης*	
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**
Initial	8,688	
15	8,923	0,00
30	8,598	-2,71
60	7,903	1,04
90	7,870	9,04
120	7,784	9,41

ΜΕΡΟΣ Β΄- Πειράματα φωτοκατάλυσης σε μήτρα από φυσικό νερό και δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού

Α. Πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, σε συγκέντρωση 10mg/L , με χρήση TiO_2, Degussa P25 σε συγκέντρωση 0.5g/L, σε φυσικό νερό

Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L

pH	Φυσικό νερό	Αρχικό (SMX)	20min προσρ/σης	1h φωτ/ση	2h φωτ/ση
1ο πείραμα	7.68	7.8	7.8	8.5	8.34
Επαναληπτικό	7.68	7.42	7.64	8.17	8.3

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**M.O Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	9,59				
0	9,25	**0,00**	8,12	**0,00**	0,00
1	7,68	**16,97**	8,07	**0,66**	8,82
3	6,91	**25,33**	6,46	**20,43**	22,88
5	6,22	**32,76**	5,56	**31,57**	32,17
10	4,01	**56,66**	3,81	**53,03**	54,85
15	2,65	**71,38**	3,13	**61,49**	66,43
20	1,93	**79,16**	2,20	**72,91**	76,03
30	0,80	**91,34**	1,02	**87,50**	89,42
45	0,12	**98,73**	0,19	**97,65**	98,19
60	0,06	**99,30**	0,02	**99,79**	99,54
90	0	**100,00**	0,00	**100,00**	100,00

	Επαναληπτικό Πείραμα	
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση NPOC (mg/L)**	**Απομάκρυνση NPOC (%)**
Initial	4,14	
0	4,06	0,00
5	4,08	-0,59
10	3,87	4,72
15	3,69	9,04
20	4,51	-11,18
30	3,46	14,73
45	3,54	12,77
60	3,69	9,15
90	3,15	22,46
120	3,19	21,32

B. Πίνακας πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, με χρήση TiO2 Degussa P25 σε φυσικό νερό με αλλαγή pH σε όξινο με προσθήκη HCl, 2N

Καταλύτης : Degussa P25, 0.5 g/L, **Φαρμακευτική Ουσία:** sulfamethoxazole (SMX), 10mg/L

pH	Φυσικό νερό	Αρχικό (SMX)	Προσθήκη HCl, 2 M	20min προσρ/σης	10min φωτ/ση	30min φωτ/ση	1h φωτ/ση	1.5h φωτ/ση	2h φωτ/ση
1ο πείραμα	7.68	7.5	4.88	5.35	5.78	5.46	5.38	5.32	5.66
Επαναληπτικό	7.68	7.5	5.35	5.71	5.9	5.34	5.06	5.29	5.65

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος	**Συγκέντρωστο**	**Απομάκρυνστ**	**Συγκέντρωστο**	**Απομάκρυνστο**	**M.O Απομάκρυνσης**

(min)	SMX (mg/L)	o SMX (%)	SMX (mg/L)	SMX (%)	SMX (%)
Initial	8,996		8,486		
0	8,443	**0,00**	8,058	**0,00**	**0**
1	6,783	**19,54**	6,665	**17,17**	**18,35**
3	5,301	**36,97**	5,262	**34,46**	**35,71**
5	4,127	**50,78**	3,640	**54,44**	**52,61**
10	2,200	**73,45**	2,508	**68,39**	**70,92**
15	1,505	**81,63**	1,016	**86,79**	**84,21**
20	0,951	**88,15**	0,859	**88,72**	**88,43**
30	0,399	**94,64**	0,273	**95,94**	**95,29**
45	0,120	**97,92**	0,003	**99,26**	**98,59**
60	0,028	**99,01**	0	**100**	**99,50**
90	0	**100**			**100**

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*	
Χρόνος (min)	Συγκέντρωση NPOC (mg/L)	Απομάκρυνση NPOC (%)	Συγκέντρωση NPOC (mg/L)	Απομάκρυνση NPOC (%)
Initial	2,925		3,341	
0	3,222	**0,00**	3,785	**0,00**
5	3,235	**-0,42**	3,786	**-0,03**
10	3,660	**-13,60**	2,906	**23,22**
15	3,433	**-6,56**	3,143	**16,97**
20	3,440	**-6,78**	3,113	**17,75**
30	2,676	**16,93**	2,378	**37,17**
45	2,868	**10,99**	2,530	**33,17**
60	2,289	**28,96**	2,046	**45,94**
90	1,731	**46,28**	1,433	**62,15**
120	1,051	**67,37**	1,941	**48,73**

Γ. Πίνακες πειραμάτων φωτοκατάλυσης SMX, 10mg/L, σε δευτεροβάθμια εκροή εγκαταστάσεων βιολογικού καθαρισμού, παρουσία καταλύτη TiO_2, Degussa P25, 0.5g/L

(i) ***Πείραμα φωτοκατάλυσης σε νερό εκροής βιολογικού καθαρισμού***

Καταλύτης: TiO_2, Degussa P25, 0.5g/L

	Αρχικό	20min προσρόφησης	10min φωτ/ση	30min φωτ/ση	1h φωτ/ση	1.5h φωτ/ση	2h φωτ/ση
pH	7.51	8.10	8.68	8.91	9.13	9.21	9.28

Χρόνος (min)	*Συγκέντρωση NPOC (mg/L)*	*Απομάκρυνση NPOC (%)*
Initial	*8.121*	
0	8.174	**0.00**
5	7.886	**3.52**
10	8.396	**-2.72**
15	7.365	**9.90**
20	7.508	**8.14**
30	7.111	**13.00**
45	6.146	**24.81**
60	5.959	**27.09**
90	6.533	**20.08**
120	6.502	**20.46**

(ii) *Πείραμα φωτοκατάλυσης SMX σε νερό δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού*

Καταλύτης: Degussa P25, 0.5g/L, **Ουσία: SMX,** 10mg/L

pH	Αρχικό με SMX	20min προσρόφησης	10min φωτ/ση	30min φωτ/ση	1h φωτ/ση	1.5h φωτ/ση	2h φωτ/ση
1ο πείραμα	7.75	8.08	8.45	8.63	8.83	8.91	9.11
Επαναληπτικό	8.27	8.37	8.74	8.87	8.99	9.12	9.16

	1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*		
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**	**M.O Απομάκρυνσης SMX (%)**
Initial	8,039		8,651		
0	8,093	0,00	8,360	0,000	0,00
1	7,677	5,14	8,115	2,930	4,04
3	6,479	19,94	6,944	16,938	18,44
5	5,327	34,18	5,192	37,897	36,04
10	3,784	53,25	3,408	59,231	56,24
15	2,616	67,67	2,522	69,833	68,75
20	1,818	77,53	1,761	78,941	78,24
30	0,887	89,03	0,843	89,919	89,48
45	0,279	96,55	0,321	96,160	96,35
60	0,162	98,00	0,130	98,446	98,22
90	0,043	99,47	0,128	98,470	98,97
120	0,018	99,78	0,016	99,812	99,79

	1ο Πείραμα	*Επαναληπτικό Πείραμα*
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωση NPOC (mg/L)**	**Συγκέντρωση NPOC (mg/L)**
Initial	9,889	9,042
0	10,597	7,221
5	9,931	9,132
10	11,200	7,778
15	10,820	10,554
20	10,870	9,789
30	9,356	8,907
45	9,166	9,572
60	9,497	10,344
90	8,561	9,105
120	9,243	10,825

(iii) *Πείραμα φωτοκατάλυσης SMX σε νερό δευτεροβάθμιας εκροής βιολογικού καθαρισμού με ρύθμιση pH σε όξινο*

Καταλύτης: Degussa P25, 0.5g/L, **Ουσία: SMX,** 10mg/L (Προσθήκη HCl, 2N)

pH	Αρχικό με SMX	Ρύθμιση pH	20min προς/ησης	10min φωτ/ση	30min φωτ/ση	1h φωτ/ση	1.5h φωτ/ση	2h φωτ/ση
1ο	7,79	4,74	5,34	5,15	4,83	4,83	5,09	5,53

πείραμ α

	1ο Πείραμα	
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Απομάκρυνστο SMX (%)**
Initial	8,464	
0	8,473	0,00
1	7,319	13,62
3	5,394	36,34
5	3,971	53,14
10	1,951	76,97
15	0,916	89,19
20	0,243	97,13
30	0,000	100,00

ΜΕΡΟΣ Γ' Πειράματα προσρόφησης της φαρμακευτικής ουσίας SMX, σε καταλύτη Degussa P25, συγκέντρωσης 500mg/L και υδατική μήτρα υπερκάθαρου νερού

A. *[SMX]=10mg/L, [Degussa, P25]=500mg/L, pH=4,46*

	1ο Πείραμα	*Επαναληπτικό Πείραμα*
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**
Initial	9,586	9,549
5	9,643	9,364
10	9,734	9,607
15	9,725	9,444
20	9,652	9,682
30	9,494	9,684
60	9,345	9,317

B. *[SMX]=10mg/L, [Degussa, P25]=500mg/L, ρύθμιση pH σε ελαφρώς αλκαλικό*

pH	Αρχικό με SMX	Ρύθμιση pH	0min	5min	10 min	15min	20min	30min	60min
1° πείραμα	4,49	7,97	7,75	7,66	7,55	7,43	7,4	7,25	7,64

	1ο Πείραμα	*Επαναληπτικό Πείραμα*
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**
Initial	9,588	9,756
5	9,335	9,575
10	9,431	9,712
15	9,484	9,572
20	9,283	9,662
30	9,480	9,312
60	9,557	9,416

Γ. *[SMX]=2.5mg/L, [Degussa, P25]=500mg/L*

pH	Αρχικό με SMX	0min	5min	10 min	15min	20min	30min	60min
1° πείραμα	4,46	4,03	4,04	4,02	3,83	3,97	4,08	4,48

1ο Πείραμα		*Επαναληπτικό Πείραμα*
Χρόνος (min)	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**	**Συγκέντρωστο SMX (mg/L)**
Initial	2,297	2,423
5	2,348	2,361
10	2,291	2,395
15	2,402	2,298
20	2,091	2,313
30	2,453	2,273
60	2,378	2,389

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Α. Πίνακας φαρμακευτικών σκευασμάτων που περιέχουν σουλφαμεθοξαζόλη (τόσο για ιατρική όσο και κτηνιατρική χρήση).

Ονομασία σκευάσματος	Σύσταση	Χρήση
BACTRIMEL 	SMX/Trimethoprim 800/160mg	Ιατρική χρήση Αντιμετώπιση λοιμώξεων
 BACTRIM	SMX/TRIMETHOPRIM 400/80mg	Ιατρική χρήση Αντιμετώπιση λοιμώξεων
 SEPTRIN	SMX/Trimethoprim 400/80mg	Ιατρική χρήση Αντιμετώπιση λοιμώξεων
 **BACTIMOL**	480mg cotrimoxazole, (400mg SMX / 80mg trimethroprim)	Ιατρική χρήση θεραπεία της βρογχίτιδας, προστατίτιδα και λοιμώξεις του ουροποιητικού.
 **MEDISEPTOL 480** Myanmar Reg: No. 1005 A 7672	SMX/Trimethroprim 400/80mg	Ιατρική χρήση I λοίμωξη άνω και κάτω αναπνευστικού συστήματος: οξεία και χρόνια βρογχίτιδα, πνευμονία, πονόλαιμο και ιγμορίτιδα. π λοίμωξη των νεφρών και του ουροποιητικού Λοιμώξεις Δέρματος και του μαλακού ιστού
 BIRD SULFA	SMX/Trimethroprim 400/80mg	Κτηνιατρική χρήση

 FISH SULFA FORTE	SMX/Trimethroprim 800/160mg	Θεραπεία ενυδρείων, βακτηριακή δράση κατά των gram(-) βακτηρίων (areomonas, pseudomonas genera, mysobacterial group)
 **SMZ-TMP 100 Count 480 Milligram Tablets**	SMX/Trimethroprim	Κτηνιατρική χρήση, μολυσματικές ασθένειες του αναπνευστικού συστήματος, ουρολοιμώξεις και δερματικές και γαστρεντερικές μολύνσεις

Β. Πίνακας συγκεντρώσεων (ng/L) στις οποίες έχουν ανιχνευθεί αντιβιοτικά σε διάφορες υδατικές μήτρες

Αντιβιοτικό	Εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων	Επιφανειακό Νερό	Υπόγειο Νερό (bank filtrate)	Αναφορές
Penicillins				
penicillin	≤ 200	≤ 3		Farber (2002)
flucloxacillin		≤ 7		Christian et al. (2003)
piperacillin		48		Christian et al. (2003)
Makrolides				
makrolide	≤ 700	≤ 20	≤ 2	Farber (2002)
azithromycin		≤ 3		Christian et al. (2003)
Erythromycin-H2O	≤ 287			Giger et al. (2003)
			≤ 49	Sacher et al. (2002)
	≤ 6000	≤ 1700		Hirsch et al. (1999)
		≤ 190		Christian et al. (2003)
		≤ 1700		Kolpin et al. (2002)
		≤ 15.9		Calamari et al. (2003)
	≤ 400			Alexy et al. (2006)
clarithromycin	≤ 328	≤ 65		Giger et al. (2003)
	≤ 240	≤ 260		Hirsch et al. (1999)
		≤ 37		Christian et al. (2003)
		≤ 20.3		Calamari et al. (2003)
	≤ 38			Alexy et al. (2006)
roxithromycin	≤ 68			Alexy et al. (2006)
	≤ 72			Giger et al. (2003)
			≤ 26	Sacher et al. (2002)
	≤ 1000	≤ 560		Hirsch et al. (1999)
		≤ 14		Christian et al. (2003)
		≤ 180		Kolpin et al. (2002)
Chinolones				
Fluorchinole	**≤ 100**	**≤ 5**		Farber (2002)
Fluorchinolone (ciprofloxacin, norfloxacin)	**≤ 106**	**≤ 19**		Giger et al. (2003)
Ciprofloxacin		**9**		Christian et al. (2003)
		≤ 30		Kolpin et al. (2002)
		≤ 26.2		Calamari et al. (2003)
Norfloxacin		≤ 120		Kolpin et al. (2002)
Ofloxacin	**≤ 82**			Alexy et al. (2006)
		≤ 20		Christian et al. (2003)
Sulfonamides				
Sulfonamide	≤ 1000	≤ 40	≤ 20	Farber (2002)
Sulfa-methoxazol	**≤ 370**			**Alexy et al. (2006)**
		≤ 163	**≤ 410**	**Sacher et al. (2002)**
	≤ 2000	**≤ 480**	**≤ 470**	**Hirsch et al. (1999)**
		≤ 52		**Christian et al. (2003)**
		≤ 1900		**Kolpin et al. (2002)**
Sulfamethazin			≤ 160	Hirsch et al. (1999)
		≤ 220		Kolpin et al. (2002)
Sulfamethizol		≤ 130		Kolpin et al (2002)
Sulfadiazin			≤ 17	Sacher et al. (2002)

Sulfadimidin			**≤ 23**	Sacher et al. (2002)
		≤ 7		Christian et al. (2003)
Sulfadimethoxin		≤ 60		Kolpin et al. (2002)
Tetracyclines				
Tetracycline (no more specified)	≤ 20	≤ 1		Farber (2002)
Tetracyclin		≤ 110		Kolpin et al. (2002)
Chlortetracyclin		≤ 690		Kolpin et al. (2002)
Oxytetracyclin		≤ 340		Kolpin et al. (2002)
		≤ 19.2		Calamari et al (2003)
Others				
Trimethoprim	≤ 38			Alexy et al. (2006)
		≤ 24		Sacher et al. (2002)
	≤ 660	≤ 200		Hirsch et al. (1999)
		≤ 12		Christian et al. (2003)
		≤ 710		Kolpin et al. (2002)
Ronidazol			≤ 10	Sacher et al. (2002)
Chloramphenicol	≤ 68			Alexy et al. (2006)
	≤ 560	≤ 60		Hirsch et al. (1999)
Clindamycin	≤ 110			Alexy et al. (2006)
		≤ 24		Christian et al. (2003)
Lincomycin		≤ 730		Kolpin et al. (2002)
		≤ 248.9		Calamari et al. (2003)
Spiramycin		≤ 74.2		Calamari et al. (2003)
Oleandomycin		≤2.8		Calamari et al. (2003)
Tylosin		≤ 280		Kolpin et al. (2002)
		≤ 2.8		Calamari et al. (2003)