



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)  
με περιβαλλοντικές εφαρμογές**

**Ιάεира Ράπη**

**MSc Περιβαλλοντολόγος**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2024**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)  
με περιβαλλοντικές εφαρμογές**

**Ιάεира Ράπη**

**MSc Περιβαλλοντολόγος**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2024**

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών  
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του  
συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Συνέλευση: 1 0 4 3 / 8-10-2021

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

**Κωνσταντίνου Ιωάννης**, Καθηγητής Τμ. Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη:

**Αλμπάνης Τριαντάφυλλος**, Ομότ. Καθηγητής, Τμ. Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

**Αντωνοπούλου Μαρία**, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμ. Μηχανικών Περιβάλλοντος,  
Πανεπιστήμιο Πατρών

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 1001/12-6-2019

Θέμα: «Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)  
με περιβαλλοντικές εφαρμογές»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Συνέλευση:

1109/9-2-2024

1. **Κωνσταντίνου Ιωάννης**, Καθηγητής Τμ. Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. **Αλμπάνης Τριαντάφυλλος**, Ομότιμος Καθηγητής, Τμ. Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
3. **Αντωνοπούλου Μαρία**, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμ. Αειφορικής Γεωργίας, Πανεπιστήμιο Πατρών
4. **Χελά Δήμητρα**, Καθηγήτρια, Τμ. Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
5. **Λαμπροπούλου Δήμητρα**, Καθηγήτρια, Τμ. Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
6. **Σακκάς Βασίλειος**, Καθηγητής, Τμ. Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
7. **Σαλμάς Κωνσταντίνος**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αφιερώνεται στους γονείς μου

Αλέκο και Φρόσω...

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με επιβλέποντα καθηγητή τον Καθηγητή του Τμήματος, κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου. Η καθοδήγηση και η στήριξη του ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωσή της. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την αμέριστη επιστημονική και ψυχολογική υποστήριξη και την άψογη πολύχρονη συνεργασία. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω για τη δυνατότητα που μου προσέφερε να ασχοληθώ ερευνητικά και να αποκτήσω πολύτιμες γνώσεις για διάφορα περιβαλλοντικά θέματα και πέρα από το πλαίσιο της παρούσας διατριβής κατά τη διάρκεια όλων των χρόνων της συνεργασίας μας και της φιλοξενίας μου στο εργαστήριο. Τα λόγια είναι λίγα για να εκφράσω τη χαρά μου για τη συνεργασία μας και την εκτίμησή μου προς εσάς.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την ευγενική συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αλλά και την προθυμία του να με βοηθήσει και να με συμβουλευτεί όποτε αυτό χρειάστηκε. Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Επίκουρη Καθηγήτρια, Μαρία Αντωνοπούλου, που ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια, από το πρώτο πείραμα ως προπτυχιακή φοιτήτρια μέχρι και σήμερα. Την ευχαριστώ για την εξαιρετική συνεργασία και τις γνώσεις που μου προσέφερε. Είναι ιδιαίτερη χαρά μου να αποτελεί μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, κ. Δήμητρα Χελά, για το ενδιαφέρον, τη βοήθεια, τις ουσιαστικές συμβουλές και τις ωραίες συζητήσεις, καθώς και τους κ. Δήμητρα Λαμπροπούλου, κ. Βασίλειο Σακκά, κ. Κωνσταντίνο Σαλμά, για την αποδοχή να αξιολογήσουν τη Διατριβή.

Ευχαριστώ πολύ τον κ. Δημήτριο Πετράκη, για την προθυμία του να με βοηθήσει και να με συμβουλευτεί όποτε αυτό χρειάστηκε.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους και συνεργάτες του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για την άψογη συνεργασία και το όμορφο κλίμα. Ξεχωριστά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Σωτήρη, την Ευρυδίκη και τη Θεοδώρα για την πολύ καλή και ευχάριστη συνεργασία που είχαμε.

Ευχαριστώ, επίσης, τη Μονάδα περιβαλλοντικής, οργανικής και βιοχημικής ανάλυσης υψηλής ευκρίνειας Orbitrap-LC-MS του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την

πρόσβαση στις υπηρεσίες της Μονάδας και προσωπικά την κα. Βασιλική Μπότη για τη βοήθειά τους και την πάντα ευχάριστη διάθεσή τους.

Όλα αυτά τα χρόνια, είχα την τύχη να έχω συνεργάτη τον Δρ. Φειδία Μπαϊράμη, ο οποίος εκτός από πολύ καλός φίλος, προσέφερε ανεκτίμητη βοήθεια στην εργαστηριακή καθημερινότητα και τον ευχαριστώ.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις φίλες μου Κλεοπάτρα, Νότα και Ράνια, που γνωριστήκαμε εδώ. Ευχαριστώ για όλες τις όμορφες, αστείες, περίεργες, έξυπνες και πολλές φορές σουρεαλιστικές μας συζητήσεις. Για όλη τη βοήθεια και τα γέλια. Την ανεκτίμητη υποστήριξη και τη φιλία που αναπτύξαμε.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Γιώργο και στους φίλους μου, που αν και κάποιои είναι μακριά, ήταν δίπλα μου αυτά τα χρόνια, να με στηρίζουν, να πιστεύουν σε εμένα και να κάνουν αυτή τη διαδρομή πιο ευχάριστη.

Ένα απέραντο ευχαριστώ στους γονείς μου, που είναι πάντα δίπλα μου, σε κάθε απόφαση, σε κάθε νέο βήμα, να με στηρίζουν με όλη τους την αγάπη, την επιμονή και την υπομονή.

Η Διδακτορική Διατριβή χρηματοδοτήθηκε εν μέρει από το έργο: "Development and application of a system based on advanced oxidation processes for the treatment of hospital wastewaters in order to remove pharmaceutical compounds with high persistence in aquatic environment - PhaRem" INTERREG IPA II CROSS-BORDER COOPERATION PROGRAMME, "GREECE-ALBANIA 2014-2020").

“Where nature finishes producing its own species, man begins, using natural things and in harmony with this very nature, to create an infinity of species.”

~Leonardo da Vinci~

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η ρύπανση του περιβάλλοντος και η ενεργειακή κρίση συγκαταλέγονται στα σοβαρότερα προβλήματα της ανθρωπότητας. Τόσο οι οργανικοί ρύποι, όπως οι φαινολικές ενώσεις, οι φαρμακευτικές ενώσεις, τα παρασιτοκτόνα, οι πλαστικοποιητές κ.α., όσο και τα τοξικά ιόντα μετάλλων (π.χ. Cr(VI)), ανιχνεύονται τα τελευταία χρόνια, σε υψηλή συχνότητα και επίπεδα συγκεντρώσεων στο υδάτινο περιβάλλον προκαλώντας ανησυχία για τις επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων. Η αυξανόμενη ανίχνευση αυτών των ρύπων οφείλεται στην ταχύτατη ανάπτυξη της βιομηχανίας, στην πληθώρα προϊόντων που χρησιμοποιούνται, και στο σύγχρονο τρόπο ζωής του ανθρώπου.

Οι σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων πρέπει να έχουν την ικανότητα αποδόμησης των οργανικών ρύπων και ιδανικά την ταυτόχρονη απομάκρυνση και ανόργανων ρύπων. Οι μέχρι τώρα έρευνες, έχουν δείξει ότι οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας δε διαθέτουν τις παραπάνω απαιτούμενες δυνατότητες. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στην ανάπτυξη νέων αποτελεσματικότερων μεθόδων όπως οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) η αποτελεσματικότητά των οποίων οφείλεται στη δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών ριζών. Η ετερογενής φωτοκατάλυση, μια από τις σημαντικότερες Π.Ο.Μ.Α. βρίσκει εφαρμογές τόσο για την οξείδωση όσο και για την αναγωγή ρύπων και συνεπώς μπορεί να εφαρμοστεί και για την συνδυαστική απομάκρυνση οργανικών μορίων και τοξικών μετάλλων. Μεταξύ των ημιαγωγικών υλικών που μελετώνται συστηματικά τα τελευταία χρόνια σε εφαρμογές φωτοκαταλυτικής οξείδωσης σε υδατικά συστήματα το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) μελετάται εντατικά λόγω των ενδιαφέροντων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του όπως η απορρόφηση στο ορατό φως, η σταθερότητα του, η δυνατότητα ετεροσύζευξης με άλλους ημιαγωγούς τα κατάλληλα δυναμικά για εφαρμογές οξείδωσης και αναγωγής καθώς και η σύνθεση του από φθηνές πρώτες ύλες. Επιπλέον, το διθειούχο μολυβδαίνιο, ένα σημαντικό μέλος της οικογένειας των διχαλκογενιδίων μετάλλων μετάπτωσης, προσελκύει σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των ηλεκτρονικών, χημικών και οπτικών ιδιοτήτων του και τη χρήση του ως φωτοκαταλύτης ή συγκαταλύτης στην ετερογενή φωτοκάταλυση.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε σύνθεση γραφιτικού νιτρίδιου του άνθρακα ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) και διθειούχου μολυβδαίνιου ( $\text{MoS}_2$ ), καθώς και



σύνθετων υλικών MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> σε διαφορετικές αναλογίες. Η σύνθεση του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> πραγματοποιήθηκε με πύρωση της ουρίας στους 500° C για 4 ώρες. Η σύνθεση του MoS<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο στους 200° C για 12 ώρες και οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η θειουρία και το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο. Η σύνθεση των ετεροδομών έγινε με τη μέθοδο της ανάμιξης-εναπόθεσης παρουσία υπερήχων και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πύρωση στους 200° C για 2 ώρες. Οι αναλογίες που επιλέχθηκαν είναι x% βάρος κατά βάρος (wt%) MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, όπου x= 0.5, 1, 3, 10. Οι κωδικές ονομασίες των υλικών που παρασκευάστηκαν είναι CN, MS, 0.5MSCN, 1MSCN, 3MSCN και 10MSCN.

Πραγματοποιήθηκε φυσικοχημικός χαρακτηρισμός όλων των υλικών με τις τεχνικές: Περίθλαση ακτινών X (XRD), Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR-FT-IR), Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης Ορατού – Υπεριώδους (UV-Vis DRS), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ποροσιμετρία Αζώτου με την τεχνική προσρόφησης – εκρόφησης (N<sub>2</sub> porosimetry).

Οι κορυφές του MS που ανιχνεύθηκαν στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X φανερώνουν την εξαγωνική δομή του. Η ένταση των κορυφών του CN μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού MS στα σύνθετα υλικά. Τα φάσματα ATR-FT-IR παρουσίασαν τις χαρακτηριστικές κορυφές τόσο του CN, όσο και του MS. Το ενεργειακό χάσμα των υλικών προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της εξίσωσης Kubelka-Munk. Το ενεργειακό χάσμα των υλικών κυμαίνεται από 1.31 eV έως 2.66 eV. Οι τιμές E<sub>g</sub> ακολούθησαν την σειρά: 1MSCN > 3MSCN = 10MSCN > CN > 0.5MSCN > MS. Τα υλικά CN, 0.5MSCN, 1MSCN, 3MSCN και 10MSCN παρουσίασαν ισόθερμες προσρόφησης που ανήκουν στην κατηγορία IV(a) με βρόχο υστέρησης H3. Το MS εμφάνισε μη πορώδη δομή. Στις φωτογραφίες SEM το MS παρουσιάζει συσσωματώματα σφαιρικών σωματιδίων. Στα σύνθετα υλικά, και ιδιαίτερα στο 10MSCN παρουσιάζονται τα συσσωματώματα πάνω στη φυλλόμορφη δομή του CN, γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχημένη σύνθεση των μικτών υλικών.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών δοκιμάστηκε αρχικά σε μονά συστήματα των επιλεγμένων ρύπων φαινόλης και Cr(VI). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας Suntest, με ένταση ακτινοβολίας 500 W m<sup>-2</sup>, συγκέντρωση καταλύτη 100 mgL<sup>-1</sup> και συγκέντρωση ρύπου 10 mgL<sup>-1</sup>. Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ρύπων σε όλες τις περιπτώσεις ακολούθησε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης. Στο μονό σύστημα φαινόλης, επιτεύχθηκε οξείδωση σε ποσοστό

91% μετά από 120 λεπτά ακτινοβόλησης, παρουσία CN. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών ακολούθησε την σειρά:  $CN > 1MSCN > 0.5MSCN = 10MSCN > 3MSCN > MS$ . Στο μονό σύστημα αναγωγής του Cr(VI) τα καλύτερα αποτελέσματα έδειξε το MS, με ποσοστό φωτοκαταλυτικής αναγωγής 30% στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών δίνεται από την ακολουθία:  $MS > 1MSCN > CN \approx 0.5MSCN \approx 3MSCN \approx 10MSCN$ . Η ταυτόχρονη απομάκρυνση των ρύπων, μελετήθηκε σε φωτοκαταλυτικά πειράματα δυαδικών συστημάτων φαινόλης:Cr(VI) σε δύο διαφορετικές αναλογίες, 1:5 και 1:10. Στο δυαδικό σύστημα με αναλογία ρύπων 1:5 τα καλύτερα αποτελέσματα έδειξε το CN στην απομάκρυνση και των δύο ρύπων. Αυξάνοντας την ποσότητα του Cr(VI), σε αναλογία 1:10, ο φωτοκαταλύτης 1MSCN παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση και των δύο ρύπων. Η αύξηση του Cr(VI) οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού οξειδωσης της φαινόλης, βελτιώνοντας τον διαχωρισμό των φορέων φορτίων και την συνεργιστική δράση. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα οξειδωσης της φαινόλης με χρήση του φωτοκαταλύτη 1MSCN, παρουσία παρεμποδιστών (IPA, SOD, TEOA) και ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων, είναι ο μηχανισμός Τύπου-II. Η σταθερότητα των ετεροδομών αξιολογήθηκε σε τρεις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους οξειδωσης της φαινόλης, παρουσία του καταλύτη 1MSCN. Παρατηρήθηκε συνολική μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της τάξης του 7.8%, στο τέλος του τρίτου κύκλου γεγονός που υποδεικνύει την σταθερότητα των φωτοκαταλυτών.

Εν συνεχεία, η αποτελεσματικότητα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση ρύπων δοκιμάστηκε παρουσία των φωτοκαταλυτών  $TiO_2$  και CN στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε έναν φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα CPC (Compound Parabolic Concentrator) πιλοτικής κλίμακας, εγκατεστημένο στο Π.Γ.Ν.Ι., παρουσία φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ακολούθησε κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης σε όλες τις περιπτώσεις. Στα δευτερογενή απόβλητα ανιχνεύθηκαν έντεκα φαρμακευτικές ενώσεις. Καθώς εξετάστηκαν οι εγγενείς συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων, δεν ανιχνεύθηκαν όλες οι φαρμακευτικές ενώσεις σε όλα τα πειράματα. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό σύστημα για τις περισσότερες φαρμακευτικές ενώσεις βρέθηκε στα  $200 \text{ mgL}^{-1}$  στην περίπτωση του

TiO<sub>2</sub>, ενώ για το CN κυμαίνεται ανάμεσα στα 200 και 300 mgL<sup>-1</sup>. Η βιοδιασπασιμότητα στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας αυξήθηκε, υποδεικνύοντας ότι μέρος των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων και ρύπων μετασχηματίστηκαν σε πιο βιοδιασπώμενες ενώσεις. Στις δοκιμές τοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της δοκιμής βιοφωταύγειας του βακτηρίου *Vibrio Fischeri* τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία οδηγεί σε αποτοξικοποίηση των αποβλήτων. Τα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη έδειξαν ότι η δραστηριότητά του μειώνεται σημαντικά στο τέλος των φωτοκαταλυτικών κύκλων.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών CN και 1MSCN δοκιμάστηκε σε φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων σε εργαστηριακής κλίμακας πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης (L-PP) και σε ηλιακό προσομοιωτή Suntest. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης των εγγενών συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων και πειράματα στα οποία πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός των δευτερογενώς επεξεργασμένων αποβλήτων με πρότυπο μείγμα φαρμακευτικών ενώσεων. Σε όλες τις περιπτώσεις, η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ακολούθησε κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης. Παρουσία της ετεροδομής 1MSCN η απομάκρυνση των μελετώμενων φαρμακευτικών ενώσεων ήταν ταχύτερη. Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στην L-PP παρουσία 1MSCN πραγματοποιήθηκε και έλεγχος σχηματισμού προϊόντων αποδόμησης με τεχνική υγρής-στερεής εκχύλισης και προσδιορισμό με υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (LC-LTQ-Orbitrap-MS) και ανιχνεύθηκαν έξι παραπροϊόντα μετασχηματισμού (TPs), τα οποία στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας είχαν απομακρυνθεί πλήρως.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της διατριβής η σύζευξη του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με το MoS<sub>2</sub> ενισχύει την φωτοκαταλυτική του απόδοση. Οι ετεροδομές αποδείχθηκαν αποτελεσματικές τόσο στην ταυτόχρονη οξειδωση της φαινόλης και την αναγωγή του Cr(VI), όσο και στην αποδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων που μελετήθηκαν. Οι καταλύτες g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> παρουσίασαν συγκρίσιμη δραστηριότητα με τον καταλύτη αναφοράς TiO<sub>2</sub> P-25 για την αποδόμηση υπολειμμάτων φαρμακευτικών ενώσεων σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα υγρά νοσοκομειακά απόβλητα. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί μια ικανή εναλλακτική μέθοδο αντιρρύπανσης έναντι των συμβατικών μεθόδων για την απομάκρυνση αναδυόμενων ρύπων από υδατικά συστήματα.

## ABSTRACT

In recent years, environmental pollution and the energy crisis have been among the most serious problems facing humanity. Both organic pollutants, such as phenolic compounds, pharmaceutical compounds, pesticides, plasticisers, etc., and toxic metal ions (e.g. Cr(VI)) have been detected in recent years in increasing concentrations in the aquatic environment, causing concern about the effects on human and animal health. The increasing detection of these pollutants is due to the rapid growth of industry, the multitude of products used, and modern human lifestyle.

Modern wastewater treatment methods must have the capacity to degrade organic pollutants and ideally to remove inorganic pollutants at the same time. Research to date has shown that conventional treatment methods do not have the required capabilities. This fact led to the development of new and more effective methods such as Advanced Oxidation Processes (AOPs), whose effectiveness is due to the creation of strong oxidative radicals. Heterogeneous photocatalysis, one of the most important POPs, has applications for both oxidation and reduction of pollutants and can therefore also be used for the combined removal of organic molecules and toxic metals. Among the semiconductive materials that have been systematically studied in recent years for photocatalytic oxidation applications in aqueous systems, graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) has been intensively studied due to its promising physicochemical characteristics such as its absorption in visible light, its stability, its ability to heterojunction with other semiconductors, its suitable potentials for oxidation and reduction applications and its synthesis from cheap raw materials. In addition, molybdenum sulfide, an important member of the transition metal dichalcogenide family, is attracting considerable scientific interest due to its electronic, chemical and optical properties and its use as a photocatalyst or co-catalyst in heterogeneous photocatalysis.

In this Ph. D. thesis, the synthesis of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>), as well as MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites in different ratios was carried out. The synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was achieved by calcination of urea at 500 °C for 4 hours. The synthesis of MoS<sub>2</sub> was performed by hydrothermal method at 200° C for 12 h and the precursors used were thiourea and ammonium heptamolybdenum hydrate. The synthesis of the heterostructures was carried out by the mixing-precipitation method in the presence of ultrasound and then calcination was carried out at 200° C for

2 hours. The selected ratios were x% weight by weight (wt%) MoS<sub>2</sub>/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, where x = 0.5, 1, 3, 10. The code names of the prepared materials are CN, MS, 0.5MSCN, 1MSCN, 3MSCN and 10MSCN.

The physicochemical characterization of the synthesized materials was performed using the following techniques: X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (ATR FT-IR), Diffuse Reflectance Spectroscopy visible-ultraviolet (UV–Vis DRS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Liquid Nitrogen Porosimetry (N<sub>2</sub> porosimetry) and Dynamic Light Scattering (DLS).

The MS peaks detected in the X-ray diffraction patterns reveal its hexagonal structure. The intensity of the CN peaks decreases with the increase of MS percentage in composite materials. The ATR-FT-IR spectra showed the characteristic peaks of both CN and MS. The energy gap of the materials was calculated via the Kubelka-Munk equation. The energy gap of the materials ranges from 1.31 eV to 2.66 eV. Eg values followed the order: 1MSCN > 3MSCN = 10MSCN > CN > 0.5MSCN > MS. The CN, 0.5MSCN, 1MSCN, 3MSCN and 10MSCN materials exhibited adsorption isotherms belonging to class IV(a) with an H3 hysteresis loop. MS exhibited a non-porous structure. In SEM images, MS shows aggregates of spherical particles. In the composites, and especially in 10MSCN, the aggregates are shown on the stacking sheets structure of CN, indicating the successful synthesis of the heterostructures.

The photocatalytic activity of the materials was first tested on single systems of the selected pollutants phenol and Cr(VI). Experiments were carried out in a Suntest solar radiation simulator, with an irradiance of 500 W m<sup>-2</sup>, catalyst concentration of 100 mgL<sup>-1</sup> and a pollutant concentration of 10 mgL<sup>-1</sup>. The photocatalytic degradation of the pollutants in all cases followed pseudo-first order kinetics. In the single phenol system, 91% oxidation was achieved after 120 min of irradiation in the presence of CN. The photocatalytic activity of the materials followed the order CN > 1MSCN > 0.5MSCN = 10MSCN > 3MSCN > MS. In the single Cr(VI) reduction system, MS showed the strongest results, with a photocatalytic reduction rate of 30% at the end of the photocatalytic process. The photocatalytic activity of the materials is given by the sequence. Simultaneous removal of pollutants was studied in photocatalytic experiments of phenol:Cr(VI) binary systems in two different ratios, 1:5 and 1:10. In the binary system with a 1:5 pollutant ratio, CN showed the highest efficiency in the removal of

both pollutants. An increase in Cr(VI) leads to an increase in the oxidation rate of phenol, improving charge carrier separation and synergistic activity. Increasing Cr(VI) leads to an increase in the oxidation rate of phenol, confirming the synergistic effect. Phenol oxidation experiments were carried out using the photocatalyst 1MSCN in the presence of scavengers (IPA, SOD, TEOA) and the proposed photocatalytic mechanism, according to the experimental results, is the Type-II mechanism. The stability of the heterostructures was evaluated in three consecutive photocatalytic cycles of phenol oxidation in the presence of 1MSCN catalyst. An overall decrease in photocatalytic activity of 7.8% was observed at the end of the third cycle indicating the stability of the photocatalysts.

Subsequently, the effectiveness of heterogeneous photocatalysis in contaminant degradation was tested in the presence of TiO<sub>2</sub> and CN photocatalysts in the removal of pharmaceutical compounds detected in secondary treated hospital waste. The experiments were carried out in a pilot-scale CPC (Compound Parabolic Concentrator) photocatalytic reactor installed at the University Hospital WWTP of Ioannina (Northwestern Greece) in the presence of natural solar radiation. Photocatalytic removal of the pharmaceutical compounds followed pseudo-first-order kinetics in all cases. Eleven pharmaceutical compounds were detected in the secondary effluents. As the inherent concentrations of the pharmaceutical compounds were investigated, not all pharmaceutical compounds were detected in all experiments. The optimum catalyst concentration in the photocatalytic system for most pharmaceutical compounds was found to be 200 mgL<sup>-1</sup> in the case of TiO<sub>2</sub>, while for CN it ranges between 200 and 300 mgL<sup>-1</sup>. The biodegradability at the end of the photocatalytic treatment increased, indicating that part of the compounds was transformed into more biodegradable compounds. In toxicity tests carried out using the *Vibrio Fischeri* bioluminescence test, the results showed that photocatalytic treatment leads to detoxification of the waste. The catalyst reuse experiments showed that the activity of the catalyst decreases significantly at the end of the photocatalytic cycles.

The photocatalytic activity of CN and 1MSCN materials was tested in photocatalytic experiments of pharmaceutical compound degradation in a laboratory-scale pilot reactor (L-PP) and in a Suntest solar simulator. Experiments were performed to study the inherent concentrations of the pharmaceutical compounds and experiments in which inoculation of the secondary treated waste with a standard mixture of

pharmaceutical compounds was carried out. In all cases, the photocatalytic removal of the pharmaceutical compounds followed pseudo-first order kinetics. In the presence of the 1MSCN heterostructure, the removal of the studied pharmaceutical compounds was achieved faster. In the experiment performed on L-PP in the presence of 1MSCN, the formation of transformation products was also monitored by a liquid-solid extraction technique and determination by high-resolution liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (LC-LTQ-Orbitrap-MS) and six transformation products (TPs) were detected, which were completely removed at the end of the photocatalytic process.

According to the results, the coupling of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with MoS<sub>2</sub> enhances its photocatalytic performance. The heterostructures proved to be effective both in the simultaneous oxidation of phenol and reduction of Cr(VI), as well as in the degradation of the studied pharmaceutical compounds. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts presented comparable efficiency to reference catalyst TiO<sub>2</sub> P-25 for the degradation of pharmaceutical compound residues in secondary treated hospital wastewaters. Heterogeneous photocatalysis is a powerful alternative anti-pollution treatment method over the conventional methods for the removal of emerging pollutants from wastewater systems.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	21
1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ .....	22
1.1. Το νερό και η σημασία του .....	22
1.2. Ρύπανση υδάτων .....	24
1.3. Ρύποι – στόχοι για το υδατικό περιβάλλον .....	27
1.3.1. Φαινόλη – φαινολικές ενώσεις .....	27
1.3.2. Φαρμακευτικές ενώσεις .....	30
1.3.3. Εξασθενές χρώμιο Cr(VI) .....	38
1.4. Νομοθετικό πλαίσιο .....	42
2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ .....	44
2.1. Συμβατικές μέθοδοι .....	44
2.2. Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων .....	45
2.2.1. Πρωτοβάθμια επεξεργασία .....	45
2.2.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία .....	46
2.2.3. Τριτοβάθμια επεξεργασία .....	47
2.3. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) .....	48
2.3.1. Γενικά .....	48
2.3.2. Πλεονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α. .....	50
3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ .....	51
3.1. Γενικά .....	51



3.2. Πορεία της διεργασίας .....	52
3.3. Μηχανισμός .....	53
3.4. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων .....	57
3.4.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος.....	57
3.4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη .....	57
3.4.3. Επίδραση του pH του διαλύματος .....	58
3.4.4. Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης.....	58
3.4.5. Επίδραση οξειδωτικών.....	59
3.4.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, χουμικών οξέων και διαλυτών .....	60
3.4.7. Επίδραση του οξυγόνου.....	61
3.5. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	61
4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ .....	63
4.1. Γενικά.....	63
4.2. Γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα .....	68
4.3. Διχαλκογενίδια στοιχείων μετάπτωσης .....	77
4.4. Σύνθετα υλικά - Μικτές δομές ημιαγωγών (Ετεροδομές) .....	84
5. ΣΚΟΠΟΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ .....	95
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>97</b>
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	98
6.1. Διαλύματα / Διαλύτες / Αντιδραστήρια.....	98
6.2. Σκεύη .....	99

6.3. Συσκευές – Μικροόργανα -Αντιδραστήρες / Αναλυτικά όργανα.....	100
6.3.1. Συσκευές – Μικροόργανα-Αντιδραστήρες.....	100
6.3.2. Αναλυτικά όργανα .....	102
6.4. Σύνθεση καταλυτών.....	103
6.4.1. Σύνθεση γραφιτικού νιτριδίου (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , CN) .....	103
6.4.2. Σύνθεση διθειούχου μολυβδένιου (MoS <sub>2</sub> , MS).....	103
6.4.3. Σύνθεση των ετεροδομών MSCN.....	104
6.5. Τεχνικές χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτικών υλικών.....	104
6.5.1. Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	104
6.5.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR - FTIR). 105	
6.5.3. Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης Ορατού – Υπεριώδους (UV-Vis DRS) .....	105
6.5.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	106
6.5.5. Ποροσιμετρία Αζώτου με την τεχνική προσφόρησης – εκρόφησης (N <sub>2</sub> porosimetry).....	106
6.6. Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης φαινόλης και χρωμίου . 106	
6.6.1. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης της φαινόλης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	108
6.6.2. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) με φασματομετρία ορατού .....	109
6.7. Πειραματική πορεία προσδιορισμού φυσικοχημικών παραμέτρων και φαρμακευτικών ενώσεων στα δευτερογενή υγρά απόβλητα του Π.Γ.Ν.Ι. ....	110

6.7.1. Προσδιορισμός αγωγιμότητας, ολικών διαλυμένων στερεών και αλατότητας .....	110
6.7.2. Προσδιορισμός pH.....	111
6.7.3. Προσδιορισμός του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD) .....	111
6.7.4. Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD).....	111
6.7.5. Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC).....	112
6.7.6. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων με φασματομετρία ορατού.....	113
6.7.7. Εκχύλιση δια της στερεής φάσης (SPE).....	114
6.7.8. Υγρή χρωματογραφία υπερυψηλής πίεσης συζευγμένης με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας UHPLC/LTQ-ORBITRAP XL.....	115
6.7.9. Έλεγχος τοξικότητας / Η τεχνική Microtox.....	116
6.7.10. Περιγραφή της Μονάδας Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων.....	117
6.7.11. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.....	117
6.7.12. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εργαστηριακής κλίμακας.....	121
6.7.13. Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης φαρμακευτικών ενώσεων στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST.....	123
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	124
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	125
7.1. Χαρακτηρισμός υλικών.....	125

7.1.1. Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	125
7.1.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR FT-IR)..	126
7.1.3. Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης Ορατού – Υπεριώδους (UV-Vis DRS) .....	128
7.1.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	131
7.1.5. Ποροσιμετρία αζώτου με την τεχνική της προσρόφησης – εκρόφησης (N2 porosimetry).....	132
7.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαινόλης, Cr(VI) και του συστήματος φαινόλης – Cr (VI).....	135
7.2.1. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαινόλης.....	135
7.2.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση Cr(VI).....	136
7.2.3. Ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του δυαδικού συστήματος φαινόλης – Cr(VI).....	138
7.3. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των ετεροδομών MSCN.....	143
7.4. Σταθερότητα των ετεροδομών MSCN.....	145
7.5. Φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων στην πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης με TiO <sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη. .	147
7.5.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δευτερογενούς αποβλήτου .....	147
7.5.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων.....	148
7.5.3 Μελέτη βιοδιασπασιμότητας .....	156
7.5.4 Προσδιορισμός τοξικότητας με την τεχνική Microtox.....	157
7.5.5. Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη .....	158

7.6. Φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων στην πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης με CN ως φωτοκαταλύτη ....	162
7.6.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά .....	162
7.6.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων.....	163
7.6.3. Μελέτη βιοδιασπασιμότητας .....	167
7.6.4. Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη .....	168
7.7. Φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων στην εργαστηριακής κλίμακας πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και σε ηλιακό προσομοιωτή Suntest με χρήση CN και IMSCN ως φωτοκαταλύτες. ....	171
7.7.1. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων.....	171
7.7.2. Μελέτη βιοδιασπασιμότητας .....	177
7.7.3. Προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού.....	177
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	181
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	182
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	185

## ***A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

# 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ

## 1.1. Το νερό και η σημασία του

Το νερό αποτελεί το πιο πολύτιμο αγαθό για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Αποτελεί κυρίαρχο στοιχείο της φύσης, της δημιουργίας και της ζωής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (περίπου 70%) της μάζας του ανθρώπινου σώματος αντιστοιχεί σε νερό. Αντικαθιστά τις απώλειες των υγρών του οργανισμού (εφύδρωση, διούρηση), ενυδατώνει τους ιστούς, ρυθμίζει την καλή λειτουργία των αρθρώσεων και τη θερμοκρασία του σώματος [1]. Αντίστοιχα, στα περισσότερα ζώα και φυτά το ποσοστό νερού στον οργανισμό διαμορφώνεται στο 65%.

Το διαθέσιμο νερό της Γης είναι πάρα πολύ, καθώς καταλαμβάνει περί τα  $\frac{3}{4}$  της επιφάνειάς της και συμμετέχει σε ένα συνεχή κύκλο, τον υδρολογικό κύκλο (κύκλος νερού). Ο κύκλος του νερού παρουσιάζει τη συνεχή μεταφορά νερού στο περιβάλλον και αποτελείται από αλμυρά και γλυκά ύδατα, υπόγεια και επιφανειακά ύδατα και υδρατμούς. Το μεγαλύτερο ποσοστό είναι αλατούχο νερό στους ωκεανούς. Από το σύνολο του γλυκού νερού, ένα ποσοστό είναι δεσμευμένο σε πάγο και παγετώνες, κυρίως στις πολικές περιοχές και στη Γροιλανδία, ενώ ένα άλλο ποσοστό βρίσκεται στο έδαφος. Το μεγαλύτερο μέρος γλυκών επιφανειακών υδάτων που χρησιμοποιούν οι άνθρωποι βρίσκονται στα ποτάμια και τα ρέματα. Η κατανομή του νερού δίνεται στον Πίνακα 1.1.

**Πίνακας 1.1.** Κατανομή νερού στις διάφορες υδάτινες κατηγορίες.

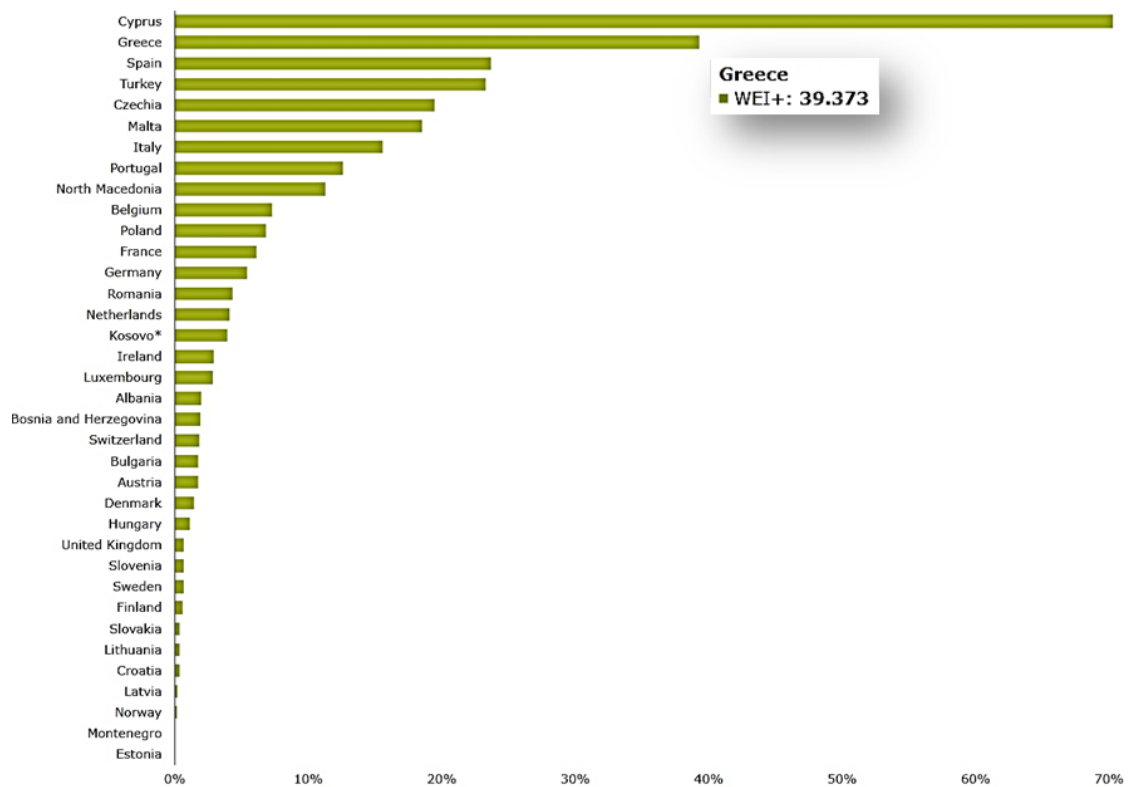
Υδάτινη κατηγορία	Όγκος σε κυβικά χιλιόμετρα	% Συνόλου
Ατμόσφαιρα	$0.02 \times 10^6$	0.001
Ωκεανοί	$1400 \times 10^6$	85
Νερό πετρωμάτων και αποθέσεων	$200 \times 10^6$	12
Ηπειρωτικά χιόνια και πάγοι	$20 \times 10^6$	1.4
Υπόγεια ύδατα	$10 \times 10^6$	0.6
Λίμνες	$0.2 \times 10^6$	0.012
Ποτάμια	$0.12 \times 10^6$	0.012
Νερό εδάφους	$0.02 \times 10^6$	0.001

Οι παγκόσμιες απαιτήσεις για νερό συνεχώς αυξάνονται, κυρίως λόγω (1) της αύξησης του πληθυσμού και του βιοτικού επιπέδου, (2) της αύξησης των καλλιεργούμενων και αρδευόμενων περιοχών και (3) της αύξησης των βιομηχανικών και μεταποιητικών μονάδων.

Η έλλειψη νερού, και πόσο μάλλον καθαρού νερού, αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα θέματα ανησυχίας τον 21<sup>ο</sup> αιώνα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) υποστηρίζει ότι η περιορισμένη ποσότητα καθαρού νερού επηρεάζει πάνω από το 25% του παγκόσμιου πληθυσμού. Σύμφωνα με τους Pruss και συνεργάτες (Pruss et al., 2002) το 4% των θανάτων και το 5.7% των ασθενειών οφείλονται στην μόλυνση του νερού, την αποχέτευση και την υγιεινή [2]. Ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών (United Nations, UN) εκτιμά ότι ένα ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού (περίπου 10%) κατοικεί σε χώρα όπου η κατάσταση των υδάτινων πόρων έχει φτάσει σε κρίσιμο επίπεδο, καθώς η αύξηση στη χρήση γλυκού νερού τα τελευταία 40 χρόνια, αγγίζει το 1% ετησίως. Επίσης, περίπου 3.5 δισεκατομμύρια άνθρωποι ζουν, τουλάχιστον για ένα μήνα το χρόνο, σε συνθήκες υδατικής καταπόνησης.

Πολλές χώρες αναμένεται να έχουν αξιοσημείωτες δυσκολίες να αντιμετωπίσουν τις απαιτήσεις σε νερό στο μέλλον, λόγω της αύξησης του πληθυσμού. Ο δείκτης αξιοποίησης νερού (Water Exploitation Index, WEI) κάθε χώρας είναι ο δείκτης επιβάρυνσης των φυσικών υδατικών πόρων από τον πληθυσμό της. Στην Εικόνα 1.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα με την κατάσταση λειψυδρίας ανά χώρα όπως μετρήθηκε με χρήση του δείκτη WEI+ , το 2017 από την Aquastat. Ο δείκτης WEI+ αποτυπώνει το ποσοστό της χρήσης νερού σε σχέση με τους ανανεώσιμους πόρους γλυκού νερού σε δεδομένο χρόνο και τόπο. Σύμφωνα με την έρευνα οι χώρες που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι η Κύπρος, η Ελλάδα, η Ισπανία, η Τουρκία, η Τσεχική Δημοκρατία και η Μάλτα, με ποσοστά που κυμαίνονται από 20 έως 45%. Η Ελλάδα καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση με δείκτη WEI 39.3% [3]. Η κατάσταση αυτή προβλέπεται να επιδεινωθεί σημαντικά τα επόμενα χρόνια, καθώς πάνω από τις μισές λεκάνες απορροής ποταμών της ΕΕ αναμένεται να επηρεαστούν από λειψυδρία έως το 2030 [3].





**Εικόνα 1.1.** Κατάσταση λειψυδρίας, όπως μετρήθηκε με τη χρήση του δείκτη WEI+, ανά χώρα το 2017 [3].

Η λειψυδρία δεν αποτελεί το μόνο πρόβλημα, αλλά και η ρύπανση – μόλυνση του διαθέσιμου νερού, λόγω ανεπάρκειας ή έλλειψης συστημάτων αποχέτευσης και καθαρισμού του νερού. Τουλάχιστον δύο δισεκατομμύρια άνθρωποι πίνουν μολυσμένο νερό, που τους εκθέτει σε διάφορες αρρώστιες. Η ρύπανση των υδάτων που προέρχεται από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες αποτελεί ένα περιβαλλοντικό ζήτημα ιδιαίτερης σημασίας. Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση χημικών ουσιών λόγω του σημερινού τρόπου ζωής και της συνεχούς αύξησης του πληθυσμού αναμένεται να προκαλέσει μεγαλύτερη πίεση στα φυσικά οικοσυστήματα και στον άνθρωπο στο εγγύς μέλλον [4].

## 1.2. Ρύπανση υδάτων

Η αύξηση του πληθυσμού, η αστικοποίηση, ο έντονα καταναλωτικός τρόπος ζωής, η κλιματική αλλαγή και η ταχεία ανάπτυξη της βιομηχανίας έχουν οδηγήσει σε

δραματική αύξηση των απορριπτομένων υγρών αποβλήτων και οξεία ρύπανση και μόλυνση των υδάτων [5–7]. Η υπέρμετρη απόρριψη αστικών, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων στα υδάτινα οικοσυστήματα αναμένεται να διογκώσει το παγκόσμιο αυτό πρόβλημα τις επόμενες δεκαετίες [8], ενώ η διαθεσιμότητα του γλυκού νερού αναμένεται να έχει μειωθεί στο μισό μέχρι το 2050 [9,10]. Η ποιότητα των υδάτων υποβαθμίζεται από τις εντεινόμενες ανθρώπινες δραστηριότητες που παράγουν οργανικούς, ανόργανους και μικροβιακούς ρύπους, οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται στον υδροφόρο ορίζοντα [9].

Η παρουσία αναδυόμενων ρύπων (Emerging contaminants, ECs) στα υγρά απόβλητα, όπως τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα φυτοφάρμακα, οι ενώσεις που διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα, τα τεχνητά γλυκαντικά, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα που προέρχονται από τον μετασχηματισμό αυτών, έχουν γίνει αντικείμενο μελέτης τα τελευταία χρόνια. Μέχρι πρόσφατα τα προϊόντα αυτά, λόγω της συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον (μεταξύ  $\text{ngL}^{-1}$  και  $\text{mgL}^{-1}$ ) δεν ήταν ανιχνεύσιμα και στα περισσότερα δεν υπήρχαν προκαθορισμένα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης [11]. Τα λύματα και τα σηπτικά συστήματα αποτελούν μια από τις κυριότερες πηγές εκπομπής αναδυόμενων ρύπων, καθώς συχνά δεν διαθέτουν τις κατάλληλες τεχνολογίες επεξεργασίας για την απομάκρυνσή τους. Οι εκροές σε αποχετευτικούς αγωγούς, οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, οι επιχειρήσεις ζωοτροφών, η γεωργία, τα στραγγίσματα, μεταξύ άλλων αποτελούν, επίσης, πηγές αναδυόμενων ρύπων που εισέρχονται στα υπόγεια ύδατα. Στον Πίνακα 1.2. παρουσιάζονται οι κατηγορίες των πιο συχνά εμφανιζόμενων ρύπων και παραδείγματα αυτών.

Τα υπόγεια ύδατα χρησιμοποιούνται συνήθως ως πηγή πόσιμου νερού, ως εκ τούτου, η παρουσία αναδυόμενων ρύπων δύναται να αποτελέσει κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία [12,13]. Έχουν παρατηρηθεί αρνητικές επιπτώσεις σε ανθρώπους και ζώα μετά την έκθεσή τους ακόμα και σε συγκεντρώσεις  $\text{mgL}^{-1}$ . Μερικές από τις επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσουν στην υγεία είναι: ορμονικές διαταραχές, καρκινογένεση, ανοσοτοξικότητα και γενοτοξικότητα [14].

Σύμφωνα με τους Stefano και συνεργάτες (Stefano et al., 2022) [15] η παρουσία των αναδυόμενων ρύπων συνδέεται με τη γεωλογία των υδροφόρων. Μεγαλύτερες ποσότητες και σε μεγαλύτερη συχνότητα, οι αναδυόμενοι ρύποι εμφανίζονται σε πορώδεις υδροφόρους ορίζοντες, καθώς ευνοούν τη μεταφορά τους. Μια άλλη παραδοχή διατυπώθηκε από τους Lesser και συνεργάτες (Lesser et al., 2018) [16], οι

οποίοι ανέφεραν ότι ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο την παρουσία τους είναι η ανθεκτικότητα των αναδυόμενων ρύπων και τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά.

**Πίνακας 1.2.** Κατηγορίες ρύπων που ανιχνεύονται στο περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις και παραδείγματα.

<b>Κατηγορία</b>	<b>Παραδείγματα</b>
Φάρμακα	
Αντιβιοτικά	Τριμεθοπρίμη, ερυθρομυκίνη, σουλφαμεθοξαζόλη
Αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη	Ιβουπροφαίνη, ακετυλοσαλικυλικό οξύ, δικλοφενάκη, φλουρβιπροφαίνη
Ψυχιατρικά	Διαζεπάμη
Αντιεπιληπτικά φάρμακα	Καρβαμαζεπίνη
Ρυθμιστές λιπιδίων	Βεζαφιβράτη, Κλοφιβρικό οξύ
β-αναστολείς	Μετοπρολόλη, προπρανολόλη, τιμολόλη
Σκιαγραφικά ακτίνων Χ	Ιοπρομίδη, ιοπαμιδόλη
Στεροειδή και ορμόνες	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, διαιθυλστιλβεστρόλη
Προϊόντα προσωπικής υγιεινής	
Συνθετικά αρωματικά	Γαλοξαλίδη, τοναλίδη
Αντιηλιακοί παράγοντες	Βενζοφαινόνη, μεθυλοβενζυλιδενοκαμφορά
Επιφανειοδραστικά και μεταβολίτες	Αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες
Επιβραδυντικά φλόγας	Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες
Πρόσθετα βενζίνης	Διαιθυλαιθέρας, MTBE
Φυτοφάρμακα	Κλοθειανιδίνη, ανιλινοπυριμιδίνες, καρβαμιδικά
Βαρέα μέταλλα	Μόλυβδος, υδράργυρος, εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))
Οργανικές ενώσεις	Φαινόλες, χρωστικές, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
Ανόργανες ενώσεις	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

Η επικινδυνότητα των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων έχει οδηγήσει στην ύπαρξη ισχυρού νομοθετικού πλαισίου που αποτρέπει τη διάθεσή τους στα υδάτινα οικοσυστήματα. Ο νόμος 1650/1986 (ΦΕΚ Α' 160/10-16.10.1986) καθιστά παράνομη

τη λειτουργία οποιασδήποτε μονάδας η οποία προκαλεί ή μπορεί να προκαλέσει ρύπανση στα ύδατα ή στο έδαφος, ενώ η απόρριψη των αποβλήτων θα πρέπει πάντα να συνοδεύεται από συγκεκριμένη άδεια. Ο νόμος 3010/2002, ΦΕΚ 91/Α/25-4-2002, επιβάλλει αυστηρές κυρώσεις σε οποιαδήποτε παράβαση των όρων της άδειας.

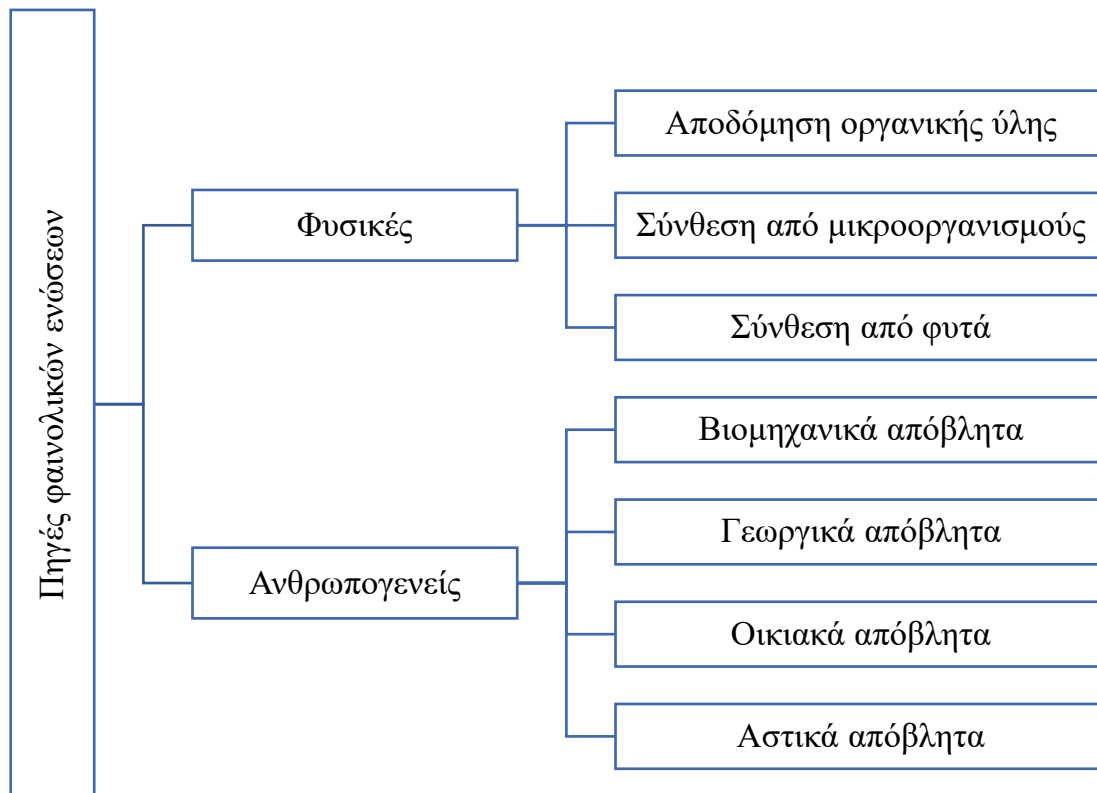
### **1.3. Ρύποι – στόχοι για το υδατικό περιβάλλον**

#### **1.3.1. Φαινόλη – φαινολικές ενώσεις**

Ο γενικός ορισμός των φαινολικών ενώσεων περιλαμβάνει τις ενώσεις στις οποίες μία ή περισσότερες υδροξυλομάδες συνδέονται με έναν αρωματικό (βενζολικό) δακτύλιο. Η φαινόλη, όπως και αρκετά από τα υδρόξυ-παράγωγά της, όπως η υδροκινίνη, η κατεχόλη και η πυραλόλη, ανιχνεύονται συχνά ως ρύποι στην υδατική φάση. Ο όξινος χαρακτήρας των υδροξυλικών ομάδων και οι πυρηνόφιλες ιδιότητες των φαινολικών δακτυλίων καθιστούν τις φαινολικές ενώσεις πολύ δραστικές. Οι φαινολικές ενώσεις κατατάσσονται σε διάφορες ομάδες (απλές φαινόλες, βενζοϊκά οξέα, φαινυλοξικά οξέα, φλαβονοειδή κ.α.).

Η πιο απλή από τις φαινολικές ενώσεις είναι η φαινόλη. Η καθαρή μορφή της φαινόλης είναι ένα άσπρο ή και άχρωμο στερεό. Στο εμπόριο είναι διαθέσιμη σε υγρή μορφή, μετά από ανάμειξη της σκόνης με νερό. Η φαινόλη διαθέτει μια γλυκιά έντονη οσμή, η οποία δύναται να γίνει αντιληπτή από τον άνθρωπο σε συγκέντρωση από 1 έως 8 mgL<sup>-1</sup> στο νερό και 40 μgL<sup>-1</sup> στον αέρα. Αποτελεί μία εύφλεκτη ουσία [17]. Η εξάτμισή της πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό από αυτή του νερού. Παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγαλύτερη στους οργανικούς διαλύτες και μικρότερη στο νερό.

Η φαινόλη μπορεί να παραχθεί είτε με ανθρωπογενή, είτε με φυσικό τρόπο. Φυσικά, μπορεί να ανιχνευθεί σε μερικές τροφές, σε ανθρωπογενή και ζωικά περιττώματα και στην οργανική ύλη στην διαδικασία της αποσύνθεσης. Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να παράγει φαινόλη ενδογενώς στο έντερο από το μεταβολισμό αρωματικών αμινοξέων [17]. Στο Σχήμα 1.1. παρουσιάζονται οι πηγές των φαινολικών ενώσεων.



**Σχήμα 1.1.** Πηγές φαινολικών ενώσεων.

Η έκθεση της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) για την αποτίμηση της επικινδυνότητάς της για το περιβάλλον και τον άνθρωπο αναφέρει ότι 124 τόνοι φαινόλης απελευθερώνονται στην υδρόσφαιρα της Ευρώπης, ως αποτέλεσμα παραγωγής της ή βιομηχανικής μεταποίησης της. Η Ε.Ε. στηρίζεται στα δεδομένα των βιομηχανιών και σε εκτιμήσεις στις περιπτώσεις που δεν υπάρχουν διαθέσιμες τιμές. Τα μέγιστα επιτρεπτά όρια που έχουν θεσπιστεί είναι  $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$  στο πόσιμο νερό,  $5.0 \text{mg L}^{-1}$  στα ανοιχτά ύδατα και  $1.0 \text{mg L}^{-1}$  στα κλειστά ύδατα [18].

Η φαινόλη και οι φαινολικές ενώσεις ανιχνεύονται στα υγρά απόβλητα διάφορων βιομηχανιών, όπως τα διυλιστήρια, οι βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, ρητίνης, χαρτοπολτού και χαρτιού, πλαστικών, πετρελαίου, χρωμάτων, φυτοφαρμάκων κ.α [19,20]. Στον Πίνακα 1.3. αναφέρονται οι τυπικές συγκεντρώσεις φαινόλης στα απόβλητα διάφορων βιομηχανιών.

**Πίνακας 1.3.** Τυπικές συγκεντρώσεις φαινόλης στα βιομηχανικά απόβλητα [19,20].

<b>Βιομηχανία</b>	<b>Συγκέντρωση φαινόλης (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Επεξεργασίας άνθρακα	1700 – 7000
Φαινολικής ρητίνης	1270 – 1345
Αεριοποίησης βιομάζας	772 – 4630
Πετροχημική	200 – 1220
Κλωστοϋφαντουργίας	100 – 150
Συντήρησης ξυλείας	50 – 953
Κατασκευή υαλοβάμβακα	40 – 2564
Διυλιστήρια πετρελαίου	40 – 185
Χαρτοπολτού και χαρτιού	22
Βιομηχανία σιδήρου	5.6 – 9.1
Παραγωγής χρωμάτων	1.1

Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις φαινόλης μέσω της απορρόφησης από το δέρμα, την εισπνοή ή/και την κατάποση μπορεί να προκαλέσει θάνατο. Η συστηματική έκθεση του οργανισμού στη φαινόλη, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στα νεφρά και στο συκώτι, καθώς και σπασμούς. Η από του στόματος λήψη προκαλεί αφρισμούς στη ρινική και στη στοματική κοιλότητα, έντονη αναπνοή, διάβρωση στις βλεννώδεις μεμβράνες. Μπορεί, επίσης, να προκαλέσει κατάπτωση του κεντρικού νευρικού συστήματος και να οδηγήσει στο θάνατο. Η συνεχής έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις φαινόλης μέσω του πόσιμου ύδατος μπορεί να προκαλέσει πληγές στο στόμα και κοιλιακές διαταραχές. Η έκθεση μέσω της εισπνοής μπορεί να προκαλέσει κάψιμο στο λαιμό και το στόμα, ιδρώτα, ίλιγγο, πονοκέφαλο, εμβοές στα αυτιά, ξαφνική υποθερμία, ωχρότητα κ.α. Η έκθεση στη φαινόλη μέσω του δέρματος είναι υπεύθυνη για δερματίτιδες και μωδιάσματα. Η δριμύτητα των τοξικών αποτελεσμάτων στην έκθεση από το δέρμα επηρεάζεται από το σύνολο της επιφάνειας δέρματος που έχει εκτεθεί [19,20].

Σύμφωνα με έκθεση του U.S. GAO (General Accounting Office) μέχρι το 1991 η φαινόλη δεν ήταν ανάμεσα στις χημικές ενώσεις που προκαλούν προβλήματα στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη του ανθρώπου. Σύμφωνα, όμως, με αναφορές έχει

βρεθεί ότι η φαινόλη δρα τοξικά σε έμβρυα ζώων, χωρίς όμως να αναφέρεται σε τερατογενέσεις ή σε προβλήματα στην ανάπτυξή τους [21].

Πληθώρα ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί για να διαπιστωθεί αν η φαινόλη σχετίζεται με την εμφάνιση καρκίνων. Μέχρι σήμερα δεν είναι δυνατή η συσχέτιση της εμφάνισης καρκίνου με συγκεκριμένη ποσότητα φαινόλης. Στις μελέτες που γίνονται, τα μελετώμενα αντικείμενα εκτίθενται και σε άλλα χημικά, εκτός της φαινόλης και γίνεται παράβλεψη στο ρόλο του καπνίσματος, με αποτέλεσμα να μη προκύπτουν ικανοποιητικά και βάσιμα συμπεράσματα για την πιθανότητα η φαινόλη να είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση καρκίνου [17].

Η επεξεργασία των αποβλήτων που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις φαινολικών ενώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί: (1) με φυσικοχημικές μεθόδους ή (2) με συμβατικές βιολογικές μεθόδους όπως η χρήση αναερόβιων βακτηριακών καλλιεργειών ή ενεργής ιλύος. Η ενεργή ιλύς θεωρείται πιο ελκυστική λύση, χάρη των διάφορων πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει [22]. Παρόλα αυτά, υπάρχουν έρευνες που εκφράζουν επιφυλάξεις για την αποτελεσματικότητά της στην απομάκρυνση της φαινόλης. Επίσης, κατά τη διαδικασία της απονιτροποίησης μπορεί να λάβει χώρα ως μηχανισμός ανοξικής βιοαποδόμησης της φαινόλης.

Υπάρχει πληθώρα αερόβιων βακτηρίων που έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιήσουν τις αρωματικές ενώσεις ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Ο μηχανισμός μεταβολισμού μιας αρωματικής ένωσης είναι η διυδροξυλίωση του βενζολικού δακτυλίου προς το σχηματισμό κατεχόλης και επερχόμενη ρήξη του δακτυλίου μέσω της οξειδωσης [22]. Είδη βακτηρίων γνωστά για την αποδόμηση της φαινόλης είναι μεταξύ άλλων τα *Alcaligenes sp.*, *Candida erythropolis*, *Rhodococcus sp.*, *Acromobacter sp.*, *Rhodococcus erythropolis* κ.α.

### 1.3.2. Φαρμακευτικές ενώσεις

Οι δραστικές φαρμακευτικές ενώσεις (Pharmaceutical active compounds, PhACs) είναι βιοδραστικές, ανθρωπογενείς ενώσεις και είναι υπεύθυνες για τη διάγνωση, την πρόληψη, τον μετριασμό και τη θεραπεία κάποιων ασθενειών και λοιμώξεων στον ανθρώπινο οργανισμό και στα ζώα. Οι ενώσεις αυτές ταξινομούνται σε διάφορες ομάδες ανάλογα με την χρήση τους, η οποία μπορεί να είναι θεραπευτική ή διατροφική για τον άνθρωπο καθώς και την κτηνιατρική [23]. Είναι σύνθετα οργανικά

μόρια με ποικίλες φυσικές, βιολογικές και χημικές ιδιότητες, έχουν μοριακό βάρος μεταξύ 100 και 1000 Da και παρουσιάζουν μεγάλη πολικότητα [24,25].

Τα φαρμακευτικά προϊόντα μπορεί να είναι βιολογικά φάρμακα ή συμβατικά χημικά φαρμακευτικά προϊόντα. Τα βιολογικά φαρμακευτικά προϊόντα έχουν ένα δραστικό φαρμακευτικό συστατικό το οποίο παράγεται (1) από μικροοργανισμούς, (2) από φυτά (3) από ζώα. Τα συμβατικά φαρμακευτικά προϊόντα είναι οργανικά μόρια που έχουν σχεδιαστεί για μια συγκεκριμένη δράση, όπως για παράδειγμα το ακετυλοσαλικυλικό οξύ ή η ιβουπροφαίνη.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι φαρμακευτικές ενώσεις ανήκουν στην κατηγορία των αναδύομενων ρύπων. Η περιβαλλοντική τους συμπεριφορά εξαρτάται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι ιδιότητες που λαμβάνονται περισσότερο υπόψη είναι (1) ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης – νερού ( $k_{ow}$ ), (2) η σταθερά ιονισμού ( $k_a$ ) και (3) η διαλυτότητα στο νερό. Ο συντελεστής  $k_{ow}$ , είναι ανάλογος με το μοριακό βάρος της χημικής ένωσης και υποδεικνύει τη λιποφιλικότητά της, η οποία αντανακλά την πορεία της στο περιβάλλον. Όσο υψηλότερος είναι ο  $k_{ow}$  μιας χημικής ουσίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η λιποφιλικότητά της [26].

Σύμφωνα με τις ιδιότητές τους και το σκοπό που εξυπηρετούν οι φαρμακευτικές ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- ο Αντιφλεγμονώδη και αναλγητικά: παρακεταμόλη, ακετυλοσαλικυλικό οξύ, ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη
- ο Αντικαταθλιπτικά και αντιεπιληπτικά: βενζοδιαζεπίνες, καρβαμαζεπίνη
- ο Ρυθμιστές λιπιδίων του αίματος: φαινοφιβράτη, βεζαφιβράτη, σιπροφιβράτη, γεμφιβροζίλη
- ο β-αναστολείς: ατενολόλη, προπανολόλη, μετοπρολόλη
- ο Αντιϊσταμινικά: χλωρφαιναμίνη, διμεθινδένη, σετιριζίνη, υδροχλωρική σετιριζίνη, λεβοσετιριζίνη
- ο Αντιβιοτικά: τετρακυκλίνες, μακρολίδες, κινολόνες, σουλφοναμίδες [27].

Ακόμα, η ταξινόμηση των δραστικών ουσιών εντός των υποομάδων μπορεί να γίνει με βάση τη χημική τους δομή, όπως συμβαίνει π.χ. στις υποομάδες των αντιβιοτικών: πενικιλίνες, β-λακτάμες, κινολόνες ή κεφαλοσπορίνες. Όπως επίσης, μπορούν να ταξινομηθούν και μέσω του τρόπου δράσης αυτών, των στόχων ή των αποτελεσμάτων ενός φαρμάκου [24].



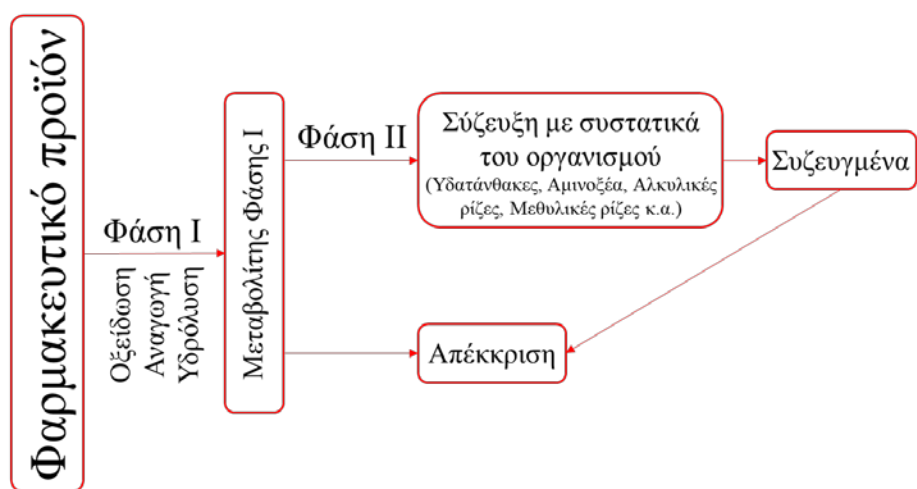
Η ταξινόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων βάση των δραστικών ουσιών τους σε υποομάδες φαρμακευτικών προϊόντων δεν υποδεικνύει ότι τα προϊόντα αυτά συμπεριφέρονται με συγκεκριμένο χημικό τρόπο. Ακόμα και μικρές αλλαγές στη δομή τους μπορούν να μεταβάλλουν την πολικότητα, τη διαλυτότητα και άλλες ιδιότητες που καθορίζουν την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά [26].

Μετά την από του στόματος, παρεντερική ή/και τοπική χορήγηση, ένα φαρμακευτικό προϊόν απεκκρίνεται μέσω του ήπατος ή/και των νεφρών ως μείγμα κύριων ενώσεων και μεταβολιτών που είναι συνήθως πιο πολικοί και υδρόφιλοι από το αρχικό φάρμακο [28]. Υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η αρχική φαρμακευτική ουσία είναι ανενεργή και μέσω του μεταβολισμού σχηματίζεται σε δραστικό φαρμακευτικό προϊόν. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες παράγονται μεταβολίτες με τοξικές ιδιότητες ή ισχυρή βιολογική δραστηριότητα [29,30].

Ο βαθμός μεταβολισμού των φαρμάκων στον ανθρώπινο οργανισμό ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό και κυμαίνεται από σχεδόν πλήρη μεταβολισμό (π.χ. καρβαμαζεπίνη και διαζεπάμη) έως μη μεταβολισμό (π.χ. διατριζοϊκό) [28]. Ο βαθμός μεταβολισμού εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως, το φύλο, η σωματική κατάσταση του ασθενούς, η ηλικία και η διάρκεια κατανάλωσης του φαρμάκου. Ο μεταβολισμός έχει ιδιαίτερη σημασία στην απομάκρυνσή τους από τον οργανισμό και στη μείωση της δραστηριότητάς τους. Η κινητική τους επηρεάζεται από προηγούμενη έκθεση του οργανισμού στην ίδια ουσία, αλλά και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φαρμάκων.

Στον άνθρωπο ο μεταβολισμός των φαρμάκων πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση (Φάση I), παράγονται οι μεταβολίτες Φάσης I και στη δεύτερη φάση (Φάση II), οι μεταβολίτες Φάσης II, μέσω διάφορων μηχανισμών και με τη συμμετοχή ενζύμων. Στη Φάση I πραγματοποιούνται αντιδράσεις υδρόλυσης, αλκυλίωσης, οξειδωτικής ή αναγωγικής, οι οποίες προσδίδουν μια χαρακτηριστική πολική ομάδα (OH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -COOH) στο ξενοβιοτικό μόριο και καθιστά δυνατή τη Φάση II. Ο μεταβολισμός με το φυτικό κυτόχρωμα P450 (CYP450) μπορεί να οδηγήσει σε πιο δραστικές ενώσεις, ως αποτέλεσμα προσθήκης ή απομάκρυνσης μιας λειτουργικής ομάδας [28]. Στην περίπτωση που οι μεταβολίτες της φάσης I είναι αρκετά υδατοδιαλυτοί, στο σημείο αυτό, μπορούν εύκολα να αποβληθούν. Οι αντιδράσεις της Φάσης II περιλαμβάνουν, συνήθως, βιοχημική σύζευξη κατά την οποία τα ηπατικά ένζυμα συνδέουν μικρά χημικά τμήματα του οργανισμού (γλυκουρονικό οξύ,θειικό

άλας, γλυκίνη) στο ξενοβιοτικό μόριο. Τα μόρια που δημιουργούνται είναι υδρόφιλα, πιο απεκκρίσιμα και συνήθως ανενεργά. Η πιο συνηθισμένη αντίδραση που πραγματοποιείται στη Φάση II είναι αυτή της γλυκουρονίδωσης, στην οποία γλυκουρονικά οξέα συζεύγονται με αλειφατικά υδροξύλια, φαινόλες, καρβοξύλια, θειόλες ή αμίνες. Πιο σπάνια πραγματοποιείται σύζευξη αμινοξέος, σουλφονίωση ή N-ακετυλίωση [30–33]. Στο Σχήμα 1.2. παρουσιάζεται ο μεταβολισμός των φαρμακευτικών ενώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό.

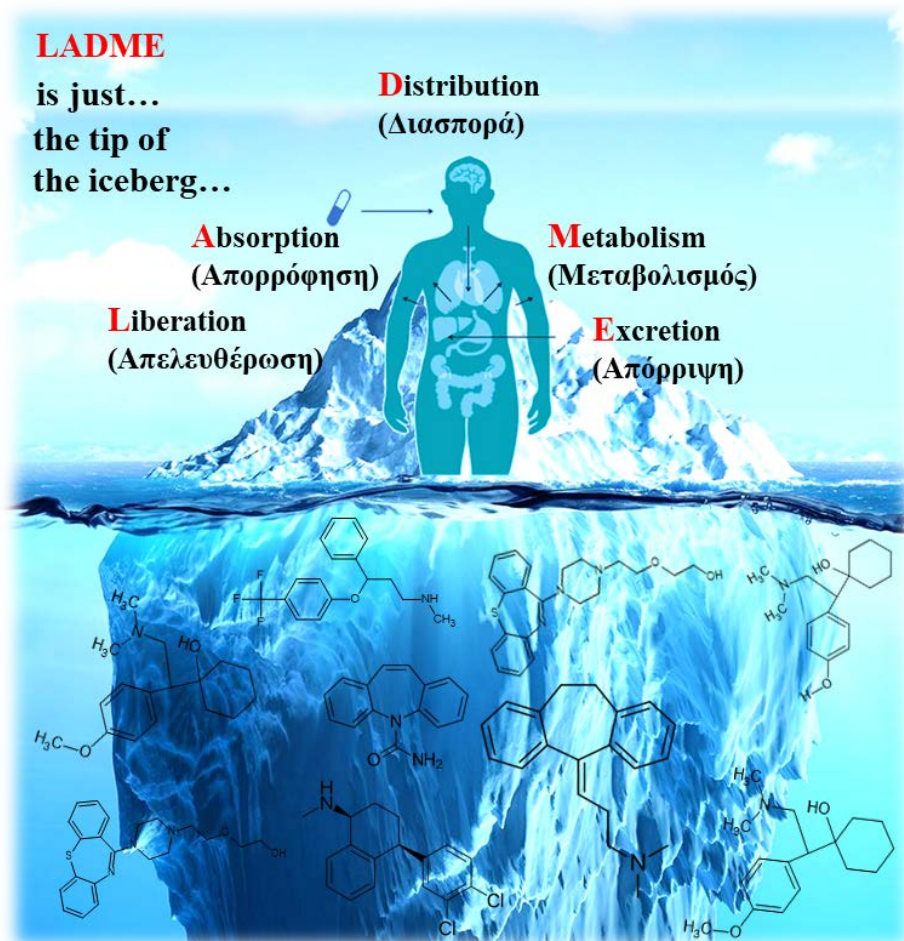


**Σχήμα 1.2.** Μεταβολισμός φαρμακευτικών ενώσεων.

Με περισσότερες από 3.000 διαθέσιμες δραστικές φαρμακευτικές ενώσεις η ΕΕ είναι η δεύτερη μεγαλύτερη αγορά στον κόσμο σε φαρμακευτικά προϊόντα μετά τις ΗΠΑ. Η τάση αυτή αναμένεται να αυξηθεί καθώς οι πληθυσμοί της ΕΕ γερνούν και αυξάνονται και νέα φάρμακα εισέρχονται στην αγορά κάθε χρόνο [34,35].

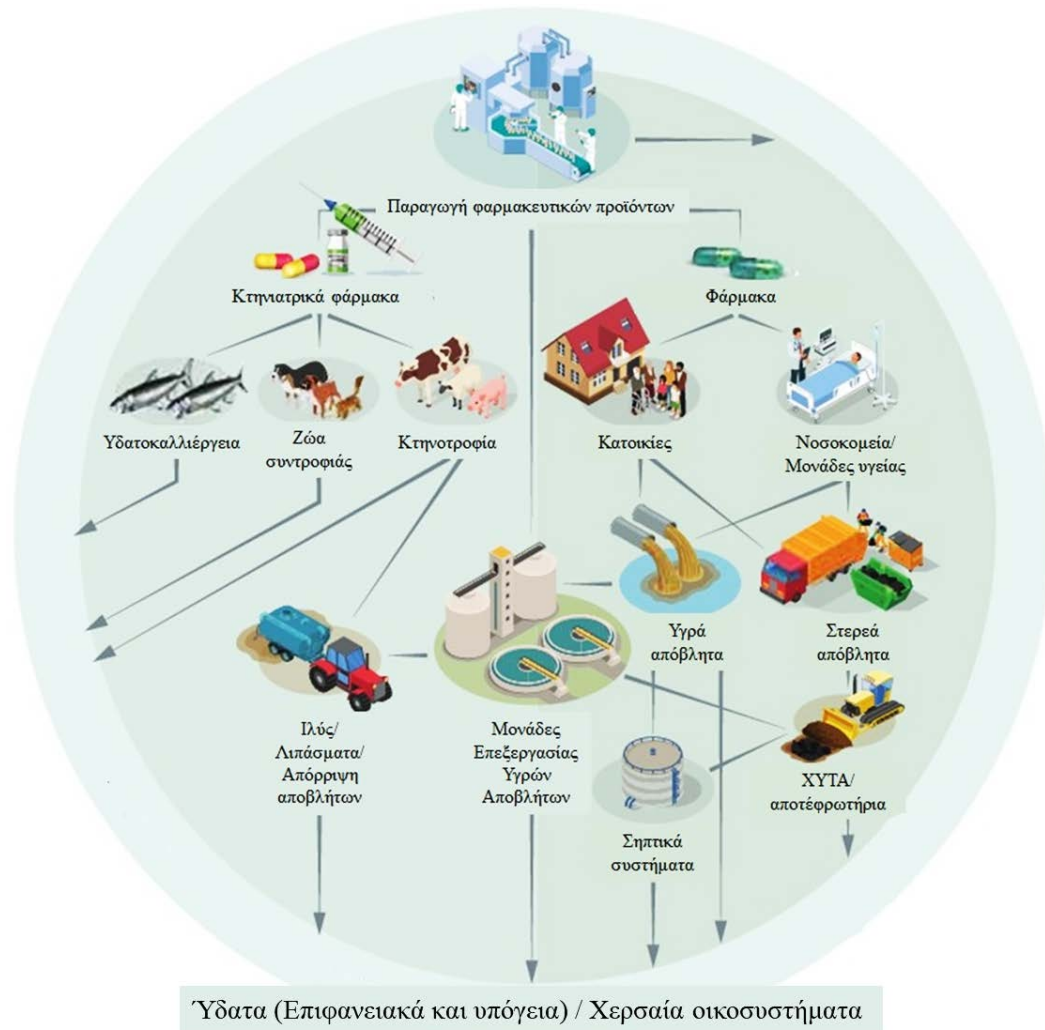
Τα υπολείμματα φαρμακευτικών ενώσεων μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους (παραγωγή, κατανάλωση και διάθεση). Το ανθρωποκεντρικό σχήμα LADME (Liberation: Απελευθέρωση, Absorption: Απορρόφηση, Distribution: Διασπορά, Metabolism: Μεταβολισμός, Excretion: Απόρριψη) της πορείας των φαρμακευτικών ενώσεων στον οργανισμό διδάσκεται σε πολλά Πανεπιστήμια ανά τον κόσμο (Σχήμα 1.3.). Στο σχήμα αυτό δίνεται λίγη ή καθόλου σημασία στις φαρμακευτικές ενώσεις ή/και τους μεταβολίτες τους μετά

την αποβολή από τον οργανισμό, το οποίο αποτελεί την κύρια πηγή παρουσίας τους στο περιβάλλον. Μετά την αποβολή από τον οργανισμό καταλήγουν στο περιβάλλον σε διάφορες ποσότητες, ανάλογα με το ποσοστό μεταβολισμού τους στον οργανισμό [36].



**Σχήμα 1.3.** Το ανθρωποκεντρικό σχήμα LADME αποτελεί μόνο την «κορυφή του παγόβουνου» στην παρουσία φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον (Τροποποιημένο από Argaluz et al. (2021) [36]).

Εκτός από τον ανθρώπινο μεταβολισμό, τα φαρμακευτικά προϊόντα μπορούν να καταλήξουν στο υδάτινο περιβάλλον από πολλές πηγές (Σχήμα 1.4.), όπως: υδατοκαλλιέργειες, λύματα απορροής του γεωργικού τομέα, απομάκρυνση λυματολάσπης (ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται στη γεωργία ως λίπασμα), έκπλυση υδάτων μετά τη βροχή κ.α.



**Σχήμα 1.4.** Πηγές φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο και χερσαίο περιβάλλον (Τροποποιημένο από OECD (2019) [37]).

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) το 30%-90% των από του στόματος χορηγούμενων φαρμακευτικών προϊόντων αποβάλλονται στα υγρά απόβλητα ως δραστικές ουσίες και καταλήγουν σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω των συστημάτων αποχέτευσης [38,39]. Σε συμφωνία έρχεται και μια πληθώρα ερευνών, σύμφωνα με τις οποίες η κύρια πηγή φαρμακευτικών ενώσεων καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω των αστικών και νοσοκομειακών λυμάτων [39]. Τα νοσοκομειακά απόβλητα έχουν σύνθετη δομή με υψηλές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών προϊόντων, βαρέων μετάλλων, αντιδραστηρίων, απολυμαντικών κ.α.

Οι φαρμακευτικές ενώσεις καταλήγουν στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από  $\text{ng L}^{-1}$  έως  $\text{mg L}^{-1}$  [40–42]. Η παρουσία φαρμακευτικών ενώσεων στον υδροφόρο ορίζοντα παγκοσμίως, καθώς και η βιοσυσσωρεύσή τους στους υδρόβιους οργανισμούς έχει επιβεβαιωθεί σε αρκετές μελέτες. Στην Ελλάδα, έχουν ανιχνευτεί περίπου 200 φαρμακευτικές ενώσεις που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες [43]. Για παράδειγμα, στην έξοδο της ΜΕΥΑ του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων (Π.Γ.Ν.Ι.) ανιχνεύτηκαν 11 φαρμακευτικές ενώσεις με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από  $3.81 \text{ ng L}^{-1}$  για τη φαρμακευτική ένωση τριμεθοπρίμη, έως  $6074.28 \text{ ng L}^{-1}$  για το μεταβολίτη Ο-δεσμεθυλ-βενλαφαζίνη [44]. Οι Gago – Ferrero και συνεργάτες (Gago – Ferrero et al., 2016) [45] ανίχνευσαν 215 φαρμακευτικές ενώσεις σε μελέτη που έγινε στην είσοδο και στην έξοδο του Κέντρου Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας (Αθήνα). Σε μελέτη για τον εντοπισμό των ψυχιατρικών φαρμάκων στα ποτάμια της Πορτογαλίας, τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα ανήκουν στην κατηγορία των αντικαταθλιπτικών, όπως η καρβαμαζεπίνη, η φλουοξετίνη, η σιταλοπράμη, η σερτραλίνη και η τραζοδόνη σε συγκεντρώσεις έως και  $2.0 \text{ ng L}^{-1}$  [46]. Οι Vasskog και συνεργάτες (Vasskog et al., 2008) ανίχνευσαν τη σερτραλίνη σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από  $0.9 \text{ ng L}^{-1}$  έως  $6.3 \text{ ng L}^{-1}$  σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων της Νορβηγίας [47]. Στη μελέτη που πραγματοποίησαν οι Cervený και συνεργάτες (Cervený et al., 2021) για να κατανοήσουν ποια φαρμακευτικά προϊόντα μπορεί να αποτελέσουν κίνδυνο για τα ψάρια, εξέτασαν 18 περιοχές στη Γερμανία, την Τσεχία και το Ηνωμένο Βασίλειο. Στην Τσεχία ανιχνεύθηκαν 18 φαρμακευτικές ενώσεις, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από  $5.0 \text{ ng L}^{-1}$  έως  $19000.0 \text{ ng L}^{-1}$ , αντίστοιχα, στο Ηνωμένο Βασίλειο, ανιχνεύθηκαν 12 φαρμακευτικές ενώσεις, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από  $50.0 \text{ ng L}^{-1}$  έως  $4400.0 \text{ ng L}^{-1}$ , ενώ, στη Γερμανία δεν εντοπίστηκε καμία φαρμακευτική ένωση πάνω από τα όρια ανίχνευσης [48]. Οι Unceta και συνεργάτες (Unceta et al., 2010) ανίχνευσαν 16 φαρμακευτικές ενώσεις σε δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν 4 συνεχόμενες ημέρες στην είσοδο και στην έξοδο της ΜΕΥΑ Vitoria–Gasteiz, στην Ισπανία. Στην είσοδο της μονάδας οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων βρέθηκαν από  $36.0 \text{ ng L}^{-1}$  για την καρβαμαζεπίνη έως  $299.0 \text{ ng L}^{-1}$  για τη ναπροξένη, ενώ, στην έξοδο οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκαν από  $51.0 \text{ ng L}^{-1}$  για την καρβαμαζεπίνη έως  $127.0 \text{ ng L}^{-1}$  για την φλουοξετίνη [49].

Ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, οι επιπτώσεις της παρουσίας φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον είναι πολύπλευρες, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι ανθεκτικές, βιοσυσσωρευτικές και μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές και χρόνιες βλάβες στον άνθρωπο, καθώς και οικοτοξικολογικές βλάβες. Η παρουσία φαρμακευτικών ενώσεων σε υδάτινους αποδέκτες παγκοσμίως, καθώς και η πιθανή βιοσυσσώρευσή τους σε υδρόβιους οργανισμούς έχει επιβεβαιωθεί σε αρκετές μελέτες. Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα που εξετάζεται είναι η παραγωγή προϊόντων μετασχηματισμού (Transformation Products, TPs) υπό περιβαλλοντικές συνθήκες ή κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού. Τα προϊόντα μετασχηματισμού είναι προϊόντα που παράγονται στο περιβάλλον και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από χημικές, φυσικές και βιολογικές διεργασίες και μπορούν να προκαλέσουν ανεπιθύμητες οικολογικές επιπτώσεις [39,42,50,51]. Συχνά ανιχνεύονται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των αρχικών ενώσεων [52]. Τα δεδομένα αυτά έχουν θέσει τα παραπροϊόντα μετασχηματισμού πιθανά για την ενσωμάτωση του σε μελλοντική νομοθεσία. Για την εκτίμηση των επιπτώσεων προσδιορίζονται η οξεία και η χρόνια τοξικότητα σε δοκιμές τοξικότητας οργανισμών διαφόρων κατηγοριών όπως τα ψάρια, τα φύκια, τα ασπόνδυλα και τα υδρόβια φυτά [53].

Μια επιπλέον σημαντική επίδραση της ρύπανσης από φαρμακευτικές ενώσεις στην ανθρώπινη υγεία είναι η εμφάνιση παθογόνων μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια) ανθεκτικών στα αντιβιοτικά και η εμφάνιση γονιδίων ανθεκτικών στα αντιβιοτικά (Antibiotic Resistance Genes, ARGs). Η παρουσία αντιβιοτικών (σιπροφλοξασίνη, σουλφαμεθοξαζόλη) στα επιφανειακά ύδατα και το έδαφος οδηγεί σε ανάπτυξη και εξάπλωση ανθεκτικών μικροοργανισμών στο περιβάλλον. Οργανισμοί ανθεκτικοί στα αντιβιοτικά έχουν εντοπιστεί σε ψάρια και έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να μεταδώσουν την ανθεκτικότητά τους στον άνθρωπο [53]. Γονίδια ανθεκτικά στη σουλφοναμίδα (sul1, sul2 και sul3), έχουν ανιχνευθεί σε λίμνες με γαρίδες και ψάρια και σε ένα κανάλι στο Βιετνάμ [54]. Μια μελέτη των Angenent και συνεργάτες (Angenent et al., 2008) [55] παρουσίασε την ανθεκτικότητα των MLSB βακτηρίων στην τυλοζίνη.

Η έκθεση σε αντιβιοτικά μπορεί να επηρεάσει τους οργανισμούς κάθε τροφικού επιπέδου. Σύμφωνα με τους Macrì και συνεργάτες (Macrì et al., 1988) [56], η έκθεση σε αντιβιοτικά προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην αναπαραγωγή και στα πρώτα στάδια ζωής διάφορων οργανισμών, όπως είναι οι κύστες του είδους *Artemia*, η *Daphnia*

*magna* και οι *nauplii* (προνύμφες) διαφόρων ειδών. Η ευαισθησία των φυκιών στα αντιβιοτικά ποικίλλει αρκετά. Σύμφωνα με τους Boxall και συνεργάτες (Boxall et al., 2004), τα κυανοβακτήρια είναι πολύ ευαίσθητα σε πολλά αντιβιοτικά, όπως η αμοξικιλίνη, η βενζυλπενικιλίνη, η σιπροφλοξασίνη και η τετρακυκλίνη [57,58].

Εκτός από τα αντιβιοτικά, τα φαρμακευτικά προϊόντα που ανήκουν στην κατηγορία των ψυχιατρικών φαρμάκων παρουσιάζουν τοξικολογικές επιπτώσεις. Ορισμένες ερευνητικές ομάδες, ισχυρίζονται ότι τα ψυχοδραστικά φάρμακα που ανιχνεύονται στο περιβάλλον σχετίζονται με νευροψυχιατρικές διαταραχές, όπως, ο αυτισμός, το Αλτσχάιμερ και η σχιζοφρένεια, δεδομένου ότι επηρεάζουν την ανάπτυξη του εγκεφάλου στην εμβρυική ηλικία [59]. Οι Telles-Correia και συνεργάτες (Telles-Correia et al., 2017) διαπίστωσαν ότι η βενλαφαξίνη, η βουπροπιόνη, η κουετιαπίνη και άλλα φαρμακευτικά προϊόντα προκαλούν σοβαρές ηπατικές παθήσεις. Επίσης, τα αντικαταθλιπτικά θεωρούνται τοξικά έως πολύ τοξικά για τα άλγη [41]. Έτσι, οι Grzesiuk και συνεργάτες (Grzesiuk et al., 2018) [60] απέδειξαν ότι, κατά τη χρόνια έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η φλουοξετίνη επηρέασε την οικοφυσιολογία δύο ειδών μικροφυκών, του *Acutodesmus obliquus* και του *Nannochloropsis limnetica*. Οι Best και συνεργάτες (Best et al., 2014) [61] κατέδειξαν ότι η βενλαφαξίνη σε υψηλές περιβαλλοντικά συγκεντρώσεις επηρεάζει τις μεταβολικές ικανότητες και μπορεί να μετατρέψει τις προσαρμοστικές αποκρίσεις της ιριδίζουσας πέστροφας σε οξύ στρεσογόνο παράγοντα.

Παράλληλα με τις επιθυμητές ενέργειες, οι φαρμακευτικές ενώσεις μπορεί να προκαλέσουν δευτερεύουσες – ανεπιθύμητες ενέργειες στον οργανισμό. Η ένταση των παρενεργειών ορίζει την τοξικότητα του φαρμακευτικού προϊόντος και τον κλινικό δείκτη ασφάλειας λήψης του. Ακόμη και η σωστή δοσολογία με ιατρική παρακολούθηση, υπάρχει ένα ποσοστό 5–10% τοξικών εκδηλώσεων, όπως αλλεργίες και συμπτώματα στο νευρικό, γαστρεντερικό και καρδιαγγειακό σύστημα. Ακόμη, παρουσιάζονται συμπτώματα, τα οποία συνήθως είναι ακίνδυνα και δεν επιτάσσουν τη διακοπή λήψης του φαρμάκου, όπως: ναυτία, ζάλη, πονοκέφαλος, αϋπνία, τυμπανισμός κ.α.

### **1.3.3. Εξασθενές χρώμιο Cr(VI)**

Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο που βρίσκεται σε σχετική αφθονία στο φλοιό της Γης. Οι οξειδωτικές του βαθμίδες ποικίλλουν από -2 έως +6, ωστόσο, στην πράξη

σταθερά σε περιβαλλοντικές συνθήκες είναι οι βαθμίδες 0, +3 και +6 [62]. Στο υδάτινο περιβάλλον και στα υπόγεια ύδατα, το χρώμιο, προέρχεται τόσο από φυσικές πηγές (ορυκτά), όσο και από την ανθρωπογενή δραστηριότητα (βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως, βυρσοδεψία, κλωστοϋφαντουργία, βιομηχανία επιμετάλλωσης κ.α.). Το πιο κοινό ορυκτό που περιέχει Cr(III) είναι ο χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ενώ ο κροκοϊτης ( $\text{PbCrO}_4$ ), που είναι σπάνιο ορυκτό, αποτελεί τη μόνη φυσική πηγή Cr(VI) [62,63]. Στο υδάτινο περιβάλλον το χρώμιο εμφανίζεται στα επιφανειακά ύδατα, στα υπόγεια ύδατα και στο θαλασσίνο νερό. Γενικά, ο χρωμίτης είναι χημικά αδρανής και αδιάλυτος στο νερό, αλλά οι μικροβιακές διεργασίες μαζί με άλλες γεωχημικές μπορούν να ευνοήσουν την απελευθέρωση Cr(III) στη φύση από τον χρωμίτη, αυξάνοντας την πιθανότητα οξείδωσής του σε Cr(VI) [64]. Στα φυσικά ύδατα λόγω της κινητικής και άλλων παραγόντων, όπως, το pH και η οργανική ύλη συνεπάγονται την κυριαρχία του Cr(III), έναντι του Cr(VI) που μέχρι πρόσφατα θεωρούνταν αποκλειστικά ανθρωπογενής ρύπος, με μόνη εξαίρεση τον σπάνιο  $\text{PbCrO}_4$ [63]. Ωστόσο, συχνά έχουν μετρηθεί επίπεδα Cr(VI) που υπερβαίνουν τα  $70 - 90 \text{ gL}^{-1}$  στα υπόγεια ύδατα και στο νερό, ως αποτέλεσμα της ανθρωπογενούς ρύπανσης [65–67].

Στην Ελλάδα, τα κοιτάσματα χρωμίου βρίσκονται στα πετρώματα της μανδυακής ενότητας των οφιόλιθων. Τα οφιολιθικά συμπλέγματα στην Ελλάδα σχηματίζουν δύο, παράλληλες λωρίδες, με γενική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ, το εσωτερικό οφιολιθικό σύμπλεγμα κατά μήκος της ζώνης του Αξιού και το εξωτερικό οφιολιθικό σύμπλεγμα κατά μήκος της υποπελαγονικής ζώνης και της ζώνης της Πίνδου. Το 2009, μετά από συστηματικές μελέτες για την παρουσία του Cr(VI) στον ποταμό Ασωπό, η βιβλιογραφία ανέφερε ότι η λεκάνη Θήβα – Τανάγρα – Μαλακάσα, ήταν ρυπασμένη [68]. Η ρύπανση του Ασωπού είχε ξεκινήσει από το 1969, όπου ένα προεδρικό διάταγμα επέτρεψε τη βιομηχανική δραστηριότητα και τη δημιουργία ανεπίσημης βιομηχανικής ζώνης, χωρίς τις απαραίτητες υποδομές. Το 1979 επετράπη στις βιομηχανίες από τη νομαρχία, να απορρίπτουν τα απόβλητά τους, μετά από επεξεργασία στον ποταμό. Το 1982 οι κάτοικοι άρχισαν να διαμαρτύρονται για την εμφάνιση νεκρών ψαριών στις εκβολές του ποταμού και το 1994 το ΥΠΕΧΩΔΕ έδωσε την πρώτη εντολή για ενέργειες απορρύπανσης του ποταμού. Το 1996 ανέθεσε στο Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.) την εκπόνηση ειδικής μελέτης για τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων της περιοχής. Για πρώτη φορά, το 2004, ανιχνεύθηκε χρώμιο στο πόσιμο νερό, το έντονο πρόβλημα της ρύπανσης του ποταμού εντοπίστηκε το 2005–2006. Το 2010 υπογράφηκε



πρώτη φορά η υπουργική απόφαση ΚΥΑ 20488/10, με την οποία καθορίστηκαν αυστηρά ποιοτικά όρια για το εξασθενές χρώμιο ( $11 \text{ mg L}^{-1}$ ) και εκπομπών υγρών αποβλήτων στην ευρύτερη περιοχή ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ). Στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, που χρησιμοποιούνται στη δημόσια ύδρευση, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Cr(VI) έως και  $80 \text{ μgL}^{-1}$ , ενώ σε άλλες μελέτες παρατηρήθηκε μεγάλη μεταβλητότητα στη συνολική συγκέντρωση χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της λεκάνης του Ασωπού, η οποία κυμαίνεται από  $2 - 180 \text{ μgL}^{-1}$  [69].

Όπως πολλά βαρέα μέταλλα, το χρώμιο διαθέτει χαρακτηριστικά που μπορούν να το κατατάξουν ως απαραίτητο ιχνοστοιχείο, ως βιολογικά αδρανή ένωση και ως ισχυρό δηλητήριο, όπως και έχει κατηγορηθεί για καρκινογενέσεις και γονοτοξικότητα [70]. Οι βιολογικές επιπτώσεις του χρωμίου εξαρτώνται απόλυτα από την οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου. Το τρισθενές χρώμιο είναι σχετικά αδιάλυτο, απορροφάται ελάχιστα από τους κυτταρικούς ιστούς και πρακτικά δεν βιοσυσσωρεύεται [62]. Στον ανθρώπινο οργανισμό χρησιμοποιείται σε ίχνη για το μεταβολισμό σακχάρων και λιπιδίων, ως εκ τούτου, συχνά χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής [71,72]. Το πικολινικό τρισθενές χρώμιο, λειτουργεί ως υποδοχέας δέσμησης της ινσουλίνης, ενισχύοντας τη δραστηριότητά της, με αποτέλεσμα τον έλεγχο του σακχάρου στο αίμα, τη μείωση επιθυμίας κατανάλωσης γλυκών και υδατανθρακούχων τροφίμων. Η έλλειψή του έχει ως αποτέλεσμα τη δυσανεξία στη γλυκόζη και διαταραχές στο μεταβολισμό της [73,74]. Από την άλλη, έρευνες έχουν δείξει ότι η κατανάλωση περίσσειας ποσότητας τρισθενούς χρωμίου, πάνω από τη συνιστώμενη τιμή, μπορεί να οδηγήσει σε μακροχρόνια τοξικότητα και καρκινογένεση [73].

Το εξασθενές χρώμιο, είναι η πιο τοξική μορφή. Μπορεί να προκαλέσει νεφρικές και ηπατικές βλάβες, εσωτερική αιμορραγία και διαταραχές στο αναπνευστικό σύστημα. Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο, (International Agency for Research on Cancer, IARC), το έχει χαρακτηρίσει ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Ομάδα I) [65]. Το Cr(VI) μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω την αναπνοής και της κατάποσης, ωστόσο, το ανθρώπινο σώμα διαθέτει μηχανισμούς για την άμβλυνση της τοξικότητάς του. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν το σάλιο, το γαστρικό υγρό, το ήπαρ κ.α. [65,75,76]. Οι επιβλαβείς επιπτώσεις εξαρτώνται από τη δόση, το επίπεδο και τη διάρκεια έκθεσης.

Η πιο γνωστή μέθοδος διαχείρισης υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με χρώμιο, είναι η αναγωγή του Cr(VI) σε μορφές λιγότερο τοξικές. Κάποιες από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι (1) η αναγωγή με αναγωγικούς παράγοντες, (2) η καταβύθιση, (3) η προσρόφηση, (4) η ιοντοανταλλαγή, (5) η φωτοκατάλυση, (6) η ηλεκτροκροκίδωση, (7) η βιολογική μείωση ως αποτέλεσμα της μικροβιακού μεταβολισμού κ.α. [65,77–79].

Το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο (European Council, EUCO) έχει δημοσιεύσει κανονισμούς, άμεσα ή έμμεσα συσχετισμένους με τα όρια εκπομπών χρωμίου. Το χρώμιο και οι ενώσεις του περιλαμβάνονται στον κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ. Σύμφωνα με την ανωτέρω οδηγία, τα κράτη μέλη πρέπει να δημιουργήσουν προγράμματα περιορισμού της ρύπανσης για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος από τις ουσίες του καταλόγου II. Ωστόσο, η απελευθέρωση των ουσιών που περιλαμβάνονται στον κατάλογο II, στο περιβάλλον δεν παρακολουθείται, ούτε ρυθμίζεται τόσο αυστηρά όσο για τις ουσίες που περιλαμβάνονται στον κατάλογο I της οδηγίας. Η εφαρμογή της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ πραγματοποιήθηκε με αργούς ρυθμούς, ενώ σχετικά πρόσφατα μερικές δράσεις της, ενσωματώθηκαν στην οδηγία-πλαίσιο για τα ύδατα (Water Framework Directive, WFD), 2000/60/ΕΚ. Από την άλλη πλευρά, κανένα γενικό όριο εκπομπής Cr(III) ή Cr(VI) δεν έχει προταθεί από την ΕΕ, εκτός από την υποχρέωση αναφοράς των περιπτώσεων όπου το συνολικό χρώμιο στα ύδατα από οποιαδήποτε μεμονωμένη εγκατάσταση υπερβαίνει  $50 \text{ kg y}^{-1}$  (παράρτημα ΙΑ της απόφασης 2000/479/ΕΚ της Επιτροπής). Η Ε.Ε., με την οδηγία 98/83/ΕΟΚ [80] είχε ορίσει τα  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  ως όριο για την ολική συγκέντρωση χρωμίου στα ύδατα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Η οδηγία αυτή, καταργήθηκε τον Ιανουάριο του 2023, από την αναθεωρημένη οδηγία 2020/2184, στην οποία θεσπίζεται νέο όριο για την ολική συγκέντρωση χρωμίου στα ύδατα που προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, τα  $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  [81]. Με βάση τη σύσταση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων (European Chemicals Agency, ECHA) η Επιτροπή συμπεριέλαβε τις ενώσεις χρωμίου και διάφορες άλλες ουσίες που προκαλούν έντονη ανησυχία στον Κατάλογο αδειοδότησης (παράρτημα XIV του κανονισμού REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals), 1907/2006/ΕΚ). Ο ECHA, το Φεβρουάριο του 2016, είχε δρομολογήσει μεγάλο αριθμό δημόσιων διαβουλεύσεων για την αδειοδότηση, καλύπτοντας 36 εφαρμογές για οκτώ ενώσεις του χρωμίου [82].

## 1.4. Νομοθετικό πλαίσιο

Η εμφάνιση των αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον και η γνωστοποίηση των επικίνδυνων συνεπειών επέβαλε την ανάγκη για την καθιέρωση νομοθεσίας με σκοπό την προστασία του υδάτινου και του χερσαίου οικοσυστήματος. Το νομοθετικό πλαίσιο που αφορά το περιβάλλον και ακολουθεί η Ε.Ε. είναι εξαιρετικά περίπλοκο και οι νομικές κυρώσεις που επιβάλλει όσον αφορά τους υδατικούς πόρους είναι πολυάριθμες.

Το Συμβούλιο της 21<sup>ης</sup> Μαΐου 1991, συνέταξε την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, στοχεύοντας στην προστασία της δημόσιας υγείας και του υδάτινου περιβάλλοντος από τις αρνητικές επιπτώσεις της απόρριψης καθόλου επεξεργασμένων ή μη επαρκώς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων και των προϊόντων μετασχηματισμού τους. Σύμφωνα με την Οδηγία, τα κράτη-μέλη υποχρεούνται στην εγκατάσταση δικτύων συλλογής και επεξεργασίας λυμάτων σε ορισμένο χρονοδιάγραμμα, καθώς και στην παρακολούθηση της ποιότητας των λυμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία, με σκοπό την απόρριψή τους [83].

Για την προστασία και διαχείριση των υδατικών πόρων, θεμέλιο λίθο αποτελεί η Οδηγία 2000/60/ΕΚ της 23<sup>ης</sup> Οκτωβρίου 2000 [84]. Η νέα αυτή Οδηγία, διαθέτει 26 άρθρα και 11 παραρτήματα και καταργεί κάθε προηγούμενη. Η Οδηγία 2000/60/ΕΚ αναφέρει χαρακτηριστικά ότι «το νερό δεν είναι εμπορικό προϊόν, όπως όλα τα άλλα, αλλά αποτελεί κληρονομιά που τυγχάνει της κατάλληλης μεταχείρισης». Αποτελεί μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για τη διαχείριση των υδάτων, με κύριους στόχους: (1) την προστασία και αναβάθμιση όλων των υδατικών πόρων, (2) την επίτευξη βιώσιμης διαχείρισης των υδάτων μέσω μακροπρόθεσμης προστασίας των διαθέσιμων υδατικών πόρων, (3) την ενίσχυση της προστασίας του υδάτινου περιβάλλοντος με την εφαρμογή κανονισμών για τη μείωση της απόρριψης ρυπαντών και εξάλειψη της απόρριψης τοξικών ρύπων βάσει καταλόγου προτεραιότητας, (4) την αντιμετώπιση των επιπτώσεων ακραίων καιρικών φαινομένων με το βέλτιστο τρόπο και (5) τη μείωση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων.

Στις 16 Δεκεμβρίου 2008, συντάχθηκε η Οδηγία 2008/105/ΕΚ με σκοπό την καλύτερη παρακολούθηση της κατάστασης που επικρατεί στο υδάτινο περιβάλλον, μέσω του καθορισμού Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (Π.Π.Π.) για ρύπους προτεραιότητας και κάποιους άλλους ρύπους [85].

Η Οδηγία 2009/90/ΕΚ, σε συμφωνία με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ, ορίζει τις τεχνικές προδιαγραφές, για τη χημική ανάλυση και παρακολούθηση της κατάστασης των υδάτων. Προσδιορίζει, επίσης, τα κριτήρια στην επίδοση των αναλυτικών μεθόδων και θεσπίζει κανόνες για την απόδειξη ποιότητας [86].

Με την ΚΥΑ 145116/2011, Φ.Ε.Κ. 354/Β/8.3.2011, για τον καθορισμό μέτρων, όρων και διαδικασιών για την αξιοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, ανοίγει ο δρόμος για την επαναχρησιμοποίησή τους. Μέσω της αξιοποίησης των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τη γεωργία, τη βιομηχανία και τις πόλεις προάγεται η εξοικονόμηση και η μείωση των επιπτώσεων από ξηρασία, λειψυδρία κ.ά.[87].

Σχετικά με τα ανθρώπινα και τα κτηνιατρικά φάρμακα, οι κοινοτικές Οδηγίες 92/18/ΕΟΚ [88] και 92/13/ΕΟΚ [89], αντίστοιχα, καθιέρωσαν τον έλεγχο της οικολογικής τοξικότητας των φαρμάκων ως απαραίτητη προϋπόθεση για την έγκρισή τους. Σύμφωνα με το άρθρο 4.6 της Κοινοτικής Οδηγίας 65/65/ΕΟΚ [90] πριν την κυκλοφορία οποιουδήποτε φαρμάκου στην αγορά, πρέπει να γίνεται έλεγχος για τυχόν αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η εκτίμηση επιπτώσεων στο περιβάλλον από τη χρήση των κτηνιατρικών και ανθρωπίνων φαρμάκων, ρυθμίζονται με τις Οδηγίες 2001/82/ΕΚ και 2001/83/ΕΚ, αντίστοιχα [91]. Σύμφωνα με αυτές τις Οδηγίες, η έγκριση φαρμακευτικών προϊόντων, υποχρεωτικά συνοδεύονται από τους ελέγχους εκτίμησης περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (Environmental Risk Assessment, ERA).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η μικροβιακή αντοχή αποτελεί μια από τις δυσμενείς επιπτώσεις ύπαρξης φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον. Την υπόθεση αυτή, επιβεβαίωσε η Επιτροπή των κρατών-μελών της ΕΕ το καλοκαίρι του 2022, υποδεικνύοντας τη μικροβιακή αντοχή ανάμεσα στις τρεις μεγαλύτερες απειλές προτεραιότητας για την υγεία. Στις 25 Μαρτίου 2023, κατατέθηκε ψήφισμα στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο σχετικά με τις δράσεις της ΕΕ για την καταπολέμησή της.

## 2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

### 2.1. Συμβατικές μέθοδοι

Τα υγρά απόβλητα περιέχουν μολυσματικές και ρυπαντικές ουσίες, με αποτέλεσμα η απόρριψή τους, χωρίς επεξεργασία, σε έναν αποδέκτη, συνήθως υδάτινο, να ενέχει κινδύνους για το φυσικό περιβάλλον και για όλα τα έμβια όντα, και πρωτίστως για τον άνθρωπο. Τα υγρά αστικά απόβλητα συγκεντρώνονται μέσω του συστήματος αποχέτευσης, το οποίο εκτός από τα απόβλητα οικιακής προέλευσης, ενδέχεται να συλλέγει βοθρολύματα, όμβρια ύδατα, εισροές από επιφανειακά ή υπόγεια ύδατα, ακόμα και βιομηχανικά απόβλητα, τα οποία έχουν ήδη υποστεί κάποια προεπεξεργασία. Το σύστημα αποχέτευσης μπορεί να είναι (1) διαχωριστικό, όταν δε συλλέγει όμβρια ύδατα, (2) παντοροϊκό, όταν συλλέγει όμβρια ύδατα και (3) μερικά διαχωριστικό, όταν μερικά μόνο τμήματά του συλλέγουν όμβρια ύδατα. Η κατάληξη του δικτύου του αποχετευτικού συστήματος είναι ένας Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός, ο οποίος τελικώς απορρέει σε μια Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΜΕΥΑ). Στις ΜΕΥΑ τα λύματα επεξεργάζονται για τη δέσμευση και την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών τους. Η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών (οργανική ύλη) πραγματοποιείται με ελεγχόμενες συνθήκες, μέσω χημικών, φυσικών και βιολογικών μεθόδων.

Η οδηγία της 21<sup>ης</sup> Μαΐου 1991 (91/271/ΕΟΚ) που αφορά στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων θεσπίστηκε με σκοπό την προστασία του περιβάλλοντος από τις επιπτώσεις που έχει η απόρριψη των λυμάτων και περιλαμβάνει οδηγίες για την ολοκληρωμένη διαχείρισή τους (συλλογή, επεξεργασία, απόρριψη) [83].

Οι συμβατικές Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων αποτελούνται από διάφορα στάδια επεξεργασίας. Στόχος τους είναι να παράγουν ένα φιλικό προς το περιβάλλον (από την άποψη της βιολογικής ζήτησης οξυγόνου, το φορτίο  $\text{NH}_4^+$ , την απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών και των αιωρούμενων στερεών κ.λπ.) ρεύμα νερού, το οποίο μπορεί είτε να υποβληθεί σε τριτοβάθμια επεξεργασία είτε να απορριφθεί στο περιβάλλον. Το στάδιο της προεπεξεργασίας απομακρύνει τα χονδροειδή στερεά, τους κόκκους, την άμμο, τα λίπη και τα έλαια. Το στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας απομακρύνει το 30–35% του βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) και το 60–65% των αιωρούμενων στερεών. Το δευτεροβάθμιο στάδιο είναι σχεδιασμένο για την

απομάκρυνση και αποικοδόμηση του οργανικού περιεχομένου. Στη συνέχεια, το νερό είτε απελευθερώνεται στο περιβάλλον, είτε υφίσταται ένα τρίτο στάδιο καθαρισμού, το οποίο απολυμαίνει και καθαρίζει περαιτέρω το νερό καθιστώντας το, σε πολλές περιπτώσεις, διαθέσιμο για επαναχρησιμοποίηση .

Ο βαθμός απομάκρυνσης των ρύπων σε μια ΜΕΥΑ εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες κάθε ένωσης – ρύπου και τη μέθοδο επεξεργασίας που διαθέτει η ΜΕΥΑ. Τα ποσοστά απομάκρυνσης μπορεί να κυμανθούν από 100% έως και <0% σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις στην εισροή σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στην εκροή. Πιθανότητα αύξησης τις αρχικής συγκέντρωσης, μπορεί να υπάρξει λόγω της παραγωγής μεταβολιτών μέσω βακτηρίων που υπάρχουν στη ΜΕΥΑ [92–94].

## **2.2. Στάδια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων**

Οι μέθοδοι επεξεργασίας διακρίνονται σε (1) φυσικές, όπου η απομάκρυνση των ρύπων πραγματοποιείται με φυσικές διεργασίες και (2) χημικές και βιολογικές, στις οποίες η απομάκρυνση των ρύπων επιτυγχάνεται μέσω χημικών και βιολογικών αντιδράσεων – διεργασιών.

### **2.2.1. Πρωτοβάθμια επεξεργασία**

Η πρωτοβάθμια ή μηχανική επεξεργασία χωρίζεται σε δύο διαφορετικά στάδια, (1) την προεπεξεργασία και (2) την πρωτοβάθμια καθίζηση. Περιλαμβάνει κυρίως φυσικές διεργασίες για την απομάκρυνση στερεών μεγάλου μεγέθους από τη ροή των αποβλήτων. Οι φυσικές διεργασίες στηρίζονται στις φυσικές ιδιότητες των ρυπογόνων ουσιών. Οι μέθοδοι και οι τεχνικές που εφαρμόζονται συνήθως είναι (1) εσχάρες και κόσκινα για την απομάκρυνση ογκοδών σωματιδίων, (2) αμμοσυλλέκτες για την απομάκρυνση μικρότερων σωματιδίων και άμμου, (3) λιποσυλλέκτες για την απομάκρυνση ελαίων και λίπους, (4) δεξαμενή παροχής και ομογενοποίησης, από την οποία τα λύματα διοχετεύονται με σταθερή παροχή στα επόμενα στάδια, (5) δεξαμενή κατακάθισης ή καθίζησης, στην οποία τα λύματα παραμένουν για ορισμένο χρόνο με σκοπό την κατακάθιση των αιωρούμενων στερεών. Για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με ειδικό βάρος ίσο ή μικρότερο του νερού χρησιμοποιείται η διεργασία της επίπλευσης [95,96].

Στα πλαίσια βελτίωσης της καθίζησης, στην πρωτοβάθμια επεξεργασία εφαρμόζονται και άλλες φυσικοχημικές μέθοδοι. Η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών που κατακάθονται δύσκολα (κολλοειδή), γίνεται μέσω της κροκίδωσης. Η κροκίδωση δημιουργεί μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία εύκολα απομακρύνονται με διήθηση ή βαρυτική καθίζηση. Η ρύθμιση του pH των λυμάτων για την ομαλή λειτουργία του βιολογικού καθαρισμού επιτυγχάνεται με την εξουδετέρωση. Με τη ρύθμιση του pH, συνήθως, καταβυθίζονται και αρκετά βαρέα μέταλλα με τη μορφή αδιάλυτων υδροξειδίων.

Με τις παραπάνω διεργασίες απομακρύνονται τα αιωρούμενα στερεά σε ποσοστό από 50 έως 70% και παράλληλα μειώνεται το οργανικό φορτίο σε ποσοστό 25–40%. Τόσο για τη διάθεση του υπερκείμενου υγρού που προκύπτει, όσο και για την διάθεση της ιλύος απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία.

### **2.2.2. Δευτεροβάθμια επεξεργασία**

Η δευτεροβάθμια ή βιολογική επεξεργασία απομακρύνει έως και το 95% των αιωρούμενων στερεών, του BOD<sub>5</sub> και των διαλυτών οργανικών ενώσεων. Διάφοροι τύποι μικροοργανισμών (άλγη, βακτήρια, πρωτόζωα) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Για τη σωστή ανάπτυξη των μικροοργανισμών στη βιολογική επεξεργασία, οι αναλογίες BOD:N:P στα αερόβια συστήματα είναι 100:5:1, και στα αναερόβια συστήματα 100:2.5:0.5, αντίστοιχα. Οι μικροοργανισμοί μπορούν να τραφούν με τις διαλυτές οργανικές ενώσεις και να τις αποδομήσουν σε ανόργανες μορφές. Στο τέλος της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας προκύπτουν, κυρίως, οξειδωμένα προϊόντα. Σημαντικό στοιχείο στην αποτελεσματικότητα του βιολογικού καθαρισμού είναι η απουσία τοξικών, για τη βιομάζα των συστημάτων βιολογικού καθαρισμού, ρύπων σε υψηλές συγκεντρώσεις. Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να παρατηρηθεί αναστολή στην ανάπτυξη αυτών των μικροοργανισμών λόγω των κυανιούχων, χλωριούχων και βαρέων μετάλλων.

Οι διεργασίες της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ταξινομούνται σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες. Η αερόβια επεξεργασία γίνεται παρουσία οξυγόνου, είναι η ταχύτερη και τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν είναι CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> και PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>. Μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας, οι μικροοργανισμοί

αποδομούν τις οργανικές ουσίες απουσία οξυγόνου, και τα βασικότερα προϊόντα που προκύπτουν είναι CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> και CH<sub>4</sub> και αναερόβια βιομάζα.

Οι βιοαντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται, ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: (1) βιοαντιδραστήρες βιο-κροκίδων και (2) βιοαντιδραστήρες σταθερής βιοκλίνης, ανάλογα με τον τρόπο ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Στους βιοαντιδραστήρες βιο-κροκίδων, οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται σε κροκίδες ή βιοσυσσωματώματα και επιτυγχάνεται άμεση επαφή με το οργανικό φορτίο που βρίσκεται στα απόβλητα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα συστήματα ενεργούς ιλύος, αναερόβιας χώνευσης, και οι λίμνες οξείδωσης. Από την άλλη, στους βιοαντιδραστήρες σταθερής βιοκλίνης η ανάπτυξη των μικροοργανισμών πραγματοποιείται σε αδρανείς επιφάνειες που υπάρχουν στις δεξαμενές, σε μορφή βιοστρωμάτων. Στους βιοαντιδραστήρες βιοστρωμάτων ανήκουν τα χαλικοδυλιστήρια, οι περιστρεφόμενοι βιολογικοί δίσκοι και τα συστήματα εμβλατισμένων βιοστρωμάτων.

### **2.2.3. Τριτοβάθμια επεξεργασία**

Για τον πλήρη καθαρισμό των υγρών αποβλήτων με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του για βιομηχανική ή αρδευτική χρήση, απαιτείται ένα ακόμη στάδιο επεξεργασίας, η τριτοβάθμια επεξεργασία. Η φύση και η σύσταση των αποβλήτων καθώς και το είδος επαναχρησιμοποίησής τους καθορίζουν την επιλογή του συνδυασμού των μεθόδων που θα εφαρμοστούν.

Οι περισσότερες ΜΕΥΑ περιλαμβάνουν συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των αποβλήτων, οι οποίες στην ιδανική περίπτωση περιλαμβάνουν ένα τρίτο στάδιο. Στην πραγματικότητα, ο κύριος στόχος του τρίτου σταδίου είναι η απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών, της θολότητας των θρεπτικών ουσιών και ανθεκτικών στη βιοδιάσπαση οργανικών ρύπων. Κατά συνέπεια, πραγματοποιούνται διεργασίες επίπλευσης, προσρόφησης, ιοντοεναλλαγής, διεργασίες μεμβρανών, μέθοδοι απολύμανσης, καθώς και διεργασίες ιζηματοποίησης και οξείδωσης ή απομάκρυνσης μέσω αερισμού.

Οι διεργασίες αυτές, ωστόσο, δεν είναι απολύτως αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των ανθεκτικών και επίμονων ρύπων. Σύμφωνα με μελέτες, οι αστικές και βιομηχανικές ΜΕΥΑ δεν απομακρύνουν αποτελεσματικά τους ρύπους που ανήκουν στην κατηγορία των αναδυόμενων ρύπων. Έτσι, η τριτοβάθμια επεξεργασία δεν πρέπει



να στοχεύει μόνο στην απομάκρυνση των παθογόνων μικροοργανισμών, της θολότητας και των θρεπτικών ουσιών, αλλά, και στην εξάλειψη των ECs, για την αποφυγή της απόρριψής τους στο υδάτινο περιβάλλον.

Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνολογιών για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων που είναι κατάλληλες για την περαιτέρω επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) [97–100].

## **2.3. Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.)**

### **2.3.1. Γενικά**

Η προστασία του υδροφόρου ορίζοντα από ρύπους, κυρίως οργανικής φύσης, είναι ένα ζήτημα που έχει οδηγήσει πολλές ερευνητικές ομάδες να προτείνουν εναλλακτικές λύσεις, από διαφορετικές οπτικές γωνίες, όπως περιβαλλοντικές, χημικές και την επιστήμη της μηχανικής των υλικών. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι δεν μπορούν να απομακρυνθούν με τις διαθέσιμες συμβατικές μεθόδους, καθώς δεν επαρκούν για την απομάκρυνση των ρύπων στα επίπεδα που είναι αποδεκτά στην ισχύουσα νομοθεσία που αφορά στην προστασία του περιβάλλοντος.

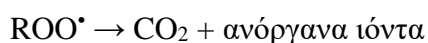
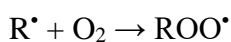
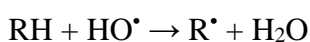
Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α.) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων πριν την απόρριψή τους σε υδάτινους αποδέκτες. Βασίζονται σε φυσικοχημικές διεργασίες που είναι ικανές να προκαλέσουν ριζικές αλλαγές στη χημική δομή των οργανικών μορίων. Η έννοια εισήχθη αρχικά το 1987 από τους Glaze και συνεργάτες (Glaze et al., 1987) [101] ως «διεργασίες επεξεργασίας ύδατος σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που προσεγγίζουν τις συνθήκες περιβάλλοντος, οι οποίες περιλαμβάνουν την παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε ικανή ποσότητα για τον αποτελεσματικό καθαρισμό του ύδατος». Έχουν ως βάση τους την επιτόπια παραγωγή εξαιρετικά δραστικών οξειδωτικών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου ( $\text{HO}^*$ ) που αποτελούν μη εκλεκτό, ισχυρό οξειδωτικό μέσο που αντιδρά ταχύτατα με την πλειονότητα των οργανικών ενώσεων, οξειδώνοντάς τες σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα, χάρη στο υψηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής (2.8V) που διαθέτει [102]. Στον Πίνακα 2.1. παρουσιάζονται τα δυναμικά οξείδωσης διάφορων οξειδωτικών ειδών.

Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το ισχυρότερο, έως τώρα γνωστό, οξειδωτικό μέσο μετά την ρίζα φθορίου. Το χαρακτηριστικό που τις κάνει να ξεχωρίζουν σε σχέση με τα υπόλοιπα οξειδωτικά είδη είναι η τάση τους να αντιδρούν με όλους σχεδόν τους οργανικούς ρύπους, μη εκλεκτικά, ακόμη και αυτούς που είναι σταθεροί στη χημική οξείδωση. Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν μικρή διάρκεια ζωής, η οποία εξαρτάται από το χημικό περιβάλλον που βρίσκονται ( $\approx 10$  μs παρουσία φυσικής διαλυμένης οργανικής ύλης, ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων).

**Πίνακας 2.1.** Δυναμικά οξείδωσης διάφορων οξειδωτικών ειδών σε σύγκριση με το δυναμικό οξείδωσης των ριζών  $\cdot\text{OH}$  [103].

Οξειδωτικός παράγοντας	Δυναμικό οξείδωσης (V)
Ρίζα φθορίου ( $\text{F}\cdot$ )	3.06
Ρίζα υδροξυλίου ( $\text{HO}\cdot$ )	2.80
Ατομικό οξυγόνο ( $\text{O}$ )	2.42
Όζον ( $\text{O}_3$ )	2.08
Υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1.78
Χλώριο ( $\text{Cl}_2$ )	1.36
Μοριακό οξυγόνο ( $\text{O}_2$ )	1.23

Η φύση της οργανικής ένωση καθορίζει τον μηχανισμό που δρα η ρίζα υδροξυλίου. Στην περίπτωση των αλκοολών και των αλκανίων, η οξείδωση πραγματοποιείται με αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται νερό. Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων και των ολεφινών πραγματοποιείται ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της ρίζας στον διπλό δεσμό, ενώ μπορεί, επίσης, να γίνει άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. Η προσθήκη  $\text{HO}\cdot$  δημιουργεί ελεύθερες οργανικές ρίζες ( $\text{R}\cdot$ ) που αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο  $\text{O}_2$  δίνοντας υπερόξυ ρίζες ή υδρόξυ παράγωγα. Έτσι, ενεργοποιούνται αλυσιδωτές αντιδράσεις που καταλήγουν στην πλήρη ανοργανοποίηση του ρύπου και την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, νερού και ανόργανων αλάτων.



Οι ρίζες υδροξυλίου είναι ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια, έτσι συμμετέχουν και σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, έτσι ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός προχωρά και μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων από το οργανικό υπόστρωμα στις ρίζες [102]. Οι αντιδράσεις των HO<sup>•</sup> με οργανικά μόρια ακολουθούν κινητικές δεύτερης τάξης με υψηλές τιμές σταθερών ταχύτητας [104].

Οι Π.Ο.Μ.Α. χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες: (1) τις φωτοχημικές, στις οποίες βασικό παράγοντα της δημιουργίας HO<sup>•</sup> αποτελεί η παρουσία ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και (2) τις μη φωτοχημικές. Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται λαμπτήρες εκπομπής ορατού ή υπεριώδους φωτός, ενώ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και φυσικό ηλιακό φως. Η κύρια διαφοροποίηση των τεχνικών είναι το στάδιο παραγωγής HO<sup>•</sup>, αφού ο τρόπος της καταστροφικής δράσης των ριζών είναι πάντα ίδιος. Το τμήμα του υπεριώδους (UV-A, B, C) και του ορατού (Vis) φωτός είναι οι κύριες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που λαμβάνουν πιο ενεργή δράση στις αντιδράσεις σχηματισμού των HO<sup>•</sup>. Στον Πίνακα 2.2. παρατίθενται οι διάφορες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης και ο διαχωρισμός τους γίνεται ανάλογα με την ύπρηξη ή όχι κάποιας πηγής ακτινοβολίας.

**Πίνακας 2.2.** Διαχωρισμός των Π.Ο.Μ.Α. σε φωτοχημικές και μη φωτοχημικές.

<b>Φωτοχημικές</b>	<b>Μη Φωτοχημικές</b>
Φωτόλυση	Οζονόλυση με ή χωρίς H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> /UV-A	Υγρή οξείδωση
O <sub>3</sub> /UV-C	Fenton (Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-C	Ηλεκτροχημική Οξείδωση
Photo-Fenton (Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-A,B)	Ραδιόλυση(Radiolysis)
Υπό κενό υπεριώδης ακτινοβολία	Οξείδωση σε Υπερκρίσιμες Συνθήκες
	Υπέρηχοι

### 2.3.2. Πλεονεκτήματα των Π.Ο.Μ.Α.

Τα τελευταία χρόνια οι Π.Ο.Μ.Α. κερδίζουν όλο και περισσότερο έδαφος σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Η συνεχής επιβάρυνση του περιβάλλοντος, η ανάπτυξη της τεχνολογίας, η επιτακτική ανάγκη επίλυσης των

προβλημάτων ρύπανσης τις καθιστούν ολοένα και πιο ανταγωνιστικές. Οι προαναφερθείσες μέθοδοι διάσπασης των τοξικών ενώσεων που ανιχνεύονται στα υπόγεια ύδατα, στο έδαφος, στον αέρα και στα υγρά απόβλητα, δίνουν λύσεις που όχι μόνο μπορούν να επιβραδύνουν την υποβάθμιση του περιβάλλοντος, αλλά και να την αναστρέψουν [103].

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στις Π.Ο.Μ.Α. οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται πλήρως και δε μεταφέρονται από το ένα μέσο στο άλλο. Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων πραγματοποιείται μέχρι την πλήρη ανοργανοποίηση και δε δημιουργείται ιλύς, που απαιτεί και άλλη διεργασία για την απομάκρυνσή της. Οι διεργασίες είναι χρήσιμες για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών ενώσεων που δεν μπορούν να απομακρυνθούν με άλλες μεθόδους, ιδίως με βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας. Οι Π.Ο.Μ.Α. είναι ικανές να απομακρύνουν ακόμα και πολύ μικρές ποσότητες ρύπων, έως και μέρη ανά εκατομμύριο (parts per million, ppm) ή χαμηλότερα, με χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια σε σχέση με άλλες διεργασίες. Οι ΗΟ<sup>•</sup> δίνουν τη δυνατότητα αξιοποίησης της φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους της διεργασίας. Επίσης, είναι φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι, καθώς χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς αυτό και παράγουν ελάχιστες ποσότητες τοξικών μεταβολιτών στο τέλος της διεργασίας [103].

### **3. ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ**

#### **3.1. Γενικά**

Μεταξύ των διάφορων τεχνολογιών, οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες με τη συμμετοχή ημιαγωγών έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια ως αποτελεσματικές, χαμηλού κόστους και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες για την απορρύπανση του περιβάλλοντος, καθώς και για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου [105,106]. Το φως μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό αντιδραστήριο για «πράσινες» χημικές διεργασίες λόγω της μη τοξικότητάς του, της μη παραγωγής αποβλήτων και της άντλησής του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [105,106]. Η διεργασία της φωτοκατάλυσης περιγράφει τη διεργασία που ξεκινά όταν φωτόνια ακτινοβολούν ένα υλικό (φωτοκαταλύτης), το οποίο ενεργοποιείται και τροποποιεί την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς το ίδιο να μετασχηματίζεται.

Η διαφορά της με τη συμβατική κατάλυση είναι ο τρόπος που ενεργοποιείται ο καταλύτης. Στη θερμική κατάλυση, η ενεργοποίηση του καταλύτη πραγματοποιείται συνήθως μέσω της θερμότητας, ενώ στη φωτοκατάλυση, η ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με την απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας από τον καταλύτη. Όταν ο καταλύτης είναι στην ίδια φάση με το σύστημα αντίδρασης, η διεργασία ονομάζεται ομογενής φωτοκατάλυση. Αντίθετα, όταν ο φωτοκαταλύτης και το σύστημα αντίδρασης βρίσκονται σε διαφορετική φάση, η διεργασία ορίζεται ως ετερογενής φωτοκατάλυση [103].

### 3.2. Πορεία της διεργασίας

Η ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση μπορεί να λάβει μέρος σε διάφορα υποστρώματα: στην αέρια φάση, σε οργανική υγρή φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Η κλασική ετερογενής καταλυτική οξείδωση μπορεί να διαχωριστεί σε επτά ανεξάρτητα στάδια:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων από την κύρια μάζα του ρευστού προς την διεπιφάνεια ρευστού-στερεού
2. Μεταφορά των αντιδρώντων προς το εσωτερικό του καταλυτικού σωματιδίου
3. Προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλυτικού σωματιδίου τα οποία βρίσκονται στο εσωτερικό των πόρων εφόσον το υλικό είναι πορώδες
4. Χημική αντίδραση των προσροφημένων αντιδρώντων προς προσροφημένα προϊόντα
5. Εκρόφηση των προσροφημένων προϊόντων
6. Μεταφορά των εκροφημένων προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων στην εξωτερική επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου
7. Μεταφορά των προϊόντων από την διεπιφάνεια ρευστού-στερεού στην κύρια μάζα του ρευστού

Τα στάδια 1 έως 7 της καταλυτικής διεργασίας πραγματοποιούνται και στην φωτοκαταλυτική διεργασία, ενώ η φωτοκαταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται επίσης στην προσροφημένη φάση. Η διαφορά από την απλή κατάλυση είναι ο τρόπος

που ενεργοποιείται ο καταλύτης, όπου η θερμική ενεργοποίηση αντικαθίσταται από την ενεργοποίηση με φωτόνια.

### 3.3. Μηχανισμός

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση έχει ως βάση το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο συνιστά τρόπο μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική ενέργεια [107,108]. Η λειτουργία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης είναι ανάλογη με αυτή των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, στα οποία ο φωτισμός ενός ηλεκτροδίου ημιαγωγίου που είναι σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσία της απαραίτητης ενέργειας φωτός, παράγει φορείς ηλεκτρικού ρεύματος (φωτοπαραγόμενες οπές και ηλεκτρόνια). Με τον ίδιο τρόπο, κάθε σωματίδιο καταλύτη που είναι σε επαφή με το εναιώρημα, ενεργοποιείται με την κατάλληλη ακτινοβολία.

Αναλυτικότερα, είναι γνωστό από τις βασικές αρχές ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των ατόμων ότι τα άτομα διαθέτουν διακεκριμένα ενεργειακά επίπεδα στα οποία βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Λόγω της «απαγορευτικής αρχής του Pauli», η οποία απαγορεύει τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς στα ηλεκτρόνια, τα μόρια που περιέχουν ίδια άτομα, διαιρούνται σε ένα ατομικό ενεργειακό επίπεδο σε μια ομάδα πολύ κοντινών ενεργειακών επιπέδων, συνήθως τόσα όσα και τα άτομα που συμμετέχουν. Για έναν ημιαγωγό, π.χ.  $\text{TiO}_2$ , η υψηλότερη ενεργειακά κατειλημμένη ζώνη είναι η ζώνη σθένους (Valence Band, VB) και η χαμηλότερη ενεργειακά ελεύθερη ζώνη είναι η ζώνη αγωγιμότητας (Conductive Band, CB). Ανάμεσά τους παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη. Η απαγορευμένη αυτή ζώνη εκτείνεται από το πάνω άκρο της κατειλημμένης ζώνης σθένους έως το κάτω άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας και ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (band gap energy,  $E_g$ ). Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού μπορεί να οριστεί ως η διαφορά στην ενέργεια μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στερεών υλικών. Το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγίων καταλυτών  $\text{TiO}_2$  και  $\text{ZnO}$  είναι περίπου 3.2 eV. Με βάση τη σχέση που δίνει την ενέργεια ενός φωτονίου  $E=hc/\lambda$ , η ενέργεια αυτή, αντιστοιχεί σε ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερη από 400 nm.

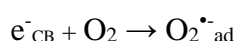
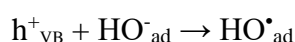
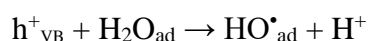
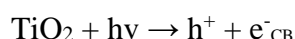
Η ηλεκτρονιακή δομή των ημιαγωγών διαθέτει μια ελεύθερη ζώνη αγωγιμότητας και μια συμπληρωμένη ζώνη σθένους, γεγονός που τους δίνει τη δυνατότητα να δράσουν

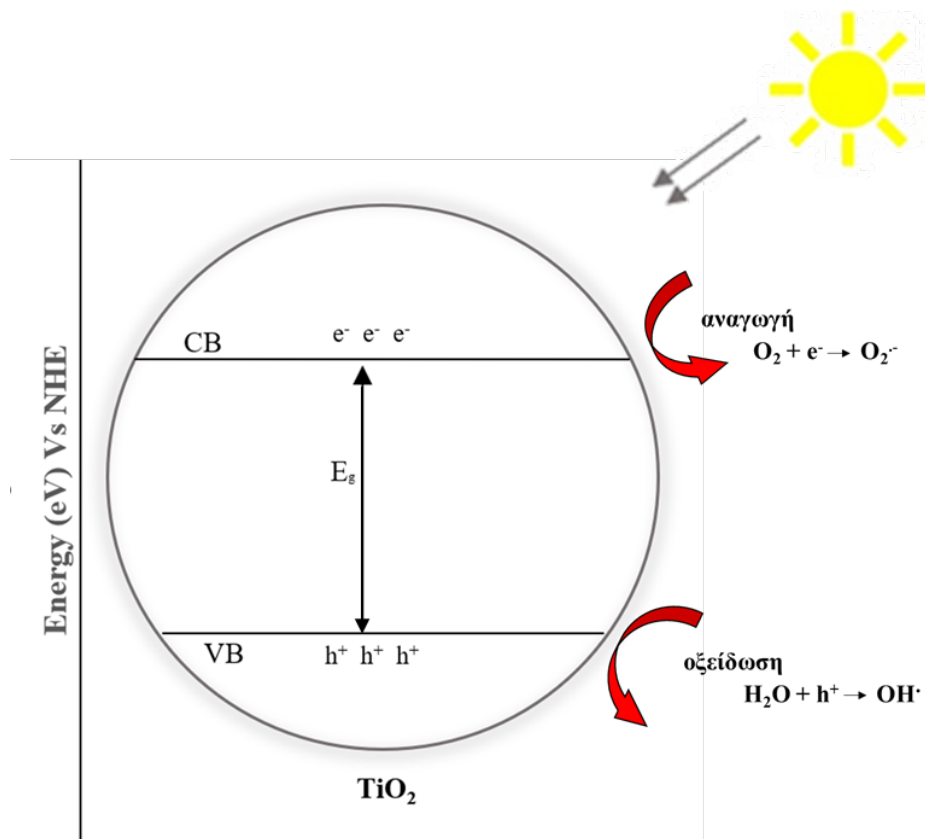
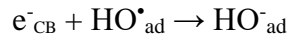
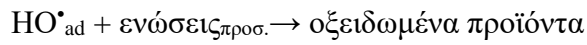
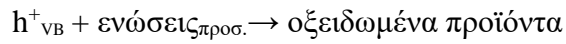
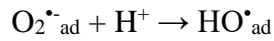
σαν ευαισθητοποιητές στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις υπό φως. Όταν η ενέργεια  $h\nu$  ενός φωτονίου φτάσει ή ξεπεράσει την  $E_g$  του ημιαγωγικού υλικού, διεγείρεται ένα ηλεκτρόνιο ( $e^-$ ) από τη ζώνη σθένους και μεταφέρεται στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω του μία οπή ( $h^+$ ). Τα διεγερμένα  $e^-$  της ζώνης αγωγιμότητας και οι  $h^+$  της ζώνης σθένους μπορούν είτε να επανασυνδυαστούν αποδίδοντας θερμότητα είτε να αντιδράσουν με δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων προσροφημένων στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή στην περιβάλλουσα ηλεκτρική διεπιφάνεια των φορτισμένων σωματιδίων και να προκαλέσουν αναγωγή ή οξείδωση.

Η αποθηκευμένη ενέργεια χάνεται μέσω του επανασυνδυασμού σε ελάχιστο χρόνο (ns) ελλείψη κατάλληλων ενώσεων που μπορούν να λειτουργήσουν ως «παγίδες» των ηλεκτρονίων ή των οπών. Αν υπάρχει η κατάλληλη ένωση που θα δεσμεύσει το ηλεκτρόνιο ή την οπή τότε παρεμποδίζεται ο επανασυνδυασμός και πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι  $h^+$  της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά ( από +1.0 μέχρι +3.5 V vs NHE), ενώ τα  $e^-$  της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά (από +0.5 μέχρι -1.5 V vs NHE).

Οι περισσότερες αντιδράσεις φωτοαποικοδόμησης οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούν άμεσα ή έμμεσα την οξειδωτική ισχύ των οπών. Για να αποφευχθεί, όμως, η συσσώρευση φορτίου πρέπει να υπάρχουν στο σύστημα ενώσεις που μπορούν να αναχθούν για να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια. Στα ημιαγωγικά ηλεκτρόδια, από την άλλη, λόγω του διαχωρισμού της οξειδωτικής από την αναγωγική δράση, είναι διαθέσιμο για αντίδραση μόνο ένα είδος (το ηλεκτρόνιο ή η οπή). Στα ιδιαίτερα λεπτόκοκκα αιωρήματα των ημιαγωγών είναι παρόντα στην επιφάνεια και τα δύο είδη. Για το λόγο αυτό, απαιτείται πολύ σημαντική μελέτη, και των δύο διεργασιών (οξείδωση και αναγωγή) που λαμβάνουν χώρα κατά το μηχανισμό.

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης με χρήση του φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. και μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω αντιδράσεις:





**Σχήμα 3.1.** Γραφική απεικόνιση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού στο  $\text{TiO}_2$  [109].

Αρχικά, ο καταλύτης διεγείρεται και δημιουργείται το φωτοπαραγόμενο ζεύγος οπής/ηλεκτρονίου. Οι φωτοδημιουργούμενες οπές έχουν την ικανότητα να αντιδράσουν με μόρια νερού που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλυτικού υλικού και να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου. Επίσης, μπορούν να αντιδράσουν και με προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου και να σχηματίσουν πάλι αντίστοιχες ρίζες.



Το οξυγόνο ή άλλοι δέκτες ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του καταλύτη αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας και ανάγονται. Μέσω αυτής της αναγωγής παράγεται υπεροξειδίου του υδρογόνου, το οποίο με τη σειρά του μπορεί μέσω ομολυτικής φωτοδιάσπασης να δημιουργήσει ρίζες υδροξυλίου.

Εν συνεχεία, οι οργανικές ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν με δύο τρόπους: (1) άμεσα, από τις φωτοδημιουργούμενες οπές και (2) έμμεσα από τις ρίζες υδροξυλίου που παράγονται.

Η χαμηλή απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διαδικασίας είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων που περιγράφουν τον επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής/ηλεκτρονίου και την αναγωγή των προσροφημένων ριζών υδροξυλίου από τα ηλεκτρόνια.

Στη βιβλιογραφία προτείνονται δύο διαφορετικοί μηχανισμοί άμεσης οξείδωσης των ενώσεων από τις οπές, τον μηχανισμό Langmuir – Hinshelwood και τον μηχανισμό Eley-Rideal [110].

Δεν είναι σαφές πάντα ποιος μηχανισμός επικρατεί. Ωστόσο, μπορεί να επισημανθεί ότι η οξείδωση των οργανικών ενώσεων είναι πιο εύκολη από την οξείδωση του νερού.

Μπορούμε να πούμε όμως ότι οι οργανικές ενώσεις είναι πιο εύκολο να οξειδωθούν απ' ό,τι το νερό. Επομένως όταν η συγκέντρωση μιας οργανικής ένωσης είναι μεγάλη, υπάρχει αυξημένη πιθανότητα η φωτοπαραγόμενη οπή να αντιδράσει άμεσα με την ένωση αντί να αντιδράσει με το νερό δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου [111]. Στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του ρύπου βρίσκεται σε επίπεδα κάτω από  $\text{mgL}^{-1}$ , το κύριο οξειδωτικό μέσο είναι οι ρίζες υδροξυλίου.

Ωστόσο, η παραγωγή ριζών υδροξυλίου είναι αναμφισβήτητη καθ' ό,τι επιβεβαιώνεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία. Επίσης, μελέτες ESR απέδειξαν την ύπαρξη ριζών υδροξυλίου καθώς και υδροϋπερόξυ ριζών σε υδατικά διαλύματα ακτινοβολούμενου οξειδίου του τιτανίου.

### **3.4. Επίδραση λειτουργικών παραγόντων**

#### **3.4.1. Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος**

Η διερεύνηση της αρχικής συγκέντρωσης του υποστρώματος στην ταχύτητα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης είναι ιδιαίτερης σημασίας τόσο για τη μελέτη του μηχανισμού όσο και για την υλοποίηση της διεργασίας. Γενικά, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του υποστρώματος έως ένα βαθμό, από το οποίο και μετά διαπιστώνεται μείωση του ρυθμού της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού HO<sup>•</sup> στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης τους με τον ρύπο. Έτσι, η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου, αυξάνει την πιθανότητα αντίδρασης σχηματιζόμενων ριζών και των μορίων του ρύπου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης. Όμως, περαιτέρω αύξηση του υποστρώματος οδηγεί σε μείωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. Η μείωση αυτή μπορεί να είναι αποτέλεσμα της μείωσης του ρυθμού παραγωγής δραστικών ριζών HO<sup>•</sup> και της προσρόφησης μορίων του υποστρώματος ανταγωνιστικών με το νερό, στα ενεργά κέντρα του καταλύτη.

#### **3.4.2. Επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη**

Η αρχική ταχύτητα φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων σε αιωρήματα είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του καταλύτη. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες πρέπει να προσδιορίζεται η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ολοκληρωτική απορρόφηση της ακτινοβολίας. Σε συγκεντρώσεις καταλύτη μεγαλύτερες από την βέλτιστη, η απόδοση της φωτοκατάλυσης εξασθενεί, λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος και εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων τα οποία μειώνουν την διαθέσιμη επιφάνεια. Η αρχική αύξηση της ταχύτητας, αποδίδεται στον πολλαπλασιασμό των φωτοενεργών κέντρων και ως εκ τούτου στην αύξηση των δραστικών οξειδωτικών ειδών, κυρίως των HO<sup>•</sup>, που παράγονται και προσβάλλουν τους οργανικούς ρύπους όσο η ποσότητά του αιώρημα αυξάνεται. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου, από την πηγή της ακτινοβολίας και από τη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα [112].

### 3.4.3. Επίδραση του pH του διαλύματος

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, το pH είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το φορτίο των σωματιδίων του καταλύτη και το μέγεθος των συσσωματωμάτων του. Το αρχικό pH του υδατικού διαλύματος μπορεί να επηρεάσει και το βαθμό ιονισμού του υποστρώματος. Με τον τρόπο αυτό επηρεάζεται και η προσρόφηση των ρύπων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανάλογα με τη φύση τους, βασική ή όξινη, αλλά και τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, που συμβαίνουν στο σύστημα.

Πολλές έρευνες έχουν βασιστεί στο σημείο μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge, PZC) του  $\text{TiO}_2$ , για να μελετήσουν την επίδραση του παράγοντα pH στην διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) είναι μια κατάσταση στην οποία το επιφανειακό φορτίο του διοξειδίου του τιτανίου είναι μηδενικό ή ουδέτερο. Αυτό συμβαίνει σε τιμές pH μεταξύ 4,5 –7, αναλόγως το είδος  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται. Στο σημείο μηδενικού φορτίου του  $\text{TiO}_2$ , η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη και του ρύπου είναι ελάχιστη εξαιτίας της απουσίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Όταν το pH μειώνεται κάτω από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά, και βαθμιαία αναπτύσσεται ηλεκτροστατική ελκτική δύναμη με τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό προσρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται αρνητικά και απωθεί τις αρνητικά φορτισμένες ουσίες [112].

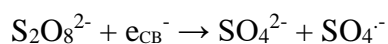
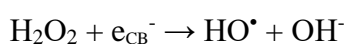
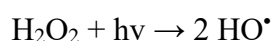
### 3.4.4. Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης

Σε χαμηλές εντάσεις (0–20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Σε μέτρια ένταση φωτός (περίπου  $25\text{mW}/\text{cm}^2$ ), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης, είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν τον σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής-ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις

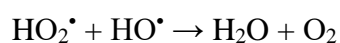
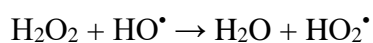
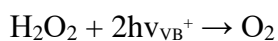
λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου [112]. Επιπροσθέτως, η προσφερόμενη ακτινοβολία δε μπορεί να απορροφηθεί ολοκληρωτικά από τον φωτοκαταλύτη, σε υψηλές εντάσεις, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της φωτοδιάσπασης [112].

### 3.4.5. Επίδραση οξειδωτικών

Σε γενικές γραμμές, η προσθήκη οξειδωτικών αντιδραστηρίων επιδρά θετικά στη αποδόμηση οργανικών ενώσεων [112]. Παρουσία φωτοκαταλυτών τα οξειδωτικά μέσα αντιδρούν είτε με τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια και σχηματίζουν ενδιάμεσα δραστικών οξειδωτικών ριζών, είτε δρουν ως παγίδες των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων αναστέλλοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στην επιφάνεια του καταλύτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν [112]:



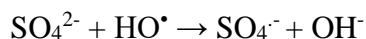
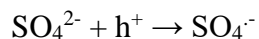
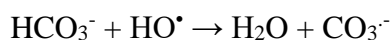
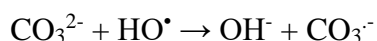
Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, το  $\text{H}_2\text{O}_2$  δεν αυξάνει περαιτέρω το ρυθμό αποδόμησης καθώς μπορεί να δράσει ως παγίδα των ριζών υδροξυλίου και των οπών σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις. Επιπλέον, το  $\text{H}_2\text{O}_2$  μπορεί να προσροφηθεί στα σωματίδια του  $\text{TiO}_2$  τροποποιώντας τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας οδηγώντας σε μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του  $\text{TiO}_2$  [112].



### 3.4.6. Επίδραση ανόργανων ιόντων, χουμικών οξέων και διαλυτών

Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία ιόντων, χουμικών οξέων και διαλυτών, οι οποίοι συχνά βρίσκονται μαζί με τους ρύπους στα φυσικά ύδατα και απόβλητα, επηρεάζουν σημαντικά το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης. Οι ενώσεις αυτές είτε δρουν συναγωνιστικά με τα μόρια οργανικών ουσιών ώστε να προσροφηθούν στις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, είτε απενεργοποιούν τον καταλύτη, ελλατώνοντας το ρυθμό διάσπασης των ρύπων. Αποτελέσματα πειραμάτων οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι οργανικοί διαλύτες, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μειώνουν σημαντικά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και παρουσία ανόργανων ιόντων στο φωτοκαταλυτικό σύστημα, η οποία γενικά, οδηγεί σε κάμψη του ρυθμού αποδόμησης, καθώς συνδέονται με την ιδιότητα των ανιόντων να συμπεριφέρονται ως παγίδες των  $h^+$  και των  $HO^\bullet$ . Από τα ανιονικά είδη που έχουν μελετηθεί, πρώτα το  $HCl$  και μετά το  $H_3PO_4$  έδειξαν τη μεγαλύτερη αναστολή. Ο σχηματισμός ανόργανων ιοντικών ριζών που πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης των ανιόντων με τις οπές και τις ρίζες υδροξυλίου, δεν αυξάνουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης καθώς οι ρίζες που παράγονται έχουν μικρότερη οξειδωτική ικανότητα από τις  $HO^\bullet$  και  $h^+$ . Ταυτόχρονα, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης αναστέλλεται λόγω της ισχυρής προσρόφησης των ανιόντων στην επιφάνεια του καταλύτη [112].



Η παρουσία χουμικών οξέων στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, παρουσιάζει συνήθως αρνητική επίδραση, μειώνοντας το ρυθμό αποδόμησης των οργανικών ενώσεων. Η αρνητική τους δράση σχετίζεται με κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη μέσω της προσρόφησης τους στην επιφάνειά του, με ανταγωνιστική προς τα μόρια του ρύπου δράση [112].

Επίσης, έχει μελετηθεί η επίδραση διάφορων μεταλλικών ιόντων. Η επίδρασή τους στον ρυθμό αποδόμησης εξαρτάται από τον τύπο της οργανικής ένωσης, έτσι έχουν την ικανότητα είτε να επιταχύνουν, είτε να επιβραδύνουν τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση.

#### **3.4.7. Επίδραση του οξυγόνου**

Το οξυγόνο κατέχει σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων. Το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο παρεμποδίζει την επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων μέσω της δέσμευσης ηλεκτρονίων, χάρη στον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του. Έχει τη δυνατότητα, επίσης, να μετέχει σε αντιδράσεις παραγωγής δραστικών ειδών [113]. Το οξυγόνο είναι αναγκαίο στην ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων, δεδομένης της στοιχειομετρίας της συνολικής αντίδρασης και η δράση του δεν είναι ανταγωνιστική με τα υπόλοιπα αντιδρώντα κατά την προσρόφησή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως συμβαίνει στην αναγωγή. Η ταχύτητα, ωστόσο, της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία αυξάνεται παρουσία μοριακού οξυγόνου, δε φαίνεται να διαφοροποιείται ιδιαίτερα κατά τη χρήση καθαρού οξυγόνου ή αέρα [113]. Η χαμηλή διαλυτότητα του οξυγόνου υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης αποτελεί σημαντικό μειονέκτημά του, καθώς για να μην πραγματοποιηθεί επανασύνδεση των ζευγών οπής-ηλεκτρονίου είναι αναγκαία η προσθήκη κάποιοι οξειδωτικού μέσου.

### **3.5. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης**

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση ημιαγωγών έχει εφαρμογές που αντικαθιστούν ή συμπληρώνουν τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης με ημιαγωγούς, σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους αντιρρύπανσης, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής [39,112]:

- Προκαλεί μη επιλεκτικά, πλήρη διάσπαση των οργανικών ρύπων σε αντίθεση με άλλες μεθόδους (π.χ. προσρόφηση) οι οποίες απλά μεταφέρουν τους ρύπους από την μία φάση στην άλλη.
- Η αποτελεσματικότητα της στηρίζεται κυρίως στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ισχυρότατο οξειδωτικό μέσο.
- Τα ημιαγωγικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες (συνήθως οξείδια των μετάλλων) είναι γενικά αβλαβείς ενώσεις.
- Χρησιμοποιούνται ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- Απαιτούνται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Η δημιουργία δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη.
- Η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το οξυγόνο του αέρα χωρίς την προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, αν και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη χρήση οξειδωτικών όπως τα  $H_2O_2$ ,  $K_2S_2O_8$  και  $O_3$  για την αύξηση της ταχύτητας αποικοδόμησης.
- Αξιοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία. Αυτή η παράμετρος είναι πολύ σημαντική, ειδικά για της μεσογειακές χώρες με μεγάλη ηλιοφάνεια όπως η Ελλάδα.
- Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο, το  $TiO_2$ , είναι ανθεκτικός στην φωτοδιάβρωση, μη τοξικός, φθηνός και αδιάλυτος σε μεγάλη περιοχή του pH.
- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων ακόμα και σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων (ppb).
- Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες δεν υπόκεινται σε περιορισμούς αντιδραστών αφού μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε με την μορφή αιωρήματος είτε με την ακινητοποίηση τους σε μεμβράνες ή άλλα αδρανή υποστρώματα. Συνέπεια των παραπάνω είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων αντιδραστών που εκμεταλλεύονται αποδοτικότερα την ηλιακή ακτινοβολία.
- Μπορεί να εφαρμοστεί στην υδατική αλλά και στην αέρια φάση.

Τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκαταλύσης μπορούν να συνοψισθούν στα εξής:

- Υψηλό κόστος αντιδραστηρίων
- Ο διαχωρισμός των σωματιδίων του φωτοκαταλύτη στο τέλος της επεξεργασίας είναι δύσκολος. Στις περιπτώσεις που η διεργασία πραγματοποιείται σε αιώρημα απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο για το διαχωρισμό των σωματιδίων του καταλύτη είναι απαραίτητη

- ο Παρουσία του φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$ , αξιοποιείται μόνο το 5-8% της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ενεργοποίησή του απαιτεί φωτόνια με μήκη κύματος άνω των 400 nm.

## 4. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

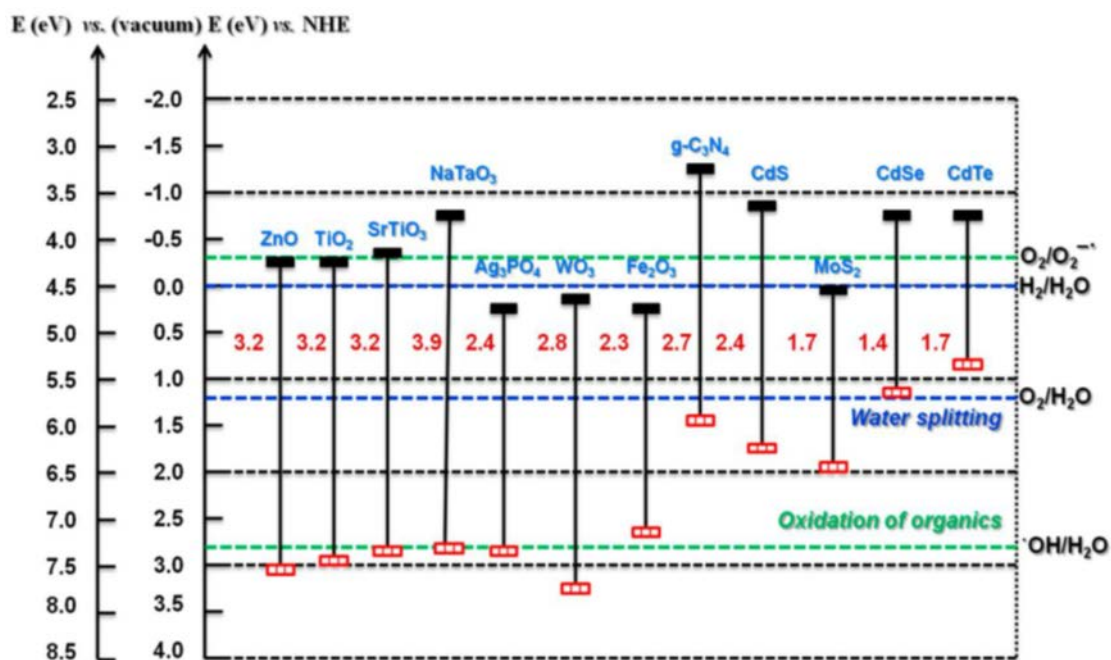
### 4.1. Γενικά

Ο όρος φωτοκαταλύτες στην ετερογενή φωτοκατάλυση, αναφέρεται στα υλικά τα οποία μπορούν να προωθήσουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται στο τέλος της αντίδρασης. Τέτοιοι καταλύτες είναι, συνήθως, τα ημιαγωγά στερεά. Ωστόσο, για να θεωρείται ικανός ένας φωτοκαταλύτης πρέπει να πληροί ορισμένα χαρακτηριστικά όπως: (1) να είναι φωτοενεργός, να μπορεί, δηλαδή, να ενεργοποιηθεί παρουσία ακτινοβολίας, (2) να μπορεί να χρησιμοποιεί ορατό φως ή/και εγγύς υπεριώδες, (3) να είναι σταθερός (π.χ. να μην υφίσταται διάβρωση ή φωτοδιάβρωση), (4) να είναι βιολογικά αδρανής, (5) να μην είναι τοξικός και (6) να έχει χαμηλό κόστος.

Ένας ημιαγωγός για να είναι φωτοχημικά ενεργός και να έχει την ικανότητα να ενεργοποιήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης οπής να είναι θετικό σε τέτοιο βαθμό, ώστε να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου οι οποίες στη συνέχεια, θα μπορέσουν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοπαραγόμενου ηλεκτρονίου πρέπει να είναι αρκετά αρνητικό για να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο.

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες, ημιαγωγοί όπως οι:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4$  κ.α. Στο σχήμα 4.1. παρουσιάζονται τα ενεργειακά χάσματα, τα δυναμικά των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας διαφόρων ημιαγωγών, όπως, και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ζευγών  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{HO}^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}$ .





**Σχήμα 4.1.** Ενεργειακά χάσματα και δυναμικά των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας διαφόρων ημιαγωγών καθώς και τα δυναμικά οξειδοαναγωγής των ζευγών  $O_2/O_2^{\bullet-}$ ,  $H_2/H_2O$ ,  $O_2/H_2O$  και  $HO^{\bullet}/H_2O$  [114].

Η οξείδωση πληθώρας ρύπων, ιδίως των οργανικών ενώσεων απαιτεί υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής με αποτέλεσμα η θέση της ζώνης σθένους να πρέπει να είναι αρκετά θετική όπως συμβαίνει με το  $TiO_2$ ,  $WO_3$  και το  $CdS$ . Στις περιπτώσεις αυτές, οι φωτοπαραγόμενες οπές θα έχουν το δυναμικό ώστε να μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις μέσω του σχηματισμού  $HO^{\bullet}$ . Κάποιοι από τους καταλύτες, όμως, δεν παρουσιάζουν σταθερότητα ικανοποιητικής διάρκειας σε υδάτικα μέσα, κυρίως οι  $ZnO$  και  $CdS$ . Η φωτοκαθοδική διάβρωση που υφίστανται τα σουλφίδια μετάλλων τα καθιστούν ασταθής δομές. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής πρέπει να βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγίμου φωτοκαταλύτη.

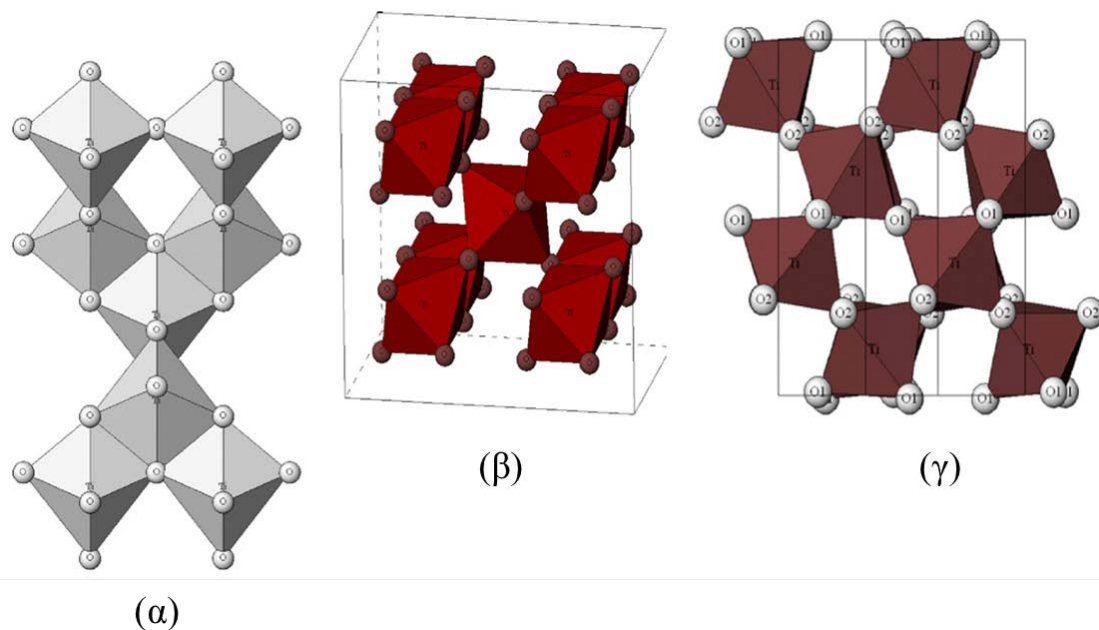
Εδώ και μια δεκαετία, το  $TiO_2$ , ένας ημιαγωγός τύπου n, έχει παραμείνει ένας από τους πιο εκτενώς μελετημένους φωτοκαταλύτες, καθώς και πιο χρησιμοποιημένος στην ετερογενή φωτοκατάλυση [115]. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι άλλων καταλυτών είναι [115,116]:

- Υψηλή φωτοδραστικότητα
- Υψηλή σταθερότητα

- Χαμηλό κόστος παραγωγής
- Βιολογικά αδρανής
- Μη τοξικός

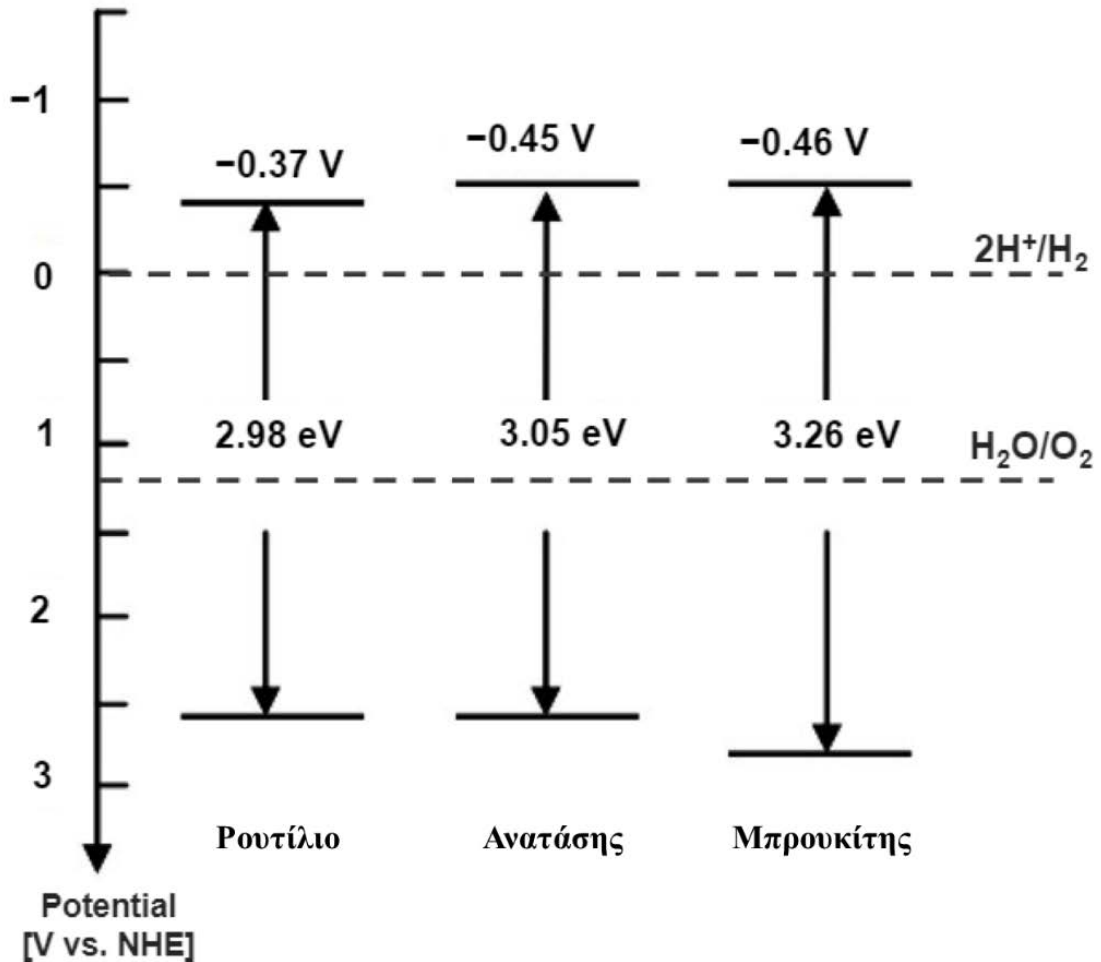
Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $\text{TiO}_2$  επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές, χημικές και οπτοηλεκτρονικές ιδιότητές του, οι οποίες κατά συνέπεια ποικίλλουν ανάλογα με τη μέθοδο σύνθεσης, τις συνθήκες σύνθεσης (πρόδρομη ουσία, χρόνος, pH, θερμοκρασία κ.α.) και τις συνθήκες της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (συγκέντρωση, pH, πηγή φωτός κ.α.). Οι βασικές ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν με τη μέθοδο σύνθεσης είναι η κρυσταλλική φάση, το κρυσταλλικό πλέγμα, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η ειδική επιφάνεια, η γεωμετρία, το πορώδες κ.α. Έχει παρατηρηθεί ότι οι νανοδομές  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζουν υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έναντι του αρχικού  $\text{TiO}_2$  [115].

Η δομή του  $\text{TiO}_2$  προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου [117]. Αν και πολυμορφικό υλικό, το  $\text{TiO}_2$ , το συναντάμε κυρίως σε τρεις κρυσταλλικές μορφές, τον ανατάση, το ρουτίλιο και τον μπρουκίτη (Σχήμα 4.2.). Οι τρεις κρυσταλλικές μορφές είναι σταθερές σε συνθήκες περιβάλλοντος και χαμηλής πίεσης, και επιπλέον, η σχετική τους σταθερότητα ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων. Στην αρχική μορφή, πιο θερμοδυναμικά σταθερό είναι το ρουτίλιο, ενώ στη νανοκλίμακα, ο ανατάσης. Ο μπρουκίτης θεωρείται, γενικά, μετασταθής μορφή.



**Σχήμα 4.2.** Κρυσταλλικές μορφές  $\text{TiO}_2$ . (α) ανατάσης, (β) ρουτίλιο, (γ) μπρουκίτης [118].

Η γεωμετρία και η ηλεκτρονική δομή, επίσης, επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $\text{TiO}_2$ . Ο ανατάσης, ( $E_g=3.2$  eV) και το ρουτίλιο ( $E_g=3.0$  eV) παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη φωτοδραστηριότητα. Στο Σχήμα 4.3. εμφανίζονται τα ενεργειακά χάσματα του ρουτιλίου, του ανατάση και του μπρουκίτη. Λόγω της υψηλότερης τιμής δυναμικού αναγωγής και του αργού ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, ο ανατάσης θεωρείται φωτοκαταλυτικά δραστηρική μορφή, ωστόσο, έχει περιορισμένη απορρόφηση στην υπεριώδη περιοχή (UV), μόνο 4% του ηλιακού φάσματος [115]. Όσον αφορά τη ζώνη σθένους, και οι δύο δομές έχουν την ίδια ενέργεια, έτσι οι οπές που παράγονται έχουν την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Ο ανατάσης, όμως, είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα, σχετικά με τη ζώνη αγωγιμότητας, κάτι που σημαίνει ότι η αναγωγική του ικανότητα είναι αυξημένη.



Σχήμα 4.3. Ενεργειακά χάσματα του ρουτίλιου, του ανατάσης και του μπρουκίτη [109].

Η πλέον χρησιμοποιούμενη μορφή του  $\text{TiO}_2$  που παρουσιάζει τις καλύτερες φωτοκαταλυτικές ιδιότητες είναι ο P25 της εταιρείας Evonik (πρώην Degussa). Η παραγωγή του γίνεται με υδρόλυση  $\text{TiCl}_4$ , σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των  $1200^\circ\text{C}$ , παρουσία οξυγόνου και υδρογόνου. Ο καταλύτης αυτός αποτελείται από ένα μίγμα ανατάσης:ρουτίλιου σε αναλογία 70:30. Η ενεργή του επιφάνεια είναι  $55 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και η μέση διάμετρος των σωματιδίων είναι 21 nm.

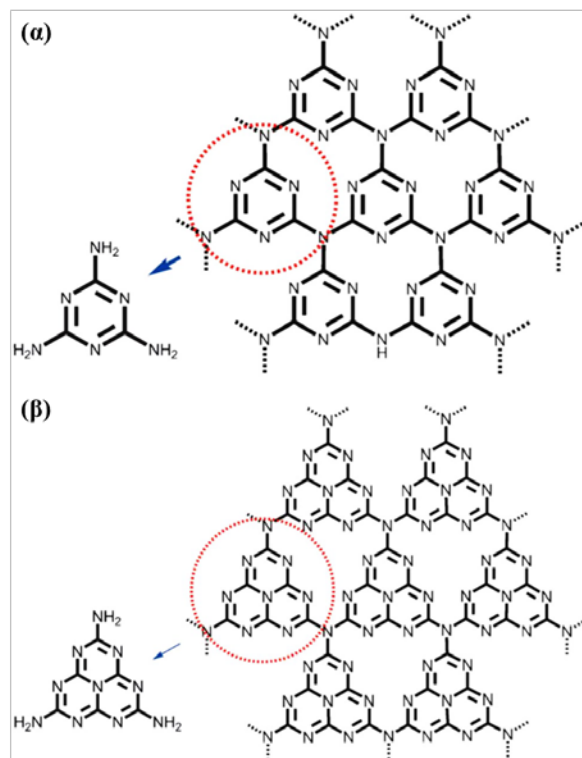
Παρά τις δυνατότητες του  $\text{TiO}_2$  ως φωτοκαταλύτη, στην πράξη υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί, και πιο συγκεκριμένα: ψηλός ρυθμός επανασυνδυασμού  $\text{h}^+$  και  $\text{e}^-$ , χαμηλή ικανότητα προσρόφησης και περιορισμένη απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας.

## 4.2. Γραφίτικο νιτρίδιο του άνθρακα

Τα νιτρίδια του άνθρακα είναι μια κατηγορία πολυμερικών υλικών που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και άζωτο, στα οποία περιλαμβάνονται τα  $\alpha$ - $C_3N_4$ ,  $\beta$ - $C_3N_4$ , κυβικό- $C_3N_4$ , ψευδοκυβικό- $C_3N_4$  και γραφίτικο- $C_3N_4$  (g- $C_3N_4$ ) [119,120]. Τα άτομα άνθρακα στο γραφίτη σχηματίζουν πλέγματα από εξάγωνα, με μορφή κηρήθρας, στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο. Η απομόνωση των στρωμάτων, δίνει ένα υλικό παρόμοιο με το γραφένιο, ένα δισδιάστατο υλικό αποτελούμενο από μια μονοατομική στρώση άνθρακα [121].

Το γραφίτικο- $C_3N_4$  (graphitic-g- $C_3N_4$ ) είναι το πιο σταθερό αλλότροπο των νιτρίδιων του άνθρακα σε περιβαλλοντικές συνθήκες και οι ποικίλες ιδιότητες της επιφάνειάς του το καθιστούν ενδιαφέρον υλικό για πολλές εφαρμογές, όπως η κατάλυση. Για πρώτη φορά, το 1834, ο Berzelius συνέθεσε το πολυμερικό πρόδρομο, το οποίο ο Liebig το ονόμασε “melon” και θεωρείται από τα αρχαιότερα [122,123]. Ο Franklin, σχεδόν έναν αιώνα αργότερα, μελέτησε τη δομή παρόμοιων μορίων και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η δομή του πολυμερούς Melon δεν ήταν αποκλειστική, αλλά αποτελούνταν από μείγμα μορίων με διάφορα μεγέθη και δομές. Η δοκιμές του τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η δομή του melon οφειλόταν στη σύνθεσή του από θειοκυανούχο υδράργυρο, καθώς και η περιεκτικότητα των μορίων σε υδρογόνο μπορούσε να είναι από 1.1 έως 2% κ.β [124].

Το g- $C_3N_4$  είναι ολιγοστρωματικό οργανικό πολυμερικό υλικό και εμφανίζει παρόμοια δομή με το γραφένιο [125]. Αποτελείται από δύο στοιχεία, τα οποία απαντώνται σε αφθονία, τον άνθρακα και το άζωτο σε αναλογία C/N = 3:4 [119]. Οι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα και αζώτου το καθιστά ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση. Δομική μονάδα θεωρείται η s-επταζίνη ή τρι-s-επταζίνη ή η επίσης συμμετρική s-τριαζίνη, οι οποίες ανήκουν στην ομάδα των καρβονικών νιτρίδιων, ομοιοπολικών ενώσεων άνθρακα με άζωτο (Σχήμα 4.4.) [125,126]. Οι μονάδες συνδέονται με δεσμούς -NH, δημιουργώντας δομή που μοιάζει με φύλλο (φυλλόμορφο). Η s-επταζίνη είναι η πιο σταθερή θερμικά αλλοτροπική μορφή της ετεροκυκλικής ένωσης, για το λόγο αυτό θεωρείται η βασική δομική μονάδα του πολυμερούς. Η συζευγμένη πολυμερική δομή  $sp^2$  υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα και αζώτου, που υπάρχουν, επιφέρει τη δισδιάστατη (2D) μορφή του υλικού [125–127].

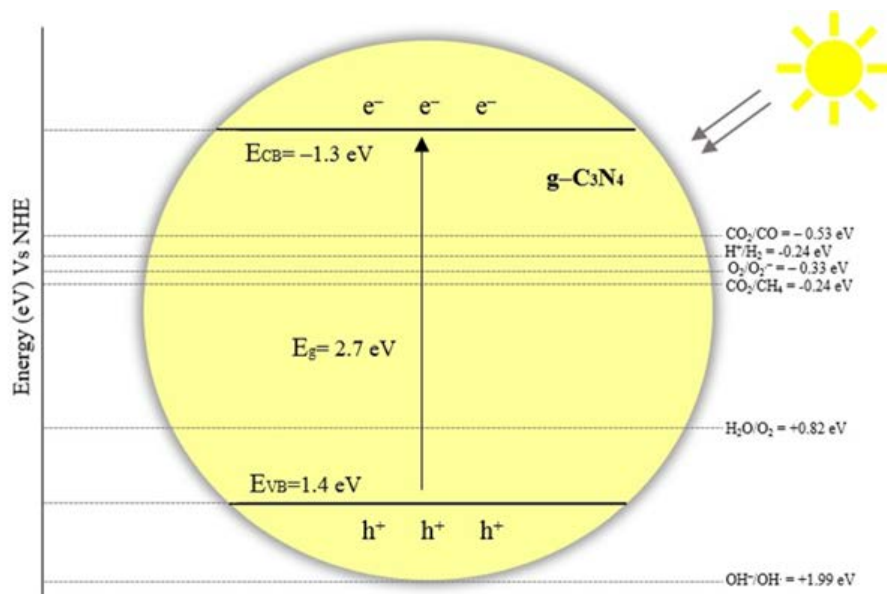


**Σχήμα 4.4.** Σύνδεση των α) s-τριαζίνης και β) τρι-s-τριαζίνης στο πλέγμα του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [125,126].

Επίσης, η δομή περιλαμβάνει μικρή ποσότητα υδρογόνου, ως πρωτοταγείς ή/και δευτεροταγείς ομάδες αμίνης. Η παρουσία του υδρογόνου υποδηλώνει ατέλειες στην επιφάνεια του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, οι οποίες ενδέχεται να είναι χρήσιμες στην κατάλυση, καθώς ευνοούν την μετακίνηση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του υλικού.

Τα δεδομένα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης (TGA) αποδεικνύουν ότι το g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> διαθέτει υψηλή θερμική ανθεκτικότητα με αποτέλεσμα να παραμένει σταθερό και μη πτητικό σε θερμοκρασίες έως και 600 °C παρουσία ρεύματος O<sub>2</sub> ή N<sub>2</sub>. Η δομή του παραμένει σταθερή ακόμα και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα. Η εξαιρετική του χημική σταθερότητα στα διάφορα διαλύματα (υδατικά, αλκοολικά, τολουολίου, διμεθυλφορμαμίδιου κ.α.) οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των δυνάμεων Van der Waals και των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των επιπέδων του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [128–130]. Διαθέτει ηλεκτρονική δομή με ενεργειακό χάσμα 2.7 eV, το χαμηλότερο χάσμα ζώνης ανάμεσα στις επτά διαφορετικές φάσεις του C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, και η απόκριση στην ακτινοβολία ορατού φτάνει στα 460 nm. Στο Σχήμα 4.5. παρουσιάζονται τα δυναμικά της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους, καθώς και το ενεργειακό χάσμα του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> που

έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της θερμικής συμπίκνωσης με πρόδρομη ένωση την ουρία.



**Σχήμα 4.5.** Δυναμικά των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και το ενεργειακό χάσμα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  που έχει παρασκευαστεί με την τεχνική της θερμικής συμπίκνωσης με πρόδρομη ένωση την ουρία [131].

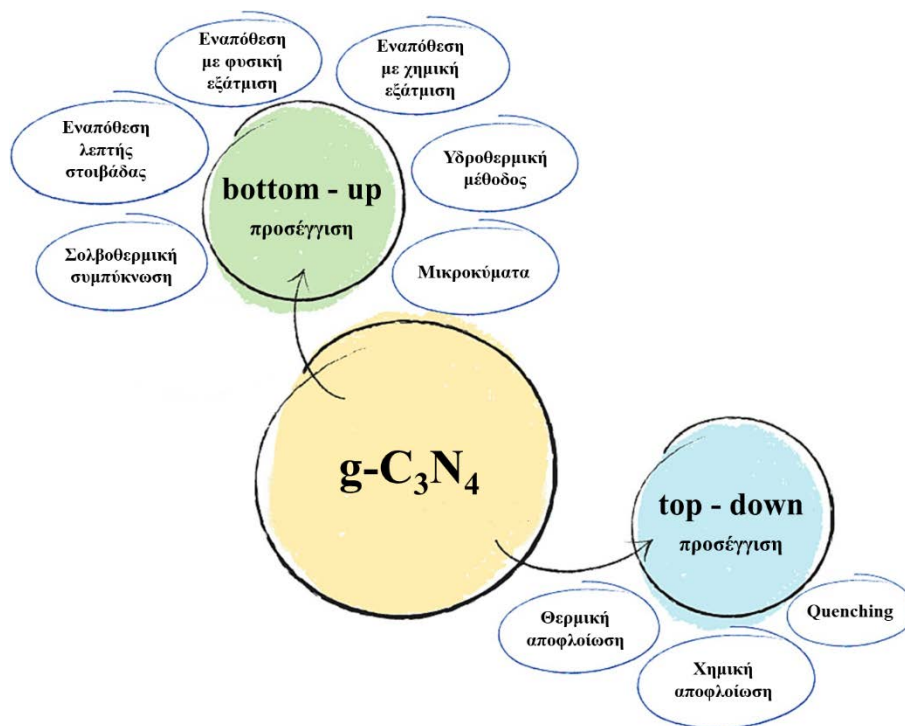
Λόγω των πλεονεκτημάτων του (θερμική και χημική σταθερότητα, απλή διαδικασία σύνθεσης, χαμηλό κόστος παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα, απόκριση στην ορατή ακτινοβολία) το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  έχει κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

Στην παρασκευή υλικών, οι κύριες προσεγγίσεις είναι δύο: (1) η «από κάτω προς τα πάνω» (bottom-up approach) και (2) η «από πάνω προς τα κάτω» (top-down approach). Κύριος σκοπός της bottom-up προσέγγισης είναι ο συνδυασμός των κατάλληλων μικρών δομών, για τη δημιουργία μιας μεγάλης πολύπλοκης δομής. Η top-down προσέγγιση είναι η διαδικασία στην οποία ένα υλικό μεγάλων διαστάσεων κατακερματίζεται σε μικρότερες δομές μέσω διάφορων διεργασιών [125,132].

Οι έρευνες οδήγησαν στην ανάπτυξη διάφορων τεχνικών παρασκευής υπό διαφορετικές συνθήκες και από διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις. Οι μέθοδοι

παρασκευής  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Σχήμα 4.6.), που έχουν δοκιμαστεί είναι η εναπόθεση λεπτής στιβάδας, η εναπόθεση με φυσική εξάτμιση (physical vapour deposition, PVD), η εναπόθεση με χημική εξάτμιση (chemical vapour deposition, CVD), η υδροθερμική μέθοδος, η ανάπτυξη νιτριδικής δομής σε ένα στάδιο, η ιοντο-θερμική σύνθεση, η αντίδραση στερεάς κατάστασης, η διαλυτοθερμική συμπύκνωση, η συμπύκνωση με υπερήχους καθώς και η θερμική συμπύκνωση. Λόγω της απλότητας της μεθόδου και της χρήσης άμεσα διαθέσιμων και οικονομικών πρόδρομων ενώσεων, μεταξύ των τεχνικών παραγωγής  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , η θερμική συμπύκνωση χρησιμοποιείται ευρύτατα [132].

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη θερμική συμπύκνωση για την παραγωγή του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  είναι ενώσεις πλούσιες σε άζωτο, όπως, η ουρία, η μελαμίνη, η θειουρία, το κυαναμίδιο, το δικυαναμίδιο, το κυανουρικό τριαζίδιο, τα άλατα τρικυανομελαμίνης, το τριθειοκυανουρικό οξύ, το χλωριούχο γουανιδίνιο και οι τριαζόλες [125,133]. Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της θερμικής συμπύκνωσης είναι οι χαμηλές τιμές ειδικής επιφάνειας του υλικού, ο σχηματισμός λεπτών επιπέδων στη δομή του και η περιορισμένη ικανότητα διασποράς.



Σχήμα 4.6. Bottom-up και top-down μέθοδοι παραγωγής  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [125].



Την τελευταία δεκαετία (2014 – 2024), σύμφωνα με αναζήτηση στο Scopus, με λέξεις – κλειδιά  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  και photocatalysis, έχουν πραγματοποιηθεί περισσότερες από 5.800 δημοσιεύσεις σχετικά με την εφαρμογή του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Στις διεργασίες αυτές, περιλαμβάνονται περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η φωτοκαταλυτική αποδόμηση χρωστικών ενώσεων, φαρμακευτικών ενώσεων, μικροβιακών, ανόργανων και οργανικών ρύπων κ.α., η παραγωγή υδρογόνου που προκύπτει από αντίδραση σχάσης του ύδατος, οι αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου, η αναγωγή του  $\text{CO}_2$ . Το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  αναφέρεται, επίσης, σε εφαρμογές σε φωτο – χημικές θεραπείες, κυψέλες βιοκαυσίμων, οργανικές συνθέσεις, αισθητήρες κ.α. Στον Πίνακα 4.1. παρουσιάζονται δημοσιεύσεις που έχουν επικεντρωθεί στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

Ως παραδείγματα, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  μελετήθηκε από τους Antonopoulou και συνεργάτες (Antonopoulou et al., 2023) [134] για την αποδόμηση της δισφαινόλης A, του ζιζανιοκτόνου Diuron και του ethyl–paraben υπό ακτινοβολία UV-A. Το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  παρασκευάστηκε από μελαμίνη και μετά από χημική ή θερμική αποφλοίωση παρουσίασε υψηλότερα ποσοστά αποδόμησης των ρύπων, καθώς με τη διεργασία της αποφλοίωσης, αυξάνεται η ειδική επιφάνεια του καταλύτη και δημιουργούνται περισσότερες ενεργές θέσεις για την οξείδωση των ρύπων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων ήταν 75.7% (15 λεπτά) για την δισφαινόλη A, 82% (6 λεπτά) για το Diuron και 96.3% (40 λεπτά) για το ethyl– paraben. Επίσης, οι Arvaniti και συνεργάτες (Arvaniti et al., 2020) [135] συνέθεσαν  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  από ουρία και μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα στην αποδόμηση του methyl–paraben. Μετά από 90 λεπτά ακτινοβολίας παρατηρήθηκε πλήρης αποδόμηση του ρύπου. Οι Stefa και συνεργάτες (Stefa et al., 2023) [136] επικεντρώθηκαν στην αποδόμηση των parabens (methyl–paraben (MP), ethyl–paraben (EP), propyl–paraben (PP)) με χρήση  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (μελαμίνη), υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία. Καταγράφηκαν ποσοστά απομάκρυνσης μεγαλύτερα από 91.4% μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας.

Οι Ganesan και συνεργάτες (Ganesan et al., 2024) [137] μελέτησαν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  στην αποδόμηση των χρωστικών ενώσεων μπλε του μεθυλενίου, πορτοκαλί του μεθυλίου και ροδαμίνης B. Παρασκευάστηκε  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  με πρόδρομη ουσία τη μελαμίνη και πύρωση στους 550 °C και τα ποσοστά αποδόμησης των χρωστικών ενώσεων, μετά από 60 λεπτά ακτινοβολίας, ήταν 92%, 93% και 95%, αντίστοιχα.

Πολλές δημοσιεύσεις πραγματεύονται τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  στην αποδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων και τα αποτελέσματά τους το καθιστούν κατάλληλο για αυτές τις διεργασίες. Για παράδειγμα, οι Moreira και συνεργάτες (Moreira et al., 2019) [138] παρασκεύασαν  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  με πρόδρομη ένωση το δικουαναμίδιο και ερεύνησαν τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα στην αποδόμηση των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων (carbamazepine, isoproturon, clopidogrel, diclofenac, atenolol, bezafibrate, tramadol, venlafaxine και fluoxetine) που ανιχνεύθηκαν στα βιολογικώς επεξεργασμένα απόβλητα της Μονάδας Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων που βρίσκεται στη βόρεια περιοχή της Πορτογαλίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά από 10 λεπτά ακτινοβολήσης με τέσσερις λαμπτήρες LED οι φαρμακευτικές ενώσεις είχαν αποδομηθεί πλήρως. Η έρευνα των Jimenez-Salcedo και συνεργάτες (Jimenez-Salcedo et al., 2020) [139] επικεντρώθηκε στην αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης ciproflaxin. Η χρήση  $220 \text{ mg L}^{-1}$   $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (μελαμίνη) έδωσε ποσοστό απομάκρυνσης 100%, μετά από 150 λεπτά ακτινοβολήσης. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  στην αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης valsartan, μελετήθηκε από τους Bairamis και συνεργάτες (Bairamis et al., 2022) [140]. Μετά από 180 λεπτά ακτινοβολήσης σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας επιτεύχθηκε πλήρης αποδόμηση της valsartan. Επίσης, οι Antonopoulou και συνεργάτες (Antonopoulou et al., 2023) [4] χρησιμοποίησαν το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (ουρία) για την αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης amisulpride σε δύο διαφορετικά υποστρώματα: (1) σε υπερκάθαρο νερό και (2) σε επεξεργασμένα αστικά απόβλητα. Και στα δύο υποστρώματα παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν περίπου 86% εντός 60 λεπτών στο υπερκάθαρο νερό και 67% εντός 180 λεπτών στα επεξεργασμένα αστικά απόβλητα.

Εκτός από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει, το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  έχει κάποια μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων είναι η μικρή ειδική επιφάνεια, μερική αξιοποίηση της ακτινοβολίας του ορατού, η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο γρήγορος επανασυνδυασμός του ζεύγους θετικών οπών – ηλεκτρονίων. Για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες με διαφορετικές μεθόδους τροποποίησης του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  για την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης. Οι διαφορετικές μέθοδοι είναι (1) τροποποίηση της δομής του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (2) τροποποίησή του μέσω σύζευξης με μέταλλα, αμέταλλα με άλλα ημιαγώγιμα υλικά, (3)

τροποποίησή του μέσω σύζευξης με άλλο ημιαγωγό και (4) συμπολυμερισμός [131,141–143].

**Πίνακας 4.1.** Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Πρόδρομες ενώσεις	Μέθοδος σύνθεσης	Πηγή ακτινοβολίας	Ρύπος	% αποδόμηση (Χρόνος ακτινοβόλησης)	Αναφορά
<b>Φαινολικές ενώσεις</b>					
Μελαμίνη	Θερμική συμπίκνωση	4 Λαμπτήρες Black light F15W/T8	Δισφαινόλη-A	75.7 (15 λεπτά)	[134]
<b>Φαρμακευτικές ενώσεις</b>					
Δικουαναμίδιο	Θερμική συμπίκνωση	Λαμπτήρες LED 417 nm	Carbamazepine, Isoproturon, Clopidogrel, Diclofenac, Atenolol, Bezafibrate, Tramadol, Venlafaxine, Fluoxetine	<LOQ (10 λεπτά)	[138]
Μελαμίνη	Θερμική συμπίκνωση	4 Λαμπτήρες LED λευκού φωτός 10W	Ciproflaxin	100% (150 λεπτά)	[139]
Ουρία	Θερμική συμπίκνωση	Λαμπτήρας Xenon 2.2 kW	Valsartan	100% (180 λεπτά)	[140]
Ουρία	Θερμική συμπίκνωση	4 Λαμπτήρες Black light F15W/T8	Amisulpride (υπερκάθαρο νερό) Amisulpride (επεξεργασμένα αστικά απόβλητα)	86% (60 λεπτά) 67% (180 λεπτά)	[4]

**Φυτοφάρμακα**

Μελαμίνη	Θερμική συμπίκνωση	4 Λαμπτήρες Black light F15W/T8	Diuron	82% (6 λεπτά)	[134]
----------	--------------------	------------------------------------	--------	------------------	-------

**Χρωστικές ενώσεις**

Μελαμίνη	Θερμική συμπίκνωση		Μπλε του μεθυλενίου Πορτοκαλί του μεθυλίου Ροδαμίνη Β	92% 93% 95% (60 λεπτά)	[137]
----------	--------------------	--	---	---------------------------------	-------

**Parabens**

Μελαμίνη	Θερμική συμπίκνωση	4 Λαμπτήρες Black light F15W/T8	Ethyl-paraben	96.3% (40 λεπτά)	[134]
----------	--------------------	------------------------------------	---------------	---------------------	-------

Ουρία	Θερμική συμπίκνωση	Λαμπτήρας Xenon 100W	Methyl-paraben	100% (90 λεπτά)	[135]
-------	--------------------	----------------------	----------------	--------------------	-------

Μελαμίνη	Θερμική συμπίκνωση	Λαμπτήρας Xenon 300W	Methyl-paraben Ethyl-paraben Propyl-paraben	94.5% 95.4% 91.4% (120 λεπτά)	[136]
----------	--------------------	----------------------	---	--	-------

---

### 4.3. Διχαλκογενίδια στοιχείων μετάπτωσης

Τα δισδιάστατα υλικά (2D) διχαλκογενιδίων στοιχείων μετάπτωσης (Transition – metal Dichalcogenide materials, TMDs), είναι μια ομάδα νανόφυλλων υλικών που έχουν παρουσιάσει αυξημένο ενδιαφέρον λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους. Αποτελούν μια υποομάδα των φυλλόμορφων υλικών, όπου οι δεσμοί μεταξύ των στιβάδων είναι δεσμοί Van der Waals ενώ οι δεσμοί εντός των στιβάδων είναι ομοιοπολικοί δεσμοί. Η ομάδα αυτή απαριθμεί πάνω από 60 ενώσεις, αλλά μόνο το ένα τρίτο εμφανίζει κρυσταλλική δομή. Τα υλικά μπορεί να είναι ημιαγωγοί ή μονωτές και ο χημικός τους τύπος είναι  $MX_2$ , όπου το M είναι μέταλλο μετάπτωσης (π.χ. Mo, W, Ta, Nb) και το X είναι ένα χαλκογενίδιο (π.χ. S, Se, Te). Οι εξαιρετικά ανισότροπες ιδιότητές τους οφείλονται σε αυτή τη δομή των δεσμών, όπου οι θερμικές, μηχανικές και ηλεκτρικές επιδράσεις εντός του επιπέδου, υπερέχουν κατά πολύ των δυνάμεων εκτός επιπέδου [144]. Το χαρακτηριστικό αυτό επιτρέπει στα υλικά να κατακερματισθούν εύκολα, και παράλληλα εμφανίζουν μια μορφή ολισθηρότητας μεταξύ των επιπέδων τους. Οι κρύσταλλοι μπορούν να καταμερισθούν σε μεγέθη κάτω των 1000 Å [130,145].

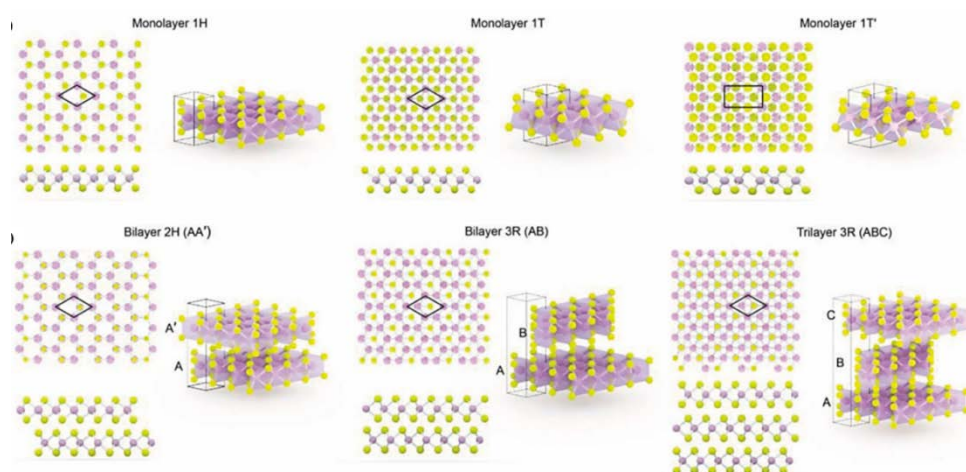
Τα υλικά TMD παρουσιάζουν πολυμορφία στην κρυσταλλική δομή, στις οποίες περιλαμβάνονται οι 1H ή 1T για τις μονοστρωματικές δομές και οι 1T (οκταεδρική), 3R (τριγωνική πρισματική) ή 2H (τριγωνική πρισματική) για τις δομές λίγων στρωμάτων.

Το διθειούχο μολυβδαίνιο υπάρχει στη φύση με τη μορφή του Μολυβδαινίτη, ένα μαύρο γυαλιστερό υλικό, από το οποίο εξάγεται το Μολυβδαίνιο (Mo). Το Μολυβδαίνιο είναι μέταλλο μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 42 και ανήκει στην 6<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Είναι πολύ σκληρό, δεν προσβάλλεται από οξέα και το σημείο τήξης του είναι ιδιαίτερα υψηλό (2623 °C).

Τα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά και οι ιδιότητές του, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως η αποθήκευση και η μετατροπή ενέργειας και η κατάλυση έχουν δημιουργήσει έντονο ενδιαφέρον. Αποτελεί αντικείμενο εκτενούς έρευνας ως πολλά υποσχόμενος καταλύτης, λόγω της ιδιαίτερης ενέργειας του δεσμού του με το υδρογόνο, και λόγω της ικανότητάς του ως δέκτης ηλεκτρονίων και πρωτονίων [145].

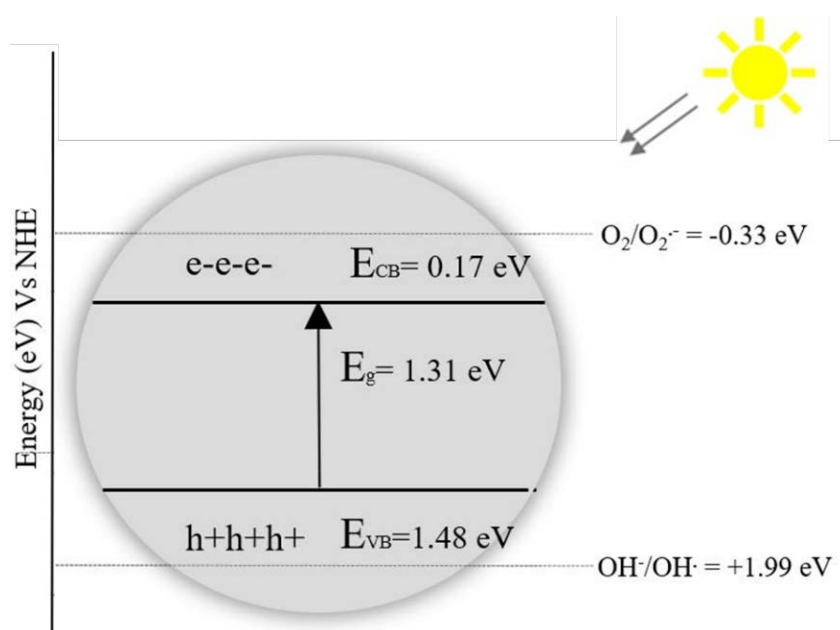
Το διθειούχο μολυβδαίνιο, είναι μια ένωση σχετικά αδρανής, κρυσταλλική, με στρωματική εξαγωνική δομή, η οποία δεν επηρεάζεται από το οξυγόνο ή διαλύματα οξέων. Η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από ασθενώς συζευγμένα επίπεδα S – Mo – S, όπου ένα επίπεδο ατόμων Mo βρίσκεται στιβαγμένο μεταξύ δύο επιπέδων ατόμων S. Κάθε επίπεδο έχει μήκος περίπου 6.5 Å (0.65 nm). Οι κρύσταλλοι του MoS<sub>2</sub> αποτελούνται από κάθετα στοιβαγμένα, με ασθενή αλληλεπίδραση επίπεδα, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς van der Waals, επιτρέποντας την παραγωγή μονοστρωματικού MoS<sub>2</sub> με χρήση μικρομηχανικού διαχωρισμού ή με υγρή αποφλοΐωση [146].

Έχουν ανιχνευθεί πέντε διαφορετικοί τύποι δομών του MoS<sub>2</sub>: 1T, 1T', 1H, 2H, και 3R (Σχήμα 4.7.). Οι δομικές αλλαγές συνδέονται άμεσα με τις φυσικές ιδιότητες του MoS<sub>2</sub> [147]. Οι δομές 2H και 3R απαντώνται στη φύση, ενώ η 1T είναι μετασταθής δομή. Η πιο σταθερή κρυσταλλική δομή είναι η ημιαγώγιμη 2H, ενώ οι κρυσταλλικές δομές 1T και 3R είναι ασταθής δομές. Στην τρισδιάστατη μορφή έχει έμμεσο ενεργειακό διάκενο 1.2 eV, ενώ στη μονοστρωματική του μορφή το ενεργειακό διάκενο μεταπίπτει σε άμεσο 1.9 eV [146,148]. Παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων (>100 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) και ιδιαίτερο συνδυασμό S–Mo–S στη στρωματοποιημένη δομή με υψηλή φωτοχημική και ηλεκτροχημική δραστηριότητα [149]. Η σύνθεση της δομής επηρεάζει τη φωτοκαταλυτική δράση του MoS<sub>2</sub>. Για παράδειγμα, τα υλικά που παρουσιάζουν σύνθετη δομή 1T/2H, εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση στη φωτοδιάσπαση της χρωστικής ένωσης πορτοκαλί του μεθυλίου σε σύγκριση με τις δομές 2H και 3R .



**Σχήμα 4.7.** Κρυσταλλικές μορφές MoS<sub>2</sub> [150].

Η σύνθεση του MoS<sub>2</sub> μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με top-down (π.χ. μηχανική ή χημική αποφλοιώση), είτε με bottom-up προσέγγιση (π.χ. φυσική ή χημική εναπόθεση ατμών, ιοντοβολή, διαλυτοθερμική μέθοδος, εναπόθεση ατομικού στρώματος). Στο Σχήμα 4.8. παρουσιάζονται δυναμικά των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και το ενεργειακό χάσμα του MoS<sub>2</sub> που έχει παρασκευαστεί με υδροθερμική μέθοδο με πρόδρομες ενώσεις τη θειουρία και το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο.



**Σχήμα 4.8.** Δυναμικά των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους και το ενεργειακό χάσμα του MoS<sub>2</sub> που έχει παρασκευαστεί με υδροθερμική μέθοδο με πρόδρομες ενώσεις τη θειουρία και το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο [131].

Μεταξύ των πολυάριθμων διχαλκογενιδίων, το διθειούχο μολυβδαίνιο έχει κερδίσει ιδιαίτερη προσοχή ως ένας ιδιαίτερα υποσχόμενος φωτοκαταλύτης. Χάρη στις ιδιότητές του MoS<sub>2</sub> πολλές μελέτες έχουν εμβαθύνει σε διάφορες εφαρμογές του. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του MoS<sub>2</sub>, έχει δοκιμαστεί σε σειρά οργανικών ρύπων, όπως, χρωστικές και φαρμακευτικές ενώσεις, φυτοφάρμακα κ.α. Επίσης, έχει δοκιμαστεί στην παραγωγή υδρογόνου και στις αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου και CO<sub>2</sub>. Στον Πίνακα 4.2. παρουσιάζονται κάποιες από τις μελέτες που έχουν επικεντρωθεί στη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του MoS<sub>2</sub>.



Οι Sheng και συνεργάτες (Sheng et al., 2015) [151] συνέθεσαν MoS<sub>2</sub> με υδροθερμική μέθοδο και μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα στην αποδόμηση της χρωστικής ένωσης μπλε του μεθυλενίου και μετά από 90 λεπτά, παρατήρησαν απομάκρυνση του ρύπου σε ποσοστό 95.61%. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της ίδιας χρωστικής ένωσης και της χρωστικής ένωσης Crystal violet, η οποία χρησιμοποιείται στη μέθοδο ταξινόμησης βακτηρίων του Gram ως ιστολογική χρώση, παρουσία MoS<sub>2</sub> μελετήθηκε και από τους Sadhanala και συνεργάτες (Sandhanala et al., 2018) [152] σε πιλοτικό αντιδραστήρα υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία. Ως πρόδρομες ενώσεις, για τη σύνθεση του φωτοκαταλύτη, χρησιμοποιήθηκαν η θειουρία και το αμμωνιούχο μολυβδαίνιο. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο. Οι χρωστικές ενώσεις απομακρύνθηκαν πλήρως μετά από 20 και 40 λεπτά, αντίστοιχα. Η αποδόμηση της χρωστικής ένωσης Ροδαμίνη Β, παρουσία MoS<sub>2</sub> υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία μελετήθηκε από τους Roy και συνεργάτες (Roy et al., 2015) [153] και παρατηρήθηκε ποσοστό αποδόμησης περίπου 40%, μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας.

Η μελέτη των Guo και συνεργάτες (Guo et al., 2021) [153] επικεντρώθηκε στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης tetracycline, παρουσία του φωτοκαταλύτη MoS<sub>2</sub>. Η σύνθεση του φωτοκαταλύτη πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο και ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν η θειουρία και το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο. Μετά από 50 λεπτά ακτινοβολίας, το ποσοστό αποδόμησης της tetracycline ήταν 61.1%. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του MoS<sub>2</sub> δοκιμάστηκε από τους Cui και συνεργάτες (Cui et al., 2021) [154] στην αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης carbamazepine και παρατηρήθηκε ποσοστό απομάκρυνσης 20.54%, μετά από 20 λεπτά ακτινοβολίας.

Η δραστηριότητα του MoS<sub>2</sub> στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων δοκιμάστηκε από τους Huang και συνεργάτες (Huang et al., 2018) [155]. Η L-κυστεΐνη και το μολυβδαινικό νάτριο χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις για την σύνθεση MoS<sub>2</sub> με υδροθερμική μέθοδο. Το ζιζανιοκτόνο thiobencarb επιλέχθηκε ως ρύπος και παρατηρήθηκε ποσοστό απομάκρυνσης 96% μετά από 720 λεπτά ακτινοβολίας. Οι Castillo και συνεργάτες (Castillo et al., 2019) [156] επέλεξαν, επίσης, ένα ζιζανιοκτόνο, και συγκεκριμένα, το simazine, για να μελετήσουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του MoS<sub>2</sub>. Η σύνθεση του MoS<sub>2</sub> πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο και ως πρόδρομες ενώσεις επιλέχθηκαν το ένυδρο αμμωνιούχο

επταμολυβδαίνιο και το θειούχο αμμώνιο. Μετά από 60 λεπτά φωτοβόλησης, το simazine αποδομήθηκε κατά 30%.

Οι Liu και συνεργάτες (Liu et al., 2017) [157] συνέθεσαν MoS<sub>2</sub> με πρόδρομες ενώσεις το μολυβδαινικό νάτριο και το θειοακεταμίδιο και δοκίμασαν τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα στην αποδόμηση της π-νιτροφαινόλης. Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (120 λεπτά), η π-νιτροφαινόλη είχε αποδομηθεί σε ποσοστό 55%. Οι Wang και συνεργάτες (Wang et al., 2016) [158] επέλεξαν τις ίδιες πρόδρομες ενώσεις για την υδροθερμική παραγωγή του MoS<sub>2</sub>. Ο ρύπος που επέλεξαν για να δοκιμάσουν τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα, ήταν η φαινόλη. Μετά από 150 λεπτά ακτινοβόλησης, η φαινόλη είχε αποδομηθεί σε ποσοστό περίπου 20%.

Την φωτοκαταλυτική αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου με χρήση του φωτοκαταλύτη MoS<sub>2</sub>, μελέτησαν οι Vijahakumar και συνεργάτες (Vijahakumar et al., 2021) [159]. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο και ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν η θειουρία και το μολυβδαινικό νάτριο. Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας (120 λεπτά) το ποσοστό αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου που παρατηρήθηκε ήταν 40%.

**Πίνακας 4.2.** Φωτοκαταλυτικές εφαρμογές MoS<sub>2</sub>.

Πρόδρομες ενώσεις	Μέθοδος σύνθεσης	Πηγή ακτινοβολίας	Ρύπος	% αποδόμηση (Χρόνος ακτινοβολήσης)	Αναφορά
<b>Φαινολικές ενώσεις</b>					
Μολυβδαινικό νάτριο, θειοακεταμίδιο	Υδροθερμική	Λαμπτήρας υδραργύρου 150W	π-νιτροφαινόλη	55% (120 λεπτά)	[157]
Μολυβδαινικό νάτριο, θειοακεταμίδιο	Υδροθερμική	Λαμπτήρας Xenon 300W	Φαινόλη	20% (150 λεπτά)	[158]
<b>Φαρμακευτικές ενώσεις</b>					
Ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο, θειουρία	Υδροθερμική	Λαμπτήρας αλογόνου 400W	Tetracycline		[153]
Σκόνη διθειούχου μολυβδαινίου	Υδροθερμική	Λαμπτήρας Xenon 300W	Carbamazepine	20.54% (20 λεπτά)	[154]
<b>Φυτοφάρμακα</b>					
L-κυστεΐνη, μολυβδαινικό νάτριο	Υδροθερμική	Λαμπτήρας ορατής ακτινοβολίας 4W	Thiobencarb	95% (720 λεπτά)	[155]
ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο, θειούχο αμμώνιο	Υδροθερμική	Λαμπτήρας μεταλλικών αλογονιδίων 100W	Simazine	30% (60 λεπτά)	[156]
<b>Χρωστικές ενώσεις</b>					

Τριοξείδιο του μολυβδαινίου, Θειοκυανικό κάλιο	Υδροθερμική	Λαμπτήρας Xenon 150W	Μπλε του μεθυλενίου	95.61% (90 λεπτά)	[151]
Αμμωνιούχο μολυβδαίνιο, Θειουρία	Υδροθερμική	Φυσική ηλιακή ακτινοβολία	Μπλε του μεθυλενίου, Crystal violet	100% (20 λεπτά) 100% (40 λεπτά)	[152]
Ένυδρο μολυβδαινικό νάτριο, Θειοακεταμίδιο	Υδροθερμική	Φυσική ηλιακή ακτινοβολία	Ροδαμίνη Β	39.9% (120 λεπτά)	[160]
<b>Ανόργανες ενώσεις</b> Μολυβδαινικό νάτριο, θειουρία	Υδροθερμική	Λαμπτήρας Xenon 300W	Εξασθενές χρώμιο	40% (120 λεπτά)	[159]

---

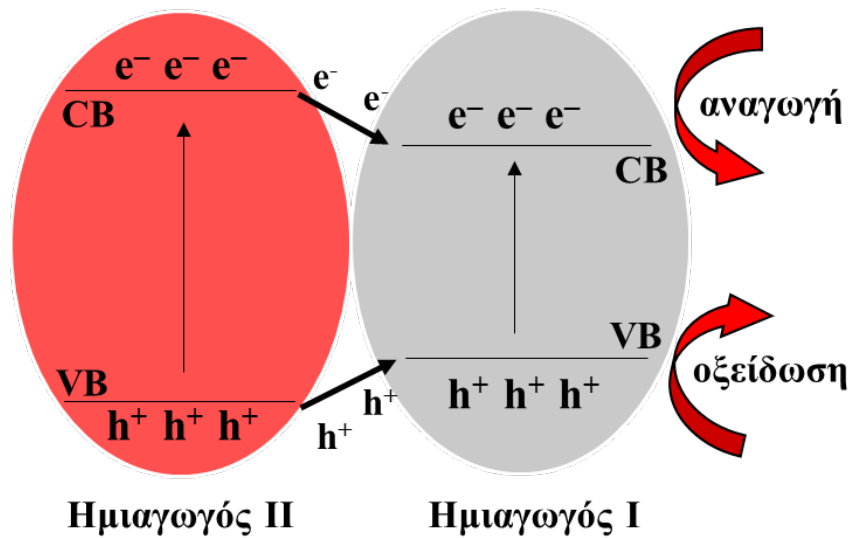
#### 4.4. Σύνθετα υλικά - Μικτές δομές ημιαγωγών (Ετεροδομές)

Η βελτίωση των ιδιοτήτων του φωτοκαταλύτη με σκοπό τη μέγιστη αξιοποίησή του (δραστικότητα, αποδοτικότητα) αποτελεί σημαντικό κομμάτι έρευνας στον τομέα της φωτοκατάλυσης. Οι κύριες μέθοδοι τροποποίησης των φωτοκαταλυτικών υλικών είναι η ενίσχυσή τους με μέταλλα μετάπτωσης ή αμέταλλα, η προσθήκη αλκαλικών γαιών, η εναπόθεση μετάλλου και η δημιουργία ετεροδομών.

Η δημιουργία ετεροδομών καλύπτει πολλές απαιτήσεις της φωτοκατάλυσης. Τα βασικά χαρακτηριστικά για τη δημιουργία μιας λειτουργικής ετεροδομής είναι: (1) υψηλή απορρόφηση ορατού φωτός, (2) κατάλληλη θέση της ζώνης αγωγιμότητας και σθένους σε σχέση με τα οξειδοαναγωγικά είδη – στόχους, (3) αποτελεσματικός διαχωρισμός φορτίων κατά τη διέγερση, (4) χαμηλός ρυθμός επανασυνδυασμού των φορτίων και (5) υψηλή χημική σταθερότητα [161]. Τα σύνθετα υλικά στα οποία δύο ή περισσότερες ενώσεις βρίσκονται σε άμεση επαφή, χάρη στη δημιουργία μιας περιοχής σύνδεσης, μπορούν να πετύχουν όλες αυτές τις απαιτήσεις [161].

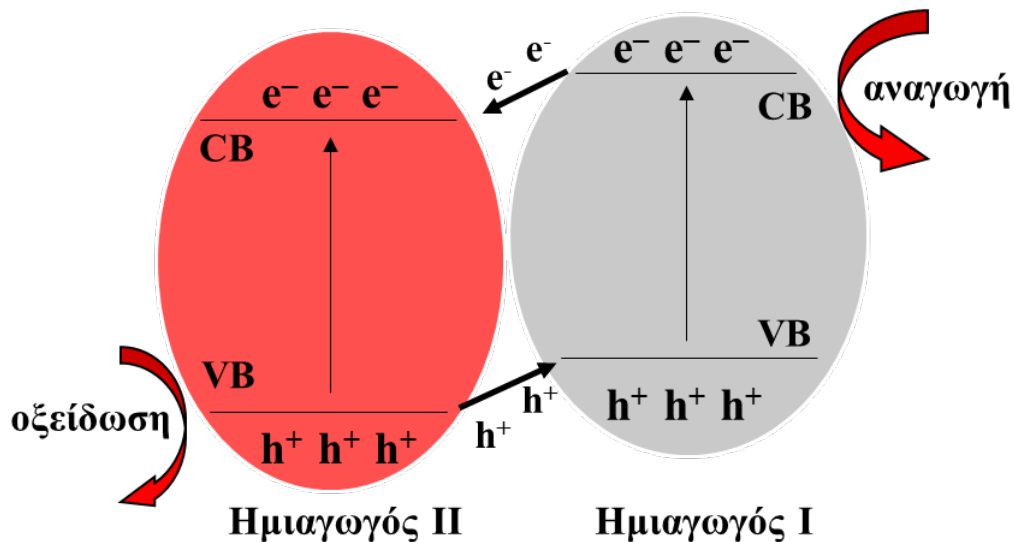
Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου διακρίνεται ανάλογα με τη διάταξη των ζωνών αγωγιμότητας και των ζωνών σθένους μεταξύ των ημιαγωγών σε, (1) τύπου–I, (2) τύπου–II, (3) τύπου–III, (4) τύπου p–n και (5) Z-σχήματος.

Στον τύπο–I, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9., τα ηλεκτρόνια και οι οπές συσσωρεύονται στον ημιαγωγό I, ο οποίος διαθέτει ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους με μικρότερες ενεργειακές τιμές σε σχέση με τον ημιαγωγό II. Η συσσώρευση των ηλεκτρονίων και των οπών οδηγεί στο γρήγορο επανασυνδυασμό τους με αποτέλεσμα να μειώνεται συνήθως η φωτοκαταλυτική ικανότητα της ετεροδομής [162,163].



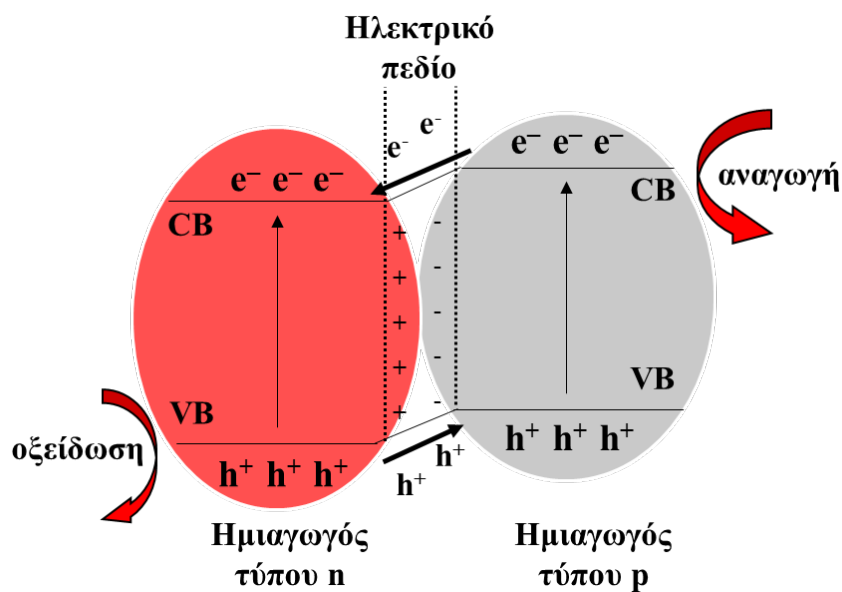
**Σχήμα 4.9.** Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό Τύπου I (Type I) [163].

Στην περίπτωση της ετεροσύνδεσης τύπου-II συνδυάζονται η υψηλότερη ενεργειακά ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού I με τη χαμηλότερη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού II. Η ακτινοβολή της ετεροδομής δημιουργεί ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό I, τα οποία μεταφέρονται στον ημιαγωγό II, αφήνοντας τις οπές στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού I. Στο Σχήμα 4.10. παρουσιάζεται ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίων στις ετεροσυνδέσεις τύπου-II [9,131].



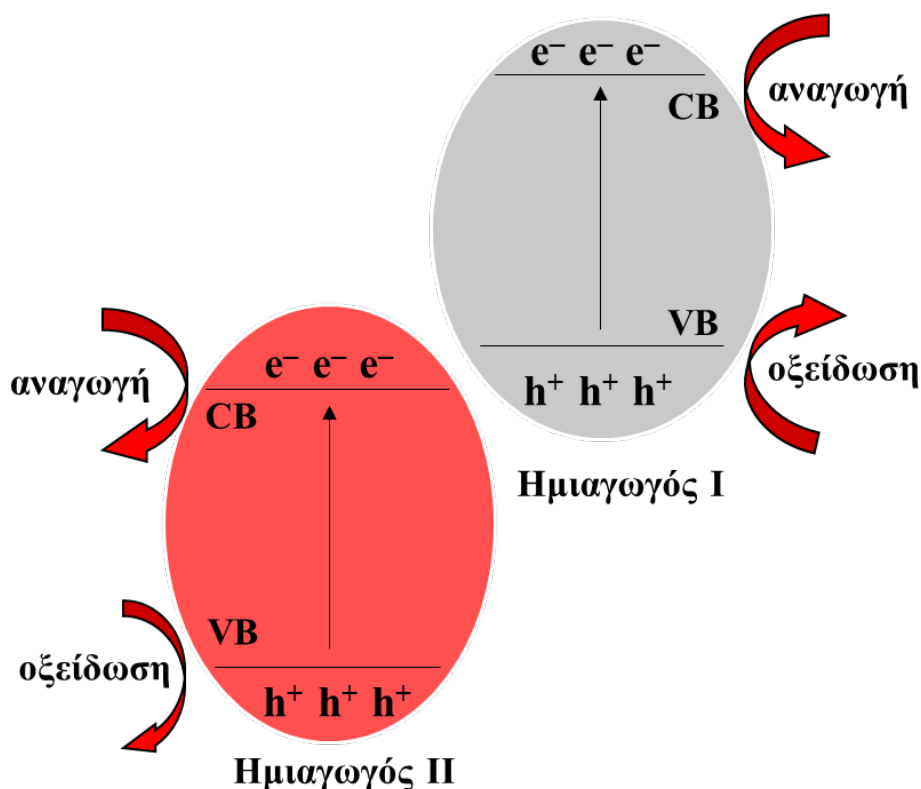
**Σχήμα 4.10.** Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό Τύπου II (Type II) [131].

Οι ετεροεπαφές p-n είναι παρόμοιες με τις ετεροεπαφές τύπου-II. Αποτελούνται από έναν ημιαγωγό τύπου p και έναν ημιαγωγό τύπου n. Οι σπές του ημιαγωγού τύπου n μεταφέρονται στον ημιαγωγό τύπου p, δημιουργώντας αρνητικά φορτισμένο πεδίο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται αντίθετα. Όταν τα δυναμικά του επιπέδου Fermi έρθουν σε ισορροπία, τα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών σταματούν τη μετακίνηση και δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο στη διεπιφάνεια των δύο ημιαγωγών (Σχήμα 4.11.). Το ηλεκτρικό πεδίο διευκολύνει το διαχωρισμό των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίου-οπής [9,164].



**Σχήμα 4.11.** Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό Τύπου p - n (Type p - n) [9,164].

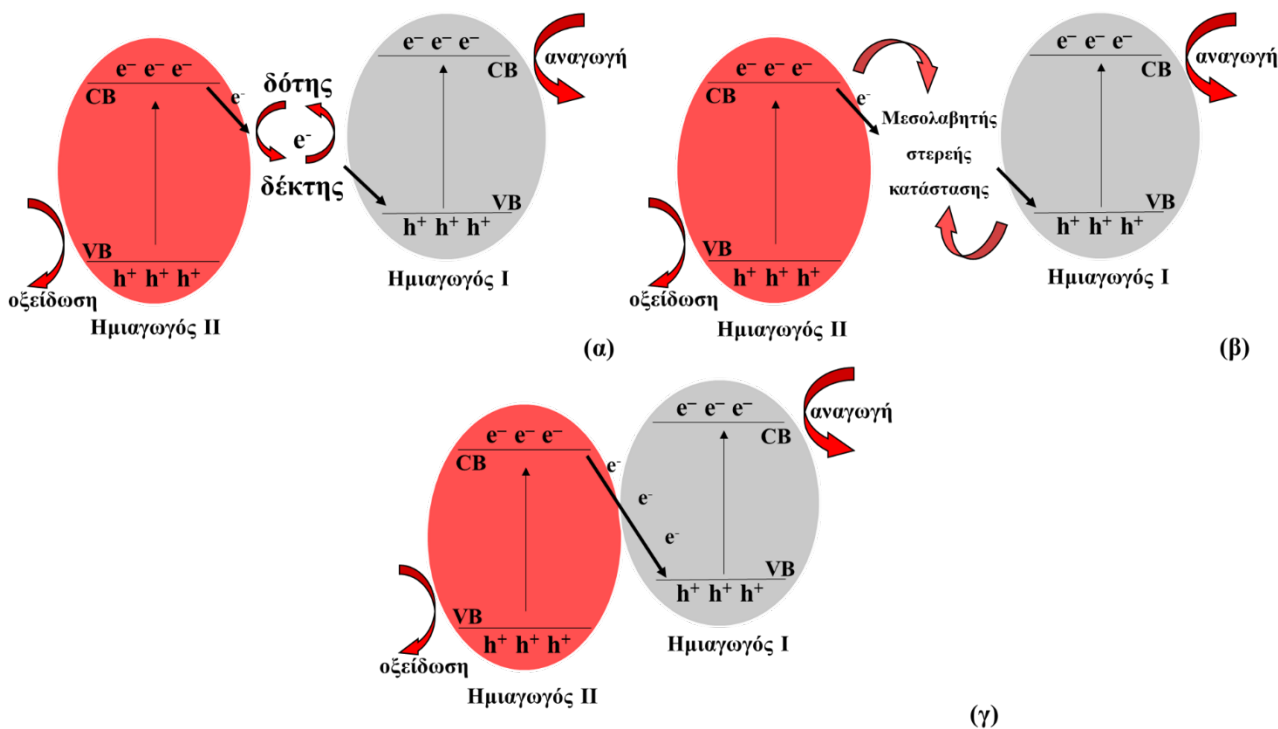
Στον τύπο III οι σπές και τα ηλεκτρόνια παραμένουν στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, όπως ήταν και πριν τη δημιουργία της ετεροδομής, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου (Σχήμα 4.12.). Στην περίπτωση αυτή, οι δύο ημιαγωγοί δρουν ανεξάρτητα, χωρίς την ύπαρξη συνεργιστικού φαινομένου, με αποτέλεσμα η σύνδεση των δύο ημιαγωγών να μην έχει νόημα [165].



**Σχήμα 4.12.** Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό Τύπου III (Type III) [165].

Η ετεροσύνδεση Z-σχήματος έχει σχεδιαστεί με σκοπό τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των ηλεκτρονίων και των οπών, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη δυνατότητα συμμετοχής στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Οι τύποι φωτοκαταλυτικών συστημάτων Z-σχήματος είναι (1) το συμβατικό ή πρώτης γενιάς σύστημα Z-σχήματος (Traditional Z-scheme), (2) το σύστημα Z-σχήματος με μεσολαβητές στερεάς κατάστασης ή δεύτερης γενιάς (All-solid-state Z-scheme) και (3) το σύστημα άμεσου Z-σχήματος ή τρίτης γενιάς (Direct Z-scheme). Στο Σχήμα 4.13. παρουσιάζονται οι τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου των φωτοκαταλυτικών συστημάτων Z-σχήματος [166].





**Σχήμα 4.13.** Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό (α) συμβατικού Z-σχήματος, (β) Z-σχήματος με μεσολαβητές στερεάς κατάστασης ή δεύτερης γενιάς και (γ) άμεσου Z-σχήματος [166].

Το συμβατικό σύστημα Z-σχήματος περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητους ημιαγωγούς και ιόντα οξειδοαναγωγικού ζεύγους ( $\text{Fe}_3^+/\text{Fe}_2^+$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ ,  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ), τα οποία βοηθούν στη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό II στον ημιαγωγό I, χωρίς την ύπαρξη επαφής μεταξύ τους. Με την επίδραση ορατού φωτός ο δέκτης ανάγεται από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού II και παράγει δότες που οξειδώνονται σε δέκτες, απορροφώντας τις οπές από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού I. Η μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, επιτυγχάνεται με τον χωρικό διαχωρισμό των φορτίων που προκύπτει από τη συσσώρευση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού I και τη συσσώρευση οπών στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού II [166].

Οι ετεροδομές Z-σχήματος με μεσολαβητές στερεάς κατάστασης αποτελούνται από δύο ημιαγωγούς και έναν σύνδεσμο ηλεκτρονίων που είναι σε στερεή κατάσταση.

Η μεταφορά των ηλεκτρονίων ευνοείται από την ωμική επαφή στις διεπιφάνειες στερεού – στερεού. Η ωμική επαφή δίνει τη δυνατότητα στα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού II να συνδεθούν άμεσα με τις οπές της ζώνης σθένους του ημιαγωγού I, χάρη στη μικρή απόσταση. Ο στερεός σύνδεσμος ηλεκτρονίων μπορεί να είναι κάποιο από τα ευγενή μέταλλα (Au, Ag), άλλα μέταλλα (π.χ. Cu) ή κάποια δομή που έχει ως βάση της τον άνθρακα (γραφένιο, οξείδιο του γραφενίου, νανοκουκίδες άνθρακα κ.α.). Αυτού του είδους οι ετεροδομές υπερτερούν έναντι των συμβατικών συστημάτων, διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υγρή και σε αέρια φάση. Το κόστος όμως των ευγενών μετάλλων και η φωτοδιάβρωση περιορίζει την εφαρμογή τους [166].

Στην περίπτωση του άμεσου Z-σχήματος το σύστημα δεν περιλαμβάνει μεσολαβητές, γεγονός που κάνει την επιλογή των κατάλληλων φωτοκαταλυτών πιο κρίσιμη. Το πρόβλημα της αντίστροφης αντίδρασης και της φωτοδιάβρωσης, στις ετεροδομές άμεσου Z-σχήματος, μπορεί να ξεπεραστεί με την απουσία δοτών/δεκτών ηλεκτρονίων ή των μεσολαβητών στερεάς κατάστασης. Η απόσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων από τον έναν ημιαγωγό στον άλλο ελαττώνεται όταν οι δύο ημιαγωγοί έρθουν σε επαφή, με αποτέλεσμα τα ενεργειακά επίπεδα Fermi να δημιουργούν ανακατανομή φορτίου. Με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα υψηλότερα επίπεδα Fermi στα χαμηλότερα δημιουργείται ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας, χαμηλότερης ενεργειακά, του ημιαγωγού II, και οι οπές της ζώνης σθένους του ημιαγωγού I έχουν την τάση να επανασυνδυαστούν, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια ισχυρής αναγωγικής ικανότητας της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού I και οι οπές με ισχυρή οξειδωτική ικανότητα της ζώνης σθένους του ημιαγωγού II, να συμμετέχουν επιτυχώς στις αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης στην επιφάνεια του σύνθετου φωτοκαταλύτη [166].

Στον Πίνακα 4.3. παρουσιάζονται εργασίες που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία έτη και αφορούν τη σύνθεση ετεροδομών, παρουσία g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και τη φωτοκαταλυτική τους ικανότητα σε διάφορους τύπους ρύπων. Η σύνθεση των μικτών δομών ημιαγωγών πραγματοποιήθηκε με διάφορες μεθόδους σύνθεσης, όπως οι υπέρηχοι, η υδροθερμική μέθοδος, η ανάδευση κ.α. Οι ετεροδομές παρουσιάζουν φωτοκαταλυτικό μηχανισμό Τύπου II και Z-σχήματος. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων υλικών έχει μελετηθεί στην οξείδωση της φαινόλης, στην

αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου και στην αποδόμηση διάφορων χρωστικών και φαρμακευτικών ενώσεων.

Τα οξειδία μετάλλων έχουν ιδιαίτερη σημασία στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος λόγω της ικανότητάς τους να δημιουργούν φορείς ηλεκτρικού φορτίου. Η ηλεκτρονική τους δομή, οι ιδιότητες τους στην απορρόφηση ακτινοβολίας και τα χαρακτηριστικά τους στην μεταφορά φορτίων, καθιστά τα οξειδία μετάλλων ιδανικά στις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Οι Cadan και συνεργάτες (Cadan et al., 2021) [167] χρησιμοποίησαν τη μέθοδο των υπερήχων για να συνθέσουν τη μικτή δομή g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>. Με την προσθήκη διαφορετικών ποσοστών g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> στο WO<sub>3</sub> δημιουργήθηκαν σύνθετοι φωτοκαταλύτες Z-σχήματος. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα δοκιμάστηκε στην αποδόμηση της χρωστικής ένωσης ταρτραζίνη και παρατηρήθηκε ότι οι σύνθετοι καταλύτες αυξάνουν τα ποσοστά απομάκρυνσης του ρύπου. Πιο συγκεκριμένα, η ταρτραζίνη απομακρύνθηκε σε ποσοστό 95%, μετά από 20 λεπτά, με την ετεροδομή με φόρτιση 80% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ενώ τα ποσοστά απομάκρυνση με το WO<sub>3</sub> και με το g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ήταν 20% και 40%, αντίστοιχα. Οι Alharthi και συνεργάτες (Alharthi et al., 2020) [168] δοκίμασαν την ετεροδομή g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO στην απομάκρυνση δύο χρωστικών ενώσεων (μπλε του μεθυλενίου και Rose Bengal). Η σύνθεση της ετεροδομής πραγματοποιήθηκε με ανάδευση των πρόδρομων ενώσεων και στη συνέχεια, με πύρωση. Η ετεροδομή με φόρτιση 1.8 mg ουρίας παρουσίασε την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση με ποσοστά 93.74% (360 λεπτά) και 94.87% (240 λεπτά), αντίστοιχα. Οι Qi και συνεργάτες (Qi et al., 2020) [169] μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης NiO στην φωτοκαταλυτική απόδοση του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Μετά από 120 λεπτά ακτινοβολήσης, η ετεροδομή με φόρτιση 10wt% NiO παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στην αποδόμηση της φαρμακευτικής ένωσης oxytetracycline, με ποσοστό 74%. Στον ίδιο χρόνο το g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και το NiO παρουσίασαν ποσοστά αποδόμησης της oxytetracycline περίπου 50% και 20%, αντίστοιχα. Επιπλέον, με τη σύζευση g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και οξειδίων μετάλλων, σχηματίστηκαν και ετεροδομές Τύπου-II. Ετεροδομές TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> παρασκευάστηκαν με υδροθερμική μέθοδο από τους Yadav και συνεργάτες (Yadav et al., 2023) [170]. Η προσθήκη 5wt% TiO<sub>2</sub> στο g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα, καθώς αποδόμησε πλήρως τη χρωστική ένωση Ροδαμίνη Β μετά από 8 λεπτά ακτινοβολήσης.

Τα σουλφίδια ως καταλύτες έχουν ερευνηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια, λόγω του ενεργειακού χάσματος μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης

σθένους που παρουσιάζουν, καθώς και για τις εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες. Τα σουλφίδια σε συνδυασμό με το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  σε ετεροδομές Z-σχήματος μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την απόδοση του καταλύτη. Οι Liu και συνεργάτες (Liu et al., 2020) [171] μελέτησαν την ετεροδομή  $\text{MoS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Η σύνθεση της ετεροδομής πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη διαφορετικών ποσοστών  $\text{MoS}_2$  στο  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Η αποδοτικότερη ετεροδομή (0.5%- $\text{MoS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) σημείωσε υψηλότερη απόδοση στην αποδόμηση της δισφαινόλης A και παρουσίασε κανονικοποιημένο ρυθμό αντίδρασης περίπου 10 και 6.7 φορές υψηλότερο από το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  και το  $\text{MoS}_2$ , αντίστοιχα. Οι Nawaz και συνεργάτες (Nawaz et al., 2021) [172] προετοίμασαν μικτές δομές  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WS}_2$  Z-σχήματος για την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της χρωστικής ένωσης μπλε του μεθυλενίου και τη φαρμακευτική ένωση Tetracycline. Η παρουσία της ετεροδομής αύξησε το ρυθμό αποδόμησης των δύο ρύπων σε σχέση με το  $\text{WS}_2$ . Την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση παρουσίασε ο φωτοκαταλύτης CNW-1.0, με ποσοστά αποδόμησης 95.5% για το μπλε του μεθυλενίου και 84.5% για την Tetracycline μετά από 120 λεπτά ακτινοβολήσης. Η φωτοχημική εναπόθεση του  $\text{SnS}_2$  στην επιφάνεια του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  που δοκίμασαν οι Koutsouroubi και συνεργάτες (Koutsouroubi et al., 2022) [121] είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ετεροεπαφής Τύπου-II. Η αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  σε  $\text{Cr(III)}$  ολοκληρώθηκε σε 60 λεπτά ακτινοβολήσης παρουσία των σύνθετων υλικών, ενώ παρουσία του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  μόνο το 54% του  $\text{Cr(VI)}$  ανήχθη σε  $\text{Cr(III)}$  μετά από περίπου 180 λεπτά φωτοκαταλυτικής διεργασίας.

Η αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  μελετήθηκε, επίσης, από τους Jiang και συνεργάτες (Jiang et al., 2020) [173]. Συνέθεσαν σύνθετα υλικά  $\text{BiOI}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  Z-σχήματος με τη μέθοδο των υπερήχων. Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των  $\text{BiOI}$  και  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ήταν πολύ χαμηλή, 4% και 3%, αντίστοιχα. Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός φορτίων και η βελτιωμένη οξειδοαναγωγική ικανότητα στις μικτές δομές αύξησαν τη φωτοκαταλυτική απόδοση, και συγκεκριμένα, η αναγωγή του  $\text{Cr(VI)}$  σε ποσοστό, περίπου, 79.2% μετά από 15 λεπτά ακτινοβολήσης επετεύχθη παρουσία του 20%  $\text{BiOI}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Οι Obregon και συνεργάτες (Obregon et al., 2020) [174] συνέθεσαν ετεροδομές Τύπου-II μέσω υπερήχων. Η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα δοκιμάστηκε στην αποδόμηση του αντιβιοτικού Tetracycline, και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύνθετο υλικό 2%  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9/g\text{-C}_3\text{N}_4$  παρουσίασε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση, περίπου 95%, σε σύγκριση με το 75% που παρατηρήθηκε για το  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Το  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , φαίνεται να λειτουργεί ως αποδέκτης των

φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και εξασφαλίζει τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου μέσω αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχουν ιόντα υπεροξειδίου. Η βελτίωση στην φωτοκαταλυτική απόδοση των φωτοκαταλυτικών υλικών, μέσω της σύζευξης, μελετήθηκε και από τους Masoud και συνεργάτες (Masoud et al., 2023) [175]. Ετεροδομές  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$  προετοιμάστηκαν και δοκιμάστηκαν στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση της χρωστικής ένωσης Ροδαμίνη Β. Ο σχηματισμός ετεροδομών 2D/ 2D Τύπου-II οδήγησε σε αύξηση των ενεργών κέντρων και του ρυθμού διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων ζευγών. Την καλύτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρουσίασε ο 10% $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , περίπου 95%, σε σύγκριση με το 40% που παρουσίασε το  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , μετά από 160 λεπτά ακτινοβολίας.

**Πίνακας 4.3.** Φωτοκαταλυτικά συστήματα Z-σχήματος και Τύπου-II g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> για την αποδόμηση ρύπων διάφορων κατηγοριών.

Φωτοκαταλύτης	Μέθοδος σύνθεσης	Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός	Ρύπος	% αποδόμηση (Χρόνος ακτινοβόλησης)	Αναφορά
<b>Ετεροδομές g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με οξείδια μετάλλων</b>					
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WO <sub>3</sub>	Υπέρηχοι	Z-σχήμα	Ταρτραζίνη	100% (40 λεπτά)	[167]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : 20–80 wt%					
<b>80%*</b>					
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO	Ανάδευση, πύρωση	Z-σχήμα	Μπλε του μεθυλενίου Rose Bengal	93.74% (360 λεπτά)	[168]
ουρία: 0.6mg, 1.2mg, <b>1.8mg*</b>				94.87% (240 λεπτά)	
NiO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2D–2D)	Ανάδευση, πύρωση	Z-σχήμα	Oxytetracycline	74% (120 λεπτά)	[169]
NiO: 1, 5, <b>10*</b> , 15%					
TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2D–2D)	Υδροθερμική	Τύπος-II	Ροδαμίνη B	100% (8 λεπτά)	[170]
TiO <sub>2</sub> :2.5, 5, <b>7.5*</b> wt%					
<b>Ετεροδομές g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με σουλφίδια</b>					
MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2D/2D)	Υπέρηχοι,	Z-σχήμα	Δισφαινόλη A	96% (150 λεπτά)	[171]
MoS <sub>2</sub> :0.05, 0.2, <b>0.5*</b> , 0.7,1 wt%	ανάδευση, πύρωση				

g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /WS <sub>2</sub> WS <sub>2</sub> =0.5, <b>1*</b> , 1.5 mmol	Υδροθερμική	Z-σχήμα	Μπλε του μεθυλενίου Tetracycline	95.5% 84.5% (120 λεπτά)	[172]
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SnS <sub>2</sub> (2D/2D) SnS <sub>2</sub> : 10, <b>20*</b> , <b>30*</b> , <b>40*</b> wt%	Φωτοχημική εναπόθεση	Τύπος-II	Εξασθενές χρώμιο	>99% (60 λεπτά)	[121]
<b>Ετεροδομές g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με άλλους ημιαγωγούς</b>					
BiOI/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> BiOI mol: 10%, <b>20*%</b> , 30%	Ανάδευση	Z-σχήμα	Εξασθενές χρώμιο	79.2% (15 λεπτά)	[173]
Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 0.5, 1, <b>2*</b> , 3, 5 wt%	Υπέρηχοι	Τύπος-II	Tetracycline	95% (90 λεπτά)	[174]
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> : 5, <b>10*</b> , 15 wt%	Ανάδευση, υπέρηχοι	Τύπος-II	Ροδαμίνη Β	94.6% (180 λεπτά)	[175]

\*η υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση των σύνθετων υλικών σε κάθε δημοσίευση

## 5. ΣΚΟΠΟΣ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) και σύνθετων υλικών γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) - θειούχου μολυβδαινίου (MoS<sub>2</sub>), καθώς και η μελέτη της φωτοκαταλυτικής τους δραστηριότητας έναντι της αποδόμησής οργανικών ρύπων και της αναγωγής ανόργανων ρύπων (Cr(VI)). Πραγματοποιήθηκε σύνθεση g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MoS<sub>2</sub>, καθώς και σύνθετων υλικών MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με διαφορετικά ποσοστά φόρτισης MoS<sub>2</sub>. Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές: Περίθλαση ακτινών X (XRD), Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR - FTIR), Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης Ορατού – Υπεριώδους (UV-Vis DRS), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ποροσιμετρία Αζώτου με την τεχνική προσφόρησης – εκρόφησης (N<sub>2</sub> porosimetry). Οι ρύποι για τους οποίους επιλέχθηκε να ερευνηθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων υλικών είναι η φαινόλη, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) και φαρμακευτικές ενώσεις που ανιχνεύονται στις εξόδους μονάδων επεξεργασίας αστικών και νοσοκομειακών υγρών αποβλήτων. Η εκτεταμένη ανίχνευση στους υδάτινους αποδέκτες και η ευρεία χρήση των εν λόγω ενώσεων αποτέλεσε το κριτήριο για την επιλογή τους. Η μελέτη των κινητικών αποδόμησης της φαινόλης και του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε σε προσομοιωτή ηλιακής ενέργειας τόσο σε μονά συστήματα, όσο και σε διπλά συστήματα με διάφορες αναλογίες ρύπων, για να ερευνηθεί η συνεργιστική τους δράση..

Πραγματοποιήθηκε μελέτη σχετικά με την εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα απόβλητα του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων (Π.Γ.Ν.Ι.). Έγιναν πειράματα σε πιλοτικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και σε προσομοιωτή ηλιακής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, για πρώτη φορά, πραγματοποιείται έρευνα στην εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, σε πιλοτικής κλίμακας μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, για την ταυτόχρονη μελέτη της απομάκρυνσης των εγγενών συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και η τοξικότητα των αποβλήτων, καθώς και η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη. Ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν το TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 και το CN που συνθέθηκε στην παρούσα διατριβή. Τα πειράματα



φωτοκαταλυτικής αποδόμησης πραγματοποιήθηκαν υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας.

Η εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκαταλύσης στην αποδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα σε εγγενείς ή μετά από εμβολιασμό με πρότυπο μείγμα σε περιβαλλοντικά αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις μελετήθηκε, επίσης, με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εργαστηριακής κλίμακας και σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν παρουσία των υλικών CN και του βέλτιστου σύνθετου καταλύτη IMSCN. Παράλληλα με τη μελέτη των κινητικών αποδόμησης των φαρμακευτικών ενώσεων, διερευνήθηκαν τα προϊόντα μετασχηματισμού που προκύπτουν κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας των δευτερογενώς επεξεργασμένων νοσοκομειακών αποβλήτων στην πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εργαστηριακής κλίμακας, παρουσία του φωτοκαταλύτη IMSCN.

Η μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών που συνθέθηκαν και του εμπορικά διαθέσιμου  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  που χρησιμοποιήθηκε για σύγκριση στα υδατικά συστήματα που επιλέχθηκαν καθώς και της εφαρμογής τους σε αντιδραστήρες εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας σε πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες και πραγματικά υδατικά απόβλητα παρουσιάζεται για πρώτη φορά στην διεθνή βιβλιογραφία στην παρούσα διατριβή.

## ***B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 6.1. Διαλύματα / Διαλύτες / Αντιδραστήρια

- 1,5-Διφαίνυλο καρβαζίδιο, καθαρότητας 98%, της εταιρείας Acros Organics (Geel, Belgium)
- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Άνυδρο ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), της εταιρείας Fluka
- Βακτήριο *Vibrio Fischeri* σε στερεή μορφή (Acute Reagent) για χρήση στη μέτρηση της τοξικότητας, της εταιρείας Modern Water (New Castle, DE, USA)
- Διάλυμα ανασύστασης (Reconstitution Solution) που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση του μικροοργανισμού *Vibrio Fischeri*, της εταιρείας Modern Water (New Castle, DE, USA)
- Διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) P25 της εταιρείας Degussa (Evonik) με αναλογία ανατάσης-ρουτιλίου 75:25, μη πορώδες, με μέσο μέγεθος κόκκων 30 nm και ενεργό επιφάνεια 50 m<sup>2</sup>/g.
- Διχρωμικό κάλιο, καθαρότητας > 98%, της εταιρείας Fluka
- Δοκίμια με διάλυμα χώνευσης για μετρήσεις COD, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο, καθαρότητας 99%, μοριακού βάρους 1235.86 g/mol, της εταιρείας Janssen Chimica
- Θεικό βάριο ( $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ ), υψηλής καθαρότητας, της εταιρείας Nacalai Tesque (Kyoto, Japan).
- Θεϊκό οξύ, καθαρότητας 95-97%, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Θειουρία, καθαρότητας >99%, μοριακού βάρους 76.12 g/mol, της εταιρείας Acros Organics (Geel, Belgium)
- Ισοπροπανόλη, υψηλής καθαρότητας, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Μεθανόλη, καθαρότητας LC-MS, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Μεθανόλη, καθαρότητας HPLC, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Νερό, καθαρότητας LC-MS, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Νερό, καθαρότητας HPLC, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Ουρία, μοριακού βάρους 60.06 g/mol, καθαρότητας 99.5%, της εταιρείας Acros Organics (Geel, Belgium)

- Πρότυπες φαρμακευτικές ενώσεις:  
sulfadiazine, sulfathiazole, sulfapyridine, sulfamethoxazole, sulfaquinoxaline, olanzapine, n-desmethyl-olanzapine, trimethoprim, amisulpride, caffeine, venlafaxine, O-desmethyl-venlafaxine, mirtazapine, bupropion, risperidone, clozapine, citalopram, quetiapine, haloperidol, paroxetine, carbamazepine, amitriptyline, fuvoxamine, fuoxetine, norfuoxetine, sertraline, n-desmethyl-sertraline, budesonide, atenolol, valsartan, diazepam, bezafibrate, phenazone, καθαρότητας > 98%, της εταιρείας Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)."
- Τριαιθανολαμίνη (TEOA), καθαρότητας 98%, της εταιρείας Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)
- Υπερκάθαρο νερό από συσκευή της εταιρείας Evoqua (Pittsburgh, PA, USA)
- Υπεροξειδική δισμουτάση (SOD) της εταιρείας Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)
- Φαινόλη, μοριακού βάρους 94.11 g/mol, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Φορμικό οξύ, καθαρότητας 98-100%, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany).

## 6.2. Σκεύη

- Γυάλινα φιαλίδια 8 και 10 mL
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες
- Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες
- Γυάλινος pyrex αντιδραστήρας Duran (9.5 εκ. ύψος δοχείου του αντιδραστήρα και 17.8 εκ. ολικό ύψος, 9.7 εκ. εσωτερική διάμετρος και 12.8 εκ. εξωτερική διάμετρος).
- Δηθητικά φίλτρα HVLP, 0,45 μm, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Δηθητικά φίλτρα σύριγγας PTFE, 0,22 μm, της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany)
- Κάψα πορσελάνης
- Μεταλλικές σπάτουλες διαφόρων μεγεθών
- Μικροστήλες εκχύλισης, Oasis HLB (200 mg, 6 cc), divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer cartridges), της εταιρείας Waters Corporation (Milford, MA, U.S.A.)."

- Πλαστικά δοχεία 1 και 20 L
- Ποτήρια ζέσεως
- Πουάρ τριών βαλβίδων
- Σιφόνια μετρήσεως
- Σύριγγες όγκου 1, 5 και 100 ml
- Σωλήνες φυγοκέντρισης falcon
- Τριβλία Petri
- Υδροβολείς των 500 mL
- Φίλτρα διήθησης PTFE για σύριγγα, διαμέτρου 13 mm, με διάμετρο πόρων 0.22 μm.

### **6.3. Συσκευές – Μικροόργανα -Αντιδραστήρες / Αναλυτικά όργανα**

#### **6.3.1. Συσκευές – Μικροόργανα-Αντιδραστήρες**

- Αναλυτικός ζυγός, ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων της εταιρείας Kern-Sohn (Stuttgart, Germany)
- Αντλία κενού, της εταιρείας Laboport (Oxfordshire, United Kingdom)
- Αυτόματη πιπέτα, της εταιρείας Brand (Wertheim, Germany)
- Αυτόματη πιπέτα, της εταιρείας Orange Scientific (Braine-l'Alleud, Belgium)
- Εργαστηριακή συσκευή παραγωγής αέριου αζώτου, της εταιρείας Peak Scientific (Inchinnan, United Kingdom)
- Θάλαμος επώασης, μοντέλο WTW Thermoreactor 3200, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany)
- Θάλαμος επώασης, μοντέλο WTW TS 606-G/2-i, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany)
- Θερμοπρογραμματιζόμενος φούρνος της εταιρείας NEY, μοντέλο VULCANTM 3-130
- Μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρείας Velp Scientifica (Usmate, Italy)
- Μαγνητικός αναδευτήρας, της εταιρείας Parr Instrument Company (Moline, Illinois, USA)
- Πειραματική διάταξη υδροθερμικής επεξεργασίας της εταιρείας Parr Instrument Company (Moline, Illinois, USA). Η διάταξη υδροθερμικής επεξεργασίας αποτελείται από έναν αντιδραστήρα – αυτόκλειστο, με

χωρητικότητα 100 mL. Μια κεφαλή που διαθέτει μανόμετρο, ηλεκτρικό αναδευτήρα, βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής αερίων, βαλβίδες εισαγωγής και εξαγωγής νερού για την ψύξη του αναδευτήρα, βαλβίδα λήψης δείγματος υγρής φάσης και βαλβίδα ασφαλείας. Ένα κυλινδρικό θερμαντικό σώμα και ηλεκτρονικό ρυθμιστή θερμοκρασίας και λειτουργίας (4848 Reactor Controller)

- Πεχάμετρο Basic 20, της εταιρείας Crison (Barcelona, Spain)
- Συσκευή απόσταξης νερού
- Συσκευή εκχύλισης 12 θέσεων Visiprep DL της εταιρείας Supelco (Bellefonte, PA, USA), σε σύνδεση με αντλία κενού της εταιρείας Laborport (Oxfordshire, United Kingdom)
- Συσκευή παραγωγής υπερήχων της εταιρείας Hielscher, μοντέλο UP100H (Teltow, Germany)
- Συσκευή παραγωγής υπερκάρου νερού της εταιρείας Evoqua (Pittsburgh, PA, USA)
- Συσκευή συμπύκνωσης 24 θέσεων της εταιρείας Techne (Staffordshire, United Kingdom).
- Συσκευή υπερήχων Elmasonic P, της εταιρείας Elma Schmidbauer (Singen, Germany).
- Συσκευή φυγοκέντρωσης της εταιρείας Thermo Scientific, μοντέλο HERAUS Megafuge 8 (SuZhou, China).
- Σύστημα μέτρησης BOD OxiTop OC 110, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany).
- Φορητό πολυπαραμετρικό όργανο μέτρησης αγωγιμότητας, αλατότητας και ολικών διαλυμένων στερεών, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany).
- Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, εγκατεστημένη στο Π.Γ.Ν.Ι.
- Πιλοτικός αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας, της εταιρείας Ecosystem S.A. (Barcelona, Spain).
- Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+, της εταιρείας Atlas (Linsengericht, Germany).

### 6.3.2. Αναλυτικά όργανα

- Αυτόματος αναλυτής ολικού οργανικού άνθρακα TOC-L, εφοδιασμένος με αυτόματο δειγματολήπτη 8 θέσεων OCT-L της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan).
- Μικροσκόπιο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy -SEM) της εταιρείας JEOL, μοντέλο JSM 5600 (Tokyo, Japan)
- Περιθλασίμετρο ακτίνων-X (X-Ray Diffraction – XRD) της εταιρείας Bruker, μοντέλο Advance D8 (Billerica, MA, USA), με σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης και ακτινοβολίας Cu ( $\lambda$  K $\alpha$  = 1.5418 Å).
- Ποροσίμετρο της εταιρείας Quantachrome, μοντέλο Autosorb-1 (Bounton Beach, FL, USA).
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC) συζευγμένο με γραμμική παγίδα ιόντων (LTQ) και τροχιακή παγίδα ιόντων (Orbitrap), της εταιρείας Thermo Fischer Scientific (Waltham, MA, USA). Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη C18 Hypersil Gold (10cm μήκος x 2,1mm εσωτερική διάμετρος, 1,9 $\mu$ m μέγεθος σωματιδίων) της εταιρείας Thermo Fischer Scientific (Waltham, MA, USA).
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) αποτελούμενο από αντλία (LC-40D), φούρνο (CTO-40C) και ανιχνευτή συστοιχίας διόδων (SPD-M40), της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan). Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφική στήλη Discovery HS C18 (25cm μήκος x 4,6mm εσωτερική διάμετρος, 5 $\mu$ m μέγεθος σωματιδίων) της εταιρείας Supelco (Bellefonte, PA, USA).
- Τοξικόμετρο m500 Analyzer της εταιρείας Azur Enviromental (Carlsbad, CA, USA)
- Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης της εταιρείας Jasco, μοντέλο V630 (Tokyo, Japan).
- Φασματοφωτόμετρο μονής ανάκλασης (ATR) της εταιρείας Shimadzu, μοντέλο QATR-S (Kyoto, Japan)
- Φασματοφωτόμετρο προσδιορισμού της διάχυτης ανάκλασης ορατού, υπεριώδους (Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis DRS) της εταιρείας Shimadzu, μοντέλο 2600 (Kyoto, Japan), το οποίο είναι εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης ISR-2600 (Kyoto, Japan).

- Φασματοφωτόμετρο, μοντέλο WTW pHotoFlex, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany).

## 6.4. Σύνθεση καταλυτών

### 6.4.1. Σύνθεση γραφιτικού νιτριδίου (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CN)

Για τη σύνθεση του γραφιτικού νιτριδίου (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,CN) επιλέχθηκε η χρήση ουρίας (urea, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) ως πρόδρομη ένωση. Το υλικό ήταν σε μορφή σκόνης, μοριακού βάρους 60.06 g mol<sup>-1</sup> και καθαρότητας 99.5% της εταιρείας Acros Organics.

Σε πορσελάνινη κάψα επικαλυμμένη με φύλλο αλουμινίου τοποθετήθηκε ζυγισμένη ποσότητα 30 γραμμαρίων ώστε να καλυφθεί όλη η επιφάνεια. Αρχικά, η κάψα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 90° C για 24 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια, η κάψα τοποθετήθηκε σε φούρνο και πυρώθηκε στους 500°C για 4 ώρες με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10°C min<sup>-1</sup>. Μετά τη θέρμανση προέκυψε 1.5 γραμμάρια γραφιτικού νιτριδίου. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 5%, ποσοστό που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [176,177].

### 6.4.2. Σύνθεση διθειούχου μολυβδένιου (MoS<sub>2</sub>, MS)

Η σύνθεση του διθειούχου μολυβδένιου (MoS<sub>2</sub>, MS) πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο. Ως πρόδρομες ενώσεις επιλέχθηκαν η θειουρία (thiourea, CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) σε μορφή λευκής σκόνης, καθαρότητας > 99% και μοριακού βάρους 76.12 g mol<sup>-1</sup> της εταιρείας Acros Organics και το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) σε μορφή λευκής σκόνης, καθαρότητας 99% και μοριακού βάρους 1235.86 g mol<sup>-1</sup> της εταιρείας Janssen Chimica.

Το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο διαλύθηκε σε 10 mL απεσταγμένου νερού με ανάδευση. Στη συνέχεια, η θειουρία προστίθεται στο διάλυμα και η ανάδευση συνεχίζει για 1 ώρα. Το σκούρο πράσινο διάλυμα που προέκυψε τοποθετήθηκε σε αντιδραστήρα αυτόκλειστου κλιβάνου και πυρώθηκε στους 200° C για 12 ώρες.

Το παραγόμενο στερεό προϊόν πλύθηκε με απεσταγμένο νερό τρεις φορές και τέλος τοποθετήθηκε σε τριβλίο Petri προς ξήρανση.



### 6.4.3. Σύνθεση των ετεροδομών MSCN

Για τη σύνθεση των ετεροδομών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάμιξης – εναπόθεσης παρουσία υπερήχων.

Στοιχειομετρικές ποσότητες CN και MS προστέθηκαν σε 50 mL ισοπροπανόλης και διάλυμα νερού : ισοπροπανόλης σε αναλογία 2:1, αντίστοιχα, και κατεργάστηκαν για 2 ώρες με συσκευή υπερήχων (Hielscher UP100H, Amplitude 85%) σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, τα δύο αιωρήματα αναμείχθηκαν και κατεργάστηκαν εκ νέου για 2 ώρες με συσκευή υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου.

Το τελικό αιώρημα μεταφέρθηκε σε σωλήνες φυγοκέντρισης και πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση σε συσκευή της εταιρείας Thermo Scientific, μοντέλο HERAUS Megafuge 8 (SuZhou, China) στις 4400 στροφές για 3 λεπτά. Το παραγόμενο στερεό προϊόν πλύθηκε με απεσταγμένο νερό τρεις φορές και τέλος τοποθετήθηκε σε τριβλίο Petri προς ξήρανση.

Το σύνθετο υλικό τοποθετήθηκε σε κάψα και πυρώθηκε σε φούρνο τέφρας στους 200° C για 2 ώρες με ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας 10° C min<sup>-1</sup>.

Η % wt αναλογία MS προς CN και οι κωδικές ονομασίες είναι οι ακόλουθες: 0.5% (0.5MSCN), 1% (1MSCN), 3% (3MSCN) και 10% (10MSCN).

## 6.5. Τεχνικές χαρακτηρισμού των φωτοκαταλυτικών υλικών

### 6.5.1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD).

Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με τη χρήση περιθλασίμετρου της εταιρείας Bruker, μοντέλο Advance D8 (Billerica, MA, USA), του Δικτύου Οριζόντιων Εργαστηρίων υποστήριξης έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, εξοπλισμένου με λάμπα Cu, ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία  $k_{\alpha}$  του Cu ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης ρυθμίστηκε στην περιοχή  $2\theta=10-90^{\circ}$  και η ταχύτητα σάρωσης  $0.01^{\circ} \text{ sec}^{-1}$ .

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο δειγματοφορέα σε μορφή σκόνης. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν με κατάλληλο λογισμικό, η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων έγινε με τη βοήθεια των καρτών του διεθνούς κέντρου δεδομένων περίθλασης (International Center for Diffraction Data, ICDD).

### **6.5.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR - FTIR)**

Η χημική δομή των συντιθέμενων υλικών μελετήθηκε με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Ολική Αποσβένουσα Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR) με φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Shimadzu, μοντέλο QATR-S (Kyoto, Japan). Το φασματοφωτόμετρο διαθέτει σύστημα δειγματοληψίας μονής ανάκλασης (ATR) και πρίσμα κατασκευασμένο από διαμάντι.

Μικρή ποσότητα δείγματος σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκε στη θέση μέτρησης του οργάνου. Η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε σε εύρος 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **6.5.3. Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης Ορατού – Υπεριώδους (UV-Vis DRS)**

Για τη λήψη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους της εταιρείας Shimadzu, μοντέλο 2600 (Kyoto, Japan). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μορφή σκόνης σε κυκλικές κυψελίδες με παράθυρο χαλαζία. Ως υλικό αναφοράς για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκε το θειικό βάριο ( $\text{BaSO}_4$ ). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε σε εύρος 200 – 800 nm.

Το ενεργειακό χάσμα (Energy gap,  $E_g$ ) κάθε υλικού υπολογίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης Kubelka–Munk. Για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος φέρονται εφαπτόμενες γραμμές στην καμπύλη του φάσματος μέχρι την τομή τους με τον άξονα (y) της ενέργειας.

#### **6.5.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων είναι το JSM 5600, της εταιρείας JEOL (Tokyo, Japan), του Δικτύου Οριζόντιων Εργαστηρίων υποστήριξης έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μικρή ποσότητα δείγματος σε μορφή σκόνης τοποθετήθηκε σε ειδικό δειγματοφορέα επικαλυμμένο με λεπτό στρώμα αγωγίμου άνθρακα για την ακινητοποίηση των σωματιδίων. Στη συνέχεια, το δείγμα καλύφθηκε με σωματίδια χρυσού μέσω της επιχρύσωσης υπό κενό με αργό. Η τάση λειτουργίας ρυθμίστηκε σε 20 kV.

#### **6.5.5. Ποροσιμετρία Αζώτου με την τεχνική προσρόφησης – εκρόφησης (N<sub>2</sub> porosimetry)**

Η συσκευή Autosorb-1 της εταιρείας Quantachrome (Bounton Beach, FL, USA) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση όλων των δειγμάτων.

Συγκεκριμένη ποσότητα του προς ανάλυση δείγματος απαερώθηκε σε θερμοκρασία 150° C για 3 ώρες για τον καθαρισμό της επιφάνειάς τους. Οι μετρήσεις της επιφάνειας και του πορώδους πραγματοποιήθηκαν με βάση τις ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (N<sub>2</sub>) σε θερμοκρασία 77 K. Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε με τη στατική μέθοδο εφαρμογής της θεωρίας των Brunauer, Emmett και Teller (BET) σε εύρος σχετικών πιέσεων  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ . Η κατανομή του μεγέθους των πόρων και το μέγεθός τους υπολογίστηκαν από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης με τη μέθοδο BJH (Barret, Joyner και Halenda).

#### **6.6. Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης φαινόλης και χρωμίου**

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης των υδατικών διαλυμάτων των μελετώμενων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas (Εικόνα 6.1.). Τα εξωτερικά μέρη που περιλαμβάνει η

συσκευή Suntest είναι ο διακόπτης λειτουργίας, η μονάδα ελέγχου των προγραμμάτων, η θύρα του θαλάμου συσκευής και το σύστημα εξαερισμού. Ο προσομοιωτής διαθέτει λάμπα ξένου (Xe) με ισχύ 2.2 kW, ειδικά φίλτρα για την αποκοπή της υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκη κύματος  $\lambda < 290$  nm και φίλτρο αποκοπής της υπέρυθρης ακτινοβολίας ( $\lambda \geq 900$  nm). Η συσκευή προσομοιάζει ικανοποιητικά το φυσικό ηλιακό φως σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, γεγονός που δεν δημιουργεί σημαντικά προβλήματα εφόσον στην πλειοψηφία των περιπτώσεων οι οργανικοί ρύποι απορροφούν στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 290-490 nm. Ο θάλαμος ακτινοβολήσης, στο κέντρο του οποίου τοποθετείται διπλότοιχος αντιδραστήρας Duran® (9.7 εκ. εσωτερική διάμετρο και 17.8 εκ. ολικό ύψος) ψυχόμενος με κυκλοφορία νερού, περικλείεται από κάτοπτρα για την πλήρη ομογενοποίηση του φωτός, ψύχεται μέσω κυκλοφορίας αέρα και διαθέτει ειδικούς αισθητήρες ρύθμισης και ελέγχου της ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας.



**Εικόνα 6.1.** (α) Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas και (β) Γυάλινος αντιδραστήρας Duran® glass με συνεχή ανακυκλοφορία νερού βρύσης στο εσωτερικό του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των υλικών μελετήθηκε σε υδατικά διαλύματα των επιλεγμένων ρύπων. Στα πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης ποσότητα καταλύτη ( $0.01 \text{ g}$ ,  $C_{\text{καταλ.}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) προστίθεται σε  $100 \text{ mL}$  διαλύματος. Στο μονό σύστημα φαινόλης η συγκέντρωση της φαινόλης ήταν  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Στο μονό σύστημα χρωμίου η συγκέντρωση του χρωμίου ήταν  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Στο δυαδικό σύστημα φαινόλης : χρωμίου η αναλογία των ρύπων ήταν 1:5 και 1:10. Στα δυαδικά συστήματα το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 2 με πυκνό θειικό οξύ, ώστε να επιτευχθεί υψηλή απόδοση της προσρόφησης του Cr(VI) στους καταλύτες και να αποφευχθεί η εναπόθεση Cr(OH)<sub>3</sub> στην επιφάνεια τους. Το υδατικό αιώρημα τίθεται υπό συνεχή ανάδευση στο σκοτάδι για 30 λεπτά πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης για να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η ένταση της ακτινοβολίας ρυθμίστηκε στα  $500 \text{ W/m}^2$  και η δόση ακτινοβολίας σε  $150 \text{ kJ/m}^2$  ανά 5 λεπτά. Δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε προκαθορισμένους χρόνους ακτινοβολήσης με πλαστική βαθμονομημένη σύριγγα. Για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα σύριγγας PTFE με μέγεθος πόρων  $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ . Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε και στα πειράματα παρουσία ουσιών που λειτουργούν ως παγίδες δραστικών ειδών (scavengers). Οι παγίδες δραστικών ειδών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ισοπροπανόλη (IPA), το υπεροξείδιο της δισμουτάσης (SOD) και η τριαιθανολαμίνη (TEOA).

#### **6.6.1. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης της φαινόλης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)**

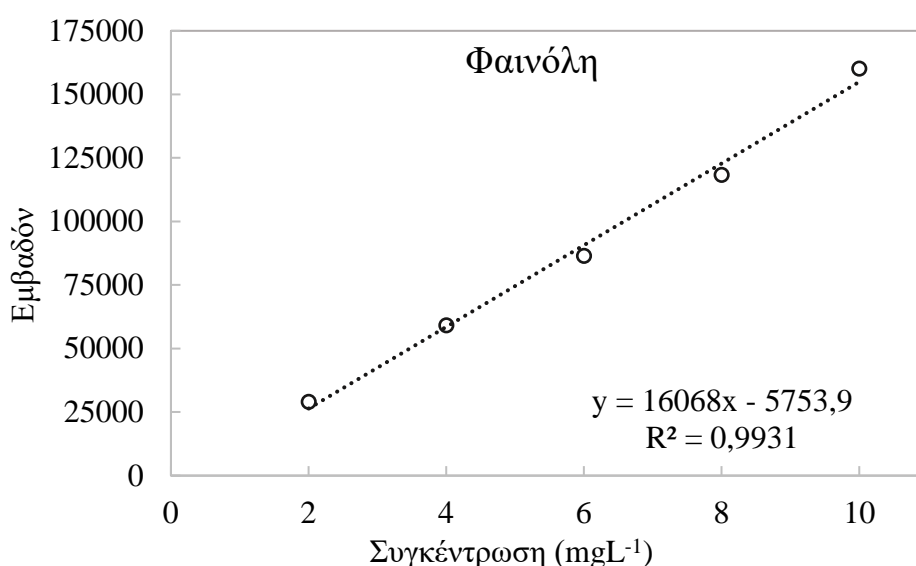
Η συγκέντρωση της φαινόλης σε όλα τα δείγματα προσδιορίστηκε με καμπύλη βαθμονόμησης με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC).

Σε σύστημα HPLC της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan), με χρωματογραφική στήλη Discovery HS C18 ( $25 \text{ cm}$  μήκος x  $4.6 \text{ mm}$  εσωτερική διάμετρος,  $5 \mu\text{m}$  μέγεθος σωματιδίων) της εταιρείας Supelco (Bellefonte, PA, USA), πραγματοποιήθηκε έγχυση όγκου  $20 \mu\text{L}$  του δείγματος (πρότυπα και δείγματα φωτοκατάλυσης) με τη χρήση ειδικής σύριγγας ακριβείας. Για το διαχωρισμό της φαινόλης χρησιμοποιήθηκε κινητή φάση η οποία αποτελείται από νερό και μεθανόλη χρωματογραφικής καθαρότητας HPLC σε αναλογία 50:50. Η έκλυση έγινε ισοκρατικά με ταχύτητα ροής  $1 \text{ ml min}^{-1}$  και ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας

συστοιχίας διόδων ρυθμισμένος σε μήκος κύματος 271 nm. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 40° C.

Η λήψη των χρωματογραφημάτων και η επεξεργασία των αντίστοιχων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό LabSolutions.

Στο Σχήμα 6.1. δίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της φαινόλης. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων της φαινόλης ήταν 2, 4, 6, 8, 10 mg L<sup>-1</sup>. Η γραμμική εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της φαινόλης βρέθηκε:  $y=16068x-5753.9$  με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2= 0.9931$ .

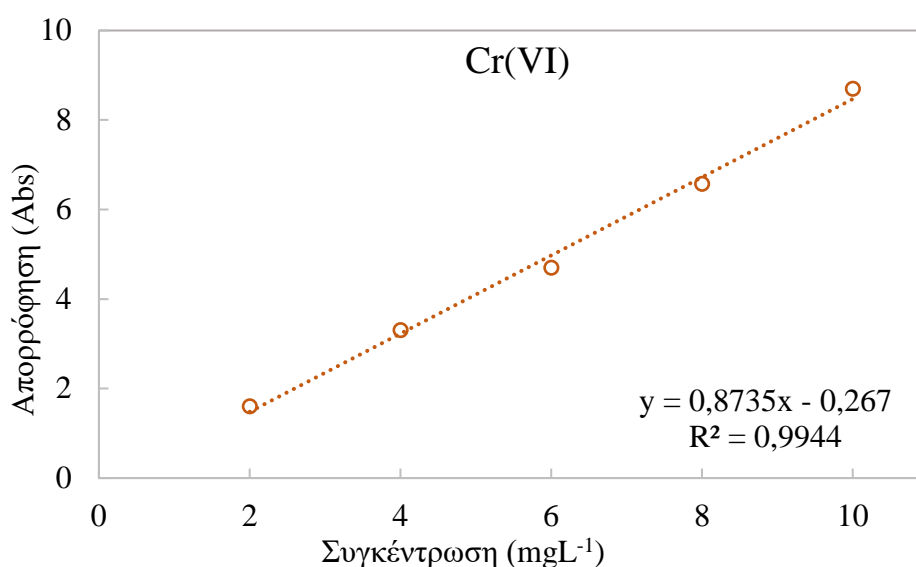


**Σχήμα 6.1.** Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της φαινόλης με υγρή χρωματογραφία (HPLC).

### 6.6.2. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) με φασματομετρία ορατού

Ο προσδιορισμός του Cr(VI) πραγματοποιήθηκε με τη φασματομετρική μέθοδο του διφαινυλο-καρβαζιδίου (diphenyl-carbazide). Η μέθοδος βασίζεται στη δημιουργία ερυθροπορφυρού διαλύματος με την προσθήκη του διφαινυλου καρβαζιδίου υπό ισχυρώς όξινες συνθήκες. Σε γυάλινα φιαλίδια προστίθεται 0.5 mL δείγματος (πρότυπα και δείγματα φωτοκατάλυσης), 1.5 mL χρωμογόνου διαλύματος και 3 mL απεσταγμένο νερό. Μετά από ανάδευση και αναμονή 10 λεπτά, τα δείγματα φωτομετρήθηκαν σε

φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης V-630, της εταιρείας Jasco (Maryland, USA), στα 540 nm. Η ποσοτικοποίηση του χρωμίου πραγματοποιήθηκε με καμπύλη βαθμονόμησης (Σχήμα 6.2.) που κατασκευάστηκε για ένα εύρος συγκεντρώσεων, το οποίο περιλαμβάνεται μέσα στο εύρος επιπέδων συγκεντρώσεων των προσδιοριζόμενων ενώσεων κατά την φωτοκαταλυτική διεργασία. Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων του χρωμίου ήταν 2, 4, 6, 8, 10 mg L<sup>-1</sup>. Η γραμμική εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης που προέκυψε είναι:  $y=0.8735x+0,267$  με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2= 0.9944$ .



**Σχήμα 6.2.** Καμπύλη βαθμονόμησης αναφοράς για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cr(VI).

## **6.7. Πειραματική πορεία προσδιορισμού φυσικοχημικών παραμέτρων και φαρμακευτικών ενώσεων στα δευτερογενή υγρά απόβλητα του Π.Γ.Ν.Ι.**

### **6.7.1. Προσδιορισμός αγωγιμότητας, ολικών διαλυμένων στερεών και αλατότητας**

Για τον προσδιορισμό της αγωγιμότητας, των ολικών διαλυμένων στερεών (Total Dissolved Solids, TDS) και της αλατότητας χρησιμοποιήθηκε φορητό πολυπαραμετρικό όργανο μέτρησης της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany).

### **6.7.2. Προσδιορισμός pH**

Η μέτρηση pH έγινε με το πεχάμετρο Basic 20 της εταιρείας Crison (Barcelona, Spain) συνδεδεμένο με ηλεκτρόδιο υάλου (Código: 50 10T). Η ακρίβεια του οργάνου είναι  $\pm 0,01$  μονάδες pH και η ρύθμισή του πραγματοποιήθηκε με χρήση πρότυπων διαλυμάτων βαθμονόμησης με pH 4, 7 και 9.

### **6.7.3. Προσδιορισμός του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (BOD)**

Για τον προσδιορισμό του Βιοχημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (Biochemical Oxygen Demand, BOD) χρησιμοποιήθηκε το σύστημα WTW OxiTop OC 110 και ο θάλαμος επώασης WTW TS 606-G/2-i, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany). Η μέτρηση βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς πίεσης που δημιουργείται στην κλειστή φιάλη του δείγματος, λόγω της κατανάλωσης του οξυγόνου κατά την οξείδωση των οργανικών ενώσεων του δείγματος.

Σε σκουρόχρωμες φιάλες τοποθετήθηκε κατάλληλος όγκος δείγματος και αναστολέας νιτροποίησης. Σε ειδικό υποδοχέα στο λαιμό του μπουκαλιού τοποθετήθηκε καυστικό νάτριο (NaOH). Τα μπουκάλια τοποθετήθηκαν στο θάλαμο επώασης, υπό συνεχή ανάδευση, στους 20° C για 5 ημέρες.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας πέντε ημερών επώασης του δείγματος (BOD<sub>5</sub>).

### **6.7.4. Προσδιορισμός του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)**

Για τον προσδιορισμό του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου έγινε χρήση εμπορικά διαθέσιμων δοκιμών (kits) της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany). Οι οργανικές ενώσεις ενός δείγματος οξειδώνονται παρουσία του οξειδωτικού μέσου K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, του HgSO<sub>4</sub> που προστίθεται για τη δέσμευση των χλωριούχων ιόντων που παρεμποδίζουν τη μέτρηση, και του Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> που λειτουργεί ως καταλύτης για την οξείδωση ουσιών, όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.



Σε φιαλίδιο που περιείχε τα κατάλληλα αντιδραστήρια, προστέθηκαν 3 ml δείγματος, ενώ ταυτόχρονα σε ένα δεύτερο, προστέθηκαν 3 ml απεσταγμένου νερού, ως τυφλό δείγμα. Στη συνέχεια τα φιαλίδια παρέμειναν για 2 ώρες στον θάλαμο επώασης WTW Thermoreactor 3200 (WTW, Weilheim, Germany) σε θερμοκρασία 148° C. Μετά από δύο ώρες τα φιαλίδια αφέθηκαν να ψυχθούν μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (τουλάχιστον 45 λεπτά).

Ο προσδιορισμός του COD πραγματοποιήθηκε με το φασματοφωτόμετρο WTW pHotoFlex, της εταιρείας WTW (Weilheim, Germany).

#### **6.7.5. Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC)**

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στον αυτόματο αναλυτή TOC-L, της εταιρείας Shimadzu (Kyoto, Japan).

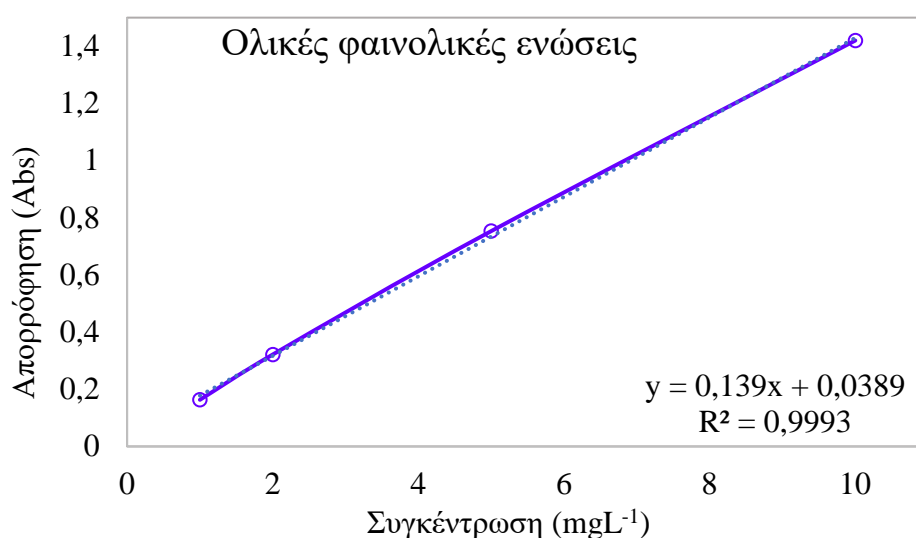
Αρχικά το δείγμα αναφλέγεται στους 680° C, παρουσία καταλύτη, μετατρέποντας το σύνολο των οργανικών ενώσεων σε διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Το CO<sub>2</sub> διέρχεται από τον ανιχνευτή υπέρυθρων (Non Dispersive Infra Red gas analyzer, NDIR) και ποσοτικοποιείται. Το λογισμικό TOC Control-L μετατρέπει τη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> που ανιχνεύτηκε σε συγκέντρωση ολικού άνθρακα (Total Carbon, TC). Στη συνέχεια, τα ανθρακικά ιόντα του δείγματος οξειδώνονται με υδροχλωρικό οξύ προς CO<sub>2</sub>, το οποίο διέρχεται από τον ανιχνευτή NDIR. Η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> που ανιχνεύτηκε μετατρέπεται σε συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα (Inorganic Carbon, IC). Τέλος, η συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα προκύπτει από τη διαφορά ολικού και ανόργανου άνθρακα.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των παραμέτρων TC και IC παρασκευάστηκαν διαλύματα όξινου φθαλικού καλίου, ως πηγή οργανικού άνθρακα με συγκεντρώσεις TOC = 20 mg L<sup>-1</sup> και TOC = 100 mg L<sup>-1</sup> για τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας και για τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας, αντίστοιχα, και διαλύματα όξινου ανθρακικού νατρίου ως πηγή ανόργανου άνθρακα με συγκεντρώσεις IC = 2 mg L<sup>-1</sup> και TOC = 50 mg L<sup>-1</sup> για τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας και για τα πειράματα πιλοτικής κλίμακας, αντίστοιχα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης προέκυψαν αυτοματοποιημένα από το όργανο.

### 6.7.6. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων με φασματομετρία ορατού

Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών ενώσεων (Total phenolics, T.P.) πραγματοποιήθηκε με τη φασματομετρική μέθοδο των Folin - Ciocalteu. Η μέθοδος ανιχνεύει τις ολικές υδροξυφαινυλομάδες του δείγματος, χωρίς να τις διαχωρίζει. Το αντιδραστήριο Folin - Ciocalteu είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-βολφραμικά και φωσφο-μολυβδαινικά ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται παράλληλα με αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Το αντιδραστήριο Folin - Ciocalteu ανάγεται σε μείγμα οξειδίων του μολυβδαινίου και του βολφραμίου, κατά την οξείδωση των φαινολικών ενώσεων.

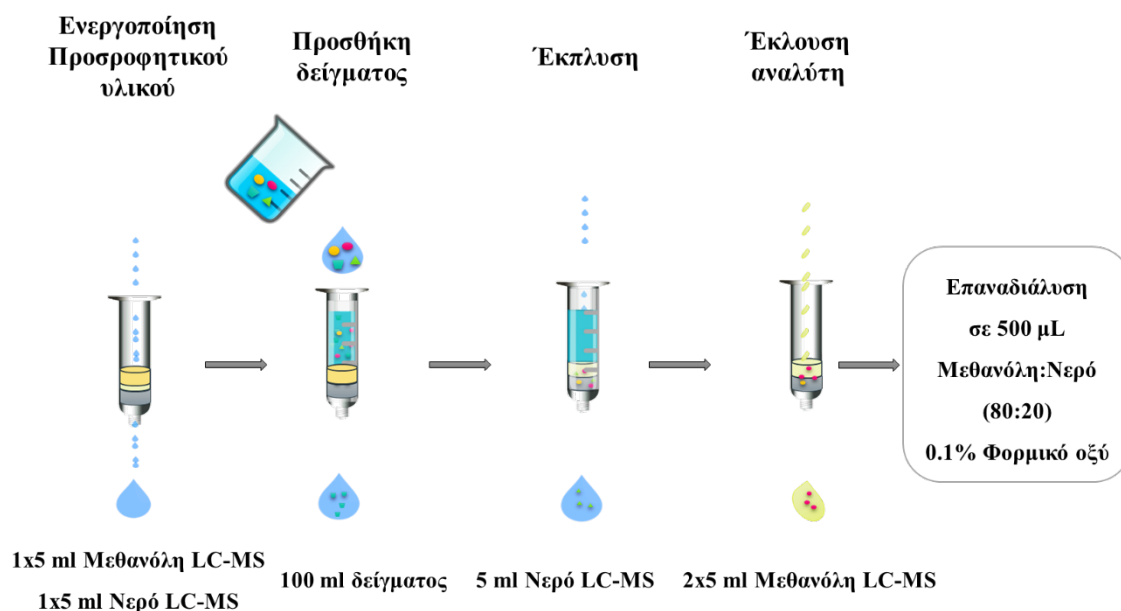
Σε γυάλινα φιαλίδια προστέθηκαν 5 mL δείγματος (πρότυπα και δείγματα φωτοκατάλυσης) και 250  $\mu\text{L}$  αντιδραστήριο Folin - Ciocalteu, ακολουθεί ανάδευση για ομογενοποίηση του δείγματος. Ύστερα από 2 λεπτά αναμονή, προστέθηκαν 750  $\mu\text{L}$  ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) για τη ρύθμιση της αλκαλικότητας του δείγματος. Μετά από ανάδευση και αναμονή 60 λεπτά, τα δείγματα φωτομετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης V-630, της εταιρείας Jasco (Maryland, USA), στα 765 nm. Η ποσοτικοποίηση των ολικών φαινολικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με καμπύλη αναφοράς (Σχήμα 6.3.). Οι συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων του χρωμίου ήταν 0.1 , 1 , 2 , 5 , 10  $\text{mg L}^{-1}$ . Η γραμμική εξίσωση της πρότυπης καμπύλης που προέκυψε είναι:  $y=0.139x+0.0389$  με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2= 0.9993$ .



**Σχήμα 6.3.** Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων.

### 6.7.7. Εκχύλιση δια της στερεής φάσης (SPE)

Η εκχύλιση των υδατικών δειγμάτων που ελήφθησαν κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της εκχύλισης δια της στερεής φάσης (Solid Phase Extraction, SPE). Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε στη συσκευή 12 θέσεων Visiprep DL, της εταιρείας Supelco (Bellefonte, PA, USA), συνδεδεμένη με αντλία κενού Laborport (Oxfordshire, United Kingdom). Οι μικροστήλες εκχύλισης Oasis HLB (200 mg, 6mL), της εταιρείας Waters (Milford, MA, USA) τοποθετήθηκαν στις θέσεις εκχύλισης και ενεργοποιήθηκαν με προσθήκη 5 mL μεθανόλης και στη συνέχεια με 5 mL νερό καθαρότητας LC-MS με ροή 1 mL min<sup>-1</sup>. Μετά την ενεργοποίηση και πριν στεγνώσει το προσροφητικό υλικό ποσότητα δείγματος εκχυλίστηκε διερχόμενο από τις μικροστήλες με εφαρμογή κενού. Πριν στεγνώσει η μικροστήλη ξεπλύθηκε με 5 mL νερό καθαρότητας LC-MS, για την απομάκρυνση των παρεμποδίζουσων ουσιών. Οι μικροστήλες αφέθηκαν για ξήρανση υπό κενό για 30 λεπτά. Η έκλυση των φαρμακευτικών ενώσεων από τη μικροστήλη εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με 2 x 5 mL μεθανόλης καθαρότητας LC-MS.



Σχήμα 6.4. Απεικόνιση της εκχύλισης δια της στερεής φάσης (SPE).

Η προσυγκέντρωση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε συσκευή συμπύκνωσης DB-3D, της εταιρείας Techne Dri-Block (Staffordshire, United Kingdom) με τη βοήθεια ρεύματος αζώτου. Η επαναδιάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε 0.5 mL διάλυμα μεθανόλης : νερού, 80 : 20 (v/v) με 0.1% φορμικό οξύ.

Τα εκχυλίσματα διηθήθηκαν μέσω φίλτρων σύριγγας με μεμβράνη PTFE (0.22 µm) και μεταφέρθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια με βιδωτό πώμα septa teflon – σιλικόνης συμβατά με τον αυτόματο δειγματολήπτη για χρωματογραφική ανάλυση.

#### **6.7.8. Υγρή χρωματογραφία υπερυψηλής πίεσης συζευγμένης με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας και ακρίβειας UHPLC/LTQ-ORBITRAP XL**

Για την ανάλυση των εκχυλισμάτων και την ανίχνευση των προϊόντων μετασχηματισμού των φαρμακευτικών ενώσεων (Transformation Products, TPs) χρησιμοποιήθηκε το σύστημα UHPLC Accela LC εξοπλισμένο με αυτόματο δειγματολήπτη Accela AS 2.1.1 και αντλία Accela UHPLC συζευγμένη με υβριδικό ανιχνευτή μάζας LTQ-FT Orbitrap XL 2.5.5 SP1, εξοπλισμένο με πηγή ιοντισμού ηλεκτροψεκασμού (Electron Spray Ionization, ESI), της εταιρείας Thermo (Thermo Fisher Scientific, Inc., GmbH, Bremen, Germany). Εφαρμόστηκε πλήρης σάρωση σε θετικό (Positive Ionization, PI) και αρνητικό (Negative Ionization, NI) ιονισμό με ανάλυση μάζας 60.000 FWHM και εύρος μάζας 100-500 Da. Τα χρωματογραφήματα ιόντων που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των μελετώμενων ενώσεων. Η λειτουργία σάρωσης εξαρτώμενης από δεδομένα (data dependent, dd MS/MS) χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση στην περίπτωση θετικών ανιχνεύσεων και ως τεχνική θραυσματοποίησης επιλέχθηκε η «διάσπαση επαγόμενη από σύγκρουση» (Collision Induced Dissociation, CID). Η ακρίβεια μάζας ορίστηκε σε 5 ppm. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε με στήλη ανάστροφης φάσης Hypersil Gold C18 (Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA) 100 mm x 2.1 mm και μέγεθος σωματιδίων 1.9 µm, στους 27° C.

Στον θετικό ιονισμό ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε ο διαλύτης (A): νερό καθαρότητας LC-MS με 0.1% φορμικό οξύ και ο διαλύτης (B): μεθανόλη καθαρότητας

LC-MS με 0.1% φορμικό οξύ. Η διαβάθμιση έκλουσης ξεκίνησε στο 95% (A) και παρέμεινε για 1 λεπτό, προχώρησε στο 30% στα 3 λεπτά, και στη συνέχεια στο 0% στα 6 λεπτά, και τελικά επέστρεψε στο 95% (A) μετά από 3 λεπτά, με εκ νέου εξισορρόπηση της στήλης σε 1 λεπτό. Ο συνολικός χρόνος εκτέλεσης ήταν 10 λεπτά. Ο ρυθμός ροής ήταν  $0.4 \text{ mL min}^{-1}$  με όγκο έγχυσης 5  $\mu\text{L}$ .

Στον αρνητικό ιονισμό ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε μείγμα διαλύτη (A): νερό καθαρότητας LC-MS και διαλύτη (B): μεθανόλη καθαρότητας LC-MS. Η διαβάθμιση έκλουσης ξεκίνησε με 90% A για 0.5 λεπτά, προχώρησε σε 30% στα 2 λεπτά, φθάνοντας στο 10% στα 3 λεπτά, στη συνέχεια μειώθηκε στο 5% στα 3.9 λεπτά, μειώθηκε και πάλι στο 0% στα 4.5 λεπτά, και παρέμεινε σε αυτό το επίπεδο για 0.5 λεπτό. Μετά από 1 λεπτό, επανήλθε στο 90% A με εξισορρόπηση της στήλης σε 2 λεπτά. Ο συνολικός χρόνος εκτέλεσης ήταν 8 λεπτά. Ο ρυθμός ροής ήταν  $0.4 \text{ mL min}^{-1}$  με όγκο έγχυσης 5  $\mu\text{L}$ .

Όλα τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό Thermo Xcalibur 2.1, της εταιρείας Thermo Electron (San Jose, CA, USA).

#### **6.7.9. Έλεγχος τοξικότητας / Η τεχνική Microtox**

Για την μελέτη της τοξικότητας των δειγμάτων μετά τη φωτοκαταλυτική διεργασία χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Microtox test (Microtox 500, Azur). Το σύστημα βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ τοξικών ουσιών και μικροοργανισμών στο δείγμα. Το θαλάσσιο βακτήριο *Vibrio fischeri* που χρησιμοποιήθηκε έχει την ιδιότητα να εκπέμπει φωταύγεια κατά τη μεταβολική του διαδικασία. Η συνύπαρξή του με τοξικές ουσίες μειώνει το ρυθμό αναπνοής του και αναστέλλει τη φωταύγιά του. Η ένταση της παραγόμενης βιοφωταύγειας μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση λουμινόμετρου.

Τα βακτήρια, αρχικά, βρισκόταν σε κατεψυγμένη μορφή ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) και ενεργοποιήθηκαν με κατάλληλο διάλυμα επανασύστασης–ενεργοποίησης (Reconstitution Solution) της εταιρείας Modern Water (New Castle, DE, USA). Οι μετρήσεις της τοξικότητας πραγματοποιήθηκαν με βάση το πρωτόκολλο 89,1% Basic Test της εταιρείας. Η ελλάτωση της έντασης της βιοφωταύγειας είναι ανάλογη με το

μέγεθος της τοξικότητας του δείγματος (% effect). Η λήψη και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε μέσω του εξειδικευμένου λογισμικού MicrotoxOmni™.

#### **6.7.10. Περιγραφή της Μονάδας Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του Πανεπιστημιακού Γενικού Νοσοκομείου Ιωαννίνων**

Το Πανεπιστημιακό Γενικό Νοσοκομείο Ιωαννίνων (Π.Γ.Ν.Ι.) είναι ένα σύγχρονο ακαδημαϊκό ιατρικό κέντρο, το οποίο συνεργάζεται με τη Σχολή Ιατρικής και τη Νοσηλευτική Σχολή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Αποτελείται από 32 κλινικές, 10 εργαστήρια και 10 χειρουργικά δωμάτια. Το νοσοκομείο διαθέτει 845 κλίνες. Καθημερινά παρακολουθούνται σχεδόν 1.123 άτομα, ενώ το Τμήμα Επειγόντων Περιστατικών επισκέπτονται σχεδόν 130.000 άτομα ετησίως. Το ανθρώπινο δυναμικό του νοσοκομείου απαρτίζεται από 2.345 εργαζόμενους.

Η Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (Μ.Ε.Υ.Α.) του Π.Γ.Ν.Ι. αποτελείται από ένα σύστημα προεπεξεργασίας (δεξαμενή εσχάρωσης), δεξαμενή εξισορρόπησης και δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία, η οποία πραγματοποιείται στη δεξαμενή αερισμού. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται καθίζηση της λάσπης στη δεξαμενή καθίζησης. Το τελικό στάδιο είναι η χλωρίωση με προσθήκη διαλύματος 15% NaClO. Τα απόβλητα της μονάδας απορρίπτονται στο αστικό δίκτυο και καταλήγουν στην Μ.Ε.Υ.Α. της πόλης των Ιωαννίνων.

Η μέση ωριαία χωρητικότητα της μονάδας είναι 17 m<sup>3</sup>, ενώ η μέγιστη ωριαία χωρητικότητα είναι 68 m<sup>3</sup>. Η ημερήσια παροχή της μονάδας αντιστοιχεί σε 400 m<sup>3</sup>. Ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (Hydraulic Retention Time, HRT) της μονάδας είναι 6 ώρες και ο χρόνος παραμονής των στερεών (Solid Retention Time, SRT) είναι 1.5 ημέρες. Το ημερήσιο οργανικό φορτίο είναι 240 kg BOD<sub>5</sub>. Οι τιμές pH των αποβλήτων κυμαίνονται από 6.5 έως 8.5.

#### **6.7.11. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων**

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης υπό την επίδραση φυσικής ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια ηλιόλουστων ημερών, σε έναν φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα CPC (Compound Parabolic Concentrator)

πιλοτικής κλίμακας, εγκατεστημένο στο Π.Γ.Ν.Ι. (Εικόνα 6.2.). Ο φωτοχημικός αντιδραστήρας περιλαμβάνει έναν ηλιακό συλλέκτη τύπου CPC, από ανοξείδωτο ατσάλι AISI 340. Ο συλλέκτης (S.K. Euromarket Ltd, EU) αποτελείται από 24 σωλήνες (SCOTT, Γερμανία) από βοριοπυριτική ύαλο (διαστάσεις 55 mm x 1.5 m, πάχος τοιχώματος 1.8 mm) συνολικού όγκου 85 L. Η ακτινοβολούμενη επιφάνεια του συλλέκτη είναι 12 m<sup>2</sup>. Για την μέτρηση και καταγραφή της έντασης της ολικής υπεριώδους ακτινοβολίας είναι εγκατεστημένο ένα ραδιόμετρο (Sglux GmbH, Γερμανία).

Διαθέτει μία κυλινδρική δεξαμενή εξισσορόπησης (S.K. Euromarket Ltd, EU) κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 304 με ωφέλιμο όγκο 200 L, στην οποία συλλέγεται το δευτερογενώς επεξεργασμένο απόβλητο η συλλογή του απόβλητου πραγματοποιείται μέσω υποβρύχιας αντλίας μεταφοράς (Ebara, Ιταλία) και μεταφέρεται στους ηλιακούς συλλέκτες μέσω αντλίας τροφοδοσίας (Sydex, Ιταλία) τύπου θετικής εκτόπισης. Για τον έλεγχο της λειτουργίας της, υπάρχουν εγκατεστημένοι τέσσερις αγωγίμοι αισθητήρες επιπέδου στάθμης (S.K. Euromarket Ltd, EU). Στον πυθμένα της δεξαμενής υπάρχει διαχυτήρας αέρα (S.K. Euromarket Ltd, EU) για να διαχέει τον αέρα υπό τη μορφή μικρών φουσαλίδων. Για την πλήρη ομογενοποίηση του υδατικού διαλύματος/αιωρήματος, είναι τοποθετημένος ηλεκτρικός αναδευτήρας (SEKO, Ιταλία). Η παροχή αέρα γίνεται μέσω αεραντλίας με διάφραγμα. Επίσης, υπάρχει σύστημα ελέγχου – μέτρησης διαλυμένου οξυγόνου με ενσωματωμένο αισθητήριο θερμοκρασίας (Prominent, Γερμανία), υπεροξειδίου του υδρογόνου (Prominent, Γερμανία) και pH (Prominent, Γερμανία) πριν το απόβλητο εισαχθεί στους ηλιακούς συλλέκτες. Ο ρυθμός τροφοδοσίας και επανακυκλοφορίας του αποβλήτου παρακολουθείται από δύο ροομετρητές (Blue – White, USA).

Η πιλοτική μονάδα διαθέτει τέσσερα δοσομετρικά συστήματα: (1) δοσομετρικό σύστημα διαλύματος του FeSO<sub>4</sub>, (2) δοσομετρικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (3) δοσομετρικό σύστημα οξέος και (4) δοσομετρικό σύστημα καυστικής σόδας. Το κάθε δοσομετρικό σύστημα αποτελείται από μία φυσικού/διάφανου χρώματος δεξαμενή (Waternet, Ιταλία) κατασκευασμένη από πολυαιθυλένιο (PE), όγκου 100 λίτρων και μια δοσομετρική διαφραγματική αντλία (Prominent, Γερμανία). Το δοσομετρικό σύστημα διαλύματος του FeSO<sub>4</sub> και το δοσομετρικό σύστημα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) διαθέτουν ηλεκτρικό αναδευτήρα (SEKO, Ιταλία) για την πλήρη ομογενοποίηση του διαλύματος.

Επίσης, στην έξοδο από τον αντιδραστήρα υπάρχει εγκατεστημένη και μια δεξαμενή καθίζησης με περιμετρική υπερχειλίση (S.K. Euromarket Ltd, EU). Η δεξαμενή είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 304. Στο εσωτερικό είναι εγκατεστημένο αισθητήριο μέτρησης pH (Prominent, Γερμανία), που καθιστά δυνατή τη ρύθμιση του pH μέσω του δοσομετρικού συστήματος καυστικής σόδας. Το ίζημα που καθιζάνει στη δεξαμενή καθίζησης μεταφέρεται μέσω μιας περισταλτικής αντλίας (Fluimac, Ιταλία) προς τη δεξαμενή αποθήκευσης.

Η λειτουργία της μονάδας είναι αυτοματοποιημένη. Ωστόσο, είναι δυνατή και η χειροκίνητη λειτουργία όλου του εξοπλισμού μέσω του πίνακα ελέγχου. Η κατάσταση λειτουργίας και οι τιμές μέτρησης από τα όργανα, μπορούν να ανακτηθούν μέσω δύο καταγραφικών δεδομένων (dataloggers) (Onset Computing, USA).

Τα πειράματα εκκινούνται με την προσθήκη δευτερογενούς αποβλήτου στη δεξαμενή εξισορρόπησης της μονάδας. Το πρώτο δείγμα ελήφθη για ανάλυση μετά από 15 λεπτά ομογενοποίησης με τη χρήση του μηχανικού αναδευτήρα και του φουσητήρα αέρα. Για να αποφευχθεί η φωτοαντίδραση, οι συλλέκτες καλύφθηκαν με ύφασμα ανθεκτικό στην ακτινοβολία. Στη συνέχεια, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα φωτοκαταλύτη και το σύστημα αναδευτήκε για 1 ώρα σε λειτουργία ανακυκλοφορίας συνεχούς ροής προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη. Προκειμένου να αξιολογηθεί η προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη, ελήφθη άλλο ένα δείγμα. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας εκτέθηκε στο ηλιακό φως και τα δείγματα συλλέχθηκαν σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό των δειγμάτων με γυάλινη συσκευή διήθησης της εταιρείας Merck (Darmstadt, Germany) με διηθητικά φίλτρα HVLP, 0.45 μm. Τα δείγματα διατηρήθηκαν στους 4° C μέχρι την εκχύλισή τους την ίδια ημέρα. Οι αισθητήρες κατέγραφαν επίσης σε απευθείας σύνδεση την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, τη θερμοκρασία και το pH.





**Εικόνα 6.2.** Πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας δευτερογενών νοσοκομειακών αποβλήτων, εγκατεστημένη στο Πανεπιστημιακό Γενικό Νοσοκομείο Ιωαννίνων.

Η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων απεικονίστηκε σε διαγράμματα  $C/C_0$  συναρτήσει της συσσωρευμένης ενέργειας υπεριώδους ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια του χρόνου έκθεσης ανά μονάδα όγκου επεξεργασμένου αποβλήτου ( $Q_{uv}$ ,  $\text{kJL}^{-1}$ ) και του κανονικοποιημένου χρόνου ακτινοβολίας ( $t_{30w}$ , min). Η συσσωρευμένη ενέργεια υπεριώδους ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια του χρόνου έκθεσης ανά μονάδα όγκου επεξεργασμένου αποβλήτου υπολογίστηκε με την εξίσωση (1), ενώ ο κανονικοποιημένος χρόνος ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με την εξίσωση (2).

$$Q_{uv,n+1} = Q_{UV} + \Delta t_n \cdot \overline{UV}_{G,n+1} \cdot \frac{A_i}{V_T} \quad (1)$$

$$t_{30w,n+1} = t_{30w} + \Delta t_n \cdot \frac{\overline{UV}_{G,n+1}}{30} \cdot \frac{V_i}{V_T} \quad (2)$$

$$\Delta t_n = t_{n+1} - t_n$$

Όπου,  $t_{30w}$  (min) είναι ο κανονικοποιημένος χρόνος ακτινοβολίας,  $Q_{UV}$  ( $\text{kJL}^{-1}$ ) είναι η συσσωρευμένη ενέργεια υπεριώδους ακτινοβολίας ανά μονάδα όγκου που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα συγκεκριμένο επίπεδο απομάκρυνσης για κάθε δείγμα και  $\overline{UV}_{G,n+1}$  ( $\text{Wm}^{-2}$ ) είναι η μέση ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) που μετρήθηκε μεταξύ  $t_{n+1}$  και  $t_n$ .  $A_i$  είναι η ακτινοβολούμενη επιφάνεια και  $t_{30w}$  είναι ο «κανονικοποιημένος χρόνος ακτινοβολίας».  $V_T$  είναι ο συνολικός όγκος του δευτερογενούς αποβλήτου στην πιλοτική μονάδα και  $V_i$  είναι ο συνολικός όγκος που ακτινοβολείται.

#### 6.7.12. Περιγραφή πιλοτικής μονάδας επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εργαστηριακής κλίμακας

Φωτοκαταλυτικά πειράματα απομάκρυνσης φαρμακευτικών ενώσεων πραγματοποιήθηκαν, επίσης, σε πιλοτικό αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας (Laboratory Pilot Plant, LPP) της εταιρείας Ecosystem S.A. (Barcelona, Spain) (Εικόνα 6.3.). Η LPP αποτελείται έναν αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα συνολικού όγκου 46 L, εξοπλισμένο με δέκα λαμπτήρες Philips PL-L 36W/10/4 P UVA (Philips, Netherlands). Κάθε λαμπτήρας διαθέτει περίβλημα χαλαζία και έχει ισχύ 8.5 W ( $\lambda = 340\text{--}400 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{peak}} = 375 \text{ nm}$ )). Μια δεξαμενή ανακυκλοφορίας από πολυπροπυλένιο με όγκο μεταξύ 55 L και 100 L βρίσκεται συνδεδεμένη σε σειρά. Η πιλοτική μονάδα

λειτουργεί ως αντιδραστήρας εμβολικής ροής, όπου το απόβλητο κυκλοφορεί με αντλία κυκλοφορίας (Pan World, Japan).



**Εικόνα 6.3.** Πιλοτική μονάδα εργαστηριακής κλίμακας για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Τα πειράματα ξεκίνησαν με την προσθήκη δευτερογενούς αποβλήτου στη δεξαμενή κυκλοφορίας. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε δευτερογενές απόβλητο το οποίο συλλέχθηκε σε πλαστικά δοχεία από τη (M.E.Y.A.) του Π.Γ.Ν.Ι. και μεταφερόταν αμέσως στο εργαστήριο. Το απόβλητο εμβολιάστηκε με πρότυπο μείγμα των υπό μελέτη φαρμακευτικών ενώσεων. Πραγματοποιήθηκε ομογενοποίηση για 15 λεπτά με τη βοήθεια του μηχανικού αναδευτήρα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν  $100 \text{ mg L}^{-1}$  καταλύτη και για τη διασφάλιση της ομογενοποίησης, το εναιώρημα αναδευτήκε μηχανικά στο σκοτάδι για 15 λεπτά. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανακύκλωση για 30 λεπτά πριν από την έκθεση στο φως. Τα δείγματα ελήφθησαν σε προκαθορισμένους χρόνους και ακολούθησε διήθηση υπό κενό με γυάλινη συσκευή

διήθησης και διηθητικά φίλτρα HVLP, 0.45  $\mu\text{m}$ . Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με την τεχνική SPE για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των μελετώμενων ενώσεων.

### **6.7.13. Πειραματική πορεία φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης φαρμακευτικών ενώσεων στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST**

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των μελετώμενων φαρμακευτικών ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας SUNTEST XLS+ της εταιρείας Atlas. Τα πειράματα ξεκίνησαν με την προσθήκη δευτερογενούς αποβλήτου στον διπλότοιχο αντιδραστήρα Duran<sup>®</sup>. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε δευτερογενές απόβλητο το οποίο συλλέχθηκε σε πλαστικά δοχεία από τη (M.E.Y.A.) του Π.Γ.Ν.Ι. και μεταφερόταν αμέσως στο εργαστήριο. Στο σημείο αυτό, στα πειράματα που δεν έγινε μελέτη των εγγενών συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων, το απόβλητο εμβολιάστηκε με πρότυπο μείγμα των υπό μελέτη φαρμακευτικών ενώσεων. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 100 mg L<sup>-1</sup> καταλύτη και για τη διασφάλιση της ομογενοποίησης, το εναίωρημα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 30 λεπτά. Η ένταση της ακτινοβολίας ρυθμίστηκε στα 500 W/m<sup>2</sup> και η δόση ακτινοβολίας σε 150 kJ/m<sup>2</sup> ανά 5 λεπτά. Τα δείγματα ελήφθησαν σε προκαθορισμένους χρόνους και φυγοκεντρήθηκαν για 20 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθούν τα σωματίδια των καταλυτών σε συσκευή φυγοκέντρισης (Thermo Scientific HERAUS Megafuge 8) στις 4400 στροφές. Τα δείγματα εκχυλίστηκαν με την τεχνική SPE για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των μελετώμενων ενώσεων.

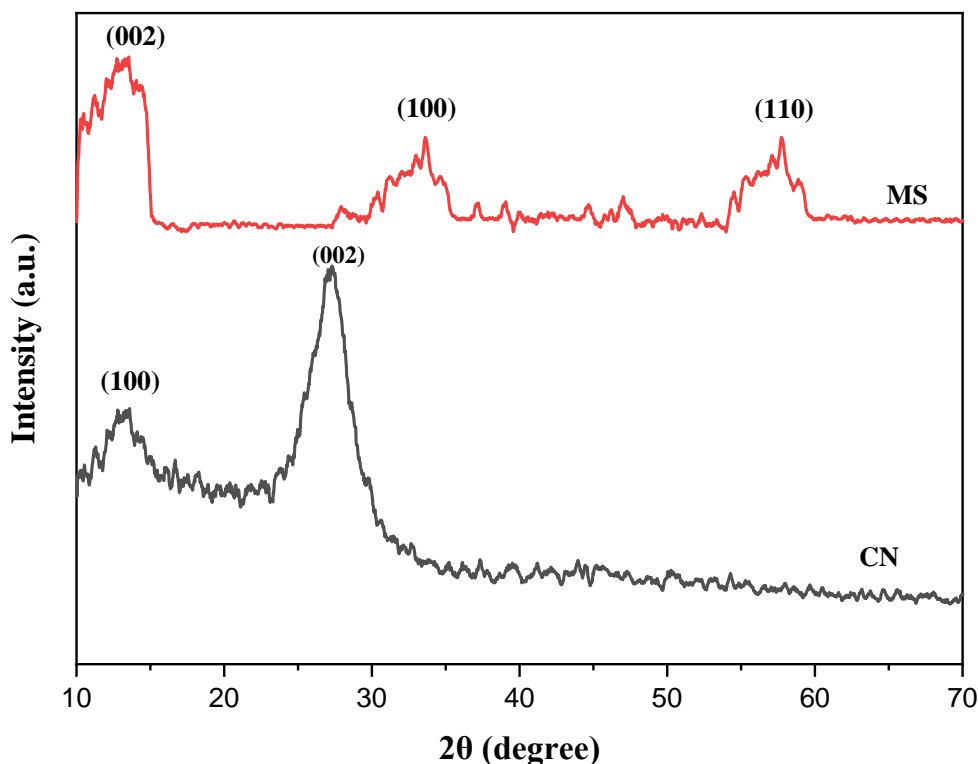
## ***Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ***

## 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 7.1. Χαρακτηρισμός υλικών

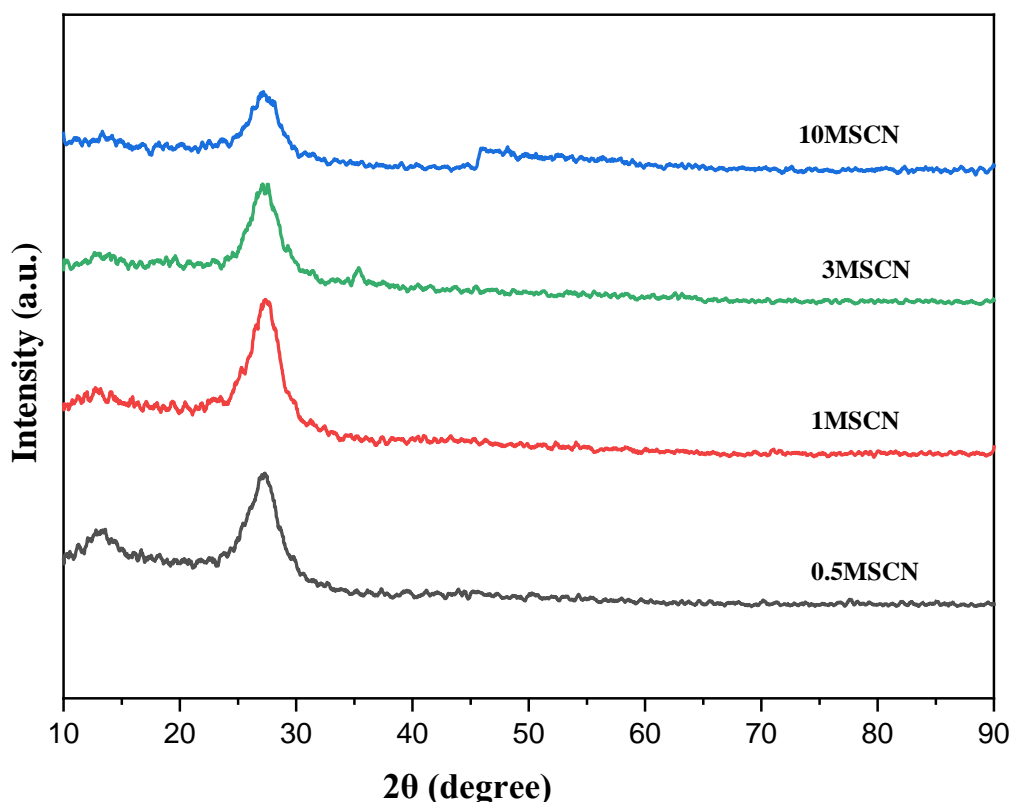
#### 7.1.1. Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Οι μετρήσεις XRD των αρχικών δειγμάτων CN και MS καθώς και των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκαν σε εύρος σάρωσης  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Στο Σχήμα 7.1. παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των αρχικών δειγμάτων CN και MS. Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο διάγραμμα του CN είναι στις  $13.1^\circ$  και στις  $27.4^\circ$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η κορυφή στις  $2\theta = 13.1^\circ$  οφείλεται στην περίθλαση των ακτινών X στο επίπεδο (100), και η κορυφή στις  $2\theta = 27.4^\circ$  στο επίπεδο (002) του CN. Οι κορυφές αποδίδονται στους φυλλόμορφους αρωματικούς δακτυλίους τριαζίνης. Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο διάγραμμα του MS είναι στις  $13.4^\circ$ ,  $33.5^\circ$  και  $57.8^\circ$ . Η κορυφή στις  $2\theta = 13.4^\circ$  οφείλεται στην περίθλαση των ακτινών X στο επίπεδο (002), στις  $2\theta = 33.5^\circ$  στο επίπεδο (100) και στις  $2\theta = 57.8^\circ$  οφείλεται στο επίπεδο (110) (JCPDS 87-2416). Όλες οι κορυφές αποδίδονται σε εξαγωνική δομή του MS [178–181].



Σχήμα 7.1. Διάγραμμα περίθλασης ακτινών X των υλικών CN και MS.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.2. Στα σύνθετα υλικά παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στο CN μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης MS. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο MS δεν εμφανίζονται στα σύνθετα υλικά, λόγω του μικρού ποσοστού διεσπαρμένης φάσης MS ή στην πολύ καλή διασπορά του.



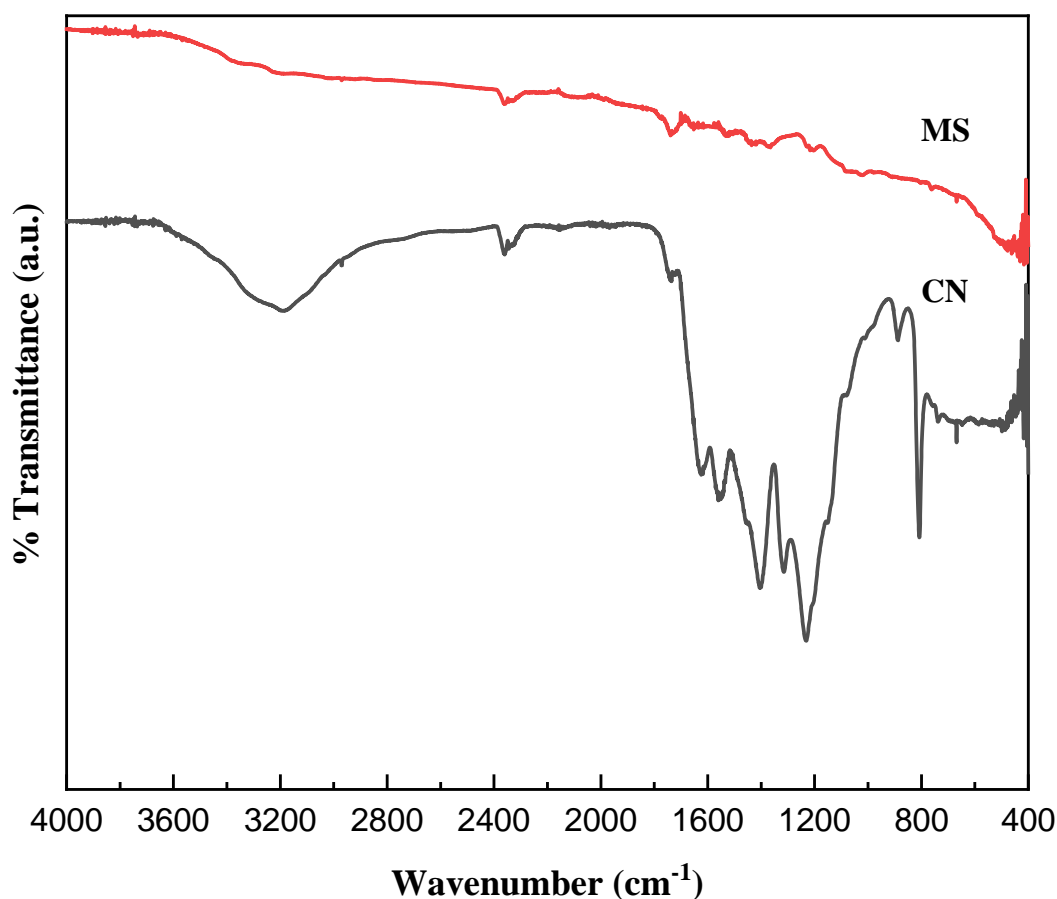
**Σχήμα 7.2.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των σύνθετων υλικών MSCN.

### 7.1.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR FT-IR)

Για τη μελέτη της δομής των αρχικών και των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου. Στο Σχήμα 7.3. παρουσιάζονται τα διαγράμματα ATR FT-IR των αρχικών δειγμάτων CN και MS. Στο διάγραμμα του CN παρατηρούνται κορυφές μεταξύ των 3300 και 3000  $\text{cm}^{-1}$  κυματάριθμων που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών N – H και O – H. Η κορυφή στους 1739  $\text{cm}^{-1}$  κυματάριθμους αντιστοιχεί σε δόνηση κάμψης του δεσμού C = N. Η χαρακτηριστική κορυφή στους 1400  $\text{cm}^{-1}$  κυματάριθμους επιβεβαιώνει την

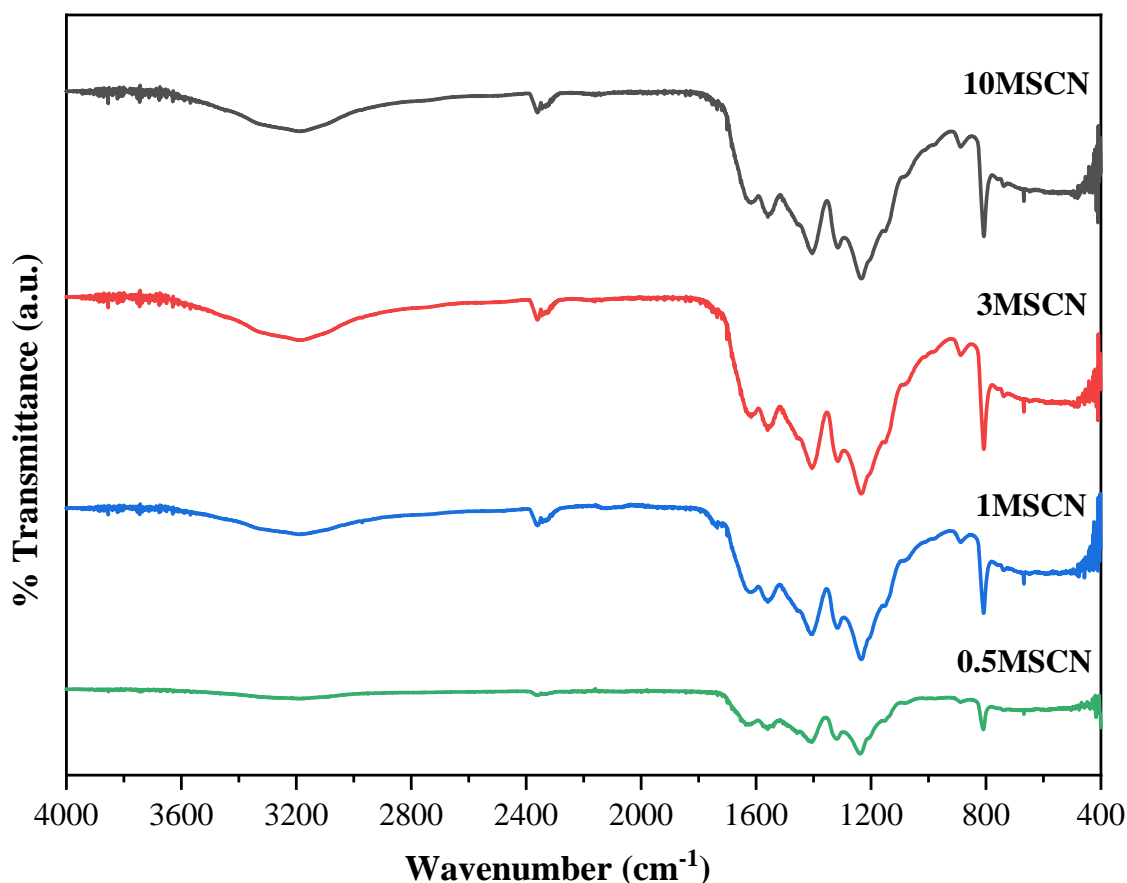


παρουσία αμινομάδων. Οι κορυφές στους 1573, 1465, 1403, 1319 και 1241  $\text{cm}^{-1}$  κυματάρθμους αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C – NH – C ή των δεσμών C – N (– C) – C. Η χαρακτηριστική κορυφή του CN στους 810  $\text{cm}^{-1}$  κυματάρθμους αντιστοιχεί σε δονήσεις του δακτυλίου της τριαζίνης. Στο φάσμα του MS εμφανίζονται οι κορυφές στους 1112 και 689  $\text{cm}^{-1}$  κυματάρθμους, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης S = O και Mo – O, αντίστοιχα [182]. Τα φάσματα των σύνθετων υλικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4. Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν τις κύριες χαρακτηριστικές κορυφές του CN και του MS, επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό των σύνθετων ετεροδομών. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του MS διακρίνονται πιο έντονα με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης MS.



Σχήμα 7.3. Φάσματα ATR FT-IR των υλικών CN και MS.





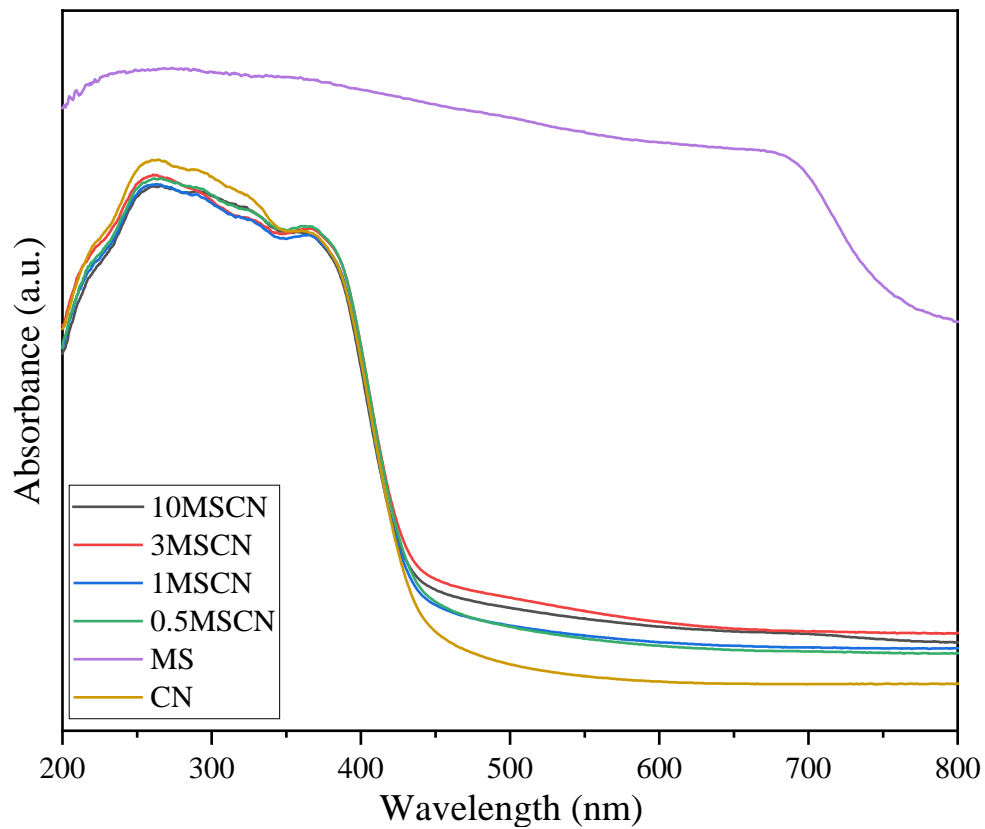
**Σχήμα 7.4.** Φάσματα ATR FT-IR των σύνθετων υλικών MSCN.

### 7.1.3. Διάχυτη φασματοσκοπία ανάκλασης Ορατού – Υπεριώδους (UV-Vis DRS)

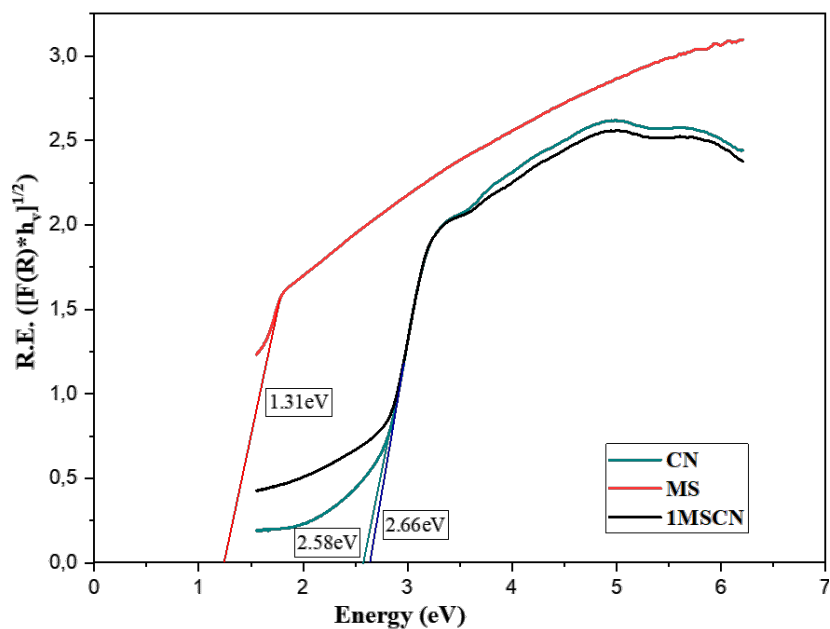
Οι οπτικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν με την τεχνική της διάχυτης φασματοσκοπίας ανάκλασης ορατού – υπεριώδους.

Στο Σχήμα 7.5. παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των υλικών. Τα μήκη κύματος των αρχικών υλικών CN και MS υπολογίστηκαν στα 946 nm και στα 480 nm, αντίστοιχα. Τα σύνθετα υλικά εμφάνισαν αυξημένη απορρόφηση στο φάσμα του ορατού. Τα μήκη κύματος κυμαίνονται από 466 nm έως 484 nm.

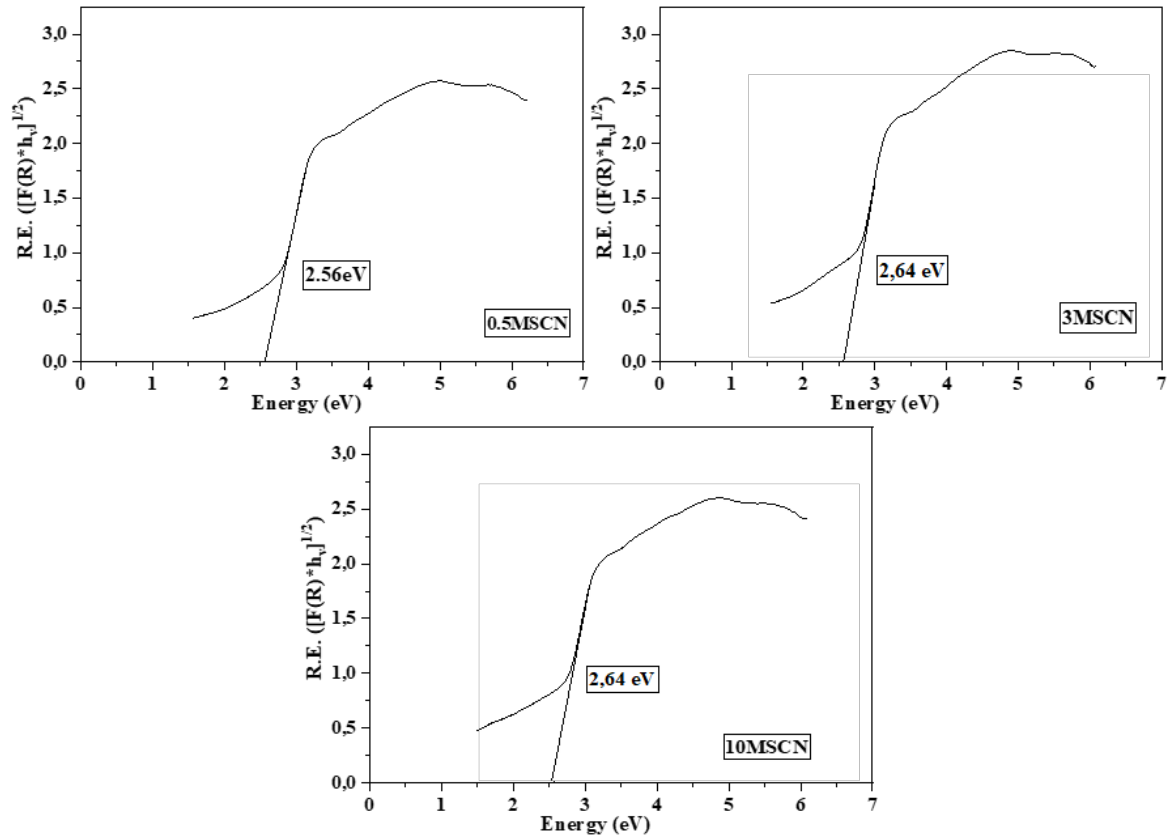
Το ενεργειακό χάσμα των υλικών ( $E_g$ ) προσδιορίστηκε με την εξίσωση Kubelka – Munk όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.6 και 7.7. Το ενεργειακό χάσμα των υλικών CN και MS είναι 2.58 eV και 1.31 eV, αντίστοιχα. Τα ενεργειακά χάσματα των σύνθετων υλικών κυμαίνονται από 1.31 eV έως 2.66 eV.



Σχήμα 7.5. Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των υλικών CN, MS και MSCN.



Σχήμα 7.6. Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος με την εξίσωση Kubelka – Munk των υλικών CN, MS και 1MSCN.



**Σχήμα 7.7.** Προσδιορισμός του ενεργειακού χάσματος με την εξίσωση Kubelka – Munk των υλικών 0.5MSCN, 3MSCN και 10MSCN.

Η στοιβάδα σθένους (Valence Band, VB) και η στοιβάδα αγωγιμότητας (Conduction Band, CB) κάθε υλικού υπολογίστηκε με τη χρήση των εξισώσεων (1) και (2).

$$E_{VB} = X - E_0 + 0.5 E_g \quad (1)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

Όπου, X είναι η ηλεκτραρνητικότητα του CN (4.67 eV) και του MS (5.33 eV) [183].  $E_0$  είναι η ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην κλίμακα του υδρογόνου (4.5 eV).  $E_g$  είναι το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.  $E_{VB}$  και  $E_{CB}$  είναι τα δυναμικά της στοιβάδας σθένους και της στοιβάδας αγωγιμότητας, αντίστοιχα. Οι τιμές  $E_{VB}$  και  $E_{CB}$  για το CN υπολογίστηκαν στα 1.46 eV και -1.12 eV, αντίστοιχα, ενώ για το MS οι αντίστοιχες τιμές είναι 1.48 eV και 0.17 eV.

Στον Πίνακα 7.1. παρουσιάζονται τα ενεργειακά χάσματα και τα μήκη κύματος απορρόφησης των αρχικών και των σύνθετων υλικών.

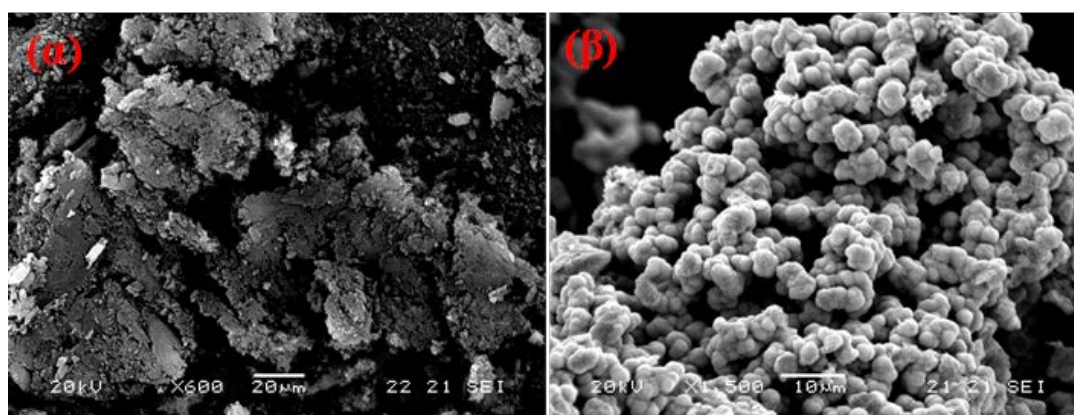
**Πίνακας 7.1.** Ενεργειακά χάσματα και μήκη κύματος των αρχικών και σύνθετων υλικών.

Καταλύτης	Ενεργειακό χάσμα (eV)	$\lambda$ (nm)
CN	2.58	480
MS	1.31	946
0.5MSCN	2.56	484
1MSCN	2.66	466
3MSCN	2.64	469
10MSCN	2.64	469

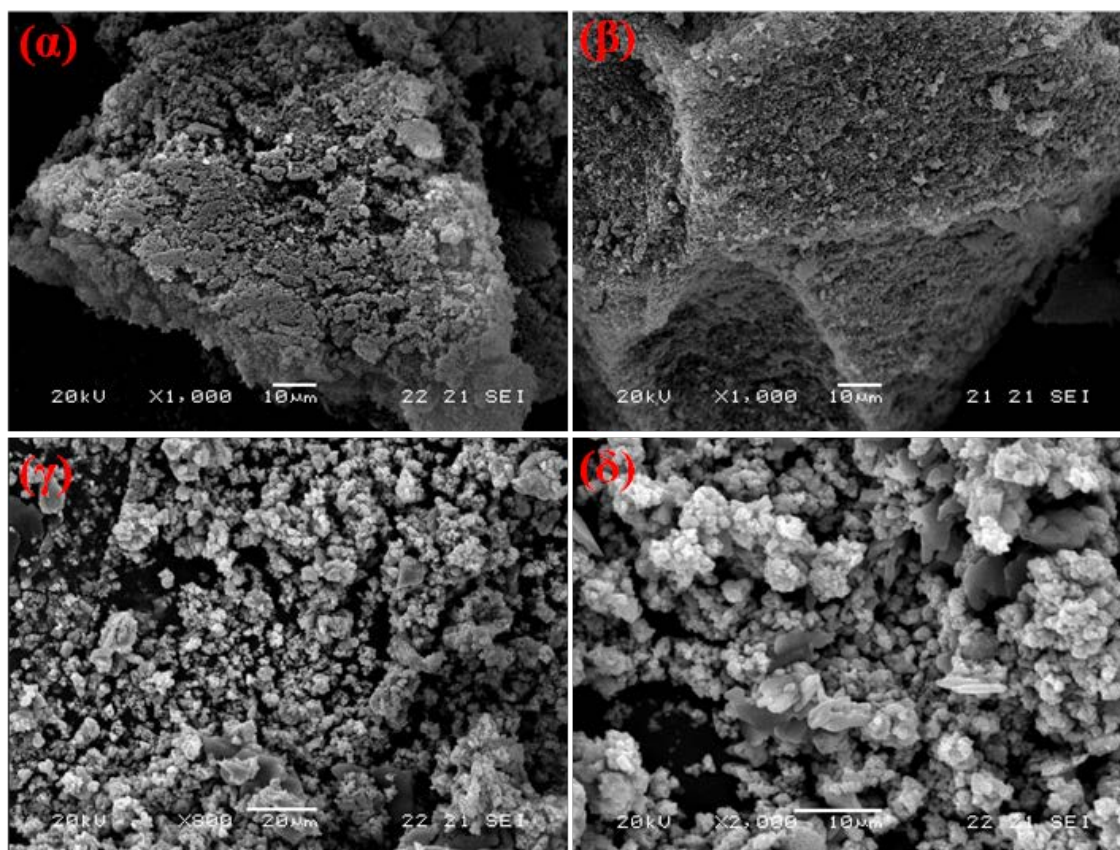
#### 7.1.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία και η δομή των υλικών μελετήθηκαν με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Η Εικόνα 7.1.(α) παρουσιάζει τη μορφολογία του CN, το οποίο είναι φυλλόμορφο υλικό. Τα φύλλα διακρίνονται σε συσσωματώματα. Στην Εικόνα 7.1.(β) εμφανίζονται συσσωματώματα σφαιρικών σωματιδίων MS με τη μορφή λουλουδιών (flower like). Η ίδια μορφολογία αναφέρεται και στη δημοσίευση των Zhang και συνεργάτες (Zhang et al., 2018), οι οποίοι παρασκεύασαν MoS<sub>2</sub> με υδροθερμική μέθοδο (200°C) και πρόδρομες ενώσεις τη θειουρία και το αμμωνιούχο μολυβδαίνιο [184]. Στην εικόνα 7.2. παρουσιάζονται τα μικτά υλικά. Τα προσκολλημένα σωματίδια MS στην επιφάνεια του CN εμφανίζονται πιο έντονα στο υλικό 10MSCN.



**Εικόνα 7.1.** Φωτογραφίες SEM των υλικών (α) CN και (β) MS.



**Εικόνα 7.2.** Φωτογραφίες SEM των υλικών (α) 0.5MSCN, (β) 1MSCN, (γ) 3MSCN και (δ) 10MSCN.

### 7.1.5. Ποροσιμετρία αζώτου με την τεχνική της προσρόφησης – εκρόφησης (N<sub>2</sub> porosimetry)

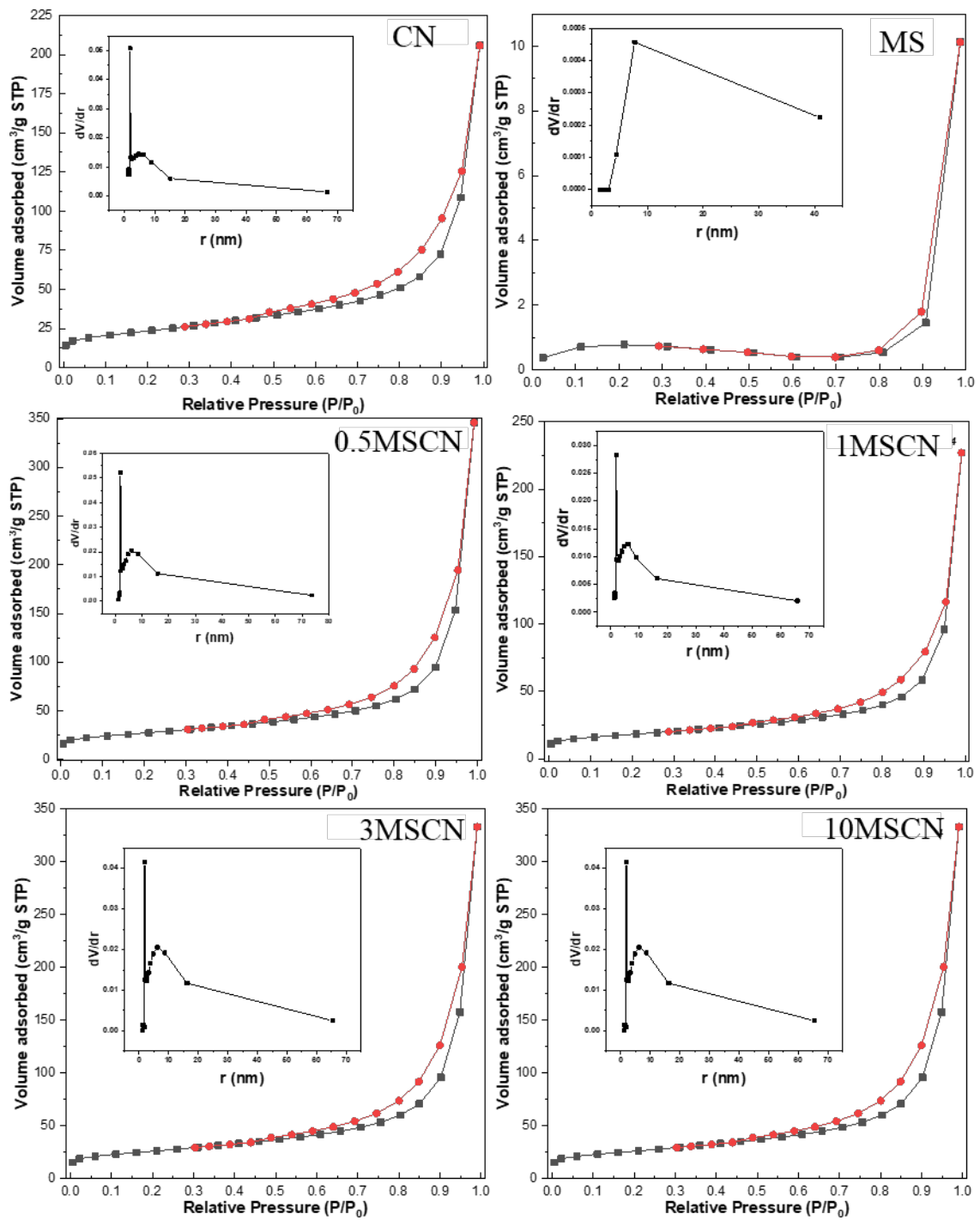
Για τον καθορισμό της ειδικής επιφάνειας και της μέσης διαμέτρου πόρων των υλικών χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση επιφάνειας BET. Η ειδική επιφάνεια των υλικών υπολογίστηκε με την τεχνική της ισόθερμης προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους 77 K. Οι ειδικές επιφάνειες των υλικών υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης Brunauer, Emmett και Teller (BET) σε εύρος σχετικών πιέσεων  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ .

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων και το μέγεθός τους υπολογίστηκαν από τα σημεία εκρόφησης της ισόθερμης καμπύλης με τη μέθοδο BJH (Barret, Joyner και Halenda). Στο Σχήμα 7.8. παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης των αρχικών και των σύνθετων υλικών. Η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η μέση διάμετρος των πόρων των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

**Πίνακας 7.2.** Ειδική επιφάνεια, όγκος των πόρων και μέση διάμετρος των πόρων των υλικών.

<b>Καταλύτης</b>	<b>Ειδική επιφάνεια (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Μέση διάμετρος πόρων (nm)</b>	<b>Όγκος πόρων (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
MS	2.0	31	0.016
CN	81.3	8.3	0.169
0.5MSCN	93.7	10.2	0.238
1MSCN	62.2	9.5	0.148
3MSCN	90.2	10.9	0.245
10MSCN	92.1	10.5	0.239

Η καμπύλη προσρόφησης των σύνθετων υλικών και του CN είναι χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά τύπου IV(a), με βρόχο υστέρησης H3, σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC [185]. Το MS παρουσίασε μη πορώδη δομή. Η ειδική επιφάνεια του CN και του MS υπολογίσθηκαν σε 81.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> και 2.0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα. Στα σύνθετα υλικά οι τιμές κυμάνθηκαν από 62.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> έως 93.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Η μέση διάμετρος κατανομής μεγέθους των πόρων του CN και του MS υπολογίσθηκαν σε 8.3 nm και 31.0 nm, αντίστοιχα. Στα σύνθετα υλικά οι τιμές κυμάνθηκαν από 9.5 nm έως 10.9 nm.



Σχήμα 7.8. Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου και διαγράμματα κατανομής πόρων των αρχικών και σύνθετων υλικών.

## 7.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαινόλης, Cr(VI) και του συστήματος φαινόλης – Cr (VI)

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των αρχικών και των σύνθετων υλικών που συντέθηκαν μελετήθηκε με την οξείδωση της φαινόλης, την αναγωγή του χρωμίου και την ταυτόχρονη οξείδωση και αναγωγή της φαινόλης και του χρωμίου, αντίστοιχα, υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία.

### 7.2.1. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαινόλης

Στο μονό σύστημα φαινόλης, η συγκέντρωση της φαινόλης ήταν  $10 \text{ mg L}^{-1}$  και η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος η ένταση της ακτινοβολίας ήταν σταθερή στα  $500 \text{ W m}^{-2}$ .

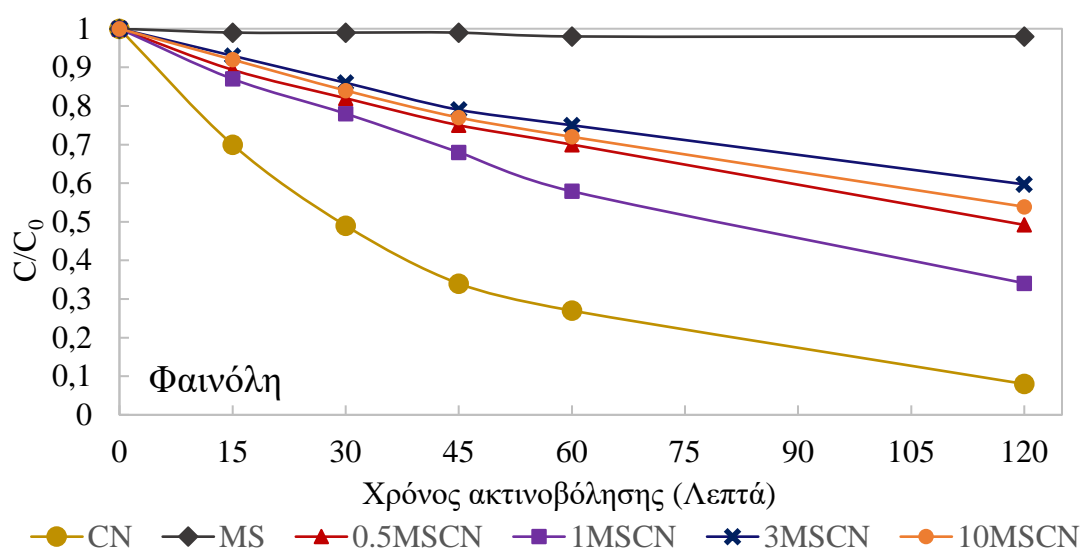
Στο Σχήμα 7.9. παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της φαινόλης σε συνάρτηση με το χρόνο, παρουσία διαφορετικών φωτοκαταλυτών. Οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ), οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ), οι συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και το % ποσοστό (%R) οξείδωσης της φαινόλης παρουσία των φωτοκαταλυτικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση της φαινόλης ακολούθησε κινητική ψευδό – πρώτης τάξης, με χρόνο ημιπεριόδου ζωής που κυμαίνεται από 77 έως 3465 λεπτά για τους φωτοκαταλύτες 1MSCN και MS, αντίστοιχα. Παρουσία του φωτοκαταλύτη CN επιτυγχάνεται απομάκρυνση της φαινόλης κατά 91%, ενώ παρουσία του σύνθετου φωτοκαταλύτη 1MSCN κατά 66% μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας. Οι σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης δίνει την ακολουθία δραστηριότητας των υλικών:  $\text{CN} > 1\text{MSCN} > 0.5\text{MSCN} = 10\text{MSCN} > 3\text{MSCN} > \text{MS}$ . Η επαναληψιμότητα, εκφραζόμενη ως Σχετική Τυπική Απόκλιση (Relative Standard Deviation, RSD) ήταν κάτω από 8.5%.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση παρουσία  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  της φαρμακευτικής ένωσης amoxicillin, η οποία ανήκει στην κατηγορία των αντιβιοτικών της β-λακτάμης και περιλαμβάνει ομάδα φαινόλης στην δομή της, διερευνήθηκε από τους Dou και



συνεργάτες (Dou et al., 2020) [186]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης, η amoxicillin αποδομήθηκε σε ποσοστό 60%.



**Σχήμα 7.9.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβόλησης.

**Πίνακας 7.3.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας ( $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), χρόνος ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ , min), συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2$ ) και % ποσοστά (%R) φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης παρουσία διαφορετικών φωτοκαταλυτών.

Καταλύτης	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	%R
CN	0.022	31.5	0.9969	91.0
MS	0.0002	3465.0	0.5016	2.0
0.5MSCN	0.006	116.0	0.9973	51.0
1MSCN	0.009	77.0	0.9986	66.0
3MSCN	0.005	139.0	0.9915	40.0
10MSCN	0.006	116.0	0.9968	46.0

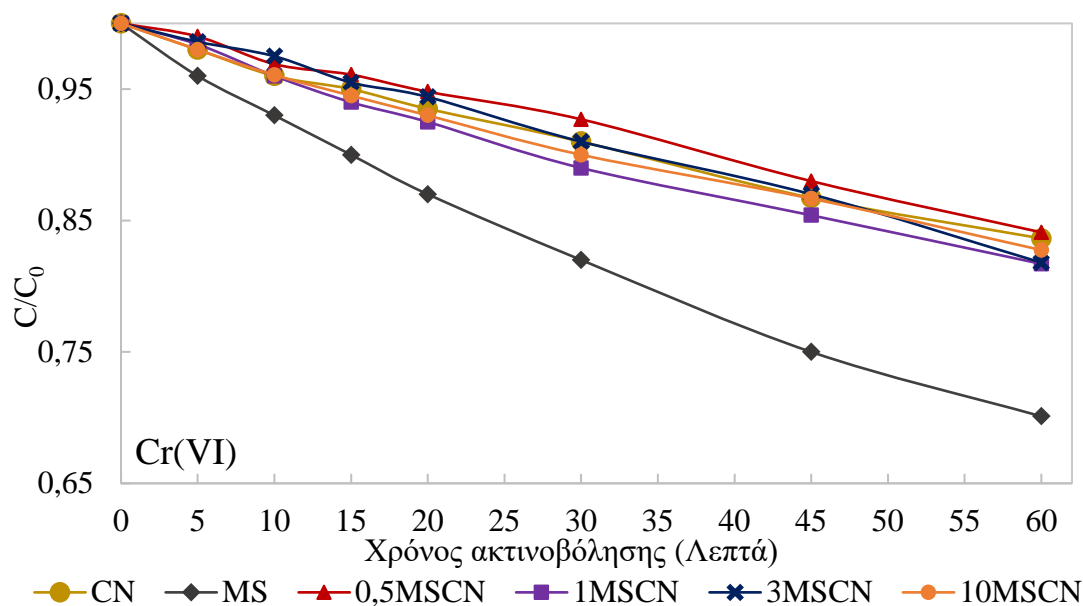
### 7.2.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση Cr(VI)

Στο μονό σύστημα Cr(VI), η συγκέντρωση του χρωμίου ήταν  $10 \text{ mg L}^{-1}$  και η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 2 [187,188].

Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος η ένταση της ακτινοβολίας ήταν σταθερή στα  $500 \text{ W m}^{-2}$ .

Τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης του Cr(VI) σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.10. Οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ), οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ), οι συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και το % ποσοστό (%R) αναγωγής του Cr(VI) παρουσία των φωτοκαταλυτικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.

Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) ακολούθησε κινητική ψευδο – πρώτης τάξης. Ο φωτοκαταλύτης MS παρουσίασε σταθερά ταχύτητας  $0.007 \text{ min}^{-1}$  και αντίστοιχο χρόνο ημιπεριόδου ζωής 99 λεπτά. Οι σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) δίνει την ακολουθία δραστηριότητας των υλικών:  $\text{MS} > \text{1MSCN} > \text{CN} = \text{0.5MSCN} = \text{3MSCN} = \text{10MSCN}$ . Παρουσία του φωτοκαταλύτη MS επιτυγχάνεται απομάκρυνση του Cr(VI) κατά 30%, ενώ παρουσία του σύνθετου φωτοκαταλύτη 1MSCN κατά 19% μετά από 60 λεπτά ακτινοβολήσης. Οι Ahmad και συνεργάτες (Ahmad et al., 2022) [189] μελέτησαν, επίσης, της εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, στην αναγωγή του Cr(VI). Χρησιμοποίησαν g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι το ποσοστό αναγωγής του Cr(VI) στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας (150 λεπτά), ήταν 22.24%.



**Σχήμα 7.10.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) συναρτήσε του χρόνου ακτινοβολήσης.

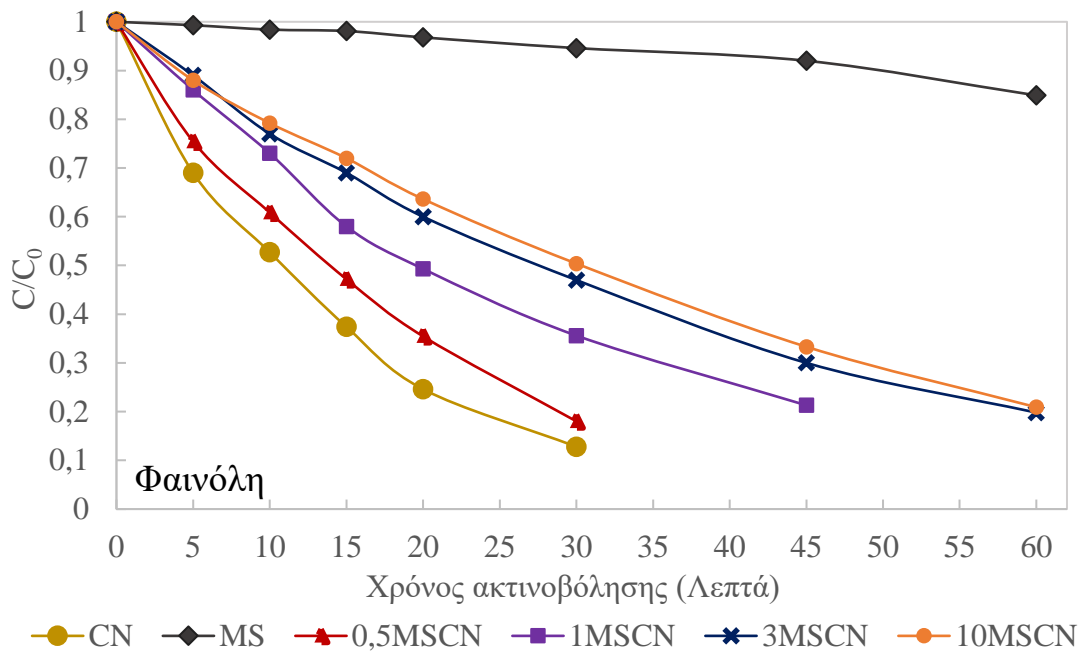
**Πίνακας 7.4.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας ( $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), χρόνος ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ), συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2$ ) και % ποσοστά (%R) φωτοκαταλυτικής αναγωγής του Cr(VI) παρουσία διαφορετικών φωτοκαταλυτών.

<b>Καταλύτης</b>	<b><math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>t_{1/2}</math> (<math>\text{min}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>%R</b>
CN	0.003	231.0	0.996	16.0
MS	0.007	99.0	0.9953	30.0
0.5MSCN	0.003	231.0	0.9953	16.0
1MSCN	0.004	173.0	0.9926	19.0
3MSCN	0.003	231.0	0.9964	18.0
10MSCN	0.003	231.0	0.9952	17.0

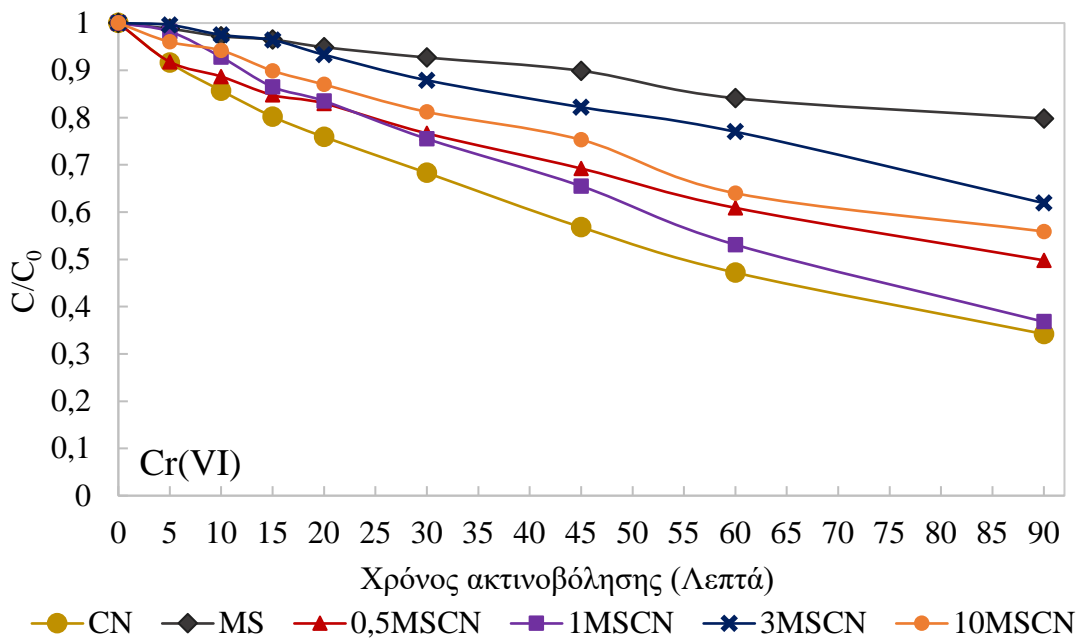
### 7.2.3. Ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του δυαδικού συστήματος φαινόλης – Cr(VI)

Με σκοπό την εκτίμηση της πιθανής συνεργιστικής δράσης της ταυτόχρονης οξείδωσης της φαινόλης και αναγωγής του Cr(VI) πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δυαδικά συστήματα. Το δυαδικό σύστημα φαινόλης:Cr(VI) μελετήθηκε σε αναλογία συγκεντρώσεων ρύπων 1:5 και 1:10. Η ένταση της ακτινοβολίας ήταν σταθερή στα  $500 \text{ W m}^{-2}$  σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Στα Σχήματα 7.11. και 7.12. παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της φαινόλης και του Cr(VI), αντίστοιχα, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, σε αναλογία συγκεντρώσεων ρύπων 1:5, παρουσία διάφορων καταλυτών. Οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ), οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ), οι συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και τα ποσοστά απομάκρυνσης (%R) των επιλεγμένων ρύπων παρουσία των φωτοκαταλυτικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.5.



**Σχήμα 7.11.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, στο δυαδικό σύστημα με αναλογία συγκέντρωσης ρύπων 1:5.



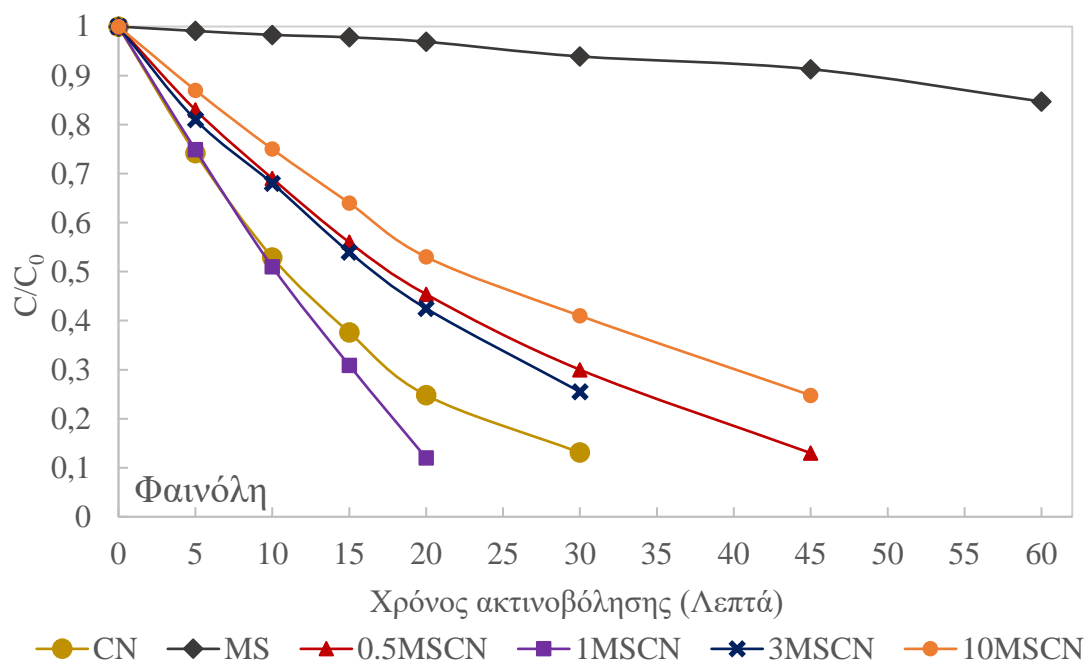
**Σχήμα 7.12.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής αναγωγής Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, στο δυαδικό σύστημα με αναλογία συγκέντρωσης ρύπων 1:5.

**Πίνακας 7.5.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας ( $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), χρόνος ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ), συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2$ ) και % ποσοστά (%R) απομάκρυνσης παρουσία διαφορετικών φωτοκαταλυτών, στο δυαδικό σύστημα με αναλογία συγκέντρωσης ρύπων 1:5.

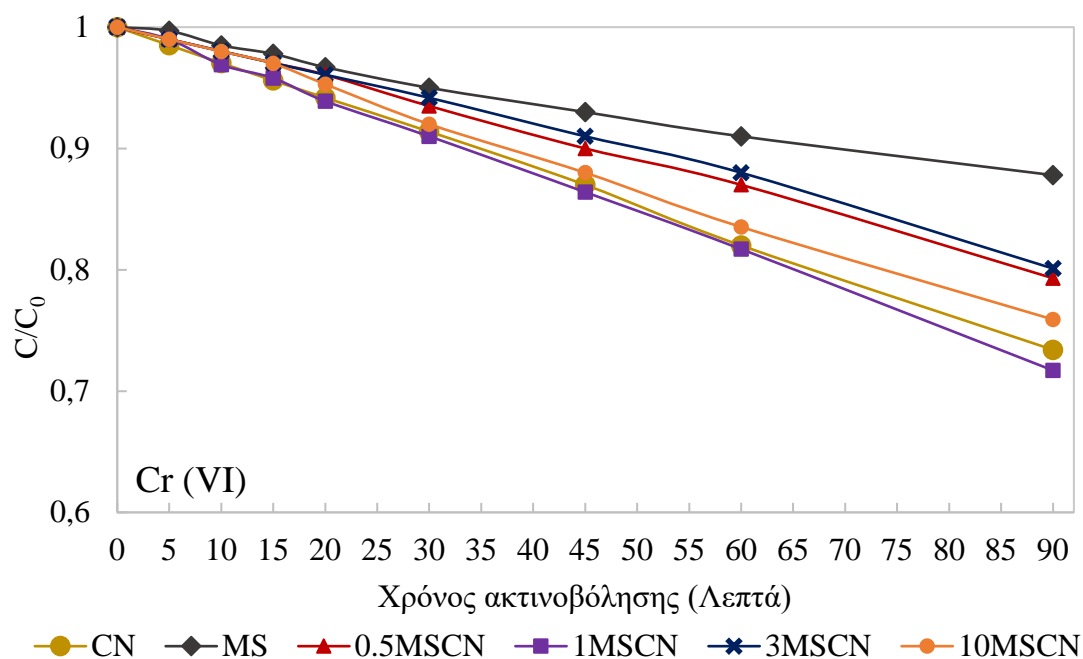
Καταλύτης	Φαινόλη				Cr(VI)			
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ ( $\text{min}$ )	$R^2$	%R	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ ( $\text{min}$ )	$R^2$	%R
CN	0.082	8.5	0.9977	87.0	0.012	57.8	0.9943	66.0
MS	0.002	346.5	0.9175	15.0	0.003	231.0	0.9966	20.0
0.5MSCN	0.054	12.8	0.9958	82.0	0.008	86.6	0.9926	50.0
1MSCN	0.035	19.8	0.9979	79.0	0.011	63.0	0.999	63.0
3MSCN	0.027	30.1	0.9989	80.0	0.005	138.6	0.9955	38.0
10MSCN	0.023	27.7	0.9959	79.0	0.007	99.0	0.9987	44.0

Στο δυαδικό σύστημα, με αναλογία ρύπων 1:5 η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των επιλεγμένων ρύπων ακολούθησε επίσης κινητική ψευδο – πρώτης τάξης. Ο φωτοκαταλύτης CN παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση και των δύο ρύπων. Παρουσίασε σταθερά ταχύτητας  $0.082 \text{ min}^{-1}$  και αντίστοιχο χρόνο ημιπεριόδου ζωής 8.5 λεπτά στην φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της φαινόλης και σταθερά ταχύτητας  $0.012 \text{ min}^{-1}$  και αντίστοιχο χρόνο ημιπεριόδου ζωής 57.8 λεπτά στην φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του Cr(VI), αντίστοιχα. Οι σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης δίνει την ακολουθία δραστηριότητας των υλικών:  $\text{CN} > 0.5\text{MSCN} > 1\text{MSCN} > 3\text{MSCN} > 10\text{MSCN} > \text{MS}$  και αντίστοιχα για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI):  $\text{CN} > 1\text{MSCN} > 0.5\text{MSCN} > 10\text{MSCN} > 3\text{MSCN} > \text{MS}$ .

Στα Σχήματα 7.13. και 7.14. παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της φαινόλης και του Cr(VI), αντίστοιχα, σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης, σε αναλογία συγκεντρώσεων ρύπων 1:10, παρουσία διάφορων καταλυτών. Οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ), οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ), οι συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και τα ποσοστά απομάκρυνσης (%R) των επιλεγμένων ρύπων παρουσία των φωτοκαταλυτικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.6.



**Σχήμα 7.13.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, στο δυαδικό σύστημα με αναλογία συγκέντρωσης ρύπων 1:10.



**Σχήμα 7.14.** Κινητικές αναγωγής Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, στο δυαδικό σύστημα με αναλογία συγκέντρωσης ρύπων 1:10.

**Πίνακας 7.6.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας ( $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), χρόνος ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ) και συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και % ποσοστά (%R) απομάκρυνσης παρουσία διαφορετικών φωτοκαταλυτών, στο δυαδικό σύστημα με αναλογία συγκέντρωσης ρύπων 1:10.

Καταλύτης	Φαινόλη				Cr(VI)			
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ ( $\text{min}$ )	$R^2$	%R	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ ( $\text{min}$ )	$R^2$	%R
CN	0.068	10.2	0.9978	87.0	0.003	231.0	0.9972	27.0
MS	0.002	346.5	0.9373	15.0	0.002	346.5	0.9918	12.0
0.5MSCN	0.042	16.5	0.996	87.0	0.002	346.5	0.9953	21.0
1MSCN	0.091	7.6	0.9946	90.0	0.003	231.0	0.9935	28.0
3MSCN	0.042	16.5	0.9962	75.0	0.002	346.5	0.9909	20.0
10MSCN	0.031	22.4	0.9987	80.0	0.003	231.0	0.9965	24.0

Στο δυαδικό σύστημα, με αναλογία ρύπων 1:10, ο σύνθετος φωτοκαταλύτης 1MSCN παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση και των δύο ρύπων. Παρουσίασε σταθερά ταχύτητα  $0.091 \text{ min}^{-1}$  και αντίστοιχο χρόνο ημιπεριόδου ζωής 7.6 λεπτά στην φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της φαινόλης και σταθερά ταχύτητα  $0.003 \text{ min}^{-1}$  και αντίστοιχο χρόνο ημιπεριόδου ζωής 231.0 λεπτά στην φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του Cr(VI), αντίστοιχα. Οι σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης δίνει την ακολουθία δραστηριότητας των υλικών: 1MSCN > CN > 3MSCN > 0.5MSCN > 10MSCN > MS και αντίστοιχα για την φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI): 1MSCN > CN > 10MSCN > 0.5MSCN > 3MSCN > MS.

Η οξειδωση της φαινόλης, στο δυαδικό σύστημα, χρησιμοποιεί τις φωτοπαραγόμενες οπές ή τις ρίζες  $\bullet\text{OH}$ , εμποδίζοντας έτσι τον γρήγορο επανασυνδυασμό οπών-ηλεκτρονίων. Ως εκ τούτου, η ταυτοχρόνη φωτοκαταλυτική επεξεργασία των ρύπων φαίνεται να βελτιώνει την αναγωγή και την οξειδωση οδηγώντας σε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης τόσο για τη φαινόλη, όσο και για το Cr(VI). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και από τους Antonopoulou και συνεργάτες (Antonopoulou et al., 2012) [190] στην ταυτόχρονη απομάκρυνση του βενζοϊκού οξέος και του Cr(VI), καθώς το Cr(VI) επιτάχυνε την οξειδωση του

βενζοϊκού οξέος και ταυτόχρονα το βενζοϊκό οξύ έκανε πιο εύκολη της απομάκρυνση του Cr(VI).

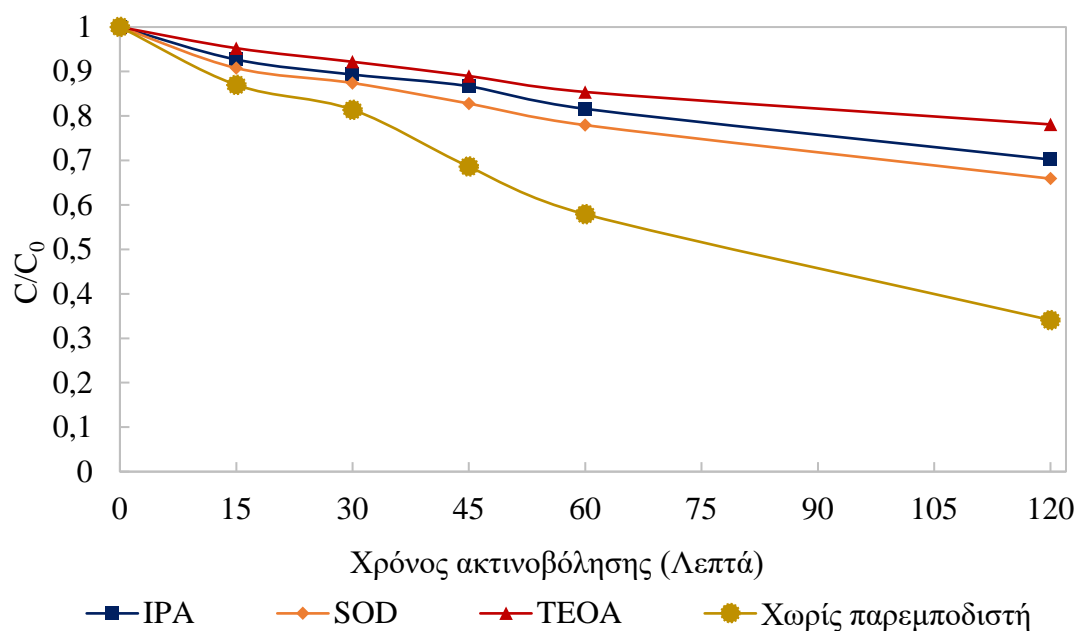
### 7.3. Προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός των ετεροδομών MSCN

Διάφορα δραστικά είδη, όπως, οι ρίζες υδροξυλίου ( $\text{OH}\cdot$ ), οι ρίζες υπεροξειδίου ( $\text{O}_2\cdot^-$ ), οι θετικές οπές ( $\text{h}^+$ ) κ.α. συμμετέχουν στη φωτοκαταλυτική διαδικασία. Πολυάριθμες ενώσεις οι οποίες δρουν ως παρεμποδιστές – παγίδες (scavengers) των δραστικών ειδών και επηρεάζουν τη διάσπαση των οργανικών ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση του ρόλου των δραστικών ειδών.

Ο ρόλος των δραστικών ειδών στο μηχανισμό φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης μελετήθηκε με τη διεξαγωγή φωτοκαταλυτικών πειραμάτων παρουσία παρεμποδιστών με τη χρήση του σύνθετου φωτοκαταλύτη 1MSCN. Οι παρεμποδιστές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η ισοπροπανόλη (IPA), το υπεροξείδιο της δισμουτάσης (SOD) και η τριαιθανολαμίνη (TEOA) ως παγίδες των  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$  και  $\text{h}^+$ , αντίστοιχα. Στο Σχήμα 7.15. απεικονίζεται η επίδραση των παρεμποδιστών στην κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης της φαινόλης παρουσία του καταλύτη 1MSCN. Στον Πίνακα 7.7. δίνονται οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ), οι χρόνοι ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ ,  $\text{min}$ ) και οι συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ).

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.7. η σταθερά διάσπασης της φαινόλης ήταν  $0.009 \text{ min}^{-1}$  στο πέρας 120 λεπτών έκθεσης σε προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία χωρίς την προσθήκη παρεμποδιστή. Με την προσθήκη παρεμποδιστών IPA, SOD και TEOA μειώνεται σε  $0.003 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.004 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.002 \text{ min}^{-1}$ , αντίστοιχα. Όλοι οι παρεμποδιστές οδηγούν σε μείωση του ρυθμού οξείδωσης της φαινόλης, με το TEOA να έχει την πιο έντονη επίδραση.





**Σχήμα 7.15** Κινητικές οξειδωσης της φαινόλης παρουσία παρεμποδιστών συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, παρουσία του φωτοκαταλύτη IMSCN.

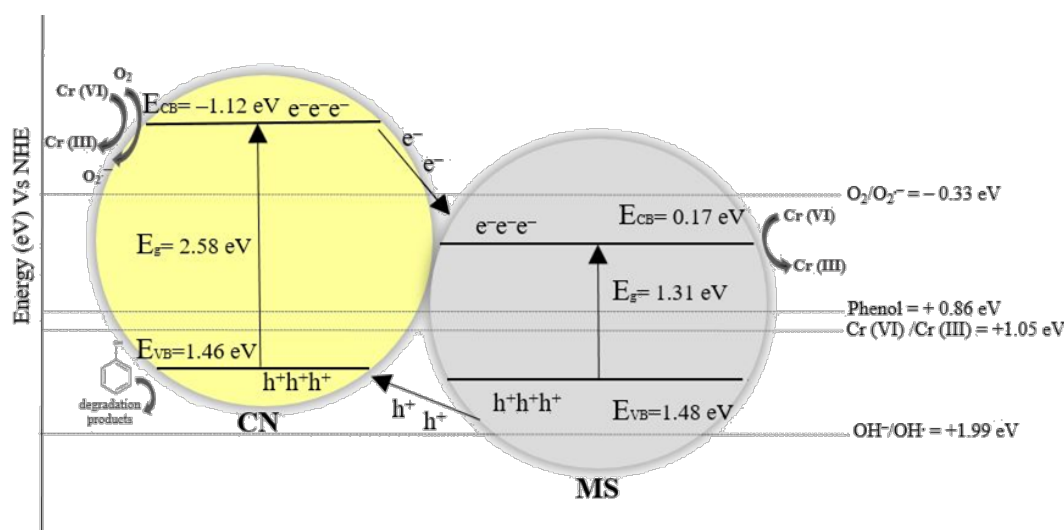
**Πίνακας 7.7.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας ( $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), χρόνος ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ , min) και συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης παρουσία παρεμποδιστών.

Παρεμποδιστής	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
IPA	0.003	231	0.9742
SOD	0.004	173.2	0.9590
TEOA	0.002	346.5	0.9553
Χωρίς παρεμποδιστή	0.009	77.0	0.9940

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν, ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός που προτείνεται είναι ο φωτοκαταλυτικός μηχανισμός Τύπου II (Type II). Ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.16. Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών επάγονται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) και στη ζώνη σθένους (VB) των CN και MS κατά την ακτινοβόληση. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρθηκαν από τη CB του CN σε εκείνη του MS, ενώ οι οπές μετακινήθηκαν από τη VB του MS σε εκείνη του CN, με αποτέλεσμα το

φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής να διαχωρίζεται και να μεταφέρεται επιτυχώς. Οι  $h^+$  στη VB του CN συμμετέχουν στη διαδικασία αποικοδόμησης. Ταυτόχρονα, τα  $e^-$  στο CB μαζί με τα  $H^+$  μπορούν να αναγάγουν το  $O_2$  σε  $H_2O_2$ , το οποίο θα μετατραπεί σε ρίζες υδροξυλίου. Τα  $e^-$  στη CB του MS συμμετέχουν στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III).

Όσον αφορά τη διαδικασία αναγωγής, τα ηλεκτρόνια στο MS έχουν ασθενέστερη αναγωγική ικανότητα - κατά συνέπεια, μπορούν να αναγάγουν ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες όπως το Cr(VI), ενισχύοντας την επιθυμητή αντίδραση αναγωγής χωρίς άλλες αντιδράσεις, όπως η αναγωγή του  $O_2$ . Η αύξηση ταχύτητας των αντιδράσεων οξείδωσης οφείλεται στον καλύτερο διαχωρισμό των φορτίων.



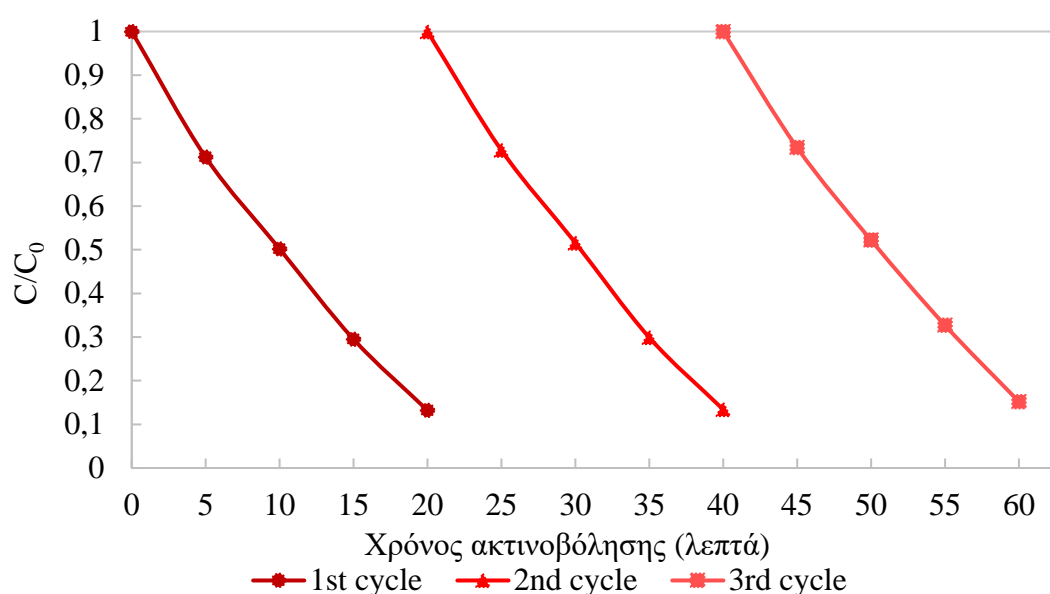
**Σχήμα 7.16.** Γραφική απεικόνιση μεταφοράς και διαχωρισμού φορτίων των σύνθετων φωτοκαταλυτών σύμφωνα με τον μηχανισμό Τύπου II (Type II) [131].

#### 7.4. Σταθερότητα των ετεροδομών MSCN

Η σταθερότητα των συντιθέμενων ετεροδομών MSCN μελετήθηκε με την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας της πιο αποτελεσματικής ετεροδομής (1MSCN) στην οξείδωση της φαινόλης σε τρεις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

Στο Σχήμα 7.17. παρουσιάζονται τα διαγράμματα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης της φαινόλης σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβολήσης για τρεις

διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους παρουσία του καταλύτη 1MSCN. Οι σταθερές διάσπασης της φαινόλης ήταν 0.090, 0.089 και 0.083 min<sup>-1</sup> για τον πρώτο, δεύτερο και τρίτο κύκλο, αντίστοιχα (Πίνακας 7.8.). Μια συνολική απώλεια της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας περίπου 7.8% μετά τον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο έδειξε ικανοποιητική σταθερότητα του καταλύτη. Η μικρή μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη μπορεί να οφείλεται σε απώλεια των σωματιδίων του καταλύτη κατά τη διαδικασία ανάκτησης μετά από κάθε κύκλο, και στη συσσώρευση προϊόντων, που δημιουργούνται κατά τον δεύτερο και τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο, στην επιφάνεια του καταλύτη.

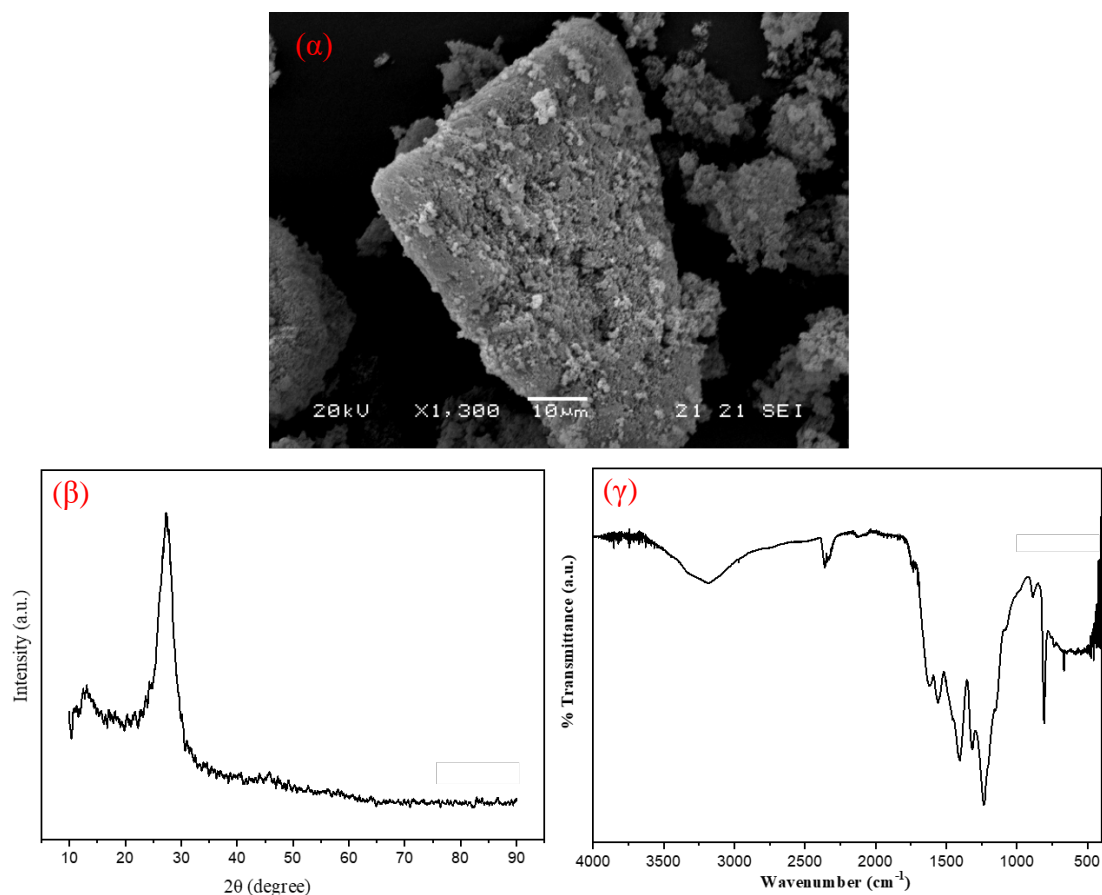


**Σχήμα 7.17.** Κινητική φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης παρουσία του καταλύτη 1MSCN σε τρεις διαδοχικούς κύκλους.

**Πίνακας 7.8.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά ταχύτητας ( $k$  (min<sup>-1</sup>), χρόνος ημιπεριόδου ζωής ( $t_{1/2}$ , min) και συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης παρουσία του καταλύτη 1MSCN σε τρεις διαδοχικούς κύκλους.

Κύκλος	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
1	0.09	7,7	0.9510
2	0.089	7.8	0.9453
3	0.083	8.3	0.9496

Ο καταλύτης που διαχωρίστηκε στο τέλος του τρίτου φωτοκαταλυτικού κύκλου χαρακτηρίστηκε με τις τεχνικές XRD, SEM και ATR FT-IR (Σχήμα 7.18.), παρουσιάζοντας ένα σχεδόν πανομοιότυπο προφίλ με το αρχικό υλικό.



**Σχήμα 7.18.** (α) Εικόνα SEM, (β) διάγραμμα XRD, (γ) φάσμα ATR-FT-IR του φωτοκαταλυτικού υλικού IMSCN μετά τον τρίτο φωτοκαταλυτικό κύκλο.

## **7.5. Φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων στην πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης με TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη.**

### **7.5.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά δευτερογενούς αποβλήτου**

Στον Πίνακα 7.9. παρουσιάζονται οι τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δευτερογενών νοσοκομειακών αποβλήτων [ελάχιστες (Min), μέγιστες (Max), τυπική απόκλιση (Standard Deviation, S.D.) και διάμεσες τιμές

(Median)]. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν το χαρακτηριστικό εύρος τιμών των δευτερογενώς επεξεργασμένων νοσοκομειακών αποβλήτων [39,191].

**Πίνακας 7.9.** Ελάχιστες (Min), μέγιστες (Max), διάμεσες (Median) τιμές και τυπική απόκλιση (S.D.) των φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα.

Παράμετρος	Min	Max	S.D.	Median
pH	5.5	7.3	0.58	6.65
Θερμοκρασία (°C)	12.2	25.7	3.8	21.8
Αγωγιμότητα ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	1060	1959	300.9	1305
Ολικά Διαλυμένα Στερεά ( $\text{mgL}^{-1}$ )	308	1951	646.62	390
Θολερότητα (NTU)	4.1	16.5	3.5	10.4
BOD <sub>5</sub> ( $\text{mgL}^{-1}$ )	1.7	48	17.98	5.6
COD ( $\text{mgL}^{-1}$ )	7	142	37.21	29
Abs <sub>254</sub>	0.13	0.18	0.013	0.17
Ολικές φαινολικές ενώσεις ( $\text{mgL}^{-1}$ )	0.35	1.47	0.26	0.89
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mgL}^{-1}$ )	3.54	119.4	39.58	52.4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ( $\text{mgL}^{-1}$ )	2.96	50.6	12.64	10.04
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mgL}^{-1}$ )	24.56	293.7	89.3	147.25
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( $\text{mgL}^{-1}$ )	0.56	43.1	16.66	21.8

### 7.5.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων

Στα δευτερογενή απόβλητα ανιχνεύτηκαν έντεκα φαρμακευτικές ενώσεις, που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, και μελετήθηκε η ετερογενής φωτοκαταλυτική τους απομάκρυνση υπό ηλιακή ακτινοβολία παρουσία TiO<sub>2</sub>. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη (50, 100, 150, 200, 300, 500  $\text{mgL}^{-1}$ ). Στον Πίνακα 7.10. παρουσιάζονται οι ελάχιστες (Min), μέγιστες (Max) και διάμεσες τιμές (Median) καθώς και η τυπική απόκλιση (Standard Deviation, S.D.) των αρχικών εγγενών συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν.

**Πίνακας 7.10.** Ελάχιστες (Min), μέγιστες (Max), διάμεσες (Median) τιμές και τυπική απόκλιση (S.D.) των αρχικών εγγενών συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα.

<b>Φαρμακευτικές ενώσεις</b>	<b>Min (ngL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Max (ngL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Median</b>	<b>S.D.</b>
Amisulpride	454.82	1820.41	1222.36	440.22
Venlafaxine	78.71	1875.33	1017.13	701.71
Citalopram	102.91	312.09	178.46	81.72
Carbamazepine	464.10	1813.69	1117.03	677.21
O–desmethyl venlafaxine	201.89	6074.28	3190.81	1902.56
Sulfamethoxazole	82.84	327.51	205.79	122.34
Valsartan	86.01	95.83	91.30	4.95
Clozapine	79.8	32.49	56.15	33.45

\*Οι φαρμακευτικές ενώσεις mirtazapine, trimethoprim και amitriptyline ανιχνεύθηκαν μόνο στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 100 mgL<sup>-1</sup> και οι αρχικές τους συγκεντρώσεις ήταν 21.39, 3.81 και 11.22 ngL<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν κυμάνθηκαν μεταξύ 3.81 ngL<sup>-1</sup> για το Trimethoprim, στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 100 mgL<sup>-1</sup>, και 6074.28 ngL<sup>-1</sup> για το O–desmethyl venlafaxine, στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 200 mgL<sup>-1</sup>.

Οι έντεκα φαρμακευτικές ενώσεις δεν ανιχνεύτηκαν σε όλα τα πειράματα, καθώς εξετάστηκαν οι εγγενείς συγκεντρώσεις στα δευτερογενή απόβλητα. Οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, citalopram, carbamazepine και ο μεταβολίτης O–desmethyl venlafaxine ανιχνεύθηκαν σε όλα τα πειράματα. Οι sulfamethoxazole και valsartan ανιχνεύθηκαν στα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 50, 100 και 150 mgL<sup>-1</sup>, ενώ η clozapine στα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 50 και 100 mgL<sup>-1</sup>. Οι φαρμακευτικές ενώσεις mirtazapine, trimethoprim και amitriptyline ανιχνεύθηκαν μόνο στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη 100 mgL<sup>-1</sup>.

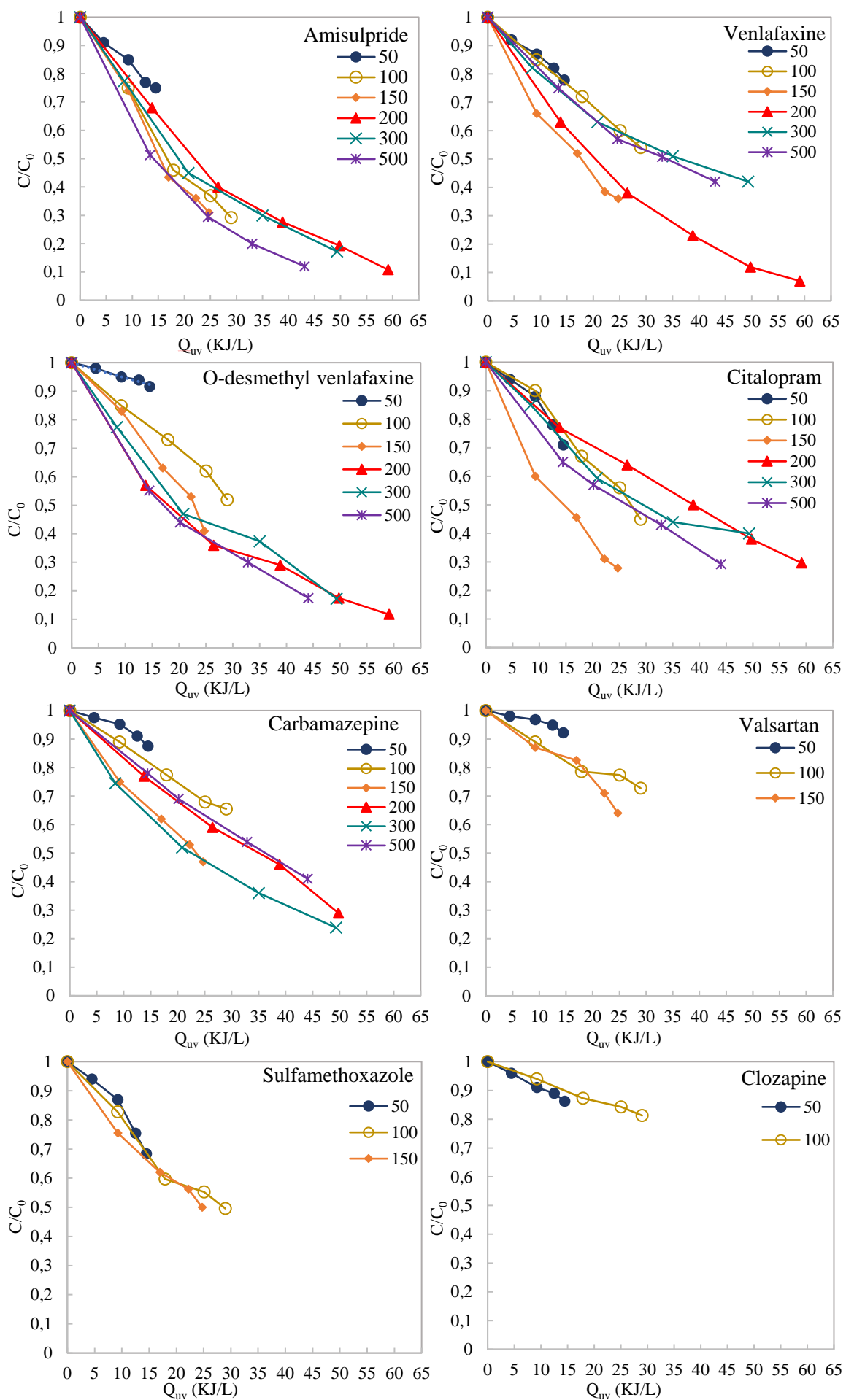
Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας (έπειτα από 240 λεπτά) τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκαν μεταξύ 8% για τον

μεταβολίτη O-desmethyl venlafaxine και τη valsartan, στο πείραμα με συγκέντρωση  $\text{TiO}_2$   $50 \text{ mgL}^{-1}$  και 91% για το amitriptyline, στο πείραμα με συγκέντρωση  $\text{TiO}_2$   $100 \text{ mgL}^{-1}$ .

Στα Σχήματα 7.19. και 7.20. παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις  $\text{TiO}_2$  και οι κινητικές απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν επιπλέον μόνο στο πείραμα με συγκέντρωση καταλύτη  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , αντίστοιχα, συναρτήσεως του  $Q_{uv}$ . Στα Σχήματα 7.21. και 7.22. παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κινητικές απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων συναρτήσεως του  $t_{30w}$ .

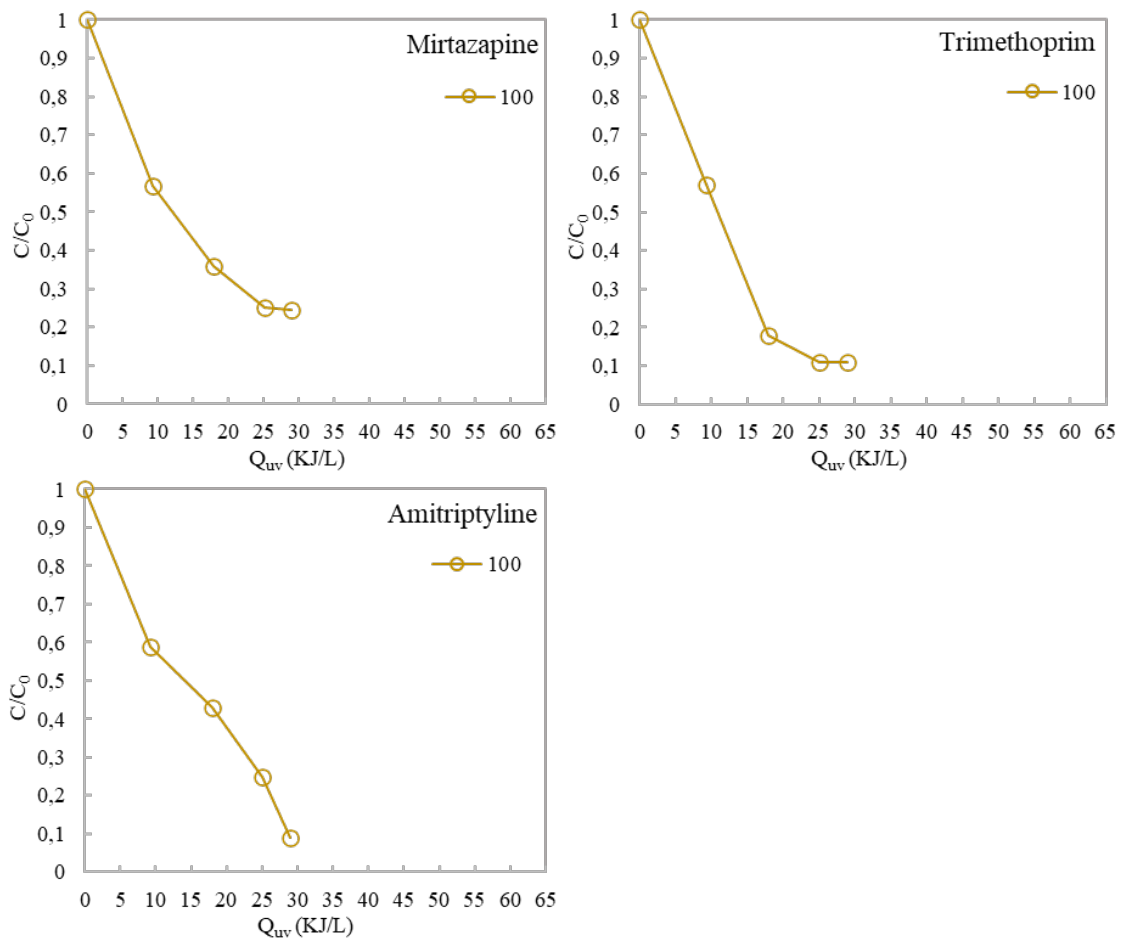
Στον Πίνακα 7.11. παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας  $k$  ( $\text{LkJ}^{-1}$ ), υπολογισμένες με βάση το μοντέλο ψεύδο-πρώτης τάξης, οι συντελεστές προσδιορισμού  $R^2$ , με τιμές  $>0.9$  σε όλες τις περιπτώσεις και η % απομάκρυνση ( $\%R$ )<sup>α</sup> των φαρμακευτικών ενώσεων για την αντίστοιχη  $Q_{uv}$  ( $\text{kJL}^{-1}$ ) (AE)<sup>β</sup>.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων amisulpride, O-desmethyl venlafaxine, venlafaxine, citalopram και carbamazepine έδειξαν ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης και το ποσοστό απομάκρυνσής τους αυξάνεται καθώς αυξάνεται η φόρτιση  $\text{TiO}_2$ , μέχρι τα  $200 \text{ mgL}^{-1}$ . Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη δεν επιτάχυνε σημαντικά την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και από τους Prieto-Rodriguez και συνεργάτες (Prieto-Rodriguez et al., 2012) [192], οι οποίοι μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση αναδύομενων ρύπων με διάφορες συγκεντρώσεις  $\text{TiO}_2$  σε πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρα. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός απομάκρυνσης των ρύπων αυξήθηκε καθώς η συγκέντρωση του καταλύτη αυξανόταν, μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο από το οποίο και μετά είτε παρέμεινε σταθερός, είτε μειώθηκε. Στο πείραμα με συγκέντρωση  $\text{TiO}_2$   $200 \text{ mgL}^{-1}$  τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων amisulpride, O-desmethyl venlafaxine, venlafaxine και citalopram ήταν πάνω από 82%, ενώ του carbamazepine ήταν 73%. Σύμφωνα με τις σταθερές απομάκρυνσης η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ακολούθησε την τάση: venlafaxine > amisulpride > O-desmethyl venlafaxine > carbamazepine > citalopram.



**Σχήμα 7.19.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  σε διάφορες συγκεντρώσεις, συναρτήσει της παραμέτρου  $Q_{uv}$ .

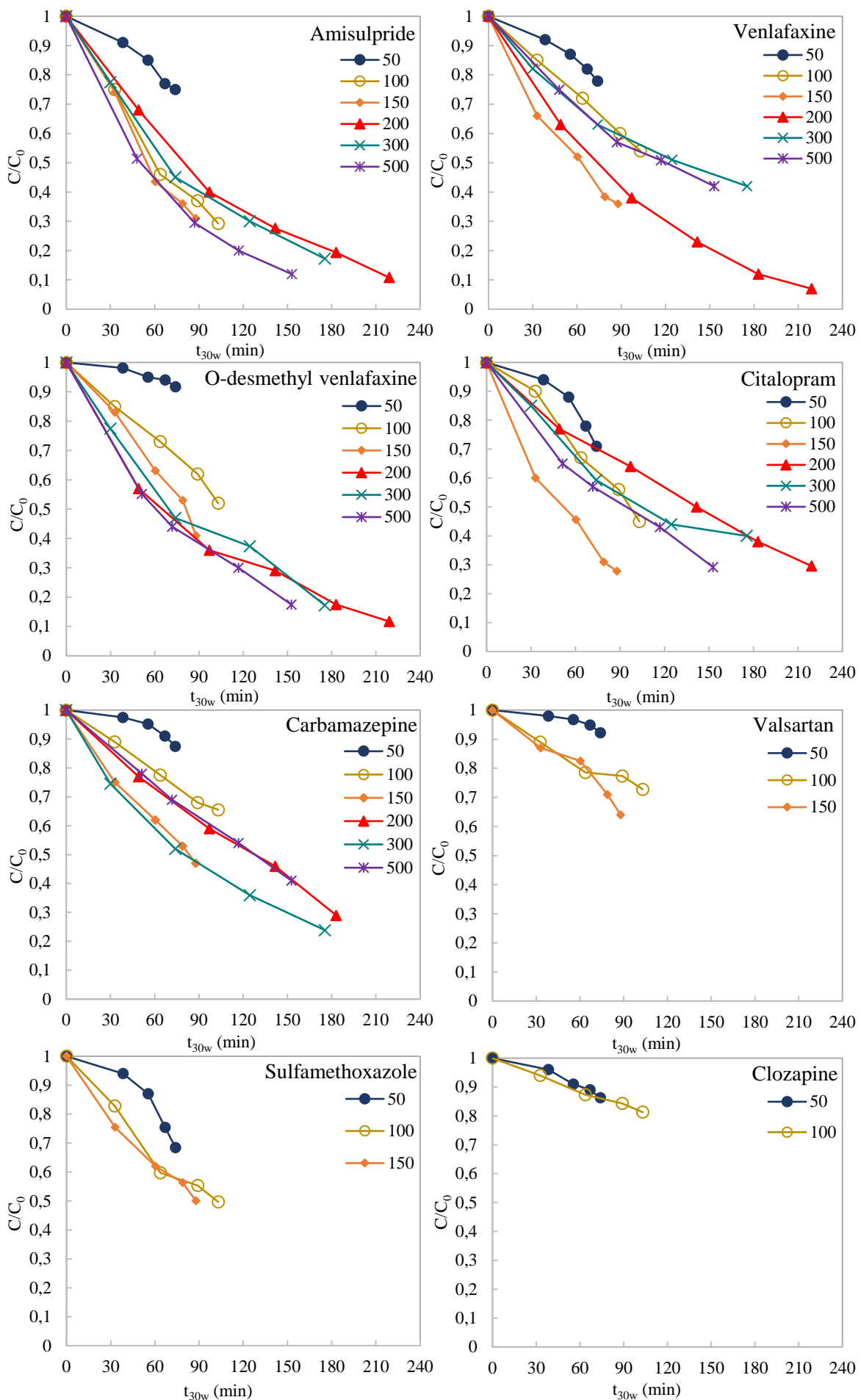




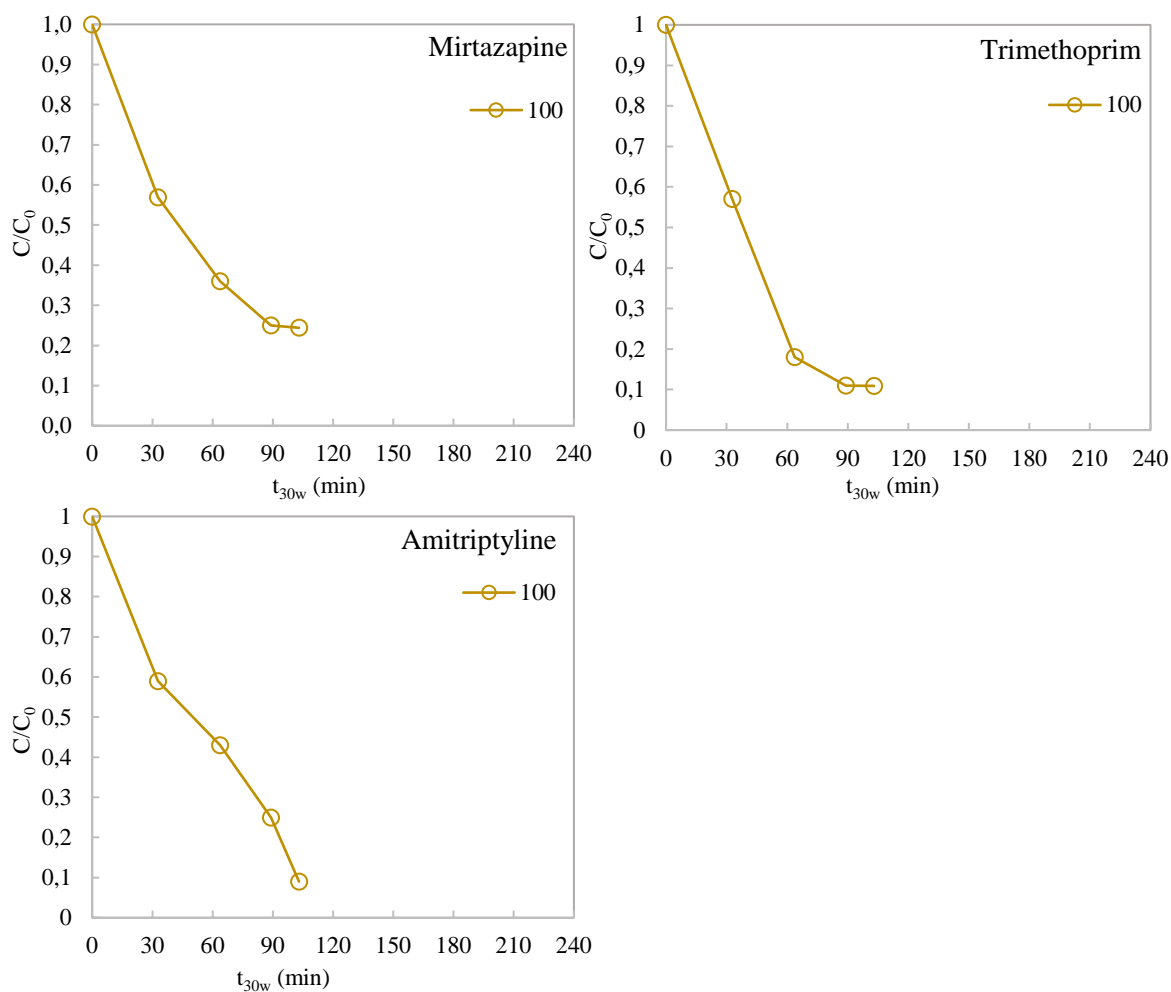
**Σχήμα 7.20.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων mirtazapine, trimethoprim και amitriptyline που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  ( $100 \text{ mgL}^{-1}$ ), συναρτήσει της παραμέτρου  $Q_{uv}$ .

Οι φαρμακευτικές ενώσεις sulfamethoxazole και valsartan ανιχνεύθηκαν στα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 50, 100 και  $150 \text{ mgL}^{-1}$ . Ο ρυθμός απομάκρυνσής τους αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 62% και 40%, αντίστοιχα, στο πείραμα με συγκέντρωση  $TiO_2$   $150 \text{ mgL}^{-1}$ . Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και για το clozapine. Σε δοκιμή [193] που πραγματοποιήθηκε για την απομάκρυνση του sulfamethoxazole από το πόσιμο νερό, επιτεύχθηκε ποσοστό απομάκρυνσης  $\sim 90\%$  με συγκέντρωση  $TiO_2$   $500 \text{ mgL}^{-1}$ .

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων mirtazapine, trimethoprim και amitriptyline που ανιχνεύθηκαν μόνο στο πείραμα με συγκέντρωση  $TiO_2$   $100 \text{ mgL}^{-1}$  ακολούθησε την τάση: trimethoprim ( $k = 0.083 \text{ LkJ}^{-1}$ ) > amitriptyline ( $k = 0.066 \text{ LkJ}^{-1}$ ) > mirtazapine ( $k = 0.053 \text{ LkJ}^{-1}$ ).



**Σχήμα 7.21.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  σε διάφορες συγκεντρώσεις, συναρτήσει της παραμέτρου  $t_{30w}$ .



**Σχήμα 7.22.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων mirtazapine, trimethoprim και amitriptyline που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  ( $100 \text{ mgL}^{-1}$ ), συναρτήσεως της παραμέτρου  $t_{30w}$ .

**Πίνακας 7.11.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά κινητικής πρώτης τάξης,  $k$  (LkJ<sup>-1</sup>), συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και η % απομάκρυνση (%R)<sup>α</sup> των φαρμακευτικών ενώσεων για την αντίστοιχη  $Q_{uv}$  (kJL<sup>-1</sup>) (AE)<sup>β</sup>.

Φαρμακευτικές ενώσεις	TiO <sub>2</sub> 50 mgL <sup>-1</sup>			TiO <sub>2</sub> 100 mgL <sup>-1</sup>			TiO <sub>2</sub> 150 mgL <sup>-1</sup>			TiO <sub>2</sub> 200 mgL <sup>-1</sup>			TiO <sub>2</sub> 300 mgL <sup>-1</sup>			TiO <sub>2</sub> 500 mgL <sup>-1</sup>		
	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>
Amisulpride	0.019	0.9526	42 (14.5)	0.042	0.9561	71 (29.0)	0.046	0.9800	84 (24.7)	0.036	0.9937	82 (59.1)	0.033	0.9728	82 (49.3)	0.049	0.9998	88 (43.1)
Venlafaxine	0.016	0.9889	22	0.02	0.9033	46 (29.0)	0.041	0.974	76 (24.7)	0.039	0.9088	88 (59.1)	0.019	0.929	56 (49.3)	0.021	0.9582	57 (43.1)
O-desmethyl venlafaxine	0.005	0.9772	8 (14.5)	0.02	0.9804	51 (29.0)	0.03	0.908	60 (24.7)	0.035	0.9886	90 (59.1)	0.033	0.9728	49 (49.3)	0.039	0.9673	90 (44.0)
Citalopram	0.02	0.9308	33 (14.5)	0.024	0.9045	59 (29.0)	0.051	0.991	85 (24.7)	0.018	0.9107	85 (59.1)	0.021	0.9103	72 (49.3)	0.026	0.9004	60 (44.0)
Carbamazepine	0.008	0.908	14 (14.5)	0.015	0.9726	34 (29.0)	0.034	0.9969	69 (24.7)	0.022	0.9012	73 (49.8)	0.029	0.9631	60 (49.3)	0.019	0.9013	76 (44.0)
Valsartan	0.005	0.9145	8 (14.5)	0.011	0.9622	27 (29.0)	0.016	0.9265	40 (24.7)									
Sulfamethoxazole	0.022	0.9064	32 (14.5)	0.025	0.9776	50 (29.0)	0.027	0.9923	62 (24.7)									
Clozapine	0.01	0.9142	14 (14.5)	0.007	0.9496	19 (29.0)												
Mirtazapine				0.053	0.9925	76 (29.0)												
Trimethoprim				0.083	0.9793	89 (29.0)												
Amitriptyline				0.066	0.9626	91 (29.0)												

### 7.5.3 Μελέτη βιοδιασπασιμότητας

Οι τιμές των παραμέτρων BOD<sub>5</sub>, COD και TOC προσδιορίστηκαν πριν και μετά της φωτοκαταλυτική επεξεργασία.

Η βιοδιασπασιμότητα του δευτερογενούς νοσοκομειακού αποβλήτου εκτιμήθηκε μέσω του λόγου BOD<sub>5</sub>/COD, του μέσου όρου κατάστασης οξείδωσης (Average Oxidation State, AOS) και της κατάστασης οξείδωσης του άνθρακα (Carbon Oxidation State, COS). Η αναλογία BOD<sub>5</sub>/COD αποτελεί σημαντική παράμετρο για τον προσδιορισμό της βιοδιασπασιμότητας των αποβλήτων, η οποία δεν επηρεάζεται από την κατάσταση οξείδωσης των οργανικών ενώσεων. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι αναλογίες άνω του 0.3-0.4 υποδεικνύουν υψηλή βιοδιασπασιμότητα των αποβλήτων [194].

Στον Πίνακα 7.12. παρουσιάζονται οι τιμές BOD<sub>5</sub> (mgL<sup>-1</sup>), COD (mgL<sup>-1</sup>), TOC (mgL<sup>-1</sup>), AOS, COS και BOD<sub>5</sub>/COD στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη.

Οι παράμετροι AOS και COS χρησιμοποιούνται, επίσης, για την εκτίμηση του βαθμού οξείδωσης και την απόδοση της οξειδωτικής επεξεργασίας, αντίστοιχα [194]. Η τιμή AOS, επιπλέον, υποδεικνύει διακυμάνσεις στη σύνθεση των αποβλήτων που μπορούν να οδηγήσουν σε αλλαγές στην τοξικότητα ή την βιοδιασπασιμότητά τους. Οι παράμετροι AOS και COS υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις (3) και (4).

$$AOS = 4 - 1.5 \left[ \frac{COD}{BOD_5} \right] \quad (3)$$

$$COS = 4 - 1.5 \left[ \frac{COD}{TOC} \right] \quad (4)$$

Μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία οι τιμές COD και TOC παρουσίασαν μικρή μείωση. Ο λόγος BOD<sub>5</sub>/COD, δηλαδή η βιοδιασπασιμότητα, αυξήθηκε στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας υποδεικνύοντας ότι ένα μέρος των μη βιοδιασπώμενων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών ενώσεων, μετασχηματίστηκαν σε πιο βιοδιασπώμενες ενώσεις. Σύμφωνα με την αύξηση της τιμής AOS (0.24-0.69) η φωτοκαταλυτική επεξεργασία οδήγησε σε περισσότερα οξειδωμένα προϊόντα.

**Πίνακας 7.12.** BOD<sub>5</sub> (mgL<sup>-1</sup>), COD (mgL<sup>-1</sup>), TOC (mgL<sup>-1</sup>), AOS, COS και BOD<sub>5</sub>/COD στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη.

Παράμετρος	100 mgL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>		200 mgL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>		300 mgL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>		500 mgL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub>	
	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό
BOD <sub>5</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	4.8	3.8	5.6	6.6	5.6	6.5	5.6	5.1
COD (mgL <sup>-1</sup> )	32	23	29	26	38	33	41	25
TOC (mgL <sup>-1</sup> )	24.6	22.7	14.6	14.2	18.7	13.2	9.6	6.6
AOS	2.05	2.48	1.02	1.26	0.95	0.25	-2.39	-1.7
COS	2.05	2.6	1.02	1.33	0.95	1.35	-2.39	0.1
BOD <sub>5</sub> /COD	0.15	0.17	0.19	0.25	0.15	0.2	0.14	0.2

#### 7.5.4 Προσδιορισμός τοξικότητας με την τεχνική Microtox

Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα διερευνήθηκε μελετώντας τη μεταβολή της οικοτοξικότητας των δειγμάτων. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, η παρακολούθηση της τοξικότητας είναι σημαντικός παράγοντας, καθώς οι αντιδράσεις οξείδωσης μπορούν να δημιουργήσουν ενδιάμεσες ενώσεις, οι οποίες μπορεί να είναι πιο τοξικές από την αρχική ένωση [193,195]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη χρήση του μικροοργανισμού *Vibrio Fischeri*, εκφράζονται ως εκατοστιαίο ποσοστό αναστολής της βιοφωταύγειάς του και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.13.

Η υψηλότερη αρχική τιμή τοξικότητας (65.8% αναστολή του μικροοργανισμού *Vibrio Fischeri*) των δευτερογενών αποβλήτων καταγράφηκε στο πείραμα με συγκέντρωση TiO<sub>2</sub> 100 mgL<sup>-1</sup>. Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία μείωσε την τοξικότητα στο τέλος της επεξεργασίας (300 λεπτά) φτάνοντας σε ποσοστό αναστολής 20.9%.

Στα επόμενα δύο πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 300 mgL<sup>-1</sup> και 500 mgL<sup>-1</sup>, τα ποσοστά αναστολής της βιοφωταύγειας ήταν ιδιαίτερα χαμηλά (9.5 και 15.4%, αντίστοιχα). Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη αποτοξικοποίηση των δειγμάτων μετά από 30 λεπτά επεξεργασίας. Στον ίδιο χρόνο, στα περισσότερα δείγματα παρατηρήθηκε το φαινόμενο της όρμησης. Στη δημοσίευση των Sousa και συνεργάτες (Sousa et al., 2012) [195], που αφορά σε αστικά λύματα,

αναφέρονται ποσοστά αναστολής του μικροοργανισμού *Vibrio Fischeri* χαμηλότερα από 15%. Μετά από 25 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας παρουσία  $\text{TiO}_2$  σε πιλοτικό αντιδραστήρα CPC, τα ποσοστά μειώνονται ή παρατηρείται το φαινόμενο της όρμησης.

Προκύπτει, επομένως, ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία μειώνει αποτελεσματικά την τοξικότητα των δευτερογενών νοσοκομειακών αποβλήτων, λαμβάνοντας στο τέλος της επεξεργασίας, μη τοξικά απόβλητα.

**Πίνακας 7.13.** Μεταβολή της τοξικότητας (% αναστολή βιοφωταύγειας του μικροοργανισμού *Vibrio Fischeri*) κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία παρουσία φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  σε διάφορες συγκεντρώσεις.

Χρόνος ακτινοβόλησης (λεπτά)	% Αναστολή βιοφωταύγειας		
	$100\text{mgL}^{-1} \text{TiO}_2$	$300\text{mgL}^{-1} \text{TiO}_2$	$500\text{mgL}^{-1} \text{TiO}_2$
0	65.8	9.5	15.4
30	21.3	Όρμηση	Όρμηση
60	21.4	2.21	Όρμηση
120	14.8	Όρμηση	Όρμηση
180	23.1	Όρμηση	Όρμηση
300	20.9	1.5	3.4

#### 7.5.5. Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη

Η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη εξετάστηκε με φωτοκαταλυτικά πειράματα με συγκέντρωση  $\text{TiO}_2$   $300 \text{mgL}^{-1}$  σε τρεις διαδοχικές ημέρες. Στο τέλος του κάθε καταλυτικού κύκλου ο καταλύτης αφέθηκε να καθιζάνει στη δεξαμενή καθίζησης και δεν πλύθηκε μεταξύ των πειραμάτων.

Οι σταθερές ταχύτητας  $k$  ( $\text{LkJ}^{-1}$ ), υπολογισμένες με βάση το μοντέλο ψεύδο-πρώτης τάξης, οι συντελεστές προσδιορισμού  $R^2$ , με τιμές  $> 0.9$  σε όλες τις περιπτώσεις, η % απομάκρυνση (%R) των φαρμακευτικών ενώσεων, καθώς και η % απομάκρυνση (%R) των ολικών φαινολικών ενώσεων και της απορρόφησης στα 254

nm υπολογίσθηκαν πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε κάθε κύκλο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.14.

**Πίνακας 7.14.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά κινητικής πρώτης τάξης,  $k$  ( $\text{LkJ}^{-1}$ ), συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2$ ), % απομάκρυνση (%R)<sup>a</sup> των φαρμακευτικών ενώσεων, % απομάκρυνση (%R) των ολικών φαινολικών ενώσεων και της απορρόφησης στα 254 nm πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε κάθε κύκλο.

	1 <sup>ος</sup> κύκλος			2 <sup>ος</sup> κύκλος			3 <sup>ος</sup> κύκλος		
	k ( $\text{LkJ}^{-1}$ )	$R^2$	%R (%Δk)	k ( $\text{LkJ}^{-1}$ )	$R^2$	%R (%Δk)	k ( $\text{LkJ}^{-1}$ )	$R^2$	%R (%Δk)
Amisulpride	0.11	0.9181	95 (-)	0.022	0.9524	57 (80.0)	0.015	0.9012	49 (86.4)
Venlafaxine	0.034	0.9652	62 (-)	0.01	0.9203	31 (70.6)	0.004	0.9029	31 (70.6)
O-desmethyl venlafaxine	0.038	0.967	70 (-)	0.03	0.9913	69 (21.0)	0.026	0.9426	63 (31.6)
Carbamazepine	0.25	0.9122	47 (-)	0.016	0.9377	45 (36.0)	0.014	0.9210	43 (44.0)
Abs <sub>254</sub> (%R)		1.67			1.77			3.33	
Φαινολικές ενώσεις (%R)		12.1			12.7			2.61	

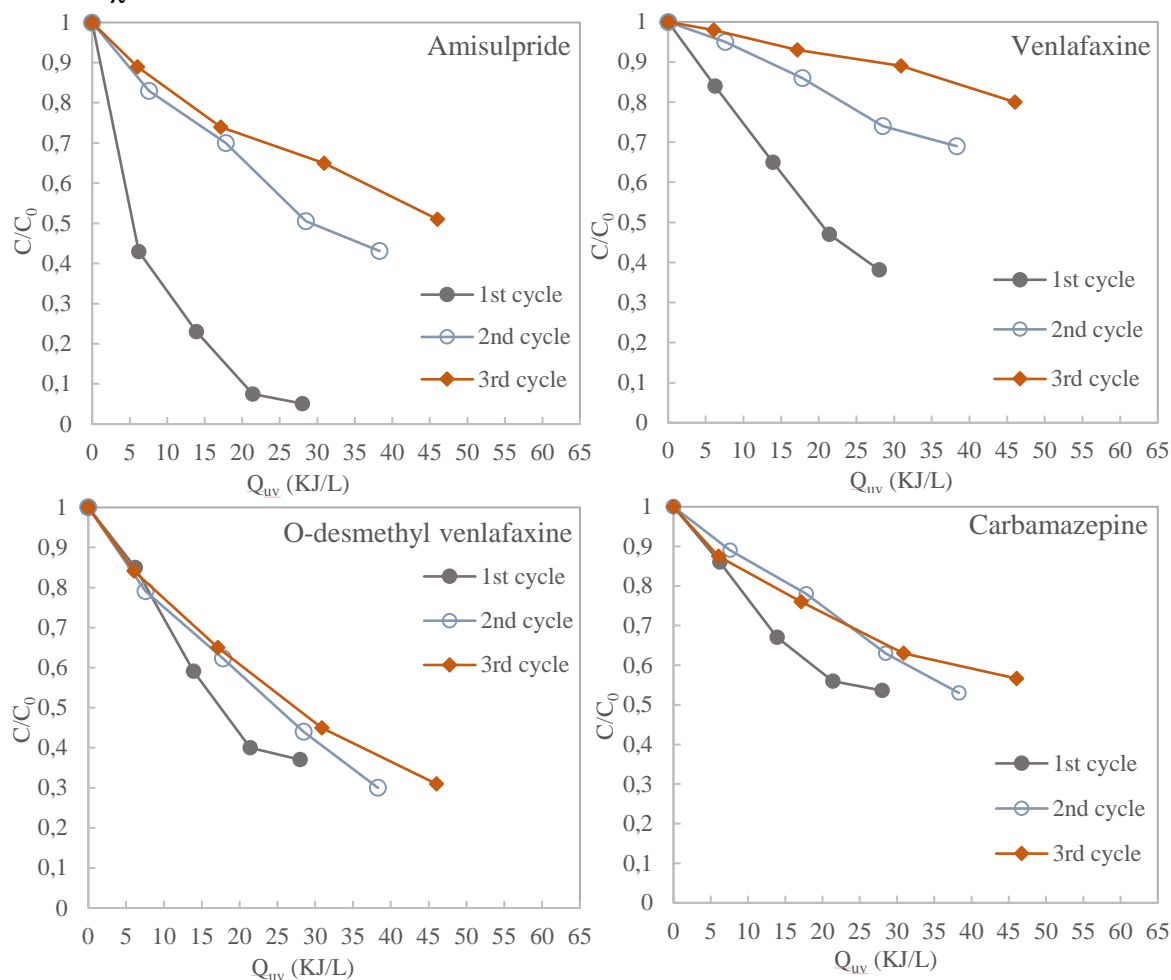
Στα Σχήματα 7.23. και 7.24. παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη ( $C_{\text{TiO}_2} = 300 \text{ mgL}^{-1}$ ) συναρτήσεως του  $Q_{\text{UV}}$  και του  $t_{30\text{w}}$ , αντίστοιχα.

Στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη εντοπίστηκαν οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, carbamazepine και ο μεταβολίτης O-desmethyl venlafaxine. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία απομάκρυνε αποτελεσματικά τις φαρμακευτικές ενώσεις.

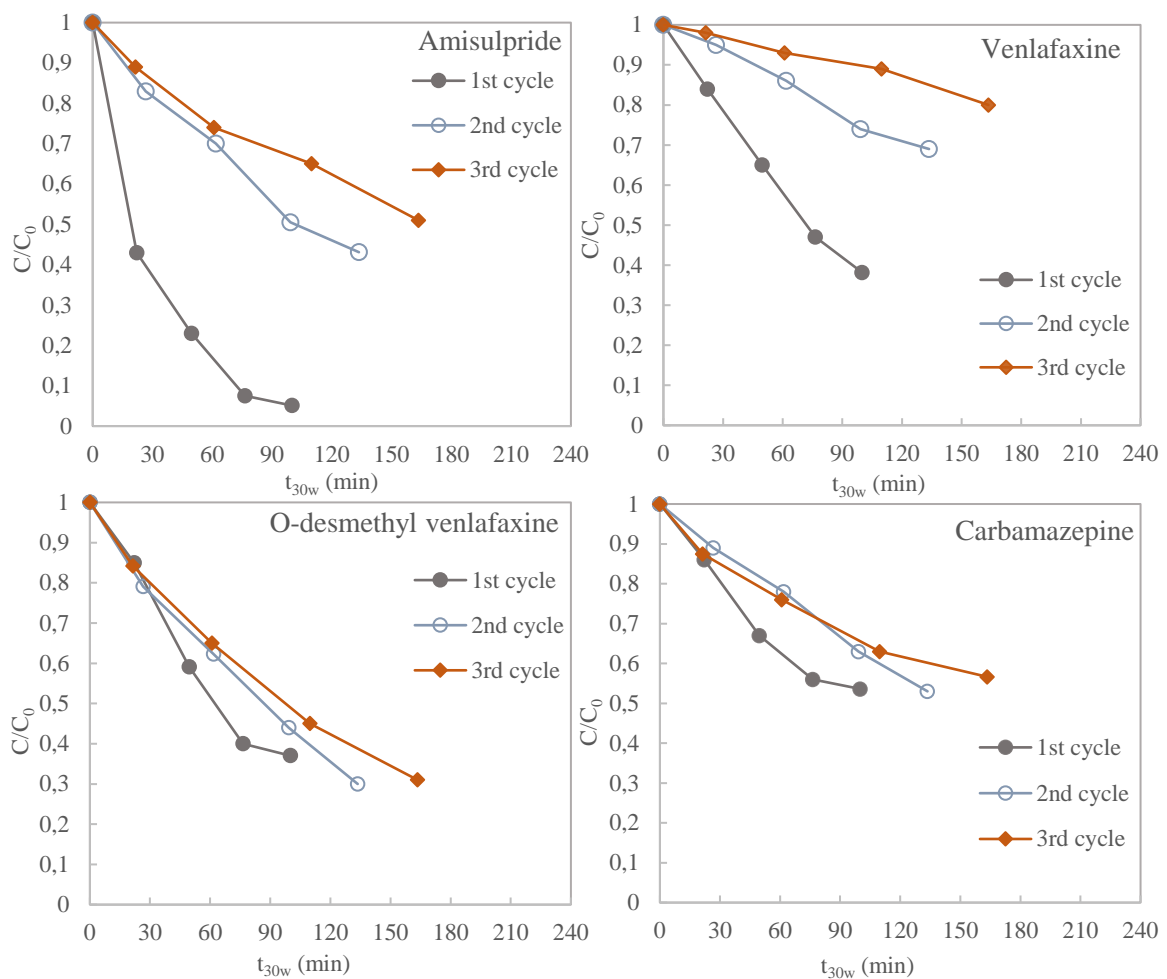
Στον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκε μεταξύ 47% έως 69% για τον μεταβολίτη O-desmethyl venlafaxine και την amisulpride, αντίστοιχα. Οι σταθερές απομάκρυνσης ακολούθησαν την τάση: amisulpride > O-desmethyl venlafaxine > venlafaxine > carbamazepine. Στον δεύτερο κύκλο η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ήταν σημαντικά



πιο αργή και κυμάνθηκε από 31% για την venlafaxine έως 57% για την amisulpride. Τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώθηκαν κατά 2% για την carbamazepine έως και 38% για την amisulpride. Τέλος, στο τέλος του τρίτου κύκλου παρουσιάστηκε περαιτέρω μείωση στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης διαμορφώθηκαν από 31% έως 49% για την venlafaxine και την amisulpride, αντίστοιχα.



**Σχήμα 7.23.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη  $TiO_2$  ( $300\text{ mgL}^{-1}$ ), συναρτήσει της παραμέτρου  $Q_{uv}$ .



**Σχήμα 7.24.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη TiO<sub>2</sub> (300 mgL<sup>-1</sup>), συναρτήσει της παραμέτρου t<sub>30w</sub>.

Η απομάκρυνση των ολικών φαινολικών ενώσεων στο τέλος του πρώτου κύκλου ήταν 12.1%, ενώ στο τέλος του δεύτερου και του τρίτου κύκλου ήταν 12.7% και 2.61%, αντίστοιχα. Η απορρόφηση στα 254 nm μειώθηκε στον πρώτο κύκλο κατά 1.67%, ενώ στον δεύτερο και τρίτο κύκλο η μείωση ήταν 1.77% και 3.33%, αντίστοιχα.

Το ποσοστό απομάκρυνσης BOD<sub>5</sub> και COD μειώθηκε στο τέλος του τρίτου φωτοκαταλυτικού κύκλου κατά 34.2% και 26.3%, αντίστοιχα. ενώ μικρότερη μείωση (5.8%) παρατηρήθηκε για το TOC. Η μείωση μεταξύ της αρχικής τιμής και της τιμής μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία των παραμέτρων AOS και COS ήταν 0.76 και 0.9 μονάδες αντίστοιχα. Η τιμή του δείκτη βιοδιασπασιμότητας (BOD<sub>5</sub>/COD) μειώθηκε ελάχιστα κατά 0.1 μονάδες.

## 7.6. Φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων στην πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης με CN ως φωτοκαταλύτη

### 7.6.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Στον Πίνακα 7.15. παρουσιάζονται οι τιμές των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των δευτερογενών νοσοκομειακών αποβλήτων [ελάχιστες (Min), μέγιστες (Max), τυπική απόκλιση (Standard Deviation, S.D.) και διάμεσες τιμές (Median)]. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν το χαρακτηριστικό εύρος τιμών των δευτερογενών νοσοκομειακών αποβλήτων [39,191].

**Πίνακας 7.15.** Ελάχιστες (Min), μέγιστες (Max), διάμεσες (Median) τιμές και τυπική απόκλιση (S.D.) των φυσικοχημικών παραμέτρων που μετρήθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα.

Παράμετρος	Min	Max	S.D.	Median
pH	5.5	7.3	0.58	6.65
Θερμοκρασία (°C)	12.2	25.7	3.8	21.8
Αγωγιμότητα (μS/cm)	1060	1959	300.9	1305
Ολικά Διαλυμένα Στερεά (mg/L)	308	1951	646.62	390
Θολερότητα (NTU)	4.1	16.5	3.5	10.4
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	4.2	48.5	18.37	12.7
COD (mg/L)	5	186	67.4	36.5
Abs <sub>254</sub>	0.16	0.31	0.03	0.25
Ολικές φαινολικές ενώσεις (mg/L)	0.09	6.9	2.73	1.45
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1.89	50.9	19.2	26.4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)	2.96	50.6	12.64	10.04
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	93.5	569.03	43.04	186.35
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	1.57	45.7	8.1	12.7

### 7.6.2. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων

Δέκα φαρμακευτικές ενώσεις που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες ταυτοποιήθηκαν σε ανιχνεύσιμα επίπεδα αρχικής συγκέντρωσης στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα, με την τεχνική της ανάλυσης υγρής χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων υπό ηλιακή ακτινοβολία μελετήθηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη CN (100, 200 και 300 mgL<sup>-1</sup>).

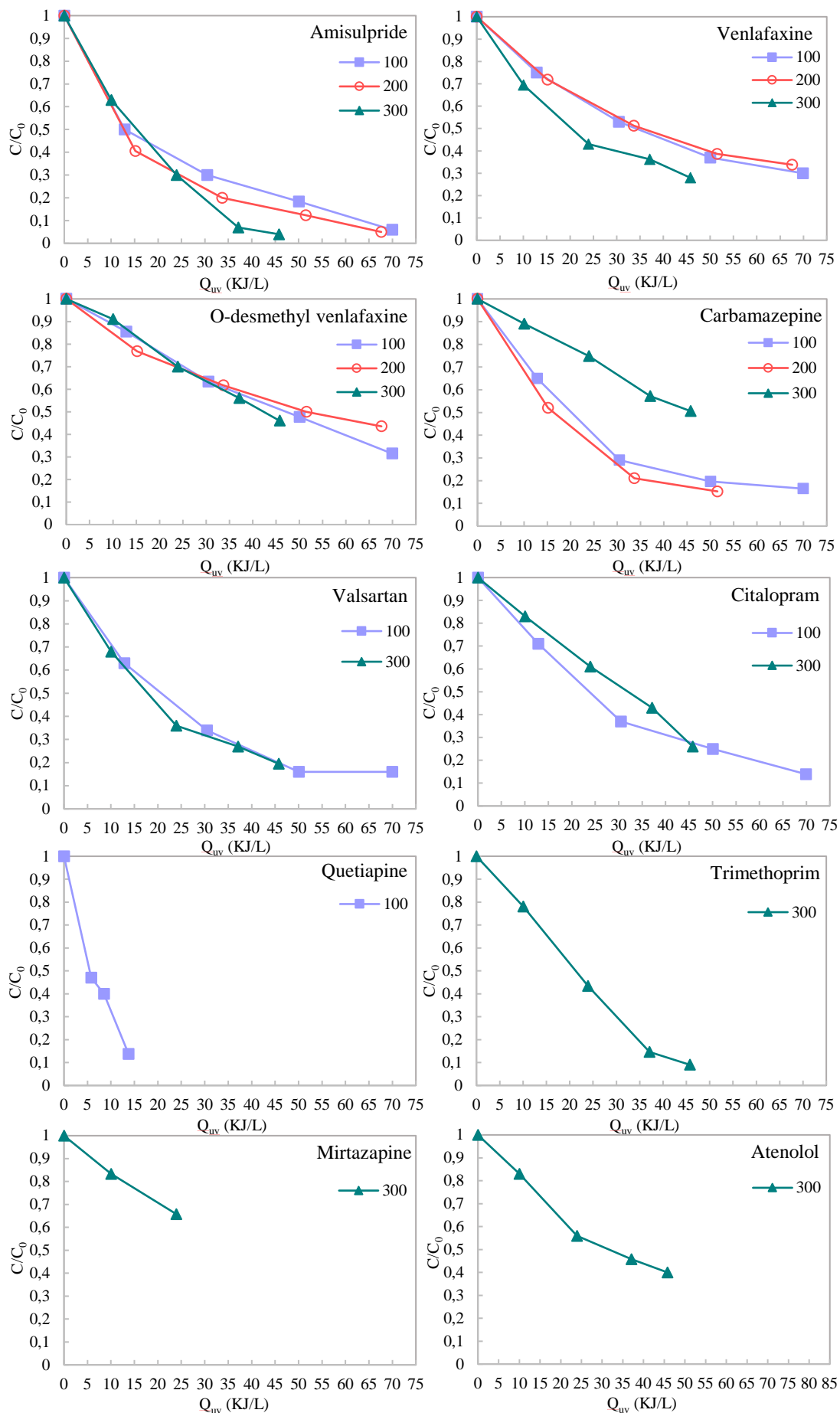
Οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, O-desmethyl venlafaxine και carbamazepine ανιχνεύθηκαν σε όλα τα πειράματα. Η valsartan και η citalopram ανιχνεύθηκαν στα πειράματα με συγκέντρωση καταλύτη 100 και 300 mgL<sup>-1</sup>. Η quetiapine βρέθηκε στο πείραμα με συγκέντρωση CN 100 mgL<sup>-1</sup>. Ενώ, οι φαρμακευτικές ενώσεις trimethoprim, mirtazapine και atenolol μόνο στο πείραμα με 300 mgL<sup>-1</sup> CN.

Στα Σχήματα 7.25. και 7.26. παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις CN συναρτήσει του  $Q_{uv}$  και του  $t_{30w}$ , αντίστοιχα.

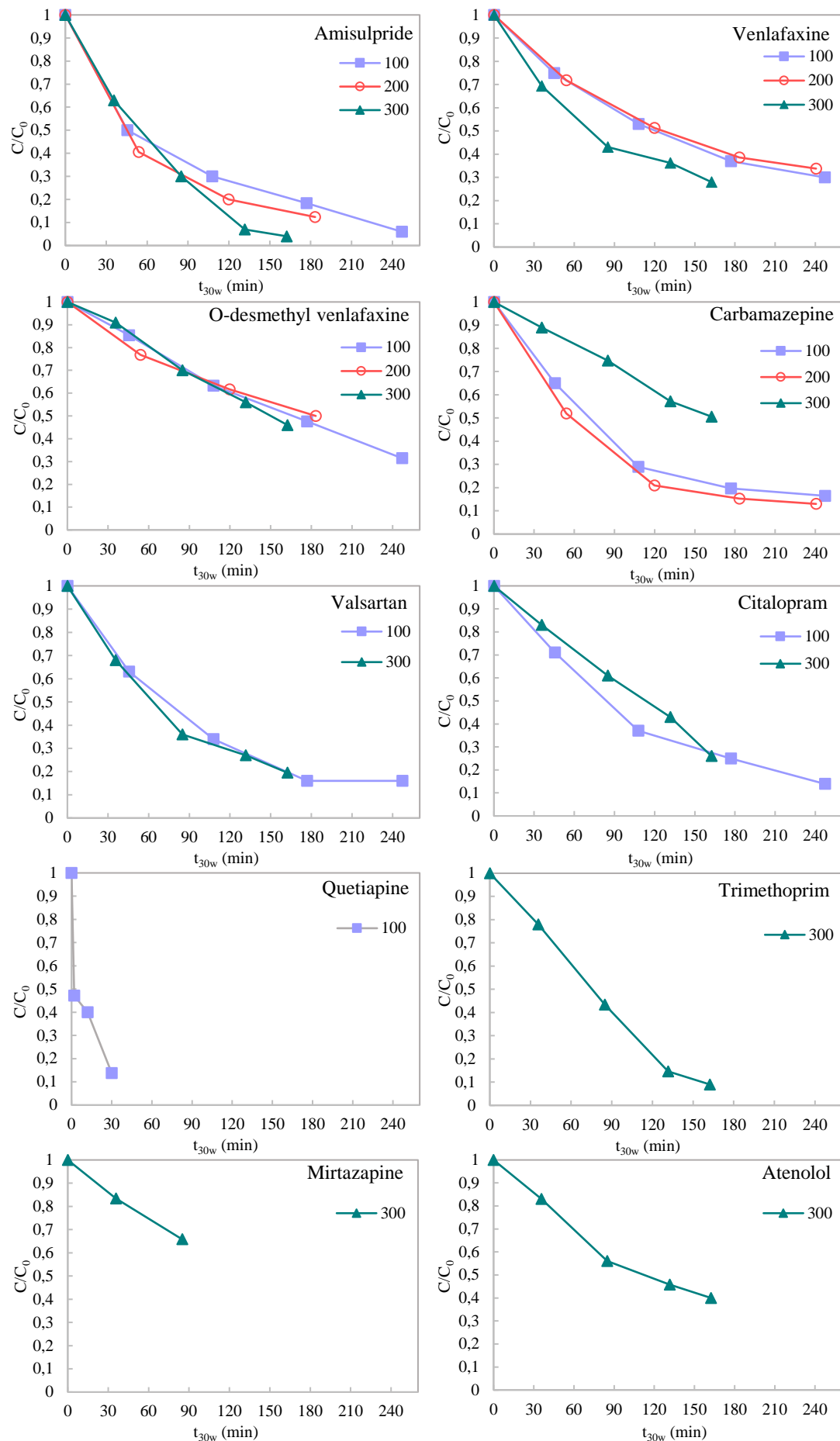
Στον Πίνακα 7.16. παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας  $k$  (LkJ<sup>-1</sup>), υπολογισμένες με βάση το μοντέλο ψεύδο-πρώτης τάξης, ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$ , με τιμές > 0.9 σε όλες τις περιπτώσεις και η % απομάκρυνση (%R)<sup>α</sup> των φαρμακευτικών ενώσεων για την αντίστοιχη  $Q_{uv}$  (kJL<sup>-1</sup>) (AE)<sup>β</sup>.

Οι περισσότερες από τις φαρμακευτικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή απόβλητα απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά με τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία παρουσία καταλύτη CN.

Μετά από 240 λεπτά ακτινοβολήσης, στο τέλος της επεξεργασίας, στα πειράματα με φόρτιση 300 mgL<sup>-1</sup> CN, τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 34% για τη mirtazapine έως 96% για την amisulpride. Σύμφωνα με τις σταθερές απομάκρυνσης η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ακολούθησε την τάση: amisulpride > trimethoprim > valsartan > venlafaxine > citalopram > atenolol > mirtazapine > O-desmethyl-venlafaxine > carbamazepine.



**Σχήμα 7.25.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη CN σε διάφορες συγκεντρώσεις, συναρτήσει της παραμέτρου  $Q_{uv}$ .



**Σχήμα 7.26.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη CN σε διάφορες συγκεντρώσεις, συναρτήσει της παραμέτρου  $t_{30w}$ .

**Πίνακας 7.16.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά κινητικής πρώτης τάξης,  $k$  ( $LkJ^{-1}$ ), συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και η % απομάκρυνση ( $\%R^{\alpha}$ ) των φαρμακευτικών ενώσεων για την αντίστοιχη  $Q_{uv}$  ( $kJL^{-1}$ ) ( $AE$ ) $^{\beta}$ .

Φαρμακευτικές ενώσεις	CN 100 mgL <sup>-1</sup>			CN 200 mgL <sup>-1</sup>			CN 300 mgL <sup>-1</sup>			CN 200 mgL <sup>-1</sup> (2 <sup>nd</sup> cycle)		
	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>	k (LkJ <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	%R <sup>α</sup> (AE) <sup>β</sup>
Amisulpride	0.039	0.9777	94 (69.93)	0.044	0.965	95 (67.61)	0.067	0.9746	96 (45.78)	0.018	0.9889	68 (62.72)
Venlafaxine	0.018	0.9833	68 (69.93)	0.019	0.9958	66 (67.61)	0.029	0.9818	72 (45.78)	0.008	0.9743	35 (62.72)
O-desmethyl venlafaxine	0.016	0.9947	69 (69.93)	0.013	0.9861	56 (67.61)	0.016	0.9867	54 (45.78)	0.009	0.9648	39 (62.72)
Carbamazepine	0.03	0.9747	83 (69.93)	0.04	0.9927	87 (67.61)	0.014	0.9889	49 (45.78)	0.034	0.9851	84 (62.72)
Valsartan	0.03	0.9857	84 (69.93)				0.037	0.9721	84 (45.78)			
Citalopram	0.029	0.9345	86 (69.93)				0.026	0.9742	74 (45.78)			
Quetiapine	0.133	0.9858	86 (13.76)									
Trimethoprim							0.049	0.9517	91 (45.78)			
Mirtazapine							0.018	0.9997	34 (23.98)			
Atenolol							0.021	0.9716	59 (45.78)			

Σύμφωνα με τα ποσοστά και τις σταθερές απομάκρυνσης οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, O-desmethyl-venlafaxine, venlafaxine και valsartan απομακρύνθηκαν με πιο γρήγορο ρυθμό με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Αντιθέτως, για τις φαρμακευτικές ενώσεις carbamazepine και citalopram, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μείωσε την αποτελεσματικότητά του. Η citalopram απομακρύνθηκε σε ποσοστό 86% με  $100 \text{ mgL}^{-1}$  CN. Η carbamazepine εμφάνισε ταχύτερη απομάκρυνση στο πείραμα με  $200 \text{ mgL}^{-1}$  CN, με ποσοστό 87% στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

Ποσοστό απομάκρυνσης 86% επιτεύχθηκε για την quetiapine στο πείραμα με  $100 \text{ mgL}^{-1}$  CN. Ενώ, για τις φαρμακευτικές ενώσεις trimethoprim, mirtazapine, atenolol ήταν 91%, 34% και 59%, αντίστοιχα, στο πείραμα με  $300 \text{ mgL}^{-1}$  CN.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα, έχει μελετηθεί και από τους Dou και συνεργάτες (Dou et al., 2020) [186]. Τα αποτελέσματα, έρχονται σε συμφωνία με τη δική μας μελέτη, καθώς τα δύο αντιβιοτικά που ανίχνευσαν (amoxicillin και cefotaxime) απομακρύνθηκαν σε ποσοστά 60% και 90%, αντίστοιχα, μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.

### 7.6.3. Μελέτη βιοδιασπασιμότητας

Οι τιμές των παραμέτρων  $BOD_5$  και COD προσδιορίστηκαν πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Η βιοδιασπασιμότητα του δευτερογενούς νοσοκομειακού αποβλήτου εκτιμήθηκε μέσω του λόγου  $BOD_5/COD$ . Οι τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις CN, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.17.

Οι τιμές  $BOD_5$  και COD παρουσίασαν μικρή μείωση στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Η βιοδιασπασιμότητα ( $BOD_5/COD$ ) αυξήθηκε λίγο στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διεργασίας υποδεικνύοντας ότι ένα μέρος των μη βιοδιασπώμενων ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των φαρμακευτικών ενώσεων, μετασχηματίστηκαν σε πιο βιοδιασπώμενες ενώσεις.



**Πίνακας 7.17.** BOD<sub>5</sub> (mgL<sup>-1</sup>), COD (mgL<sup>-1</sup>) και BOD<sub>5</sub>/COD στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη.

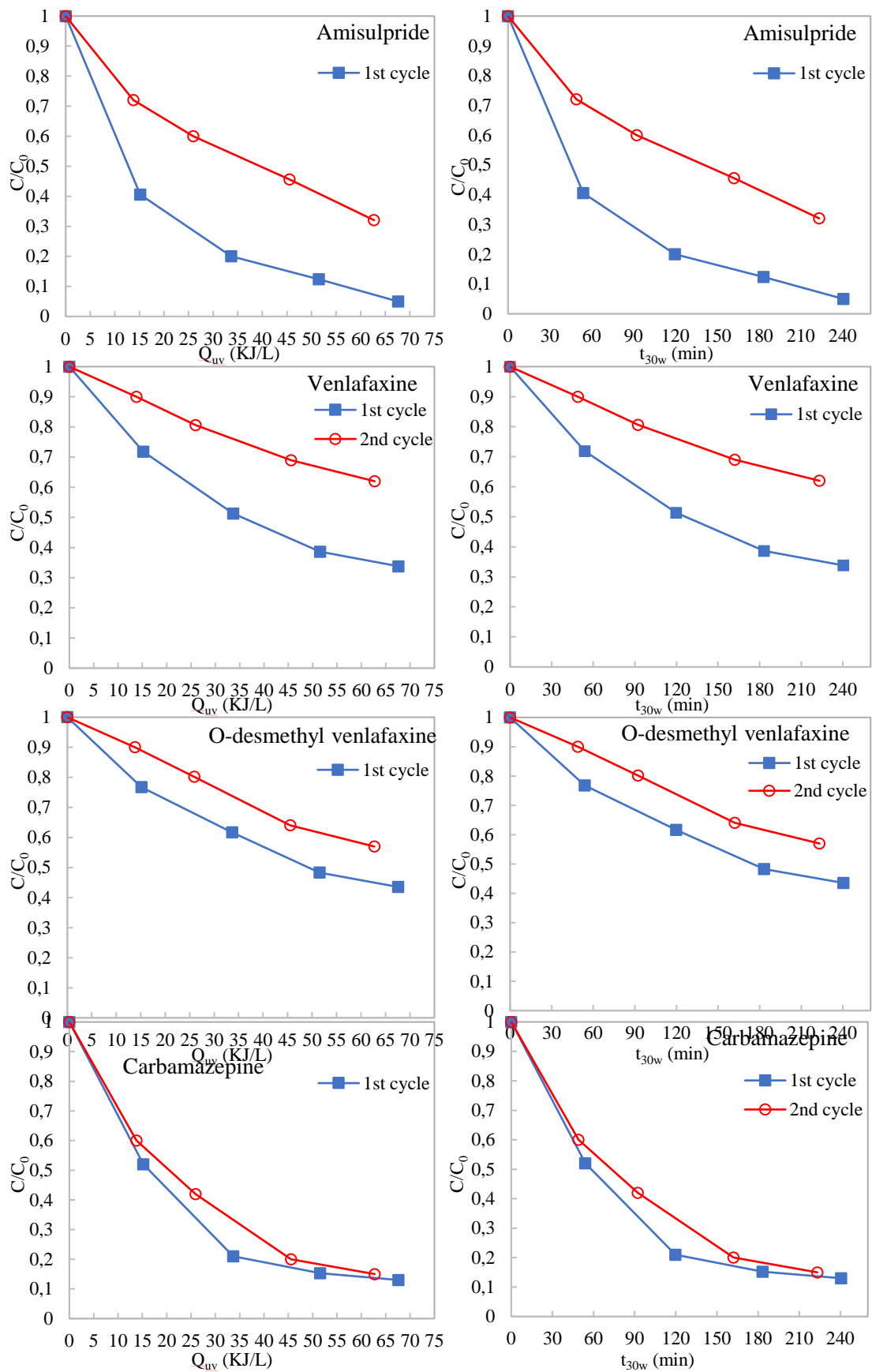
Παράμετρος	100 mgL <sup>-1</sup> CN		200 mgL <sup>-1</sup> CN (1 <sup>ος</sup> κύκλος)		200 mgL <sup>-1</sup> CN (2 <sup>ος</sup> κύκλος)		300 mgL <sup>-1</sup> CN	
	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό
BOD <sub>5</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	12.7	9.0	7.0	4.5	6.2	3.0	13.3	8.5
COD (mgL <sup>-1</sup> )	52.0	23.0	12.0	6.5	34.0	6.3	47.0	21.0
BOD <sub>5</sub> /COD	0.24	0.39	0.58	0.69	0.18	0.48	0.28	0.40

#### 7.6.4. Επαναχρησιμοποίηση καταλύτη

Η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη εξετάστηκε με φωτοκαταλυτικά πειράματα με συγκέντρωση 200 mgL<sup>-1</sup> CN, δύο διαδοχικές ημέρες. Στο τέλος του καταλυτικού κύκλου ο καταλύτης αφέθηκε να καθιζάνει στη δεξαμενή καθίζησης και δεν πλύθηκε μεταξύ των πειραμάτων. Στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη εντοπίστηκαν οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, carbamazepine και ο μεταβολίτης O-desmethyl venlafaxine. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία απομάκρυνε αποτελεσματικά τις φαρμακευτικές ενώσεις.

Στο Σχήμα 7.27 παρουσιάζονται οι κινητικές απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη ( $C_{CN} = 200 \text{ mgL}^{-1}$ ) συναρτήσεως των παραμέτρων  $Q_{uv}$  και του  $t_{30w}$ .

Στον Πίνακα 7.18. παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας  $k$  (LkJ<sup>-1</sup>), υπολογισμένες με βάση το μοντέλο ψεύδο-πρώτης τάξης, ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$ , με τιμές  $> 0.9$  σε όλες τις περιπτώσεις, η % απομάκρυνση (%R)<sup>a</sup> των φαρμακευτικών ενώσεων για την αντίστοιχη  $Q_{uv}$  (kJL<sup>-1</sup>) (AE).



**Σχήμα 7.27.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του φωτοκαταλύτη CN ( $200 \text{ mgL}^{-1}$ ), συναρτήσεως των παραμέτρων  $Q_{uv}$  και  $t_{30w}$ .

**Πίνακας 7.18.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά κινητικής πρώτης τάξης,  $k$  ( $LkJ^{-1}$ ), συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και % απομάκρυνση ( $\%R$ )<sup>α</sup> των φαρμακευτικών ενώσεων για την αντίστοιχη  $Q_{uv}$  ( $kJL^{-1}$ ) ( $AE$ )<sup>β</sup> πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε κάθε κύκλο.

Φαρμακευτικές ενώσεις	1 <sup>ος</sup> κύκλος			2 <sup>ος</sup> κύκλος		
	$k$ ( $LkJ^{-1}$ )	$R^2$	$\%R^a$ ( $AE$ ) <sup>β</sup>	$k$ ( $LkJ^{-1}$ )	$R^2$	$\%R^a$ ( $AE$ ) <sup>β</sup>
Amisulpride	0.044	0.965	95 (67.61)	0.018	0.9889	68 (62.72)
Venlafaxine	0.019	0.9958	66 (67.61)	0.008	0.9743	35 (62.72)
O-desmethyl venlafaxine	0.013	0.9861	56 (67.61)	0.009	0.9648	39 (62.72)
Carbamazepine	0.04	0.9927	87 (67.61)	0.034	0.9851	84 (62.72)

Οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων υπολογίστηκαν πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε κάθε κύκλο. Στον πρώτο φωτοκαταλυτικό κύκλο η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκε μεταξύ 56% έως 95% για τον μεταβολίτη O-desmethyl venlafaxine και την amisulpride, αντίστοιχα. Οι σταθερές απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 0.013 για τον μεταβολίτη O-desmethyl venlafaxine έως 0.044 για την amisulpride. Στο δεύτερο κύκλο η απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ήταν σημαντικά πιο αργή και κυμάνθηκε από 35% για την venlafaxine έως 84% για την carbamazepine. Ενώ, τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων O-desmethyl venlafaxine και amisulpride ήταν 39% και 68%, αντίστοιχα. Οι σταθερές απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 0.008 για τη venlafaxine έως 0.034 για την carbamazepine.

Η απομάκρυνση των ολικών φαινολικών ενώσεων στο τέλος του πρώτου κύκλου ήταν 6.8%, ενώ στο τέλος του δεύτερου κύκλου ήταν 10.3%. Η απορρόφηση στα 254 nm μειώθηκε στον πρώτο κύκλο κατά 19.3% και στο δεύτερο κύκλο κατά 7.14%. Η τιμή του δείκτη βιοδιασπασιμότητας ( $BOD_5/COD$ ) μειώθηκε κατά 0.26 μονάδες.

## **7.7. Φωτοκαταλυτικά πειράματα αποδόμησης φαρμακευτικών ενώσεων στην εργαστηριακής κλίμακας πιλοτική μονάδα φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης και σε ηλιακό προσομοιωτή Suntest με χρήση CN και 1MSCN ως φωτοκαταλύτες.**

### **7.7.1. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων**

Με την τεχνική της ανάλυσης υγρής χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας ανιχνεύθηκαν δώδεκα φαρμακευτικές ενώσεις διαφορετικών κατηγοριών σε όλα τα πειράματα.

Οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, O-desmethyl venlafaxine, clozapine, citalopram, quetiapine, carbamazepine, bupropion, fluoxetine και amitriptyline ανήκουν στην κατηγορία των ψυχιατρικών φαρμάκων. Οι φαρμακευτικές ενώσεις trimethoprim και sulfamethoxazole ανήκουν στην κατηγορία των αντιβιοτικών. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων μελετήθηκε με συγκέντρωση καταλύτη  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , σε όλα τα πειράματα. Στα Σχήματα 7.28α, 7.28β. και 7.29 απεικονίζονται οι κινητικές απομάκρυνσης των ψυχιατρικών και των αντιβιοτικών φαρμάκων, αντίστοιχα, παρουσία των φωτοκαταλυτικών υλικών CN και 1MSCN στην LPP και στον ηλιακό προσομοιωτή Suntest, συναρτήσεως του χρόνου ακτινοβολήσεως. Στον Πίνακα 7.19. παρουσιάζονται οι σταθερές ταχύτητας  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), υπολογισμένες με βάση το μοντέλο ψεύδο-πρώτης τάξης, ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$ , με τιμές  $> 0.9$  σε όλες τις περιπτώσεις και η % απομάκρυνση (%R) των φαρμακευτικών ενώσεων για τον αντίστοιχο χρόνο ακτινοβολήσεως (min).

Σε όλες τις περιπτώσεις η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των μελετώμενων φαρμακευτικών ενώσεων ήταν ταχύτερη παρουσία του φωτοκαταλύτη 1MSCN. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων στα φωτοκαταλυτικά πειράματα στην LPP παρουσία του φωτοκαταλύτη 1MSCN κυμάνθηκαν από 81% έως 100%. Πιο συγκεκριμένα, μετά από 360 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, O-desmethyl venlafaxine απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 100%, και οι quetiapine, fluoxetine, carbamazepine και amitriptyline σε ποσοστό 99%. Ενώ για τις φαρμακευτικές ενώσεις clozapine, citalopram, sulfamethoxazole, bupropion και trimethoprim τα ποσοστά απομάκρυνσης

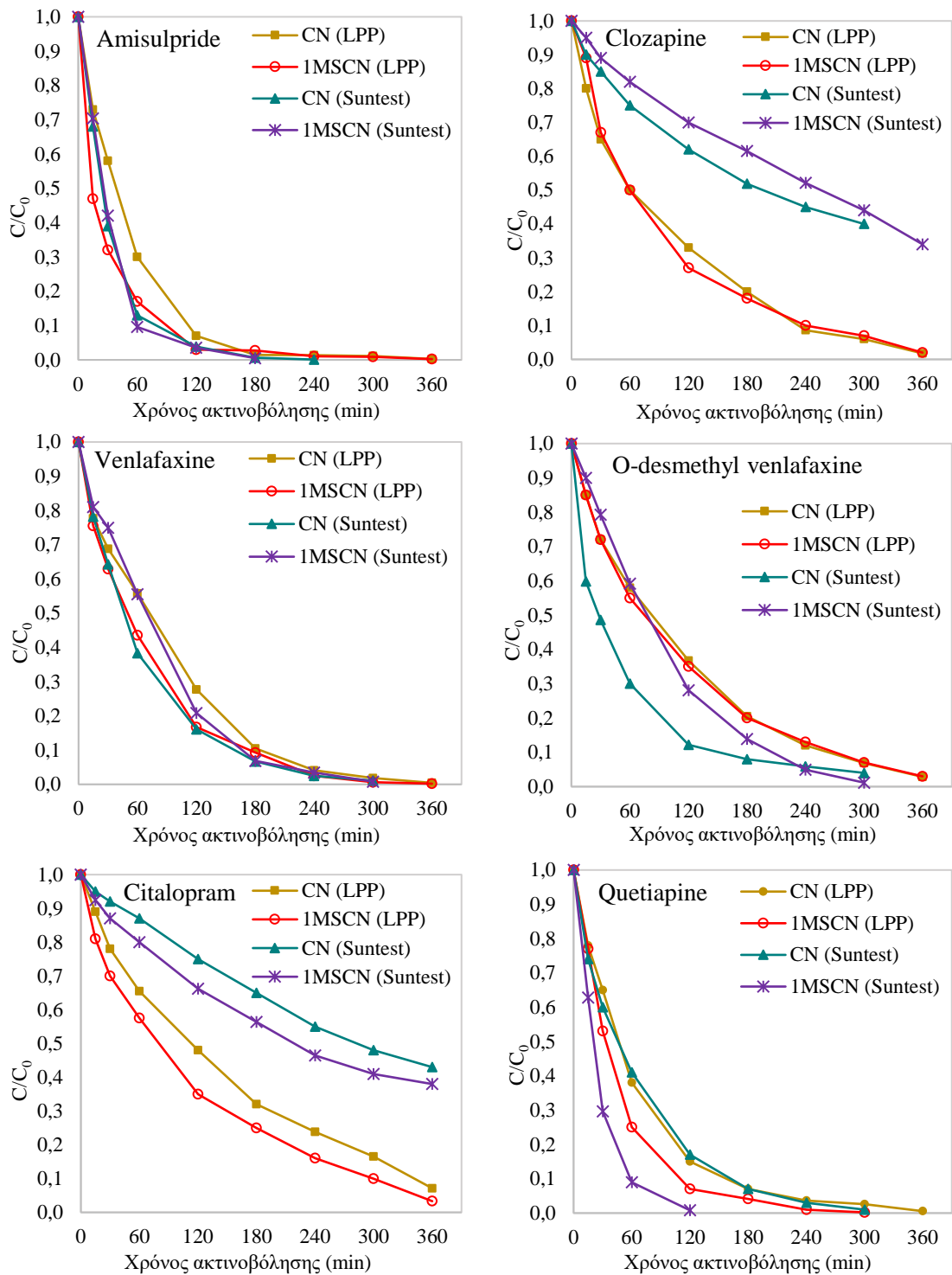
ήταν 98%, 97%, 94%, 91% και 81%, αντίστοιχα. Οι τιμές των σταθερών ταχύτητας κυμάνθηκαν από  $0.039 \text{ min}^{-1}$  για την amitriptyline και  $0.004 \text{ min}^{-1}$  για την trimethoprim. Σε σύγκριση με προηγούμενες μελέτες, οι Kane και συνεργάτες (Kane et al., 2022) [196] μελέτησαν την αποδόμηση της carbamazepine υπό UV ακτινοβολία χρησιμοποιώντας ως καταλύτες το g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και την ετεροδομή g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, και παρατήρησαν ότι τα σύνθετα υλικά εμφανίζουν αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά αποδόμησης της carbamazepine ήταν 5.97% και 71.41% για το g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και το g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, αντίστοιχα.

Παρουσία του φωτοκαταλύτη CN τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκαν από 70% έως 100%. Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride και venlafaxine απομακρύνθηκαν σε ποσοστό 100%, και οι quetiapine, carbamazepine fluoxetine, και amitriptyline σε ποσοστό 99%. Οι φαρμακευτικές citalopram και sulfamethoxazole σε ποσοστό 93%. Ενώ για τις φαρμακευτικές ενώσεις clozapine, O-desmethyl venlafaxine, bupropion και trimethoprim τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 98%, 97%, 78% και 70%, αντίστοιχα. Οι τιμές των σταθερών ταχύτητας κυμάνθηκαν από  $0.025 \text{ min}^{-1}$  για την amitriptyline και  $0.004 \text{ min}^{-1}$  για τις trimethoprim και bupropion.

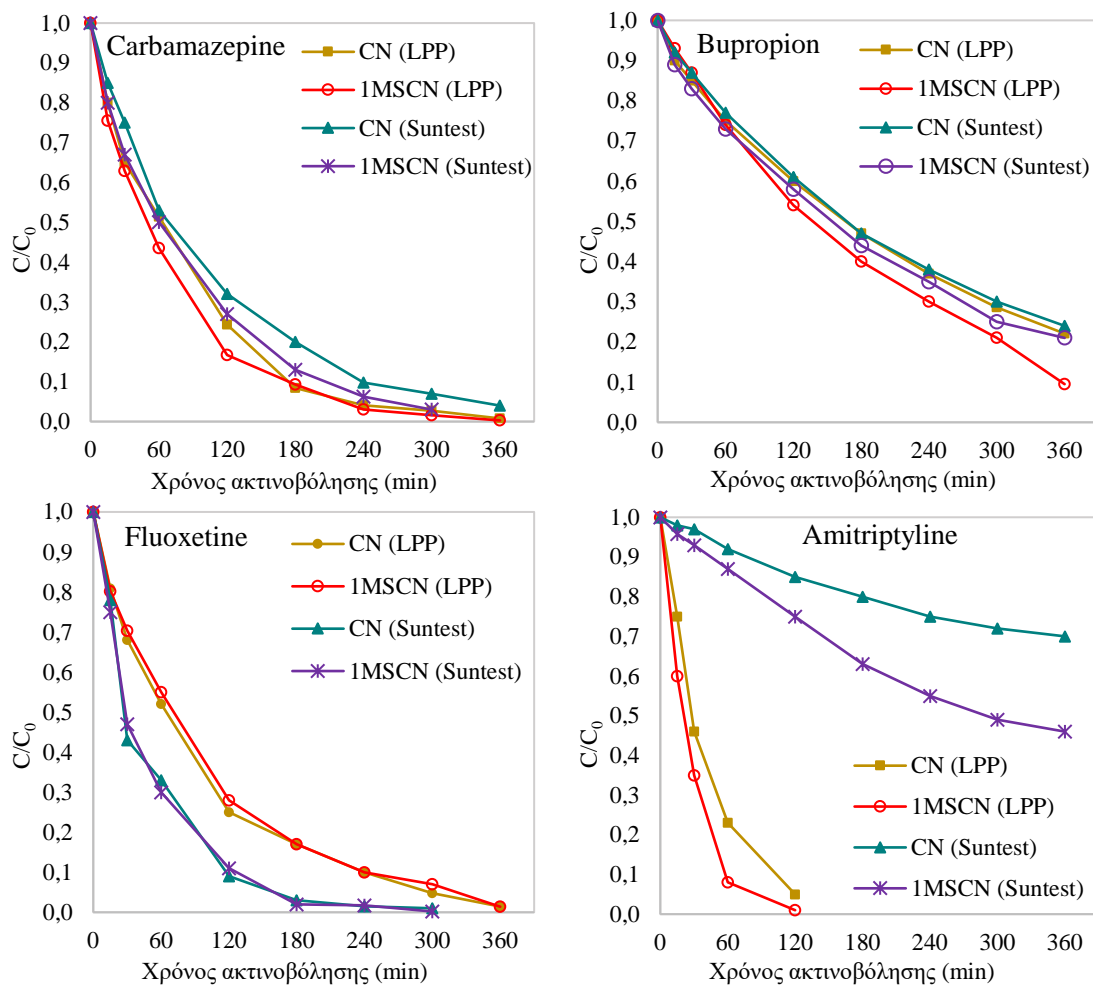
Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην LPP οδήγησαν σε ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων από 70% έως 100%, ενώ στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο Suntest τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκαν από 30% έως 100%, αντίστοιχα. Ο φωτοκαταλύτης IMSCN αύξησε τις τιμές των σταθερών διάσπασης σε σχέση με το CN, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην LPP, από 3.45% για τη citalopram έως 56% για την amitriptyline στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας.

**Πίνακας 7.19.** Κινητικές παράμετροι (σταθερά κινητικής πρώτης τάξης,  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) και η % απομάκρυνση (%R) των φαρμακευτικών ενώσεων για τον αντίστοιχο χρόνο ακτινοβόλησης (min).

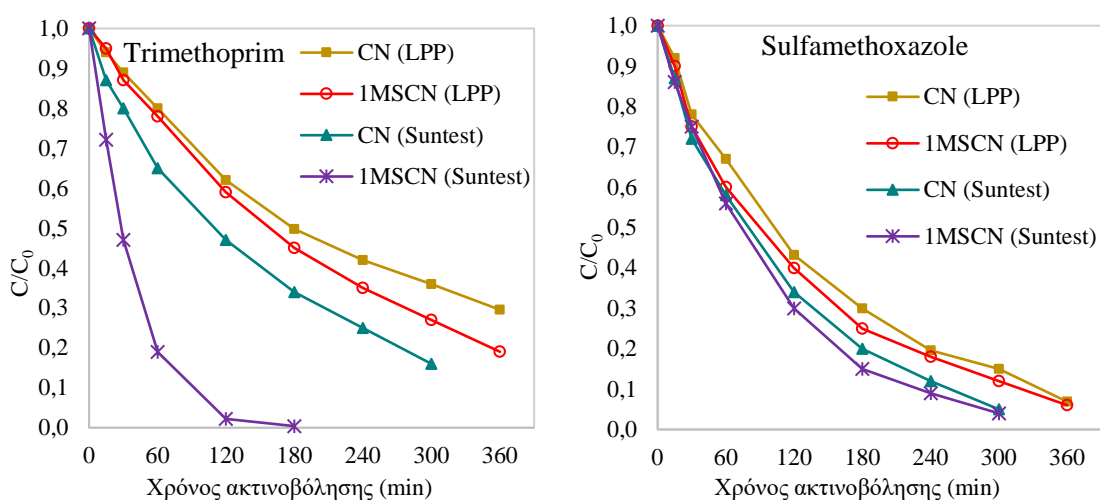
Φαρμακευτική ένωση	Suntest						LPP					
	CN			IMSCN			CN			IMSCN		
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	%R [Χρόνος, (min)]	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	%R [Χρόνος, (min)]	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	%R [Χρόνος, (min)]	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	%R [Χρόνος, (min)]
Amisulpride	0.029	0.9944	100 (240)	0.03	0.9901	100 (180)	0.017	0.9958	100 (360)	0.018	0.9028	100 (360)
Venlafaxine	0.015	0.9989	99 (300)	0.015	0.9791	99 (300)	0.014	0.9837	100 (360)	0.016	0.9956	100 (360)
O-desmethyl venlafaxine	0.012	0.9313	98 (300)	0.013	0.9728	99 (300)	0.009	0.9973	97 (360)	0.009	0.9979	100 (360)
Clozapine	0.003	0.9833	60 (300)	0.003	0.9955	66 (360)	0.01	0.9904	98 (360)	0.011	0.992	98 (360)
Citalopram	0.002	0.9987	53 (300)	0.003	0.9915	62 (300)	0.007	0.9956	93 (360)	0.008	0.9923	97 (360)
Quetiapine	0.015	0.9971	99 (100)	0.04	0.9926	99 (120)	0.015	0.9966	99 (360)	0.02	0.9960	99 (240)
Carbamazepine	0.009	0.998	96 (300)	0.012	0.9977	97 (300)	0.013	0.9953	99 (360)	0.015	0.9922	99 (360)
Bupropion	0.004	0.9993	76 (300)	0.004	0.9968	79 (360)	0.004	0.9981	78 (360)	0.005	0.9946	91 (360)
Fluoxetine	0.017	0.9771	99 (300)	0.02	0.9934	100 (300)	0.011	0.9967	99 (360)	0.011	0.9968	99 (360)
Amitriptyline	0.001	0.9827	30 (300)	0.002	0.9947	54 (300)	0.025	0.9945	99 (180)	0.039	0.9961	99 (120)
Trimethoprim	0.006	0.9964	84 (300)	0.031	0.9908	100 (180)	0.004	0.9993	70 (360)	0.004	0.9962	81 (360)
Sulfamethoxazole	0.009	0.998	95 (300)	0.01	0.9992	96 (300)	0.007	0.9976	93 (360)	0.007	0.9966	94 (360)



**Σχήμα 7.28α.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των ψυχιατρικών φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης.



**Σχήμα 7.28β.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των ψυχιατρικών φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης.



**Σχήμα 7.29.** Κινητικές φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των αντιβιοτικών φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης.



Για τον προσδιορισμό και τη μελέτη της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης φαρμακευτικών ενώσεων πραγματοποιήθηκαν, επίσης, φωτοκαταλυτικά πειράματα με δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα, χωρίς εμβολιασμό με πρότυπο μείγμα των υπό μελέτη φαρμακευτικών ενώσεων, στον ηλιακό προσομοιωτή Suntest παρουσία φωτοκαταλυτών CN και 1MSCN ( $100 \text{ mgL}^{-1}$ ). Καθώς δεν πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός με πρότυπα των φαρμακευτικών ενώσεων, δεν ανιχνεύθηκαν όλες οι ενώσεις των προηγούμενων πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, παρουσία του φωτοκαταλύτη CN ανιχνεύθηκαν πέντε φαρμακευτικές ενώσεις (amisulpride, venlafaxine, O-desmethyl venlafaxine, quetiapine) σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification, LOQ), ενώ η φαρμακευτική ένωση fluoxetine βρέθηκε σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων κυμάνθηκαν από  $8.2 \text{ ngL}^{-1}$  (quetiapine) έως  $42.2 \text{ ngL}^{-1}$  (amisulpride). Η venlafaxine και ο μεταβολίτης O-desmethyl venlafaxine βρέθηκαν σε επίπεδα συγκεντρώσεων  $24.6 \text{ ngL}^{-1}$  και  $38.1 \text{ ngL}^{-1}$ , αντίστοιχα. Το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης, 85%, παρατηρήθηκε για την quetiapine μετά από 60 λεπτά ακτινοβολίας. Η amisulpride παρουσίασε ποσοστό απομάκρυνσης 44% μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας. Ενώ, η venlafaxine και ο μεταβολίτης O-desmethyl venlafaxine ποσοστά 43% και 37%, αντίστοιχα, μετά από 120 λεπτά ακτινοβολίας.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του αποφλοιωμένου CN στην αποδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων έχει μελετηθεί από τους Moreira και συνεργάτες (Moreira et al., 2019) [138]. Στα δευτερογενώς επεξεργασμένα αστικά απόβλητα της Μ.Ε.Υ.Α. που βρίσκεται στη βόρεια περιοχή της Πορτογαλίας ανιχνεύθηκαν 9 φαρμακευτικές ενώσεις (carbamazepine, isoproturon, clopidogrel, diclofenac, atenolol, bezafibrate, tramadol, venlafaxine, fluoxetine). Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας παρατηρήθηκε σχεδόν πλήρης απομάκρυνση όλων των ενώσεων.

Παρουσία του φωτοκαταλύτη 1MSCN ανιχνεύθηκαν οι φαρμακευτικές ενώσεις amisulpride, venlafaxine, O-desmethyl venlafaxine, carbamazepine και fluoxetine. Οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν μεταξύ  $5.04 \text{ ngL}^{-1}$  για τη fluoxetine και  $578.5 \text{ ngL}^{-1}$  για την amisulpride. Μετά από 180 λεπτά ακτινοβολίας, η amisulpride είχε απομακρυνθεί σε ποσοστό 99%. Η fluoxetine παρουσίασε το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης, 47%, μετά από 300 λεπτά ακτινοβολίας. Στον ίδιο χρόνο τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων venlafaxine, O-desmethyl venlafaxine και carbamazepine ήταν 97%, 90% και 80%, αντίστοιχα.

### 7.7.2. Μελέτη βιοδιασπασιμότητας

Οι τιμές των παραμέτρων BOD<sub>5</sub> και COD προσδιορίστηκαν πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία. Η βιοδιασπασιμότητα του δευτερογενούς νοσοκομειακού αποβλήτου εκτιμήθηκε μέσω του λόγου BOD<sub>5</sub>/COD. Οι τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα παρουσία των φωτοκαταλυτών CN και 1MSCN παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.20.

**Πίνακας 7.20.** BOD<sub>5</sub> (mgL<sup>-1</sup>), COD (mgL<sup>-1</sup>) και BOD<sub>5</sub>/COD στα δευτερογενή νοσοκομειακά απόβλητα πριν και μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία παρουσία των φωτοκαταλυτών MS και 1MSCN.

Παράμετρος	CN		1MSCN	
	Αρχικό	Τελικό	Αρχικό	Τελικό
BOD <sub>5</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	15.5	14	4.3	1.4
COD (mgL <sup>-1</sup> )	28	37	33	19
BOD <sub>5</sub> /COD	0.55	0.38	0.13	0.07

Η βιοδιασπασιμότητα BOD<sub>5</sub>/COD μετά από 360 λεπτά ακτινοβολήσης μειώθηκε από 0.55 σε 0.38 παρουσία CN, και από 0.13 σε 0.07 παρουσία 1MSCN.

### 7.7.3. Προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού

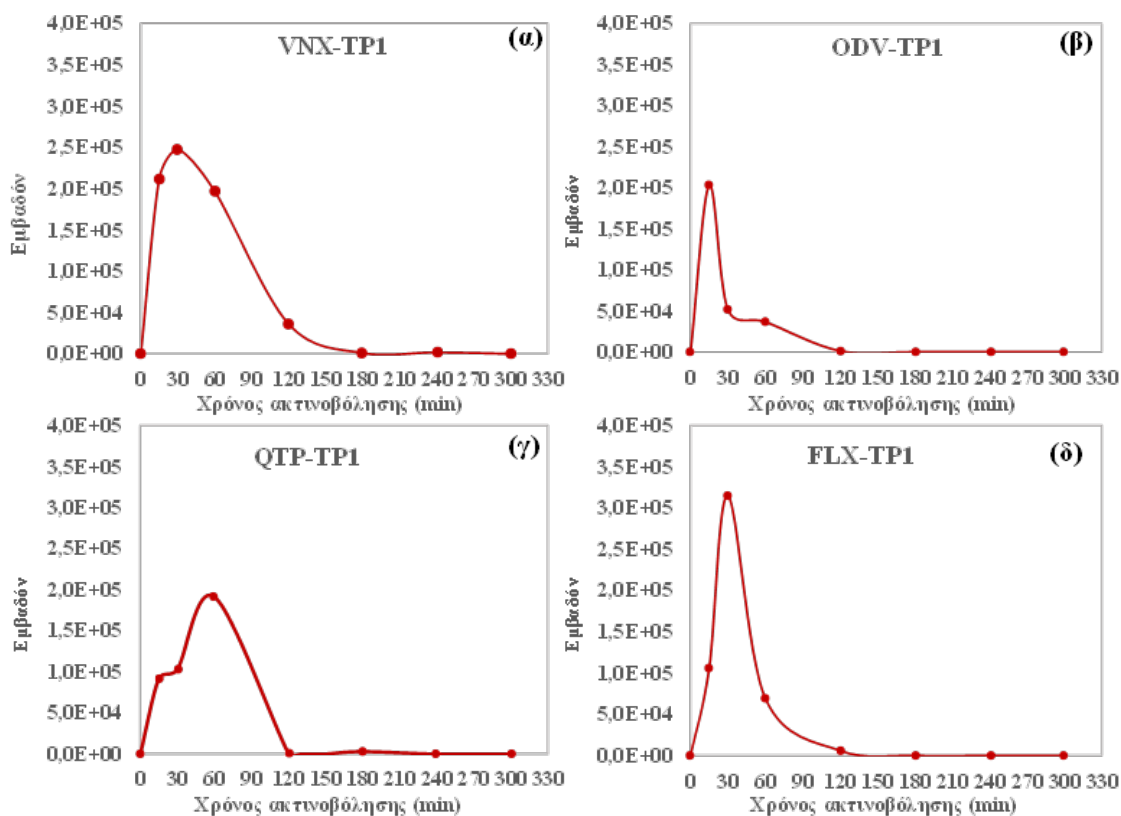
Τα προϊόντα μετασχηματισμού (Transformation Products, TPs) παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την αξιολόγηση της επικινδυνότητας της παρουσίας των φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον, όσο και για το σχεδιασμό νέων τεχνολογιών επεξεργασίας τους, γεγονός που καθιστά τον προσδιορισμό τους κρίσιμο στάδιο.

Κατά τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων από τα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη 1MSCN στην LPP ταυτοποιήθηκαν, με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας UHPLC/LTQ-Orbitrap, τα TPs που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.21. Στον Πίνακα δίνονται οι χρόνοι κατακράτησης (R<sub>t</sub>, min), οι μοριακοί τύποι, τα σχετικά σφάλματα μάζας (Δ, ppm), τα ισοδύναμα αρωματικού-διπλού δεσμού και δακτυλίου (RDB) και η χημική δομή των φαρμακευτικών

ενώσεων και των TPs. Στο Σχήμα 7.30. παρουσιάζονται τα εξελικτικά προφίλ των TPs που ανιχνεύθηκαν μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία.

**Πίνακας 7.21.** Χρόνος κατακράτησης ( $R_t$ , min), μοριακός τύπος, σχετικό σφάλμα μαζών ( $\Delta$ , ppm), ισοδύναμο αρωματικού – διπλού δεσμού και δακτυλίου (RDB) και χημική δομή των TPs που ανιχνεύθηκαν.

Φαρμακευτική ένωση/TPs	$R_t$ (min)	Μοριακός τύπος $[M + H]^+$	$\Delta$ (ppm)	RDB	Χημική δομή
<b>Venlafaxine</b>	<b>3.60</b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>2.644</b>	<b>4.5</b>	C
VNX-TP1	3.47	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub>	0.402	5.5	C
VNX-TP2	3.30	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub>	0.098	4.5	N
<b>O-desmethyl-venlafaxine</b>	<b>3.35</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>3.011</b>	<b>4.5</b>	C
ODV-TP1	3.05	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> NO	1.629	5.5	C
<b>Quetiapine</b>	<b>3.75</b>	<b>C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S</b>	<b>1.391</b>	<b>10.5</b>	<sup>(1)</sup> <sub>N</sub> <sup>(2)</sup>
QTP-TP1	3.36	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1.598	1.5	N
<b>Fluoxetine</b>	<b>3.93</b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NOF<sub>3</sub></b>	<b>4.628</b>	<b>7.5</b>	
FLX-TP1	3.50	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO	1.991	3.5	C C
FLX-TP2	3.75	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	0.187	4.5	C



**Σχήμα 7.30.** Εξελικτικά προφίλ των προϊόντων μετασχηματισμού (α) VNF – TP1, (β) ODV-TP1, (γ) QTP-TP1 και (δ) FLX-TP1 που ανιχνεύθηκαν κατά τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων από τα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα παρουσία φωτοκαταλύτη 1MSCN στην LPP.

Συνολικά ανιχνεύθηκαν έξι TP. Πιο συγκεκριμένα, για τη venlafaxine (VNX), βρέθηκαν δύο TP. Το πρώτο με  $m/z$  262.1802 και μοριακό τύπο  $C_{16}H_{24}NO_2^+$  θα μπορούσε να παραχθεί από περαιτέρω οξείδωση του μεταβολίτη O-desmethyl venlafaxine (ODV) ( $m/z$  264.1958). Το δεύτερο TP προέκυψε μετά από απομεθυλίωση του TP1 και παρουσίασε  $m/z$  250.1802 ( $C_{15}H_{24}NO_2^+$ ). Τα VNF-TP1 και VNX-TP2 μεγιστοποιήθηκαν στα 15 λεπτά. Και τα δύο TP είχαν ταυτοποιηθεί ως προϊόντα μετασχηματισμού της venlafaxine μετά από φωτοκαταλυτική διεργασία και από τους Konstas και συνεργάτες (Konstas et al., 2019) [191].

Σύμφωνα με προηγούμενες δημοσιευμένες μελέτες, ο μεταβολίτης O-desmethyl venlafaxine είναι το κύριο προϊόν του ανθρώπινου μεταβολισμού σε ποσοστό 90%, ενώ ο N-desmethyl venlafaxine παράγεται σε ποσοστό μόνο 10%. Ο μεταβολίτης O-desmethyl venlafaxine ανιχνεύθηκε με  $m/z$  264.1954 και μοριακό τύπο  $C_{16}H_{25}NO_2$ . Μετά από 15 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας παρατηρήθηκε μόνο ένα TP του O-desmethyl venlafaxine,

με  $m/z$  246.1852, που αντιστοιχεί σε απώλεια  $H_2O$ , και μοριακό τύπο  $C_{16}H_{24}NO$ , το οποίο απομακρύνθηκε πλήρως μετά από 120 λεπτά [197].

Το τρίτο TP που ανιχνεύθηκε αφορά στην φαρμακευτική ένωση quetiapine. Το QTP-TP1 προέκυψε μετά από καταλυτικές οξειδωτικές αντιδράσεις στον δακτύλιο (2) της quetiapine κατά τις οποίες αποσπάται ο δακτύλιος της διβενζοθειαζεπίνης. Το TP1 παρουσίασε  $m/z$  159.1120 και το εξελικτικό του προφίλ παρουσίασε κορυφή μετά από 60 λεπτά φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Το ίδιο TP ανιχνεύθηκε και από τον Skibiński (2011) [198] στη φωτολυτική διάσπαση του quetiapine.

Όσον αφορά τη fluoxetine (FLX), εντοπίστηκαν δύο TPs. Το TP1 με  $m/z$  166.1225 και μοριακό τύπο  $C_{10}H_{15}NO$  υποδεικνύει την απώλεια του τρίφθορομέθυλο-βενζολίου. Οι Moreira και συνεργάτες (Moreira et al., 2020) [199] ανέφεραν επίσης την ανίχνευση αυτού του TP στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του Prozac με νανοσωματίδια  $TiO_2$ . Το TP2 παρουσίασε  $m/z$  164.1069 και μοριακό τύπο  $C_{10}H_{13}NO$  που προκύπτει από την οξείδωση της ομάδας του υδροξυλίου στην αντίστοιχη κετόνη.

## ***Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ***

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε σύνθεση g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CN) και MoS<sub>2</sub> (MS), καθώς και σύνθετων υλικών MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> σε διαφορετικές αναλογίες (xMSCN). Η σύνθεση του CN πραγματοποιήθηκε με πύρωση της ουρίας στους 500° C για 4 ώρες. Η σύνθεση του MS πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο στους 200° C για 12 ώρες και οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η θειουρία και το ένυδρο αμμωνιούχο επταμολυβδαίνιο. Η σύνθεση των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ανάμιξης –εναπόθεσης παρουσία υπερήχων. Οι αναλογίες που επιλέχθηκαν είναι x% wt MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, όπου x= 0.5, 1, 3, 10. Όλα τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές χαρακτηρισμού που προαναφέρθηκαν, και μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική τους δραστηριότητα.

✓ Οι κορυφές του MS που παρατηρήθηκαν στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X, αντιστοιχούν στην εξαγωνική δομή του MS. Η ένταση των κορυφών του CN μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού MS στα σύνθετα υλικά.

✓ Στα διαγράμματα ATR FT-IR, εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των υλικών CN και MS και πιστοποιούν τη δημιουργία των σύνθετων υλικών.

✓ Στο φάσμα του ορατού τα σύνθετα υλικά παρουσίασαν αυξημένη απορρόφηση. Τα ενεργειακά χάσματα των υλικών κυμαίνονται από 1.31 eV έως 2.66 eV. Οι τιμές E<sub>VB</sub> και E<sub>CB</sub> για το CN υπολογίστηκαν στα 1.46 eV και -1.12 eV, αντίστοιχα, ενώ για το MS οι αντίστοιχες τιμές είναι 1.48 eV και 0.17 eV.

✓ Οι φωτογραφίες SEM έδειξαν τη φυλλόμορφη μορφολογία του CN, ενώ το MS εμφανίζεται με τη μορφή συσσωματωμένων σωματιδίων. Η επιτυχής σύνθεση των μικτών υλικών γίνεται περισσότερο αντιληπτή στην ετεροδομή 10MSCN, στην οποία εμφανίζονται πιο έντονα τα προσκολλημένα σωματίδια MS στην επιφάνεια του CN.

✓ Τα σύνθετα υλικά και το CN εμφάνισαν ισόθερμες προσρόφησης που ανήκουν στην κατηγορία IV(a) με βρόχο υστέρησης H3, ενώ το MS εμφάνισε μη πορώδη δομή. Η ειδική επιφάνεια των υλικών κυμάνθηκε από 2.0 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> έως 93.7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, για τα υλικά MS και 0.5MSCN, αντίστοιχα.

✓ Στη μελέτη της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των υλικών τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των επιλεγμένων ρύπων ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης σε όλες τις περιπτώσεις. Στο μονό σύστημα φαινόλης, τα ποσοστά οξειδωσης κυμάνθηκαν από 2% έως 91% για τα υλικά

MS και CN, αντίστοιχα. Οι σταθερές ταχύτητας της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της φαινόλης δίνει την ακολουθία δραστηριότητας των υλικών:  $CN > 1MSCN > 0.5MSCN = 10MSCN > 3MSCN > MS$ . Στο μονό σύστημα Cr(VI) τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν από 16% για τα υλικά CN και 0.5 MSCN, έως 30% για το MS. Η αναλογία των ρύπων στα διπλά συστήματα φαινόλης:Cr(VI) επιδρά στην ταχύτητα απομάκρυνσής τους. Η αύξηση της αναλογίας φαινόλης:Cr(VI) οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού οξειδωσης της φαινόλης.

✓ Ο προτεινόμενος φωτοκαταλυτικός μηχανισμός οξειδωσης της φαινόλης παρουσία των ετεροδομών MSCN είναι ο μηχανισμός Τύπου-II.

✓ Παρατηρήθηκε σταθερότητα του υλικού με τη βέλτιστη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (1MSCN) μετά από τρεις διαδοχικούς φωτοκαταλυτικούς κύκλους.

✓ Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία των φωτοκαταλυτών TiO<sub>2</sub> και CN υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία στην πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποδείχθηκε αποτελεσματική για την αποδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα. Η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη είναι 200 mgL<sup>-1</sup> στην περίπτωση του TiO<sub>2</sub>, ενώ για το CN κυμαίνεται ανάμεσα στα 200 και 300 mgL<sup>-1</sup>. Και στις δύο περιπτώσεις, η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μειώθηκε στα πειράματα επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη. Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων ακολούθησε κινητικές ψευδο-πρώτης τάξης. Επίσης, οι δοκιμές τοξικότητας που πραγματοποιήθηκαν, έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική επεξεργασία οδηγεί σε αποτοξικοποίηση των αποβλήτων.

✓ Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης παρουσία των φωτοκαταλυτών CN και 1MSCN υπό ακτινοβολία UVA και προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία στην πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εργαστηριακής κλίμακας και στον προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας, αντίστοιχα, αποδείχθηκε αποτελεσματική για την αποδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δευτερογενώς επεξεργασμένα νοσοκομειακά απόβλητα. Η ετεροδομή 1MSCN έδειξε καλύτερα αποτελέσματα στη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων σε όλες τις περιπτώσεις.

✓ Ανιχνεύθηκαν έξι προϊόντα μετασχηματισμού στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εργαστηριακής κλίμακας παρουσία της ετεροδομής 1MSCN. Στο τέλος της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας όλα τα προϊόντα μετασχηματισμού είχαν απομακρυνθεί πλήρως.



✓ Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι εξαιρετικά υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία οργανικών και ανόργανων ρύπων σε υδατικά συστήματα. Η αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι ένας παράγοντας που την καθιστά ακόμα πιο ελκυστική. Επίσης, επισημαίνεται ο ρόλος της σύζευξης ημιαγωγίων υλικών στη δημιουργία φωτοκαταλυτών με αυξημένη φωτοκαταλυτική ικανότητα.

Η μελέτη διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης και αποφύλλωσης του g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, καθώς και η σύζευξή του με άλλους ημιαγωγούς για τη δημιουργία ακόμη πιο αποτελεσματικών διπλών ή/και τριπλών συστημάτων ετεροδομών ημιαγωγών μπορεί να αποτελέσει εξέλιξη της παρούσας διατριβής. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα των συντεθειμένων υλικών μπορεί επίσης να μελετηθεί σε συμπληρωματικές τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος όπως για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>, την παραγωγή H<sub>2</sub> με στόχο την ταυτόχρονη αποδόμηση οργανικού φορτίου και την παραγωγή ενέργειας.

## ***E. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ***

- [1] B.M. Popkin, K.E. D’Anci, I.H. Rosenberg, Water, hydration, and health, *Nutrition Reviews* 68 (2010) 439–458. <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.2010.00304.x>.
- [2] A. Prüss, D. Kay, L. Fewtrell, J. Bartram, Estimating the Burden of Disease from Water, Sanitation, and Hygiene at a Global Level, 2002. <http://ehpnet1.niehs.nih.gov/docs/2002/110p537-542pr>.
- [3] A. Foglia, J. González-Camejo, S. Radini, M. Sgroi, K. Li, A.L. Eusebi, F. Fatone, Transforming wastewater treatment plants into reclaimed water facilities in water-unbalanced regions. An overview of possibilities and recommendations focusing on the Italian case, *Journal of Cleaner Production* 410 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137264>.
- [4] M. Antonopoulou, M. Papadaki, I. Rapti, I. Konstantinou, Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Amisulpride Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalyst and UV-A Irradiation, *Catalysts* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13020226>.
- [5] M. Sakarika, E. Koutra, S.G. Mastropetros, S. Giannakopoulos, M. Kornaros, Chapter 10 - Wastewater treatment coupled to algal biomass production, in: M. Shah, S. Rodriguez-Couto, C.B.V. De La Cruz, J. Biswas (Eds.), *An Integration of Phycoremediation Processes in Wastewater Treatment*, Elsevier, 2022: pp. 203–230. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823499-0.00020-1>.
- [6] P. Kokkinos, D. Venieri, D. Mantzavinos, Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Viral Disinfection. A Systematic Review, *Food and Environmental Virology* 13 (2021) 283–302. <https://doi.org/10.1007/s12560-021-09481-1>.
- [7] A. Kotoulas, D. Agathou, I.E. Triantaphyllidou, T.I. Tatoulis, C.S. Akrotas, A.G. Tekerlekopoulou, D. V. Vayenas, Second cheese whey treatment using zeolite under continuous flow mode and its application on wheat growth, *Water (Switzerland)* 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/w11050928>.
- [8] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review, *RSC Advances* 5 (2015) 14610–14630. <https://doi.org/10.1039/c4ra13734e>.

- [9] D.T. Ruziwa, A.E. Oluwalana, M. Mupa, L. Meili, R. Selvasembian, M.M. Nindi, M. Sillanpaa, W. Gwenzi, N. Chaukura, Pharmaceuticals in wastewater and their photocatalytic degradation using nano-enabled photocatalysts, *Journal of Water Process Engineering* 54 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103880>.
- [10] N. Yadav, S. Singh, S.K. Goyal, Effect of Seasonal Variation on Bacterial Inhabitants and Diversity in Drinking Water of an Office Building, Delhi, *Air, Soil and Water Research* 12 (2019). <https://doi.org/10.1177/1178622119882335>.
- [11] K.G. Coronado-Apodaca, S.E. Rodríguez-De Luna, R.G. Araújo, M.A. Oyervides-Muñoz, G.M. González-Meza, L. Parra-Arroyo, J.E. Sosa-Hernandez, H.M.N. Iqbal, R. Parra-Saldivar, Occurrence, transport, and detection techniques of emerging pollutants in groundwater, *MethodsX* 10 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102160>.
- [12] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundwater for Sustainable Development* 6 (2018) 169–180. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- [13] J. Kapelewska, U. Kotowska, J. Karpínska, D. Kowalczyk, A. Arciszewska, A. Świrnydo, Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters, *Microchemical Journal* 137 (2018) 292–301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.008>.
- [14] I.C. Vasilachi, D.M. Asiminicesei, D.I. Fertu, M. Gavrilescu, Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal, *Water (Switzerland)* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/w13020181>.
- [15] P.H.P. Stefano, A. Roisenberg, M.R. Santos, M.A. Dias, C.C. Montagner, Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: A combined multidisciplinary approach and self-organizing maps, *Chemosphere* 299 (2022) 134395. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134395>.
- [16] L.E. Lesser, A. Mora, C. Moreau, J. Mahlkecht, A. Hernández-Antonio, A.I. Ramírez, H. Barrios-Piña, Survey of 218 organic contaminants in groundwater derived from the world's largest untreated wastewater irrigation system: Mezquital Valley, Mexico, *Chemosphere* 198 (2018) 510–521. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.154>.

- [17] U. Epa, O. of Pesticide Programs, Guidelines for Ensuring and Maximizing the Quality, Objectivity, Utility, and Integrity of Information Disseminated by the Environmental Protection Agency, [http://oaspub.epa.gov/enviro/ets\\_grab\\_error.smart\\_form](http://oaspub.epa.gov/enviro/ets_grab_error.smart_form).
- [18] A. Bibi, S. Bibi, M. Abu-Dieyeh, M.A. Al-Ghouti, Towards sustainable physiochemical and biological techniques for the remediation of phenol from wastewater: A review on current applications and removal mechanisms, *Journal of Cleaner Production* (2023) 137810. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137810>.
- [19] W.H. Saputera, A.S. Putrie, A.A. Esmailpour, D. Sasongko, V. Suendo, R.R. Mukti, Technology Advances in Phenol Removals: Current Progress and Future Perspectives, *Catalysts* 11 (2021) 998. <https://doi.org/10.3390/catal11080998>.
- [20] H. Polat, M. Molva, M. Polat, Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite, *International Journal of Mineral Processing* 79 (2006) 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003>.
- [21] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR MMG for Phenol.
- [22] J.S. Melo, S. Kholi, A.W. Patwardhan, S.F. D'Souza, Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation, *Process Biochemistry* 40 (2005) 625–628. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.049>.
- [23] E. Méndez, M.A. González-Fuentes, G. Rebollar-Perez, A. Méndez-Albores, E. Torres, Emerging pollutant treatments in wastewater: Cases of antibiotics and hormones, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 52 (2017) 235–253. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1253391>.
- [24] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere* 75 (2009) 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>.
- [25] A. Pal, K.Y.-H. Gin, A.Y.-C. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of The Total Environment* 408 (2010) 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>.
- [26] C. Ávila, J. García, Chapter 6 - Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment and Their Removal from Wastewater through Constructed Wetlands, in: E.Y. Zeng (Ed.), *Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques*,

- Environmental Fate and Biological Effects, Elsevier, 2015: pp. 195–244.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63299-9.00006-5>.
- [27] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere* 93 (2013) 1268–1287.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.
- [28] J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, Complementary mass spectrometry and bioassays for evaluating pharmaceutical-transformation products in treatment of drinking water and wastewater, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28 (2009) 562–580.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.02.006>.
- [29] Cunningham V.L., *Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate*, Third Edition, 2008.
- [30] Brunton LL, Knollmann BC. eds. *Goodman & Gilman's: The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 14th Edition. McGraw-Hill Education; 2023.
- [31] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives* 107 (1999) 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>.
- [32] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhøft, S.E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review, *Chemosphere* 36 (1998) 357–393.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8).
- [33] V. Burkina, V. Zlabek, G. Zamaratskaia, Effects of pharmaceuticals present in aquatic environment on Phase I metabolism in fish, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40 (2015) 430–444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.07.016>.
- [34] European Commission, European Commission. (2019) *European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment*.  
[https://ec.europa.eu/environment/water/waterdangersub/pdf/strategic\\_approach\\_pharmaceuticals\\_env.PDF](https://ec.europa.eu/environment/water/waterdangersub/pdf/strategic_approach_pharmaceuticals_env.PDF), (2019).
- [35] OECD and European Union, *Health at a Glance: Europe 2022*, OECD, 2022.  
<https://doi.org/10.1787/507433b0-en>.

- [36] J. Argaluz, S. Domingo-Echaburu, G. Orive, J. Medrano, R. Hernandez, U. Lertxundi, Environmental pollution with psychiatric drugs, *World Journal of Psychiatry* 11 (2021) 791–804. <https://doi.org/10.5498/wjp.v11.i10.791>.
- [37] OECD, Endocrine Disrupting Chemicals in Freshwater, OECD, 2023. <https://doi.org/10.1787/5696d960-en>.
- [38] E. Commission, D.-G. for Environment, K. Kümmerer, Options for a strategic approach to pharmaceuticals in the environment: final report, Publications Office, 2019. <https://doi.org/doi/10.2779/87838>.
- [39] M. Antonopoulou, C. Kosma, T. Albanis, I. Konstantinou, 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, *Science of the Total Environment* 765 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>.
- [40] L. Jacob, J. Bohlken, K. Kostev, What have we learned in the past year? A study on pharmacy purchases of psychiatric drugs from wholesalers in the days prior to the first and second COVID-19 lockdowns in Germany, *J Psychiatr Res* 140 (2021) 346–349. <https://doi.org/10.1016/j.jpsychires.2021.05.073>.
- [41] D. Telles-Correia, A. Barbosa, H. Cortez-Pinto, C. Campos, N.B.F. Rocha, S. Machado, Psychotropic drugs and liver disease: A critical review of pharmacokinetics and liver toxicity, *World J Gastrointest Pharmacol Ther* 8 (2017) 26. <https://doi.org/10.4292/wjgpt.v8.i1.26>.
- [42] I. Rapti, V. Boti, T. Albanis, I. Konstantinou, Photocatalytic Degradation of Psychiatric Pharmaceuticals in Hospital WWTP Secondary Effluents Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> Catalysts in Laboratory-Scale Pilot, *Catalysts* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13020252>.
- [43] C.I. Kosma, C.I. Nannou, V.I. Boti, T.A. Albanis, Psychiatric and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: Occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment, *Science of the Total Environment* 659 (2019) 1473–1483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.421>.
- [44] I. Rapti, C. Kosma, T. Albanis, I. Konstantinou, Solar photocatalytic degradation of inherent pharmaceutical residues in real hospital WWTP effluents using titanium dioxide

- on a CPC pilot scale reactor, *Catalysis Today* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.026>.
- [45] N.A. Alygizakis, P. Gago-Ferrero, V.L. Borova, A. Pavlidou, I. Hatzianestis, N.S. Thomaidis, Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater, *Science of the Total Environment* 541 (2016) 1097–1105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.145>.
- [46] S. Lopez-Leon, M.I. Lopez-Gomez, B. Warner, L. Ruitter-Lopez, Psychotropic medication in children and adolescents in the United States in the year 2004 vs 2014, *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences* 26 (2018) 5–10. <https://doi.org/10.1007/s40199-018-0204-6>.
- [47] T. Vasskog, T. Anderssen, S. Pedersen-Bjergaard, R. Kallenborn, E. Jensen, Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway, *Journal of Chromatography A* 1185 (2008) 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.063>.
- [48] D. Cerveny, R. Grabic, K. Grabicová, T. Randák, D.G.J. Larsson, A.C. Johnson, M.D. Jürgens, M. Tysklind, R.H. Lindberg, J. Fick, Neuroactive drugs and other pharmaceuticals found in blood plasma of wild European fish, *Environment International* 146 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106188>.
- [49] N. Unceta, M.C. Sampedro, N.K.A. Bakar, A. Gómez-Caballero, M.A. Goicolea, R.J. Barrio, Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in wastewaters by dual solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography electrospray ionization ion trap mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1217 (2010) 3392–3399. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.03.008>.
- [50] P. Gago-Ferrero, A.A. Bletsou, D.E. Damalas, R. Aalizadeh, N.A. Alygizakis, H.P. Singer, J. Hollender, N.S. Thomaidis, Wide-scope target screening of >2000 emerging contaminants in wastewater samples with UPLC-Q-ToF-HRMS/MS and smart evaluation of its performance through the validation of 195 selected representative analytes, *Journal of Hazardous Materials* 387 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121712>.
- [51] I. Michael, E. Hapeshi, V. Osorio, S. Perez, M. Petrovic, A. Zapata, S. Malato, D. Barceló, D. Fatta-Kassinou, Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity evaluation, *Science of*



- The Total Environment 430 (2012) 167–173.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.003>.
- [52] M. Ibáñez, L. Bijlsma, E. Pitarch, F.J. López, F. Hernández, Occurrence of pharmaceutical metabolites and transformation products in the aquatic environment of the Mediterranean area, *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 29 (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.teac.2021.e00118>.
- [53] D. O’Flynn, J. Lawler, A. Yusuf, A. Parle-McDermott, D. Harold, T. Mc Cloughlin, L. Holland, F. Regan, B. White, A review of pharmaceutical occurrence and pathways in the aquatic environment in the context of a changing climate and the COVID-19 pandemic, *Analytical Methods* 13 (2021) 575–594. <https://doi.org/10.1039/D0AY02098B>.
- [54] C. Hao, X. Zhao, S. Tabe, P. Yang, Optimization of a Multiresidual Method for the Determination of Waterborne Emerging Organic Pollutants Using Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry and Isotope Dilution Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 4068–4075.  
<https://doi.org/10.1021/es7028125>.
- [55] L.T. Angenent, M. Mau, U. George, J.A. Zahn, L. Raskin, Effect of the presence of the antimicrobial tylosin in swine waste on anaerobic treatment, *Water Research* 42 (2008) 2377–2384. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.01.005>.
- [56] A. Macri, A.V. Stazi, G. Dojmi Di Delupis, Acute toxicity of furazolidone on *Artemia salina*, *Daphnia magna*, and *Culex pipiens molestus larvae*, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 16 (1988) 90–94. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(88\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0147-6513(88)90021-8).
- [57] A.B.A. Boxall, C.J. Sinclair, K. Fenner, D. Kolpin, S.J. Maund, Peer Reviewed: When Synthetic Chemicals Degrade in the Environment, *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 368A-375A. <https://doi.org/10.1021/es040624v>.
- [58] A.B.A. Boxall, L.A. Fogg, P.A. Blackwell, P. Blackwell, P. Kay, E.J. Pemberton, A. Croxford, *Veterinary Medicines in the Environment*, in: 2004: pp. 1–91.  
[https://doi.org/10.1007/0-387-21729-0\\_1](https://doi.org/10.1007/0-387-21729-0_1).
- [59] G. Kaushik, M.A. Thomas, The potential association of psychoactive pharmaceuticals in the environment with human neurological disorders, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 13 (2019) 100148. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100148>.

- [60] M. Grzesiuk, E. Spijkerman, S.C. Lachmann, A. Wacker, Environmental concentrations of pharmaceuticals directly affect phytoplankton and effects propagate through trophic interactions, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 156 (2018) 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.019>.
- [61] C. Best, N. Melnyk-Lamont, M. Gesto, M.M. Vijayan, Environmental levels of the antidepressant venlafaxine impact the metabolic capacity of rainbow trout, *Aquatic Toxicology* 155 (2014) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.06.014>.
- [62] E. Vaiopoulou, P. Gikas, Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere, *Chemosphere* 254 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126876>.
- [63] L. Hu, Y. Cai, G. Jiang, Occurrence and speciation of polymeric chromium (III), monomeric chromium (III) and chromium(VI) in environmental samples, *Chemosphere* 156 (2016) 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.100>.
- [64] H. Al-Battashi, S.J. Joshi, B. Pracejus, A. Al-Ansari, The Geomicrobiology of Chromium (VI) Pollution: Microbial Diversity and its Bioremediation Potential, *The Open Biotechnology Journal* 10 (2016) 379–389. <https://doi.org/10.2174/1874070701610010379>.
- [65] M. Tumolo, V. Ancona, D. De Paola, D. Losacco, C. Campanale, C. Massarelli, V.F. Uricchio, Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 17 (2020) 5438. <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>.
- [66] N. Ferronato, V. Torretta, Waste Mismanagement in Developing Countries: A Review of Global Issues, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16 (2019) 1060. <https://doi.org/10.3390/ijerph16061060>.
- [67] M. Chrysochoou, E. Theologou, N. Bompoti, D. Dermatas, I. Panagiotakis, Occurrence, Origin and Transformation Processes of Geogenic Chromium in Soils and Sediments, *Current Pollution Reports* 2 (2016) 224–235. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>.

- [68] C. Vasilatos, I. Megremi, M. Economou-Eliopoulos, I. Mitsis, Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva – Tanagra – Malakasa Basin, Greece, *Hellenic Journal of Geosciences* 43 (2008) 57–66.
- [69] M. Economou-Eliopoulos, I. Megremi, C. Vasilatos, Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr(VI) in soil, plants and groundwater: Evidence from the Assopos basin, Greece, *Geochemistry* 71 (2011) 39–52. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2011.01.001>.
- [70] T.L. DesMarias, M. Costa, Mechanisms of chromium-induced toxicity, *Current Opinion in Toxicology* 14 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>.
- [71] K.R. Di Bona, S. Love, N.R. Rhodes, D. McAdory, S.H. Sinha, N. Kern, J. Kent, J. Strickland, A. Wilson, J. Beaird, J. Ramage, J.F. Rasco, J.B. Vincent, Chromium is not an essential trace element for mammals: effects of a “low-chromium” diet, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* 16 (2011) 381–390. <https://doi.org/10.1007/s00775-010-0734-y>.
- [72] J.B. Vincent, New Evidence against Chromium as an Essential Trace Element, *The Journal of Nutrition* 147 (2017) 2212–2219. <https://doi.org/10.3945/jn.117.255901>.
- [73] F. Aguilar, B. Dusemund, P. Galtier, J. Gilbert, D.M. Gott, S. Grilli, R. Gürtler, J. König, C. Lambré, Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for the general population (including food supplements), *EFSA Journal* 8 (2010). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1882>.
- [74] A.K. Shanker, Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action, in: *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, 2019: pp. 624–633. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11575-1>.
- [75] S. De Flora, D. Serra, A. Camoirano, P. Zanicchi, Metabolic reduction of chromium, as related to its carcinogenic properties, *Biological Trace Element Research* 21 (1989) 179–187. <https://doi.org/10.1007/BF02917250>.
- [76] R.R. Ray, Review article. Adverse hematological effects of hexavalent chromium: an overview, *Interdisciplinary Toxicology* 9 (2016) 55–65. <https://doi.org/10.1515/intox-2016-0007>.

- [77] S. Focardi, M. Pepi, S. E., Microbial Reduction of Hexavalent Chromium as a Mechanism of Detoxification and Possible Bioremediation Applications, in: *Biodegradation - Life of Science*, IntechOpen, 2013. <https://doi.org/10.5772/56365>.
- [78] L. Ma, J. Xu, N. Chen, M. Li, C. Feng, Microbial reduction fate of chromium (Cr) in aqueous solution by mixed bacterial consortium, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 170 (2019) 763–770. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.041>.
- [79] B. Dhal, H.N. Thatoi, N.N. Das, B.D. Pandey, Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review, *Journal of Hazardous Materials* 250–251 (2013) 272–291. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.048>.
- [80] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/ALL/?uri=CELEX%3A31998L0083>, (1998).
- [81] <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj?locale=el>, (2020).
- [82] <http://echa.europa.eu>.
- [83] <https://eur-lex.europa.eu/EL/legal-content/summary/urban-waste-water-treatment.html>.
- [84] <https://eur-lex.europa.eu/EL/legal-content/summary/good-quality-water-in-europe-eu-water-directive.html>.
- [85] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=celex%3A32008L0105>, (2008).
- [86] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32009L0090>, (2009).
- [87] <https://www.e-nomothesia.gr/kat-periballon/apobleta/kya-145116-2011.html>, (2011).
- [88] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX:31992L0018>.
- [89] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/?uri=CELEX:31992L0013>, (1992).
- [90] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/HTML/?uri=CELEX:31965L0065&from=DE>, (1965).
- [91] <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2001/82/oj>, (2001).
- [92] A. Wick, G. Fink, A. Joss, H. Siegrist, T.A. Ternes, Fate of beta blockers and psychoactive drugs in conventional wastewater treatment, *Water Research* 43 (2009) 1060–1074. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.031>.

- [93] X.-S. Miao, B.G. Koenig, C.D. Metcalfe, Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 952 (2002) 139–147. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00088-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00088-2).
- [94] T.A. Ternes, Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 20 (2001) 419–434. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(01\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(01)00078-4).
- [95] P. Ranjit, V. Jhansi, K.V. Reddy, Conventional Wastewater Treatment Processes, in: 2021: pp. 455–479. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-8999-7\\_17](https://doi.org/10.1007/978-981-15-8999-7_17).
- [96] M.H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471468967>.
- [97] J.J. Rueda-Márquez, I. Levchuk, M. Manzano, M. Sillanpää, Toxicity Reduction of Industrial and Municipal Wastewater by Advanced Oxidation Processes (Photo-Fenton, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Electro-Fenton and Galvanic Fenton): A Review, *Catalysts* 10 (2020) 612. <https://doi.org/10.3390/catal10060612>.
- [98] R. Andreozzi, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- [99] B. Díaz-Garduño, M.G. Pintado-Herrera, M. Biel-Maeso, J.J. Rueda-Márquez, P.A. Lara-Martín, J.A. Perales, M.A. Manzano, C. Garrido-Pérez, M.L. Martín-Díaz, Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater depuration, *Water Research* 119 (2017) 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.021>.
- [100] E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, R. Serrano, F. Hernández, Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia, *Chemosphere* 87 (2012) 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>.
- [101] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, *Ozone: Science & Engineering* 9 (1987) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.

- [102] I. Konstantinou, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 319–335. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00266-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00266-7).
- [103] D.A. Solis-Casados, L. Escobar-Alarcón, R. Natividad, R. Romero, Advanced Oxidation Processes II: Removal of Pharmaceuticals by Photocatalysis, in: 2018: pp. 143–155. [https://doi.org/10.1007/698\\_2017\\_176](https://doi.org/10.1007/698_2017_176).
- [104] A.M. Braun, Photochemical Purification of Water and Air. By Thomas Oppenländer., *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003) 5117–5117. <https://doi.org/10.1002/anie.200385988>.
- [105] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nature Reviews Materials* 2 (2017) 17050. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>.
- [106] F.K. Kessler, Y. Zheng, D. Schwarz, C. Merschjann, W. Schnick, X. Wang, M.J. Bojdys, Functional carbon nitride materials — design strategies for electrochemical devices, *Nature Reviews Materials* 2 (2017) 17030. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.30>.
- [107] D. Robert, S. Malato, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification, *Science of The Total Environment* 291 (2002) 85–97. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01094-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01094-4).
- [108] O.K. Dalrymple, D.H. Yeh, M.A. Trotz, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82 (2007) 121–134. <https://doi.org/10.1002/jctb.1657>.
- [109] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, Heterophase Polymorph of TiO<sub>2</sub> (Anatase, Rutile, Brookite, TiO<sub>2</sub> (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity, *Nanomaterials* 13 (2023) 704. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.
- [110] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B* 47 (2004) 219–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.010>.

- [111] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [112] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, *Applied Catalysis B* 49 (2004) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- [113] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009) 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [114] J. Fernández-Catalá, R. Greco, M. Navlani-García, W. Cao, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Direct Z-Scheme Photocatalysts for Environmental Applications, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12101137>.
- [115] A. Nasir, S. Khalid, T. Yasin, A. Mazare, A Review on the Progress and Future of TiO<sub>2</sub>/Graphene Photocatalysts, *Energies* (Basel) 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15176248>.
- [116] N. Vero, S. Hribernik, P. Andreozzi, M. Sfiligoj-Smole, Homogeneous self-cleaning coatings on cellulose materials derived from TIP/TiO<sub>2</sub> P25, *Fibers and Polymers* 10 (2009) 716–723. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0716-2>.
- [117] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [118] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B* 125 (2012) 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [119] S.A. Khayyat, R. Selvin, L.S. Roselin, Recent Progress in Semiconductor Photocatalysis for Organic Fine Chemical Synthesis, in: *Applied Photosynthesis - New Progress*, IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/62220>.

- [120] A.Y. Liu, M.L. Cohen, Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science* (1979) 245 (1989) 841–842. <https://doi.org/10.1126/science.245.4920.841>.
- [121] E.D. Koutsouroubi, I. Vamvasakis, C. Drivas, S. Kennou, G.S. Armatas, Photochemical deposition of SnS<sub>2</sub> on graphitic carbon nitride for photocatalytic aqueous Cr(VI) reduction, *Chemical Engineering Journal Advances* 9 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100224>.
- [122] D. Ma, X. Li, X. Wang, Y. Luo, Research development on graphitic carbon nitride and enhanced catalytic activity on ammonium perchlorate, *RSC Advances* 11 (2021) 5729–5740. <https://doi.org/10.1039/D0RA09079D>.
- [123] J. Liebig, Uber einige Stickstoff - Verbindungen, *Annalen Der Pharmacie* 10 (1834) 1–47. <https://doi.org/10.1002/jlac.18340100102>.
- [124] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1938/fermi/biographical>.
- [125] S. Obregón, Exploring nanoengineering strategies for the preparation of graphitic carbon nitride nanostructures, *FlatChem* 38 (2023) 100473. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100473>.
- [126] A. Zambon, J.-M. Mouesca, C. Gheorghiu, P.A. Bayle, J. Pécaut, M. Claeys-Bruno, S. Gambarelli, L. Dubois, s-Heptazine oligomers: promising structural models for graphitic carbon nitride, *Chemical Science* 7 (2016) 945–950. <https://doi.org/10.1039/C5SC02992A>.
- [127] S. Cao, J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride, *Advanced Materials* 27 (2015) 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>.
- [128] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties, *Advances in Physics* 18 (1969) 193–335. <https://doi.org/10.1080/00018736900101307>.
- [129] R.M.A. Lieth, J.C.J.M. Terhell, Transition Metal Dichalcogenides, in: *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1977: pp. 141–223. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-017-2750-1_4).



- [130] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis, 2D transition metal dichalcogenides, *Nature Reviews Materials* 2 (2017) 17033. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- [131] I. Rapti, F. Bairamis, I. Konstantinou, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> Heterojunction for Photocatalytic Removal of Phenol and Cr(VI), *Photochem* 1 (2021) 358–370. <https://doi.org/10.3390/photochem1030023>.
- [132] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris, Chemically prepared magnetic nanoparticles, *International Materials Reviews* 49 (2004) 125–170. <https://doi.org/10.1179/095066004225021882>.
- [133] A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shandilya, D.-Y. Jeong, J.-H. Lim, P. Singh, Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 67 (2018) 28–51. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.007>.
- [134] M. Antonopoulou, P. Bika, I. Papailias, S.-K. Zervou, A. Vrettou, I. Efthimiou, G. Mitrikas, N. Ioannidis, C. Trapalis, P. Dallas, D. Vlastos, A. Hiskia, Photocatalytic degradation of organic micropollutants under UV-A and visible light irradiation by exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts, *Science of The Total Environment* 892 (2023) 164218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164218>.
- [135] O.S. Arvaniti, A. Petala, A.A. Zalaora, D. Mantzavinos, Z. Frontistis, Solar light-induced photocatalytic degradation of methylparaben by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in different water matrices, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 95 (2020) 2811–2821. <https://doi.org/10.1002/jctb.6564>.
- [136] S. Stefa, M. Zografaki, M. Dimitropoulos, G. Paterakis, C. Galiotis, P. Sangeetha, G. Kiriakidis, M. Konsolakis, V. Binas, High surface area g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as superior solar-light photocatalyst for the degradation of parabens, *Applied Physics A* 129 (2023). <https://doi.org/10.1007/s00339-023-07032-y>.
- [137] S. Ganesan, T. Kokulnathan, S. Sumathi, A. Palaniappan, Efficient photocatalytic degradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), *Scientific Reports* 14 (2024) 2284. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52688-y>.

- [138] N.F.F. Moreira, M.J. Sampaio, A.R. Ribeiro, C.G. Silva, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysis of organic micropollutants in urban wastewater under visible light, *Applied Catalysis B* 248 (2019) 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.001>.
- [139] M. Jiménez-Salcedo, M. Monge, M.T. Tena, Study of intermediate by-products and mechanism of the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water using graphitized carbon nitride nanosheets, *Chemosphere* 247 (2020) 125910. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125910>.
- [140] F. Bairamis, I. Konstantinou, Photocatalytic Degradation Pathways of the Valsartan Drug by TiO<sub>2</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Catalysts, *Reactions* 3 (2022) 160–171. <https://doi.org/10.3390/reactions3010012>.
- [141] C. Miranda, H. Mansilla, J. Yáñez, S. Obregón, G. Colón, Improved photocatalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites prepared by a simple impregnation method, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 253 (2013) 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.014>.
- [142] F. Bairamis, I. Konstantinou, WO<sub>3</sub> fibers/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z-scheme heterostructure photocatalysts for simultaneous oxidation/reduction of phenol/Cr(VI) in aquatic media, *Catalysts* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11070792>.
- [143] J. Xu, Y. Wang, Y. Zhu, Nanoporous Graphitic Carbon Nitride with Enhanced Photocatalytic Performance, *Langmuir* 29 (2013) 10566–10572. <https://doi.org/10.1021/la402268u>.
- [144] F. Lévy, *Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1976. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1433-5>.
- [145] X. Zhang, P. Ding, Y. Sun, Y. Wang, J. Li, J. Guo, MoS<sub>2</sub> nanosheets on C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> realizing improved electrochemical hydrogen evolution, *Materials Letters* 197 (2017) 41–44. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.135>.
- [146] A. Kuc, N. Zibouche, T. Heine, Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS<sub>2</sub>, *Physical Review B* 83 (2011) 245213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>.

- [147] E. Benavente, Intercalation chemistry of molybdenum disulfide, *Coordination Chemistry Reviews* 224 (2002) 87–109. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00392-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00392-7).
- [148] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz, Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor, *Physical Review Letters* 105 (2010) 136805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [149] C. Ling, Y. Ouyang, L. Shi, S. Yuan, Q. Chen, J. Wang, Template-Grown MoS<sub>2</sub> Nanowires Catalyze the Hydrogen Evolution Reaction: Ultralow Kinetic Barriers with High Active Site Density, *ACS Catalysis* 7 (2017) 5097–5102. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01595>.
- [150] L.O. Amaral, A.L. Daniel-da-Silva, MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> Nanocomposites for Adsorption and Photodegradation of Water Pollutants: A Review, *Molecules* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27206782>.
- [151] B. Sheng, J. Liu, Z. Li, M. Wang, K. Zhu, J. Qiu, J. Wang, Effects of excess sulfur source on the formation and photocatalytic properties of flower-like MoS<sub>2</sub> spheres by hydrothermal synthesis, *Materials Letters* 144 (2015) 153–156. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.056>.
- [152] H.K. Sadhanala, S. Senapati, K.V. Harika, K.K. Nanda, A. Gedanken, Green synthesis of MoS<sub>2</sub> nanoflowers for efficient degradation of methylene blue and crystal violet dyes under natural sun light conditions, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 14318–14324. <https://doi.org/10.1039/c8nj01731j>.
- [153] P. Guo, F. Zhao, X. Hu, Fabrication of a direct Z-scheme heterojunction between MoS<sub>2</sub> and B/Eu-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for an enhanced photocatalytic performance toward tetracycline degradation, *Journal of Alloys and Compounds* 867 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159044>.
- [154] J. Cui, Y. Zhang, Y. Zheng, Y. Pei, X. He, B. Xi, Catalytic degradation of carbamazepine by a novel granular visible-light-driven photocatalyst activating the peroxydisulfate system, *Chemical Engineering Journal* 421 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127867>.

- [155] S. Huang, C. Chen, H. Tsai, J. Shaya, C. Lu, Photocatalytic degradation of thiobencarb by a visible light-driven MoS<sub>2</sub> photocatalyst, *Separation and Purification Technology* 197 (2018) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.009>.
- [156] A. Castillo, Photocatalytic Degradation of Simazine under Visible Light Using Photocatalytic Degradation of Simazine under Visible Light Using Zinc Oxide/Molybdenum Disulfide Heterostructures Zinc Oxide/Molybdenum Disulfide Heterostructures, 2019. <https://scholarworks.utrgv.edu/etd/430>.
- [157] X. Liu, L. Zhao, H. Lai, X. Zhang, Z. Yi, Highly Effective Degradation of p-Nitrophenol Over MoS<sub>2</sub> Under Visible Light Illumination, *Catalysis Letters* 147 (2017) 2153–2159. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2113-6>.
- [158] J. Wang, B. Wei, L. Xu, H. Gao, W. Sun, J. Che, Multilayered MoS<sub>2</sub> coated TiO<sub>2</sub> hollow spheres for efficient photodegradation of phenol under visible light irradiation, *Materials Letters* 179 (2016) 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.032>.
- [159] E. Vijayakumar, M. Govinda raj, B. Neppolian, S. Kumar Lakhera, A. John Bosco, Hierarchical layered nanostructure of MoS<sub>2</sub>/boron doped reduced graphene oxide composites under visible light irradiation for effective antibiotic degradation and hexavalent chromium reduction, *Materials Letters* 296 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129891>.
- [160] J.S. Roy, G. Dugas, S. Morency, Y. Messaddeq, Rapid degradation of Rhodamine B using enhanced photocatalytic activity of MoS<sub>2</sub> nanoflowers under concentrated sunlight irradiation, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 120 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114114>.
- [161] G. Di Liberto, L.A. Cipriano, S. Tosoni, G. Pacchioni, Rational Design of Semiconductor Heterojunctions for Photocatalysis, *Chemistry – A European Journal* 27 (2021) 13306–13317. <https://doi.org/10.1002/chem.202101764>.
- [162] D. Monga, D. Ilager, N.P. Shetti, S. Basu, T.M. Aminabhavi, 2D/2D heterojunction of MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoflowers for enhanced visible-light-driven photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants, *Journal of Environmental Management* 274 (2020) 111208. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111208>.

- [163] L. Chen, M. Chen, D. Jiang, J. Xie, A facile strategy for SnS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction composite and the mechanism in photocatalytic degradation of MO, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 425 (2016) 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.003>.
- [164] F. Wang, Q. Zeng, J. Tang, L. Peng, J. Shao, S. Luo, Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuS Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity Under Visible-Light, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20 (2020) 5896–5905. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18543>.
- [165] S. Kumar, A. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation, *Catalysis Reviews* 62 (2020) 346–405. <https://doi.org/10.1080/01614940.2019.1684649>.
- [166] F. Bairamis, I. Rapti, I. Konstantinou, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based Z-scheme photocatalysts for environmental pollutants removal, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 40 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100749>.
- [167] F.M. Cadan, C. Ribeiro, E.B. Azevedo, Improving g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:WO<sub>3</sub> Z-scheme photocatalytic performance under visible light by multivariate optimization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesis, *Applied Surface Science* 537 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147904>.
- [168] F.A. Alharthi, A.A. Alghamdi, H.S. Alanazi, A.A. Alsyahi, N. Ahmad, Photocatalytic degradation of the light sensitive organic dyes: Methylene blue and rose bengal by using urea derived g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanocomposites, *Catalysts* 10 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/catal10121457>.
- [169] K. Qi, A. Zada, Y. Yang, Q. Chen, A. Khataee, Design of 2D–2D NiO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts for degradation of an emerging pollutant, *Research on Chemical Intermediates* 46 (2020) 5281–5295. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04262-0>.
- [170] S.M. Yadav, M.A. Desai, S.D. Sartale, Superoxide ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) radical species driven type II TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for RhB dye degradation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11019-z>.
- [171] H. Liu, J. Liang, L. shao, J. Du, Q. Gao, S. Fu, L. Li, M. Hu, F. Zhao, J. Zhou, Promoting charge separation in dual defect mediated Z-scheme MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for

- enhanced photocatalytic degradation activity: synergistic effect insight, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 594 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124668>.
- [172] A. Nawaz, S. Goudarzi, P. Saravanan, H. Zarrin, Z-scheme induced g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WS<sub>2</sub> heterojunction photocatalyst with improved electron mobility for enhanced solar photocatalysis, *Solar Energy* 228 (2021) 53–67. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.09.040>.
- [173] J. Jiang, Z. Mu, P. Zhao, H. Wang, Y. Lin, Photogenerated charge behavior of BiOI/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst in photoreduction of Cr(VI): A novel understanding for high-performance, *Materials Chemistry and Physics* 252 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123194>.
- [174] S. Obregón, M.A. Ruíz-Gómez, V. Rodríguez-González, A. Vázquez, D.B. Hernández-Uresti, A novel type-II Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic performance under simulated solar irradiation, *Materials Science in Semiconductor Processing* 113 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105056>.
- [175] A. Masoud, M.A. Ahmed, F. Kühn, G. Bassioni, Nanosheet g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enhanced by Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for highly efficient photocatalysts toward photodegradation of Rhodamine-B dye, *Heliyon* 9 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e22342>.
- [176] G. Mamba, A.K. Mishra, Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation, *Applied Catalysis B: Environmental* 198 (2016) 347–377. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.052>.
- [177] B. Tao, Z. Yan, In-situ synthesis of highly efficient visible light driven stannic oxide/graphitic carbon nitride heterostructured photocatalysts, *Journal of Colloid and Interface Science* 480 (2016) 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.009>.
- [178] P.S. Konstas, I. Konstantinou, D. Petrakis, T. Albanis, Synthesis, characterization of (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterojunctions and photocatalytic activity for organic pollutants degradation, *Catalysts* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8110554>.

- [179] K.H. Hu, X.G. Hu, J. Wang, Y.F. Xu, C.L. Han, Tribological properties of MoS<sub>2</sub> with different morphologies in high-density polyethylene, *Tribology Letters* 47 (2012) 79–90. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-9964-1>.
- [180] B. Visic, R. Dominko, M.K. Gunde, N. Hauptman, S.D. Skapin, M. Remskar, Optical properties of exfoliated MoS<sub>2</sub> coaxial nanotubes - analogues of graphene, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-593>.
- [181] Y. Tian, L. Ge, K. Wang, Y. Chai, Synthesis of novel MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts with enhanced hydrogen evolution activity, *Materials Characterization* 87 (2014) 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.10.020>.
- [182] M. Amini, A. Ramazani S.A, M. Faghihi, S. Fattahpour, Preparation of nanostructured and nanosheets of MoS<sub>2</sub> oxide using oxidation method, *Ultrasonics Sonochemistry* 39 (2017) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.024>.
- [183] J. Li, E. Liu, Y. Ma, X. Hu, J. Wan, L. Sun, J. Fan, Synthesis of MoS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as 2D heterojunction photocatalysts with enhanced visible light activity, *Applied Surface Science* 364 (2016) 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.236>.
- [184] X. Zhang, H. Suo, R. Zhang, S. Niu, X. qi Zhao, J. Zheng, C. Guo, Photocatalytic activity of 3D flower-like MoS<sub>2</sub> hemispheres, *Materials Research Bulletin* 100 (2018) 249–253. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.036>.
- [185] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [186] M. Dou, J. Wang, B. Gao, C. Xu, F. Yang, Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation, *Chemical Engineering Journal* 383 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123134>.
- [187] C.E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, B. Bilyeu, A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction, *Journal of Hazardous Materials* 223–224 (2012) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>.

- [188] X. Du, X. Yi, P. Wang, J. Deng, C.C. Wang, Enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and diclofenac sodium degradation under simulated sunlight irradiation over MIL-100(Fe)/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* 40 (2019) 70–79. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63160-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63160-2).
- [189] N. Ahmad, C.-F.J. Kuo, M. Mustaqeem, Synthesis of novel CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> binary photocatalyst towards efficient visible light reduction of Cr(VI) and dyes degradation for environmental remediation, *Chemosphere* 298 (2022) 134153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134153>.
- [190] M. Antonopoulou, A. Giannakas, I. Konstantinou, Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of benzoic acid in aqueous N-F-Codoped TiO suspensions: Optimization and modeling using the response surface methodology, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/520123>.
- [191] P.S. Konstas, C. Kosma, I. Konstantinou, T. Albanis, Photocatalytic treatment of pharmaceuticals in real hospital wastewaters for effluent quality amelioration, *Water (Switzerland)* 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/w11102165>.
- [192] L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G.L. Puma, S. Malato, Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations, *Journal of Hazardous Materials* 211–212 (2012) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.008>.
- [193] D.A. Pino-Sandoval, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, J.C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, Solar Photocatalysis for Degradation of Pharmaceuticals in Hospital Wastewater: Influence of the Type of Catalyst, Aqueous Matrix, and Toxicity Evaluation, *Water, Air, & Soil Pollution* 233 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05484-7>.
- [194] A.M. Amat, A. Arques, A. García-Ripoll, L. Santos-Juanes, R. Vicente, I. Oller, M.I. Maldonado, S. Malato, A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses, *Water Research* 43 (2009) 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.017>.
- [195] M.A. Sousa, C. Gonçalves, V.J.P. Vilar, R.A.R. Boaventura, M.F. Alpendurada, Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs, *Chemical Engineering Journal* 198–199 (2012) 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.060>.



- [196] A. Kane, L. Chafiq, S. Dalhatou, P. Bonnet, M. Nasr, N. Gaillard, J.M.D. Dikdim, G. Monier, A.A. Assadie, H. Zeghioud, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> S-scheme heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic Carbamazepine degradation and mineralization, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 430 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113971>.
- [197] D. Lambropoulou, E. Evgenidou, V. Saliverou, C. Kosma, I. Konstantinou, Degradation of venlafaxine using TiO<sub>2</sub>/UV process: Kinetic studies, RSM optimization, identification of transformation products and toxicity evaluation, *Journal of Hazardous Materials* 323 (2017) 513–526. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.074>.
- [198] R. Skibiński, A study of photodegradation of quetiapine by the use of LC-MS/MS method, *Central European Journal of Chemistry* 10 (2012) 232–240. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0133-4>.
- [199] A.J. Moreira, L.O. Campos, C.P. Maldi, J.A. Dias, E.C. Paris, T.R. Giraldo, G.P.G. Freschi, Photocatalytic degradation of Prozac® mediated by TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained via three synthesis methods: sonochemical, microwave hydrothermal, and polymeric precursor, *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 27032–27047. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08798-x>.