

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την μεταπτυχιακή μου διατριβή στο εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Δρ. Διονύσιο Μαντζαβίνο για την ανάθεση της παρούσης, καθώς και τον Δρ. Χημικό Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύ καλή συνεργασία του και την πολύτιμη και πάντα πρόθυμη βοήθεια του καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Αλέξανδρο Κατσαούνη και κ. Πέτρο Γκίκα για τον χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Θάλεια Χατζησυμεών και Ζαχαρία Φροντιστή ως υποψήφιους Διδακτορικούς φοιτητές, για την συνεργασία και την αρμονική συνύπαρξη μας.

Τέλος, θέλω να αφιερώσω την εργασία μου στους γονείς και την αγαπημένη μου αδερφή.

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται την ετερογενή φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος, το οποίο περιέχει τη συνθετική οργανική ένωση Ερυθρομυκίνη. Η Ερυθρομυκίνη ανήκει στις φαρμακευτικές ενώσεις και χρησιμοποιείται ως αντιβιοτικό. Σκοπός της επεξεργασίας αποτελούσε η διάσπαση της Ερυθρομυκίνης η οποία πιθανότατα έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Ο ημιαγωγός που χρησιμοποιήθηκε για την ετερογενή φωτοκαταλυτική διάσπαση της Ερυθρομυκίνης ήταν το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2). Ο προσδιορισμός της μεταβολής στη συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης με τον χρόνο έγινε με μετρήσεις του Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC). Τα πειράματα της φωτοκαταλυσης διήρκησαν δύο ώρες και τριάντα λεπτά.

Με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης μελετήθηκε μία πληθώρα παραγόντων που την επηρεάζουν οι οποίοι είναι ο τύπος του καταλύτη, η συγκέντρωση του καταλύτη, συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης, η μεταβολή του pH και ο αερισμός του υδατικού διαλύματος.

Έγινε διερεύνηση της επίδρασης της φύσεως δέκα ημιαγώγιμων εμπορικών καταλυτών Διοξειδίου Τιτανίου και ο πιο αποτελεσματικός από την άποψη της διάσπασης της Ερυθρομυκίνης είχε ο καταλύτης Degussa P25. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας αυτόν τον καταλύτη αναλύθηκαν η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων.

Η μείωση του Ολικού οργανικού Άνθρακα (TOC) κυμάνθηκε από 99% έως 45% ανάλογα με τις επιλεγόμενες συνθήκες. Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη βελτίωνε τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση μέχρι τα 500mg/L όπου πάνω από αυτή η αποδόμηση έμενε πρακτικά σταθερή. Επίσης αναλύθηκε η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων της Ερυθρομυκίνης και μελετήθηκε η κινητική της απολύμανσης ώστε μέσω μαθηματικής περιγραφής να μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός της αντίδρασης. Ο αερισμός με καθαρό O_2 κατά την διάρκεια του πειράματος ήταν ωφέλιμος για την διεργασία. Η μεταβολή της τιμής του φυσικού pH του υδατικού διαλύματος από πέντε σε επτά επηρεάζει αρνητικά την διεργασία της οξείδωσης.

1 Εισαγωγή στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης	4
1.1 Γενικά.....	4
1.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των AOPs.....	7
2. Ετερογενής φωτοκατάλυση	8
2.1 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση	8
2.1 Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο	10
2.2 Μηχανισμός ετερογενής φωτοκατάλυσης	11
2.3 Ημιαγώγιμοι καταλύτες - Διοξείδιο του Τιτανίου	15
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης	20
2.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Φωτοκατάλυσης	23
3. Φαρμακευτικές Ενώσεις	25
3.1 Ερυθρομυκίνη	29
4. Πειραματικό Μέρος.....	33
4.1. Χημικές Ενώσεις, Αντιδραστήρια	33
4.2 Πειραματικός Εξοπλισμός	34
4.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.....	36
4.4 Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας	37
4.5 Μελέτη πειραματικών παραμέτρων.....	38
5 Αποτελέσματα	40
5.1 Εισαγωγή.....	40
5.2 Επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO_2 στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2	41
5.3 Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2	44
5.4 Επίδραση παροχής καθαρού O_2 στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία Ερυθρομυκίνης.....	46
5.5 Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του υποστρώματος στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2	48
5.6 Επίδραση της τιμής του pH στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2	55
6. Συμπεράσματα	58
Βιβλιογραφία.....	61
Παράρτημα.....	63

1 Εισαγωγή στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης

1.1 Γενικά

Η ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης των επιβαρημένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας μεθόδων για τον καθαρισμό τους. Ωστόσο, οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται (φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν έχουν την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα.

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών, έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Δεδομένου ότι οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων διότι σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντισυμβατικές, λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν αποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές ουσίες, χρωστικές απόβλητα ελαιοτριβείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας νερού και στα υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες, οργανικούς μικρορύπους (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, φαρμακευτικές ενώσεις κ.τ.λ.), αρκετές τεχνικές χημικής επεξεργασίας αναπτύχθηκαν για μερική ή ολοκληρωτική καταστροφή των επικίνδυνων και τοξικών οργανικών ρύπων (Ince et al,2000).

Οι νέες τεχνικές αναπτύχθηκαν ακόμα για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών με χρήση εναλλακτικών απολυμαντικών μέσων εκτός του χλωρίου και καθώς επίσης για την οξείδωση ή αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$].

Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση των λεγόμενων «Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης» (Advanced Oxidation Processes - AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3 , $\text{O}_3/\text{UV-B}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-B}$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, κατά κύριο λόγο ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}^\bullet$) οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανοργανοποίηση των ρύπων (Αλμπάνης και Σάκκας).

Η ραγδαία ανάπτυξή τους οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση και αφετέρου στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες είναι απλές και καθαρές, οικονομικά-αποτελεσματικές σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν και περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών και συγχρόνως απολύμανση.

Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεση τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων ($O_2^{\cdot-}$), το υπεροξείδιο υδρογόνου (H_2O_2), και οι ρίζες υδροξυλίου ($HO^{\cdot}$), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις πρωτεΐνες, τα νουκλεϊνικά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημία που προκαλείται από τη δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species (ROS)) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα στο θάνατο. Αρκετή δουλειά έχει γίνει εξετάζοντας τη βακτηριοκτόνο επίδραση του φωτοκαταλύτη TiO_2 μέσα από ένα ευρύ φάσμα οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηριδίων, μυκήτων, αλγών και καρκινικών κυττάρων. Εντούτοις, η κατανόηση του φωτοχημικού μηχανισμού της βιοκτόνου-βακτηριοκτόνου δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φώτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτόνου δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Εντούτοις, γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία (ROS) όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο (Rincon and Pulgarin, 2005).

Σημαντικότερο από τα δραστικά ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου ($^{\cdot}OH$), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα, αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1, και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^+ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν 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 ανοιγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά.

Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και ανοίγει. Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών. (Πούλιος)

Πίνακας 1.1: Δυναμικό οξείδωσης των βασικότερων χημικών οξειδωτικών ουσιών

Οξειδωτικό	Δυναμικό Οξείδωσης V	Οξειδωτικό	Δυναμικό Οξείδωσης V
F_2	3,03	MnO_4	1,68
$\cdot OH$	2,8	ClO_2	1,57
O	2,42	$HClO$	1,49
O_3	2,07	Cl_2	1,36
H_2O_2	1,78	Br_2	1,09

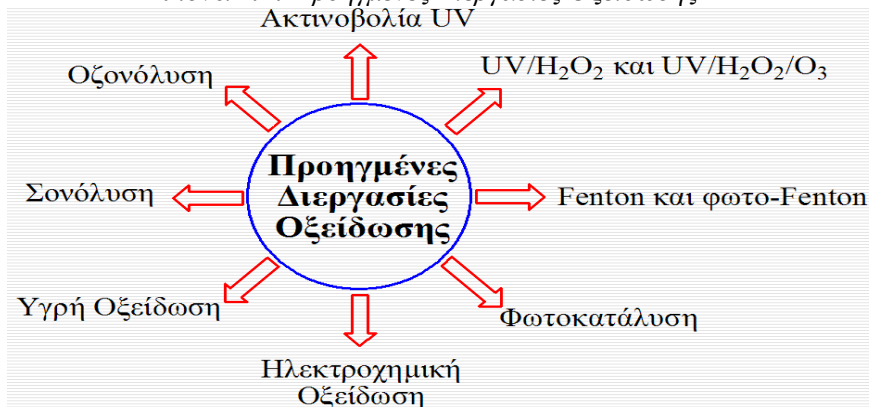
Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constant) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος για μια σειρά οργανικών μορίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου.

Πίνακας 1.2: Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : $d^3 mol^{-1} s^{-1}$) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων

Ενώσεις	O_3	$\cdot OH$
Χλωριωμένα αλκύνια	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Φαινόλες	10^3	$10^9 - 10^{10}$
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν Άζωτο	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Αρωματικές	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Κετόνες	1	$10^9 - 10^{10}$
Αλκοόλες	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Αλκένια	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

Η πλήρης χημική καύση των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Εικόνα 1.1: Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης
Ακτινοβολία UV



1.2 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των AOPs

Τα πλεονεκτήματα των προχωρημένων μεθόδων οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των $\text{OH}\cdot$ είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω 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 φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης είναι:

- Σχετικά ακριβά αντιδραστήρια

Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Πούλιος).

2. Ετερογενής φωτοκατάλυση

2.1 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Η ετερογενής φωτοκατάλυση βασίζεται στο φαινόμενο της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Η διαδικασία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης είναι μεγάλης σπουδαιότητας στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ειδικότερα στα υγρά απόβλητα που περιέχουν μικρές ποσότητες από δυσκατέργαστα οργανικά συστατικά.

Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη «φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται. Στις αμφίδρομες αντιδράσεις αυξάνει την ταχύτητα προσέγγισης της θέσης της χημικής ισορροπίας χωρίς να επηρεάζει τη θέση της χημικής ισορροπίας.

Τη φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως $\text{OH}^\cdot$) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός καταλύτη (κόκκοι ημιαγώγιμης κόνεως) ο οποίος ενεργοποιείται από ακτινοβολία υπεριώδη (UVA) ή ορατή. Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει τη φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική. Ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (Μανιός, 2003).

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη (Πούλιος).

Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με άλλες μεθόδους στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι

χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο απορρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει εφαρμοστεί σε περισσότερες από 90 οργανικές και 25 ανόργανες ενώσεις που καταχωρούνται στον κατάλογο προτεραιότητας μολυσματικών παραγόντων της US Environmental Protection Agency's (USEPA) . Αυτοί περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων το βενζόλιο, το τριχλωροαιθάνιο, την ακετόνη, την ανιλίνη, MTBE, και την ατραζίνη, . Εκτός από τον κατάλογο προτεραιότητας της USEPA, ο Blake και ο Bhatkhande et al. παρέχουν διεξοδικούς καταλόγους άλλων οργανικών ενώσεων που αλλοιώνονται από την φωτοκατάλυση. Η διαδικασία επίσης έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για την αφαίρεση οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε υδατικά διαλύματα.

Το πρόβλημα είναι ότι στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφήθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται. Με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις να μην αλλοιώνονται στα απαιτούμενα επίπεδα.

Κατά επεξεργασία ενώσεων σε χαμηλή συγκέντρωση, μπορεί να είναι απαραίτητη μια διαδικασία προεπεξεργασίας πριν από την διεργασία της φωτοκατάλυσης ή/και το συνδυασμό της διαδικασίας με ισχυρά προσροφητικά όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας (Omatoyo et al.).

2.1 Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει την φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική.

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός τους, η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτρικές ιδιότητές τους.

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από την θερμοκρασία. Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει την συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν.

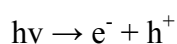
Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, ενώ ημιαγωγοί έχουν διαφορές από τους μονωτές περισσότερο ποσοτικής φύσης και λιγότερο ποιοτικής. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονιακής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγίμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+) καθώς επίσης την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα (Παλαιολόγου, 2007).

2.2 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

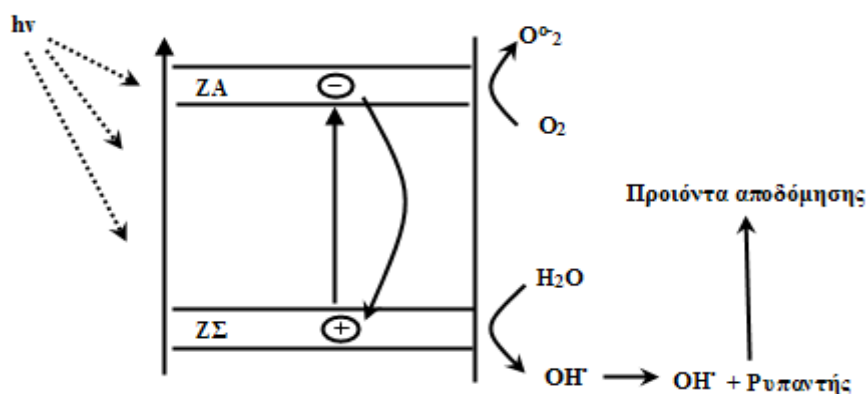
Ο μηχανισμός απαιτεί ότι ο μολυσματικός παράγοντας προσροφά στην επιφάνεια καταλυτών ως προϋπόθεση για την αποδοτική οξείδωση. Η διαδικασία προσρόφηση-εκρόφηση χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά των αντιδραστηρίων της υδάτινης φάσης στην επιφάνεια, προσρόφηση των αντιδραστηρίων, αντίδραση στην προσροφημένη φάση, εκρόφηση των προϊόντων και αφαίρεση των προϊόντων από την περιοχή διεπαφής.

Κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση ένα ημιαγώγιμο υλικό αποτελεί το στοιχείο αυτό που απορροφά την ακτινοβολία. Σύμφωνα με το μοντέλο των μοριακών τροχιακών, η ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγώγιμων υλικών περιλαμβάνει μια μέγιστα κατειλημμένη ζώνη από ηλεκτρόνια e^- , η οποία ονομάζεται ζώνη σθένους (ZS) και μια μη κατειλημμένη ζώνη η οποία ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (ZA). Οι ζώνες αυτές χωρίζονται από μία περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων η οποία ονομάζεται ενεργειακό χάσμα και η ενεργειακή διαφορά των ζωνών ονομάζεται ενέργεια χάσματος E_g .

Εάν ένα τέτοιο ημιαγώγιμο υλικό ακτινοβοληθεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος ($h\nu > E_g$) με τεχνητό ή ηλιακό φως, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 2.1). Παράλληλα δημιουργούνται θετικά φορτισμένες οπές (*holes*, h^+) στην επιφάνεια του καταλύτη.



Εικόνα 2.1 : Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξειδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-).



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

Η επανασύνδεση, είτε στην επιφάνεια είτε στο κύριο μέρος του καταλύτη, είναι η συνήθης κατάληξη των φωτοενεργοποιημένων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων.

Το ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απαιτείται για να προωθήσει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης του φωτοκαταλύτη.

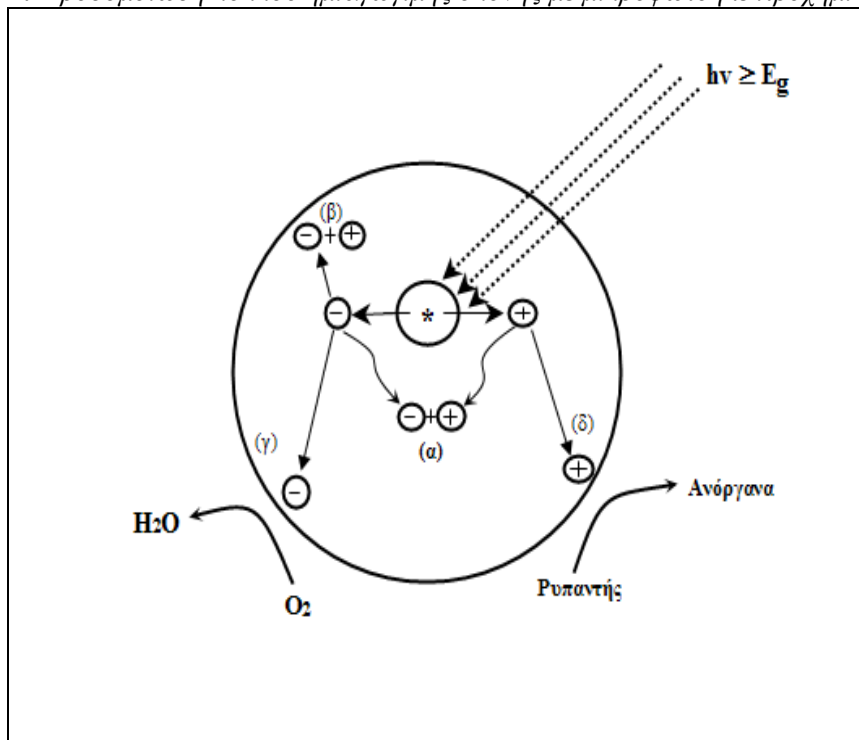
Η ενεργειακή διαφορά E_g καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με την φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει κυρίως την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη (Τσίμας, 2007).

Τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του μορίου του ημιαγωγού, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου αντιδρούν με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα σε αυτήν και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($\bullet OH$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο

προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα [3].

Οι σημαντικότερες διαδικασίες που συμβαίνουν σε ένα ημιαγωγίμο φωτοκαταλημμένο μόριο κάτω από την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα υδατικό διάλυμα οξειδώσιμου ρυπαντή και διαλυμένου οξυγόνου φαίνεται στην Εικόνα 2.2 (Parsons, 2004).

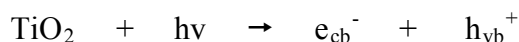
Εικόνα 2.2 : Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγίμης σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο.



- α) Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του κόκκου.
- β) Επανασύνδεση ζεύγους οπής-ηλεκτρονίου στην επιφάνεια
- γ) Μείωση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών ενδιάμεσων από τα φωτοδημιουργημένα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του καταλύτη.
- δ) Οξείδωση του ρυπαντή ή ενός οξειδωτικού ενδιάμεσου από ένα φωτοενεργοποιημένο ηλεκτρόνιο (αυτοδημιουργημένες οπές) στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας προφανώς στην ελαχιστοποίησή του.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία είναι οι εξής (Ξεκουκουλωτάκης):

Ακτινοβολήση καταλύτη TiO_2 και φώτο-δημιουργία οπών και ηλεκτρονίων:



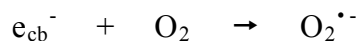
Το υψηλό οξειδωτικό δυναμικό της σπής (h^+) οξειδώνει άμεσα την οργανική ένωση σε ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα και συγκεκριμένα, οι ιδιαίτερα ενεργές ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται με την αντίδραση των θετικά φορτισμένων οπών είτε μέσω της διάσπασης των μορίων νερού είτε μέσω της αντίδρασης των ανιόντων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



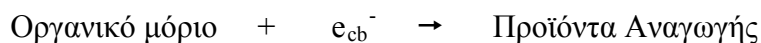
Οξείδωση προσροφώμενων οργανικών μορίων, από τις φωτοδημιουργημένες οπές, στην επιφάνεια του καταλύτη σε διάφορα οξειδωτικά προϊόντα:



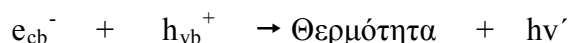
Τα ηλεκτρόνια στην ταινία αγωγιμότητας (e^-) της επιφάνειας του καταλύτη ανάγουν το μοριακό οξυγόνο σε ανιόν ρίζας υπεροξειδίου. Το O_2 , προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη ή διαλυμένο στο νερό, λειτουργεί σαν δέκτης e^- (Ioannis,2004):



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



Επανασύνδεση των φωτοδημιουργημένων ηλεκτρονίων και των φωτοδημιουργημένων οπών :



Ετερογενής TiO_2 φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων από τις ρίζες TiO_2 :



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



2.3 Ημιαγωγιμοί καταλύτες - Διοξείδιο του Τιτανίου

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

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Ένα μειονέκτημα τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε οδηγούμαστε στην παραγωγή φωτονίων ή θερμότητας (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, μειώνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ημιαγωγών. Τρόποι αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι είτε η προσθήκη ενώσεων που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (IEAs) είτε 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 ($e_{cb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$) (Τσίμας, 2007).

Ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Για να είναι φωτοχημικά ενεργός πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου $\cdot\text{OH}$, οι οποίες μπορούν να μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρυπαντές και το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της διεγερμένης στοιβάδας, πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να είναι σε θέση να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα.

Ο φωτοκαταλύτης οφείλει την δράση του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους 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 φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που

είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}^\bullet$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο.

Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης E_g . Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η Ενέργεια Κενής Ζώνης διαφόρων φωτοκαταλυτών.

Πίνακας 2.1 : Ενέργεια Κενής Ζώνης (E_g) 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	2.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	2.2	a-Fe ₂ O ₃	3.1

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- Να έχει τη δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικός

Οι Si, TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, ZnS, SrTiO₃, SnO₂, WSe₂, Fe₂O₃, κλπ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες.

Ένας ιδανικός ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης για τον καθαρισμό του νερού πρέπει να διαθέτει τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Εκτός του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂), το οποίο δεν απορροφά το ορατό φως, κανένας άλλος ημιαγωγός δεν πληρεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις (Parsons, 2004).

Συγκεκριμένα μελέτες που έγιναν έδειξαν ότι το διοξείδιο του τιτανίου TiO₂ ακολουθούμενο από το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το

TiO₂ παρουσιάζει εκτός από μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωσή και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO, αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO₂ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

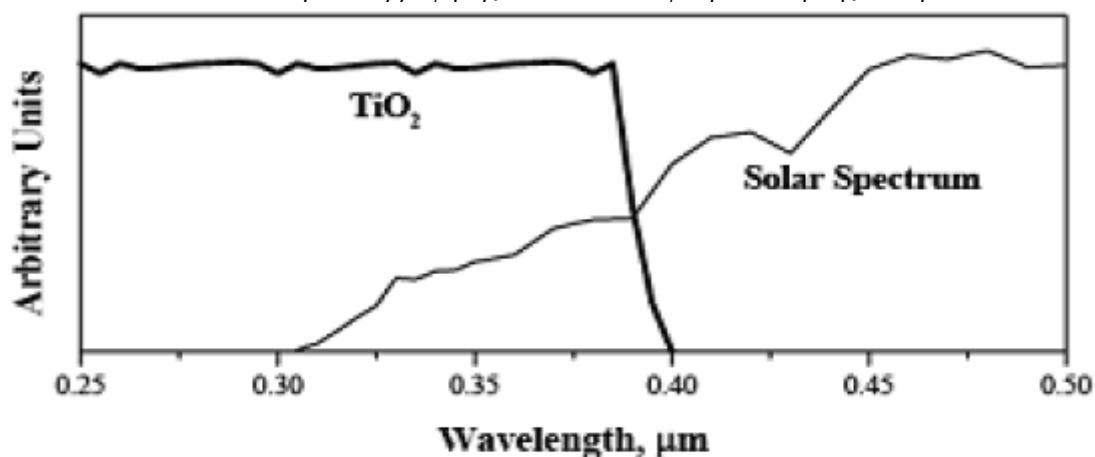
Ημιαγωγοί όπως το CdS, CdSe, Si, καθώς και άλλοι με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φωτοδιάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων.

Το σύνολο των οργανικών ρυπαντών που μπορούν να φωτοανοργανοποιηθούν εξολοκλήρου από οξυγόνο, χρησιμοποιώντας το TiO₂ ως ενεργοποιητή, είναι πολύ ευρύ και περιλαμβάνει πολλούς αλειφατικούς, αρωματικούς ρυπαντές, αντιβιοτικά, απορρυπαντικά, βαφές, παρασιτοκτόνα και φυτοφάρμακα.

Το TiO₂ είναι ευρέως διαθέσιμο, σχετικά φθινό, μη τοξικό και έχει μεγάλη χημική σταθερότητα. Παρουσιάζει συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του (Πουλιος).

Μόνο πρόβλημά του αποτελεί το γεγονός ότι, λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, E_g 3.2 – 3.0 eV, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι δυνατή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος (Parsons, 2004) (Εικόνα 2.3).

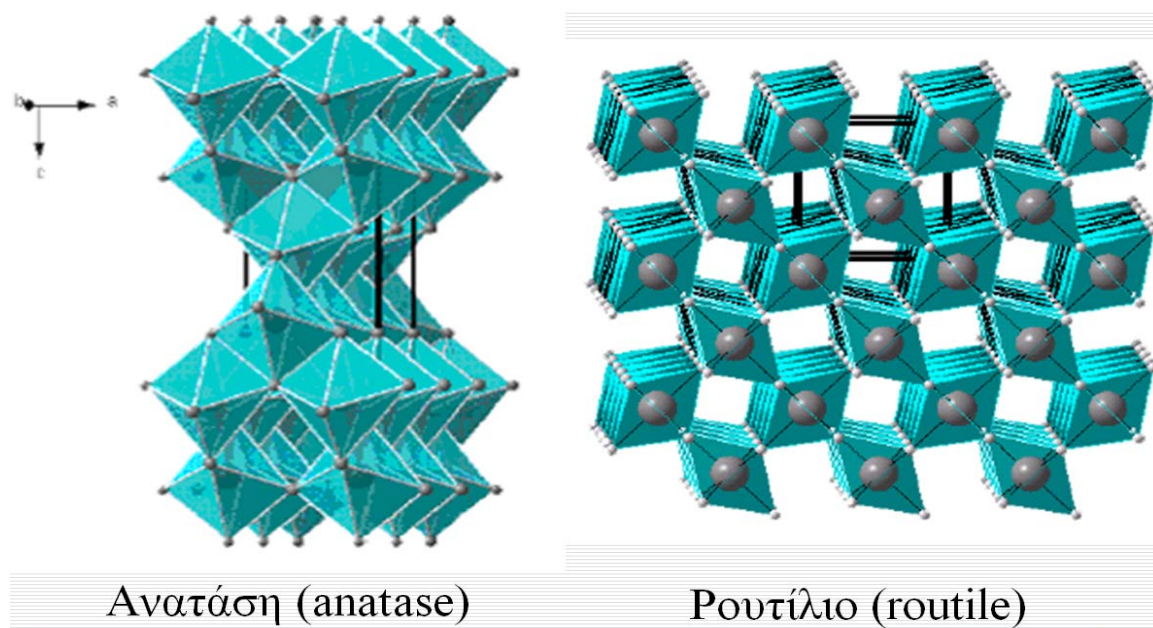
Εικόνα 2.3: Φάσμα απορρόφησης του TiO₂ και φάσμα εκπομπής του ήλιου.



Παρολ' αυτά, η ύπαρξη τόσων πολλών πλεονεκτημάτων του TiO_2 σαν ημιαγώγιμος φωτοκαταλύτης καθιστά όχι και τόσο σημαντικούς τους περιορισμούς όσον αφορά το φασματικό προφίλ του και γι' αυτό αποτελεί το ιδανικότερο ημιαγώγιμο υλικό για τον καθαρισμό του νερού μέσω ημιαγώγιμης φωτοκατάλυσης (Parsons, 2004).

Το διοξείδιο του Τιτανίου συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές μορφές, την Ρουτίλη (rutile), την Μπρουκίτη (brookite) και την Ανατάση (anatase) (Εικόνα 2.4) η οποία είναι και η πιο ενεργή φωτοκαταλυτικά λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων ecb^- και hn^+ παράγεται πιο εύκολα από τις άλλες δύο. Από αυτά τα τρία, η Ανατάση χρησιμοποιείται συχνά ως φωτοκαταλύτης και αναμιγνύεται συνήθως με ένα ποσοστό Ρουτίλης για να βοηθήσει στη μείωση του ποσοστού επανασυνδυασμού του ζευγαριού ηλεκτρόνιο-οπών (Omatoyo et al., 2007).

Εικόνα 2.4: Κρυσταλλική μορφή Ανατάσης και Ρουτίλιου του TiO_2 .



Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των καταλυτών μπορούν να βελτιωθούν για να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα. Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους (Ξεκουκουλωτάκης):

- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- Δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .

- Φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών, οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.
- Προσθήκη προσμείξεων (doping) με διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.ά., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

Κατά την φωτοελαχιστοποίηση ρυπαντών μέσω TiO_2 τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια μειώνουν το οξυγόνο στο νερό και οι φωτοδημιουργούμενες οπές ελαχιστοποιούν τον ρυπαντή. Το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας περιλαμβάνει την αρχική οξείδωση των υδροξυλομάδων που βρίσκονται πάνω στη επιφάνεια του καταλύτη σε ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν τον ρυπαντή και κάθε επόμενο ενδιάμεσο. Το τελικό προϊόν είναι συνήθως το CO_2 και το νερό (Parsons, 2004).

Το διοξείδιο του τιτανίου παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Παρ' αυτά η υποχρέωση του διαχωρισμού του από το αιώρημα μετά την επεξεργασία περιορίζει την πρόοδο της διαδικασίας. Βέβαια ο καταλύτης αυτής της μορφής μπορεί να ακινητοποιηθεί σε ένα κατάλληλο αδρανές υλικό το οποίο εξαλείφει το στάδιο απομάκρυνσης του καταλύτη. Σαν συνέπεια όμως αυτού η επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται (Aguedach et al. 2004).

Το ποσοστό και η αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης εξαρτάται άμεσα από την προσρόφηση του υποστρώματος επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Γενικά, οι μελέτες προσρόφησης γίνονται στο σκοτάδι και μερικές φορές η ικανότητα προσρόφησης δεν μπορεί να μεταφερθεί ποσοτικά στα ακτινοβολημένα συστήματα (Omatoyo et al., 2007).

Πολλοί επιστήμονες έχουν διερευνήσει τη χρήση υδάτινων αιωρημάτων της φωτοκατάλυσης με TiO_2 . Στα αιωρούμενα σωματίδια απαιτείται συνεχής κίνηση έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η αποτελεσματική επαφή με το Τιτάνιο και να αποτραπεί η καθίζηση του καταλύτη. Ο αερισμός στην αντίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων

απαιτείται για να διασφαλίσει την αποτελεσματική αφαίρεση ηλεκτρονίων και να προλαμβάνει την επανασύνδεση τους.

2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

- **Η ποσότητα, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη.** Η γεωμετρία και η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μία βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Εάν η βέλτιστη αυτή τιμή ξεπεραστεί η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που προκαλείται. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου.

(Gogate and Pandit, 2004)

- **Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα.** Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να

είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες. Στις περιπτώσεις που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία (Malato, 2004).

- **Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.** Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη, για το TiO_2 καταλύτη που έχει ενέργεια κενής ζώνης 3.02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400 nm (Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις. Στην περίπτωση του TiO_2 , η χρήση του είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα του.

- **Η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος.** Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού $\text{OH}^\bullet$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης

των $\text{OH}^\bullet$ με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $\text{OH}^\bullet$. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $\text{OH}^\bullet$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη.

- **Οξυγόνο.** Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ βοηθάει και 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, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη επηρεάζοντας την φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης. Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zero point charge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Dutta et al., 2004).

- **Θερμοκρασία.** Συχνά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, χρησιμοποιούνται σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξαιτίας της αντίδρασης επανασύνδεσης που αναφέραμε παραπάνω, εκλύεται ενέργεια, η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας. Η ενδιάμεση ψύξη ενδείκνυται, αφού θα υπάρξει μία δραστική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης εάν αυξηθεί η θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες πάνω από 80°C , η εξωθερμική προσρόφηση του ρυπαντή γίνεται δυσμενής, οδηγώντας σε μία ελαττούμενη δραστηριότητα και συνεπώς μείωση στον ρυθμό της αντίδρασης

(Herrmann, 1999). Σε θερμοκρασίες των 20–80°C, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της φωτοκατάλυσης από την θερμοκρασία (Zeltner et al., 1993; Fox and 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 ακτινοβολία. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Έχουν γίνει πολλές αναφορές στην βιβλιογραφία (Abdullah et al., 1990; Wei et al., 1990; Kormann et al., 1991; Butler and Davies, 1993; Yawalkar et al., 2001) σχετικά με τις επιδράσεις διαφόρων ανιόντων και κατιόντων. Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι κάποια ιόντα καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης ή επηρεάζουν την προσρόφηση και απορροφούν το υπεριώδες φως.

2.5 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της απολύμανσης με φωτοκατάλυση συνοψίζονται παρακάτω:

- **Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση:** Η δράση των υδροξυλίων, που κυρίως παράγονται από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση και συνεπώς καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού.
- **Η καταστροφή οργανικών μορίων:** Πολύ συχνά τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εκτός από παθογόνους μικροοργανισμούς περιέχουν και μια σειρά από οργανικά συνήθως μόρια τοξικά για το περιβάλλον και τον άνθρωπο όπως τα φυτοφάρμακα. Η χρήση της φωτοκατάλυσης κατά τη διάρκεια της απολύμανσης έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών των μορίων.
- **Χαμηλό κόστος:** Το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, που συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους (Μανιός, 2003).
- Το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης στην διαδικασία δεν είναι τοξικό.
- Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH ($0 \leq \text{pH} \leq 14$)
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου (Ξεκουκουλωτάκης).

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

- Στα μεγάλης κλίμακας συστήματα ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφήθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια καταλύτη αυξάνεται. Με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να έχουν το πλεονέκτημα της αλλοίωσης πολύ γρηγορότερα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση 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.
- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία (Gogate, 2004).

Ωστόσο οι ερευνητές έχουν μελετήσει τρόπους να αυξήσουν το μέγεθος του μορίου καταλυτών έτσι ώστε είναι ευκολότερο να συγκρατηθούν σε φίλτρο ή να συσκευάσουν σε μια σταθερή στήλη. Ακόμα έχουν ερευνήσει τις μεθόδους για να αλλάξουν τις μαγνητικές ιδιότητες του μορίου καταλυτών έτσι ώστε μπορούν εύκολα να ανακτηθούν. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να ακινητοποιήσουν τον καταλύτη σε στερεές επιφάνειες όπως οι ίνες πυριτίου, γυαλιού και άνθρακα, πλεγμένο ύφασμα ινών, κεραμικά υλικά, ή γύρω από το περίβλημα της πηγής φωτός (Omatoyo et al., 2007).

3. Φαρμακευτικές Ενώσεις

Η χημική επανάσταση είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση νέων μορίων και κατά συνέπεια τη δημιουργία ενός τεράστιου αριθμού οργανικών ενώσεων. Αυτές οι ενώσεις προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως βιομηχανική, αστική και αγροτική ρύπανση.

Οι συνθετικές οργανικές ενώσεις χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες, αυτές είναι:

- ✓ Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOC),
- ✓ Διαλύτες
- ✓ Αλογονομένοι Υδρογονάνθρακες
- ✓ Καύσιμα
- ✓ Ψυκτικά Υγρά
- ✓ Φαρμακευτικές ενώσεις
- ✓ Υπολείμματα φυτοφαρμάκων

Λόγω της πολύπλοκης δομής των συνθετικών οργανικών ενώσεων, για την μέτρησή τους στα δείγματα νερού χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτική μέτρηση ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon, TOC).

Όλο και πιο συχνά τις τελευταίες δύο δεκαετίες η βιβλιογραφία αναφέρει την ύπαρξη μεγάλου αριθμού φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται κάποιες από τις κατηγορίες φαρμάκων που συναντώνται στο περιβάλλον.

Στη σύγχρονη κοινωνία, η χρήση των ανθρώπινων φαρμακευτικών ειδών εκτενής και διαδεδομένη. Τρεις χιλιάδες διαφορετικά ενεργά συστατικά έχουν άδεια χορήγησης για χρήση ως φαρμακευτικά είδη στην Αγγλία, και ο αριθμός συνταγών αυξάνει κάθε έτος, π.χ. στη Σκωτία, ο αριθμός συνταγών αυξήθηκε κατά 22,5% από το 2001 ως το 2006 (Nebot, 2007).

Πίνακας 3.1: Διάφορες κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων

Therapeutic groups	Compounds Formula	Molecular
Analgesic and anti-inflammatories	Ketoprofen	C ₁₆ H ₁₄ O ₃
	Naproxen	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
	Ibuprofen	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
	Indomethacine	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₂
	Diclofenac	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂
	Mefenamic acid	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
	Acetaminophen	C ₈ H ₉ NO ₂
Lipid regulators and cholesterol lowering statin drugs	Clofibric acid	C ₁₀ H ₁₁ O ₃ Cl
	Gemfibrozil	C ₁₅ H ₂₂ O ₃
	Bezafibrate	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄
	Pravastatin	C ₂₃ H ₃₆ O ₇
	Mevastatin	C ₂₅ H ₃₈ O ₅
Psychiatric drugs	Carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
	Fluoxetine	C ₁₇ H ₁₈ F ₃ NO
Histamine H ₁ and H ₂ receptor antagonists	Ranitidine	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S
	Famotidine	C ₈ H ₁₅ N ₇ O ₂ S ₃
Antibiotics	Erythromycin	C₃₇H₆₇NO₁₃
	Ofloxacin	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄
	Sulfamethoxazole	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
	Trimethoprim	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
β-blockers	Atenolol	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃
	Sotalol	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ S
	Propranolol	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂

Κατ' εκτίμηση ένα 50% των καταναλωθέντων αντιβιοτικών από τους ανθρώπους εκκρίνεται μη μεταβολισμένο από το σώμα. Επιπλέον, περίπου 90% ορισμένων αντιβιοτικών μπορεί να εκκριθεί σε μια ενωμένη μορφή, με κάποια άλλη ουσία, στο περιβάλλον και να επανέλθει στην ελεύθερη μορφή του αργότερα. (Chamberlain and Adams, 2006)

Οι φαρμακευτικές ενώσεις έχουν παραχθεί με σκοπό να παραγάγουν βιολογικά αποτελέσματα, ο αντίκτυπός τους στους οργανισμούς στο υδρόβιο περιβάλλον προς το παρόν είναι άγνωστος και για αυτό δημιουργεί ανησυχία. Δεν είναι γνωστό πως και κατά πόσον επηρεάζουν αυτές οι ενώσεις τους οργανισμούς στο υδρόβιο

περιβάλλον καθώς μόλις έχουν αρχίσει να εισέρχονται στο περιβάλλον και οι αναλυτικές μέθοδοι ανίχνευσης βελτιώθηκαν τα τελευταία χρόνια. Είναι όμως γνωστό ότι η παρουσία των συγκεκριμένων οργανικών μορίων στο περιβάλλον, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία είναι ανθεκτικά στα αντιβιοτικά. Η ύπαρξη και η συμπεριφορά αυτών των ενώσεων στο απόβλητο είναι βασικά ζητήματα όσον αφορά την αποκατάσταση και την επαναχρησιμοποίηση ύδατος. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας είναι τώρα αντιμέτωπες με την πρόκληση της αφαίρεσης των ενώσεων από τα απόβλητα αποχέτευσής τους προτού εισέρθουν στις φυσικές υδάτινες οδούς αφού αυστηρότερα όρια και κανονισμοί θεσπίζονται καθώς γίνονται γνωστές νέες πληροφορίες για την μεταφορά και τα αποτελέσματα που προκαλούν αυτές οι ουσίες (Omatoyo et al., 2007).

Η Αγγλία και η Ουαλία έχουν ταξινομήσει πιο διαδεδομένα φαρμακευτικά είδη σύμφωνα με τον πιθανό κίνδυνό τους για το υδρόβιο περιβάλλον (Nebot, 2007), πίνακας 3.2.

Πίνακας 3.2: Φαρμακευτικά είδη, οι εφαρμογές τους και η πιθανότητα να είναι επικίνδυνα στο υδρόβιο περιβάλλον

Name	Application [18]	pK _a
Paracetamol	Analgesic	9
Trimethoprim	Antibiotic	7.12
Sulfamethoxazole	Antibiotic	6.1
Propanolol	Anti-hypertensive	9.5
Erythromycin	Antibiotic	8.8
Dextropropoxyphene	Analgesic	6.3
Tamoxifen	Anti-cancer	4
Lofepramine	Anti-depressant	5.5
Diclofenac	Anti-inflammatory	8.48
Mefenamic acid	Anti-inflammatory	4.2

ούρων και των περιττωμάτων είτε με μεταβολισμένες είτε με μη μεταβολισμένες μορφές. Η άμεση διάθεση των αχρησιμοποίητων φαρμακευτικών ειδών μέσω του εσωτερικού συστήματος απόβλητου ύδατος είναι επίσης κοινή, καθώς με την απόρριψη ληγμένων ποσοτήτων φαρμακευτικών ουσιών από φαρμακεία, φαρμακοβιομηχανίες, οικίες και νοσοκομεία. Οι βιολογικοί σταθμοί επεξεργασίας αποβλήτων αποχέτευσης έχουν προσδιοριστεί ως κύρια διάβαση για την εισαγωγή αυτών των ενώσεων στο φυσικό υδρόβιο περιβάλλον (Nebot, 2007).

Οι διαφορετικές κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων όπως αντιβιοτικά, αντιφλεγμονώδη, αντιεπιληπτικά, β-αναστολείς και πολλά άλλα, έχουν βρεθεί στο υδάτινο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ng/L μέχρι g/L. Αν και τα συνηθισμένα επίπεδα συγκέντρωσης κυμαίνονται από ng/L έως μg/L, τα οποία είναι χαμηλά, εντούτοις η συνεχής εισαγωγή τους στο περιβάλλον επιβάλλει τον χαρακτηρισμό των ρύπων αυτών ως «ψευδοεπίμονοι». Αποτελούν τις σημαντικές απειλές για το υδρόβιο περιβάλλον λόγω της έμφυτης λιπόφιλης φύσης, της τάσης να αλληλεπιδράσουν με τους ιστούς διαβίωσης και της συνεχούς εκτενούς χρήσης τους. Η εισαγωγή τους αυτή στο περιβάλλον μπορεί να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις σε οργανισμούς που ζουν σε υδάτινα σώματα καθώς επίσης σε χερσαίους οργανισμούς και στον άνθρωπο (Omatoyo et al., 2007).

Οι ποσότητες των φαρμακευτικών ενώσεων που καταλήγουν στους βιολογικούς σταθμούς επεξεργασίας αποβλήτων, μέσω των αποχετευτικών συστημάτων, υφίστανται επεξεργασία με χημικές και βιολογικές μεθόδους. Λόγω της ημιτελούς εξουδετέρωσης τους, υπολείμματα τέτοιων ενώσεων, καταλήγουν σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα με αποτέλεσμα την δυσμενή συσσώρευση στο περιβάλλον.

Έτσι η απομάκρυνση των ρύπων αυτών, αποτελεί σήμερα έναν από τους πιο σημαντικούς ερευνητικούς στόχους στον τομέα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κατά συνέπεια είναι απαραίτητη και η αναζήτηση νέων εναλλακτικών λύσεων, με εφαρμογή νεωτεριστικών μεθόδων και καινοτόμων τεχνολογιών για την απομάκρυνση των ρύπων αυτών.

Η εκτεταμένη χρήση των αντιβιοτικών, αποτελεί στις μέρες μας ένα από τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα, αφού οι συγκεντρώσεις τέτοιων ενώσεων συναντώνται σχεδόν σε όλα τα είδη φυσικών, υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι η παρουσία των συγκεκριμένων οργανικών μορίων στο

περιβάλλον, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία είναι ανθεκτικά στα αντιβιοτικά.

3.1 Ερυθρομυκίνη

Η Ερυθρομυκίνη είναι ένα αντιβιοτικό το οποίο έχει τη χημική δομή μακρολιδίου (macrolide). Έχει αντιμικροβιακό φάσμα παρόμοιο με ή ελαφρώς ευρύτερο από αυτό της πενικιλίνης, και χρησιμοποιείται συχνά για τους ανθρώπους που έχουν μια αλλεργία στις πενικιλίνες. Η χρήση του αφορά κυρίως τις μολύνσεις των αναπνευστικών οδών. Πωλήθηκε αρχικά από τον Eli Lilly and Company το 1952. η πιο γνωστή μορφή της σήμερα είναι η EES.

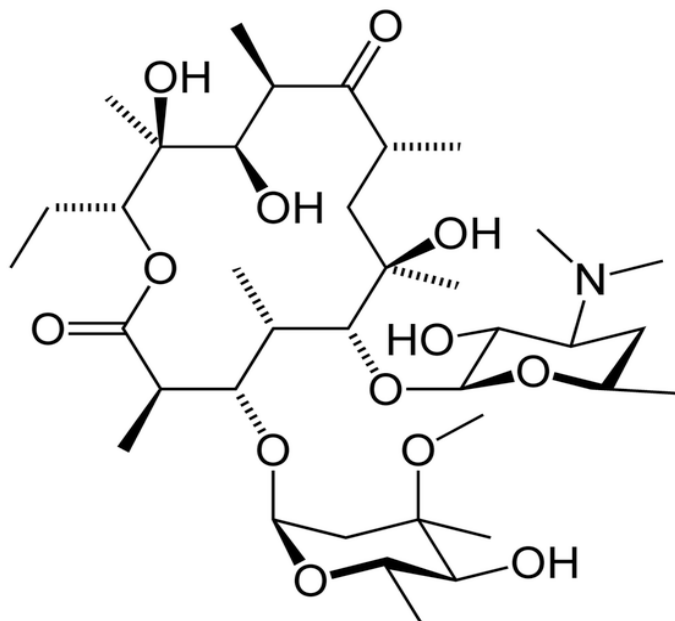
Ο όρος "αντιβιοτικό" που έχει επικρατήσει μέχρι σήμερα, αφορά σε φυσικά παράγωγα διαφόρων μικροοργανισμών (βακτηριδίων, μυκήτων), τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αναστέλλουν την ανάπτυξη άλλων μικροοργανισμών και να τους καταστρέφουν. Με την παραγωγή ημισυνθετικών παραγώγων ο όρος αντιβιοτικό έχει σήμερα αντικατασταθεί από τον περιεκτικότερο όρο "αντιμικροβιακά" που περιλαμβάνει φυσικές, ημισυνθετικές ή συνθετικές ουσίες ικανές να αναστέλλουν τον πολλαπλασιασμό των μικροβίων και να τα καταστρέφουν.

Η Ερυθρομυκίνη θεωρείται ως το αντιπροσωπευτικότερο μέλος από τις Μακρολίδες και η πρώτη που απομονώθηκε το 1949 και χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική. Από τότε το ενδιαφέρον για αυτήν την οικογένεια των αντιβιοτικών έχει αυξηθεί δεδομένου ότι αποτελούν τα αντιβιοτικά ευρέος φάσματος που έχουν καταδειχθεί ενεργά ενάντια στα μη κλασσικά παθογόνα όπως *Helicobacter pylori* (HP), *mycoplasma* και *Legionellosis*. Ακόμα είναι θεραπευτικά αποδοτικές στην πεπτική ασθένεια του έλκους. Επιπλέον, αυτή η οικογένεια των αντιβιοτικών προέκυψε ως ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για τους ασθενείς που παρουσιάζουν την ευαισθησία ή αλλεργία πενικιλίνης. Επομένως, χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία ενός ευρέος φάσματος των μολύνσεων όχι μόνο στον άνθρωπο αλλά και στη ζωική ιατρική (Gonzalez and Vincent, 2005).

Τα αντιβιοτικά με δομή μακρολιδίου που χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτούς τους λόγους χαρακτηρίζονται από μια κοινή χημική δομή που συμπεριλαμβάνει μια μακροκυκλική ένωση με 14 άτομα που δημιουργούν ένα δαχτύλιο λακτόνης με δέκα ασυμμετρικά κέντρα και δύο σάκχαρα (L-cladinose και D-desoamine). Η παραπάνω

δομή κάνει την ένωση πολύ δύσκολη να παραχθεί μέσω συνθετικών μεθόδων (Gonzalez and Vincent, 2005).

Η Ερυθρομυκίνη είναι αντιβιοτικό που λαμβάνεται από καλλιέργειες διάφορων ειδών στρεπτομυκήτων, είναι εξαιρετικά δραστικό εναντίον των μικροβίων της ακμής, της πνευμονίας, της μηνιγγίτιδας, της αμυγδαλίτιδας, της σηψαιμίας και της διφθερίτιδας. Ο χημικός τύπος της Ερυθρομυκίνης είναι $C_{37}H_{67}NO_{13}$ και το μοριακό της βάρος είναι 733.93 g/mol.



Εικόνα 3.1: Μοριακή δομή της Ερυθρομυκίνης

Οι μορφές της Ερυθρομυκίνης που είναι διαθέσιμες είναι σε εντερικές ταμπλέτες, σε κάψουλες αργής αποδέσμευσης, σε στοματικό αιώρημα, σε οφθαλμικά διαλύματα, σε αλοιφές, σε gel και σε ενέσιμα διαλύματα.

Εμπορικά διαθέσιμη περιέχεται σε φάρμακα όπως Robimycin, E-Mycin, E.E.S. Granules, E.E.S.-200, E.E.S.-400, E.E.S.-400 Filmtab, Erymax, Ery-Tab, Eryc, Ranbaxy, Erypar, EryPed, Eryped 200, Eryped 400, Erythrocin Stearate Filmtab, Erythrocin, E-Base, Erythroped, Ilosone, MY-E, Pediamycin, Zineryt, Abbotcin, Abbotcin-ES, Erycin, PCE Dispartab, Stiemycine, Acnasol and Tiloryth.

Η Ερυθρομυκίνη είναι από τα ασφαλέστερα αντιμικροβιακά. Οι ανεπιθύμητες ενέργειες γενικώς είναι σπάνιες. Συνηθέστερες είναι οι γαστρεντερικές διαταραχές όπως ναυτία, έμετοι, διάρροια και σπανιότατα ψευδομεμβρανώδης κολίτιδα. Οι σοβαρότερες παρενέργειες, όπως η αρρυθμία και η αντιστρέψιμη κώφωση, είναι σπάνιες. Αν και ασυνήθιστες μπορούν να εμφανιστούν ο χολοστατικός ίκτερος και

αντιδράσεις υπερευαισθησίας όπως αλλεργικές αντιδράσεις κυμαινόμενες από την κνίδωση ως την αναφυλαξία. Το σύνδρομο Stivens- Johnson και η τοξική επιδερμική Νεκρόλυση είναι μερικές άλλες σπάνιες παρενέργειες που μπορούν να εμφανιστούν. Ενώ σπανιότατα νευροψυχικές διαταραχές. Θρομβοφλεβίτιδα μπορεί να προκληθεί από ενδοφλέβια χορήγηση (Wikipedia).

Η δοσολογία της Ερυθρομυκίνης όπως και των υπολοίπων μακρολιδίων δεν επηρεάζεται από τη νεφρική λειτουργία, αιμοκάθαρση και περιτοναϊκή κάθαρση. Η λήψη αναλόγως τη μορφή μπορεί να γίνει:

- από το στόμα: 250-500 mg/ 6-8ωρο (μέχρι 2 g/24ωρο)
- παρεντερικώς, σε ενδοφλέβια έγχυση, 2-4 g/24ωρο αναλόγως με τη βαρύτητα της λοιμώξεως αραιωμένα σε ισότονο διάλυμα χλωριούχου νατρίου ή δεξτρώζης, στα παιδιά: 40-50 mg/kg/24ωρο σε 3-4 δόσεις.
- Επιδερμικά με αληφή σε συνδιασμό με άλλες ουσίες όπως το υπεροξείδιο του Benzoyl που χρησιμοποιείται για την θεραπεία της ακμής.

Τα ενέσιμα διαλύματα να χορηγούνται σε 8 ώρες από την παρασκευή τους, όταν διατηρούνται σε θερμοκρασία δωματίου. Σε θερμοκρασία 4° C διατηρούνται σταθερά για 24 ώρες.

Η Ερυθρομυκίνη αδρανοποιείται εύκολα από το γαστρικό οξύ επομένως, όλες οι μορφές στοματικής λήψης γίνονται είτε με εντερικές ταμπλέτες είτε με περισσότερο σταθερά καθαρτικά είτε με εστέρες, όπως η Ερυθρομυκίνη-ethylsuccinate. Η Ερυθρομυκίνη πολύ γρήγορα απορροφάται, και διασκορπίζει στους περισσότερους ιστούς και φαγοκύτταρα. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης στα φαγοκύτταρα, η Ερυθρομυκίνη μεταφέρεται ενεργά στην περιοχή της μόλυνσης, όπου, κατά τη διάρκεια ενεργό φαγοκύττωσης, οι μεγάλες συγκεντρώσεις της Ερυθρομυκίνης απελευθερώνονται.

Το μεγαλύτερο μέρος της Ερυθρομυκίνης μεταβολίζεται από το demethylation στο συκώτι. Η κύρια διαδρομή αποβολών της είναι στη χολή, και μια μικρή μερίδα από τα ούρα. Η ημιζωή της Ερυθρομυκίνης είναι 1,5 ώρες (Wikipedia).

Μεταξύ των Μακρολιδών αντιβιοτικών ένας σχετικά ευρύς αριθμός τους στερείται από μια κατάλληλη χρωμοφόρα ομάδα που καθιστά τη ανίχνευσή τους από την UV

ανίχνευση, φασματοσκοπία UV, δύσκολη. Ως εκ τούτου, Μακρολίδες όπως η Ερυθρομυκίνη και τα ήμισυνθετικά παράγωγά του δεν είναι κατάλληλα για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων με τη χρησιμοποίηση της UV ανίχνευσης (Gonzalez and Vincent, 2005).

Ο προσδιορισμός της Ερυθρομυκίνης σε φυσικά ύδατα και απόβλητα ύδατα γίνεται συνήθως με αέρια χρωματογραφία ή υγρή χρωματογραφία (GS-MS, LS-MS) σε συνδυασμό με φασματομετρική ανίχνευση μάζας. Αποτελέσματα με μεγαλύτερη ευαισθησία της τάξεως των ng L^{-1} έχουμε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με εν σειρά φασματομετρική ανίχνευση μάζας (HPLC-MS/MS) (Nebot et al., 2007).

Στην προκειμένη περίπτωση η φωτοκατάλυση είναι μια ελπιδοφόρος τεχνολογία για την επεξεργασία απόβλητου ύδατος, το οποίο περιέχει φαρμακευτικές ενώσεις, προσφέροντας πολλά πλεονεκτήματα πέρα από τις συμβατικές και μερικές προηγμένες επιλογές επεξεργασίας. Αυτή η τεχνολογία επεξεργασίας δεν προορίζεται να αντικαταστήσει τα συμβατικά συστήματα αλλά να συμπληρώσει την παρούσα επεξεργασία.

4. Πειραματικό Μέρος

4.1. Χημικές Ενώσεις, Αντιδραστήρια

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες χημικές ενώσεις:

- **TiO₂**: Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της φωτοκατάλυσης σε συγκεντρώσεις 100, 250, 500 και 750 mg/L. Οι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Οι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και τα χαρακτηριστικά τους

Καταλύτης TiO ₂	Κρυσταλλική μορφή	Μέγεθος μορίου (nm)	Επιφάνεια (m ² /gr)
Degussa P 25	75:25 Ανατάση:Ρουτίλη	20	50
Millenium PC 500	Ανατάση	5-10	287
Millenium PC 50	Ανατάση	20-30	54
Millenium PC 100	Ανατάση	15-25	80-100
Millenium PC 105	Ανατάση	20	80-100
Tronox AK1	Ανατάση	20	90
Tronox TR	Ρουτίλη	300	5,5
Tronox TR-HP2	Ρουτίλη	300	5-8
Hombicat UV 100	Ανατάση	5	>250
Aldrich anatase	Ανατάση	25	200-220

- Διάλυμα NaOH, συγκέντρωσης 0.5M, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μεταβολή του pH από περίπου 5 σε 7.

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ στα διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο (δix απιονισμένο) νερό από σύστημα καθαρισμού ύδατος EASYpureRF, το οποίο προμηθεύτηκε από την Barnstead/Thermolyne.

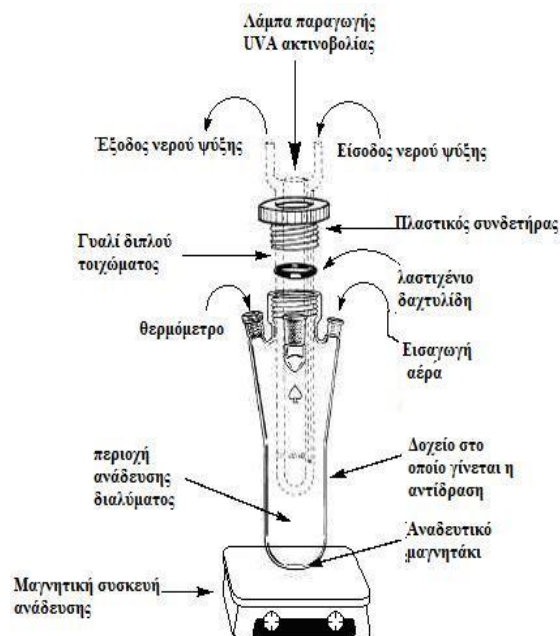
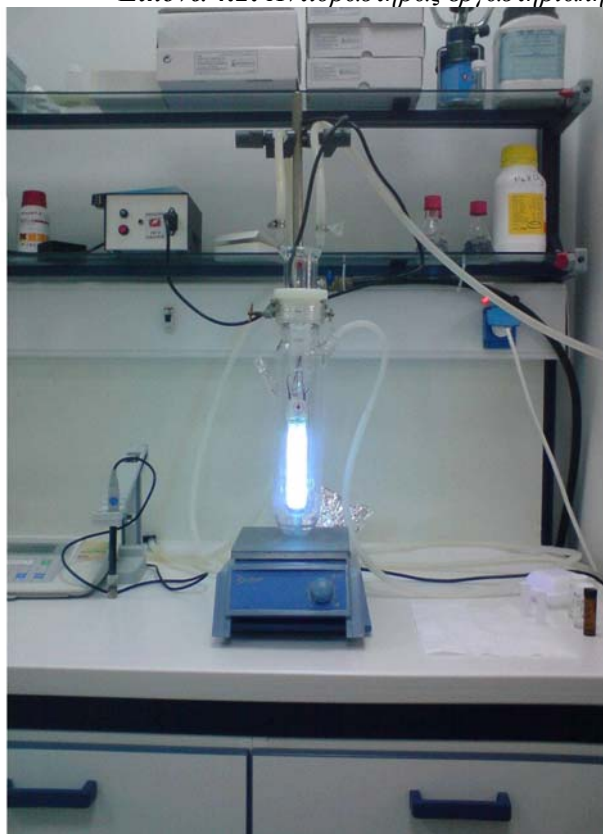
4.2 Πειραματικός Εξοπλισμός

Αντιδραστήρας

Η πειραματική διάταξη της φωτοκατάλυσης, Εικόνα 4.2, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας είναι ένας αντιδραστήρας διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace glass. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από γυαλί και αποτελείται από τρία μέρη στα οποία δεν γίνεται μεταφορά μάζας μεταξύ τους. Αποτελείται από ένα εξωτερικό κυλινδρικό δοχείο και μια εσωτερική υποδοχή, ανθεκτική στη θερμοκρασία, με διπλά τοιχώματα, που συγκρατεί τη λάμπα. Μεταξύ των παραπάνω τοιχωμάτων κυκλοφορεί ρεύμα νερού προκειμένου να περιορίζεται η θερμότητα κατά τη λειτουργία της λάμπας. Η παραπάνω διάταξη ήταν ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της UV-A ακτινοβολίας που εκπέμφθηκε από την πηγή φωτός.

Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9W (Radium Ralutec 9W/78, 350-400 nm)

Εικόνα 4.2: Αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace glass



Ζύγιση

Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιούνταν σε ζυγό SBC 21 της εταιρείας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης 80/220 g και ελάχιστο 0,001 g.

Φυγοκέντρωση

Η απομάκρυνση του καταλύτη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της απορρόφησης, έγινε μέσω φυγοκέντρωσης. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf, για 10 λεπτά και με ταχύτητα 16,1 **rcf**.

Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο, MP 225 pH Meter 209, της εταιρείας METTLER TOLEDO.

Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα – T.O.C.

Η μέτρηση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα έγινε με τον αναλυτή TOC Shimadzu 5050A, της εταιρείας Shimadzu. Ο αυτόματος αναλυτής TOC της Shimadzu αποτελεί ιδανική επιλογή για μετρήσεις σε ποταμούς, λίμνες, θάλασσα, λύματα, ακόμα και στην φαρμακοβιομηχανία για το έλεγχο του τελικού προϊόντος. Η λειτουργία του βασίζεται στην καύση/μη διασπειρόμενη υπέρυθρη ανάλυση αερίου. Η μέτρηση γίνεται με τεχνική καύσης οξειδωσίας παρουσία κατάλυση λευκόχρυσου στους 680°C. Το όριο ανίχνευσης του αναλυτή καύσης οξειδωσίας TOC Shimadzu 5050A είναι 50ppb-4000 ppm.

4.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά τοποθετούνταν 350 ml διαλύματος Ερυθρομυκίνης το οποίο αναδεύονταν μαγνητικά καθ' όλη την διάρκεια της επεξεργασίας. Ακολουθούσε η ζύγιση και προσθήκη κατάλληλης κάθε φορά ποσότητας καταλύτη TiO_2 , σε μορφή σκόνης. Ο καταλύτης και το διάλυμα αναδεύονταν μαγνητικά για 30 λεπτά, χωρίς ακτινοβολία, στο σκοτάδι προκειμένου να εξασφαλιστεί πλήρης ισορροπία προσρόφησης των οργανικών συστατικών, Ερυθρομυκίνης, στην επιφάνεια του καταλύτη.

Τίθεται σε λειτουργία και προθερμαίνεται για μισή ώρα ο λαμπτήρας Radium Ralutec 9W/78, UVA 350-400 nm, G23, υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 Watt.

Αφού είχε γίνει ομογενοποίηση του μείγματος και προθέρμανση του λαμπτήρα, τοποθετούνταν ο λαμπτήρας μέσα στη γυάλινη κυλινδρική υποδοχή του αντιδραστήρα, που εφαρμοζόταν στο κέντρο του και σε τέτοιο σημείο ώστε να βρίσκεται ολόκληρος βυθισμένος μέσα στο υδατικό διάλυμα, για να εκμεταλλεύεται πλήρως την ακτινοβολία UV-A. Τη στιγμή που άρχιζε η ακτινοβολία του διαλύματος ξεκινούσε η διαδικασία της επεξεργασίας – φωτοκατάλυσης, χρονική στιγμή 0.

Παράλληλα καθ' όλη την διάρκεια του μέσω εσωτερικού κυκλώματος της γυάλινης κυλινδρικής υποδοχής διατηρούνταν συνεχής κυκλοφορία νερού, με σκοπό την διατήρηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος σε χαμηλά επίπεδα.

Ο αντιδραστήρας ήταν πλήρως καλυμμένος με αλουμινόχαρτο, ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι ο λαμπτήρας, να ανακλάται η ακτινοβολία και να μη διαφεύγει στον εξωτερικό χώρο.

Επίσης την πλειοψηφία των πειραμάτων, μέσω ειδικού στομίου του αντιδραστήρα, εξασφαλιζόταν και η εισαγωγή καθαρού O_2 ανάλογα με την επιλογή της διαδικασίας.

Σε κάθε πείραμα και σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα των 6 ml. Σε όλα τα πειράματα τα δείγματα που λαμβάνονταν φυγοκεντρίζονταν, προκειμένου να κατακρατηθούν ως ίζημα στο πυθμένα των φιαλιδίων τα σωματίδια του καταλύτη που βρίσκονταν σε αιώρηση, για να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις αποτελεσμάτων.

Μετά το διαχωρισμό του καταλύτη από το διάλυμα γινόταν μέτρηση του Ολικού Οργανικού Άνθρακα, TOC, για να προσδιορίσουμε τη μεταβολή στην συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης.

Η χρονική διάρκεια της φωτοκατάλυσης συνήθως, αναλόγως τον πειραματικό σχεδιασμό, διαρκούσε 150min.

Η ρύθμιση του αρχικού pH του διαλύματος δεν θεωρήθηκε απαραίτητη, επειδή βρισκόταν ήδη σε ευνοϊκή περιοχή, περίπου 5. Το pH επηρεάζει τόσο την φόρτιση της επιφάνειας του καταλύτη TiO_2 , όσο και την κατάσταση ιονισμού των ιόντων των οργανικών μορίων. Έτσι, σε υψηλό pH η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και προσροφά οργανικά μόρια με θετικό φορτίο. Όταν το απαιτούσε ο σχεδιασμός του πειράματος, το φυσικό pH από 5 ρυθμιζόταν με κατάλληλη προσθήκη αντιδραστηρίου 0.5M NaOH σε 7.

4.4 Παρατηρήσεις κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

1. Ο καταλύτης απαιτεί ελάχιστο χρόνο «ενεργοποίησης» του περί τα 15 λεπτά. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ο χρόνος ενεργοποίησης του καταλύτη είναι 30min έτσι ώστε να αποφύγουμε κάθε περίπτωση σφάλματος ή μη «ισοκατανομής» του στο δείγμα. Η ισορροπία μεταξύ της προσρόφησης/εκρόφησης επιτεύχθηκε μέσα σε 30 λεπτά χωρίς ακτινοβολία.
2. Σε κάθε πείραμα έχουμε ανάδευση του δείγματος με «μαγνήτη». Ο λόγος της συνεχούς ανάδευσης είναι ώστε να επιτύχουμε την ομοιογενοποίηση του διαλύματος και το δείγμα που λαμβάνουμε κάθε φορά να είναι αντιπροσωπευτικό.
3. Τα δείγματα, όγκου ~6ml, στο κάθε πείραμα λαμβάνονται μετά το πέρας συγκεκριμένων χρονικών περιόδων (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 και 150min) έτσι ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των αποτελεσμάτων για να μελετήσουμε πώς επιδρούν οι συνθήκες του πειράματος στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου.
4. Η θερμοκρασία στην οποία γίνονται τα πειράματα είναι σταθερή και είναι στους 25°C , δηλαδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, με μικρή απόκλιση $\pm 2^\circ\text{C}$. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή χρησιμοποιώντας ψυκτική συσκευή, με νερό, που είναι συνδεδεμένη με την διάταξη.
5. Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται, καθαρίζονται προσεκτικά και ξεπλένονται πάντοτε με απιονισμένο και υπερκάρθο (δισ απιονισμένο) νερό.

4.5 Μελέτη πειραματικών παραμέτρων

- **Επιλογή καταλύτη**

Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση 10 διαθέσιμων καταλυτών TiO_2 που υπάρχουν στο εμπόριο, με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι Degussa P25, Hombicat UV100, Tronox A-K-1, Aldrich anatase, Millennium PC 500, Millenium PC 105, Millennium PC100, Millennium PC 50, Tronox TR και Tronox TR-HP-2.

Η συγκέντρωση του αποβλήτου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν σταθερή και ίση με 10mg/L, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής περίπου 4.7, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 250mg/L. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min, με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C.

- **Συγκέντρωση καταλύτη**

Μετά την επιλογή καταλύτη εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη TiO_2 στη φωτοκαταλυτική, η διεργασία είναι αρκετά σημαντική. Ο ρυθμός της αντίδρασης, έχει βρεθεί, ότι είναι ευθέως ανάλογος με την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη. Με άλλα λόγια, η διάσπαση των οργανικών ενώσεων των αποβλήτων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ημιαγωγού, επιβεβαιώνοντας τη θετική επίδραση της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη.

Μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Degussa P25. Οι συγκεντρώσεις ήταν 100mg/L, 250 mg/L, 500mg/L και 750mg/L. . Η συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10mg/L, το pH ήταν περίπου 5, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση.

- **Διακοπή αερισμού**

Για τη μελέτη της επίδρασης του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα χωρίς παροχή αέρα, με συγκέντρωση καταλύτη Degussa P25 500mg/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων ήταν ίδιες, με συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης στο υδατικό διάλυμα 10mg/L, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C, pH περίπου 4,6 και με χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 150min και συνεχή ανάδευση. Ο αερισμός γινόταν με καθαρό O₂.

- **Διαφορετικές συγκεντρώσεις υποστρώματος**

Για τον υπολογισμό της επίδρασης των διαφορετικών συγκεντρώσεων του αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη στην φωτοκαταλυτική διεργασία, χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης TiO₂ της εταιρείας Degussa με ονομασία Degussa P25, η συγκέντρωση του ήταν 500mg/L. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα με συγκέντρωση αποβλήτου 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L και 30mg/L, διερευνώντας την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της Ερυθρομυκίνης σε ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min, με παροχή καθαρού O₂ και συνεχή ανάδυσή, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 24°C.

Έγιναν δύο επαναληπτικά πειράματα για την κάθε αρχική συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης.

- **Μεταβολή pH**

Η τιμή του φυσικού pH του υδατικού διαλύματος με συγκέντρωση αποβλήτου 10mg/L είναι περίπου 5. Για την διερεύνηση της επίδρασης του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνης, πραγματοποιήθηκε πείραμα σε τιμή pH 7,0 σε συγκέντρωση καταλύτη Degussa 500mg/L. Η ρύθμιση του pH έγινε με χρήση NaOH συγκεντρώσεως 0,5M. Η χρονική διάρκεια του πειράματος ήταν 150min και πραγματοποιήθηκε με παροχή καθαρού O₂ και συνεχής ανάδευσης. Η θερμοκρασία που επικρατούσε στον αντιδραστήρα ήταν 24°C.

Έγιναν δύο επαναληπτικά πειράματα για την κάθε περίπτωση, με το φυσικό pH του διαλύματος ή με pH διαλύματος 7.

5 Αποτελέσματα

5.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να μελετηθεί η απολυμαντική ικανότητα της φωτοκατάλυσης στην αντιβιοτική ουσία Ερυθρομυκίνη έγιναν πειράματα με την προσθήκη διαφορετικών καταλυτών. Μετά την επιλογή καταλύτη έγιναν πειράματα με διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη για να βρεθεί ή βέλτιστη. Ακόμα δοκιμάστηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβιοτικής ουσίας, Ερυθρομυκίνη. Μελετήθηκε επίσης η οξείδωση με διακοπή παροχής καθαρού οξυγόνου. Τέλος εξετάστηκε η συμπεριφορά της οξείδωσης σε ουδέτερο pH, καθώς το φωτοκαταλυτικό σύστημα αντιβιοτικού καταλύτη έχει pH όξινο.

Αρχικά έγινε ένα πείραμα φωτόλυσης με σκοπό να ερευνηθεί το αν η αντιβιοτική ουσία Ερυθρομυκίνη αποδομείται από την UV-A ακτινοβολία. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκε διάλυμα Ερυθρομυκίνης 11mg/L, εν συνεχεία αναδεύτηκε και ακτινοβολήθηκε από UV-A ακτινοβολία για 120min με παροχή καθαρού O₂. Η μέτρηση του TOC έδειξε πρακτικά μηδενική αποδόμηση της Ερυθρομυκίνης.

Επίσης έγινε προσπάθεια να προσδιοριστεί η προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη με χρήση φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού, όμως δυστυχώς το φασματοφωτόμετρο δεν έδωσε αποτελέσματα.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ουσία δεν απορροφά στο μήκος κύματος υπεριώδους-ορατού.

Σημειώνεται ότι ως χρόνος 0 θεωρείται η στιγμή τοποθέτησης της λυχνίας στον φωτοαντιδραστήρα, αφότου δηλαδή έχει επέλθει ισορροπία προσρόφησης εκρόφησης μεταξύ καταλύτη-διαλύματος. Ακόμα, η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης της Ερυθρομυκίνης δίνεται σε σχέση με την αρχική, αποτελεί δηλαδή το ποσοστό της Ερυθρομυκίνης που υπέστη προσρόφηση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και οξείδωση.

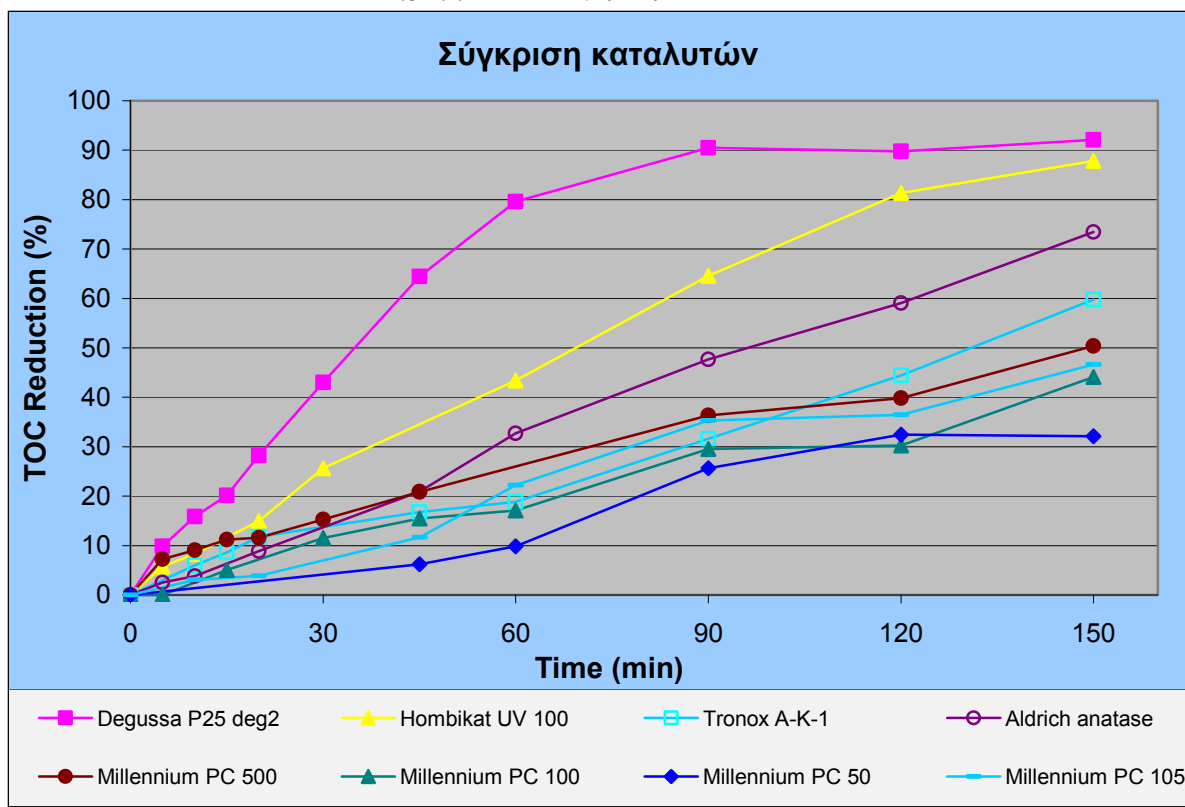
5.2 Επίδραση διαφορετικών καταλυτών TiO_2 στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2

Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση 10 διαθέσιμων καταλυτών TiO_2 που υπάρχουν στο εμπόριο, με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι Degussa P25, Hombicat UV100, Tronox A-K-1, Aldrich anatase, Millennium PC500, Millenium PC105, Millennium PC100, Millennium PC50, Tronox TR και Tronox TR-HP-2.

Η συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν σταθερή και ίση με 10mg/L, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής περίπου 4.7, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν επίσης σταθερή και ίση με 250mg/L. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min, με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C.

Οι καταλύτες Tronox TR και Tronox TR-HP-2, οι οποίοι είναι 100% rutile, της εταιρείας Kerr McGee Chemicals πρακτικά έδωσαν μηδενική αποδόμηση της Ερυθρομυκίνης. Τα αποτελέσματα των υπόλοιπων καταλυτών παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5.1.

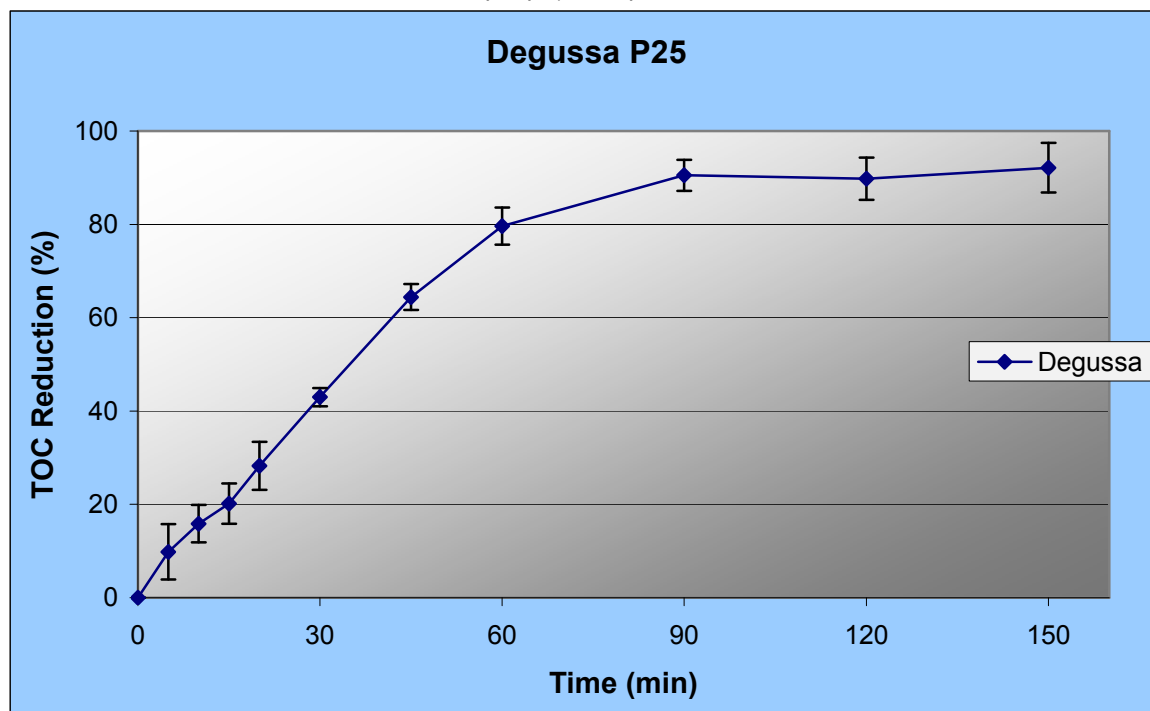
Διάγραμμα 5.1: Σύγκριση καταλυτών



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο καταλύτης Degussa P25 της εταιρείας Degussa, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, με τιμή 92%, ενώ ακολουθούν ο Hombicat UV100 της εταιρείας Sachtleben με ποσοστό μείωσης 88%, ο Aldrich anatase με ποσοστό μείωσης 73%, ο Tronox A-K-1 της εταιρείας Kerr McGee Chemicals με ποσοστό μείωσης 60%, ο Millennium PC 500 με ποσοστό μείωσης 50%, ο Millenium PC 105 με ποσοστό μείωσης 47%, ο Millennium PC100 με ποσοστό μείωσης 44% και ο Millennium PC 50 με ποσοστό μείωσης 32%, της εταιρείας Millennium Inorganic Chemicals. Επομένως για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης της Ερυθρομυκίνης επιλέχθηκε ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2 .

Μετά την επιλογή καταλύτη έγιναν πέντε επαναληπτικά πειράματα για να μπορέσουμε να εξάγουμε πιο ασφαλή συμπεράσματα για την συμπεριφορά του καταλύτη Degoussa P25 στην φωτοκαταλυτική οξείδωση της Ερυθρομυκίνης. Η συγκέντρωση της ερυθρομικύνης και του καταλύτη καθώς είναι λογικό διατηρήθηκε σταθερή στα 10mg/L και 250mg/L αντίστοιχα, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C, υπήρχε παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδυσή για 150min. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα 5.2 όπου παρουσιάζεται γραφικά η μέση οξείδωσης του TOC, των επαναληπτικών πειραμάτων, και η τυπική απόκλιση.

Διάγραμμα 5.2: Μέση οξείδωση TOC και η τυπική απόκλιση για 250mg/L καταλύτη Degussa και 10mg/L Ερυθρομυκίνη



Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, σε συγκέντρωση καταλύτη και Ερυθρομυκίνης 250mg/L και 10mg/L αντίστοιχα, υπάρχει μείωση του TOC κατά 92% σε σχέση με την αρχική. Ενώ η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε από 2 έως 6%.

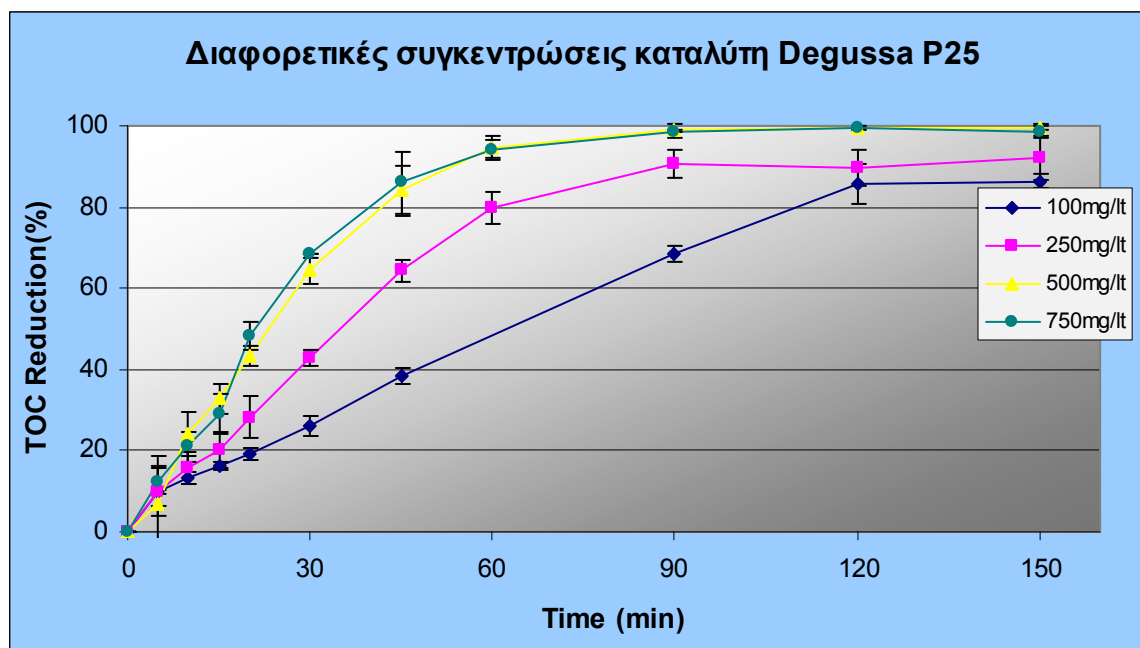
5.3 Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη TiO_2 στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αρκετά σημαντική. Ο ρυθμός της αντίδρασης, έχει βρεθεί, ότι είναι ευθέως ανάλογος με την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη. Με άλλα λόγια, η διάσπαση των οργανικών ενώσεων των αποβλήτων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ημιαγωγού, επιβεβαιώνοντας τη θετική επίδραση της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη.

Μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Degussa P25. Οι συγκεντρώσεις ήταν 100mg/L, 250 mg/L, 500mg/L και 750mg/L. Η συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10mg/L, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, περίπου 5, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση.

Έγιναν τουλάχιστον δύο επαναληπτικά πειράματα για την κάθε συγκέντρωση. Αυτή η διαφορά απόδοσης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3 όπου φαίνεται και η μέση μείωση του TOC, των επαναληπτικών πειραμάτων, για την κάθε συγκέντρωση καταλύτη.

Διάγραμμα 5.3: Διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη Degussa



Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα σε συγκέντρωση καταλύτη 100mg/L υπάρχει μείωση του TOC κατά 86% σε σχέση με την αρχική. Στα 250mg/L η μείωση του TOC φτάνει στο 92%, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στα 500mg/L και 750mg/L η μείωση φτάνει στο 99%. Παρατηρείται αύξηση της απολυμαντικής ικανότητας της φωτοκατάλυσης όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του καταλύτη. Όμως σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 500mg/L, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα όπου σχεδόν συμπίπτουν οι καμπύλες 500mg/L και 750mg/L, παρατηρείται το φαινόμενο σκίασης.

Πάνω από μία συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και γίνεται ανεξαρτήτως από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Το οριακό αυτό σημείο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσό συγκέντρωσης του καταλύτη, στο οποίο όλα τα σωματίδια της επιφάνειας, που εκτίθενται στην ακτινοβολία, απορροφούν ολοκληρωτικά την ακτινοβολία αυτή. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξασθενεί λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος, λόγω αδιαφάνειάς του και εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων, τα οποία μειώνουν και αυτά με τη σειρά τους τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, αφού μειώνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από τα γενικά χαρακτηριστικά της ουσίας που προσροφάται. Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο σκίασης (Omatoyo et al., 2007).

Με βάση τα παραπάνω η βέλτιστη ποσότητα καταλύτη που επιλέχθηκε ήταν 500mg/L.

Η τυπική απόκλιση για την μείωση του TOC σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη Degussa ήταν στα 100mg/L από 1 έως 5%, στα 250mg/L από 2 έως 6%, 500mg/L από 0 έως 9% και στα 750mg/L ήταν από 0 έως 8%.

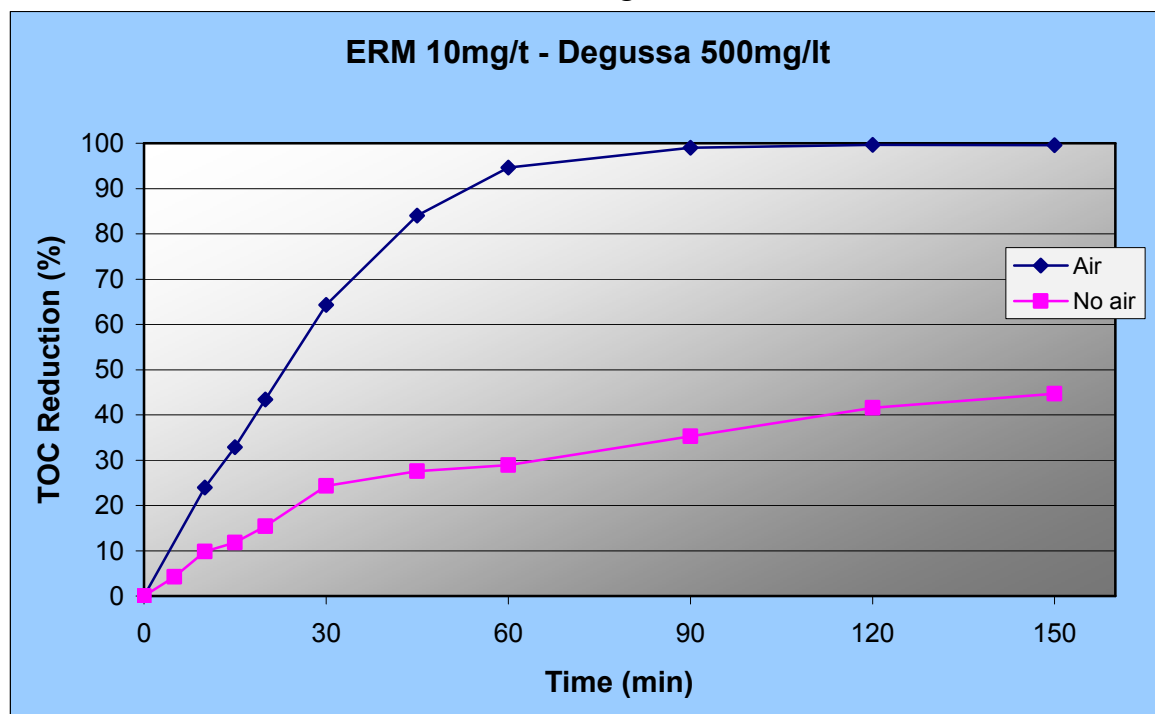
5.4 Επίδραση παροχής καθαρού O₂ στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία Ερυθρομυκίνης

Για τη μελέτη της επίδρασης του αερισμού στη φωτοκαταλυτική επεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα χωρίς παροχή αέρα, με συγκέντρωση καταλύτη Degussa P25 500mg/L. Οι υπόλοιπες συνθήκες των πειραμάτων ήταν ίδιες, με συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης στο υδατικό διάλυμα 10mg/L, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C, pH περίπου 4,6 και με χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης 150min και συνεχή ανάδευση. Ο αερισμός γινόταν με καθαρό O₂.

Έγιναν δύο επαναληπτικά πειράματα για την κάθε περίπτωση, με ή χωρίς παροχή καθαρού O₂.

Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, στο διάγραμμα 5.4 όπου παρουσιάζεται η μέση οξείδωση TOC, των επαναληπτικών πειραμάτων, σε σχέση με το χρόνο, φαίνεται η διαφορά στην οξείδωση όταν αυτή γίνεται με ή χωρίς αερισμό.

Διάγραμμα 5.4: Επίδραση του παρεχόμενου αέριου ρεύματος O₂ στην διεργασία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης Ερυθρομυκίνης συγκέντρωσης 10mg/L με καταλύτη TiO₂=500mg/L



Η διακοπή εισαγωγής καθαρού O_2 στο φωτοκαταλυόμενο διάλυμα είναι δυσμενής, καθώς από άποψη απόδοσης της διεργασίας το ποσοστό οξείδωσης της Ερυθρομυκίνης φτάνει στο 45%. Αντιθέτως, ευνοϊκότερη περίπτωση είναι η εισαγωγή καθαρού O_2 στο διάλυμα όπου επιτυγχάνει 100% οξείδωση του TOC.

Η τυπική απόκλιση για την μείωση του TOC με καθαρό O_2 κυμάνθηκε από 0 έως 9%, ενώ χωρίς την παροχή καθαρού O_2 κυμάνθηκε από 2 έως 11%

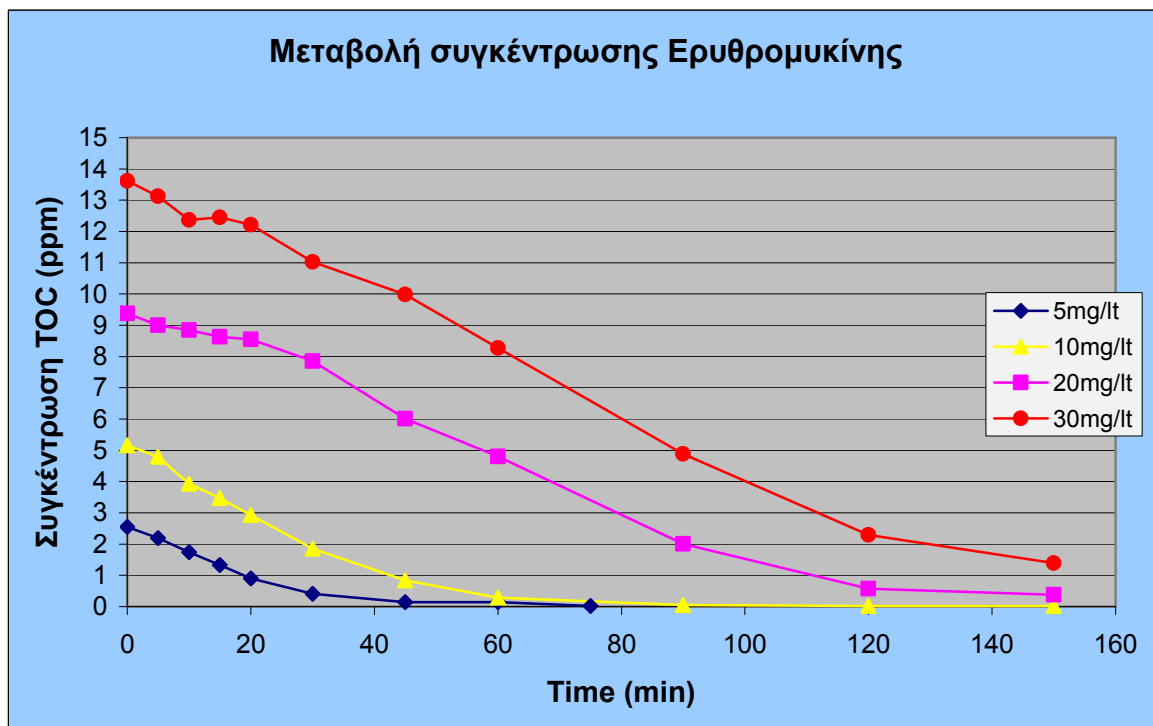
Η χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη έχει το μειονέκτημα της ανεπιθύμητης επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, η οποία συμβαίνει με την απουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που παγιδεύονται, παράγουν επιπλέον ρίζες και άλλα οξειδωτικά, αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων και αποφεύγονται προβλήματα από την χαμηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα. Το μοριακό οξυγόνο αποτελεί τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων, αποτρέποντας έτσι την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων – οπών, προωθώντας παράλληλα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν και το βασικό οξειδωτικό μέσο. Συνεπώς, το μοριακό οξυγόνο είναι απαραίτητο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων και τη δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου, τα οποία είναι δυνατό να διασπάσουν δραστικά και αποδοτικά πολλές οργανικές ενώσεις, όπως και οι ρίζες υδροξυλίου, στην όλη φωτοοξειδωτική επεξεργασία των οργανικών ρύπων.

5.5 Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων του υποστρώματος στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2

Για τον υπολογισμό της επίδρασης των διαφορετικών συγκεντρώσεων του αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνη στην φωτοκαταλυτική διεργασία, χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης διοξείδιο του τιτανίου, Degussa P25 της εταιρείας Degussa, ο οποίος, όπως προαναφέραμε είχε τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα και η βέλτιστη συγκέντρωση του είναι 500mg/L. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα με συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L και 30mg/L, διερευνώντας την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της Ερυθρομυκίνης σε μικρότερες και ακόμη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min, με παροχή καθαρού O_2 και συνεχή ανάδευση, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 24°C και το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος.

Έγιναν δύο επαναληπτικά πειράματα για την κάθε αρχική συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης. Αυτή η διαφορά απόδοσης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5 όπου φαίνεται και η μεταβολή της μέσης συγκέντρωση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), των επαναληπτικών πειραμάτων, για την κάθε συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης.

Διάγραμμα 5.5: Διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνης



Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.5, σε συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 5mg/L έχουμε μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), των επαναληπτικών πειραμάτων, από την αρχική τιμή των 2,6 ppm στο 0 σε 60min εκδηλώνοντας έτσι την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου. Η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε για τα 5mg/L από 0ppm μέχρι 0,2 ppm. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης στα 10mg/L έχουμε μείωση του TOC από την αρχική τιμή των 5,2 ppm στο 0 σε 90min εκδηλώνοντας έτσι την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου. Η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε για τα 10mg/L από 0 ppm μέχρι 0,7 ppm. Σε συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 20 mg/L έχουμε μείωση του TOC από την αρχική τιμή των 9,4 ppm στο 0,4 ppm σε 150 min εκδηλώνοντας έτσι πρακτικά την πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου. Η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε για τα 20mg/L από 0 ppm μέχρι 0,9 ppm. Τέλος, σε συγκέντρωση 30mg/L έχουμε μείωση του TOC από την αρχική τιμή των 13,6 ppm στο 1,4ppm σε 150min προκαλώντας σημαντική οξείδωση των οργανικών ενώσεων του αποβλήτου. Η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε για τα 30mg/L από 0 ppm μέχρι 1,3 ppm.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης με διαφορετική συγκέντρωσης υποστρώματος έγιναν με σκοπό την μελέτη της κινητικής της απολύμανσης. Η κινητική της απολύμανσης είναι σημαντική καθώς μέσω μαθηματικής περιγραφής να μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός της αντίδρασης. Έτσι θα μπορούν να προβλεφτούν οι αναμενόμενες μεταβολές της συγκέντρωσης σε αντιδραστήρα βιομηχανικού μεγέθους.

Η μελέτη της χημικής κινητικής έγινε με δύο μεθόδους, το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood και με την μέθοδο ολοκλήρωσης.

Κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood

Ο μηχανισμός απαιτεί ότι ο μολυσματικός παράγοντας προσροφά στην επιφάνεια καταλυτών ως προϋπόθεση για την αποδοτική οξείδωση. Η διαδικασία προσρόφηση-εκρόφηση χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά των αντιδραστηρίων της υδάτινης φάσης στην επιφάνεια, προσρόφηση των αντιδραστηρίων, αντίδραση στην προσροφημένη φάση, εκρόφηση των προϊόντων και αφαίρεση των προϊόντων από την περιοχή διεπαφής.

Σύμφωνα με έναν μεγάλο αριθμό ερευνητών, η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσότερων οργανικών ενώσεων περιγράφεται από μια ψευδο-πρώτης τάξης κινητική, που βασίζεται στο μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, όπου το ισόθερμο προσρόφησης Langmuir περιγράφει τη διαδικασία προσρόφηση-εκρόφησης και τη σταθερά ποσοστού αντίδρασης βασισμένες στο σχετικό μοντέλο, το οποίο τροποποιεί και προσαρμόζει τις αντιδράσεις που εμφανίζονται σε μια διεπαφή στερεού-υγρού. Το μοντέλο αντιπροσωπεύεται ως εξής (Poulios and Tsachpinis, 1999):

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

οπού

r_0 = ο αρχικός ρυθμός διάσπασης του οργανικού υποστρώματος

C_{eq} = η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυτής ουσίας

K = η σταθερά ισορροπίας για την προσρόφηση του οργανικού υποστρώματος επάνω στο TiO_2

k_r = ο μέγιστος οριακός ρυθμός αντίδρασης στη μέγιστη κάλυψη υπό τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες.

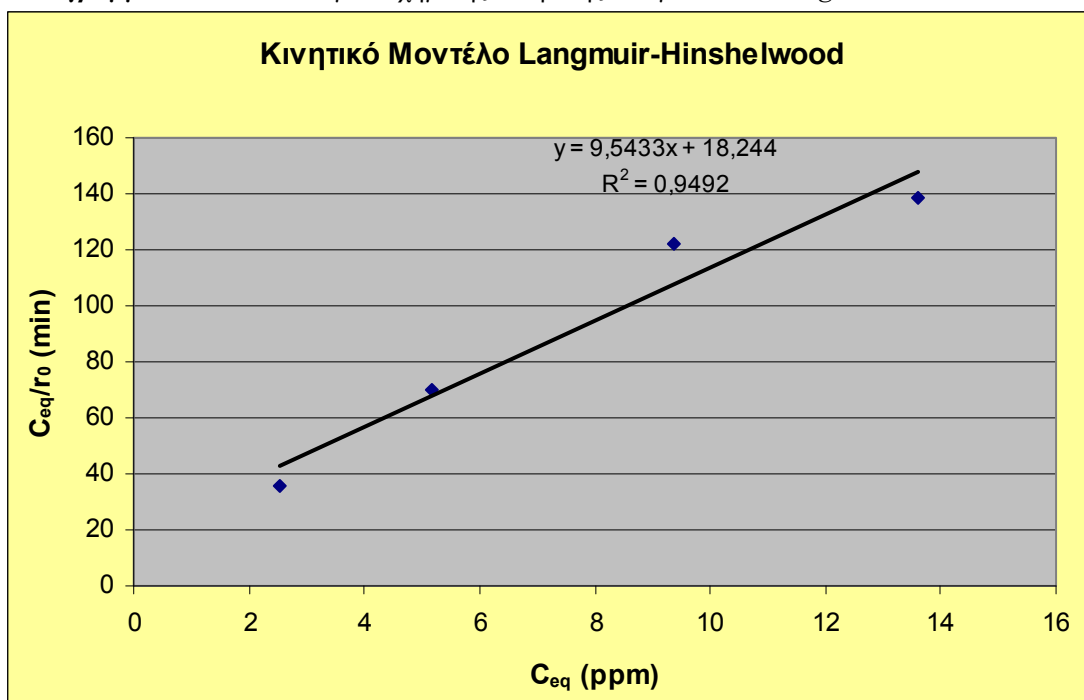
Αυτή η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν τα στοιχεία παρουσιάσουν τη γραμμικότητα μετατρέποντας την εξίσωση στην ακόλουθη μορφή:

$$\frac{C_{eq}}{r_0} = \frac{1}{k_r K} + \frac{C_{eq}}{k_r}$$

Η φωτοδιάσπαση διάφορων αρχικών συγκεντρώσεων Ερυθρομυκίνης (5,10,20 και 30mg/L) παρουσία 500 mg/L TiO_2 καταλύτη Degussa P-25 παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.5. Οι τιμές r_0 λήφθηκαν από τη μεταβολή της συγκέντρωσης στο χρονικό διάστημα των 5 πρώτων λεπτών μετά από την επίτευξη της συγκέντρωσης

ισορροπίας της Ερυθρομυκίνης. Βασιζόμενοι λοιπόν στις παραπάνω συνθήκες και στο μοντέλο Langmuir-Hinshelwood δημιουργούμε το διάγραμμα 5.9.

Διάγραμμα 5.9 : Αποτελέσματα χημικής κινητικής του μοντέλου Langmuir-Hinshelwood



Μέθοδος ολοκλήρωσης

Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μηδενικής τάξης, σημαίνει πως ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση των αντιδρώντων. Αυτό μπορεί να συμβεί α) όταν ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος από την συγκέντρωση αντιδρώντων, β) όταν το αντιδρών βρίσκεται σε αφθονία ώστε κατά την διάρκεια της αντίδρασης η συγκέντρωσή του να παραμένει σχεδόν σταθερή. Για μια συγκέντρωση μηδενικής τάξης με αντιδρών μίγμα σταθερής πυκνότητας ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (Smith J.M.):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

$$C - C_0 = -k_0 t$$

Όπου C η συγκέντρωση του αντιδρώντος και k_0 η κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα μιας αντίδρασης μηδενικής τάξης είναι ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος ελαττώνεται γραμμικά με το χρόνο. Είναι δύσκολο

να βρεθεί μια ομογενής η οποία είναι εγγενώς μηδενικής τάξης, όταν η συγκέντρωση όλων των αντιδρώντων είναι μεγάλη. Ωστόσο σε κάποιες ετερογενείς αντιδράσεις όπου η στερεή φάση δρα σαν καταλύτης ο ρυθμός μπορεί να είναι μηδενικής τάξης.

Για την εφαρμογή της μεθόδου ολοκλήρωσης ολοκληρώνεται η εξίσωση και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.

Σε περίπτωση που ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση των αντιδρώντων, ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1 C$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση ισχύει

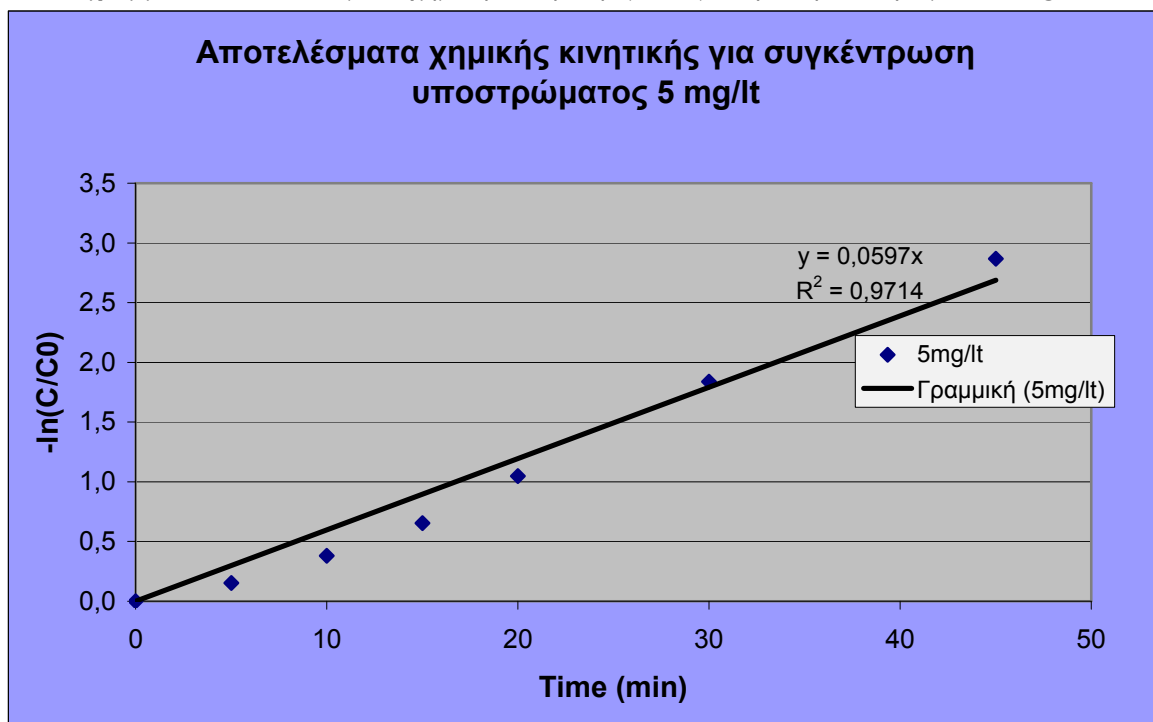
$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_1 t$$

Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η γραμμική σχέση ανάμεσα στο $\ln C/C_0$ και στο t υποδεικνύει μια αντίδραση πρώτης τάξης. Από την ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης κατασκευάζεται η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C ως προς τον χρόνο.

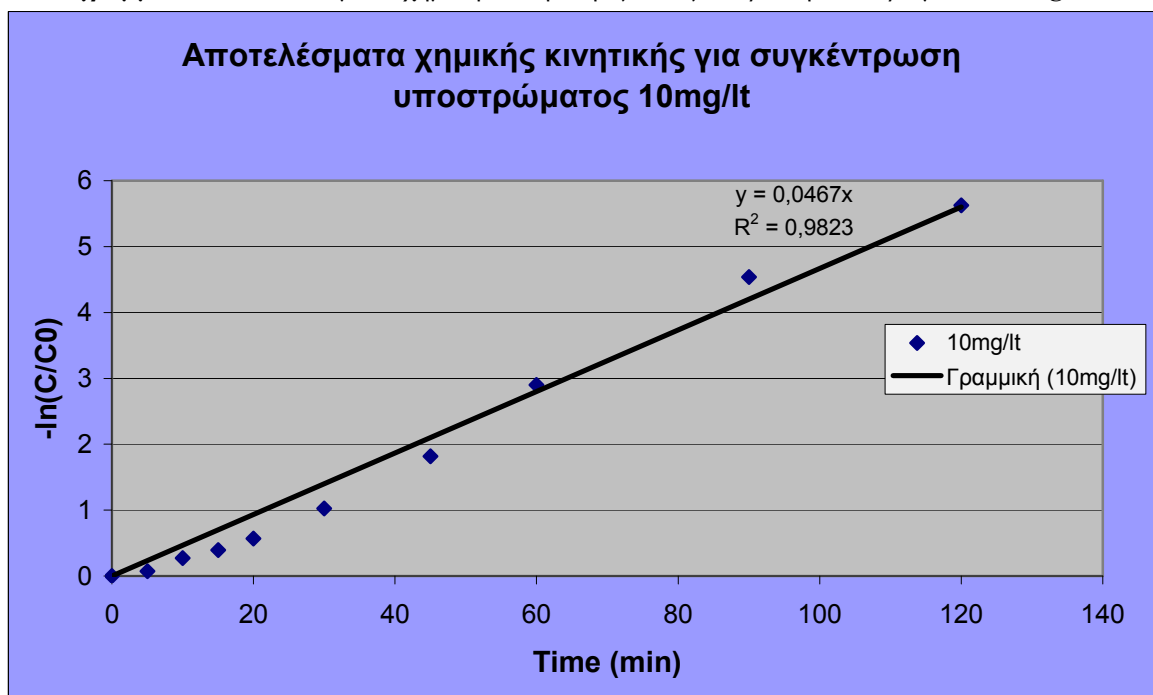
Η γενική εξίσωση πρώτης τάξης είναι $C=C_0 \times e^{-k_1 t}$

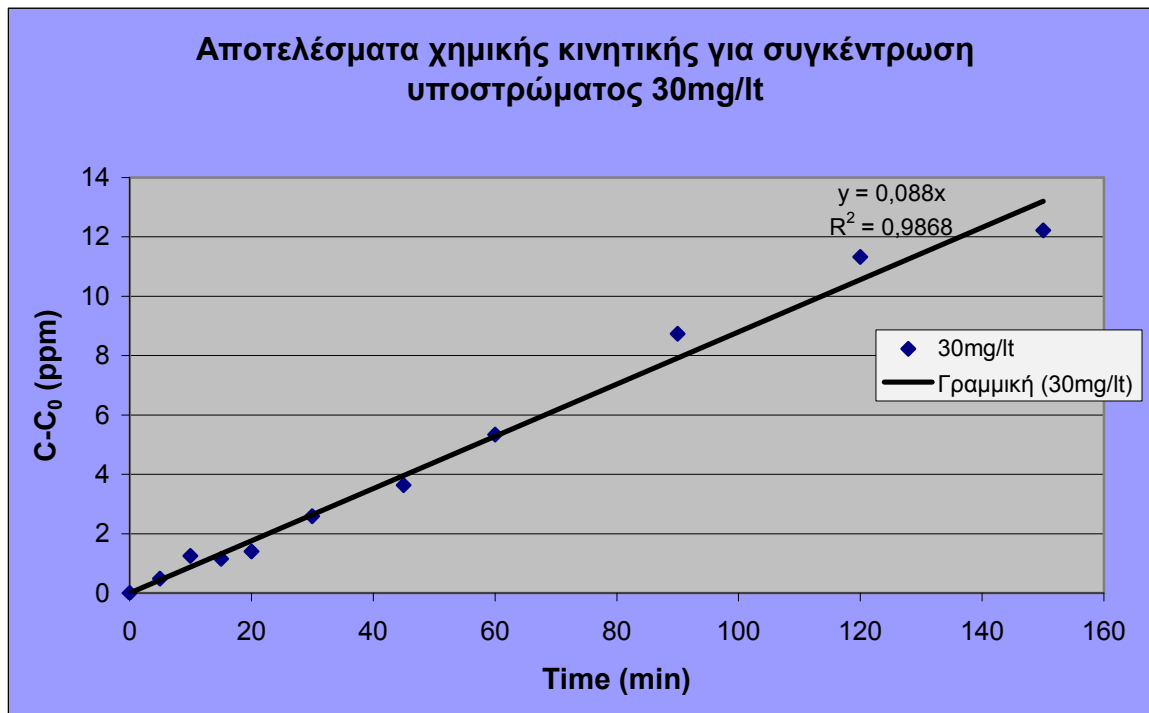
Τα αποτελέσματα με τη μέθοδο ολοκλήρωσης παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

Διάγραμμα 5.6: Αποτελέσματα χημικής κινητικής για συγκέντρωση υποστρώματος 5mg/L



Διάγραμμα 5.7: Αποτελέσματα χημικής κινητικής για συγκέντρωση υποστρώματος 10mg/L



Διάγραμμα 5.8: Αποτελέσματα χημικής κινητικής για συγκέντρωση υποστρώματος 30mg/L

Στις χαμηλές συγκεντρώσεις όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 5.6 και 5.7 των 5mg/L και 10mg/L η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης, ενώ σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.8 των 30 mg/L ο ρυθμός μεταβολής γίνεται ανεξάρτητος της συγκέντρωσης και ακολουθεί κινητική 0^{ης} τάξης.

Για συγκέντρωση υποστρώματος 5mg/L έχουμε συντελεστής προσδιορισμού R^2 , για κινητική 1^{ης} τάξης, ίσο με 0,9714 που συμβολίζει μια πολύ καλή γραμμική συσχέτιση στο δείγμα. Επομένως μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η αντίδραση ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης με σταθερά ρυθμού $k=0,0597 \text{ t}^{-1}$. Επίσης σε συγκέντρωση 10mg/L ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 για κινητική 1^{ης} τάξης είναι 0,9823 με σταθερά ρυθμού $k=0,0467 \text{ t}^{-1}$. Τέλος για συγκέντρωση 30mg/L ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 για κινητική 0^{ης} τάξης είναι 0,9868 με σταθερά ρυθμού $k=0,088 \text{ (mg/L)/sec}$, όπου έχουμε και την μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης καθώς έχουμε την μεγαλύτερη σταθερά ρυθμού σε σχέση με τις άλλες περιπτώσεις..

Προφανώς στις χαμηλές συγκεντρώσεις δεν έχουν καλυφθεί όλα τα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να ακολουθεί κινητική 1^{ης} τάξης. Αντίθετα στις μεγάλες συγκεντρώσεις >30mg/L υποστρώματος ο περιοριστικός παράγοντας είναι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, καθώς όλα έχουν καλυφθεί, με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αντίδρασης να είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης υποστρώματος.

5.6 Επίδραση της τιμής του pH στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Ερυθρομυκίνης/ TiO_2

Η επίδραση του αρχικού pH του υδατικού διαλύματος στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος, διότι είναι δυνατό να επηρεάσει το φορτίο της επιφάνειας του ημιαγωγού και το βαθμό ιονισμού του υποστρώματος. Έτσι επηρεάζει και την προσρόφηση των ρύπων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανάλογα με τη φύση τους, βασική ή όξινη, αλλά και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν στο σύστημα.

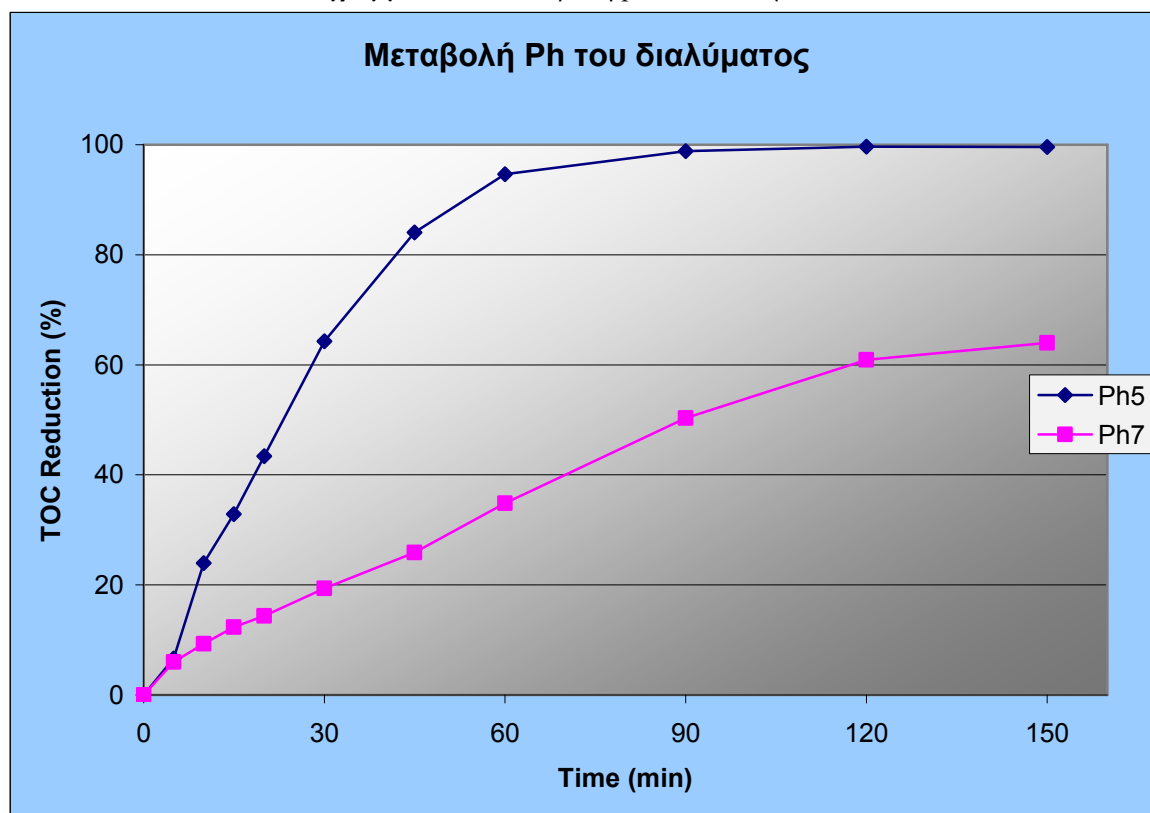
Η τιμή του φυσικού pH του υδατικού διαλύματος με συγκέντρωση αποβλήτου 10mg/L είναι περίπου 5. Για την διερεύνηση της επίδρασης του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αντιβιοτικού Ερυθρομυκίνης, πραγματοποιήθηκε πείραμα σε τιμή pH 7,0 σε συγκέντρωση καταλύτη Degussa 500mg/L. Η ρύθμιση του pH έγινε με χρήση NaOH συγκεντρώσεως 0,5M. Η χρονική διάρκεια του πειράματος ήταν 150min και πραγματοποιήθηκε με παροχή καθαρού O_2 και συνεχής ανάδευσης. Η θερμοκρασία που επικρατούσε στον αντιδραστήρα ήταν 24°C.

Έγιναν δύο επαναληπτικά πειράματα για την κάθε περίπτωση, με το φυσικό pH του διαλύματος ή με pH διαλύματος 7.

Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα TOC, με σκοπό τη μέτρηση του ποσοστού μεταβολής του ολικού οργανικού άνθρακα του διαλύματος. Οι μετρήσεις έγιναν μέσω δειγμάτων, που παραλαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά τη διεξαγωγή της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας και στη συνέχεια φυγοκεντρίζονταν για την απομάκρυνση του καταλύτη.

Στο διάγραμμα 5.10 όπου παρουσιάζεται η μέση οξείδωση TOC, των επαναληπτικών πειραμάτων, σε σχέση με το χρόνο, φαίνεται η διαφορά στην οξείδωση όταν αυτή γίνεται σε pH 5 και pH 7.

Διάγραμμα 5.10: Μεταβολή pH του διαλύματος



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.10, για συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L στο φυσικό pH του διαλύματος παρατηρείται η μεγαλύτερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) καθώς πρακτικά έχει οξειδωθεί πλήρως με ποσοστό 99,6% στα 120min. Ωστόσο, η συμπεριφορά αυτή αλλάζει σημαντικά σε ουδέτερο περιβάλλον με τιμή pH υδατικού διαλύματος 7. Η απομάκρυνση του TOC παραμένει σε χαμηλότερα επίπεδα, σε σχέση με το όξινο φυσικό pH του διαλύματος, καθώς μετά το πέρας 120min φωτοκαταλυτικής διεργασίας έχουμε μείωση του TOC σε ποσοστό 61%, ενώ τελικά στα 150min η μείωση του TOC φτάνει στο 64%.

Η τυπική απόκλιση για την μείωση του TOC με pH 5 κυμάνθηκε από 0 έως 9%, ενώ με pH 7 κυμάνθηκε από 1 έως 20%

Για τον καταλύτη Degussa το ισοηλεκτρικό pH είναι περίπου 6,5. Συνεπώς, για τιμές $\text{pH} < 6,5$ η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για τιμές $\text{pH} > 6,5$ γίνεται αρνητικά φορτισμένη και προσροφά οργανικά μόρια με θετικό φορτίο

Επιπλέον, είναι γνωστό ότι οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται και από την αντίδραση μεταξύ των θετικών οπών και των ιόντων υδροξειδίου. Οι θετικές οπές θεωρούνται το κύριο οξειδωτικό μέσο σε χαμηλές τιμές pH, όταν οι ρίζες υδροξυλίου είναι δεσπόζουσες σε ουδέτερο ή βασικό pH. Το φαινόμενο αυτό, σε συνδυασμό με

την ηλεκτρικά φορτισμένη συμπεριφορά της επιφάνειας του ημιαγωγού, αναμένεται να έχει πρωταρχική επίδραση στην προσρόφηση του αποβλήτου πάνω στον καταλύτη και κατά επέκταση να επιδράσει ολοκληρωτικά στην φωτοκαταλυτική διεργασία. (Lachheb et al., 2002)

Συνοψίζοντας λοιπόν, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι, το φυσικό όξινο περιβάλλον του υδατικού διαλύματος Ερυθρομυκίνης ενδείκνυται για την φωτοκαταλυτική του επεξεργασία. Η απόδοση της εν λόγω διεργασίας, με βάση μετρήσεων μείωσης του TOC μειώνεται με αύξηση της τιμής του pH, όπου η επεξεργασία δυσχεραίνεται.

6. Συμπεράσματα

Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, μπορούμε να καταλήξουμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η υπό επεξεργασία φαρμακευτική ένωση, αντιβιοτικό Ερυθρομυκίνη, δεν απορροφά στα μήκη κύματος υπεριώδους-ορατού, 100-700nm.
Αυτό συμβαίνει γιατί η χημική της δομή δεν περιέχει χρωμοφόρες ομάδες.

- Για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία της Ερυθρομυκίνης χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά είδη εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών διοξειδίου του τιτανίου, με σκοπό τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους. Ο καταλύτης Degussa P25 της εταιρείας Degussa, έδωσε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα παρουσίασε το υψηλότερο ποσοστό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, με τιμή 92%.

Η συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης ήταν 10mg/L, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμής περίπου 4.7, ενώ η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν 250mg/L. Η χρονική διάρκεια αποδόμησης ήταν 150min, με παροχή καθαρού O₂ και συνεχή ανάδευση, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C.

- Η μελέτη της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας έγινε σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις του καταλύτη Degussa P25. Οι συγκεντρώσεις ήταν 100, 250, 500 και 750mg/L.

Η υψηλότερη απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα, TOC, παρατηρήθηκε σε συγκέντρωση καταλύτη 500 mg/L και 750mg/L με τιμή 99%, γεγονός που υποδηλώνει την πλήρη οξείδωση του διαλύματος. Όμως η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη είναι 500 mg/L καθώς σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, υπό αυτές τις συνθήκες, παρατηρείται το φαινόμενο της σκίασης.

Η συγκέντρωση της Ερυθρομυκίνης ήταν 10mg/L, το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, τιμή περίπου 5, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C και τα πειράματα ήταν χρονικής διάρκειας 150min με παροχή καθαρού O₂ και συνεχή ανάδευση.

Πάνω από μία συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και γίνεται ανεξαρτήτως από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Το οριακό αυτό σημείο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσό συγκέντρωσης του καταλύτη,

στο οποίο όλα τα σωματίδια της επιφάνειας, που εκτίθενται στην ακτινοβολία, απορροφούν ολοκληρωτικά την ακτινοβολία αυτή. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξασθενεί λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος, λόγω αδιαφάνειάς του και εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων, τα οποία μειώνουν και αυτά με τη σειρά τους τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, αφού μειώνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια.

➤ Η μελέτη της κινητική της απολύμανσης έγινε ώστε μέσω μαθηματικής περιγραφής να μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός της αντίδρασης.

- ✓ Με τη μέθοδο της ολοκλήρωσης καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις 5mg/L και 10mg/L η αντίδραση ακολουθεί κινητική $1^{\text{ης}}$ τάξης, ενώ σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις άνω των 30mg/L ο ρυθμός μεταβολής γίνεται ανεξάρτητος της συγκέντρωσης και ακολουθεί κινητική $0^{\text{ης}}$ τάξης.

Προφανώς στις χαμηλές συγκεντρώσεις δεν έχουν καλυφθεί όλα τα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα να ακολουθεί κινητική $1^{\text{ης}}$ τάξης. Αντίθετα στις μεγάλες συγκεντρώσεις $>30\text{mg/L}$ υποστρώματος ο περιοριστικός παράγοντας είναι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, καθώς όλα έχουν καλυφθεί, με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αντίδρασης να είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης υποστρώματος.

- ✓ Επαληθεύτηκε το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood σύμφωνα με το οποίο η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης της διαλυτής ουσίας στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσότερων οργανικών ενώσεων περιγράφεται από μια ψευδο-πρώτης τάξης κινητική

Η γραμμική συσχέτιση για το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood θεωρείται αποδεκτή με συντελεστής προσδιορισμού R^2 ίσο με 0,95.

➤ Η διακοπή εισαγωγής καθαρού O_2 στο φωτοκαταλυόμενο διάλυμα είναι δυσμενής, καθώς από άποψη απόδοσης της διεργασίας το ποσοστό οξείδωσης της Ερυθρομυκίνης φτάνει στο 45%. Αντιθέτως, ευνοϊκότερη περίπτωση είναι η εισαγωγή καθαρού O_2 στο διάλυμα όπου επιτυγχάνει 100% οξείδωση του TOC.

Η συγκέντρωση καταλύτη του Degussa P25 ήταν 500mg/L η συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης στο υδατικό διάλυμα ήταν 10mg/L , η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα ήταν 25°C , το pH ήταν το φυσικό pH του υδατικού διαλύματος, η χρονική διάρκεια φωτοκατάλυσης ήταν 150min και υπήρχε συνεχή ανάδευση. Ο αερισμός γινόταν με καθαρό O_2 .

Η χρήση του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη έχει το μειονέκτημα της ανεπιθύμητης επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, η οποία συμβαίνει με την απουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι δέκτες ηλεκτρονίων αυξάνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων, που παγιδεύονται, παράγουν επιπλέον ρίζες και άλλα οξειδωτικά, αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων και αποφεύγονται προβλήματα από την χαμηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα. Το μοριακό οξυγόνο αποτελεί τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων, αποτρέποντας έτσι την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων – οπών, προωθώντας παράλληλα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν και το βασικό οξειδωτικό μέσο. Συνεπώς, το μοριακό οξυγόνο είναι απαραίτητο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων και τη δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου, τα οποία είναι δυνατό να διασπάσουν δραστικά και αποδοτικά πολλές οργανικές ενώσεις, όπως και οι ρίζες υδροξυλίου, στην όλη φωτοοξειδωτική επεξεργασία των οργανικών ρύπων.

- Το φυσικό όξινο περιβάλλον του υδατικού διαλύματος Ερυθρομυκίνης ενδείκνυται για την φωτοκαταλυτική του επεξεργασία. Η απόδοση της εν λόγω διεργασίας, με βάση μετρήσεων μείωσης του TOC μειώνεται με αύξηση της τιμής του pH, όπου η επεξεργασία δυσχεραίνεται.

Αυτό συμβαίνει γιατί στον καταλύτη Degussa το ισοηλεκτρικό pH είναι περίπου 6.5. Συνεπώς, για τιμές $\text{pH} < 5$ η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για τιμές $\text{pH} > 5$ γίνεται αρνητικά φορτισμένη και προσροφά οργανικά μόρια με θετικό φορτίο.

Επιπλέον, είναι γνωστό ότι οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται και από την αντίδραση μεταξύ των θετικών οπών και των ιόντων υδροξειδίου. Οι θετικές οπές θεωρούνται το κύριο οξειδωτικό μέσο σε χαμηλές τιμές pH, όταν οι ρίζες υδροξυλίου είναι δεσπόζουσες σε ουδέτερο ή βασικό pH. Το φαινόμενο αυτό, σε συνδυασμό με την ηλεκτρικά φορτισμένη συμπεριφορά της επιφάνειας του ημιαγωγού, αναμένεται να έχει πρωταρχική επίδραση στην προσρόφηση του αποβλήτου πάνω στον καταλύτη και κατά επέκταση να επιδράσει ολοκληρωτικά στην φωτοκαταλυτική διεργασία.

Από τα αποτελέσματα της μελέτης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση της Ερυθρομυκίνης είναι φανερό ότι η φωτοκατάλυση είναι μια ελπιδοφόρος τεχνολογία για να μειώσει τις επιπτώσεις αυτής της ένωσης ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Βιβλιογραφία

- ◇ Aguedach Abdelkahhar, Brosillon Stephan, Morvan Jean, Lhadi El Kbir, 2004, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide.
- ◇ Chamberlain E., Adams C., 2006, Oxidation of sulfonamides, macrolides, and carbadox with free chlorine and monochloramine.
- ◇ Dutta P.K., Ray A.K, Sherma V.K., Millero F.,J., 2004, Adsorption of arsenite and arsenite on titanium dioxide suspensions. J. Coll. Interf. Sci. 278, 270–275.
- ◇ Gogate P. R., Pandit A. B., 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research 8 501–551.
- ◇ Gonzalez de la Huebra M.J. *, U. Vincent, 2005, Analysis of macrolide antibiotics by liquid chromatography.
- ◇ Ince N.H., Tezcanli G., Belen R. & Apikyan, I.G., 2000, Appl. Catal. B: Environ. 29, pp. 167–176.
- ◇ Ioannis K. Konstantinou and Triantafyllos A. Albanis, 2004, TiO₂- assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations.
- ◇ Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C. & Herrmann J.M, 2002, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39, pp. 75-90
- ◇ Malato S., Platforma Solar de Almeria, 2004, The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification), Thessalonica.
- ◇ Nebot Carolina *, Stuart W. Gibb, Kenneth G. Boyd, 2007, Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry.
- ◇ Omatoyo K Dalrymple,* Daniel H Yeh and Maya A Trotz, 2007, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis
- ◇ Parsons Simon, 2004, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment.

- ◇ Poullos, Tsachpinis, 1999, Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides.
- ◇ Rincon Angela-Guiovana and Pulgarin Cesar, 2005, Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO_2 photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater., Science Direct, Catalysis Today 101, pages: 331–344.
- ◇ Smith J.M., Μηχανική χημικών διεργασιών.
- ◇ Αλμπάνης Τ. Α., Σάκκας Β. Α., Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός, Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- ◇ Ξεκουκουλωτάκης Ν, Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις.
- ◇ Παλαιολόγου Α., 2007, Εφαρμογές των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξειδωσης στην απολύμανση του νερού.
- ◇ Πούλιος Ι, Έρευνα, Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης, <http://web.auth.gr/aop/research.html>.
- ◇ ιστοτόπος, <http://en.wikipedia.org/wiki/Erythromycin>

Παράρτημα

Πίνακας Πειραματικών Μετρήσεων Φωτόλυσης

Ακτινοβόληση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L
ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O₂, θερμοκρασία διαλύματος 25°C

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
0	6,35	0,00
120	6,02	5,17

Πίνακες Πειραματικών Μετρήσεων Φωτοκατάλυσης

Πειράματα εξέτασης εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών

Ακτινοβόληση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L
συγκέντρωση καταλύτη 250mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O₂, θερμοκρασία διαλύματος 25°C

- **Καταλύτης Degussa P25**

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	6,48	0,00
0	8,93	0,00
5	8,34	6,65
10	8,08	9,48
15	7,69	13,93
20	7,09	20,65
30	6,10	31,72
45	4,27	52,18
60	3,33	62,68
90	1,14	87,20
120	0,56	93,77
150	0,43	95,24

- **Καταλύτης Hombicat UV100**

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	6,51	0,00
0	6,50	0,00
5	6,12	5,77
10	5,96	8,27
15	5,52	14,95
20	5,51	15,03
30	4,83	25,66
45	4,81	25,88
60	3,68	43,41
90	2,30	64,56
120	1,21	81,37
150	0,79	87,85

- Καταλύτης Tronox A-K-1

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	6,32	0,00
0	6,53	0,00
10	6,14	6,03
15	5,97	8,64
20	5,76	11,80
45	5,44	16,80
60	5,30	18,84
90	4,47	31,62
120	3,63	44,45
150	2,63	59,79

- Καταλύτης Aldrich anatase

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,82	0,00
0	5,42	0,00
5	5,28	2,54
10	5,21	3,81
20	4,94	8,85
30	4,44	18,13
45	4,29	20,90
60	3,65	32,71
90	2,84	47,69
120	2,22	59,08
150	1,44	73,43

- Καταλύτης Millennium PC500

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,56	0,00
0	5,96	0,00
5	5,53	7,23
10	5,42	9,05
15	5,29	11,21
20	5,27	11,59
30	5,05	15,29
45	4,72	20,84
90	3,79	36,32
120	3,58	39,85
150	2,95	50,40

- Καταλύτης Tronox TR-HP-2

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,40	0
0	5,36	0
150	5,06	5,56

- Καταλύτης Millenium PC105

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,40	0,00
0	5,19	0,00
10	5,03	3,07
20	4,99	3,91
45	4,59	11,63
60	4,04	22,21
90	3,36	35,30
120	3,30	36,47
150	2,77	46,66

- Καταλύτης Millennium PC100

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,64	0,00
0	5,42	0,00
5	5,42	0,00
15	5,15	5,07
30	4,80	11,51
45	4,58	15,49
60	4,50	17,08
90	3,82	29,52
120	3,78	30,25
150	3,03	44,10

- Καταλύτης Millennium PC50

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,92	0,00
0	5,62	0,00
15	5,65	0,00
30	5,66	0,00
45	5,27	6,24
60	5,07	9,86
90	4,18	25,68
120	3,80	32,43
150	3,81	32,14

- Καταλύτης Tronox TR

Time (min)	TOC (ppm)	% Reduction
initial	5,06	0,00
0	5,55	0,00
10	5,50	0,93
30	5,37	3,21
45	5,30	4,50
90	5,03	9,37
150	5,02	9,51

Επαναληπτικά πειράματα με καταλύτη Degussa P25

Ακτινοβόληση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L
 συγκέντρωση καταλύτη 250mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O₂, θερμοκρασία διαλύματος 25°C

	Πείραμα 1		Πείραμα 2		Πείραμα 3		Πείραμα 4		Πείραμα 5		Average % TOC Reduction
Time (min)	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	
initial	5,22	0,00	5,14	0,00	5,41	0,00	5,29	0,00	5,29	0,00	0,00
0	5,57	0,00	5,61	0,00	5,91	0,00	5,94	0,00	5,57	0,00	0,00
5	-	-	5,15	8,79	5,58	5,62	4,84	18,53	5,21	6,42	9,84
10	4,85	12,95	4,96	12,53	5,11	13,57	4,67	21,27	4,51	19,00	15,86
15	-	-	4,86	14,48	4,75	19,60	4,64	21,91	4,19	24,72	20,17
20	4,04	27,53	4,37	24,02	4,35	26,35	3,73	37,18	4,11	26,14	28,25
30	3,14	43,67	3,39	43,10	3,55	39,88	3,25	45,31	3,17	42,97	42,99
45	2,08	62,70	2,24	65,31	2,31	60,85	1,89	68,14	1,94	65,15	64,43
60	1,20	78,47	1,45	80,71	1,57	73,48	1,10	81,47	0,89	83,98	79,62
90	0,79	85,80	0,97	90,01	0,62	89,44	0,43	92,80	0,31	94,49	90,51
120	0,77	86,09	0,98	89,76	0,47	92,01	0,89	84,92	0,22	96,08	89,77
150	0,80	85,56	1,09	87,55	0,18	97,03	0,38	93,63	0,17	96,87	92,13

Πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεις καταλύτη Degussa

Ακτινοβόληση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L
ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O₂, θερμοκρασία διαλύματος 25°C

- Συγκέντρωση καταλύτη: 100mg/L**

Time (min)	Πείραμα 1		Πείραμα 2		Average % TOC Reduction
	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	
initial	5,54	0,00	5,61	0,00	
0	6,17	0,00	5,81	0,00	0,00
5	5,61	9,11	5,24	9,81	9,46
10	5,47	11,39	5,03	13,47	12,43
15	5,24	15,13	4,86	16,33	15,73
20	5,11	17,23	4,68	19,38	18,31
30	4,79	22,37	4,30	26,05	24,21
45	3,96	35,83	3,57	38,49	37,16
90	2,12	65,58	1,83	68,42	67,00
120	1,30	79,00	0,82	85,92	82,46
150	0,69	88,83	0,79	86,45	87,64

- Συγκέντρωση καταλύτη: 500mg/L**

Time (min)	Πείραμα 1		Πείραμα 2		Average % TOC Reduction
	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	
initial	5,37	0,00	5,50	0,00	0,00
0	5,53	0,00	4,79	0,00	0,00
5	4,79	13,32	4,79	0,00	6,66
10	4,41	20,16	3,46	27,81	23,99
15	3,86	30,23	3,09	35,45	32,84
20	3,22	41,69	2,63	45,08	43,38
30	2,10	62,00	1,60	66,57	64,29
45	1,13	79,62	0,55	88,46	84,04
60	0,41	92,54	0,15	96,78	94,66
90	0,00	99,91	0,11	97,80	98,86
120	0,02	99,58	0,01	99,71	99,64
150	0,00	99,91	0,03	99,29	99,60

- Συγκέντρωση καταλύτη: 750mg/L

Time (min)	Πείραμα 1		Πείραμα 2		Average % TOC Reduction
	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	
initial	5,32	0,00	5,53	0,00	
0	5,78	0,00	5,36	0,00	0,00
5	4,80	16,83	4,92	8,18	12,50
10	4,41	23,72	4,38	18,25	20,99
15	4,29	25,79	3,61	32,60	29,20
20	3,14	45,66	2,64	50,71	48,18
30	1,81	68,62	1,68	68,58	68,60
45	1,13	80,50	0,45	91,52	86,01
60	0,43	92,62	0,23	95,69	94,16
90	0,07	98,84	0,07	98,68	98,76
120	0,00	100,00	0,04	99,26	99,63
150	0,00	100,00	0,14	97,38	98,69

Πειράματα διακοπής αερισμού

Ακτινοβολήση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L
 συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ανάδευση διαλύματος, θερμοκρασία διαλύματος 25°C

Time (min)	Πείραμα 1		Πείραμα 2		Average % TOC Reduction
	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	
initial	5,02	0,00	5,42	0,00	0,00
0	5,23	0,00	5,07	0,00	0,00
5	4,75	9,24	5,07	0,00	4,62
10	4,62	11,76	4,67	7,94	9,85
15	4,52	13,60	4,57	9,98	11,79
20	4,35	16,87	4,37	13,91	15,39
30	3,58	31,52	4,20	17,15	24,33
45	3,37	35,64	4,08	19,51	27,58
60	3,37	35,65	3,95	22,17	28,91
90	2,95	43,61	3,71	26,85	35,23
120	2,69	48,63	3,32	34,47	41,55
150	3,22	38,50	2,49	50,85	44,67

Πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων υποστρώματος

Ακτινοβόληση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml
 συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O₂, θερμοκρασία
 διαλύματος 25°C

- **Συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 5mg/L**

	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Average
Time (min)	TOC(ppm)	TOC (ppm)	TOC (ppm)
initial	2,32	2,22	2,27
0	2,54	2,57	2,55
5	2,30	2,08	2,19
10	1,87	1,61	1,74
15	1,24	1,41	1,33
20	0,96	0,84	0,90
30	0,42	0,39	0,41
45	0,12	0,17	0,15
60	0,23	0,04	0,14
75	0,02	0,02	0,02

- **Συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 10mg/L**

	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Average
Time (min)	TOC(ppm)	TOC (ppm)	TOC (ppm)
initial	5,37	5,50	5,43
0	5,53	4,79	5,16
5	4,79	4,79	4,79
10	4,41	3,46	3,94
15	3,86	3,09	3,48
20	3,22	2,63	2,93
30	2,10	1,60	1,85
45	1,13	0,55	0,84
60	0,41	0,15	0,28
90	0,00	0,11	0,06
120	0,02	0,01	0,02
150	0,00	0,03	0,02

- **Συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 20mg/L**

	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Average
Time (min)	TOC(ppm)	TOC (ppm)	TOC (ppm)
initial	8,90	9,46	9,18
0	8,76	10,01	9,38
5	8,41	9,58	9,00
10	8,41	9,29	8,85
15	8,26	9,01	8,63
20	7,97	9,13	8,55
30	7,38	8,33	7,86
45	5,52	6,50	6,01
60	4,37	5,24	4,81
90	1,66	2,35	2,00
120	0,57	0,57	0,57
150	0,30	0,46	0,38

- Συγκέντρωση Ερυθρομυκίνης 30mg/L

	Πείραμα 1	Πείραμα 2	Average
Time (min)	TOC(ppm)	TOC (ppm)	TOC (ppm)
initial	12,64	13,39	13,02
0	13,25	13,98	13,61
5	12,80	13,45	13,12
10	12,37	12,36	12,37
15	12,59	12,32	12,45
20	12,14	12,28	12,21
30	11,04	11,01	11,02
45	9,54	10,42	9,98
60	7,87	8,67	8,27
90	4,08	5,68	4,88
120	1,78	2,80	2,29
150	1,01	1,76	1,39

Πειράματα μεταβολής του φυσικού pH του μείγματος σε ουδέτερο pH, 7.

Ακτινοβόληση διαλύματος Ερυθρομυκίνης, όγκος διαλύματος 350ml, συγκέντρωσης 10mg/L συγκέντρωση καταλύτη 500mg/L, ανάδευση διαλύματος, παροχή καθαρού O₂, θερμοκρασία διαλύματος 25°C

	Πείραμα 1		Πείραμα 2		Average % TOC Reduction
Time (min)	TOC (ppm)	% TOC Reduction	TOC (ppm)	% TOC Reduction	
initial	4,35	0,00	4,43	0,00	
0	5,49	0,00	5,55	0,00	0,00
5	5,18	5,67	5,20	6,30	5,99
10	5,16	6,01	4,85	12,65	9,33
15	4,90	10,74	4,78	13,89	12,31
20	4,83	12,16	4,62	16,62	14,39
30	4,76	13,44	4,15	25,25	19,35
45	4,62	15,91	3,56	35,87	25,89
60	4,39	20,10	2,80	49,60	34,85
90	3,86	29,83	1,62	70,81	50,32
120	2,90	47,29	1,42	74,48	60,88
150	2,54	53,71	1,43	74,26	63,99