

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης (Paroxetine) σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα στο νερό και σε νοσοκομειακά απόβλητα

Σιούλας Σωτήριος

Χημικός

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Μελέτη της φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης (Paroxetine) σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα στο νερό και σε νοσοκομειακά απόβλητα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σιούλας Σωτήριος

Χημικός

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Αλμπάνης Τριαντάφυλλος (Επιβλέπων)

Καθηγητής*,*

Τμήμα Χημείας,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

2. Κωνσταντίνου Ιωάννης

Καθηγητής,

Τμήμα Χημείας,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

3. Καλαμπούνιας Άγγελος

Αναπληρωτής Καθηγητής,

Τμήμα Χημείας,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «Μελέτη της φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης (Paroxetine) σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα στο νερό και σε νοσοκομειακά απόβλητα» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας και Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας τού Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την επίβλεψη του καθηγητή Αλμπάνη Τριαντάφυλλου.

Όπως αναφέρεται και στον τίτλο, μελετήθηκε η φωτο-αποδόμηση της Παροξετίνης στο νερό σε εργαστηριακή κλίμακα και σε υγρά νοσοκομειακά απόβλητα σε πιλοτική κλίμακα. Η Παροξετίνη ανήκει στην κατηγορία των αντικαταθλιπτικών φαρμάκων και χαρακτηρίζεται ως ένα από τα περισσότερο συνταγογραφούμενα, όπως αναφέρεται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Ως αποτέλεσμα της υψηλής της κατανάλωσης και της ατελούς αποδόμησής της στις Μ.Ε.Υ.Α. ανιχνεύεται σε διάφορα υδάτινα συστήματα, ενώ ταυτόχρονα είναι τοξική για τους υδρόβιους μικροοργανισμούς προκαλώντας διαταραχές στην τροφική αλυσίδα.

Από το σύνολο των αποτελεσμάτων προκύπτει πως εφαρμόζοντας φωτολυτικές και φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι δυνατή η απομάκρυνση της Παροξετίνης από υδατικά μέσα και μάλιστα σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Τριαντάφυλλο Αλμπάνη για την ευκαιρία, που μου έδωσε να ενταχθώ και να εργαστώ με την ομάδα τού εργαστηρίου καθώς και για τις συμβουλές του στις συναντήσεις μας παρά το επιβαρυμένο πρόγραμμά του.

Ταυτόχρονα, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή και μέλος τής τριμελούς επιτροπής, κύριο Ιωάννη Κωνσταντίνου για τις συμβουλές, τις υποδείξεις και την πολύτιμη βοήθειά του στα πειράματα. Επίσης, ευχαριστώ τον αναπληρωτή καθηγητή Άγγελο Καλαμπούνια για τη συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και τις υποδείξεις του.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω τα μέλη Ε.ΔΙ.Π. του εργαστηρίου, την κυρία Βάσια Μπότη και την κύρια Χαρούλα Τσούτση και ιδιαίτερα τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια, κυρία Χριστίνα Κοσμά για τη βοήθειά της στο να ξεκινήσει η εκπόνηση της διατριβής.

Είμαι, επίσης, ευγνώμων στους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες για την αμέριστη βοήθειά τους, τις συμβουλές τους, τις συζητήσεις μας... Ευχαριστώ, λοιπόν, τη Νάγια, την Αγγελική, το Νότη, την Ειρήνη, την Αλεξάνδρα, την Χριστίνα, τη Ντένη, τη Μαργαρίτα, την Ιωάννα, το Δημήτρη και το Γιάννη από την ομάδα του εργαστηρίου και το Φειδία, τη Νότα, την Κλεοπάτρα, την Ράνια, την Αμαλία, την Ελίζα, το Δονάτο, το Γιώργο, την Ευρυδίκη και τη Βικτώρια από το «διπλανό» εργαστήριο. Ξεχωριστά, όμως, ευχαριστώ θερμά τους άμεσα «εμπλεκόμενους» σε αυτή την εργασία: την Ιλάειρα, τον Χρήστο και τη Θεοδώρα.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη και τη συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και αυτή η διατριβή αφιερώνεται σε αυτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συνεχής εισροή μικρορρύπων (micropollutants) στα υδάτινα συστήματα στο σήμερα αποτελεί ένα από τα πιο δυσεπίλυτα προβλήματα για την υδρόβια ζωή και κατ' επέκταση για τον ίδιο τον άνθρωπο. Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι αυτών των μικρορρύπων καθώς θεωρούνται ως «ψευδοέμμονοι» (pseudopersistent) ρύποι, δηλαδή παρόλο που στην πλειονότητά τους έχουν σχετικά σύντομο χρόνο ημιζωής στο περιβάλλον, η συνεχής τους εισαγωγή σε αυτό αυξάνει τη συγκέντρωσή τους σε αυτό. Κύρια πηγή εισαγωγής των φαρμακευτικών ενώσεων και των μεταβολιτών τους στο περιβάλλον είναι η ατελής επεξεργασία των υγρών αποβλήτων από τις συμβατικές Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (M.Ε.Υ.Α.). Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα έχουν εφαρμοσθεί διάφορες μέθοδοι, αλλά αυτές, που έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), οι οποίες είναι πολλά υποσχόμενες, αποτελεσματικές και φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι για την απομάκρυνση των ρύπων από το νερό.

Σκοπός τής παρούσας εργασίας είναι η μελέτη τής φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης στο νερό, υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, σε εργαστηριακή κλίμακα και της φωτοκαταλυτικής της αποδόμησης με τη βοήθεια CPC αντιδραστήρα σε πιλοτικό στάδιο και με υπόστρωμα υγρά νοσοκομειακά απόβλητα υπό το φυσικό ηλιακό φως. Η επιλογή της προαναφερόμενης, αντικαταθλιπτικής φύσεως, φαρμακευτικής ένωσης έγινε διότι δεν έχει μελετηθεί μέχρι τώρα η φωτοκαταλυτική της αποδόμηση, αλλά και διότι έχει ανιχνευθεί σε διάφορα υδατικά συστήματα λόγω της ευρείας κατανάλωσής της.

Στην αρχή εξετάστηκε η σταθερότητα της ένωσης στο νερό, όπου διαπιστώθηκε ότι σε συνθήκες σκότους δε δύναται να υδρολυθεί. Μετέπειτα ακολούθησαν πειράματα φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του φαρμάκου στο εργαστήριο με καταλύτη το TiO₂ P-25 σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L και το g-C₃N₄ σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L. Ακολούθησαν τα πειράματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης σε πιλοτική κλίμακα με τους ίδιους φωτοκαταλύτες και στις ίδιες συγκεντρώσεις με τη διαφορά ότι η αρχική συγκέντρωση του φαρμάκου ήταν πολύ μικρότερη από εκείνη, που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν κύκλοι επαναχρησιμοποίησης καταλύτη ώστε να αξιολογηθεί η σταθερότητα και ικανότητα λειτουργίας για παραπάνω από μία φορές με συγκέντρωση για το TiO₂ τα 300 mg/L (3 κύκλοι) και για το g-C₃N₄ τα 200 mg/L (2 κύκλοι).

Όλες οι διεργασίες φωτοαποδόμησης ακολούθησαν το μοντέλο κινητικής μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης με εξίσωση την $C_t = C_0 e^{-kt}$. Στο εργαστήριο, επιτεύχθηκε ταχύτερη αποδόμηση του αντικαταθλιπτικού στη φωτοκατάλυση με TiO₂ συγκέντρωσης 500 mg/L (k = 0,092 min⁻¹), ενώ συγκρίνοντας την απόδοση των δύο καταλυτών στην ίδια συγκέντρωση (200 mg/L) βρέθηκε ότι με το g-C₃N₄ η Παροξετίνη αποδομείται ταχύτερα (k = 0,084 min⁻¹) σε σχέση με το TiO₂ (k = 0,074 min⁻¹). Στα πειράματα πιλοτικής κλίμακας αποδοτικότερη αποδείχθηκε η φωτοκαταλυτική επεξεργασία με καταλύτη το TiO₂ σε συγκέντρωση 200 mg/L (k = 0,041 L/kJ) στην ίδια συγκέντρωση. Όσον αφορά τους φωτοκαταλυτικούς κύκλους, στην περίπτωση

χρήσης TiO₂ (300 mg/L) παρατηρήθηκε μείωση στην ταχύτητα αποδόμησης της Παροξετίνης από τον 1° στο 2° κύκλο περίπου στο μισό και από το 2° στον 3° κύκλο περίπου στο 1/3 όπως φαίνεται και από την ανισότητα: $(k_{30ς κύκλος} = 0,008 L/kJ) < (k_{20c} κύκλος = 0,023 L/kJ) < (k_{10ς κύκλος} = 0,051 L/kJ). Αντίστοιχα, στους κύκλους με 200 mg/L g C₃N₄ παρατηρήθηκε ότι (<math>k_{20c} κύκλος = 0,017 L/kJ$) < $(k_{10c} κύκλος = 0,041 L/kJ)$.

Επίσης, μελετήθηκε στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας ο βαθμός ανοργανοποίησης της Παροξετίνης παρακολουθώντας το ρυθμό μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και το ρυθμό σχηματισμού των φθοριούχων (F⁻), νιτρωδών (NO2-) και νιτρικών (NO3-) ανιόντων. Στην περίπτωση της φωτόλυσης δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες μεταβολές στο ΤΟC, αλλά στο τέλος τής διεργασίας απελευθερώθηκε το 44% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου και το 12% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου ως NO3⁻. Η μέγιστη μείωση του TOC παρατηρήθηκε με καταλύτη το TiO₂ (500 mg/L) σε ποσοστό 94%, η μέγιστη απελευθέρωση του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου στο μόριο της Παροξετίνης (63%) παρατηρήθηκε με τον προαναφερόμενο καταλύτη σε συγκέντρωση 200 mg/L και η μέγιστη απελευθέρωση του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου ως NO₃⁻ (48%) παρατηρήθηκε με τον ίδιο καταλύτη σε συγκέντρωση 500 mg/L. Στην περίπτωση του g-C₃N₄ δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση του ΤΟC πιθανότατα λόγω της παρουσίας μικροσωματιδίων τού καταλύτη κατά τη μέτρηση, τα οποία διέφυγαν της διήθησης. Ωστόσο, με αυτόν τον καταλύτη σε συγκέντρωση 200 mg/L παρατηρήθηκε στο τέλος τής διεργασίας πως έχει απελευθερωθεί το 4,6% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου ως NO₂⁻ και το 42% ως NO₃⁻.

Τα προϊόντα μετασχηματισμού (TP's), που σχηματίστηκαν κατά την αποδόμηση της Παροξετίνης σε κάθε φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διεργασία ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP). Στη φωτόλυση ταυτοποιήθηκαν πέντε TP's, στη φωτοκατάλυση με TiO₂ ταυτοποιήθηκαν δεκατρία TP's και στη φωτοκατάλυση με g-C₃N₄ ταυτοποιήθηκαν πέντε TP's. Στη φωτοκατάλυση με TiO₂, ανεξαρτήτου συγκέντρωσης, όλα τα προϊόντα μετασχηματισμού αποδομήθηκαν πλήρως πριν από τα 90 min φωτοβόλησης, στη φωτόλυση μετά το σχηματισμό τους παρέμειναν σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις μέχρι το τέλος τής διεργασίας εκτός από το TP – 328, το οποίο εν τέλει αποδομείται και στη φωτοκατάλυση με g-C₃N₄ όλα τα TP's ανιχνεύονται μέχρι την λήξη τής διεργασίας. Από τα TP's, που ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν προτάθηκε η πορεία αποδόμησης της Παροξετίνης για κάθε διεργασία, που έλαβε χώρα.

Η οικοτοξικότητα των προϊόντων μετασχηματισμού, που προέκυψαν κατά την αποδόμηση της Παροξετίνης υπολογίστηκε in silico μέσω του λογισμικού ECOSAR. Από τις τιμές, που προέκυψαν φαίνεται πως τα TP's είναι κατά βάση λιγότερο τοξικά από τη μητρική ένωση.

Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα πιλοτικής κλίμακας έγινε εκτίμηση της βιοαποδομησιμότητας των υγρών νοσοκομειακών αποβλήτων στην έναρξη και στην λήξη τής εκάστοτε διεργασίας με την μέτρηση των φυσικοχημικών παραμέτρων BOD₅, COD, TOC και τον υπολογισμό των λόγων BOD₅/COD και BOD₅/TOC. Επίσης, μελετήθηκε η μεταβολή τής τοξικότητας των υγρών αποβλήτων κατά τη διάρκεια κάθε διεργασίας με τη βιοδοκιμή Microtox, η οποία βασίζεται στην % αναστολή τής βιοφωταύγειας του βακτηρίου Vibrio Fischeri. Από τα αποτελέσματα φαίνεται πως επέρχεται μείωση της τοξικότητας μετά το τέλος τής κάθε φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Συμπερασματικά, αποδείχθηκε πως η ετερογενής φωτοκατάλυση με καταλύτες τους TiO₂ P-25 και g-C₃N₄ τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε πιλοτική κλίμακα είναι μια αποτελεσματική διεργασία στην απομάκρυνση της φαρμακευτικής ένωσης Παροξετίνη από υδάτινα υποστρώματα.

ABSTRACT

The continuous introduction of micropollutants in the water bodies, is at this time, one of the most intractable problems for aquatic life and furthermore for humans. Pharmaceutical substances are an integral part of these micropollutants as they are considered as "pseudopersistent" pollutants, means that, although most of them have a relatively short half-life in the environment, their continuous introduction into it increases their concentration. The main penetration of pharmaceutical compounds and their metabolites into the environment takes place by the incomplete treatment of wastewater from the conventional Wastewater Treatment Plants (WWTPs). Various methods have been applied to deal with this problem, but the ones that have attracted the scientific community' interest are Advanced Oxidation Processes (AOPs), which are promising, efficient and environmentally friendly methods for removing pollutants from water.

The purpose of this work is to study the photolytic and photocatalytic degradation of Paroxetine in water, under simulated solar radiation, in lab scale and its photocatalytic degradation with a CPC reactor in pilot scale under natural sunlight. In the second case the substrate consisted of liquid hospital wastewater. The abovementioned, anti-depressant, pharmaceutical compound has been chosen because of its non-studied photocatalytic degradation till now and its frequent detection in various water systems due to its widespread consumption.

First of all, the stability of the compound in water was evaluated, where it was found that in dark conditions it cannot be hydrolyzed. Afterwards, photolytic and photocatalytic degradation experiments of the drug took place in the laboratory with catalyst TiO₂ P-25 at concentrations of 200, 300 and 500 mg/L and g-C₃N₄ at concentrations of 100 and 200 mg/L. The photocatalytic degradation experiments followed in pilot scale with the same photocatalysts and at the same concentrations with the difference that the initial concentration of the drug was much lower than that used in the lab. In addition, catalyst reuse cycles were performed to evaluate the stability and operability for more than one time with a concentration for TiO₂ of 300 mg/L (3 catalytic cycles) and for g-C₃N₄ at 200 mg/L (2 catalytic cycles).

All photodegradation processes followed the pseudo-first-order elimination kinetic model with the equation $C_t = C_0 e^{-kt}$. In the laboratory, a faster degradation of the antidepressant was achieved in photocatalysis with TiO₂ at a concentration of 500 mg/L (k = 0.092 min⁻¹), while comparing the performance of the two catalysts at the same concentration (200 mg/L) it was found that with g-C₃N₄, Paroxetine degrades faster (k = 0.084 min⁻¹) than TiO₂ (k = 0.074 min⁻¹). In pilot-scale experiments, the photocatalytic treatment with TiO₂ catalyst at a concentration of 200 mg/L (k = 0.050 L/kJ) proved to be more efficient, while a similar degradation rate was achieved with g-C₃N₄ (k = 0.041 L/kJ) at the same concentration . Regarding the photocatalytic cycles, in the case of using TiO₂ (300 mg/L) a decrease in Paroxetine degradation rate was observed from the 1st to the 2nd cycle by about half and from the 2nd to the 3rd cycle = 0.023 L/kJ) < (k_{1st} cycle = 0.051 L/kJ). Accordingly, in cycles with 200 mg/L g-C₃N₄ it was observed that (k_{2nd} cycle = 0.017 L/kJ) < (k_{1st} cycle = 0.041 L/kJ).

Also, the degree of Paroxetine mineralization was studied in lab-scale experiments

by monitoring the elimination rate of total organic carbon (TOC) and the formation rate of fluoride (F⁻), nitrite (NO₂⁻) and nitrate (NO₃⁻) anions. In the case of photolysis no particular changes in TOC were observed, but at the end of the process 44% of the stoichiometrically available fluorine and 12% nitrogen were released in the solution as NO₃⁻. The maximum TOC elimination was observed with TiO₂ catalyst (500 mg/L) at a degree of 94%, the maximum release of the stoichiometrically available fluorine in Paroxetine's molecule (63%) was observed with the aforementioned catalyst at a concentration of 200 mg/L and the maximum release of the stoichiometrically available nitrogen as NO₃⁻ (48%) was observed with the same catalyst at a concentration of 500 mg/L. In the case of g-C₃N₄ catalyst, it was not possible to measure the TOC probably due to the presence of small particles of the catalyst during the measurement, which escaped the filtration. However, with this catalyst at a concentration of 200 mg/L it was observed at the end of the process that 4.6% of the stoichiometrically available nitrogen has been released as NO₂⁻ and 42% as NO₃⁻.

The Transformation Products (TP's), formed during Paroxetine's degradation in each photolytic and photocatalytic process were detected and identified by Ultra-high Performance Liquid Chromatography coupled with mass spectrometry (UHPLC-LTQ-ORBITRAP). Five TP's were identified in photolysis, thirteen TP's were identified in photocatalysis with TiO_2 and five TP's were identified in photocatalysis with $g-C_3N_4$. In photocatalysis with TiO_2 , regardless of concentration, all TP's were completely degraded before 90 min of the process, in photolysis after their formation they remained in detectable concentrations until the end of the process except for TP – 328, which is finally degraded and in photocatalysis with $g-C_3N_4$ all TP's are detected until the end of the process. Depending on TP's detected and identified, Paroxetine's degradation pathway was proposed for each process that took place.

The ecotoxicity of the TP's resulting from Paroxetine's degradation was calculated in silico using the ECOSAR software. From the values obtained, it appears that TP's are basically less toxic than the parent compound.

In pilot-scale photocatalytic experiments, the biodegradability of hospital wastewater was assessed at the beginning and at the end of each process by measuring the physicochemical parameters BOD₅, COD, TOC and calculating the BOD₅/COD and BOD₅/TOC ratios. Also, the change in the toxicity of the wastewater during each process was studied with the Microtox bioassay, which is based on the % inhibition of the bacterium *Vibrio Fischeri*'s bioluminescence. From the results, it appears that there is an elimination in toxicity in the end of each photocatalytic process.

In conclusion, it was shown that heterogeneous photocatalysis with TiO₂ P-25 and g-C₃N₄ catalysts in laboratory and pilot scale is an effective process in the removal of the pharmaceutical compound Paroxetine from aqueous substrates.

1.	Νερό και	Περιβάλλον	1			
	1.1 Γενικά					
	1.2 Ο υδρολογικός κύκλος					
	1.3 Η ρύπανση των υδάτων					
	1.3.1	Οξείδωση	3			
	1.3.2	Αναγωγή	4			
	1.3.3	Υδρόλυση	4			
	1.3.4	Φωτόλυση	4			
	1.4 Επεξεργασία των λυμάτων στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτω					
	(M.E.Y.A.)					
	1.4.1	Προκαταρκτική επεξεργασία (Preliminary treatment)	6			
	1.4.2	Πρωτοβάθμια επεξεργασία (Primary treatment)	6			
	1.4.3	Δευτεροβάθμια επεξεργασία (Secondary treatment)	7			
	1.4.4	Τριτοβάθμια επεξεργασία (Tertiary treatment)	7			
	1.5 Οι ανα	αδυόμενοι ρύποι στα υδάτινα συστήματα	7			
2.	Οι φαρμα	ακευτικές ουσίες στο υδάτινο περιβάλλον	10			
	2.1 Γενικό	ά	10			
	2.2 Οι φα	ρμακευτικές ουσίες ως ρύπος στο περιβάλλον	11			
	2.3 Παροι	υσία και απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών στις Μ	ονάδες			
	Επεξε	ργασίας Υγρών Αποβλήτων	13			
3.	Προηγμέν	νες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)	16			
	3.1 Γενικό	ź	16			
	3.2 Τα δραστικά είδη των Π.Ο.Μ.Α1 3.3 Η χρήση των Π.Ο.Μ.Α. για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και τη					
	απομά	άκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών	18			
	3.4 Η φωτ	τολυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων	20			
	3.5 Η ετερ	οογενής φωτοκατάλυση	23			
	3.5.1	Ο μηχανισμός ενεργοποίησης ενός ημιαγωγού – φωτοκαταλ	\ύτη.23			
	3.5.2	Λειτουργικοί παράγοντες, που επηρεάζουν την απόδο	ση της			
		ετερογενούς φωτοκατάλυσης				
	3.5.3	Η ετερογενής φωτοκατάλυση στην επεξεργασία των	υγρών			
		αποβλήτων				
	3.6 Το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO ₂) ως φωτοκαταλύτης στην αποδόμης					
	οργαν	/ικων ρυπων				
	3.6.1	Δ ομη και χαρακτηριστικα του ΠΟ ₂				
	3.6.2	Ο μηχανισμος της αποδομησης οργανικών ρυπών με ΠΟ2				
	3./ IO IP	αφιτικό Νιτριδιό του Ανθρακά (g-C3N4) ως φωτοκατάλυτη	ις στην			
	αποδομηση των οργανικών ρύπων					
	3./.1	Δομη και χαρακτηριστικα του g-C3N4				
	3.7.2	Ο μηχανισμος της αποσομησης οργανικών ρυπών με g-C ₃ N ₄	41			
^	3./.3	2υγκριση των φωτοκαταλυτών ΠΟ ₂ και g-C ₃ N ₄				
4.	Η Παροξε	ετινη (Paroxetine) ως περιβαλλοντικος ρυπος				
	4.11EVLK0	٤				

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	4.2 Παρουσία τής Παροξετίνης στο υδάτινο περιβάλλον				
5.	Σκοπός – Αντικείμενο της Έρευνας 48				
6.	Πειραματ	ικές διαδικασίες 50			
6.1 Αντιδραστήρια, Υλικά, Πρότυπες ενώσεις, Διαλύτες					
	6.1.1	Αντιδραστήρια και Υλικά50			
	6.1.2	Πρότυπες ενώσεις51			
	6.1.3	Διαλύτες51			
	6.2 Σκεύη,	, Συσκευές, Αναλυτικά Όργανα51			
	6.2.1	Σκεύη51			
	6.2.2	Συσκευές52			
	6.2.3	Αναλυτικά Όργανα52			
	6.3 Πειραματικές πορείες υδρολυτικής, φωτολυτικής και φωτοκαταλυτική				
	αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα				
	6.3.1	Πειραματική πορεία υδρολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε			
		εργαστηριακή κλίμακα54			
	6.3.2	Πειραματική πορεία φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης			
		σε εργαστηριακή κλίμακα54			
	6.3.3	Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της			
		Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα56			
	6.3.4	Προσδιορισμος της συγκεντρωσης της Παροξετινης με ΗΡLC5/			
	6.3.5	Προσοιορισμος του βαθμου ανοργανοποιησης της Παροξετινης.59			
		6.3.5.1 Προσοιορισμος της συγκεντρωσης των ιοντών F , NO_2 και			
		NO ₃ με Ιοντική χρωματογραφια			
		6.3.5.2 Προσοιορισμος της συγκεντρωσης του ολικου οργανικου			
	626	r = r r r r r r r r r r r r r r r r r r			
	0.5.0	εκχυλιση στερεής φασης (SPE) για τα πειραματά			
	637	φωτουπουομησης εργαστηριακής κλιμακάς			
	0.5.7	Παροξετίνης στα δείνιματα εργαστηριακής κλίμακας			
	6.4 Πειοαι	παροξετιτής στα σετγματα εργαστηριακής καιμακαζιπιπικτικής τ			
	πιλοτι	κή κλίμακα			
	6.4.1	Η εξέλιξη των φωτοκαταλυτικών, πιλοτικών αντιδραστήρων και η			
		επικράτηση του CPC αντιδραστήρα65			
	6.4.2	Πειραματικό μέρος – Φωτοκαταλυτική αποδόμηση της			
		Παροξετίνης σε CPC αντιδραστήρα68			
	6.4.3	Προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων στα δείγματα			
		των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας			
	6.4.4	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων Cl^- , NO ₃ και SO ₄ ²⁻ με			
		Ιοντική Χρωματογραφία71			
	6.4.5	Εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα			
		πιλοτικής κλίμακας73			
	6.4.6	Ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της Παροξετίνης στα δείγματα			
		φωτοκαταλυτικής αποδόμησής της σε πιλοτική κλίμακα			

	6.4.7	Προσδιορισμός τής μεταβολής τής τοξικότητας με την τεχνική
-	A} <i>(</i>	Microtox
7.	Αποτελεσ	μ ατα – 2υζητηση
		η της υσρολυτικής, φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποσομήσης
	της πο	xροζετινής δε εργαστηριακή κλιμακά
	7.1.1	Μελετή της υορολυτικής αποσομήσης της Παροξετινής
	7.1.2	Μελετή της φωτολυτικής αποδομήσης και του βαθμου
		ανοργανοποιησης της Παροξετινης
	7.1.3	Ανιχνευση και ταυτοποιηση των προιοντων της φωτολυτικης
		αποδόμησης της Παροξετίνης82
	7.1.4	Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης και του βαθμού
		ανοργανοποίησης της Παροξετίνης με καταλύτη TiO ₂ P-25 σε
		συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L89
	7.1.5	Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων τής φωτοκαταλυτικής
		αποδόμησης της Παροξετίνης με καταλύτη ΤiO ₂ P-25 σε
		συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L94
	7.1.6	Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης και του βαθμού
		ανοργανοποίησης της Παροξετίνης με καταλύτη g-C ₃ N ₄ σε
		συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L108
	7.1.7	Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων τής φωτοκαταλυτικής
		αποδόμησης της Παροξετίνης με καταλύτη g-C ₃ N ₄ σε
		συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L112
	7.1.8	Εκτίμηση της οικοτοξικότητας των προϊόντων μετασχηματισμού in
		silico με το λογισμικό ECOSAR118
	7.2 Μελέτ	η τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε πιλοτική
	κλίμαι	<α120
	7.2.1	Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με
		καταλύτη TiO ₂ P-25 σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500
		mg/L
	7.2.2	Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με
		καταλύτη g-C ₃ N₄ σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L123
	7.2.3	Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με
		επαγαγοησιμοποίηση του καταλύτη ΤίΟ ₂ Ρ-25 συγκέντοωσης 300
		mg/L και των υνοών αποβλήτων
	724	Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με
	,	$r_{\rm e}$ επαγαγοραμιοποίηση του καταλύτη g -C ₂ N ₄ συνκέντοωσης 200
		mg/l και των μνοών αποβλήτων 126
	7 3 Dugu	των μινές παράμετορι των μυρών αποβλάτων στα πειράματα που
	7.5 Φυθικ έλαβα	
		ν χωρα128
	1.4 ΙΥΙΈΛΕΊ	.η της μεταρολής της τοςικοτητάς των σγρων απορλητών κάτα τη
0	φωιοι	128
ŏ. - ۵۱٫۱۰	2υμπεραα	σματα
σιρλιΟ	<u>γραφια</u>	

1. Νερό και Περιβάλλον

1.1 Γενικά

Το νερό είναι απαραίτητο για τη ζωή και, αν και είναι άφθονο στη γη, αποτελείται κυρίως από υδρόβιους πόρους, που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από τον άνθρωπο όπως τα αλμυρά νερά των ωκεανών και των θαλασσών (97,2% της συνολικής μάζας του νερού) και οι παγετώνες (2,15%). Μόνο περίπου το 0,65% της συνολικής μάζας τού νερού μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο. Επιπλέον, η κατανομή του νερού είναι γεωγραφικά άνιση με συνέπεια κάποιες περιοχές να είναι μεγάλων εκτάσεων έρημοι και επιπλέον, σε παγκόσμιο επίπεδο ένα σημαντικό μέρος των υδάτινων πόρων είναι περισσότερο ή λιγότερο ρυπασμένο (Oturan & Aaron, 2014).

Τα υδάτινα συστήματα έχουν ποικίλες λειτουργίες όπως είναι η πόση, η άρδευση, η χρήση για την παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας και η θέασή τους σε περιοχές φυσικού κάλλους. Έτσι, για την κάλυψη όλων των τρεχουσών και μελλοντικών αναγκών αυτά τα αποθέματα νερού πρέπει να διαχειρίζονται από τον άνθρωπο με τη δέουσα προσοχή. Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) έχει θεσπίσει ορισμένες οδηγίες με σκοπό την λελογισμένη διαχείριση των υδάτινων πόρων. Οι πιο σημαντικές από αυτές τις οδηγίες - νομοθεσίες είναι: η επεξεργασία των αστικών λυμάτων [Urban Wastewater Treatment Directive (UWWTD)], η οδηγία - πλαίσιο για τα ύδατα [Water Framework Directive (WFD)] και η νομοθεσία για το πόσιμο νερό [Drinking Water Directive (DWD)]. Λόγω των οδηγιών αυτών, το νερό μπορεί να θεωρηθεί επί του παρόντος ως «κληρονομιά» (και όχι ως εμπορικό προϊόν), η οποία πρέπει να προστατεύεται και να αντιμετωπίζεται ως τέτοια (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2000). Για να διατηρηθεί όσο πιο ακέραια γίνεται αυτή η «κληρονομιά», απαιτείται η κατανόηση σε βάθος τής πολυπλοκότητας των οικοσυστημάτων συμπεριλαμβανομένων των τοπικών αλληλεξαρτήσεων ανθρώπου - φύσης (Kosek et al., 2020).

Οι υδάτινοι πόροι της Ευρωπαϊκής Ένωσης υφίστανται ολοένα και μεγαλύτερη πίεση, οδηγώντας σε λειψυδρία και υποβάθμιση της ποιότητάς τους. Ειδικότερα, η κλιματική αλλαγή και η ξηρασία συμβάλλουν στην ανάγκη εύρεσης διαθέσιμου γλυκού νερού, το οποίο είναι απαραίτητο αγαθό για την αστική ανάπτυξη και τη γεωργία. Οι συνθήκες λειψυδρίας, που δημιουργούνται από την αύξηση του πληθυσμού και την αστικοποίηση, έχουν επηρεάσει ιδιαίτερα τις μεσογειακές και τις πυκνοκατοικημένες περιοχές τα τελευταία χρόνια. Αν αυτή η τάση συνεχιστεί τα επόμενα χρόνια, η πίεση για την εύρεση πηγών καθαρού, γλυκού νερού αναμένεται να μεγεθυνθεί. Χαρακτηριστικό της αυξημένης κατανάλωσης νερού είναι, σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος, πως το μισό της ποσότητας νερού, που χρησιμοποιείται ετησίως είναι για την άρδευση των γεωργικών προϊόντων. Δεδομένου ότι η διαθεσιμότητα των υδάτινων πόρων είναι περιορισμένη, η χρήση επεξεργασμένου νερού από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων για τη γεωργία γίνεται ολοένα και πιο ευρεία. Μάλιστα, κανονισμός του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (2000/60/EC) αναφέρει την επαναχρησιμοποίηση του νερού ως μία από τις συμπληρωματικές πρακτικές, που μπορούν να εφαρμόσουν τα κράτη μέλη του

προκειμένου να αποκαταστήσουν την έλλειψη και την ποιοτική υποβάθμιση των υδάτινων πόρων (Fernández-López et al., 2021).

1.2 Ο υδρολογικός κύκλος

Ο υδρολογικός κύκλος της γης συνδέει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ατμόσφαιρας, της λιθόσφαιρας και της βιόσφαιρας και επηρεάζεται, επίσης, σε μεγάλο βαθμό από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και την κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη. Οι πρόσφατες και ταχείες αλλαγές στο κλίμα και του τρόπου χρήσης της γης, έχουν μεταβάλλει τον παγκόσμιο κύκλο τού νερού με αποτέλεσμα να έχουν προκύψει πολυάριθμα ζητήματα, που σχετίζονται με την ασφαλή κατανάλωση του νερού, πρωτίστως από τον άνθρωπο. Επομένως, η καλύτερη κατανόηση του υδρολογικού κύκλου και των υδάτινων πόρων έχει γίνει βασικό μέλημα για την έρευνα στο περιβάλλον και τους φυσικούς πόρους.

Ο υδρολογικός κύκλος περιλαμβάνει υδρολογικές διεργασίες σε όλες τις κλίμακες εντός της υδρόσφαιρας και καθοδηγείται από την ηλιακή ακτινοβολία και τη βαρύτητα. Ο υδρολογικός κύκλος εκδηλώνεται στις αλληλεπιδράσεις ωκεανού ατμόσφαιρας - γης και στην ανταλλαγή νερού και ενέργειας. Η έρευνα στον παγκόσμιο κύκλο του νερού εστιάζεται κυρίως σε: μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τού υδατικού ισοζυγίου, ενεργειακό ισοζύγιο και ισοζύγιο υδροθερμικής σύζευξης σε ποικίλες χρονικές και χωρικές κλίμακες και τις ροές στον υδρολογικό κύκλο που συμβαίνουν στη διεπαφή εδάφους - αέρα. Η διαχείριση των υδάτινων πόρων περιλαμβάνει τη μελέτη των νόμων σχηματισμού, διανομής, κίνησης και εξέλιξης των υδάτινων πόρων και την εφαρμογή αυτών των νόμων για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών σε νερό και τη διαχείριση περιβαλλοντικών προβλημάτων, που σχετίζονται με αυτές τις διαδικασίες. Οι κύριοι στόχοι της έρευνας για τον κύκλο του νερού και τους υδάτινους πόρους περιλαμβάνουν: τον προσδιορισμό της χρονικής και χωρικής κατανομής των υδάτινων πόρων, την χρήση των υδάτινων πόρων κατά την ανθρώπινη ανάπτυξη και τη διατήρηση του οικοσυστήματος για τη διασφάλιση της βιώσιμης χρήσης των υδάτινων πόρων.

Στο πλαίσιο της υπερθέρμανσης του πλανήτη, οι αλλαγές στο ατμοσφαιρικό σύστημα έχουν επιταχύνει χρονικές και χωρικές αλλαγές στον κύκλο του νερού καθώς και επιδείνωση της παγκόσμιας και κατά τόπους έλλειψη νερού. Η κλιματική αλλαγή, που χαρακτηρίζεται από αύξηση της θερμοκρασίας και συχνότερα ακραία φαινόμενα όπως καύσωνες, έντονες βροχοπτώσεις, πλημμύρες και ξαφνικές και επίμονες ξηρασίες έχουν γίνει κρίσιμες ανησυχίες για την επιστημονική κοινότητα, τις κυβερνήσεις και τον καθημερινό άνθρωπο. Με την υπερθέρμανση του κλίματος η παγκόσμια γήινη κρυόσφαιρα έχει υποστεί αλλαγές, που περιλαμβάνουν την υποχώρηση των παγετώνων, τη μείωση του όγκου τού χιονιού και τη συρρίκνωση του μόνιμου παγετού, φαινόμενα τα οποία επηρεάζουν τον κύκλο του νερού. Αυτές οι επιπτώσεις είναι επιπρόσθετες σε αυτές, που δημιουργούνται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι άνθρωποι επηρεάζουν τον κύκλο του νερού μέσω των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου καθώς και μέσω άλλων εργασιών συγκράτησης του νερού (π.χ. δημιουργία υδροηλεκτρικών φραγμάτων), αλλά και δραστηριοτήτων κατανάλωσής του. Όμως, όπως αναφέρθηκε, η μεγαλύτερη απειλή για τους υδάτινους πόρους τού πλανήτη είναι ταχεία παγκόσμια αύξηση του πληθυσμού (D. Yang et al., 2021).

1.3 Η ρύπανση των υδάτων

Η «εισβολή» των ρύπων στα διάφορα υδάτινα περιβάλλοντα εξαρτάται από τη μέθοδο επεξεργασίας των διαφορών τύπων λυμάτων και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων. Τα λύματα βιομηχανιών, πόλεων, υδατοκαλλιεργειών, εξόρυξης μεταλλευμάτων και κτηνοτροφικών μονάδων έχουν συχνά ως αποτέλεσμα την άμεση απόρριψη ρύπων στα υδάτινα συστήματα. Αυτός ο τύπος υδάτινης ρύπανσης ονομάζεται σημειακή πηγή ρύπανσης επειδή οι ρύποι προέρχονται από ένα μόνο σημείο απόρριψης. Αντίθετα, η μη σημειακή ρύπανση εμφανίζεται όταν οι ρύποι εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω διάχυτων πηγών. Παραδείγματα ρύπανσης από μη σημειακές πηγές είναι η επιφανειακή απορροή από τη γεωργία, η εναέρια εναπόθεση, οι διάφορες διαρροές, η αποστράγγιση των χωματερών και οι εκπομπές αερίων των οχημάτων. Η ρύπανση από σημειακή πηγή είναι ευκολότερο να ρυθμιστεί, να παρακολουθηθεί ή να μετριαστεί σε σύγκριση με τη ρύπανση από μη σημειακές πηγές. Οι περιβαλλοντικές ρυθμιστικές αρχές ορίζουν συχνά τις μέγιστες αποδεκτές συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά και αστικά λύματα. Ωστόσο, οι αναδυόμενοι ρύποι συχνά δεν περιλαμβάνονται στον κατάλογο των ρυθμιζόμενων ρύπων. Η κατανόηση της μεταφοράς ρύπων σε υδάτινα συστήματα είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη αποτελεσματικών στρατηγικών περιορισμού και παρακολούθησης της υδάτινης ρύπανσης (Sanganyado & Kajau, 2022).

Το περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα τα υδάτινα συστήματα έχουν μηχανισμούς για την αποδόμηση των ρύπων, που «εισέρχονται» σε αυτά και την κατά κάποιο τρόπο εξυγίανσή τους. Οι αντιδράσεις οξείδωσης - αναγωγής (οξειδοαναγωγής) μαζί με τις αντιδράσεις υδρόλυσης και φωτόλυσης ευθύνονται για τη συντριπτική πλειονότητα των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε υδάτινα περιβαλλοντικά συστήματα (εδάφη, ιζήματα, υδροφορείς, ποτάμια, λίμνες κ.ά.) (Tratnyek & Macalady, 2000).

1.3.1 Οξείδωση: Οι οργανικές χημικές ουσίες, που είναι ευαίσθητες στην οξείδωση και προκαλούν ανησυχία για τους κινδύνους, που μπορούν να προκαλέσουν περιβάλλον περιλαμβάνουν αλειφατικούς στο και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΰδες, κετόνες, φαινόλες, πολυφαινόλες, υδροκινόνες, σουλφίδια (θειόλες) και σουλφοξείδια, νιτρίλια, αμίνες και διαμίνες, ετεροκυκλικές ενώσεις αζώτου και θείου, μονο- και δι- αλογονωμένα αλειφατικά άτομα, γραμμικά αλκυλο-βενζολο-σουλφονικά και πολυαιθοξυλικά επιφανειοδραστικά και θειοφωσφορικούς εστέρες. Για παράδειγμα, η οξείδωση των φαινολών (και των ανιλινών) περιλαμβάνει αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, που μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή πολύπλοκων μειγμάτων προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των υδροϋπεροξειδίων και των

πολυμερών, ενώ η οξείδωση των πολυφαινολών οδηγεί στο σχηματισμό των αντίστοιχων κινονών (Tratnyek & Macalady, 2000).

1.3.2 Αναγωγή: Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στις αναγωγικές αντιδράσεις των περιβαλλοντικών χημικών ουσιών βρίσκεται στην αποαλογόνωση χλωριωμένων αλειφατικών ή αρωματικών ρύπων και την αναγωγή των νιτρο-αρωματικών ενώσεων. Άλλοι αναγωγικοί μετασχηματισμοί, που μπορεί να συμβούν αβιοτικά στο περιβάλλον περιλαμβάνουν την αναγωγή των αζω-ενώσεων, των κινονών, των δισουλφιδίων και των σουλφοξειδίων. Εδώ, η αναγωγική αποαλογόνωση μπορεί να συμβεί με αρκετούς τρόπους με τον πιο απλό να περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός συζευγμένου με άνθρακα αλογόνου με ένα άτομο Υδρογόνου.

Να σημειωθεί, ωστόσο, πως οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής ρύπων συμβαίνουν μόνο όταν συνδυαστούν με κατάλληλες ημι-αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα από το περιβάλλον. Σε ένα συγκεκριμένο περιβαλλοντικό σύστημα, αυτοί οι οξειδοαναγωγικοί παράγοντες καθορίζουν συλλογικά τη φύση, το ρυθμό και το κατά πόσο θα μετασχηματιστεί ένας ρύπος (Tratnyek & Macalady, 2000).

- 1.3.3 Υδρόλυση: Περιλαμβάνει την αντίδραση ενός αναδυόμενου ρύπου με το νερό ή άλλο ανιόν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό προϊόντων, που είναι πιο ευαίσθητα στη διάσπαση ή στο βιομετασχηματισμό. Παράγοντες που την επηρεάζουν είναι:
 - οι λειτουργικές ομάδες στο μόριο του ρύπου. Όσο πιο ηλεκτρονιοελκτικές οι ομάδες αυτές, τόσο πιο εύκολα συμβαίνει η υδρόλυση.
 - η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την περιστροφική και μεταφορική ενέργεια των μορίων - ρυπαντών, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό τής υδρόλυσης.
 - τα σωματίδια. Ορυκτά και μέταλλα σε υδάτινα συστήματα μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες για την υδρόλυση των ρύπων.
 - το pH. Αλλαγές στο pH επηρεάζουν τον ιονισμό των μορίων ρυπαντών, που με τη σειρά του επηρεάζει τις αντιδράσεις αποπρωτονίωσης ή αποϋδροξυλίωσης (Sanganyado & Kajau, 2022).
- 1.3.4 Φωτόλυση: Είναι η διάσπαση ενός μορίου όταν αυτό εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία. Λαμβάνει χώρα στα επιφανειακά ύδατα, τον αέρα και στα ιζήματα (Sanganyado & Kajau, 2022). Γενικά, η φωτοδιάσπαση ενός ρύπου στο νερό μπορεί να συμβεί μέσω δύο κύριων οδών, της άμεσης και της έμμεσης φωτόλυσης. Η άμεση φωτόλυση λαμβάνει χώρα όταν η ένωση απορροφά ηλιακή ακτινοβολία και μετασχηματίζεται λόγω της πλεονάζουσας, λαμβανόμενης ενέργειας. Αντίθετα, η έμμεση φωτόλυση περιλαμβάνει τις αντιδράσεις μεταξύ των ξενοβιοτικών και των Φωτοχημικά Παραγόμενων Δραστικών Ενδιάμεσων (Photochemically Produced Reactive Intermediates), τα οποία σχηματίζονται κατά την απορρόφηση του ηλιακού φωτός από φυσικούς φωτοευαισθητοποιητές όπως η χρωμοφόρος διαλυμένη οργανική ύλη (CDOM), τα νιτρικά και τα νιτρώδη (Gornik et al., 2021). Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η φωτόλυση μιας χημικής ένωσης είναι:

- η μοριακή απορρόφηση. Η παρουσία και η ικανότητα των λειτουργικών ομάδων ή των χημικών δομών (π.χ. π- συζυγιακά συστήματα) να απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία.
- το pH και η πολικότητα. Αλλαγές στο pH του νερού αλλάζουν την κατάσταση ιονισμού, το φάσμα απορρόφησης και τελικά τη δραστικότητα των ενώσεων, που έχουν ιόντα στη δομή τους.
- οι καιρικές συνθήκες. Η ένταση του φωτός επηρεάζεται ανάλογα την χρονική στιγμή της ημέρας, τη συννεφιά ή το βάθος του νερού. Οι υψηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας έχουν ως αποτέλεσμα την υψηλότερη απορρόφηση.
- τα σωματίδια. Τα σωματίδια είναι πολύπλοκα και μπορούν εν δυνάμει να προκαλέσουν φωτοευαισθητοποίηση (έμμεση φωτόλυση), ανάκλαση ή απορρόφηση του φωτός, ή οξείδωση των ρύπων στα υδάτινα συστήματα (Sanganyado & Kajau, 2022).

1.4 Επεξεργασία των λυμάτων στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Μ.Ε.Υ.Α.)

Οι Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Λυμάτων [Wastewater Treatment Plant (WWTP)] είναι ο χώρος όπου συσσωρεύονται οι υδάτινοι ρύποι και επεξεργάζονται με σκοπό τη μη απόρριψή τους στο περιβάλλον μειώνοντας, έτσι, τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και την τοπική οικολογία. Συγκεκριμένα, παίζουν βασικό ρόλο στην πρόληψη του ευτροφισμού των υδάτινων συστημάτων, που προκαλείται από αζωτούχες και φωσφορούχες ενώσεις καθώς και από την οικοτοξικότητα, που προκαλείται για παράδειγμα από βαρέα μέταλλα και σύνθετες οργανικές ενώσεις. Μάλιστα, έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην εγκατάσταση πιο αποτελεσματικών υποδομών, που σχετίζονται με τις Μ.Ε.Υ.Α. στις ανεπτυγμένες χώρες, ελαχιστοποιώντας τους περιβαλλοντικούς κινδύνους από τα οικιακά λύματα. Στις αναπτυσσόμενες χώρες, οι Μ.Ε.Υ.Α. είναι πιο δύσκολο να βελτιωθούν, ενώ ο ακατάλληλος σχεδιασμός και η χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης των ρύπων μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα. Έχει αναφερθεί ότι λιγότερο από το 50% των συνθηκών υγιεινής εφαρμόζεται σωστά σε αυτές τις χώρες όπως αυτές ορίζονται από τους Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης των Ηνωμένων Εθνών (Ηνωμένα Έθνη, 2018). τεχνολογίες Επιπλέον, οι πρωτόγονες επεξεργασίας λυμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στις αναπτυσσόμενες χώρες περιόρισαν σε σημαντικό βαθμό την απόδοση στην λειτουργία των Μ.Ε.Υ.Α. (Ζ. Yang et al., 2021).

Καθώς η συνολική παγκόσμια ζήτηση για νερό αυξάνεται, η ποσότητα των λυμάτων και το συνολικό φορτίο ρύπανσης αυξάνεται συνεχώς. Σε παγκόσμιο επίπεδο, εκτιμάται ότι περισσότερο από το 80% όλων των λυμάτων απορρίπτεται στο περιβάλλον χωρίς επεξεργασία.

Λόγω της μεγάλης «γκάμας» των ρύπων, που απελευθερώνονται από διάφορες οικιακές, βιομηχανικές και εμπορικές πηγές, η σύσταση των λυμάτων μπορεί να είναι ιδιαιτέρως πολύπλοκη. Προς το παρόν, η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων στην Ευρώπη βασίζεται μόνο σε πέντε φυσικοχημικούς δείκτες: (i) τα συνολικά αιωρούμενα σωματίδια [Total Dissolved Solids(TSS)], (ii) η χημική απαίτηση οξυγόνου [Chemical Oxygen Demand (COD)], (iii) η βιολογική απαίτηση οξυγόνου [Biological Oxygen Demand (BOD)], (iv) το συνολικό άζωτο [Total Nitrogen (TN)] και (v) ο συνολικός φώσφορος [Total Phosphorous (TP)]. Καθώς οι Μ.Ε.Υ.Α. αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης και σε σύνδεση με την υπερβολική χρήση λιπασμάτων και τον ευτροφισμό των επιφανειακών και θαλάσσιων υδάτων, είναι φυσικό να έχουν ξεκινήσει διάφορα εθνικά και ευρωπαϊκά προγράμματα για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας της επεξεργασίας των υγρών λυμάτων. Αν και η νεότερη τεχνολογία βελτίωσε τις διαδικασίες επεξεργασίας και αύξησε την απομάκρυνση ρύπων όπως τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια, το ολικό άζωτο και ο ολικός φώσφορος από τα λύματα, παραμένουν αρκετοί άλλοι ρύποι όπως τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), οι πολυχλωριωμένες διβενζο-π-διοξίνες (PCDDs) και τα πολυχλωριωμένα διβενζοφουράνια (PCGFs), τα αντιβιοτικά και αντιικά φάρμακα, τα παρασιτοκτόνα και μια σειρά άλλων μικρορύπων (Szklarek et al., 2021).

Η συμβατική επεξεργασία λυμάτων αποτελείται από έναν συνδυασμό φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών και λειτουργιών για την απομάκρυνση στερεών, οργανικής ύλης και μερικές φορές θρεπτικών ουσιών από τα λύματα. Οι γενικοί όροι που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των διαφορετικών βαθμίδων επεξεργασίας, με σειρά αυξανόμενου επιπέδου επεξεργασίας, είναι η προκαταρκτική, η πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια και η τριτοβάθμια ή/και προηγμένη επεξεργασία λυμάτων (Sonune & Ghate, 2004).

1.4.1 Προκαταρκτική επεξεργασία (Preliminary treatment)

Ο στόχος της προκαταρκτικής επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση ογκοδών στερεών και άλλων μεγάλων υλικών, που βρίσκονται συχνά στα ακατέργαστα λύματα. Η προκαταρκτική επεξεργασία βοηθά στην αφαίρεση ή στη μείωση του μεγέθους των μεγάλων, παρασυρόμενων, αιωρούμενων στερεών. Αυτά τα στερεά αποτελούνται από κομμάτια ξύλου, υφάσματος, χαρτιού, πλαστικών, σκουπιδιών κ.λπ., μαζί με κάποια περιττώματα. Επίσης, αφαιρούνται βαριά ανόργανα στερεά όπως άμμος και χαλίκι καθώς και μέταλλο ή γυαλί (Sonune & Ghate, 2004).

1.4.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία (Primary treatment)

Κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία, τα απόβλητα εισέρχονται σε μια δεξαμενή καθίζησης όπου τα βαριά στερεά βυθίζονται στον πυθμένα και τα ελαφρά στερεά επιπλέουν στην επιφάνεια. Αυτές οι μεγάλες δεξαμενές είναι, επίσης, συχνά εξοπλισμένες με μηχανικές ξύστρες, που μετακινούν συνεχώς τη συλλεγόμενη λάσπη σε μια χοάνη από όπου αντλείται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λάσπης. Μετά την αφαίρεση των στερεών, τα απόβλητα αντλούνται στη δεύτερη δεξαμενή προκειμένου να αφαιρεθούν λίπη και γράσο. Η αφαίρεση λιπών και γράσου περιλαμβάνει την προσθήκη βιολογικών προσθέτων για τη διάσπαση και την κατανάλωση του συσσωρευόμενου λίπους. Αυτή η διαδικασία, γνωστή ως βιοαύξηση, χρησιμοποιεί βακτήρια, που σχηματίζουν ένζυμα για να διασπάσουν το δεσμό μεταξύ της γλυκερόλης και των λιπαρών οξέων. Έπειτα τα λιπαρά αυτά οξέα

μπορούν να βιοαποικοδομηθούν καθώς τα βακτήρια είναι σε θέση να τρώνε το λίπος, τα σάκχαρα και άλλα προϊόντα των αποβλήτων (Moufid et al., 2022).

1.4.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία (Secondary treatment)

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων πραγματοποιείται σε πιο εκτενές επίπεδο από την πρωτοβάθμια και στοχεύει στη διάσπαση του βιολογικού περιεχομένου λυμάτων μέσω αερόβιων βιολογικών διεργασιών. των Πραγματοποιείται με τρεις τρόπους: ο πρώτος είναι η βιοδιήθηση, η οποία χρησιμοποιεί φίλτρα άμμου, φίλτρα επαφής ή φίλτρα στάλαξης για να διασφαλιστεί ότι τυχόν επιπλέον ίζημα έχει αφαιρεθεί από τα λύματα. Ο δεύτερος είναι ο αερισμός, μια χρονοβόρα διαδικασία, που κοραίνει με οξυγόνο τα λύματα εισάγοντάς τους αέρα. Συνήθως, η διαδικασία αερισμού μπορεί να διαρκέσει έως και 30 ώρες, αλλά είναι πολύ αποτελεσματική. Ο τρίτος τρόπος είναι οι λίμνες οξείδωσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται γενικά σε θερμότερα κλίματα (Moufid et al., 2022).

1.4.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία (Tertiary treatment)

Η τριτοβάθμια επεξεργασία μπορεί να οριστεί ως οποιαδήποτε διεργασία επεξεργασίας των λυμάτων μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία τους. Η τριτοβάθμια επεξεργασία θα μπορούσε να είναι τόσο απλή όσο η προσθήκη ενός φίλτρου για την αφαίρεση των αιωρούμενων στερεών ή τόσο περίπλοκη όσο η προσθήκη συστοιχίας μονάδων επεξεργασίας για την αφαίρεση οργανικής ύλης, αιωρούμενων στερεών, αζώτου και φωσφόρου (Sonune & Ghate, 2004). Σκοπός της τριτοβάθμιας επεξεργασίας λυμάτων είναι η αύξηση της ποιότητας του νερού στα οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα και την κάλυψη των ειδικών απαιτήσεων για την ασφαλή απόρριψή τους στο περιβάλλον (Moufid et al., 2022).

1.5 Οι αναδυόμενοι ρύποι στα υδάτινα συστήματα

Οι αναδυόμενοι ρύποι [Emerging Contaminants (ECs)] των υδάτων μπορούν να οριστούν ως μια νέα ομάδα χημικών ουσιών, που δεν έχουν ακόμη συμβαδίσει με τους κανονισμούς για την απόρριψη υγρών αποβλήτων στο περιβάλλον. Οι δυσμενείς επιπτώσεις τους για την υγεία δεν είναι πλήρως γνωστές. Απελευθερώνονται στο υδάτινο περιβάλλον μέσω οικιακών αλλά και βιομηχανικών λυμάτων λόγω της αδυναμίας των συμβατικών μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων να εξαλείψουν αυτούς τους ρύπους. Οι περισσότεροι από τους αναδυόμενους ρύπους θεωρούνται συχνά ανθεκτικοί και καρκινογόνοι στη φύση και η μακροχρόνια έκθεση σε αυτούς μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ανθρώπων και ζώων (Ahmed et al., 2021).

Η παρακολούθηση και ο έλεγχος των αναδυόμενων ρύπων κατέστη δυνατός εξαιτίας των προσφάτων εξελίξεων στις τεχνολογίες και τη διαπίστευση των μεθόδων ανίχνευσης. Οι αναδυόμενοι ρύποι έχουν διαχωριστεί σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το σκοπό που εξυπηρετούν και την προέλευσή τους προκειμένου να καθοριστεί και να βελτιστοποιηθεί η ανίχνευσή τους και οι μέθοδοι απομάκρυνσής τους. Έτσι υπάρχουν οι εξής τέσσερις κατηγορίες (Gopinath et al., 2020):

- i. Επίμονοι οργανικοί ρυπαντές (Persistent Organic Pollutants POPs)
- ii. Φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and Personal Care Products – PPCPs)
- iii. Χημικές ενώσεις για τις ενδοκρινικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs)
- iv. Χημικές ουσίες, που χρησιμοποιούνται στη γεωργία όπως φυτοφάρμακα και ζιζανιοκτόνα (Agricultural chemicals)



Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον (Ahmed et al., 2021)

Επί του παρόντος, ιδιαίτερη ανησυχία προκαλούν χημικές ενώσεις, που χρησιμοποιούνται τακτικά σε βιομηχανικές, εμπορικές ή/και οικιακές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων πάνω από 30.000 διαφορετικών ουσιών όπως ανθρώπινα και κτηνιατρικά φάρμακα, φυτοπροστατευτικά προϊόντα, βιοκτόνα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, χημικές ουσίες για οικιακή χρήση και απορρυπαντικά. Συνήθως οι χημικές αυτές ενώσεις ανιχνεύονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλές από αυτές όπως οι φαρμακευτικές ουσίες, τα αντιβιοτικά και οι ορμόνες υπάρχουν σε επίπεδα συγκεντρώσεων κάτω από μg/L και θεωρούνται μικρορρύποι [Micropollutants (MPs)]. Οι μικρορρύποι μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες οικολογικές επιπτώσεις διαταράσσοντας την υδρόβια ζωή. Δεδομένου ότι η καθημερινή χρήση χημικών ενώσεων αυξάνεται, οι μικρορρύποι αποτελούν πρόκληση για τους διαχειριστές των Μ.Ε.Υ.Α. και κατ' επέκταση για τους υδάτινους πόρους (Kosek et al., 2020).

Ως απάντηση στο αναδυόμενο πρόβλημα της αύξησης των συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ουσιών στις Μ.Ε.Υ.Α. και συνεπώς στο περιβάλλον, το 2019 ιδρύθηκε η Επιτροπή, σχετικά με τη στρατηγική προσέγγιση της ΕΕ για τις φαρμακευτικές

ουσίες στο περιβάλλον με τη σύμφωνη γνώμη τού Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και της Ευρωπαϊκής Οικονομικής και Κοινωνικής Επιτροπής.

Το 2001, η απόφαση 2455/2001/EC καθόρισε λίστα 33 χημικών ουσιών στις οποίες δόθηκε προτεραιότητα μεταξύ των οποίων οι 13 προσδιορίστηκαν ως «επικίνδυνες ουσίες». Αυτή η πρώτη λίστα αντικαταστάθηκε από το Παράρτημα ΙΙ της Οδηγίας για τα Περιβαλλοντικά Πρότυπα Ποιότητας (EQSD) (Οδηγία 2008/105/EC), το οποίο περιορίζει τις συγκεντρώσεις των 33 ουσιών και 8 άλλων ρύπων στα επιφανειακά νερά. Η Επιτροπή επανεξέτασε στη συνέχεια αυτή την λίστα το 2013 δημοσιεύοντας την Οδηγία 2013/39/EU. Η λίστα, που δημιουργήθηκε υποδεικνύει πιθανούς ρύπους του νερού, που θα πρέπει να παρακολουθούνται προσωρινά στα επιφανειακά ύδατα για να καταγραφεί ένα μεγάλο σύνολο δεδομένων για την ποιότητα του νερού σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης (Kosek et al., 2020).

Για να μειωθεί η επίδραση των μικρορρύπων στο περιβάλλον, απαιτείται μια πολύπλοκη και συντονισμένη στρατηγική. Σύμφωνα με τις διατάξεις τής ΕΕ, η ρύπανση και οι ρύποι θα πρέπει να προλαμβάνονται και να ελέγχονται στην πηγή παραγωγής τους παρά να φθάνουν στις Μ.Ε.Υ.Α. για να επεξεργασθούν. Είναι επιτακτική η διοργάνωση ενημερωτικών και εκπαιδευτικών εκστρατειών για την ευαισθητοποίηση του κοινού σχετικά με την ορθή χρήση, το χειρισμό και την απόρριψη χημικών ουσιών, οι οποίες στα υδάτινα συστήματα συμπεριφέρονται ως μικρορρύποι. Επίσης, συνιστάται, εάν είναι δυνατόν, οι χημικές ενώσεις που δρουν ως μικρορρύποι να αντικαθίστανται από φιλικά προς το περιβάλλον συστατικά, τα οποία είναι λιγότερο ανθεκτικά, βιοδιασπώμενα και λιγότερο τοξικά για το περιβάλλον. Δυστυχώς, δεν μπορούν να αποτραπούν όλες οι εισροές των μικρορρύπων στο περιβάλλον με αυτές τις στρατηγικές (Kosek et al., 2020).

2. Οι φαρμακευτικές ουσίες στο υδάτινο περιβάλλον

2.1 Γενικά

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει δοθεί μεγάλη σημασία όσον αφορά τις Φαρμακευτικές Δραστικές Ενώσεις [Pharmaceutical Active Compounds (PhACs)] και την ανίχνευσή τους στο περιβάλλον σε επίπεδο επιστημονικών δημοσιεύσεων καθώς είναι μία από τις σημαντικότερες ομάδες αναδυόμενων ρύπων στο νερό. Η παγκόσμια αύξηση του πληθυσμού και η αστικοποίηση οδηγούν στην αυξανόμενη κατανάλωση φυσικών πόρων και την χρήση χημικών, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών ουσιών. Οι φαρμακευτικές ουσίες εισέρχονται συνεχώς στο περιβάλλον παρουσιάζοντας αρνητικές συνέπειες λόγω της ανθεκτικότητάς τους στην αποικοδόμηση, αλλά και των δυσμενών επιπτώσεών τους στους υδρόβιους οργανισμούς (Antonopoulou et al., 2021).

Οι φαρμακευτικές ενώσεις έχουν αναγνωριστεί ως εν δυνάμει ρύποι στα υδάτινα συστήματα σε όλο τον κόσμο και η ρύπανση από τις ενώσεις αυτές αυξήθηκε αισθητά με την αδιάκοπη χρήση τους στην πάροδο των ετών. Το ποσοστό κατανάλωσης των φαρμάκων αυξάνεται στις ΗΠΑ, την Ιαπωνία, τη Γαλλία, την Ισπανία, το Ηνωμένο Βασίλειο και την Ιταλία κατά 11,9% κάθε χρόνο. Υπάρχουν περίπου 3.000 ενώσεις, που χρησιμοποιούνται ως φαρμακευτικά προϊόντα. Τα αντιφλεγμονώδη/αναλγητικά και τα αντιβιοτικά είναι τα πιο κοινά φάρμακα, που καταναλώνονται για θεραπευτικούς σκοπούς (Kaur et al., 2016).

Το Ινστιτούτο Πληροφόρησης για την Υγεία (Institute for Health Informatics), αναφέρει ότι οι παγκόσμιες δαπάνες για την ιατρική περίθαλψη παρουσιάζουν αύξηση 4 – 7% τα τελευταία πέντε χρόνια, ανάλογα με την χώρα. Επιπλέον, περισσότερο από το 50% όλων των φαρμάκων δε συνταγογραφούνται, δε διανέμονται ή πωλούνται με τον σωστό τρόπο, ενώ πολλοί άνθρωποι δεν μπορούν να τα πάρουν σωστά (Kosma et al., 2020).

Στη δεκαετία του 1960, ανιχνεύθηκε για πρώτη φορά η ύπαρξη φαρμακευτικών ουσιών σε λύματα στην Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Έκτοτε, η ρύπανση του περιβάλλοντος με αυτές τις φαρμακευτικές ουσίες έχει επιβεβαιωθεί σε παγκόσμια κλίμακα. Η ύπαρξη των φαρμάκων, ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση στο νερό για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, είναι πολύ επικίνδυνη και η απομάκρυνσή τους είναι μια πρόκληση. Μάλιστα έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 50% των φαρμακευτικών λυμάτων, που παράγονται σε όλο τον κόσμο απελευθερώνονται στο περιβάλλον χωρίς κατάλληλη επεξεργασία και επίσης, οι φαρμακευτικές ενώσεις μετασχηματισμένων φαρμάκων (μεταβολίτες) από τον άνθρωπο και τα ζώα (Kaur et al., 2016).

Η Πολιτεία έχει εφιστήσει την προσοχή για την ρύπανση, που προκαλείται στο περιβάλλον από τις φαρμακευτικές ουσίες. Έχουν συνταχθεί δύο οδηγίες/διατάξεις (2001/83/EC για τα φάρμακα, που προορίζονται για τον άνθρωπο και 2001/82/EC για τα ζωικά φαρμακευτικά προϊόντα) προκειμένου να γίνει μια περιβαλλοντική

αξιολόγηση για την αποδοχή νέων φαρμακευτικών προϊόντων στην αγορά. Παρά αυτές τις διατάξεις, οι φαρμακευτικές ουσίες δεν συμπεριλαμβάνονται σε κάποια λίστα προτεραιότητας ούτε στην Ευρώπη ούτε στις ΗΠΑ. Επιπλέον, τα όρια και οι κανονισμοί για τις φαρμακευτικές ενώσεις και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας δεν έχουν ακόμη καθοριστεί, ειδικά για την επεξεργασία νερού και λυμάτων (Kosma et al., 2010).

2.2 Οι φαρμακευτικές ουσίες ως ρύπος στο περιβάλλον

Η μαζική χρήση φαρμακευτικών προϊόντων τόσο από τους ανθρώπους όσο και για κτηνιατρικούς σκοπούς οδηγεί στην εισροή ακόμη και τόνων αυτών των ενώσεων στα λύματα (Paíga et al., 2019).

Τα περισσότερα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν αποδειχθεί ότι είναι δραστικά και μετά την ημερομηνία λήξης τους. Ορισμένα αναλγητικά και αντιβιοτικά φάρμακα έχουν αποδειχθεί ότι εξακολουθούν να περιέχουν συγκεντρώσεις τουλάχιστον 90% των ενώσεων τους 28 έως 40 χρόνια μετά την ημερομηνία παραγωγής τους. Είναι, λοιπόν, επιβεβλημένο να απομακρύνονται οι φαρμακευτικές ουσίες από τους υδάτινους αποδέκτες καθώς η ανθρωπότητα δεν είναι ασφαλής από τη συνεχή έκθεσή της σε αυτά (Velempini et al., 2021).

Επιπρόσθετα, εξαιτίας της συνεχούς εισαγωγής των φαρμακευτικών ουσιών στα επιφανειακά ύδατα, θεωρούνται ως «ψευδοέμμονοι» (pseudopersistent) ρύποι, παρόλο που τα φάρμακα έχουν σχετικά σύντομο χρόνο ημιζωής στο περιβάλλον. Επιπλέον, η πολική φύση, η μη πτητικότητα ορισμένων φαρμάκων και η μεγάλη διαλυτότητά τους στο νερό εμποδίζει τη διαφυγή τους από το υδάτινο περιβάλλον (Gopinath et al., 2020; Hernando et al., 2006).

Οι κύριες πηγές, που «διοχετεύουν» φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον είναι τα αστικά και νοσοκομειακά λύματα (Hospital Wastewater). Τα νοσοκομειακά λύματα έχουν πολύπλοκη σύνθεση με υψηλές συγκεντρώσεις φαρμάκων, που προέρχονται από πάρα πολλές δραστηριότητες όπως η αναισθησία, η θεραπεία του καρκίνου, η διάγνωση, η αναλγησία, τα απολυμαντικά, τα βαρέα μέταλλα, διάφορα αντιδραστήρια κ.λπ. (Antonopoulou et al., 2021; Frédéric & Yves, 2014; Kosma et al., 2020). Τα φάρμακα, που μπορούν να βρεθούν στα νοσοκομειακά λύματα είναι αντιβιοτικά, αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη, ψυχιατρικά, β-αναστολείς, αναισθητικά, απολυμαντικά και σκιαγραφικά μέσα ακτινών Χ. Αυτές οι ενώσεις απεκκρίνονται κυρίως στα ούρα (55 – 80%), λιγότερο στα κόπρανα (4 – 30%), ως μη μεταβολιζόμενες ουσίες, μεταβολίτες ή συζευγμένες με αδρανοποιημένα βιοϋποστρώματα. Επιπλέον, η βιοαποικοδόμηση, η φωτόλυση από το ηλιακό φως και άλλοι αβιοτικοί μετασχηματισμοί όπως η υδρόλυση καθορίζουν τον χρόνο παραμονής των φαρμακευτικών ουσιών στα λύματα. Έτσι, μέσω αυτών των διεργασιών, θα μπορούσαν να σχηματιστούν μεταβολίτες ή/και προϊόντα μετασχηματισμού (TPs), που μπορεί να είναι πιο τοξικά από τις μητρικές ενώσεις. Έχει αναφερθεί ότι η μέση συγκέντρωση διαφόρων φαρμακευτικών ουσιών στα νοσοκομειακά λύματα μπορεί

να είναι 2 έως 150 φορές υψηλότερη από αυτή στα αστικά λύματα (Antonopoulou et al., 2021).

Η φαρμακοβιομηχανία χρησιμοποιεί ενεργά φαρμακευτικά συστατικά [Active Pharmaceutical Ingredients (APIs)] για την παραγωγή των επιθυμητών φαρμάκων, τα οποία είναι τοξικά στη φύση, ανθεκτικά στην αποικοδόμηση, χημικώς ανθεκτικά σε υδατικά μέσα και έχουν ανεπιθύμητες ενέργειες σε υδάτινα συστήματα και δυσμενείς επιπτώσεις στα έμβια όντα. Αυτές οι ενώσεις εισέρχονται στα φυσικά νερά από διάφορες πηγές όπως από τα λύματα των φαρμακοβιομηχανιών, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα λύματα των νοσοκομείων, τα συστήματα αποχέτευσης, τις απεκκρίσεις των ζώων κ.λπ.. Λόγω των ιδιοτήτων τους, παραμένουν στο αλυσίδα, περιβάλλον, εισέρχονται στην τροφική βιοσυσσωρεύονται, βιομεγεθύνονται και έχουν επικίνδυνες επιπτώσεις για τον άνθρωπο και την άγρια πανίδα. Κάποιες από τις δυσμενείς επιπτώσεις των φαρμακευτικών ουσιών ρυπαντών είναι η γονοτοξικότητα, η αντοχή στη διάσπαση από μικροοργανισμούς, η τοξικότητά τους για τα υδάτινα περιβάλλοντα και οι ορμονικές διαταραχές (Kaur et al., 2016).

Η παρουσία των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον γίνεται όλο και πιο ανησυχητική λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι δεν υπάρχουν μόνες τους, αλλά σε μείγματα, που δυνητικά μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες συνέπειες (Kosma et al., 2020). Στην Ελλάδα έχουν αναφερθεί σχεδόν 200 διαφορετικά φαρμακευτικά προϊόντα, που ανήκουν σε διάφορες ομάδες (αναλγητικά, ρυθμιστές λιπιδίων τού αίματος, αντιβιοτικά, αντιφλεγμονώδη κ.λπ.), σε επιφανειακά ύδατα και σε λύματα με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από μερικά ng/L έως μg/L (Kosma et al., 2019). Επίσης, παρουσία τους σχετίζεται με ορισμένους παράγοντες, ŋ συμπεριλαμβανομένων των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των φαρμάκων, που τους επιτρέπουν να μην είναι «ευάλωτα» σε βιολογικές, φυσικές και χημικές διεργασίες και που καθορίζουν την «τύχη» τους αν εισαχθούν στο αποχετευτικό σύστημα. Το μοριακό βάρος, η διαλυτότητα στο νερό, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού logKow και οι τιμές pKa είναι καθοριστικοί παράγοντες για τη συμπεριφορά και τη σταθερότητα του μορίου. Γενικά, ενώσεις με υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό, που δεν είναι βιοαποικοδομήσιμες ενδέχεται να παρουσιάζουν χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης από τα λύματα. Αντίθετα, λιγότερο πολικές ενώσεις, ακόμη και αν είναι ανθεκτικές στη βιοδιάσπαση, μπορούν να απομακρυνθούν στις Μ.Ε.Υ.Α. λόγω της προσρόφησής τους σε αιωρούμενα στερεά (Paíga et al., 2019).

Έχει παρατηρηθεί πως μετά την επεξεργασία των λυμάτων στις Μ.Ε.Υ.Α., σημαντικές ποσότητες φαρμακευτικών ενώσεων μπορούν να μεταφερθούν στα επιφανειακά ύδατα λόγω της μη αποτελεσματικής αποικοδόμησής τους με συνέπεια να βρίσκονται σε συγκεντρώσεις από ng/L έως και μg/L, ανάλογα και με την αρχική συγκέντρωση του κάθε φαρμάκου στα λύματα (Paíga et al., 2019). Ακόμα και σε αυτά τα ίχνη συγκεντρώσεων, οι φαρμακευτικές ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητα στο περιβάλλον και τους υδάτινους οργανισμούς (Frédéric & Yves, 2014; Hernando et al., 2006). Μεγάλη προσοχή δίνεται στα αντιβιοτικά και στεροειδή φάρμακα, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν ένα είδος «ανοσίας» των βακτηριακών πληθυσμών σε αυτά τα φάρμακα και επιπλέον, στην περίπτωση των στεροειδών μπορεί να προκληθούν οιστρογονικές διαταραχές καθώς και αλλαγές στην αναπαραγωγή ή την ανάπτυξη. Ωστόσο, ο οικολογικός κίνδυνος, που σχετίζεται με την παρουσία των περισσότερων από τα φαρμακευτικά προϊόντα στο περιβάλλον δεν περιγράφεται επαρκώς (Hernando et al., 2006).

Αν και δεν απαιτείται από το νόμο ο έλεγχος των ουσιών αυτού του είδους στα επιφανειακά ύδατα της Ευρώπης, είναι ζωτικής σημασίας καθώς μπορεί να επηρεαστεί η ποιότητα των φυσικών υδάτων και εν συνεχεία η παροχή πόσιμου νερού, τα οικοσυστήματα και η ανθρώπινη υγεία (Paíga et al., 2019).

2.3 Παρουσία και απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Οι συμβατικές τεχνολογίες στις Μ.Ε.Υ.Α. δεν έχουν σχεδιαστεί για την αποτελεσματική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών και ως εκ τούτου, τα επεξεργασμένα λύματα εξακολουθούν να περιέχουν φαρμακευτικές ενώσεις (Duarte et al., 2019; Kosma et al., 2020). Οι Μ.Ε.Υ.Α. έχουν σχεδιαστεί μόνο για την απομάκρυνση της απαίτησης οξυγόνου, των αιωρούμενων στερεών, των παθογόνων μικροοργανισμών και των θρεπτικών ουσιών από τα λύματα. Υπάρχουν πολλές μελέτες, που αναφέρουν ότι οι συμβατικές διεργασίες όπως η προσρόφηση, η συσσωμάτωση, η επίπλευση ιόντων και η καθίζηση που χρησιμοποιούνται στις Μ.Ε.Υ.Α. έχουν περιορισμένη ικανότητα αποικοδόμησης των δραστικών φαρμακευτικών ενώσεων και επομένως, η τελική εκροή των λυμάτων απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία (Kaur et al., 2016).

Γενικά, στις Μ.Ε.Υ.Α. η δυνατότητα απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (δηλαδή, της καθίζησης) είναι πολύ περιορισμένη καθώς η προσρόφηση είναι ένας από τους κύριους μηχανισμούς απομάκρυνσης των φαρμάκων σε αυτές τις διεργασίες και οι περισσότερες φαρμακευτικές ενώσεις έχουν υδρόφιλο χαρακτήρα. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία περιλαμβάνει τη βιολογική διεργασία. Η βιολογική διεργασία για την απομάκρυνση των φαρμάκων μπορεί να συμβεί μέσω κατανομής, προσρόφησης, βιομετατροπής ή/και βιοαποικοδόμησης (Couto et al., 2019).

Όσον αφορά τη βιοαποικοδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων στις Μ.Ε.Υ.Α. είναι δυνατό να επισημανθούν δύο κύριοι μηχανισμοί: (i) ο συν-μεταβολισμός και (ii) η αποδόμηση των υποστρωμάτων τής ενεργούς ιλύος. Στον πρώτο μηχανισμό, η ένωση αποικοδομείται μέσω των ενζύμων, που εκκρίνονται από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στη βιολογική ιλύ. Στο δεύτερο μηχανισμό, οι φαρμακευτικές ενώσεις αντιπροσωπεύουν τον άνθρακα και συνεπώς, την πηγή ενέργειας της ενεργού μικροβιολογικής μάζας (Couto et al., 2019). Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα φάρμακα δεν μεταβολίζονται σε μεγάλο βαθμό στο ανθρώπινο σώμα και καταλήγουν ως η αρχική φαρμακευτική, δραστική ένωση στα συστήματα αποχέτευσης και στη συνέχεια στα επιφανειακά ύδατα. Ανάλογα με την ένωση, ο ρυθμός μεταβολισμού στο ανθρώπινο σώμα καθώς και η απομάκρυνση από τις Μ.Ε.Υ.Α. μπορεί να ποικίλλει από 0,04 έως 100% και από 0 έως 100%, αντίστοιχα (Kosma et al., 2020).

Τα κριτήρια – παράγοντες, που επηρεάζουν την αποδόμηση των φαρμακευτικών ουσιών στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων είναι τα εξής:

- i. Ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης: Ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (Hydraulic Retention Time) συνδέεται με τον μέσο χρόνο παραμονής της υγρής φάσης στον βιολογικό αντιδραστήρα, δηλαδή αντιπροσωπεύει το μέσο χρόνο που τα μόρια του νερού παραμένουν στον βιολογικό αντιδραστήρα. Αυτός είναι ο διπλάσιος χρόνος, που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για να αυξήσουν τη βακτηριακή τους δραστηριότητα και το μέγεθος του πληθυσμού τους. Ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης έχει προταθεί ως σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων. Οι μεγαλύτεροι υδραυλικοί χρόνοι κατακράτησης συνεπάγονται μεγαλύτερη απομάκρυνση των φαρμάκων λόγω του μεγαλύτερου χρόνου επαφής μεταξύ της ενεργής ιλύος και των οργανικών ενώσεων.
- ii. Η μέση ετήσια θερμοκρασία: Μια άλλη παράμετρος, που μπορεί να επηρεάσει την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών είναι η ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας μπορούν να επηρεάσουν τη μικροβιακή δραστηριότητα, το logK_{ow} και άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων. Η θερμοκρασία αποδείχθηκε μια από τις πιο καθοριστικές παραμέτρους που επηρεάζουν την αποδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων, οι οποίες φαίνεται να διασπώνται αποτελεσματικότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- iii. Η ετήσια δυναμική επεξεργασίας: Η ικανότητα επεξεργασίας (m³/έτος) είναι μια παράμετρος στενά συνδεδεμένη με τον ισοδύναμο πληθυσμό. Ο ισοδύναμος πληθυσμός στην επεξεργασία λυμάτων είναι μια μονάδα μέτρησης που βασίζεται στην ποσότητα της ρύπανσης, που αντιστοιχεί ανά άτομο και ημέρα. Η δυναμική επεξεργασίας μιας Μ.Ε.Υ.Α. εξαρτάται από τον πληθυσμό των κοντινών τοποθεσιών.
- iv. Η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία: Οι Μ.Ε.Υ.Α. σχεδιάζονται να έχουν διαφορετικού τύπου διεργασίες επεξεργασίας τού νερού ανάλογα με τη σύσταση των λυμάτων εισροής και τους κανονισμούς, που πρέπει να πληρούν κατά την απόρριψή τους στο περιβάλλον. Η λειτουργία και τα στάδια επεξεργασίας των λυμάτων στις συμβατικές Μ.Ε.Υ.Α. αναλύθηκαν στην Ενότητα 1.4. Μια πιο προηγμένη διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων είναι οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (membrane bioreactors). Ο βιοαντιδραστήρας μεμβράνης είναι μια τεχνολογία, που βασίζεται στον συνδυασμό της βιολογικής διαδικασίας με την ενεργή ιλύ και το φυσικό διαχωρισμό στερεών/υγρών από τη μεμβράνη.
- ν. Η απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών: Τα ολικά αιωρούμενα στερεά
 [Total Suspended Solids(TSS)] εξετάζονται γιατί η συγκέντρωση του διαλυμένου

οξυγόνου στην εκροή των Μ.Ε.Υ.Α. εξαρτάται από την απομάκρυνση των ολικών αιωρούμενων στερεών. Η οδηγία 91/271/ΕΕC ορίζει ότι το ελάχιστο ποσοστό απομάκρυνσης των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων πρέπει να είναι 90%.

- vi. Η απομάκρυνση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου: Η παράμετρος αυτή (COD) χρησιμοποιείται ευρέως ως δείκτης για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των λυμάτων. Είναι μια ενδεικτική τιμή τής ποσότητας οξυγόνου, που μπορεί να καταναλωθεί από χημικές αντιδράσεις σε ένα συγκεκριμένο όγκο διαλύματος. Το COD μετρείται σε μονάδες mg/L. Η οδηγία 91/271/EEC ορίζει ότι η ελάχιστη τιμή απομάκρυνσης του COD στις Μ.Ε.Υ.Α. πρέπει να είναι 75%.
- vii. Η απομάκρυνση του βιολογικώς απαιτούμενου οξυγόνου: Το βιολογικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) είναι μια μέτρηση της ποσότητας του διαλυμένου οξυγόνου, που χρησιμοποιείται από τους αερόβιους μικροοργανισμούς κατά την κατανάλωση οργανικής ύλης στο νερό. Το BOD εκφράζεται ως η μάζα του βιολογικού οξυγόνου, που απαιτείται από το μικροβιακό πληθυσμό ενός συγκεκριμένου όγκου διαλύματος για την πλήρη διάσπαση του οργανικού φορτίου, που εμπεριέχεται σε αυτόν τον όγκο και μετρείται σε μονάδες SI σε χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (mg/L). Η οδηγία 91/271/ΕΕC ορίζει ότι η ελάχιστη τιμή της απομάκρυνσης του BOD κατά την επεξεργασία των λυμάτων στις M.Ε.Υ.Α. πρέπει να είναι 70 90% (Fernández-López et al., 2021).

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις ορισμένων φαρμακευτικών ουσιών μπορεί να ποικίλλουν στα λύματα εισροής και εκροής των Μ.Ε.Υ.Α. κατά τη διάρκεια του έτους. Η παρακολούθηση είναι το πιο χρήσιμο εργαλείο για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τη διακύμανση της συγκέντρωσης των φαρμάκων, κυρίως σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα σχετικά με την κατανάλωσή τους, όπως στην περίπτωση της Ελλάδας. Ως εκ τούτου, η παρακολούθηση των δεδομένων σχετικά με την «τύχη» των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία των λυμάτων είναι ζωτικής σημασίας προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των Μ.Ε.Υ.Α. και εν τέλει το κατά πόσο οι φαρμακευτικές ενώσεις φθάνουν στους τελικούς υδάτινους αποδέκτες (Kosma et al., 2020).

Για παράδειγμα, υπάρχουν εποχές όπου κάποια φάρμακα χρησιμοποιούνται περισσότερο για τη θεραπεία των αλλεργιών, της γρίπης, τις λοιμώξεις του αναπνευστικού κ.λπ. Άλλοι φυσικοί παράγοντες, που επηρεάζουν τη σύσταση των λυμάτων σε φαρμακευτικές ουσίες είναι η έκθεση στο ηλιακό φως, που μπορεί να προκαλέσει τη φωτοδιάσπαση ορισμένων ενώσεων ή οι ποσότητες βροχής, που μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τη συγκέντρωση των φαρμάκων. Επιπλέον, σε θερμότερες εποχές η υψηλότερη θερμοκρασία του νερού μπορεί να συμβάλει στην ενίσχυση της βιοαποικοδομητικής δραστηριότητας (Kosma et al., 2020).

3. Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)

3.1 Γενικά

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της παρουσίας των οργανικών ρύπων στο νερό έχουν υιοθετηθεί διάφορες μέθοδοι ώστε να βρεθεί εκείνη με τη μεγαλύτερη απόδοση στην παραγωγή καθαρού νερού. Αυτές οι μέθοδοι θα μπορούσαν να ταξινομηθούν ως φυσικές, χημικές, προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (AOPs), βιολογικές και ηλεκτροχημικές όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.1**. Οι φυσικές μέθοδοι όπως η συσσωμάτωση, η κροκίδωση, ο διαχωρισμός με μεμβράνη και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα δεν είναι καταστροφικές για τους ρύπους παρά τους μεταφέρουν σε άλλα μέσα προκαλώντας, έτσι, δευτερογενή ρύπανση. Για τον παραπάνω λόγο, χρησιμοποιήθηκαν ευρέως πιο ισχυρές και περιβαλλοντικές μέθοδοι, όπως ο οζονισμός, η οξείδωση Fenton, η φωτοκαταλυτική οξείδωση, η οξείδωση του υπερκρίσιμου νερού και οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι στην επεξεργασία των λυμάτων (Li et al., 2018).





Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης [Advanced Oxidation Processes (AOPs)] έχουν οριστεί με ακρίβεια από τον Glaze και τους συνεργάτες του (Glaze et al., 1987) ως διεργασίες επεξεργασίας νερού, που διενεργούνται σε

περιβαλλοντικές συνθήκες και βασίζονται στη δημιουργία δραστικών ειδών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (•OH), σε επαρκή συγκέντρωση για την αποτελεσματική απορρύπανση των υδάτων. Οι Π.Ο.Μ.Α. έχουν γίνει αντικείμενο αυξανόμενου ενδιαφέροντος, όπως φαίνεται από τον μεγάλο αριθμό εφαρμοσμένων ερευνητικών εργασιών και πραγματικά αποτελούν πολλά υποσχόμενες, αποτελεσματικές και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους για την απομάκρυνση των έμμονων οργανικών ρύπων από τα ύδατα. Αρκετοί τύποι Π.Ο.Μ.Α. βασίζονται στον επί τόπου (in situ) σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου (•OH) μέσω διαφόρων χημικών, φωτοχημικών, ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και αντιδράσεων με τη συμβολή υπερήχων (Oturan & Aaron, 2014).

Οι Π.Ο.Μ.Α. μπορούν να διαχωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα τα κριτήρια, όπως (i) η μεθοδολογία, που εφαρμόζεται για τη δημιουργία οξειδωτικών ριζών (•OH, HO₂•, •O₂⁻ κ.λπ.), (ii) με το εάν οι διαδικασίες οξείδωσης συμβαίνουν με UV ή/και ορατή ακτινοβολία και (iii) αν οι διεργασίες οξείδωσης λαμβάνουν χώρα σε μία μόνο φάση ή γίνεται χρήση ετερογενών καταλυτών (Vagi & Petsas, 2020).

Η παλαιότερη και πιο χρησιμοποιούμενη Π.Ο.Μ.Α. είναι η μέθοδος Fenton όπου τα χημικά αντιδραστήρια και το προς επεξεργασία δείγμα βρίσκονται στην ίδια φάση (ομογενής κατάλυση). Ωστόσο, είναι δυνατό να βελτιωθεί σημαντικά η αποτελεσματικότητα της μεθόδου με την ταυτόχρονη ακτινοβόληση του δείγματος με υπεριώδες (UV) φως (μέθοδος photo-Fenton) ή ηλιακό φως (ηλιακή photo-Fenton μέθοδος). Επίσης, έχουν εφαρμοσθεί και άλλες φωτοχημικές μέθοδοι, όπως η ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση, κατά βάση, εναιωρημάτων τού καταλύτη TiO2 καθώς και η οζονόλυση. Μια άλλη ενδιαφέρουσα μέθοδος βασίζεται στο συνδυασμό με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Τέτοιες μέθοδοι της τεχνικής Fenton χαρακτηρίζονται ηλεκτροχημικές προηγμένες οξειδωτικές ως μέθοδοι αντιρρύπανσης [Electrochemical Advanced Oxidations Processes (EAOPs)]. Οι ηλεκτροχημικές Π.Ο.Μ.Α. έχουν εφαρμοστεί για την καταστροφή τής έμμονης ή τοξικής οργανικής ύλης στο νερό με την in situ παραγωγή •OH μέσω της ηλεκτροχημείας (Oturan & Aaron, 2014).

3.2 Τα δραστικά είδη των Π.Ο.Μ.Α.

Ανεξάρτητα από την χρησιμοποιούμενη τεχνική, η κοινή ιδέα όλων των Π.Ο.Μ.Α. είναι η παραγωγή ειδών υψηλής δραστικότητας, γνωστά και ως δραστικά είδη οξυγόνου [Reactive Oxygen Species (ROS)], όπως οι υδροξυλικές ρίζες (•OH), τα οποία στη συνέχεια «επιτίθενται» στους οργανικούς ρύπους των ρυπασμένων υδάτων σύμφωνα με τη γενική πορεία, που περιγράφεται από την παρακάτω **Εξίσωση 3.1** (Vagi & Petsas, 2020):

Π.Ο.Μ.Α. → Παραγωγή των μη επιλεκτικών ριζών → Προσβολή των οργανικών ρύπων → CO₂ + H₂O + Ανόργανα ιόντα (Εξίσωση 3.1)

Τα δραστικά είδη οξυγόνου ή τα είδη ελευθέρων ριζών είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα των οποίων ο στόχος είναι να αποδομήσουν τους οργανικούς ρύπους σε απλά και μη τοξικά μόρια. Οι ελεύθερες ρίζες είναι άτομα ή μόρια, που περιέχουν τουλάχιστον ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, όπως η υδροξυλική ρίζα (•OH) και η ανιονική υπεροξειδική ρίζα (•O2⁻), με τη ρίζα •OH να έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η επιλογή των Π.Ο.Μ.Α. βασίζεται κυρίως στα χαρακτηριστικά των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου (•ΟΗ) καθώς είναι εξαιρετικά δραστικές και έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης (+2,80 V), που τους επιτρέπει να αντιδρούν ταχύτατα με τα περισσότερα οργανικά υποστρώματα με ταχύτητες της τάξης $10^6 - 10^{10}$ M⁻¹s⁻¹. Οι ρίζες υδροξυλίου (•OH) παράγονται συνήθως από αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν οξειδωτικά όπως το H₂O₂, το O₃ ή οι καταλύτες μεταλλικών ιόντων και οι ημιαγωγοί καταλύτες ακτινοβολούμενοι υπό ακτινοβολία UV-VIS ή άλλες πηγές ενέργειας (Antoniou et al., 2016; Antonopoulou et al., 2021; Lin et al., 2020). Αυτό το γεγονός επιτρέπει σε αυτά τα είδη να αποικοδομούν πλήρως τους οργανικούς ρύπους πρώτα σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους και τελικά να τους ανοργανοποιήσουν σε απλούστερα και μη τοξικά προϊόντα όπως το H₂O, το CO₂ και τα ανόργανα οξέα (Antoniou et al., 2016).

Εκτός των υδροξυλικών ριζών, που όπως αναφέρθηκε έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, άλλες δραστικές ρίζες, που σχηματίζονται στις Π.Ο.Μ.Α. είναι οι ρίζες υπεροξειδίου (O_2^-), οι ρίζες υδροϋπεροξειδίου (HO_2^{\bullet}), οι αλκοξυ-ρίζες (RO $_{\bullet}$), οι θειικές ρίζες (SO₄ $_{\bullet}^-$) και οι ρίζες χλωρίου (CI $_{\bullet}$) των οποίων η δημιουργία εξαρτάται από τον καταλύτη και το οξειδωτικό μέσο, που χρησιμοποιείται (Antonopoulou et al., 2021).

3.3 Η χρήση των Π.Ο.Μ.Α. για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών

Όπως αναφέρθηκε στην **Ενότητα 1.5**, οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν είναι ικανές να απομακρύνουν διάφορους τοξικούς και μη βιοαποικοδομήσιμους ρύπους και τις τελευταίες δύο δεκαετίες πολλοί ερευνητές έχουν βασιστεί στις Π.Ο.Μ.Α. για την αποδόμηση αυτών των οργανικών ρύπων. Οι Π.Ο.Μ.Α. μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον αριθμό των φάσεων, δηλαδή στις ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες, οι οποίες μπορούν να λάβουν χώρα παρουσία ή μη πηγής φωτός (Kaur et al., 2016).

Οι κύριες Π.Ο.Μ.Α., που εφαρμόζονται στην επεξεργασία των λυμάτων είναι:

i. Η μέθοδος Fenton ή φωτο-Fenton: Ο Fenton H.J.H. τη δεκαετία του 1890 ανακάλυψε την αντίδραση του πολυκαρβοξυλικού οξέος με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) και παρατήρησε την αύξηση της αντίδρασης της ταχύτητας παρουσία ιόντων σιδήρου (Fe²⁺). Η μέθοδος Fenton, περιλαμβάνει τη χρήση ενός οξειδωτικού, γενικά του H₂O₂ και ενός καταλύτη, συνήθως του σιδήρου με τη μορφή ιόντων σιδήρου. Η δημιουργία ριζών υδροξυλίου σχηματίζεται από την οξείδωση του Fe²⁺ προς Fe³⁺. Περιορισμοί τής χρήσης τής μεθόδου είναι ότι η αντίδραση συμβαίνει σε όξινο μέσο (pH= 2,5 – 3,0), η ταχεία κατανάλωση των ιόντων Fe^{2+} , η πιθανή συμπλοκοποίηση κατιόντων σιδήρου και η αφαίρεση του σιδήρου μετά το πέρας της διεργασίας. Πλεονεκτήματά της είναι τα φιλικά προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους αντιδραστήρια, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία και πίεση δωματίου και ότι δεν απαιτείται ειδικός εξοπλισμός και ενέργεια για την ενεργοποίηση του H_2O_2 .

Η **φωτο-Fenton** διεργασία περιλαμβάνει ακτινοβολία με ηλιακό φως ή τεχνητή πηγή. Η παρουσία φωτός βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας χάρη στη φωτο-αναγωγή του Fe³⁺ σε Fe²⁺, που οδηγεί σε πρόσθετη παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Αυτή η διαδικασία αποτελεί πρόσθετο κόστος για την όσον αφορά την τεχνική πηγή φωτός (Brienza & Katsoyiannis, 2017; Kaur et al., 2016; Vagi & Petsas, 2020).

ii. Ο οζονισμός: Το όζον (O₃) είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, ο οποίος μπορεί να συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό αντιδράσεων με οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Από τις αρχές του αιώνα, έχει χρησιμοποιηθεί ως απολυμαντικό μέσο, αλλά μόνο τις τελευταίες δεκαετίες απέκτησε φήμη στην επεξεργασία των υγρών λυμάτων. Μέσα στο νερό, είτε αυτοδιασπάται για να παράγει δραστικές υδροξυλικές ρίζες, οι οποίες, στη συνέχεια, οξειδώνουν τους οργανικούς ρύπους είτε το ίδιο το μόριο του όζοντος «επιτίθεται» σε συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες των οργανικών μορίων μέσω ενός ηλεκτρονιόφιλου μηχανισμού (Kaur et al., 2016). Η παρουσία υπεριώδους φωτός μπορεί να δημιουργήσει πρόσθετες ρίζες υδροξυλίου λόγω της φωτόλυσης του Ο₃, αυξάνοντας την απόδοση της αντίδρασης. Επίσης, η απόδοση της μεθόδου αυξάνει με την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) ή την χρήση καταλύτη.

Τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η χαμηλή διαλυτότητα του Ο₃ στο νερό, ο σχηματισμός επικίνδυνων προϊόντων μετασχηματισμού, ειδικότερα των βρωμικών ανιόντων και το αυξημένο ενεργειακό κόστος κατά 40 − 50% σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας (Brienza & Katsoyiannis, 2017; Kaur et al., 2016).

- iii. Η χρήση τής UV και ορατής ακτινοβολίας: Η εκμετάλλευση της ενέργειας από τις Π.Ο.Μ.Α. με τη μορφή ηλιακής, υπεριώδους (UV) ή ορατής (Vis) ακτινοβολίας, έχει συμβάλει σημαντικά στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα υδάτινα υποστρώματα. Εν συντομία, έχει επιτευχθεί η οξειδωτική αποδόμηση οργανικών ενώσεων, που απορροφούν ακτινοβολία εντός του αντίστοιχου φάσματος UV από Π.Ο.Μ.Α. ομογενούς φάσεως χρησιμοποιώντας υπεριώδη ακτινοβολία. Γενικά, η υπεριώδης ακτινοβολία έχει εφαρμοστεί συχνότερα παρουσία άλλων οξειδωτικών μέσων όπως UV/O₃, UV/H₂O₂, UV/O₃/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ κ.λπ. (Vagi & Petsas, 2020).
- iv. Η χρήση υπερήχων: Οι υπέρηχοι αποτελούν μία ιδιαίτερη προηγμένη οξειδωτική μέθοδο στην οποία ο σχηματισμός δραστικών ειδών οξυγόνου (•OH, HO₂•,•O₂⁻ κ.λπ.) μπορεί να γίνει ή μέσω ενός πρωταρχικού φυσικού (άμεσου) μηχανισμού, όπου λαμβάνει χώρα η λύση των μορίων του νερού από τους υπερήχους είτε μέσω χημικού (έμμεσου) μηχανισμού όπου λαμβάνει χώρα η ομολυτική σχάση των μορίων νερού και του διατομικού οξυγόνου (Vagi & Petsas, 2020).
- ν. Οι Π.Ο.Μ.Α. που βασίζονται στην ηλεκτρική ενέργεια: Οι διεργασίες αποδόμησης των ρύπων, που βασίζονται στη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας είναι γνωστές με τον όρο ηλεκτροχημικές Π.Ο.Μ.Α.. Σε αυτές περιλαμβάνονται η ηλεκτροχημική

οξείδωση, η ανοδική οξείδωση και η μέθοδος ηλεκτρο-Fenton και βασίζονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων. Από περιβαλλοντικής άποψης, οι ηλεκτροχημικές Π.Ο.Μ.Α. θεωρούνται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες δεδομένου ότι η *in situ* παραγωγή ριζών υδροξυλίου (•OH) γίνεται με καθαρό και αποτελεσματικό τρόπο. Βασικό μειονέκτημα των διεργασιών αυτού του τύπου είναι η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και κατ' επέκταση η αύξηση του κόστους (Vagi & Petsas, 2020).

vi. Οι καταλυτικές Π.Ο.Μ.Α.: Την τελευταία δεκαετία έχει ερευνηθεί μία μεγάλη ποικιλία καταλυτών στην ομογενή και ετερογενή κατάλυση για την αποδόμηση πολλών οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Έχουν αναφερθεί πολυάριθμα συστήματα καταλυτών συμπεριλαμβανομένων απλών και πολλαπλών συνδυασμών αλάτων ή/και οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης, προσθήκης ευγενών μετάλλων, οξειδίων των μετάλλων γαιών και συνδυασμοί μετάλλων (π.χ. Mn/Ce, Co/Bi, Ru/Ce, κ.λπ.). Η επιλογή τού καταλύτη εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου - στόχου (επειδή διαφορετικοί μεταλλικοί καταλύτες ακολουθούν διαφορετική οδό αποδόμησης κατά την καταλυτική αντίδραση), τη δραστικότητα και τη σταθερότητα των καταλυτών (ειδικά στις αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης) και την αποτελεσματικότητα οξείδωσης (Vagi & Petsas, 2020).

Συνοψίζοντας, εκτός των πολλών πλεονεκτημάτων που έχουν οι Π.Ο.Μ.Α., έχουν και δύο βασικούς περιορισμούς – απαιτήσεις. Ο πρώτος περιορισμός είναι τα μεγάλα λειτουργικά κόστη για την παραγωγή των δραστικών ριζών, όπως για παράδειγμα τα χημικά αντιδραστήρια και η κατανάλωση ενέργειας για την επίτευξη των αντιδράσεων. Σε κάποιες διεργασίες όπως η φωτο-Phenton και η ετερογενής φωτοκατάλυση μπορεί να μειωθεί το κόστος αξιοποιώντας τη φυσική ηλιακή ακτινοβολία. Η δεύτερη απαίτηση είναι η ανάγκη διεξαγωγής δοκιμών τοξικότητας κατά την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. καθώς αρκετές έρευνες αναφέρουν ότι μπορούν να σχηματιστούν εν τέλει προϊόντα αποδόμησης περισσότερο τοξικά από τις αρχικές ενώσεις (Brienza et al., 2016).

3.4 Η φωτολυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων

Η φωτοδιάσπαση, η διαδικασία της αποσύνθεσης που προκαλείται από το φως (κοντά στο υπεριώδες και ορατό φάσμα τής ακτινοβολίας), εξαρτάται από το φάσμα απορρόφησης του μορίου της οργανικής ένωσης. Γενικά, εάν η ουσία δεν απορροφά ακτινοβολία άνω των 290 nm, δεν μπορεί να συμβεί άμεση φωτοδιάσπασή της από την ηλιακή ακτινοβολία λόγω της απορρόφησης αυτών των μηκών κύματος από τη στιβάδα του όζοντος. Ωστόσο, αν χρησιμοποιείται πηγή τεχνητού φωτός (π.χ. λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης) μπορεί να είναι δυνατή η φωτοαποδόμηση μιας τέτοιας ένωσης.

Όταν ένα μόριο απορροφήσει ενέργεια (φωτόνιο), ένα ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από τη βασική κατάσταση στη διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι λιγότερο σταθερή και συνήθως το ηλεκτρόνιο αποδιεγείρεται γρήγορα. Η διαδικασία αποδιέγερσης οδηγεί σε μια διασπορά τής ενέργειας μέσω διαφόρων τρόπων όπως η εσωτερική μετατροπή (επιστροφή στη βασική κατάσταση), ο φθορισμός, ο φωτοϊονισμός (αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από ένα μόριο), ο φωσφορισμός ή η ενδοσυστημική διασταύρωση (μετάβαση από την απλή σε μια διεγερμένη τριπλή κατάσταση) (Trawiński & Skibiński, 2017).



Εικόνα 3.2: Οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις κατά την απορρόφηση ενέργειας από ένα μόριο (1 → Δονητική αποδιέγερση, 2 → Ενδοσυστημική διασταύρωση, 3 → Εσωτερική μετατροπή)(Trawiński & Skibiński, 2017)

Το κλάσμα των απορροφημένων φωτονίων, που οδηγούν στην αντίδραση μετασχηματισμού τού μορίου ονομάζεται **κβαντική απόδοση**. Μπορεί να οριστεί ως:

 $\varphi = \frac{\Sigma υνολικός αριθμός των μορίων που μετασχηματίστηκαν}{\Sigma υνολικός αριθμός των φωτονίων που απορροφήθηκαν από το σύστημα (Εξίσωση 3.2)$

Η κβαντική απόδοση είναι χαρακτηριστική για κάθε ένωση και είναι ανεξάρτητη από άλλους παράγοντες, δηλαδή θα πρέπει να εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του μελετώμενου μορίου. Ωστόσο, οι αναφερόμενες τιμές κβαντικής απόδοσης για την ίδια ένωση συχνά ποικίλλουν, ένα στοιχείο που προβληματίζει. Επίσης, πρακτικά, εξαρτάται και από το pH. Όταν μια ένωση διαλυτοποιηθεί σε ένα διαλύτη, τα μόριά της υπάρχουν πάντα σε ισορροπία με την πρωτονιωμένη μορφή τους και καθένα από αυτά τα είδη έχει διαφορετική κβαντική απόδοση. Η φαινομενική κβαντική απόδοση για ένα τέτοιο χημικό σύστημα, ειδικά μετρούμενη σε pH κοντά στην τιμή pK_a της ένωσης, είναι ασταθής και μπορεί να είναι μη αξιόπιστη (Blum, 2013; Trawiński & Skibiński, 2017).

Μια φωτοαντίδραση είναι **άμεση** αν μια ένωση απορροφά φως και στη συνέχεια αντιδρά. Για να γίνει αυτό, το φάσμα απορρόφησης της ένωσης θα πρέπει να βρίσκεται εντός του φάσματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η απορρόφηση, στη συνέχεια, οδηγεί σε δονήσεις τού μορίου, που τελικά καταλήγουν στη διάσπαση ενός δεσμού. Τα φάσματα απορρόφησης εξαρτώνται από το pH και τη φύση τού διαλύτη. Το φάσμα απορρόφησης μιας ένωσης επηρεάζεται από τις αλληλεπιδράσεις διαλύτη - διαλυμένης ουσίας, όπως οι δεσμοί υδρογόνου και οι διπολικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγές στην ηλεκτρονική δομή, τη μοριακή γεωμετρία και το διπολικό χαρακτήρα τής ένωσης.

Η φωτόλυση μπορεί, επίσης, να είναι **έμμεση** εάν ένα μόριο, που απορροφά φως μεταφέρει την περίσσεια ενέργειάς του σε άλλο μόριο και το δεύτερο να οδηγείται σε αντίδραση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φωτοευαισθητοποίηση**. Η έμμεση φωτόλυση μπορεί να συμβεί με το σχηματισμό ισχυρών, δραστικών μορίων που οδηγούν σε περαιτέρω αντιδράσεις. Αυτά τα δραστικά είδη είναι οι ρίζες όπως οι •OH, •OOR, ¹O₂ ή τα ενυδατωμένα ηλεκτρόνια. Η φωτόλυση είναι ένας τύπος ομολυτικής σχάσης στην οποία ένας δεσμός σπάει και κάθε άτομο παίρνει ένα ηλεκτρόνιο. Έτσι, σχηματίζονται οι ρίζες. Όταν απορροφηθούν φωτόνια από ένα μόριο, οι αδύναμοι σ- δεσμοί κατά προτίμηση θα διασπαστούν ομολυτικά, αλλά οι ρίζες μπορούν, επίσης, να σχηματιστούν αντιδρώντας και με άλλες ρίζες. Η δραστικότητα ή η σταθερότητα των ριζών εξαρτάται από τη στερική παρεμπόδιση και την ενέργεια των ηλεκτρονίων στα μοριακά τροχιακά. Επομένως, η δραστικότητά τους αυξάνεται με κάθε αλληλεπίδραση, που αυξάνει το επίπεδο ενέργειας του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) (Blum, 2013).

Η παρουσία ανόργανης ή, ιδιαίτερα, οργανικής ύλης στο νερό συνήθως αλλάζει τον ρυθμό φωτοδιάσπασης λόγω του ότι μπορεί να λάβει χώρα έμμεση φωτόλυση. Η σκληρότητα του νερού θεωρείται ότι επηρεάζει την έμμεση φωτόλυση. Οι ανθρακικές ρίζες, που προκύπτουν από την αντίδραση υδροξυλικών ανιόντων με ανθρακικά ή διττανθρακικά ιόντα, μπορούν να λειτουργήσουν ως απενεργοποιητές (scavengers) για τις ρίζες υδροξυλίου και να καθυστερήσουν ή ακόμα και να σταματήσουν τη διαδικασία τής φωτόλυσης (Blum, 2013).

Άλλος παράγοντας, που επηρεάζει την έμμεση φωτόλυση είναι η διαλυμένη οργανική ύλη [Dissolved Organic Matter (DOM)]. Ο μηχανισμός της διέγερσης της διαλυμένης οργανικής ύλης (φωτοευαισθητοποιητής) είναι γενικά παρόμοιος με τη διέγερση των μορίων στην άμεση φωτόλυση. Η διεγερμένη κατάσταση της διαλυμένης οργανικής ύλης μπορεί να επιστρέψει στη βασική κατάσταση ή να μεταβεί μέσω της ενδοσυστημικής διασταύρωσης στη διεγερμένη τριπλή κατάσταση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μεταφορά ενέργειας μεταξύ της διεγερμένη οργανικής ύλης και του μορίου ενδιαφέροντος ή του οξυγόνου και η διεγερμένη οργανική ύλη επιστρέφει στη βασική της κατάσταση. Το διεγερμένο μόριο οξυγόνου διασπάται σε δραστικά είδη οξυγόνου (ROS): τη διεγερμένη κατάσταση διμοριακού οξυγόνου και τη ρίζα υπεροξειδικού ανιόντος. Το δεύτερο διασπάται σε Η₂O₂ και στη συνέχεια σε ρίζες υδροξυλίου (Trawiński & Skibiński, 2017).

Συγκεκριμένα, όσον αφορά τη φωτόλυση των φαρμάκων στο περιβάλλον σημαντικοί παράγοντες, που μπορούν να επηρεάσουν τη διεργασία είναι η ποσότητα της ένωσης στο εκάστοτε υδάτινο μέσο, ο συντελεστής απόσβεσης της ένωσης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, η θερμοκρασία, η ένταση και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας σε σχέση με το γεωγραφικό πλάτος, την εποχή και τις καιρικές συνθήκες καθώς και τη θολότητα του νερού (Blum, 2013). Στα ποτάμια και τις λίμνες οι φαρμακευτικές ενώσεις εκτίθενται στο ηλιακό φως παρουσία φυσικής οργανικής ύλης, που είναι πανταχού παρούσα στο περιβάλλον. Η φωτοχημική αποδόμηση είναι πιθανό να είναι ένας σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης για πολλές φαρμακευτικές ενώσεις στα επιφανειακά νερά και η φωτοχημεία στα φυσικά νερά είναι πιο περίπλοκη από ό,τι στο καθαρό νερό λόγω της παρουσίας διαλυμένης οργανικής ύλης και άλλων διαλυμένων, φωτοενεργών σωματιδίων και ανόργανων ιόντων (Santoke & Cooper, 2017). Τα δραστικά είδη οξυγόνου, που παράγονται από το μηχανισμό ενεργοποίησης της οργανικής ύλης αντιδρούν με μόρια φαρμακευτικών ενώσεων, προκαλώντας την αποδόμησή τους. Μπορεί επίσης να προκύψει διάσπασή τους μετά από μεταφορά ενέργειας από την αναφερόμενη διαλυμένη οργανική ύλη. Η παρουσία τής οργανικής ύλης γενικά ενισχύει τον ρυθμό αποδόμησης, αλλά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου παρατηρείται το αντίστροφο φαινόμενο (Trawiński & Skibiński, 2017).

Ως εκ τούτου, η βέλτιστη κατανόηση της φωτοχημικής «τύχης» είναι χρήσιμη κατά το σχεδιασμό τεχνολογιών επεξεργασίας υδάτων όπως οι τεχνητοί υγρότοποι, που είναι ικανοί να απομακρύνουν φαρμακευτικά προϊόντα από λύματα (Santoke & Cooper, 2017).

3.5 Η ετερογενής φωτοκατάλυση

Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, οι Fujishima και Honda (1972) παρουσίασαν τη δυνατότητα χρήσης τού φωτοδιεγερμένου ημιαγωγού διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂) για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο σε μια φωτοηλεκτροχημική ηλιακή κυψελίδα. Σε διάφορες δημοσιεύσεις τονίζεται πως η θεμελιώδης εργασία τους οδήγησε στην ανάπτυξη μιας νέας, προηγμένης τεχνολογίας οξείδωσης βασισμένης στη φωτοκατάλυση από τους ημιαγωγούς για πολυάριθμες περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές (Oturan & Aaron, 2014).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει την επιτάχυνση της φωτοαντίδρασης παρουσία ενός ημιαγωγού φωτοκαταλύτη. Μία από τις κύριες εφαρμογές της ετερογενούς κατάλυσης είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση (photocatalytic oxidation) για την επίτευξη μερικής ή ολικής ανοργανοποίησης των ρύπων αέριας ή υγρής φάσης σε «ακίνδυνες» ενώσεις. Παρόλο που η αποδόμηση ξεκινά με μια μερική αποδόμηση, ο όρος «φωτοκαταλυτική αποδόμηση» αναφέρεται συνήθως σε πλήρη φωτοκαταλυτική οξείδωση ή φωτοκαταλυτική ανοργανοποίηση στα ιόντα CO₂, H₂O, NO₃⁻, PO₄³⁻ και ιόντα αλογόνων (Gaya & Abdullah, 2008).

3.5.1 Ο μηχανισμός ενεργοποίησης ενός ημιαγωγού – φωτοκαταλύτη

Οι ημιαγωγοί (π.χ. TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, ZnS) μπορούν να λειτουργήσουν ως ευαισθητοποιητές για διεργασίες οξειδοαναγωγής, που προκαλούνται από το φως εξαιτίας της ηλεκτρονικής τους δομής, η οποία χαρακτηρίζεται από μια κατειλημμένη από ηλεκτρόνια ζώνη σθένους και μια κενή ζώνη αγωγιμότητας. Η απορρόφηση

φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση του ενεργειακού χάσματος (*E*_g) των δύο ζωνών έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους να αποκτούν ενέργεια, να διεγείρονται και έτσι, να μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας οδηγώντας στο σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίου (e⁻)/οπής (h⁺). Η πραγματική φωτονιακή απόδοση (photonic efficiency), που παρατηρείται είναι πολύ χαμηλή για τη φωτοκατάλυση (μικρότερη από 1%) (Bahnemann, 2004; Gopinath et al., 2020). Η φωτονιακή απόδοση χρησιμοποιείται γενικά για τη σύγκριση της δραστικότητας διαφορετικών φωτοκαταλυτών. Μπορεί να εξαχθεί από αναλυτικά δεδομένα ως ο λόγος του ρυθμού πειραματικής φωτοκαταλυτικής αντίδρασης (mol L⁻¹ s⁻¹) προς τον ρυθμό των προσπιπτόντων φωτονίων (Einstein L⁻¹ s⁻¹) που μετρείται με ακτινομετρία (Spasiano et al., 2015).

Τα ηλεκτρόνια (e⁻) και οι θετικές οπές (h⁺) είναι υπεύθυνα για τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, που συμβαίνουν στην επιφάνεια του καταλύτη και την επακόλουθη αποδόμηση των ρύπων. Αν τα e⁻ και h⁺ δε δεσμευτούν γρήγορα μετά την απορρόφηση φωτονίων από τον καταλύτη, ανασυνδυάζονται μέσα σε picosecond. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να λάβει χώρα ή στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είτε στον ευρύτερο όγκο του υπό επεξεργασία δείγματος. Ο ανασυνδυασμός οδηγεί σε διασπορά της ενέργειας στο περιβάλλον και ως εκ τούτου οδηγεί σε μείωση της κβαντικής απόδοσης. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να συμβεί είτε στην επιφάνεια είτε εντός των πόρων του καταλύτη για διαφόρους λόγους, που αποδίδονται σε ατέλειες στον κρύσταλλο (Bora & Mewada, 2017).

Οι οπές (h⁺) της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (+1,0V έως +3,5V με βάση το τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο ημιαγωγό και το pH), ενώ τα ηλεκτρόνια (e⁻) της ζώνης αγωγιμότητας είναι καλά αναγωγικά (+0,5V έως -1,5V με βάση το τυπικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου) (Bahnemann, 2004).

Οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις φωτοαποδόμησης χρησιμοποιούν την οξειδωτική ισχύ των οπών είτε άμεσα είτε έμμεσα. Ωστόσο, για να αποφευχθεί η συσσώρευση φορτίου πρέπει, επίσης, να παρέχεται ένα αναγωγικό είδος για να αντιδρά με τα ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, στα ογκώδη ηλεκτρόδια ημιαγωγών μόνο ένα είδος, είτε οπή είτε ηλεκτρόνιο, είναι διαθέσιμο να αντιδράσει λόγω της κάμψης των ζωνών ενώ, σε εναιωρήματα ημιαγωγών αποτελούμενα από πολύ μικρά σωματίδια και τα δύο είδη υπάρχουν στην επιφάνεια και είναι έτοιμα να αντιδράσουν (Bahnemann, 2004).


Εικόνα 3.3: Αναπαράσταση του βασικού μηχανισμού τής φωτοκατάλυσης (Patel et al., 2021)

Η **Εικόνα 3.3** δείχνει πως απεικονίζεται συχνά μια φωτοκαταλυτική διαδικασία. Αποτελείται από τις δύο ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού [ζώνη σθένους (Valence Band) και ζώνη αγωγιμότητας Conduction Band)] χωρισμένες από μια απόσταση, που καλείται ενεργειακό χάσμα (Energy gap). Η απορρόφηση ενός φωτονίου με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με αυτή του ενεργειακού χάσματος ($E \ge E_g$) γενικά οδηγεί στο σχηματισμό ενός ζεύγους ηλεκτρονίου/οπής στο σωματίδιο του ημιαγωγού. Αυτοί οι φορείς φορτίων, στη συνέχεια, ή ανασυνδυάζονται και εκπέμπουν την απορροφοούμενη ενέργεια ως θερμότητα ή παγιδεύονται σε μη σταθερές επιφανειακές καταστάσεις ή αντιδρούν με δότες και δέκτες ηλεκτρονίων, που προσροφούνται στην επιφάνεια του καταλύτη ή δεσμεύονται μέσα στην ηλεκτρική διεπιφάνεια (Bahnemann, 2004).

Τα οξειδωτικά είδη, που παράγονται μετά την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη από μια πηγή φωτός και τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίου (e⁻)/οπής (h⁺) παρουσιάζονται στις παρακάτω χημικές εξισώσεις (Patel et al., 2021):

Φωτοκαταλύτης (h⁺) + H₂Ο → Φωτοκαταλύτης + •OH + H⁺	(Εξίσωση 3.3)
Φωτοκαταλύτης (h⁺) + ΟΗ⁻───►Φωτοκαταλύτης + ∙ΟΗ	(Εξίσωση 3.4)
Φωτοκαταλύτης (e⁻) + O₂ →Φωτοκαταλύτης + •O₂⁻	(Εξίσωση 3.5)
•OH + •OH → H ₂ O ₂	(Εξίσωση 3.6)
H ₂ O ₂ + <i>hv</i> → 2 •OH	(Εξίσωση 3.7)
$H_2O_2 + \bullet O_2^- \longrightarrow \bullet OH + O_2 + OH^-$	(Εξίσωση 3.8)
Φωτοκαταλύτης (e⁻) + H₂O₂ ──►Φωτοκαταλύτης + ∙OH + OH⁻	(Εξίσωση 3.9)

3.5.2 Λειτουργικοί παράγοντες, που επηρεάζουν την απόδοση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

- i. Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη: Η ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζεται έντονα από τη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη. Οι ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις δείχνουν ανάλογη αύξηση στη φωτοαποδόμηση όση και η συγκέντρωση του καταλύτη. Γενικά, σε οποιαδήποτε φωτοκαταλυτική εφαρμογή πρέπει να προσδιορίζεται η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη προκειμένου να αποφεύγεται η περίσσεια του καταλύτη και να εξασφαλίζεται η αποτελεσματική απορρόφηση των φωτονίων. Σε υπερβολική ποσότητα φωτοκαταλύτη παρατηρείται ανεπιθύμητη σκέδαση του φωτός και μείωση της διείσδυσής του στο διάλυμα (Gaya & Abdullah, 2008). Σε χαμηλή συγκέντρωση φωτοκαταλύτη, η ταχύτητα της αντίδρασης παρουσιάζει αύξηση μέχρι ένα βέλτιστο σημείο στο οποίο η ταχύτητα γίνεται μέγιστη. Σε υψηλή συγκέντρωση φωτοκαταλύτη, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται σε σχέση με αυτό το βέλτιστο σημείο. Όσον αφορά την χαμηλή συγκέντρωση καταλύτη, οι ενεργές θέσεις όπου πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική αντίδραση αυξάνονται με την αύξηση των σωματιδίων τού καταλύτη μέχρι το βέλτιστο σημείο. Οι ενεργές θέσεις μπορούν να ενεργοποιηθούν από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, η οποία διεισδύει πιο εύκολα σε διαλύματα όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε εναιώρημα. Επομένως, όσο αυξάνει η ποσότητα του καταλύτη στο σύστημα πέραν του βέλτιστου σημείου, τόσο λιγότερο φως επιτρέπεται να διεισδύσει και να αλληλεπιδράσει με τα περισσότερα από τα σωματίδια του καταλύτη (Wetchakun et al., 2019).
- ii. Το μέγεθος των σωματιδίων τού καταλύτη: Η τροποποίηση του μεγέθους των σωματιδίων τού καταλύτη έχει θεωρηθεί ως μια οικονομικά αποδοτική βελτίωση που αυξάνει την φωτοκαταλυτική επιφάνεια και την αποδόμηση. Πολλές μελέτες έχουν δείξει πως η υψηλή προσρόφηση των ρύπων οφείλεται στην αυξημένη επιφάνεια του καταλύτη. Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων φαίνεται να είναι ένας τρόπος για να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του καταλύτη. Τα δύο κύρια θετικά σημεία μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων είναι: i) ο εσωτερικός ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων και θετικών οπών θα αυξηθεί και ii) οι επιφανειακές ενεργές θέσεις θα αυξηθούν. Ωστόσο, δύο σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις, που θα μπορούσαν να προκύψουν από τη μείωση του μεγέθους τού καταλύτη είναι: i) η αύξηση του επιφανειακού ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και θετικών οπών και σωματιδίων και θετικών οπών και η χαμηλότερη αξιοποίηση των φωτονίων. Επομένως, το βέλτιστο μέγεθος των σωματιδίων και θετικών σωματιδίων και θετικών συματιδίων και θετικών και συματιδίων και θετικών οπών και θετικών οπών και θετικών συματιδίων και θετικών συματιδίων και θετικών συματιδια και θετικών συματιδίων και θετικών συμαι του μεγέθους του καταλύτη είναι i) η χαμηλότερη αξιοποίηση των φωτονίων.
- iii. Το pH τού συστήματος όπου πραγματοποιείται η φωτοκαταλυτική αντίδραση: Το pH του διαλύματος επηρεάζει τη φωτοκατάλυση. Οι ετερογενείς φωτοκαταλύτες γενικά δείχνουν να εξαρτούνται από το pH καθώς φορτίζεται η επιφάνειά τους και επιπλέον, επηρεάζεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ζωνών. Σύμφωνα με τον νόμο του Nernst, όταν το pH του διαλύματος ποικίλλει, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας

αλλάζει κατά 0,059 ανά μονάδα pH σε θερμοκρασία δωματίου. Η συνθήκη αυτή καθιστά τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους πιο δραστικά σε υψηλότερο pH, ενώ τις θετικές οπές τής ζώνης αγωγιμότητας λιγότερο δραστικές (Spasiano et al., 2015). Γενικά, έχει διαπιστευτεί ότι οι κατάλληλες συνθήκες pH είναι οι όξινες για τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ρύπων σε σχέση με το αλκαλικό pH. Σε όξινες συνθήκες η επιφάνεια τού καταλύτη φορτίζεται θετικά και ως αποτέλεσμα, οι συνθήκες αυτές είναι ιδανικές για να απορροφηθούν οι αρνητικά φορτισμένες οργανικές ενώσεις στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη (Chen et al., 2020).

Επιπλέον, εάν η επιφάνεια του καταλύτη χαρακτηρίζεται από αμφοτερικές ομάδες, όπως συμβαίνει στο διοξείδιο του τιτανίου, τότε:

$$MOH + H^{+} \underbrace{pK_{a1}}_{MOH_{2}^{+}} MOH_{2}^{+}$$

$$MOH + \bullet OH \xrightarrow{pK_{a2}} MO^- + H_2O$$

όπου MOH, MOH₂ και MO⁻ είναι οι αφόρτιστες, θετικές και αρνητικές επιφανειακές υδροξυλομάδες, αντίστοιχα. Το σημείο μηδενικής φόρτισης (point of zero charge - pH_{zpc}) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

(Εξίσωση 3.12)

(Εξίσωση 3.10)

(Εξίσωση 3.11)

όπου τα pK_{a1} και pK_{a2} είναι οι αρνητικοί λογάριθμοι των σταθερών διάστασης σε όξινα και αλκαλικά διαλύματα, αντίστοιχα.

Όταν το pH < pH_{zpc}, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη είναι θετικό. Όταν το pH > pH_{zpc} το φορτίο του καταλύτη είναι αρνητικό και είναι ουδέτερο όταν το pH = pH_{zpc} .

Αυτά τα χαρακτηριστικά επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες προσρόφησης εκρόφησης της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη. Το pH_{zpc} αλλάζει, επίσης, σημαντικά ανάλογα την τεχνική σύνθεσης, τον τύπο τού φωτοκαταλύτη, τις δομικές και προσροφημένες ακαθαρσίες και τα ελαττώματα/ατέλειες της δομής. Ωστόσο, η επίδραση του pH στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι σχεδόν αμφιλεγόμενη, δεδομένου ότι οι θετικές οπές θεωρούνται τα κύρια είδη οξείδωσης σε χαμηλό pH, ενώ οι ρίζες υδροξυλίου θεωρούνται το κυρίαρχο είδος σε ουδέτερο ή υψηλό pH (Spasiano et al., 2015).

iv. Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας: Η χρήση φωτονίων από την αντίδραση φωτοκατάλυσης κάνει φανερή την εξάρτηση της συνολικής ταχύτητας αντίδρασης από τη χρησιμοποιούμενη πηγή φωτός. Η ένταση του φωτός είναι μια από τις λίγες παραμέτρους, που επηρεάζουν το βαθμό τής φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε οργανικά υποστρώματα (Chong et al., 2010).

Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον φωτοκαταλύτη. Κάποιες δημοσιεύσεις έχουν αποκαλύψει αύξηση του ρυθμού αποδόμησης με αύξηση της έντασης φωτός κατά τη φωτοκαταλυτική αντίδραση. Η φύση ή η μορφή του φωτός δεν επηρεάζει το μηχανισμό τής αντίδρασης. Με άλλα λόγια, ο μηχανισμός ενεργοποίησης του καταλύτη δεν έχει σημασία στη μετέπειτα φωτοκαταλυτική διάσπαση των ρύπων. Δυστυχώς, μόνο το 5% του συνολικής ακτινοβολίας τού φυσικού ηλιακού φωτός έχει επαρκή ενέργεια για να προκαλέσει αποτελεσματική φωτοευαισθητοποίηση των καταλυτών. Επιπλέον, οι απώλειες ενέργειας λόγω των ανακλάσεων του φωτός, κατά τη μετάδοση και την εκπομπή της ως θερμότητα είναι αναπόφευκτες στη φωτοκαταλυτική διαδικασία (Gaya & Abdullah, 2008).

Αργότερα, ανακαλύφθηκε ότι η εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης από την ένταση της ακτινοβολίας συμπεριφέρεται το ίδιο σε διαφορετικές συνθήκες φωτισμού. Η γραμμική εξάρτηση της ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης από την ροή ακτινοβολίας (Φ) αρχίζει να εξαρτάται από την τετραγωνική της ρίζα $(\Phi^{1/2})$ πάνω από μια ορισμένη τιμή. Μια τέτοια αλλαγή στην εξάρτηση από την ακτινοβολία προκύπτει λόγω της ποσότητας των θετικών οπών, που δημιουργούνται κατά το σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίου/οπής. Στον καταλύτη TiO₂, η φωτοεπαγόμενη δημιουργία θετικών οπών στη ζώνη σθένους είναι πολύ μικρότερη από τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτήν την περίπτωση, οι παραγόμενες θετικές οπές είναι το βήμα, που περιορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης και την κάνει να εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα τής ροής ακτινοβολίας. Σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας, η εξάρτηση του ρυθμού τής φωτοκαταλυτικής αντίδρασης από την ροή τής ακτινοβολίας μειώνεται στο μηδέν $(Φ^0)$. Αυτό εξηγείται από τον κορεσμό τής επιφάνειας του καταλύτη με αποτέλεσμα να περιορίζεται η μεταφορά μάζας κατά την προσρόφηση και εκρόφηση στην επιφάνειά του και ως εκ τούτου, να αποτρέπει το φως να εισέρχεται και να ενεργοποιεί το φωτοκαταλύτη (Chong et al., 2010).

ν. Η φύση και η συγκέντρωση των ρύπων: Τα οργανικά μόρια, που μπορούν να προσροφηθούν αποτελεσματικά στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη είναι και πιο ευαίσθητα στην άμεση οξείδωση. Γενικά, τα μόρια, που έχουν στη δομή τους αρωματικούς δακτυλίους με ηλεκτρονιοελκτικές ομάδες όπως το νιτροβενζόλιο και το βενζοϊκό οξύ, βρέθηκαν να προσροφούνται επιτυχώς στο σκοτάδι σε σύγκριση με εκείνα, που έχουν ομάδες - δότες ηλεκτρονίων. Κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, η συγκέντρωση του οργανικού υποστρώματος εξαρτάται από τη φωτονιακή απόδοση με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος, η φωτονιακή απόδοση μειώνεται καθώς η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη κοραίνεται οδηγώντας στην απενεργοποίησή του (Chong et al., 2010; Gaya & Abdullah, 2008).

Η συσχέτιση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του οργανικού ρύπου και της ταχύτητας της αντίδρασης είναι περίπου ίδια με τη συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη και της ταχύτητας αντίδρασης. Είναι επειδή το φως «μοιράζεται» με τον ίδιο τρόπο και στις δύο περιπτώσεις, στις οποίες τα οργανικά/ανόργανα μόρια, εκτός των βέλτιστων συνθηκών, σκεδάζουν περισσότερο το φως μέσα στο σύστημα και το απευθείας από την πηγή φως, που φθάνει στις φωτοκαταλυτικές επιφάνειες είναι λιγότερο. Έτσι, λοιπόν, η λειτουργία της αντίδρασης εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση της οργανικής ουσίας (Wetchakun et al., 2019).

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου: Η συγκέντρωση του διαλυμένου vi. οξυγόνου έχει θεμελιώδη ρόλο στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις καθώς αντιδρά με τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζοντας δραστικά οξειδωτικά είδη και επιπλέον, συμβάλλει στην αποτροπή τού πολύ γρήγορου ανασυνδυασμού ηλεκτρονίων και θετικών οπών. Το οξυγόνο είναι απαραίτητο για την πλήρη ανοργανοποίηση και δεν φαίνεται να είναι ανταγωνιστικός παράγοντας για τα άλλα αντιδρώντα κατά την προσρόφησή τους στον καταλύτη, καθώς η οξείδωση λαμβάνει χώρα σε διαφορετική θέση από την αναγωγή (Spasiano et al., 2015). Επίσης, παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση των ενδιαμέσων προϊόντων κατά το σχηματισμό των ριζών και των απευθείας φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.Η συγκέντρωση του οξυγόνου επηρεάζει επίσης τον ρυθμό αντίδρασης, αλλά φαίνεται ότι η διαφορά μεταξύ του αέρα (Po2 = 0,21 atm) και του καθαρού οξυγόνου (Po2 = 1 atm) δεν είναι πολύ μεγάλη. Έχει αναφερθεί ότι ο ρυθμός οξείδωσης είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση οξυγόνου μέχρι τον κορεσμό του αέρα, υποδηλώνοντας ότι η μεταφορά μάζας οξυγόνου στην επιφάνεια θα μπορούσε να περιορίσει την ταχύτητα της φωτοκατάλυσης (Spasiano et al., 2015).

Η συνολική ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου σε έναν αντιδραστήρα εξαρτάται από μερικές τεχνικές εκτιμήσεις. Για έναν φωτοαντιδραστήρα, το συνολικό περιεχόμενο διαλυμένο οξυγόνο «εκμεταλλεύεται» στο έπακρο τα ηλεκτρόνια για το σχηματισμό οξειδωτικών ριζών, αλλά παρέχει επίσης, επαρκή άνωση για την πλήρη εναιώρηση των σωματιδίων τού καταλύτη. Η παροχή ενός φωτοαντιδραστήρα, ο οποίος περιέχει καταλύτη σε σκόνη, με καθαρό οξυγόνο είναι συνήθως μια μη αποδοτική λύση από πλευράς κόστους καθώς η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου, που παραμένει είναι συνάρτηση της γεωμετρίας του φωτοαντιδραστήρα. Οπότε είναι προτιμότερο ο αντιδραστήρας να λειτουργεί σε συνθήκες περιβάλλοντος για να αποφευχθεί το αυξημένο κόστος λειτουργίας με την παροχή αέρα ή καθαρού οξυγόνου (Chong et al., 2010).

- νii. Η θερμοκρασία: Πειραματικές μελέτες σχετικά με την εξάρτηση της ταχύτητας αντίδρασης της αποδόμησης των οργανικών ενώσεων από τη θερμοκρασία έχουν πραγματοποιηθεί από τη δεκαετία του 1970. Πολλοί ερευνητές παρουσίασαν πειραματικά στοιχεία για την εξάρτηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας από τη θερμοκρασία. Αν και η θερμική ενέργεια είναι ανεπαρκής για την ενεργοποίηση της επιφάνειας του καταλύτη, η κατανόηση αυτής της εξάρτησης θα μπορούσε να επεκταθεί κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία υπό το φυσικό φως τού ήλιου (Chong et al., 2010; Gaya & Abdullah, 2008). Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας (> 80 °C) ενισχύει τον ανασυνδυασμό των φορτίων και την εκρόφηση των προσροφημένων αντιδρώντων (ρίζες υδροξυλίου) με αποτέλεσμα τη μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστικότητας (Gaya & Abdullah, 2008). Επιπλέον, μια αρνητική επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο υγρό σύστημα είναι αναμενόμενη καθώς αν είναι πολύ χαμηλή, μπορεί να επιτραπεί ευκολότερα ο ανασυνδυασμός ηλεκτρονίου οπής (Spasiano et al., 2015).
- viii. Η παρουσία οργανικής ύλης στο νερό: Η παρουσία συνυπαρχουσών οργανικών χημικών ουσιών είναι προβληματική στην αποδόμηση ενώσεων - στόχων στο νερό.

Εφόσον οι υδροξυλικές ρίζες, που παράγονται από την ενεργοποίηση του καταλύτη επιτίθενται μη επιλεκτικά σε οργανικά υποστρώματα, οι ταχύτητες αποδόμησης πολλών οργανικών ενώσεων φαίνονται πολύ παρόμοιες. Η φωτοκαταλυτική διαδικασία δεν «επιλέγει» ποια ένωση θα αποδομηθεί. Αυτό, λοιπόν, αποτελεί ένα τεράστιο πρόβλημα όταν πρέπει να αποδομηθούν μόνο οι ενώσεις – στόχοι. Έτσι, χρειάζεται μια φωτοκαταλυτική διαδικασία, η οποία να επικεντρώνεται στην αποδόμηση των τοξικών χημικών ουσιών - στόχων χωρίς να καταναλώνονται τα φωτοπαραγόμενα, δραστικά, οξειδωτικά είδη τόσο στις τοξικές ενώσεις – στόχους όσο και στη μη τοξική διαλυμένη οργανική ύλη (Antoniou et al., 2016). Οι οργανικές ενώσεις είναι ένας από τους σημαντικότερους αναστολείς στην επεξεργασία τού νερού. Επειδή η φωτοκατάλυση είναι μια συνδυασμένη διαδικασία προσρόφησης και αποδόμησης, η παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης στο νερό μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα αυτών των δύο διεργασιών. Η οργανική ύλη μπορεί να αποτρέψει τη διάσπαση των ουσιών, που προκαλούν ρύπανση μέσω της κατάληψης των ενεργών θέσεων στα σωματίδια του καταλύτη, της δέσμευσης των υδροξυλικών ριζών και της απορρόφησης φωτός (Lin et al., 2020).

ix. Η παρουσία ιόντων στο νερό: Η παρουσία ιόντων στο νερό μπορεί να επηρεάσει τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση. Ανιόντα όπως τα χλωριούχα, τα ανθρακικά, τα διττανθρακικά, τα νιτρικά, τα νιτρώδη και τα φωσφορικά μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή φωτοηλεκτρονίων, να επιταχύνουν τον ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων - οπών και να δεσμεύσουν ρίζες υδροξυλίου. Οι αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου με χλωριούχα, ανθρακικά και διττανθρακικά ανιόντα μπορούν να περιγραφούν από στις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:

 $CI^- + \bullet OH \longrightarrow CI \bullet + OH^-$

(Εξίσωση 3.13)

 $CO_3^{2-} + \bullet OH \longrightarrow CO_3^{-} \bullet + OH^{-}$ H $CO_3^{-} + \bullet OH \longrightarrow CO_3^{-} \bullet + H_2O$ (Εξίσωση 3.14) (Εξίσωση 3.15)

Μεταξύ αυτών των ανόργανων ανιόντων, τα ιόντα χλωρίου είναι πιθανώς τα πιο επιζήμια για τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία τού νερού καθώς δεσμεύουν τις θετικές οπές και τις ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία των λιγότερο δραστικών ριζών χλωρίου (Cl•) και διατομικού χλωρίου (Cl₂⁻) (Lin et al., 2020). Ειδικότερα, όσον αφορά τη φωτοκατάλυση στα λύματα, η παρουσία ανόργανων ιόντων όπως τα NH₄⁺, NO₃⁻ και HCO₃⁻ επιφέρει αλλοιώσεις στην επιφάνεια τού φωτοκαταλύτη με συνέπεια οι μικρορρύποι να προσροφούνται λιγότερο εύκολα (Konstas et al., 2019).

3.5.3 Η ετερογενής φωτοκατάλυση στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων

Η φωτοκατάλυση, μια πολλά υποσχόμενη Προηγμένη Οξειδωτική Μέθοδος Απορρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.), χρησιμοποιείται συχνά στην αποδόμηση οργανικών ρύπων λόγω της υψηλής απόδοσης, της απλότητας, των αναπαραγώγιμων αποτελεσμάτων και του εύκολου χειρισμού της (Zhu & Zhou, 2019). Η χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση ενός ημιαγωγού για την αποδόμηση ρύπων ανθεκτικών στη βιοδιάσπαση, εφαρμόζεται για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1980 (Kaur et al., 2016). Η διαδικασία τής φωτοκατάλυσης, που είναι αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος μπορεί να ανοργανοποιήσει πλήρως τους οργανικούς ρύπους ώστε να σχηματιστούν λιγότερο ή καθόλου τοξικά προϊόντα χρησιμοποιώντας μόνο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ως δραστική, χημική ένωση σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Συνεπώς, είναι μια μη τοξική, σχετικά μη ενεργοβόρα και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος απομάκρυνσης των επικίνδυνων ρύπων από το νερό (Zhu & Zhou, 2019).

Ένα τυπικό φωτοκαταλυτικό σύστημα μπορεί να περιγραφεί ως μια φωτοεπαγόμενη αντίδραση, που χρησιμοποιεί, συνήθως, ημιαγωγούς ως φωτοκαταλύτες και σκοπός της είναι ο μετασχηματισμός τού φωτός σε άλλες μορφές ενέργειας. Τρία βασικά χαρακτηριστικά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα, που ενεργοποιείται από το ορατό φως: i) Η ηλεκτρονική δομή βοηθά στον προσδιορισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών και των οπτικών ιδιοτήτων ενός φωτοκαταλύτη. Ο φωτοκαταλύτης θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα να απορροφά στην περιοχή τού ορατού φωτός και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δύο ζωνών θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο ώστε να διεγείρονται ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας από φωτόνια του ορατού φωτός. ii) Η κρυσταλλική δομή. Η κρυσταλλικότητα του καταλύτη καθορίζει την ταχύτητα με την οποία ανασυνδυάζονται τα ηλεκτρόνια με τις θετικές οπές. Η υψηλότερη κρυσταλλικότητα μειώνει την ταχύτητα ανασυνδυασμού. iii) Τα χαρακτηριστικά τής επιφάνειας, συνήθως, επηρεάζουν τις χημικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν την επιφάνεια τού καταλύτη όπως η οξείδωση από τις φωτοπαραγόμενες οπές και η αναγωγή από τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια (Ahmed et al., 2021).

Ο πυρήνας τής φωτοκατάλυσης είναι οι φωτοκαταλύτες. Οι ημιαγωγοί έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φωτοκαταλύτες. Ανάμεσα σε μια πλειάδα ημιαγωγών, το TiO₂ έχει προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω της εξαιρετικής του απόδοσης ως φωτοκαταλύτης στην υπεριώδη ακτινοβολία και το χαμηλό του κόστος. Ωστόσο, πολλές μελέτες έδειξαν ότι υπάρχουν ορισμένα μειονεκτήματα στους ημιαγωγούς – φωτοκαταλύτες, όπως ο γρήγορος ανασυνδυασμός ηλεκτρονίου - οπής, η χαμηλή απορρόφηση στο ορατό φως και η χαμηλή επιφανειακή κάλυψη των φωτοκαταλυτών από τα αντιδρώντα. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες βελτίωσης, που αφορούν στο να επεκταθεί η απορρόφηση ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή και να ενισχυθεί η φωτοκαταλυτική δραστικότητα με σύζευξη διαφορετικών ημιαγωγών με επιθυμητό το αντίστοιχο ταίριασμα των ενεργειακών χασμάτων ή ενίσχυση (doping) του ημιαγωγού με ζηου, 2019).

Συνοπτικά, οι δυνατότητες, που προσφέρει η ετερογενής φωτοκατάλυση στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα, αλλά και οι αδυναμίες της σε σχέση με άλλες συμβατικές τεχνικές (αναφέρθηκαν στην Ενότητα 3.1) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	
Ετερογενής φωτοκατάλυση	 Φιλική στο περιβάλλον Χαμηλό λειτουργικό κόστος, εξοικονόμηση ενέργειας, υψηλή ευαισθησία Η προσθήκη τού καταλύτη στο σύστημα είναι εύκολη 	 Η δυσκολία στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των καταλυτών Η περίσσεια των ρύπων μειώνει την αποτελεσματικότητα της αποδόμησης Η απώλεια της δραστικότητας του καταλύτη μετά από παρατεταμένη χρήση 	
Βιολογική επεξεργασία	 Μη κοστοβόρα τεχνική και φιλική στο περιβάλλον Πολύ αποτελεσματική απόσμηση και αποχρωματισμός τού παραγόμενου νερού Υψηλή απόδοση 	 Δεν έχει την ικανότητα να απομακρύνει υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης οργανικών ρύπων Ο έλεγχος της βιολογικής διαδικασίας είναι δύσκολος Δεν ελαττώνει τις τιμές τού χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) Δεν αποικοδομούνται πλήρως πολλές οργανικές ενώσεις όπως οι φαρμακευτικές ουσίες και οι βαφές 	
Χημική καθίζηση	 Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας Απλή διαδικασία Πληθώρα χημικών αντιδραστηρίων είναι διαθέσιμα Αποτελεσματική απομάκρυνση του ολικού οργανικού άνθρακα και των αλογόνων ειδικά στη βιομηχανία χαρτιού 	 Υψηλή κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων Έλεγχος του pH κατά τη διαδικασία Υψηλή παραγωγή λάσπης Απαιτείται η συλλογή των μη επαναχρησιμοποιούμενων χημικών αντιδραστηρίων 	
Διήθηση με μεμβράνες	 Αποτελεσματική και γρήγορη τεχνική Φιλική στο περιβάλλον, μη τοξική, μη διαβρωτική και ασφαλής Υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων 	 Υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης Ο ρυθμός παροχής αποβλήτων είναι περιορισμένος Με το πέρας τού χρόνου ο ρυθμός επεξεργασίας μειώνεται λόγω της παλαίωσης της μεμβράνης 	

Πίνακας 3.1: Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των χρησιμοποιούμενων τεχνικών για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων (Chen et al., 2020)

Το ιδανικό είναι η φωτοκατάλυση να συνδυαστεί με άλλες διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως η βιολογική επεξεργασία, για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα και των δύο διεργασιών και να πετυχαίνεται η μέγιστη απομάκρυνση των ρύπων. Η μη επιλεκτική φύση των ριζών στη διάσπαση των μη βιοαποικοδομήσιμων, υδατοδιαλυτών ρύπων θέτει τις βάσεις πως η φωτοκαταλυτική διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως βήμα προεπεξεργασίας για την ενίσχυση της βιοαποικοδόμησης των «έμμονων» οργανικών ρύπων πριν τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων. Γι' αυτό, η μελλοντική έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί περισσότερο στο πως οι ελάχιστα ή οι μη βιοδιασπάσιμοι οργανικοί ρύποι μπορούν μέσω της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας να καταστούν βιοαποικοδομήσιμες και μη επιβλαβείς ενώσεις για το μικροβιακό πληθυσμό τής βιολογικής επεξεργασίας (Lin et al., 2020).

Η βιοαποδομησιμότητα μπορεί να υπολογιστεί με τον λόγο τού βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) προς το χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), όπου μια χαμηλή αναλογία τους υποδεικνύει χαμηλή βιοαποικοδομησιμότητα των οργανικών ενώσεων, που υπάρχουν στα λύματα. Ο λόγος BOD/COD των υγρών αποβλήτων μετά τη βιολογική επεξεργασία τους μπορεί να είναι μικρότερος από 0,1 υποδεικνύοντας τη μη αποικοδόμηση της οργανικής ύλης και την ανάγκη εφαρμογής μιας επιπλέον προηγμένης διεργασίας. Η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας, δηλαδή ένας υψηλός λόγος BOD/COD, υποδηλώνει ότι τα μακρομόρια της οργανικής ύλης θα μπορούσαν να αποικοδομηθούν σε μικρότερα μόρια. Ο λόγος BOD/COD μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας απλός δείκτης για τον έλεγχο της αποικοδομησιμότητας κατά τη διαδικασία τής φωτοκατάλυσης και να συμβάλει σημαντικά στη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Lin et al., 2020).

3.6 Το Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂) ως φωτοκαταλύτης στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων

3.6.1 Δομή και χαρακτηριστικά τού TiO2

Οι ημιαγωγοί χρησιμοποιούνται ευρέως ως φωτοκαταλύτες στα πεδία της ενέργειας (διάσπαση νερού) και του περιβάλλοντος (επεξεργασία αέρα, νερού και λυμάτων). Μεταξύ των ημιαγωγών, το TiO₂, ένας n- τύπου ημιαγωγός, αναφέρεται ως ο καταλληλότερος φωτοκαταλύτης λόγω της αντοχής του, της χαμηλής του τιμής, της εξαιρετικής υδροφιλικότητάς του, της υψηλής του φωτοκαταλυτικής δραστικότητας, της αξιοσημείωτης φωτοσταθερότητας και της μη τοξικότητάς του. Το TiO₂ έχει πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως η διάσπαση του νερού, η επεξεργασία τού αέρα, του νερού και των λυμάτων και οι ηλιακές κυψέλες. Τα τελευταία δέκα χρόνια η πληθώρα των δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών ασχολείται με τη φωτοκαταλυτική εφαρμογή τού TiO₂ (Katal et al., 2020; Zhu & Zhou, 2019).

Ωστόσο, εκτός από τα πλεονεκτήματα το TiO₂ έχει αρκετούς περιορισμούς, που προκύπτουν κατά την πρακτική εφαρμογή του. Τα μειονεκτήματα αυτά μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Fawzi Suleiman Khasawneh & Palaniandy, 2021; Gaya & Abdullah, 2008):

- i. Η χαμηλή κβαντική απόδοση οδηγεί σε γρήγορο ρυθμό ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, γεγονός που μειώνει την απόδοση του φωτοκαταλύτη
- ii. Το μεγάλο ενεργειακό χάσμα των ζωνών (3,2 eV), το οποίο αντιστοιχεί σε μήκος κύματος ίσο με 388 nm και καθιστά το TiO₂ ενεργό μόνο στην υπεριώδη περιοχή του ηλιακού φάσματος, που είναι μόνο το 4% του συνολικού ηλιακού φάσματος. Στην πραγματικότητα, η ενεργοποίηση του TiO₂ από το φως λαμβάνει χώρα σε μήκη κύματος από 300 έως 388 nm
- iii. Έχει υψηλή τάση συσσωμάτωσης κατά τη διαδικασία τής σύνθεσης
- ίν. Έχει την τάση σχηματισμού κολλοειδούς εναιωρήματος καθιστώντας δύσκολη την ανάκτηση μετά την εφαρμογή του

Οι τρεις κύριες κρυσταλλικές δομές του TiO₂ είναι ο Ανατάσης (σταθερός σε χαμηλή θερμοκρασία), ο Μπρουκίτης (συνήθως βρίσκεται στα ορυκτά με ορθορομβική κρυσταλλική δομή) και το Ρουτίλιο (είναι σταθερό σε υψηλή θερμοκρασία). Το χάσμα των ενεργειακών ζωνών (E_g) για την κάθε κρυσταλλική μορφή είναι για τον Ανατάση ($E_g \approx 3,2 \text{ eV}$), για το Ρουτίλιο ($E_g \approx 3,0 \text{ eV}$) και για τον Μπρουκίτη ($E_g \approx 3,3 \text{ eV}$) (Katal et al., 2020; Wetchakun et al., 2019).



Εικόνα 3.4: Οι κρυσταλλικές δομές των Ανατάση, Ρουτιλίου και Μπρουκίτη (Katal et al., 2020)

Η Εικόνα 3.4 δείχνει τις κρυσταλλικές δομές του TiO₂. Βάσει του αριθμού των υδροξυλομάδων, του μεγαλύτερου ενεργειακού χάσματος, της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, η φωτοκαταλυτική δράση τού Ανατάση είναι μεγαλύτερη από τους άλλους τύπους TiO₂. Η χρήση του TiO₂ μόνο με την κρυσταλλική

δομή τού Ανατάση αντιμετωπίζει πολλές προκλήσεις όπως η χαμηλή κβαντική απόδοση και η απαίτηση φωτοβόλησης με φως UV. Για να ξεπεραστούν αυτές οι προκλήσεις, πολλές στρατηγικές όπως το ντόπινγκ και η ετεροσύνδεση στη δομή με άλλους καταλύτες εφαρμόζονται ευρέως σε παγκόσμιο επίπεδο. Ωστόσο, όλες αυτές οι στρατηγικές έχουν σοβαρά μειονεκτήματα. Οι πρόσφατες ανακαλύψεις στις νανοκρυσταλλικές δομές δείχνουν ότι με μετατροπή τής επιφάνειας είναι δυνατή η βελτίωση της απόδοσης του Ανατάση στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική διαδικασία. Όμως, η επιφάνεια του Μπρουκίτη με μια μικρή παραλλαγή μεταξύ των διατομικών στιβάδων θα έδειχνε καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα (Katal et al., 2020).

Ο εμπορικός πρότυπος καταλύτης TiO₂ με την ονομασία Degussa (Evonik) P-25 περιέχει Ανατάση:Poυτίλιο σε αναλογία περίπου 3:1. Οι μεικτές φάσεις του TiO₂ (Ανατάσης - Poυτίλιο, Ανατάσης – Μπρουκίτης, Poυτίλιο – Μπρουκίτης, Ανατάσης – Poυτίλιο – Μπρουκίτης) ενισχύουν το διαχωρισμό τού ζεύγους e⁻/h⁺ και βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική δραστικότητα σε σύγκριση με TiO₂ σε καθαρή μορφή (Wetchakun et al., 2019). Ο Ανατάσης με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα ($E_g \approx 3,2$ eV), παρουσιάζει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής ηλεκτρονίων και θετικών οπών σε σχέση με το Ρουτίλιο. Επιπλέον, ο χαμηλότερος ρυθμός ανασυνδυασμού των φορτίων στον Ανατάση λόγω του ότι έχει τη μικρότερη αποτελεσματική μάζα φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και θετικών οπών σε σύγκριση με το Ρουτίλιο και τον Μπρουκίτη, επιτρέπει την ταχύτερη μεταφορά των φορτίων αυτών από το εσωτερικό προς την επιφάνειά του. Το Ρουτίλιο με το μικρότερη ενέργεια για να δημιουργήσει ζεύγη ηλεκτρονίων/οπών, τα οποία χρησιμοποιούνται περαιτέρω από τον Ανατάση (Chen et al., 2020; Velempini et al., 2021).

Η δομή του φωτοκαταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της φωτοκατάλυσης. Ενώ οι φάσεις τού Ανατάση και του Ρουτιλίου έχουν πανομοιότυπες τετραγωνικές δομές, η παραμόρφωση της οκταεδρικής δομής είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για τη φάση τού Ανατάση σε σχέση με αυτή του Ρουτιλίου. Οι μεικτές φάσεις Ανατάση και Ρουτιλίου εμφανίζουν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστικότητα από τις μεμονωμένες φάσεις (Velempini et al., 2021).

Η επιφάνεια του Degussa P-25 έχει πολλές κενές θέσεις οξυγόνου. Οι κενές θέσεις οξυγόνου έχουν τον ρόλο να βοηθούν στην απορρόφηση ηλιακού/ορατού φωτός και να πραγματοποιείται αποτελεσματικότερα ο διαχωρισμός ζευγών e⁻/h⁺ (Wetchakun et al., 2019).

Χαρακτηριστικό τού TiO₂ είναι, επίσης, ότι κατά τη διάρκεια της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διαδικασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε διεσπαρμένη μορφή (σκόνη, υδατικό εναιώρημα) είτε σε μορφή λεπτού φιλμ (ακινητοποιημένη καταλυτική στρώση). Ο καταλύτης TiO₂ ως εναιώρημα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα: είναι εύκολος στη χρήση, διαθέτει σημαντική ειδική επιφάνεια και μπορεί με την παροχή ατμοσφαιρικού αέρα να αιωρείται με αποτέλεσμα να εμποδίζεται ο ανασυνδυασμός ζευγών ηλεκτρονίων-οπών και έτσι, να αυξάνεται η απόδοση του καταλύτη. Ωστόσο, ένα μειονέκτημα αυτής της μορφής καταλύτη είναι ο σχηματισμός καταλυτικής λάσπης όσο συνεχίζεται η διαδικασία, η οποία μειώνει την αποτελεσματικότητα της ακτινοβολίας UV και μειώνει τις επιδόσεις του φωτοαντιδραστήρα. Αντίθετα, για τα ακινητοποιημένα φιλμ TiO₂ δεν υπάρχει η ανάγκη να διαχωριστούν τα καταλυτικά σωματίδια στο τέλος της διαδικασίας από το παραγόμενο νερό, αλλά γενικά οδηγούν σε σημαντική μείωση της απόδοσης του συστήματος. Μάλιστα, αναφέρεται μείωση κατά 60 – 70% της απόδοσης σε υδατικά συστήματα για το ακινητοποιημένο TiO₂ σε σύγκριση με τον καταλύτη σε σκόνη (Gaya & Abdullah, 2008; Oturan & Aaron, 2014).

3.6.2 Ο μηχανισμός τής αποδόμησης οργανικών ρύπων με TiO2

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση χρησιμοποιείται ευρέως για την αποδόμηση των οργανικών ρύπων λόγω της λειτουργίας της σε περιβαλλοντικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, της πλήρους ανοργανοποίησης των αρχικών και των ενδιάμεσων ενώσεων, την αποφυγή δευτερογενούς ρύπανσης και του χαμηλού λειτουργικού κόστους. Στην πραγματικότητα, η φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής. Η διαδικασία τής φωτοκατάλυσης μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια.

Πρώτον, το TiO₂ διεγείρεται από φωτεινή ακτινοβολία, η οποία είναι μεγαλύτερη ή ίση με την ενέργεια του χάσματος μεταξύ των ενεργειακών ζωνών τού φωτοκαταλύτη για να δημιουργηθεί το φωτοεπαγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου (e⁻)/θετικής οπής (h⁺). Το ηλεκτρόνιο, που παράγεται από τη ζώνη σθένους (VB) μεταβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και στη συνέχεια δημιουργείται μια θετική οπή (h⁺) λόγω του κενού χώρου, που δημιουργήθηκε στη ζώνη σθένους.

Δεύτερον, τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια (e⁻) και οι οπές (h⁺) αντιδρούν με O₂ και H₂O για να δημιουργήσουν υδροξυλικές και υπεροξειδικές ρίζες υψηλής δραστικότητας. Το O₂, που προσροφάται στην επιφάνεια του TiO₂ παγιδεύει e⁻ για να σχηματίσει ρίζα υπεροξειδίου (•O₂⁻) και στη συνέχεια αυτή η ρίζα αντιδρά με το H₂O για να σχηματίσει υδροϋπεροξυλική ρίζα (•OOH). Το H₂O ή η OH⁻, που προσροφούνται στην επιφάνεια του TiO₂ οξειδώνονται από τις h⁺ για να δημιουργήσουν ρίζες υδροξυλίου (•OH) (Zhu & Zhou, 2019).



Εικόνα 3.5: Η παραγωγή των υδροξυλικών ριζών κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία (Lazar et al., 2012)

Τρίτον, αυτές οι υψηλής δραστικότητας υδροξυλικές, υδροϋπεροξυλίκες και υπεροξειδικές ρίζες οξειδώνουν τους οργανικούς ρύπους σε CO₂ και H₂O. Τα τρία αυτά στάδια μπορούν να συμπυκνωθούν στις παρακάτω εξισώσεις, ενώ απεικονίζονται στην **Εικόνα 3.6** (Zhu & Zhou, 2019).

$TiO_2 + hv \longrightarrow e^- + h^+$	(Εξίσωση 3.16)
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	(Εξίσωση 3.17)
•O ₂ ⁻ + H ₂ O → •OOH	(Εξίσωση 3.18)
H₂O / OH⁻ + h⁺ ► • OH	(Εξίσωση 3.19)
Οργανικός ρύπος + •O₂⁻ / •OOH / •OH→CO₂ + H₂O	(Εξίσωση 3.20)





Επιπρόσθετα, εκτός της **Εξίσωσης 3.20** οι οργανικοί ρύποι μπορούν να αντιδράσουν απευθείας είτε με τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους είτε με τις θετικές οπές σχηματίζοντας προϊόντα αναγωγής και προϊόντα οξείδωσης, αντίστοιχα όπως φαίνεται και στις δύο παρακάτω χημικές εξισώσεις (Chen et al., 2020):

Οργανικός ρύπος + h⁺ → Προϊόντα οξείδωσης (Ε**ξίσωση 3.21**)

Οργανικός ρύπος + e⁻ → Προϊόντα αναγωγής (Εξίσωση 3.22)

Συνοψίζοντας, λοιπόν, όλη τη φωτοκαταλυτική διαδικασία παρουσία του TiO₂ σε πέντε βήματα όπου φαίνεται και η «πορεία» τού οργανικού ρύπου είναι η παρακάτω και φαίνεται και από την **Εικόνα 3.7** (Gopinath et al., 2020):

- i. Μεταφορά των μορίων τού ρύπου στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη
- ii. Προσρόφηση των μορίων στις ενεργές θέσεις τού TiO₂ και φωτοδιέγερση των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους
- iii. Φωτοκαταλυτική αποδόμηση των προσροφημένων μορίων
- iv. Εκρόφηση των προϊόντων αποδόμησης
- ν. Μεταφορά των προϊόντων μακριά από την επιφάνεια του TiO2



Εικόνα 3.7: Τα βήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης (Bora & Mewada, 2017)

3.7 Το Γραφιτικό Νιτρίδιο του Άνθρακα (g-C₃N₄) ως φωτοκαταλύτης στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων

3.7.1 Δομή και χαρακτηριστικά τού g-C₃N₄

Το g-C₃N₄ είναι ένα από τα παλαιότερα πολυμερικά υλικά. Εντοπίστηκε το έτος 1834 μοιάζοντας με σχήμα πεπονιού, αλλά η έρευνα σε αυτό το υλικό δε συνεχίστηκε έως ότου η καινοτομία του Wang και των συνεργατών του το 2009 να διασπάσουν το νερό για την παραγωγή υδρογόνου με g-C₃N₄ το αναγνώρισε ως τον φωτοκαταλύτη επόμενης γενιάς, που να ενεργοποιείται από το ορατό φως. Η δομή του αποτελείται από sp² υβριδισμένους άνθρακες και άζωτα, τα οποία δημιουργούν ένα δισδιάστατο (2-D) πλαίσιο που συνδέεται με αμινομάδες. Σε σύγκριση με το γραφίτη, το g-C₃N₄ έχει μικρότερη απόσταση μεταξύ των πολυμερικών φύλλων εξασφαλίζοντας πιο πυκνή στίβαξή τους (packing). Η s-τριαζίνη και η τρι-s-τριαζίνη θεωρούνται θεμελιώδεις βασικές μονάδες τού g-C₃N₄, οι οποίες δίνουν δύο πιθανές μορφές g-C₃N₄. Η μία είναι ως τεκτονικές μονάδες, που πορέρχονται από συμπυκνωμένες

σχετίζονται με επίπεδες τριτοταγείς αμίνες. Μάλιστα, έχει αναφερθεί ότι το δομημένο από μονάδες τρι-s-τριαζίνης g-C₃N₄ είναι πιο σταθερό σε περιβαλλοντικές συνθήκες (Fakhrul Ridhwan Samsudin et al., 2019; Patel et al., 2021).



Εικόνα 3.8: Οι βασικές τεκτονικές μονάδες τού g-C₃N₄. Οι δομές (α) της τριαζίνης και (β) της τρι-sτριαζίνης (Fakhrul Ridhwan Samsudin et al., 2019)

Στην ιδανική περίπτωση, το πακτωμένο g-C₃N₄ αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα και αζώτου με μοριακή αναλογία C/N= 0,75. Ωστόσο, δεν έχει βρεθεί τέλεια πακτωμένο g-C₃N₄ καθώς πρόκειται για πολυμερή υλικά και όχι για μονοκρυστάλλους. Ως εκ τούτου, το g-C₃N₄ μπορεί να θεωρηθεί ως μια ομάδα στρώσεων των παραπάνω δομικών μονάδων (**Εικόνα 3.8**) με αναλογία C/N κοντά στο 0,75 (Fakhrul Ridhwan Samsudin et al., 2019).

Τα τελευταία χρόνια το g-C₃N₄ παρουσιάζεται ως ένα συναρπαστικό υλικό για εφαρμογές όπως η φωτοκατάλυση, οι αισθητήρες, η αποθήκευση ενέργειας, οι φωτοβολταϊκές κυψέλες και η παραγωγή υδρογόνου (Patel et al., 2021).

Αυτός ο μη μεταλλικός καταλύτης με τη δισδιάστατη δομή παρουσιάζει υψηλή θερμική (πάνω από 600 °C στον αέρα) και χημική σταθερότητα σε όξινα και βασικά μέσα λόγω της δομής του, είναι αδιάλυτος σε κοινούς διαλύτες όπως το νερό, η αιθανόλη και το διμεθυλοσουλφοξείδιο, έχει χαμηλό κόστος και είναι μη τοξικός. και έχει μικρό ενεργειακό χάσμα ($E_g \approx 2,7$ eV, το οποίο αντιστοιχεί σε απορρόφηση φωτός στα 459 nm) που του επιτρέπει να ενεργοποιείται από το ορατό φως (Bairamis & Konstantinou, 2022; Moreira et al., 2019).

Το g-C₃N₄ απορροφά εξαιρετικά στο ορατό φως σε σχέση με τους περισσότερους φωτοκαταλύτες οξειδίων των μετάλλων λόγω του μικρότερου ενεργειακού χάσματος ($E_g \approx 2,7 \text{ eV}$). Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε απορρόφηση φωτός μήκους κύματος 459 nm. Επιπρόσθετα, λόγω των π- συζευγμένων ατόμων, το g-C₃N₄ μπορεί να λειτουργήσει ως «δεξαμενή» ηλεκτρονίων, οδηγώντας σε καταστολή του ανασυνδυασμού των φωτοδιεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίου/οπής. Η πολυμερική φύση αυτού του υλικού

επιτρέπει πολλαπλές διεγέρσεις από την απορρόφηση ενός μόνο φωτονίου, οδηγώντας σε αποτελεσματική παραγωγή αντιδρώντων ειδών, που ευθύνονται για τη διάσπαση των ρύπων (Fakhrul Ridhwan Samsudin et al., 2019; Zhu & Zhou, 2019).

Για την παρασκευή τού g-C₃N₄ έχουν διερευνηθεί πολλές τεχνικές. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται η θερμική συμπύκνωση, η φυσική εναπόθεση ατμών, η συμπύκνωση με υπερήχους, η νίτρωση ενός σταδίου, η εναπόθεση χημικών ατμών κ.λπ. Ωστόσο, λόγω των άμεσα διαθέσιμων φθηνών προδρόμων ουσιών πλούσιων σε άζωτο όπως η υδροχλωρική γουανιδίνη, το κυανιμίδιο, η ουρία, η θειουρία, το δικυαναμίδιο, το τριθειοκυανουρικό οξύ, η μελαμίνη, οι τριαζόλες κ.λπ. και λόγω της απλότητάς της, η θερμική συμπύκνωση έχει θεωρηθεί ως η πιο χρηστική μέθοδος (Patel et al., 2021). Δεδομένου ότι η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα του g-C₃N₄ περιορίζεται από την χαμηλή ειδική επιφάνεια και το γρήγορο ανασυνδυασμό ηλεκτρονίων - οπών, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες προσεγγίσεις για να ξεπεραστούν αυτά τα μειονεκτήματα. Σε αυτές περιλαμβάνονται οι χημικές, μηχανικές και θερμικές επεξεργασίες αποφύλλωσης (exfoliation) (Moreira et al., 2019).

Η έρευνα της φωτοκαταλυτικής δράσης τού g-C₃N₄ απέκτησε πρόσφατα πολύ μεγάλο ενδιαφέρον και γι' αυτό αναπτύχθηκε μια σειρά νανοϋλικών του με ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση όπως τα νανοσωματίδια, τα νανοσύρματα, οι νανοκορδέλες, οι νανοράβδοι κ.λπ. Η δημιουργία ετεροσύνδεσης, η δημιουργία παραμόρφωσης και η δημιουργία πόρων στο πλαίσιο του g-C₃N₄ με τη βοήθεια μαλακού και σκληρού εκμαγείου είναι, επίσης, μια μεθοδολογία για τη βελτίωση της επιφάνειάς του. Επιπλέον, όσον αφορά τη χρήση του ορατού φωτός, το g-C₃N₄ έχει επίσης τροποποιηθεί με επιφανειακά σύμπλοκα, πολυμερή, βαφές, κατασκευάζοντας τη δομή πυρήνα-κελύφους και τη μηχανική δημιουργία κενών θέσεων. Ωστόσο, η εισαγωγή ενός μετάλλου ή μη μετάλλου στο πλαίσιο του g-C₃N₄, η σύζευξη με άλλους ημιαγωγούς, ο υβριδισμός με νανοϋλικά άνθρακα και η εναπόθεση μετάλλων έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών. Ωστόσο, ακόμη και μετά την ολοκλήρωση των παραπάνω τροποποιήσεων, το καθαρό g-C₃N₄ διατηρεί υψηλό ρυθμό ανασυνδυασμού των φορτίων με χαμηλή αγωγιμότητα, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλότερη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα (Patel et al., 2021).

3.7.2 Ο μηχανισμός τής αποδόμησης οργανικών ρύπων με g-C₃N₄

Η ιδιότητα του g-C₃N₄ να λειτουργεί ως φωτοκαταλύτης βασίζεται στην απορρόφηση ενέργειας και τη διέγερση ηλεκτρονίων από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO – Ζώνη σθένους) προς το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO – Ζώνη αγωγιμότητας) (Zhu & Zhou, 2019).

To g-C₃N₄ αμφισβήτησε πρόσφατα την κυριαρχία της πρώτης γενιάς ημιαγωγών λόγω του κατάλληλου χάσματος των ενεργειακών ζωνών και των θέσεων της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους από ενεργειακής άποψης. Τα δυναμικό οξειδοαναγωγής για τη ζώνη αγωγιμότητας είναι -1,1 eV και για τη ζώνη σθένους είναι 1,6 eV με αναφορά το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Έτσι, φαίνεται πως το δυναμικό τής ζώνης αγωγιμότητας είναι πιο αρνητικό από το δυναμικό τού υπεροξειδικού ανιόντος (O₂/•O₂⁻ = -0,33 eV), το οποίο είναι εξαιρετικά δραστικό είδος για να ξεκινήσει άμεσα η διαδικασία αποδόμησης των οργανικών ρύπων αλλά και να αντιδράσει περαιτέρω με το νερό για να σχηματίσει άλλα δραστικά είδη όπως οι υδροξυλικές ρίζες (•OH), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) κ.λπ (Darkwah & Ao, 2018; Qi et al., 2020).

Ο μηχανισμός τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των οργανικών ρύπων με το g-C₃N₄ ακολουθεί τη γενική πορεία τού μηχανισμού τής ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Αρχικά, ο φωτοκαταλύτης g-C₃N₄ απορροφά φωτονιακή ενέργεια ισοδύναμη ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος προκαλώντας διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e⁻) στη ζώνη σθένους (VB) και μετάβασή του στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) αφήνοντας θετικές οπές (h⁺) στη ζώνη σθένους. Οι φωτοπαραγόμενες οπές και τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μεταναστεύουν στην επιφάνεια του καταλύτη και παγιδεύονται εκεί. Οι θετικές οπές αντιδρούν με το προσροφημένο νερό για να παράξουν υδροξυλικές ρίζες (•OH), ενώ τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια αντιδρούν με το προσροφημένο οξυγόνο για να σχηματιστούν υπεροξειδικές ρίζες (•O₂⁻). Ο σχηματισμός αυτών των ριζών θα αντιδράσει με τον οργανικό ρύπο με στόχο την αποδόμησή του. Η συνολική μηχανιστική πορεία περιγράφεται από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις, αλλά και την **Εικόνα 3.9** (Fakhrul Ridhwan Samsudin et al., 2019; Qi et al., 2020).

$g-C_3N_4 + hv \longrightarrow e^- + h^+$	(Εξίσωση 3.23)
$H_2O + h^+ \longrightarrow OH + H^+$	(Εξίσωση 3.24)
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	(Εξίσωση 3.25)
$2 \bullet O_2^- + 2 H^+ \longrightarrow O_2 + H_2O_2$	(Εξίσωση 3.26)
$2 \cdot O_2^- + H_2O \longrightarrow OOH + OH^-$	(Εξίσωση 3.27)
•OOH + $H_2O \longrightarrow H_2O_2 + \bullet OH$	(Εξίσωση 3.28)
H ₂ O ₂ ►•OH	(Εξίσωση 3.29)
Οργανικός ρύπος + •Ο₂ ⁻ / •ΟΟΗ / •ΟΗ — → Προϊόντα Αποδόμησης - (Εξίσωση 3.30)	\rightarrow CO ₂ + H ₂ O



Εικόνα 3.9: Η φωτοαποδόμηση των οργανικών ρύπων με καταλύτη το g-C₃N₄ (Qi et al., 2020)

3.7.3 Σύγκριση των φωτοκαταλυτών TiO₂ και g-C₃N₄

Σε σύγκριση με το TiO₂, το g-C₃N₄ παρουσιάζει πολύ καλύτερα χαρακτηριστικά όσον αφορά την απορρόφηση φωτός στο ορατό φάσμα. Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί κβαντική απόδοση της τάξης τού 26,5% (πέντε φορές μεγαλύτερη από εκείνη του TiO₂) στο ορατό φως. Η απορρόφηση φωτός μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την τοποθέτηση στη δομή του g-C₃N₄ μετάλλων για να σχηματιστούν ενεργές θέσεις με βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση, μια πολύ σημαντική εξέλιξη για την ανάπτυξη της Πράσινης Χημείας. Από την άλλη πλευρά, το g-C₃N₄ μπορεί περιστασιακά να παρουσιάζει χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση λόγω κάποιων ελαττωμάτων τού ίδιου του υλικού όπως: η ανεπαρκής απορρόφηση στο ορατό κάτω από τα 460 nm, η μικρή ειδική επιφάνεια ($\approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$), ο υψηλός βαθμός πακτώματος μονομερών, οι μικρές ενεργές θέσεις για την πραγματοποίηση φωτοαντιδράσεων, οι αργές κινητικές των αντιδράσεων στην επιφάνεια, η μέτρια ικανότητα οξείδωσης και η χαμηλή κινητικότητα των φορτίων και ο υψηλός ρυθμός ανασυνδυασμού οπών ηλεκτρονίων. Λόγω των ιδιοτήτων του, το g-C₃N₄ κανονικά δεν μπορεί να επιτύχει πολύ υψηλό σχηματισμό υδροξυλικών ριζών από την οξείδωση του νερού, αλλά μόνο την παραγωγή υπεροξειδικού ανιόντος. Αυτό δίνει τη δυνατότητα πραγματοποίησης διαφόρων μετασχηματισμών φωτοοξείδωσης των οργανικών ενώσεων, αλλά όχι τη μεγάλου βαθμού άμεση ανοργανοποίηση από την επίδραση των ισχυρών ριζών υδροξυλίου όπως συμβαίνει με το TiO2. Αυτός ο περιορισμός μπορεί να ξεπεραστεί με συγκεκριμένες τεχνικές δημιουργίας τού g-C₃N₄ (Cecconet et al., 2021).

4. Η Παροξετίνη (Paroxetine) ως περιβαλλοντικός ρύπος

4.1 Γενικά

Η Παροξετίνη (CAS: 61869-08-7) είναι ένας από τους εκλεκτικούς αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης (Selective Serotonin Reuptake Inhibitors – SSRIs), που είναι εγκεκριμένη για κλινική χρήση και διαθέσιμη από τις αρχές της δεκαετίας του 1990. Είναι το 57° της λίστας με τα 200 περισσότερο συνταγογραφούμενα φάρμακα στις ΗΠΑ και το 17° στη λίστα με τα περισσότερο συνταγογραφούμενα ψυχιατρικά φάρμακα στις ΗΠΑ. Χρησιμοποιείται στη θεραπεία τής κλινικής κατάθλιψης, της ψυχαναγκαστικής διαταραχής και του πανικού (Gornik et al., 2021; Hwang et al., 2021; Kwon & Armbrust, 2004). Ως φαρμακευτικό προϊόν συνταγογραφείται με τη μορφή υδροχλωρικού άλατος (Carvalho et al., 2016).

Οι αντικαταθλιπτικής φύσης SSRIs συγκαταλέγονται στα περισσότερο συνταγογραφούμενα φάρμακα σε όλο τον κόσμο και συχνά είναι η πρώτη επιλογή φαρμάκων για τη θεραπεία των ψυχικών διαταραχών (Hwang et al., 2021; Silva et al., 2014). Η υψηλή τους κατανάλωση μπορεί να οφείλεται και στην ανασφάλεια, που δημιουργείται στον άνθρωπο από την επικρατούσα οικονομική κρίση και την πρόκληση νευρολογικών διαταραχών (Kosma et al., 2019). Τα αντικαταθλιπτικά δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τη θεραπεία τής κατάθλιψης, αλλά και για διάφορους ιατρικούς σκοπούς συμπεριλαμβανομένων των διαταραχών ύπνου και διατροφής, της κατάχρησης αλκοόλ και ναρκωτικών, του πανικού, του χρόνιου πόνου και στις διαταραχές τού μετατραυματικού στρες (Santoke & Cooper, 2017).

Η Παροξετίνη χορηγείται από το στόμα ως στερεό δισκίο, πόσιμο εναιώρημα ή δισκίο ελεγχόμενης αποδέσμευσης σε δόσεις μεταξύ 10 και 60 mg/ημέρα για ενήλικες, αλλά με προτεινόμενη μέγιστη ημερήσια δόση τα 40 mg σε ηλικιωμένους ή σε ασθενείς με εξαντλημένο οργανισμό (Germann et al., 2013). Στο ανθρώπινο σώμα η παροξετίνη υπόκειται εκτεταμένο μεταβολισμό φάσης Ι και ΙΙ καθώς οξειδώνεται κυρίως σε μια ασταθή κατεχόλη, η οποία μεθυλιώνεται περαιτέρω και ο κύριος, παραγόμενος μεταβολίτης συζευγνύεται ταχέως με γλουκουρονίδιο και θειικούς αιθέρες στους ανθρώπους. Αυτός ο κύριος μεταβολίτης δεν έχει βρεθεί να αναστέλλει σημαντικά την επαναπρόσληψη σεροτονίνης (Gornik et al., 2021; Kwon & Armbrust, 2004).



Εικόνα 4.1: Ο συντακτικός τύπος τού μορίου τής Παροξετίνης

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα και φυσικοχημικές ιδιότητες της Παροξετίνης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα :

Μοριακός τύπος	C ₁₉ H ₂₀ FNO ₃	
Θεωρητική μοριακή μάζα	329,365 g/mol	
Σταθερά ιονισμού (p <i>K</i> ₃)	9 <i>,</i> 9 (βάση)	
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού (log <i>K</i> ow)	Εξαρτάται από την τιμή pH.	
	log <i>K</i> _{ow} = 1,35 για pH = 7	
	log <i>K</i> _{ow} = 3,95 για pH > 8	
Τάση ατμών	4,79 x 10 ⁻⁸ mm Hg στους 25 °C	
Διαλυτότητα	Πλήρως διαλυτή στη μεθανόλη.	
	Δυσδιάλυτη στο διχλωρομεθάνιο και σε	
	διάλυμα αιθανόλης (96% ν/ν).	
	Στο νερό = 5,4 mg/mL	

Πίνακας 4.1: Οι ιδιότητες στις Παροξετίνης (Duarte et al., 2019; Germann et al., 2013)

4.2 Παρουσία τής Παροξετίνης στο υδάτινο περιβάλλον

Η αυξανόμενη κατανάλωση των SSRIs και η χρόνια χορήγησή τους συνιστούν μεγαλύτερη έκθεσή τους στο περιβάλλον αυξάνοντας την ανάγκη λήψης μέτρων. Μετά την λήψη τους, αυτές οι εξαιρετικά δραστικές ενώσεις υφίστανται μεταβολικούς μετασχηματισμούς με επακόλουθη απέκκριση μη μεταβολισμένων ενώσεων ή ενεργών μεταβολιτών στα υγρά απόβλητα, τα οποία οδεύουν προς βιολογική επεξεργασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι πως στην περίπτωση της Παροξετίνης το 2% της λαμβανόμενης δοσολογίας εκκρίνεται αμεταβόλιστο μέσω των κοπράνων (Silva et al., 2014).

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των SSRIs καθορίζουν κατ' επέκταση και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Είναι φάρμακα, που συμπεριφέρονται ως βάσεις με τιμές pK_a, που κυμαίνονται μεταξύ 9,05 και 10,5. Έχουν σχεδιαστεί για να προκαλούν μια συγκεκριμένη φαρμακολογική απόκριση και προκειμένου να επιτύχουν το σκοπό στον οργανισμό πρέπει να παρουσιάζουν μια χημική σταθερότητα. Αυτή η σταθερότητα μπορεί, στη συνέχεια, να επηρεάσει την απομάκρυνσή τους από τα λύματα κατά την επεξεργασία τους, αλλά και την περιβαλλοντική τους αποδόμηση με αποτέλεσμα, αρκετές φορές, οι αρχικές ενώσεις να διασπώνται σε μικρότερα μόρια χωρίς να πραγματοποιείται πλήρης ανοργανοποίηση (Silva et al., 2014).

Η παρουσία των αναδυόμενων ρύπων στα υδάτινα περιβαλλοντικά συστήματα σχετίζεται άμεσα με το αν απομακρύνονται αποτελεσματικά στις Μ.Ε.Υ.Α.. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των SSRIs αξιολογείται συγκρίνοντας τη συγκέντρωση κάθε ένωσης στην εισροή και την εκροή τής εκάστοτε Μ.Ε.Υ.Α. (Silva et al., 2014). Συγκεκριμένα, για τη συμπεριφορά τής Παροξετίνης κατά τη βιολογική επεξεργασία των υγρών λυμάτων πρέπει να ληφθούν υπόψη οι τιμές pK_a και K_{ow} εκ των οποίων προκύπτει το συμπέρασμα, ότι είναι δυνατή η προσρόφηση της Παροξετίνης στην ενεργό ιλύ είτε σε φυσικά ιζήματα, που περιέχουν οργανικό

άνθρακα καθώς ευνοείται η κατιονική μορφή αυτού του μορίου σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Η πιθανή προσρόφηση της Παροξετίνης μπορεί να λειτουργήσει ως περιοριστικός παράγοντας στη διαθεσιμότητά της για βιοδιάσπαση. Από την άλλη πλευρά, η προσρόφησή της στην ενεργό ιλύ μπορεί να συμβάλει στη βιοαποικοδόμησή της επειδή οι αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια των βακτηρίων μπορούν να ευνοήσουν την πρόσληψη της ένωσης από τα κύτταρα ή στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ένωσης και των εξωκυτταρικών ενζύμων (Duarte et al., 2019).

Συμπέρασμα για το αν η Παροξετίνη βιοαποικοδομείται στις Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων μπορεί να εξαχθεί από τις μελέτες ελέγχου (monitoring studies) τής συγκέντρωσής της στα λύματα των μονάδων αυτών. Ενδεικτικά παρατίθενται στον **Πίνακα 4.2** συγκεντρώσεις της Παροξετίνης σε λύματα πριν και μετά την επεξεργασία στις Μ.Ε.Υ.Α. από μελέτες που έχουν γίνει ανά τον κόσμο.

Περιοχή εγκατεστημένης/ων Μ.Ε.Υ.Α.	Μέση συγκέντρωση εισροής (ng/L)	Μέση συγκέντρωση εκροής (ng/L)	Αναφορά	
Πορτογαλία (Λισαβώνα, Κοιλάδα Tagus, Alentejo, Algarve) – 15 M.E.Y.A.	169,97	81,10	(Silva et al., 2014)	
Πορτογαλία (Leiria) – 1 Μ.Ε.Υ.Α	208,1	43,5	(Paíga et al., 2019)	
Ελλάδα (Ιωάννινα) – 1 Μ.Ε.Υ.Α.	89,3	40,5	(Kosma et al., 2020)	
Γερμανία (Koblenz) – 2 M.E.Y.A.	9,1	2,3	(Schlüsener et al., 2015)	
Ελλάδα (Ιωάννινα) – 2 Μ.Ε.Υ.Α.	< LOQ	< LOQ	(Kosma et al., 2019)	
Καναδάς (Οντάριο) - 1 Μ.Ε.Υ.Α.	160	< LOQ	(Metcalfe et al., 2010)	
Καναδάς – 5 Μ.Ε.Υ.Α.	8,0	5,6	5,6 (Lajeunesse et al., 2012)	
Γερμανία (Δρέσδη) - 1 Μ.Ε.Υ.Α.	< LOQ	< LOQ	(Gurke et al., 2015)	
Κίνα (Πεκίνο) – 5 Μ.Ε.Υ.Α.	< LOQ	< LOQ	(Yuan et al., 2013)	

Πίνακας 4.2: Συγκεντρώσεις τής Παροξετίνης στην εισροή και εκροή διαφόρων Μ.Ε.Υ.Α.

Από μία γρήγορη ματιά στον Πίνακα 4.2 γίνεται αντιληπτό πως η συγκέντρωση της Παροξετίνης στην εκροή των Μ.Ε.Υ.Α. είναι μικρότερη από την εισροή. Επομένως, υπάρχει αποικοδόμηση τής ένωσης χωρίς, ωστόσο, στις διάφορες περιπτώσεις να υπάρχει πλήρης απομάκρυνσή της. Γι' αυτό, όπως αναφέρθηκε εκτενώς και στο **Κεφάλαιο 3** είναι επιτακτική η αξιοποίηση και βελτίωση των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων Απορρύπανσης για την πλήρη απομάκρυνση των «έμμονων» ρύπων πριν αυτοί εισαχθούν στο φυσικό υδάτινο περιβάλλον. Δε θα γινόταν λόγος για την παρουσία τής Παροξετίνης στο υδάτινο περιβάλλον αν οι τοξικολογικές μελέτες, που έχουν διενεργηθεί δεν επεσήμαιναν την ικανότητα της να προκαλέσει ωοτοκία σε μύδια τού τύπου «ζέβρα» σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις όπως η 10⁻⁷ M, η οποία ισοδυναμεί περίπου με 30 μg/L (Schlüsener et al., 2015). Ωστόσο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις, που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα σε επιφανειακά νερά είναι τα 90 ng/L στη δυτική λεκάνη τής λίμνης Erie και τα 270 ng/L στον ποταμό Νιαγάρα (Gornik et al., 2021).

5. Σκοπός – Αντικείμενο της Έρευνας

Η συχνή και συνεχής ανίχνευση φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολιτών τους σε υδάτινα συστήματα είναι απόρροια της αυξανόμενης παραγωγής και κατανάλωσής τους, αλλά και της ελλιπούς επεξεργασίας και αποδόμησής τους από τις συμβατικές Μ.Ε.Υ.Α.. Η έλλειψη ανανεωμένων κανονισμών και πρωτοκόλλων για την απόρριψη των υγρών αποβλήτων στα υδάτινα σώματα συμβάλλει στη συσσώρευση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον, την πρόκληση βλαβών στους υδρόβιους οργανισμούς και κατ' επέκταση στον ίδιο τον άνθρωπο.

Από τις εναλλακτικές μεθόδους, που έχουν προταθεί ώστε να πετυχαίνεται η μέγιστη απορρύπανση των υγρών αποβλήτων πριν την «απελευθέρωσή» τους στο υδάτινο περιβάλλον, είναι οι Π.Ο.Μ.Α.. Από την υπάρχουσα βιβλιογραφία, άλλα σημαντικά πλεονεκτήματά τους είναι η φιλικότητα προς το περιβάλλον και τα συγκρίσιμα κόστη λειτουργίας σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Από τις περισσότερο μελετημένες τεχνικές στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι η φωτοκατάλυση. Μάλιστα έχει δειχθεί με τη φωτοκατάλυση ότι είναι δυνατή η πλήρης αποδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων και των προϊόντων μετασχηματισμού τους.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έχει ως σκοπό τη μελέτη τής φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του αντικαταθλιπτικού φαρμάκου Παροξετίνη (Paroxetine) σε νερό (εργαστηριακή κλίμακα) και της φωτοκαταλυτικής του αποδόμησης με CPC φωτοαντιδραστήρα σε υγρά απόβλητα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων. Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, ενώ στα πειράματα πιλοτικής κλίμακας χρησιμοποιήθηκε το φυσικό ηλιακό φως. Στη φωτοκατάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι καταλύτες TiO₂ P-25 και το g-C₃N₄.

Επιγραμματικά, η διατριβή επικεντρώθηκε:

- i. στη μελέτη τής κινητικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα
- ii. στην επαναχρησιμοποίηση του φωτοκαταλύτη TiO₂ P-25 (συγκέντρωση = 300 mg/L) και του g-C₃N₄ (συγκέντρωση = 200 mg/L) και των υγρών αποβλήτων για τη μελέτη τής κινητικής αποδόμησης του αντικαταθλιπτικού φαρμάκου και την εξέταση της σταθερότητας και της ικανότητας λειτουργίας τού κάθε καταλύτη
- iii. στη μελέτη τού βαθμού ανοργανοποίησής της σε εργαστηριακή κλίμακα
- iv. στην ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού, που προέκυψαν από τις διεργασίες φωτόλυσης και φωτοκατάλυσης στο εργαστήριο με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP)
- ν. στην in silico μελέτη τής Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της μέσω του υπολογιστικού προγράμματος ECOSAR
- vi. στην παρακολούθηση της μεταβολής της τοξικότητας κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας με την τεχνική Microtox και εκφρασμένη ως επί % αναστολή βιοφωταύγειας του βακτηρίου Vibrio Fischeri

Γενικά, μελετάται για πρώτη φορά η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης με αυτούς τους δύο συγκεκριμένους καταλύτες. Επίσης, γίνεται σύγκριση της απόδοσης μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων των καταλυτών και σύγκριση των φωτοκαταλυτικών διεργασιών με τη φωτολυτική αποδόμηση της ένωσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μάλιστα παρουσιάζουν τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας με τον CPC φωτοαντιδραστήρα χωρητικότητας 80 L για την επεξεργασία και απορρύπανση των υγρών νοσοκομειακών αποβλήτων όπου και πάλι συγκρίνεται η αποδόμηση της Παροξετίνης. Παράλληλα, ανιχνεύθηκαν προϊόντα μετασχηματισμού τής φαρμακευτικής ένωσης από τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, που δεν έχουν αναφερθεί έως τώρα στη βιβλιογραφία και επιβεβαιώθηκαν αυτά, που έχουν ανιχνευθεί μέχρι τώρα κατά τη φωτολυτική αποδόμηση της ένωσης σε παλαιότερες δημοσιεύσεις. Τέλος, υπολογίζεται θεωρητικά για πρώτη φορά η οικοτοξικότητα των προϊόντων μετασχηματισμού της Παροξετίνης με το λογισμικό ΕCOSAR.

6. Πειραματικές διαδικασίες

6.1 Αντιδραστήρια, Υλικά, Πρότυπες ενώσεις, Διαλύτες

6.1.1 Αντιδραστήρια και Υλικά

- Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂) P-25 του οίκου Degussa (Evonik) με αναλογία Ανατάση/Ρουτιλίου = 75/25, μη πορώδες με μέσο μέγεθος σωματιδίων 30 mm και ενεργό επιφάνεια 50 m²/g.
- Γραφιτικό νιτρίδιο του Άνθρακα (g-C₃N₄) παρασκευασμένο από ουρία. Η ουρία τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο αλουμινίου και ξηράθηκε στους 90°C για 24 ώρες. Έπειτα, πυρακτώθηκε στους 500°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Ο κλίβανος ψύχθηκε φυσικά και το συλλεγμένο κίτρινο στερεό αλέστηκε σε σκόνη σε γουδί από αχάτη (Bairamis & Konstantinou, 2022).
- > Ανθρακικό Νάτριο (Na₂CO₃) καθαρότητας ≥ 99% του οίκου Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)
- Bopικό oξύ (H₃BO₃) του oίκου Supelco (Bellefonte, PA, USA)
- Παρα-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ καθαρότητας 99% του οίκου Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)
- Δις(2-υδροξυαιθυλ)αμινο-τρις(υδροξυμεθυλ)μεθάνιο (Bis-Tris) του οίκου Merck (Darmstadt, Germany)
- Νιτρώδες Νάτριο (NanO₂) του οίκου Merck (Darmstadt, Germany)
- Νιτρικό Νάτριο (NaNO₃) του οίκου Fluka (Buchs, Switzerland)
- Όξινο φθαλικό Κάλιο του οίκου Elemental Microanalysis (Okehampton, United States)
- Όξινο ανθρακικό Νάτριο του οίκου Elemental Microanalysis (Okehampton, United States)
- Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH) σε παστίλιες του οίκου Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)
- Φθοριούχο Νάτριο (NaF) του οίκου Penta (Prague, Czech Republic)
- Διένυδρο Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) του οίκου Merck (Darmstadt, Germany)
- COD Cell Test C3/25 (10 150 mg/L) του οίκου WTW (Weilheim, Germany)
- COD Cell Test C4/25 (25 1500 mg/L) του οίκου WTW (Weilheim, Germany)
- Πεχαμετρικοί δείκτες (ταινίες) MQuant του οίκου Merck (Darmstadt, Germany)
- Διάλυμα Ν- αλλυλθειουρίας περιεκτικότητας 5 g/L (μοντέλο: NTH 600) του οίκου WTW (Weilheim, Germany)
- Αντιδραστήριο Folin Ciocalteu's του οίκου Merck (Darmstadt, Germany)
- Φιάλη με υπερκάθαρο ατμοσφαιρικό αέρα
- Πλαστικές σύριγγες όγκου 1, 2,5 και 5 mL του οίκου Softcare Laboratory series (Jiangsu, China)
- Φίλτρα διήθησης PTFE για σύριγγα, διαμέτρου 4 mm και 13 mm και με διάμετρο πόρων 0,22 μm
- Μεμβράνες διήθησης PVDF Durapore, διαμέτρου 47 mm και με διάμετρο πόρων 0,45 μm του οίκου Merck (Carrigtwohill, Ireland)

- Στήλες εκχύλισης στερεής φάσης OASIS (200 mg / 6mL) του οίκου Waters Corporation (Milford, MA, U.S.A.)
- Μικροστήλες εκχύλισης στερεάς φάσης CHROMAtific HLB⁺ (60 mg / 3 mL) του οίκου Chromatific (Heidenrod, Germany)
- Βακτήριο Vibrio Fischeri σε στερεή μορφή (Acute Reagent) προς χρήση για τις τοξικολογικές μετρήσεις του οίκου Modern Water (New Castle, DE, USA)
- Διάλυμα ενεργοποίησης του μικροοργανισμού Vibrio Fischeri (Reconstitution Solution) του οίκου Modern Water (New Castle, DE, USA)

6.1.2 Πρότυπες ενώσεις

- Παροξετίνη σε στερεή μορφή, υψηλής καθαρότητας του οίκου TCI (Zwijndrecht, Belgium)
- Παροξετίνη σε επικαλυμμένα με λεπτό υμένιο δισκία με την εμπορική ονομασία Seroxat του οίκου GlaxoSmithKline Pharmaceuticals S.A. (Poznan, Poland). Το κάθε δισκίο περιείχε 20 mg Παροξετίνης

6.1.3 Διαλύτες

- > Ακετονιτρίλιο (ACN) καθαρότητας ≥ 99,9% (HPLC grade) του οίκου Fisher Scientific (Loughborough, UK)
- > Νερό καθαρότητας ≥ 99,9% (HPLC grade) του οίκου Fisher Scientific (Loughborough, UK)
- Νερό (LC-MS grade) του οίκου Fisher Scientific (Loughborough, UK)
- Mεθανόλη (MeOH) καθαρότητας ≥ 99,9% (LC-MS grade) του οίκου Fisher Scientific (Loughborough, UK)
- Μυρμηγκικό οξύ (Formic Acid) καθαρότητας 99% (LC-MS grade) του οίκου Carlo Erba (Barcelona, Spain)
- Υπερκάθαρο νερό παραγόμενο από συσκευή τού οίκου Evoqua (Pittsburgh, PA, USA)
- Υδροχλωρικό οξύ περιεκτικότητας 37% ν/ν του οίκου Merck (Darmstadt, Germany)

6.2 Σκεύη, Συσκευές, Αναλυτικά Όργανα

6.2.1 Σκεύη

- Γυάλινος pyrex αντιδραστήρας Duran (9,7 cm εσωτερική διάμετρος, 12,8 cm εξωτερική διάμετρος, 9,5 cm ύψος δοχείου αντιδραστήρα και 17,8 cm ολικό ύψος)
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 10, 100, 250 και 500 mL των οίκων Normax (Marinha Grande, Portugal), Isolab (Eschau, Germany) και Technico (Tamil Nadu, India)
- Γυάλινη συσκευή διήθησης υδατικών διαλυμάτων του οίκου MilliporeSigma (Massachusetts, USA)
- Γυάλινα φιαλίδια των 4 και 8 mL με βιδωτό πλαστικό πώμα

- Γυάλινα φιαλίδια των 2 mL με βιδωτό πλαστικό πώμα, που έχει septum
- Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες των 10 mL
- Ποτήρια ζέσεως των 25, 50, 100 και 250 mL των οίκων Simax (Prague, Czech Republic) και Isolab (Eschau, Germany)
- Καψίδια από πορσελάνη και γουδί από αχάτη
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur
- Σιφώνια μέτρησης των 1, 5, 10 mL του οίκου Isolab (Eschau, Germany)
- Σιφώνι πληρώσεως 50 mL του οίκου Isolab (Eschau, Germany)
- Πουάρ τριών βαλβίδων
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 100 και 250 mL του οίκου Simax (Prague, Czech Republic)
- Αυτόματες πιπέτες των 100 και 1.000 μL του οίκου Eppendorf Research (Augsburg, Germany)

6.2.2 Συσκευές

- Αναλυτικός ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων του οίκου Kern-Sohn (Stuttgart, Germany)
- Λουτρό υπερήχων Elmasonic P του οίκου Elma (Hohentwiel, Germany)
- Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας Suntest CPS+ του οίκου Atlas (Linsengericht, Germany)
- Μαγνητικός αναδευτήρας του οίκου Velp Scientifica (Usmate, Italy)
- Συσκευή περιδίνησης Vortex Genie 2 του οίκου Scientific Industries (Bohemia, NY, USA)
- Εργαστηριακή συσκευή παραγωγής αερίου αζώτου τού οίκου Peak Scientific (Inchinnan, United Kingdom)
- Συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων του οίκου Techne (Staffordshire, United Kingdom)
- Συσκευή εκχύλισης 12 θέσεων Visiprep DL του οίκου Supelco (Bellefonte, PA,USA) συνδεδεμένη με αντλία κενού τού οίκου Laboport (Oxfordshire, United Kingdom)
- Αυτόματη συσκευή εκχύλισης στερεάς φάσης 4 θέσεων του οίκου LabTech (Bergamo, Italy) συνδεδεμένη με συμπιεστή αέρα του οίκου JUN-AIR (Norresundby, Denmark) και με εργαστηριακή συσκευή παραγωγής αερίου αζώτου Alliance ALIZE-6/0 του οίκου Innovative Gas System Company (Evry, France)
- Πολύμετρο CT 9890 του οίκου CT BRAND
- Συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού τού οίκου Evoqua (Pittsburgh, PA, USA)

6.2.3 Αναλυτικά Όργανα

Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) αποτελούμενο από αντλία (LC-10AD), απαερωτή (DGU-14A), αυτόματο δειγματολήπτη (SIL-20A), ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (SPD-M10A) και φούρνο (CTO-10A). Όλα τα μέρη τού συστήματος είναι του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan) και συνδέονται με Η/Υ μέσω της μονάδας «επικοινωνίας» (CBM-20A). Η χρωματογραφική στήλη, που χρησιμοποιήθηκε είναι η Discovery C18 (15 cm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Supelco (Bellefonte, PA, USA). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LabSolutions, το οποίο είναι εγκατεστημένο στον Η/Υ της HPLC.

- Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας (Ionic Chromatography IC) αποτελούμενο από αντλία (LC-10AD), αγωγιμομετρικό ανιχνευτή (CDD-6A) και φούρνο (CTO-10A). Τα εν λόγω μέρη τού συστήματος συνδέονται με H/Y μέσω της μονάδας «επικοινωνίας» (CBM-20A) και είναι του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan). Η χρωματογραφική στήλη ανιόντων, που χρησιμοποιήθηκε είναι η Shim-pack IC-A3 (15 cm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LabSolutions, το οποίο είναι εγκατεστημένο στον Η/Υ της IC.
- Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας (Ionic Chromatography IC) αποτελούμενο από αντλία (LC-20Ai), αγωγιμομετρικό ανιχνευτή (CDD-10A) και φούρνο (CTO-40C). Τα εν λόγω μέρη τού συστήματος συνδέονται με H/Y μέσω της μονάδας «επικοινωνίας» (CBM-40) και είναι του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan). Η χρωματογραφική στήλη ανιόντων, που χρησιμοποιήθηκε είναι η Shodex IC SI-35 4D (15 cm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 3,5 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Showa Denko America (New York, USA). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LabSolutions, το οποίο είναι εγκατεστημένο στον Η/Υ της IC.
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (Ultra High Performance Liquid Chromatography) συζευγμένο με γραμμική (LTQ) και τροχιακή (Orbitrap) παγίδα ιόντων τού οίκου Thermo Fischer Scientific (Waltham, MA, USA). Η χρωματογραφική στήλη, που χρησιμοποιήθηκε είναι η Hypersil Gold C18 (10 cm μήκος × 2,1 mm εσωτερική διάμετρος, 1,9 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Thermo Fischer Scientific (Waltham, MA, USA). Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Xcalibur 2.1, το οποίο είναι εγκατεστημένο στον Η/Υ, που συνδέεται με το όλο σύστημα.
- Αυτόματος αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα TOC-L εφοδιασμένος με αυτόματο δειγματολήπτη 8 θέσεων OCT-L της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan).
- Τοξικόμετρο m500 Analyzer του οίκου Azur Environmental (Carlsbad, CA, USA).
- Φασματοφωτόμετρο V-630 του οίκου JASCO (Cremella, Italy)
- > Φορητό αγωγιμόμετρο LF 325 του οίκου WTW (Weilheim, Germany).
- Μετρητής τού βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) OxiTop OC 110 και θάλαμος επώασης TS 606-G/2-i των προς μέτρηση διαλυμάτων του οίκου WTW (Weilheim, Germany).
- Φωτόμετρο photo Flex για τη μέτρηση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και θερμοαντιδραστήρας CR 3200 των προς μέτρηση διαλυμάτων του οίκου WTW (Weilheim, Germany).

Όργανο μέτρησης της θολερότητας διαλυμάτων Pc Checkit του οίκου Lovibond (Dortmund, Germany).

6.3 Πειραματικές πορείες υδρολυτικής, φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα

6.3.1 Πειραματική πορεία υδρολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα

Η υδρολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης στο εργαστήριο έλαβε χώρα σε συνθήκες σκότους υπό συνεχή ανάδευση. Αρχικά, μετρήθηκε το pH τού υπερκάθαρου νερού από τη συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού τού οίκου Evoqua (Pittsburgh, PA, USA), που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί με πεχαμετρικό δείκτη (pH = 5) και στη συνέχεια, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα Παροξετίνης όγκου 200 mL και συγκέντρωσης 5 mg/L. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε σκουρόχρωμη φιάλη μαζί με μαγνητάκι ανάδευσης. Η φιάλη πωματίστηκε και καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο. Παράλληλα, η φιάλη τοποθετήθηκε πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα και ξεκίνησε η ανάδευση του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου για 15 λεπτά πριν πραγματοποιηθεί η πρώτη δειγματοληψία.

Οι δειγματοληψίες, που πραγματοποιήθηκαν στην εν λόγω πειραματική διαδικασία είναι στις 0, 1, 3, 5, 7, 24, 32, 48 και 72 ώρες. Συνεχίζοντας, λαμβανόταν δείγμα κάθε 24 ώρες μέχρι να συμπληρωθεί και η πεντηκοστή ημέρα τού πειράματος. Ο όγκος, που λαμβανόταν κάθε φορά ήταν 1 mL.

6.3.2 Πειραματική πορεία φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα

Η φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα έλαβε χώρα σε διαλύτη υπερκάθαρο νερό από τη συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού τού οίκου Evoqua (Pittsburgh, PA, USA) και υπό την ακτινοβόληση του προσομοιωτή ακτινοβολίας SUNTEST CPS+ (Atlas, Linsengericht, Germany) (**Εικόνα 6.1**). Ο συγκεκριμένος προσομοιωτής είναι εξοπλισμένος με λάμπα Ξένου (Xe) ισχύος 1.500 W και με υάλινο φίλτρο, που αποκόπτει μήκη κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας μικρότερα των 290 nm. Έτσι, η προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία, που εκπέμπεται έχει μήκος κύματος από 300 έως 800 nm.



Εικόνα 6.1: Ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας Suntest CPS+ (Atlas, Linsengericht, Germany)

Ο γυάλινος pyrex αντιδραστήρας Duran (9,7 cm εσωτερική διάμετρος, 12,8 cm εξωτερική διάμετρος, 9,5 cm ύψος δοχείου αντιδραστήρα και 17,8 cm ολικό ύψος) τοποθετείται στο κέντρο του θαλάμου ακτινοβόλησης, ο οποίος φέρει ειδικές ανακλαστικές επιφάνειες για την πλήρη ομογενοποίηση της εκπέμπουσας από την λάμπα Ξένου ακτινοβολίας προς την επιφάνεια του αντιδραστήρα (**Εικόνα 6.2**).



Εικόνα 6.2: Ο αντιδραστήρας Duran τοποθετημένος στο θάλαμο ακτινοβόλησης

Ο γυάλινος αντιδραστήρας τοποθετείται πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα τού οίκου Velp Scientifica (Usmate, Italy) και φέρονται σε αυτόν 200 mL υδατικού διαλύματος Παροξετίνης συγκέντρωσης 5 mg/L και επίσης, προστίθεται μαγνητάκι ανάδευσης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνεχή ανάδευση για την καλύτερη ομογενοποίηση του περιεχομένου, ενώ ταυτόχρονα ο αντιδραστήρας ψύχεται με τη συνεχή κυκλοφορία νερού βρύσης με αποτέλεσμα η θερμοκρασία τού περιεχόμενου διαλύματος να μην ξεπερνά τους 25 °C. Τα πειράματα της φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης έλαβαν χώρα ρυθμίζοντας την ένταση της ακτινοβολίας τής λάμπας στα 750 W/m² και αντίστοιχη δόση ακτινοβολίας = 225 kJ ανά 5 λεπτά.

Οι δειγματοληψίες, που πραγματοποιήθηκαν στην εν λόγω πειραματική διαδικασία είναι στις 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 21, 24, 27, 30 ώρες φωτοβόλησης. Σε κάθε χρονική περίοδο, ο όγκος δείγματος, που λήφθηκε με πλαστική σύριγγα των 5 mL είναι 8 mL (5 + 3 mL). Έπειτα, το κάθε κλάσμα αποθηκεύτηκε σε γυάλινο φιαλίδιο με βιδωτό πώμα και παρέμεινε σε συνθήκες σκότους στους 2 – 4 °C μέχρι την άμεση ανάλυσή του.

6.3.3 Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε στον ίδιο προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας [SUNTEST CPS+ (Atlas, Linsengericht, Germany)] με τον προαναφερόμενο γυάλινο pyrex αντιδραστήρα Duran.

Στον αντιδραστήρα φέρονται 200 mL υδατικού διαλύματος Παροξετίνης συγκέντρωσης 10 mg/L και προστίθεται μαγνητάκι ανάδευσης. Το υδατικό διάλυμα της Παροξετίνης παρασκευάστηκε με υπερκάθαρο νερό από τη συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού τού οίκου Evoqua (Pittsburgh, PA, USA). Στη συνέχεια, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη ώστε να δημιουργηθεί η συγκέντρωση των 200, 300 και 500 mg/L για τον καταλύτη TiO₂ και 100, 200 mg/L για τον καταλύτη g-C₃N₄. Κάθε συγκέντρωση καταλύτη αντιστοιχεί και σε ένα διαφορετικό πείραμα.

Μετά την προσθήκη τού καταλύτη στον αντιδραστήρα, αυτός παραμένει εντός του θαλάμου φωτοβόλησης με το περιεχόμενο διάλυμα να ψύχεται από τη συνεχή κυκλοφορία τού νερού βρύσης και να αναδεύεται συνεχώς πάνω στο μαγνητικό αναδευτήρα τού οίκου Velp Scientifica (Usmate, Italy) υπό συνθήκες σκότους για 30 λεπτά. Το στάδιο αυτό γίνεται για να επέλθει ισορροπία κατά τη φυσική προσρόφηση των μορίων τής Παροξετίνης στα σωματίδια του φωτοκαταλύτη.

Τα πειράματα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης έλαβαν χώρα ρυθμίζοντας την ένταση της ακτινοβολίας τής λάμπας στα 500 W/m² και αντίστοιχη δόση ακτινοβολίας = 150 kJ ανά 5 λεπτά.

Οι δειγματοληψίες, που πραγματοποιήθηκαν στην εν λόγω πειραματική διαδικασία είναι στα 0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 και 360 λεπτά φωτοβόλησης. Σε κάθε χρονική περίοδο, ο όγκος δείγματος, που λήφθηκε με πλαστική σύριγγα των 5 mL είναι 8 mL (5 + 3 mL). Στη συνέχεια, το κάθε δείγμα διηθήθηκε με φίλτρο PTFE για σύριγγα με μέγεθος πόρων 0,22 μm ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης και έπειτα αποθηκεύτηκε σε γυάλινο φιαλίδιο με βιδωτό πώμα και παρέμεινε σε συνθήκες σκότους στους 2 - 4 °C μέχρι την άμεση ανάλυσή του.

6.3.4 Προσδιορισμός τής συγκέντρωσης της Παροξετίνης με HPLC

Η συγκέντρωση της Παροξετίνης στα δείγματα, που λαμβάνονταν από τις διεργασίες αποδόμησής της σε εργαστηριακή κλίμακα (υδρόλυση, φωτόλυση, φωτοκατάλυση) προσδιορίστηκε με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC).

Στο σύστημα HPLC του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan) χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη Discovery C18 (15 cm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Supelco (Bellefonte, PA, USA) και η έγχυση του εκάστοτε δείγματος, όγκου 20 μL, έγινε με αυτόματο δειγματολήπτη (SIL-20A) της εταιρίας Shimadzu. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα διαλυτών νερού και ακετονιτριλίου σε αναλογία 70:30 από τους οποίους ο καθένας περιείχε 0,1% v/v μεθανικό οξύ. Η αναλογία αυτή κρατήθηκε σταθερή καθ΄ όλη τη διάρκεια της έκλουσης (ισοκρατική έκλουση), η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στο 1 mL/min και ο φούρνος τού συστήματος όπου βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη θερμοστατήθηκε στους 40 °C. Ο χρόνος κατακράτησης (R_t) της Παροξετίνης με τη μέθοδο αυτή είναι τα 6,30 min.

Η Παροξετίνη ανιχνεύθηκε μέσω του ανιχνευτή συστοιχίας διόδων σε μήκος κύματος λ = 294 nm, στο οποίο το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους τής ένωσης (Εικόνα 6.3) παρουσιάζει μέγιστο.



Εικόνα 6.3: Το φάσμα απορρόφησης της Παροξετίνης στο υπεριώδες (Germann et al., 2013)

Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό LabSolutions,που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το σύστημα της HPLC.

Ο προσδιορισμός τής συγκέντρωσης της Παροξετίνης σε κάθε δείγμα έγινε με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης. Αυτή προέκυψε από την παρασκευή, αρχικά, προτύπων διαλυμάτων Παροξετίνης συγκέντρωσης 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 5,0, 10,0 και 20,0 mg/L και στη συνέχεια την έγχυσή τους στο σύστημα της HPLC χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο ούτως ώστε να υπολογιστούν τα εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών. Η εν λόγω διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές και έτσι υπολογίστηκε η μέση τιμή τού εμβαδού, που αντιστοιχούσε στην κάθε πρότυπη συγκέντρωση για να κατασκευαστεί εν τέλει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς: Εμβαδόν = f(Συγκέντρωσης).

Πίνακας 6.1: i) Μήκος κύματος ανίχνευσης (λ), ii) Χρόνος κατακράτησης (R_t), Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης

Ένωση	λ (nm)	R _t (min)	Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	R ²
Παροξετίνη	294	6,30	y = 9971,8x - 1628,7	0,9998



Γράφημα 6.1: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης της Παροξετίνης



Εικόνα 6.4: Το σύστημα HPLC, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης της Παροξετίνης

6.3.5 Προσδιορισμός τού βαθμού ανοργανοποίησης της Παροξετίνης

Προκειμένου να παρατηρηθεί η ανοργανοποίηση της Παροξετίνης κατά τη διάρκεια των φωτολυτικών και φωτοκαταλυτικών διεργασιών σε εργαστηριακή κλίμακα μελετήθηκε: (i) ο ρυθμός παραγωγής των ελευθέρων ιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻, τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια των διεργασιών λόγω της ύπαρξης ατόμων F και N στο μόριο της Παροξετίνης και (ii) ο ρυθμός μείωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon – TOC) σε κάθε διαδικασία.

6.3.5.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻ με Ιοντική Χρωματογραφία

Η συγκέντρωση των ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻ στα δείγματα, που λαμβάνονταν από τις διεργασίες τής φωτόλυσης και φωτοκατάλυσης σε εργαστηριακή κλίμακα προσδιορίστηκε με την τεχνική της Ιοντικής Χρωματογραφίας(IC).

Στο σύστημα IC του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan) χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη ανιόντων Shodex IC SI-35 4D (15 cm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 3,5 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Showa Denko America (New York, USA) και η έγχυση του εκάστοτε δείγματος, όγκου 20 μL, έγινε με σύριγγα υψηλής ακρίβειας. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα Ανθρακικού Νατρίου συγκέντρωσης 3,6 mM . Η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στα 0,6 mL/min και ο φούρνος τού συστήματος όπου βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη θερμοστατήθηκε στους 40 °C. Η ανίχνευση των ανιόντων έγινε με τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή CDD-10A της εταιρείας Shimadzu. Ο χρόνος κατακράτησης (R_t) για τα ιόντα F⁻ είναι 4,34 min, για τα NO₂⁻ είναι 7,17 min και για τα NO₃⁻ είναι 10,64 min.

Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό LabSolutions,που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το σύστημα της IC.

Ο προσδιορισμός τής συγκέντρωσης των ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻ σε κάθε δείγμα έγινε με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης. Αυτή προέκυψε από την παρασκευή, αρχικά, προτύπων διαλυμάτων στα οποία εμπεριέχονταν τα εν λόγω ανιόντα σε συγκεντρώσεις: (i) για το F⁻: 0,005, 0,01, 0,1, 0,25 και 0,5 mg/L, (ii) για το NO₂⁻: 0,005, 0,01, 0,025, 0,02 , 0,05 και 0,1 mg/L και (iii) για το NO₃⁻: 0,02, 0,1, 0,5, 1,0 και 2,0 mg/L. Στη συνέχεια, έγινε έγχυση των διαλυμάτων στο σύστημα της IC ούτως ώστε να υπολογιστούν τα εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών. Η εν λόγω διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές και έτσι υπολογίστηκε η μέση τιμή τού εμβαδού, που αντιστοιχούσε στην κάθε πρότυπη συγκέντρωση για να κατασκευαστεί εν τέλει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς για το κάθε ανιόν: Εμβαδόν = f(Συγκέντρωσης).



Γράφημα 6.2: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης των F⁻



Γράφημα 6.3: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης των NO2⁻



Γράφημα 6.4: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης των NO₃-
Ανιόν	R _t (min)	Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	R ²
F⁻	4,34	y = 370414x - 1014,1	0,9993
NO ₂ -	7,17	y = 139577x – 97,711	0,9985
NO ₃ -	10,64	y = 147488x - 4993,8	0,9983

Πίνακας 6.2: i) Χρόνος κατακράτησης (R_t), ii)Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης, iii) Συντελεστής συσχέτισης (R²)



Εικόνα 6.5: Το σύστημα Ιοντικής Χρωματογραφίας, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻

6.3.5.2 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Ο προσδιορισμός τής συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δείγματα, που προέκυψαν από τις φωτολυτικές και φωτοκαταλυτικές διεργασίες σε εργαστηριακή, αλλά και πιλοτική κλίμακα πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο αναλυτή TOC-L. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) είναι μια έμμεση μέτρηση των οργανικών μορίων, που υπάρχουν στο νερό και μετρούνται ως άνθρακας.

Η αρχή μέτρησής του με το συγκεκριμένο αναλυτικό όργανο στηρίζεται στον προσδιορισμό τού ολικού ανθρακικού φορτίου τού δείγματος (Total Carbon – TC) σε πρώτο στάδιο. Αυτή γίνεται με την καταλυτική οξείδωση τους δείγματος στους 680°C

σε πλούσιο σε οξυγόνο περιβάλλον και σε σωλήνες, που έχουν πληρωθεί με καταλύτη πλατίνα. Έτσι, όλα τα οργανικά μόρια οξειδώνονται πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το οποίο διέρχεται έπειτα από έναν ανιχνευτή NDIR για να ποσοτικοποιηθεί και να εκφραστεί μέσω του λογισμικού TOC Control-L, που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ, ως συγκέντρωση ολικού άνθρακα (TC).

Σε δεύτερο στάδιο προσδιορίζεται ο ανόργανος άνθρακας (IC) του δείγματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οξειδώνονται τα ανθρακικά ιόντα, που περιέχονται στο δείγμα παρουσία υδροχλωρικού οξέος, προς CO_2 και στη συνέχεια αυτό ποσοτικοποιείται από τον ανιχνευτή NDIR. Το λογισμικό TOC Control-L μετατρέπει τη συγκέντρωση του CO_2 σε συγκέντρωση του ανόργανου άνθρακα (IC).

Καταληκτικά, η τιμή τού ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προκύπτει από την αφαίρεση της τιμής τού ανόργανου άνθρακα (IC) από τον ολικό άνθρακα (TC):

TOC = TC - IC

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό τού TOC και IC κατασκευάστηκαν καμπύλες αναφοράς από το ίδιο το όργανο με αυτοματοποιημένο τρόπο. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα όξινου φθαλικού καλίου ως πηγή οργανικού άνθρακα με συγκεντρώσεις TOC = 20 mg/L (για τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας) και TOC = 100 mg/L (για τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας) και διαλύματα όξινου ανθρακικού νατρίου ως πηγή ανόργανου άνθρακα με συγκεντρώσεις IC = 2 mg/L (για τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας) και IC = 50 mg/L (για τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας). Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν από το όργανο προκειμένου να πραγματοποιήσει αυτόματα αραιώσεις, να μετρηθούν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις TOC και IC και να κατασκευαστούν οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς.



Εικόνα 6.6: Αυτόματος αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα TOC-L του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan)

6.3.6 Εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) για τα πειράματα φωτοαποδόμησης εργαστηριακής κλίμακας

Τα δείγματα, που συλλέχθηκαν κατά τη διενέργεια των φωτολυτικών και φωτοκαταλυτικών πειραμάτων αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα εκχυλίστηκαν διά της στερεής φάσης προκειμένου να ανιχνευθούν και να ταυτοποιηθούν τα προϊόντα μετασχηματισμού της με τη μέθοδο UHPLC-LTQ/Orbitrap MS.

Η διαδικασία τής SPE σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιήθηκε με την αυτόματη συσκευή εκχύλισης στερεάς φάσης 4 θέσεων του οίκου LabTech (Bergamo, Italy) συνδεδεμένη με συμπιεστή αέρα του οίκου JUN-AIR (Norresundby, Denmark) και με εργαστηριακή συσκευή παραγωγής αερίου αζώτου Alliance ALIZE-6/0 του οίκου Innovative Gas System Company (Evry, France). Οι στήλες εκχύλισης στερεής φάσης, που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι μικροστήλες CHROMAtific HLB⁺ (60 mg / 3 mL) του οίκου Chromatific (Heidenrod, Germany). Όλα τα στάδια της SPE πραγματοποιήθηκαν από το όργανο με αυτόματο τρόπο αφού οριστούν από το λογισμικό LabTech, που βρίσκεται εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το όργανο. Το πρωτόκολλο, που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Αρχικά, έγινε ενεργοποίηση των μικροστηλών εκχύλισης με 5 mL μεθανόλης (LC-MS grade) του οίκου Fisher Scientific (Loughborough, UK) και 5 mL νερού (LC-MS grade) του ίδιου οίκου. Έπειτα, έγινε φόρτωση του δείγματος όγκου 2 mL. Μετά οι στήλες αφέθηκαν να ξηραθούν για 20 min υπό κενό. Ακολούθως έγινε η έκλουση των αναλυτών με 2 x 2,5 mL μεθανόλης (LC-MS grade), ρυθμό ροής που καθορίζεται από το όργανο και το έκλουσμα κάθε δείγματος συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα των 40 mL. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες μεταφέρθηκαν στη συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων του οίκου Techne (Staffordshire, United Kingdom) και το περιεχόμενό τους συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος αερίου αζώτου και την ήπια θέρμανση των δειγμάτων από τη συσκευή στους 40 °C. Τέλος, έγινε η επαναδιάλυση κάθε δείγματος με 500 μL μείγματος μεθανόλης:νερού σε αναλογία 2:98 ν/ν και την προσθήκη μεθανικού οξέος 0,1% ν/ν, αναλογία, η οποία είναι ίδια με την αρχική κινητή φάση στη μέθοδο UHPLC-LTQ/Orbitrap MS.



Εικόνα 6.7: Συσκευή εκχύλισης στερεής φάσης 4 θέσεων του οίκου LabTech (Bergamo, Italy)

6.3.7 Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού της Παροξετίνης στα δείγματα εργαστηριακής κλίμακας

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού τής Παροξετίνης πραγματοποιήθηκε από το σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης UHPLC Accela LC.

Η χρωματογραφική στήλη, που χρησιμοποιήθηκε είναι η Hypersil Gold (100 mm μήκος x 2,1 mm εσωτερική διάμετρος, 1,9 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Thermo Fisher Scientific (Bremen, Germany). Η έγχυση του εκάστοτε δείγματος, όγκου 10 μL, έγινε με θερμοστατούμενο, αυτόματο δειγματολήπτη. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα διαλυτών νερού (διαλύτης A) και μεθανόλης (διαλύτης B) από τους οποίους ο καθένας περιείχε 0,1% *ν/ν* μεθανικό οξύ. Η αναλογία τους ήταν μεταβαλλόμενη καθ΄ όλη τη διάρκεια της έκλουσης (βαθμωτή έκλουση) και φαίνεται στον παρακάτω **Πίνακα 6.3**. Η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στα 350 μL/min και ο φούρνος τού συστήματος όπου βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη θερμοστατήθηκε στους 35 °C. Περισσότερες πληροφορίες για τις παραμέτρους λειτουργίας τού συστήματος UHPLC–LTQ/ORBITRAP παρατίθενται στον **Πίνακα 6.4**.

Η λήψη των χρωματογραφημάτων, των φασμάτων μάζας και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Xcalibur 2.1, που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το όργανο.

Voávos (min)	Αναλογία διαλυτών (%)			
χρονός (min)	H ₂ O + 0,1% HCOOH	MeOH + 0,1% HCOOH		
0,0	98	2		
2,0	98	2		
5,0	70	30		
10,0	50	50		
15,0	2	98		
15,10	98	2		
20,0	98	2		

Πίνακας 6.3: Πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης στο σύστημα UHPLC-LTQ/ORBITRAP

Παράμετρος	Τιμή
Διακριτική ικανότητα (resolution)	60.000 FWHM
Εύρος μαζών στην πλήρη σάρωση (full scan)	50 – 800 Da
Σχετικό σφάλμα μάζας m/z (mass tolerance)	≤ 5 ppm
Ροή αερίου περιβάλλουσας ροής (sheath gas)	35 a.u.
Ροή αερίου αποδιαλύτωσης (auxiliary gas flow)	10 a.u.
Δυναμικό πηγής (spray voltage)	3,7 kV
Ενέργεια πρόσκρουσης (collision energy)	35 eV
Δυναμικό μεταλλικού τριχοειδούς (capillary voltage)	50 V
Θερμοκρασία μεταλλικού τριχοειδούς (capillary	220 °C
temperature)	520 °C
Δυναμικό δακτυλιοειδούς φακού (tube lens)	90 V

Πίνακας 6.4: Παράμετροι λειτουργίας τού συστήματος UHPLC-LTQ/ORBITRAP

6.4 Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε πιλοτική κλίμακα

6.4.1 Η εξέλιξη των φωτοκαταλυτικών, πιλοτικών αντιδραστήρων και η επικράτηση του CPC αντιδραστήρα

Οποιαδήποτε εφαρμογή φωτοκαταλυτικής διεργασίας απαιτεί ένα φωτοαντιδραστήρα, ο οποίος στην πραγματικότητα είναι μια συσκευή, που φέρνει σε επαφή τα φωτόνια από την πηγή ακτινοβολίας και τα χημικά αντιδραστήρια με τον φωτοκαταλύτη. Οι ηλιακοί φωτοαντιδραστήρες διαφέρουν σημαντικά από τους κλασικούς χημικούς αντιδραστήρες δεδομένου ότι η γεωμετρία τους είναι κρίσιμης σημασίας για τη διασφάλιση της αποτελεσματικής συλλογής του ηλιακού φωτός. Υπό αυτήν την έννοια, οι συμβατικές παράμετροι λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η ανάμιξη μπορεί να έχουν μικρότερη σημασία για τους σκοπούς της βέλτιστης λειτουργίας της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (Spasiano et al., 2015).

Στις αρχές της δεκαετίας του ενενήντα, ο παραβολικός αυλακωτός αντιδραστήρας [Parabolic Trough Reactor (PTR)] ήταν ο πρώτος αντιδραστήρας, που αξιοποίησε το ηλιακό φως και αναπτύχθηκε από την Plataforma Solar de Almeria (PSA) στην Ισπανία και το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (NREL) στην California Σχεδιάστηκε, λοιπόν, ένας αριθμός ηλιακών φωτοκαταλυτικών (HNA). αντιδραστήρων όπως ο Parabolic Trough Reactor (PTR), ο Thin Film Fixed Bed Reactor (TFFBR), o Compound Parabolic Collector (CPC) και o Double Skin Sheet Reactor (DSSR). Αυτοί οι ηλιακοί φωτοκαταλυτικοί αντιδραστήρες προέκυψαν μετά από κατάλληλη μηχανική διαμόρφωση των συλλεκτών ηλιακής ενέργειας, οι οποίοι είναι εναλλάκτες θερμότητας, που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε θερμότητα προς το περιεχόμενο ρευστό μέσο (συνήθως νερό). Ένας από τα κύριους «πυλώνες» των συστημάτων, που αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια είναι οι συλλέκτες τού ηλιακού φωτός. Το σημαντικότερο μειονέκτημα των ηλιακών φωτοαντιδραστήρων είναι η διακύμανση της έντασης του φωτός ανάλογα με την χρονική περίοδο και οι αργές κινητικές στη διαδικασία τη φωτοδιάσπασης. Έτσι, ο σχεδιασμός των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων εξελίχθηκε με συστήματα τεχνητού φωτισμού, όπου χρησιμοποιήθηκαν συμβατικοί λαμπτήρες (Sundar & Kanmani, 2020).

Ένα από τα κύρια προβλήματα στο αντικείμενο των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας για την κατασκευή φωτοαντιδραστήρων μεγάλης κλίμακας και απόδοσης. Επομένως, υπάρχουν ορισμένες σημαντικές παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την ανάπτυξη ενός φωτοαντιδραστήρα επεξεργασίας λυμάτων όπως η πηγή ακτινοβολίας, ο τρόπος λειτουργίας, η γεωμετρία, η διαμόρφωση, ο φωτοκαταλύτης, οι φάσεις που υπάρχουν στον αντιδραστήρα, η υδροδυναμική συμπεριφορά και οι συνθήκες λειτουργίας (Antonopoulou et al., 2021).

Με έναν ετερογενή καταλύτη, ένα σημαντικό πρόβλημα στο σχεδιασμό και την κλίμακα ενός ηλιακού φωτοαντιδραστήρα είναι η επίτευξη ομοιόμορφης κατανομής του ηλιακού φωτός μέσα στον αντιδραστήρα, λόγω της απορρόφησης, της ανάκλασης και της σκέδασης της ακτινοβολίας από τα σωματίδια του καταλύτη ή από το υλικό στο οποίο αυτός στηρίζεται. Η κακή κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας, που εισέρχεται στον αντιδραστήρα οδηγεί σε χαμηλότερες συνολικές αποδόσεις της φωτοχημικής διαδικασίας. Στην πραγματικότητα, εάν η ποσότητα του καταλύτη είναι πολύ υψηλή, η θολότητα, που προκύπτει αποτρέπει μεγάλο μέρος τού ηλιακού φωτός να διεισδύσει μέσα στον αντιδραστήρα.

Άλλος ένας σημαντικός παράγοντας, που σχετίζεται με το σχεδιασμό ενός ηλιακού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα είναι το μήκος τής οπτικής διαδρομής [optical–path length (OPL)] δεδομένου ότι πρέπει να υπάρχει ομοιομορφία τόσο στη ροή όσο και στην κατανομή των φωτονίων ανά πάσα στιγμή και παντού μέσα στον αντιδραστήρα. Όταν χρησιμοποιούνται εναιωρήματα ετερογενών φωτοκαταλυτών, πρέπει να διασφαλίζεται μία ροή, που να δημιουργεί στροβιλισμούς (τυρβώδης ροή) για την αποφυγή φαινομένων εναπόθεσης σωματιδίων στο υδραυλικό κύκλωμα. Ωστόσο, η τυρβώδης ροή προκαλεί απώλεια πίεσης, η οποία με τη σειρά της μπορεί να επηρεάσει την ανάπτυξη του μεγέθους του αντιδραστήρα ειδικά στην περίπτωση φωτοαντιδραστήρων με μεγάλο μήκος. Μία οπτική διαδρομή (OPL) κάτω των 20 – 23 mm δεν είναι εφικτή λόγω της απώλειας πίεσης, ενώ πάνω από 50 – 55 mm δεν είναι πρακτική καθώς τα τοιχώματα των γυάλινων pyrex σωλήνων πρέπει να έχουν αρκετά

Οι **Compound Parabolic Collectors (CPCs)** είναι μία ενδιαφέρουσα διασταύρωση μεταξύ των φωτοαντιδραστήρων Plug Trough Reactors (PTRs) και Non-Concentrating Collectors (NCCs) και αποτελούν μια καλή λύση για τις ηλιακές φωτοχημικές εφαρμογές. Είναι στατικοί αντιδραστήρες και αποτελούνται από έναν αριθμό σωλήνων pyrex (μέσα στους οποίους λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις), που συνδέονται σε σειρά και ακτινοβολούνται από το συλλεγόμενο ηλιακό φως, που εκπέμπεται από την παραβολική ανακλαστική επιφάνεια (Antonopoulou et al., 2021; Spasiano et al., 2015).

Ο αντιδραστήρας CPC, που χρησιμοποιείται σήμερα για νοσοκομειακά και αστικά λύματα, διαθέτει εξαιρετικά χαρακτηριστικά. Οι συλλέκτες του αποτελούνται από δύο μισούς κυλίνδρους παραβολικού προφίλ, που είναι ευθυγραμμισμένοι μεταξύ τους. Η παραβολική γεωμετρία των συλλεκτών «συλλέγει» τόσο το άμεσο όσο και το διάχυτο ηλιακό φως, αντανακλώντας και διανέμοντάς το στον pyrex σωλήνα – δέκτη (Εικόνα 6.8). Αυτό είναι και το βασικότερο πλεονέκτημα του CPC αντιδραστήρα. Η συνολική ποσότητα του ηλιακού φωτός, που συλλέγεται σε έναν αντιδραστήρα CPC είναι πολύ υψηλότερη από ότι σε έναν PTR, οπότε οι φωτοαντιδραστήρες μπορεί να είναι μικρότεροι και μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν σε συννεφιασμένες ημέρες όταν δεν υπάρχει πολύ άμεσο φυσικό φως. Επιπλέον, δεν απαιτούνται ανιχνευτές, που ακολουθούν την πορεία τού ήλιου (tracking systems), γεγονός που μειώνει σημαντικά την πολυπλοκότητα και το κόστος του συστήματος. Επιπλέον, η κβαντική απόδοση αυξάνει λόγω της μείωσης του ανασυνδυασμού ηλεκτρονίουοπής όταν η συγκέντρωση των φωτονίων είναι υψηλή. Το μόνο μειονέκτημα του αντιδραστήρα CPC είναι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στους pyrex σωλήνες, το οποίο είναι απαραίτητο για τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής καθώς το όλο σύστημα είναι κλειστό (Antonopoulou et al., 2021; Spasiano et al., 2015).



Εικόνα 6.8: Η συμπεριφορά τής ηλιακής ακτινοβολίας σε έναν αντιδραστήρα CPC (Spasiano et al., 2015)



Εικόνα 6.9: Απεικόνιση ενός CPC φωτοαντιδραστήρα (Spasiano et al., 2015)

6.4.2 Πειραματικό μέρος – Φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης σε CPC αντιδραστήρα

Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης της Παροξετίνης σε πιλοτική κλίμακα διενεργήθηκαν σε αντιδραστήρα CPC, ο οποίος έχει εγκατασταθεί στη Μ.Ε.Υ.Α. του Πανεπιστημιακού Νοσοκομείου των Ιωαννίνων (βορειοδυτική Ελλάδα) κατά τη διάρκεια ηλιόλουστων ημερών τη θερινή περίοδο του έτους 2021.

Το συγκεκριμένο νοσοκομείο είναι ένα ακαδημαϊκό ιατρικό κέντρο, που συνδέεται με την Ιατρική και τη Νοσηλευτική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Σχεδόν 45.000 άτομα νοσηλεύονται ετησίως στις κλινικές και σχεδόν 130.000 άτομα χρησιμοποιούν το τμήμα περιστατικών του νοσοκομείου κάθε χρόνο. Στο νοσοκομείο διατίθενται 800 κλίνες, ενώ το προσωπικό αποτελείται από 1.800 υπαλλήλους. Στη Μ.Ε.Υ.Α. τού νοσοκομείου πραγματοποιείται προεπεξεργασία των λυμάτων (απομάκρυνση στερεών αντικειμένων), υπάρχει δεξαμενή εξισορρόπησης (πρωτοβάθμια επεξεργασία) και έπειτα βιολογική δευτεροβάθμια επεξεργασία, η οποία ολοκληρώνεται με απολύμανση (προσθήκη διαλύματος NaClO 15% *ν/ν*). Ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (RRT) της Μ.Ε.Υ.Α. είναι 6 ώρες, ενώ ο χρόνος κατακράτησης των στερεών (SRT) ανέρχεται σε 1,5 ημέρα (Kosma et al., 2020).

Η πιλοτική μονάδα αποτελείται από συλλέκτες, που αποτελούνται από δύο ημίσειους κυλίνδρους παραβολικού προφίλ (είναι κατασκευασμένοι από αλουμίνιο και εκτίθενται στο ηλιακό φως), μια δεξαμενή εφοδιασμού εξοπλισμένη με φυσητήρα ατμοσφαιρικού αέρα και αναδευτήρα, μια αντλία ανακυκλοφορίας και μια δεξαμενή καθίζησης. Το όλο σύστημα συνδέεται με σωλήνες και λειτουργεί κατά παρτίδες (batch mode). Ο CPC αντιδραστήρας αποτελείται από 24 σωλήνες κατασκευασμένους από βοριοπυριτικό γυαλί (διαστάσεις: 55 mm διάμετρος x 1,5 m μήκος, πάχος τοιχώματος 1,8 mm) συνολικού όγκου 80 L και η ακτινοβολούμενη επιφάνειά του είναι 12 m².



Εικόνα 6.10: Η πιλοτική μονάδα φωτοαντιδραστήρα CPC στην έξοδο της Μ.Ε.Υ.Α. του Πανεπιστημιακού Νοσοκομείου Ιωαννίνων

Η πειραματική διαδικασία αρχίζει με τη γέμιση της δεξαμενής τροφοδοσίας με υγρά απόβλητα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας από τη M.E.Y.A. του Πανεπιστημιακού Νοσοκομείου Ιωαννίνων. Ο τελικός τους όγκος καθορίζεται κάθε φορά ανάλογα τις ανάγκες τού πειράματος. Η ομογενοποίηση των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται εντός της δεξαμενής με μηχανική ανάδευση και ροή ατμοσφαιρικού αέρα από το φυσητήρα (air blower), που βρίσκεται εντός της δεξαμενής. Κατά την ομογενοποίηση γίνεται εμβολιασμός των αποβλήτων με υδατικό διάλυμα του αντικαταθλιπτικού φαρμάκου Seroxat. Το διάλυμα παρασκευάστηκε στο εργαστήριο με σύνθλιψη του χαπιού σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια ποσοτική παραλαβή του με πλύσεις υπερκάθαρου νερού σε ογκομετρική φιάλη με την τελική συγκέντρωση να είναι 40 mg/L ως προς τη δραστική ουσία, που είναι η Παροξετίνη και την εφαρμογή υπερήχων για 25 λεπτά. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνεται κατάλληλος όγκος ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική συγκέντρωση της Παροξετίνης (20 μg/L) κατά τον εμβολιασμό στον όγκο των υγρών αποβλήτων. Αφού γίνει ο εμβολιασμός, συνεχίζεται η ομογενοποίηση για 15 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται ο καταλύτης (TiO₂ P-25 ή g-C₃N₄ από ουρία) και το σύστημα αφήνεται να ομογενοποιηθεί για άλλα 15 λεπτά στη δεξαμενή ανακυκλοφορίας. Έπειτα με τη βοήθεια αντλίας γεμίζεται με το εναιώρημα ο CPC αντιδραστήρας, ενώ είναι σκεπασμένος με σκουρόχρωμο πλαστικό, εύκαμπτο κάλυμμα ώστε να αποφευχθεί η όποια φωτοαντίδραση πριν την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας. Ο συνολικός χρόνος, που απαιτείται για την πλήρωση του αντιδραστήρα με το εναιώρημα και η ανακυκλοφορία του για μικρό χρονικό διάστημα ώστε να υπάρχει η βεβαιότητα ότι δεν υπάρχουν κενά αέρος στα σκούρα μέρη των σωληνώσεων είναι 1,5 – 2 ώρες.

Η πρώτη δειγματοληψία γίνεται με τον αντιδραστήρα σκεπασμένο για t = 0 min. Λαμβάνεται δείγμα όγκου V = 1 L σε φαρμακευτική φιάλη τύπου PVC. Ακολούθως αφαιρείται το κάλυμμα από τον αντιδραστήρα ώστε να λάβουν χώρα οι φωτοαντιδράσεις με τα επόμενα δείγματα να λαμβάνονται σε χρόνο 30, 60, 120, 180, 240 και 300 min. Στους αντίστοιχους χρόνους δειγματοληψίας μετρείται η ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας με το φορητό πολύμετρο CT 9890 του οίκου CT BRAND. Τα δείγματα μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου και διηθούνται διαμέσου μεμβρανών PVDF Durapore, διαμέτρου 47 mm και με διάμετρο πόρων 0,45 μm του οίκου Merck (Carrigtwohill, Ireland) σε γυάλινη συσκευή διήθησης του οίκου MilliporeSigma (Massachusetts, USA) και στη συνέχεια φυλάσσονται στους 4 °C μέχρι την ανάλυσή τους.

6.4.3 Προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων στα δείγματα των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας του κάθε δείγματος έγινε με απευθείας εμβάπτιση του ηλεκτροδίου ενός φορητού αγωγιμόμετρου LF 325 του οίκου WTW (Weilheim, Germany) σε θερμοκρασία δωματίου με την ένδειξη να είναι σε μονάδες μS/cm.

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) μετρήθηκε χρησιμοποιώντας τα τυποποιημένα COD Cell Tests: C3/25 (10 – 150 mg/L) και C4/25 (25 – 1500 mg/L) του οίκου WTW (Weilheim, Germany). Η διαδικασία ξεκινά με την τοποθέτηση 3 mL δείγματος στο δοκιμαστικό σωλήνα όπου περιέχεται το αντιδραστήριο και την έντονη ανακίνησή του. Έπειτα ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται στο θερμοαντιδραστήρα CR 3200 (WTW, Weilheim, Germany) για 2 ώρες στους 148 °C. Τέλος, λαμβάνεται η τιμή COD, φωτομετρικά, σε θερμοκρασία δωματίου με το φωτόμετρο photo Flex του οίκου WTW αφού πρώτα μετρηθεί με τον ίδιο τρόπο ένα τυφλό δείγμα (blank).

Η διαδικασία μέτρησης του βιοχημικώς απαιτούμενου οξυγόνου 5 ημερών (BOD₅) αρχίζει με την εισαγωγή όγκου δείγματος σε σκουρόχρωμη φιάλη και την κατάλληλη ποσότητα (σταγόνες) διαλύματος N- αλλυλθειουρίας περιεκτικότητας 5 g/L (μοντέλο: NTH 600) σύμφωνα με το ακολουθούμενο πρωτόκολλο. Στη συνέχεια, αφού προστεθεί στερεό υδροξείδιο του νατρίου σε επίθεμα αιωρούμενο πάνω από τον όγκο τού δείγματος, η φιάλη πωματίζεται με ειδική κεφαλή μέτρησης και τοποθετείται στο θερμοστατημένο στους 21,1 °C θάλαμο επώασης TS 606-G/2-i του οίκου WTW (Weilheim, Germany) για 5 ημέρες, υπό ανάδευση. Η μέτρηση λαμβάνεται με το φορητό μετρητή OxiTop OC 110 (WTW, Weilheim, Germany).

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε φαινόλες προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Folin-Ciocalteau. Η διαδικασία έχει ως εξής: 5 mL δείγματος αναμιγνύονται με 250 μL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteau και έπειτα από 2 min προστίθενται 750 μL διαλύματος Na₂CO₃. Μετά την παραμονή τού μείγματος στο σκοτάδι για 1 ώρα, μετρείται η απορρόφηση στα 750 nm με την χρήση ενός φασματοφωτομέτρου V-630 του οίκου JASCO (Cremella, Italy).

Με το ίδιο φασματοφωτόμετρο V-630 του οίκου JASCO μετρήθηκε η απευθείας απορρόφηση των δειγμάτων στα 254 nm, ώστε να προσδιοριστεί έμμεσα το περιεχόμενο σε αρωματικές ενώσεις.

6.4.4 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων Cl⁻, NO₃⁻ και SO₄²⁻ με Ιοντική Χρωματογραφία

Στα πειράματα, που διεξήχθησαν σε πιλοτική κλίμακα στον CPC φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα με υπόστρωμα υγρά απόβλητα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, ανιχνεύθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στα δείγματα τα ανιόντα Cl⁻, NO₃⁻ και SO₄²⁻ με την τεχνική της Ιοντικής Χρωματογραφίας (IC).

Στο σύστημα IC του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan) χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη ανιόντων Shim-pack IC-A3 (15 cm μήκος × 4,6 mm εσωτερική διάμετρος, 5 μm μέγεθος σωματιδίων) του οίκου Shimadzu (Kyoto, Japan) και η έγχυση του εκάστοτε δείγματος, όγκου 100 μL, έγινε με σύριγγα υψηλής ακρίβειας. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα, που περιείχε βορικό οξύ (50 mmol/L), πάρα-υδροξυβενζοϊκό οξύ (8 mmol/L) και Bis-Tris (3,2 mmol/L). Η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στο 1,1 mL/min και ο φούρνος τού συστήματος όπου βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη θερμοστατήθηκε στους 40 °C. Η ανίχνευση των ανιόντων έγινε με τον αγωγιμομετρικό ανιχνευτή CDD-6A της εταιρείας Shimadzu. Ο χρόνος κατακράτησης (R_t) για τα ιόντα Cl⁻ είναι 5,31 min, για τα NO₃⁻ είναι 10,03 min και για τα SO₄²⁻ είναι 16,46 min.

Να σημειωθεί πως το κάθε δείγμα πριν την ανάλυσή του αραιώνεται με υπερκάθαρο νερό κατά 10 φορές.

Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό LabSolutions, που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το σύστημα της IC.

Ο προσδιορισμός τής συγκέντρωσης των ανιόντων Cl⁻, NO₃⁻ και SO₄²⁻ σε κάθε δείγμα έγινε με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης. Αυτή προέκυψε από την παρασκευή, αρχικά, προτύπων διαλυμάτων στα οποία εμπεριέχονταν τα εν λόγω ανιόντα σε συγκεντρώσεις: (i) για το Cl⁻: 0,5, 1,25, 2,5, 5,0, 10,0, 15,0 και 20,0 mg/L, (ii) για το NO₃⁻: 0,75, 1,875, 3,75, 7,5, 15,0, 22,5 και 30,0 mg/L και (iii) για το SO₄²⁻: 1,0, 2,5, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0 και 40,0 mg/L. Στη συνέχεια, έγινε έγχυση των διαλυμάτων στο σύστημα της IC ούτως ώστε να υπολογιστούν τα εμβαδά των χρωματογραφικών κορυφών. Η εν λόγω διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές και έτσι υπολογίστηκε η μέση τιμή τού εμβαδού, που αντιστοιχούσε στην κάθε πρότυπη συγκέντρωση για να κατασκευαστεί εν τέλει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς για το κάθε ανιόν: Εμβαδόν = f(Συγκέντρωσης).

Πίνακας 6.5: i) Χρόνος κατακράτησης (R_t), ii)Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης, iii) Συντελεστής συσχέτισης (R²)

Ανιόν	R _t (min)	Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	R ²
Cl⁻	5,31	y = 111844x + 43558	0,9988
NO ₃ -	10,03	y = 56035x + 8262,1	0,9993
SO4 ²⁻	16,46	y = 76551x + 8352,1	0,9995



Γράφημα 6.5: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης των Cl-



Γράφημα 6.6: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης των NO3⁻



Γράφημα 6.7: Καμπύλη αναφοράς για τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης των SO₄²⁻



Εικόνα 6.11: Το σύστημα Ιοντικής Χρωματογραφίας, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των Cl⁻, NO₃⁻ και SO₄²⁻

6.4.5 Εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) για τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πιλοτικής κλίμακας

Τα δείγματα, που συλλέχθηκαν κατά τη διενέργεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων αποδόμησης της Παροξετίνης σε πιλοτική κλίμακα με τον CPC αντιδραστήρα στην έξοδο της Μ.Ε.Υ.Α. του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων, εκχυλίστηκαν διά της στερεής φάσης προκειμένου να αναλυθούν στη συνέχεια με τη μέθοδο UHPLC-LTQ/Orbitrap MS.

Πριν από τη διαδικασία της SPE τα δείγματα «υπόκεινται» σε μια διαδικασία προετοιμασίας, η οποία μπορεί να χωριστεί στα εξής στάδια: i) Διήθηση 100 mL δείγματος με μεμβράνες PVDF Durapore, διαμέτρου 47 mm και με διάμετρο πόρων 0,45 μm του οίκου Merck (Carrigtwohill, Ireland) σε γυάλινη συσκευή διήθησης υδατικών διαλυμάτων του οίκου MilliporeSigma (Massachusetts, USA), ii) Μέτρηση του pH με πεχαμετρικό δείκτη MQuant του οίκου Merck (Darmstadt, Germany) και ρύθμισή του στο 7, iii) Προσθήκη 2 mL υδατικού διαλύματος Na₂EDTA 5% w/v. Η προσθήκη EDTA σε υδατικά δείγματα πριν την ανάλυσή τους έχει να κάνει με το ότι συμπλοκοποιείται με μέταλλα ή ιόντα μετάλλων, που είναι διαλυτά στο νερό και έχουν την τάση να σχηματίζουν σύμπλοκα με τις φαρμακευτικές ενώσεις και ως εκ τούτου η απόδοση της εκχύλισης μικραίνει, iv) Εμβολιασμός (spiking) του δείγματος με 25 μL διαλύματος, που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο και είναι ένα μείγμα φαρμακευτικών ενώσεων συγκέντρωσης 50 μg/L για την καθεμία στο οποίο φυσικά εμπεριέχεται και η Παροξετίνη, v) Ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 10 min.

Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η διαδικασία της SPE με τη χρήση τής συσκευής εκχύλισης 12 θέσεων Visiprep DL του οίκου Supelco (Bellefonte, PA, USA) συνδεδεμένη με αντλία κενού τού οίκου Laboport (Oxfordshire, United Kingdom). Χρησιμοποιήθηκαν οι στήλες εκχύλισης στερεής φάσης OASIS (200 mg / 6mL) του οίκου Waters Corporation (Milford, MA, U.S.A.). Αρχικά, έγινε ενεργοποίηση των στηλών εκχύλισης με 5 mL μεθανόλης (LC-MS grade) του οίκου Fisher Scientific (Loughborough, UK) και 5 mL νερού (LC-MS grade) του ίδιου οίκου. Έπειτα, έγινε φόρτωση του δείγματος, όγκου 100 mL και έκπλυση της κάθε στήλης εκχύλισης με 5 mL νερού (LC-MS grade), ενώ μετά οι στήλες αφέθηκαν να ξηραθούν για 20 min υπό κενό. Ακολούθως έγινε η έκλουση των αναλυτών με 2 x 5 mL μεθανόλης (LC-MS grade), ρυθμό ροής 1 mL/min και το έκλουσμα κάθε δείγματος συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα των 10 mL, τα οποία συμπυκνώθηκαν μέχρι ξηρού σε συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων του οίκου Techne (Staffordshire, United Kingdom) με τη βοήθεια ήπιου ρεύματος αερίου αζώτου και την ήπια θέρμανση των δειγμάτων από τη συσκευή στους 40 °C. Τέλος, έγινε η επαναδιάλυση κάθε δείγματος με 500 μL μείγματος μεθανόλης:νερού σε αναλογία 20:80 ν/ν και την προσθήκη μεθανικού οξέος 0,1% ν/ν. Πριν ακολουθήσει η χρωματογραφική ανάλυση με τη μέθοδο UHPLC-LTQ/Orbitrap MS το κάθε δείγμα φιλτράρεται με φίλτρο διήθησης PTFE για σύριγγα, διαμέτρου 4 mm και με διάμετρο πόρων 0,22 μm και τοποθετείται σε φιαλίδιο (vial) όπου και πωματίζεται.



Εικόνα 6.12: Συσκευή εκχύλισης 12 θέσεων Visiprep DL του οίκου Supelco (Bellefonte, PA, USA) συνδεδεμένη με αντλία κενού τού οίκου Laboport (Oxfordshire, United Kingdom)



Εικόνα 6.13: Εργαστηριακή συσκευή παραγωγής αερίου αζώτου τού οίκου Peak Scientific (Inchinnan, United Kingdom) (αριστερά) και συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων του οίκου Techne (Staffordshire, United Kingdom) (δεξιά)

6.4.6 Ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της Παροξετίνης στα δείγματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησής της σε πιλοτική κλίμακα

Η ανίχνευση της Παροξετίνης πραγματοποιήθηκε από ένα σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης UHPLC Accela LC συνδεδεμένο με το υβριδικού τύπου φασματόμετρο μάζας LTQ-FT Orbitrap XL 2.5.5 SP1 εξοπλισμένο με πηγή ιονισμού ηλεκτροψεκασμού (ESI) του οίκου Thermo Fisher Scientific (GmbH, Bremen, Germany). Η χρωματογραφική στήλη, που χρησιμοποιήθηκε είναι η Hypersil Gold (100 mm μήκος x 2,1 mm εσωτερική διάμετρος, 1,9 μm μέγεθος σωματιδίων) του προαναφερόμενου οίκου. Η έγχυση του εκάστοτε δείγματος, όγκου 5 μL, έγινε με θερμοστατούμενο, αυτόματο δειγματολήπτη. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα διαλυτών νερού (διαλύτης Α) και μεθανόλης (διαλύτης Β) από τους οποίους ο καθένας περιείχε 0,1% *ν/ν* μεθανικό οξύ. Η αναλογία τους ήταν μεταβαλλόμενη καθ΄ όλη τη διάρκεια της έκλουσης (βαθμωτή έκλουση) και φαίνεται στον παρακάτω **Πίνακα 6.6**. Η ροή της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στα 250 μL/min και ο φούρνος τού συστήματος όπου βρίσκεται η χρωματογραφική στήλη θερμοστατήθηκε στους 35 °C. Περισσότερες πληροφορίες για τις παραμέτρους λειτουργίας τού συστήματος UHPLC–LTQ/ORBITRAP παρατίθενται στον **Πίνακα 6.7**.

Η ποσοτικοποίηση της φαρμακευτικής ουσίας έλαβε χώρα μέσω κατασκευής προτύπων καμπυλών με εμβολιασμό μικρής ποσότητας υποστρώματος με κατάλληλη ποσότητα εσωτερικού προτύπου και την τελική δημιουργία συγκεντρώσεων της Παροξετίνης τα 2,5,50,10,25,50,100,250 και 500 μg/L.

Η λήψη των χρωματογραφημάτων, των φασμάτων μάζας και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Xcalibur 2.1, που είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το όργανο.

Vaávas (min)	Αναλογία διαλυτών (%)			
χρονός (min)	H ₂ O + 0,1% HCOOH	MeOH + 0,1% HCOOH		
0,0	95	5		
1,0	95	5		
2,0	30	70		
5,0	0	100		
7,0	0	100		
7,10	95	5		
10,0	95	5		

Πίνακας 6.6: Πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης στο σύστημα UHPLC-LTQ/ORBITRAP

Πίνακας 6.7: Παράμετροι λειτουργίας τού συστήματος UHPLC-LTQ/ORBITRAP

Παράμετρος	Τιμή
Διακριτική ικανότητα (resolution)	60.000 FWHM
Εύρος μαζών στην πλήρη σάρωση (full scan)	50 – 800 Da
Σχετικό σφάλμα μάζας m/z (mass tolerance)	≤ 5 ppm
Ροή αερίου περιβάλλουσας ροής (sheath gas)	35 a.u.
Ροή αερίου αποδιαλύτωσης (auxiliary gas flow)	10 a.u.
Δυναμικό πηγής (spray voltage)	3,7 kV
Ενέργεια πρόσκρουσης (collision energy)	35 eV
Δυναμικό μεταλλικού τριχοειδούς (capillary voltage)	50 V
Θερμοκρασία μεταλλικού τριχοειδούς (capillary	220.00
temperature)	320 °C
Δυναμικό δακτυλιοειδούς φακού (tube lens)	90 V

6.4.7 Προσδιορισμός τής μεταβολής τής τοξικότητας με την τεχνική Microtox

Η τοξικότητα των δειγμάτων, που συλλέχθηκαν από τις διεργασίες φωτοαποδόμησης μελετήθηκε με το τοξικόμετρο m500 Analyzer του οίκου Azur Environmental (Carlsbad, CA, USA). Η αρχή αυτής της τεχνικής βασίζεται σε μια δοκιμασία αναστολής βιοφωταύγειας χρησιμοποιώντας το θαλάσσιο βακτήριο Vibrio fischeri, το οποίο φωταυγάζει στο φυσικό του περιβάλλον. Όταν ο εν λόγω μικροοργανισμός έρθει σε επαφή με τοξική ένωση, παρακολουθείται μείωση της μετρούμενης βιοφωταύγειας ως αποτέλεσμα της θανάτωσης ποσοστού τού μικροβιακού πληθυσμού. Όσο μεγαλύτερη η τοξικότητα του μετρούμενου δείγματος, τόσο ελαττώνεται και η μετρούμενη ένταση της βιοφωταύγειας.

Τα βακτήρια συντηρούνται σε κατάψυξη (-20 °C) εντός φιαλιδίου και για την ενεργοποίησή τους προστέθηκε 1 mL διαλύματος ανασύστασης (Modern Water New Castle, DE, USA). Για τη διεξαγωγή τής δοκιμής, το κάθε δείγμα αραιώθηκε διαδοχικά κατά πέντε φορές με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 2% *w/v* και η φωταύγεια καταγράφηκε μετά από 5 και 15 λεπτά. Η αναστολή της βιοφωταύγειας σε σύγκριση με ένα τυφλό δείγμα, που δεν περιέχει τοξικές ενώσεις, «δίνει» το ποσοστό αναστολής, το οποίο υπολογίστηκε σύμφωνα με το πρωτόκολλο 89,1% Basic Test χρησιμοποιώντας το λογισμικό MicrotoxOmni, το οποίο είναι εγκατεστημένο σε Η/Υ συνδεδεμένο με το όργανο.



Εικόνα 6.14: Το όργανο m500 Analyzer του οίκου Azur Environmental (Carlsbad, CA, USA), που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της τοξικότητας

7. Αποτελέσματα – Συζήτηση

7.1 Μελέτη τής υδρολυτικής, φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε εργαστηριακή κλίμακα

Η μελέτη τής υδρολυτικής, φωτολυτικής και φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε σε υδατικά διαλύματα. Στις περιπτώσεις τής υδρόλυσης και της φωτόλυσης, η φαρμακευτική ένωση περιεχόταν σε συγκέντρωση 5 mg/L, ενώ στα φωτοκαταλυτικά πειράματα η συγκέντρωσή της ήταν τα 10 mg/L. Στην περίπτωση της υδρολυτικής και φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης προτιμήθηκε η συγκέντρωση των 5 mg/L λόγω της αργής κινητικής μείωσης της συγκέντρωσης, που έχει παρουσιαστεί από τους Kwon & Armbrust, 2004 και με στόχο την πλήρη αποδόμηση του φαρμάκου. Αντίθετα, με την προσθήκη των καταλυτών TiO₂ P-25 (σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L) και g-C₃N₄ (σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L) επιλέχθηκε η αρχική συγκέντρωση της φαρμακευτικής ένωσης τος την αρατηρήθηκαν να είναι πολύ γρηγορότερες σε σχέση με τη φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης.

Επιπρόσθετα, πρέπει να αναφερθεί ότι οι συγκεντρώσεις τής Παροξετίνης, που επιλέχθηκαν για τα πειράματα εντός του εργαστηρίου είναι αρκετά μεγαλύτερες συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις, που ανιχνεύεται η Παροξετίνη στα υγρά απόβλητα των Μ.Ε.Υ.Α.. Η εν λόγω τακτική ακολουθήθηκε ώστε να είναι δυνατή η καλύτερη ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού, που προκύπτουν από την εκάστοτε διαδικασία αποδόμησης.

Οι τεχνικές, που εφαρμόστηκαν για την αποδόμηση της Παροξετίνης ακολουθούν κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με εξίσωση την $C_t = C_0 e^{-kt}$. Ως C_t αναφέρεται η συγκέντρωση της Παροξετίνης σε χρόνο t, ως C_0 αναφέρεται η αρχική συγκέντρωση της Παροξετίνης και ως k η σταθερά ταχύτητας.

7.1.1 Μελέτη τής υδρολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης

Μελετώντας την υδρολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (5 mg/L) υπό συνθήκες σκότους σε υπερκάθαρο νερό (pH = 5), παρατηρείται πως η αρχική συγκέντρωση της φαρμακευτικής ένωσης παραμένει πρακτικά αμετάβλητη (**Γράφημα 7.1**) μετά από διάστημα 50 ημερών.



Γράφημα 7.1: Συγκέντρωση της Παροξετίνης μετά από προσπάθεια υδρόλυσης 50 ημερών

Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό πως η Παροξετίνη δε δύναται να διασπαστεί υδρολυτικά σε καθαρά υδατικά διαλύματα. Επομένως, για την απομάκρυνσή της από υδατικά μέσα πρέπει να εφαρμοστούν άλλες τεχνικές, αλλά ταυτόχρονα στα φωτολυτικά και φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης, που διεξήχθησαν, δεν υπήρχε η υποψία μεταβολής της συγκέντρωσης του φαρμάκου από υδρολυτικές διεργασίες.

7.1.2 Μελέτη τής φωτολυτικής αποδόμησης και του βαθμού ανοργανοποίησης της Παροξετίνης

Μελετώντας τη φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (5 mg/L) με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία έντασης 750 W/m², παρατηρείται πως η χημική ένωση δύναται να αποδομηθεί πλήρως μετά από 27 ώρες φωτοβόλησης. Στον παρακάτω Πίνακα 7.1 παρατίθενται τα δεδομένα, που αφορούν την ψευδο-πρώτης τάξης κινητική μείωσης της Παροξετίνης και τον χρόνο ημίσειας ζωής της, που υπολογίστηκε από την εξίσωση $C_t = C_0 e^{-kt}$.

Πίνακας 7.1: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R ²) και χρόνο	οç
ημίσειας ζωής (t _{1/2}) της Παροξετίνης μετά από φωτολυτική επεξεργασία σε εργαστηριακή κλίμακα	

//) | C

Παροξετίνη (5 mg/L)					
k (h ⁻¹) R ² t _{1/2} (h)					
0,055	0,9906	12,60			



Γράφημα 7.2: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (5 mg/L) υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία έντασης 750 W/m²

Εκτός της φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης, μελετήθηκε και ο βαθμός ανοργανοποίησης της ένωσης κατά τη διάρκεια της διεργασίας με τον προσδιορισμό τής συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και των ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻. Το TOC δεν εμφάνισε ιδιαίτερες μεταβολές στη συγκέντρωσή του.

Στο **Γράφημα 7.3** παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης των ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻.



Γράφημα 7.3: Κινητικές εξέλιξης των παραγόμενων ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻ κατά τη φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης

Στο μόριο της Παροξετίνης εμπεριέχονται ένα άτομο αζώτου, το οποίο εντοπίζεται στο δακτύλιο πιπεριδίνης τού μορίου και ένα άτομο φθορίου, το οποίο βρίσκεται συνδεδεμένο στο βενζολικό δακτύλιο του μορίου. Συνεπώς, ο βαθμός ανοργανοποίησης της Παροξετίνης μπορεί να μελετηθεί προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση των προαναφερθέντων ανιόντων, που προκύπτουν κατά την αποδόμηση της Παροξετίνης (Gornik et al., 2021; Lu et al., 2023).

Προκειμένου να αντιστοιχηθεί η συγκέντρωση των φωτολυτικά παραγόμενων αζωτούχων ανιόντων και των φθορο-ανιόντων με το στοιχειομετρικά διαθέσιμο άζωτο και φθόριο αντίστοιχα, υπολογίστηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις των F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻ που μπορούν να προκύψουν θεωρητικά από την πλήρη οξείδωση του 1 mg Παροξετίνης, που περιέχεται μέσα στον αντιδραστήρα. Ακολουθούν οι αντιδράσεις οξείδωσης:

$2 C_{19}H_{20}O_3NF + 47 O_2 \longrightarrow 38 CO_2 + 20 H_2O + 2 NO_2 + 2 F$	(Εξίσωση 7.1)
2 C ₁₉ H ₂₀ O ₃ NF + 48 O ₂ → 38 CO ₂ + 20 H ₂ O + 2 NO ₃ + 2 F	(Εξίσωση 7.2)

Βάσει των παραπάνω αντιδράσεων και στοιχειομετρικών υπολογισμών, που έγιναν, η μέγιστη συγκέντρωση των F^- που μπορεί να προκύψει από την οξειδωτική αποδόμηση της Παροξετίνης, συγκέντρωσης 5 mg/L, είναι 0,288 mg/L. Ακολούθως για τα NO₂⁻ είναι 0,698 mg/L και για τα NO₃⁻ είναι 0,941 mg/L.

Αρχικά, παρατηρείται από την κινητική εξέλιξης των F⁻πως η παραγωγή τους είναι συνεχώς αυξανόμενη, γεγονός που υποδεικνύει την αποκόλλησή τους από το μόριο της Παροξετίνης και την απελευθέρωσή τους στο διάλυμα. Στις πρώτες 6 ώρες φωτοβόλησης η συγκέντρωσή τους αντιστοιχεί στο 11% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου, ενώ από εκεί και μέχρι τη χρονική στιγμή των 18 ωρών φωτοβόλησης ο ρυθμός παραγωγής μειώνεται με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των F⁻ να αντιστοιχεί στο 14% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου, δηλαδή αυξήθηκε η συγκέντρωση κατά 3% σε διάστημα 12 ωρών φωτοβόλησης. Ωστόσο, από εκείνη τη χρονική στιγμή και μέχρι το πέρας της φωτολυτικής διεργασίας (30 ώρες φωτοβόλησης), η παραγωγή των φθορο-ιόντων αυξάνεται με ταχύ ρυθμό έτσι ώστε στο τέλος τής διεργασίας η συγκέντρωση να αντιστοιχεί στο 44% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου. Η συνθήκη αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την υποκατάσταση του φθορίου στο βενζολικό δακτύλιο ή την απόσχισή του από αυτόν και την κατ' επέκταση δημιουργία νέων προϊόντων μετασχηματισμού.

Όσον αφορά την κινητική εξέλιξης των NO₂⁻, παρατηρείται μία απότομη αύξηση από την πρώτη κιόλας ώρα φωτοβόλησης με τη συγκέντρωσή τους να αντιστοιχεί στο 12% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου, με το ποσοστό αυτό να αυξάνει σταδιακά μέχρι την ογδόη ώρα φωτοβόλησης όπου και γίνεται 19%. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση των NO₂⁻ φθίνει ελάχιστα στις επόμενες 4 ώρες φωτοβόλησης (12 ώρες φωτοβόλησης) μέχρι να μηδενιστεί μετά από 14 ώρες φωτοβόλησης και να παραμείνει μηδενική μέχρι το τέλος της φωτοβόλησης.

Σε αντίθεση με τα NO₂⁻, τα NO₃⁻ παρατηρούνται μετά από 1 ώρα φωτοβόλησης με τη συγκέντρωσή τους να είναι χαμηλότερη από αυτή των NO₂⁻ και να αντιστοιχεί στο 6% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου. Με την πάροδο των ωρών φωτοβόλησης και με αργό ρυθμό παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωσή τους ώστε αυτή να αντιστοιχεί στο 12% περίπου του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου μετά από 30 ώρες φωτοβόλησης. Η παραγωγή των NO₃⁻ οφείλεται, στη συγκεκριμένη περίπτωση, είτε στην απευθείας διάνοιξη του πιπεριδινικού δακτυλίου, απόσχιση του ατόμου αζώτου και την απευθείας οξείδωσή του, είτε στην αντίδραση των νιτρικών ανιόντων με τις ρίζες υδροξυλίου, που βρίσκονται εντός του διαλύματος σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.

 $NO_2^- + 2 \cdot OH \longrightarrow NO_3^- + H_2O$

(Εξίσωση 7.3)

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί πως μετά την λήξη της φωτολυτικής διεργασίας παραμένουν στο διάλυμα προϊόντα μετασχηματισμού, που περιέχουν στο μόριό τους άζωτο και φθόριο (σε μικρότερο ποσοστό) και τα οποία απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία για να αποδομηθούν. Έτσι, μπορεί να εξηγηθεί και το χαμηλό ποσοστό απελευθέρωσης του αζώτου στο διάλυμα ως NO₃⁻.

7.1.3 Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων τής φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού κατά τη διάρκεια της φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης πραγματοποιήθηκε με την αναλυτική τεχνική τής υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης, συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP MS). Ταυτοποιήθηκαν πέντε προϊόντα μετασχηματισμού (TPs) τής Παροξετίνης. Στην Εικόνα 7.1 και την Εικόνα 7.2 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα και τα φάσματα μάζας της Παροξετίνης και των TPs, ενώ στον Πίνακα 7.2 παρατίθενται τα δεδομένα από την επεξεργασία των φασμάτων μάζας.



Εικόνα 7.1: Τα χρωματογραφήματα ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)



Εικόνα 7.2: Τα φάσματα μάζας τής Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)

Πίνακας 7.2: Συγκεντρωτικά δεδομένα από την ανάλυση των φασμάτων μάζας τής Παροξετίνης και των TPs [Χρόνοι κατακράτησης (R_t), ψευδομοριακά ιόντα [M+H]⁺, μοριακοί τύποι, σχετικά σφάλματα μάζας Δ (ppm), ισοδύναμα αρωματικού διπλού δεσμού στο δακτύλιο (RDB) και ιόντα θραυσματοποίησης MS²]

Χημική ένωση	R _t (min)	[M+H]⁺	Μοριακός τύπος	Δ (ppm)	RDB	MS² [M+H]⁺	Μοριακός τύπος	Δ (ppm)	RDB
Παροξετίνη	11,55	330,1493	$C_{19}H_{21}O_3NF$	-2,993	9,5	313,1228	$C_{19}H_{18}O_3F$	-2,073	10,5
						192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,416	5,5
						178,1022	$C_{11}H_{13}NF$	-2,550	5 <i>,</i> 5
						163,0914	$C_{11}H_{12}F$	-2,300	5 <i>,</i> 5
						151,0386	$C_8H_7O_3$	-2,189	5 <i>,</i> 5
						123,0599	C ₈ H ₈ F	-4,917	4,5
						109,0443	C ₇ H ₆ F	-4,631	4,5
TP – 208	1,67	208,1329	$C_{12}H_{18}O_2N$	-1,515	4,5	190,1222	$C_{12}H_{16}ON$	-2,370	5 <i>,</i> 5
						161,0958	$C_{11}H_{13}O$	-1,872	5 <i>,</i> 5
						147,0799	$C_{10}H_{11}O$	-3,478	5 <i>,</i> 5
						121,0641	C ₈ H ₉ O	-5,712	4,5
						107,0482	C ₇ H ₇ O	-9,075	4,5
TP – 210	5,66	210,1286	$C_{12}H_{17}ONF$	-0,994	4,5	192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,469	5 <i>,</i> 5
						163,0912	$C_{11}H_{12}F$	-3,220	5 <i>,</i> 5
						135,0595	C ₉ H ₈ F	-6,923	5 <i>,</i> 5
						123,0599	C ₈ H ₈ F	-4,673	4,5
						109,0444	C ₇ H ₆ F	-3,897	4,5
TP – 226	4,77	226,1233	$C_{12}H_{17}O_2NF$	-2,979	4,5	208,1129	$C_{12}H_{15}ONF$	-1,292	5 <i>,</i> 5
						191,0862	$C_{12}H_{12}OF$	-2,301	6,5
						179,0862	$C_{11}H_{12}OF$	-2,791	5 <i>,</i> 5
						177,0706	$C_{11}H_{10}OF$	-2,370	6,5
						166,0661	C ₉ H ₉ ONF	-0,895	5 <i>,</i> 5
						165,0707	$C_{10}H_{10}OF$	-2,240	5 <i>,</i> 5
						163,0552	$C_{10}H_8OF$	-0,918	6,5
						139,0549	C ₈ H ₈ OF	-3,377	4,5
						125,0393	C ₇ H ₆ OF	-3,675	4,5
TP – 296	6,69	296,1284	$C_{15}H_{19}O_4NF$	-2,542	6,5	278,1181	$C_{15}H_{17}O_3NF$	-2,258	7 <i>,</i> 5
						210,1287	$C_{12}H_{17}ONF$	-0,899	4,5
						192,1180	$C_{12}H_{15}NF$	-1,740	5 <i>,</i> 5
						190,1019	$C_{12}H_{13}NF$	-3,809	6,5
						163,0911	$C_{11}H_{12}F$	-3,833	5 <i>,</i> 5
						123,0600	C ₈ H ₈ F	-4,023	4,5
TP – 328	7,45	328,1536	$C_{19}H_{22}O_4N$	-3,456	9,5	311,1272	$C_{19}H_{19}O_4$	-1,786	10,5
						298,1424	$C_{18}H_{20}O_3N$	-4,729	9,5
						281,1167	$C_{18}H_{17}O_3$	-1,853	10,5
						234,1120	$C_{13}H_{16}O_3N$	-1,794	6,5
						217,0854	$C_{13}H_{13}O_3$	-2,537	7,5
						206,1169	$C_{12}H_{16}O_2N$	-3,034	5 <i>,</i> 5
						190,1222	$C_{12}H_{16}ON$	-2,370	5 <i>,</i> 5
						173,0957	$C_{12}H_{13}O$	-2,147	6,5
						151.0386	C ₈ H ₇ O ₃	-2.321	5.5

Από τα πέντε προϊόντα μετασχηματισμού, που ανιχνεύθηκαν το πιο διακριτό στον εντοπισμό του, αλλά και το μεγαλύτερο σε αφθονία είναι το TP – 210. Εκλούεται σε χρόνο 5,66 min και προκύπτει με την απώλεια του μοτίβου κατεχόλης από το μόριο της Παροξετίνης διαφέροντας από αυτή κατά 120,0207 Da. Η δομή του ταυτοποιήθηκε μέσω των θραυσμάτων με m/z= 192,1178, m/z= 163,0912, m/z=

123,0599, m/z= 109,0444 τα οποία είναι χαρακτηριστικά και συναντώνται στο μόριο της μητρικής ένωσης. Επίσης, το συγκεκριμένο προϊόν μετασχηματισμού έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Kwon & Armbrust, 2004 και Gornik et al., 2021. Έτσι, ταυτοποιήθηκε το μόριο 4-(4-φθορο-φαίνυλο-)-3-πιπεριδινο-μεθανόλη.

Επόμενο προϊόν μετασχηματισμού, που ταυτοποιήθηκε η δομή του είναι το TP – 208, το οποίο διαφέρει από το TP – 210 κατά 1,9957 Da και έχει μοριακό τύπο C₁₂H₁₈O₂N. Σε σύγκριση με το μοριακό τύπο τού TP – 210 έχει γίνει υποκατάσταση του ατόμου φθορίου τού βενζολικού δακτυλίου από μία υδροξυλική ομάδα όπως μαρτυρείται κυρίως από τα θραύσματα με m/z= 121,0641 και m/z= 107,0482, τα οποία και αυτά διαφέρουν περίπου κατά 2 Da από τα αντίστοιχα θραύσματα του TP – 210 (m/z= 123,0599 και m/z= 109,0444) και τους μοριακούς τους τύπους. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται πως η υδροξυλική ομάδα, που έχει προστεθεί στο μόριο εντοπίζεται στο βενζολικό δακτύλιο.

Το TP – 226 εκλούεται στα 4,77 min με μοριακό τύπο τον $C_{12}H_{17}O_2NF$, ο οποίος συγκριτικά με το μοριακό τύπο τού TP – 210 διαφέρει κατά ένα περισσότερο οξυγόνο, όπερ και η διαφορά των 15,9947 Da μεταξύ των δύο πρωτονιωμένων μορίων. Η προστιθέμενη υδροξυλική ομάδα εντοπίζεται στο βενζολικό δακτύλιο λόγω της ύπαρξης των θραυσμάτων με m/z= 139,0549 και m//z= 125,0393 και μοριακούς τύπους C₈H₈OF και C₇H₆OF, αντίστοιχα. Τα ίδια θραύσματα, χωρίς την προσθήκη οξυγόνου απαντώνται και στη μητρική ένωση όπως φαίνεται και στον **Πίνακα 7.2** με m/z= 123,0599 και m/z= 109,0443 και μοριακούς τύπους C₈H₈F και C₇H₆F, αντίστοιχα.

Στο προϊόν μετασχηματισμού TP – 296, που εκλούεται στα 6,69 min αντιστοιχήθηκε ο μοριακός τύπος C₁₅H₁₉O₄NF. Τα χαρακτηριστικά θραύσματα για το μόριο της Παροξετίνης με m/z= 192,1180, m/z= 163,0911 και m/z= 123,0600 παρουσιάζονται και στο εν λόγω προϊόν μετασχηματισμού, ενώ για το θραύσμα με m/z= 210,1287 προτείνεται ο μοριακός τύπος τού TP – 210. Για το θραύσμα με m/z= 278,1181 προτείνεται ο μοριακός τύπος C₁₅H₁₇O₃NF, αλλά παρά τις αρκετές πληροφορίες, που αντλήθηκαν από το φάσμα MS/MS δεν είναι δυνατή και ασφαλής η πρόταση του χημικού τύπου τού TP – 296 με μοριακό τύπο C₁₅H₁₉O₄NF. Μάλιστα η παρούσα διαπίστευση έρχεται σε αντίθεση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία (Gornik et al., 2021), η οποία προτείνει ως μοριακό τύπο τού TP – 296 τον C₁₉H₁₉ONF με τα περισσότερα από τα θραύσματα, που παρουσιάζονται να είναι παρόμοια με τα προαναφερθέντα.

Το τελευταίο προϊόν μετασχηματισμού, που ανιχνεύθηκε είναι το TP – 328 με m/z= 328,1536. Το συγκεκριμένο προϊόν μετασχηματισμού φαίνεται να προήλθε από την υποκατάσταση του φθορίου στο μόριο της Παροξετίνης από μία υδροξυλική ομάδα όπως συνέβη και στην περίπτωση δημιουργίας τού TP – 208 από το TP – 210. Η ταυτοποίηση του μοριακού ιόντος C₁₉H₂₂O₄N πραγματοποιείται με τα θραύσματα στο φάσμα MS/MS όπου όπως φαίνεται στον **Πίνακα 7.2** και τους μοριακούς τους τύπους απουσιάζει από όλα το άτομο φθορίου. Μάλιστα το ιόν θραυσματοποίησης με m/z= 190,1222 και μοριακό τύπο C₁₂H₁₆ON είναι ίδιο με εκείνο, που αναφέρθηκε στο TP – 208. Επομένως, η υδροξυλική ομάδα εντοπίζεται είτε στον πιπεριδινικό είτε στο βενζολικό δακτύλιο, που υπήρχε το άτομο φθορίου. Επιπλέον, ανιχνεύεται το θραύσμα με m/z= 151,0386 και μοριακό τύπο C₈H₇O₃, το οποίο λογίζεται ως η δομή κατεχόλης που υπάρχει και στο μόριο της Παροξετίνης, προέρχεται από τη σχάση τού αιθερικού δεσμού και στο οποίο εντοπίζονται τα υπόλοιπα τρία άτομα οξυγόνου από τα τέσσερα που έχει το προϊόν μετασχηματισμού. Εν τέλει, το γεγονός πως έχει συμβεί υποκατάσταση του φθορίου στο βενζολικό δακτύλιο επιβεβαιώνεται από τα θραύσματα με m/z= 234,1120 και m/z= 217,0854, τα οποία έχουν προέλθει από τη σχάση τού δεσμού μεταξύ του βενζολικό δακτυλίου και έχει αποσπαστεί μόριο αμμωνίας, γι' αυτό και η διαφορά των 17,0266 Da μεταξύ τους. Σε αυτά τα ιόντα θραυσματοποίησης εντοπίζονται τρία άτομα οξυγόνου, οπότε το τέταρτο και τελευταίο θα εντοπίζεται στο βενζολικό δακτύλιο έχοντας υποκαταστήσει το άτομο φθορίου.

Συμπερασματικά, από τα προϊόντα μετασχηματισμού, που ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν θα μπορούσε να προταθεί η εξής πορεία κατά το φωτολυτικό μετασχηματισμό τής Παροξετίνης:



Εικόνα 7.3: Προτεινόμενη πορεία τού φωτολυτικού μετασχηματισμού τής Παροξετίνης

Από τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των μοριακών ιόντων των προϊόντων μετασχηματισμού που προέκυψαν παρουσιάζονται στα γραφήματα που ακολουθούν τα αντίστοιχα εξελικτικά προφίλ τους.



Γράφημα 7.4: Τα εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού TP – 208, TP – 226 και TP – 296



Γράφημα 7.5: Το εξελικτικό προφίλ του προϊόντος μετασχηματισμού TP – 210



Γράφημα 7.6: Το εξελικτικό προφίλ του προϊόντος μετασχηματισμού TP – 328

Όπως παρατηρείται από τα εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού, το TP – 210 ανιχνεύεται σε πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα τέσσερα TP's καθ' όλη τη διάρκεια της φωτολυτικής διεργασίας. Σε χαμηλότερο ποσοστό σχηματίζονται τα TP – 208, TP – 226 και TP – 296 με τη συγκέντρωσή τους να αυξάνει με την πάροδο του χρόνου φωτοβόλησης. Προκειμένου τα συγκεκριμένα προϊόντα μετασχηματισμού να αποδομηθούν πλήρως, απαιτείται η συνέχεια της διεργασίας. Τη χαμηλότερη συγκέντρωση εμφάνισε το TP – 328, το οποίο φαίνεται να αποδομείται πλήρως μετά από 30 ώρες φωτοβόλησης. Μάλιστα, η τελευταία παρατήρηση συνδέεται με την απότομη αύξηση της συγκέντρωσης του TP – 208 από τις 24 ώρες φωτοβόλησης και έπειτα, γεγονός που εξηγείται από τη σχάση τού αιθερικού δεσμού στο μόριο του TP – 328 και την επιπλέον παραγωγή τού TP – 208 εκτός από TP – 210.

7.1.4 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης και του βαθμού ανοργανοποίησης της Παροξετίνης με καταλύτη TiO₂ P-25 σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L

Μελετώντας τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (10 mg/L) στο εργαστήριο με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία έντασης 500 W/m² και καταλύτη το TiO₂ P-25 σε συγκέντρωση 200, 300 και 500 mg/L, παρατηρήθηκε πως είναι δυνατή η πλήρης αποδόμησή της εντός 45 min και με τις τρεις συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με εξίσωση την C_t = C₀e^{-kt} από όπου υπολογίστηκε και ο χρόνος ημίσειας ζωής από την εξίσωση t_{1/2} = $\frac{ln2}{k}$. Από το παρακάτω **Γράφημα 7.7** φαίνεται πως όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη τόσο ταχύτερη είναι η αποδόμηση της Στον **Πίνακα 7.3** παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία εξήχθη η παραπάνω παρατήρηση, τα οποία είναι η σταθερά

φωτοκαταλύτη, που εφαρμόσθηκε. Έτσι, προκύπτει πως k ($C_{TiO2} = 500 \text{ mg/L}$) > k ($C_{TiO2} = 300 \text{ mg/L}$) > k ($C_{TiO2} = 200 \text{ mg/L}$) και αντιστρόφως ανάλογα, όσο μεγαλύτερη η σταθερά ταχύτητας μείωσης (k) της Παροξετίνης, τόσο μικρότερος ο χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) τού αντικαταθλιπτικού φαρμάκου.

Πίνακας 7.3: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R²) και χρόνος ημίσειας ζωής (t_{1/2}) της Παροξετίνης μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε εργαστηριακή κλίμακα με TiO₂ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

TiO ₂	Παροξετίνη (10 mg/L)		
C (mg/L)	k (min⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
200	0,074	0,9904	9,367
300	0,079	0,9780	8,774
500	0,092	0,9726	7,534



Γράφημα 7.7: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (10 mg/L) με καταλύτη TiO₂ P-25 (200, 300 και 500 mg/L) υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία έντασης 500 W/m²

Όπως και στη φωτολυτική διεργασία, έτσι και εδώ μελετήθηκε ο βαθμός ανοργανοποίησης της Παροξετίνης για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις τού καταλύτη TiO₂ προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και των ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻. Στο **Γράφημα 7.8** παρουσιάζεται η κινητική μείωσης ψευδο-πρώτη τάξης τού TOC για την κάθε συγκέντρωση καταλύτη TiO₂ P-25, που χρησιμοποιήθηκε.



Γράφημα 7.8: Κινητική μείωσης του ΤΟC με καταλύτη TiO₂ P-25 (200, 300 και 500 mg/L) συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης

Στον Πίνακα 7.4 παρατίθενται τα δεδομένα, που αφορούν την κινητική μείωσης του ΤΟC. Οι συντελεστές συσχέτισης, που προκύπτουν για την κάθε περίπτωση χρήσης καταλύτη επιβεβαιώνουν ότι ακολουθείται το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης σε ικανοποιητικό βαθμό (R² > 0,9).

Πίνακας 7.4: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R^2) και χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) της μείωσης του TOC μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε εργαστηριακή κλίμακα με TiO₂ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

TiO ₂	тос		
C (mg/L)	k (min⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)
200	0,003	0,9080	231,05
300	0,006	0,9823	115,52
500	0,007	0,9829	99,021

Όπως φαίνεται στο **Γράφημα 7.8**, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού μείωσης του TOC και κατ' επέκταση στη μεγαλύτερη μείωσή του μετά από 360 λεπτά διάρκεια της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Χαρακτηριστικά στην περίπτωση εφαρμογής των 500 mg/L TiO₂ το TOC έχει μειωθεί κατά 94% περίπου μετά από 360 λεπτά φωτοβόλησης, στην περίπτωση των 300 mg/L TiO₂ έχει μειωθεί κατά 86%, ενώ στην περίπτωση των 200 mg/L TiO₂ παρουσιάζει τη μικρότερη μείωση της τάξης τού 65%. Επίσης, φαίνεται πως στα 60 πρώτα λεπτά τής φωτοκαταλυτικής διεργασίας (όπου φαίνεται μετά από 45 min να μην ανιχνεύεται η Παροξετίνη) η συγκέντρωση του TOC μειώνεται σχετικά αργά και με τις τρεις συγκεντρώσεις καταλύτη οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η αποδόμηση της Παροξετίνης οδηγεί στη δημιουργία προϊόντων μετασχηματισμού, τα οποία στη συνέχεια της διεργασίας αποδομούνται με σκοπό να ανοργανοποιηθούν και να επιφέρουν μείωση του TOC. Ο βαθμός ανοργανοποίησης μελετήθηκε, όπως και στην περίπτωση της φωτολυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης και με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻, που απελευθερώνονται στο διάλυμα εντός του αντιδραστήρα κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

Στο **Γράφημα 7.9** παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης του ανιόντος F⁻ για τη κάθε συγκέντρωση φωτοκαταλύτη TiO₂, που χρησιμοποιήθηκε.





Από τις αντιδράσεις οξείδωσης, που παρουσιάστηκαν στην **Ενότητα 7.1.2** και στοιχειομετρικούς υπολογισμούς, που έγιναν προκειμένου να αντιστοιχηθεί η συγκέντρωση των φωτοκαταλυτικά παραγόμενων φθορο-ανιόντων με το στοιχειομετρικά διαθέσιμο φθόριο, υπολογίστηκε η μέγιστη συγκέντρωση F⁻ που μπορεί να προκύψει από την πλήρη οξείδωση 2 mg Παροξετίνης (συγκέντρωση 10 mg/L). Έτσι, αυτή υπολογίστηκε στα 0,577 mg/L.

Συγκρίνοντας τις κινητικές εξέλιξης των ανιόντων φθορίου για τις τρεις συγκεντρώσεις καταλύτη, που εφαρμόστηκαν, παρατηρείται ταχεία αύξηση της συγκέντρωσής τους στα πρώτα 45 min της εκάστοτε φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Αντίστοιχα, σε αυτό το χρονικό διάστημα, όπως αναφέρθηκε, εκμηδενίζεται η συγκέντρωση της Παροξετίνης γεγονός, που μαρτυρά την απελευθέρωση ιόντων φθορίου στο διάλυμα και την κατ' επέκταση γρήγορη αύξηση της συγκέντρωσής τους σε αυτό το χρονικό διάστημα. Από την χρονική στιγμή των 45 min μέχρι και την παρέλευση των 360 min η συγκέντρωση παραμένει σχεδόν αμετάβλητη σχηματίζοντας ένα τύπου πλατό. Άξια προσοχής είναι η κινητική εξέλιξης στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τη συγκέντρωση καταλύτη ίση με 200 mg/L όπου η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη σε κάθε χρονική στιγμή συγκριτικά με τις άλλες δύο συγκεντρώσεις του ίδιου καταλύτη. Αναλογικά θα αναμενόταν ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του καταλύτη, τόσο μεγαλύτερο θα είναι και το ποσοστό απελευθέρωσης ιόντων φθορίου στο διάλυμα λόγω της πληρέστερης και ταχύτερης αποδόμησης των οργανικών μορίων, που περιέχουν φθόριο στη δομή τους. Αντιθέτως, εδώ μετά από φωτοβόληση 360 min παρουσία φωτοκαταλύτη TiO₂ συγκέντρωσης 200 mg/L, η συγκέντρωση των F⁻ αντιστοιχεί στο 63% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου. Με συγκέντρωση καταλύτη 300 mg/L το ποσοστό γίνεται περίπου 36%, ενώ με συγκέντρωση 500 mg/L καταλύτη η συγκέντρωση F⁻ αντιστοιχεί στο 47% περίπου του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου.

Εξήγηση στο φαινόμενο αυτό μπορεί να δοθεί από την τάση, που έχουν τα ιόντα φθορίου να προσροφούνται στην επιφάνεια του TiO₂ όπως έδειξαν σε έρευνά τους οι Babaeivelni & Khodadoust, 2013. Ειδικότερα, το pH του διαλύματος, το οποίο μετρήθηκε και είναι γύρω στο 5 είναι μία από τις συνθήκες που ευνοούν την προσρόφηση των ιόντων φθορίου στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως αποδεικνύεται και στην αντίστοιχη έρευνα. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει και η ποσότητα του καταλύτη στο διάλυμα καθώς στη φωτοκαταλυτική διεργασία με τη συγκέντρωση καταλύτη ίση με 300 mg/L παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό απελευθέρωσης ιόντων φθορίου στο διάλυμα (36%). Στην προαναφερθείσα δημοσίευση σημειώνεται πως μετά από κάποια βέλτιστη ποσότητα TiO2 (προσροφητικού), η προσρόφηση των ιόντων φθορίου πάνω σε αυτό παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Συνεπώς, η συγκέντρωση του TiO₂ ως προς την απελευθέρωση των ιόντων φθορίου στο διάλυμα παίζει έναν κρίσιμο ρόλο καθώς από τη μία, η υψηλή συγκέντρωση καταλύτη συνεπάγεται ταχύτερη φωτοκαταλυτική αποδόμηση και απελευθέρωση των φθορο-ιόντων στο διάλυμα, ενώ από την άλλη η υψηλή (μέχρι ενός βέλτιστου σημείου) συγκέντρωση συνεπάγεται προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη.



Στο **Γράφημα 7.10** παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης του ανιόντος NO₃⁻ για τη κάθε συγκέντρωση φωτοκαταλύτη TiO₂, που χρησιμοποιήθηκε.

Γράφημα 7.10: Κινητικές εξέλιξης του παραγόμενου ανιόντος NO₃⁻ κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης με TiO₂ σε συγκέντρωση 200, 300 και 500 mg/L συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης

Όπως για την φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης, έτσι και σε αυτή την περίπτωση υπολογίστηκαν στοιχειομετρικά οι μέγιστες συγκεντρώσεις των NO_2^- και NO_3^- , που μπορούν να προκύψουν από την πλήρη οξείδωση 2 mg Παροξετίνης. Αυτές υπολογίστηκαν ως 1,397 mg/L και 1,883 mg/L, αντίστοιχα.

Στη φωτοκαταλυτική διεργασία με καταλύτη το TiO₂ δεν ανιχνεύθηκαν ιόντα NO₂⁻ σε κανέναν από τους χρόνους δειγματοληψίας ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Πιθανότατα αυτό να οφείλεται στην άμεση οξείδωσή τους προς NO₃⁻ αμέσως μετά την παραγωγή τους λόγω της έντονης παρουσίας των ριζών υδροξυλίου στο διάλυμα λόγω του συγκεκριμένου καταλύτη.

Η κινητική εξέλιξης των νιτρικών ιόντων όπως φαίνεται και στο **Γράφημα 7.10** «οδηγείται» από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του καταλύτη στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη φαίνεται να είναι και η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων την κάθε χρονική στιγμή σε αυτό. Η εξέλιξη της συγκέντρωσης για τα νιτρικά ιόντα φαίνεται να έχει παρόμοιο μοτίβο και στις τρεις περιπτώσεις συγκέντρωσης καταλύτη. Ειδικότερα, μετά από μία απότομη αύξηση εντός των 5 πρώτων λεπτών φωτοβόλησης, η συγκέντρωση παρουσιάζει μικρή αύξηση μέχρι τα 90 min, αυξάνει πιο απότομα μέχρι τα 180 min (εντονότερα στις συγκεντρώσεις καταλύτη των 200 και 300 mg/L) και μέχρι τα 360 min φωτοβόλησης αυξάνει ήπια. Έτσι, στο τέλος τής φωτοκαταλυτικής διεργασίας για τη συγκέντρωση των 200 mg/L καταλύτη η συγκέντρωση των NO₃⁻ αντιστοιχεί στο 35% περίπου του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου, για τη συγκέντρωση 300 mg/L καταλύτη αντιστοιχεί στο 40% και για τη συγκέντρωση 500 mg/L καταλύτη αντιστοιχεί περίπου στο 48%.

7.1.5 Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με καταλύτη TiO₂ P-25 σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης πραγματοποιήθηκε με την αναλυτική τεχνική τής υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης, συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP MS). Ταυτοποιήθηκαν δεκατρία προϊόντα μετασχηματισμού (TPs) τής Παροξετίνης. Στην Εικόνα 7.4 και την Εικόνα 7.5 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα και τα φάσματα μάζας της Παροξετίνης και των TPs, ενώ στον Πίνακα 7.4 παρατίθενται τα δεδομένα από την επεξεργασία των φασμάτων μάζας.



Εικόνα 7.4: Τα χρωματογραφήματα ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)



Εικόνα 7.4 (συνέχεια): Τα χρωματογραφήματα ολικού ρεύματος ιόντων (ΤΙC) της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)


Εικόνα 7.5: Τα φάσματα μάζας τής Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)



Εικόνα 7.5 (συνέχεια): Τα φάσματα μάζας τής Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)

Πίνακας 7.4: Συγκεντρωτικά δεδομένα από την ανάλυση των φασμάτων μάζας τής Παροξετίνης και των TPs [Χρόνοι κατακράτησης (R_t), ψευδομοριακά ιόντα [M+H]⁺, μοριακοί τύποι, σχετικά σφάλματα μάζας Δ (ppm), ισοδύναμα αρωματικού διπλού δεσμού στο δακτύλιο (RDB) και ιόντα θραυσματοποίησης MS²]

Χημική ένωση	R _t (min)	[M+H]⁺	Μοριακός τύπος	Δ (ppm)	RDB	MS² [M+H]⁺	Μοριακός τύπος	Δ (ppm)	RDB
Παροξετίνη	11,29	330,1491	$C_{19}H_{21}O_3NF$	-2,993	9 <i>,</i> 5	313,1228	$C_{19}H_{18}O_3F$	-2,073	10,5
						192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,416	5,5
						178,1022	$C_{11}H_{13}NF$	-2,550	5,5
						163,0914	$C_{11}H_{12}F$	-2,300	5,5
						151,0386	$C_8H_7O_3$	-2,189	5,5
						123,0599	C ₈ H ₈ F	-4,917	4,5
						109,0443	C ₇ H ₆ F	-4,631	4,5
TP – 208	1,58	208,1328	$C_{12}H_{18}O_2N$	-1,515	4,5	190,1222	$C_{12}H_{16}ON$	-2,370	5,5
						161,0958	$C_{11}H_{13}O$	-1,872	5,5
						147,0799	$C_{10}H_{11}O$	-3,478	5,5
						121,0641	C ₈ H ₉ O	-5,712	4,5
						107,0482	C ₇ H ₇ O	-9,075	4,5
TP – 210	5,44	210,1288	$C_{12}H_{17}ONF$	-0,994	4,5	192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,469	5,5
						163,0912	$C_{11}H_{12}F$	-3,220	5,5
						135,0595	C ₉ H ₈ F	-6,923	5,5
						123,0599	C ₈ H ₈ F	-4,673	4,5
						109,0444	C ₇ H ₆ F	-3,897	4,5
TP – 226	4,69	226,1230	$C_{12}H_{17}O_2NF$	-2,979	4,5	208,1129	C ₁₂ H ₁₅ ONF	-1,292	5,5
						191,0862	C ₁₂ H ₁₂ OF	-2,301	6,5
						179,0862	C ₁₁ H ₁₂ OF	-2,791	5,5
						177,0706	C ₁₁ H ₁₀ OF	-2,370	6,5
						166,0661	C ₉ H ₉ ONF	-0,895	5,5
						165,0707	C ₁₀ H ₁₀ OF	-2,240	5,5
						163,0552		-0,918	6,5
						139,0549		-3,377	4,5
TP – 238	9.55	238,1229	C13H17O2NF	-3.458	5.5	125,0393	C ₇ H ₆ OF	-3,675	4,5
TP _ 242	4 10	242 1101		2 420	4 5	_		_	
TP = 242	4,10	242,1101	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ NF	-5,420	4,5	-	-	-	-
TP – 296	6,45	296,1284	$C_{15}H_{19}O_4NF$	-2,542	6,5	278,1181	$C_{15}H_{17}O_3NF$	-2,258	7,5
						210,1287	C ₁₂ H ₁₇ ONF	-0,899	4,5
						192,1180		-1,740	5,5
						190,1019		-3,809	0,5 F F
						103,0911		-3,833	5,5 4 E
	7.04	229 1526		2 456	0.5	125,0000		-4,025	4,5
19 - 520	7,04	526,1550	C19H22O4N	-5,450	9,5	208 1424	$C_{19}\Pi_{19}O_4$	-1,700	10,5
						290,1424		-4,729	9,5
						231,1107	$C_{18}\Pi_{17}O_{3}$	-1,855	65
						217 085/		-2 5 3 7	75
						206 1169		-2,337	7,5 5 5
						190 1222		-2 270	5,5
						173 0957		-2,370	65
						151.0386	C8H7O3	-2.321	5,5
TP – 344	7,00	344,1485	C19H22O5N	-2,177	9,5	327,1220	C19H19O5	-2,202	10.5
_	,	,	15 12 - 5	,	· -	314,1362	$C_{18}H_{20}O_4N$	-7,814	9,5
						234,1121	C ₁₃ H ₁₃ O ₃ N	-1,409	6,5
						217,0853	C ₁₃ H ₁₃ O ₃	-2,675	, 7,5
						206,1172	$C_{12}H_{16}O_2N$	-1,481	, 5,5
						189,0908	$C_{12}H_{13}O_2$	-1,302	6,5

						177,0907	$C_{11}H_{13}O_2$	-1,729	5,5
						163,0750	$C_{10}H_{11}O_2$	-2,306	5,5
						151,0387	$C_8H_7O_3$	-1,924	5,5
						123,0435	$C_7H_7O_2$	-4,194	4,5
TP1 – 346	10,31	346,1441	$C_{19}H_{21}O_4NF$	-2,608	9,5	329,1179	$C_{19}H_{18}O_4F$	-1,439	10,5
						234,1121	$C_{13}H_{16}O_3N$	-1,623	6,5
						208,1129	$C_{12}H_{15}ONF$	-1,388	5,5
						194,0968	$C_{11}H_{13}ONF$	-3,961	5,5
						179 <i>,</i> 0863	$C_{11}H_{12}OF$	-1,897	5,5
						151,0387	$C_8H_7O_3$	-1,725	5,5
						139,0550	C ₈ H ₈ OF	-2,730	4,5
						125,0393	C ₇ H ₆ OF	-3,116	4,5
TP2 – 346	12,06	346,1442	$C_{19}H_{21}O_4NF$	-2,146	9,5	328,1339	$C_{19}H_{19}O_3NF$	-1,427	10,5
						208,1129	$C_{12}H_{15}ONF$	-1,292	5,5
						178,1024	$C_{11}H_{13}NF$	-1,427	5,5
						163,0915	$C_{11}H_{12}OF$	-1,897	5,5
						151,0386	$C_8H_7O_3$	-2,189	5,5
						109,0440	C ₇ H ₆ F	-7,199	4,5
TP – 350	8,88	350,1392	$C_{18}H_{21}O_5NF$	-0,078	8,5	332,1286	$C_{18}H_{19}O_4NF$	-2,086	9,5
						306,1492	$C_{17}H_{21}O_3NF$	-2,607	7,5
						290,1184	$C_{16}H_{17}O_3NF$	-0,993	8,5
						210,1287	$C_{12}H_{17}ONF$	-0,613	4,5
						192,1180	$C_{12}H_{15}NF$	-1,844	5,5
						190,1025	$C_{12}H_{13}NF$	-1,022	6,5
						178,1027	$C_{11}H_{13}NF$	0,145	5,5
						163,0916	$C_{11}H_{12}F$	-1,074	5,5
						135,0597	C ₉ H ₈ F	-5,516	5,5
						123,0601	C ₈ H ₈ F	-3,048	4,5
TP – 362	9,98	362,1388	$C_{19}H_{21}O_5NF$	1,194	9,5	-	-	-	-
TP – 378	8,06	378,1337	$C_{19}H_{21}O_6NF$	-3,734	7,5	348,1234	$C_{18}H_{19}O_5NF$	-2,377	9,5
						334,1442	$C_{18}H_{21}O_4NF$	-2,223	8,5
						210,1284	$C_{12}H_{17}ONF$	-2,089	4,5
						192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,729	5,5

Αρχικά, προτιμήθηκε η τυχούσα ανίχνευση των ήδη γνωστών προϊόντων μετασχηματισμού από τη φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης. Έτσι, ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν όλα τα προϊόντα μετασχηματισμού, που ανιχνεύτηκαν και στη φωτολυτική αποδόμηση της Παροξετίνης και αυτά είναι τα TP – 208, TP – 210, TP – 226, TP – 296 και TP – 328. Τα εν λόγω προϊόντα μετασχηματισμού εμφάνισαν παραπλήσιους χρόνους κατακράτησης με τα αντίστοιχα στη φωτολυτική διεργασία αποδόμησης, ενώ καθένα από αυτά εμφάνισε ίδιο ψευδομοριακό ιόν και ιόντα θραυσματοποίησης MS² με τα TP's στο πείραμα της φωτολυτικής αποδόμησης. Τα σχετικά δεδομένα παρατίθενται στον **Πίνακα 7.4**.

Το TP – 344 προκύπτει από την προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στη δομή τού TP – 328 όπως φαίνεται από τη διαφορά των 15,9949 Da μεταξύ τους, αλλά και από τη συντομότερη χρονικά έκλουση του TP – 344 (7,00 min) από το TP – 328 (7,84 min) γεγονός, που δείχνει ότι το πρώτο είναι πολικότερο μόριο από το δεύτερο. Η ταυτοποίηση του μοριακού τύπου έγινε μέσω των ιόντων θραυσματοποίησης MS/MS. Συγκεκριμένα εντοπίζονται τέσσερα κοινά θραύσματα με το TP – 328 των οποίων τα ψευδομοριακά ιόντα είναι τα 234,1121, 217,0853, 206, 1172 και 151,0387.

Τα δύο πρώτα προέρχονται από τη σχάση τού δεσμού μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και του δακτυλίου πιπεριδίνης και από το δεύτερο έχει αποσχιστεί επιπλέον το άτομο αζώτου ως αμμωνία με διάνοιξη του εξαμελούς δακτυλίου και επαναδιάταξή του με σχηματισμό διπλού δεσμού. Έτσι, αιτιολογείται και η διαφορά των 17, 0268 Da μεταξύ των δύο θραυσμάτων. Επίσης, πολύ σημαντική παρατήρηση είναι πως τα τρία από τα πέντε άτομα οξυγόνου τού δοθέντος μοριακού τύπου για το εν λόγω προϊόν μετασχηματισμού εντοπίζονται στο μοριακό τύπο αυτών των δύο θραυσμάτων πράγμα, που σημαίνει πως τα υπόλοιπα δύο άτομα οξυγόνου εντοπίζονται στη δομή, που αντιστοιχεί το TP - 210. Υπόσταση στην παρατήρηση αυτή δίνει και το κοινό θραύσμα με m/z= 151,0387, το οποίο έχει δομή κατεχόλης (εντοπίζονται τα τρία άτομα οξυγόνου) και έχει προκύψει από τη σχάση τού αιθερικού δεσμού ανάμεσα στο οξυγόνο και τον άνθρακα του μεθυλίου τού δακτυλίου πιπεριδίνης. Το θραύσμα με m/z= 206,1172 παρόλο που έχει ίδιο μοριακό τύπο με το αντίστοιχο θραύσμα τού ΤΡ – 328, έχει διαφορετική δομή. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται με τη βοήθεια τού θραύσματος με m/z= 123,0435, το οποίο μαρτυρά την ύπαρξη δύο υδροξυλικών ομάδων στο βενζολικό δακτύλιο, που συνδέεται με το δακτύλιο πιπεριδίνης. Συνεπώς, εφόσον η μία υδροξυλική ομάδα έχει υποκαταστήσει το άτομο φθορίου στο μόριο της Παροξετίνης, η δεύτερη θα εντοπίζεται είτε σε οθέση είτε σε m- θέση ως προς αυτή με την ο- θέση να συγκεντρώνει περισσότερες πιθανότητες λόγω ενεργοποίησης του βενζολικού δακτυλίου από την υπάρχουσα υδροξυλική ομάδα.

Το προϊόν μετασχηματισμού ΤΡ – 346 ανιχνεύεται σε δύο χρόνους στο χρωματογράφημα, στα 10,31 min και στα 12,06 min με αποτέλεσμα να θεωρηθεί πως το συγκεκριμένο ΤΡ παρουσιάζει δύο ισομερή. Αντιστοιχήθηκε στο μοριακό τύπο C₁₉H₂₁O₄NF, ο οποίος επιβεβαιώνει την προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στο μόριο της Παροξετίνης όπως και η διαφορά των 15,9950 Da. Η σκελετική δομή για το κάθε ισομερές ταυτοποιήθηκε από τα ιόντα θραυσματοποίησης MS² με απώτερο σκοπό τον εντοπισμό τής προστιθέμενης υδροξυλικής ομάδας στο μόριο της Παροξετίνης. Και στα δύο προϊόντα μετασχηματισμού εντοπίζεται το ιόν θραυσματοποίησης με m/z= 151,0387 και μοριακό τύπο C₈H₇O₃, το οποίο έχει ανιχνευθεί και στο φάσμα MS² που αντιστοιχεί στο TP – 328 και πρόκειται για τη δομή κατεχόλης, που εμπεριέχεται στο μόριο της Παροξετίνης. Όπως έχει αναφερθεί, σε αυτή τη δομή εντοπίζονται τα τρία από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου που έχουν τα δύο ισομερή τού TP – 346. Επομένως, το προστιθέμενο άτομο οξυγόνου εντοπίζεται με τη μορφή υδροξυλικής ομάδας είτε στον εξαμελή δακτύλιο πιπεριδίνης είτε στο βενζολικό δακτύλιο όπου συνδέεται το άτομο φθορίου. Από τα ιόντα θραυσματοποίησης που προέκυψαν για το πρώτο ισομερές (TP1 – 346) και πιο συγκεκριμένα αυτό με m/z= 125,0393 και μοριακό τύπο C7H6OF προκύπτει ότι η υδροξυλική ομάδα εντοπίζεται στο βενζολικό δακτύλιο με πιθανότερες θέσεις προσθήκης τις όρθο- ως προς το φθόριο. Η ίδια διαπίστωση έχει γίνει και στο προϊόν μετασχηματισμού ΤΡ – 226. Αντίθετα, στο δεύτερο ισομερές (TP2 – 346) ανιχνεύθηκε το ιόν θραυσματοποίησης με m/z= 109,0440 και μοριακό τύπο C_7H_6F πράγμα που σημαίνει πως το άτομο οξυγόνου δεν εντοπίζεται στο βενζολικό δακτύλιο όπως προηγουμένως και κατ' επέκταση το μοναδικό «κομμάτι» τού μορίου όπου μπορεί να εντοπιστεί η υδροξυλική ομάδα είναι στον εξαμελή δακτύλιο πιπεριδίνης σύμφωνα και με την προηγούμενη διαπίστωση για το θραύσμα με m/z= 151,0837.

Το προϊόν μετασχηματισμού TP – 350 με m/z= 350,1392 αντιστοιχήθηκε στο μοριακό τύπο $C_{18}H_{21}O_5NF$. Το συγκεκριμένο προϊόν μετασχηματισμού φαίνεται να σχηματίζεται μετά από υποκατάσταση δύο ατόμων υδρογόνου από δύο υδροξυλικές ομάδες στο μόριο της Παροξετίνης και απώλεια του μεθυλίου του πενταμελούς δακτυλίου ανάμεσα στα δύο οξυγόνα στη δομή κατεχόλης όπως έχει αναφερθεί και στην υπάρχουσα βιβλιογραφία (Gornik et al., 2021). Τα ιόντα θραυσματοποίησης με m/z= 332,1286 και m/z= 306,1492 σχηματίζονται μετά την απώλεια ενός μορίου H₂O (18,0106 Da) και ενός μορίου CO₂ (43,9900 Da), αντίστοιχα. Έγινε προσπάθεια για τον εντοπισμό των προστιθέμενων υδροξυλικών ομάδων μέσω των ιόντων θραυσματοποίησης με πιο χαρακτηριστικά αυτά, που είναι κοινά με την Παροξετίνη και έχουν m/z= 192, 1180, m/z= 178,1027, m/z= 163,0916 και m/z= 123,0601. Επιπλέον, το ιόν θραυσματοποίησης με m/z= 210,1287 έχει ίδια δομή όπως και το προϊόν αποδόμησης ΤΡ – 210. Επομένως, στο μοτίβο αυτό εντοπίζεται το ένα από τα πέντε άτομα οξυγόνου τού μορίου. Κατ' επέκταση οι μόνες θέσεις όπου θα μπορούσαν να εντοπιστούν οι δύο προστιθέμενες υδροξυλικές ομάδες είναι στο βενζολικό δακτύλιο τής δομής κατεχόλης. Ωστόσο, λόγω στερικών φαινομένων θεωρείται δύσκολο να εντοπιστούν και οι δύο προστιθέμενες υδροξυλο-ομάδες στον προαναφερόμενο δακτύλιο καθώς το πιο επικρατές σενάριο είναι η ταυτόχρονη προσθήκη τους να επέφερε διάνοιξη του δακτυλίου.

Το προϊόν μετασχηματισμού TP – 378 εκλούεται στα 8,06 min και του αντιστοιχήθηκε ο μοριακός τύπος C₁₉H₂₁O₆NF. Όπως φαίνεται πρόκειται για την προσθήκη τριών ατόμων οξυγόνου (3 × 15,9949 Da) στο μόριο της Παροξετίνης κατά πάσα πιθανότητα με τη μορφή υδροξυλικών ομάδων. Και σε αυτήν την περίπτωση ανιχνεύονται δύο χαρακτηριστικά θραύσματα στο MS² φάσμα, τα οποία ανιχνεύονται και για τα άλλα προϊόντα μετασχηματισμού που προαναφέρθηκαν. Αυτά παρουσιάζουν m/z= 210,1284 και m/z= 192,1178 μοριακούς τύπους C₁₂H₁₇ONF και C₁₂H₁₅NF. Του μεν πρώτου έχει ταυτοποιηθεί η δομή όπως του TP – 210 και το δε δεύτερο είναι κοινό θραύσμα για το μόριο της Παροξετίνης. Ανιχνεύθηκαν άλλα δύο ιόντα θραυσματοποίησης με m/z= 348,1234 (μοριακός τύπος: C₁₈H₁₉O₅NF) και με m/z= 334,1442 (μοριακός τύπος: C₁₈H₂₁O₄NF), τα οποία δεν είναι πλήρως διαφωτιστικά ώστε να αποδωθούν οι θέσεις των υδροξυλικών ομάδων στη δομή τού μορίου. Συνεπώς, το μόνο συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί και μάλιστα όχι με απόλυτη βεβαιότητα είναι πως το συγκεκριμένο προϊόν μετασχηματισμού πρόκειται για ένα τρις- υδροξυλιωμένο μόριο Παροξετίνης.

Τέλος, τα προϊόντα μετασχηματισμού TP – 238, TP – 242 και TP – 362 με μοριακά ιόντα m/z= 238,1229, m/z= 242,1181 και m/z= 362,1388 δεν εμφάνισαν ιόντα θραυσματοποίησης MS². Ωστόσο, από το μοριακό τύπο τους και σε συνδυασμό με τον χρόνο έκλουσής τους κατέστη δυνατή η ταυτοποίησή τους. Ειδικότερα, το TP – 238 με μοριακό τύπο $C_{13}H_{17}O_2NF$ εκλούεται στα 9,55 min και σε σύγκριση με το

μοριακό τύπο τού TP – 210 φαίνεται πως έχει προστεθεί ένα άτομο οξυγόνου και ένα άτομο άνθρακα και πρόκειται για μια καρβονυλιωμένη μορφή του TP – 210 όπως προτείνεται και στη δημοσίευση των Gornik et al., 2021.

Το TP – 242 με μοριακό τύπο C₁₂H₁₇O₃NF προέρχεται πιθανότατα από την προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στο TP – 226 (διαφορά μεταξύ τους ίση με 15,9951 Da). Επίσης, το TP – 242 εκλούεται νωρίτερα (4,10 min) από το TP – 226 (4,69 min) παρατήρηση, που επιβεβαιώνει τον περισσότερο πολικό χαρακτήρα τού TP – 242. Ωστόσο, η απουσία ιόντων θραυσματοποίησης δεν επιτρέπει την ακριβή ταυτοποίηση του μορίου. Αντίστοιχα, το ψευδομοριακό ιόν τού TP – 362 (μοριακός τύπος C₁₉H₂₁O₅NF) διαφέρει από εκείνο του TP – 346 κατά 15,9947 Da και κατ' επέκταση κι εδώ έχει γίνει προσθήκη ενός ατόμου οξυγόνου στο μόριο του TP – 346, ενώ όπως και στην προαναφερθείσα περίπτωση το TP – 362 ως πολικότερο μόριο εκλούεται σε συντομότερο χρονικό διάστημα από το TP – 346. Όμως και πάλι η απουσία ιόντων θραυσματοποίησης αποτελεί δυσχέρεια στον προσδιορισμό τής ακριβούς δομής τού εν λόγω προϊόντος μετασχηματισμού.

Η πορεία, που θα μπορούσε να προταθεί για το φωτοκαταλυτικό μετασχηματισμό τής Παροξετίνης μέσω των προϊόντων, που ανιχνεύθηκαν και προέκυψαν από τη συγκεκριμένη διεργασία παριστάνεται στην **Εικόνα 7.6**.



Εικόνα 7.6: Προτεινόμενη πορεία τού φωτοκαταλυτικού μετασχηματισμού τής Παροξετίνης με TiO2

Από τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των μοριακών ιόντων των προϊόντων μετασχηματισμού, που προέκυψαν παρουσιάζεται σε κάθε επόμενο γράφημα το εξελικτικό προφίλ για την κάθε συγκέντρωση καταλύτη TiO₂, που χρησιμοποιήθηκε.











Παρατηρώντας συνολικά τα εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού αντιλαμβάνεται κανείς ότι μετά από 90 λεπτά φωτοβόλησης, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη, τα περισσότερα από αυτά είτε έχουν πλήρως αποδομηθεί είτε υπάρχουν σε πολύ μικρή συγκέντρωση όπως τα TP – 208, TP – 210 και TP – 226 μέχρι και αυτά να αποδομηθούν με περαιτέρω φωτοβόληση. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του TOC όπου μετά το πέρας των 90 λεπτών ο ρυθμός μείωσής του είναι ταχύτερος.

Το πιο «ανθεκτικό» στο να αποδομηθεί προϊόν μετασχηματισμού φαίνεται πως είναι το TP – 210 καθώς ανεξάρτητα τη συγκέντρωση του καταλύτη παύει να ανιχνεύεται μετά από 360 λεπτά φωτοβόλησης.

Τέλος, μια διαπίστωση όσον αφορά τη μέγιστη συγκέντρωση κάθε σχηματιζόμενου προϊόντος μετασχηματισμού (στα 15 ή στα 30 λεπτά τής διεργασίας) συναρτήσει της εφαρμοζόμενης συγκέντρωσης του καταλύτη είναι πως στην περίπτωση των περισσοτέρων υδροξυλιωμένων προϊόντων (TP – 208, TP – 226, TP – 242, TP – 362, TP – 378) η συγκέντρωσή τους μεγιστοποιήθηκε όταν η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν

η υψηλότερη. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην πληθώρα υδροξυλικών ριζών, που παράγονται κατά την «λειτουργία» τού καταλύτη TiO₂ και όσο αυξάνει η ποσότητά του μέσα στο διάλυμα και κατ' επέκταση στην άμεση παραγωγή αυτών των προϊόντων.

7.1.6 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης και του βαθμού ανοργανοποίησης της Παροξετίνης με καταλύτη g-C₃N₄ σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L

Μελετώντας τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (10 mg/L) στο εργαστήριο με προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία έντασης 500 W/m² και καταλύτη το g-C₃N₄ παρασκευασμένο από ουρία σε συγκέντρωση 100 και 200 mg/L, παρατηρήθηκε πως η Παροξετίνη αποδομείται πλήρως εντός 45 min (όπως και στην περίπτωση με φωτοκαταλύτη το TiO₂ P-25) και στις δύο συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη. Στο **Γράφημα 7.12** φαίνεται πως με τη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη να είναι ίση με 200 mg/L, η ταχύτητα απομάκρυνσης της φαρμακευτικής ένωσης είναι μεγαλύτερη, γεγονός, που αποδεικνύεται και από τα δεδομένα τού **Πίνακα 7.5**, που υπολογίστηκαν από την εξίσωση ταχύτητας ψευδοπρώτης τάξης C_t = C₀e^{-kt}. Η κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης επιβεβαιώνεται ότι ακολουθει το ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο και στις δύο περιπτώσεις συγκέντρωσης καταλύτη λόγω των ικανοποιητικών συντελεστών συσχέτισης (R² > 0,9). Συνεπώς, ισχύει ότι k (C_{g-C3N4} = 200 mg/L) > k (C_{g-C3N4} = 100 mg/L).

Πίνακας 7.5: Κινητικές παράμετροι, σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R^2) και χρόνος ημίσειας ζωής ($t_{1/2}$) της Παροξετίνης μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε εργαστηριακή κλίμακα με g-C₃N₄ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

g-C₃N₄	Παροξετίνη (10mg/L)				
C (mg/L)	k (min⁻¹)	R ²	t _{1/2} (min)		
100	0,047	0,9455	14,748		
200	0,084	0,9110	8,252		



Γράφημα 7.12: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (10 mg/L) με καταλύτη g-C₃N₄ (100 και 200 mg/L) υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία έντασης 500 W/m²

Στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης με καταλύτη το g-C₃N₄ δεν κατέστη δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός τής συγκέντρωσης του TOC στους εκάστοτε χρόνους δειγματοληψίας, πιθανώς λόγω της διαπέρασης σωματιδίων καταλύτη από τα φίλτρα σύριγγας κατά τη διήθηση και τη μετέπειτα προσαύξηση του οργανικού φορτίου κάθε δείγματος. Επομένως, ο βαθμός ανοργανοποίησης της Παροξετίνης μελετήθηκε ως προς την παρουσία των ιόντων ανιόντων F⁻, NO₂⁻ και NO₃⁻ στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

Όπως έχει αναφερθεί στην **Ενότητα 7.1.2** οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ανιόντων F^- , NO_2^- και NO_3^- , που μπορούν να προκύψουν από την πλήρη οξείδωση 2 mg Παροξετίνης (συγκέντρωση 10 mg/L) είναι 0,577 mg/L, 1,397 mg/L και 1,883 mg/L, αντίστοιχα.

Στο **Γράφημα 7.13** παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης του ανιόντος F^- για τις δύο συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη g-C₃N₄, που χρησιμοποιήθηκαν.





Παρατηρείται πως η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου είναι σταδιακά αυξανόμενη στο διάλυμα κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Αξιοσημείωτο είναι πως στη μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη (100 mg/L) η συγκέντρωση των ανιόντων φθορίου είναι μεγαλύτερη σε κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας σε σύγκριση με τη συγκέντρωση καταλύτη των 200 mg/L. Στο τέλος τής φωτοκαταλυτικής διεργασίας με συγκέντρωση καταλύτη τα 100 mg/L, η συγκέντρωση των F^- στο διάλυμα αντιστοιχεί στο 59% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου, ενώ στην περίπτωση των 200 mg/L καταλύτη η συγκέντρωση των F^- αντιστοιχεί στο 47% περίπου. Πιθανότατα να συμβαίνει και εδώ, όπως και στην περίπτωση χρήσης του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη, προσρόφηση των ιόντων φθορίου στην επιφάνεια του g-C₃N₄ με συνέπεια στη μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη στο διάλυμα η ενεργή επιφάνειά του να είναι μεγαλύτερη και κατ' επέκταση περισσότερο φθόριο να μπορεί να προσροφηθεί.

Στο **Γράφημα 7.14** και το **Γράφημα 7.15** παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης των NO_2^- και NO_3^- , αντίστοιχα.



Γράφημα 7.14: Κινητικές εξέλιξης του παραγόμενου ανιόντος NO_2^- κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης με g-C₃N₄ σε συγκέντρωση 100 και 200 mg/L συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης



Γράφημα 7.15: Κινητικές εξέλιξης του παραγόμενου ανιόντος NO₃⁻ κατά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης με g-C₃N₄ σε συγκέντρωση 100 και 200 mg/L συναρτήσει του χρόνου φωτοβόλησης

Όσον αφορά την κινητική εξέλιξης των NO₂⁻ στη φωτοκαταλυτική διεργασία με 100 mg/L g-C₃N₄ φαίνεται πως η συγκέντρωση των ανιόντων στο διάλυμα αυξάνει μέχρι τα 90 min αντιστοιχώντας στο 5% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου, ενώ στη συνέχεια και με μικρό ρυθμό μειώνεται μέχρι το τέλος τής διεργασίας όπου η συγκέντρωση αντιστοιχεί στο 4% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου. Η μείωση αυτή της τάξεως του 1% οφείλεται στην οξείδωση των νιτρωδών ανιόντων προς νιτρικά παρουσία ακτινοβολίας. Επίσης, χαρακτηριστικό σημείο στο **Γράφημα 7.14** είναι πως μετά την παραγωγή τους στα 5 πρώτα λεπτά τής διεργασίας η συγκέντρωσή τους παραμένει πρακτικά αμετάβλητη μέχρι και τα 45 min. Αντίστοιχα, στη διεργασία

συγκέντρωσης των NO₂⁻ μέχρι το χρονικό σημείο των 90 min όπου διαπιστώνεται η μέγιστη συγκέντρωση των ανιόντων και η οποία αντιστοιχεί στο 6 % περίπου του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου. Από εκεί και μέχρι το τέλος τής διεργασίας παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης με ήπιο ρυθμό με την τελική συγκέντρωση να αντιστοιχεί στο 4,6% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου.

Από το **Γράφημα 7.15** όπου παρουσιάζονται οι κινητικές εξέλιξης των νιτρικών ιόντων φαίνεται η συγκέντρωσή τους είναι σταδιακά ανοδική καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας και στις δύο περιπτώσεις συγκέντρωσης του καταλύτη. Στα πρώτα 30 min τής κάθε διεργασίας η συγκέντρωση των NO₃⁻ παραμένει πρακτικά αμετάβλητη, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό στη φωτοκατάλυση με 200 mg/L καταλύτη και με μικρότερο στη φωτοκατάλυση με 100 mg/L καταλύτη. Έτσι, στο τέλος τής διεργασίας με 200 mg/L καταλύτη η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων αντιστοιχεί στο 42% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου, ενώ με τη συγκέντρωση καταλύτη ίση με 100 mg/L η συγκέντρωση αντιστοιχεί περίπου στο 23% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου. Ως συμπέρασμα προκύπτει πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνει η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων στο διάλυμα ως αποτέλεσμα της διάνοιξης του δακτυλίου πιπεριδίνης, απόσχισης του ατόμου αζώτου από αυτόν και οξείδωσής του. Επίσης, η συγκέντρωση των NO₃⁻ στο τέλος τής φωτοκαταλυτικής διεργασίας με 200 mg/L του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αλύτου πιπεριδίνης απόσχισης του ατόμου αζώτου αλύτου αλύτη αυξάνει η συγκέντρωση των νιτρικών ανιόντων στο διάλυμα ως αποτέλεσμα της διάνοιξης του δακτυλίου πιπεριδίνης, απόσχισης του ατόμου αζώτου από αυτόν και οξείδωσής του. Επίσης, η συγκέντρωση των NO₃⁻ στο τέλος τής φωτοκαταλυτικής διεργασίας με 200 mg/L είναι σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη συγκέντρωση στη διεργασία με 100 mg/L.

7.1.7 Ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με καταλύτη g-C₃N₄ σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των προϊόντων μετασχηματισμού κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης πραγματοποιήθηκε με την αναλυτική τεχνική τής υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης, συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής ακρίβειας και διακριτικής ικανότητας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP MS). Ταυτοποιήθηκαν πέντε προϊόντα μετασχηματισμού (TPs) τής Παροξετίνης. Στην **Εικόνα 7.6** και την **Εικόνα 7.7** παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα και τα φάσματα μάζας της Παροξετίνης και των TPs, ενώ στον **Πίνακα 7.6** παρατίθενται τα δεδομένα από την επεξεργασία των φασμάτων μάζας.



Εικόνα 7.6: Τα χρωματογραφήματα ολικού ρεύματος ιόντων (TIC) της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)



Εικόνα 7.7: Τα φάσματα μάζας τής Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της (TPs)

Πίνακας 7.6: Συγκεντρωτικά δεδομένα από την ανάλυση των φασμάτων μάζας τής Παροξετίνης και των TPs [Χρόνοι κατακράτησης (Rt), ψευδομοριακά ιόντα [M+H]⁺, μοριακοί τύποι, σχετικά σφάλματα μάζας Δ (ppm), ισοδύναμα αρωματικού διπλού δεσμού στο δακτύλιο (RDB) και ιόντα θραυσματοποίησης MS²]

Χημική ένωση	R _t (min)	[M+H] ⁺	Μοριακός τύπος	Δ (ppm)	RDB	MS² [M+H]⁺	Μοριακός τύπος	Δ (ppm)	RDB
Παροξετίνη	12,18	330,1490	$C_{19}H_{21}O_3NF$	-2,993	9,5	313,1228	$C_{19}H_{18}O_3F$	-2,073	10,5
						192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,416	5,5
						178,1022	$C_{11}H_{13}NF$	-2,550	5,5
						163,0914	$C_{11}H_{12}F$	-2,300	5,5
						151,0386	$C_8H_7O_3$	-2,189	5,5
						123,0599	C ₈ H ₈ F	-4,917	4,5
						109,0443	C ₇ H ₆ F	-4,631	4,5
TP – 208	1,83	208,1326	$C_{12}H_{18}O_2N$	-1,515	4,5	190,1222	$C_{12}H_{16}ON$	-2,370	5,5
						161,0958	$C_{11}H_{13}O$	-1,872	5,5
						147,0799	$C_{10}H_{11}O$	-3,478	5,5
						121,0641	C ₈ H ₉ O	-5,712	4,5
						107,0482	C ₇ H ₇ O	-9,075	4,5
TP – 210	5,88	210,1286	$C_{12}H_{17}ONF$	-0,994	4,5	192,1178	$C_{12}H_{15}NF$	-2,469	5,5
						163,0912	$C_{11}H_{12}F$	-3,220	5,5
						135,0595	C ₉ H ₈ F	-6,923	5,5
						123,0599	C ₈ H ₈ F	-4,673	4,5
						109,0444	C ₇ H ₆ F	-3,897	4,5
TP – 226	4,91	226,1233	$C_{12}H_{17}O_2NF$	-2,979	4,5	208,1129	$C_{12}H_{15}ONF$	-1,292	5,5
						191,0862	$C_{12}H_{12}OF$	-2,301	6,5
						179,0862	C ₁₁ H ₁₂ OF	-2,791	5,5
						177,0706		-2,370	6,5
						166,0661		-0,895	5,5
						165,0707		-2,240	5,5
						163,0552		-0,918	6,5
						139,0549		-3,377	4,5
TD 200	C C0	206 4207		2 5 4 2	6.5	125,0393		-3,675	4,5
TP - 296	6,69	296,1287	$C_{15}H_{19}O_4NF$	-2,542	6,5	278,1181		-2,258	7,5
						210,1287		-0,899	4,5
						192,1180		-1,740	5,5 6 E
						162 0011		-3,009	0,5
						103,0911		-3,033	5,5
	0.01	250 1202		0.079	0 E	222 1286		-4,025	4,5
19 - 550	0,01	550,1595	C18H21O5INF	-0,078	0,5	206 1402		-2,000	9,5 7 5
						200,1492	$C_{17}H_{21}O_{3}NF$	-2,007	7,5 0 E
						230,1104		-0,333	0,5 1 5
						192 1120		-1 844	-,J 5 5
						190 1025	$C_{12}H_{12}NF$	-1 022	65
						178 1027	$C_{11}H_{12}NF$	0 145	5,5
						163 0916	C11H13F	-1 074	5,5
						135 0597	CoHoF	-5 516	5,5
						123,0601	C ₈ H ₈ F	-3,048	4,5

Τα προϊόντα μετασχηματισμού, που ανιχνεύθηκαν στα φωτοκαταλυτικά πειράματα με g-C₃N₄ ως καταλύτη εμφάνισαν μοριακά ιόντα, ιόντα θραυσματοποίησης MS² και παραπλήσιους χρόνους κατακράτησης με εκείνα, που ταυτοποιήθηκαν στα φωτοκαταλυτικά πειράματα με καταλύτη το TiO₂ P-25. Έτσι, λοιπόν, όπως προαναφέρθηκε πρόκειται για τα TP – 208, TP – 210, TP – 226, TP – 296 και TP – 350.



Επομένως, η προτεινόμενη πορεία για το φωτοκαταλυτικό μηχανισμό τής Παροξετίνης με g-C₃N₄ είναι η εξής:

Εικόνα 7.8: Προτεινόμενη πορεία τού φωτοκαταλυτικού μηχανισμού τής Παροξετίνης με g-C₃N₄

Από τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των μοριακών ιόντων των προϊόντων μετασχηματισμού, που προέκυψαν παρουσιάζεται σε κάθε επόμενο γράφημα το εξελικτικό προφίλ για την κάθε συγκέντρωση (100 και 200 mg/L) καταλύτη g-C₃N₄, που χρησιμοποιήθηκε.









Από τα εξελικτικά προφίλ των πέντε προϊόντων μετασχηματισμού, που ανιχνεύθηκαν παρατηρείται πως στα τέσσερα από αυτά, εκτός του TP – 350, η συγκέντρωσή τους παρουσιάζει μέγιστη τιμή στη διεργασία με τη μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη (100 mg/L). Επίσης, το TP – 210 είναι αυτό, που όπως και στη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διεργασία με καταλύτη ΤiO2 εμφανίζεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα προϊόντα Επιπρόσθετα, μετασχηματισμού. παρατηρείται πως μόνο προϊόν το μετασχηματισμού, το οποίο παύει να υφίσταται μετά από 360 λεπτά φωτοβόλησης παρουσία τού καταλύτη g-C₃N₄ σε συγκέντρωση 200 mg/L, είναι το TP – 208. Τέλος, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του καταλύτη το εξελικτικό προφίλ τού TP - 296 παρουσιάζει μέγιστο συγκέντρωσης στα 90 λεπτά φωτοβόλησης και στη συνέχεια η καμπύλη παρουσιάζει πλατό μέχρι τα 300 λεπτά όπου φθίνει ελάχιστα μέχρι τα 360 λεπτά. Σε αντίθεση, τα εξελικτικά προφίλ των υπολοίπων TP's παρουσιάζουν ένα μέγιστο και από εκεί και πέρα η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα μειώνεται όσο αυξάνει ο χρόνος φωτοβόλησης.

7.1.8 Εκτίμηση της οικοτόξικοτητας των προϊόντων μετασχηματισμού in silico με το λογισμικό ECOSAR

Η οικοτοξικότητα της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό ECOSAR (έκδοση 2.2). Το ECOSAR κάνει χρήση ενός μεγάλου συνόλου δεδομένων (130 δομικές τάξεις) μελετών οικοτοξικότητας της βάσης δεδομένων ECOTOX, η οποία ακολουθεί τις κατευθυντήριες οδηγίες τού Γραφείου Χημικής Ασφάλειας και Πρόληψης Ρύπανσης της USEPA. Το συγκεκριμένο λογισμικό κάνει εκτίμηση της οξείας και χρόνιας τοξικότητας των χημικών ενώσεων ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς

χρησιμοποιώντας μοντέλα δομής – δραστικότητας SAR (Structure Activity Relationship).

Η εκτίμηση της οικοτοξικότητας παρατηρήθηκε σε τρία τροφικά επίπεδα: τα ψάρια, τα δάφνια και τα πράσινα μικροφύκη. Η οξεία τοξικότητα στα ψάρια και στα δάφνια υπολογίστηκε από το λογισμικό ως τιμές LC₅₀ (median lethal concentration), οι οποίες αντιστοιχούν στη συγκέντρωση όποιας χημικής ένωσης προκαλεί το θάνατο στο 50% του πληθυσμού των ψαριών και των δαφνίων έπειτα από 96 και 48 ώρες έκθεσης, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των πράσινων μικροφυκών, η οξεία τοξικότητα υπολογίστηκε ως τιμή EC₅₀ (median effective concentration), που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση όποιας χημικής ένωσης αναστέλλει την ανάπτυξη των πράσινων μικροφυκών κατά 50% έπειτα από 96 ώρες έκθεσης. Επίσης, υπολογίστηκαν από το λογισμικό ΕCOSAR οι τιμές τής χρόνιας τοξικότητας (ChV) για τις μελετώμενες χημικές ενώσεις στα ίδια είδη οργανισμών.

Στον Πίνακα 7.7 παρουσιάζονται οι θεωρητικές τιμές τής οξείας (LC50, EC50) και χρόνιας τοξικότητας (ChV) για τα ψάρια, τα δάφνια (είδος ζωοπλαγκτόν) και τα πράσινα μικροφύκη. Ανάλογα με τα επίπεδα οξείας και χρόνιας τοξικότητας τα προϊόντα μετασχηματισμού κατηγοριοποιήθηκαν σε πολύ τοξικά, τοξικά, επικίνδυνα ή ακίνδυνα σύμφωνα με το Παγκόσμιο Εναρμονισμένο Σύστημα Ταξινόμησης και Επισήμανσης Χημικών (GHS).

/= (x, /	Οξεία	Τοξικότητα (LC50	/ EC50)	Χρόνια Τοξικότητα (ChV)			
Ενωση (Χημικη Κατηγοριοποίηση: Αλειφατικές Αμίνες)	Ψάρι LC50 (mg/L)	Δάφνια LC50 (mg/L)	Πράσινα μικροφύκη EC50 (mg/L)	Ψάρι ChV (mg/L)	Δάφνια ChV (mg/L)	Πράσινα μικροφύκη ChV (mg/L)	
Παροξετίνη	3,29	0,493	0,259	0,096	0,050	0,101	
TP – 208	116	12,7	12,3	8,64	0,963	3,86	
TP – 210	41,7	4,96	4,11	2,45	0,406	1,36	
TP – 226	92,8	10,4	9,67	6,46	0,810	3,08	
TP – 238	23,6	2,96	2,21	1,18	0,256	0,762	
TP – 242	1355,4	121,6	176,3	190	7,61	47,6	
TP – 328	2,77	0,420	0,216	0,078	0,044	0,085	
TP – 344	6,01	0,862	0,494	0,200	0,085	0,187	
TP1 – 346	2,16	0,335	0,164	0,056	0,036	0,066	
TP2 – 346	10,7	1,47	0,918	0,407	0,138	0,337	
TP – 350	16,5	2,19	1,46	0,692	0,200	0,524	
TP – 362	28,0	3,50	2,63	1,42	0,303	0,901	
TP – 378	11,14	5,39	4,53	2,45	0,453	1,44	

Πίνακας 7.7: Προσδιορισμός σε θεωρητικό επίπεδο της τοξικότητας της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της με το λογισμικό ECOSAR

Κατηγοριοποίηση βάσει των τιμών τοξικότητας
Πολύ τοξικό (LC ₅₀ /EC ₅₀ /ChV < 1 mg/L)
Τοξικό (1 mg/L < LC ₅₀ /EC ₅₀ /ChV < 10 mg/L)
Επιβλαβές (10 mg/L < LC ₅₀ /EC ₅₀ /ChV < 100 mg/L)
Μη επιβλαβές (LC₅₀/EC₅₀/ChV > 100 mg/L)

Από τα δεδομένα τού **Πίνακα 7.7** φαίνεται πως η Παροξετίνη είναι μια πολύ τοξική ένωση για τα δάφνια και τα πράσινα μικροφύκη τόσο στη σύντομη έκθεσή τους σε αυτή όσο και στη μακροχρόνια. Στην περίπτωση του ψαριού είναι τοξική στη σύντομη έκθεσή του σε αυτή και πολύ τοξική στη μακροχρόνια. Από τα προϊόντα μετασχηματισμού φαίνεται πως τα TP – 208 και TP – 242 είναι μη επιβλαβή για το ψάρι στη σύντομη έκθεσή τους σε αυτό και στη χρόνια έκθεση των ψαριών σε αυτό. Στην πλειονότητά τους τα προϊόντα μετασχηματισμού, που ανιχνεύθηκαν είναι είτε πολύ τοξικά είτε τοξικά για τους προαναφερθέντες υδρόβιους οργανισμούς και μικροοργανισμούς τόσο στη σύντομη όσο και στη μακροχρόνια έκθεσή τους σε αυτά. Τέλος, δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για την οικοτοξικότητα του TP – 296 καθώς δεν μπόρεσε να προταθεί ο μοριακός του τύπος.

7.2 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε πιλοτική κλίμακα

Η μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης σε πιλοτική κλίμακα έλαβε χώρα υπό το φυσικό ηλιακό φως σε αντιδραστήρα τύπου CPC, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με την έξοδο της Μ.Ε.Υ.Α. του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων. Ως υδατικό μέσο (υπόστρωμα) για τη φωτοκαταλυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν υγρά απόβλητα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας από τη Μ.Ε.Υ.Α.. Σε ορισμένο όγκο αποβλήτων έγινε εμβολιασμός (spiking) με διάλυμα Παροξετίνης, με την τελική επιθυμητή συγκέντρωσή της να ανέρχεται στα 20 μg/L. Η συγκέντρωση αυτή είναι συγκριτικά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση του φαρμάκου, που ανιχνεύεται σε εισόδους Μ.Ε.Υ.Α. ανά τον κόσμο όπως αναφέρεται και στον Πίνακα 4.2 της Ενότητας 4.2 όπου οι μέσες συγκεντρώσεις εκεί αναφέρονται σε ng/L. Η συγκέντρωση επιλέχθηκε να είναι μεγαλύτερη των ανιχνευόμενων συγκεντρώσεων ώστε να είναι πιο διακριτή η μείωση στη συγκέντρωση της Παροξετίνης λόγω της αποδόμησής της.

Οι φωτοκαταλύτες, που χρησιμοποιήθηκαν, όπως και στα φωτοκαταλυτικά συστήματα εργαστηριακής κλίμακας, είναι το TiO_2 P-25 σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L και το g-C₃N₄ παρασκευασμένο από ουρία σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L.

Προκειμένου να παρασταθεί γραφικά η μείωση της συγκέντρωσης της Παροξετίνης (C/C_0) σε κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα πρέπει να συνυπολογιστεί η επίδραση της μη συνεχόμενης/διαλείπουσας ηλιακής ακτινοβολίας (E_s) και έτσι τα πειραματικά δεδομένα δίνονται συναρτήσει ενός κανονικοποιημένου χρόνου φωτοβόλησης (t_{30W} , min) (Spasiano et al., 2015):

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \frac{\bar{I}_{UV,n}}{30 W/m^2} \times \frac{V_i}{V_t} \times \Delta t_n$$
 με $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ και για $t_0 = 0$ (n = 1)(Εξίσωση 7.4)

και της συσσωρευόμενης UV ενέργειας (Q_{UV}, kJ/L), που λαμβάνεται σε οποιοδήποτε σημείο στην επιφάνεια του αντιδραστήρα με κατεύθυνση προς τον ήλιο, ανά μονάδα όγκου υγρών αποβλήτων εντός του αντιδραστήρα σε ένα χρονικό διάστημα Δ*t* (Sousa et al., 2012; Spasiano et al., 2015):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \times \overline{I}_{UV,n} \times \frac{A_r}{V_t} \qquad \mu \varepsilon \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$
(E{iowon 7.5)

όπου t_n: ο πειραματικός χρόνος δειγματοληψίας σε min

Vi: ο φωτοβολούμενος όγκος υγρών αποβλήτων σε L

Vt: ο συνολικός όγκος υγρών αποβλήτων σε L

 $\bar{I}_{UV,n}$: η μέση τιμή τής ηλιακής UV ακτινοβολίας σε W/m² (λ = 300 – 400 nm) μετρημένη στο διάστημα Δ*t*

Ar: η φωτοβολούμενη επιφάνεια του αντιδραστήρα σε m²

7.2.1 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με καταλύτη TiO₂ P-25 σε συγκεντρώσεις 200, 300 και 500 mg/L

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (20 μg/L) μελετήθηκε με τον πιλοτικό αντιδραστήρα τύπου CPC υπό τη φυσική ηλιακή ακτινοβολία και με φωτοκαταλύτη το TiO₂ στις προαναφερθείσες συγκεντρώσεις. Στο **Γράφημα 7.17** παρουσιάζονται τα δεδομένα από τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης σε συνάρτηση με τη συσσωρευόμενη UV ενέργεια ανά λίτρο υγρού αποβλήτου (Q_{UV}), ενώ στο Γράφημα 7.18 παρουσιάζονται τα ίδια δεδομένα συναρτήσει του κανονικοποιημένου χρόνου φωτοβόλησης t_{30w}. Η κινητική μείωσης της Παροξετίνης φαίνεται να ακολουθεί το ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο ταχύτητας, όπως και στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, με εξίσωση την $C_t = C_0 e^{-kt}$ από την οποία υπολογίστηκε και η σταθερά ταχύτητας k. Όπως παρατηρείται η Παροξετίνη απομακρύνεται ικανοποιητικά από τα υγρά απόβλητα με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με το ποσοστό απομάκρυνσής της να είναι \geq 76%. Από τα δεδομένα, που παρατίθενται στον Πίνακα 7.8 αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση της συγκέντρωσης των 200 mg/L φωτοκαταλύτη, πετυχαίνεται αποδόμηση με πιο γρήγορο ρυθμό (k = 0,05 L/kJ) σε σύγκριση με τις άλλες δύο συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη, αλλά και το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του φαρμάκου (92%). Με τις άλλες δύο συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στο ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης της Παροξετίνης καθώς για τα 300 mg/L TiO₂ υπολογίστηκε η k = 0,034 L/kJ, ενώ για τη συγκέντρωση των 500 mg/L TiO₂ $\eta k = 0,039 L/kJ.$

Εν αντιθέσει με τα φωτοκαταλυτικά πειράματα στο εργαστήριο όπου εκεί δεν παρατηρείται η ίδια συνθήκη, εδώ αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από τις μη σταθερές συνθήκες φωτοβόλησης και τις μετεωρολογικές συνθήκες (πιθανή συννεφιά). Από το **Γράφημα 7.17** φαίνεται πως στους ίδιους χρόνους

δειγματοληψίας, η συσσωρευόμενη UV ενέργεια ανά λίτρο υγρού αποβλήτου (Q_{UV}) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης με τη συγκέντρωση του TiO₂ να είναι ίση με 200 mg/L. Επίσης, σημαντικό ρόλο στην παρατήρηση αυτή παίζει και η συγκέντρωση του καταλύτη καθώς εδώ η συγκέντρωση των 200 mg/L παρουσιάζεται ως η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη για την αποδόμηση της εν λόγω φαρμακευτικής ένωσης σε σύγκριση με αυτές, που μελετήθηκαν και έτσι εξασφαλίζεται η αποτελεσματική απορρόφηση των φωτονίων από αυτόν. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταλύτη (300 και 500 mg/L) η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και πιθανόν να συμβαίνει ανεπιθύμητη σκέδαση του φωτός και μείωση της διείσδυσής του στο διάλυμα (Gaya & Abdullah, 2008; Wetchakun et al., 2019). Σαφώς υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, που επηρεάζουν την απόδοση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης όπως αναλύθηκαν στην **Ενότητα 3.5.2**, αλλά πιστεύεται πως η ένταση της ακτινοβολίας και η συγκέντρωση του καταλύτη επηρεάζουν στη συγκεκριμένη περίπτωση τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της Παροξετίνης από τα υγρά απόβλητα.

Πίνακας 7.8: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R^2) και % απομάκρυνση της Παροξετίνης μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε πιλοτική κλίμακα με TiO₂ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

TiO ₂	Παροξετίνη (20 μg/L)				
C (mg/L)	k (L/kJ)	R ²	%		
200	0,05	0,9213	92		
300	0,034	0,9219	79		
500	0,039	0,9268	76		



Γράφημα 7.17: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με καταλύτη TiO₂ P-25 (200, 300 και 500 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με την Q_{UV}



Γράφημα 7.18: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με καταλύτη TiO₂ P-25 (200, 300 και 500 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με το t_{30W}

7.2.2 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με καταλύτη g-C₃N₄ σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (20 μg/L) μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα και με φωτοκαταλύτη το παρασκευασμένο από ουρία g-C₃N₄ σε συγκεντρώσεις 100 και 200 mg/L. Όπως και με την περίπτωση χρήσης του TiO₂ ως φωτοκαταλύτη, έτσι παρουσιάζονται και εδώ τα δεδομένα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης συναρτήσει της συσσωρευόμενης UV ενέργειας ανά λίτρο υγρού αποβλήτου (Q_{UV}) (**Γράφημα 7.19**) και του κανονικοποιημένου χρόνου φωτοβόλησης t_{30W} (**Γράφημα 7.20**). Η κινητική μείωσης της συγκέντρωσης της Παροξετίνης αυδο-πρώτης τάξης μοντέλο όπως και στα φωτοκαταλυτικά πειράματα του εργαστηρίου με εξίσωση την C_t = C₀e^{-kt} από όπου υπολογίστηκε και η σταθερά ταχύτητας k.

Όπως φαίνεται και με το συγκεκριμένο φωτοκαταλύτη η Παροξετίνη απομακρύνεται σε ικανοποιητικό βαθμό από τα υγρά απόβλητα μετά από 240 min φωτοβόλησης. Αξίζει να σημειωθεί πως το ποσοστό απομάκρυνσής της φτάνει το 89% όταν η συγκέντρωση του g-C₃N₄ είναι 200 mg/L (**Πίνακας 7.9**). Επιπλέον, ο ρυθμός αποδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης είναι ταχύτερος με την προαναφερθείσα συγκέντρωση καταλύτη σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των 100 mg/L. Η παρατήρηση αυτή γίνεται από τις τιμές των σταθερών ταχύτητας όπου k (C_{g-C3N4} = 100 mg/L). Η ίδια συνθήκη παρατηρείται και στα φωτοκαταλυτικά συστήματα εργαστηριακής κλίμακας.

Πίνακας 7.9: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R^2) και % απομάκρυνση της Παροξετίνης μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε πιλοτική κλίμακα με g-C₃N₄ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

g-C ₃ N ₄	Παροξετίνη (20 μg/L)				
C (mg/L)	k (L/kJ)	R ²	%		
100	0,024	0,9586	77		
200	0,041	0,9063	89		



Γράφημα 7.19: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με καταλύτη g-C₃N₄ (100 και 200 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με την Q_{UV}



Γράφημα 7.20: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με καταλύτη g-C₃N₄ (100 και 200 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με το t_{30w}

7.2.3 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη TiO₂ P-25 συγκέντρωσης 300 mg/L και των υγρών αποβλήτων

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (20 μg/L) μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα με τον CPC φωτοαντιδραστήρα με επαναχρησιμοποίηση των υγρών λυμάτων και του καταλύτη TiO₂ (C = 300 mg/L) χωρίς να αντικατασταθούν με σκοπό να χρησιμοποιηθούν την επόμενη μέρα (επόμενος φωτοκαταλυτικός κύκλος). Ο καταλύτης μετά το τέλος τής κάθε πειραματικής διαδικασίας παρέμεινε μέσα στον όγκο των υγρών λυμάτων, που θα χρησιμοποιούταν την επόμενη μέρα. Έλαβαν χώρα τρεις φωτοκαταλυτικοί κύκλοι για να εξεταστεί η ανθεκτικότητα και η δραστικότητα του καταλύτη στην απομάκρυνση του φαρμάκου.

Και για αυτή τη σειρά πειραμάτων παρουσιάζονται τα δεδομένα από τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης σε συνάρτηση με τη συσσωρευόμενη UV ενέργεια ανά λίτρο υγρού αποβλήτου (Q_{UV}) (**Γράφημα 7.21**) και στο **Γράφημα 7.22** παρουσιάζονται τα ίδια δεδομένα συναρτήσει του κανονικοποιημένου χρόνου φωτοβόλησης t_{30W}. Η μείωση της συγκέντρωσης της Παροξετίνης ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις και ακολούθως υπολογίστηκαν οι σταθερές ταχύτητας για τον κάθε φωτοκαταλυτικό κύκλο.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.10, στον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο η Παροξετίνη απομακρύνεται από τα υγρά λύματα σε ποσοστό 78%. Στο δεύτερο κύκλο, η ίδια συγκέντρωση φαρμάκου απομακρύνεται κατά 66%, ενώ στον τρίτο κύκλο το ποσοστό αυτό πέφτει στο 32% γεγονός, που υποδηλώνει «παλαίωση» στην επιφάνεια του καταλύτη και κατ' επέκταση τη μείωση των ενεργών θέσεών του, δηλαδή την απενεργοποίησή του. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές τής σταθεράς ταχύτητας αποδόμησης του φαρμάκου καθώς μειώνεται σταδιακά από κύκλο σε κύκλο.

TiO ₂	По	Παροξετίνη (20 μg/L)				
C = 300 mg/L	k (L/kJ)	R ²	%			
1 ^{ος} κύκλος	0,051	0,9932	78			
2 ^{ος} κύκλος	0,023	0,8876	66			
3 ^{ος} κύκλος	0,008	0,9276	32			

Πίνακας 7.10: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R²) και % απομάκρυνση της Παροξετίνης μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε πιλοτική κλίμακα με TiO₂ και επαναχρησιμοποίησή του



Γράφημα 7.21: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη TiO₂ P-25 (300 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με την Q_{UV}



Γράφημα 7.22: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη TiO₂ P-25 (300 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με το t_{30W}

7.2.4 Μελέτη τής φωτοκαταλυτικής αποδόμησης της Παροξετίνης με επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη g-C₃N₄ συγκέντρωσης 200 mg/L και των υγρών αποβλήτων

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της Παροξετίνης (20 μg/L) μελετήθηκε σε πιλοτική κλίμακα με τον CPC φωτοαντιδραστήρα με επαναχρησιμοποίηση των υγρών λυμάτων και του καταλύτη g-C₃N₄ (C = 200 mg/L) χωρίς να αντικατασταθούν με σκοπό να χρησιμοποιηθούν την επόμενη μέρα (δεύτερος φωτοκαταλυτικός κύκλος). Ο καταλύτης μετά το τέλος τού πρώτου κύκλου παρέμεινε μέσα στον όγκο των υγρών λυμάτων, που θα χρησιμοποιούταν την επόμενη μέρα. Πραγματοποιήθηκαν δύο

φωτοκαταλυτικοί κύκλοι ώστε να εξεταστεί και σε αυτή την περίπτωση καταλύτη η ανθεκτικότητα και η δραστικότητά του στην απομάκρυνση του φαρμάκου.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα της μείωσης της συγκέντρωσης του φαρμάκου κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπασή του συναρτήσει της συσσωρευόμενης UV ενέργειας ανά λίτρο υγρού αποβλήτου (Q_{UV}) και συναρτήσει του κανονικοποιημένου χρόνου φωτοβόλησης t_{30W}. Και σε αυτή την περίπτωση ακολουθείται κινητική μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης και υπολογίστηκαν οι σταθερές ταχύτητας για τους δύο φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

Στον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο και μετά από 240 min φωτοβόλησης, η Παροξετίνη απομακρύνεται από τα υγρά λύματα κατά 89%, το οποίο είναι ικανοποιητικό ποσοστό. Στο δεύτερο φωτοκαταλυτικό κύκλο, η ίδια αρχική συγκέντρωση φαρμάκου μειώνεται κατά 62% σε διαδικασία, που λαβαίνει χώρα με πιο βραδύ ρυθμό συγκρίνοντας τις τιμές των σταθερών ταχύτητας k_{1ου κύκλου} > k _{2ου} κύκλου. Συνεπώς, και σε αυτή την περίπτωση φωτοκαταλύτη, όπως και με το TiO₂, παρατηρείται το φαινόμενο της «παλαίωσης» στην επιφάνειά του.

Πίνακας 7.11: Σταθερά ταχύτητας (k) ψευδο-πρώτης τάξης, συντελεστής συσχέτισης (R^2) και % απομάκρυνση της Παροξετίνης μετά από φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε πιλοτική κλίμακα με g-C₃N₄ και επαναχρησιμοποίησή του

g-C ₃ N ₄	Παροξετίνη (20 μg/L)					
C = 200 mg/L	k (L/kJ)	R ²	%			
1 ^{ος} κύκλος	0,041	0,9069	89			
2 ^{ος} κύκλος	0,017	0,9510	62			







Γράφημα 7.24: Κινητική αποδόμησης της Παροξετίνης (20 μg/L) με επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη g-C₃N₄ από ουρία (200 mg/L) υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία σε συνάρτηση με το t_{30W}

7.3 Φυσικοχημικές παράμετροι των υγρών αποβλήτων στα πειράματα που έλαβαν χώρα

Οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων, που μετρήθηκαν στα δείγματα κάθε πειράματος παρατίθενται στον Πίνακα 7.12. Από αντίστοιχες μελέτες (Konstas et al., 2019; Kosma et al., 2010, 2019), που έχουν λάβει χώρα στα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας λύματα της ίδιας Μ.Ε.Υ.Α. του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων φαίνεται πως δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των τιμών.

Πίνακας 7.12: Ελάχιστη τιμή (min), μέγιστη τιμή (max), τυπική απόκλιση (s.d.) και διάμεσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων των υγρών, νοσοκομειακών αποβλήτων δευτεροβάθμιας επεξεργασίας

Παράμετρος	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή	Τυπική απόκλιση	Διάμεση τιμή
Αγωγιμότητα (μS/cm)	1044	1959	16,12	1399
тос	1,14	109,97	8,709	10,83
BOD₅ (mg/L)	1,7	48,5	14,39	5,6
COD (mg/L)	<10	142	40,98	39
Abs ₂₅₄	0,1407	0,3005	0,008317	0,1915
Total Phenols (mg/L)	0,350	6,896	0,136	1,580
Cl ⁻ (mg/L)	93,5	313,1	12,25	175,7
NO₃⁻ (mg/L)	17,9	96,3	4,021	52,33
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	9,8	41,9	2,609	23,94

7.4 Μελέτη της μεταβολής τής τοξικότητας των υγρών αποβλήτων κατά τη φωτοκαταλυτική διαδικασία σε πιλοτική κλίμακα

Η μελέτη της τοξικότητας των δειγμάτων, που συλλέγονται κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών διεργασιών είναι μια σημαντική παράμετρος στην αξιολόγηση της εκάστοτε διεργασίας και γενικότερα των Π.Ο.Μ.Α. καθώς ταυτόχρονα με την προσπάθεια, που γίνεται για την αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των υγρών

αποβλήτων στο τέλος τής διαδικασίας, υπάρχει κίνδυνος αύξησης της τοξικότητάς τους λόγω των ενδιαμέσων προϊόντων οξείδωσης, που σχηματίζονται. Συνεπώς, είναι επιτακτική η ανάγκη παρακολούθησης των επιπέδων τοξικότητας κατά την εφαρμογή των Π.Ο.Μ.Α. (Brienza et al., 2016; Sousa et al., 2012).

Η τοξικότητα μελετήθηκε παρακολουθώντας αλλαγές στην ένταση του φωτός τού φυσικώς φωταυγάζοντος βακτηρίου Vibrio fischeri όταν έρθει σε επαφή με τοξικές ενώσεις και εκφράστηκε ως ποσοστό αναστολής της φωταύγειας του βακτηρίου. Τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από τα δείγματα στην έναρξη και την λήξη κάθε πειράματος φωτοκατάλυσης σε πιλοτική κλίμακα και παρατίθενται στον Πίνακα 7.13 και Πίνακα 7.14, δείχνουν το σχετικά χαμηλό ποσοστό αναστολής τής βιοφωταύγειας στην αρχή κάθε πειράματος με εξαίρεση το πείραμα όπου με καταλύτη το TiO₂ σε συγκέντρωση 200 mg/L η αναστολή στην έναρξη της διεργασίας ανέρχεται στο 65,81% και το πείραμα όπου με καταλύτη το g-C₃N₄ σε συγκέντρωση 200 mg/L (1^{ος} φωτοκαταλυτικός κύκλος) η αντίστοιχη αναστολή ανέρχεται στο 69,65%, ένδειξη του ότι τα δείγματα αυτά είναι πολύ τοξικά.

Παράλληλα, κάποια από τα δείγματα παρουσίασαν το φαινόμενο της όρμησης στην λήξη τής διεργασίας. Έτσι, ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το δείγμα όχι μόνο δεν είναι τοξικό για να προκαλέσει θανάτωση του πληθυσμού τού μικροοργανισμού *Vibrio fischeri*, αλλά αντιθέτως συμβάλλει στην ανάπτυξή του και κατ' επέκταση στην ένταση του εκπέμποντος φωτός.

Εν τέλει, η επιτυχία των συγκεκριμένων πειραμάτων ως προς την παράμετρο της τοξικότητας έγκειται στο γεγονός πως στο τέλος κάθε φωτοκαταλυτικής διεργασίας (μετά από 300 min φωτοβόλησης) το κάθε δείγμα εμφάνισε μικρότερο ποσοστό αναστολής της βιοφωταύγειας ή παρουσιάστηκε το φαινόμενο της όρμησης (αποτοξικοποίηση των υγρών λυμάτων).

Χρόνος	% Αναστολή βιοφωταύγειας Vibrio fischeri						
φωτοβόλησης Συγκέντρωση ΤiO ₂		Συγκέντρω	υση g-C₃N₄				
(min)	200 mg/L	300 mg/L	500 mg/L	100 mg/L	200 mg/L		
0	65,81	17,90	21,11	13,94	69,65		
300	30,85	Όρμηση	3,75	Όρμηση	20,36		

Πίνακας 7.13: Μελέτη της τοξικότητας των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη

Πίνακας 7.14: Μελέτη της τοξικότητας των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας στην επαναχρησιμοποίηση καταλύτη και υγρού αποβλήτου

Χρόνος	% Αναστολή βιοφωταύγειας Vibrio fischeri				
φωτοβόλησης	Κύκλοι με TiO₂ (300 mg/L)			Κύκλοι με g-C₃N₄ (200 mg/L)	
(min)	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος
0	13,59	20,74	15,73	69,65	9,6
300	6,72	Όρμηση	4,89	20,36	Όρμηση

8. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η φωτοαποδόμηση του αντικαταθλιπτικού φαρμάκου Παροξετίνη. Στο εργαστήριο έλαβε χώρα φωτολυτική και φωτοκαταλυτική της αποδόμηση υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Σε πιλοτική κλίμακα μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική της αποδόμηση σε CPC αντιδραστήρα υπό το φυσικό ηλιακό φως και με υπόστρωμα: υγρά νοσοκομειακά απόβλητα. Οι φωτοκαταλύτες, που χρησιμοποιήθηκαν στις φωτοκαταλυτικές τεχνικές είναι το TiO₂ P-25 και το g-C₃N₄ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Από τις παραπάνω διεργασίες μελετήθηκαν ο ρυθμός αποδόμησης του φαρμάκου σε κάθε διεργασία και για κάθε χρησιμοποιούμενη συγκέντρωση καταλύτη και ο βαθμός ανοργανοποίησης στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας και όπου κατέστη αυτό δυνατό. Επίσης, ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν προϊόντα μετασχηματισμού τής Παροξετίνης στα πειράματα, που έλαβαν χώρα στο εργαστήριο και υπολογίστηκε in silico η τοξικότητά τους μέσω του λογισμικού ECOSAR σε τρία τροφικά επίπεδα. Ακόμη, μελετήθηκε η μεταβολή τής τοξικότητας κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων πιλοτικής κλίμακας μέσω της αναστολής της βιοφωταύγειας του βακτηρίου Vibrio Fischeri. Από τα αποτελέσματα, που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 7 προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

i. Όλες οι διεργασίες φωτοαποδόμησης ακολούθησαν το μοντέλο κινητικής μείωσης ψευδο-πρώτης τάξης με εξίσωση την $C_t = C_0 e^{-kt}$. Στα εργαστηριακής κλίμακας πειράματα, η αντικαταθλιπτικής φύσεως φαρμακευτική ένωση αποδομείται πλήρως εντός 45 λεπτών παρουσία είτε του TiO₂ P-25 είτε του g-C₃N₄ και ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης καταλύτη. Βέβαια, η ταχύτερη αποδόμηση πετυχαίνεται στη φωτοκατάλυση με TiO₂ συγκέντρωσης 500 mg/L (k = 0,092 min⁻¹), ενώ συγκρίνοντας την απόδοση των δύο καταλυτών στην ίδια συγκέντρωση (200 mg/L) βρέθηκε ότι με το g-C₃N₄ η Παροξετίνη αποδομείται ταχύτερα (k = 0,084 min⁻¹) σε σχέση με το TiO₂ (k = 0,074 min⁻¹). Η πλήρης αποδόμηση της Παροξετίνης στη φωτοδιεργασία απουσία καταλύτη (φωτόλυση) επήλθε μετά το πέρας 27 ωρών (k = 0,055 h⁻¹). Συγκεντρωτικά, όλες οι διεργασίες φωτοαποδόμησης της Παροξετίνης στο εργαστήριο μπορούν να καταταχθούν με βάση τη σταθερά ταχύτητας k από την λιγότερο αποδοτική προς την αποδοτικότερη ως εξής:

 $Φωτόλυση < Φωτοκατάλυση g-C_3N_4$ (100 mg/L) < Φωτοκατάλυση TiO₂ (200 mg/L) < Φωτοκατάλυση TiO₂ (300 mg/L) < Φωτοκατάλυση g-C₃N₄ (200 mg/L) < Φωτοκατάλυση TiO₂ (500 mg/L)

ii. Στα φωτοκαταλυτικά πειράματα πιλοτικής κλίμακας αποδοτικότερη αποδείχθηκε η επεξεργασία με καταλύτη το TiO₂ σε συγκέντρωση 200 mg/L (k = 0,050 L/kJ). Ακολούθησε η διεργασία με το g-C₃N₄ ως καταλύτη (k = 0,041 L/kJ) στην ίδια συγκέντρωση. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων επισημαίνεται πως σε αυτού του είδους τις διεργασίες παίζουν σημαντικό ρόλο οι καιρικές συνθήκες (π.χ. περίοδοι συννεφιάς), αλλά και η σύσταση του υποστρώματος (π.χ. θολερότητα). Έτσι, οι διεργασίες απομάκρυνσης της Παροξετίνης από τα νοσοκομειακά λύματα με CPC αντιδραστήρα μπορούν να καταταχθούν με βάση τη σταθερά ταχύτητας k από την λιγότερο αποδοτική προς την αποδοτικότερη ως εξής:

Φωτοκατάλυση g-C₃N₄ (100 mg/L) < Φωτοκατάλυση TiO₂ (300 mg/L) < Φωτοκατάλυση TiO₂ (500 mg/L) < Φωτοκατάλυση g-C₃N₄ (200 mg/L) < Φωτοκατάλυση TiO₂ (200 mg/L)

- iii. Από τη μελέτη του βαθμού ανοργανοποίησης της Παροξετίνης στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας παρατηρήθηκε η μέγιστη μείωση του ΤΟC κατά 94% με καταλύτη το TiO₂ σε συγκέντρωση 500 mg/L καθώς και η μέγιστη απελευθέρωση του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου στο μόριο της Παροξετίνης ως NO3⁻ σε ποσοστό 48%. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε η μέγιστη απελευθέρωση του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου ως F⁻ (47%) όπως αναμενόταν λόγω της μέγιστης εφαρμοζόμενης συγκέντρωσης καταλύτη. Αντίθετα, η συνθήκη αυτή συμβαίνει στην περίπτωση εφαρμογής καταλύτη TiO₂ σε συγκέντρωση 200 mg/L. Πιθανότερη εξήγηση είναι η προσρόφηση ιόντων φθορίου στην επιφάνεια του καταλύτη, οπότε όσο μεγαλύτερη η ποσότητα του καταλύτη μέσα στο διάλυμα τόσο μεγαλύτερη η ειδική επιφάνειά του και ανάλογα περισσότερες οι οπές όπου μπορούν να προσροφηθούν ιόντα φθορίου. Επίσης, στην περίπτωση του g-C₃N₄ όπου δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση του ΤΟC, σε συγκέντρωση καταλύτη 200 mg/L παρατηρήθηκε στο τέλος τής διεργασίας πως έχει απελευθερωθεί το 4,6% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου ως NO2⁻ και το 42% ως NO3⁻. Επίσης, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απελευθέρωση του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου ως F⁻ (59%) με συγκέντρωση καταλύτη τα 100 mg/L και πιθανή εξήγηση είναι η προσρόφηση των ιόντων φθορίου στον καταλύτη με αύξηση της συγκέντρωσής του. Τέλος, στη φωτόλυση δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες μεταβολές στο ΤΟC, αλλά στο τέλος τής διεργασίας (30 ώρες φωτοβόλησης) απελευθερώθηκε το 44% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου φθορίου και το 12% του στοιχειομετρικά διαθέσιμου αζώτου ως NO3⁻.
- iv. Τα προϊόντα μετασχηματισμού (TP's), που σχηματίστηκαν κατά την αποδόμηση της Παροξετίνης σε κάθε φωτολυτική και φωτοκαταλυτική διεργασία ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης συζευγμένη με φασματομετρία μαζας (UHPLC-LTQ-ORBITRAP). Στη φωτόλυση ταυτοποιήθηκαν πέντε TP's, στη φωτοκατάλυση με TiO₂ ταυτοποιήθηκαν δεκατρία TP's και στη φωτοκατάλυση με g-C₃N₄ ταυτοποιήθηκαν πέντε TP's. Στη φωτοκατάλυση με TiO₂, ανεξαρτήτου συγκέντρωσης, όλα τα προϊόντα μετασχηματισμού αποδομήθηκαν πλήρως πριν από τα 90 min φωτοβόλησης, στη φωτόλυση μετά το σχηματισμό τους παρέμειναν σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις μέχρι το τέλος τής διεργασίας εκτός από το TP – 328, το οποίο εν τέλει αποδομείται και στη φωτοκατάλυση με g-C₃N₄ όλα τα TP's ανιχνεύονται μέχρι την λήξη τής

διεργασίας. Από τα TP's, που ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν προτάθηκε η πορεία αποδόμησης της Παροξετίνης για κάθε διεργασία, που έλαβε χώρα. Μάλιστα, η προτεινόμενη πορεία αποδόμησης της Παροξετίνης στη φωτόλυση και στη φωτοκατάλυση με g-C₃N₄ φαίνεται παρόμοια με τη διαφορά ότι στη μεν πρώτη ανιχνεύεται το TP – 328 και το οποίο δυνητικά μπορεί να αποδομηθεί περαιτέρω προς σχηματισμό τού TP – 208, ενώ στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης ανιχνεύεται το TP – 350 αντί του TP – 328 χωρίς να φαίνεται ο μετασχηματισμός του σε κάποιο άλλο προϊόν.

- ν. Από την in silico εκτίμηση της οικοτοξικότητας της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού με το λογισμικό ECOSAR διαπιστώθηκε πως τα προϊόντα μετασχηματισμού είναι κατά βάση λιγότερο τοξικά από τη μητρική ένωση στα τρία είδη υδρόβιων οργανισμών (ψάρια, δάφνια, πράσινα μικροφύκη) όπου εστιάστηκε η μελέτη. Αυτά, όμως, που φαίνεται να εμφανίζουν τη μικρότερη τοξικότητα είναι τα TP 208 και TP 242.
- vi. Η μελέτη τής μεταβολής τής τοξικότητας μέσω της αναστολής βιοφωταύγειας του βακτηρίου Vibrio Fischeri στα φωτοκαταλυτικά πειράματα πιλοτικής κλίμακας έδειξε, πως η εν λόγω διεργασία είναι ικανή να μειώσει ικανοποιητικά την τοξικότητα των υγρών αποβλήτων ή/και να τα αποτοξικοποιήσει μετά από 300 λεπτά διάρκειας του εκάστοτε πειράματος. Βέβαια, ασφαλές συμπέρασμα για το ποιος φωτοκαταλύτης εκ των TiO₂ P-25 και g-C₃N₄ είναι αποδοτικότερος στη μείωση της τοξικότητας δε μπορεί να εξαχθεί καθώς εκ του αποτελέσματος φαίνεται πως ανάλογα το επίπεδο της τοξικότητας των δειγμάτων στην έναρξη κάθε φωτοκαταλυτικού πειράματος επέρχεται στην λήξη αυτού παρόμοια μείωση της τοξικότητας. Ειδικότερα, για την ίδια συγκέντρωση καταλύτη (200 mg/L) και για δείγματα αρκετά τοξικά στην έναρξη αυτών των πειραμάτων (65,81% αναστολή για το TiO₂ και 69,65% αναστολή για το g-C₃N₄) φαίνεται πως το g-C₃N₄ είναι κατά τι αποτελεσματικότερο στη μείωση της τοξικότητας αφού η αναστολή βιοφωταύγειας τού βακτηρίου στο τελικό δείγμα ανέρχεται στο 20,36% και το ποσοστό μείωσης να είναι 49,29%. Αντίστοιχα, στη διεργασία με το TiO₂ από την έναρξη έως την λήξη της, το ποσοστό μείωσης της αναστολής ανέρχεται στο 34,96%. Επίσης, οι καταλύτες φαίνεται να λειτουργούν αποτελεσματικά ως προς την παράμετρο της τοξικότητας και μετά την επαναχρησιμοποίησή τους (3 κύκλοι για το TiO2 και 2 κύκλοι για το g-C₃N₄) καθώς και πάλι σε κάθε τελικό δείγμα κάθε πειράματος παρατηρείται είτε χαμηλή αναστολή τής βιοφωταύγειας είτε όρμηση.

Συγκεντρωτικά, λοιπόν, μπορεί να ειπωθεί ότι η φωτοκατάλυση με καταλύτη το TiO₂ P-25 είναι η αποτελεσματικότερη διεργασία στην πλήρη απομάκρυνση της Παροξετίνης και των προϊόντων μετασχηματισμού της από υδατικά διαλύματα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Το g-C₃N₄ είναι και αυτός ένας αποτελεσματικός καταλύτης στην απομάκρυνση του αντικαταθλιπτικού φαρμάκου, αλλά εκ του αποτελέσματος δε φαίνεται ικανός να αποδομεί πλήρως τα παραγόμενα προϊόντα μετασχηματισμού σε αντίστοιχο χρόνο όπως το TiO₂.

Η περαιτέρω ανάπτυξη των φωτοκαταλυτικών συστημάτων (καταλύτες, αντιδραστήρες κ.ά.) είναι επιτακτική ώστε η μη κοστοβόρα και φιλική προς το περιβάλλον φωτοκαταλυτική διεργασία να μπορεί να εφαρμόζεται σε μεγάλη
κλίμακα στην απομάκρυνση των αναδυόμενων ρύπων από τα υγρά απόβλητα και ειδικότερα των φαρμακευτικών ενώσεων όπου οι Μ.Ε.Υ.Α. αντιμετωπίζουν μεγάλο πρόβλημα στην αποδόμησή τους με αποτέλεσμα να καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες προκαλώντας διαταραχές στους μεταβολικούς ρυθμούς των μικροοργανισμών.

Βιβλιογραφία

- Ahmed, S., Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Tan, Y. H., Mazari, S. A., Karri, R. R., & Abdullah, E. C. (2021). Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis A comprehensive review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 6). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106643
- Antoniou, M. G., Zhao, C., O'Shea, K. E., Zhang, G., Dionysiou, D. D., Zhao, C., Han, C., Nadagouda, M. N., Choi, H., Fotiou, T., Triantis, T. M., & Hiskia, A. (2016). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water: Process optimization and degradation pathways. In *RSC Energy and Environment Series* (Vols. 2016-January, Issue 15, pp. 1–34). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/9781782627104-00001
- Antonopoulou, M., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2021). An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. In *Science of the Total Environment* (Vol. 765). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163
- Babaeivelni, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *394*(1), 419–427. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.063
- Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy*, 77(5), 445–459. https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031
- Bairamis, F., & Konstantinou, I. (2022). Photocatalytic Degradation Pathways of the Valsartan Drug by TiO2 and g-C3N4 Catalysts. *Reactions*, *3*(1), 160–171. https://doi.org/10.3390/reactions3010012
- Blum, K. (2013). Phototransformation of pharmaceuticals in the environment Multivariate modeling and experimental determination of photolysis half-lives.
- Bora, L. v., & Mewada, R. K. (2017). Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 76, pp. 1393–1421). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.130
- Brienza, M., & Katsoyiannis, I. A. (2017). Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater. *Sustainability (Switzerland), 9*(9). https://doi.org/10.3390/su9091604
- Brienza, M., Mahdi Ahmed, M., Escande, A., Plantard, G., Scrano, L., Chiron, S., Bufo, S. A., & Goetz, V. (2016). Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. *Chemosphere*, 148, 473–480. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.070
- Carvalho, P. S., de Melo, C. C., Ayala, A. P., & Ellena, J. (2016). X-Ray diffraction, spectroscopy and thermochemical characterization of the pharmaceutical paroxetine nitrate salt. *Journal of Molecular Structure*, *1118*, 288–292. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.014
- Cecconet, D., Sturini, M., Malavasi, L., & Capodaglio, A. G. (2021). Graphitic carbon nitride as a sustainable photocatalyst material for pollutants removal. State-of-the art, preliminary tests and application perspectives. *Materials*, 14(23).

https://doi.org/10.3390/ma14237368

- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 268). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. In *Water Research* (Vol. 44, Issue 10, pp. 2997–3027). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039
- Couto, C. F., Lange, L. C., & Amaral, M. C. S. (2019). Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 32). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100927
- Darkwah, W. K., & Ao, Y. (2018). Mini Review on the Structure and Properties (Photocatalysis), and Preparation Techniques of Graphitic Carbon Nitride Nano-Based Particle, and Its Applications. In *Nanoscale Research Letters* (Vol. 13). Springer New York LLC. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2702-3
- Duarte, P., Almeida, C. M. R., Fernandes, J. P., Morais, D., Lino, M., Gomes, C. R., Carvalho, M. F., & Mucha, A. P. (2019). Bioremediation of bezafibrate and paroxetine by microorganisms from estuarine sediment and activated sludge of an associated wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 655, 796–806. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.285
- Fakhrul Ridhwan Samsudin, M., Bacho, N., & Sufian, S. (2019). Recent Development of Graphitic Carbon Nitride-Based Photocatalyst for Environmental Pollution Remediation. In Nanocatalysts. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.81639
- Fawzi Suleiman Khasawneh, O., & Palaniandy, P. (2021). Removal of organic pollutants from water by Fe2O3/TiO2 based photocatalytic degradation: A review. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 21). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101230
- Fernández-López, C., González García, M., & Sánchez-Lozano, J. M. (2021). Analysis of WWTPs technologies based on the removal efficiency of Pharmaceutical Activated Compounds for water reuse purposes. A Fuzzy Multi-Criteria Decision Making approach. *Journal of Water Process Engineering*, 42. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102098
- Frédéric, O., & Yves, P. (2014). Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent. *Chemosphere*, 115(1), 31–39. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.016
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 9, Issue 1, pp. 1–12). https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- Germann, D., Ma, G., Han, F., & Tikhomirova, A. (2013). Paroxetine Hydrochloride. In *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* (Vol. 38, pp. 367–406). Academic Press Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407691-4.00008-3

- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science* & *Engineering*, *9*(4), 335–352. https://doi.org/10.1080/01919518708552148
- Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 270). Academic Press. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906
- Gornik, T., Carena, L., Kosjek, T., & Vione, D. (2021). Phototransformation study of the antidepressant paroxetine in surface waters. *Science of the Total Environment*, 774. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145380
- Gurke, R., Rößler, M., Marx, C., Diamond, S., Schubert, S., Oertel, R., & Fauler, J. (2015).
 Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. *Science of the Total Environment, 532, 762–770.* https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.067
- Hernando, M. D., Mezcua, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2 SPEC. ISS.), 334–342. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037
- Hwang, S., Kim, J. H., & Jo, S. H. (2021). Inhibitory effect of the selective serotonin reuptake inhibitor paroxetine on human Kv1.3 channels. *European Journal of Pharmacology*, *912*. https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2021.174567
- Katal, R., Masudy-Panah, S., Tanhaei, M., Farahani, M. H. D. A., & Jiangyong, H. (2020). A review on the synthesis of the various types of anatase TiO2 facets and their applications for photocatalysis. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 384). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123384
- Kaur, A., Umar, A., & Kansal, S. K. (2016). Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 510, pp. 134–155). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.008
- Konstas, P. S., Kosma, C., Konstantinou, I., & Albanis, T. (2019). Photocatalytic treatment of pharmaceuticals in real hospital wastewaters for effluent quality amelioration. *Water (Switzerland)*, *11*(10). https://doi.org/10.3390/w11102165
- Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Langas, V., & Björklund, E. (2020). Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. In *Environmental Science and Policy* (Vol. 112, pp. 213–226). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.06.011
- Kosma, C. I., Kapsi, M. G., Konstas, P. S. G., Trantopoulos, E. P., Boti, V. I., Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2020). Assessment of multiclass pharmaceutical active compounds (PhACs) in hospital WWTP influent and effluent samples by UHPLC-Orbitrap MS: Temporal variation, removals and environmental risk assessment. *Environmental Research*, 191. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110152
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2010). Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous*

Materials, *179*(1–3), 804–817. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.075

- Kosma, C. I., Nannou, C. I., Boti, V. I., & Albanis, T. A. (2019). Psychiatrics and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: Occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 659, 1473–1483. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.421
- Kwon, J.-W., & Armbrust, K. L. (2004). HYDROLYSIS AND PHOTOLYSIS OF PAROXETINE, A SELECTIVE SEROTONIN REUPTAKE INHIBITOR, IN AQUEOUS SOLUTIONS. In Environmental Toxicology and Chemistry (Vol. 23, Issue 6). http://www.rxlist.com/top200.htm
- Lajeunesse, A., Smyth, S. A., Barclay, K., Sauvé, S., & Gagnon, C. (2012). Distribution of antidepressant residues in wastewater and biosolids following different treatment processes by municipal wastewater treatment plants in Canada. *Water Research*, 46(17), 5600–5612. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.042
- Lazar, M. A., Varghese, S., & Nair, S. S. (2012). Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates. In *Catalysts* (Vol. 2, Issue 4, pp. 572–601). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/catal2040572
- Li, Y., Chen, F., He, R., Wang, Y., & Tang, N. (2018). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 689–705). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00030-6
- Lin, L., Jiang, W., Chen, L., Xu, P., & Wang, H. (2020). Treatment of produced water with photocatalysis: Recent advances, affecting factors and future research prospects. In *Catalysts* (Vol. 10, Issue 8). MDPI. https://doi.org/10.3390/catal10080924
- Lu, Y., Wang, S., Shen, Y., & Hao, C. (2023). Photodegradation fate of different dissociation species of antidepressant paroxetine and the effects of metal ion Mg2+: Theoretical basis for direct and indirect photolysis. *Chemosphere*, 335. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139070
- Metcalfe, C. D., Chu, S., Judt, C., Li, H., Oakes, K. D., Servos, M. R., & Andrews, D. M. (2010). Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater, and downstream exposure in an urban watershed. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(1), 79–89. https://doi.org/10.1002/etc.27
- Moreira, N. F. F., Sampaio, M. J., Ribeiro, A. R., Silva, C. G., Faria, J. L., & Silva, A. M. T. (2019). Metal-free g-C3N4 photocatalysis of organic micropollutants in urban wastewater under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 184–192. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.001
- Moufid, M., Tiebe, C., el Bari, N., Hamada Fakra, D. A., Bartholmai, M., & Bouchikhi, B. (2022). Pollution parameters evaluation of wastewater collected at different treatment stages from wastewater treatment plant based on E-nose and E-tongue systems combined with chemometric techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory* Systems, 227, 104593. https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2022.104593
- Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 44, Issue 23, pp. 2577– 2641). https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765
- Paíga, P., Correia, M., Fernandes, M. J., Silva, A., Carvalho, M., Vieira, J., Jorge, S., Silva, J. G., Freire, C., & Delerue-Matos, C. (2019). Assessment of 83 pharmaceuticals in

WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. ScienceoftheTotalEnvironment,648,582–600.https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.129

- Patel, S. B., Tripathi, A., & Vyas, A. P. (2021). Recent development in the structural modification of graphitic carbon nitride for sustainable photocatalysis: Advances, challenges and opportunities. In *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (Vol. 16). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100589
- Qi, K., Liu, S. yuan, & Zada, A. (2020). Graphitic carbon nitride, a polymer photocatalyst. In *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (Vol. 109, pp. 111–123). Taiwan Institute of Chemical Engineers. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.02.012
- Sanganyado, E., & Kajau, T. A. (2022). The fate of emerging pollutants in aquatic systems: An overview. In *Emerging Freshwater Pollutants* (pp. 119–135). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822850-0.00002-8
- Santoke, H., & Cooper, W. J. (2017). Environmental photochemical fate of selected pharmaceutical compounds in natural and reconstituted Suwannee River water: Role of reactive species in indirect photolysis. *Science of the Total Environment*, 580, 626–631. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.008
- Schlüsener, M. P., Hardenbicker, P., Nilson, E., Schulz, M., Viergutz, C., & Ternes, T. A. (2015). Occurrence of venlafaxine, other antidepressants and selected metabolites in the Rhine catchment in the face of climate change. *Environmental Pollution*, 196, 247–256. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.019
- Silva, L. J. G., Pereira, A. M. P. T., Meisel, L. M., Lino, C. M., & Pena, A. (2014). A oneyear follow-up analysis of antidepressants in Portuguese wastewaters: Occurrence and fate, seasonal influence, and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 490, 279–287. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.131
- Sonune, A., & Ghate, R. (2004). Developments in wastewater treatment methods. *DESALINATION A. Sonune, R. Ghate / Desalination, 167,* 55–63. https://doi.org/10.1016/3.desal.2004.06.113
- Sousa, M. A., Gonçalves, C., Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., & Alpendurada, M. F. (2012). Suspended TiO2-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. *Chemical Engineering Journal, 198–199,* 301–309. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.060
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., & Di Somma, I. (2015).
 Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols. 170–171, pp. 90–123). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050
- Sundar, K. P., & Kanmani, S. (2020). Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review. In *Chemical Engineering Research and Design* (Vol. 154, pp. 135–150). Institution of Chemical Engineers. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.035
- Szklarek, S., Kiedrzyńska, E., Kiedrzyński, M., Mankiewicz-Boczek, J., Mitsch, W. J., & Zalewski, M. (2021). Comparing ecotoxicological and physicochemical indicators of municipal wastewater effluent and river water quality in a Baltic Sea catchment in Poland. *Ecological Indicators*, 126. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107611

- Tratnyek, P. G., & Macalady, D. L. (2000). Oxidation-reduction reactions in the aquatic environment. In Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental Health Sciences (pp. 383–415). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420026283.ch16
- Trawiński, J., & Skibiński, R. (2017). Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1152–1199. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7727-5
- Vagi, M. C., & Petsas, A. S. (2020). Recent advances on the removal of priority organochlorine and organophosphorus biorecalcitrant pesticides defined by Directive 2013/39/EU from environmental matrices by using advanced oxidation processes: An overview (2007-2018). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1). https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102940
- Velempini, T., Prabakaran, E., & Pillay, K. (2021). Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review. In *Materials Today Chemistry* (Vol. 19). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380
- Wetchakun, K., Wetchakun, N., & Sakulsermsuk, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO2- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 71, pp. 19–49). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025
- Yang, D., Yang, Y., & Xia, J. (2021). Hydrological cycle and water resources in a changing world: A review. In *Geography and Sustainability* (Vol. 2, Issue 2, pp. 115–122).
 Beijing Normal University Press. https://doi.org/10.1016/j.geosus.2021.05.003
- Yang, Z., Ma, S., Du, S., Chen, Y., Li, X., Wang, R., Luo, J., Pan, Z., & Tan, Z. (2021). Assessment of upgrading WWTP in southwest China: Towards a cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 326. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129381
- Yuan, S., Jiang, X., Xia, X., Zhang, H., & Zheng, S. (2013). Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 90(10), 2520–2525. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.089
- Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. In *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (Vol. 12). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255