ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ & ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΝΟΣΟΚΟΜΕΙΑΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΑΡΑΓΚΑΚΗ ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΑΤΣΑΡΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ENVIRONMENTAL SCIENCES & ENGINEERING

MASTER THESIS

THE USE OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR THE TREATMENT OF HOSPITAL WASTEWATER

MARAGKAKI EMMANOUELA

MASTER THESIS SUPERVISOR: KATSARAKIS NIKOLAOS

HERAKLION 2022

Στους γονείς μου, Μιχαήλ & Αδαμαντία…

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Επιβλέπων Καθηγητής: Κατσαράκης Νικόλαος

Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών

Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Κανακίδου Μαρία

Καθηγήτρια, Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος & Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Καθηγητής, Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος & Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την αποδοχή μου καθώς και το Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο για παροχή υλικών και εργαστηριακού εξοπλισμού.

Εν συνεχεία, ευχαριστώ βαθύτατα τον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Νικόλαο Κατσαράκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγηση του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον επιστημονικό συνεργάτη του ΕΛΜΕΠΑ, Δρ. Σπύρο Δοκιανάκη για την πολύτιμη βοήθεια του και το χρόνο που αφιέρωσε για να συζητήσει μαζί μου ιδέες και προβληματισμούς που προέκυπταν κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ευαγγελία Βασιλάκη, επιστημονικό συνεργάτη του ΕΛΜΕΠΑ, για την κατασκευή και παροχή του συνθετικού καταλύτη αλλά και για τις χρήσιμες κατευθύνσεις και τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε καθώς και για το ενδιαφέρον και την υποστήριξη της καθόλη τη διάρκεια.

Συν τοις άλλοις, ευχαριστώ το Τμήμα Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αιγαίου καθώς και το Τμήμα Χημείας και συγκεκριμένα το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την εξαιρετική συνεργασία και για τις εργαστηριακές αναλύσεις που μου παρείχαν.

Ακόμα, θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κα Μαρία Κανακίδου και κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, για το χρόνο που διέθεσαν για αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τους γονείς μου, Μιχάλη και Αδαμαντία, καθώς και τα αδέλφια μου για την απεριόριστη στήριξη και κατανόηση τους. Και φυσικά, τους φίλους μου Βασίλη, Μαρία, Μαρίνα, Χριστίνα, Χρύσα και Ειρήνη για την αγάπη και υποστήριξη τους.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΟΝΟΜΑ: ΕΜΜΑΝΟΥΕΛΑ **ΕΠΩΝΥΜΟ:** ΜΑΡΑΓΚΑΚΗ
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 22/02/1995 **ΦΥΛΟ**: Θήλυ
ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑ: emmamaragkaki@hotmail.com

Εκπαίδευση:

2013 – 2018 **Δίπλωμα Μηχανικού Περιβάλλοντος**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα (Βαθμός: 8.27/10).
Τίτλος πτυχιακής εργασίας: ***"Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βυρσοδεψείου με οξείδωση Photo Fenton."***

2019 **Βεβαίωση Επιμόρφωσης, ΚΕΚ Τεχνικές Σχολές Επιμελητηρίου Ηρακλείου, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα.**
Τίτλος: Σχεδίαση Μέσω Ηλεκτρονικού Υπολογιστή AutoCAD-2D

2019 **Άδεια Άσκησης Επαγγέλματος Μηχανικού Περιβάλλοντος,** Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος – Τμήμα Δυτικής Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα.

2020-2022 **Μεταπτυχιακό Επιστήμη & Μηχανική Περιβάλλοντος,** Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Ελλάδα.
Τίτλος διπλωματικής εργασίας: ***"Χρήση των Προηγμένων Οξειδωτικών Μεθόδων για την Επεξεργασία Υγρών Νοσοκομειακών Αποβλήτων."***

Τιμητικές διακρίσεις:

2018 Award of Academic Excellence, Limmat Stiftung
The 2nd highest GPA in graduating class

Συνέδρια:

2022 ***"A study on the degradation of pharmaceutical compounds by heterogeneous photocatalysis"***

Emmanouela Maragkaki, Spyros Dokianakis, Evangelia Vasilaki , Stelios Gyparakis, Michail Fountoulakis, Athanasios Stasinakis, Nikos Katsarakis and Thrassyvoulos Manios,
The 8th World Congress on New Technologies (NewTech'22), 2-4 August 2022, Prague, Czech Republic

2022 ***"Photocatalytic removal of pharmaceutical compounds"***
Emmanouela Maragkaki, Spyros Dokianakis, Evangelia Vasilaki , Stelios Gyparakis, Michail Fountoulakis, Athanasios Stasinakis, Nikos Katsarakis and Thrassyvoulos Manios,
The 3rd International Conference on Environmental Design (ICED2022), 22-23 October 2022, Athens, Greece

<u>Ξένες Γλώσσες</u>:

- Αγγλικά
    - EDEXCEL, Level 2 Certificate

<u>Ψηφιακές δεξιότητες</u>:

- Microsoft Office
- OriginLab
- M/S Visio
- Autocad 2D
- Arc GIS
- EnergyPlus
- Open Studio (energy simulation)

CURICULUM VITAE

FIRST NAME: EMMANOUELA **SURNAME:** MARAGKAKI
DATE OF BIRTH: 22 FEBRUARY 1995 **GENDER**: Female
CONTACT: emmamaragkaki@hotmail.com

Education:

2013 – 2018 **B.Sc.** in Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania, Greece (Grade: 8.27/10).
B. Sc. project title: ***"Treatment of tannery waste-water with Photo Fenton oxidation."*** performed at Technology and Environmental Management Laboratory at Technical University of Crete under the supervision of Prof. E.Diamadopoulos.

2019 **Licence to Practice Profession** at Environmental Engineering, Technical Chamber of Greece (TCG).

2020-2022 **M.Sc.** in Environmental Sciences & Engineering, at the Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, Greece.
M.Sc. project title: ***"The Use of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Hospital Waste."*** performed at Materials Technology and Photonics Laboratory at Hellenic Mediterranean University under the supervision of Prof. N.Katsarakis.

Student awards:

2018 Award of Academic Excellence, Limmat Stiftung
The 2nd highest GPA in graduating class

Conference presentations & posters:

2022 ***"A study on the degradation of pharmaceutical compounds by heterogeneous photocatalysis"***

Emmanouela Maragkaki, Spyros Dokianakis, Evangelia Vasilaki , Stelios Gyparakis, Michail Fountoulakis, Athanasios Stasinakis, Nikos Katsarakis and Thrassyvoulos Manios,
The 8th World Congress on New Technologies (NewTech'22), 2-4 August 2022, Prague, Czech Republic

2022 ***"Photocatalytic removal of pharmaceutical compounds"***
Emmanouela Maragkaki, Spyros Dokianakis, Evangelia Vasilaki , Stelios Gyparakis, Michail Fountoulakis, Athanasios Stasinakis, Nikos Katsarakis and Thrassyvoulos Manios,
The 3rd International Conference on Environmental Design (ICED2022), 22-23 October 2022, Athens, Greece

Languages:

- English
    - EDEXCEL, Level 2 Certificate

Computer Skills:

- Microsoft Office
- OriginLab
- M/S Visio
- Autocad 2D
- Arc GIS
- EnergyPlus
- Open Studio (energy simulation)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την επεξεργασία νοσοκομειακών υγρών αποβλήτων, των οποίων η δειγματοληψία προήλθε από Γενικό Βενιζέλειο Ηρακλείου. Προηγουμένως, διερευνήθηκε η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση εννέα φαρμακευτικών ουσιών (cefadroxil, amoxicillin, metronidazole, sulfamethoxazole, trimethoprim, diclofenac, acyclovir, valsartan, carbamazepine) με τη χρήση των καταλυτών P25 TiO_2 και ZnO σε τρεις διαφορετικές μήτρες: υδάτινη, δείγμα από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων καθώς και το μίγμα των ενώσεων αυτών. Είναι πλέον γνωστό, ότι οι φαρμακευτικές ενώσεις είναι τεχνητές χημικές ουσίες που δεν αποδομούνται βιολογικά και υπάρχει κίνδυνος τόσο για το περιβάλλον όσο και για τη δημόσια υγεία που χρίζει ειδικής διαχείρισης και επεξεργασίας. Οι προηγμένες μέθοδοι οξείδωσης θεωρούνται πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις και μπορούν να συνδυαστούν με βιολογικές διεργασίες. Οι μέθοδοι που επιλέχθηκαν, για την επεξεργασία αυτού του είδους αποβλήτων, ήταν η φωτοκατάλυση με P25 TiO_2 ή 2% rGO-TiO_2, η φωτοκατάλυση με P25 TiO_2 και H_2O_2 και η Photo Fenton.

Η πρώτη σειρά πειραμάτων που αφορά τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων στις διάφορες μήτρες, έγινε με σκοπό τον έλεγχο των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διεργασία όπως ο τύπος του καταλύτη και η συγκέντρωση του ρύπου. Εν συνεχεία, η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιήθηκε και σε μίγμα των εννέα φαρμακευτικών ουσιών στις μήτρες από τα στάδια της ΕΕΛ. Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων εφαρμόστηκαν οι AOPs σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα. Τέλος, η τρίτη σειρά αφορούσε την εφαρμογή των αποτελεσμάτων των παραπάνω πειραμάτων σε πιλοτική κλίμακα.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου κρίθηκε από το ποσοστό απομάκρυνσης της συγκέντρωσης του ρύπου. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης έφερε η υδάτινη μήτρα, ενώ ακολουθούν οι μήτρες δείγματος από πρωτοβάθμια και έπειτα από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης βελτιώθηκαν όταν η αρχική συγκέντρωση των ρύπων έγινε από 25 ppm σε 5 ppm, ενώ το είδος του καταλύτη επηρεάστηκε από την εκάστοτε μήτρα καθώς και τη φαρμακευτική ένωση που πρόκειται να αποδομηθεί. Όσον αφορά το μίγμα των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων, τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά με κάποιες ουσίες όπως το amoxicillin να

φτάνουν στην πλήρη αποδόμηση. Αντίθετα, στην περίπτωση του μίγματος η μήτρα που επιφέρει τα καλύτερα ποσοστά αποδόμησης είναι το δείγμα μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία. Τέλος, για τα νοσοκομειακά απόβλητα, η μέθοδος Photo Fenton έφερε καλύτερα αποτελέσματα.

Λέξεις κλειδιά: φαρμακευτικές ενώσεις, φωτοκατάλυση, TiO_2, ZnO, μήτρα, προηγμένες μέθοδοι οξείδωσης, νοσοκομειακά απόβλητα, cefadroxil, amoxicillin, metronidazole, sulfamethoxazole, trimethoprim, diclofenac, acyclovir, valsartan, carbamazepine.

ABSTRACT

This Master of Science (MSc) dissertation investigated the treatment of hospital wastewater. Samples were obtained from the Venizeleio General Hospital of Heraklion. In the first stage of this master thesis, the photocatalytic degradation of nine pharmaceuticals compounds (cefadroxil, amoxicillin, metronidazole, sulfamethoxazole, trimethoprim, diclofenac, acyclovir, valsartan, carbamazepine) was investigated using P25 TiO_2 and ZnO as catalysts in three different matrices: aqueous, samples from primary and tertiary treatment municipal wastewater as well as the mixture of these compounds. Pharmaceutical compounds are well-known artificial chemical substances, which do not degrade biologically resulting the risk to the environment and public health. For this reason, these compounds need special management and treatment before they are discharged into the environment. Advanced oxidation methods are considered as promising and alternative methods, which could be combined with biological processes. The methods chosen for the treatment of this type of wastewater in this work, are photocatalysis with P25 TiO_2 or 2% rGO-TiO_2, photocatalysis with P25 TiO_2/H_2O_2 and Photo Fenton.

The first series of experiments, which concerned the investigation of the behavior of nine pharmaceutical compounds in different matrices and it aimed to examine the parameters that affect the process such as the type of catalyst and the initial concentration of the pharmaceutical pollutant. Subsequently, the photocatalytic process was carried out with the mixture of the nine pharmaceutical compounds in the matrices from the steps of WWTPs. In the second series, AOPs were applied to real hospital waste. Finally, the third series concerned with the application of the results of the above experiments on a pilot scale.

Treatment efficiency was evaluated by the percentage of concentration of the pharmaceutical pollutant removal. As expected, the aqueous matrix had the best degradation rates, followed by the sample from primary and tertiary treatment of municipal wastewater. The results of the removal were improved when the initial concentration of pollutants was made from 25 to 5 ppm, while the type of catalyst was affected by the respective matrix as well as the pharmaceutical compound which would be degraded. Regarding the mixture of nine pharmaceuticals compounds, the results were satisfactory with some substances such as amoxicillin which reached to complete degradation. On the other hand, in this case of mixture

the best degradation rates were observed on matrix of sample from tertiary treatment. Finally, the Photo Fenton method had the best results for treatment of hospital wastewater.

Keywords: pharmaceuticals compounds, photocatalysis, TiO_2, ZnO, matrix, advanced oxidation methods, hospital wastewater, cefadroxil, amoxicillin, metronidazole, sulfamethoxazole, trimethoprim, diclofenac, acyclovir, valsartan, carbamazepine.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος 1

Α. Θεωρητικό Μέρος 3

Κεφάλαιο 1: Φαρμακευτικές Ουσίες και Περιβάλλον 3

1.1 Εισαγωγή 3

1.2 Βασικές κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων 4

1.2.1 Αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη φάρμακα 4

1.2.2 Αντιβιοτικά 5

1.2.3 Αντιεπιληπτικά 7

1.2.4 β – αναστολείς 7

1.2.5 Άλλες κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων 8

1.3 Μεταβολισμός φαρμακευτικών ουσιών 8

1.4 Πηγές ρύπανσης και τύχη φαρμακευτικών ενώσεων 10

1.4.1 Πηγές φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον 11

1.4.2 Δίοδοι φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον 13

1.4.3 Αποδέκτες 14

1.5 Επιπτώσεις φαρμακευτικών ουσιών στην υγεία και το περιβάλλον 15

1.5.1 Επιδράσεις μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων 16

1.5.2 Επιδράσεις αντιβιοτικών 17

1.5.3 Επιδράσεις άλλων κατηγοριών φαρμακευτικών ουσιών 20

1.6 Νομοθεσία φαρμακευτικών ουσιών 21

1.7 Κατανάλωση φαρμακευτικών ουσιών 22

1.7.1 Κατάσταση στην Ελλάδα 25

1.8 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον 29

1.8.1 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα λύματα 29

1.8.2 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στο πόσιμο νερό 30

1.8.3 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα .. 31

1.8.4 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές ΕΕΛ στην Ελλάδα 32
1.9 Φαρμακευτικές ενώσεις που μελετήθηκαν 34
1.9.1 Cefadroxil 35
1.9.2 Amoxicillin 35
1.9.3 Metronidazole 36
1.9.4 Sulfamethoxazole 38
1.9.5 Trimethoprim 39
1.9.6 Acyclovir 40
1.9.7 Diclofenac 41
1.9.8 Valsartan 43
1.9.9 Carbamazepine 44
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων 46
2.1 Εισαγωγή 46
2.2 Συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων 47
2.2.1 Στάδια βιολογικής επεξεργασίας 48
2.2.2 Παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από τις ΕΕΛ……..... 51
2.2.3 Σύγκριση συστήματος ενεργού ιλύος με MBR στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών…….. 55
2.3 Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (AOPs) 59
2.3.1 Φωτόλυση και UV/ H_2O_2 60
2.3.2 Οζονισμός, UV/O_3 και O_3/H_2O_2 62
2.3.3 Fenton και Photo-Fenton 63
2.3.4 Ηλεκτροχημική οξείδωση 64
2.3.5 Ultrasound, US 64
2.3.6 Ετερογενής Φωτοκατάλυση 64
2.4 Εφαρμογή Συνδυαστικών Μεθόδων σε Νοσοκομειακά Απόβλητα 80
2.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση και αντικείμενο παρούσας εργασίας 85

Κεφάλαιο 3: Πειραματική Διαδικασία 87

3.1 Υλικά και δείγματα 87

3.2 Αναλυτική διαδικασία πειραμάτων 89

3.2.1 Πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης φαρμακευτικών ενώσεων σε διαφορές μήτρες 90

3.2.2 Πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης μίγματος φαρμακευτικών ενώσεων σε διαφορές μήτρες…. 91

3.2.3 Πειραματική διαδικασία της εφαρμογής AOPs στα νοσοκομειακά απόβλητα 91

3.2.4 Πειραματική διάταξη 92

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι 95

3.4 Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας μίγματος νοσοκομειακών υγρών αποβλήτων 101

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση 106

4.1 Φωτοκατάλυση φαρμακευτικών ουσιών σε υδάτινη μήτρα 106

4.1.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm cefadroxil με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη……. 106

4.1.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm amoxicillin με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη…… 108

4.1.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm metronidazole με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη 111

4.1.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη……. 113

4.1.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm trimethoprim με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη 115

4.1.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm diclofenac με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη…… 118

4.1.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm acyclovir με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη……. 119

4.1.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm valsartan με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη……. 121

4.1.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη 124

4.1.10 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole και 5 ppm carbamazepine με 200 ppm ZnO ως καταλύτη 127

4.1.11 Σύνοψη αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ουσιών με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη σε υδάτινη μήτρα 129

4.2 Φωτοκατάλυση φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων 130

4.2.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm cefadroxil με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες. 131

4.2.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm amoxicillin με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 132

4.2.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm metronidazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 133

4.2.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 134

4.2.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm trimethoprim με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 135

4.2.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm diclofenac με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες. 136

4.2.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm acyclovir με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες…. 137

4.2.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm valsartan με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες…. 138

4.2.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 139

4.2.10 Σύνοψη αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ουσιών με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων 140

4.3 Φωτοκατάλυση φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων 141

4.3.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm cefadroxil με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 142

4.3.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm amoxicillin με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 144

4.3.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm metronidazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 146

4.3.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm sulfamethoxazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 148

4.3.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm trimethoprim με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 150

4.3.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm diclofenac με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 152

4.3.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm acyclovir με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 154

4.3.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm valsartan με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 155

4.3.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 157

4.2.10 Σύνοψη αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ουσιών με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων 158

4.4 Φωτοκατάλυση μίγματος των εννέα φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων με χρήση 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες 161

4.5 Εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης σε νοσοκομειακά απόβλητα 164

4.5.1 Σύνοψη αποτελεσμάτων της εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στα νοσοκομειακά απόβλητα 165

4.5.2 Φωτοκατάλυση με P25 TiO_2 και σε συνδυασμό με H_2O_2 στο δείγμα νοσοκομειακών αποβλήτων 1A 171

4.6 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση μίγματος νοσοκομειακών αποβλήτων σε πιλοτική μονάδα 176

5. Συμπεράσματα 178

6. Βιβλιογραφία 180

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

EP: Emerging Pollutants

PCs: Pharmaceutical Compounds

PhACs: Pharmaceutical Active Compounds

AOPs: Advanced Oxidation Processes

MW: Molecular Weight

ΧΥΤΑ: Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων

ΜΣΑΦ: Μη Στεροειδή Αντιφλεγμονώδη Φάρμακα

EC_{50}: Half Maximal Effective Concentration

LC_{50}: Half Maximal Lethal Concentration

ECDC: European Centre for Disease prevention and Control

ΕΕ: Ευρωπαϊκή Ένωση

ΕΟΧ: Ευρωπαϊκός Οικονομικός Χώρος

CMZ: Carbamazepine

DFC: Diclofenac

ΟΟΣΑ: Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης

ΕΕΛ: Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων

ΠΟΜΑ: Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

ΜΕΥΑ: Μονάδες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

MBR: Membrane Bio Reactors

SRT: Solid Retention Time

HRT: Hydraulic Retention Time

MLSS: Mixed Liquor Suspended Solids

LP: Low Pressure

EB: Energy Band

VB: Valence Band

CB: Conductivity Band

PZC: Point of Zero Charge

COD: Chemical Oxygen Demand

TSS: Total Suspended Solids

SBR: Sequencing Batch Reactor

CFD: Cefadroxil

AMX: Amoxicillin

MNZ: Metronidazole

SMZ: Sulfamethoxazole

TMP: Trimethoprim

DCF: Diclofenac

ACV: Acyclovir

VAL: Valsartan

CMZ: Carbamazepine

Πρόλογος

Μια από τις κύριες ανησυχίες παγκοσμίως είναι η ρύπανση των υδάτων από οργανικές ουσίες που προκύπτουν από πολλές βιομηχανικές, γεωργικές και αστικές δραστηριότητες του ανθρώπου σε συνδυασμό με τη συνεχόμενη ανάπτυξη του πληθυσμού της γης που δημιουργεί αυξανόμενη ζήτηση πόσιμου νερού. Έτσι, η συνεχής απελευθέρωση πολύπλοκων οργανικών προϊόντων στο υδάτινο περιβάλλον προκαλεί υποβάθμιση της ποιότητας του νερού και κινδύνους για την υγεία και την επιβίωση των έμβιων όντων [1].

Οι δύο τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει μάρτυρες τόσο επιστημονικού όσο και κοινοτικού ενδιαφέροντος στην παρουσία των αναδυόμενων ρύπων (Emerging pollutants, EP) ή μικρορύπων, οι οποίοι αποτελούν φυσικές ή συνθετικές χημικές ουσίες που ανιχνεύτηκαν στο φυσικό περιβάλλον λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους στην καθημερινή ζωή [2,3]. Επί του παρόντος, δεν υπάρχει καμία νομοθετική παρέμβαση ή κατευθυντήριες γραμμές για τη ρύθμιση της παρουσίας τους στο περιβάλλον [4,5]. Πάνω από 1000 ενώσεις ταξινομούνται ως αναδυόμενοι ρύποι σε 16 διαφορετικές ομάδες όπως ενδοκρινικοί διαταράκτες, φυτοφάρμακα, καλλυντικά, προϊόντα προσωπικής φροντίδα, φάρμακα (PCs) και αντιδιαβρωτικά [6].

Μια από τις σημαντικότερες ομάδες αναδυόμενων ρύπων (ECs) είναι αυτή των Φαρμακευτικών Δραστικών Ενώσεων (PhACs). Σημαντικό μέρος των ενώσεων αυτών απεκκρίνονται αμετάβλητα ή ως μεταβολίτες, τα οποία εισέρχονται στα συστήματα αποχέτευσης και έχουν ανιχνευτεί σε δείγματα λυμάτων, επιφανειακών και υπόγειων νερών, ακόμη και στο πόσιμο νερό. Αν και η απέκκριση, από ιατρική φροντίδα ανθρώπων και ζώων, είναι η κύρια πηγή ρύπανσης, άλλες εκπομπές μπορεί να προέρχονται από τις εγκαταστάσεις παραγωγής, άμεση διάθεση φαρμάκων στα νοικοκυριά και από υπόγειες διαρροές υποδομών αποχέτευσης [7, 8].

Τα περισσότερα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν σχεδιαστεί να στοχεύουν συγκεκριμένες μεταβολικές οδούς σε ανθρώπους και ζώα. Όμως, η δράση τους σε άλλους οργανισμούς, τόσο ζωικούς όσο και φυτικούς, μπορεί να γίνει επιζήμια ακόμη σε χαμηλές συγκεντρώσεις [9]. Έτσι, η αναποτελεσματική απομάκρυνση αυτών των ενώσεων από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με συμβατικές φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες ευνοεί τη συσσώρευση τους στους υδάτινους αποδέκτες σε επίπεδα ng/L – μg/L καθώς και φαινόμενα βιοσυσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα καθιστώντας απαραίτητη την ανάπτυξη αποτελεσματικών και ασφαλών τεχνολογιών για την αντιμετώπιση τους [10].

Τα τελευταία χρόνια, ένας μεγάλος αριθμός Προηγμένων Διεργασιών Οξείδωσης (AOPs) αναπτύσσονται για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από τα λύματα όπως χημικές, ηλεκτροχημικές, φωτοχημικές και φωτοηλεκτροχημικές τεχνολογίες καθώς και πολυάριθμες αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των φαρμακευτικών προϊόντων καθώς και μεταβολιτών τους σε διάφορες μήτρες [11].

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την εφαρμογή προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων και ιδιαίτερα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με TiO_2 και ZnO σε νοσοκομειακά απόβλητα που προέρχονται από το Βενιζέλειο Νοσοκομείο της περιοχής του Ηρακλείου καθώς και εννέα ευρέως χρησιμοποιούμενων φαρμακευτικών ουσιών διαφόρων θεραπευτικών κατηγοριών σε διαφορετικές μήτρες (απιονισμένο νερό και αστικά λύματα) με στόχο την ασφαλή διάθεση τους.

Α. Θεωρητικό Μέρος

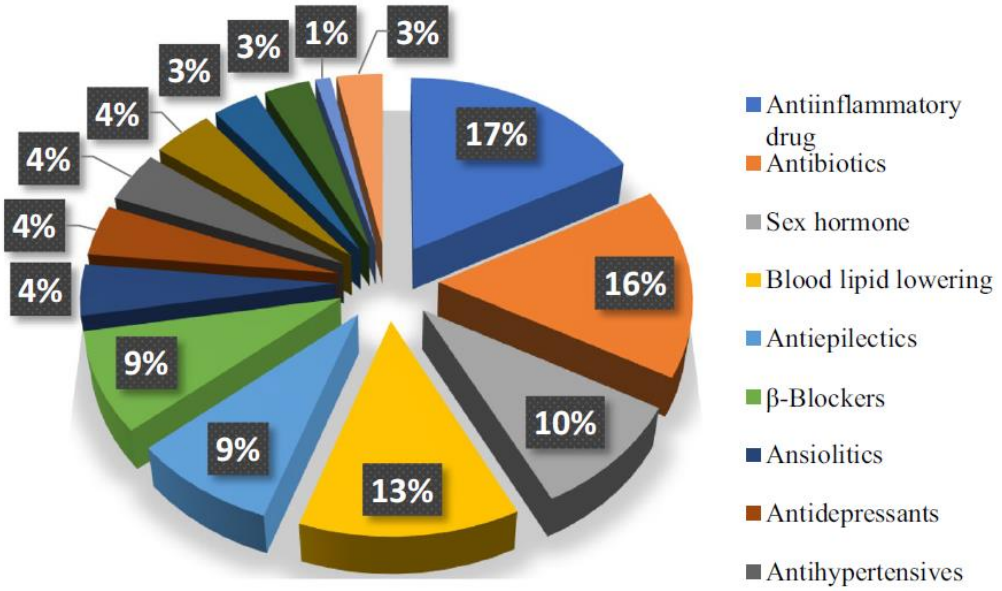
Κεφάλαιο 1: Φαρμακευτικές Ουσίες και Περιβάλλον

1.1 Εισαγωγή

Ως φαρμακευτική ένωση θεωρείται κάθε ουσία ή συνδυασμός ουσιών που μπορεί να χορηγηθεί σε ανθρώπους ή ζώα για ιατρική διάγνωση προκειμένου να αποκατασταθούν, βελτιωθούν ή τροποποιηθούν οργανικές λειτουργίες τους καθώς και ουσίες που έχουν άλλες ιατρικές χρήσεις (απολυμαντικά, αντισηπτικά, ακτινογραφικές ουσίες, διαγνωστικά αντιδραστήρια κτλ.). Ο όρος φαρμακευτικές ενώσεις αναφέρεται σε μία μεγάλη κατηγορία ευρέως διαδεδομένων χημικών ενώσεων που αποτελούνται από περίπλοκα μόρια με ποικιλία χαρακτηριστικών ομάδων, φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων. Εκατοντάδες νέα μόρια συντίθενται κάθε χρόνο, προκειμένου να αντικαταστήσουν άλλες φαρμακευτικές ενώσεις που η χρήση τους σήμερα είναι περιορισμένη.

Τα τελευταία χρόνια, η επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον μελετάται εκτενώς και έχει διαπιστωθεί ότι τα φορτία που απαντώνται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων είναι σχετικά συγκρίσιμες με εκείνα των αγροχημικών [12]. Η εμφάνιση των φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον έχει διερευνηθεί σε διάφορες μελέτες ανά χώρες του κόσμου όπως η Αυστρία, Βραζιλία, Καναδά, Κροατία, Αγγλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ιταλία, Ισπανία, Ελβετία, Ολλανδία και ΗΠΑ και έχουν ανιχνευτεί περισσότερες από 80 φαρμακευτικές ουσίες από διάφορες κατηγορίες μέχρι και σε επίπεδο μg/L σε λύματα, επιφανειακά και υπόγεια ύδατα [7].

Με βάση τα διαθέσιμα στοιχεία για την περιβαλλοντική ρύπανση από φαρμακευτικές πηγές, αυτές οι θεραπευτικές ουσίες κατηγοριοποιούνται σε ορμόνες, αντιβιοτικά, ουσίες μείωσης των λιπιδίων του αίματος, κτηνιατρικά προϊόντα και μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 1.1 [12]. Τη μεγαλύτερη διάδοση έχουν τα αντιφλεγμονώδη και τα αντιβιοτικά, διότι δεν είναι απαραίτητη η συνταγογράφηση τους. Δυστυχώς, τα αντιβιοτικά αν και είναι εξαιρετικά ευεργετικά για την ανθρώπινη υγεία, δεν είναι εύκολα βιοαποδομήσιμα και η παρουσία τους στο περιβάλλον προκαλεί μεγάλη ανησυχία.



Εικόνα 1.1 Ποσοστά ανά κατηγορία φαρμακευτικών ουσιών που συναντώνται στο περιβάλλον. Ελήφθη από την παραπομπή [12].

1.2 Βασικές κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων

1.2.1 Αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη φάρμακα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα φαρμακευτικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως παυσίπονα. Τα περισσότερα αναλγητικά διαθέτουν αντιφλεγμονώδης και αντιπυρετικές ιδιότητες. Μεγάλες ποσότητες παυσίπονων συνταγογραφούνται για ανθρώπινη ιατρική φροντίδα, αλλά συχνά πωλούνται σε μεγαλύτερες ποσότητες χωρίς ιατρική συνταγή, τα λεγόμενα "μη συνταγογραφούμενα φάρμακα". Στη Γερμανία, τα δεδομένα συνταγογράφησης είναι προσβάσιμα μέσω των ασφαλιστικών εταιρειών αλλά μόνο πρόχειρες εκτιμήσεις είναι δυνατές για τις ποσότητες φαρμάκων που προσφέρονται στα νοσοκομεία ή πωλούνται ως μη συνταγογραφούμενα φάρμακα [7].

Η παρακεταμόλη (acetaminophen) και η ασπιρίνη (acetysalycylic acid) είναι τα δύο πιο δημοφιλή παυσίπονα που πωλούνται κυρίως ως μη συνταγογραφούμενα φάρμακα. Μάλιστα, στη Γερμανία οι συνολικές ποσότητες ασπιρίνης που πωλούνται ετησίως έχουν υπολογιστεί σε 500 τόνους. Ωστόσο, άλλα αναλγητικά όπως η δικλοφενάκη (diclofenac) ή ιβουπροφαίνη (ibuprofen), που πωλούνται στη Γερμανία σε ετήσιες ποσότητες 75 και 180 τόνους αντίστοιχα, έχουν αναγνωριστεί ως ύψιστης σημασίας για τον κύκλο του νερού λόγω του γεγονότος ότι δεν απομακρύνονται εύκολα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών

λυμάτων, όπως η ασπιρίνη. Σύμφωνα με έρευνες, έχει ανιχνευτεί η δικλοφενάκη σε συγκεντρώσεις μέχρι και μg/L στα λύματα και επιφανειακά νερά σε χώρες όπως η Αυστρία, Βραζιλία, Γερμανία, Ελλάδα, Ισπανία, Ελβετία και ΗΠΑ [7]. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά διαφόρων αναλγητικών φαρμάκων φαίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Φυσικοχημικοί παράμετροι και υδάτινη τοξικότητα των πιο διαδεδομένων αναλγητικών και αντιφλεγμονωδών φαρμάκων. Ελήφθη από την παραπομπή [7].

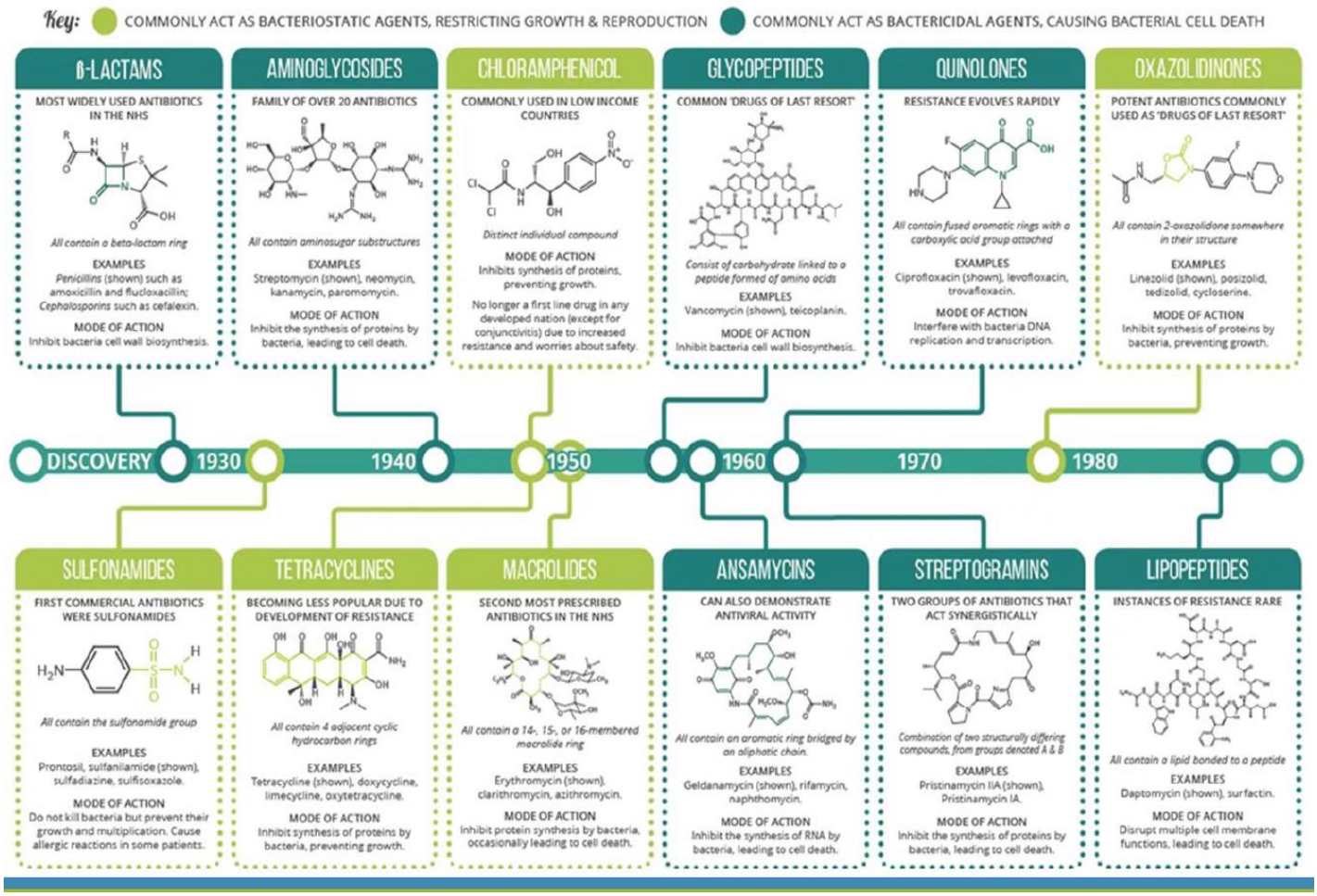
Drug	**MW (g/mol)**	**Vapor pressure (mmHg)**	**Solubility (mg/L)**	**pK_a (20^oC)**	**$logK_{ow}$**	**Henry's constant (m^3/m)**	**EC_{50} (mg/L)**	
							Daphnia	**Algae**
Diclofenac	296.2	$6.14x10^{-8}$	2.37	4.1-4.5	1.9-4.5	$4.7x10^{-12}$	22-68	72
Ibuprofen	206.3	$1.86x10^{-4}$	21	3.5-4.9	2.5-4.0	$1.5x10^{-7}$	9-101	342
Naproxen	230.3	$1.27x10^{-6}$	144	4.2-4.5	3.2-3.3	$3.4x10^{-10}$	166.3	625
Ketoprofen	254.3	$1.46x10^{-6}$	51	4.5	3.1	$2.1x10^{-11}$	164	248
Mefanamic acid	241.3	$5.83x10^{-9}$	20	4.2	5.1	$1.7x10^{-8}$	-	4.33
Paracetamol	151.2	$5.20x10^{-6}$	1400-2400	2.3	2.0	$6.4x10^{-13}$	50	133
Aspirin	180.0	$6.56x10^{-5}$	4600	3.5	1.2	$1.9x10^{-9}$	88	107

1.2.2 Αντιβιοτικά

Αυτή η κατηγορία φαρμάκων χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ή πρόληψη βακτηριακών λοιμώξεων. Αποτελούν οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους που παράγονται από μικροοργανισμούς και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις παρεμποδίζουν άλλους μικροοργανισμούς [13]. Αν και είναι ευεργετικές ουσίες για την ανθρώπινη ύπαρξη, ταυτόχρονα δημιουργούν σοβαρές περιβαλλοντικές ανησυχίες. Ωστόσο, η συνεχής και υπερβολική χρήση τους σε μεγάλη κλίμακα αποτελούν σοβαρό ζήτημα για τη δημόσια υγεία [12].

Το πρώτο αντιβακτηριδιακό φάρμακο κατασκευάστηκε από τον Alexander Fleming, το 1929 και υπήρξε η πιο σημαντική ανακάλυψη εκείνου του αιώνα λόγω της μείωσης του ποσοστού θνησιμότητας και νοσηρότητας. Παρά το εξαιρετικό αυτό επίτευγμα, ακολούθησε η ανάπτυξη ανθεκτικότητας από ορισμένους μικροοργανισμούς [12].

Τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται στην ιατρική, γεωργία, κτηνοτροφία και στις υδατοκαλλιέργειες. Οι κύριες κατηγορίες αντιβιοτικών με βάση τη χημική τους δομή απεικονίζονται στην Εικόνα 1.2. Τα αντιβιοτικά της ομάδας των β-λακταμών είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ουσίες στην ιατρική. Όσον αφορά στα ζώα, γίνεται χρήση αντιβιοτικών για την ανατροφή και την ενίσχυση της αύξησης τους. Μελέτες από τους Van Boeckel et al. έδειξαν ότι η χρήση αντιβιοτικών στην κτηνοτροφία έφτασε περίπου του 63.151 τόνους το 2010 και έχει προβλεφθεί ότι θα αυξηθεί κατά περίπου 67% έως το 2030. Ομοίως, και στην υδατοκαλλιέργεια. Άλλα αντιβιοτικά όπως η στρεπτομυκίνη και η οξυτετρακυκλίνη εφαρμόζονται στην πρόληψη προσβολών σε καλλιέργειες λαχανικών και οπωροφόρων. Τέλος, η οξυτετρακυκλίνη, τα σουλφοναμίδια, η ερυθρομυκίνη και η φλορφενικόλη χρησιμοποιούνται στα ιχθυοτροφεία για την καλλιέργεια ψαριών και μαλακίων [13].



Εικόνα 1.2 Κατηγορίες αντιβιοτικών με βάση τη χημική τους δομή, τον τρόπο δράσης τους, τον οργανισμό από τον οποίο παράγονται και την πορεία της βιοσύνθεσης τους. Ελήφθη από την παραπομπή [13].

1.2.3 Αντιεπιληπτικά

Τα αντιεπιληπτικά φάρμακα παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα αποτελεσματικότητας σε ποικίλες νευρολογικές παθήσεις και ψυχικές διαταραχές. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στους ποικίλους μηχανισμούς δράσης τους σε επίπεδο νευροδιαβιβαστών-νευροϋποδοχέων, διαύλων ιόντων και συστημάτων δευτέρου αγγελιοφόρου.

Ένα από τα πιο διαδεδομένα αντιεπιληπτικά φάρμακα είναι η καρβαμαζεπίνη (carbamazepine) και έχει ανιχνευτεί στα αστικά λύματα και επιφανειακά ύδατα. Έρευνες έχουν δείξει ότι δεν απομακρύνεται σημαντικά (λιγότερο από 10%) στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Στη Γερμανία, η καρβαμαζεπίνη έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις έως και 1075 ng/L, ενώ η πριμιδόνη (primidon) έως και 635 ng/L σε δείγματα επιφανειακών υδάτων. Διαφορετικές μελέτες πεδίου από τους Kuehn and Mueller, Brauch, Heberer, δείχνουν ότι οι δύο αυτές ουσίες δεν εξασθενούν κατά τη διείσδυση τους στα υπόγεια ύδατα αφού ανιχνεύτηκαν σε ρηχά πηγάδια με μέγιστη συγκέντρωση καρβαμαζεπίνης έως 1.1 g/L και 30 ng/L σε πόσιμο νερό [7].

1.2.4 β – αναστολείς

Οι β – αναστολείς είναι φάρμακα που μπλοκάρουν τους αδρενεργικούς υποδοχείς στους οποίους επιδρούν οι ενδογενείς κατεχολαμίνες. Εκτός από την αντιαρρυθμική τους δράση χρησιμοποιούνται και στην αρτηριακή υπέρταση, στη στεφανιαία νόσο και την καρδιακή ανεπάρκεια. Έχουν τη δυνατότητα να επιδρούν στον φλεβόκομβο και να κάνουν την καρδιακή συχνότητα πιο αργή. Μία άλλη εξαιρετικά ευεργετική αντιαρρυθμική επίδραση των β – αναστολών είναι η πρόληψη του αιφνίδιου καρδιακού θανάτου σε ασθενείς που πάσχουν από καρδιακή ανεπάρκεια. Ακόμα, χρησιμοποιούνται για αρρυθμίες, υπερτροφική μυοκαρδιοπάθεια, υπερθυροειδισμό και προφύλαξη από ημικρανία.

Μερικοί β-αναστολείς είναι λιποδιαλυτοί, ενώ άλλοι υδατοδιαλυτοί. Οι πιο γνωστοί είναι metoprolol, propsnolol, betaxolol, bisoprolol και nadolol. Αρκετοί από αυτούς έχουν ανιχνευτεί στα αστικά λύματα σε επίπεδο μg/L σύμφωνα με τους Sedlak και Pinkston. Μόνο οι metoprolol, propsnolol και bisoprolol έχουν βρεθεί σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά νερά [7]. Οι Hirsch et al. ανέφεραν ότι δεν βρέθηκαν τέτοιες ενώσεις σε υπόγεια ύδατα και πόσιμο νερό. Ωστόσο, οι Sacher et al., ανίχνευσαν το sotalol σε μέγιστη συγκέντρωση των 560 ng/L σε τρία δείγματα υπόγειων υδάτων από περιοχή της Γερμανίας [7].

1.2.5 Άλλες κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων

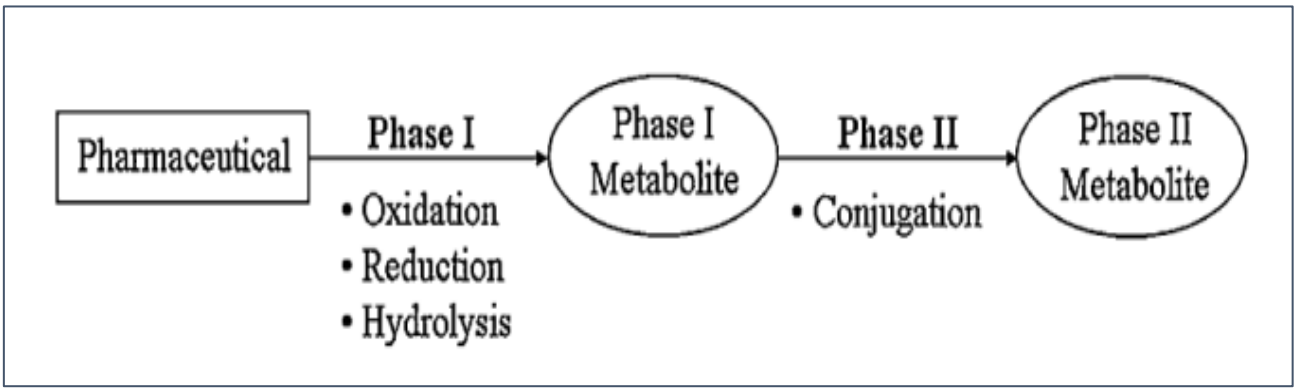
Μια άλλη ομάδα φαρμακευτικών ενώσεων αποτελούν οι ρυθμιστές λιπιδίων αίματος που στοχεύουν στην αντιμετώπιση του προβλήματος των αυξημένων λιπιδίων του ορού δηλαδή μείωση της χοληστερόλης και των τριγλυκεριδίων. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες ομάδες: τις στανίνες και φιβράτες. Το πιο συχνά ανιχνεύσιμο φάρμακο στο υδάτινο περιβάλλον είναι το clofibric acid και οι ενεργοί μεταβολίτες τους clofibrate, etofyllin clofibrate, και etofibrate [7].

Η στεροειδείς ορμόνες περιλαμβάνουν κυρίως τα αντισυλληπτικά, τα οποία είναι συνταγογραφούμενα, αλλά λόγω της υψηλής τους δραστικότητας, τα συνολικά ποσά που πωλούνται είναι σχετικά χαμηλά. Έτσι, συνθετικές στεροειδείς ορμόνες όπως τα οιστρογόνα 17α-ethinylestradiol (EE2) και mestranol έχουν ανιχνευτεί σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξεως ng/L στα λύματα [7].

1.3 Μεταβολισμός φαρμακευτικών ουσιών

Ο ανθρώπινος οργανισμός διαθέτει πολύπλοκα ενζυμικά συστήματα για την απομάκρυνση ουσιών που είναι ξένες προς τον ενδιάμεσο μεταβολισμό (ξενοβιοτικά). Σε αυτή την κατηγορία ουσιών υπάγονται και τα φάρμακα, επειδή ακριβώς δεν ενσωματώνονται στο μεταβολισμό του κυττάρου για την παραγωγή ενέργειας. Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται τα ποσοστά ανά μητρική φαρμακευτική ουσία που απεκκρίνεται από τον άνθρωπο. Οι μεταβολικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στη βιομετατροπή των φαρμακευτικών ουσιών διακρίνονται σε δύο φάσεις [14]:

1. Οξειδώσεις, αναγωγές και υδρολύσεις (Μεταβολική φάση I)
2. Συζεύξεις ή συνθετικές αντιδράσεις (Μεταβολική φάση II)



Εικόνα 1.3 Σχηματική απεικόνιση της βιομετατροπής των φαρμακευτικών ουσιών προς αύξηση της πολικότητας τους. Ελήφθη από την παραπομπή [15].

Κατά τη μεταβολική φάση Ι προστίθενται στα μόρια ενεργές ομάδες, ενώ στη μεταβολική φάση ΙΙ λαμβάνουν χώρα ομοιοπολικές συζεύξεις σχηματίζοντας υδρόφιλα και εύκολα απεκκρίσιμα μόρια, τα οποία είναι συνήθως αδρανή [15], όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 1.3.

Οι αντιδράσεις βιομετασχηματισμού μπορεί να μεταβολίσουν ένα φάρμακο με τους παρακάτω τρόπους:

- Μετατροπή του ενεργού φαρμάκου σε αδρανή προϊόντα
- Μετατροπή ενός ενεργού φαρμάκου σε ενεργό μεταβολίτη
- Μετατροπή ανενεργού φαρμάκου σε ενεργό μεταβολίτη
- Μετατροπή ενεργού φαρμάκου σε τοξικό μεταβολίτη

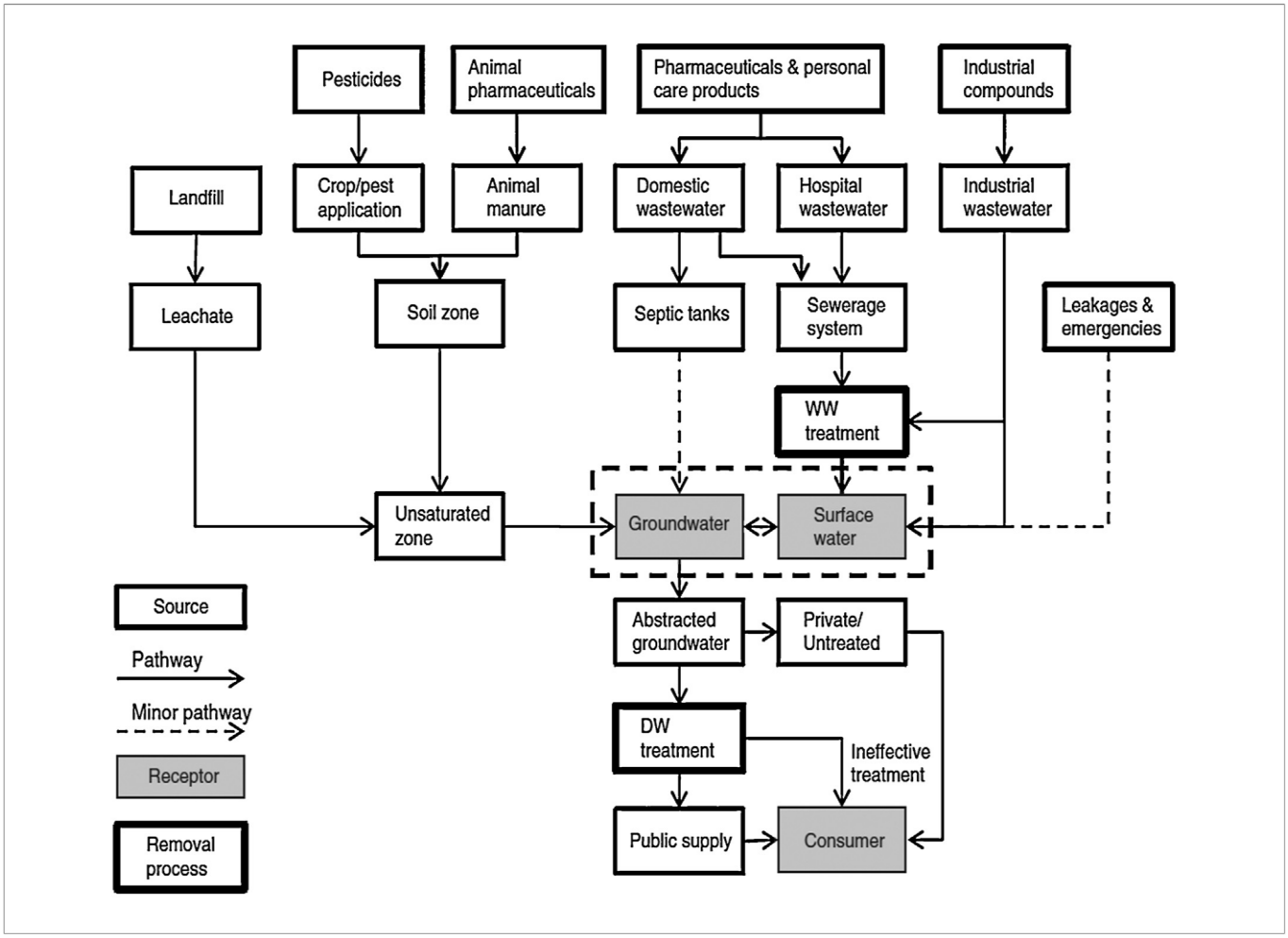
Πίνακας 1.2 Ποσοστό μητρικής φαρμακευτικής ουσίας που απεκκρίνεται από το ανθρώπινο σώμα [6].

Compounds	Pharmaceutical class	Percentage of parent compound excreted (%)
Amoxicillin	Antibiotic	60
Trimethoprim	Antibiotic	≥70
Ciprofloxacin	Antibiotic	≥70
Sulfamethoxazole	Antibiotic	6-39
Naproxen	Anti-inflammatory	-
Diclofenac	Anti-inflammatory	6-39
Salicylic acid	Anti-inflammatory	6-39
Mefenamic acid	Anti-inflammatory	-
Ibuprofen	Analgesic	≤5
Carbamazepine	Antiepileptic	≤5
Propranolol	Beta-blocker	<5
Atenolol	Beta-blocker	50-90
Clofibric acid	Blood lipid regulator	-
Bezafibrate	Blood lipid regulator	40-69

*Στον παραπάνω Πίνακα ο συμβολισμός – (dashed line) σημαίνει ότι δεν αναφέρονται δεδομένα.

1.4 Πηγές ρύπανσης και τύχη φαρμακευτικών ενώσεων

Αν και υπάρχουν μελέτες και αναλύσεις στη βιβλιογραφία για τις πηγές, την εμφάνιση, την περιβαλλοντική συμπεριφορά και την τύχη των αναδυόμενων ρύπων, η οδός αυτών από τις πηγές στους δέκτες εξακολουθεί να αποτελεί ουσιαστικό θέμα για προηγμένη έρευνα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι πληροφορίες είναι ακόμη ελλιπής λόγω των προβλημάτων που δημιουργούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων-στόχων και την πολυπλοκότητα των περιβαλλοντικών χαρακτηριστικών, μεταξύ άλλων που μπορεί να καθορίσει μια απρόβλεπτη συμπεριφορά των αναδυόμενων ρύπων στον αέρα, στο νερό ή στο έδαφος. Για να αποτυπωθούν σχηματικά οι δίοδοι από τους οποίους ορισμένες φαρμακευτικές ενώσεις εισέρχονται σε διάφορους αποδέκτες όπως επιφανειακά και υπόγεια ύδατα καθώς και στους ίδιους τους καταναλωτές πραγματοποιήθηκε έρευνα από τους Stuart et al. (Εικόνα 1.4) [16].



Εικόνα 1.4 Σχηματική απεικόνιση των διόδων ορισμένων φαρμακευτικών ενώσεων από τις πηγές στους αποδέκτες. Ελήφθη από την παραπομπή [16].

Σημαντικοί κίνδυνοι μπορεί να προκύψουν για την ανθρώπινη υγεία από την έκθεση τοξικών ρυπαντών, οι οποίοι είναι παρόντες στα νερά από τα οποία προέρχεται το πόσιμο νερό. Η μεταφορά των ρύπων στο υδατικό περιβάλλον μπορεί να περιγραφεί από ένα μοντέλο πηγή – δίοδος – αποδέκτης, το οποίο λαμβάνει υπόψη [16]:

- Την πηγή του ρύπου π.χ. λάσπη λυμάτων που εξαπλώνεται σε καλλιεργήσιμη γη
- Τη δίοδο που ταξιδεύει από την πηγή π.χ. ροή μέσω ρωγμής στον υδροφόρο ορίζοντα
- Τον αποδέκτη π.χ. ένας καταναλωτής που πίνει νερό βρύσης

Οι πηγές των φαρμακευτικών ουσιών σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, ιζήματα και στο πόσιμο νερό ποικίλλουν και περιλαμβάνουν εφαρμογές φυτοφαρμάκων στη γεωργία, στην κηπουρική, στα πάρκα, στα γήπεδα και εκκενώσεων ή διαρροών από τα νοικοκυριά, τα νοσοκομειακά και βιομηχανικά λύματα, τη θεραπεία ζώων, τη κοπριά για γεωργική χρήση και τη διάθεση στερεών αποβλήτων [17].

Η ρύπανση από σημειακές πηγές προέρχεται από διακριτές πηγές, των οποίων οι εισροές στα υδάτινα συστήματα μπορούν να οριστούν χωροταξικά με σαφή τρόπο. Παραδείγματα τέτοιας ρύπανσης αποτελούν τα βιομηχανικά λύματα (π.χ. χαρτοβιομηχανίες, εργοστάσια επεξεργασίας τροφίμων), εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων συνδυασμένες με υπερχειλίσεις λυμάτων και όμβριων, ζωικά απορρίμματα, εξόρυξη πόρων και χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) [17].

Αντίθετα, η ρύπανση από μη σημειακές πηγές προέρχεται από ασαφής διάχυτες πηγές που εμφανίζονται συνήθως σε ευρεία γεωγραφική περιοχή. Παραδείγματα τέτοιας ρύπανσης αποτελούν οι γεωργικές απορροές (παρασιτοκτόνα και λιπάσματα), όμβρια ύδατα, αστική απορροή και ατμοσφαιρική εναπόθεση (υγρή και ξηρή εναπόθεση επίμονων οργανικών ρύπων). Περίπου το 70% της έκτασης της γης στο Ηνωμένο Βασίλειο χρησιμοποιείται για γεωργικούς σκοπούς και περίπου το 6% για αστικούς [17].

1.4.1 Πηγές φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον

Οι πρωταρχικές πηγές φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον είναι η ανθρώπινη απέκκριση που ακολουθείται από την απόρριψη των αστικών και νοσοκομειακών λυμάτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και την τελική διάθεση τους στους υδάτινους αποδέκτες.

Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από πολλές μελέτες που δείχνουν ότι οι κύριες εκπομπές φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον αποτελούν όντως τα αστικά και

νοσοκομειακά λύματα [18, 19]. Τα δε νοσοκομειακά λύματα έχουν πολύπλοκη σύνθεση με υψηλές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών που προέρχονται από διάφορες δραστηριότητες όπως αναισθησία, θεραπεία καρκίνου, διάγνωση, αναλγησία κ.ά. [20]. Έχει αναφερθεί ότι η μέση συγκέντρωση διαφόρων φαρμακευτικών ενώσεων στα νοσοκομειακά λύματα είναι 2-150 φορές υψηλότερη από αυτές που συναντώνται στα αστικά [21]. Σε μερικές χώρες τα νοσοκομειακά λύματα αντιμετωπίζονται ως οικιακά και απορρίπτονται απευθείας στο δίκτυο αποχέτευσης, χωρίς καμία προεπεξεργασία, ενώ σε λίγες χώρες θεωρούνται ως βιομηχανικά και υφίστανται προεπεξεργασία πριν την απόρριψη τους στο αστικό δίκτυο αποχέτευσης [20].

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των κοινών ρύπων που υπάρχουν στα νοσοκομειακά λύματα εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, οι εγκαταστάσεις αυτές έχουν σχεδιαστεί για να απομακρύνουν εύκολα βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου καθώς και παθογόνους μικροοργανισμούς και όχι βιοδραστικούς οργανικούς μικρορρυπαντές όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα [20].

Μέχρι και σήμερα δεν υπάρχουν κάποιες ειδικές διεργασίες απομάκρυνσης μέσω των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας. Παρόλα αυτά, η τελική συμπεριφορά των φαρμακευτικών ενώσεων στις μονάδες αυτές μπορεί να ταξινομηθεί ως εξής [22]:

- Αποδόμηση σε μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις (μερική βιοαποικοδόμηση) ή πλήρη ανοργανοποίηση σε CO_2 και νερό, όπως η ασπιρίνη.
- Προσρόφηση στην ιλύ λόγω λιποφιλικότητας και απομάκρυνση μ' αυτή.
- Μετατροπή σε συζευγμένες ενώσεις (conjugates) που μπορούν αργότερα να υδρολυθούν αποδίδοντας την αρχική ένωση ή μετατροπή τους σε πιο υδρόφιλους αλλά σταθερούς μεταβολίτες που θα διαφύγουν από την επεξεργασία των μονάδων και θα καταλήξουν στους αποδέκτες.

Επιπλέον, οι βιομηχανικές εκροές περιέχουν ποικιλία χημικών ουσιών, όμως οι συγκεντρώσεις τους εμφανίζονται αυξανόμενες σε συγκεκριμένες τοποθεσίες και δεν διαχέονται ευρέως στο περιβάλλον. Πρόσφατα, σε Ασιατικές χώρες ανιχνεύτηκαν υψηλές συγκεντρώσεις της τάξεως των mg/L για συγκεκριμένες φαρμακευτικές ουσίες σε εκροές βιομηχανιών [23]. Αντίθετα, στην Ευρώπη και την Αμερική το φορτίο των φαρμακευτικών ενώσεων στις εκροές θεωρείται αμελητέο.

Επιπροσθέτως, η απόρριψη των ληγμένων ή αχρησιμοποίητων φαρμάκων που καταλήγουν στην αποχέτευση ή στα σκουπίδια μέσω των οικιακών αποβλήτων, αποτελούν μια σημαντική εισροή στο συνολικό φορτίο και άμεσο κίνδυνο. Αν και η συσκευασία του φαρμάκου συνιστά την επιστροφή στο φαρμακείο, η διάθεση τους στο νεροχύτη ή τουαλέτα είναι υψηλή αφού δεν υπόκειται σε κάποιον έλεγχο. Από μια έρευνα που διεξήχθη στο αμερικανικό κοινό διαπιστώθηκε ότι μόνο το 1.4% των ερωτηθέντων επέστρεψαν τα αχρησιμοποίητα φάρμακα στο φαρμακείο, ενώ το 54% τα πέταξε στα σκουπίδια και το 35.4% τα απέρριψε στο νεροχύτη/τουαλέτα. Μια άλλη έρευνα που έλαβε χώρα στην Αγγλία, έδειξε ότι το 63.2% των ερωτηθέντων τα πετάει στα οικιακά απορρίμματα, το 21.8% τα επιστρέφει στο φαρμακείο και το 11.5% τα απορρίπτει στην τουαλέτα [24].

Άλλη μια πηγή φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον αποτελεί η κτηνιατρική χρήση που περιλαμβάνει τις μονάδες εκτροφής ζώων και τις υδατοκαλλιέργειες. Ένα μέρος απεκκρίνεται από τα ζώα και καταλήγει είτε στα υδάτινα οικοσυστήματα μέσω των αποβλήτων των εγκαταστάσεων είτε στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα μέσω της κοπριάς που χρησιμοποιείται ως λίπασμα. Επίσης, τα υπολείμματα των ιχθυοκαλλιεργειών (ορμόνες, αντιβιοτικά κτλ.) εισέρχονται είτε άμεσα στο νερό είτε έμμεσα προερχόμενα από τις εκκρίσεις των ψαριών [25].

Τα στραγγίσματα που προέρχονται από την υγειονομική ταφή απορριμμάτων, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αφού περιέχουν μεγάλες ποσότητες λιπαρών οξέων. Επίσης, μπορεί να περιέχουν καφεΐνη, νικοτίνη, φαινόλες, στερόλες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, χλωριωμένους διαλύτες και φθαλικές ενώσεις [26]. Η παρουσία φαρμακευτικών προϊόντων και η υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων κάτω από ΧΥΤΑ έχει επιβεβαιωθεί από αρκετούς συγγραφείς [16]. Δυο έρευνες από τους Barnes et al., και Buszka et al., που μελέτησαν την υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ανίχνευσαν μια σειρά βιομηχανικών ενώσεων (απορρυπαντικά, αντιοξειδωτικά, επιβραδυντικά πυρκαγιάς, πλαστικοποιητές) καθώς και φαρμακευτικά προϊόντα (αντιβιοτικά, αντιφλεγμονώδης, βαρβιτουρικά) [16, 27].

1.4.2 Δίοδοι φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον

Για πολλές φαρμακευτικές ουσίες, η διαδρομή από την πηγή προς τον αποδέκτη δεν είναι αρκετά σαφής καθώς υπάρχει έλλειψη πληροφοριών για τις περισσότερες από αυτές. Η διαδρομή που διανύει ένας ρύπος στο περιβάλλον θα εξαρτηθεί από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα του στο νερό [16].

Οι άμεσοι οδοί για να φτάσουν τα φαρμακευτικά προϊόντα στα υπόγεια ύδατα περιλαμβάνουν διαρροές υπονόμων, απόρριψη λυμάτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας, απευθείας στο έδαφος ή σε επιφανειακά ύδατα που στη συνέχεια διεισδύουν, στραγγίσματα από χώρους υγειονομικής ταφής, διαρροές από δεξαμενές αποθήκευσης και άλλες απορρίψεις στο έδαφος, όπως από σηπτικές δεξαμενές [16].

Οι ρύποι που εμφανίζονται στην επιφάνεια του εδάφους θα μετακινηθούν μέσω της εδαφολογικής ζώνης, ακόρεστης και κορεσμένης, με τον καθιερωμένο τρόπο. Αυτή μπορεί να αποτελεί τη δίοδο για τα γεωργικά φυτοφάρμακα και των συστατικών της λυματολάσπης. Ένα άλλο σημαντικό μονοπάτι είναι η αλληλεπίδραση υπόγειων – επιφανειακών υδάτων. Σε πολλές περιπτώσεις, επεξεργασμένα λύματα από βιομηχανικές εγκαταστάσεις και λύματα απορρίπτονται στα επιφανειακά νερά που στη συνέχεια μπορεί να διεισδύσουν στα υπόγεια ύδατα από απώλειες ποταμών. Σε αυτήν την ανασκόπηση δεν έχει επισημανθεί ο ατμοσφαιρικός παράγοντας, αλλά ενδέχεται να κινητοποιηθούν μηχανισμοί για μη πτητικές ενώσεις. Για παράδειγμα, οι Hamscher και Hartung (2008), υποδεικνύουν ότι η σκόνη μπορεί να είναι μια νέα οδός εισόδου κτηνιατρικών ενώσεων στο περιβάλλον [16].

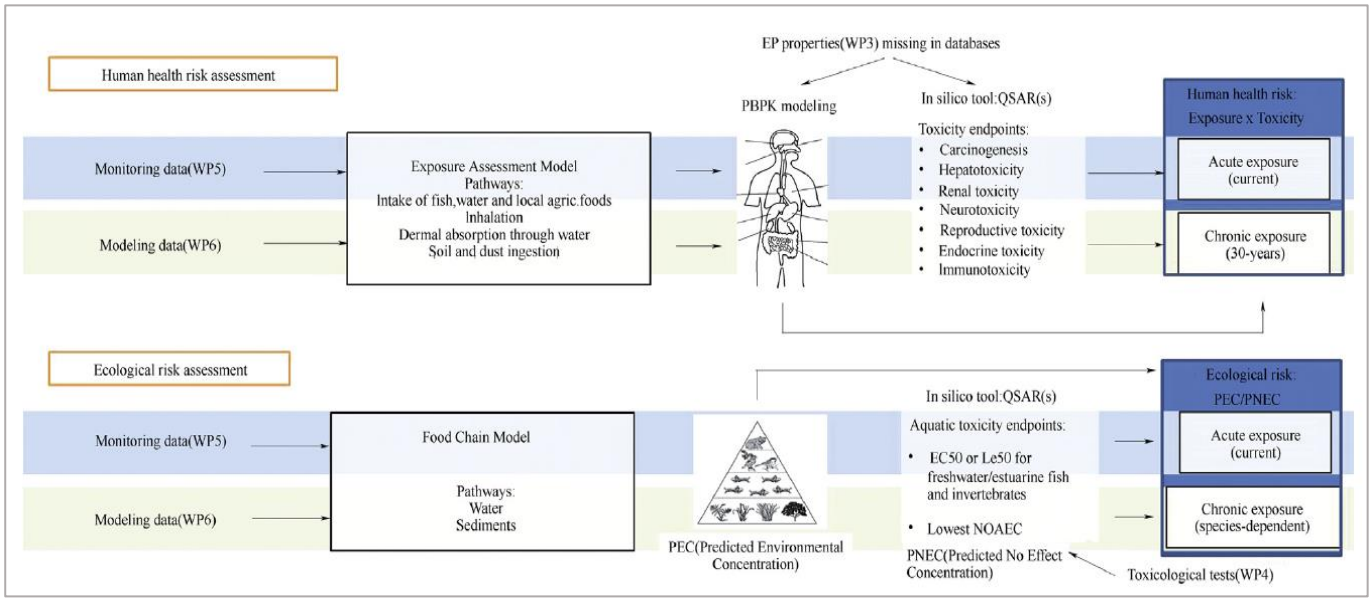
1.4.3 Αποδέκτες

Στο Ηνωμένο Βασίλειο, τα υπόγεια ύδατα προμηθεύουν περίπου το ένα τρίτο της δημόσιας παροχής νερού και ανέρχεται στο 80% της δημόσιας παροχής στη νοτιοανατολική Αγγλία. Επίσης, τα υπόγεια ύδατα παρέχουν νερό για βιομηχανική χρήση και την άρδευση και ενίσχυση βασικής ροής στα επιφανειακά ύδατα και την υγεία των υδάτινων οικοσυστημάτων σύμφωνα με την οδηγία για τα ύδατα Water Framework Directive (EC, 2000) [16].

Από άποψη χημικής κατάστασης, ως αποδέκτες μπορεί να θεωρηθούν το ίδιο υπόγειο υδάτινο σώμα, αντλήσεις πόσιμου νερού, επιφανειακά ύδατα και άμεσα εξαρτώμενα οικοσυστήματα. Σε περιοχές της νοτιοανατολικής Αγγλίας, η συνεισφορά των υπόγειων υδάτων στο ποτάμι μπορεί να φτάσει έως και 90%. Επομένως, οι αποδέκτες μπορούν να περιλαμβάνουν ανθρώπους που πίνουν νερό βρύσης καθώς και κάθε ζωντανό οργανισμό, όπως ασπόνδυλα και τα ψάρια και γενικά το περιβάλλον ευρύτερα [16].

1.5 Επιπτώσεις φαρμακευτικών ουσιών στην υγεία και το περιβάλλον

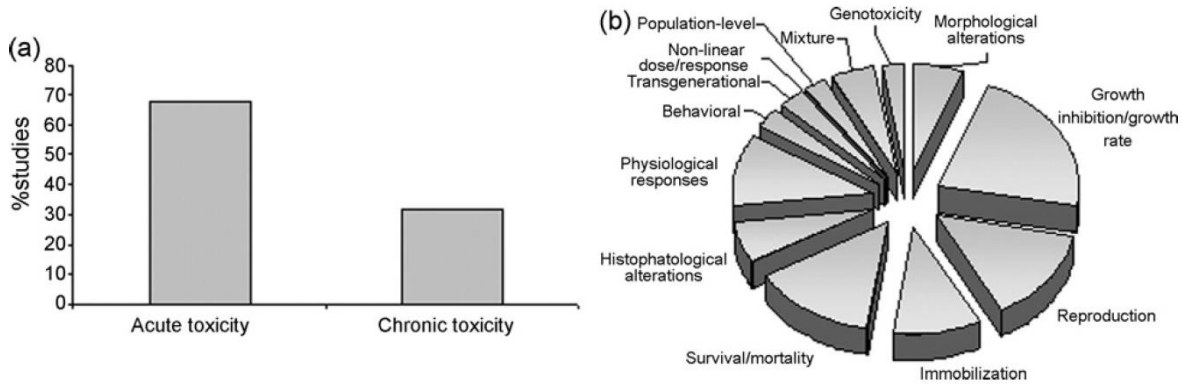
Η συνεχής κατανάλωση φαρμάκων ακόμα και σε χαμηλότερες δόσεις από αυτές που χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία ασθενειών αντιπροσωπεύει μια πιθανή απειλή τόσο για τη δημόσια υγεία όσο και για το περιβάλλον. Μια εκτίμηση των κινδύνων αυτών αναπαριστάται στην Εικόνα 1.5 [2].



Εικόνα 1.5 Πολλαπλής κλίμακας εκτίμηση των οικολογικών κινδύνων και των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία που προκύπτουν από την οξεία και χρόνια έκθεση σε φαρμακευτικές ουσίες που περιέχονται στα επιφανειακά ύδατα. Ελήφθη από τη παραπομπή [2].

Πολλοί οργανισμοί μη στόχοι, οι οποίοι διαθέτουν μεταβολικές οδούς, υποδοχείς ή βιομόρια παρόμοια με τον άνθρωπο και τα ζώα εκτίθενται ακούσια σε δραστικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Ένας ολοκληρωμένος τρόπος αξιολόγησης των επιπτώσεων τοξικότητας σε οργανισμούς μη στόχους πρέπει να περιλαμβάνει την ανάπτυξη ειδικών δοκιμών είτε για οξείες επιδράσεις (όπου συχνά καταγράφονται ποσοστά θνησιμότητας είτε χρόνιες επιδράσεις (μέσω έκθεσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις μιας χημικής ένωσης για παρατεταμένο χρονικό διάστημα). Οι μελέτες για τις οξείες επιδράσεις σε οργανισμούς που ανήκουν σε διάφορα τροφικά επίπεδα (φύκια, ζωοπλαγκτόν και άλλα ασπόνδυλα, ψάρια) είναι περισσότερες. Τα δεδομένα οξείας τοξικότητας είναι πολύτιμα μόνο όταν συμβαίνει τυχαία απόρριψη φαρμάκων. Οι δοκιμές για βιοσυσσώρευση και χρόνια τοξικότητα είναι σπάνιες λόγω της πολύπλοκης πειραματικής εργασίας που απαιτείται όπως παρατηρείται και από την Εικόνα 1.6α [28].

Ωστόσο, η πρόσφατη ανάπτυξη ευαίσθητων μεθόδων για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φαρμακευτικών ουσιών επιτρέπει την ανίχνευση και την ταυτοποίηση τους σε πολλά περιβαλλοντικά δείγματα. Αυτά τα δεδομένα είναι χρήσιμα για τον καθορισμό των δραστικών ουσιών που θα χρησιμοποιηθούν σε δοκιμές οικοτοξικότητας. Σύμφωνα με τα δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, η επιστημονική κοινότητα έχει ασχοληθεί κυρίως με θεραπευτικές κατηγορίες όπως τα αντιβιοτικά, μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη, ρυθμιστές λιπιδίων και ορμόνες [28].



Εικόνα 1.6 (α) Ποσοστά μελετών για οξεία και χρόνια τοξικότητα, (β) Κύρια σημεία που χρησιμοποιούνται σε οικοτοξικολογικές μελέτες εκφρασμένα σε σχετικό ποσοστό (τα στοιχεία συλλέχθηκαν από 94 άρθρα που δημοσιεύτηκαν μεταξύ 1996 – 2009). Ελήφθη από την παραπομπή [28].

1.5.1 Επιδράσεις μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων

Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ) είναι ασθενή οξέα που δρουν ανασταλτικά αντιστρέψιμα και μη στο ένα ή και στα δύο ισόμορφα των ενζύμων κυκλοοξυγενάσης (cyclooxygenase), COX-1 και COX-2, που εμπλέκονται στη σύνθεση διαφορετικών προσταγλανδινών από αραχιδονικό οξύ (arachidonic acid). Ένα ένζυμο κυκλοοξυγενάση παρόμοιο με το ανθρώπινο COX-2 έχει βρεθεί σε ψάρια καθιστώντας τα έτσι πιθανό στόχο. Οι προσταγλανδίνες παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη σύνθεση κελύφους των αυγών των πτηνών και λόγω αναστολής της σύνθεσής τους, έχει παρατηρηθεί η λέπτυνση του [28].

Μεταξύ των φαρμάκων της κατηγορίας αυτής, η δικλοφενάκη (diclofenac) έδειξε την πιο οξεία τοξική συμπεριφορά σε συγκεντρώσεις κάτω από 100 mg/L. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές χρόνιας τοξικότητας σε πέστροφες του είδους Oncorhynchus mykiss που έδειξαν κυτταρολογικές αλλαγές στο ήπαρ, στα νεφρά και στα βράγχια μετά από

28 ημέρες έκθεσης σε συγκέντρωση 1 g/L. Σε συγκέντρωση 5 g/L, νεφρικές βλάβες ήταν εμφανείς καθώς και βιοσυσσώρευση φαρμάκου στο ήπαρ, στα νεφρά, στα βράγχια και στους μυς [29]. Επίσης, ένα άλλο είδος πέστροφας, Salmo trutta f.fario, παρουσίασε παρόμοια κυτταρολογική βλάβη και μείωση του αιματοκρίτη μετά από 21 ημέρες έκθεσης σε 0.5 g/L αυτής της δραστικής ουσίας [30].

Οι Schmitt-Jansen et al. εκτίμησαν τη φυτοτοξικότητα της δικλοφενάκης καθώς και των φωτοχημικών προϊόντων της στο μονοκύτταρο χλωρόφυτο Scenedesmus vacuolatus, όπου εμφανίστηκε αναστολή αναπαραγωγής φυκιών από τη μητρική ένωση μόνο σε συγκέντρωση 23 mg/L. Ωστόσο, η απειλή αυξήθηκε σημαντικά όταν παρήχθησαν μεταβολίτες από 53 ώρες έκθεσης στο φως της ημέρας. Επιπλέον, η δικλοφενάκη ανέστειλε την ανάπτυξη θαλάσσιου φυτοπλαγκτόν, Dunaliella tertiolecta, σε συγκεντρώσεις 25 mg/L και άνω [30].

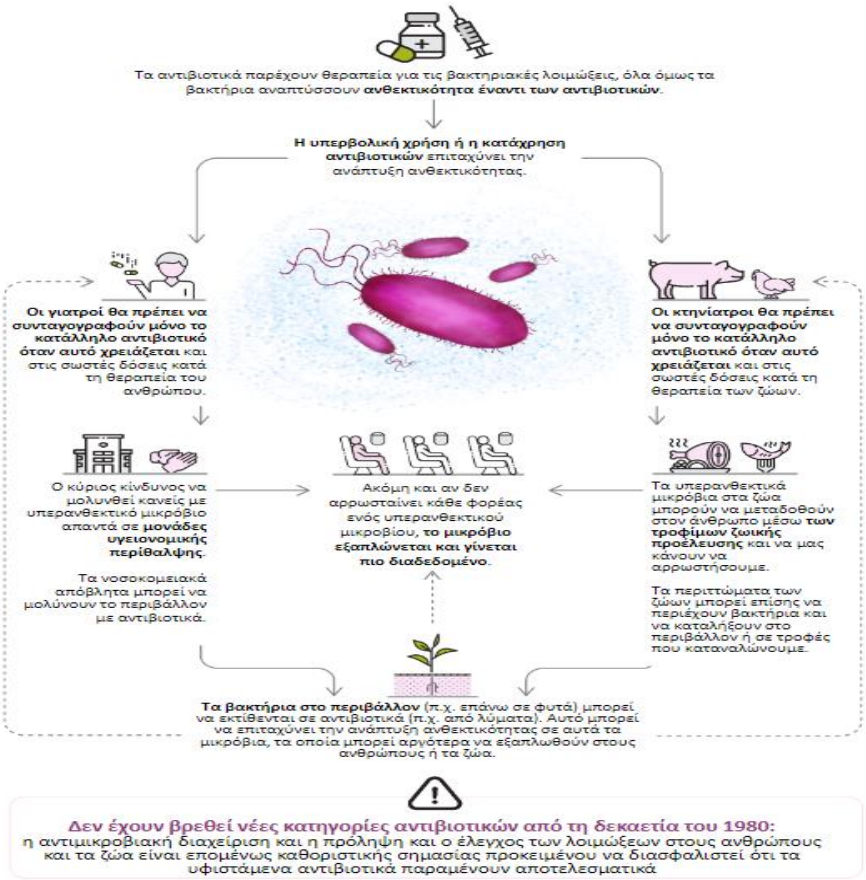
Η ιβουπροφαίνη είναι ένα άλλο φάρμακο που ανήκει στην κατηγορία των ΜΣΑΦ, με αποδεδειγμένη χρόνια τοξικότητα. Ειδικότερα, στο είδος Daphnia magna παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στο ρυθμό αύξησης του πληθυσμού σε συγκεντρώσεις από 0 έως 80 mg/L. Άλλες έρευνες έδειξαν αναστολή στην ανάπτυξη του κυανοβακτηρίου Synechocystis sp. και του υδρόβιου φυτού του γλυκού νερού Lemna minor σε έκθεση 1 έως 1000 μg/L και διάρκεια 5 και 7 ημερών, αντίστοιχα. Εξαιτίας της αποδεδειγμένης χρόνιας τοξικότητας της ουσία αυτής, αποτελεί μια πραγματική απειλή για τους οργανισμούς μη στόχους, ακόμη και σε αυτές τις χαμηλές συγκεντρώσεις που ανιχνεύεται στο περιβάλλον [31].

Όσον αφορά το φάρμακο ναπροξένη, έχουν γίνει δοκιμές οξείας τοξικότητας σε οργανισμούς όπως rotifer Brachionus calyciflorus, Ceriodaphnia dubia και Thamnocephalus platyurus όπου προκύπτει LC_{50} (Half Maximal Lethal Concentration) και EC_{50} (Half Maximal Effective Concentration) με τιμές συγκέντρωσης εντός του εύρους 1-100 mg/L, ενώ τα προϊόντα φωτόλυσης βρέθηκε να είναι πιο τοξικά [32]. Για το ευρέως συνταγογραφούμενο φάρμακο παρακεταμόλη έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές σε φύκια, νερόψυλλους, έμβρυα ψαριών, φωτοβακτήρια και βλεφαριδοφόρα. Το πιο ευαίσθητο είδος αποδείχθηκε το D.magna με EC_{50} 50 mg/L.

1.5.2 Επιδράσεις αντιβιοτικών

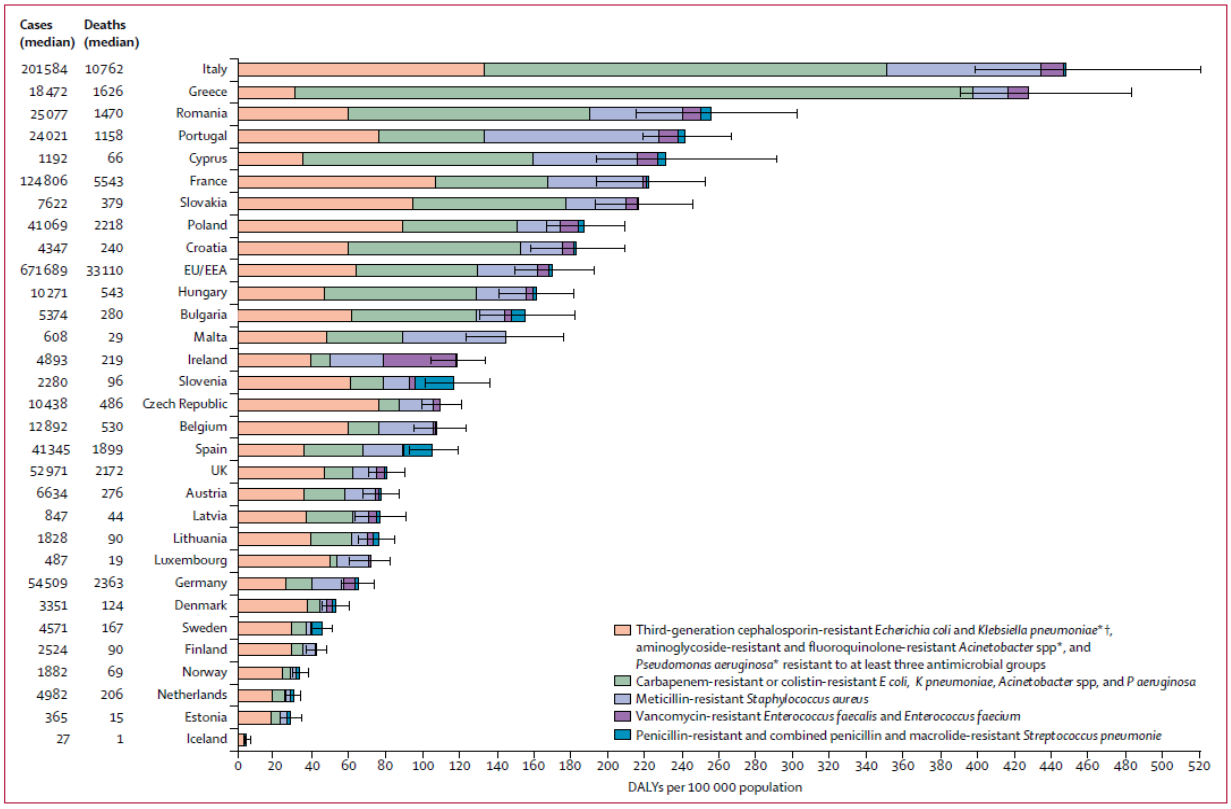
Η κύρια ανησυχία σχετίζεται με την ανάπτυξη αντίστασης μηχανισμών από βακτήρια. Το Ευρωπαϊκό Κέντρο Πρόληψης και Ελέγχου Νόσων (ECDC) ανέφερε ότι 33000 άτομα

πεθαίνουν ετησίως στην ΕΕ από λοιμώξεις που προκαλούνται από ανθεκτικά στα φάρμακα βακτήρια βάσει τα δεδομένα του 2015. Οι λοιμώξεις που προκαλούνται από οργανισμούς που έχουν αναπτύξει ανθεκτικότητα, η οποία αποκτάται συνήθως σε νοσοκομεία και άλλους χώρους υγειονομικής περίθαλψης, μπορεί να απαιτούν περισσότερο μακροχρόνιες και δαπανηρές θεραπείες, μερικές εκ των οποίων συνοδεύονται από σοβαρές παρενέργειες (π.χ. νεφρική ανεπάρκεια) και ενέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο θανάτου για τους ασθενείς (Εικόνα 1.7) [33].



Εικόνα 1.7 Εξάπλωση αντοχής στα αντιβιοτικά. Ελήφθη από την παραπομπή [33].

Η Ιταλία και η Ελλάδα κατέχουν το υψηλότερο εκτιμώμενο φορτίο ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων σε σχέση με τις άλλες χώρες της ΕΕ και του ΕΟΧ. Συμφώνα με το Γράφημα 1.1, το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής επιβάρυνσης στις δύο αυτές χώρες κατέχουν τα βακτήρια ανθεκτικά στην καρβαπενέμη (carbapenem) και κολιστίνη (colistin). Ως συνέπεια, στην Ελλάδα ο αριθμός των κρουσμάτων να φτάνει 18472, εκ των οποίων τα 1626 ήταν θάνατοι εξαιτίας της μικροβιακής αντοχής των βακτηρίων [34].



Γράφημα 1.1 Επιβάρυνση λοιμώξεων με ανθεκτικά στα αντιβιοτικά βακτήρια σε DALYs, ΕΕ και ΕΟΧ το έτος 2015. Ελήφθη από την παραπομπή [34].

Σύμφωνα με τους Jones et al., τα αντιβιοτικά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως εξαιρετικά τοξικά για τους μικροοργανισμούς με EC_{50} κάτω από 0.1 mg/L και πολύ τοξικό στα φύκια με EC_{50} να κυμαίνεται από 0.1 έως 1 mg/L. Δοκιμές χρόνιας τοξικότητας που έγιναν σε φύκια έδειξαν υψηλή ευαισθησία στα αντιβιοτικά από μετρήσεις αναστολής ανάπτυξης ως αποτέλεσμα τη μείωση του πληθυσμού τους γεγονός που προκαλεί μεγάλη ανησυχία μιας και τα φύκια αποτελούν τη βάση της τροφικής αλυσίδας και επηρεάζει άμεσα την ισορροπία του υδάτινου οικοσυστήματος. Τα σπονδυλωτά όπως τα ψάρια που έρχονται σε άμεση επαφή με αντιβιοτικές ουσίες δεν απέδωσαν παρατηρήσιμα αποτελέσματα [28].

Άλλη μελέτη από τους Isidori et al., με δοκιμές ερυθρομικίνης (erythromycin), οξυτετρακυκλίνης (oxytetracyclin), σουλφαμεθοξαζόλης (sulfamethoxazole), οφλοξασίνης (ofloxacin), λινκομυκίνης (lincomycin) και κλαριθρομυκίνης (clarithromycin) σε υδρόβιους οργανισμούς που ανήκουν σε διαφορετικά τροφικά επίπεδα (βακτήρια, φύκια, τροχοφόρα, καρκινοειδή και ψάρια). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το επίπεδο της οξείας τοξικότητας ήταν της τάξεως του mg/L, ενώ χρόνια τοξικότητα εμφανίστηκε σε συγκέντρωση της τάξεως μg/L, κυρίως στα φύκια [28].

1.5.3 Επιδράσεις άλλων κατηγοριών φαρμακευτικών ουσιών

Από την κατηγορία των ρυθμιστών λιπιδίων αίματος, τα δεδομένα τοξικότητας των στανίνων είναι περιορισμένα. Μετά από την έκθεση 96 ωρών σε σιμβαστατίνη (simvastatin) του είδος γαρίδας Palaemonetes pugio σε προνύμφη και ενήλικα, εμφάνισαν LC_{50} 1.18 mg/L και 10 mg/L, αντίστοιχα. Ακόμα, ως κύριος ενεργός μεταβολίτης πολλών ενώσεων φιβράτης, το κλοφιβρικό οξύ χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της τοξικότητας λόγω του υψηλού βαθμού ανθεκτικότητας του στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, σε δοκιμές οξείας τοξικότητας σε βακτήρια, βλεφαριδοφόρα, καρκινοειδών (daphnid) και έμβρυα ψαριών, οι Ferrari et al. παρατήρησαν χαμηλή τοξικότητα σε συγκεντρώσεις έως 14 mg/L [28].

Τα οιστρογόνα είναι οι πιο κοινές ορμόνες που εντοπίστηκαν στο περιβάλλον. Η αυξημένη παραγωγή της βιτελογενίνης (vitellogenin) που βρίσκεται στο αίμα του αρσενικού και ανήλικου ψαριού αποτελεί ένα χρήσιμο βιοδείκτη της μόλυνσης του νερού από ενώσεις με οιστρογόνα δράση. Άγρια ψάρια (Rutilus rutilus) που εκτίθενται σε τέτοιες ενώσεις υπέστησαν δυσμενείς αναπαραγωγικές επιδράσεις. Σημαντικές αλλαγές στην σεξουαλική ανάπτυξη υπέστησαν αμφίβια και ερπετά καθώς και αμφίποδα (Hyalella azteca). Σύμφωνα με πολλούς συγγραφείς, οι συγκεντρώσεις των οιστρογόνων που ανιχνεύονται στο περιβάλλον δεν αποτελούν απειλή για τον άνθρωπο. Ωστόσο, υπάρχει το ενδεχόμενο της βιοσυσσώρευσης στο υδρόβιους οργανισμούς φτάνοντας έτσι στους ανθρώπους μέσω της τροφικής αλυσίδας ή απευθείας μέσω του πόσιμου νερού [35].

Το πιο διαδεδομένο φάρμακο που ανήκει στην κατηγορία των αντιεπιληπτικών αποτελεί η καρβαμαζεπίνη, η οποία είναι καρκινογόνα για τους αρουραίους, αλλά δεν δημιουργεί μεταλλαξιογόνες ιδιότητες στα θηλαστικά. Επίσης, είναι θανατηφόρα για στο είδος zebrafish και στο Daphnia sp. σε επίπεδο 43 μg/L και 92 μg/L, αντίστοιχα. Ένα άλλο σημαντικό ζήτημα που αφορά τη συγκεκριμένη ουσία, είναι ότι μπορεί να προσροφηθεί στα ιζήματα και να αποτελέσει απειλή για τους υδρόβιους οργανισμούς που τρέφονται από οργανική ύλη [28].

Τα ψάρια, όπως και άλλα σπονδυλωτά, διαθέτουν υποδοχείς στην καρδιά, το συκώτι και το αναπαραγωγικό σύστημα, έτσι ώστε η παρατεταμένη έκθεση σε φάρμακα που ανήκουν στην θεραπευτική κατηγορία των β-αναστολών μπορεί να προκαλέσουν επιβλαβείς επιπτώσεις. Από μελέτη δύο εβδομάδων παρατηρήθηκε ότι η έκθεση σε 500 μg/L προπρανολόλης (propranolol) μείωσε τους ρυθμούς ανάπτυξης στο Japanese medaka. Επίσης, έκθεση σε συγκεντρώσεις 0.5 και 1 μg/L έδειξε μειωμένη παραγωγή αυγών [28].

1.6 Νομοθεσία φαρμακευτικών ουσιών

Η Οδηγία 2000/60/ΕΚ που αναφέρεται στον τομέα πολιτικής των υδάτων αποτελεί την πρώτη οδηγία κατά την οποία προσδιορίζονται οι ουσίες προτεραιότητας που παρουσιάζουν σημαντικό κίνδυνο για το υδάτινο περιβάλλον ή μέσω αυτού και καταρτίστηκε ο πρώτος κατάλογος με τις 33 ουσίες ή ομάδες ουσιών [36].

Εν συνεχεία, η Οδηγία 2008/105/ΕΚ ορίζει πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις 33 ουσίες προτεραιότητας και για οκτώ επιπλέον ρυπογόνες ουσίες που είχαν ήδη υπαχθεί σε ρύθμιση σε επίπεδο Ένωσης [36].

Ακολουθεί το άρθρο 8γ της οδηγίας για τις ουσίες προτεραιότητας, 2008/105/ΕΚ όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία 2013/39/ΕΕ, απαιτεί από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να υποβάλει πρόταση στρατηγικής προσέγγισης σχετικά με τη ρύπανση των υδάτων από φαρμακευτικές ουσίες. Η εν λόγω στρατηγική προσέγγιση συμπεριλαμβάνει προτάσεις με στόχο να λαμβάνονται υπόψη στη διαδικασία διάθεσης των φαρμακευτικών προϊόντων και στην αγορά οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των φαρμάκων [37].

Ακόμα, με οκτώ από τους σταθμούς του Εθνικού Δικτύου Παρακολούθησης, η Ελλάδα συμμετέχει στην πιλοτική άσκηση "Watch List" που συντονίζεται από το Joint Research Centre (JRC) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Σκοπός της είναι η διερεύνηση της πιθανής παρουσίας 17 συγκεκριμένων χημικών ουσιών/ρύπων στα ύδατα των Κρατών Μελών της ΕΕ, ώστε να αξιολογηθούν και να εξεταστεί η αναγκαιότητα μελλοντικής ένταξης στον κατάλογο των ουσιών προτεραιότητας [36].

Πλέον, απαιτείται μελέτη οικοτόξικότητας για την έγκριση φαρμακευτικών προϊόντων, η οποία θα πρέπει να συνοδεύεται από τους αντίστοιχους ελέγχους περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (Environmental Risk Assessment, ERA). Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι οι παραπάνω οδηγίες υπολείπονται στο γεγονός ότι δεν έχουν θεσπιστεί ανώτατα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον.

1.7 Κατανάλωση φαρμακευτικών ουσιών

Οι ποσότητες των φαρμακευτικών προϊόντων που καταναλώνονται σε μια περιοχή ή γενικότερα στον κόσμο συμβάλλουν στην εκτίμηση της εμφάνισης και των επιρροών τους στο υδάτινο περιβάλλον. Επί του παρόντος, οι παγκόσμιες καταναλώσεις φαρμάκων δεν μπορούν να βρεθούν σε δημοσιευμένη βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα της συλλογής δεδομένων κατανάλωσης, καθώς οι ασθενείς μπορούν να λάβουν φάρμακα με πολλούς τρόπους. Ενώ τα δεδομένα για τα συνταγογραφούμενα φάρμακα είναι προσβάσιμα, είναι εξαιρετικά δύσκολο να συλλεχθούν δεδομένα για τα μη συνταγογραφούμενα. Ακόμη, ένα φάρμακο μπορεί να πωληθεί με διαφορετικές επωνυμίες, επισκιάζοντας περεταίρω τα δεδομένα [3].

Έχει αποδειχθεί ότι μεταξύ του 1930 και 2000, η παγκόσμια παραγωγή χημικών ουσιών αυξήθηκε από 1 σε 400 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Το 2013, στατιστικά στοιχεία δημοσιεύτηκαν από το EURO-STAT δείχνουν ότι μεταξύ 2002 και 2011, πάνω από το 50% της συνολικής παραγωγής χημικών αποτελείται από επιβλαβείς για το περιβάλλον ενώσεις. Επίσης, πάνω από το 70% αυτών είναι χημικές ουσίες με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 1.3 [6].

Πίνακας 1.3 Παραγωγή περιβαλλοντικά επιβλαβών χημικών ουσιών ανά κατηγορία περιβαλλοντικών επιπτώσεων (EU-27) και ανά έτος, (million tons). Ελήφθη από την παραπομπή [6].

	2002	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**	**2009**	**2010**	**2011**
Total production of chemicals	330	333	349	351	355	362	338	292	339	347
Environmentally harmful chemicals, total	176	179	191	193	192	194	182	162	184	188
Chemicals with severe chronic environmental impact	30	31	34	35	36	36	32	30	34	35

Παρόλα αυτά, ο παγκόσμιος μέσος όρος της κατά κεφαλήν κατανάλωσης φαρμακευτικών προϊόντων ετησίως υπολογίζεται ότι είναι περίπου 15 g, ενώ στις βιομηχανικές χώρες η τιμή αναμένεται μεταξύ 50-150 g [3]. Στην Γερμανία, εκτιμάται ότι ποσότητες πάνω από 16000 τόνους φαρμακευτικών προϊόντων για ανθρώπινη ιατρική περίθαλψη απορρίπτονται κάθε χρόνο και 60-80% αυτών είτε στις τουαλέτες είτε ως απορρίμματα. Για παράδειγμα, οι εκτιμώμενες παγκόσμιες καταναλώσεις των

φαρμακευτικών ουσιών καρμπαμαζεπίνη (carbamazepine, CMZ) και δικλοφενάκη (diclofenac, DFC) παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4. Έτσι, παγκόσμια καταναλώνονται 1014 και 940 τόνοι ετησίως και όπως προκύπτει από τα δεδομένα του IMS Health, 942 και 877 τόνοι αντίστοιχα, πουλήθηκαν το 2007 σε 76 μεγάλες χώρες και εκτιμάται ότι αντιπροσωπεύουν το 96% της παγκόσμιας φαρμακευτικής αγοράς [3].

Πίνακας 1.4 Ετήσιοι όγκοι καρμπαμαζεπίνης και δικλοφενάκης που καταναλώνονται σε ορισμένες χώρες και εκτίμηση του παγκόσμιου όγκο τους. Ελήφθη από την παραπομπή [3].

Χώρα	**Ετήσια κατανάλωση (tn)**		**Πληθυσμός, (x 10^6)**	**Δόση ανά κάτοικο (DPC)**		**Αναφορά**
	CMZ	DFC		CMZ	DFC	
Αυστραλία	10	4	19	526	211	Khan and Ongerth (2004)
Αυστρία	6 (1997)	6 (1997)	8	750	750	Strenn et al. (2004)
Καναδάς	28 (2001)		31	903		Miao et al. (2005)
Φιλανδία	4,6 (2005)		5	920		Vieno et al. (2007)
Γαλλία	40	16	59	678	271	Ferrari et al. (2003)
Γερμανία	87 (1999)	82 (1999)	82	1061	915	BLAC (2003)
Ηνωμένο Βασίλειο	40 (2000)	26 (2000)	49	816	531	Jones et al. (2002)
ΗΠΑ	35 (2003)		284	151		Thacker (2005)
Παγκόσμια	1014	940		667	618	

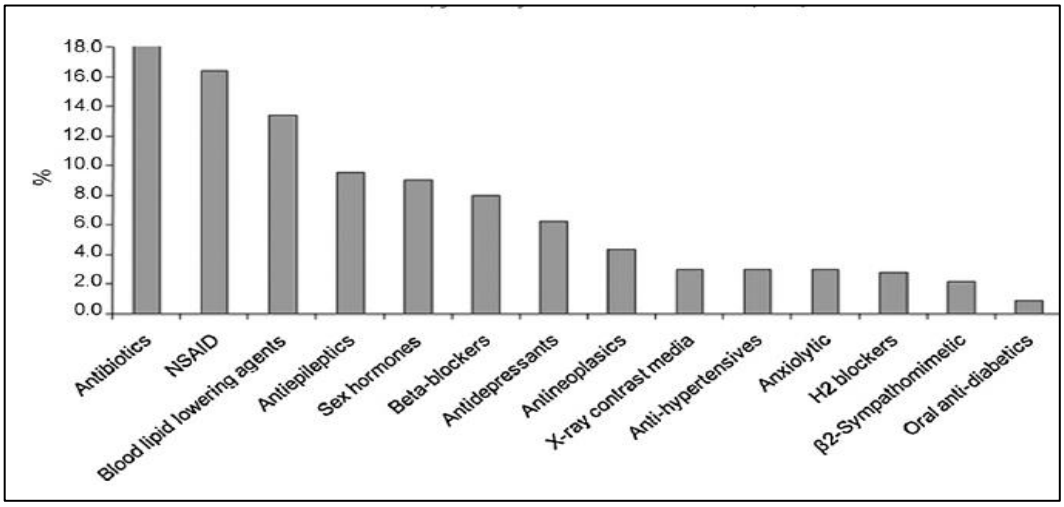
Μια άλλη απλοποιημένη ταξινόμηση κατανάλωσης συγκεκριμένων φαρμάκων ανά έτος και ευρωπαϊκή χώρα παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.5 που ακολουθεί [22].

Πίνακας 1.5 Ετήσια κατανάλωση ανά φαρμακευτική ουσία σε διάφορες ευρωπαϊκές χώρες. Ελήφθη από την παραπομπή [22] .

Φαρμακευτική ένωση	**Κατανάλωση (tn/yr)**	**Χώρα**
Diclofenac	4.5	Ελβετία, 2004
	1.0	Φιλανδία, 2002
	86	Γερμανία, 2001

	26	Αγγλία, 2000
	4.4	Αυστραλία, 1998
Ibuprofen	162	Αγγλία, 2000
	25	Ελβετία, 2004
	70	Φιλανδία, 2002
	345	Γερμανία, 2001
	14.2	Αυστραλία, 1998
Naproxen	35	Αγγλία, 2000
	6.7	Φιλανδία, 2002
	22.8	Αυστραλία, 1998
Paracetamol	403	Αγγλία, 2000
	95	Ελβετία, 2004
	622	Γερμανία, 2001
Aspirin	78	Αγγλία, 2000
	896	Γερμανία, 2001

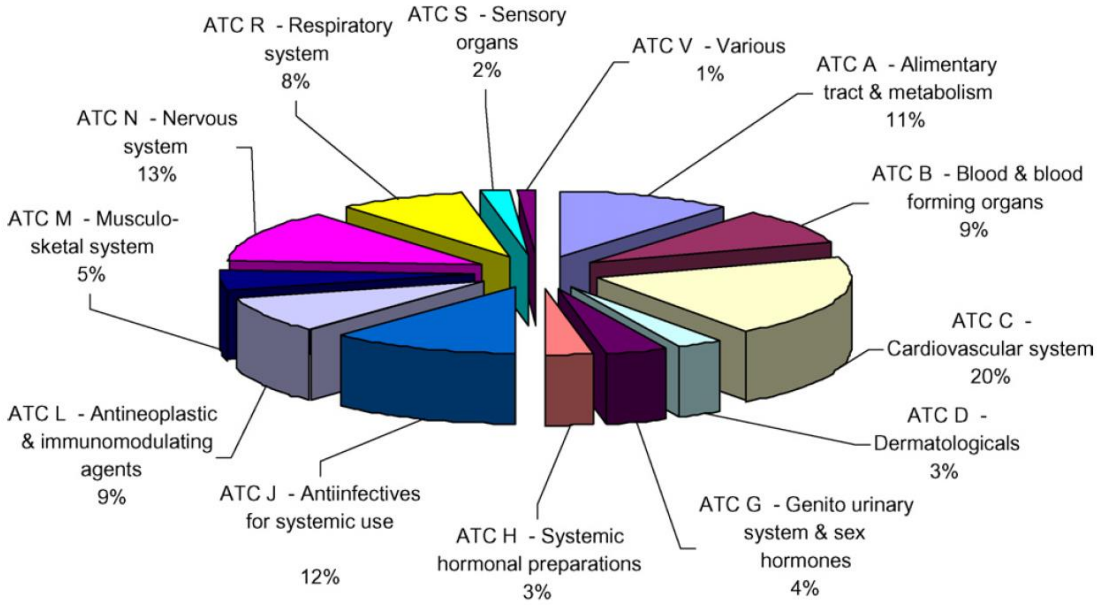
Ακολουθεί το Γράφημα 1.2 που δείχνει την σαφή υπεροχή των μελετών για τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, τα αντιβιοτικά και των παραγόντων μείωσης των λιπιδίων του αίματος στη βιβλιογραφία, τα οποία προέρχονται από την κατανάλωση σε συνταγογραφούμενων φαρμάκων στους ανθρώπους [28].



Γράφημα 1.2 Ποσοστά δημοσιευμένων μελετών για διάφορες θεραπευτικές κατηγορίες, εκφρασμένο σε σχετικό ποσοστό, που περιγράφεται σε 183 άρθρα που δημοσιεύτηκαν μεταξύ 1996 και 2009. Ελήφθη από την παραπομπή [28].

1.7.1 Κατάσταση στην Ελλάδα

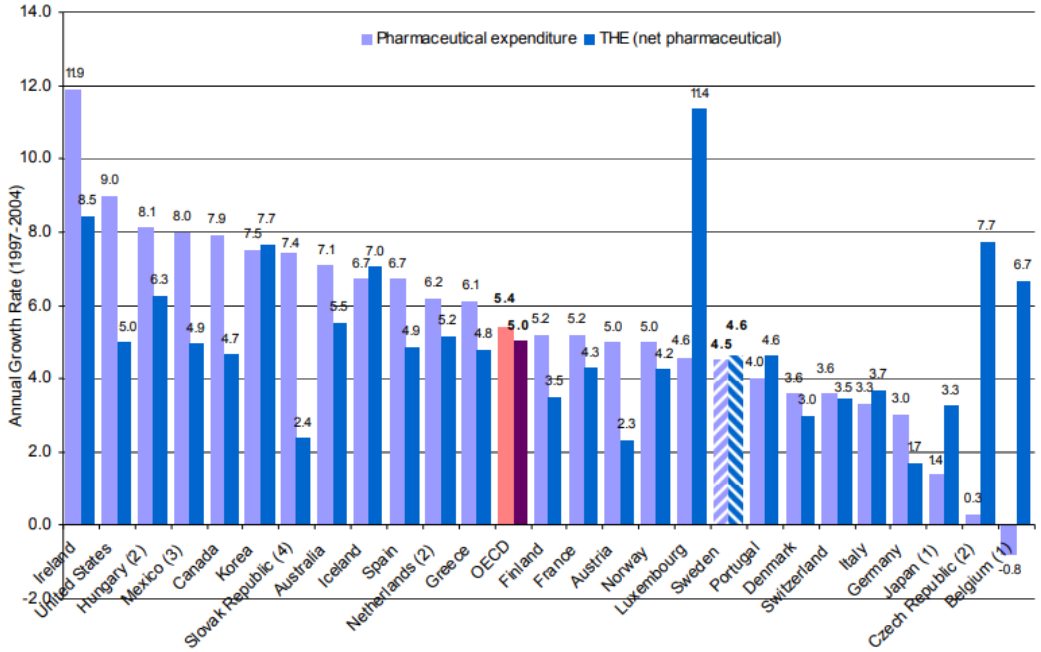
Στην Ελλάδα, οι πωλήσεις φαρμακευτικών προϊόντων έχουν αυξηθεί σημαντικά την τελευταία δεκαετία. Κάθε πολίτης εκτιμάται ότι έχει καταναλώσει κατά μέσο όρο 44 φαρμακευτικά προϊόντα το χρόνο (2003). Τα εισαγόμενα προϊόντα είναι κυρίαρχα στη ελληνική αγορά φαρμάκων με 70.3% των συνολικών πωλήσεων για το 2003 έναντι 30.9% το 1990. Η σχέση μεταξύ κατανάλωσης φαρμακευτικών ουσιών ανά κατηγορία και επιδημιολογικού προφίλ του ελληνικού πληθυσμού παρίσταται στο Γράφημα 1.3 [38].



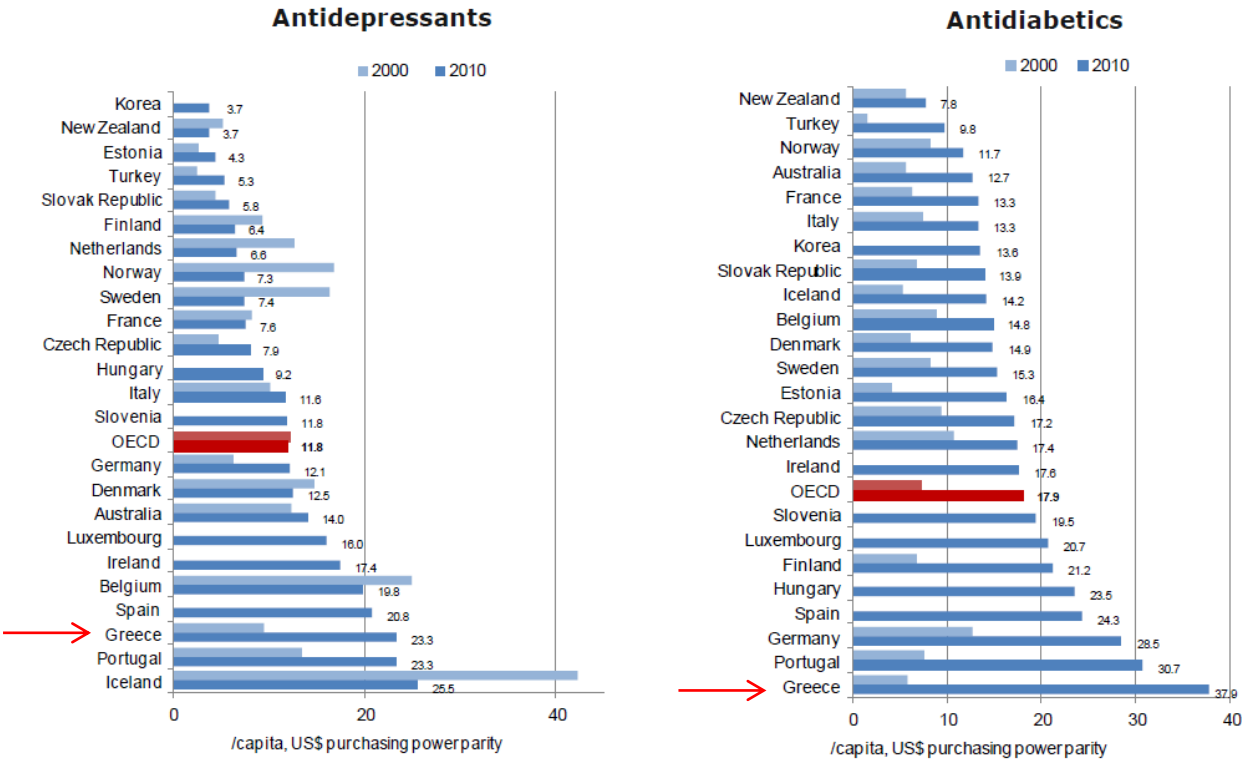
Γράφημα 1.3 Ποσοστό πωλήσεων ανά θεραπευτική κατηγορία φαρμακευτικών προϊόντων. Ελήφθη από την παραπομπή [38].

Κατά την περίοδο 1997 έως 2004, η αύξηση των συνολικών δαπανών για την υγεία στην Ελλάδα ήταν 6.1%, ενώ οι δαπάνες για τα φαρμακευτικά προϊόντα ήταν 4.8%. Αυτός ο ρυθμός αύξησης των φαρμακευτικών δαπανών ήταν ελαφρώς χαμηλότερος από των μέσο όρο του ΟΟΣΑ (5.0%), ενώ των συνολικών δαπανών για την υγεία υψηλότερος (6.1% έναντι 5.4%), όπως φαίνονται στο Γράφημα 1.4 [39].

Με δεδομένα από το ΟΟΣΑ, παρατηρείται από το Γράφημα 1.5 ότι η κατανάλωση για αντικαταθλιπτικά και αντιδιαβητικά φάρμακα αυξήθηκε ραγδαία μεταξύ των δύο ετών (2000 και 2010). Για τα αντικαταθλιπτικά, 23.3% έναντι του μέσου όρου για τις χώρες του ΟΟΣΑ 11.8% και για αντιδιαβητικά κατέχει τη πρώτη θέση σε κατανάλωση (37.9% έναντι 17.9%) [40].



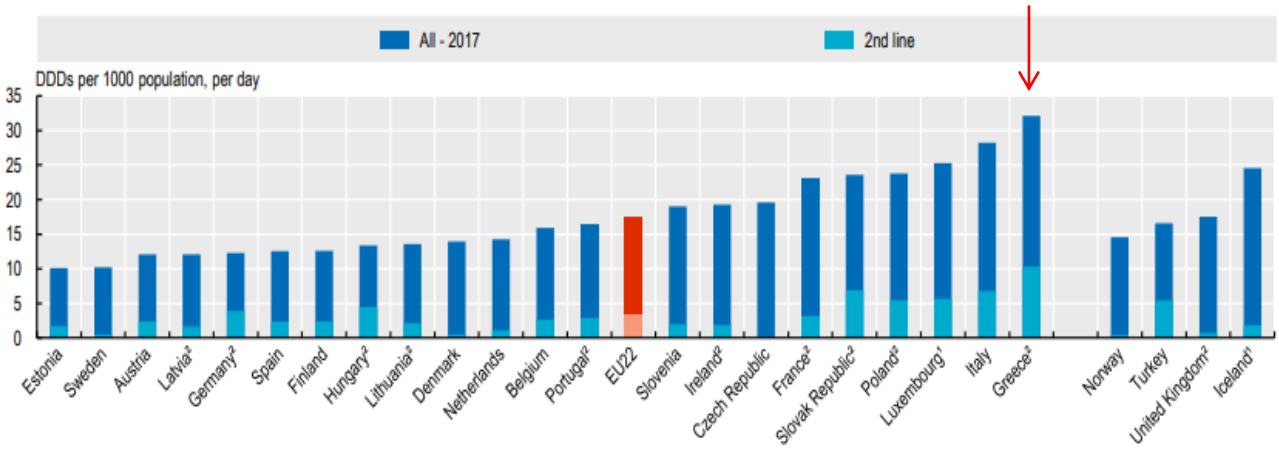
Γράφημα 1.4 Ετήσια αύξηση των φαρμακευτικών δαπανών και των συνολικών δαπανών για την υγεία, 1997-2004. Ελήφθη από την παραπομπή [39].



Γράφημα 1.5 Κατανάλωση αντικαταθλιπτικών και αντιδιαβητικών φαρμάκων σε χώρες του ΟΟΣΑ κατά τα έτη 2000 και 2010 [40].

Σύμφωνα με στοιχεία από τον ΟΟΣΑ το έτος 2017, η Ελλάδα κατέχει τη χαμηλότερη κατανάλωση αντιυπερτασικών, αναλγητικών, φαρμάκων για μυοσκελετικές παθήσεις και φαρμάκων για το πεπτικό σύστημα. Αντίθετα, πρωτιά κατέχει στην κατανάλωση αντιβιοτικών, ενώ υψηλή κατανάλωση καταγράφεται σε αιματολογικά σκευάσματα όπως αντιθρομβωτικά, φάρμακα κατά της αναιμίας [40].

Ειδικότερα, στην Ελλάδα το 2017, η καθορισμένη ημερήσια δόση (DDD) ανά 1000 κατοίκους για τα αντιβιοτικά είναι κατά 78.4% υψηλότερη (32.1 DDD ανά 1000 κατοίκους, έναντι 18 ο μέσος όρος των ευρωπαϊκών χωρών του ΟΟΣΑ), όπως φαίνεται στο Γράφημα 1.6 και αντιαρρυθμικών σκευασμάτων κατά 46.4% (7 DDD ανά 1000 κατοίκους, έναντι 4.8). Επίσης, για τα αιματολογικά σκευάσματα είναι υψηλότερη κατά 56.7% (223.1 έναντι 142.4) [41].

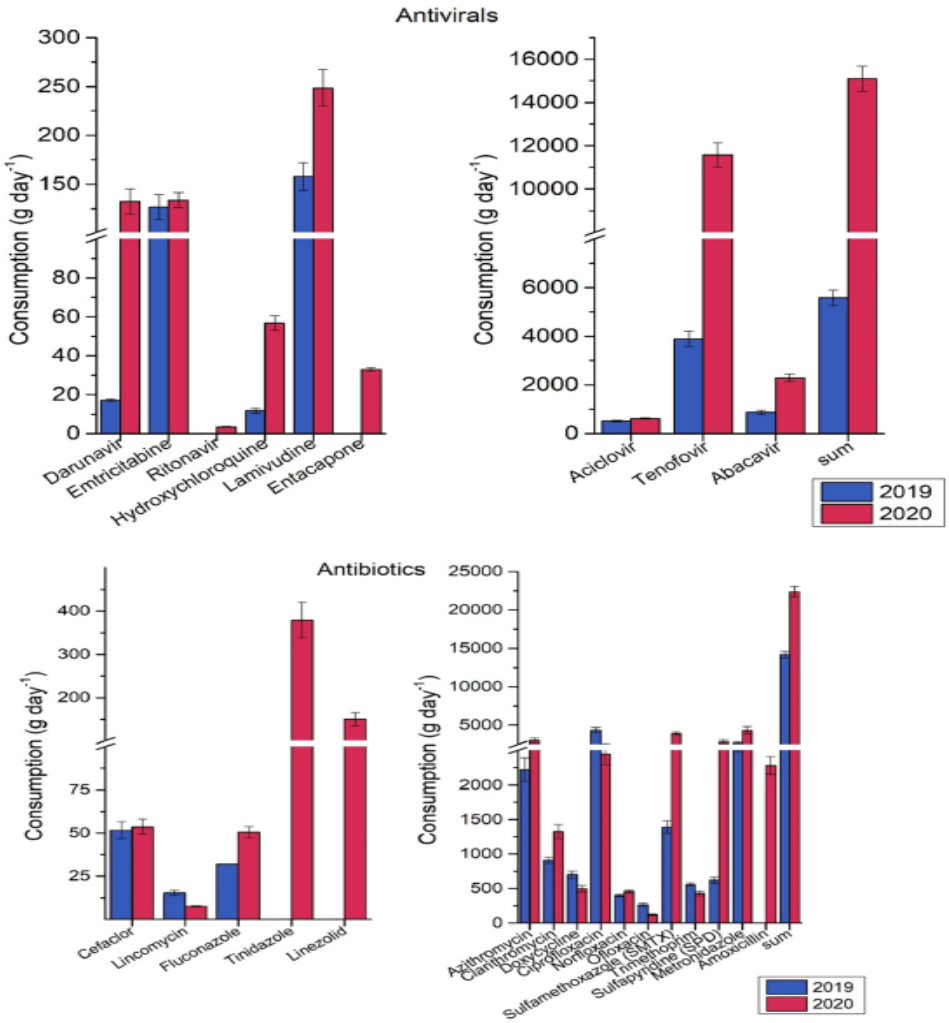


Γράφημα 1.6 Συνολική ποσότητα αντιβιοτικών που συνταγογραφήθηκαν στην πρωτοβάθμια περίθαλψη κατά το έτος 2017. Ελήφθη από την παραπομπή [41].

Από την άλλη πλευρά, η χαμηλότερη κατανάλωση καταγράφεται σε ορμονικά σκευάσματα (-48.9%), φάρμακα του ουρογενοποιητικού συστήματος (-44.8%), σκευάσματα για αρθροπάθειες και μυοσκελετικές παθήσεις (-42.0%), φάρμακα του αναπνευστικού συστήματος (-30.6%), του νευρικού συστήματος (-25.7%) και του πεπτικού συστήματος (-22.9%). Στην κατηγορία των σκευασμάτων για το καρδιαγγειακό σύστημα, η Ελλάδα έχει χαμηλότερη κατανάλωση κατά 8.0% σε σχέση με τις άλλες χώρες της Ευρώπης. Τέλος, η κατανάλωση των αναλγητικών και των ηρεμιστικών εμφανίζεται κατά 96.3% και 68.1% χαμηλότερη, αντίστοιχα.

Με την εξάπλωση του Covid-19, πραγματοποιήθηκε μια μελέτη στα αστικά λύματα της Αθήνας, κατά την οποία γινόταν η παρακολούθηση και η εκτίμηση των αλλαγών στην

κατανάλωση φαρμάκων και στα πρότυπα συνταγογράφησης υπό κανονικές συνθήκες (2019) και υπό συνθήκες πανδημίας Covid-19 (2020). Οι κατηγορίες που μελετήθηκαν είναι τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη, αντιυπερτασικά, διουρητικά, αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντιικά, αντιδιαβητικά, ιωδιούχα σκιαγραφικά φάρμακα, αντιαλλεργικά και άλλα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν μια αξιοσημείωτη αύξηση για τα αντιικά φάρμακα (170%), την υδροξυχλωροκίνης (387%) και τα αντιβιοτικά (57%) που ήταν τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα στις θεραπείες κατά του covid-19 στην διάρκεια του πρώτου κύματος στην Ελλάδα, όπως φαίνεται από το Γράφημα 1.7. Επίσης, τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη παρουσίασαν μείωση (27%), ενώ η παρακεταμόλη παρουσίασε σημαντική αύξηση (198%). Τα επίπεδα χρήσης για αναστολείς των υποδοχέων της αγγειοτενσίνης ΙΙ (όπως valsartan) και διουρητικά (όπως hydrochlorothiazide) μειώθηκαν κατά 32% και 26% αντίστοιχα, το 2020 [42].



Γράφημα 1.7 Αποτελέσματα κατανάλωσης αντιβιοτικών και αντιικών φαρμάκων κατά την περίοδο 2019-2020 εκφρασμένη σε g/day και οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση (SD). Ελήφθη από την παραπομπή [42].

1.8 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον

1.8.1 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα λύματα

Σε μελέτες βρέθηκαν συνολικά 51 αναδυόμενοι ρύποι εκ των οποίων οι 36 αποτελούσαν φαρμακευτικές ουσίες σε αστικά λύματα. Το Εκουαδόρ ήταν η χώρα με το μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων, ακολουθούμενο από το Μεξικό, τη Βραζιλία και Κολομβία, την Αργεντινή και τη Βενεζουέλα [8].

Πίνακας 1.6 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα αστικά λύματα. Ελήφθη από την παραπομπή [8].

Pharmaceuticals	Min/Max concentration (ng/L)
Caffeine	900-5,597,000
Miconazole	2.6-13.9
Metoprolol	210-3100
Metronidazole	670-1980
Ciprofloxacin	750-13,550
Valsartan	140-1440
Acetaminophen	16,350-46600
Erythromycin	10-720
Ibyprofen	220-13,000
Ketoprofen	260-480
Clarithromycin	20-12,900
Clindamycin	20-16,650
Gemfibrozil	10-680
Trimethoprim	10-1230
Acridine	5300-12,500
Acridone	2000-26,700
Naproxen	500-16,650
Primidone	120-190
Carbamazepine	10-830,000
O-desmethylvenlafaxine	5500-590,000
Fluoxetine	30-80
Atenolol	2,001,700
Sulfamethoxazole	1.5-309,000
Venlafaxine	20-400,000
Mefenamic acid	500-4000
Tolfenamic acid	500-4000
Mefenamic acid	500-4000
Irbesartan	560
Norfloxacin	410-4100
Losartan	590-4540
Diclofenac	95-6360
Sulfasalazine	230-438
Diclofenac sodium	5-1200

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1.6, την υψηλότερη συγκέντρωση έχει η καφεΐνη (5597000 ng/L), ακολουθεί η καρβαμαζεπίνη (830000 ng/L) και η Ο-δεσμεθυλβενλαφαξίνη (590000 ng/L). Οι ρύποι με την μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης ήταν η ιβουπροφαίνη, καρβαμαζεπίνη, τριμεθοπρίμη, σουλφαμεθοξαζόλη, καφεΐνη και ναπροξένη [8].

1.8.2 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στο πόσιμο νερό

Ο ρύπος με την υψηλότερη συγκέντρωση ήταν η ιβουπροφαίνη (625000 ng/L), όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 1.7. Η μελέτη διεξήχθη στο πόσιμο νερό από πόλεις της Βραζιλίας, όπου οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού τροφοδοτούνται από υπόγεια ύδατα πέντε περιοχών και δύο ποταμούς. Η ιβουπροφαίνη και δικλοφενάκη είχαν την υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης σε αυτά τα δείγματα πόσιμου νερού [8].

Πίνακας 1.7 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στο πόσιμο νερό. Ελήφθη από την παραπομπή [8].

Pharmaceuticals	Min/Max concentration (ng/L)
Caffeine	220-3800
Diazepam	7000-50000
Ibuprofen	90-625000
Mebendazole	18.5
Trimethoprim	470-2330
Naproxen	90-3000
Acetaminophen	28000-200000
Primidone	530
Carbamazepine	680-31450
Fluoxetina	30-70
Atenolol	42000-300000
Propranolol	7000-50000
Chloramphenicol	35000-250000
Mefenamic acid	90-3000
Meclofenamic acid	90-3000
Tolfenamic acid	90-3000
Flufenamic acid	90-3000
Diclofenac	1700-150000

1.8.3 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την ανίχνευση φαρμακευτικών ουσιών τόσο σε επιφανειακά όσο και υπόγεια ύδατα. Ενδεικτικά, στον Πίνακα 1.8 οι συγκεντρώσεις διαφόρων φαρμακευτικών ενώσεων που εντοπίστηκαν στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Πίνακας 1.8 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Ελήφθη από την παραπομπή [8].

Pharmaceuticals	Min/Max concentration (ng/L)
Caffeine	8-106000
Oxytetracycline	428
Ibuprofen	2-37000
Ketoprofen	21-10000
Cimetidine	63
Mebendazole	14.3
Nimesulide	12
Ciprofloxacin	0.41-740
Clindamycin	8
Doxycycline	74000
Gemfibrozil	9-17000
Indomethacin	2323
Lincomycin	11
Norfloxacin	0.41-1744
Ofloxacin	335
Oxacillin	7571
Sulfadimethoxine	20
Sulfamethazine	1626
Sulfathiazole	39
Tetracycline	2.5-93
Trimethoprim	0.56-3580
Naproxen	0.1-900
Acetaminophen	3-25200
Acetylsalicylic acid	476-20960
Primidone	180-340
Carbamazepine	0.5-36,920
Fenofibrate	40
Fluoxetine	20-100
Atenolol	15.8-5149
Propranolol	3.1-43.9
Sulfamethoxazole	0.14-106
Morphine	36
Valsartan	75
Amoxicillin	0.46-1284
Diclofenac	20-9600
Diclofenac sodium	0.04-500

1.8.4 Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές ΕΕΛ στην Ελλάδα

Τα δείγματα συλλέχθηκαν από οκτώ εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε διάφορες πόλεις της Ελλάδας: Ιωάννινα, Άρτα, Πρέβεζα, Αγρίνιο, Γρεβενά, Κοζάνη και Βέροια. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.9.

Πίνακας 1.9 Εύρος συγκεντρώσεων και αντίστοιχες μέσες τιμές των φαρμακευτικών ενώσεων που βρέθηκαν στα λύματα των οκτώ ΕΕΛ. Ελήφθη από την παραπομπή [18].

PPCPs	Effluent wastewaters (n = 3) (ng/L)								
	% P.F.	Ioannina City	Ioannina hospital	Arta	Preveza	Agrinio	Grevena	Kozani	Veroia
Analgesics/anti-inflammatory									
SA	87.5	229.0–431.9 (327.7)	bql–682.5 (332.6)	n.d.–240.3 (bql)	bql	n.d.–bql	blq–211.8 (bql)	bql	bql
IBU	25.0	n.d.–301.2 (bql)	n.d.–289.0 (bql)	n.d.	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.	n.d.
PAR	78.2	bql–207.2 (96.1)	n.d.–93.3 (bql)	n.d.–532.5 (195.7)	blq–192.3 (192.3)	n.d.–93.6 (bql)	n.d.–315.7 (166.0)	n.d.–444.0 (209.7)	bql–1060.3 (368.7)
NPX	50.0	n.d.	bql–406.0 (216.8)	n.d.–483.5 (128.0)	n.d.–331.9 (170.7)	n.d.–183.3 (58.8)	n.d.–431.7 (153.4)	n.d.–58.2 (bql)	1040.0–1076.0 (534.0)
DCF	71.9	blq–170.0 (98.0)	n.d.–188.1 (63.2)	n.d.–382.5 (162.5)	n.d.–121.5 (56.1)	n.d.–325.5 (154.9)	n.d.–69.2 (bql)	n.d.–250.7 (97.1)	n.d.–336.8 (145.6)
TA	37.5	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.	n.d.	n.d.–bql	n.d.–bql
PNZ	21.9	n.d.–7.0 (bql)	n.d.	n.d.–bql	n.d.	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.
Lipid regulators									
GMF	50.0	n.d.–230.9 (bql)	n.d.–355.6 (168.4)	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–192.8 (bql)	n.d.–bql	n.d.–127.6 (bql)
FNB	11.1	n.d.–bql	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.
BZF	46.9	27.4–233.8 (128.0)	n.d.–344.2 (111.8)	n.d.–20.0 (bql)	n.d.–278.2 (71.8)	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.–bql
CA	9.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–bql	n.d.	n.d.	n.d.–70.8 (25.8)
Antibiotics									
TMP	84.4	bql–111.2 (59.8)	bql–533.2 (186.7)	bql–27.4 (11.6)	bql–23.1 (8.0)	n.d.–20.0 (8.3)	n.d.–bql	bql–7.0 (bql)	n.d.–18.6 (10.0)
SMX	81.3	n.d.–55.9 (23.7)	37.0–481.3 (205.7)	bql–34.4 (21.8)	bql–27.9 (15.9)	n.d.–16.1 (bql)	n.d.–28.4 (11.0)	12.1–25.9 (21.8)	bql–72.9 (30.6)
Antiepileptics									
CBZ	93.8	85.0–133.3 (119.9)	42.3–202.6 (147.4)	170.6–292.6 (211.9)	31.9–101.6 (57.7)	n.d.–148.6 (61.7)	51.7–416.8 (224.8)	n.d.–126.2 (76.6)	28.0–241.7 (110.5)
Psychomotor stimulants									
CAF	56.3	99.2–587.2 (335.2)	54.0–670.6 (348.9)	n.d.–1180.5 (415.8)	n.d.–34.0 (bql)	n.d.–29.3 (bql)	n.d.–188.2 (50.3)	n.d.–939.9 (440.2)	n.d.–523.1 (189.9)
Glucocorticoid steroids									
BUD	43.8	bql–454.7 (288.6)	n.d.–610.8 (254.7)	n.d.–bql	nd.–195.5 (90.4)	n.d.–61.4 (bql)	n.d.–70.2 (bql)	n.d.	n.d.
Disinfectants									
TCS	34.4	n.d.–130.9 (bql)	n.d.–288.0 (133.6)	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.	n.d.–bql	n.d.	n.d.–452.1 (139.2)
Hypolipidemic statins									
SIM	9.4	n.d.–bql	n.d.–bql	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

P.F.: Positive findings, SA: Salicylic acid, IBU: Ibuprofen, PAR: Paracetamol, NPX: Naproxen, DCF: Diclofenac, TA: Tolfenamic acid, PNZ: Phenazone, GMF: Gemfibrozil, FNB: Fenofibrate, BZF: Bezafibrate, CA: Clofibric acid, TMP: Trimethoprim, SMX: Sulfamethoxazole, CBZ: Carbamazepine, CAF: Caffeine, BUD: Budesonide, TCS: Triclosan, SIM: Simvastatin.

Πιο συγκεκριμένα, στις εκροές των ΕΕΛ βρέθηκαν όλες οι ενώσεις που είχαν εντοπιστεί στις εισροές, όπως το σαλικυλικό οξύ (87.5%), παρακεταμόλη (78.2%), τριμεθοπρίμη (84.4%), σουλφαμεθοξαζόλη (81.3%) και η καρβαμαζεπίνη (93.8%) ήταν οι περισσότερες άφθονες ενώσεις. Η υψηλότερη συγκέντρωση στα λύματα εντοπίστηκε στη ναπροξένη (Βέροια, τον Ιούλιο), ενώ η χαμηλότερη στη τριμεθοπρίμη (Κοζάνη, τον Οκτώβριο) με 1076 ng/L και 6.6 ng/L, αντίστοιχα [18].

Το τολφαναμικό οξύ, φαινοφιμπράτη και η σιμβαστατίνη βρέθηκαν μόνο σε συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ανίχνευσης. Το κλοφιβρικό οξύ βρέθηκε μόνο σε ένα δείγμα σε συγκέντρωση 70.8 ng/L στη Βέροια. Επίσης, η φαιναζόνη ήταν παρούσα μόνο σε ένα δείγμα με συγκέντρωση 7.0 ng/L στην πόλη των Ιωαννίνων. Η ιβουπροφαίνη ανιχνεύτηκε σε οκτώ δείγματα με μέγιστη συγκέντρωση 301.2 ng/L στα Ιωάννινα. Η καφεΐνη ήταν παρούσα στο 56% των δειγμάτων με μέγιστη συγκέντρωση 1180.5 ng/L στην Άρτα. Επιπλέον, η ναπροξένη και γεμφιβροζίλ βρίσκονταν σε ποσοστό 50% των δειγμάτων με μέγιστες συγκεντρώσεις 1076.0 ng/L και 355.6 ng/L στα νοσοκομειακά απόβλητα της Βέροιας και των Ιωαννίνων, αντίστοιχα. Ακόμα, η βεζαφιβράτη υπήρχε στο 46.9% των δειγμάτων και παρουσίασε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στο νοσοκομείο των Ιωαννίνων (344.2 ng/L). Τέλος, η βουδεσονίδη και η τρικλοζάνη υπήρχαν σε λιγότερο από 45% των δειγμάτων που αναλύθηκαν [18].

Βάσει τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας, προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα νοσοκομειακά λύματα συνεισφέρουν σημαντικά σε συγκεντρώσεις φαρμάκων σε σχέση με τα αστικά. Ειδικότερα, για τις ενώσεις φαιναζόνη, γεμφιβροζίλη, τριμεθοπρίμη, σουλφαμεθοξαζόλη, βουδεσονίδη και τρικλζάνη παρουσιάζονται υψηλότερες συγκεντρώσεις στα εισερχόμενα νοσοκομειακά λύματα από ότι στα αστικά. Όσον αφορά τις ενώσεις σαλικυλικό οξύ, γεμφιβροζίλη, βεζαφιβράτη, τριμεθοπρίμη και σουλφαμεθοαζόλη παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στις εκροές των νοσοκομειακών από ότι των αστικών ΕΕΛ [18].

Αναφορικά με την εποχιακή διακύμανση των φαρμακευτικών ενώσεων, προκύπτει ότι οι περισσότερες από τις ενώσεις δεν έδειξαν καμία σημαντική διακύμανση μεταξύ των μηνών που έλαβαν χώρα οι δειγματοληψίες, λόγω του γεγονότος ότι ανήκουν σε εκείνες τις κατηγορίες φαρμάκων που χρησιμοποιούνται για θεραπευτικούς λόγους καθόλη τη διάρκεια του χρόνου. Εξαιρέσεις αποτελούν η ιβουπροφαίνη και η βεζαφιβράτη, των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες τη χειμερινή περίοδο, 6023.9 και 195.0 ng/L, αντίστοιχα. Επίσης, υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης το φθινόπωρο (571.9 ng/L) και το χειμώνα (527.9 ng/L) από ότι την άνοιξη (220.6 ng/L) και το καλοκαίρι (167.8 ng/L), πιθανόν λόγω της αντιμικροβιακής της δράσης. Τέλος, η καφεΐνη εντοπίζεται σε υψηλότερα φορτία το φθινόπωρο (29969.6 ng/L) και ίσως να οφείλεται στην κατανάλωση κρύων ή ζεστών καφέδων και ροφημάτων [18].

1.9 Φαρμακευτικές ενώσεις που μελετήθηκαν

Η παρούσα εργασία αναφέρεται και στην απομάκρυνση εννέα φαρμακευτικών ουσιών σε διάφορες μήτρες: των αντιβιοτικών cefadroxil, amoxicillin, metronidazole, sulfamethoxazole, trimethoprim, του αντιικού acyclovir, του αντιφλεγμονώδη diclofenac, του β-αναστολέα valsartan και του αντιεπιληπτικού carbamazepine. Ειδικότερα, μελετάται η απομάκρυνση τους με τη μέθοδο της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση δύο καταλυτών, TiO_2 και ZnO, η οποία ανήκει στην ευρύτερη ομάδα των προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης (ΠΟΜΑ) με την εφαρμογή της σε διαφορετικές μήτρες: απιονισμένο νερό και δειγμάτων μετά από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

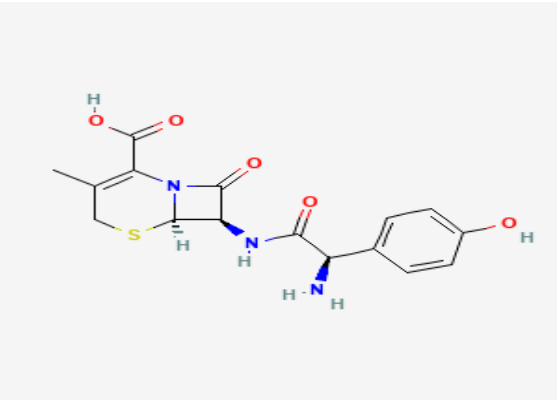
Η συγκεκριμένη επιλογή των φαρμακευτικών ουσιών έγινε με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς διαφορετικών θεραπευτικών κατηγοριών και με γνώμονα την υψηλή συχνότητα εμφάνισης σε αστικά και νοσοκομειακά λύματα, επιφανειακά και υπόγεια νερά καθώς και στο πόσιμο νερό. Επιπλέον, κάποιες από τις παραπάνω ουσίες παρουσιάζουν χαμηλά ή μηδαμινά ποσοστά απομάκρυνσης μέσω των συμβατικών μονάδων επεξεργασίας και είναι υπεύθυνες για δυσμενείς επιδράσεις στους έμβιους οργανισμούς.

Εν συνεχεία, παρουσιάζονται γενικές πληροφορίες για τις υπό μελέτη φαρμακευτικές ουσίες και τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους.

1.9.1 Cefadroxil

Το cefadroxil είναι ένα ημισυνθετικό αντιβιοτικό που ανήκει στην κατηγορία των κεφαλοσπορίνων α΄ γενεάς και δρα αναστέλλοντας τη σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος των μικροβίων. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ορισμένων λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος, του δέρματος, της φαρυγγίτιδας και της αμυγδαλίτιδας και δεν συνίσταται για κρυολογήματα, γρίπη ή άλλες ιογενείς λοιμώξεις. Ακόμα, το cefadroxil χρησιμοποιείται και ως κτηνιατρικό αντιβιοτικό. Έχει βρεθεί στο υδάτινο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις της τάξεως ppb και σε ποταμούς της Κορέας ανιχνεύτηκε σε 53 ng/L [43]. Ορισμένες από τις ιδιότητες του καθώς και η μοριακή του δομή παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.10.

Πίνακας 1.10 Ιδιότητες Cefadroxil

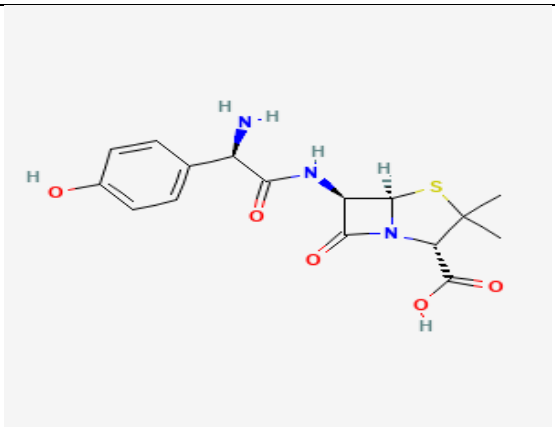
Class of drug	Antibiotic
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{16}H_{17}N_3O_5S$
Molecular weight	363,4 g/mol
CAS Number	50370-12-2
Solubility in water	1110 mg/L (at 25 ^{0}C)
Melting Point	197 ^{0}C
LogP	-0.4
	2.52, 7.65 & 10.05

1.9.2 Amoxicillin

Το amoxicillin, ως μέλος της οικογένειας ημισυνθετικών πενικιλινών ευρέως φάσματος, αποτελεί ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιβιοτικά παγκοσμίως. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία πολλών διαφορετικών τύπων λοιμώξεων που προκαλούνται από βακτήρια, όπως αμυγδαλίτιδα, βρογχίτιδα, πνευμονία καθώς και λοιμώξεις του αυτιού,

της μύτης, του λαιμού, του δέρματος ή του ουροποιητικού συστήματος [44]. Στον Πίνακα 1.11 παρατίθενται ορισμένες ιδιότητες του amoxicillin καθώς και η μοριακή του δομή.

Πίνακας 1.11 Ιδιότητες Amoxicillin

Class of drug	Antibiotic
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Molecular weight	365.4 g/mol
CAS Number	26787-78-0
Solubility in water	3.43×10^{3} mg/L (at 25 ^{0}C)
Melting Point	194 ^{0}C
Vapor Pressure	4.69×10^{-17} mmHg (at 25 ^{0}C)
$LogK_{ow}$	0.87
pKa	2.7, 7.5 & 9.6
Henrys Constant	2.49×10^{-21} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
Odor	Penicillin-type odor

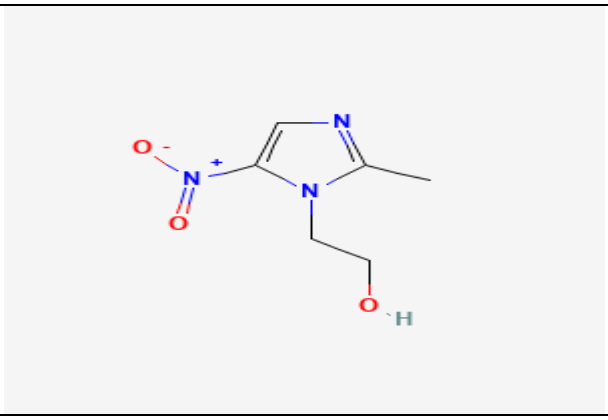
1.9.3 Metronidazole

Το metronidazole ανήκει στην ομάδα των νιτροϊμιδαζολών και είναι ένα αντιβιοτικό ευρείας χρήσης που εφαρμόζεται στη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων του κόλπου, του στομάχου, του ήπατος, του δέρματος, των αρθρώσεων, του εγκεφάλου και του νωτιαίου μυελού, των πνευμόνων και της καρδιάς ή κυκλοφορίας του αίματος.

Το metronidazole μεταβολίζεται κυρίως από το σύστημα του κυτοχρώματος P-450 στο ήπαρ. Αυτό οδηγεί σε οξείδωση της πλευρικής αλυσίδας και έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κυρίως τριών μεταβολιτών 2-methyl-5-nitroimidazole-l-acetic acid (MAA), 1-(2-

hydroxy ethyl)-2-hydroxy methyl-5-nitroimidazole (HM), και l-(hydroxy ethyl)-2-carboxy-5-nitroimidazole (MOOH). Το υψηλότερο ποσοστό της χορηγούμενης δόσης του φαρμάκου απεκκρίνεται μέσω των ούρων. Περίπου το 6-18% της δόσης απεκκρίνεται ως μητρική ένωση, το 24-28% ως κύριος μεταβολίτης HM , 12-20% ως MAA και 8-12% ως MOOH, ενώ ένα 14% απεκκρίνεται μέσω των κοπράνων. Μελέτες δείχνουν ότι ο κύριος μεταβολίτης HM είναι ενεργός έναντι των μικροοργανισμών και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι πιο δραστικός από τη μητρική ένωση [45]. Στον Πίνακα 1.12 παρουσιάζονται ορισμένες ιδιότητες του metronidazole καθώς και η μοριακή του δομή.

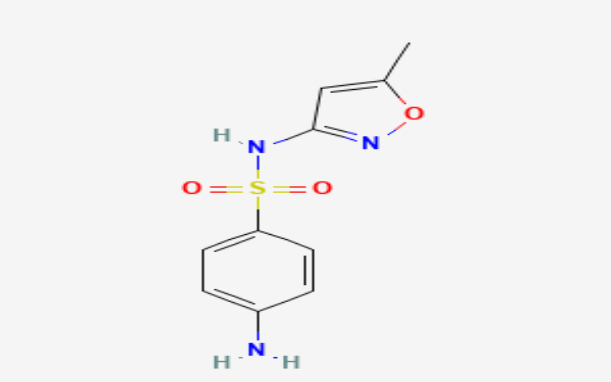
Πίνακας 1.12 Ιδιότητες Metronidazole

Class of drug	Antibiotic
Molecular structure	
Molecular formula	$C_6H_9N_3O_3$
Molecular weight	171.15 g/mol
CAS Number	443-48-1
Solubility in water	11000 mg/L (at 25 ^{0}C)
Melting Point	158-160 ^{0}C
Vapor Pressure	3.1x10^{-7} mmHg (at 25 ^{0}C)
LogK_{ow}	-0.02
pKa	2.57, 15.42
Henrys Constant	1.7 x10^{-7} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
Odor	Odorless

1.9.4 Sulfamethoxazole

Το sulfamethoxazole είναι ένα αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται για βακτηριακές λοιμώξεις όπως του ουροποιητικού συστήματος, της οξείας ωτίτιδας, της βρογχίτιδας και της πνευμονίας Pneumocystis jiroveci. Γενικά, χορηγείται σε συνδυασμό με το trimethoprim. Μελέτες σε διάφορες χώρες ανά τον κόσμο (Ισπανία, Γαλλία, Σουηδία, Ολλανδία, Ηνωμένο Βασίλειο και Κορέα) έχουν δείξει ότι το sulfamethoxazole ανιχνεύεται στις εισροές και εκροές των ΕΕΛ σε συγκεντρώσεις <0.003-0.098 μg/L και <0.003-1.15 μg/L, αντίστοιχα με εύρος ποσοστού απομάκρυνσης 4-88.9% [46]. Στον Πίνακα 1.13 παρατίθενται ορισμένες ιδιότητες του sulfamethoxazole καθώς και η μοριακή του δομή.

Πίνακας 1.13 Ιδιότητες sulfamethoxazole

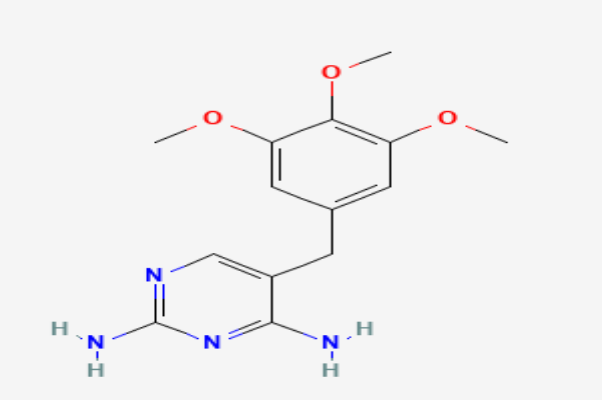
Class of drug	Antibiotic
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$
Molecular weight	253.28 g/mol
CAS Number	723-46-6
Solubility in water	610 mg/L (at 37 ^{0}C)
Melting Point	167 ^{0}C
Vapor Pressure	6.93x10^{-8} mmHg (at 25 ^{0}C)
LogK_{ow}	0.89
LogK_d	2.1-2.7
pKa	1.6, 5.7
Henrys Constant	6.42 x10^{-13} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
Odor	Odorless

1.9.5 Trimethoprim

Το Trimethoprim αποτελεί ένα αντιβιοτικό που χρησιμοποιείται κυρίως στη θεραπεία των λοιμώξεων της ουροδόχου κύστης αλλά και σε συνδυασμό με άλλα φάρμακα όπως το sulfamethoxazole για τη θεραπεία ορισμένων τύπων πνευμονίας. Στον Πίνακα 1.14 παρουσιάζονται ορισμένες ιδιότητες του trimethoprim καθώς και η μοριακή του δομή.

Μελέτες έχουν δείξει ότι το trimethoprim έχει ανιχνευτεί σε εισροές και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων σε χώρες όπως η Κίνα, Κορέα, Ισπανία και Ηνωμένο Βασίλειο σε συγκεντρώσεις 0.006-6.80 μg/L και <0.001-3.05 μg/L, αντίστοιχα και με ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται από 0-81.6% [46].

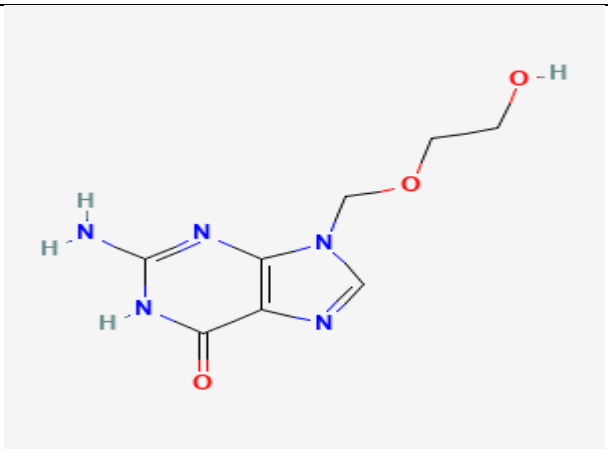
Πίνακας 1.14 Ιδιότητες trimethoprim

Class of drug	Antibiotic
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{14}H_{18}N_4O_3$
Molecular weight	290.32 g/mol
CAS Number	738-70-5
Solubility in water	400 mg/L (at 25 ^{0}C)
Melting Point	199-203 ^{0}C
Vapor Pressure	9.88x10^{-9} mmHg (at 25 ^{0}C)
$LogK_{ow}$	0.91
$LogK_d$	2.2-2.6
pKa	7.12 (at 20 ^{0}C)

1.9.6 Acyclovir

Το acyclovir είναι ένα αντιικό φάρμακο που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία των συμπτωμάτων του έρπητα ζωστήρα, της ανεμοβλογιάς, του επιχείλιου έρπητα βοηθώντας τις πληγές να επουλωθούν πιο γρήγορα και ανακουφίζει από τον πόνο. Εκτός από τις διάφορες εφαρμογές του στους ανθρώπους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κτηνιατρικό φάρμακο για τη θεραπεία ιογενών λοιμώξεων. Ένα από τα χαρακτηριστικά του είναι ότι έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό κα μικρή διάρκεια ζωής στο ανθρώπινο σώμα. Καθώς η χρήση του ολοένα και αυξάνεται, έχει ανιχνευτεί σε πολλά υδάτινα σώματα και λόγω της επίμονης φύσης του παραμένει στο περιβάλλον βλάπτοντας τον άνθρωπο και υδρόβια όντα [47]. Στον Πίνακα 1.15 παρατίθενται ορισμένες ιδιότητες του acyclovir καθώς και η μοριακή του δομή.

Πίνακας 1.15 Ιδιότητες acyclovir

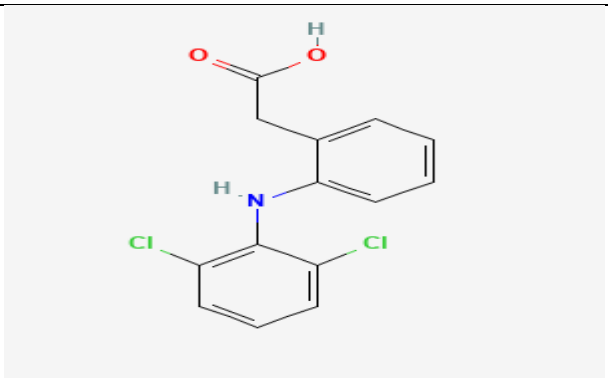
Class of drug	Antiviral
Molecular structure	
Molecular formula	$C_8H_{11}N_5O_3$
Molecular weight	225.20 g/mol
CAS Number	102728-64-3
Solubility in water	1620 mg/L (at 25 ^{0}C)
Melting Point	256.5-257 ^{0}C
Vapor Pressure	5.4x10^{-15} mmHg (at 25 ^{0}C)
LogK_{ow}	-1.56
Henrys Constant	3.2 x10^{-22} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
pKa	2.52, 9.25

1.9.7 Diclofenac

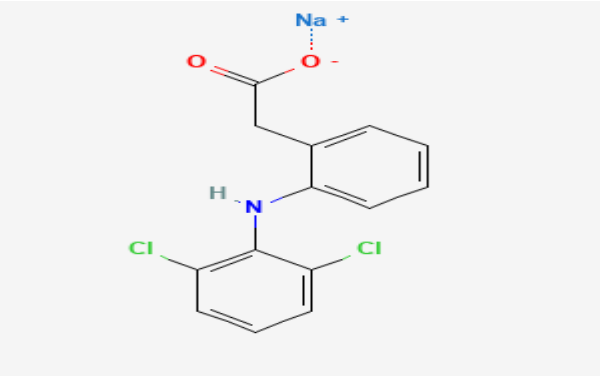
Το diclofenac είναι ένα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακο με αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία οστεοαρθρίτιδας ή ρευματοειδούς αρθρίτιδας και για μυοσκελετικές κακώσεις. Υπάρχει σε δύο μορφές: νατριούχο ή καλιούχο.

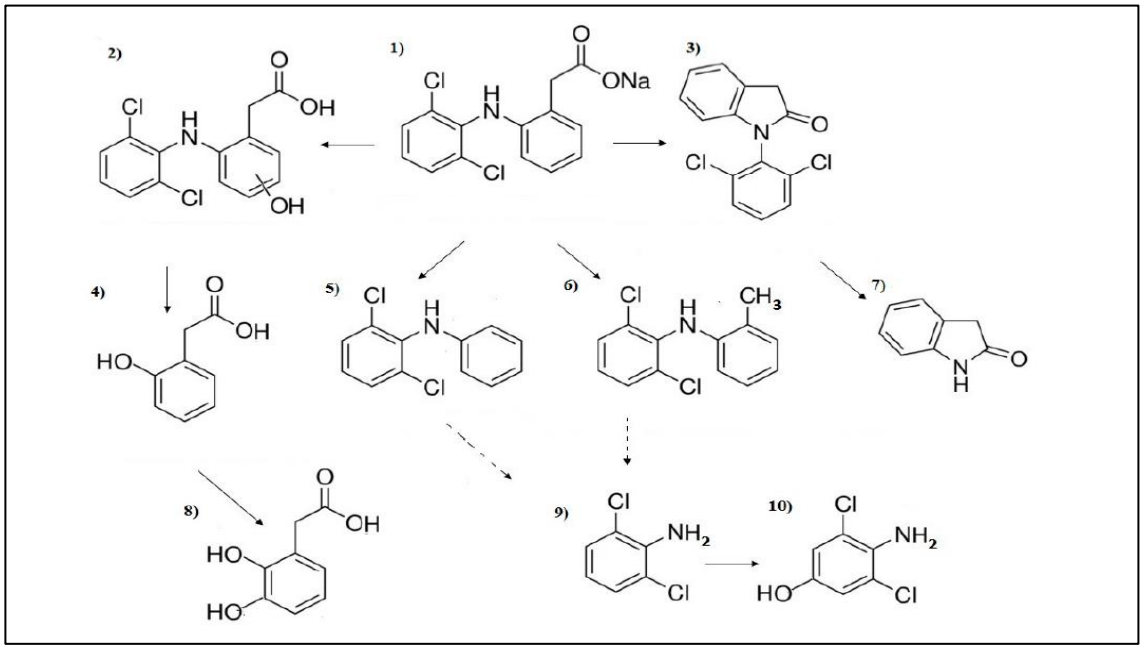
Η ουσία αυτή μεταβολίζεται εύκολα σε υδροξυλωμένα (4΄-hdroxy-DCF; 4΄5-dihydroxy-DCF; 3΄-hydroxy-DCF; 5΄-hydroxy-DCF) ή σε μεθοξυλιωμένα παράγωγα (3΄-hydroxy-4΄-methoxy DCF). Η παρουσία αυτών των μεταβολιτών στα λύματα δηλώνει τη δυνατότητα να μεταφερθούν στα επιφανειακά ύδατα και να αποτελέσουν απειλή για την υδρόβια ζωή [22]. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι το diclofenac έχει ανιχνευτεί σε εισροές και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων σε χώρες όπως η Ελλάδα, Κορέα, Σουηδία, Ολλανδία και Ηνωμένο Βασίλειο σε συγκεντρώσεις <0.001-94.2 μg/L και <0.001-0.69 μg/L, αντίστοιχα και με ποσοστό απομάκρυνσης που κυμαίνεται από 0-81.4% [46]. Στον Πίνακα 1.16 παρουσιάζονται ορισμένες ιδιότητες του diclofenac καθώς και η μοριακή του δομή, ενώ στον Πίνακα 1.17 του diclofenac sodium.

Πίνακας 1.16 Ιδιότητες diclofenac

Class of drug	Analgesic, anti-inflammatory
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_3$
Molecular weight	296.1 g/mol
Solubility in water	2.37 mg/L (at 25 ^{0}C)
Vapor Pressure	6.14x10^{-8} mmHg (at 25 ^{0}C)
LogK_{ow}	4.51
Henrys Constant	4.73 x10^{-12} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
pKa	4.2

Πίνακας 1.17 Ιδιότητες diclofenac sodium

Class of drug	Analgesic, anti-inflammatory
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Molecular weight	318.1 g/mol
CAS Number	**15307-79-6**
Solubility in water	50000 mg/L (at 25 ^{0}C)
pKa	4.15



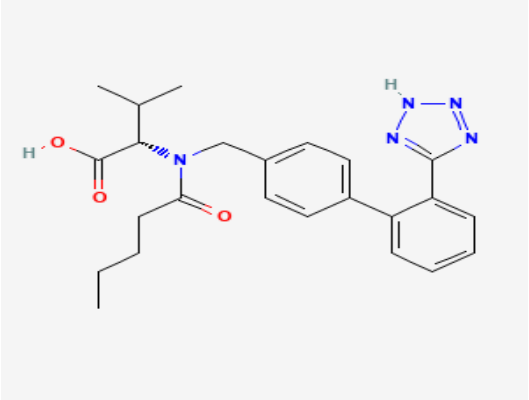
Εικόνα 1.8 Πιθανές πορείες αποδόμησης του diclofenac sodium **2** 40-hydroxydiclofenac, **3** 1-(2,6-dichlorophenyl)-2-indolinone, **4** 2-hydroxyphenylacetic acid, **5** 2-dichlorodiphenylamine, **6** N-(2,6-dichlorophenyl)-2-aminotoluene, **7** 2-indolinone, **8** 2,3-dihydroxyphenylacetic acid, **9** 2,6-dichloroaniline και **10** 4-amino-3,5-dichlorophenol. Ελήφθη από την παραπομπή [48].

1.9.8 Valsartan

Το valsartan είναι ένας αναστολέας των υποδοχέων της αγγειοτενσίνης II, που χρησιμοποιείται μόνο του ή σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες για τη θεραπεία της υπέρτασης και τη μείωση της καρδιαγγειακής θνησιμότητας μετά από έμφραγμα του μυοκαρδίου.

Όπως και άλλα φαρμακευτικά προϊόντα, το Valsartan απεκκρίνεται μέσω των ούρων και των κοπράνων, φτάνει στα συστήματα αποχέτευσης και καταλήγει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Το valsartan και το κύριο προϊόν μετασχηματισμού της, valsartan acid, απομακρύνονται ελάχιστα από τις ΕΕΛ καθώς και τα δύο ανιχνεύονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (τάξεως mg/L για valsartan και 150 ng/L για valsartan acid) στα λύματα [49]. Στον Πίνακα 1.18 παρατίθενται ορισμένες ιδιότητες του valsartan καθώς και η μοριακή του δομή.

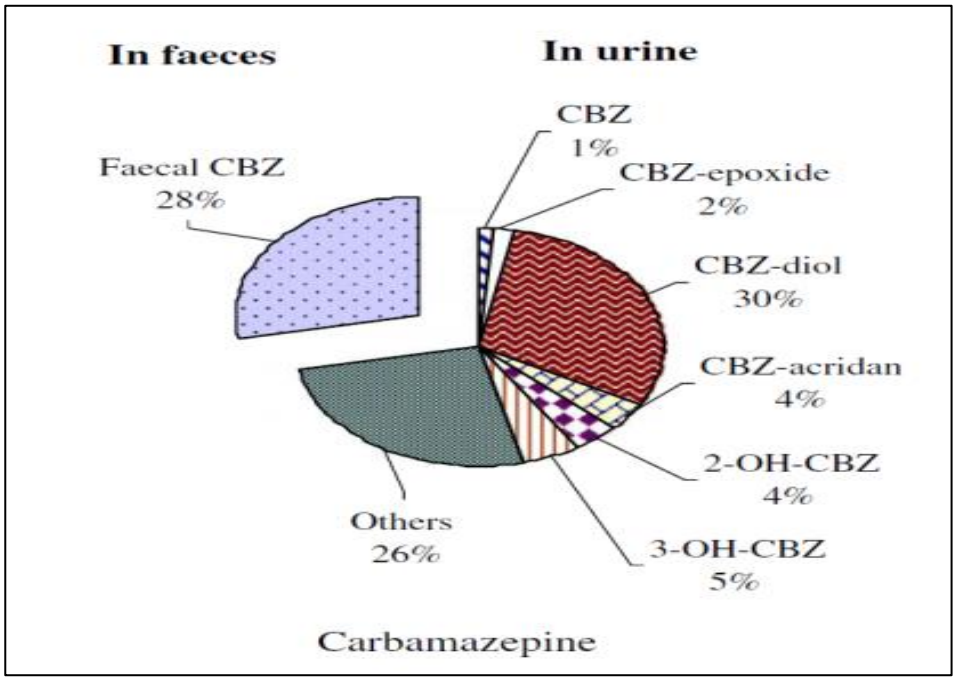
Πίνακας 1.18 Ιδιότητες valsartan

Class of drug	b-blockers
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{24}H_{29}N_5O_3$
Molecular weight	435.4 g/mol
CAS Number	137862-53-4
Melting Point	116-117 ^{0}C
Solubility in water	180 mg/L (at 25 ^{0}C)
Vapor Pressure	8.18x10^{-16} mmHg (at 25 ^{0}C)
LogK_{ow}	4.00
Henrys Constant	3.08 x10^{-18} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
pKa	3.9, 4.73

1.9.9 Carbamazepine

Το carbamazepine ανήκει στην κατηγορία των αντιεπιληπτικών φαρμάκων και χρησιμοποιείται για την πρόληψη και τον έλεγχο των επιληπτικών κρίσεων και την ανακούφιση ορισμένων τύπων πόνου των νεύρων. Αυτό το φάρμακο μειώνει την εξάπλωση κρίσεων στον εγκέφαλο αποκαθιστώντας τη φυσιολογική ισορροπία της νευρικής δραστηριότητας.

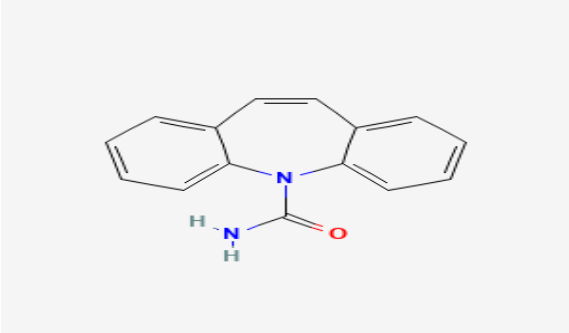
Περίπου το 72% της χορηγούμενης δόσης carbamazepine απορροφάται, ενώ το 28% παραμένει αμετάβλητο και στη συνέχεια αποβάλλεται μέσω των κοπράνων. Αφού απορροφηθεί, μεταβολίζεται σε μεγάλο βαθμό από το ήπαρ. Οι μεταβολίτες του υποβάλλονται σε εντεροηπατικό κύκλο και τελικά απεκκρίνονται με τα ούρα. Ο χρόνος ημιζωής της απέκκρισης του carbamazepine εξαρτάται από τη δόση, αλλά συνήθως κυμαίνεται από 25-65 ώρες μετά τη χορήγηση. Οι πιο σημαντικοί μεταβολίτες του στα ούρα είναι οι 10,11-dihydro-10,11-expoxycarbamazepine (CBZ-epoxide) και trans-10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine (CBZ-diol). Το CBZ-diol αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο μέρος της, περίπου το 30% και μπορεί να παρατηρηθεί σε υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τη μητρική ένωση στα υδάτινα σώματα (Εικόνα 1.9) [3]. Οι Miao et al. παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση του CBZ-diol ήταν περίπου τριπλάσια του carbamazepine σε δείγμα από ΕΕΛ και επιφανειακά νερά.



Εικόνα 1.9 Μεταβολίτες carbamazepine και τα ποσοστά τους. Ελήφθη από την παραπομπή [3].

Στον Πίνακα 1.19 παρατίθενται ορισμένες ιδιότητες του carbamazepine καθώς και η μοριακή του δομή.

Πίνακας 1.19 Ιδιότητες carbamazepine

Class of drug	Antiepileptic
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{15}H_{12}N_2O$
Molecular weight	236.27 g/mol
CAS Number	298-46-4
Melting Point	189-192 ^{0}C
Solubility in water	18 mg/L (at 25 ^{0}C)
Vapor Pressure	1.84x10^{-7} mmHg (at 25 ^{0}C)
$LogK_{ow}$	2.45
$LogK_d$	1.82
Henrys Constant	1.08 x10^{-7} atm-cu m/mol (at 25 ^{0}C)
pKa	13.9

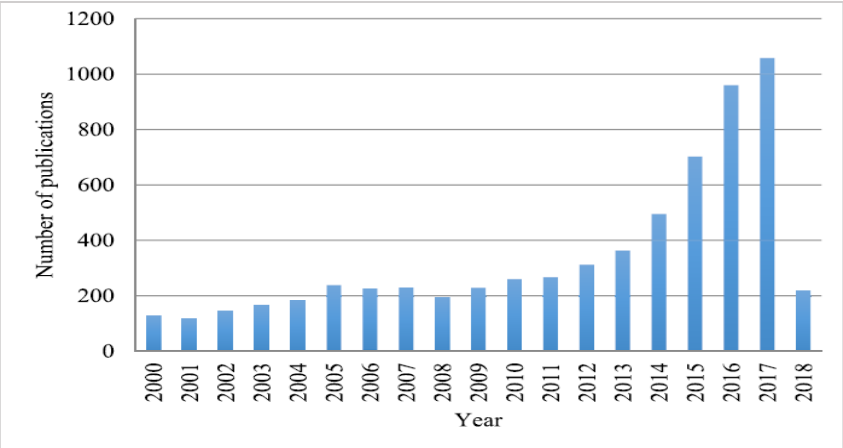
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

2.1 Εισαγωγή

Η συνεχής απελευθέρωση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, έχει επιφέρει σημαντικές ανησυχίες καθώς δεν ελέγχονται συστηματικά και δεν υπάρχουν νομοθετικά όρια διάθεσης τους σε αυτό.

Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων δεν έχουν σχεδιαστεί για την απομάκρυνση αυτών των αναδυόμενων ρύπων και συνέπεια καταλήγουν στο περιβάλλον. Επομένως, η βελτίωση των δυνατοτήτων των ΕΕΛ είναι μεγάλης σημασίας και προς αυτή την κατεύθυνση φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες έχουν δοκιμαστεί με διάφορους βαθμούς επιτυχίας. Η συμβατική διεργασία της ενεργού ιλύος (activated sludge) είναι η πιο ευρέως εφαρμοσμένη στις ΕΕΛ, κατά την οποία δεν επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης των ανθεκτικών μικρορυπαντών [50]. Ορισμένα αναλγητικά και αντιφλεγμονώδη αφαιρούνται ικανοποιητικά μέσω του συστήματος ενεργού ιλύος σε σχέση με άλλες κατηγορίες φαρμάκων όπως τα ψυχιατρικά και τα αντιβιοτικά, τα οποία είναι πιο ανθεκτικά στη βακτηριακή αποδόμηση. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στις Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs), που μελετώνται για την αποδόμηση των φαρμακευτικών ουσιών με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα [51].

Μια αναζήτηση στη βάση δεδομένων SCOPUS έδειξε μια αξιοσημείωτη αύξηση στον αριθμό των μελετών για εφαρμογές των AOPs με στόχο την αντιμετώπιση των φαρμακευτικών προϊόντων, που σημαίνει ανάπτυξη γνώσης σε αυτόν τον τομέα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 [52].



Εικόνα 2.1 Στατιστικά δημοσιεύσεων (2000-2018) για εφαρμογές AOPs για αποδόμηση φαρμακευτικών προϊόντων (βάση δεδομένων SCOPUS για αναζήτηση AOPs And Pharmaceuticals σε όλες τις θεματικές ενότητες). Ελήφθη από την παραπομπή [52].

Αρχικά, αυτή η ανασκόπηση επικεντρώνεται στο γεγονός της ρύπανσης από φαρμακευτικά προϊόντα, που ακολουθείται από διάφορες φωτοχημικές και μη τεχνολογίες αποδόμησης τους σε ρεύματα κυρίως λυμάτων με σημαντικά και πρόσφατα αποτελέσματα. Επιπλέον, δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη φωτοκατάλυση με TiO_2 [52].

Ωστόσο, η ολική ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων τόσο στη βιολογική όσο και στην επεξεργασία με AOPs είναι εξαιρετικά δύσκολη και συνήθως σχηματίζονται προϊόντα μετασχηματισμού των ρύπων αυτών. Τα προϊόντα αυτά είναι συνήθως πιο εύκολα βιοδιασπώμενα από τις μητρικές ενώσεις αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι πιο τοξικά [51].

Ο συνδυασμός των βιολογικών διεργασιών με άλλες τεχνολογίες επεξεργασίας, όπως οι AOPs, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση. Από τη μια πλευρά, η βιολογική διεργασία, όπως αυτή της ενεργού ιλύος μπορεί να ενισχύσει την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών με τις AOPs ως προεπεξεργασία προκειμένου να αυξηθεί η βιοαποδομησιμότητα των ρύπων. Από την άλλη πλευρά, οι AOPs ως μέθοδος μετά την βιολογική επεξεργασία θα μπορούσε όχι μόνο να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των ρύπων αλλά και τη μείωση τους κόστους επεξεργασίας και του οικολογικού αποτυπώματος. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των νοσοκομειακών αποβλήτων ο συνδυασμός αυτός έχει αποδειχθεί ότι είναι οικονομικά εφικτός [53].

2.2 Συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

Ως γνωστόν, τα υγρά απόβλητα που καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (ΜΕΥΑ) είναι τα αστικά που προέρχονται από τα οικιακά συγκροτήματα, γραφεία, καταστήματα, σχολεία, ξενοδοχεία, απόβλητα βιομηχανιών από μονάδες παραγωγής που διοχετεύονται μετά από προεπεξεργασία, επιφανειακά νερά απορροής δηλαδή τα νερά της βροχής μαζί με τα προϊόντα έκπλυσης των δρόμων που καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα και νερά διήθησης-εισροής που δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω της μη απόλυτης στεγανότητάς του (σημεία με φθορές) και προέρχονται τόσο από τον υδροφόρο ορίζοντα όσο και τα νερά επιφανειακής απορροής.

Τα υγρά απόβλητα συλλέγονται είτε σε χωριστικό σύστημα, δηλαδή να υπάρχει ξεχωριστό δίκτυο αγωγών συλλογής και μεταφοράς των ακαθάρτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και ξεχωριστό δίκτυο συλλογής και μεταφοράς των ομβρίων είτε παντορροϊκό

σύστημα, δηλαδή να υπάρχει κοινό δίκτυο ομβρίων και ακαθάρτων. Σε κάποιες περιπτώσεις, η συλλογή μπορεί να γίνεται με μικτό σύστημα.

Στις μέρες μας, τα ρεύματα επεξεργασίας των ΜΕΥΑ είναι τρία. Το πρώτο αφορά την επεξεργασία των αποβλήτων, δηλαδή την απομάκρυνση ουσιών, επιβλαβών για τον τελικό αποδέκτη από το υγρό κλάσμα των αποβλήτων. Το δεύτερο ρεύμα αφόρα την επεξεργασία της λάσπης, δηλαδή των επιβλαβών ουσιών που απομακρύνθηκαν στο πρώτο ρεύμα και την τελική διάθεση τους στο περιβάλλον, ενώ το τρίτο ρεύμα είναι αυτό της επαναχρησιμοποίησης νερού για διάφορες χρήσεις ανάλογα με τις προδιαγραφές που πληροί.

Η διαδικασία επεξεργασίας των αποβλήτων ακολουθεί μια σειρά από διάφορα στάδια. Το κάθε στάδιο μπορεί να περιλαμβάνει φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης των διαφόρων ουσιών από τα απόβλητα. Στις φυσικές, η απομάκρυνση γίνεται εκμεταλλεύοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων, στις χημικές γίνεται με την προσθήκη χημικών ουσιών και στις βιολογικές με την χρήση μικροοργανισμών.

2.2.1 Στάδια βιολογικής επεξεργασίας

Προεπεξεργασία

Σκοπός της προκαταρκτικής επεξεργασίας είναι να προστατευτούν οι επόμενες κύριες διαδικασίες επεξεργασίας και περιλαμβάνει την απομάκρυνση των μεγάλων σχετικά μεγέθους στερεών των αποβλήτων και την εξισορρόπηση της παροχής των αποβλήτων. Η προεπεξεργασία περιλαμβάνει τις διεργασίες, της εσχάρωσης, εξάμμωσης και λιποσυλλογής.

Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Περιλαμβάνει την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με καθίζηση (πρωτοβάθμια καθίζηση) ή επίπλευση, αλλά και των κολλοειδών στερεών με χημική επεξεργασία και καθίζηση. Πιο συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, μεγέθους 0.1-0.001 mm. Η απομάκρυνση σκοπεύει στη μείωση του ρυπαντικού φορτίου (BOD και SS) και γίνεται σε δεξαμενές όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας και κάτω από την επίδραση της βαρύτητας, ενώ η επίπλευση γίνεται σε δεξαμενές όπου τα στερεά παρασύρονται προς την επιφάνεια από φυσαλίδες αέρα που διοχετεύονται στη μάζα των αποβλήτων με κατάλληλη διάταξη. Τα καθιζάνοντα στερεά συλλέγονται και οδηγούνται στο ρεύμα επεξεργασίας της λάσπης.

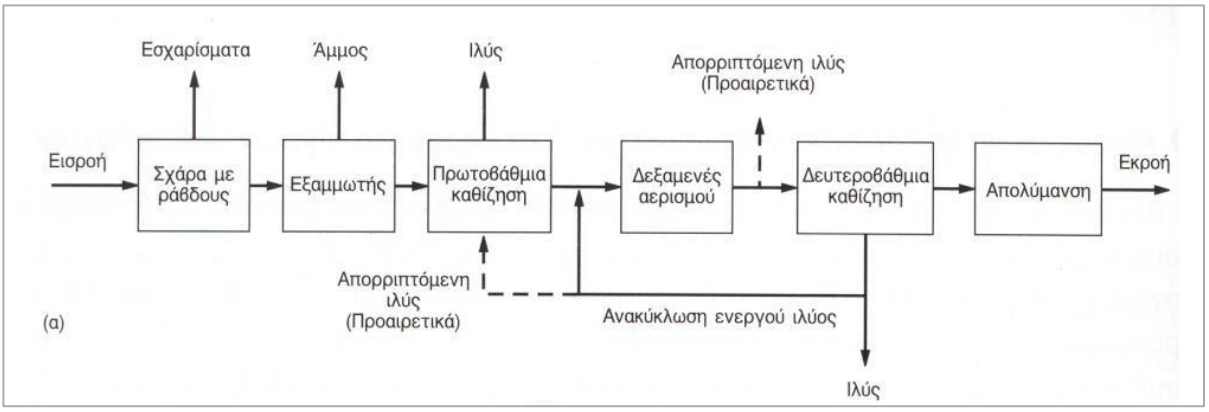
Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της δευτεροβάθμιας ή αλλιώς βιολογικής επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί που καταναλώνουν τις οργανικές ουσίες. Έπειτα οι μικροοργανισμοί απομακρύνονται από τα απόβλητα με καθίζηση. Η βιολογική επεξεργασία κατηγοριοποιείται ανάλογα με το αν οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε αιώρηση (π.χ. ενεργός ιλύς) μέσα στα απόβλητα ή προσκολλημένοι σε κάποια επιφάνεια (π.χ. βιολογικά φίλτρα).

1. Σύστημα ενεργού ιλύος

Το πιο ευρέως διαδεδομένο σύστημα είναι αυτό της ενεργού ιλύος αναπαριστάται στην Εικόνα 2.2, το οποίο περιλαμβάνει τα εξής:

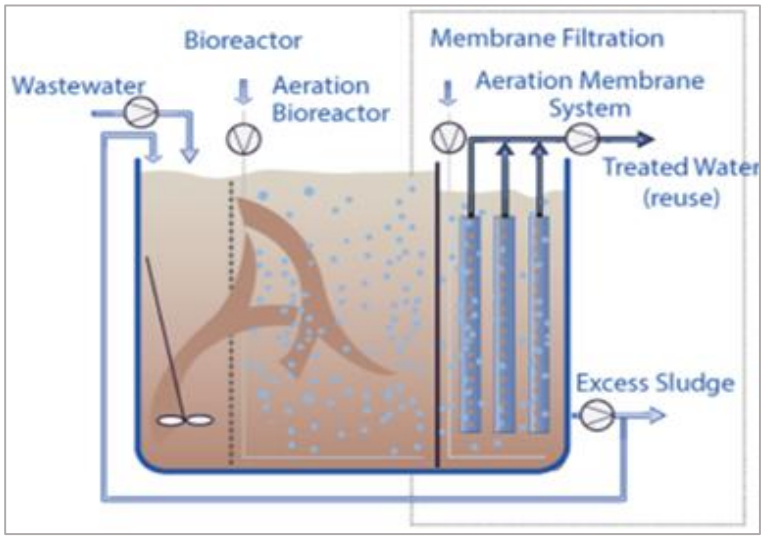
- Δεξαμενή αερισμού, όπου οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν τις οργανικές ουσίες χρησιμοποιώντας οξυγόνο που προστίθεται στα απόβλητα από ειδικές διατάξεις αερισμού.
- Δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, όπου οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν και απομακρύνονται (δευτεροβάθμια ιλύς). Ένα μέρος της ιλύος επανακυκλοφορείται στη δεξαμενή αερισμού και το υπόλοιπο οδηγείται στο ρεύμα επεξεργασίας της ιλύος.
- Ένα σύστημα ενεργού ιλύος μπορεί επίσης να περιλαμβάνει ανοξικές δεξαμενές για απονιτροποίηση, αναερόβιες δεξαμενές για τη βιολογική απομάκρυνση του φωσφόρου και δεξαμενές επιλογής βακτηριδίων για τον περιορισμό της ανάπτυξης συγκεκριμένων κατηγοριών βακτηριδίων.



Εικόνα 2.2 Διάγραμμα ροής του συστήματος ενεργού ιλύος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

2. Σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Membrane Bio Reactors, MBR)

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία των MBR χρησιμοποιείται για την επεξεργασία αστικών λυμάτων λόγω της υψηλής ποιότητας του παραγόμενου νερού και απόδοσης της βιοαποδόμησης των ρύπων και του μικρότερου οικολογικού αποτυπώματος. Ένα σύστημα MBR αποτελείται από τον βιοαντιδραστήρα και το τμήμα των μεμβρανών διήθησης. Ο βιοαντιδραστήρας περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού από το οποίο αντλείται μικτό υγρό προς τις μεμβράνες διήθησης, ενώ από τις μεμβράνες απομακρύνεται το διήθημα που αποτελεί το επεξεργασμένο νερό και το υπόλοιπο επιστρέφει στον βιοαντιδραστήρα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3 Σχηματική απεικόνιση ενός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. Ελήφθη από την ιστοσελίδα https://mesogeos.gr (21/07/2022).

Επιπλέον, η τεχνολογία MBR είναι ευρέως αποδεκτή ως εναλλακτική τεχνολογία για την επεξεργασία των αναδυόμενων ρύπων και για την επαναχρησιμοποίηση νερού σε μονάδες εγκαταστάσεων αστικών λυμάτων. Πέρα από την εφαρμογή της ως δευτεροβάθμια επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως τριτοβάθμια για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της εκροής, μετά από τη συμβατική επεξεργασία της ενεργού ιλύος.

Τριτοβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της είναι η απομάκρυνση ορισμένων ρυπαντικών ουσιών που δεν απομακρύνονται στα προηγούμενα στάδια. Η απομάκρυνση αυτή αποσκοπεί στην προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος από ορισμένες ουσίες ή στην προετοιμασία των αποβλήτων για επαναχρησιμοποίηση.

Απολύμανση

Κατά την απολύμανση επιτυγχάνεται η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών των αποβλήτων ώστε να αποφεύγεται η μετάδοση ασθενειών μέσω του νερού στον αποδέκτη. Συνήθως γίνεται με τη χρήση χημικών ουσιών (χλώριο, όζον) ή με φυσικά μέσα (ακτινοβολία). Το πιο διαδεδομένο μέσο απολύμανσης αποτελεί η χλωρίωση.

2.2.2 Παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από τις ΕΕΛ

Η τύχη των φαρμακευτικών ουσιών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων επηρεάζονται τόσο από εσωτερικούς όσο και από εξωτερικούς παράγοντες. Ειδικότερα, οι εσωτερικοί παράγοντες περιλαμβάνουν τα χαρακτηριστικά που διαθέτει η εκάστοτε φαρμακευτική ουσία, όπως η πολικότητα, η διαλυτότητα, η σταθερά οξύτητας (pKa), ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού ($\log K_{ow}$), η υδροφοβία, η βιοαποδομησιμότητα και η πτητικότητα. Γενικά, οι πολικές και μη πτητικές ενώσεις είναι πιο πιθανόν να διαφύγουν από τις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων. Από την άλλη πλευρά, οι εξωτερικοί παράγοντες αφορούν τις συνθήκες των διεργασιών επεξεργασίας, το μείγμα των φαρμακευτικών ενώσεων διότι μπορεί να δράσουν ως ανταγωνιστές και τη φύση των λυμάτων (pH και θερμοκρασία) [46].

2.2.2.1 Παράγοντες που σχετίζονται με τις φαρμακευτικές ενώσεις

Η απορρόφηση μιας φαρμακευτικής ένωσης σε στερεά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την υδροφοβικότητα της ένωσης. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης / νερού, K_{ow}, συχνά χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της απορρόφησης μικρορύπων σε στερεά. Ο Rogers αποτύπωσε έναν γενικό εμπειρικό κανόνα για την εφαρμογή του K_{ow} στην εκτίμηση της ρόφησης: όταν $\log K_{ow}<2.5$ δείχνει χαμηλό δυναμικό ρόφησης, για $2.5<\log K_{ow}<4$ μέτρια ρόφηση και για $\log K_{ow}>4$ υψηλή ρόφηση [54].

Η οξύτητα που προσδιορίζεται από τη λειτουργική ομάδα μιας ένωσης μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στη χημειορόφηση ή στην ηλεκτροστατική προσρόφηση του μικρορυπαντή. Μια μελέτη των Schäfer et al. έδειξε ότι σε pH μεγαλύτερο από τη σταθερά οξύτητας, pKa, το φαινολικό υδροξύλιο της ομάδας των ορμονών διασπάται και οι ενώσεις φορτίζονται αρνητικά διευκολύνοντας την απώθηση φορτίου με την αρνητικά φορτισμένη μεμβράνη. Η απώθηση του φορτίου μπορεί να συμβεί μεταξύ αρνητικά φορτισμένων

ενώσεων και τη βιομάζα των αντιδραστήρων ενεργού ιλύος, εμποδίζοντας έτσι την απομάκρυνση μικρορύπων [55].

Επιπλέον, στις διεργασίες ενεργού ιλύος, ο συντελεστής κατανομής στερεού/υγρού (K_d) ορίζεται ως η κατανομή μιας ένωσης μεταξύ ιλύος και της υδατικής φάσης. Λαμβάνοντας υπόψη τόσο το K_{ow} όσο και το pKa, το K_d έχει προταθεί ως ένας σχετικά ακριβής δείκτης συμπεριφοράς ρόφησης [56]. Έτσι λοιπόν, για ενώσεις με K_d<300 L/kg ($\log K_d$<2.48), η προσρόφηση στην ιλύ από δευτεροβάθμια επεξεργασία μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Επίσης, οι Tadkaew et al. ανέφεραν ότι μικρορυπαντές με $\log K_d$>3.2 όπως οιστρόνη (estrone) και εννεϋλοφαινόλη (nonylphenol) απομακρύνονται εύκολα (>85%) [57].

Ένας άλλος παράγοντας είναι η δομή της ένωσης, η οποία διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της αντοχής ενός μικρορύπου στη βιοαποδόμηση. Η βιοαποδομησιμότητα μιας ένωσης βασίζεται εγγενώς στην πολυπλοκότητα της ένωσης (π.χ. μονοκυκλικό, πολυκυκλικό μόριο) και των λειτουργικών ομάδων της (π.χ. ομάδες αλογόνου). Γενικά, οι εύκολα αποικοδομούμενες ουσίες περιλαμβάνουν:

- Ευθείες ενώσεις με μικρές πλευρικές αλυσίδες
- Ακόρεστες αλειφατικές ενώσεις
- Ενώσεις που διαθέτουν λειτουργικές ομάδες που είναι δότες ηλεκτρονίων

Ωστόσο, για ορισμένες φαρμακευτικές ενώσεις δεν υπάρχει εμφανής σχέση μεταξύ της χημικής δομής, των λειτουργικών ομάδων και της απομάκρυνσης. Για παράδειγμα, δύο δομικά παρόμοιες ενώσεις όπως η ιβουπροφαίνη και η κετοπροφαίνη παρουσιάζουν διαφορετικές απομακρύνσεις, με την ιβουπροφαίνη να αφαιρείται πιο αποτελεσματικά [46].

Τέλος, η σταθερά Henry (K_H) χρησιμοποιείται συνήθως για τον χαρακτηρισμό της πτητικότητας μιας ένωσης. Οι τιμές της σταθεράς Henry 10^{-2} έως 10^{-3} mol/m^3 Pa υποδηλώνουν υψηλή τάση εξάτμισης. Σύμφωνα με τους Suárez et al., η πτητικότητα για τα φαρμακευτικά προϊόντα είναι σχεδόν αμελητέα. Ωστόσο, στις διεργασίες ενεργού ιλύος, η πτητικότητα μπορεί να ενταθεί λόγω της πρόσθετης παροχής αέρα [58].

Μια απλή ταξινόμηση διάφορων μικρορυπαντών φαίνεται στην Εικόνα 2.4 βάσει την ποσοστιαία απομάκρυνση τους.

Degree of removal	Compounds
Poorly removed (<40%)	Atrazine, carbamazepine, diazinon, diclofenac, erythromycin, metoprolol, mefenamic acid, TCEP, TCPP
Moderately removed (40–70%)	Atenolol, bezafibrate, clofibric acid, durion, ketoprofen, nonylphenol, sulfamethoxzole, tebuconazole, trimethoprim
Highly removed (>70%)	Acetaminophen, benzophenone-3, bisphenol A, caffeine, clotrimazole, DBP, DEET, DEHP, DMP, estradiol, estriol, estrone, ethinylestradiol, galaxolide, gemfibrozil, ibuprofen, naproxen, nonylphenol, octylphenol, salicylic acid, tonalide, triclosan

Εικόνα 2.4 Απλή ταξινόμηση των μικρορύπων με βάση την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης. Ελήφθη από την παραπομπή [46].

2.2.2.2 Παράγοντες που σχετίζονται με τις ΕΕΛ

Ο μέσος χρόνος παραμονής των μικροοργανισμών στο σύστημα ή αλλιώς ηλικία ιλύος (Solid Retention Time, SRT) αποτελεί έναν παράγοντα που επιδρά στο ρυθμό απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων από τις ΕΕΛ. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να επιτευχθεί η βελτιωμένη εξάλειψη τους με εκτεταμένο SRT, το οποίο διευκολύνει τη συσσώρευση αργά αναπτυσσόμενων βακτηρίων, όπως τα νιτροποιητικά βακτήρια. Σε συνθήκες νιτροποίησης, ο μεταβολισμός μέσω του ενζύμου μονοοξυγενάση αμμωνίου αποτελεί μια πιθανή οδό αποικοδόμησης για τους μικρορυπαντές. Η νιτροποιητική βιομάζα, έχει βρεθεί ότι έχει θετικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης, ναπροξένης και τριμεθοπρίμης [59]. Μια μελέτη έδειξε ότι η επεξεργασία με το σύστημα της ενεργού ιλύος και με SRT 18 ημερών οδήγησε σε σημαντικά υψηλότερη απομάκρυνση των θεραπευτικών κατηγοριών β-αναστολέων και των ψυχιατρικών φαρμάκων σε σύγκριση με την ίδια επεξεργασία αλλά με μικρότερο SRT [60]. Ωστόσο, το υψηλό SRT δεν σημαίνει απαραίτητα καλύτερη απόδοση αφαίρεσης. Οι Joss et al. διατύπωσαν ότι η διακύμανση της ηλικίας της λάσπης μεταξύ 10 και 60-80 ημερών δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτες επιδράσεις στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των υπό μελέτη φαρμακευτικών προϊόντων. Οι Santos et al. ανέφεραν ότι η εφαρμογή χαμηλών ηλικιών ιλύος (1.5-5.1 ημέρες) είχε μικρές επιδράσεις στην απομάκρυνση ορισμένων φαρμακευτικών ενώσεων (π.χ. ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη, ναπροξένη και καρβαμαζεπίνη) [56].

Ένας ακόμα παράγοντας αποτελεί ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (Hydraulic Retention Time, HRT) των αποβλήτων στην δεξαμενή αερισμού. Κάποια αντιβιοτικά με αργή έως μέτρια κινητική θα εμφανίσουν λιγότερο αποτελεσματική βιοαποδόμηση σε μικρά HRT.

Επιπλέον, οι συνθήκες οξειδοαναγωγής μπορούν να προκαλέσουν παρατηρούμενες διαφορές επηρεάζοντας ορισμένα χαρακτηριστικά των λυμάτων ή της ιλύος καθώς και τη βιοποικιλότητα της μικροβιακής χλωρίδας [61]. Οι Qiang et al. ανέφεραν ότι σε αναερόβιες συνθήκες η βιοαποδόμηση ορισμένων μικρορύπων είναι αναποτελεσματική [62]. Σε μια άλλη μελέτη, η ναπροξένη, η αιθινυλοιστραδιόλη και η ερυθρομυκίνη απομακρύνονταν σημαντικά μόνο υπό αερόβιες συνθήκες [58]. Οι Zwiener και Frimmel σύγκριναν τη βιοαποδόμηση του κλοφιβρικού οξέος, της ιβουπροφαίνης και της δικλοφενάκης σε αντιδραστήρα βιοφίλμ υπό την παρουσία οξυγόνου και σε ανοξικές συνθήκες (συνθήκες απονιτροποίησης, απουσία οξυγόνου με παρουσία νιτρικών). Στον βιοαντιδραστήρα με παρουσία οξυγόνου, το κλοφιβρικό οξύ και η δικλοφενάκη δεν εξαλείφθηκαν (1-4% μείωση της αρχικής τους συγκέντρωσης), ενώ η ιβουπροφαίνη μειώθηκε κατά 64-70%. Σε αντίθεση, στον βιοαντιδραστήρα με ανοξικές συνθήκες επετεύχθησαν χαμηλότερη απομάκρυνση για την ιβουπροφαίνη (17-21%), αλλά υψηλότερη για τη δικλοφενάκη (34-38%) και του κλοφιρικού οξέος (26-30%) [63]. Ορισμένες σταθερές ουσίες όπως η δικλοφενάκη, σουλφαμεθοξαζόλη, τριμεθοπρίμη και καρβαμαζεπίνη είχαν χαμηλές αφαιρέσεις (<25%) κατά τη βιολογική επεξεργασία είτε με νιτροποιητικά είτε απονιτροποιητικά βακτήρια [58].

Τέλος, τα χαρακτηριστικά των λυμάτων όπως το pH και η θερμοκρασία μπορεί να έχουν επιδράσεις στην απομάκρυνση των μικρορυπαντών. Οι Kimura et al. διατύπωσαν ότι η μικρή διακύμανση στις τιμές του pH έχει σημαντικές επιδράσεις στην απομάκρυνση όξινων φαρμακευτικών ουσιών (π.χ. κλοφιβρικό οξύ, ιβουπροφαίνη, κετοπροφαίνη, ναπροξένη και μεφεναμικό οξύ) μέσω των στερεών. Η εποχιακή διακύμανση της θερμοκρασίας μπορεί να επηρεάσει τη βιοαποικοδόμηση και την κατανομή (προσρόφηση και εξάτμιση). Γενικά, η απομάκρυνση μικρορύπων μπορεί να επιτευχθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω της ενίσχυσης της μικροβιακής δραστηριότητας. Κάποιες μελέτες έδειξαν ωστόσο ότι η απομάκρυνση των μικρορυπαντών ήταν ανεξάρτητη από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας [58].

2.2.3 Σύγκριση συστήματος ενεργού ιλύος με MBR στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών

Αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία με σύστημα ενεργού ιλύος. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 αναφέρονται στην τελευταία δεκαετία και παρατηρείται μια υψηλή μεταβλητότητα στις αποδόσεις, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην εποχιακή διακύμανση της απόδοσης της εγκατάστασης, καθώς και στη μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων των εισερχόμενων μικρορυπαντών. Επιπλέον, η παρουσία πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις είναι κοντά ή κάτω από τα όρια ανίχνευσης καθιστά δύσκολη την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας [64].

Πίνακες 2.1 Εύρος των αποδόσεων απομάκρυνσης επιλεγμένων φαρμακευτικών ουσιών με το σύστημα ενεργού ιλύος. Ελήφθη από την παραπομπή [64].

Pharmaceuticals	Removal efficiency (%)
Trimethoprim	31
Erythromycin	(-14)-100
Clarithromycin	37
Sulfamethoxazole	35-84
Enrofloxacin	~0
Ciprofloxacin	63-90
Diclofenac	<0-81
Metformin	78-99
Carbamazepine	(-90)-(-3)
Lamotrigine	(-361) - (-38)
Triclosan	34-99

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρήθηκαν αρνητικές απομακρύνσεις, οι οποίες είναι ενδεικτικές του σχηματισμού μητρικών ενώσεων λόγω αποσύζευξης ή συσσώρευσης των ουσιών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Επίσης, η ποιότητα των λυμάτων μπορεί να μειωθεί με το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων στην περίπτωση μερικής βιοαποδόμησης. Μεταξύ των επιλεγμένων φαρμακευτικών ουσιών, το carbamazepine απομακρύνθηκε ελάχιστα κατά τη δευτερογενή επεξεργασία και αποτελεί μια από τις πιο κρίσιμες ενώσεις σε όλες τις χώρες εξαιτίας του υδρόφιλου χαρακτήρα του

($\log K_{ow}<3$) και της χημικής σταθερότητας του. Όσον αφορά το αντιβιοτικό sulfamethoxazole παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης [64].

Από την άλλη μεριά, η τεχνολογία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών επιτρέπει την υψηλότερη συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών μικτού υγρού (MLSS) από ότι τα συστήματα ενεργού ιλύος, τα οποία περιορίζονται από φαινόμενα καθίζησης. Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία των MBR τυπικά λειτουργεί από 8-12 g/L MLSS, ενώ της ενεργού ιλύος από 2-3 g/L MLSS, παρέχοντας έτσι υψηλότερη βιολογική δραστηριότητα ανά μονάδα όγκου. Αυτό το χαρακτηριστικό ευνοεί τη δημιουργία βραδέως αναπτυσσόμενων βακτηρίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να αποδομούν βιολογικά ορισμένους ανθεκτικούς οργανικούς και ανόργανους ρύπους [64].

Παρόλο που δεν έχουν σχεδιαστεί για αυτό το σκοπό, μελέτες αναφέρουν υψηλότερη απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών στα συστήματα MBR σε σύγκριση με αυτά της ενεργού ιλύος. Ωστόσο, υπό παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας (SRT, θερμοκρασία), δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στα δύο συστήματα όπως αναφέρθηκαν από τους Joss et al., Bouju et al., Weiss and Reemtsma και Abegglen et al. Αυτό συμβαίνει επειδή οι μικρορυπαντές είναι πολύ διαλυτές και σχετικά μικρές ενώσεις (>1000Da), οι οποίες μπορούν να περάσουν μέσα από τις μεμβράνες. Άλλοι αναφέρουν ότι τα MBR είναι σε θέση να απομακρύνουν αποτελεσματικά μεγάλο φάσμα μικρορυπαντών, εκ των οποίων κάποιες από αυτές δεν απομακρύνονται μέσω της ενεργού ιλύος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2 [64].

Συνολικά, η δυνατότητα επίτευξης ελαφρώς βελτιωμένης απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών με τη χρήση MBR σε σχέση με το σύστημα της ενεργού ιλύος αποδίδεται στα εξής:

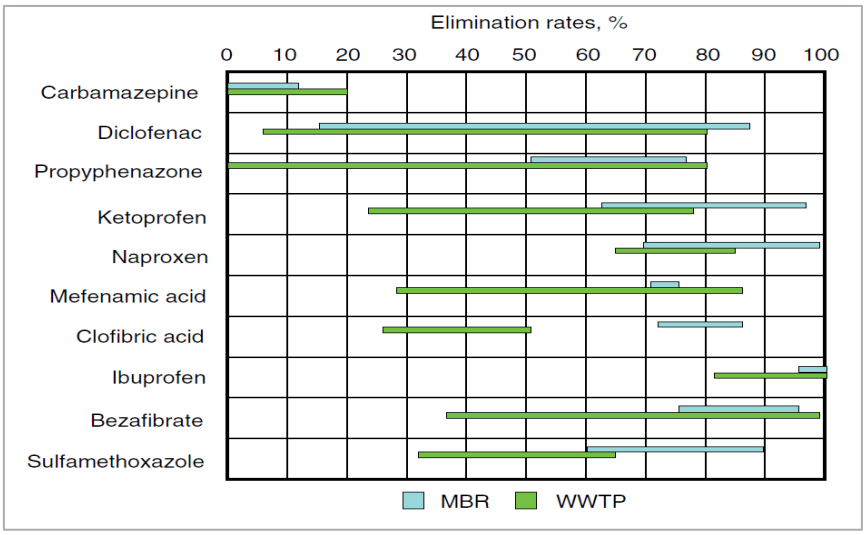
- Πλήρης κατακράτηση αιωρούμενων και κολλοειδών σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης στα οποία προσροφώνται και εγκλωβίζονται οι αναδυόμενοι ρύποι.
- Ικανότητα λειτουργίας υπό μεγαλύτερο SRT παρέχοντας πρόσθετο βιολογικό μετασχηματισμό.
- Υψηλότερες συγκεντρώσεις βιομάζας που παρέχουν υψηλότερο ρυθμό αποδόμησης.

Το πλεονέκτημα της λειτουργίας των MBR μπορεί να αντισταθμιστεί από το αυξημένο λειτουργικό κόστος που σχετίζεται με τις υψηλότερες απαιτήσεις σε οξυγόνο.

Πίνακες 2.2 Εύρος των αποδόσεων απομάκρυνσης επιλεγμένων φαρμακευτικών ουσιών με το σύστημα MBR. Ελήφθη από την παραπομπή [64].

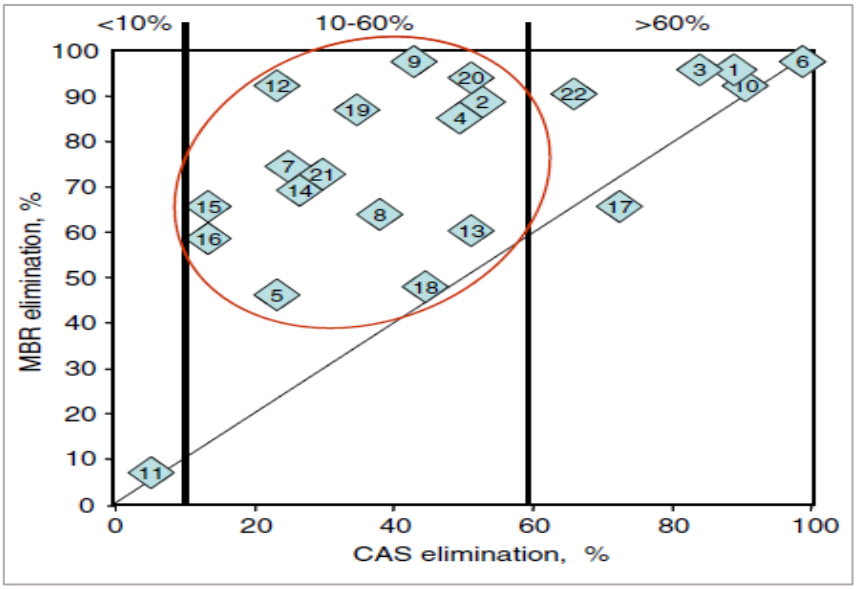
Pharmaceuticals	Removal efficiency (%)
Trimethoprim	<0-99
Erythromycin	4-99
Clarithromycin	<0-99
Azithromycin	5-90
Sulfamethoxazole	0-90
Enrofloxacin	<LOQ-56
Ciprofloxacin	15-94
Diclofenac	<0-87
Metformin	94-99
Carbamazepine	<0-96
Lamotrigine	0-84
Triclosan	41-96

Επιπλέον, αρκετές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι η επεξεργασία με MBR έχει πλεονέκτημα έναντι του συστήματος ενεργού ιλύος όταν πρόκειται για την απομάκρυνση πολικών οργανικών ρύπων και φαρμακευτικών υπολειμμάτων όπως παρατηρείται από την Εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5 Ρυθμοί απομάκρυνσης φαρμακευτικών υπολειμμάτων μέσω επεξεργασίας με ενεργό ιλύ και MBR. Ελήφθη από την παραπομπή [65].

Οι Radjenovic' et al. συνέκριναν τις συγκεντρώσεις διάφορων φαρμακευτικών ουσιών που εντοπίστηκαν στα απόβλητα μετά από επεξεργασία MBR και ενεργού ιλύος με σημαντικά χαμηλότερες αυτές του MBR, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.6. Από τη μια πλευρά, οι ενώσεις που είναι εύκολα αποδομήσιμες όπως το ibuprofen και το naproxen απομακρύνονται εξίσου επιτυχώς και από τις δύο μεθόδους. Το ίδιο ισχύει και για τις δύσκολα αποδομήσιμες ενώσεις όπως το carbamazepine. Από την άλλη πλευρά, η μελέτη έδειξε ότι η απομάκρυνση των φαρμακευτικών υπολειμμάτων, τα οποία δεν απομακρύνονται εύκολα μέσω του συστήματος ενεργού ιλύος (π.χ. atenolol, metoprolol, mefenamic acid, gemfibrozil), μπορεί να βελτιωθεί με την εφαρμογή της τεχνολογίας MBR [65].

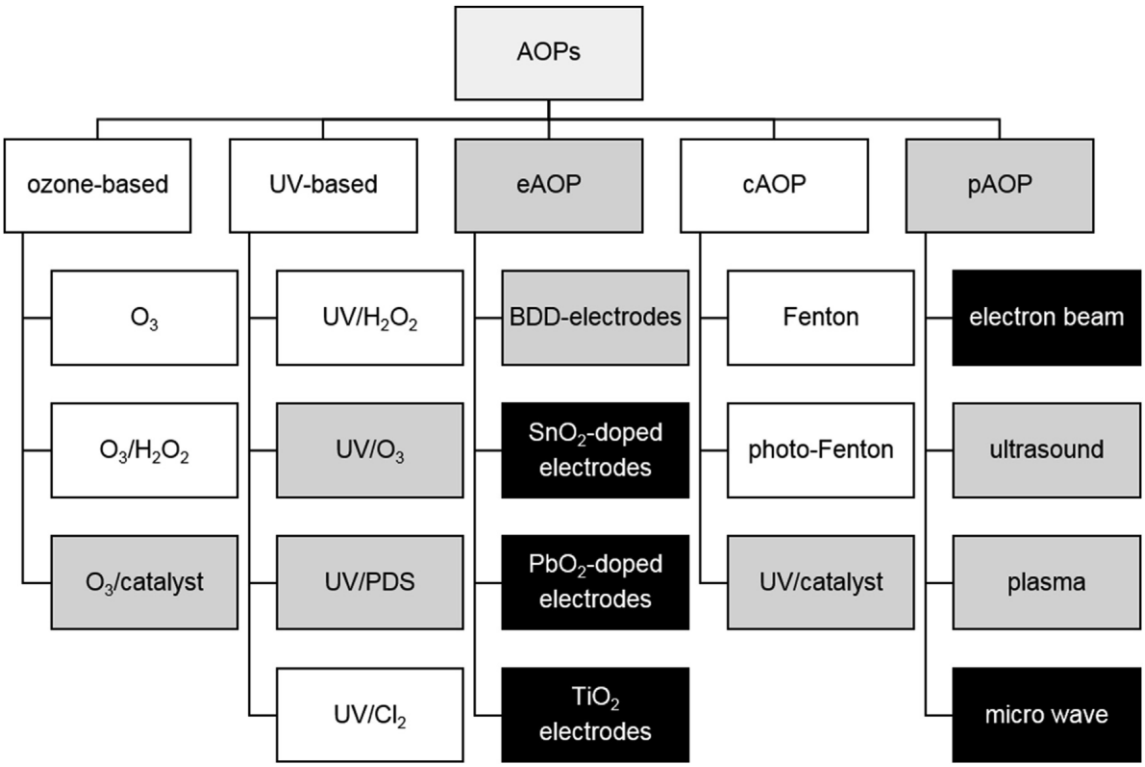


Εικόνα 2.6 Σύγκριση ρυθμών απομάκρυνσης φαρμακευτικών υπολειμμάτων μέσω επεξεργασίας με ενεργό ιλύ και MBR: 1-naproxen, 2-ketoprofen, 3-ibuprofen, 4-diclofenac, 5-indomethacin, 6-acetaminophen, 7-mefenamic acid, 8-propyphenazone, 9-ranitidine, 10-paroxetine, 11-carbamazepine, 12-ofloxacin, 13-sulfamethoxazole, 14-erythromycin, 15-atenolol, 16-metoprolol, 17-hydrochlorothiazide, 18-glibenclamide, 19-gemfibrozil, 20-bezafibrate, 21-clofibric acid, 22-pravastatin. Ελήφθη από την παραπομπή [65].

2.3 Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (AOPs)

Οι Προηγμένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης περιλαμβάνουν διαφορετικές τεχνολογίες που στοχεύουν στην πλήρη οξείδωση και/ή καταστροφή διαφόρων ειδών οργανικών ρύπων στο νερό και στα λύματα σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), νερό (H_2O) και μεταλλικά άλατα.

Μια ταξινόμηση των προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων μπορεί να γίνει με βάση το όζον, την υπεριώδη ακτινοβολία, ηλεκτροχημικά (eAOP), καταλυτικά (cAOP) και φυσικά (pAOP). Οι διαφορετικές διεργασίες που συνοψίζονται στην Εικόνα 2.7 αντιπροσωπεύουν καθιερωμένες AOPs έως διεργασίες που έχουν δοκιμαστεί σε εργαστηριακή καθώς και σε πιλοτική κλίμακα [11].



Εικόνα 2.7 Ευρεία επισκόπηση και ταξινόμηση διαφορετικών AOPs. Οι επιμέρους διεργασίες επισημαίνονται ως καθιερωμένες σε πλήρη κλίμακα (λευκό), αυτές που διερευνήθηκαν σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα (γκρι) και αυτές που δοκιμάστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα (μαύρο). Ελήφθη από την παραπομπή [11].

Κάθε μια χαρακτηρίζεται από μια ποικιλία ριζικών αντιδράσεων λόγω δραστικών ειδών (κυρίως ρίζα υδροξυλίου (OH•), ανιόντος ρίζας υπεροξειδίου (O_2^{-}•), ρίζες υπεροξειδίου (HO_2•), ROO-), που δημιουργούνται επιτόπια με διαφορετικούς τρόπους που περιλαμβάνουν συνδυασμούς χημικών παραγόντων (όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, μέταλλα μετάπτωσης,

οξείδια μετάλλων) και με τη χρήση πηγών ενέργειας (ακτινοβολία UV, ηλιακή ακτινοβολία, υπέρηχοι). Ειδικότερα, οι ρίζες υδροξυλίου, OH•, αποτελούν το κύριο οξειδωτικό και σε αντίθεση με πολλές άλλες ρίζες είναι μη εκλεκτικό, αντιδρά εύκολα με πολλούς οργανικούς ρύπους που υπάρχουν στο νερό σε κανονική θερμοκρασία και πίεση μετατρέποντας σε πιο υδρόφιλες ενώσεις από τις αρχικές [66]. Στον Πίνακα 2.3 αναγράφονται τα δυναμικά οξείδωσης των εκάστοτε οξειδωτικών μέσων.

Πίνακας 2.3 Σύγκριση δυναμικών οξείδωσης διάφορων οξειδωτικών μέσων [67].

Οξειδωτικό Μέσο	**Δυναμικό Οξείδωσης (Volt)**
Φθόριο, F_2	3.053
Ρίζα υδροξυλίου, OH•	2.80
Όζον, O_3	2.076
Υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2	1.776
Ρίζες υπεροξειδίου, HO_2•	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO_4^-	1.507
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1.482
Χλώριο, Cl_2	1.36
Οξυγόνο, O_2	1.229

Οι AOPs διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη που χρησιμοποιούν. Μία από τις ετερογενείς διεργασίες είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, ενώ στις ομογενείς ανήκουν η υπεριώδης ακτινοβολία σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (UV/H_2O_2), η υπεριώδης ακτινοβολία με όζον (UV/O_3) και φωτοαναγωγικές διεργασίες συμπλοκών των μεταβατικών μετάλλων (ομογενής φωτοκατάλυση – διεργασίες Fenton), οι οποίες θα αναπτυχθούν στη συνέχεια.

2.3.1 Φωτόλυση και UV/ H_2O_2

Η φωτόλυση είναι μια διεργασία κατά την οποία παράγονται ρίζες υδροξυλίου μέσω της ηλεκτρονικής διέγερσης του ίδιου του μορίου στόχου υπό την επίδραση φυσικού ή τεχνητού φωτός. Οι ακτίνες UV που χρησιμοποιούνται για προχωρημένη οξείδωση είναι συνήθως >200 mJ/cm^2. Ως πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν λάμπες ξένου, υδραργύρου χαμηλής (LP) και η ηλιακή ακτινοβολία [68]. Η επεξεργασία με χρήση UV ακτινοβολίας έχει ευρεία εφαρμογή ως μέθοδος απολύμανσης πόσιμου νερού

αλλά και λυμάτων μετά από δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια επεξεργασία, όπου τα λύματα είναι απαλλαγμένα από αιωρούμενα στερεά και οργανικές ενώσεις, έτσι ώστε να μην παρεμποδίζεται η επαφή με την ακτινοβολία.

Η φωτόλυση με την προσθήκη H_2O_2 αυξάνει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Ο ρόλος της ακτινοβολίας UV είναι να καταλύει τη διαδικασία οξείδωσης με δύο τρόπους: (α) μέσω της διέγερσης του ρύπου στόχου αυξάνοντας έτσι την δραστικότητα του προς τα οξειδωτικά και (β) μέσω της ομόλυσης του H_2O_2 για το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Ειδικότερα, όταν η υπεριώδης ακτινοβολία απορροφάται απευθείας από το H_2O_2, σχηματίζονται ρίζες υδροξυλίου •OH από τη φωτόλυση των -O-O- δεσμών υπεροξειδίου, σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί:

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 \cdot OH$$

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου απορροφά φως, ανάλογα με τη συγκέντρωση του, στο εύρος 185-300 nm επιτυγχάνοντας υψηλότερες αποδόσεις ριζών υδροξυλίου σε υπεριώδεις ακτινοβολίες 200-280 nm. Οι λαμπτήρες χαμηλής πίεσης (253.7 nm) έχουν αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματικοί για την αποδόμηση ανθεκτικών οργανικών ρύπων μέσω UV/H_2O_2. Η μοριακή απορρόφηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι 19.6 $M^{-1}cm^{-1}$ και η κβαντική απόδοση παραγωγής της ρίζας υδροξυλίου είναι περίπου 1.0 στα 253.7 nm. Επιπλέον, ο ρυθμός φωτόλυσης του H_2O_2 στα υδατικά διαλύματα αυξάνεται με το pH λόγω του υψηλότερου μοριακού συντελεστή απορρόφησης του ανιόντος υπεροξειδίου (240 $M^{-1}cm^{-1}$ από τιμή pH 11.63) σε σύγκριση με του αδιάσπαστου H_2O_2 [69].

Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αντιδράσουν με οργανικές ενώσεις και επανασυνδεθούν με άλλα είδη υδροξυλίου προκειμένου να σχηματίσουν υπεροξείδιο του υδρογόνου ή να ξεκινήσουν μια ριζική αποικοδόμηση της αλυσίδας του H_2O_2. Επίσης, οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να επιτεθούν σε οργανικά μόρια: αφαιρώντας ένα άτομο υδρογόνου, προσθέτοντας ομάδες υδροξυλίου και μεταφέροντας ηλεκτρόνια [69].

Η χρήση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό διαθέτει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Άμεσα διαθέσιμο, εύκολο στην αποθήκευση, σχετικά ασφαλές στο χειρισμό και περιβαλλοντικά φιλικό
- Είναι μια οικονομικά αποδοτική πηγή ριζών υδροξυλίου
- Μεταφορά φάσης και σχηματισμός λάσπης δεν συναντώνται

Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα έγκειται στην παρουσία υπολειπόμενου υπεροξειδίου του υδρογόνου στα απόβλητα και η πιθανή δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Επιπλέον, η εφαρμογή φωτόλυσης με H_2O_2 ως μοναδική μέθοδος επεξεργασίας διαθέτει υψηλό λειτουργικό κόστος., Επομένως, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μετά από βιολογική επεξεργασία με στόχο την απομάκρυνση των υπολειμματικών οργανικών ρύπων [70].

2.3.2 Οζονισμός, UV/O_3 και O_3/H_2O_2

Το όζον (O_3) αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα με δυναμικό οξείδωσης 2.07 V. Σε αντίθεση με τη ρίζα υδροξυλίου, η αντίδραση της οξείδωσης του είναι επιλεκτική καθώς το O_3 αντιδρά με τους οργανικούς ρύπους στην ιονισμένη ή αποσυνδεθείσα μορφή παρά στην ουδέτερη μορφή τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ρίζες υδροξυλίου παράγονται από το O_3 για να ξεκινήσει η μη επιλεκτική οξείδωση όπως φαίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί [71]:

$$3O_3 + H_2O \rightarrow 2OH\bullet + 4O_2$$

Επιπλέον, μια βελτιωμένη παραγωγή ριζών υδροξυλίου παρατηρείται με την προσθήκη άλλων οξειδωτικών μέσων όπως O_3/H_2O_2 ή UV/O_3. Ο μηχανισμός δημιουργίας OH• περιγράφεται στις παρακάτω αντιδράσεις [71]:

$$H_2O_2 \rightarrow HO^-_2 + H^+$$

$$HO^-_2 + O_3 \rightarrow OH\bullet + O^-_2 + O_2$$

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow OH\bullet$$

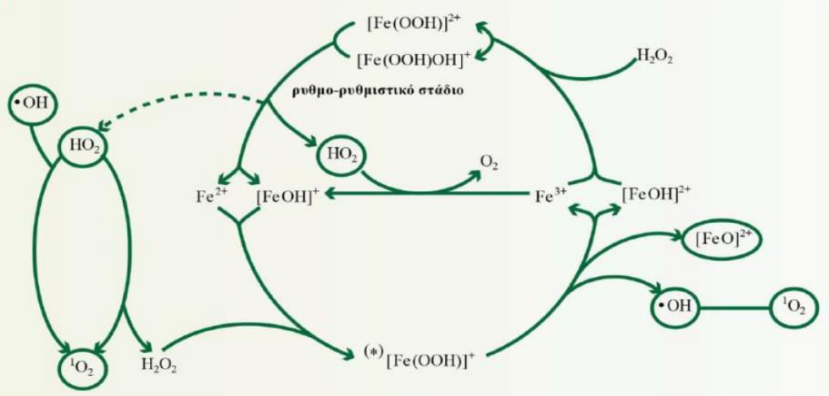
Η σύζευξη H_2O_2 με O_3 αναφέρεται ως διαδικασία υπεροξόνωσης (peroxonation), όπου η δημιουργία ριζών προκύπτει από την αποσύνθεση H_2O_2 και O_3. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστό ότι φέρει καλύτερα αποτελέσματα από ότι ο οζονισμός, καθώς σχηματίζονται περισσότερες δραστικές ρίζες και σε αλκαλικό περιβάλλον ευνοείται περισσότερο η παραγωγή τους. Στην περίπτωση της ακτινοβολίας με όζον δημιουργείται ένα επιπλέον οξειδωτικό, το H_2O_2, το οποίο με περαιτέρω φωτόλυση θα σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου [71]. Η οζονόλυση έχει ευρεία εφαρμογή στην επεξεργασία πόσιμο νερού και στην απολύμανση αστικών αποβλήτων.

2.3.3 Fenton και Photo-Fenton

Η ονομασία αντιδραστήριο Fenton, αναφέρεται σε ένα μίγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, ο σίδηρος δρα ως καταλύτης για τη διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) προς τον σχηματισμό εξαιρετικά αντιδραστικών ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$), οι οποίες έχουν την ιδιότητα να οξειδώνουν πολλούς οργανικούς ρύπους μετατρέποντάς τους σε χαμηλότερου μοριακού βάρους ενώσεις και τελικά σε CO_2 και H_2O (Εικόνα 2.8). Έτσι, η αντίδραση μεταξύ του υπεροξειδίου του υδρογόνου και των αλάτων του δισθενούς σιδήρου που είναι ευρέως γνωστή ως αντίδραση Fenton είναι η ακόλουθη:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\cdot}OH$$

Το αντιδραστήριο Fenton είναι αποδοτικό σε τιμές pH μεταξύ 2 και 4, ως συνέπεια δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στα περισσότερα φυσικά νερά (pH 5 έως 8). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε pH μεγαλύτερο του 4 σχηματίζεται οξύ-υδροξείδιο του σιδήρου (Fe(OH)), το οποίο διαθέτει μικρή καταλυτική δράση και καθιζάνει στο pH αυτό.



Εικόνα 2.8 Απεικόνιση των πιθανών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία Fenton.

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά κατά τον φωτισμό του συστήματος είτε με τεχνητό είτε με ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo–Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπρόσθετη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$), η παραγωγή μικρότερης ποσότητας ιλύος, καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσότερων οργανικών ενώσεων. Το αντιδραστήριο Photo – Fenton περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:

$$Fe^{3+} + H_2O + hv\ (\lambda<450\ nm) \rightarrow Fe^{2+} + OH\bullet + H^+$$

$$R\text{-}H + OH\bullet \rightarrow ROO\bullet \rightarrow\rightarrow CO_2 + H_2O + \text{ανόργανα ιόντα}$$

2.3.4 Ηλεκτροχημική οξείδωση

Στην ηλεκτροχημική οξείδωση, γνωστή και ως ανοδική οξείδωση, η αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων λαμβάνει χώρα μέσω ριζών υδροξυλίου που παράγονται από την οξείδωση του νερού πάνω στην άνοδο (M) όπως περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση [71]:

$$M + H_2O \rightarrow M(OH\bullet) + H^+ + e^-$$

Το υλικό από το οποίο κατασκευάζεται η άνοδος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου. Τα υλικά για τα ηλεκτρόδια αποτελούν ο γραφίτης Pt, που συμπεριφέρεται ως ενεργή άνοδος και το διαμάντι με πρόσμιξη βορίου (BBD), PbO_2 και SnO_2 που δρουν ως μη ενεργές άνοδοι. Η χρήση του BBD ως άνοδος έχει αυξηθεί λόγω της υψηλής απόδοσης του στην παραγωγή OH• και των χαμηλών ενεργειακών του απαιτήσεων σε σχέση με άλλα ηλεκτρόδια. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των οργανικών ρύπων εξαρτάται από το επίπεδο εμπλουτισμού (doping) βορίου στα ηλεκτρόδια BBD. Η ηλεκτροχημική οξείδωση έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία ως ένα από τα στάδια για την αποικοδόμηση ανθεκτικών ενώσεων στα στραγγίσματα ΧΥΤΑ [71].

2.3.5 Ultrasound, US

Μια άλλη πολλά υποσχόμενη AOPs είναι οι υπέρηχοι, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αποδομούν οργανικές ενώσεις δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου από την πυρόλυση νερού ή άμεση θερμόλυση. Η υπερήχηση παράγει κύκλους συμπίεσης και αραίωσης έτσι ώστε ο σχηματισμός φυσαλίδων να λαμβάνει χώρα και στη συνέχεια προσκρούει βιαία παράγοντας κρουστικά κύματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πυρολυτική διαίρεση των μορίων μέσα στη φυσαλίδα και χημικές αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα με τις ρίζες που δημιουργούνται στη διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού. Η χρήση των υπερήχων έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως υψηλότερη ταχύτητα μεταφοράς μάζας, μείωση του μεγέθους των στερεών σωματιδίων, μικρότερη ποσότητα αντιδραστηρίων. Ωστόσο, η εφαρμογή τους ως μεμονωμένη μέθοδο επεξεργασίας δεν συνίσταται λόγω της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας [68].

2.3.6 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

Μεταξύ των προηγμένων μεθόδων οξείδωσης, η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια φιλική προς το περιβάλλον διεργασία για την αποδόμηση ενός ευρέως φάσματος ρύπων που μπορεί να περιγραφεί ως μια σειρά από φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις πάνω στην επιφάνεια ενός καταλύτη, μετά από απορρόφηση ενέργειας κατάλληλου μήκους κύματος, ενώ ο καταλύτης παραμένει αμετάβλητος. Χαρακτηρίζεται ως ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο

ενεργές φάσεις, τη στερεή (καταλύτης) και την υγρή (καταλυόμενο σύστημα). Η ετερογενής φωτοκατάλυση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Μεταφορά των αντιδρώντων στην υγρή φάση
- Προσρόφηση των αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη
- Αντιδράσεις στην προσροφημένη φάση όπως απορρόφηση φωτονίων, σχηματισμός παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, σχηματισμός ριζών, ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα.
- Εκρόφηση προϊόντων
- Μεταφορά τελικών προϊόντων στην τελική φάση

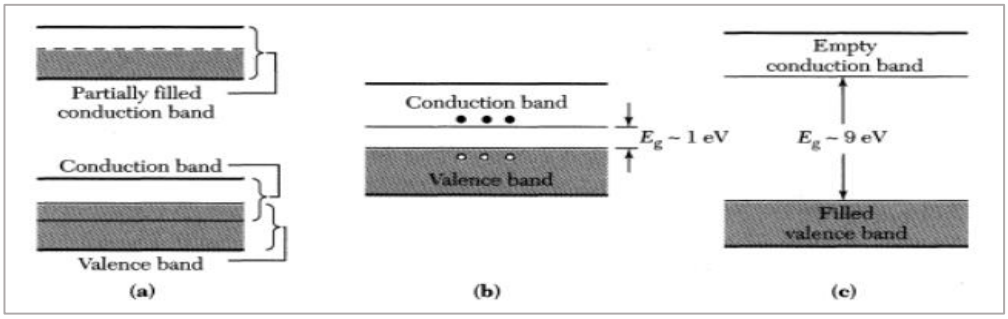
Τις τελευταίες δεκαετίες, η ετερογενής φωτοκατάλυση έχει μελετηθεί ευρέως με τις κύριες εφαρμογές να συσχετίζονται με τη χρήση ακτινοβολίας σε κατάλληλο μήκος κύματος. Αυτή η μη επιλεκτική αποδόμηση που λαμβάνει χώρα μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, παράλληλα και σε σειρά, έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην αποικοδόμηση μιας μεγάλης ποικιλίας οργανικών ενώσεων.

Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, αναλύονται εν συντομία οι βασικές αρχές της που αφορούν τα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες.

2.3.6.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

Ο σχηματισμός ενός κρυστάλλου, που αποτελείται από έναν μεγάλο αριθμό μορίων ή ατόμων, λαμβάνει χώρα μέσω της συνένωσης των ηλεκτρονιακών τροχιακών με παρόμοια ενέργεια σε μια ενεργειακή ζώνη (energy band), δηλαδή μια ζώνη επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων. Ανάλογα με το αν η τελευταία κατειλημμένη στάθμη των ατόμων που σχηματίζουν το στερεό είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, η τελευταία ενεργειακή ζώνη θα είναι επίσης πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη. Η ζώνη σθένους (valence band) που σχηματίζεται από τα τροχιακά των ηλεκτρονίων σθένους διαθέτει την υψηλότερη ενέργεια συμπληρωμένων τροχιακών. Το τροχιακό με την υψηλότερη ενέργεια στη ζώνη σθένους, καλείται άκρο της ζώνης σθένους (valence band edge). Ακόμα, τα χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένα τροχιακά σχηματίζουν τη ζώνη αγωγιμότητας (conductivity band) και το τροχιακό με τη χαμηλότερη ενέργεια καλείται άκρο της ζώνης αγωγιμότητας (conductivity band edge).

Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας, ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή ενεργειακό διάκενο (band gap, E_g) και ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ελάχιστης ενέργειας της ζώνης αγωγιμότητας (E_C) και της μέγιστης ενέργειας ζώνης σθένους (E_v). Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη ενός υλικού είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, τα στερεά υλικά διακρίνονται σε μονωτές, αγωγούς (μέταλλα) και ημιαγωγούς, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.9.



Εικόνα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για (a) αγωγό, (b) ημιαγωγό και (c) μονωτή. Ελήφθη από την παραπομπή [72].

Στους αγωγούς όπως τα μέταλλα, η ενεργειακή ζώνη είναι είτε μισογεμάτη είτε αλληλεπικαλύπτεται με τη ζώνη σθένους και κατά συνέπεια δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα. Στους ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι έως 4 eV, ενώ στους μονωτές πάνω από 4 eV.

Στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, γίνεται χρήση ημιαγωγών διότι με την απορρόφηση φωτός κατάλληλου μήκους κύματος, διεγείρονται και τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τη μια ζώνη στην άλλη οδηγώντας σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

2.3.6.2 Διέγερση ημιαγωγών

Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά, είτε φωτονικά. Για τη θερμική διέγερση, ο ημιαγωγός πρέπει να διαθέτει μικρό ενεργειακό χάσμα έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Όσον αφορά τη φωτοδιέγερση, προσπίπτουν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας ($h\nu \geq E_g$) στον ημιαγωγό [73]. Με αυτόν τον τρόπο, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη ζώνη σθένους απορροφά το φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας. Η εξίσωση Planck που περιγράφει το φαινόμενο αυτό συνδέει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με το απαιτούμενο μήκος κύματος των φωτονίων ως εξής:

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g(eV)}$$

Όπου: E_g το ενεργειακό χάσμα, h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός, λ_g μήκος κύματος ακτινοβολίας.

Ένα μέρος των ζευγών οπών και ηλεκτρονίων μπορεί να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού, εκλύοντας θερμότητα ως συνέπεια η δραστικότητα του ημιαγωγού να μειώνεται. Όσα ζεύγη δεν επανασυνδέονται, θα αντιδράσουν με τα προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Οι οπές θα αντιδράσουν με τα μόρια που μπορούν να προσφέρουν ένα ηλεκτρόνιο (Donor, D) προκαλώντας την οξείδωση του ($D \rightarrow D^+$), ενώ τα ηλεκτρόνια θα αντιδράσουν με μόρια που μπορούν να δεχτούν ηλεκτρόνια (Acceptor, A) προκαλώντας την αναγωγή τους ($A \rightarrow A^-$). Μετά την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι παρακάτω [74]:

- $h\nu \rightarrow e^- + h^+$
- $e^- + h^+ \rightarrow$ θερμότητα (μάζα ημιαγωγού)
- $h^+_{(\text{επιφάνεια ημιαγωγού})} + D \rightarrow D^+$
- $e^-_{(\text{επιφάνεια ημιαγωγού})} + A \rightarrow A$

2.3.6.3 Πηγές ακτινοβολίας

Στην περίπτωση της εφαρμογής των προηγμένων μεθόδων οξείδωσης που απαιτούν πηγή ενέργειας για την ενεργοποίηση των φωτοχημικών αντιδράσεων, η επιλογή της είναι καθοριστικής σημασίας. Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται συνήθως λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους και ορατού φωτός καθώς και η ηλιακή ενέργεια.

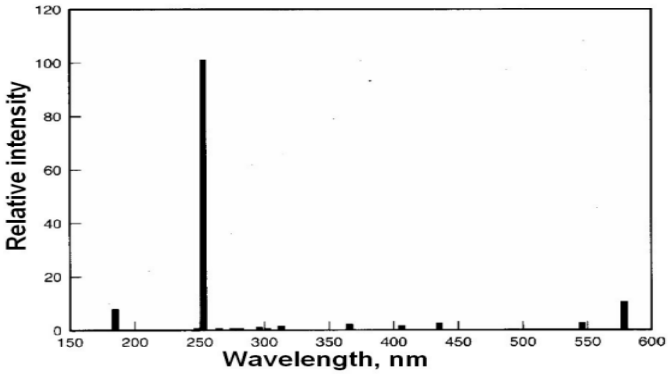
Η επιλογή του λαμπτήρα καθορίζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Το φάσμα εκπομπής της λάμπας, το οποίο θα πρέπει να καλύπτει σε μεγάλο ποσοστό το φάσμα εκπομπής του ρύπου.
- Το φάσμα απορρόφησης των συστατικών του νερού διότι τόσο τα οργανικά όσο και τα ανόργανα συστατικά του μπορούν να ελαττώσουν την απόδοση της διεργασίας απορροφώντας μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σε $\lambda<230$nm.
- Η ισχύς και απόδοση του λαμπτήρα καθώς και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του. Είναι γνωστό ότι ο ρυθμός της φωτοχημικής διάσπασης είναι ανάλογος του ρυθμού εκπομπής φωτονίων καθώς και το σχήμα του θα πρέπει να ταιριάζει στον εκάστοτε αντιδραστήρα.
- Το κόστος λειτουργίας του.

Είδη λαμπτήρων ακτινοβολίας

- Λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Low pressure Hg lamps)

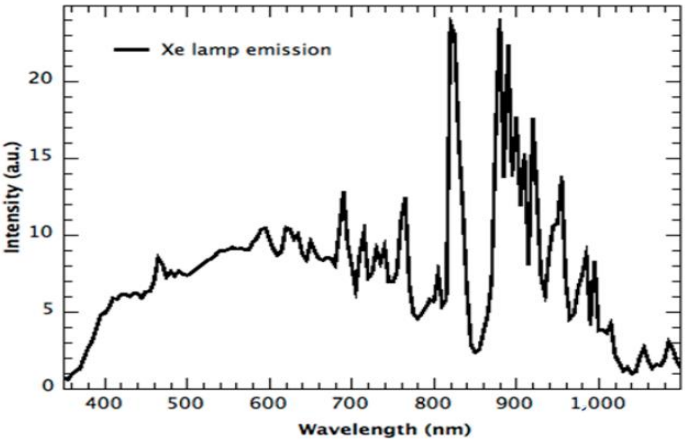
Οι λάμπες υδραργύρου χαμηλής πίεσης αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια συνδεδεμένα στα άκρα ενός κλειστού σωλήνα από χαλαζία ή γυαλί που επιτρέπει τη διέλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο σωλήνας περιέχει υδράργυρο και κάποιο αδρανές αέριο, συνήθως αργό (Ar), σε χαμηλή πίεση 0.001-13 mbar. Εκπέμπουν μονοχρωματική ακτινοβολία στην UVC περιοχή, κυρίως στα 253.7 nm σε ποσοστό 90-98% (Εικόνα 2.10).



Εικόνα 2.10 Φάσμα εκπομπής λάμπας υδραργύρου χαμηλής πίεσης. Ελήφθη από την παραπομπή [75].

- Λαμπτήρες ξένου

Στο εσωτερικό τους περιέχεται το αέριο ξένο (Xe) και διαφέρουν από τους λαμπτήρες υδραργύρου διότι η ένταση του ρεύματος δε διέρχεται συνεχόμενα αλλά περιοδικά. Έτσι, το 20-28% των φωτονίων που εκπέμπονται έχουν μήκη κύματος από 200 έως 300 nm (Εικόνα 2.11). Σε πειράματα φωτοκατάλυσης, με τη χρήση των λαμπτήρων ξένου γίνεται προσομοίωση της ηλιακής ακτινοβολίας.



Εικόνα 2.11 Φάσμα εκπομπής λάμπας ξένου. Ελήφθη από την παραπομπή [76].

2.3.6.4 Ημιαγώγιμα υλικά

Τα κυριότερα ημιαγώγιμα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι τα ακόλουθα: TiO_2, ZnO, WO_3, CdS και Fe_2O_3. Ένας ιδανικός φωτοκαταλύτης πρέπει να διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ικανότητα απορρόφησης και χρήση ορατής ή/και υπεριώδους ακτινοβολίας
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Σταθερός και να μην εμφανίζει τάση φωτοδιάβρωσης
- Μη τοξικός
- Χαμηλού κόστους

Για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις, θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό, ώστε να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες στη συνέχεια θα οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό, ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο.

Για τους περισσότερους ημιαγώγιμους καταλύτες όπως το TiO_2 και ZnO, το ενεργειακό χάσμα είναι περίπου 3.2 eV. Η ενέργεια αυτή, με βάση την εξίσωση του Planck αντιστοιχεί σε ακτινοβολία με μήκος κύματος μικρότερη από 400 nm, έτσι ώστε να γίνει η ενεργοποίηση τους. Στον Πίνακα 2.4 παρατίθενται τα ενεργειακά χάσματα ορισμένων ημιαγωγών.

Πίνακας 2.4 Ιδιότητες αντιπροσωπευτικών ημιαγωγών.

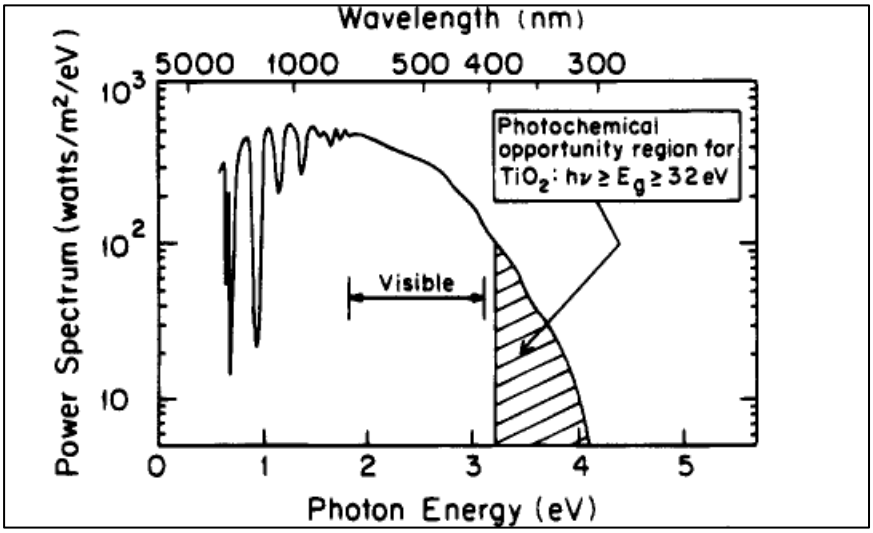
Ημιαγωγός	**Ενεργειακό χάσμα (eV)**	**Μήκος κύματος (nm)**
TiO_2 (ανατάσιο)	3.2	390
TiO_2 (ρουτήλιο)	3.0	380
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336
WO_3	2.8	443
CdS	2.5	497
Fe_2O_3	2.2	565

Διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί τον πιο ευρέως διαδεδομένο φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται στην ετερογενή φωτοκατάλυση για την αποικοδόμηση των ρύπων λόγω των παρακάτω πλεονεκτημάτων:

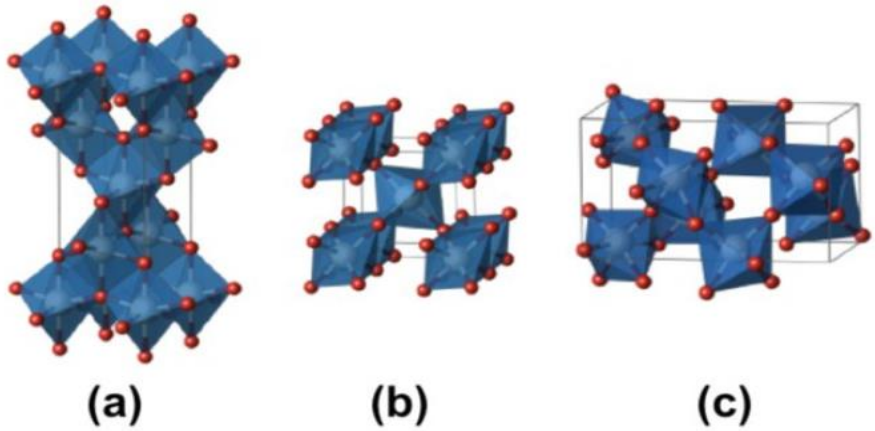
- Παραμένει σταθερός σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα
- Εναποτίθεται σχετικά εύκολα ως λεπτό μεσοπορώδες υμένιο
- Είναι διαθέσιμο και χαμηλού κόστους
- Είναι μη τοξικό και φιλικό προς το περιβάλλον με αντοχή στη φωτοδιάβρωση
- Είναι χημικά και βιολογικά αδρανή
- Διεγείρεται είτε άμεσα μέσω UV ακτινοβολίας είτε έμμεσα μέσω ορατής ακτινοβολίας
- Διαθέτει υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή
- Έχει κατάλληλη ειδική επιφάνεια, η οποία ως γνωστόν αυξάνεται όταν το μέγεθος των σωματιδίων μειωθεί (νανοσωματίδια TiO_2)

Το μειονέκτημα του αφορά τις μεγάλες τιμές του ενεργειακού χάσματος και επηρεάζει την πρακτική του εφαρμογή ως φωτοκαταλύτης. Ειδικότερα, η ακτινοβολία που μπορεί να ενεργοποιήσει τον ημιαγωγό ανήκει κοντά στο υπεριώδες φάσμα και όχι στο ορατό. Μόνο ένα μικρό ποσοστό (<5%) από την ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες (Εικόνα 2.12).



Εικόνα 2.12 Ηλιακό φάσμα και φωτοχημική περιοχή του φωτοκαταλύτη TiO_2. Ελήφθη από την παραπομπή [74].

Το διοξείδιο του τιτανίου απαντάται σε τρείς κρυσταλλικές δομές: το ανατάσιο (anatase), το ρουτήλιο (rutile) και τον μπρουκίτη (brookite). Αν και το ρουτήλιο διαθέτει την πιο σταθερή δομή, το ανατάσιο είναι πιο αποτελεσματικό σε χαμηλές θερμοκρασίες με υψηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα. Η δομή του μπρουκίτη δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 2.4, το ενεργειακό χάσμα του ανατάσιου και του ρουτηλίου είναι 3.2 eV και 3.0 eV, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.13 Απεικόνιση κρυσταλλικών δομών του TiO_2 (a) ανατάσιο (anatase), (b) ρουτήλιο (rutile) και (c) μπρουκίτη (brookite). Τα άτομα οξυγόνου αναπαρίσταται με τις κόκκινες σφαίρες και τα γκρι τα άτομα τιτανίου, ενώ τα μπλε πολυεδρικά σχήματα δείχνουν τον προσανατολισμό στο χώρο των οκτάεδρων TiO_6. Ελήφθη από την παραπομπή [77].

Στις τρεις κρυσταλλικές μορφές, άτομα τιτανίου (Ti^{4+}) συνδέονται με έξι άτομα οξυγόνου (O^{2-}) σχηματίζοντας οκτάεδρα TiO_6, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.13. Ωστόσο, οι μορφές αυτές διαφέρουν ως προς τον τρόπο που είναι τοποθετημένα τα άτομα στο οκτάεδρο καθώς και πως ενώνονται μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, το ανατάσιο σχηματίζεται από οκτάεδρα που έχουν κοινές κορυφές που διαμορφώνουν επίπεδα δίνοντας τετραγωνική δομή. Στο ρουτήλιο, τα οκτάεδρα μοιράζονται γωνίες των επιπέδων δίνοντας επίσης τετραγωνική δομή, ενώ στον μπρουκίτη τα άκρα και οι γωνίες μοιράζονται για να δώσουν ορθορομβική δομή.

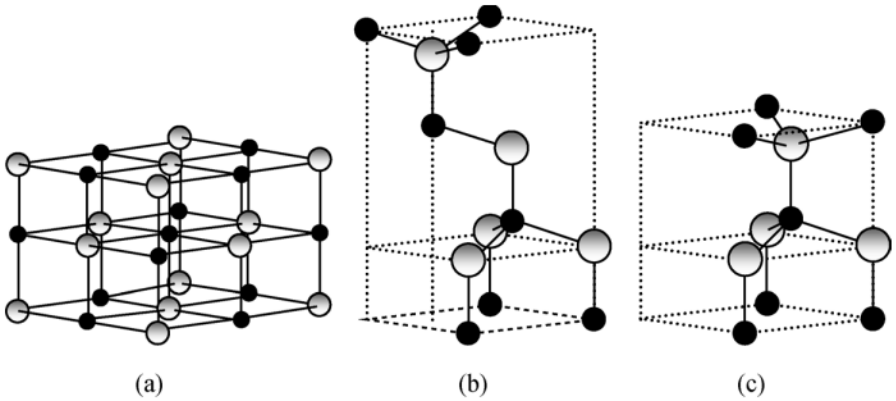
Ο συνηθέστερος εμπορικός τύπος του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι το Degussa P25, το οποίο αποτελεί μείγμα ανατάσιου και ρουτηλίου σε αναλογία 70:30 και διαθέτει ενεργή επιφάνεια (BET) ίση με 55±15 m^2/g που αντιστοιχεί σε μέσο μέγεθος σωματιδίων 20-30 nm. Η λευκή σκόνη του P25 σχηματίζεται σε υψηλή θερμοκρασία (>1200 ^oC) μετά από υδρόλυση του $TiCl_4$ υπό παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου.

Οξείδιο του ψευδαργύρου, ZnO

Το οξείδιο του ψευδαργύρου έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα και μεγάλη ενέργεια διέγερσης (60 meV) σε θερμοκρασία δωματίου. Το ZnO είναι φιλικό προς το περιβάλλον και βρίσκει εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα καθημερινών δραστηριοτήτων χωρίς να υπάρχει κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία.

Το ZnO είναι ένας από τους πιο χρησιμοποιούμενους ημιαγωγούς παγκοσμίως στην αποδόμηση οργανικών ρυπαντών. Εξαιτίας του ότι το ZnO διαθέτει το ίδιο ενεργειακό χάσμα (3.2 eV) με το TiO_2 ως ανατάσιο, η φωτοκαταλυτική του ικανότητα αναμένεται να είναι παρόμοια. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα είναι η ικανότητα του να απορροφά ένα μεγάλο εύρος του ηλιακού φάσματος και περισσότερα κβάντα φωτός. Επίσης, το ZnO διαθέτει χαμηλότερο κόστος σε σχέση με το TiO_2.

Το ZnO απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές, το βουρτσίτη (wuetzite), σφαλερίτη (zinc blende) και του ορυκτού άλατος (rock-salt), όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 2.14. Η κυρίαρχη δομή του είναι αυτή του βουρτσίτη και διαθέτει τη μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα. Ο βουρτσίτης έχει εξαγωνική κυψελίδα, στην οποία κάθε άτομο Zn βρίσκεται στο κέντρο μιας τετραεδρικής πυραμίδας που απαρτίζεται από 4 άτομα οξυγόνου και αντίστροφα.



Εικόνα 2.14 Απεικόνιση κρυσταλλικών δομών του ZnO (a) ορυκτού άλατος, (b) σφελερίτη και (c) βουρτσίτη.

Λόγω των ιδιοτήτων του, χρησιμοποιείται για διάφορες εφαρμογές πέρα της φωτοκατάλυσης όπως σε βιοαισθητήρες, ηλιακά κύτταρα, εκπομπές πεδίου και ανίχνευση αερίων. Ανάλογα με τη σύνθεση του, έχει αναφερθεί σε διάφορες νανοδομές όπως νανόράβδοι, νανοκαρφιά, νανοσωλήνες και νανοβελόνες [78].

Εμπλουτισμός καταλυτών με προσμίξεις

Μερικές παράμετροι που καθιστούν ένα καταλύτη αποτελεσματικό είναι η σταθερότητα του, η απόδοση του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, η εκλεκτικότητα στους ρύπους και η φασματική περιοχή φωτοδιέγερσης του. Μια πρόκληση στη φωτοκατάλυση είναι η χρήση ενός ημιαγωγού που να έχει τη δυνατότητα να απορροφά στο ορατό και να αποδομεί τους οργανικούς ρύπους. Όσον αφορά το TiO_2, η σχετική έρευνα επικεντρώνεται σε δύο βασικούς μηχανισμούς:

i. Άμεση τροποποίηση ημιαγωγού δηλαδή μετατόπιση της φασματικής περιοχής που απορροφά ο καταλύτης προς το ορατό με πρόσμιξη διαφόρων μετάλλων ή αμέταλλων μέσα στο πλέγμα του. Ο εμπλουτισμός με αμέταλλα κυρίως S, C, N και F έχει ως στόχο τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και η απορρόφηση στο ορατό μέσω τροποποιήσεων των οπτικών ιδιοτήτων και της αγωγιμότητας του. Από την άλλη ο εμπλουτισμός με μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Cr, V, Co) είναι μια μέθοδος τροποποίησης της φασματικής απορρόφησης του στο ορατό.
ii. Έμμεση τροποποίηση ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με χρήση ημιαγωγών ή οργανικών ενώσεων που απορροφούν στο ορατό.

2.3.6.5 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ενεργοποιούνται όταν τα σωματίδια του καταλύτη απορροφούν φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα. Έτσι, τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν θετικά φορτισμένες οπές στη ζώνη σθένους ($h^+_{(VB)}$) και αρνητικά φορτισμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ($e^-_{(CB)}$) [68] :

$$\text{Καταλύτης (π.χ. } TiO_2) + hv \rightarrow \text{καταλύτης} + e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)}$$

Κάποια από τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών μετακινούνται στην επιφάνεια του καταλύτη, όπου συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεση τους κατά την οποία εκλύουν θερμότητα μειώνοντας την απόδοση του καταλύτη.

$$e^-_{(CB)} + h^+_{(VB)} \rightarrow \text{καταλύτης} + \text{θερμότητα}$$

Όταν ο καταλύτης βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, οι οπές αντιδρούν με το H_2O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του καταλύτη με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου [68].

$$h^+_{(VB)} + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$$

$$OH^- + h^+_{(VB)} \rightarrow \bullet OH$$

Η παρουσία οξυγόνου μειώνει την επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών δεσμεύοντας τα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων που στη συνέχεια θα σχηματίσουν υπεροξειδίου του υδρογόνου και τελικά τις επιθυμητές ρίζες υδροξυλίου ως εξής [68]:

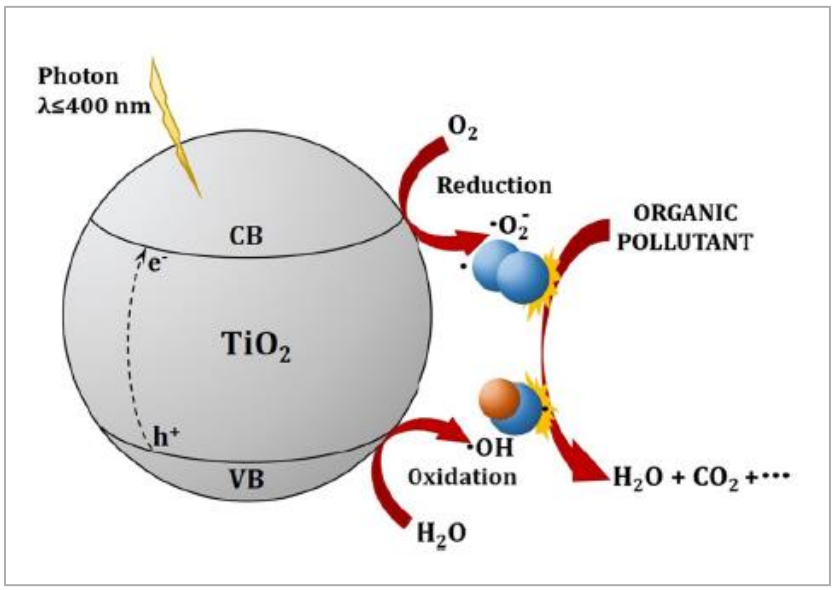
$$O_2 + e^-_{(CB)} \rightarrow \bullet O_2^-$$

$$\bullet O^-_2 + H^+ \rightarrow \bullet HO_2$$

$$2\ \bullet HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + \bullet O^-_2 \rightarrow OH^- + \bullet OH + O_2$$

Τελικά, οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αποδομήσουν τους οργανικούς ρύπους προς CO_2 νερό και ανόργανα άλατα. Η παραπάνω διαδικασία αναπαρίσταται σχηματικά στην Εικόνα 2.15 που ακολουθεί.



Εικόνα 2.15 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης. Ελήφθη από την παραπομπή [68].

2.3.6.6 Παράγοντες που επιδρούν στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Οι φωτοκαταλυτικές διεργασίες επηρεάζονται από διάφορες παραμέτρους που εμπλέκονται στη διαδικασία αποδόμησης των ρυπογόνων ενώσεων. Ο προσδιορισμός των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών αποτελεί κύριο στόχο για την επίτευξη καλύτερης απόδοσης, ελαχιστοποίησης του χρόνου και του λειτουργικού κόστους. Πιο συγκεκριμένα, οι παράγοντες που επιδρούν στη διεργασία της φωτοκατάλυσης αναλύονται στη συνέχεια.

- Συγκέντρωση και είδος ρύπου

Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου επηρεάζει το ρυθμό αποδόμησης του. Πιο συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα ορισμένο σημείο, ενώ με περαιτέρω αύξηση, ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη που θα αντιδράσουν με τα μόρια του ρύπου. Επομένως, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του ρύπου, αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης των δραστικών ριζών με τα μόρια του ως αποτέλεσμα ο ρυθμός αποδόμησης του να αυξάνεται. Ωστόσο, σε περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου, ο ρυθμός αποδόμησης του μειώνεται και πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι ο αριθμός των ριζών υδροξυλίου που παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη μειώνεται αφού καλύπτονται με τα ιόντα του ρύπου. Επίσης, στην περίπτωση που ο ρύπος ανήκει σε ένωση που φέρει χρωμοφόρες ομάδες, πιθανόν σε υψηλές συγκεντρώσεις να απορροφά μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας οδηγώντας σε μείωση του σχηματισμού δραστικών ριζών [79].

- Συγκέντρωση καταλύτη

Μελέτες έχουν δείξει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης λόγω της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του που συνεπάγει την αυξημένη παραγωγή δραστικών ριζών που αποδομούν τους οργανικούς ρύπους. Όμως, μετά από τη βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη, η απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας μειώνεται λόγω της υπερβολικής συγκέντρωσης σωματιδίων που εμποδίζουν την ακτινοβολία να διεισδύσει στην μάζα του αιωρήματος και να φτάσει στην επιφάνεια του καταλύτη προκειμένου να τον ενεργοποιήσει. Επιπλέον, με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα ως συνέπεια τη σκέδαση του φωτός [79].

- Η τιμή του pH

Η αρχική τιμή του pH αποτελεί μια σημαντική παράμετρο κατά τη διεργασία της φωτοκατάλυσης επηρεάζοντας το φορτίο στην επιφάνεια του καταλύτη και των ενώσεων που πρόκειται να αποικοδομηθούν. Γενικά, η επίδραση της τιμής του pH εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, PZC) ή αλλιώς το ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού. Πιο συγκεκριμένα, όταν η τιμή του pH είναι μικρότερη από PZC τότε η επιφανειακή φόρτιση του καταλύτη θα είναι θετική και αντίστροφα. Για παράδειγμα, το ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη TiO_2 ισούται με 6.3 που σημαίνει ότι σε pH<6.3 η επιφάνεια του είναι θετικά φορτισμένη και ευνοείται η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων ιόντων και σε pH>6.3 αρνητικά φορτισμένη ως εξής [68]:

$$TiOH + H^+ \rightarrow TiOH^+_2 \text{ για pH<6.3}$$

$$TiOH + OH^- \rightarrow TiO^- + H_2O \text{ για pH>6.3}$$

Οι Haroune et al. και Maeng et al. μελέτησαν την αποικοδόμηση του carbamazepine σε διαφορετικές τιμές pH και παρατήρησαν ότι σε pH ίσο με 2.0 και 3.0 είχαν καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τιμές πάνω από 6.0. Από την άλλη πλευρά, οι Bouanimba et al. μελέτησαν την αποικοδόμηση του μπλε της βρωμοθυμόλης και κατέληξαν ότι σε pH ίσο με 6.0 είχαν καλύτερα αποτελέσματα με P25 TiO_2. Έτσι, ανάλογα με το φορτίο της ουσίας που θα προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη, η αντίδραση ευνοείται σε αλκαλικό ή όξινο pH διαλύματος [68].

- Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μια σημαντική παράμετρος στη φωτοκατάλυση καθώς η αύξηση της συνήθως ευνοεί τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Παρατηρούνται υψηλότερη ρυθμοί αντίδρασης σε θερμοκρασίες λειτουργίας σε εύρος 20-80 ^oC. Όταν η θερμοκρασία λειτουργίας υπερβεί τους 80 ^oC, ο ρυθμός αντίδρασης μειώνεται λόγω της επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων – οπών και της μείωσης της προσρόφησης οργανικών ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη. Επιπλέον, πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, που είναι κοντά στο σημείο βρασμού του νερού, λαμβάνει χώρα απώλεια νερού που περιορίζει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Από την άλλη, όταν πραγματοποιείται η διαδικασία σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα προϊόντα που σχηματίζονται από την αποδόμηση λόγω της εκρόφησης περιορίζουν την αντίδραση [68].

Οι Kumar et al. ανέφεραν ότι η αποδόμηση του οξαλικού οξέος με TiO_2 ήταν υψηλότερη κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από 30 έως 40 ^oC. Ομοίως, οι Liang et al. υποστήριξαν ότι υπάρχει αύξηση του ρυθμού αποδόμησης της θεοφυλλίνης όταν αυξάνεται η θερμοκρασία από 4 σε 60 ^oC [68].

- Διαλυμένο οξυγόνο

Το διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να βελτιώσει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα διότι παγιδεύει τα ηλεκτρόνια που παράγονται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB) προς τον σχηματισμό $\bullet O_2^-$. Το σημείο αυτό είναι κρίσιμο καθώς αποφεύγεται η ανεπιθύμητη επανασύνδεση των ηλεκτρονίων – οπών. Επιπλέον, οι αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, η οποία μπορεί να παράγει περισσότερα οξειδωτικά είδη από την οξείδωση του H_2O, όπως H_2O_2 και •OH. Από την άλλη πλευρά, οι αντιδράσεις κατανάλωσης του O_2 δημιουργούν $\bullet O_2^-$, H_2O_2 και •OH [68].

- Ένταση και μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Η ένταση του φωτός διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός σχηματισμού ηλεκτρονίων – οπών μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων στη έναρξή της διεργασίας εξαρτάται από τα φωτόνια που απορροφώνται από τον ημιαγωγό και καθορίζονται από την ένταση του φωτός σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Ένας υψηλός ρυθμός αντίδρασης επιτυγχάνεται διασφαλίζοντας ότι η παροχή φωτός υψηλής έντασης παρέχει επαρκή φωτόνια για κάθε ενεργή θέση του φωτοκαταλύτη. Το μήκος κύματος και η ένταση του φωτός θα πρέπει να επιλέγονται κατάλληλα συναρτήσει με το είδος του φωτοκαταλύτη που χρησιμοποιείται. Σύμφωνα με τους Sacco et al., χρειάστηκαν 120 λεπτά για τον ολικό αποχρωματισμό του μπλε του μεθυλενίου με ένταση φωτός 78 mW/cm^2, ενώ 300 λεπτά για 17 mW/cm^2. Οι Zhang et al. διαπίστωσαν ότι η τιμή της σταθεράς αντίδρασης είναι γραμμικά ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός [68].

- Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ανόργανών ιόντων όπως τα ανιόντα HCO_3^-, Cl^-, SO^{2-}, NO^- και κατιόντα Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, που εμπεριέχονται τόσο στα φυσικά νερά όσο και στα υγρά απόβλητα, αποτελεί μια σημαντική παράμετρο στην αποδοτικότητα της φωτοκατάλυσης. Ειδικότερα, τα ανιόντα HCO_3^-, CO_3^{2-} επιδρούν δυσμενώς στην αποδόμηση αφού αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου και τις καταναλώνουν και επηρεάζουν την προσρόφηση των ρύπων. Ακόμα, τα

Cl^- απορροφούν την ακτινοβολία και επηρεάζουν έντονα την προσρόφηση. Άλλα ανιόντα όπως τα θειικά, φωσφορικά και νιτρικά επιδρούν ασθενέστερα στη διεργασία της φωτοκατάλυσης.

- Προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2

Η προσθήκη H_2O_2 στη διεργασία της φωτοκατάλυσης μπορεί να αυξήσει το ρυθμό της αντίδρασης. Ωστόσο, για να διατηρηθεί η αποτελεσματικότητα της αποδόμησης, η βέλτιστη συγκέντρωση H_2O_2 είναι αναγκαίο να μελετηθεί με βάση το είδος και τη συγκέντρωση του ρύπου. Στην περίπτωση του TiO_2, η προσθήκη H_2O_2 βελτιώνει τη διαδικασία αφού μόλις δημιουργηθούν ηλεκτρόνια δεσμεύονται ευκολότερα από το H_2O_2 σε σύγκριση με το O_2 λόγω υψηλότερης ηλεκτρονικής συγγένειας. Έτσι, μειώνοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίων – οπών και αντιδρώντας με το O_2^- παράγουν επιπλέον ρίζες υδροξυλίου με βάση την παρακάτω αντίδραση [68]:

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow \bullet OH + OH^-$$

Επιπροσθέτως, τα επιφανειακά σύμπλοκα H_2O_2 - TiO_2 μπορούν να επεκτείνουν τη φωτοαπόκριση του καταλύτη προς την ορατή περιοχή, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του συμπλέγματος από τη ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη. Επομένως, η προσθήκη H_2O_2 παράγει μεγαλύτερη ποσότητα •OH, η οποία μπορεί να διπλασιάσει το ρυθμό αποδόμησης των ρύπων. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι μια υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 όχι μόνο δεν βελτιώνει αλλά και μειώνει την απόδοση της φωτοκατάλυσης, επειδή η περίσσεια H_2O_2 αντιδρά με •OH και h^+ προς τον σχηματισμό $HO_2\bullet$ όπως περιγράφεται από τις εξής αντιδράσεις [68]:

$$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\bullet$$

$$H_2O_2 + h^+ \rightarrow H^+ + HO_2\bullet$$

Οι Pazoki et al. ανέφεραν αρνητική επίδραση στην προσθήκη περίσσειας ποσότητας H_2O_2 για την αποικοδόμηση της ορμόνης δεξαμεθαζόνη με τη χρήση Ag/TiO_2 από 10 σε 15 mg/L η απόδοση αυξήθηκε, αλλά μια επακόλουθη αύξηση έως 20 mg/L είχε το αντίθετο αποτέλεσμα τόσο στο υπεριώδη όσο και στο ορατό φως. Ακόμα, οι Moreira et al. και Cheshme Khavar et al. διαπίστωσαν την αύξηση της αποτελεσματικότητας στην αποδόμηση διαφόρων φαρμάκων κατά την προσθήκη H_2O_2 στη φωτοκαταλυτική διεργασία με χρήση TiO_2 P25 και TiO_2@rGO, αντίστοιχα [68].

2.3.6.7 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε σχέση με άλλες μεθόδους αντιρρύπανσης είναι τα εξής:

- Επιτυγχάνει πλήρη αποδόμηση οργανικών ρύπων και μετατροπή τους σε αβλαβή προϊόντα χωρίς να μεταφέρει τους ρύπους από τη μία φάση στην άλλη.
- Τα ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι χημικά αδρανείς και αβλαβείς ενώσεις, οι οποίες μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν μειώνοντας το κόστος λειτουργίας.
- Η παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων είναι ελάχιστη.
- Λειτουργεί σε σχετικά ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Η αποδόμηση των οργανικών ρύπων μπορεί να επιτευχθεί από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, χωρίς την προσθήκη κάποιο οξειδωτικού μέσου.
- Έχει εφαρμογή και σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων ρύπου.
- Υπάρχει η δυνατότητα αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας, ένα σημαντικό πλεονέκτημα για μια χώρα όπως η Ελλάδα με μεγάλη ηλιοφάνεια.

Τα μειονεκτήματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι τα εξής:

- Η μη διαύγεια των διαλυμάτων σε συνδυασμό με τη διασπορά της ακτινοβολίας στο υγρό παρεμποδίζουν την ομοιόμορφη ακτινοβόληση της επιφάνειας του καταλύτη.
- Η απαίτηση μεγάλης ποσότητας καταλύτη λόγω των χαμηλών ρυθμών των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.
- Όταν ο καταλύτης είναι υπό μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του αποτελεί μια δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία.

2.4 Εφαρμογή Συνδυαστικών Μεθόδων σε Νοσοκομειακά Απόβλητα

Διάφορες έρευνες έχουν διεξαχθεί που μελετούν την αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης των φαρμακευτικών προϊόντων σε υδατικά διαλύματα καθώς και σε αστικά λύματα με ποικίλες εφαρμογές των AOPs. Σε αντίθεση, με λίγες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών από συνθετικά ή πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα.

Τα υβριδικά συστήματα θεωρούνται ως μια πιθανή εναλλακτική λύση για την ανάπτυξη τεχνικά και οικονομικά εφικτών τεχνολογιών επεξεργασίας λυμάτων και κυρίως των νοσοκομειακών. Αντιπροσωπευτικά υβριδικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα αναφέρονται στη συνέχεια.

Ο συνδυασμός ετερογενούς και ομογενούς φωτοκατάλυσης διερευνήθηκε στην απομάκρυνση των ρύπων που υπάρχουν σε νοσοκομειακά απόβλητα αφού είχαν υποστεί πρωτοβάθμια επεξεργασία. Οι τρεις διεργασίες που εφαρμόστηκαν περιλαμβάνουν Solar/TiO_2/H_2O_2, Solar/Fe^{2+}/H_2O_2 και Solar/TiO_2/Fe^{2+}/H_2O_2. Σε κάθε περίπτωση δοκιμάστηκαν διάφοροι παράμετροι (pH, δόση TiO_2 και Fe^{2+}, συγκέντρωση H_2O_2, χρόνος επαφής). Έτσι, υπό τις βέλτιστες συνθήκες, η τιμή της βιοδιασπασιμότητας ισούταν με 0.6 στις δύο πρώτες διεργασίες, ενώ η τρίτη διεργασία είχε 0.7 μετά το πέρας 4 ωρών και μιας ώρας, αντίστοιχα. Επομένως, η συνδυαστική διεργασία είχε 1.5 φορές καλύτερα αποτελέσματα από ότι μεμονωμένα, μειώνοντας το χρόνο και το κόστος της επεξεργασίας. Σε αυτή την περίπτωση, η τιμή του COD και των TSS στην εκροή ήταν 20 και 30 mg/L, αντίστοιχα [80].

Μια άλλη ενδιαφέρουσα επιλογή σχετικά με την επεξεργασία νοσοκομειακών αποβλήτων είναι ο συνδυασμός βιολογικής επεξεργασίας, κατά την οποία αφαιρούνται μακροστοιχεία (π.χ σάκχαρα, πεπτίδια, λιπίδια), με Photo Fenton που μπορεί να αποδομήσει φαρμακευτικές ουσίες. Οι Serna-Galvis et al. μελέτησαν 15 φαρμακευτικές ουσίες που περιέχονταν σε νοσοκομειακά απόβλητα και οι αρχικές συγκεντρώσεις του αναγράφονται στον Πίνακα 2.5 που ακολουθεί [81].

Πίνακας 2.5 Αρχικές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών σε νοσοκομειακά απόβλητα [81].

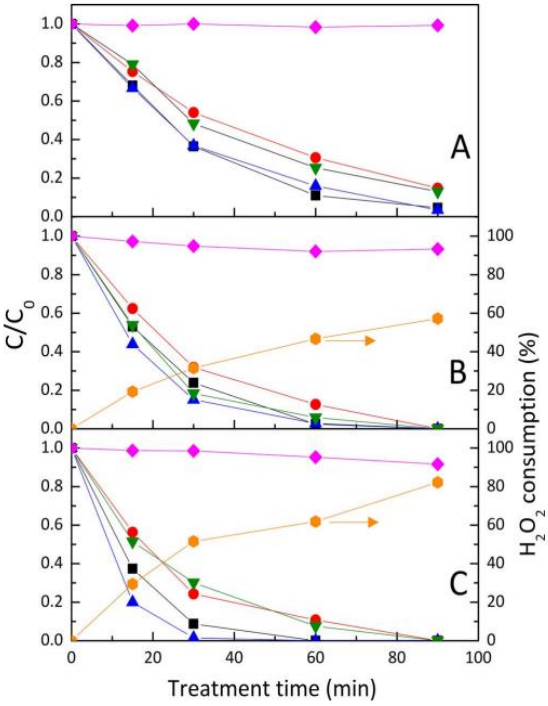
Pharmaceutical Compound	Concentration (μg/L)
Acetaminophen	293.8

Diclofenac	0.04
Carbamazepine	1.9
Ciprofloxacin	10.7
Norfloxacin	3.9
Valsartan	17.7
Irbesartan	0.05
Sulfamethoxazole	0.001
Trimethoprim	0.03
Clarithromycin	23.4
Azithromycin	27.9
Erythromycin	0.36
Clindamycin	25.4

Κατά το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας, οι απομακρύνσεις των φαρμακευτικών ουσιών ήταν χαμηλές. Ειδικότερα, αύξηση συγκέντρωσης παρατηρήθηκε στις ενώσεις norfloxacin, ciprofloxacin και clarithromycin, πιθανώς λόγω της σύζευξης των μεταβολιτών προς το σχηματισμό της μητρικής ένωσης ή της απελευθέρωσης τους από τα αιωρούμενα στερεά. Μόνο τα acetaminophen και valsartan απομακρύνθηκαν σημαντικά μετα από 36 ώρες βιολογικής επεξεργασίας λόγω της προσρόφησης τους σε κροκίδες λάσπης ή βιομετασχηματισμού. Εν συνεχεία, η εφαρμογή του Photo Fenton μετά το πέρας 90 λεπτών έδειξε σημαντικά αποτελέσματα, ακόμη και σε 30 λεπτά, τα οποία κυμαίνονταν μεταξύ 33.77% για το erythromycin και 100% για τα diclofenac, carbamazepine, venlafaxine, sulfamethoxazole και trimethoprim, ενώ η μέση αποικοδόμηση τους ήταν 85.82% [81].

Ακόμη μια μελέτη που συνδυάζει τη συμβατική διεργασία της ενεργού ιλύος με τη UV/H_2O_2 για την επεξεργασία νοσοκομειακών αποβλήτων που είχαν υποστεί μια προ-επεξεργασία συσσωμάτωσης-κροκίδωσης διεκπεραιώθηκε από τους J. Anton Mir-Tutusaus et al.. Συγκεκριμένα, είκοσι δύο φαρμακευτικές ενώσεις ανιχνεύτηκαν στο ακατέργαστο νοσοκομειακό απόβλητο, οι οποίες απομακρύνθηκαν αποτελεσματικά (93-95%) στην περίπτωση όπου το σύστημα της ενεργού ιλύος ακολουθούσε η διεργασία UV/H_2O_2. Ωστόσο, η αντίστροφη σειρά δηλαδή ως προεπεξεργασία η διεργασία UV/H_2O_2 και μετά η βιολογική επεξεργασία παρουσίασε χαμηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης (83%) [51].

Επιπλέον, οι Martins et al. μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του αντιβιοτικού amoxicillin σε απόβλητα που προέρχονταν από νοσοκομείο στη Βραζιλία με την εφαρμογή Photo-Fenton μετά από αναερόβιο φίλτρο. Οι πειραματικές συνθήκες ήταν: pH=4, $[H_2O_2]$=528 mg/L, $[Fe^{2+}]$=255 mg/L και η θερμοκρασία στους 30 ^oC με ποσοστό απομάκρυνσης 85% μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης. Τα τελευταία χρόνια, έχει μελετηθεί η λειτουργία της διεργασίας Photo-Fenton σε ουδέτερες τιμές pH. Οι Perini et al. διερεύνησαν την ταυτόχρονη αποικοδόμηση τεσσάρων αντιβιοτικών, το ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole και sulfamethazine, που περιέχονταν σε νοσοκομειακά λύματα μετά από αναερόβια επεξεργασία με εφαρμογή χαμηλής συγκέντρωσης σιδήρου και υπεροξειδίου του υδρογόνου στο φυσικό pH της εκροής σε συνδυασμό με προσθήκη κιτρικού οξέος διατηρώντας το σίδηρο στη διαλυτή του μορφή προκειμένου να μην χρειαστεί οξίνιση/εξουδετέρωση των λυμάτων. Ακόμη, σύγκριναν τις τρείς μεθόδους UVC, UVC/H_2O_2 και UVC/H_2O_2/FeCit και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 2.1. Η ολική αποικοδόμηση των αντιβιοτικών μετά από 30 min επεξεργασίας αυξήθηκε από 57% για το σύστημα UVC σε 79% με την προσθήκη H_2O_2 και σε 83% με την προσθήκη H_2O_2 και FeCit [21].

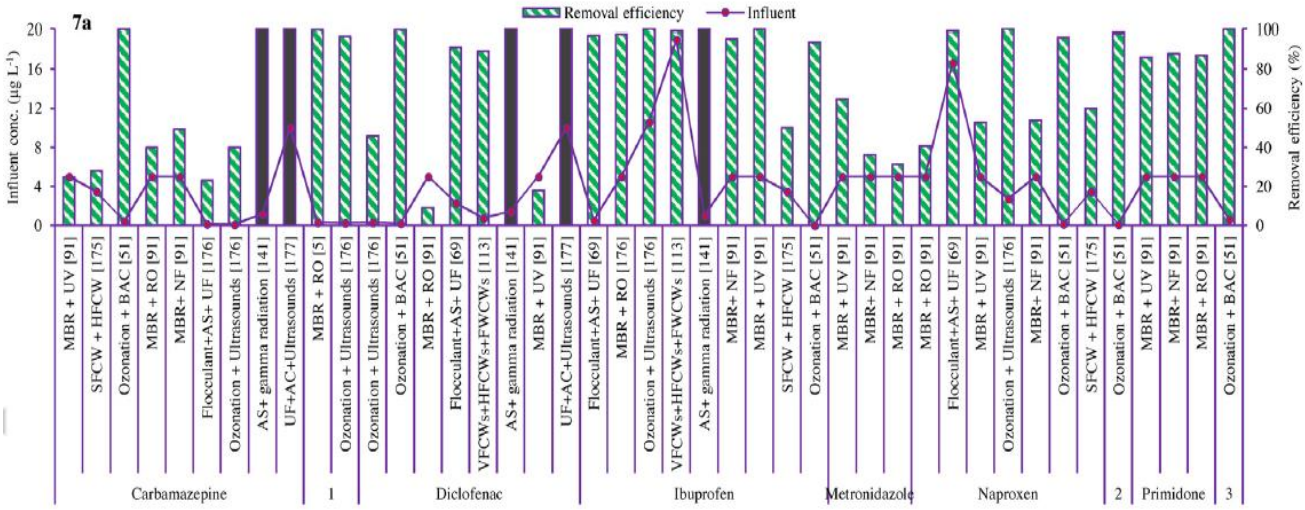


Γράφημα 2.1 Σύγκριση διεργασιών (A) UVC, (B) UVC/H_2O_2 και (C) UVC/H_2O_2/FeCit για την αποικοδόμηση του μείγματος των αντιβιοτικών μετά από αναερόβια επεξεργασία. Πειραματικές συνθήκες: $[H_2O_2]$=500 μM, [FeCit]=10 μM, pH=7.4, $TOC_{αρχικό}$=10.1 mg/L, $IC_{αρχικό}$=74.5 mg/L, [AMX]=[CIP]=[STZ]=[SMZ]=200 μg/L και DOC.

Άλλοι συνδυασμοί τεχνολογιών επεξεργασίας όπως MBR με αντίστροφη όσμωση και O_3 με ενεργό άνθρακα εφαρμόστηκαν για την απομάκρυνση β-αναστολέων (atenolol, metoprolol και propranolol). Και τα δύο υβριδικά συστήματα βρέθηκαν να επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις >99%. Ωστόσο, οι β-αναστολείς όπως sotalol, salbutamol και salicylic acid είχαν καλύτερη απομάκρυνση στο σύστημα MBR με αντίστροφη όσμωση. Μερικοί από αυτές τις ουσίες (butylated hydroxyanisole, butylated hydroxy-toluene, DEHP, galaxolide, methyl dihydrojasmonate και tonalide) παρουσίασαν χαμηλή απομάκρυνση και στα δύο συστήματα. Γενικά, για την απομάκρυνση των β-αναστολέων ισχύει [66]:

O_3/ενεργό άνθρακα > MBR/αντίστροφη όσμωση > κροκίδωση/ενεργός ιλύς-υπερδιήθηση

Όσον αφορά, την απομάκρυνση των φαρμακευτικών προϊόντων, τα υβριδικά συστήματα που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι MBR-αντίστροφη όσμωση, O_3-MBR-ενεργός ιλύς-ακτινοβολία γ και O_3-ultrasound. Το O_3 ακολουθημένο από ενεργό άνθρακα μπορεί να απομακρύνει επιτυχώς το 94-99% των αναλγητικών όπως carbamazepine, codeine, diclofenac, ibuprofen, naproxen, paracetamol και tramadol, όπως παρατηρείται στο Γράφημα 2.2. Το σύστημα της ενεργού ιλύος με ακτινοβολία γ βρέθηκε εξαιρετικά αποτελεσματικό στην απομάκρυνση των carbamazepine, diclosan και ibuprofen. Άλλα υβριδικά συστήματα όπως O_3-ultrasound και MBR-αντίστροφη όσμωση παρουσίασαν αντικρουόμενα αποτελέσματα. Για ορισμένα αναλγητικά όπως carbamazepine, diclofenac, metronidazole και primidone είχαν μικρότερη απομάκρυνση και στα δύο συστήματα, ενώ άλλα όπως τα codeine και ibuprofen αποδομήθηκαν πλήρως [66].

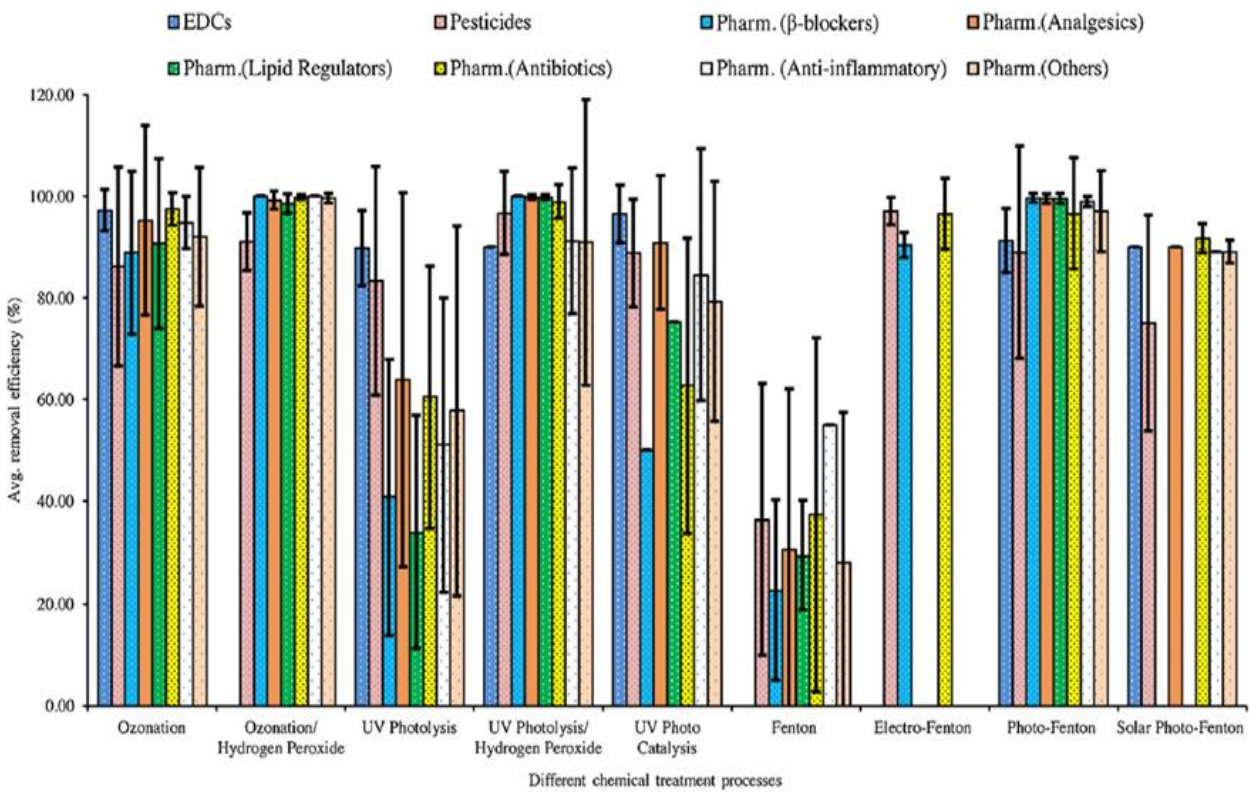


Γράφημα 2.2 Απομακρύνσεις φαρμακευτικών προϊόντων που επιτυγχάνονται από υβριδικά συστήματα ανά ένωση. Οι συγκεντρώσεις σε mg/L για τις σκούρες στήλες. 1 = codeine, 2 = paracetamol, 3 = tramadol. Ελήφθη από την παραπομπή [66].

Η κροκίδωση που ακολουθείται από ενεργό ιλύ και υπερδιήθηση μπορεί να απομακρύνει ορισμένα αναλγητικά φαρμακευτικά προϊόντα. Αν και η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης δεν είναι τόσο υψηλή, όπως άλλα υβριδικά συστήματα όπως το O_3 - ενεργός άνθρακας ή το O_3 - ακτινοβολία γ, αλλά μερικές φορές είναι καλύτερο από το σύστημα MBR που βασίζεται στη νανοδιήθηση ή υπερδιήθηση [66].

Οι απομακρύνσεις των αναδυόμενων ρύπων αλλά και για τις σημαντικότερες κατηγορίες φαρμακευτικών ουσιών με την εφαρμογή διάφορων AOPs παρουσιάζονται στο Γράφημα 2.3. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η διεργασία Fenton και φωτόλυση είναι λιγότερο αποτελεσματικές σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Επίσης, το O_3, O_3/H_2O_2 και Photo-Fenton παρουσίασαν την υψηλότερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ενός ευρέως φάσματος αναδυόμενων ρύπων. Άλλες διεργασίες παρουσίασαν αμφότερα αποτελέσματα [66].

Ενδεικτικά, για την κατηγορία των αναλγητικών η σειρά απόδοσης είναι η ακόλουθη φωτόλυση $UV/H_2O_2 \approx O_3/H_2O_2$ = Photo-Fenton > O_3 > φωτοκατάλυση ≈ solar Photo-Fenton > φωτόλυση > Fenton. Για τα αντιβιοτικά ισχύει η εξής σειρά O_3/H_2O > UV/H_2O_2> O_3 > Photo-Fenton ≈ electro-Fenton > solar Photo-Fenton > φωτοκατάλυση > φωτόλυση [66].



Γράφημα 2.3 Σύγκριση απόδοσης απομάκρυνσης αναδυόμενων ρύπων από διαφορετικές τεχνολογίες χημικής επεξεργασίας. Ελήφθη από την παραπομπή [66].

2.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση και αντικείμενο παρούσας εργασίας

Στις μέρες μας, λειτουργούν περισσότερα από 140 νοσοκομεία και περισσότερα από 250 λοιπά δημόσια και ιδιωτικά ιδρύματα που παρέχουν εξειδικευμένες διαγνωστικές, νοσηλευτικές και θεραπευτικές υπηρεσίες στην Ελλάδα. Τα νοσοκομειακά υγρά απόβλητα συλλέγονται από τις διαφορετικές πτέρυγες του κάθε νοσοκομείου και καταλήγουν στη δημόσια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ), είτε απευθείας μέσω του αποχετευτικού δικτύου της πόλης είτε μετά από μερική επεξεργασία που συνήθως στοχεύει στην εξουδετέρωση των υγρών αποβλήτων και στη μείωση του οργανικού τους φορτίου εντός του χώρου του νοσοκομείου. Από την άλλη, οι αστικές ΕΕΛ δεν έχουν σχεδιαστεί για να απομακρύνουν φαρμακευτικές ουσίες με αποτέλεσμα τελικά οι μικρορύποι να ανιχνεύονται στο υδατικό περιβάλλον σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Έχει βρεθεί ότι η τοξικότητα των νοσοκομειακών λυμάτων είναι 5-15 φορές μεγαλύτερη από αυτή των αστικών λύματα και αυτό συνιστά σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους μετά από έκθεση οργανισμών σε επικίνδυνες ουσίες ή διήθηση στα υπόγεια ύδατα [82].

Λόγω των διαφόρων προβλημάτων που προκύπτουν από τη διάθεση των νοσοκομειακών λυμάτων και των παραγώγων τους στο αποχετευτικό σύστημα, αρκετές συμβατικές μέθοδοι όπως η χλωρίωση [83], ο οζονισμός [84], η αντίστροφη όσμωση [85], η προσρόφηση ενεργού άνθρακα [86] και η υπερδιήθηση [87] έχουν εφαρμοστεί σε αυτού του είδους λύματα για την απομάκρυνση των αναδυόμενων μικρορυπαντών. Ωστόσο, καθεμία από τις μεθόδους έχει διαφορετικά σχετιζόμενα μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, η τεχνολογία χλωρίωσης οδηγεί συχνά στο σχηματισμό παραπροϊόντων απολύμανσης (DBPs) που είναι πιο επιβλαβή και καρκινογόνα για τον άνθρωπο. Ο οζονισμός και η αντίστροφη όσμωση είναι πολύ δαπανηρές [88]. Η τεχνολογία προσρόφησης δημιουργεί τοξική λάσπη που καταλαμβάνει χώρο κατά την επεξεργασία. Όλα αυτά τα εμπόδια καθιστούν δύσκολη την επίτευξη της επιθυμητής επεξεργασίας αυτών των λυμάτων.

Αντίθετα, έχουν εφαρμοστεί οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) και έχει βρεθεί ότι είναι κατάλληλες για την αφαίρεση και αποικοδόμηση τοξικών ουσιών/ρύπων μέσω της παραγωγής οξειδωτικών μέσων όπως οι ρίζες υδροξυλίου ή άλλα ελεύθερα δραστικά είδη [89]. Διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει υποβάθμιση των νοσοκομειακών λυμάτων και των παραγώγων τους με χρήση της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας [90], ηλεκτροοξείδωση [91], electro-fenton [91], ηλεκτροκατάλυση [92], οζονισμός [88], photo-fenton [93] και αντίδραση Fenton [94]. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές είναι ικανές

να υποβαθμίσουν διάφορους ρύπους, ωστόσο η αποτελεσματικότητά τους είναι σχετικά χαμηλή [95].

Πρόσφατα, η ερευνητική προσοχή έχει μετατοπιστεί στο υβριδικό/συνδυασμό των διαφορετικών τεχνικών επεξεργασίας για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα αποδόμησης των αναδυόμενων μικρορύπων στα νοσοκομειακά λύματα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Δεδομένου ότι η συνεισφορά των νοσοκομείων στις συνολικές ποσότητες φαρμακευτικών ουσιών που ανιχνεύονται στα αστικά λύματα κυμαίνεται μεταξύ 20 και 100% ανάλογα με το είδος της ουσίας, στο εξωτερικό κατά την τελευταία δεκαετία παρατηρείται η τάση για επιτόπια επεξεργασία των υγρών νοσοκομειακών αποβλήτων με υιοθέτηση τεχνολογιών που συνδυάζουν βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας και οζονισμό για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων μικρορύπων [82].

Η παρούσα εργασία εξετάζει τη συμπεριφορά ορισμένων φαρμακευτικών ενώσεων, που απαντώνται ευρέως στο περιβάλλον, σε διάφορες μήτρες καθώς και την εφαρμογή AOPs σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα με ευρύτερο στόχο την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ρύπων στην πηγή που δημιουργούνται ώστε να επεξεργάζονται σε μικρότερες ποσότητες αποβλήτων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατασκευάστηκε μια πιλοτική μονάδα με συνδυαστικό σύστημα επεξεργασίας (βιολογικών μεθόδων με AOPs), που θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 3: Πειραματική Διαδικασία

3.1 Υλικά και δείγματα

Υλικά

Οι πρότυπες φαρμακευτικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναγράφονται στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί. Το diclofenac χρησιμοποιήθηκε στη μορφή του νατριούχου άλατος (diclofenac sodium salt).

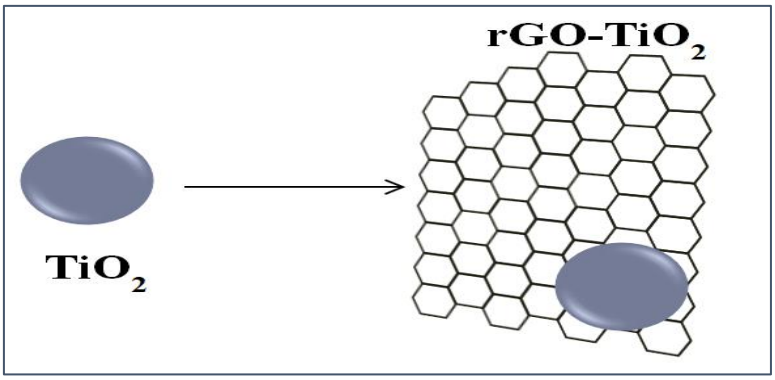
Πίνακας 3.1 Πρότυπες φαρμακευτικές ενώσεις.

Pharmaceutical Compound	**Εταιρεία**	**Κωδικός**
Cefadroxil (CFD)	Carbosynth	AC59554
Amoxicillin (AML)	Sigma-Aldrich	A8523
Metronidazole (MDZ)	Supelco	M3761
Acyclovir (ACV)	Sigma-Aldrich	PHR1254
Diclofenac sodium (DFC)	Sigma-Aldrich	93484
Valsartan (VAL)	Supelco	PHR1315
Sulfamethoxazole (SMZ)	TCI	S0361
Trimethoprim (TMP)	Acros Organics	455120050
Carbamazepine (CMZ)	Alfa Aesar	J62590.14

Το cefadroxil βρισκόταν σε μορφή σκόνης υπόλευκου χρώματος με καθαρότητα το ελάχιστο 95%. Το amoxicillin είχε μορφή κρυσταλλικής σκόνης υπόλευκου χρώματος με άνυδρη βάση 95-102%. Το metronidazole διέθετε κρυσταλλική μορφή ανοιχτού κίτρινου χρώματος. Το diclofenac sodium salt έχει στερεή μορφή πούδρας λευκού χρώματος. Το sulfamethoxazole είναι λεύκη κρυσταλλική σκόνη με ελάχιστη καθαρότητα 98%.

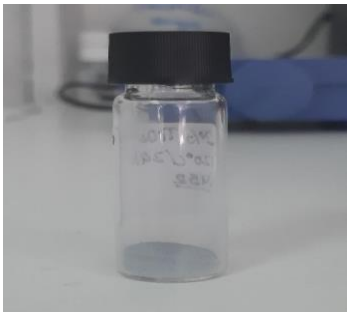
Οι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι TiO_2 P25 και ZnO. Ο καταλύτης TiO_2 P25 της εταιρείας Evonik με CAS 13463-67-7 αποτελείται από 20% ρουτήλιο και 80% ανατάσιο και διαθέτει ενεργή επιφάνεια 35-65 m^2/g με νανοσωματίδια μεγέθους 20-30 nm. Επιπλέον, ο καταλύτης ZnO προέρχεται από την εταιρεία Sigma-Aldrich με CAS 1314-13-2. Η ενεργή επιφάνεια που διαθέτει είναι 10-25 m^2/g και αποτελείται από λευκούς κόκκους με μέγεθος μικρότερο από 100 nm.

Ο συνθετικός καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο rGO-TiO_2 βασισμένος στην επιφανειακή τροποποίηση σωματιδίων TiO_2 με φύλλα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO). Συντέθηκαν από την Δρ. Ευαγγελία Βασιλάκη, επιστημονικό συνεργάτη του ΕΛΜΕΠΑ, για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών στα πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα με σκοπό να διερευνηθεί περαιτέρω αν αυξάνεται η απόδοση της διεργασίας της φωτοκατάλυσης μιας και ο επανασυνδυασμός ηλεκτρονίων – οπών μειώνεται σε σχέση με τον μη υβριδικό καταλύτη. Επίσης, αυτός ο συνθετικός καταλύτης θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε συνδυασμό και με ηλιακό φως ή με λαμπτήρες που το προσομοιώνουν αφού η απορρόφηση μετατοπίζεται στην περιοχή του ορατού, οι οποίοι είναι πιο οικονομικοί και ασφαλείς.



Εικόνα 3.1 Σχηματική απεικόνιση συνθετικού υλικού.

Εν συντομία, η σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 τροποποιημένων με rGO έγινε σε τέσσερα στάδια (α) σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO) από γραφίτη με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers από γραφίτη, (β) αποφλοίωση των φύλλων GO μέσω υπερήχησης της υδατικής διασποράς τους σε κατάλληλη συγκέντρωση (γ) πρόσδεση των φύλλων GO στην επιφάνεια των ανόργανων σωματιδίων με ανάδευση – ακολουθούμενη από (δ) υδροθερμική αναγωγή των προσδεδεμένων φύλλων GO στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων TiO_2 προς rGO στους 120 °C για 24 ώρες. Η τελική μορφή του συνθετικού καταλύτη 2% rGO-TiO_2 απεικονίζεται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2 Απεικόνιση συνθετικού καταλύτη 2% rGO-TiO_2.

Επιπροσθέτως, για την διεξαγωγή των πειραμάτων Photo-Fenton χρησιμοποιήθηκε άλας θειικού σιδήρου επταεδρικού, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Iron (II) sulfate heptahydrate), της εταιρείας Sigma- Aldrich. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε H_2O_2 30% w/w υδάτινου διαλύματος της εταιρείας Honeywell Fluka.

Δείγματα

Τα δείγματα που αφορούν τη πρώτη σειρά πειραμάτων προέρχονται από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλης του Ηρακλείου που εδρεύει στην περιοχή της Φοινικιάς. Πιο συγκεκριμένα, το ένα δείγμα προέρχεται μετά από την πρωτοβάθμια επεξεργασία των αστικών λυμάτων, ενώ το άλλο δείγμα ελήφθη μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία με χρήση βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) και πριν από το στάδιο της χλωρίωσης.

Τα πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα προέρχονται από το βιολογικό καθαρισμό του Βενιζέλειου Νοσοκομείου Ηρακλείου. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από δύο σημεία. Ειδικότερα, το σημείο Α προέρχονταν από την αποχέτευση του νέου κτιρίου και ήταν περισσότερο επιβαρυμένο, ενώ το σημείο Β περιλάμβανε τα υγρά απόβλητα από όλο το νοσοκομείο. Η δειγματοληψία έλαβε χώρα με χρήση δειγματολήπτη σε πέντε συνεχόμενες ημέρες. Αξίζει να αναφερθεί ότι πριν από τα σημεία είχε τοποθετηθεί φίλτρο για την συγκράτηση των χονδρών στερεών.

Μετά τη συλλογή, έγινε ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων και έπειτα διατηρήθηκαν στο ψυγείο (~4 ^{o}C) μέχρι να επεξεργαστούν.

3.2 Αναλυτική διαδικασία πειραμάτων

Στην παρούσα εργασία αξιολογήθηκε η επίδραση σημαντικών παραγόντων στην απόδοση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και συγκεκριμένα η συγκέντρωση και το είδος του καταλύτη, η συγκέντρωση των ρύπων μεμονωμένα αλλά και ως μίγμα τους καθώς και η επίδραση της μήτρας, που αφορούν την πρώτη σειρά πειραμάτων. Κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων, γίνεται εφαρμογή των προηγμένων μεθόδων οξείδωσης (UV, UV/H_2O_2, φωτοκατάλυση, φωτοκατάλυση/H_2O_2 και Photo Fenton) σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα.

3.2.1 Πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης φαρμακευτικών ενώσεων σε διαφορές μήτρες

Όσον αφορά την πρώτη σειρά πειραμάτων, επιλέχθηκε η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών να είναι στα 25 ppm, υψηλότερη επομένως από τις συγκεντρώσεις στις οποίες συνήθως ανιχνεύονται στο περιβάλλον (τάξεως ppb) ώστε να είναι εφικτή η ποσοτικοποίηση της. Εξαίρεση αποτελεί η φαρμακευτική ουσία carbamazepine, που η συγκέντρωση της ορίστηκε στα 5 ppm λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του σε υδάτινες μήτρες.

Επίσης, αποφασίστηκε να γίνει η προσθήκη της γνωστής συγκέντρωσης της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας σε τρεις διαφορετικές μήτρες, σε υδατινή (απιονισμένο νερό), δείγμα μετά από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, αφού είχε υποστεί διήθηση. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ως τριτοβάθμια νοείται μετά τη χρήση βιαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) και πριν το στάδιο της χλωρίωσης. Για τις τελευταίες δύο μήτρες, μελετήθηκε η δράση των δύο καταλυτών: διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2 P25) και οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) σε συγκέντρωση 200 ppm, έτσι ώστε να γίνει η σύγκριση τους. Επίσης, σε μήτρα τριτοβάθμιου δείγματος μελετήθηκε και η συγκέντρωση 5 ppm για όλες τις φαρμακευτικές ουσίες και με τους δύο καταλύτες προκειμένου να παρατηρηθεί η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου.

Αρχικά, η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την προετοιμασία της μήτρας, στις περίπτωσεις όπου η μήτρα είναι τα δείγματα από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, με διήθηση από αντλία κενού με μέγεθος υαλόφιλτρου 0.7 μm, αφού τα απόβλητα είχαν φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα έγινε προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας από τα πρότυπα διαλύματα, που είχαν παρασκευαστεί για κάθε μια φαρμακευτική ένωση και συμπλήρωση με την εκάστοτε μήτρα μέχρι τον όγκο των 200 ml. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση από όπου συλλέγεται μια μικρή ποσότητα (~2 ml) μέσω σύριγγας για την καταγραφή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου για το κάθε πείραμα.

Στην περίπτωση της φωτοκατάλυσης, προστίθεται στο υπό ανάδευση διάλυμα η κατάλληλη ποσότητα καταλύτη. Η ζύγιση γίνεται στον εργαστηριακό ζυγό ακριβείας Kern Als 220-4N, ο οποίος βαθμονομείται πριν από κάθε χρήση. Το αιώρημα αναδεύεται στο σκοτάδι για 30 λεπτά, έτσι ώστε να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης των οργανικών συστατικών στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι συνθήκες απουσίας φωτός επιτυγχάνονταν μέσω της επικάλυψης της ογκομετρικής φιάλης με φύλλο αλουμινίου. Μετά

το πέρας των 30 λεπτών, λαμβάνεται μια μικρή ποσότητα (~2 ml) και το διάλυμα τοποθετείται στο φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα για διάστημα 3 ωρών. Η ανάδευση συνεχίζεται καθόλη τη διάρκεια με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα προκειμένου να επιτυγχάνεται ικανοποιητική αιώρηση του καταλύτη αποφεύγοντας το σχηματισμό συσσωματωμάτων, αύξηση της διαθέσιμης ενεργής επιφάνειας και ομοιογένεια.

3.2.2 Πειραματική διαδικασία φωτοκατάλυσης μίγματος φαρμακευτικών ενώσεων σε διαφορές μήτρες

Αρχικά, έγινε spike των εννέα φαρμακευτικών ουσιών σε συγκέντρωση 500 μg/L έκαστη τόσο σε διηθημένο πρωτοβάθμιο επεξεργασμένο δείγμα όσο και σε διηθημένα επεξεργασμένα αστικά λύματα μετά από εφαρμογή βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (τριτοβάθμια επεξεργασία).

Στο μίγμα των εννέα φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρες από διηθημένα μετά από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά λύματα με τελικό όγκο 200 ml, πραγματοποιήθηκε η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με δύο καταλύτες (TiO_2 και ZnO) σε συγκέντρωση 200 ppm εις τριπλούν για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της. Ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, οι διασπορές αφήνονται για 30 λεπτά στο σκοτάδι έτσι ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη. Παράλληλα με τα συγκεκριμένα δείγματα, αναλύθηκαν και τυφλά δείγματα (blank samples) που περιείχαν το μίγμα των εννέα φαρμακευτικών ουσιών στις δυο μήτρες χωρίς την προσθήκη καταλύτη.

3.2.3 Πειραματική διαδικασία της εφαρμογής AOPs στα νοσοκομειακά απόβλητα

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων, περιλαμβάνει τη εφαρμογή AOPs και συγκεκριμένα των UV, UV/H_2O_2, φωτοκατάλυση, φωτοκατάλυση/H_2O_2 και Photo Fenton σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα. Η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 25 mM σε όλες τις διεργασίες. Όσον αφορά, τη διεργασία της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν οι καταλύτες TiO_2 P25 και ο συνθετικός rGO-TiO_2 σε συγκέντρωση 1000 ppm και 500 ppm, αντίστοιχα, ενώ για τη Photo Fenton προστέθηκε 20 ppm δισθενούς σιδήρου. Τέλος, αποφασίστηκε για ένα δείγμα να εφαρμοστεί η διεργασία της φωτοκατάλυση/H_2O_2 σε διαφορετικές φορτίσεις καταλύτη TiO_2 (1000, 500 και 200 ppm) και H_2O_2 (24,14 και 7 mM), έτσι ώστε να παρατηρηθεί η επίδραση τόσο της συγκέντρωσης του καταλύτη όσο και του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι

πραγματοποιήθηκε στοχευόμενη ανάλυση προκειμένου να προσδιοριστούν η πλειοψηφία των φαρμακευτικών ενώσεων που εμπεριεχόταν στα νοσοκομειακά απόβλητα.

Επομένως, και για τα νοσοκομειακά απόβλητα ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία με την πρώτη σειρά πειραμάτων με μόνη διαφορά την αύξηση του χρόνου της προσρόφησης σε 1 ώρα. Επίσης, για τα συγκεκριμένα απόβλητα, η διεργασία Photo Fenton γίνεται με τη προσθήκη της κατάλληλης συγκέντρωσης δισθενούς σιδήρου (20 ppm) από το διάλυμα με άλας θειικού σιδήρου, που έχει παρασκευαστεί καθώς και υπεροξειδίου του υδρογόνου (25 mM). Στα πειράματα φωτόλυσης ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι δεν προστίθεται καταλύτης.

Επιπροσθέτως, έγιναν δοκιμές στον αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης της πιλοτικής μονάδας. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε UV/H_2O_2 σε συγκέντρωση 20 ppm και UV/TiO_2 σε συγκέντρωση 200 ppm καταλύτη.

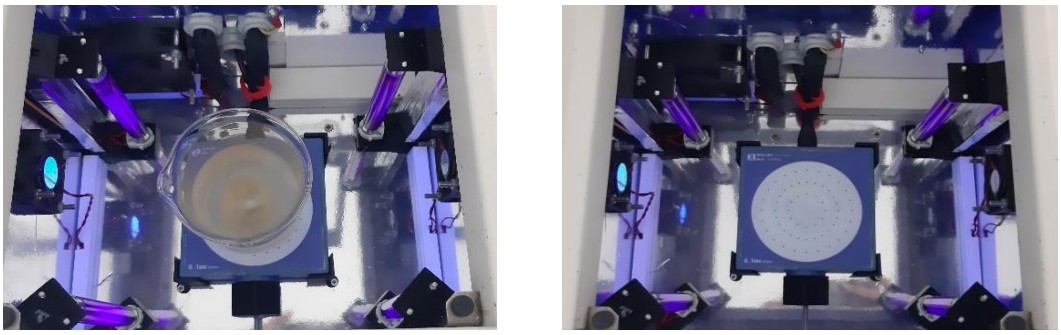
3.2.4 Πειραματική διάταξη

Ο αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα με κατάλληλη λείανση για να επιτευχθεί μια επίπεδη, λαμπερή όψη που μοιάζει με καθρέφτη στο εσωτερικό του, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3.3. Περιμετρικά έχουν χρησιμοποιηθεί κατάλληλα στηρίγματα με βίδες, ενώ στην κορυφή έχει χρησιμοποιηθεί στεγανωτικό υλικό σιλικόνης υψηλής αντοχής σε συνδυασμό με μία αυλάκωση Ο-δακτυλίων που παρέχει υδατοστεγή σφράγιση.

Εικόνα 3.3 Εργαστηριακός φωτοκαταλυτικός αντιδραστήρας.

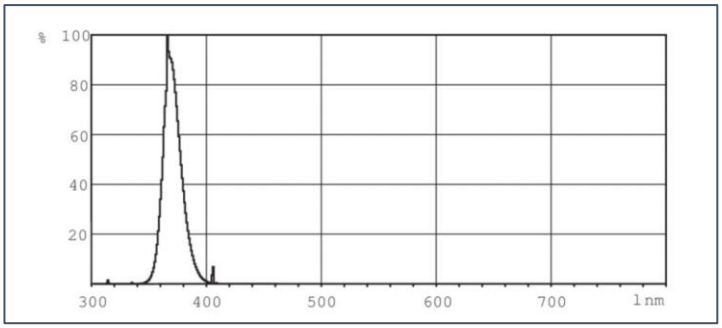
Στο κέντρο του αντιδραστήρα σε κατάλληλη βάση τοποθετήθηκε αναδευτήρας υψηλής αντοχής έως 1 L πάνω στον οποίο τοποθετείται ειδικό ποτήρι ζέσεως Duran (500 ml) από χαλαζία που επιτρέπει τη διέλευση της UV ακτινοβολίας (Εικόνα 3.4). Ο αναδευτήρας περιέχει έλικα περιστροφής, η οποία ελέγχεται από έναν κινητήρα 12 V (DC),

χρησιμοποιώντας ισχύ από ένα τροφοδοτικό πάγκου 12 V/5 A. Αυτό το εύρος περιστροφικής ταχύτητας θα δώσει ένα υψηλό επίπεδο ελέγχου ως την πλήρη μίξη του φωτοκαταλυτικού υλικού, ενώ υπάρχουν και ανεμιστήρες για έλεγχο ροής του αέρα. Η λειτουργία τους ελέγχεται από έναν μικροελεγκτή και παρέχουν ψύξη στο σύστημα όταν η θερμοκρασία του θαλάμου υπερβεί την τιμή που έχει οριστεί από τον χρήστη.



Εικόνα 3.4 Εσωτερικό φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα σε λειτουργία με δείγμα και χωρίς.

Η κύρια πηγή φωτισμού για τον αντιδραστήρα αποτελείται από ένα κιβώτιο φωτισμού αποτελούμενο από τέσσερις συμπαγείς, εμπορικά διαθέσιμες λαμπτήρες black light blue (TL 4W BLB 1FM/10X25CC, Philips) που εκπέμπουν φως τόσο στο υπεριώδες όσο και στο ορατό φάσμα. Πιο συγκεκριμένα, οι λαμπτήρες έχουν διάμετρο σωλήνα 16 mm εκπέμπουν ακτινοβολία UV-A με μέγιστη ικανότητα εκπομπής στα 365 nm (Εικόνα 3.5). Οι λαμπτήρες έχουν ο καθένας ισχύ 4 Watt και ένταση ρεύματος 0.17 A.



Εικόνα 3.5 Φάσμα κατανομής ισχύος λαμπτήρα.

Η λάμπες UV ενεργοποιούνται περίπου 30 λεπτά πριν από το πείραμα και ανά διαστήματα της μιας ώρας λαμβάνονται μικρές ποσότητες (~2 ml) με χρήση σύριγγας, τα οποία διηθούνται με φίλτρο 0.45 μm για την απομάκρυνση του καταλύτη και φυλάσσονται σε γυάλινα φιαλίδια ώσπου να αναλυθούν. Η φύλαξη των δειγμάτων γίνεται σε σκοτεινό μέρος έτσι ώστε να μην επηρεαστούν από το φωτισμό του εργαστηρίου. Σκοπός είναι να διερευνηθεί η αποδοτικότητα της διεργασίας συναρτήσει του χρόνου και να κατασκευαστεί το προφίλ της κάθε καταλυόμενης ουσίας.

Για την εκάστοτε φαρμακευτική ένωση έχει προηγηθεί εντοπισμός του μήκος κύματος με τη μέγιστη απορρόφηση με χρήση φασματοφωτόμετρου UV/Vis καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης τους από τις οποίες προκύπτει η τελική συγκέντρωση, στην περίπτωση όπου έχουμε υδάτινη μήτρα χωρίς άλλες παρεμβολές. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα μήκη κύματος που οι φαρμακευτικές ενώσεις εμφανίζουν κορυφή καθώς και βιβλιογραφικές αναφορές που συμπίπτουν ή βρίσκονται κοντά.

Πίνακας 3.2 Φαρμακευτικές ενώσεις και μήκη κύματος μέγιστων απορροφήσεων.

Pharmaceutical Compounds	**Wave length $\lambda_{max,abs}$**	**Literature**
Cefadroxil (CFD)	230 nm	S. W. Shantier et al. (2011) [97]
	263 nm	
Amoxicillin (AML)	228 nm	A. Abraha et al. (2016) [98]
Metronidazole (MDZ)	319 nm	S. Naveed (2014) [99]
Acyclovir (ACV)	251 nm	P. Gandhi et al. (2006) [100]
Diclofenac sodium (DFC)	276 nm	R. Bucci et al. (1998) [101]
Valsartan (VAL)	250 nm	Monika L. Jadhav et al. (2014) [102]
Sulfamethoxazole (SMZ)	265 nm	Muchlisyam et al.(2019) [103]
Trimethoprim (TMP)	286 nm	Muchlisyam et al. (2019) [103]
Carbamazepine (CMZ)	285 nm	N. Zadbuke et al. (2016) [104]

Όσον αφορά τα νοσοκομειακά απόβλητα, τα δέκα συνολικά δείγματα (πέντε από το σημείο Α και πέντε από το Β) σκαναρίστηκαν στο φασματοφωτόμετρου UV/Vis σε εύρος φάσματος από 200 έως 800 nm προκειμένου να βρεθούν τα μήκη κύματος που εμφανίζουν κορυφές. Οι κορυφές εντοπίστηκαν στα μήκη κύματος 236, 254, 270 nm. Επίσης, για έλεγχο γινόταν η μέτρηση της απορρόφησης στα 800 nm ως γραμμή βάσης καθώς και στα 465 nm που απορροφούν ενώσεις που περιέχουν χρωμοφόρες ομάδες όπως προκύπτει από βιβλιογραφικές αναφορές.

3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων καθώς και για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των φαρμακευτικών ουσιών στα υπό μελέτη δείγματα αναλύονται στη συνέχεια.

- **Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης/πίεσης – HPLC & Εκχύλιση στερεάς φάσης – SPE**

Η ανάλυση των φαρμακευτικών ουσιών Acyclovir, Amoxicillin, Cefadroxil, Metronidazole, Trimethoprim, Sulfamethoxazole, Carbamazepine, Valsartan, Diclofenac, πραγματοποιείται με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), ενώ ο διαχωρισμός στο χρωματογράφημα και η ποσοτικοποίηση πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας έναν υγρό χρωματογράφο προεξοχής Shimadzu LC20-AD, που σχετίζεται με έναν ανιχνευτή διάταξης διόδων προεξοχής SPD-M20A (LC-DAD) και έναν αυτόματο δειγματολήπτη SIL-20AC. Η παρούσα μέθοδος κατασκευάστηκε και εφαρμόστηκε από το Τμήματος Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αιγαίου.

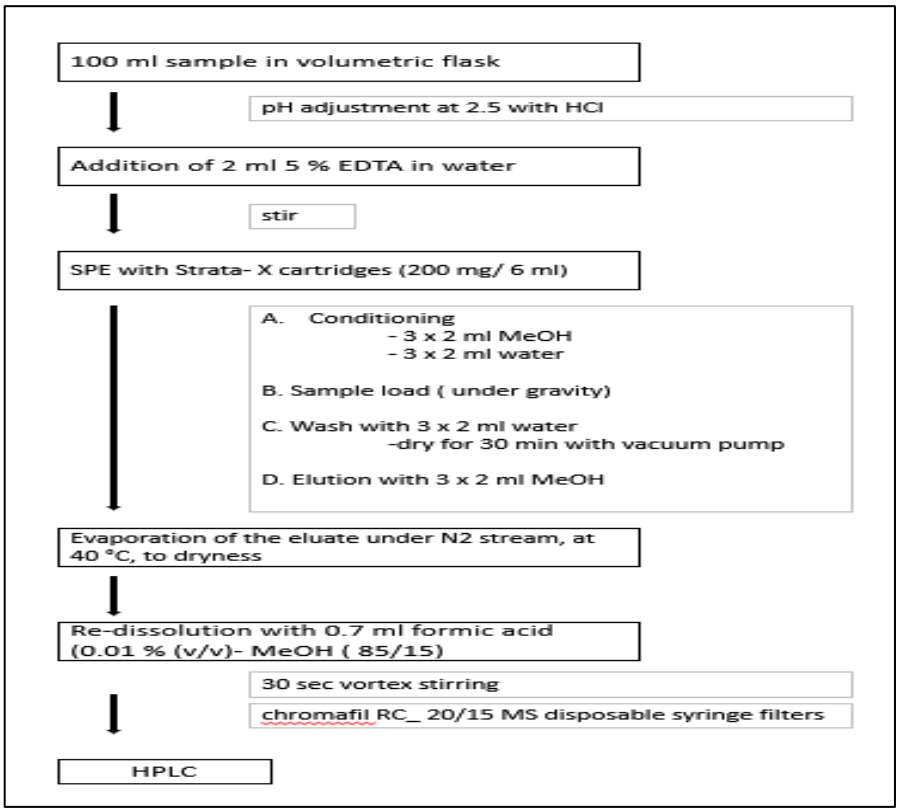
Η στήλη που χρησιμοποιείται είναι η Zorbax SB-C18 (4.6 mm x 15 cm, 5 μm). Τόσο η στήλη, όσο και η προστήλη θερμαίνονται στους 35°C με το φούρνο στήλης CTO-20AC (Shimadzu, Japan). Η κινητή φάση αποτελείται από μεθανόλη (διαλύτης A) και νερό με 0.01% φορμικό οξύ (διαλύτης B), ο ρυθμός ροής που επικρατεί είναι 0.5 ml min^{-1}, ενώ η ανάλυση διαρκεί 40 λεπτά.

Η έκλουση που πραγματοποιείται είναι βαθμιδωτή και ακολουθεί την εξής ακολουθία: από 15% μεθανόλη ανεβαίνει σε 90% μεθανόλη στα πρώτα 17 λεπτά, παραμένει στο 90% για 8 λεπτά, στην συνέχεια μειώνεται στο 15% μέσα σε ένα λεπτό και διατηρείται για 14 λεπτά, όπου και τελειώνει η ανάλυση, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3. Η αναγνώριση όλων των ουσιών επιτυγχάνεται σύμφωνα με τον χρόνο κατακράτησης της κάθε ουσίας και συγκρίνοντας το φάσμα UV των δειγμάτων και των προτύπων.

Πίνακας 3.3 Τα ποσοστά του διαλύτη A και B κατά την διάρκεια της ανάλυσης

Time (min)	% A (MeOH)	% B (0.01% HCOOH)
0.01	15	85
17	90	10
25	90	10
26	15	85
40	15	85

Η επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου περιλαμβάνει βαθμονόμηση για συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 5-1000 μg L^{-1}, πειράματα επαναληψιμότητας, αναπαραγωγιμότητας και προσδιορισμό ορίων ανίχνευσης (LOD). Ωστόσο, για τα δείγματα όπου η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη των 5 μg/L, πραγματοποιείται εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction- SPE), όπως αναπαριστάται στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6 Διαδικασία διεξαγωγής της μεθόδου εκχύλισης στερεάς φάσης, SPE.

Πιο συγκεκριμένα, για την εκχύλιση στερεάς φάσης χρησιμοποιείται δείγμα των 100 ml σε ογκομετρικές φιάλες, στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί ρύθμιση της τιμής του pH στο 2.5. Στις ογκομετρικές φιάλες προστίθενται 2 ml από διάλυμα 5% EDTA και πραγματοποιείται ανάδευση του δείγματος. Για την εκχύλιση στερεάς φάσης χρησιμοποιούνται τα φυσίγγια Strata-X cartridges (200 mg/6 ml). Για την ενεργοποίηση τους προστίθεται 3 x 2 ml μεθανόλη και 3 x 2 ml υπερκάθαρο νερό. Ύστερα από την ενεργοποίηση πραγματοποιείται η φόρτωση των δειγμάτων και εν συνεχεία το πλύσιμο με 3 x 2 ml υπερκάθαρο. Τα φυσίγγια αφήνονται να στεγνώσουν με την χρήση αντλίας κενού στη συσκευή της SPE, για μισή ώρα.

Η έκλουση των ουσιών πραγματοποιείται με χρήση 3 x 2 ml μεθανόλη, η οποία συλλέγεται σε φιαλίδια, τα οποία τοποθετούνται σε λουτρό θερμότητας, στους 40 °C, και με χρήση αέριου αζώτου πραγματοποιείται η εξάτμιση του διαλύτη (Μεθανόλη). Εφόσον

εξατμιστεί ο διαλύτης, γίνεται επαναδιάλυση των ουσιών προσθέτοντας 0.7 ml της κινητής φάσης, δηλαδή 15 % μεθανόλη και 85% φορμικό οξύ (0.01% v/v). Τέλος, γίνεται ανάδευση για 30 sec και διήθηση με φίλτρα chromafil RC_20/15 MS disposable syringe filters. Έτσι, τα δείγματα προστίθεται στους δειγματολήπτες και στην HPLC.

- **Υγρή χρωματογραφία υπερύψηλης απόδοσης – UHPLC & Φασματομετρία μάζας - QToF-MS**

Η στοχευμένη ανάλυση για το χαρακτηρισμό των δέκα δειγμάτων των νοσοκομειακών αποβλήτων καθώς και τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στην πιλοτική μονάδα διεξήχθηκαν από το Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και συγκεκριμένα από το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας.

Ο οργανολογικός εξοπλισμός - LC-QToF-MS που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ακόλουθος:

- Χρωματογραφικό Σύστημα: Υγροχρωματογράφος υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC) με αντλία HPG-3400 (Dionex UltiMate 3000 RSLC, Thermo Fisher Scientific)
- Φασματόμετρο μάζας: Υβριδικός αναλυτής μάζας τύπου τετραπόλου με χρόνου πτήσης ιόντων (QToF-MS) (Maxis Impact, Bruker Daltonics)

Υγροχρωματογραφικό σύστημα

- Υγροχρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης, Reversed Phase Liquid Chromatography (RPLC)
- Χρωματογραφική Στήλη: Acclaim TM RSLC 120 C18 (100 mm × 2.1 mm, 2.2 μm) (Thermo Scientific)

Σύστημα έκλουσης

<u>Θετικός Ιοντισμός</u>:

- Υδατικός διαλύτης: νερό/μεθανόλη 90/10 v/v, 5 mM $HCOONH_4$, 0.01% φορμικό οξύ
- Οργανικός διαλύτης: μεθανόλη, 5 mM $HCOONH_4$, 0.01% φορμικό οξύ

<u>Αρνητικός Ιοντισμός</u>:

- Υδατικός διαλύτης: νερό/ μεθανόλη 90/10 v/v, 5 mM CH_3COONH_4
- Οργανικός διαλύτης: μεθανόλη, 5 mM CH_3COONH_4

Πηγή Ιοντισμού

Το σύστημα του QToF-MS είναι εξοπλισμένο με σύστημα ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (electrospray ionization interface, ESI) που έχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε θετικό και σε αρνητικό ιοντισμό.

Η προκατεργασία των δειγμάτων για τις φαρμακευτικές ενώσεις, βασίστηκε στην τεχνική εκχύλισης στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE). Αρχικά, τα δείγματα διηθήκαν με ειδικά φίλτρα από ίνες υάλου για την κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων (WHATMAN 934-AH, 47 mm) και 100 mL από κάθε δείγμα μεταφέρθηκαν σε καθαρά μπουκάλια. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στα 6.5±0.2 με σταγόνες πυκνού HCl. Σε κάθε δείγμα προστέθηκαν 150 μL μείγματος εσωτερικών προτύπων συγκέντρωσης 1 mg/L, με σκοπό τη διόρθωση πειραματικών σφαλμάτων και οργανολογικών ασταθειών.

- **Προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών**

Ο προσδιορισμός των ολικών στερεών και της υγρασίας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο βιβλίο "Standard Methods for the examination of water and wastewater". Ολικά στερεά (Total solids, TS) ορίζονται ως η ύλη που απομένει μετά από εξάτμιση στους 103-105 ^{o}C. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα δείγματος ξηραίνεται σε φούρνο στους 103–105 ^{o}C, μέχρι σταθερού βάρους, πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η αύξηση του βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ολικά στερεά. Ομοίως προσδιορίζονται και τα πτητικά στερεά (Volatile Solids), για τα οποία χρησιμοποιείται πυριαντήριο στους 550 ^{o}C, καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία καίγονται οι πτητικές ενώσεις. Έτσι, γνωρίζοντας τα ολικά στερεά και αφαιρώντας την ποσότητα που έμεινε μετά την τοποθέτηση της κάψας στους 550 ^{o}C, μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των πτητικών στερεών ενός δείγματος.

- **Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD**

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand, COD) αποτελεί το ισοδύναμο οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση της οργανικής ύλης στα δείγματα. Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις, μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) με θέρμανση και σε ισχυρά όξινες συνθήκες. Ως καταλύτης για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων

χρησιμοποιείται θειικός άργυρος ($AgSO_4$). Για την αποφυγή της δέσμευσης των ιόντων αργύρου από χλωριούχα, βρωμιούχα και ιωδιούχα ιόντα, τα οποία συνήθως υπάρχουν στα απόβλητα, γίνεται προσθήκη ιόντων υδραργύρου με τη μορφή θειικού υδραργύρου ($HgSO_4$), τα οποία συμπλοκοποιούνται με τα ιόντα αλογόνων, οδηγώντας τα σε ίζημα. Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται από την αντίδραση:

$$Cr_2O_7^{-2} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}\ 7H_2O$$

Ο προσδιορισμός του ολικού και διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου έγινε με τη μέθοδο της κλειστής επαναρροής που περιγράφεται στο Standard Methods, με φωτομέτρηση στα 600 nm των ιόντων Cr^{3+} που προκύπτουν από την οξείδωση του οργανικού υλικού.

- **Προσδιορισμός ολικού φωσφόρου και φωσφορικών**

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου σε ένα δείγμα πρέπει να προηγηθεί μετατροπή όλων των μορφών του, σε ορθοφωσφορικά ιόντα. Για την μετατροπή των πολυφωσφορικών ιόντων αρκεί η υδρόλυση τους σε όξινες συνθήκες και σε θερμοκρασία 100 ^oC. Όμως, η μετατροπή του οργανικού φωσφόρου σε ορθοφωσφορικά ιόντα απαιτεί οξείδωση (χώνευση) του οργανικού υλικού. Η μέθοδος χώνευσης που χρησιμοποιήθηκε βασίζεται στις οξειδωτικές ιδιότητες των υπερθειϊκών ιόντων και έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του "Standard Methods" (persulfate digestion method). Στο προς ανάλυση δείγμα προστίθεται διάλυμα θειϊκού οξέος και αντιδραστήριο υπερθειϊκού αμμωνίου ($(NH_4)_2S_2O_8$) και ακολουθεί θέρμανση για 30 min σε χύτρα ταχύτητας. Στη συνέχεια, το χαμηλό pH των δειγμάτων εξουδετερώνεται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου. Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών ιόντων, έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο του ασκορβικού οξέος όπως περιγράφεται στο "Standard Methods" (ascorbic acid method). Το μολυβδαινικό αμμώνιο ($(NH_4)_3PO_4*12MoO_3$) και το τρυγικό-αντιμμονιακό κάλιο ($K(SbO)C_4H_4O_6*1/2H_2O$) αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες με τα ορθοφωσφορικά ιόντα και σχηματίζουν φωσφομολυβδαινικό οξύ το οποίο ανάγεται από το ασκορβικό οξύ και δίνει μια έγχρωμη ένωση, η οποία αναφέρεται ως "molybdenum blue" και έχει μέγιστο απορρόφησης στα 880 nm. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών ιόντων και συνεπώς και της συγκέντρωσης του ολικού φωσφόρου στο δείγμα γίνεται με καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία έχει προκύψει από απορροφήσεις προτύπων διαλυμάτων δισόξινου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4).

- **Προσδιορισμός τιμής pH**

Ο προσδιορισμός της τιμής του pH γινόταν με τη χρήση φορητού πεχάμετρου με ηλεκτρόδια υάλου Orion 3 Start της εταιρείας Thermo Scientific.

- **Προσδιορισμός ολικού αζώτου και νιτρικών**

Το ολικό άζωτο μπορεί να μετρηθεί με τη βοήθεια των νιτρικών, καθώς χρησιμοποιώντας τη μέθοδο οξείδωσης "Persulfate" μπορεί να μετατραπούν όλες οι μορφές του αζώτου σε νιτρικά. Στη συνέχεια, προσδιορίζοντας τη συγκέντρωση των νιτρικών με τη μέθοδο "Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method" προκύπτει το ολικό άζωτο.

Η μέθοδος για τον προσδιορισμό των νιτρικών που εφαρμόστηκε είναι η "Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method" και βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης στα 220 nm. Επειδή όμως υπάρχει πιθανότητα οι διαλυτές οργανικές ενώσεις να απορροφούν ακτινοβολία στο συγκεκριμένο μήκος κύματος και να παρεμβάλλονται στην μέτρηση, εξετάστηκε και η απορρόφηση του εκάστοτε διηθημένου δείγματος στα 275 nm, όπου τα νιτρικά δεν απορροφούν, με σκοπό του να φανεί η καταλληλότητα της μεθόδου. Επιπλέον, για τον ποσοτικό προσδιορισμό των νιτρικών έχουν δημιουργηθεί καμπύλες βαθμονόμησης μέσω πρότυπων διαλυμάτων από τις οποίες μέσω αναγωγής προκύπτει και η συγκέντρωση του ολικού αζώτου.

- **Προσδιορισμός νιτρώδες και αμμωνιακού αζώτου**

Για τον προσδιορισμό του νιτρώδες αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 4500-(A.P.H.A, 1995), η οποία προβλέπει τη μετατροπή τους σε ένα ερυθρό – πορφυρό αζώχρωμα, μετά από αντίδραση τους αρχικά με σουλφανιλαμίδιο και στη συνέχεια με NED dihydrochloride, σε pH 2.0 – 2.5. Ακολουθεί φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του χρώματος στα 543 nm, η οποία μετατρέπεται σε συγκέντρωση νιτρώδες αζώτου με κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης.

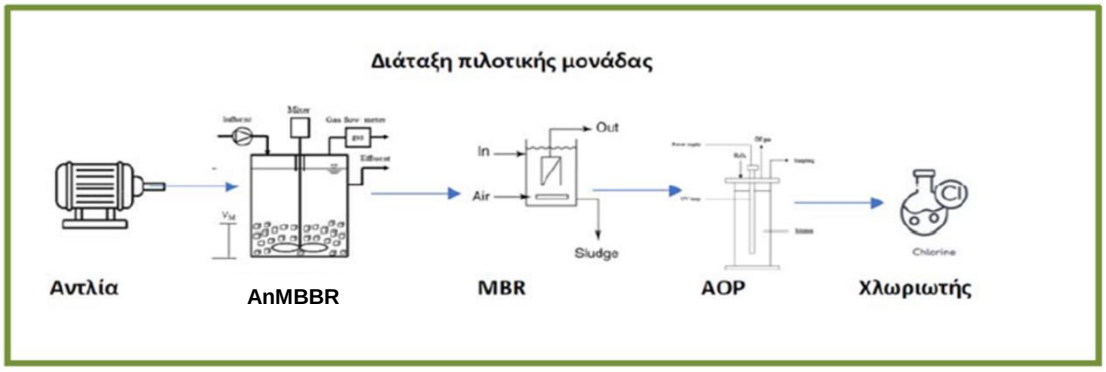
Για την μέτρηση του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 4500-NH3 D που προβλέπει τη δημιουργία μιας κυανόχρωμης ένωσης, της ινδοφαινόλης, από την αντίδραση της αμμωνίας, του υποχλωριώδους ιόντος και της φαινόλης που καταλύεται από άλας του μαγγανίου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση kit της εταιρείας Macherey-Nagel.

3.4 Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας μίγματος νοσοκομειακών υγρών αποβλήτων

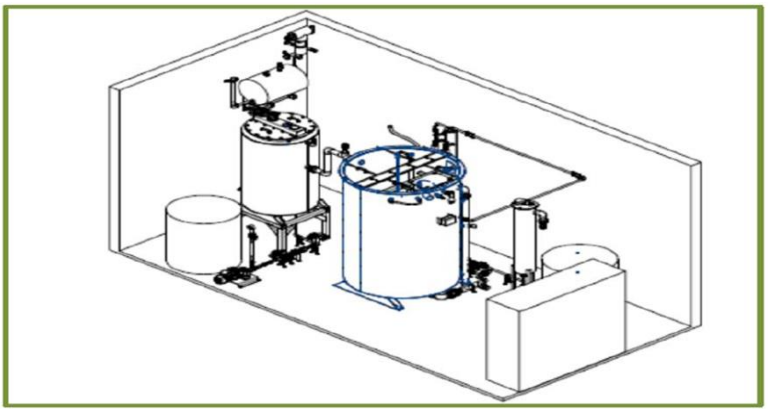
Η πιλοτική μονάδα επεξεργασίας των νοσοκομειακών λυμάτων βρίσκεται στο Βενιζέλειο Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου (ΒΓΝΗ) και αναπτύχθηκε στα πλαίσια του έργου «Επιτόπια Ολοκληρωμένη ΔΙΑχείρηση Νοσοκομειακών Υγρών Αποβλήτων» με το ακρωνύμιο «ΔΙΑΝΥΑ», που στοχεύει στην ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης μεθοδολογίας διαχείρισης των νοσοκομειακών υγρών αποβλήτων.

Η πιλοτική μονάδα επεξεργασίας των νοσοκομειακών λυμάτων περιλαμβάνει τα παρακάτω διακριτά στάδια επεξεργασίας, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3.6:

- Δεξαμενή συλλογής και τροφοδοσίας νοσοκομειακών λυμάτων
- Μονάδα αναερόβιου αντιδραστήρα ρευστοποιημένη κλίνης (Anaerobic Moving Bed Biofilms Reactor, AnMBBR)
- Μονάδα αερόβιας βιολογικής επεξεργασίας με την μέθοδο των εμβαπτισμένων βιομεμβρανών (MBR)
- Μονάδα προηγμένης οξείδωσης με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας και προσθήκη H_2O_2 ή/και στερεό καταλύτη
- Μονάδα απολύμανσης με χλώριο



Εικόνα 3.6 Διάγραμμα ροής πιλοτικής μονάδας.



Εικόνα 3.7 Διάταξη πιλοτικής μονάδας.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, θα πρέπει να αναπτυχθούν και να δοκιμαστούν νέες τεχνολογίες για να επιτευχθεί η βιώσιμη διαχείριση τους που θα συνδυάζει την πρόληψη της ρύπανσης και την ανάκτηση πόρων υπό την έννοια της κυκλικής οικονομίας.

Μεταξύ αυτών των τεχνολογιών είναι και οι αναερόβιοι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (AnMBBR) που χρησιμοποιούνται ευρέως για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων σε συνδυασμό με άλλα συστήματα όπως στην παρούσα πιλοτική μονάδα έχει συνδυαστεί με βιοαντιδραστηρα μεμβρανών (MBR) και με αντιδραστήρα προηγμένης οξείδωσης (AOPs). Πιο συγκεκριμένα, στα συστήματα AnMBBR γίνεται η χρήση πλωτών βιοφορέων που επιτρέπουν την ανάπτυξη υψηλών συγκεντρώσεων προσκολλημένης βακτηριακής βιομάζας ανά κυβικά αντιδραστήρα επιτυγχάνοντας αποτελεσματική απομάκρυνση οργανικού άνθρακα, υψηλούς ρυθμούς νιτροποίησης και απομάκρυνσης σημαντικών μικρορυπαντών. Επιπλέον, ο συνδυασμός αναερόβιων και αερόβιων συνθηκών σε σειρά επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάκτηση ενέργειας μέσω της παραγωγής βιοαερίου [105].

Τροφοδοσία Λυμάτων

Τα νοσοκομειακά λύματα, τα οποία θα τροφοδοτούν την πιλοτική μονάδα αντλούνται από το φρεάτιο εισόδου της υφιστάμενης ΕΕΛ μέσω υποβρύχιας αντλίας.

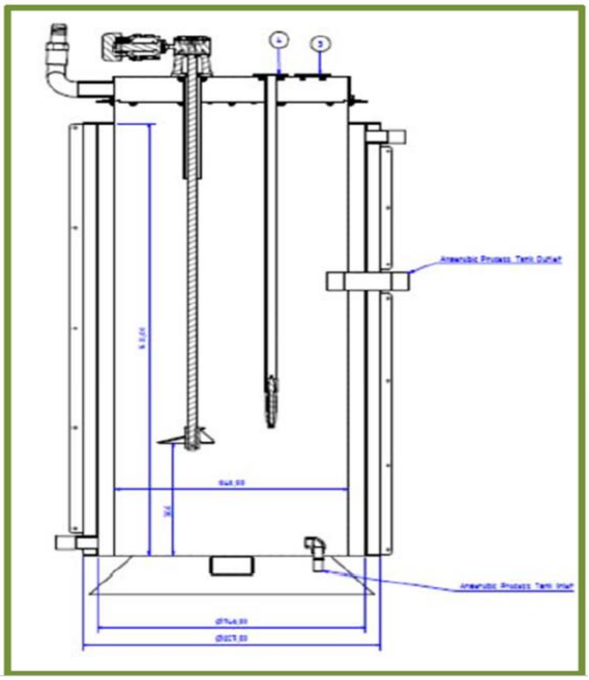
Για τη συνεχή ομαλή και ρυθμιζόμενη τροφοδοσία του αναερόβιου χωνευτή, η υποβρύχια αντλία, η οποία είναι εγκατεστημένη σε φρεάτιο της εισόδου της υφιστάμενης ΕΕΛ του νοσοκομείου, τροφοδοτεί ένα πλαστικό δοχείο (200 L). Σε αυτό το δοχείο έχει εγκατασταθεί μία κοχλιωτή αντλία, η οποία μπορεί να ρυθμίζει τη λειτουργία της από 10 – 100 L/h και να τροφοδοτεί τον αναερόβιο χωνευτή. Στην κατάθλιψη αυτής της αντλίας έχει εγκατασταθεί ηλεκτρομαγνητικό ροόμετρο ώστε να ελέγχεται η ωριαία παροχή τροφοδοσίας και η ημερήσια ποσότητα των λυμάτων που εισέρχονται στο σύστημα. Το δοχείο εισόδου διαθέτει υπερχείλιση ασφαλείας από την οποία μέσω βαρυτικού αγωγού θα επιστρέφει στο φρεάτιο άντλησης η πλεονάζουσα ποσότητα των λυμάτων.

Η σωληνογραμμή εισόδου και επιστροφής είναι κατασκευασμένη από πλαστικούς αγωγούς (PVC ή HDPE), οι οποίοι έχουν εγκατασταθεί επιφανειακά (επί του τοιχίου της υφιστάμενης ΕΕΛ) χωρίς την απαίτηση υπόγειων έργων.

Μονάδα Αναερόβιας Επεξεργασίας, AnMBBR

Τα λύματα από το δοχείο εισόδου μέσω κοχλιωτής αντλίας τροφοδοτούν τον αναερόβιο αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης (Anaerobic Moving Bed Biofilms Reactor, AnMBBR) (Εικόνα 3.8). Το σύστημα αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα:

- ✓ Ανοξείδωτος (AISI 304) κυλινδρικός αναερόβιος αντιδραστήρας διπλού τοιχώματος συνολικού όγκου 400 L
- ✓ Ανοξείδωτο (AISI 304) κατακόρυφο αναδευτήρα τύπου προπέλας με κινητήρα ισχύος ~0.18kW
- ✓ Κατάλληλους βιοφορείς (biocarriers) που έχουν τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα σε ποσοστό έως 40% του λειτουργικού όγκου
- ✓ Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασία του υγρού στον αντιδραστήρα, η οποία θα μπορεί να διατηρηθεί σταθερή έως και στους 40 ^{o}C με τη χρήση θερμοστάτη και αντίστασης θερμού νερού
- ✓ Αισθητήρα on-line μέτρησης της τιμής του pH και της θερμοκρασίας με ψηφιακό καταγραφικό
- ✓ Μετρητή ροής παραγόμενου αερίου miligascounter, Ritter
- ✓ Αισθητήρες χαμηλής και μέγιστης στάθμης
- ✓ Υπερχείλιση προς τον αντιδραστήρα MBR
- ✓ Δικλείδα αδειάσματος στον πυθμένα

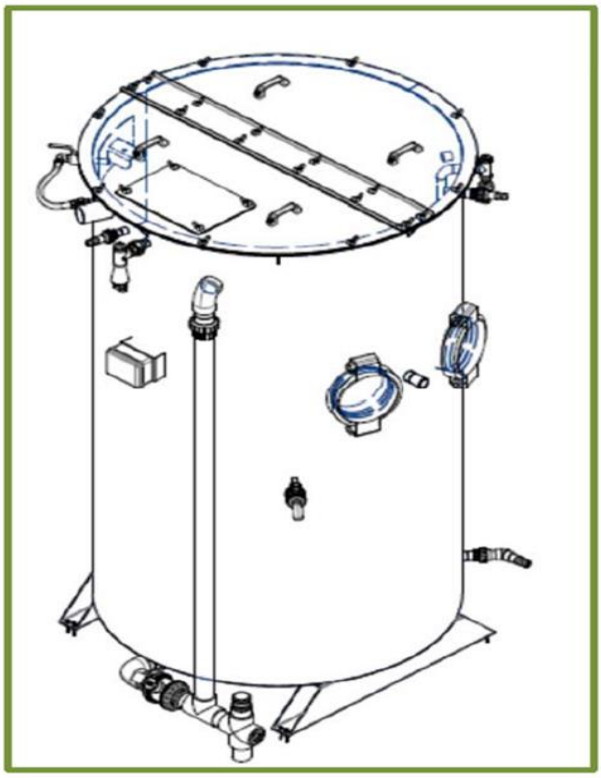


Εικόνα 3.8 Σχέδιο αναερόβιου αντιδραστήρας πιλοτικής μονάδας.

Μονάδα Αερόβιας Επεξεργασίας MBR

Τα λύματα μετά από τον αναερόβιο αντιδραστήρα εισέρχονται στον αεριζόμενο αντιδραστήρα των εμβαπτιζόμενων μεμβρανών υπερδιήθησης, MBR (Εικόνα 3.9). Το σύστημα αποτελείται από τα παρακάτω τμήματα:

- ✓ Ανοξείδωτος (AISI 304) κυλινδρικός αναερόβιος αντιδραστήρας διπλού τοιχώματος συνολικού όγκου 2000 L
- ✓ Στον αντιδραστήρα έχει εγκατασταθεί συστοιχία μεμβράνης υπερδιήθησης με πορώδες ≈0.04 μm, υδρόφιλη και επίπεδη (flat)
- ✓ Αντλία διήθησης και αντίστροφης πλύσης κατάλληλης παροχής για την επεξεργασία τουλάχιστον 2000 L αποβλήτων ανά 24h
- ✓ Φυσητήρα πλευρικού καναλιού (FPZ) κατάλληλο για τον καθαρισμό των μεμβρανών και για τον αερισμό της βιολογικής βαθμίδας
- ✓ Μετρητή στάθμης αντιδραστήρα MBR
- ✓ Ηλεκτρομαγνητικό ροόμετρο διήθησης MBR
- ✓ Μετρητής πίεσης για μέτρηση διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) στην μονάδα MBR



Εικόνα 3.9 Σχέδιο αντιδραστήρα MBR πιλοτικής μονάδας.

Αντιδραστήρας Προηγμένης Οξείδωσης - AOP

Η μονάδα προηγμένης οξείδωσης αποτελείται από δεξαμενή αποθήκευσης H_2O_2, σύστημα απολύμανσης με λάμπες UV και αντλία ανακυκλοφορίας. Έχει εγκατασταθεί μία πλαστική δεξαμενή όγκου 400 L που συλλέγει την εκροή του MBR.

Εν συνεχεία, από αυτή την δεξαμενή τροφοδοτείται το σύστημα της απολύμανσης (UV) με αντλία παροχής (1+r)Q. Η δοσομέτρηση του H_2O_2 λαμβάνει χώρα πριν την είσοδο στο UV, ενώ η εκροή από αυτό γυρνάει πίσω στην δεξαμενή τροφοδοσίας εξασφαλίζοντας έτσι τον χρόνο παραμονής στο κλειστό κύκλωμα του συστήματος. Από το δοχείο αυτό υπάρχει υπερχείλιση της τριτοβάθμιας πλέον επεξεργασμένης εκροής προς το σύστημα του στατικού χλωριωτή. Με τη χρήση της παραπάνω διάταξης είναι δυνατό να δοσομετράται και ο στερεός καταλύτης, ο οποίος θα ανακυκλοφορεί μέσα στο σύστημα δοχείο – UV και θα μπορούσε να αφαιρείται από το δοχείο. Έτσι, δίνεται η δυνατότητα εφαρμογής των προηγμένων οξειδωτικών μεθόδων είτε μεμονωμένα UV/H_2O_2 ή UV/καταλύτης είτε ο συνδυασμός τους ως UV/H_2O_2/καταλύτης.

Όργανα

Για την παρακολούθηση του συστήματος επεξεργασίας έχουν εγκατασταθεί τα παρακάτω όργανα – μετρητές:

- Αισθητήρες χαμηλής και μέγιστης στάθμης δεξαμενής εισόδου αναερόβιου
- Ηλεκτρομαγνητικό ροόμετρο εισόδου αναερόβιου
- Αισθητήρες χαμηλής και μέγιστης στάθμης αναερόβιου MBBR
- Μετρητής pH στον αντιδραστήρα αναερόβιου MBBR
- Μετρητή θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα αναερόβιου MBBR
- Μετρητή παροχής βιοαερίου στον αντιδραστήρα αναερόβιου MBBR
- Μετρητή στάθμης αντιδραστήρα MBR
- Ηλεκτρομαγνητικό ροόμετρο διήθησης MBR
- Μετρητής πίεσης για μέτρηση διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) στην μονάδα MBR
- Αισθητήρες χαμηλής και μέγιστης στάθμης δεξαμενής εισόδου AOX.

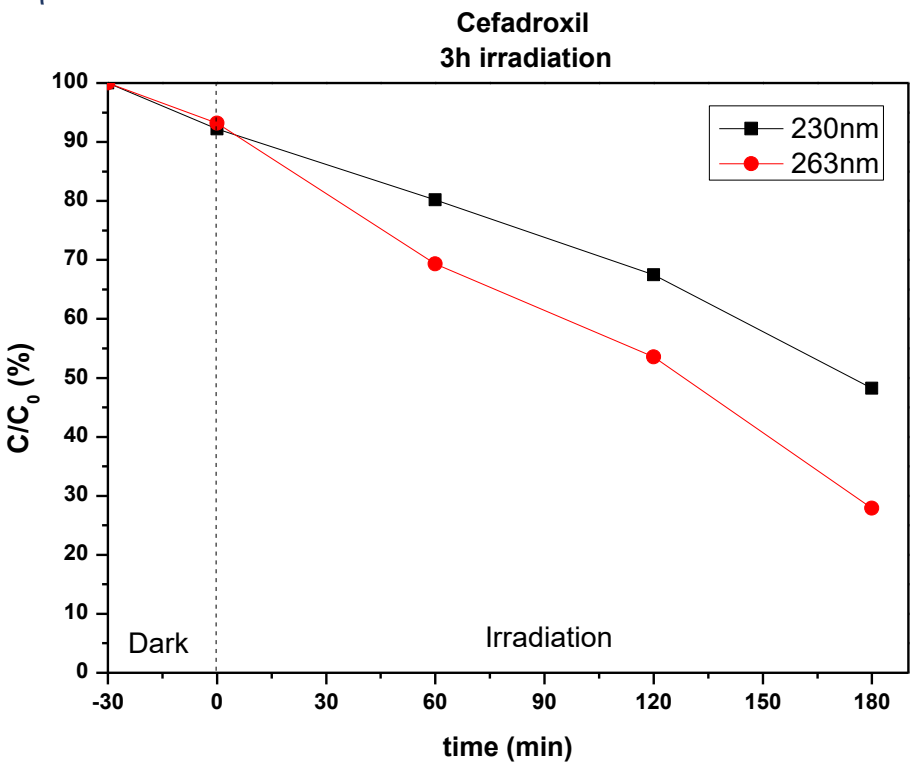
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συζήτηση

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν δυο σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά αφορά τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαρμακευτικών ουσιών σε τρεις διαφορετικές μήτρες (υδάτινη, λύματα από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία) και η δεύτερη την εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα.

4.1 Φωτοκατάλυση φαρμακευτικών ουσιών σε υδάτινη μήτρα

Αξίζει να αναφερθεί ότι στα πειράματα φωτοκατάλυσης που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης το TiO_2 με εμπορική ονομασία Degussa P25 διότι μελέτες αποδεικνύουν ότι είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με άλλες μορφές TiO_2 παρά το χαμηλότερο εμβαδόν επιφάνειας του [106]. Η υπεροχή του αποδίδεται στον πιο αργό ανασυνδυασμό ηλεκτρονίου – οπής που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη σε σύγκριση με άλλους φωτοκαταλύτες [107]. Μια άλλη εξήγηση για την υψηλότερη δραστικότητα του αποτελεί η δομή του που είναι ένα μίγμα ανατάσιου και ρουτιλίου σε σχέση με τις καθαρές κρυσταλλικές φάσεις [108].

4.1.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm cefadroxil με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη



Διάγραμμα 4.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση cefadroxil με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

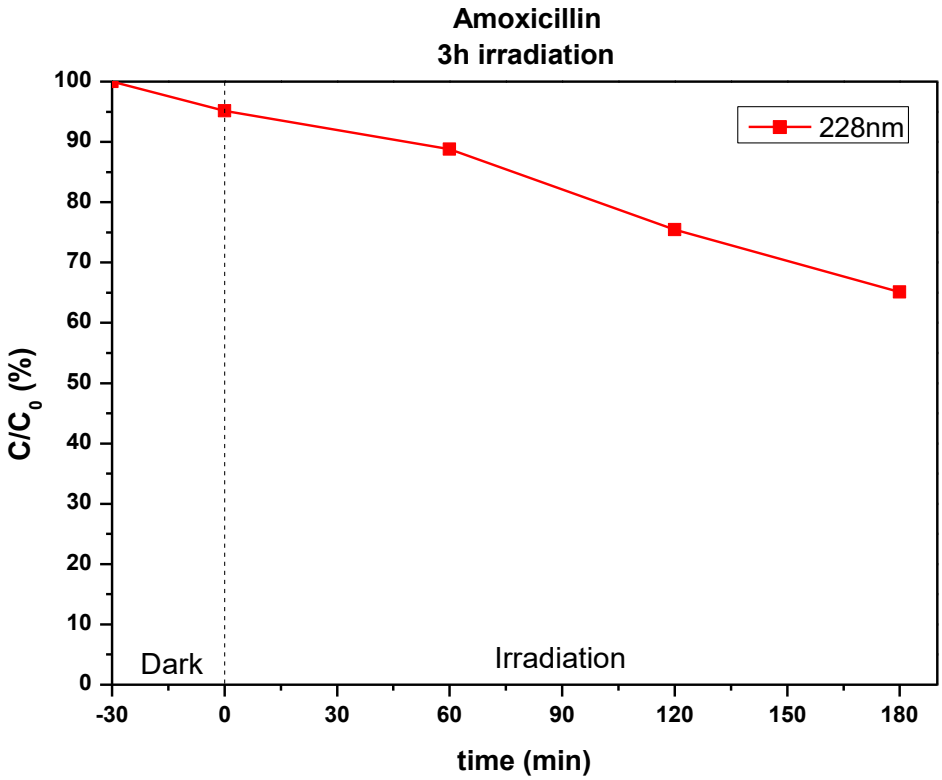
Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται η μείωση της συγκέντρωσης του cefadroxil συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, το χρονικό διάστημα Δt=-30-0 min αντιστοιχεί στην διεργασία της προσρόφησης, η οποία δεν θεωρείται σημαντική καθώς το ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρείται είναι μικρότερο από 8% και για τα δύο μήκη κύματος όπου ο συγκεκριμένος φαρμακευτικός ρύπος εμφανίζει κορυφές απορρόφησης. Με μια ώρα ακτινοβόληση οι απομακρύνσεις φτάνουν σε ~20% και 31% για τα μήκη κύματος 230 nm και 263 nm, αντίστοιχα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης αυξάνονται μετά από 2 ώρες ακτινοβόλησης σε 32% και 46%, ενώ μετά το πέρας των 3 ωρών φτάνουν σε 52% και 72% για 230 nm και 263 nm, αντίστοιχα.

Το πείραμα έλαβε χώρα στο φυσικό pH του διαλύματος κατά τη προσθήκη της διαλυμένης φαρμακευτικής ένωσης σε απιονισμένο νερό, δηλαδή σε ~3.2. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, η αρχική τιμή του pH επηρεάζει τη διεργασία της φωτοκατάλυσης μέσω του φορτίου στην επιφάνεια του καταλύτη και των ενώσεων που πρόκειται να αποικοδομηθούν. Είναι γνωστό ότι η επίδραση της τιμής του pH εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, PZC) ή αλλιώς το ισοηλεκτρικό σημείο του ημιαγωγού. Πιο συγκεκριμένα, όταν η τιμή του pH είναι μικρότερη από PZC τότε η επιφανειακή φόρτιση του καταλύτη θα είναι θετική και αντίστροφα. Για παράδειγμα, το ισοηλεκτρικό σημείο του καταλύτη TiO_2 ισούται με 6.7 που σημαίνει ότι σε pH<6.7, η επιφάνεια του είναι θετικά φορτισμένη στην παρούσα περίπτωση και ευνοείται η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων ιόντων.

Το cefadroxil διαθέτει τρεις τιμές pKa (2.52, 7.65 και 10.05) που αντιστοιχούν σε ένα καρβοξυλικό οξύ, μια πρωτοταγή αμίνη και μια φαινόλη, αντίστοιχα [109]. Στη τιμή του pH 3.2 είναι ουδέτερα φορτισμένο. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι η διεργασία της προσρόφησης δεν ευνοείται και συμπίπτει με τα αποτελέσματα του διαγράμματος 4.1.

4.1.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm amoxicillin με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του αντιβιοτικού amoxicillin διεξήχθη στο φυσικό pH του διαλύματος, δηλαδή ~4.0.



Διάγραμμα 4.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση amoxicillin με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Από το Διάγραμμα 4.2 φαίνεται ότι ο ρόλος της διεργασίας της προσρόφησης δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός αφού το ποσοστό απομάκρυνσης είναι κάτω από 5%. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης το ποσοστό φτάνει στο 11% και στο 25% μετά από 2 ώρες ακτινοβολίας UV. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 35% για μήκος κύματος 228 nm.

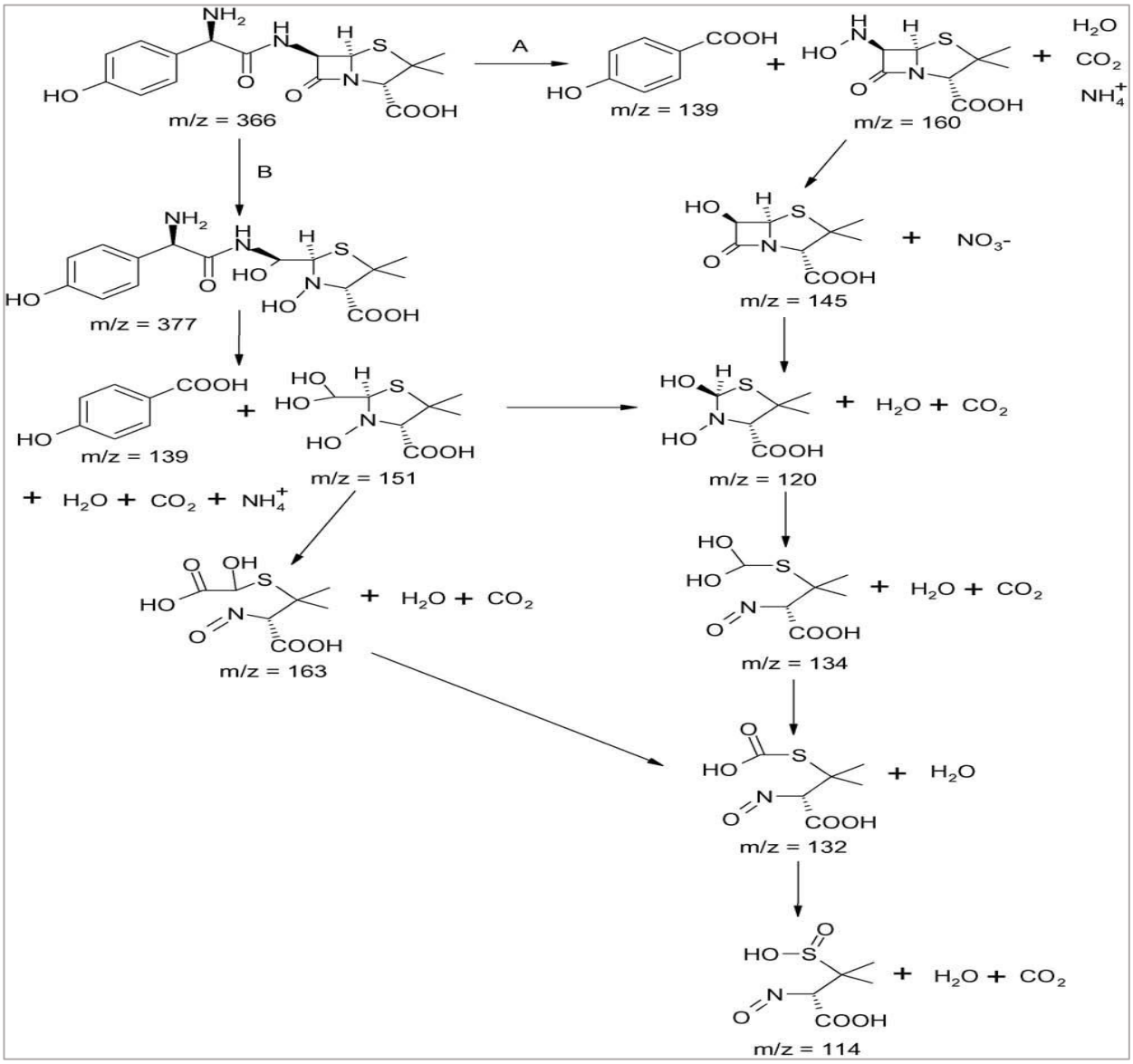
Οι D.Dimatrakopoulou et al. μελέτησαν την επίδραση της τιμής του pH (5 και 7,5) του διαλύματος και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι δεν έχει καμία επίδραση στην αποικοδόμηση, ενώ η αύξηση αυτή επιβράδυνε την ανοργανοποίηση της ένωσης. Το αντιβιοτικό amoxicillin διαθέτει τρεις τιμές pKa 2.7, 7.5 και 9.6 δηλαδή σε pH ίσο με 5.0 είναι ουδέτερο. Επίσης, το ισοηλεκτρικό φορτίο του Degussa P25 TiO_2 είναι 6,7 που σημαίνει ότι και η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη. Έτσι, η τιμή pH 5 δεν ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του AMX και της επιφάνειας του καταλύτη, όπου το ποσοστό προσρόφησης υπό απουσία φωτός βρέθηκε ίσο με 8 ±2% και αυτό μπορεί να εξηγεί το

χαμηλό αυτό ποσοστό [110]. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το αποτέλεσμα της παρούσας εργασίας για τιμή pH ίση με 4.0 το ποσοστό της προσρόφησης είναι μικρότερο από 5%.

Από την άλλη μεριά, μια μελέτη από τους Klauson et al. έδειξε 80% αποικοδόμηση 25 mg/L AMX με πενταπλάσια ποσότητα TiO_2 P25 σε τιμή pH ίση με 6 με την καλύτερη απόδοση σε αυτήν την τιμή pH ακολουθούμενη από αλκαλικό και όξινο περιβάλλον. Σε συγκεντρώσεις από 10-25 mg/L AMX παρατηρείται μια αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης που εξαρτάται από την τιμή του pH και ακολουθείται από μια ταχεία μείωση σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η οποία μπορεί να εξηγηθεί από αλλαγές στο μηχανισμό ελέγχου του ρυθμού αντίδρασης, όπως ο περιορισμός του ρυθμού της αντίδρασης σε μικρότερες συγκεντρώσεις όταν οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη καταλαμβάνονται μόνο εν μέρει από τα προσροφημένα μόρια AMX, αλλαγές στον περιορισμό μεταφοράς μάζας όταν όλες οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη δεσμευτούν λόγω υψηλότερων συγκεντρώσεων και ένα νέο μόριο AMX μπορεί να προσροφηθεί μόνο μετά από εκρόφηση ή πλήρη οξείδωση των παραπροϊόντων αποικοδόμησης [111]. Τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με της παρούσας εργασίας λόγω των διαφορετικών πειραματικών παραμέτρων αλλά το χαμηλό ποσοστό απομάκρυνσης πιθανόν να οφείλεται στο όξινο περιβάλλον.

Σε μεταβατική αντίδραση σε συγκέντρωση 25 mg/l AMX, επίσης, μπορούν να προταθούν δύο ξεχωριστές οδοί αντίδρασης, όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 4.1. Η πρώτη (A) ξεκινά με κατακερματισμό του μορίου AMX στον πεπτιδικό δεσμό που είναι πιο κοντά στον αρωματικό κύκλο, σχηματίζοντας π-υδροξυβενζοϊκό οξύ (m/z = 139) και ένα δικυκλικό λακταμικό προϊόν με m/z = 160. Η τελευταία αποικοδομείται στη συνέχεια σε δομή ανοιχτής αλυσίδας (m/z = 114), η οποία ήταν το κύριο υποπροϊόν AMX που ανιχνεύθηκε κατά τη φωτοκαταλυτική οξείδωση. Η άλλη οδός (B) ξεκινά με την καταστροφή του λακταμικού δεσμού και στη συνέχεια ακολουθείται από την καταστροφή του ίδιου πεπτιδικού δεσμού όπως στο πρώτο στάδιο της οδού A [111].

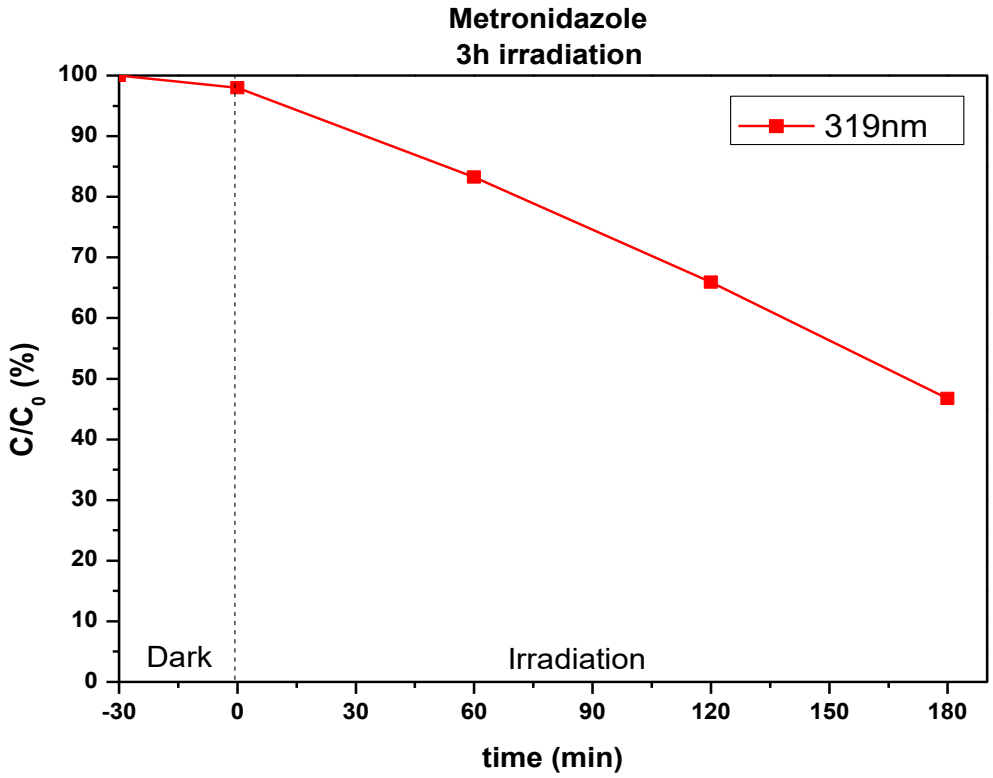
Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο αυξημένος αριθμός διαφορετικών μονοπατιών αντίδρασης δεδομένου ότι τα μόρια AMX ανταγωνίζονται για να προσροφηθούν σε ενεργές θέσεις στην επιφάνεια, τα στερεοχημικά φαινόμενα από τα γειτονικά μόρια AMX οδηγούν στην προσρόφηση τους από διάφορες λειτουργικές ομάδες, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποικιλία προϊόντων και οδών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1 [111].



Εικόνα 4.1 Οδοί αντίδρασης της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης 25 mg/L amoxicillin σε pH=6 και 20 ^{o}C. Ελήφθη από την παραπομπή [111].

4.1.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm metronidazole με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του αντιβιοτικού metronidazole έλαβε χώρα στο φυσικό pH του διαλύματος, δηλαδή σε ~4.1.

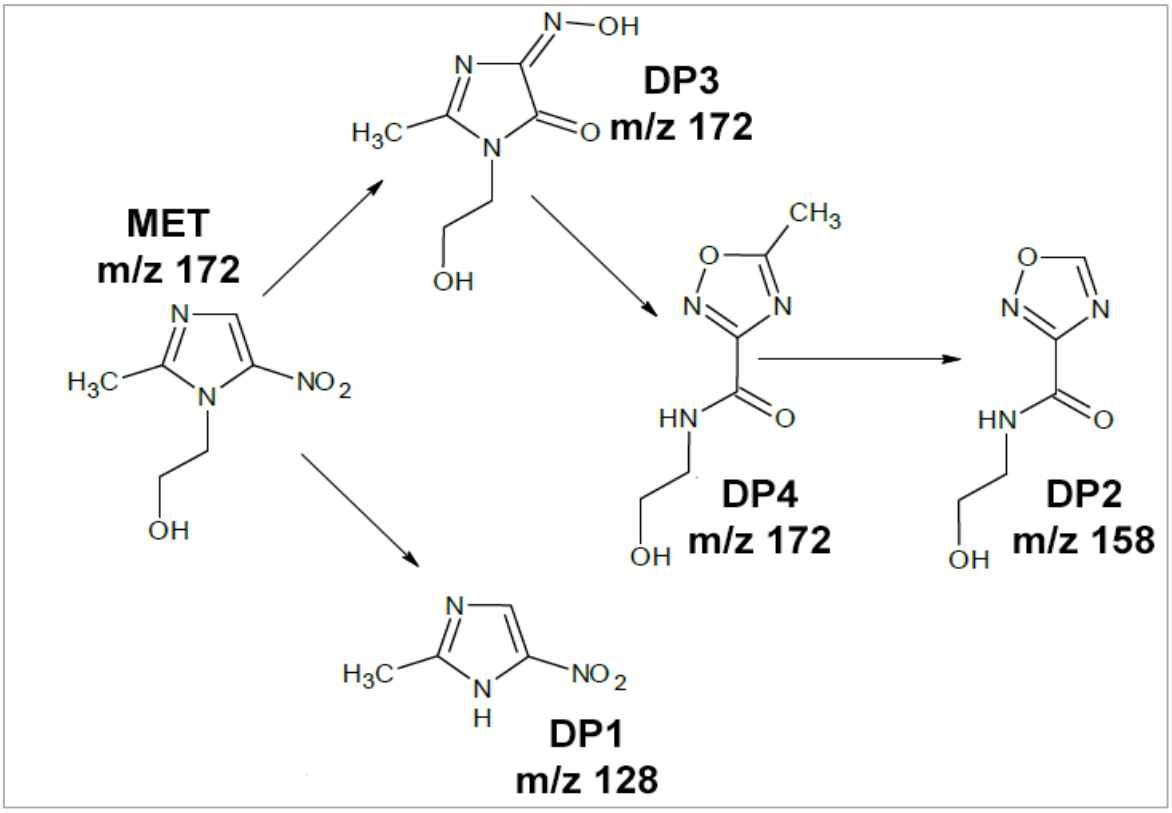


Διάγραμμα 4.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση metronidazole με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Όσον αφορά τη διεργασία της προσρόφησης που λαμβάνει χώρα υπό απουσία φωτός σε χρονικό διάστημα 30 min δεν παρατηρείται σημαντική μεταφορά, περίπου 2%, γεγονός που εξηγείται από τη διακύμανση των φορτίων τόσο της επιφάνειας του καταλύτη όσο και της ένωσης. Το metronidazole έχει δυο τιμές pKa 2.57 και 15.42, που σημαίνει ότι σε pH ίσο με 4.1 είναι ουδέτερο, έτσι η διεργασία της προσρόφησης δεν ευνοείται.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4.3, το ποσοστό απομάκρυνσης του metronidazole είναι ~17% σε μια ώρα και φτάνει το 34% σε 2 ώρες ακτινοβόλησης. Μετά το πέρας των 3 ωρών το ποσοστό ανέρχεται στο 53% απομάκρυνσης του. Οι Mahdi Farzadkia et al. μελέτησαν την αποικοδόμηση του metronidazole στο νερό για διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας με σταθερή δόση καταλύτη Degussa P25 (500 mg/L) και συγκέντρωση MNZ (80 mg/L) σε ουδέτερο pH μετά από 3 ώρες και έδειξε 53.53% και 99.48% αποδόμηση MNZ για λάμπα UV χαμηλής πίεσης 8W και UVC μέσης πίεσης 125W, αντίστοιχα [112].

Επομένως, αν και αυτά τα αποτελέσματα δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με της παρούσας εργασίας, πιθανόν η σχετικά χαμηλή αποδόμηση του MNZ (53%) να οφείλεται τόσο στο όξινο περιβάλλον όσο και στην πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε.

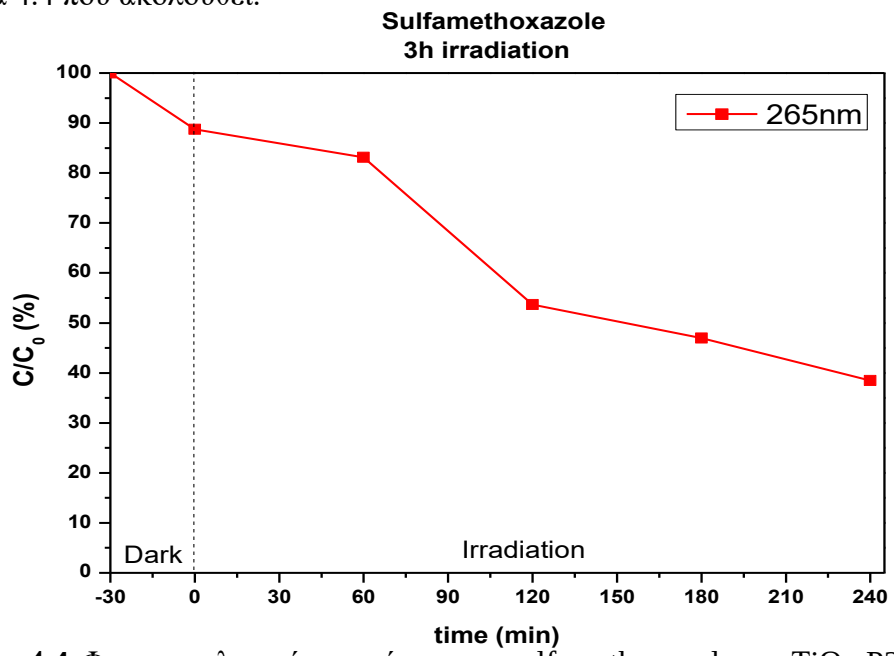


Εικόνα 4.2 Προτεινόμενες διαδρομές αποικοδόμησης του metronidazole κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση. Ελήφθη από την παραπομπή [113].

Ανιχνεύθηκαν δύο προϊόντα αποικοδόμησης (DP) με το ίδιο πρόδρομο ιόν [M + H]+ $m / z =$ 172, πανομοιότυπα με τη μητρική ένωση (Εικόνα 4.2). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το MNZ σε υδατικά διαλύματα τείνει να ανασυγκροτήσει τη δομή υπό ακτινοβολία. Το DP3 αντιστοιχεί στη δομή της 1-υδροξυαιθυλο-2-μεθυλ-4-υδροξυιμινο-5-οξο ιμιδαζόλης, η οποία σχηματίζεται σε αντίδραση φωτολυτικής αναδιάταξης νίτρο προς νιτρώδη με το σχηματισμό μιας ομάδας υδροξυιμίνης. Το DP4 σχηματίζεται απευθείας από το DP3 όταν υπάρχει πλήρης αναδιάταξη του δακτυλίου νιτροϊμιδαζόλης σε οξαδιαζόλη και απώλεια μορίου νερού. Το φάσμα μάζας του DP2 αντιστοιχεί στο προϊόν ανασυγκρότησης της μετρονιδαζόλης (DP4) μετά τη διάσπαση της μεθυλικής ομάδας από τον δακτύλιο οξαδιαζόλης, όπως επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα στη βιβλιογραφία. Το DP1 ανιχνεύεται συνήθως ως προϊόν αποικοδόμησης του MNZ μέσω αντίδρασης με την ρίζα υδροξυλίου και σχηματίζεται από τη διάσπαση της ομάδας υδροξυαιθυλίου από τον δακτύλιο νιτροϊμιδαζολίου [113].

4.1.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Το πείραμα φωτοκατάλυσης διεξήχθη στο φυσικό pH του διαλύματος sulfamethoxazole, δηλαδή περίπου σε 3.9, το οποίο είναι μικρότερο από το ισοηλεκτρικό φορτίο του καταλύτη Degussa P25 TiO_2 (pH_{PZC}=6.7) με αποτέλεσμα η επιφάνεια του να είναι θετικά φορτισμένη και σε αυτή την περίπτωση. Το αντιβιοτικό sulfamethoxazole διαθέτει δυο καταστάσεις πρωτονίωσης που ποικίλλουν ανάλογα με την τιμή του pH. Οι διαφορετικές ιοντικές καταστάσεις έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στην αντιδραστικότητα της ένωσης και οι τιμές των αντίστοιχων pKa είναι σημαντικές για την αποσαφήνιση της φωτοχημικής συμπεριφοράς των ιοντικών αυτών μορφών. Ειδικότερα, οι τιμές pKa του sulfamethoxazole είναι 1.6 και 5.7, που σημαίνει ότι το SMZ έχει κατιονική μορφή σε pH<1.6 και ανιονική σε pH>5.7 [114]. Στην παρούσα περίπτωση, η ένωση δεν φέρει φορτίο και έτσι η διεργασία της προσρόφησης δεν ευνοείται σημαντικά αφού το ποσοστό είναι ~11%, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.4 που ακολουθεί.

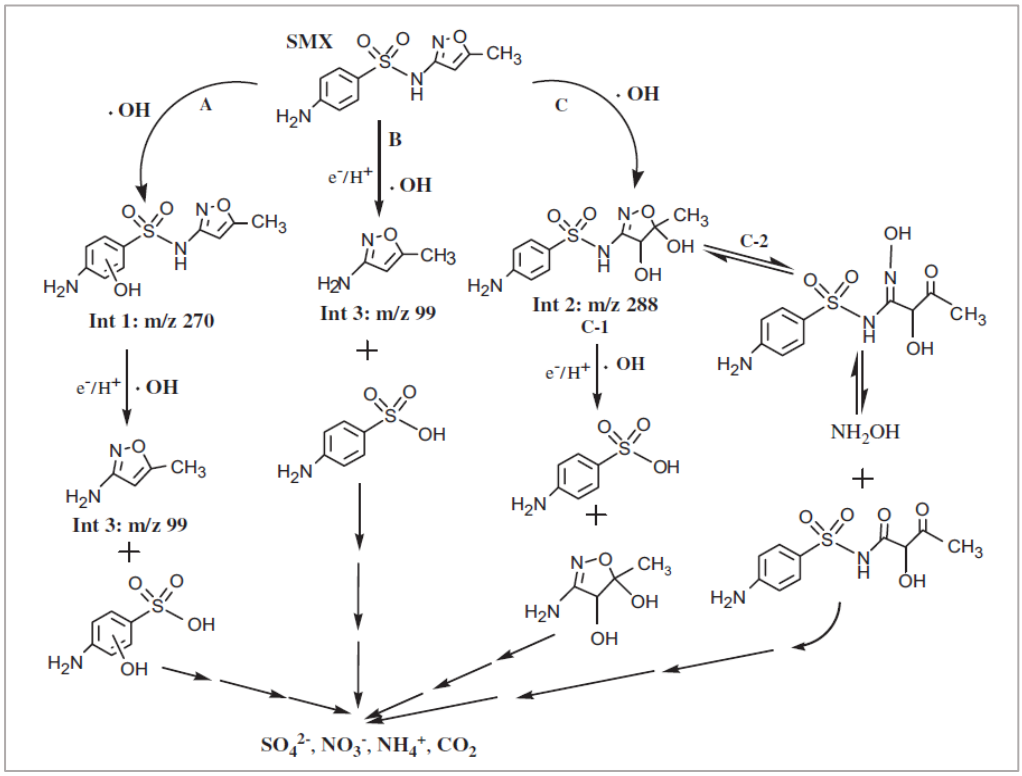


Διάγραμμα 4.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση sulfamethoxazole με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, το ποσοστό απομάκρυνσης του SMZ είναι ~17% και 46% για χρονικό διάστημα μιας και 2 ωρών, αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών, το ποσοστό ανέρχεται στο 53%, ενώ για 4 ώρες ακτινοβόλησης συνεχίζει να μειώνεται η συγκέντρωση του με ποσοστό απομάκρυνσης 61.5%. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η ουδέτερη μορφή του SMX (pH 3-5) φωτοδιασπάται πιο εύκολα από τα φορτισμένα είδη του,

καθώς το SMX δείχνει ισχυρότερη απορρόφηση φωτός και υψηλότερη φωτοχημική αντιδραστικότητα στην ουδέτερη μορφή του [114].

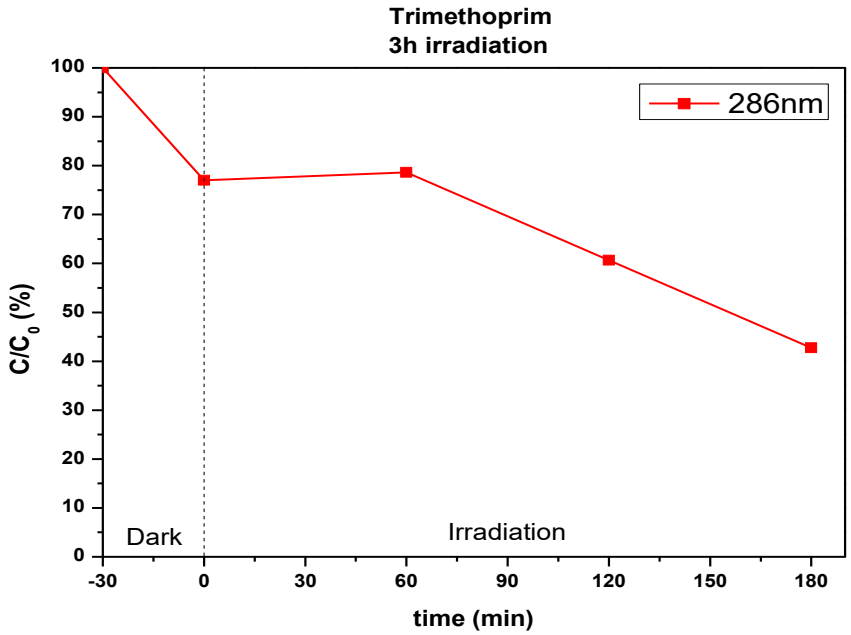
Οι Abellan et al. μελέτησαν την επίδραση της αρχικής τιμής του pH (2.5, 7 και 11) στην αποικοδόμηση του sulfamethoxazole και παρατήρησαν ότι παραμένει σταθερή όντας ελαφρώς υψηλότερη στις χαμηλές τιμές pH. Αντίθετα, ο ρυθμός ανοργανοποίηση της επηρεάστηκε από τις διακυμάνσεις του καθώς είναι σχεδόν αμελητέος σε pH 2 (4%), ενώ σε pH 5 έως 11 το ποσοστό κυμαίνονταν κοντά στο 30%. Ωστόσο, η μελέτη της αποδόμησης των ενδιάμεσων προϊόντων βελτιώθηκε σημαντικά σε υψηλές τιμές pH λόγω της ιοντικής μορφής αυτών των ενώσεων σε συγκεκριμένο pH. Αφού σε όξινο pH μπορεί να υπάρχουν θετικά φορτισμένες ενώσεις που απωθούνται από την θετικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχουν παρεμβολές του ανιόντος SO_4^{2-}, καθώς αυτό το ιόν θα μπορούσε να επηρεάσει την προσρόφηση του SMZ. Επιπλέον, αυτά τα ιόντα μπορούν να δράσουν ως καταναλωτές υδροξυλίου και μπορεί να απορροφήσουν το υπεριώδες φως, και έτσι ανταγωνίζονται το κύριο μόριο και τα ενδιάμεσα προϊόντα για τα φωτόνια, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της αποικοδόμησης [115].



Εικόνα 4.3 Προτεινόμενες διαδρομές μετασχηματισμού του sulfamethoxazole κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση. Ελήφθη από την παραπομπή [116].

4.1.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm trimethoprim με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Το πείραμα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του αντιβιοτικού trimethoprim έλαβε χώρα σε μη ρυθμισμένο pH, δηλαδή ~5.4 όπου είναι χαμηλότερο από το ισοηλεκτρικό φορτίο του καταλύτη Degussa P25 TiO_2 (pH_{PZC}=6.7) με αποτέλεσμα η επιφάνεια του να είναι θετικά φορτισμένη. Επιπλέον, η ένωση διαθέτει τιμή pKa 7.12 που σημαίνει ότι σε ελαφρώς όξινο pH, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση, θα είναι θετικά φορτισμένη. Αν και η διεργασία της προσρόφησης δεν διευκολύνεται, ωστόσο με βάση τα αποτελέσματα το ποσοστό απομάκρυνσης για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός είναι υψηλό και ίσο με 23%. Αυτό πιθανόν να μην οφείλεται στο συγκεκριμένο μηχανισμό και χρίζει περαιτέρω διερεύνησης.

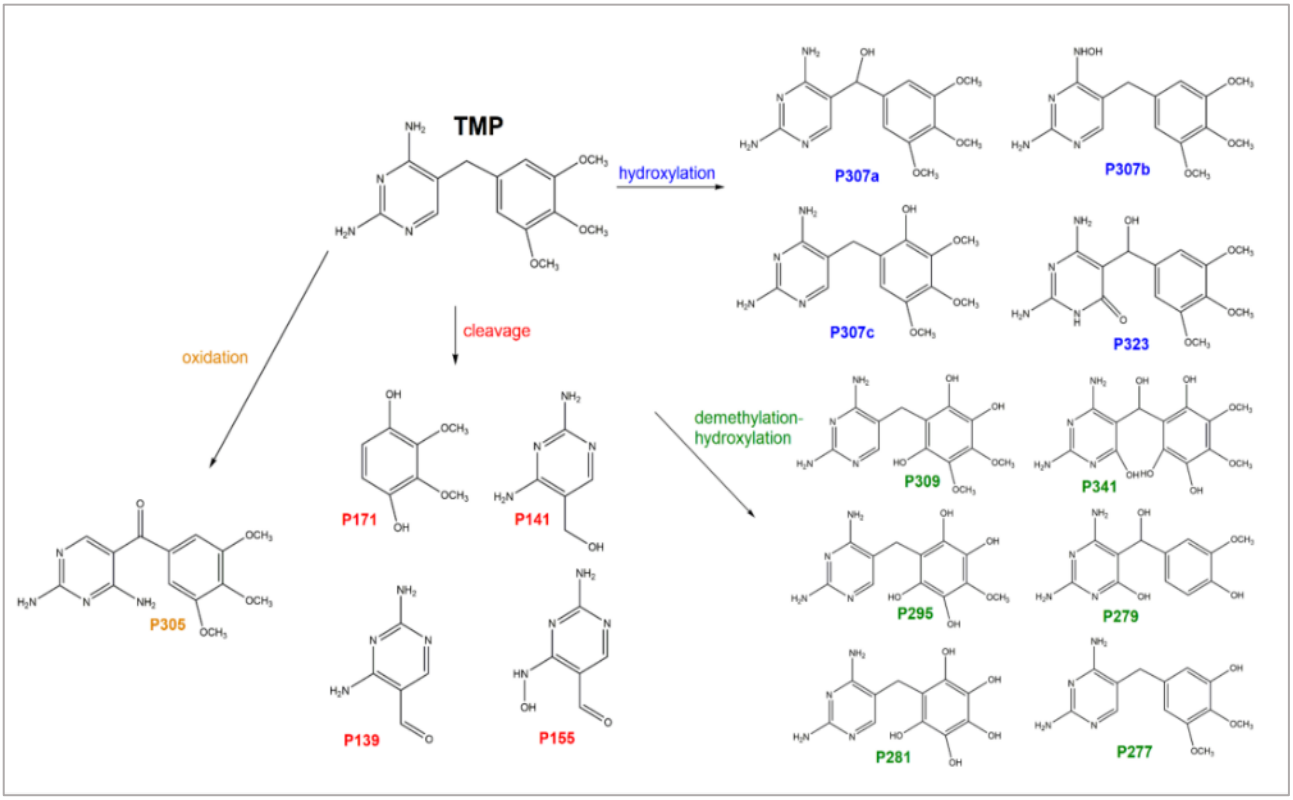


Διάγραμμα 4.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση trimethoprim με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.5, το ποσοστό απομάκρυνσης του trimethoprim είναι 21% μετά το πέρας μιας ώρας ακτινοβολίας UV, ενώ η αποικοδόμηση του αυξήθηκε σε 39.5% μετά από 2 ώρες. Για 3 ώρες ακτινοβολίας το ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται σε 57%.

Οι Socorro et al. ανέφεραν 54% αποικοδόμηση του trimethoprim αρχικής συγκέντρωσης 40 ppm με χρήση καταλύτη P25 TiO_2 (1000 ppm) για χρονικό διάστημα 300 min σε φυσικό pH=6 [117]. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η αυξημένη συγκέντρωση καταλύτη οδηγεί σε βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απόδοση μόνο μέχρι ένα σημείο και οποιαδήποτε δόση καταλύτη πέρα από τη βέλτιστη τιμή οδηγεί σε μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης. Πολλοί ερευνητές εξηγούν αυτό το φαινόμενο ως εξής: μια αύξηση

στη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη αυξάνει τον αριθμό των ενεργών θέσεων που είναι διαθέσιμες στην επιφάνεια του καταλύτη. Μεγαλύτερος αριθμός ενεργών θέσεων απορροφάει περισσότερα φωτόνια και, ως αποτέλεσμα, παράγεται μεγαλύτερος αριθμός δραστικών ειδών, που συμμετέχουν στην ανοργανοποίηση των αντιβιοτικών. Ωστόσο, οι υπερβολικές δόσεις καταλύτη περιορίζουν τη χρήση του φωτός λόγω της μεγαλύτερης συσσωμάτωσης του φωτοκαταλύτη και της αυξημένης θολότητας του διαλύματος αντίδρασης. Η πρώτη οδηγεί σε μείωση της ενεργού επιφάνειας του καταλύτη, ενώ η δεύτερη σε μειωμένη διείσδυση φωτός μέσω του φαινομένου σκέδασης [118].



Εικόνα 4.4 Προτεινόμενες διαδρομές μετασχηματισμού του trimethoprim κατά την ετερογενή φωτοκατάλυση. Ελήφθη από την παραπομπή [118].

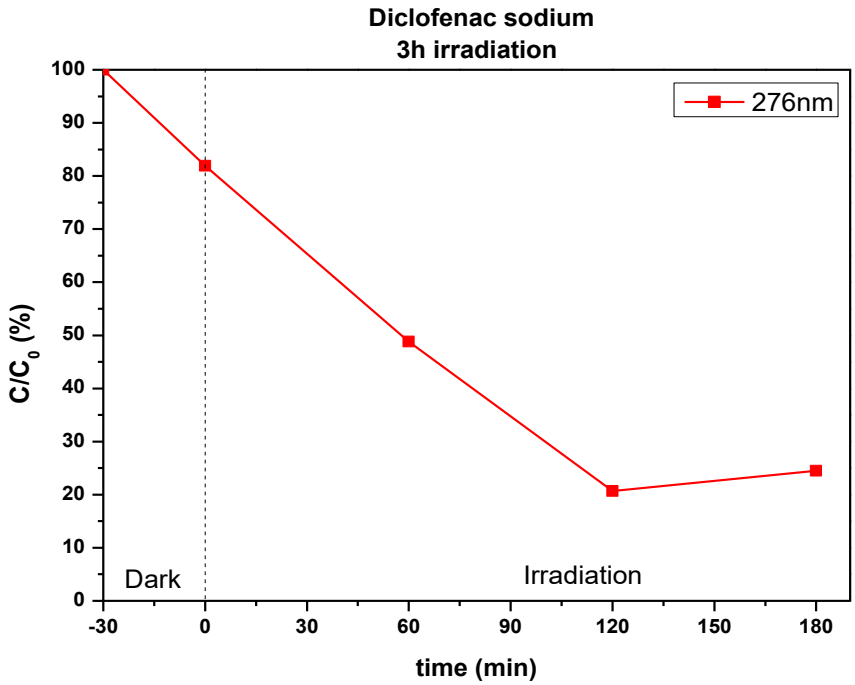
Η υδροξυλίωση, η απομεθυλίωση και η διάσπαση αποτελούν τα κύρια μονοπάτια μετασχηματισμού στη διαδικασία αποδόμησης του TMP ($C_{14}H_{18}N_4O_3$; m/z=291). Στην αντίδραση υδροξυλίωσης σχηματίζονται πολυυδροξυλιωμένες ενώσεις με τον γενικό τύπο $C_{14}H_{19}N_4O_{3+x}$ όπου x κυμαίνεται από 1 έως 4. Σε αντιδράσεις απομεθυλίωσης-υδροξυλίωσης, σχηματίζονται ενώσεις με τον γενικό τύπο $C_{14-y}H_{9-2y}N_4O_{3+x}$ (όπου y κυμαίνεται από 1 έως 3). Κατά τη διάσπαση του TMP παράγονται τέσσερα προϊόντα καθώς και από την οξείδωση του η ένωση τριμεθοξυβενζοϋλπυριμιδίνη, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.4 και Πίνακα 4.1 [118].

Πίνακας 4.1 Μοριακοί τύποι προϊόντων μετασχηματισμού TMP με την αντίστοιχη μάζα κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση.

Products	**m/z**
Hydroxylation	
$C_{14}H_{19}N_4O_4$	307
$C_{14}H_{19}N_4O_5$	323
Demethylation – Hydroxylation	
$C_{13}H_{17}N_4O_5$	309
$C_{13}H_{17}N_4O_7$	341
$C_{12}H_{15}N_4O_5$	295
$C_{12}H_{15}N_4O_4$	279
$C_{11}H_{13}N_4O_5$	281
$C_{13}H_{16}N_4O_3$	277
Cleavage	
$C_5H_6N_4O$	139
$C_5H_6N_4O_2$	155
$C_8H_{10}O_4$	171
$C_5H_8N_4O$	141
Oxidation	
$C_{14}H_{17}N_4O_4$	305

4.1.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm diclofenac με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του diclofenac έλαβε χώρα σε μη ρυθμισμένο pH του διαλύματος, δηλαδή 4.8, το οποίο είναι μικρότερο από το ισοηλεκτρικό φορτίο του καταλύτη και συνεπώς η επιφάνεια του θα έχει θετικό φορτίο. Η ένωση diclofenac διαθέτει τιμή pKa 4.2, που σημαίνει ότι στο pH του διαλύματος είναι αρνητικά φορτισμένη γεγονός που αποδίδεται στην καρβοξυλική του ομάδα [119]. Έτσι, η αλληλεπίδραση μεταξύ της ένωσης και του καταλύτη διευκολύνεται.



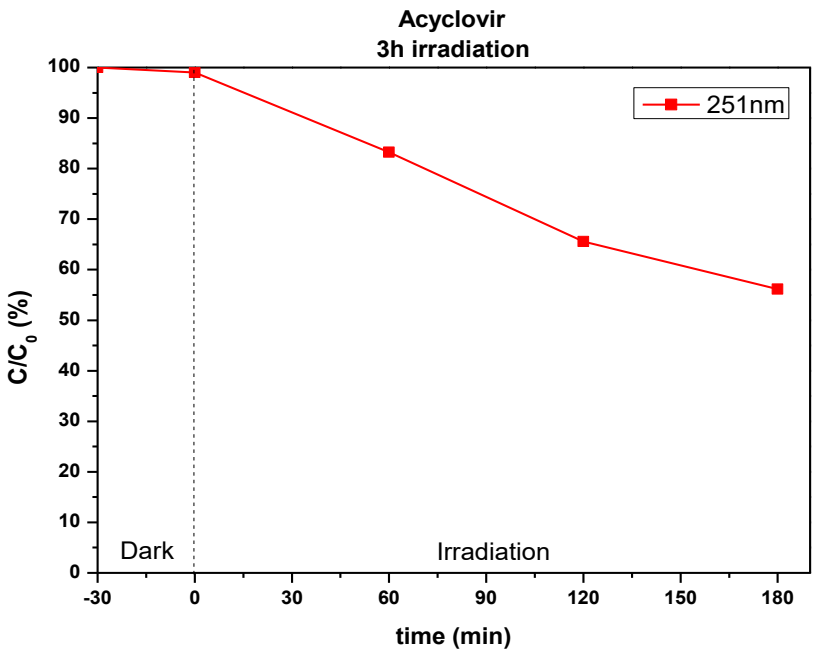
Διάγραμμα 4.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση diclofenac με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Στο Διάγραμμα 4.6 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης μετά από 30 λεπτά υπό απουσία φωτός φτάνει στο 18%. Μετά από μια ώρα ακτινοβολίας UV, το ποσοστό απομάκρυνσης του diclofenac είναι 51.2%, ενώ ανέρχεται στο 79.3% μετά από 2 ώρες. Αυτό γεγονός μπορεί να οφείλεται στο ότι η μέτρηση της απορρόφησης στα επεξεργασμένα διαλύματα δεν μπορεί να αντιπροσωπεύει απολύτως τη συγκέντρωση του DCF που δεν αντέδρασε καθώς ορισμένα από τα παραπροϊόντα της αντίδρασης μπορούν επίσης να απορροφούν στα 276 nm, συμβάλλοντας έτσι στην καταγεγραμμένη απορρόφηση διότι μετά το πέρας των 3 ωρών το ποσοστό μειώνεται ελαφρώς στο 75.5%. Επιπλέον, ο λόγος για τον οποίο τα επίπεδα μετατροπής μειώνονται και, για παράδειγμα, δεν φθάνουν στο 100% μπορεί να είναι η παρουσία ορισμένων σταθερών τελικών προϊόντων στο μείγμα της αντίδρασης που συμβάλλουν στη μετρούμενη απορρόφηση του δείγματος [120].

Οι Achilleos et al. ανέφεραν ποσοστά αποδόμησης 85% και 46% για συγκέντρωση DCF 10 και 20 mg/L DCF αντιστοίχως με χρήση Degussa P25 σε 250 mg/L για χρόνο ακτινοβόλησης 240 λεπτών με λάμπα UVA (350-400 nm) [120]. Επίσης, οι Rizzo et al. σύγκριναν την προσρόφηση υπό σκοτεινές συνθήκες (TiO_2), τη φωτόλυση (UV) και τη φωτοκατάλυση (UV/TiO_2) για 5 mg/L αρχικής συγκέντρωσης DCF. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απομάκρυνση της προσρόφησης του DCF από το TiO_2 ως προς την υπεριώδη ακτινοβολία φτάνει στο μέγιστο (περίπου 14%) μετά από 30 λεπτά και στη συνέχεια είναι αρκετά σταθερή μέχρι τα 120 λεπτά [121]. Αυτή η χαμηλή προσρόφηση συμφωνεί με τα ευρήματα της μελέτης για την προσρόφηση ΜΣΑΦ με TiO_2 που διεξήχθη από τους Méndez-Arriaga et al. καθώς και της παρούσας εργασίας. Δεδομένου ότι τα φάσματα του DCF και της λάμπας UV επικαλύπτονται μερικώς στο εύρος των 300–420 nm λόγω της ουράς της καμπύλης του DCF που έχει μέγιστη απορρόφηση στα 276 nm, μπορεί να αναμένεται απορρόφηση φωτονίων και φωτοαποδόμηση DCF. Παρόλα αυτά, το πείραμα φωτόλυσης δεν οδήγησε σε σημαντική αποσύνθεση DCF εντός 120 λεπτών από την ακτινοβόληση. Αν και η εκπομπή της λάμπας UV που χρησιμοποιήθηκε επικαλύπτει εν μέρει τα φάσματα DCF, η μέγιστη εκπομπή της (350 nm) δεν διασχίζει τη χαρακτηριστική καμπύλη του φάσματος DCF, συνεπώς δεν ανιχνεύθηκε σημαντική φωτολυτική επίδραση στην κορυφή απορρόφησης DCF [121].

4.1.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm acyclovir με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Η απομάκρυνση του αντιικού φαρμάκου acyclovir διεξήχθη στο φυσικό pH του διαλύματος, δηλαδή 4.3 και συνεπώς η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη αφού το ισοηλεκτρικό του φορτίο είναι μεγαλύτερο από αυτό. Ως γνωστόν, το acyclovir διαθέτει δυο τιμές pKa, 2.52 και 9.25. Σύμφωνα με τους Tian-Cong Jia et al. όταν το pH<2.52 βρίσκεται στην κατιοντική του μορφή και για pH>9.25 ως ανιόν, ενώ για τις ενδιάμεσες τιμές είναι ηλεκτρικά ουδέτερο [122]. Στην παρούσα περίπτωση, το acyclovir δεν έχει φορτίο και έτσι η διεργασία της προσρόφησης δεν ευνοείται. Με βάση το Διάγραμμα 4.7 που ακολουθεί, το ποσοστό είναι 1% για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός. Αυτό είναι σύμφωνο με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν από τους Taicheng An et al. και N.P. Xekoukoulotakis et al. που αναφέρουν ότι η διεργασία της προσρόφησης καθώς και η φωτολύση του acyclovir μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα [108,109].



Διάγραμμα 4.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση acyclovir με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Για μια ώρα ακτινοβολίας UVA, το ποσοστό απομάκρυνσης του ACV είναι ~17% και αυξάνεται σε 34.5% για χρονικό διάστημα 2 ωρών. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση 3 ώρων ακτινοβόλησης το ποσοστό ανέρχεται στο ~44%. Οι Taicheng An et al. αναφέρουν πλήρης απομάκρυνση του ACV με αρχική συγκέντρωση ~11 mg/L και 500 mg/L καταλύτη P25 TiO_2 σε pH 6.37. Επίσης, οι N.P. Xekoukoulotakis et al. διατύπωσαν ότι για 10mg/L ACV και 250 mg/L P25 TiO_2 το ποσοστό απομάκρυνσης του είναι ~60% σε pH 7 για 60 λεπτά ακτινοβολίας UVA.

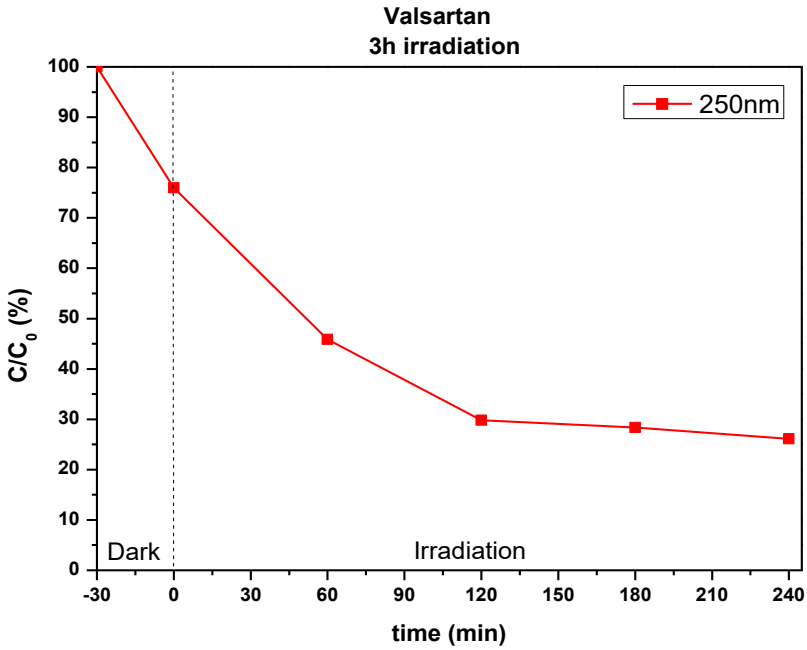
Ο αργός ρυθμός αποδόμησης που παρατηρείται στο παρών πείραμα πιθανόν να οφείλεται στο όξινο περιβάλλον (pH = 4.3) διότι από τις παραπάνω έρευνες έχει αναφερθεί ότι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης και η εν γένει απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση του pH του διαλύματος από όξινο (pH = 4) σε ουδέτερο (pH = 7) και μετά σε αλκαλικό (pH = 9). Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι σε αλκαλικό pH ευνοείται ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση [124]:

$$h_{vb}^{+} + HO^{-} \rightarrow HO\bullet$$

Συνδυαστικά με το εύρημα των Taicheng An et al. ότι το κύριο δραστικό μέσο που είναι υπέθυνο για τη φωτοκαταλυτική αποκοδόμηση του ACV αποτελεί η ρίζα υδροξυλίου, ενώ η ζώνη σθένους (h^+) και αγωγιμότητας (e^-) του καταλύτη δεν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο [123], μπορεί να αποτελέσει μια πιθανή εξήγηση.

4.1.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm valsartan με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

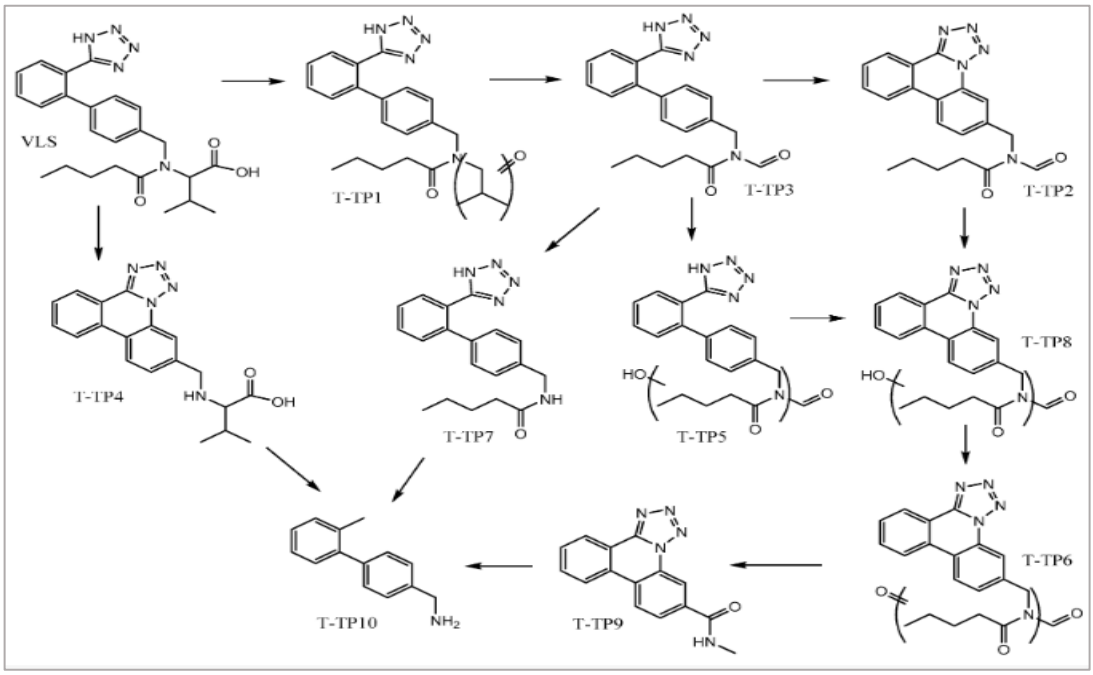
Το πείραμα της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης valsartan διεξήχθη στο φυσικό pH του διαλύματος, δηλαδή 3.4 και συνεπώς η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη αφού το ισοηλεκτρικό του φορτίο είναι μεγαλύτερο από αυτό. Είναι γνωστό ότι το valsartan έχει δυο τιμές pKa 3.9 και 4.73. Στην παρούσα περίπτωση, το valsrtan είναι αρνητικά φορτισμένο, διότι pH<4.73 και η διεργασία της προσρόφησης ευνοείται.



Διάγραμμα 4.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση valsartan με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.8, το ποσοστό απομάκρυνσης του VAL είναι 24% για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός. Μετά από μια ώρα λειτουργίας των λαμπτήρων UVA, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 54%, ενώ για 2 και 3 ώρες είναι ίσο με 70% και 71.5%, αντίστοιχα. Ακόμα, μετά το πέρας 4 ώρων το ποσοστό ανέρχεται περίπου στο 74% και φαίνεται ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης του έχει σταθεροποιηθεί.

Οι Bairamis et al. ανέφεραν ότι για αρχική συγκέντρωση ίση με 5 mg/L και 100 mg/L καταλύτη P25 TiO_2, το VAL αποικοδομήθηκε πλήρως σε χρονικό διάστημα λιγότερο από 50 min με χρήση προσομοιωτή ηλιακού φωτός (xenon lamp, λ>290 nm). Επίσης, τόσο η προσρόφηση όσο και η φωτόλυση χαρακτηρίστηκαν από αργή κινητική με 14.3% για 30 λεπτά υπό σκοτάδι και υπό τις ίδιες συνθήκες ακτινοβόλιας με αυτές της φωτοκατάλυσης, αντίστοιχα. Επιπλέον, προέκυψε ότι το κύριο δραστικό μέσο στο οποίο οφείλεται η αποδόμηση του VAL είναι οι ρίζες υδροξυλίου, όπως και στο ACV [125].



Εικόνα 4.5 Οι προτεινόμενες οδοί αποικοδόμησης του VAL με φωτοκαταλυτική οξείδωση TiO_2. Ελήφθη από την παραπομπή [125].

Εν συντομία, η διαδικασία φωτοκαταλυτικής αποδόμησης VAL TiO_2 ακολούθησε τέσσερις κύριες οδούς όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 4.5: (α) οξείδωση N-πλευρικής αλυσίδας (β) κυκλοποίηση (γ) υδροξυλίωση και (δ) διάσπαση του αμιδικού δεσμού.

Πίνακας 4.2 Μοριακοί τύποι προϊόντων μετασχηματισμού VAL με την αντίστοιχη μάζα κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση με P25 TiO_2 [125].

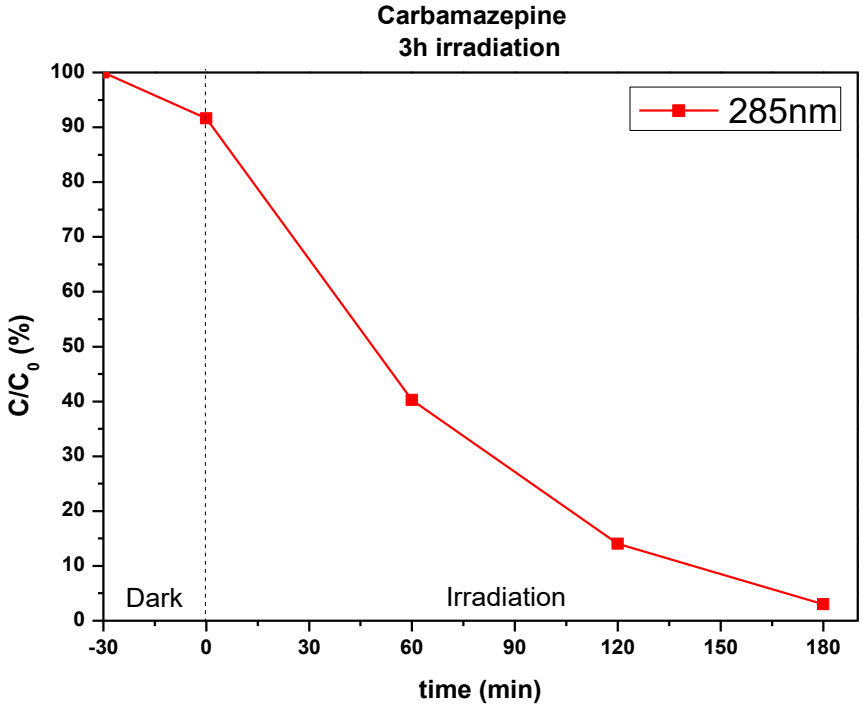
Transformation Products	Molecular Formula	$(M+H)^+/(M+Na)^+$
T-TP1	$C_{23}H_{28}O_2N_5$	406.2225
	$C_{23}H_{27}O_2N_5Na$	428.2044
T-TP2	$C_{20}H_{20}O_2N_5$	362.1599
	$C_{20}H_{19}O_2N_5Na$	384.1419
T-TP3	$C_{20}H_{22}O_2N_5$	364.1759
	$C_{20}H_{21}O_2N_5Na$	386.1575
T-TP4	$C_{19}H_{20}O_2N_5$	350.1600
	$C_{19}H_{19}O_2N_5Na$	372.1418
T-TP5	$C_{20}H_{22}O_3N_5$	380.1706
	$C_{20}H_{21}O_3N_5Na$	402.1523
T-TP6	$C_{20}H_{18}O_3N_5$	376.1392

	$C_{20}H_{17}O_3N_5Na$	398.1211
T-TP7	$C_{19}H_{22}ON_5$	336.1810
	$C_{19}H_{21}ON_5Na$	358.1629
T-TP8	$C_{20}H_{20}O_3N_5$	378.1550
	$C_{20}H_{19}O_3N_5$	400.1368
T-TP9	$C_{15}H_{12}ON_5$	278.1028
	$C_{15}H_{11}ON_5$	300.0847
T-TP10	$C_{14}H_{16}N$	198.1273

Τα προιόντα μετασχηματισμού T-TP1, T-TP3-TP5 και T-TP7 μεγιστοποιούνται στα 15 λεπτά και μπορούν να θεωρηθούν ως κύρια προϊόντα, ενώ όλα τα παράγωγα κυκλοποίησης (T-TP2, T-TP6, T-TP8 και T-TP9) φτάνουν στο μέγιστο σε υψηλότερους χρόνους επεξεργασίας και θεωρούνται ως δευτερεύουσα. Τέλος, το TP10 είναι μέγιστο στα 90 λεπτά και μπορεί να θεωρηθεί ως προϊόν τελευταίου σταδίου (Πίνακας 4.2) [125].

4.1.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του carbamazepine έλαβε χώρα σε μη ρυθμισμένο pH του διαλύματος, δηλαδή 2.6. Ως γνωστόν το ισοηλεκτρικό φορτίο του P25 είναι 6.7 και σε αυτή την τιμή τα H^+ και OH^- απορροφώνται σε ίσες ποσότητες στο υδάτινο μέσο. Για τιμές χαμηλότερες από το ισοηλεκτρικό φορτίο του καταλύτη P25 TiO_2, η επιφάνεια φορτίζεται θετικά ($TiO_2H_2^+$) και κυριαρχεί η ηλεκτροστατική απώθηση των κατιονικών ενώσεων και αντίθετα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το pKa του CMZ είναι 13.9, έτσι το CMZ δεν βρίσκεται σε ιονισμένη μορφή αλλά παραμένει στη μοριακή του μορφή σε pH< pKa [126]. Στην παρούσα περίπτωση, η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη και πιθανόν υπάρχει καλύτερη συγγένεια μεταξύ CMZ και P25 TiO_2 από ότι σε υψηλότερο pH. Οι Haroune et al. διαπίστωσαν ότι η φωτοκαταλυτική οξείδωση του CMZ ήταν πιο αποτελεσματική σε χαμηλό pH=3 σε σύγκριση με pH=11 [127]. Επίσης, οι Molinari et al. ανέφεραν καλύτερη προσρόφηση CMZ με P25 TiO_2 σε pH 3 από ότι σε 11 [128].



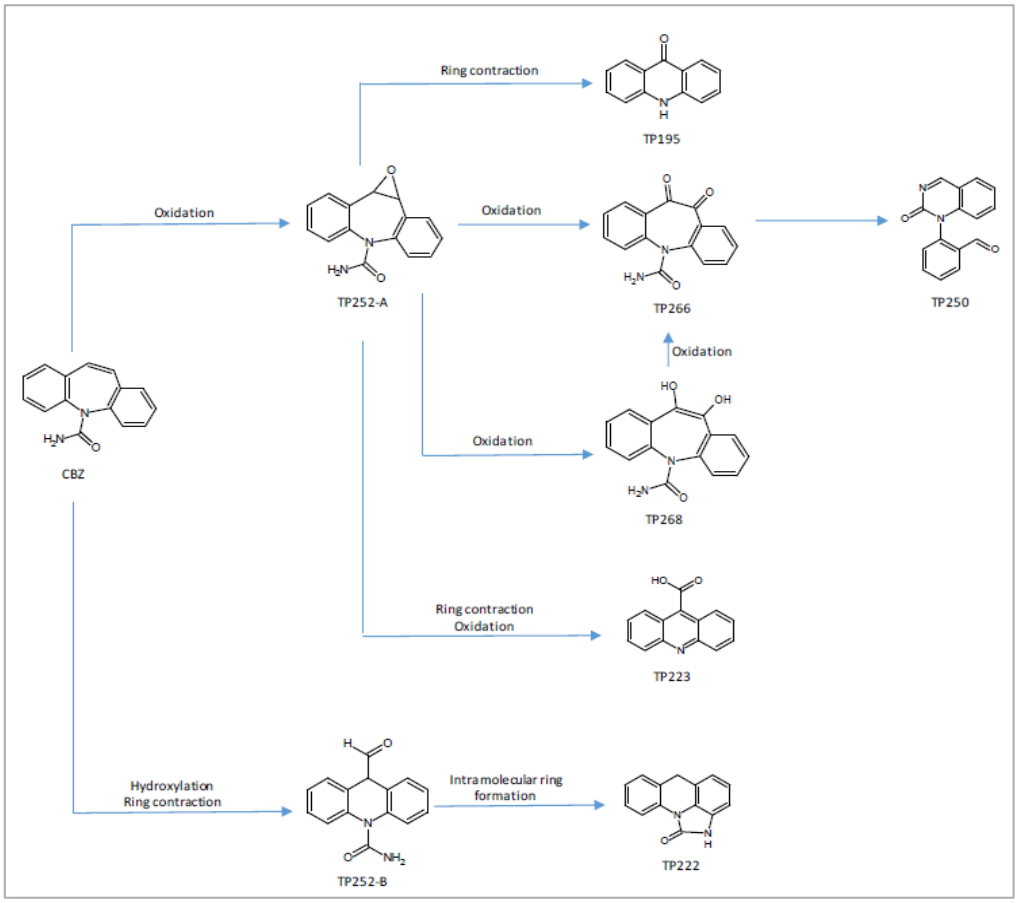
Διάγραμμα 4.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση carbamazepine με TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

Από το Διάγραμμα 4.9 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης για 30 λεπτά υπό συνθήκες απουσίας φωτός είναι ίσο με περίπου 8.5%. Το ποσοστό αυτό είναι σε συμφωνία με τις δοκιμές προσρόφησης από τους A.Carabin et al. που έδειξαν ότι περίπου το 6–12% του CMZ προσροφήθηκε στον αιωρούμενο φωτοκαταλύτη TiO_2, ανεξάρτητα από τον τύπο

του. Επίσης, αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με εκείνα που ελήφθησαν από τους Rosal et al. και Im et al. [126]. Οι Molinari et al. ανέφεραν ότι το ποσοστό προσρόφησης μπορεί να σχετίζεται με τη διαλυτότητα του φαρμάκου στο νερό, δηλαδή η υψηλή διαλυτότητα στο νερό αντιστοιχεί σε χαμηλό ποσοστό προσρόφησης στα σωματίδια του TiO_2 [128]. Για το CMZ που διαθέτει συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού $logK_{ow}$ 2.45, η διαλυτότητα του είναι πλήρης σε pH 3 και μπορεί να αποτελεί μια εξήγηση για το χαμηλό ποσοστό προσρόφησης του.

Με βάση το Διάγραμμα 4.9, το ποσοστό απομάκρυνσης του CMZ είναι περίπου 60% μετά από μια ώρα ακτινοβολίας UVA και φτάνει στο 86% μετά από 2 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών ακτινοβολίας, το ποσοστό απομάκρυνσης ανέρχεται στο 97%. Οι Constantin et al. μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποδόμηση του CMZ με αρχική συγκέντρωση 8.75 mg/L και 100 mg/L P25 TiO_2 που επέφερε 93.6% αποδόμηση σε pH 6 με χρήση λαμπτήρα Hg μέσης πίεσης (λ=320-550 nm). Η βέλτιστη δόση καταλύτη βρέθηκε η 500 mg/L φτάνοντας σε 99.77% αποδόμηση σε 45 λεπτά. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις καταλύτη (>500 mg/L) η απόδοση της φωτοκατάλυτικής διαδικασίας μειωνόταν λόγω του φαινομένου σκέδασης καθώς και συσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη. Επίσης, όσο ο χρόνος ακτινοβόλησης αυξανόταν τόσο υψηλότερη ήταν η απόδοση της. Τέλος, οι οπές και οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου αντιπροσωπεύουν τα κύρια ενεργά είδη σε αντίθεση με την ελάχιστη συμμετοχή των OH• από την επιφάνεια του καταλύτη [129].

Η πρώτη πιθανή οδός αποικοδόμησης αποτελείται από διαδοχικές οξειδώσεις CBZ, με σχηματισμό TP252-A, ακολουθούμενη από συστολή δακτυλίου (από επτά σε έξι), με σχηματισμό TP195. Η δεύτερη πιθανή οδός αποικοδόμησης αποτελείται από διαδοχικές οξειδώσεις CBZ, με το σχηματισμό της TP252-A, η οποία μετασχηματίζεται περαιτέρω σε TP250, μέσω της απόρριψης του αρχικού επτα-ετερόκυκλου, ακολουθούμενη από ενδομοριακή κυκλοποίηση ενός νέου ετερόκυκλου έξι ατόμων. Μια τρίτη προτεινόμενη οδός αποτελείται από διαδοχικές οξειδώσεις CBZ σε TP268, ακολουθούμενες από τον μετασχηματισμό του σε TP266 και περαιτέρω μετασχηματισμό σε TP250, μέσω συστολής και οξείδωσης δακτυλίου (διαδοχικές αντιδράσεις ετερόκυκλης αποβολής και ενδομοριακής ανακυκλοποίησης). Η τέταρτη προτεινόμενη οδός αποτελείται από μετασχηματισμό CBZ μέσω υδροξυλίωσης και συστολής δακτυλίου σε TP252-B, ακολουθούμενη από περαιτέρω μετασχηματισμό σε TP222 μέσω σχηματισμού ενδομοριακού δακτυλίου και απομάκρυνσης της ομάδας αλδεΰδης, όπως απεικονίζονται στην Εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6 Οι προτεινόμενες οδοί αποικοδόμησης του CMZ με φωτοκαταλυτική οξείδωση TiO_2. Ελήφθη από την παραπομπή [129].

Πίνακας 4.3 Μοριακοί τύποι προϊόντων μετασχηματισμού CMZ κατά την φωτοκαταλυτική αποδόμηση με P25 TiO_2 [129].

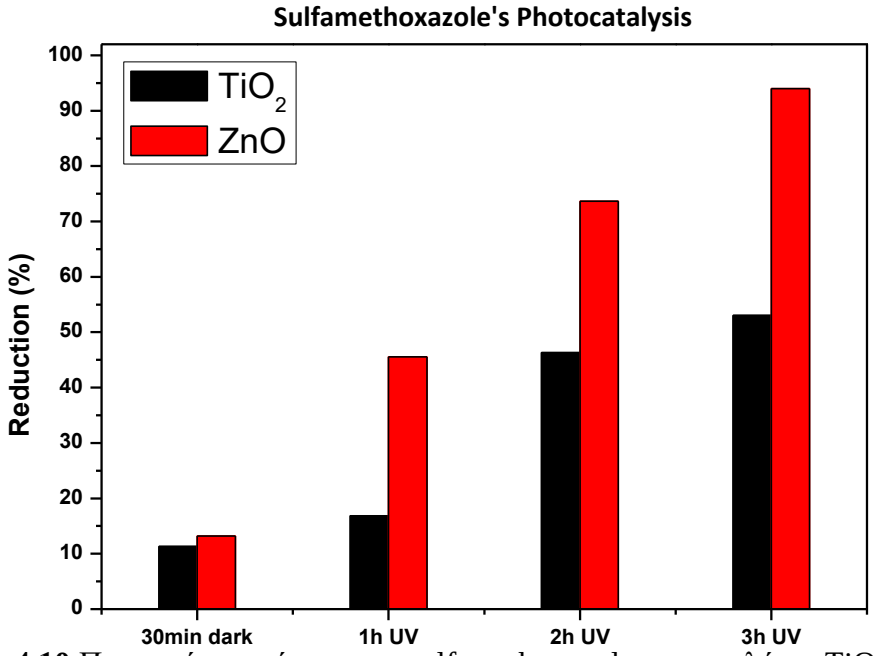
Transformation Products	Molecular Formula	$[M+H]^+$
TP268	$C_{15}H_{12}N_2O_3$	269
TP266	$C_{15}H_{10}N_2O_3$	267
TP195	$C_{13}H_9NO$	196
TP222	$C_{14}H_{10}N_2O$	223
TP252-A	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	253
TP252-B	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	253
TP250	$C_{15}H_{10}N_2O_2$	251
TP223	$C_{14}H_9NO_2$	224

4.1.10 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole και 5 ppm carbamazepine με 200 ppm ZnO ως καταλύτη

Για τις φαρμακευτικές ενώσεις, sulfamethoxazole και carbamazepine, πραγματοποιήθηκαν πειράματα και με το διοξείδιο του ψευδαγύρου, ZnO, ως καταλύτη. Η επιλογή των ενώσεων αυτών έγινε με γνώμονα ότι ανιχνεύονται πιο συχνά στο περιβάλλον. Το SMZ είναι ανθεκτικό στη βιοαποικοδόμηση, στην υδρόλυση και στις περισσότερες συμβατικές επεξεργασίες που χρησιμοποιούνται σε ΕΕΛ. Από την άλλη μεριά, το CMZ παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και αναγνωρίζεται ως ένα ιδιαίτερα ανθεκτικό μόριο στο περιβάλλον με πολλά παράγωγα του να έχουν εντοπιστεί στα λύματα.

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης έγιναν με τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ενώσεων (25 και 5 ppm) και καταλύτη ZnO (200 ppm), προκειμένου να είναι συγκρίσιμα με αυτά με TiO_2 και σε μη ρυθμισμένο pH, δηλαδή σε 3.9 και 2.6, αντίστοιχα. Ο καταλύτης ZnO έχει σημείο μηδενικού φορτίου 9,0, έτσι η επιφάνεια του θα είναι θετικά φορτισμένη και στις δυο περιπτώσεις. Όπως έχει αναφερθεί, τόσο το SMZ όσο και το CMZ είναι ηλεκτρικά ουδέτερα στις αντίστοιχες τιμές pH.

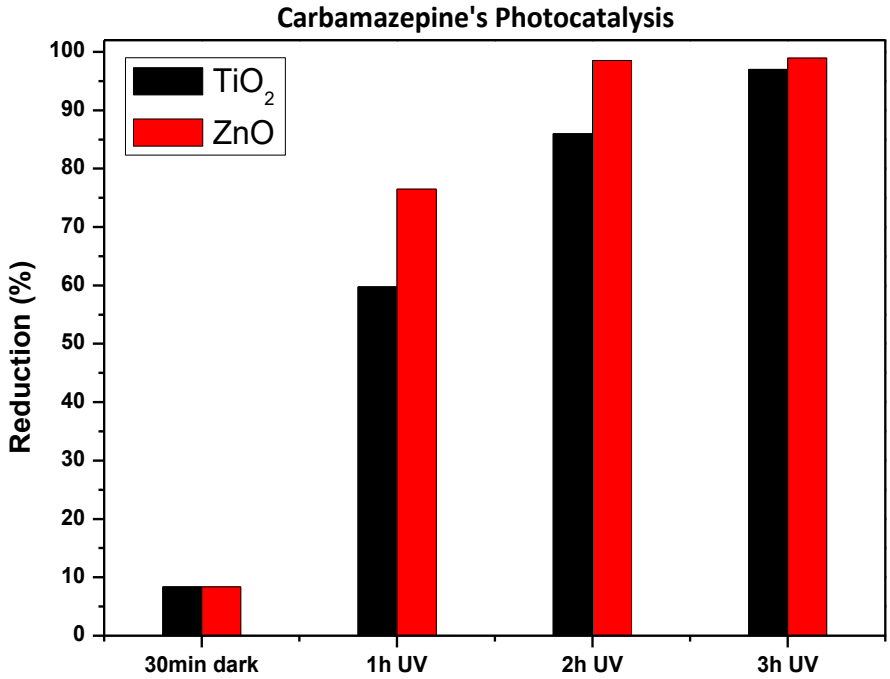
Στο Διάγραμμα 4.10 γίνεται σύγκριση των ποσοστών απομάκρυνσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για την ένωση SMZ με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO σε υδάτινη μήτρα για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός και έπειτα 3 ώρες ακτινοβολίας UV.



Διάγραμμα 4.10 Ποσοστά απομάκρυνσης sulfamethoxazole με καταλύτες TiO_2 P25 και ZnO σε υδάτινη μήτρα.

Όσον αφορά τα 30 λεπτά υπό απουσία φωτός, τα ποσοστά είναι 13.2% και 11.3% για ZnO και P25 TiO_2, τα οποία είναι αρκετά κοντά που είναι αναμενόμενο λόγω της κατάστασης ιονισμού της ένωσης καθώς και στην ίδια επιφανειακή φόρτιση των καταλυτών. Εν συνεχεία, το ZnO φαίνεται να έχει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση από το P25 TiO_2. Συγκεκριμένα, για το χρονικό διάστημα μιας ώρας ακτινοβολίας, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 45.6% και 16.9%, ενώ για 2 ώρες 73.7% και 46.3%. Μετά από 3 ώρες, τα ποσοστά είναι 94% και 53%, αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 4.11 γίνεται σύγκριση των ποσοστών απομάκρυνσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για την ένωση CMZ με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO σε υδάτινη μήτρα για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός και έπειτα 3 ώρες ακτινοβολίας UV.

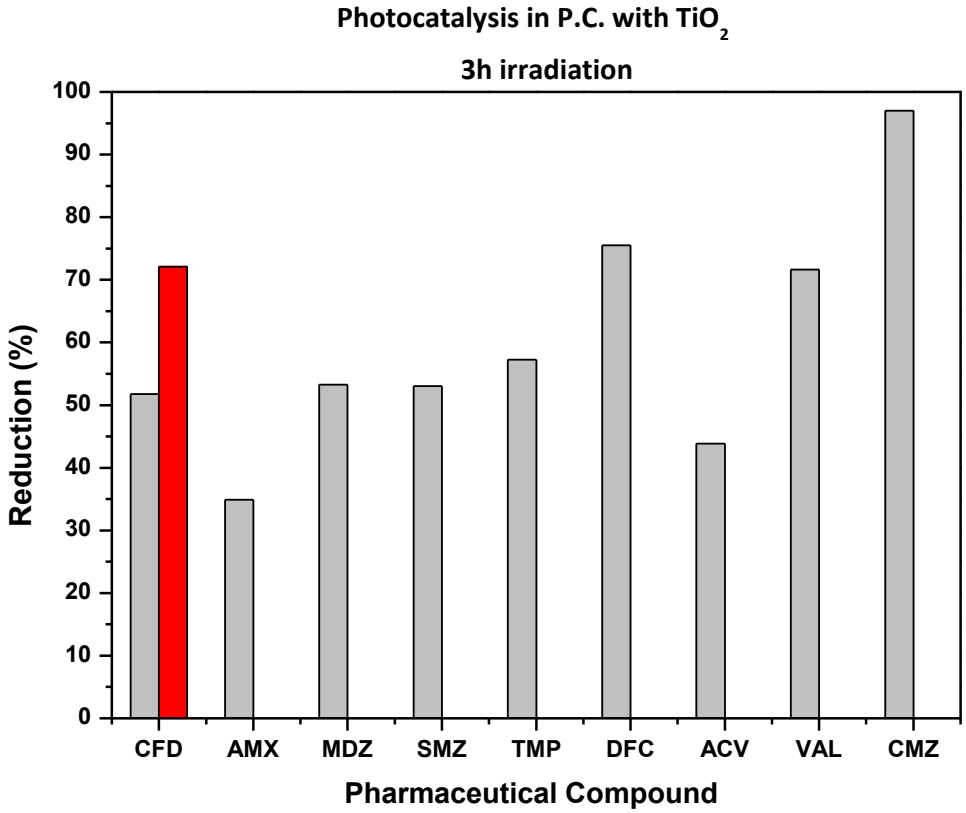


Διάγραμμα 4.11 Ποσοστά απομάκρυνσης carbamazepine με καταλύτες TiO_2 P25 και ZnO σε υδάτινη μήτρα.

Για τα 30 λεπτά υπό απουσία φωτός, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι ~8.4% και για τα δυο είδη καταλυτών. Και στην περίπτωση του CMZ, το ZnO παρουσιάζει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση από το P25 TiO_2. Ειδικότερα, για μια ώρα ακτινοβόλησης τα ποσοστά είναι 76.5% και 59.7%, ενώ για 2 ώρες 98.5% και 86%, αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 3 ώρων, τα ποσοστά φτάνουν στο 98.9% και 97%.

4.1.11 Σύνοψη αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ουσιών με 200 ppm TiO_2 ως καταλύτη σε υδάτινη μήτρα

Συγκεντρωτικά, στο Διάγραμμα 4.12 απεικονίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 ανά φαρμακευτική ένωση σε υδάτινη μήτρα για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός και έπειτα 3 ώρες ακτινοβολίας UV. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών είναι 25 ppm με εξαίρεση να αποτελεί το carbamazepine, στο οποίο είναι 5 ppm. Η υψηλότερη αποδόση παρατηρείται στο diclofenac (75.5%) και ακολουθεί το valsartan (71.6%), το trimethoprim (57.3%), το metronidazole (53.2%), το sulfamethoxazole (53.0%), το cefadroxil (51.8% και 72.1%), το acyclovir (43.9%) και τέλος το amoxicillin (34.9%). Το carbamazepine φτάνει στο 97% απομάκρυνση. Γενικά όμως, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης σε όλες τις φαρμακευτικές ενώσεις.



Διάγραμμα 4.12 Ποσοστά απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων με καταλύτη TiO_2 P25 σε υδάτινη μήτρα.

4.2 Φωτοκατάλυση φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων

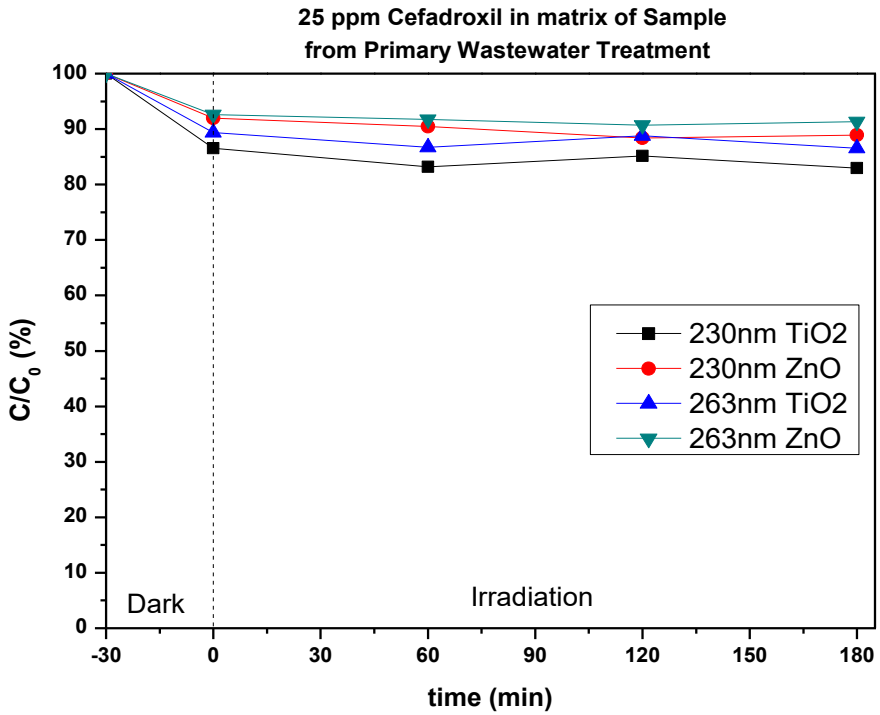
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα πειράματα φωτοκατάλυσης με προσθήκη γνωστής αρχικής συγκέντρωσης για κάθε φαρμακευτική ένωση σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO σε μη ρυθμισμένο pH. Ο χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα φαίνεται στον Πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.4 Φυσικοχημικοί παράμετροι χαρακτηρισμού δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Παράμετρος	**Τιμή**	
	Αδιήθητο	**Διηθημένο**
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, COD (mg/L)	435.75	159.50
Ολικός φώσφορός, PO_4-P (mg/L)	5.73	4.51
Φωσφορικά, PO_4^{3-} (mg/L)	-	3.91
Ολικό άζωτο, TN (mg/L)	54.91	47.12
Νιτρικά, N-NO_3^- (mg/L)	-	6.06
Νιτρώδη, N-NO_2^- (mg/L)	-	0.76
Αμμωνία, N-NH_3 (mg/L)	-	40.0
pH	6.99	

4.2.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm cefadroxil με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του cefadroxil πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δυο ημιαγωγιμών υλικών, P25 TiO_2 και ZnO σε σταθερή συγκέντρωση των 200 ppm και σε καθορισμένη συγκέντρωση του φαρμακευτικού ρύπου, 25 ppm, έτσι ώστε να είναι εφικτή η μεταξύ τους σύγκριση.

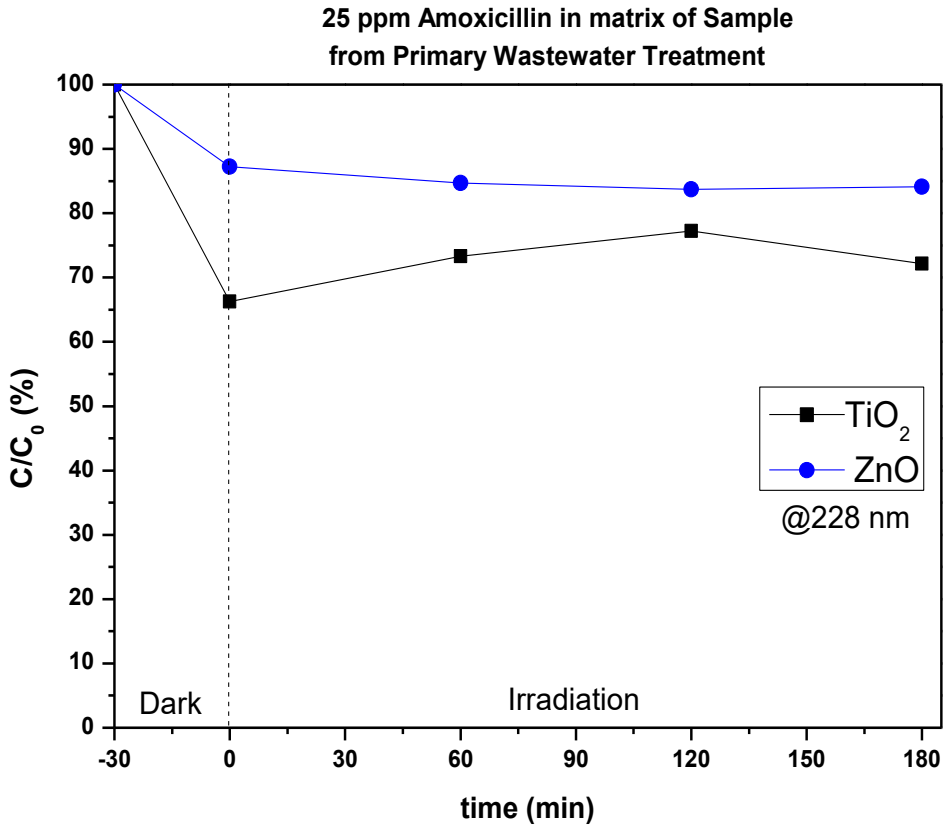


Διάγραμμα 4.13 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση cefadroxil με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Στο Διάγραμμα 4.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με τους δυο καταλύτες στα μήκη κύματος που το cefadroxil εμφανίζει κορυφές, 230 και 263 nm. Πιο συγκεκριμένα, στα 30 λεπτά απουσίας φωτός, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 13.5% με TiO_2 έναντι 8% με ZnO στα 230 nm. Στη μια ώρα ακτινοβολίας, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 16.8% έναντι 9.6%, για TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Στις δυο ώρες ακτινοβιλίας παρατηρείται μια μείωση του ποσοστού στα 14.9% με χρήση του TiO_2, ενώ με τη χρήση του ZnO συνεχίζεται να αυξάνεται στα 11.6% αλλά με μικρότερο ρυθμό. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών, το ποσοστό απομάκρυνσης έχει φτάσει στο 17% και 11.1%, αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το TiO_2 έχει καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση από το ZnO για το αντιβιοτικό cefadroxil.

4.2.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm amoxicillin με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Στο Διάγραμμα 4.13 απεικονίζεται η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του amoxicillin με τη χρήση των δυο καταλυτών, P25 TiO_2 και ZnO.

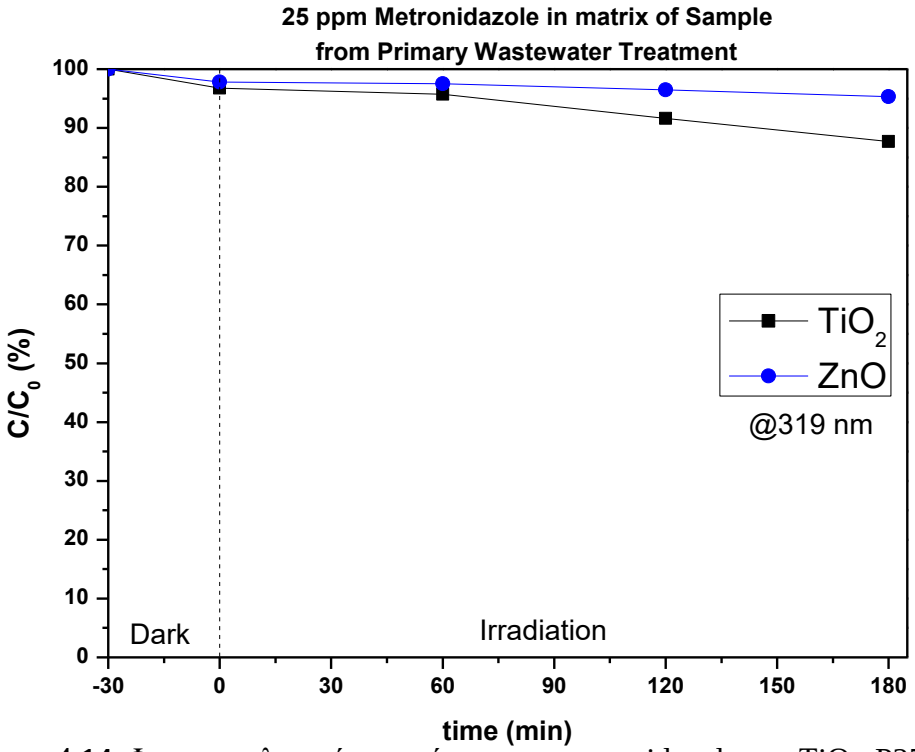


Διάγραμμα 4.13 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση amoxicillin με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Ειδικότερα, το ποσοστό της προρόφησης φτάνει στο 33.7% και 12.7% με TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης, ο καταλύτης TiO_2 οδηγεί σε 26.7% απομάκρυνση, ενώ ο ZnO σε 15.3%. Για 2 ώρες ακτινοβολίας, παρατηρείται μια μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης σε 22.7% για το TiO_2, ενώ συνεχίζεται να μειώνεται με το ZnO σε 16.3%. Μετά το πέρας των 3 ωρών, το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει στο 27.8% για το TiO_2 και 15.8% για το ZnO. Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι το P25 TiO_2 είναι πιο αποτελεσματικός από τον καταλύτη ZnO στην περίπτωση του αντιβιοτικού amoxicillin. Επίσης, το ποσοστό προσρόφησης φαίνεται να είναι σημαντικό στην περίπτωση που η μήτρα προέρχεται από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

4.2.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm metronidazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

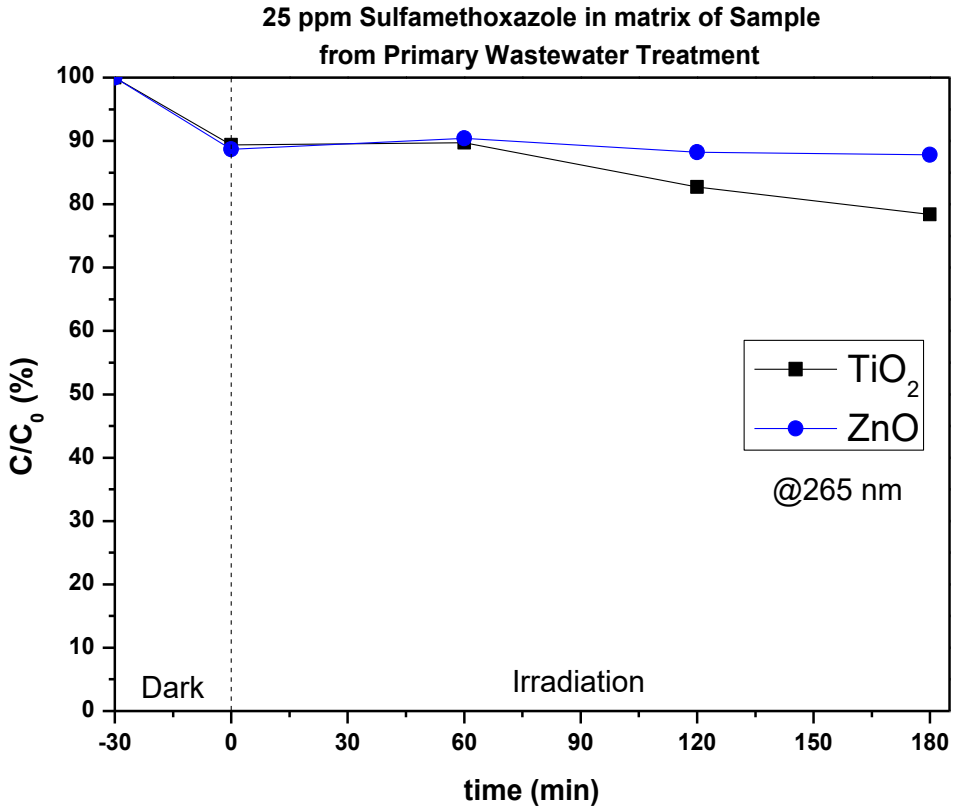
Στο Διάγραμμα 4.14 απεικονίζεται η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του metronidazole με τη χρήση των δυο καταλυτών, P25 TiO_2 και ZnO.



Διάγραμμα 4.14 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση metronidazole με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Μετά από 30 λεπτά σε συνθήκες απουσίας φωτός, παρατηρείται ένα μικρό ποσοστό προσρόφησης 3.2% για το P25 TiO_2 και 2.2% για το ZnO. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 4.2% και 2.5% για P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Για 2 ώρες, το ποσοστό σχεδόν διπλασιάζεται στο 8.4% για το P25 TiO_2, ενώ υπάρχει μια μικρή αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης για το ZnO, δηλάδη 3.5%. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών ακτινοβόλησης, τα 200 ppm P25 TiO_2 οδήγησαν σε μείωση 12.3% και τα 200 ppm ZnO σε 4.7%. Στην περίπτωση του metronidazole, ο καταλύτης P25 TiO_2 φαίνεται να είναι πιο αποτελέσματικός έναντι του ZnO.

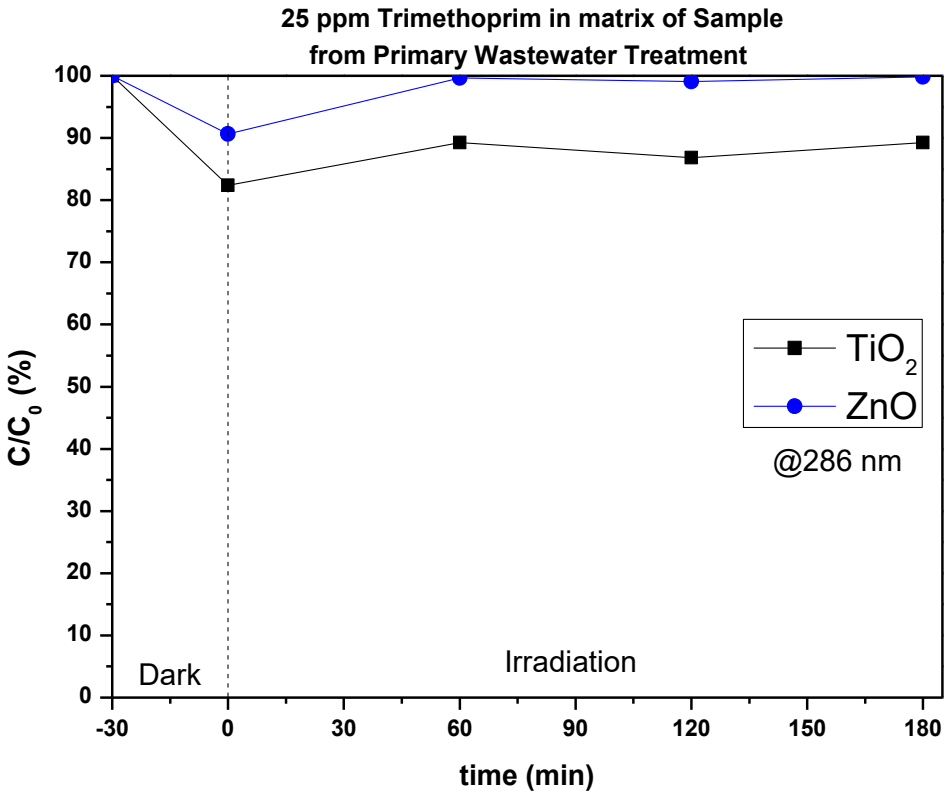
4.2.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες



Διάγραμμα 4.15 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση sulfamethoxazole με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Πιο συγκεκριμένα στο Διάγραμμα 4.15, τα ποσοστά προσρόφησης είναι πολύ κοντά για τους δυο καταλύτες με 10.6% και 11.3% για P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα για 30 λεπτά απουσίας φωτός,. Για μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 10.3% και 9.5%, ενώ για 2 ώρες είναι 17.3% και 11.8% για P25 TiO_2 και ZnO αντιστοίχως. Μετά το πέρας των 3 ωρών ακτινοβόλησης, τα ποσοστά ανέρχονται στο 21.6% για το P25 TiO_2 και στο 12.2% για το ZnO. Επομένως, αν και στη μια ώρα ακτινοβόλησης τα ποσοστά είναι αρκετά κοντά για τους δυο καταλύτες, παρατηρείται ότι το P25 TiO_2 έχει μια υψηλότερη αύξηση της απομάκρυνσης με το πέρασμα του χρόνου ακτινοβόλησης σε σύγκριση με αυτή του ZnO.

4.2.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm trimethoprim με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

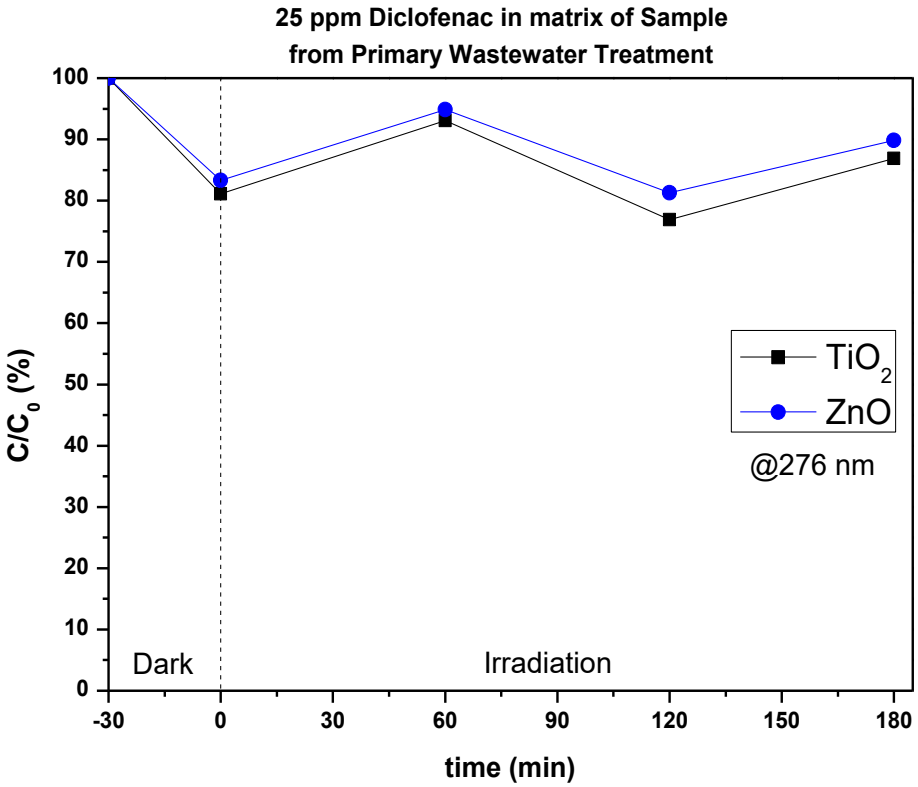


Διάγραμμα 4.16 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση trimethoprim με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Συγκεκριμένα όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 4.16, τα ποσοστά προσρόφησης είναι 17.6% και 9.4% για TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Εν συνεχεία, τα ποσοστά απομάκρυνσης για το TiO_2 είναι 10.8%, 13.1% και 10.8%. Από την άλλη πλευρά, τα ποσοστά απομάκρυνσης με τη χρήση του ZnO είναι 0.4%, 0.9% και 0.2% για 1, 2 και 3 ώρες ακτινοβόλησης, αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση, το P25 TiO_2 φέρει καλύτερα αποτελέσματα τόσο ως προς την προσρόφηση αλλά κυρίως κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία αφού το ZnO φαίνεται ότι δεν αποικοδομεί το trimethoprim. Ωστόσο, παρατηρείται μια παρόμοια συμπεριφορά διότι και οι δυο καταλύτες έχουν υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης σε σχέση με αυτά της φωτοκαταλυτικής διεργασίας και εμφανίζουν μέγιστο στις 2 ώρες ακτινοβολήσης και μετά μείωση.

4.2.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm diclofenac με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Στο Διάγραμμα 4.17 απεικονίζεται η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του diclofenac με τη χρήση των δυο καταλυτών, P25 TiO_2 και ZnO.

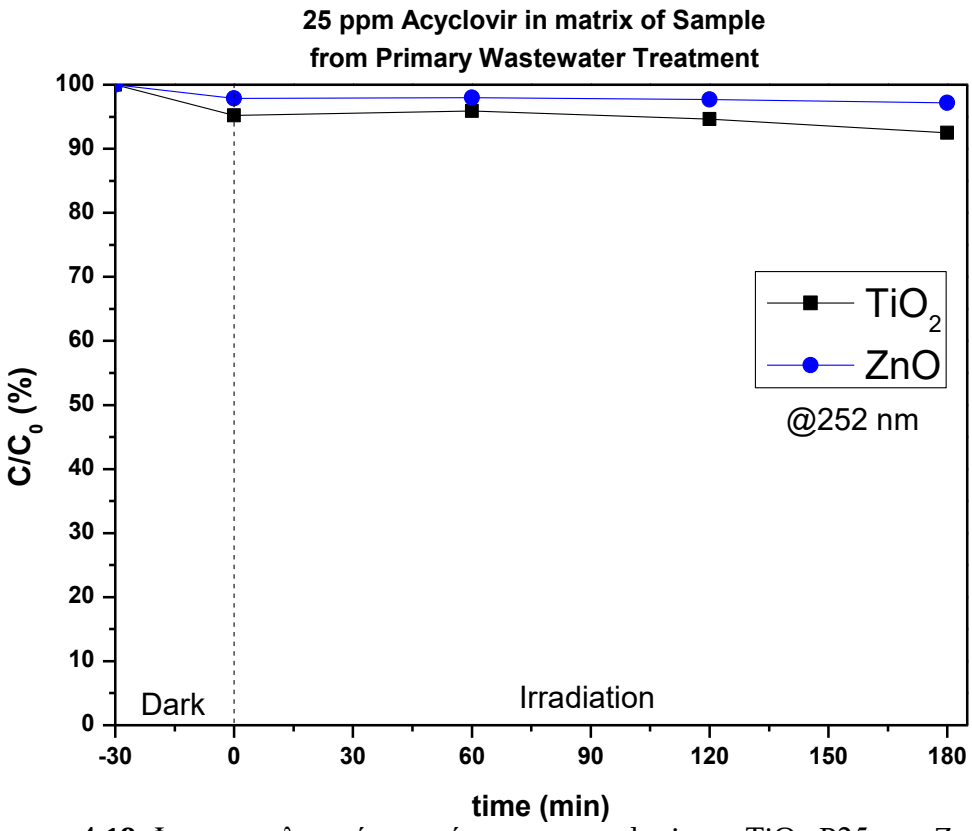


Διάγραμμα 4.17 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση diclofenac με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Ειδικότερα, τα ποσοστά προσρόφησης για 30 λεπτά σε σκοτάδι είναι 18.9% και 16.7% για το P25 TiO_2 και το ZnO, αντιστοίχως. Όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική διεργασία, παρατηρείται μια αυξομείωση του ποσοστού απομάκρυνσης τόσο με τη χρήση του P25 TiO_2 όσο και με του ZnO με μέγιστο να εμφανίζεται στις 2 ώρες ακτινοβόλησης. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά είναι 6.9% και 5.1% για μια ώρα, ενώ 23.1% και 18.7% για 2 ώρες και 13.1% και 10.2% για 3 ώρες ακτινοβόλησης με P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του diclofenac, οι δυο καταλύτες έχουν παρόμοια συμπεριφορά με καλύτερα αποτελέσματα να φέρει το P25 TiO_2 σε σχέση με το ZnO.

4.2.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm acyclovir με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης του acyclovir με τη χρήση των δυο καταλύτων P25 TiO_2 και το ZnO, αναπαρίστανται στο Διάγραμμα 4.18, που ακολουθεί.

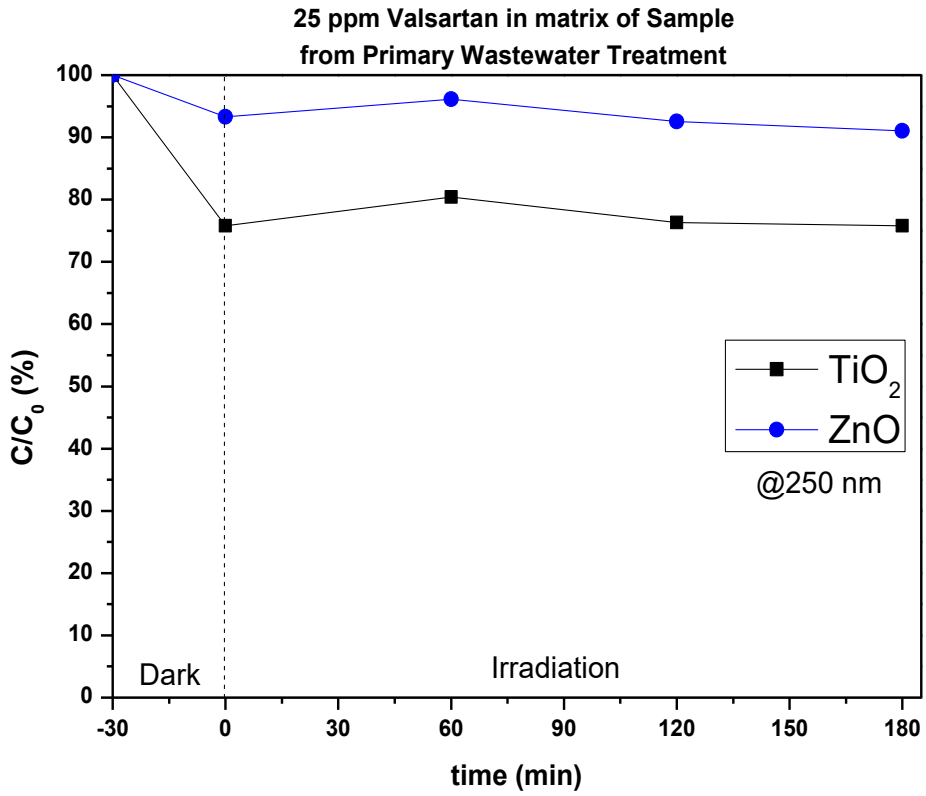


Διάγραμμα 4.18 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση acyclovir με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Τα ποσοστά προσρόφησης είναι χαμηλά και για τους δύο καταλύτες, δηλαδή 4.8% για το P25 TiO_2 και 2.1% για το ZnO. Με την έναρξη της ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 4.1% και 2.0% για μια ώρα, 5.4% και 2.3% για 2 ώρες, ενώ 7.5% και 2.8% για 3 ώρες. Έτσι, παρατηρείται ότι η φωτοκαταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα με αργούς ρυθμούς και στις δυο περιπτώσεις με υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης να εμφανίζονται με τη χρήση του P25 TiO_2 σε σύγκριση με του ZnO.

4.2.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm valsartan με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του valsartan με τη χρήση δυο καταλυτών P25 TiO_2 και το ZnO, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.19.

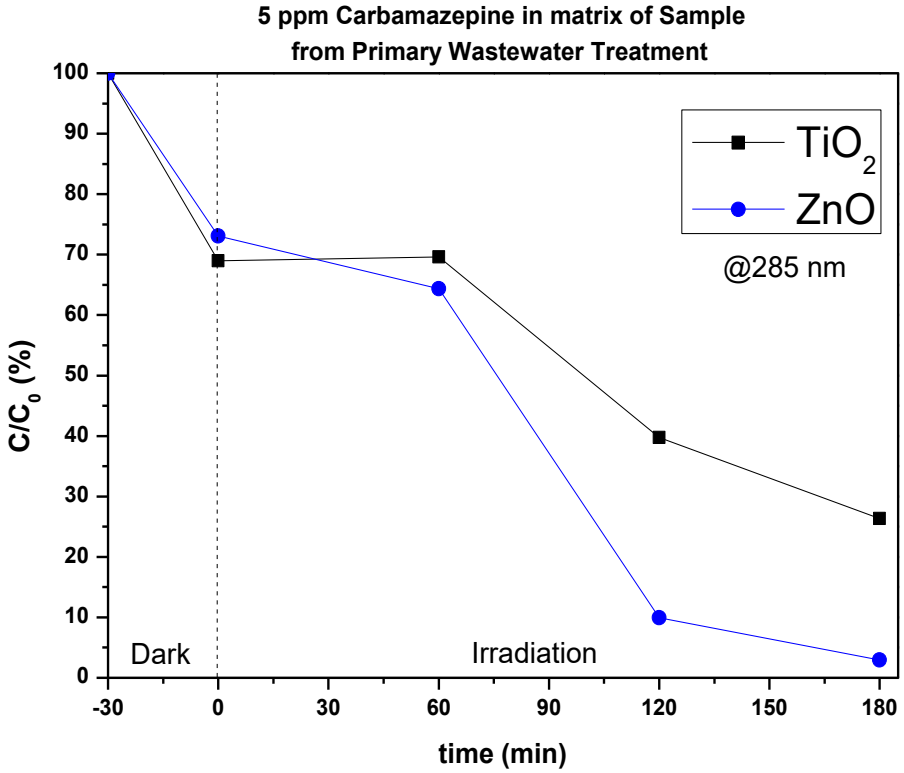


Διάγραμμα 4.19 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση valsartan με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Τα ποσοστά προσρόφησης για 30 λεπτά υπό συνθηκές απουσίας φωτός είναι 24.2% και 6.7% για το P25 TiO_2 και το ZnO, αντίστοιχα. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης, το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σε 19.6% για το P25 TiO_2 και 3.9% για το ZnO πιθανόν λόγω εκρόφησης. Στο χρονικό διάστημα 2 ωρών ακτινοβόλησης τα ποσοστά ανέρχονται σε 23.7% και 7.4%, ενώ μετά από 3 ώρες σε 24.2% και 8.9% για το P25 TiO_2 και το ZnO, αντίστοιχα. Επομένως, από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο P25 TiO_2 φέρει καλύτερα αποτελέσματα από το ZnO τόσο ως προς τη διεργασία της προσρόφησης όσο και ως προς τη φωτοκαταλυτική διεργασία και παρατηρείται μια παρόμοια συμπεριφορά μεταξύ των καταλυτών και της φαρμακευτικής ένωσης valsartan.

4.2.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης του carbamazepine σε αρχική συγκέντρωση 5 ppm με τη χρήση των δυο καταλύτων P25 TiO_2 και το ZnO, αναπαρίστανται στο Διάγραμμα 4.20, που ακολουθεί.

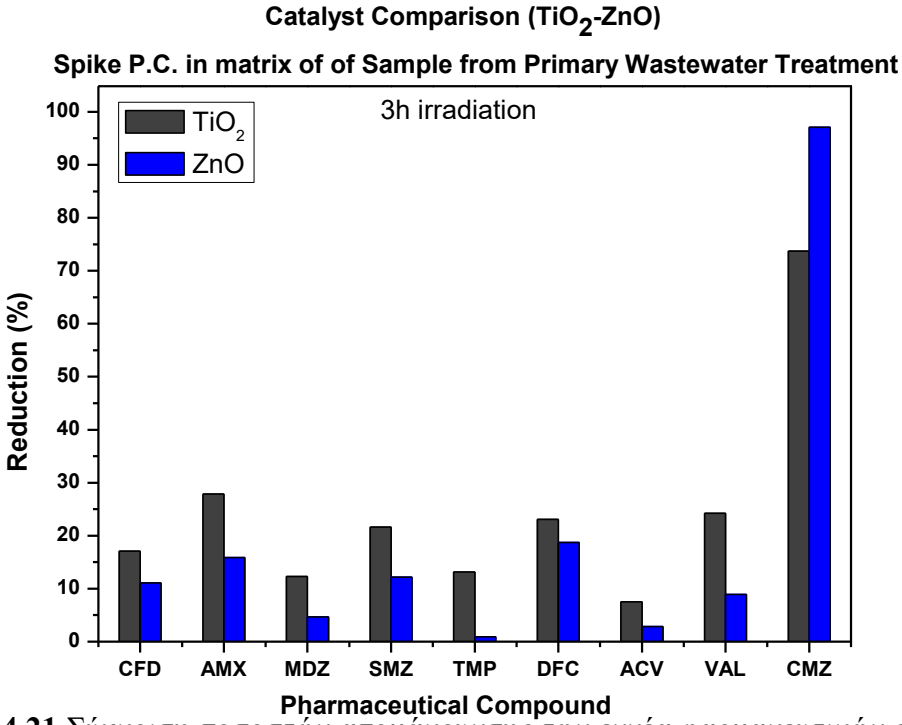


Διάγραμμα 4.20 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση carbamazepine με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Αρχικά, τα ποσοστά προσρόφησης για 30 λεπτά υπό συνθήκες απουσίας φωτός είναι 31.0% και 26.9% για το P25 TiO_2 και το ZnO, αντιστοίχως. Με την έναρξη της ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης του carbamazepine είναι 30.4% με το P25 TiO_2 και 35.7% με το ZnO για μια ώρα. Μετά το πέρας των 2 ωρών ακτινοβόλησης, τα ποσοστά σχεδόν διπλασιάζονται και ανέρχονται σε 60.2% με το P25 TiO_2 και 64.3% με το ZnO. Στις 3 ώρες ακτινοβόλησης, το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει στο 73.7% και 97.1% για το P25 TiO_2 και το ZnO, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του carbamazepine, ο καταλύτης ZnO είναι πιο αποτελεσματικός σε σχέση με το P25 TiO_2 όσον αφορά τη φωτοκαταλυτική διεργασία και φαίνεται να αποικοδομεί σχεδόν πλήρως τη φαρμακευτική ουσία και στη συγκεκριμένη μήτρα.

4.2.10 Σύνοψη αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ουσιών με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων

Συγκεντρωτικά, στο Διάγραμμα 4.21 απεικονίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 σε σύγκριση με 200 ppm ZnO ανά φαρμακευτική ένωση σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός και έπειτα 3 ώρες ακτινοβολίας UV. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών είναι 25 ppm με εξαίρεση να αποτελεί το carbamazepine, στο οποίο είναι 5 ppm.



Διάγραμμα 4.21 Σύγκριση ποσοστών απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων με χρήση P25 TiO_2 έναντι ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Επιπλέον, για την πλειοψηφία των φαρμακευτικών ενώσεων, τα καλύτερα αποτελέσματα φέρει ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2 με εξαίρεση να αποτελεί το carbamazepine. Η υψηλότερη αποδόση παρατηρείται στο amoxicillin (27.8%) και ακολουθεί το valsartan (24.2%), το diclofenac (23.1%), το sulfamethoxazole (21.6%), το cefadroxil (17.1%), το trimethoprim (13.2%), το metronidazole (12.3%) και το acyclovir (7.5%) με τη χρήση του Degussa P25 TiO_2 ως καταλύτη. Στην περίπτωση του diclofenac και trimethoprim, τα ποσοστά απομάκρυνσης αναφέρονται στις 2 ώρες ακτινοβόλησης, όπου παρατηρείται η υψηλότερη απομάκρυνση αυτών των ουσιών. Τέλος, για το carbamazepine το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 97.1% με τη χρήση του καταλύτη ZnO.

4.3 Φωτοκατάλυση φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων

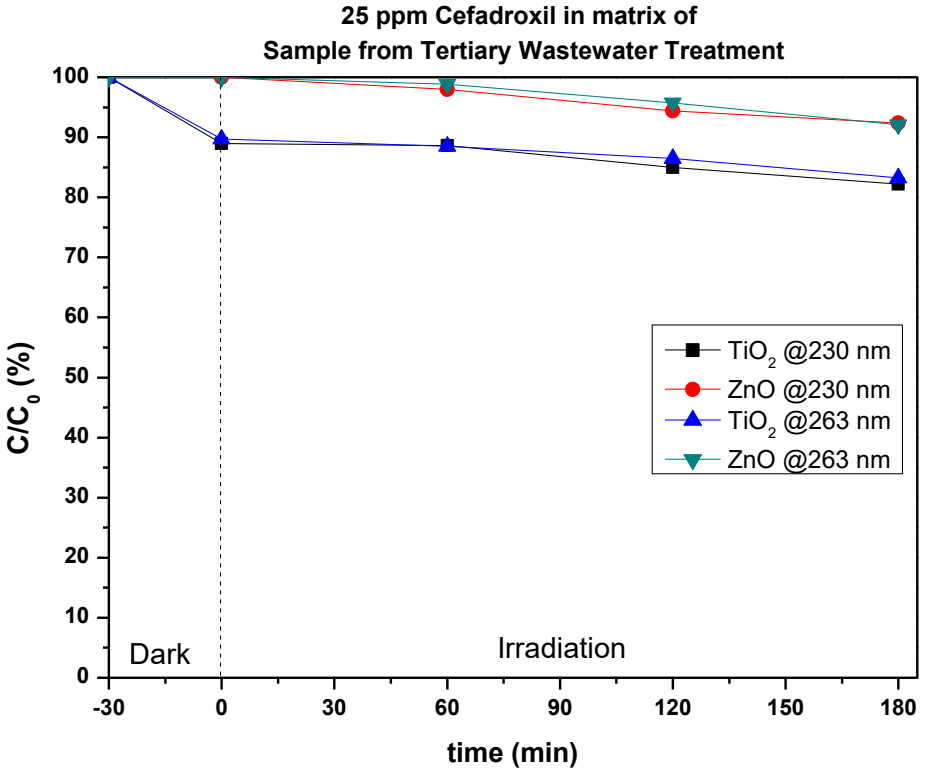
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα πειράματα φωτοκατάλυσης με προσθήκη γνωστής αρχικής συγκέντρωσης για κάθε φαρμακευτική ένωση σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων με χρήση MBR με 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO σε μη ρυθμισμένο pH. Αξίζει να αναφερθεί ότι στη συγκεκριμένη μήτρα πραγματοποιήθηκε άλλη μια επιπλέον σειρά πειραμάτων με διαφορετική αρχική συγκέντρωση (5 ppm έναντι 25 ppm) σε όλες τις φαρμακευτικές ενώσεις προκειμένου να εξεταστεί και η επιρροή του παράγοντα της συγκέντρωσης της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης. Ακόμη, η επιλογή αυτή έγινε με γνώμονα ότι η μήτρα αυτή αποτελεί την εκροή που θα διοχετευτεί στον υδάτινο αποδέκτη. Ο χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα φαίνεται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5 Φυσικοχημικοί παράμετροι χαρακτηρισμού δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων με χρήση MBR.

Παράμετρος	**Τιμή**	
	Αδιήθητο	**Διηθημένο**
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο, COD (mg/L)	20.75	20.75
Ολικός φώσφορός, PO_4 –P (mg/L)	3.55	3.42
Φωσφορικά, PO_4^{3-} (mg/L)	-	3.42
Ολικό άζωτο, TN (mg/L)	5.69	5.56
Νιτρικά, N-NO_3^- (mg/L)	-	5.51
Νιτρώδη, N-NO_2^- (mg/L)	-	0.74
Αμμωνία, N-NH_3 (mg/L)	-	<4.0
pH	7.09	

4.3.1 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm cefadroxil με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

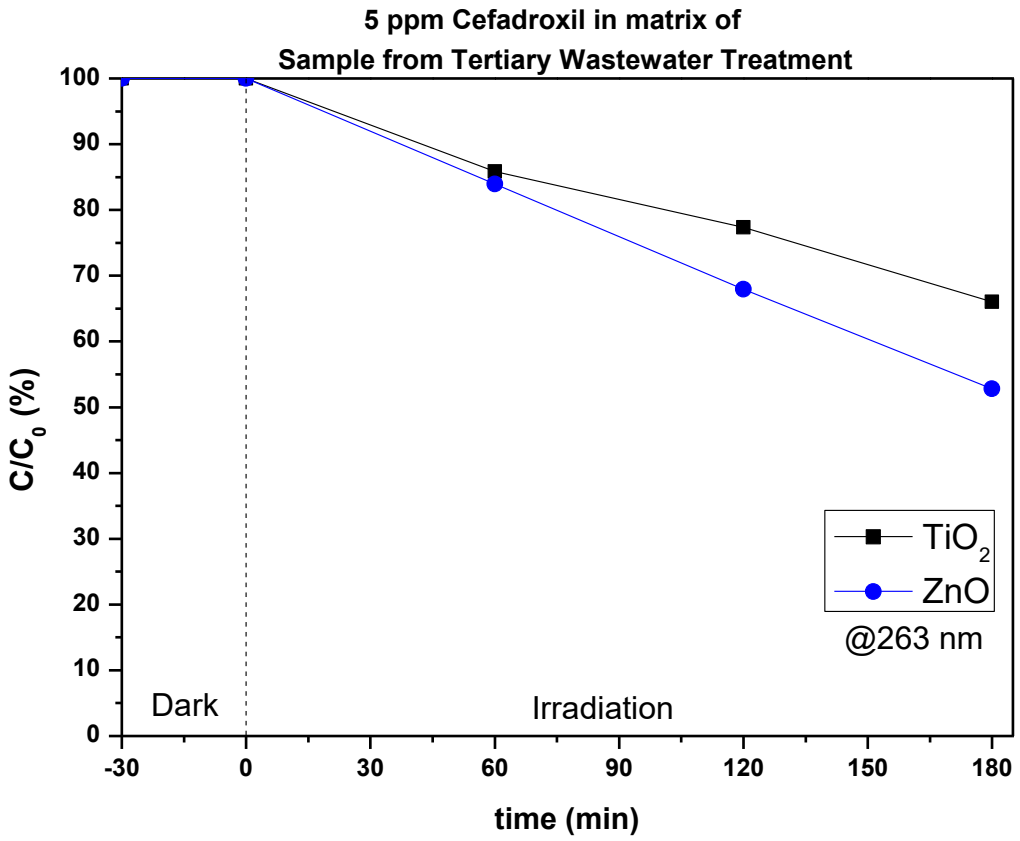
Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του cefadroxil με αρχική συγκέντρωση 25 ppm με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες αναπαρίστανται στο Διάγραμμα 4.22 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4.22 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm cefadroxil με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά της προσρόφησης κυμαίνοταν περίπου στο 10% για τα δυο μήκη κύματος, 230 και 263 nm με τον καταλύτη P25 TiO_2, ενώ με το ZnO δεν παρατηρείται απομάκρυνση της ουσίας μέσω προσρόφησης. Εν συνεχεία, για μια ώρα ακτινοβολίας, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι στο 11.5% για το TiO_2, ενώ στο 2% για το ZnO. Για 2 ώρες ακτινοβόλησης, ο καταλύτης TiO_2 έχει 15% και 13.5%, όμως το ZnO 5.6% και 4.3% απομάκρυνση για 230 και 263 nm, αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 3 ωρών, τα ποσοστά απομάκρυνσης ανέρχονται στο 17.8% και 16.7% για το TiO_2, ενώ στο 7.6% και 7.9% για το ZnO. Στην παρούσα περίπτωση με αρχική συγκέντρωση 25 ppm της φαρμακευτικής ένωσης cefadroxil, ο καταλύτης που έχει αποτελεσματικότερη δράση είναι ο Degussa P25 TiO_2 τόσο ως προς τη διεργασία της προσρόφησης όσο και ως προς τη φωτοκαταλυτική διεργασία.

Στην συνέχεια, στο Διάγραμμα 4.23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε 5 ppm cefadroxil με χρήση P25 TiO_2 και ZnO σε συγκέντρωση 200 ppm. Αξίζει να αναφερθεί ότι το cefadroxil εμφάνισε κορυφή μόνο στα 263 nm στη συγκέντρωση 5 ppm.



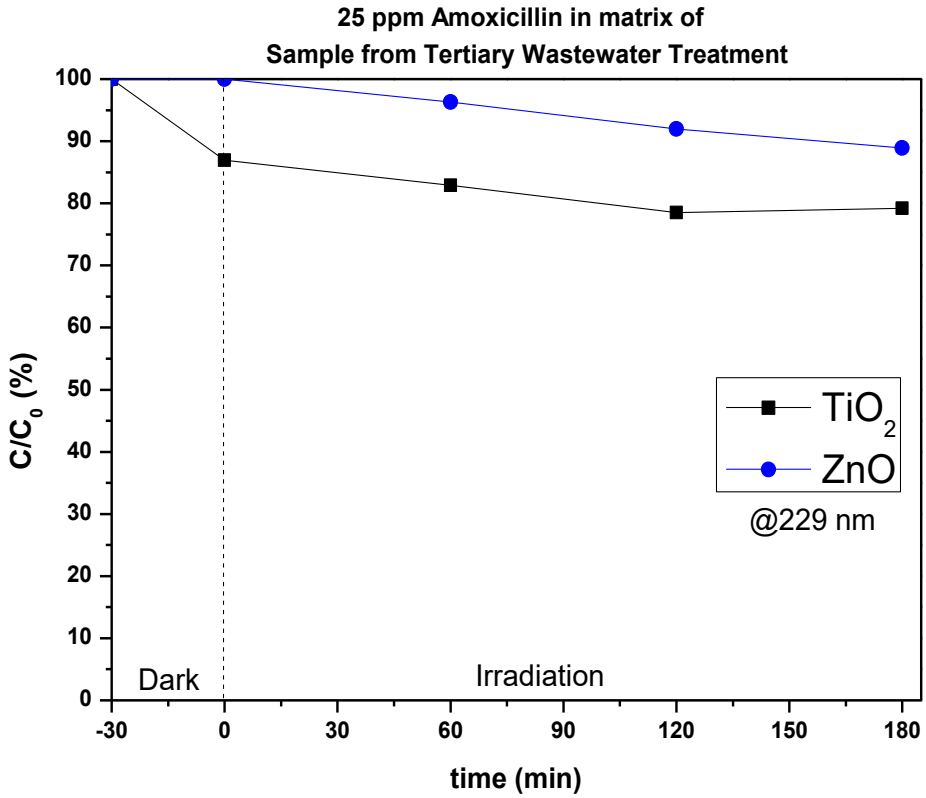
Διάγραμμα 4.23 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm cefadroxil με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, μετά από 30 λεπτά υπό συνθηκές απουσίας φωτός, δεν υπάρχει απομάκρυνση λόγω προσρόφησης και για τους δυο καταλύτες. Για μια ώρα ακτινοβόλησης των 5 ppm cefadroxil, τα 200 ppm P25 TiO_2 οδηγούσαν σε ποσοστιαία μείωση 14.2% και τα 200 ppm ZnO σε 16%. Μετά το πέρας των 2 ωρών έχουμε 22.6% με το P25 TiO_2 και 32.1% με το ZnO. Τέλος, μετά από 3 ώρες τα ποσοστά απομάκρυνσης φτάνουν στο 34% και 47.2% με τη χρήση P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση των 5 ppm cefadroxil, το ZnO φέρει καλύτερα αποτελέσματα καθώς ο χρόνος ακτινοβόλησης αυξάνεται. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ο καταλύτης TiO_2 είναι καλύτερος σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ ο ZnO παρουσιάζει πιο αποτελεσματική συμπεριφορά σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

4.3.2 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm amoxicillin με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του amoxicillin με αρχική συγκέντρωση 25 ppm και 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.24.

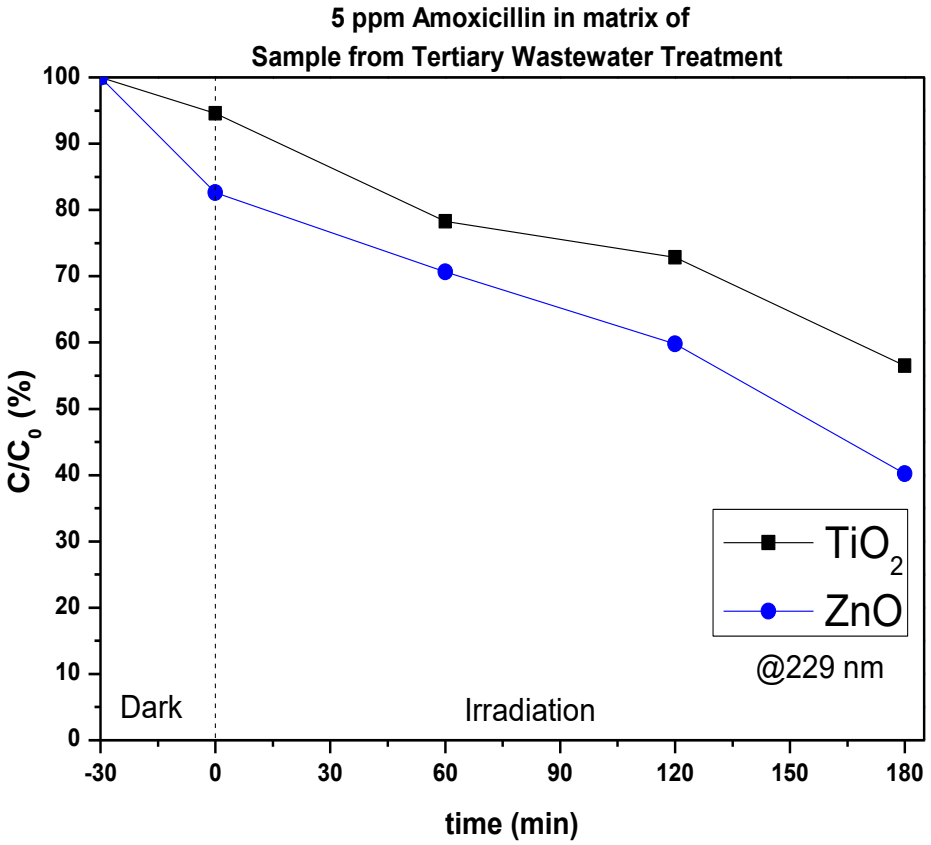


Διάγραμμα 4.24 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm amoxicillin με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Όσον αφορά τα 30 λεπτά προσρόφησης, ο καταλύτης P25 TiO_2 εμφανίζει 13.1% απομάκρυνση, έναντι του ZnO που δε φέρει κάποιο αποτέλεσμα. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης, παρατηρείται 17.1% και 3.7% με τη χρήση TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Για 2 ώρες, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 21.5% και 8%, ενώ για 3 ώρες 20.1% και 11.1% για TiO_2 και ZnO αντιστοίχως.

Στην περίπτωση της απομάκρυνσης του amoxicillin σε συγκέντρωση 25 ppm ο καταλύτης που είναι πιο αποδοτικός είναι ο P25 TiO_2 με μέγιστο ποσοστό απομάκρύνσης να εμφανίζεται στις 2 ώρες ακτινοβόλησης.

Εν συνεχεία, τα αποτελέσματα με 5 ppm amoxicillin με τη χρήση 200 ppm P25 TiO_2 και ZnO παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.25 προκειμένου να προκύψουν συμπεράσματα για την επιρροή του παράγοντα της συγκέντρωσης στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης.



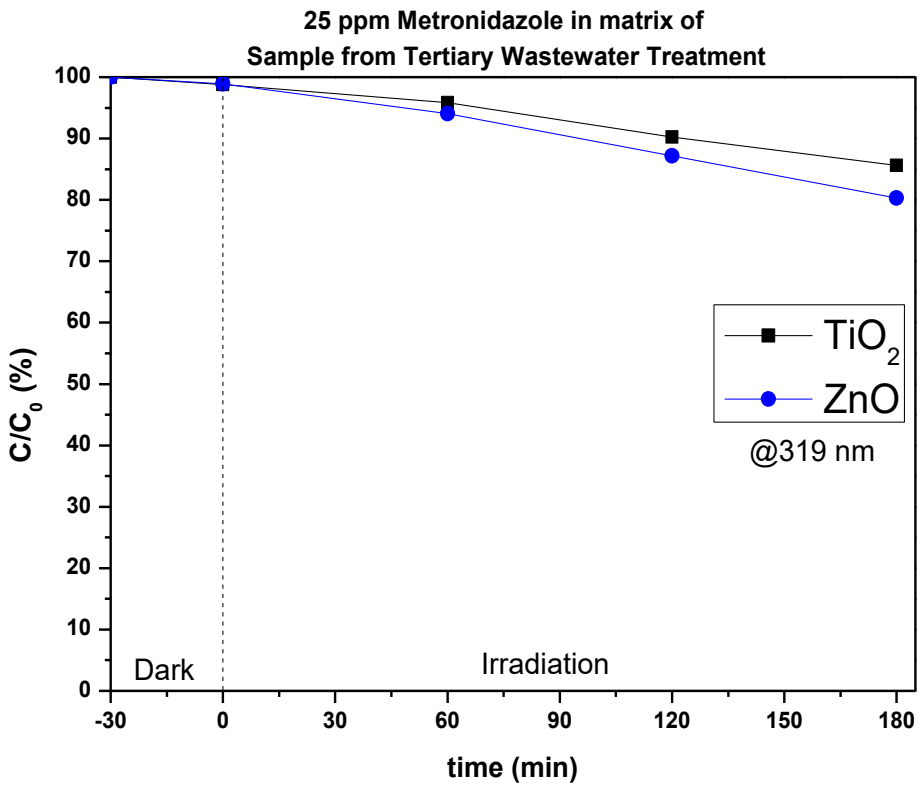
Διάγραμμα 4.25 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm amoxicillin με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Ειδικότερα, μετά από 30 λεπτά υπό απουσία φωτός, τα ποσοστά προσρόφησης είναι 5.4% και 17.4% με χρήση P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Για μια ώρα ακτινοβόλησης, το P25 TiO_2 οδήγησε σε ποσοστιαία μείωση 21.7% και το ZnO σε 29.3%. Μετά από 2 ώρες τα ποσοστά απομάκρυνσης ανέρχονται στο 27.2% και 40.2%, ενώ μετά από 3 ώρες σε 43.5% και 59.8% για P25 TiO_2 και ZnO, αντιστοίχως.

Σε αρχική συγκέντρωση 5 ppm amoxicillin, ο καταλύτης που φέρει καλύτερα αποτελέσματα είναι το ZnO τόσο ως προς τη διεργασία της προσρόφησης όσο και ως προς τη φωτοκαταλυτική διεργασία. Ομοίως με το cefadroxil, σε υψηλές συγκεντρώσεις το P25 TiO_2 είναι αποδοτικότερο, ενώ σε χαμηλότερες το ZnO.

4.3.3 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm metronidazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

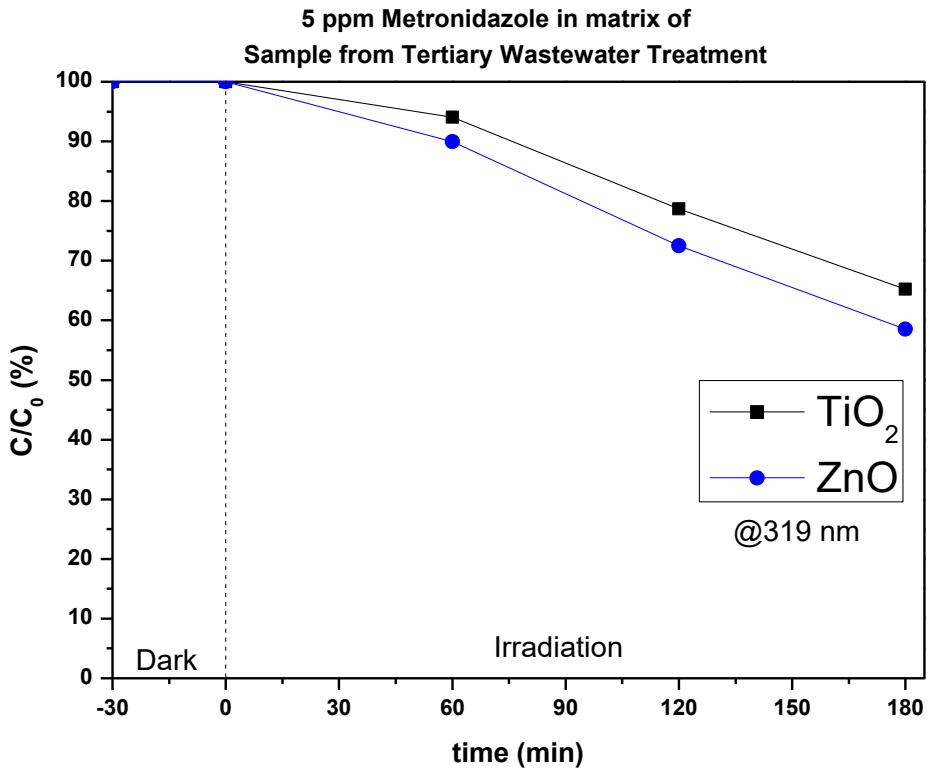
Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του metronidazole με αρχική συγκέντρωση 25 ppm με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.26.



Διάγραμμα 4.26 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm metronidazole με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Για το χρονικό διάστημα των 30 λεπτών υπό συνθήκες απουσίας φωτός, τα ποσοστά προσρόφησης είναι χαμηλά, δηλαδή περίπου 1.2% και για τους δυο καταλύτες. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 4.2% και 6.0% για το TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Για 2 ώρες ακτινοβολίας, η ποσοστιαία μείωση είναι ίση με 9.8% και 12.8%, ενώ για 3 ώρες είναι 14.4% και 19.7% με τη χρήση TiO_2 και ZnO, αντιστοίχως. Επομένως, προκύπτει ότι το ZnO είναι πιο αποτελεσματικό σε σύγκριση με το TiO_2 στην απομάκρυνση των 25 ppm metronidazole.

Ακολούθως παρουσίαζονται τα αποτελέσματα από τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm metronidazole με 200 ppm P25 TiO_2 και ZnO στο Διάγραμμα 4.27.



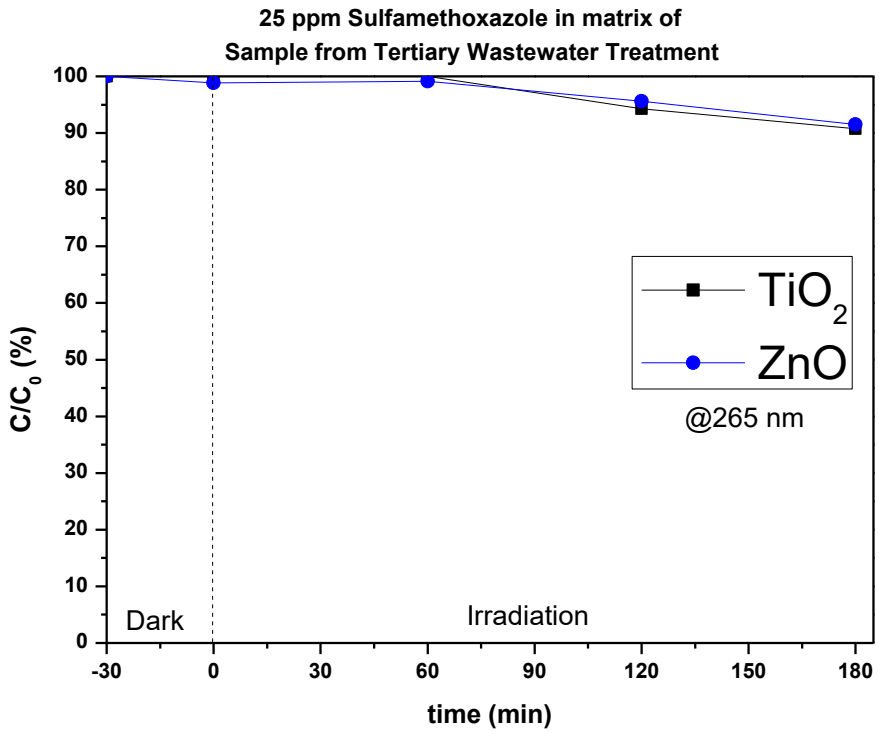
Διάγραμμα 4.27 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm metronidazole με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Αρχικά, η διεργασία της προσρόφησης δεν εμφανίζει αποτέλεσμα για τα 5 ppm metronidazole και για τους δυο καταλύτες. Για μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 5.9% και 10.1%, ενώ για 2 ώρες αυξάνονται σε 21.3% και 27.5% με τη χρήση P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών, τα ποσοστά απομάκρυνσης ανέρχονται σε 34.8% και 41.5% με P25 TiO_2 και ZnO, αντιστοίχως.

Επομένως, ο καταλύτης που φέρει καλύτερα αποτελέσματα στη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του metronidazole είναι το ZnO τόσο στα 5 ppm όσο και στα 25 ppm αρχικής συγκέντρωσης του. Τα ποσοστά προσρόφησης δεν είναι σημαντικά και στις δυο περιπτώσεις και για τους δυο καταλύτες.

4.3.4 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm sulfamethoxazole με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

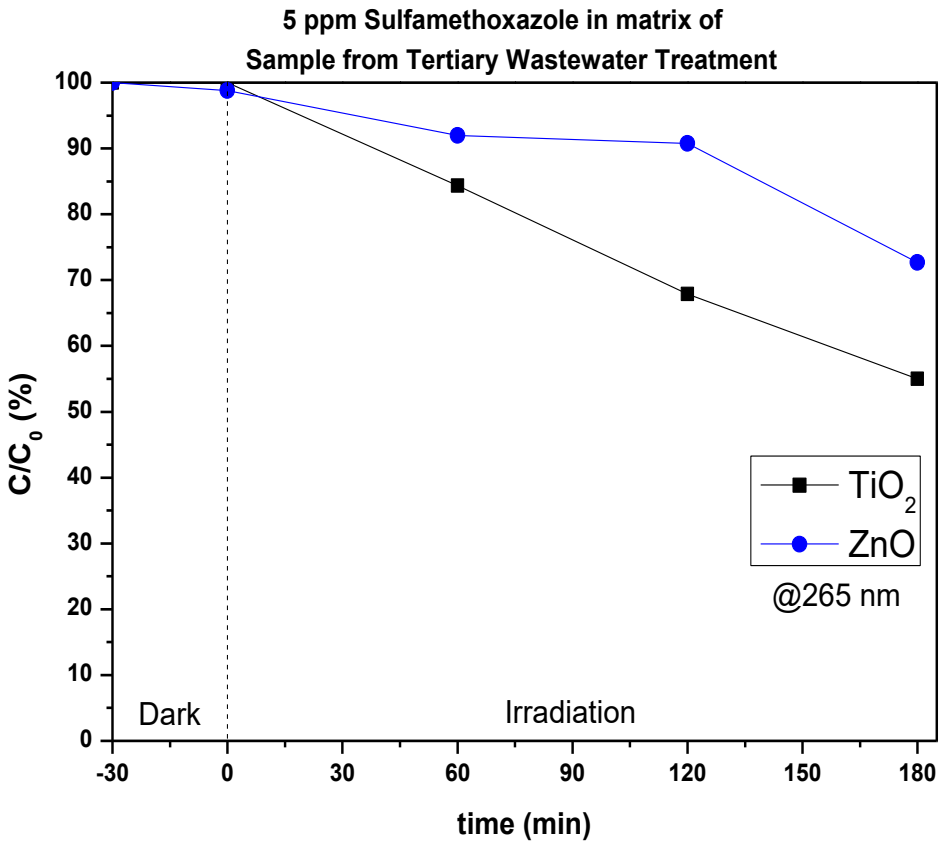
Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του sulfamethoxazole με 25 ppm αρχική συγκέντρωση με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, αναπαρίστανται στο Διάγραμμα 4.28, που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4.28 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm sulfamethoxazole με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Η διεργασία της προσρόφησης δεν εμφανίζει αποτελέσματα και για τους δυο καταλύτες. Για μια ώρα ακτινοβόλησης, η χρήση του TiO_2 συνεχίζει να μην παρουσιάζει κάποιο αποτέλεσμα καθώς και με το ZnO η απομάκρυνση είναι χαμηλή. Μετά από 2 ώρες, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 5.7% και 4.4%, ενώ για 3 ώρες είναι 9.2% και 8.5% με το P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Γενικά, η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των 25 ppm sulfamethoxazole είναι χαμηλή με τη χρήση του P25 TiO_2 να εμφανίζει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από ότι του ZnO.

Στη συνέχεια, ακολουθεί το Διάγραμμα 4.29 της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των 5 ppm sulfamethoxazole με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες στην ίδια μήτρα.



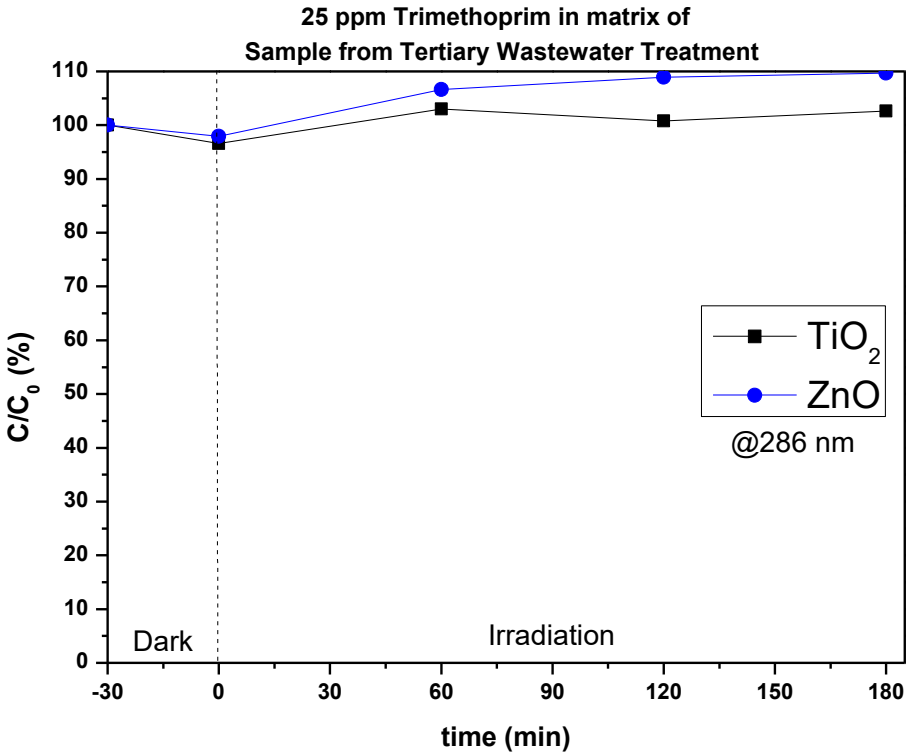
Διάγραμμα 4.29 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm sulfamethoxazole με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό προσρόφησης είναι 1.2% με τη χρήση του ZnO, ενώ το TiO_2 δε φέρει κάποιο αποτέλεσμα. Έπειτα από μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 15.7% και 8.0%, ενώ για 2 ώρες είναι 32.1% και 9,2% με P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 3 ωρών, τα ποσοστά ανέρχονται στο 45.0% και 27.3% για P25 TiO_2 και ZnO, αντιστοίχως.

Ομοίως με την περίπτωση των 25 ppm sulfamethoxazole, το TiO_2 είναι πιο αποδοτικό στη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του σε σχέση με το ZnO. Γενικά, με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης και σε συνδυασμό με τη σταθερή δόση καταλυτών παρατηρούνται υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης στα 5 ppm έναντι στα 25 ppm ρύπου, όπως είναι αναμενόμενο.

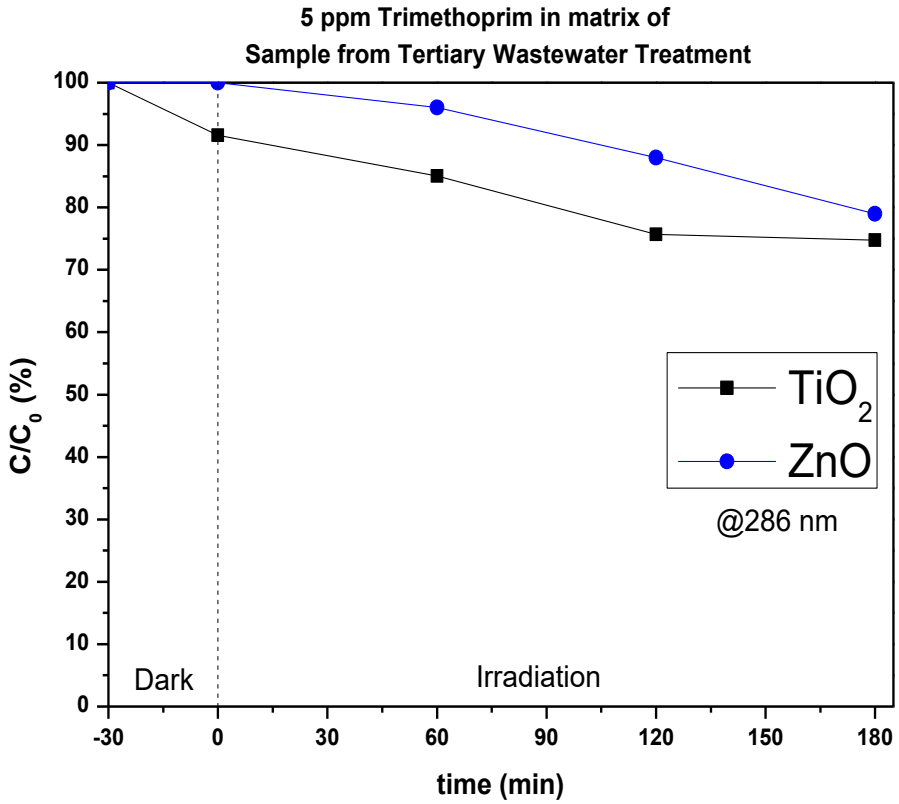
4.3.5 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm trimethoprim με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Από τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του trimethoprim με αρχική συγκέντρωση 25 ppm προκύπτει μια αύξηση της απορρόφησης στα 286 nm και με τους δυο καταλύτες, που πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό παραπροϊόντων που απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος με τη μητρική ένωση. Όσον αφορά τη διεργασία της προσρόφησης υπάρχει μια ποσοστιαία μείωση που είναι ίση με 3.4% και 2.1% για το P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.30.



Διάγραμμα 4.30 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm trimethoprim με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Εν συνεχεία, στο Διάγραμμα 4.31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης με αρχική συγκέντρωση 5 ppm trimethoprim με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες.



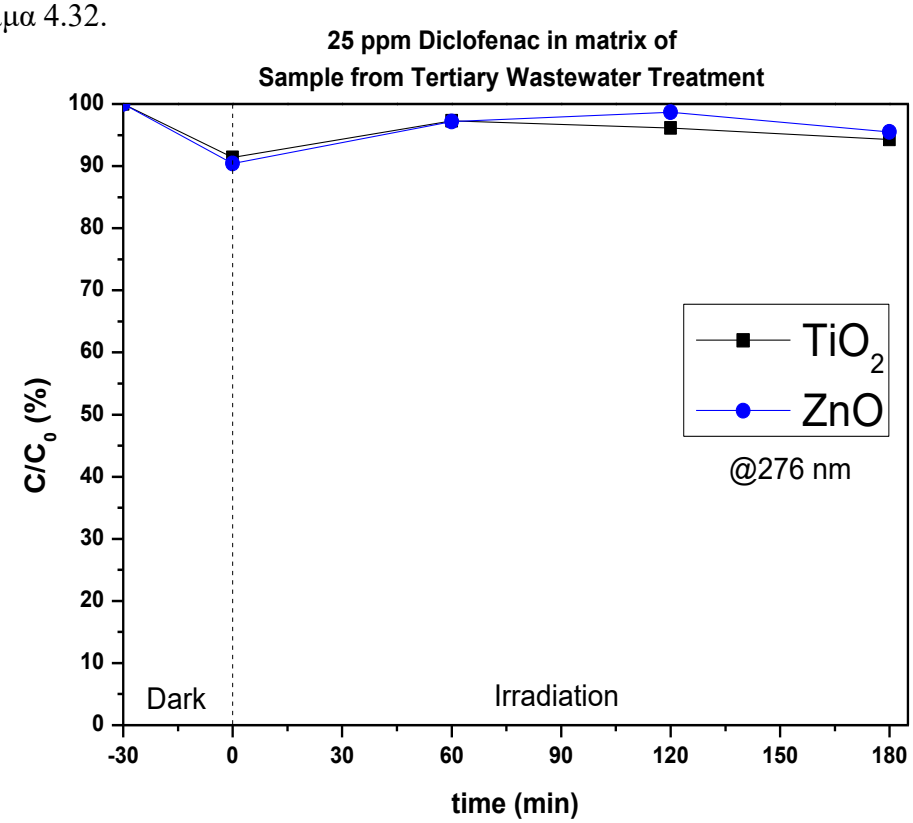
Διάγραμμα 4.31 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm trimethoprim με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Ειδικότερα, για τα 30 λεπτά υπό απουσία φωτός, το ποσοστό προσρόφησης είναι ίσο με 8.4% με το P25 TiO_2, ενώ με το ZnO δεν εμφάνισε μείωση. Μετά το χρονικό διάστημα μιας ώρας ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 15.0% και 4.0%, ενώ για 2 ώρες είναι 24.3% και 12.0% με P25 TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών, τα ποσοστά ανέρχονται σε 25.2% με P25 TiO_2 και 21.0% με ZnO.

Στην περίπτωση των 5 ppm trimethoprim, ο καταλύτης που φαίνεται να είναι πιο αποδοτικός στη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του είναι ο Degussa P25 TiO_2 αν και μετά από τις 3 ώρες ακτινοβόλησης τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι αρκετά κοντά για τους δυο καταλύτες.

4.3.6 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm diclofenac με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

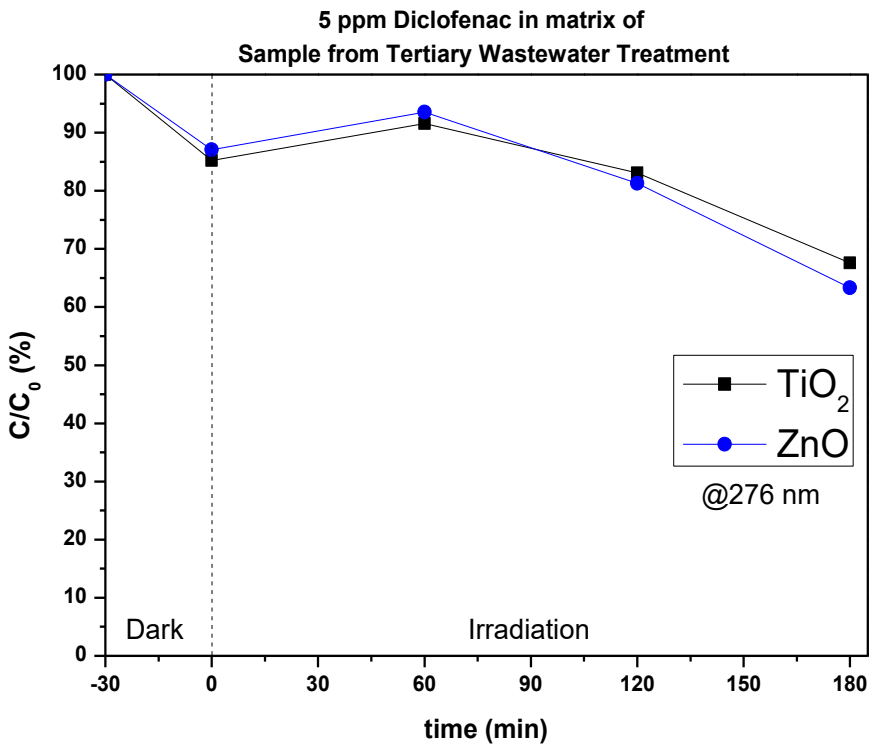
Το προφίλ της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του diclofenac με αρχική συγκέντρωση 25 ppm με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO, απεικονίζεται στο Διάγραμμα 4.32.



Διάγραμμα 4.32 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm diclofenac με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρείται μια ποσοστιαία μείωση 8.6% με TiO_2 και 9.6% με ZnO για 30 λεπτά προσρόφησης. Με μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης μειώνονται σε 2.7% και 2.8% για TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά από 2 ώρες, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 3.9% για το TiO_2, ενώ για το ZnO συνεχίζει να μειώνεται σε 1.3%. Μετά από 3 ώρες, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι αρκετα κοντά, 5.7% και 4.5% για TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Επομένως, ο καταλύτης που φέρει καλύτερα αποτελέσματα είναι το Degussa P25 TiO_2 για τη φαρμακευτική ένωση του diclofenac.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης του diclofenac με αρχική συγκέντρωση 5 ppm και με 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO.



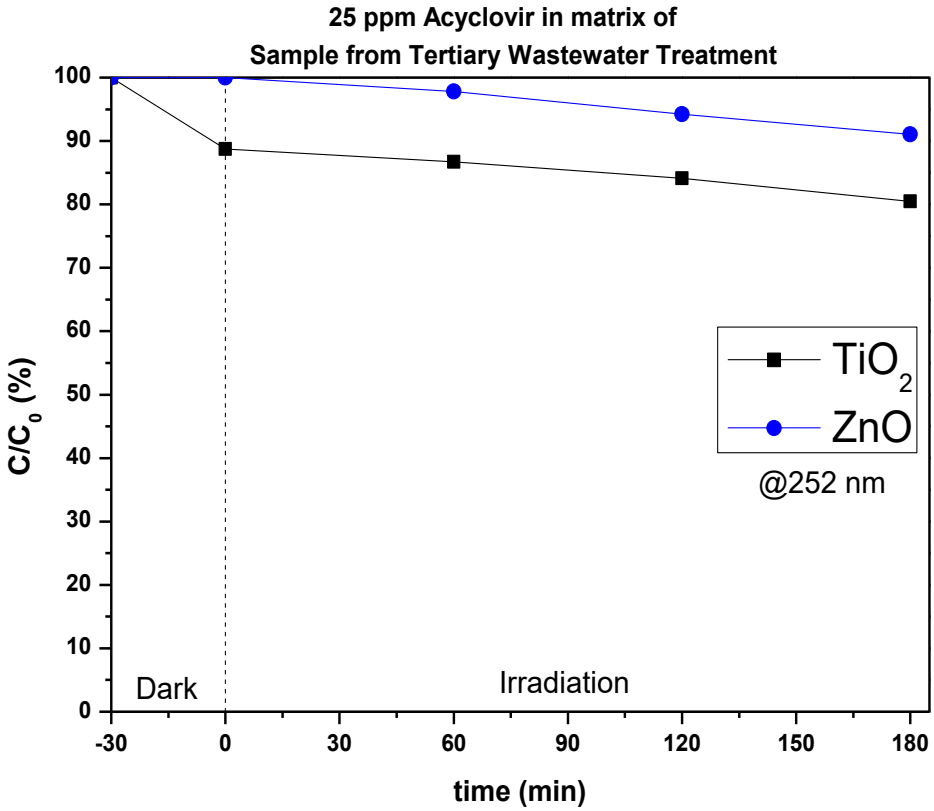
Διάγραμμα 4.33 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm diclofenac με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Με βάση το Διάγραμμα 4.33, τα ποσοστά προσρόφησης μετά από 30 λεπτά σκοτάδι είναι 14.8% και 12.9% με TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά από μια ώρα ακτινοβόλησης, παρατηρείται μια μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης σε 8.5% με TiO_2 και 6.5% με ZnO. Μετά από 2 ώρες, τα ποσοστά απομάκρυνσης αυξάνονται σε 16.9% και 18.7%, ενώ για 3 ώρες σε 32.4% και 36.7% για TiO_2 και ZnO, αντιστοίχως. Έτσι, ως πιο αποτελεσματικός καταλύτης για τα 5 ppm diclofenac είναι το ZnO μετά από τη μια ώρα ακτινοβολίας.

Συνεπώς, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά του diclofenac και στις δυο συγκέντρωσεις με τα ποσοστά προσρόφησης να υπερισχύουν της μιας ώρας ακτινοβόλησης. Για τα 25 ppm, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι μικρότερα σε σχέση με τα 5 ppm αποδεικνύοντας την επίδραση του παράγοντα της συγκέντρωσης του ρύπου.

4.3.7 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm acyclovir με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

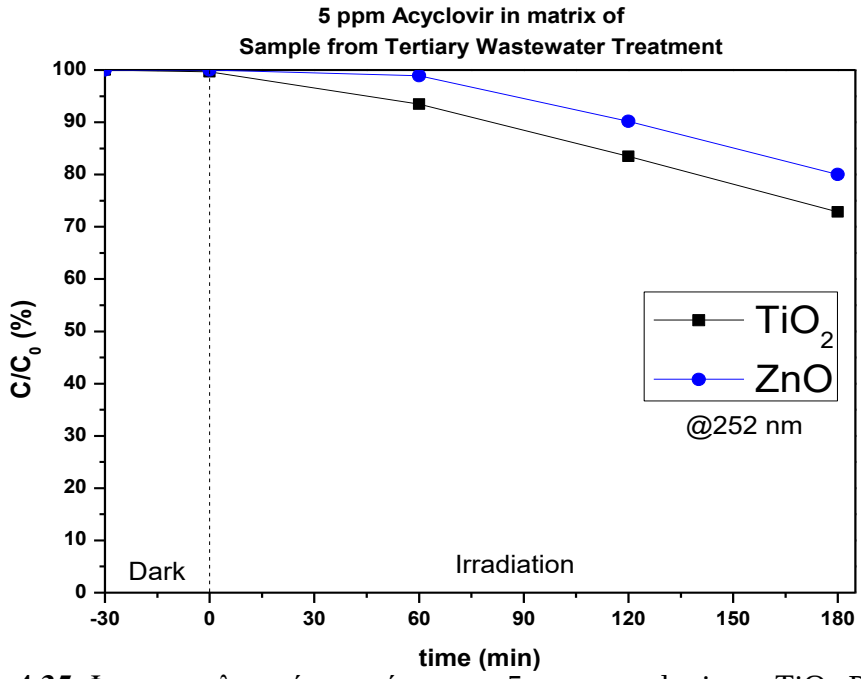
Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του acyclovir σε αρχική συγκέντρωση 25 ppm με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.34.



Διάγραμμα 4.34 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm acyclovir με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Σε 30 λεπτά υπό συνθήκες απουσίας φωτός, το ποσοστό προσρόφησης είναι 11.3% για το TiO_2, ενώ το ZnO δεν εμφανίζει κάποιο αποτέλεσμα. Μετά από μια ώρα ακτινοβολίας UV, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 13.3% και 2.2%, ενώ για 2 ώρες είναι 15.9% και 5.8% με TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Για 3 ώρες ακτινοβόλησης, τα ποσοστά φτάνουν στο 19.5% με TiO_2 και 8.9% με ZnO. Άρα, η φωτοκατάλυση του το acyclovir έχει καλύτερη απόδοση με τη χρήση του TiO_2 ως καταλύτη.

Εν συνέχεια, στο Διάγραμμα 4.35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm acyclovir με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO.

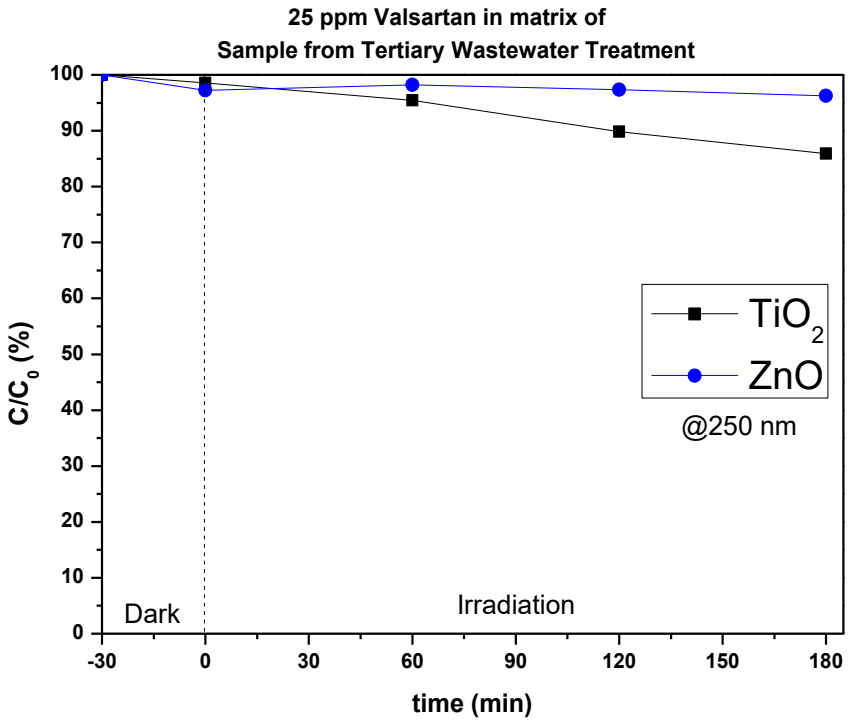


Διάγραμμα 4.35 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm acyclovir με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Ειδικότερα, σε μια ώρα ακτινοβόλησης τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 6.5% και 1.1%, ενώ στις 2 ώρες ανέρχονται στα 16.5% και 9.8% με TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 3 ωρών, τα ποσοστά απομάκρυνσης του acyclovir είναι 27.1% με TiO_2 και 20.0% με ZnO. Και στην περίπτωση των 5 ppm acyclovir, ο καταλύτης που φέρει καλύτερα αποτελέσματα είναι το TiO_2 σε σχέση με το ZnO.

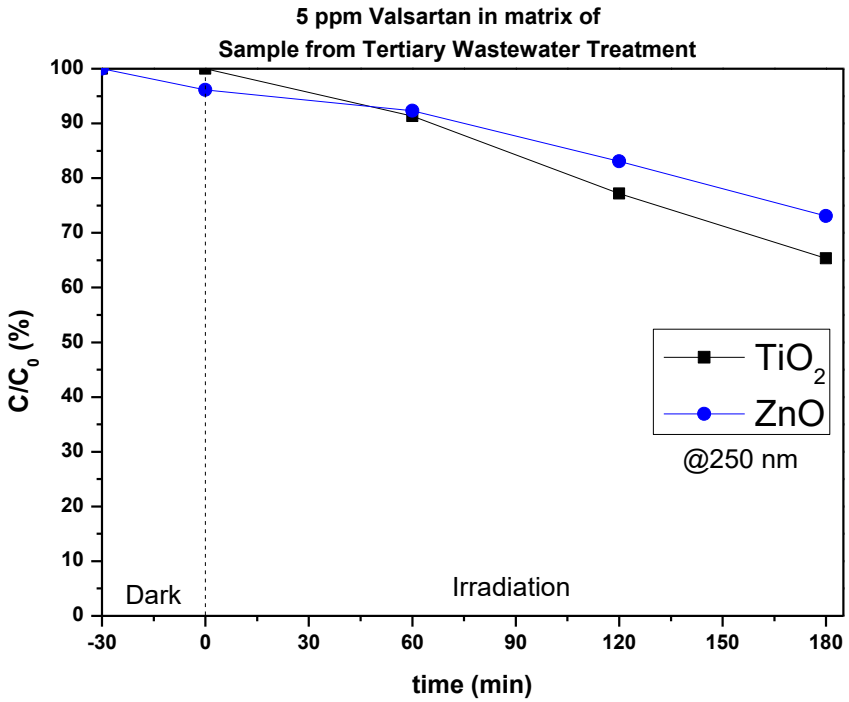
4.3.8 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 και 5 ppm valsartan με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των 25 ppm valsartan με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO, απεικονίζεται στο Διάγραμμα 4.36. Σε 30 λεπτά σκοτάδι, τα ποσοστά προσρόφησης είναι αρκετά χαμηλά, 1.5% και 2.8% με TiO_2 και ZnO, αντίστοιχα. Για μια ώρα ακτινοβόλησης, το TiO_2 φέρει 4.6% απομάκρυνση, ενώ με το ZnO υπάρχει μια πτώση σε 1.8%. Μετά το πέρας των 2 ωρών, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 10.1% με το TiO_2 και 2.6% με το ZnO, ενώ μετά από 3 ώρες ανέρχονται στα 14.1% και 3.7%. Επομένως, τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση των 25 ppm valsartan φέρει ο καταλύτης TiO_2 σε σύγκριση με το ZnO.



Διάγραμμα 4.36 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 25 ppm valsartan με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των 5 ppm valsartan με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO, στο Διάγραμμα 4.37.

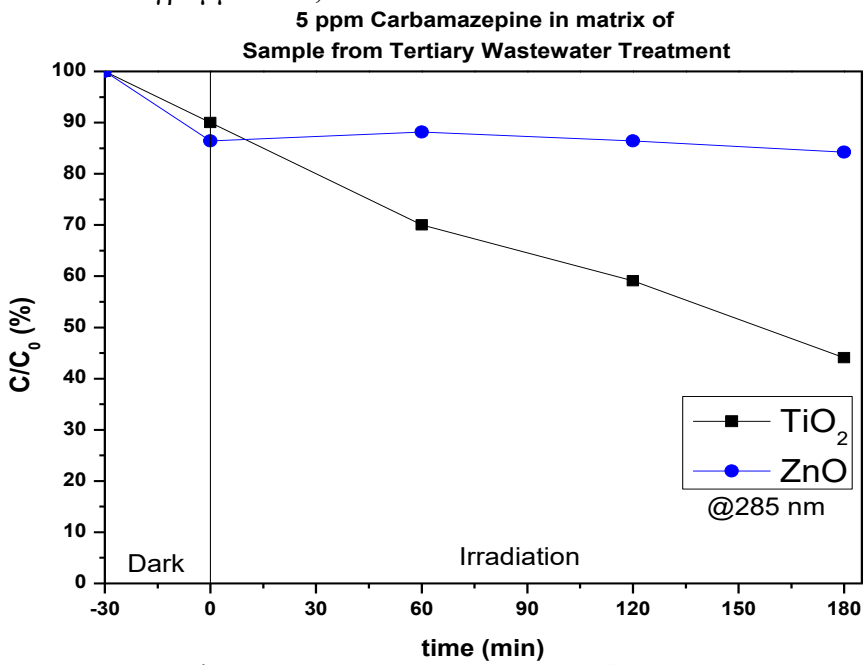


Διάγραμμα 4.37 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm valsartan με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό προσρόφησης είναι ίσο με 3.8% για το ZnO σε 30 λεπτά σκοτάδι, όμως το TiO_2 δεν εμφάνισε κάποιο αποτέλεσμα. Σε μια ώρα ακτινοβόλησης, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 8.7% και 7.7%, ενώ για 2 ώρες είναι 22.8% και 16.9% με το TiO_2 και το ZnO, αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση των 3 ωρών ακτινοβολίας UV, τα ποσοστά ανέρχονται σε 34.6% και 26.9%. Συνεπώς, ο καταλύτης που φέρει μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης είναι το TiO_2 σε σχέση με το ZnO, όπως και στην περίπτωση των 25 ppm valsartan.

4.3.9 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

Τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης του carbamazepine αναπαρίστανται στο Διάγραμμα 4.38, που ακολουθεί.

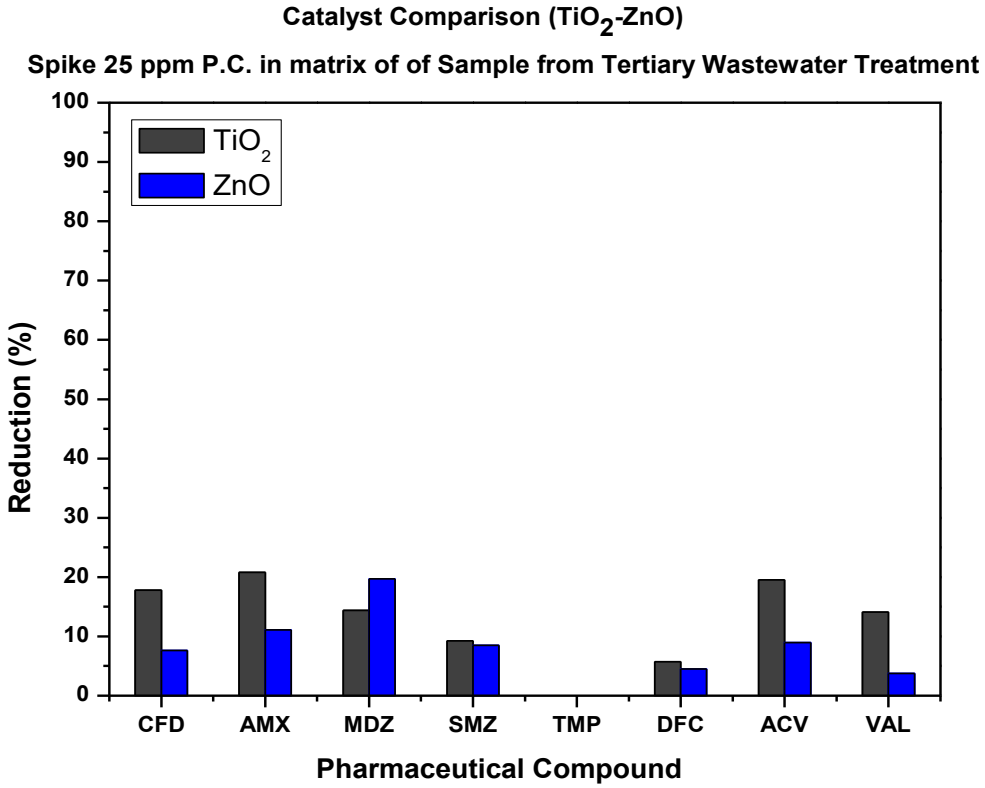


Διάγραμμα 4.38 Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine με TiO_2 P25 και ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων.

Ειδικότερα, τα ποσοστά προσρόφησης είναι 10.0% και 13.6% σε 30 λεπτά υπό απουσία φωτός για το TiO_2 και το ZnO, αντίστοιχα. Σε μια ώρα ακτινοβολίας, τα ποσοστά απομάκρυνσης είναι 30.0% και 11.8%, ενώ σε 2 ώρες είναι 40.9% και 13.6% για το TiO_2 και το ZnO, αντιστοίχως. Μετά το πέρας των 3 ωρών, τα ποσοστά είναι 55.9% και 15.8%. Επομένως, για τη φωτοκαταλυτική απομάκρυνση 5 ppm carbamazepine σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, ο καταλύτης που φέρει καλύτερα αποτελέσματα είναι το TiO_2 σε σχέση με το ZnO.

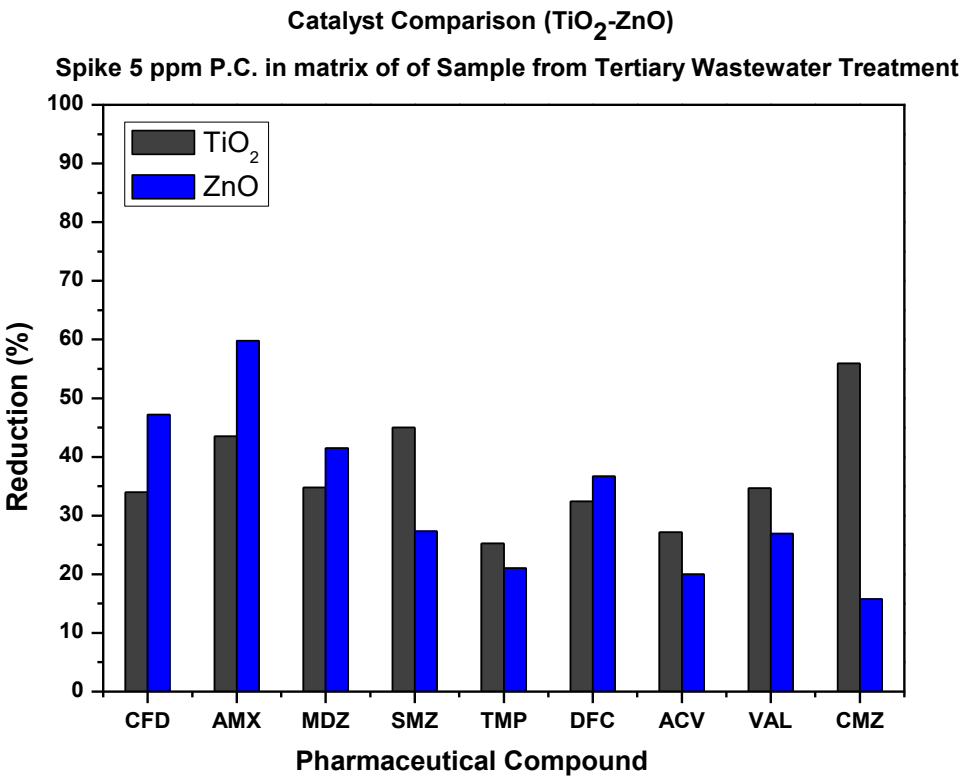
4.2.10 Σύνοψη αποτελεσμάτων φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ουσιών με 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων

Συγκεντρωτικά, στα Διαγράμματα 4.39 και 4.40 απεικονίζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης της φωτοκαταλυτικής διεργασίας με χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 σε σύγκριση με 200 ppm ZnO ανά φαρμακευτική ένωση σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων για 30 λεπτά υπό απουσία φωτός και έπειτα 3 ώρες ακτινοβολίας UV. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αρχική συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών είναι 25 ppm και 5 ppm, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 4.39 Σύγκριση ποσοστών απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων με αρχική συγκέντρωση 25 ppm με χρήση P25 TiO_2 έναντι ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία.

Από το Διάγραμμα 4.39 παρατηρείται ότι για την πλειοψηφία των φαρμακευτικών ενώσεων, τα καλύτερα αποτελέσματα φέρει ο καταλύτης Degussa P25 TiO_2 με εξαίρεση να αποτελεί το metronidazole. Η υψηλότερη αποδόση παρατηρείται στο amoxicillin (20.8%) και ακολουθεί το metronidazole (19.7%), το acyclovir (19.5%), το cefadroxil (17.8%), το valsartan (14.1%), το sulfamethoxazole (9.2%) και το diclofenac (5.&%), ενώ το trimethoprim δεν αποδομήθηκε.



Διάγραμμα 4.40 Σύγκριση ποσοστών απομάκρυνσης των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων με αρχική συγκέντρωση 5 ppm με χρήση P25 TiO_2 έναντι ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι για τις φαρμακευτικές ενώσεις cefadroxil, amoxicillin, metronidazole και diclofenac τα καλύτερα αποτελέσματα φέρει το ZnO, ενώ για το sulfamethoxazole, το trimethoprim, το acyclovir, το valsartan και το carbamazepine το TiO_2.

Συμπερασματικά, από τη σύγκριση των δυο διαγραμμάτων είναι εμφανές ότι με αρχική συγκέντρωση 5 ppm τα ποσοστά της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης είναι υψηλότερα από αυτά με 25 ppm κρατώντας σταθερή τη συγκέντρωση των δυο καταλυτών. Η σημασία του αποτελέσματος αυτού έγκειται στο γεγονός ότι στα λύματα οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών που συναντώνται είναι πολύ χαμηλότερες (τάξεως ppb). Επίσης, σε χαμηλές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ενώσεων η απόδοση του ZnO αυξάνεται, ενώ σε υψηλότερες το TiO_2 είναι αυτό με τα καλύτερα αποτελέσματα.

Επίδραση οργανικών ουσιών

Οι Edyta Kudlek et al., αξιολόγησαν την επίδραση των οργανικών ενώσεων του μοντέλου εκροής ΕΕΛ στην αποικοδόμηση των φαρμακευτικών ενώσεων και προέκυψε σημαντική μείωση που πιθανόν να οφείλεται στην προσρόφηση τους τόσο στην επιφάνεια του καταλύτη όσο και στις οργανικές ενώσεις. Επίσης, η αυξημένη απόδοση της αποσύνθεσης των μικρορυπαντών μπορεί να οφείλεται στην παρουσία νιτρωδών και νιτρικών που μπορεί έμμεσα να αποτελούν πρόσθετη πηγή ριζών υδροξυλίου σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις [48]:

$$NO_3^- \xrightarrow{hv} O^{\bullet -} + NO_2^{\bullet}$$

$$NO_2^- \xrightarrow{hv} O^{\bullet -} + NO^{\bullet}$$

$$O^{\bullet -} + H^+ \xrightarrow{hv} +OH^{\bullet}$$

Σε συμφωνία με τα παραπάνω είναι και η έρευνα από τους Perini et al. που επισημαίνει ότι είναι πιθανόν η παρουσία νιτρικών να έχει αυξήσει το ρυθμό αποικοδόμησης των ρύπων λόγω του σχηματισμού ριζών OH μέσω της φωτόλυσης των νιτρικών. Επίσης, βρέθηκε ότι η παρουσία διαλυμένου οργανικού κλάσματος μπορεί να επιταχύνει την αποικοδόμηση των ρύπων μέσω του σχηματισμού οξειδωτικών ειδών όπως O_2, H_2O_2 και $OH^{\bullet}$ [21].

Στην παρούσα εργασία, προκύπτει ότι η φωτοκαταλυτική αποδόσμηση των υπό μελέτη φαρμακευτικών ενώσεων φέρει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης στην περίπτωση που ως μήτρα χρησιμοποιείται δείγμα από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων σε σχέση με τη μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία. Αυτό το γεγονός πιθανόν να οφείλεται στην υψηλότερη τιμή του COD και των νιτρικών, όπως προκύπτει από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Εξαίρεση αποτελούν οι φαρμακευτικές ενώσεις cefadroxil, metronidazole και acyclovir. Όσον αφορά την υδάτινη μήτρα, είναι αναμενόμενο τα ποσοστά απομάκρυνσης να είναι υψηλότερα από τις άλλες δυο μήτρες αφού δεν παρεμποδίζεται η φωτοκατάλυση των φαρμακευτικών ενώσεων από άλλες ουσίες και ιόντα.

4.4 Φωτοκατάλυση μίγματος των εννέα φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων με χρήση 200 ppm TiO_2 και ZnO ως καταλύτες

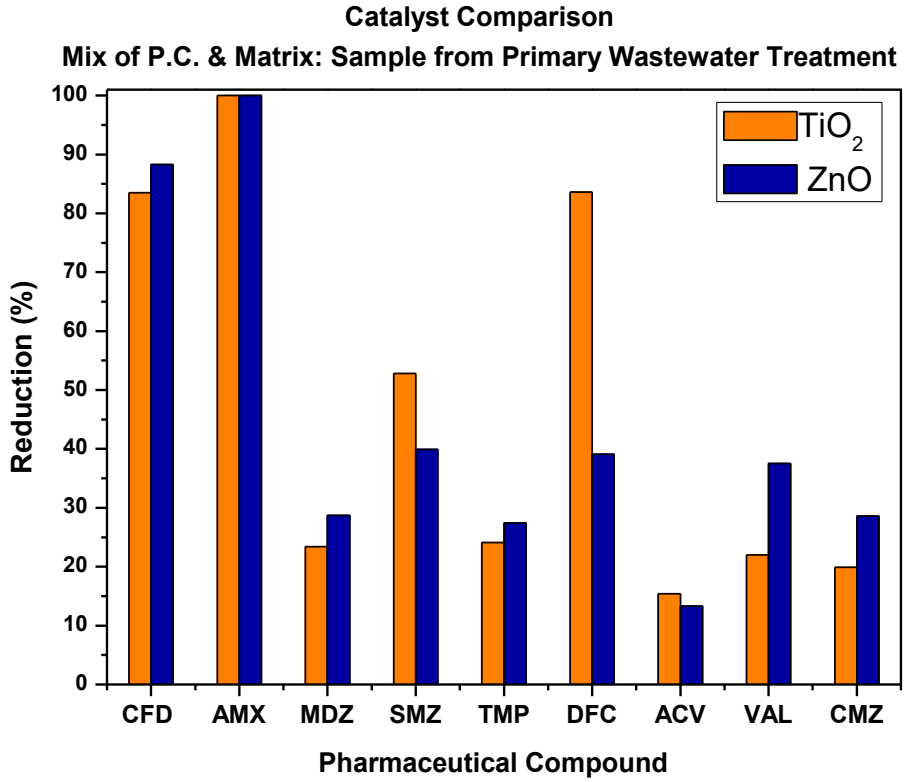
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του μίγματος των εννέα φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα δείγματος τόσο μετά από πρωτοβάθμια όσο μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων με τη χρήση 200 ppm Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες. Ο χαρακτηρισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων του εκάστοτε δείγματος αναφέρεται στις προηγούμενες ενότητες στους Πίνακες 4.4 και 4.5. Επίσης, η ακριβής αρχική συγκέντρωση της εκάστοτε φαρμακευτικής ένωσης και για τις δυο μήτρες που προέκυψε από την εφαρμογή της μεθόδου HPLC, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.6.

Πίνακας 4.6 Αρχικές συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων στις δυο διηθημένες μήτρες.

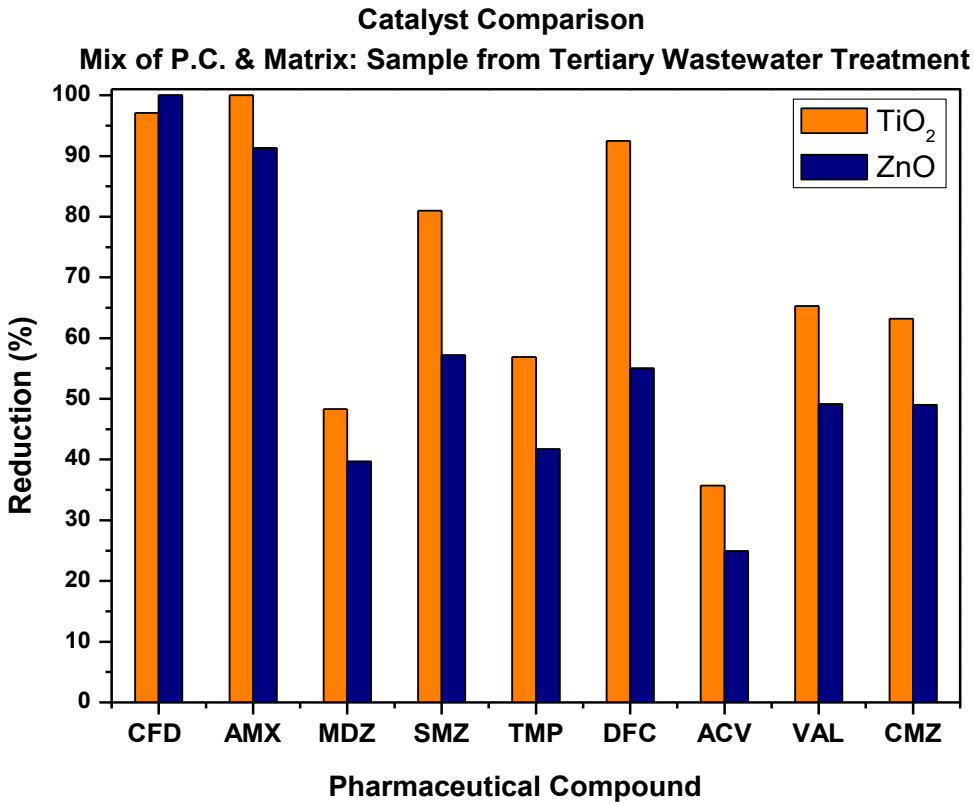
Φαρμακευτικές Ενώσεις	**Συγκέντρωση (μg/L) Δ. Πρωτοβ. + spike Φ.Ε.**	**Συγκέντρωση (μg/L) Δ. Τριτοβ. + spike Φ.Ε.**
CFD	260.0	217.1
AMX	247.8	252.4
MDZ	494.3	504.9
SMZ	449.2	432.4
TMP	520.4	516.6
DFC	478.7	529.2
ACV	396.2	473.3
VAL	513.8	423.7
CMZ	513.0	528.1

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ενώσεων cefadroxil και amoxicillin είναι περίπου υποδιπλάσιες από αυτές των άλλων ενώσεων και στις δυο μήτρες. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ενώσεων κυμαίνονται από 400 – 530 μg/L.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα ποσοστά αποδόμησης του μίγματος των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια και τριτοβάθια επεξεργασία αστικών λυμάτων μετά από 3 ώρες ακτινοβόλησης με τη χρήση P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες.



Διάγραμμα 4.41 Σύγκριση ποσοστών απομάκρυνσης ανά φαρμακευτική ένωση στο μίγμα με χρήση P25 TiO_2 έναντι ZnO σε μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία.



Διάγραμμα 4.42 Σύγκριση ποσοστών απομάκρυνσης ανά φαρμακευτική ένωση στο μίγμα με χρήση P25 TiO_2 έναντι ZnO σε μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, 4.41 και 4.42, παρατηρείται ότι τα υψηλοτερά ποσοστά αποδόμησης του μίγματος των φαρμακευτικών ενώσεων εμφανίζονται στη μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Επίσης, ο καταλύτης που προκύπτει ότι είναι πιο αποτελεσματικός είναι το P25 TiO_2 με τη μοναδική εξαίρεση να αποτελεί το cefadroxil με ελάχιστα καλύτερη αποδόμηση με τη χρήση του ZnO. Ωστόσο, τα ποσοστά αποδόμησης του μίγματος είναι αρκετά ικανοποιητικά και για τη μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία. Η πλειοψηφία των φαρμακευτικών ενώσεων φέρει καλύτερα αποτελέσματα με τη χρήση του ZnO ως καταλύτη. Για τις ενώσεις cefadroxil και amoxicillin παρατηρούνται τα υψηλότερα ποσοστά αποικοδόμησης στη μήτρα δείγματος τόσο από πρωτοβάθμια όσο και από τριτοβάθμια επεξεργασία λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης τους στο μίγμα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες φαρμακευτικές ενώσεις.

Όσον αφορά τη μήτρα δείγματος μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία, οι ενώσεις sulfamethoxazole και diclofenac, αποδομούνται σε υψηλό βαθμό με τη χρήση του P25 TiO_2. Ακολουθούν οι ενώσεις valsartan και carbamazepine που φέρουν παρόμοια αποδόμηση μεταξύ τους και ως προς τους δυο καταλύτες. Τέλος, για τις ενώσεις metronidazole και acyclovir παρατηρείται η χαμηλότερη αποδόμηση. Για τη φωτοκατάλυση σε μήτρα δείγματος μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία, η αποδόμηση των ενώσεων sulfamethoxazole και diclofenac είναι υψηλότερη με τη χρήση του P25 TiO_2 όπως και στη τριτοβάθμια μήτρα αλλά σε μικρότερα ποσοστά. Εν συνεχεία, οι ενώσεις valsartan, metronidazole, carbamazepine και trimethoprim φέρουν καλύτερη αποδόμηση με τη χρήση του ZnO. Τέλος, η ένωση acyclovir φέρει τη χαμηλότερη αποδόμηση και σε αυτή την περίπτωση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη φωτοκαταλύση του μίγματος των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων είναι εξαιρετικά ικανοποιητικά. Για το λόγο αυτό, η φωτοκατάλυση μπορεί να εφαρμοστεί ως επιπλέον στάδιο επεξεργασίας μετά από την τριτοβάθμια επεξεργασία των αστικών λυμάτων προκειμένου να αποφεύγεται η διάθεση των φαρμακευτικών ενώσεων στο υδάτινο περιβάλλον.

Συμπερασματικά, με τη μέθοδο UV-Vis δεν είναι εφικτό να ποσοτικοποιηθούν τα παραπροϊόντα που πιθανόν να απορροφούν στα υπό μελέτη μήκη κύματος. Από την άλλη πλευρά, η μέθοδος HPLC εφαρμόζεται στην παρούσα περίπτωση σε μίγμα φαρμακευτικών ενώσεων όπου υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Ωστόσο, και οι δυο μέθοδοι εφαρμόζονται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και επομένως δεν είναι άμεσα συγκρίσιμες.

4.5 Εφαρμογή των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης σε νοσοκομειακά απόβλητα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης όπως UV, UV/H_2O_2, φωτοκατάλυσης με P25 TiO_2 και 2% rGO-TiO_2, φωτοκατάλυση με TiO_2/ H_2O_2 και Photo Fenton σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα.

Προηγουμένως, τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, τα οποία αναγράφονται στον Πίνακα 4.7 καθώς και ως προς στις ενώσεις που περιέχονται σε αυτά. Αδιαμφισβήτητα, μεγάλο πλήθος φαρμακευτικών ουσίων όλων των κατηγοριών εμπεριέχονται στα υπό μελέτη νοσοκομειακά απόβλητα, περίπου 152 είδη όπως ανιχνεύτηκαν με τη συνδυαστική χρήση των μεθόδων ανάλυσης UHPLC-QToF-MS εκ των οποίων και η πλειοψηφία των φαρμακευτικών ενώσεων που μελέτηθηκαν διεξοδικά στις προηγούμενες ενότητες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.8. Αποδεικνύεται ότι η μέθοδος της φωτοκατάλυσης στο μίγμα των εννέα φαρμακευτικών ουσιών φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αποδόμηση τους. Η απόρροια αυτού του γεγονόντος είναι ότι η εφαρμογή, όχι μόνο της διεργασίας της φωτοκατάλυσης, αλλά και των προαναφερθέντων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης, πρόκειται να εξεταστεί.

Πίνακας 4.7 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός δειγμάτων νοσοκομειακών αποβλήτων.

Φυσικοχημικοί Παράμετροι	**Ονομασία Δείγματος**									
	1A	**1B**	**2A**	**2B**	**3A**	**3B**	**4A**	**4B**	**5A**	**5B**
TS (mg/L)	835	970	790	1190	1160	900	840	1215	475	1975
VS (mg/L)	40	135	325	220	385	330	50	290	435	500
COD (mg/L)	323.3	330.1	389.1	287.8	493.8	350.3	407.7	434.7	557.9	245.6
TN (mg/L)	133.8	90.5	176.9	77,9	194.3	94.8	143.2	105.4	157.8	86.8
PO_4-P (mg/L)	9.8	9.4	12.3	8.5	11.6	9.8	11.0	10.3	11.4	6.9
pH	7.03	7.19	7.43	7.46	7.70	7.32	7.26	6.94	7.51	7.32

Πίνακας 4.8 Φαρμακευτικές ενώσεις που περιέχονται στα υπό μελέτη νοσοκομειακά απόβλητα και ταυτόχρονα έχουν μελετηθεί στις διάφορες μήτρες.

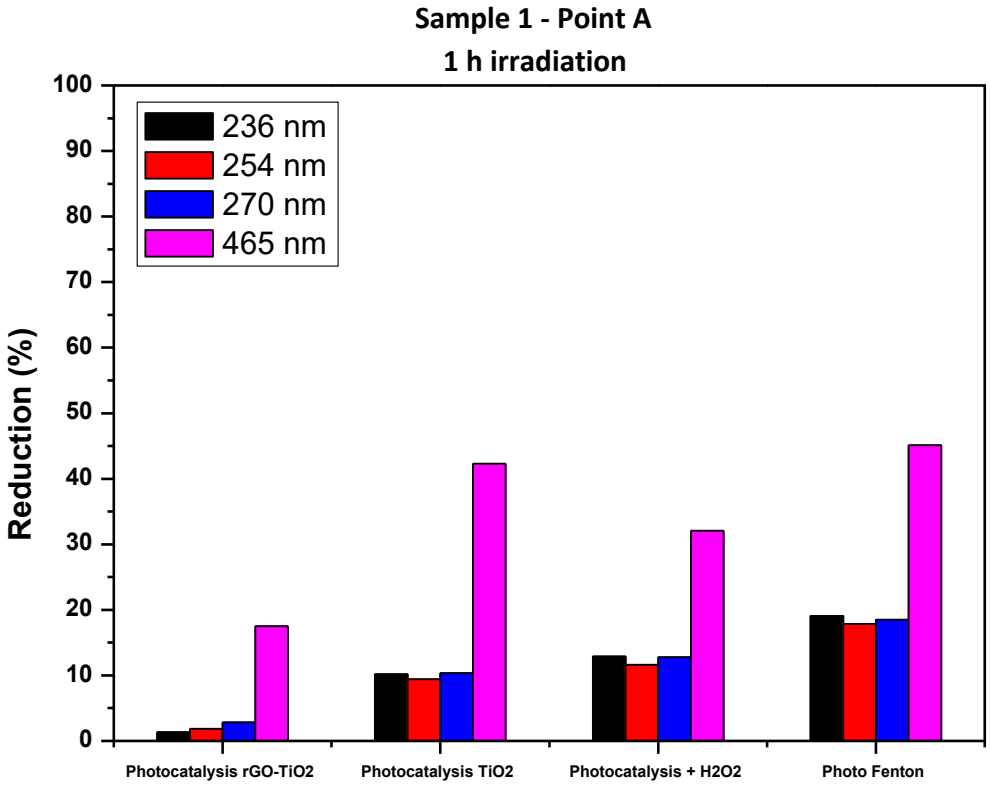
Φαρμακευτική Ένωση	**Συγκέντρωση (μg/L)[a]**
Acyclovir	220.43
Carbamazepine	12.06
Metronidazole	33.98
Sulfamethoxazole	10.61
Trimethoprim	1.62

[a] Η συγκέντρωση αναφέρεται στο μέσο όρο των συγκεντρώσεων των δέκα δειγμάτων νοσοκομειακών αποβλήτων.

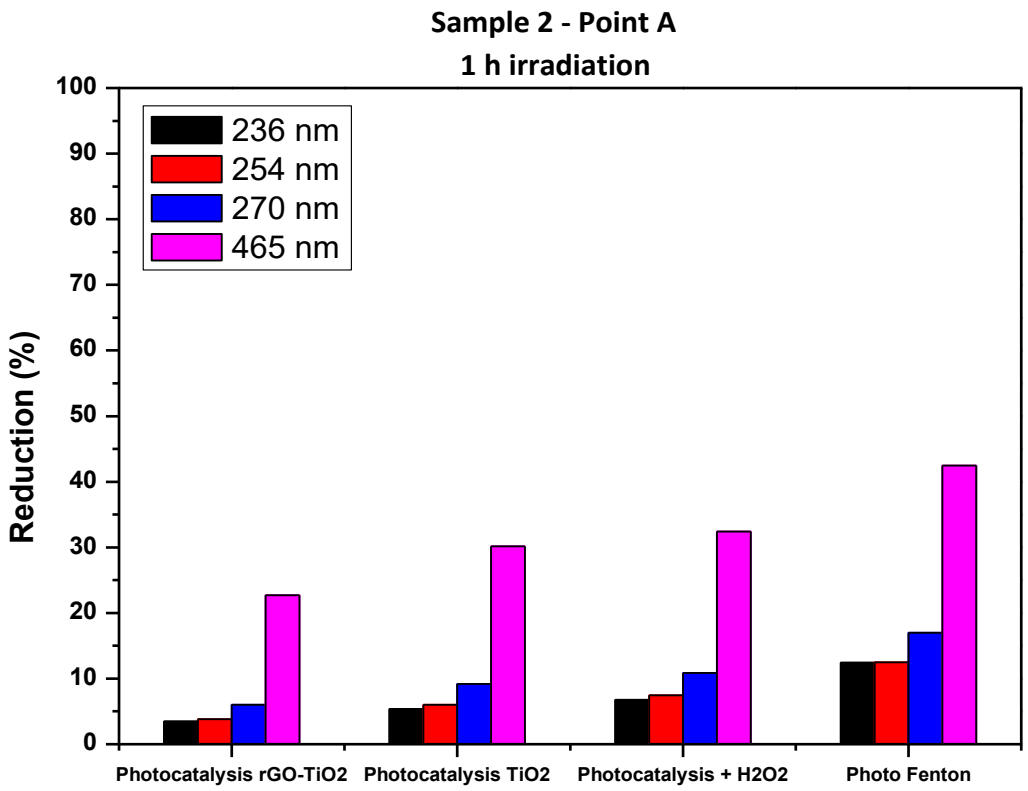
4.5.1 Σύνοψη αποτελεσμάτων της εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στα νοσοκομειακά απόβλητα

Στα παρακάτω ραβδογράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα της φωτοκατάλυσης με 500 ppm 2% rGO-TiO_2, της φωτοκατάλυσης με 1000 ppm Degussa P25 TiO_2 καθώς και σε συνδυασμό με 25 mM H_2O_2 και της Photo Fenton με 20 ppm Fe^{2+} και 25 mM H_2O_2 μετά από 60 λεπτά ακτινοβολίας UV. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα διεξήχθηκαν μέχρι τα 180 λεπτά ακτινοβόλησης, όμως τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι συγκριτικά χαμηλότερα από αυτά των 60 λεπτών πιθανόν λόγω παραγωγής παραπροϊόντων που απορροφούν στα συγκεκριμένα μήκη κύματος που εξετάζονται. Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα των διεργασιών της φωτόλυσης και της φωτόλυσης με H_2O_2 επέφεραν μηδενική απόδοση και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται στα διαγράμματα.

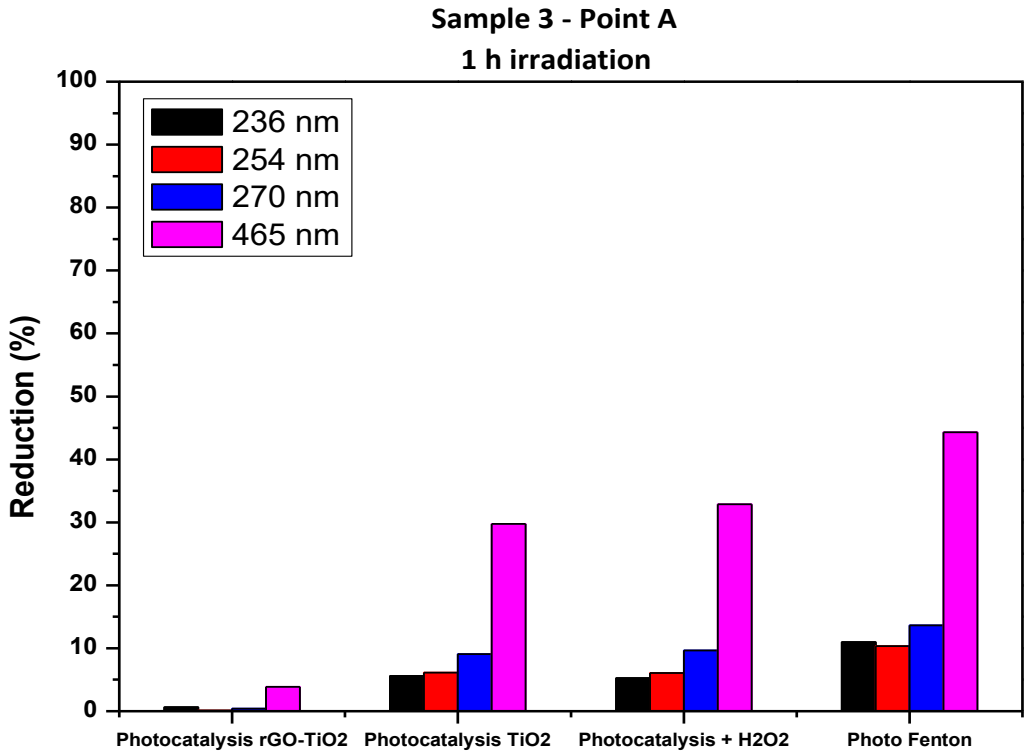
Τα Διαγράμματα 4.43 έως 4.47, που ακολουθούν αφορούν το σημείο Α της δειγματοληψίας, δηλαδή από το νέο κτίριο του Βενιζέλειου Νοσοκομείου Ηρακλείου, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Από τη στοχευμένη ανάλυση των δειγμάτων προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις όλων των φαρμακευτικών ενώσεων είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές του σημείου Β.



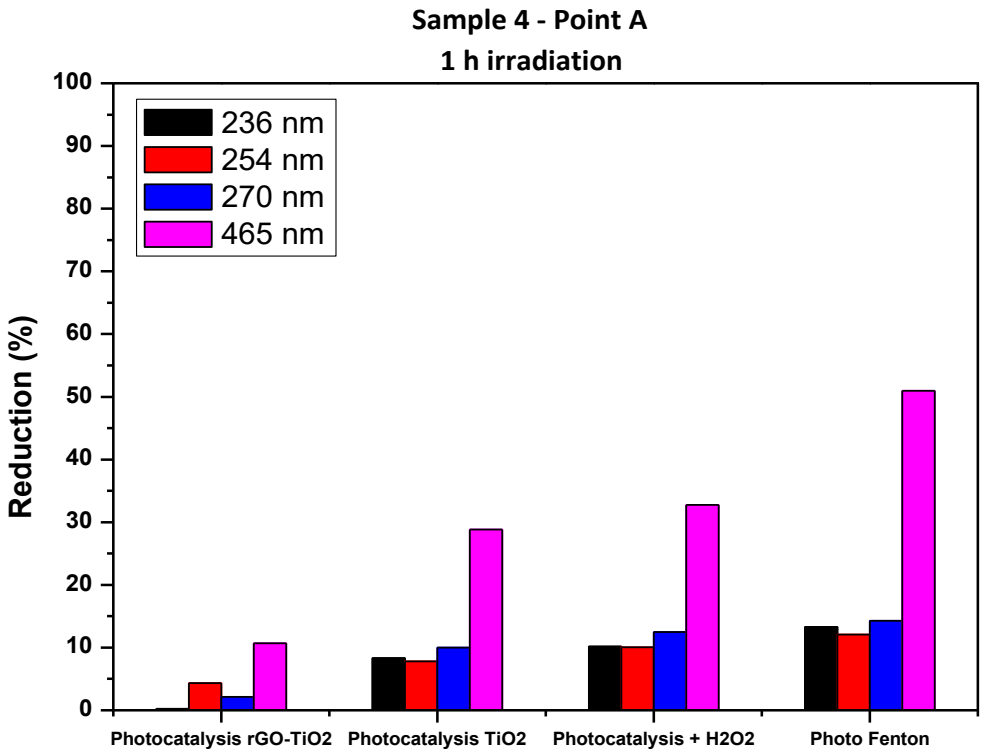
Διάγραμμα 4.43 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 1Α μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



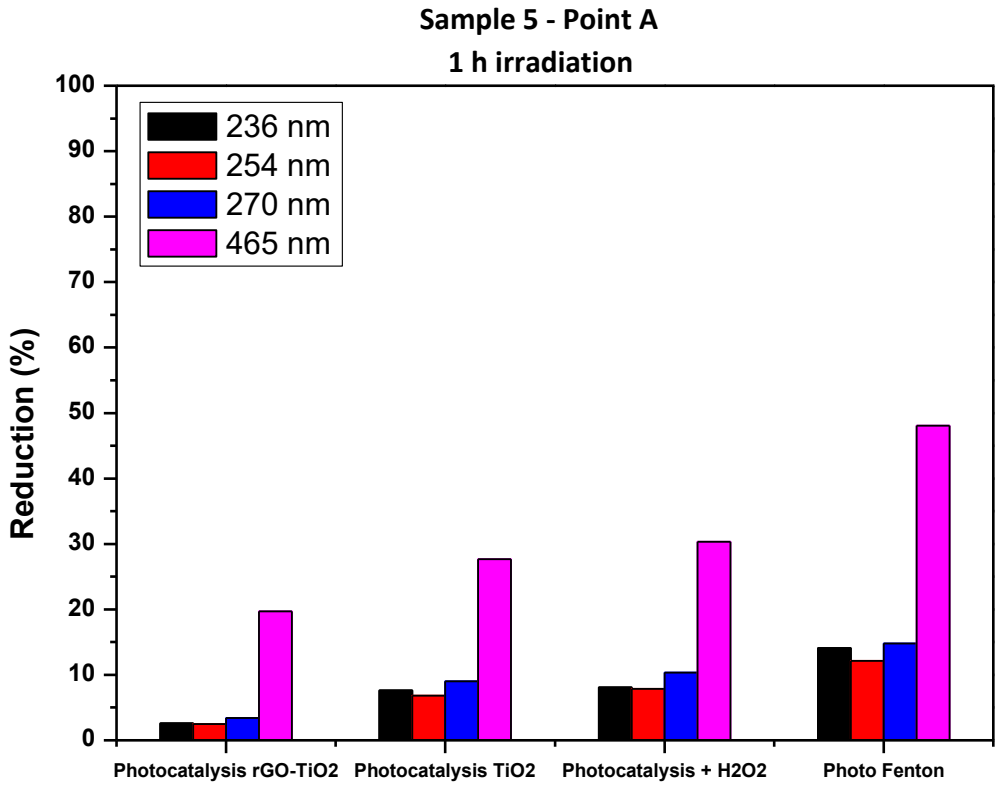
Διάγραμμα 4.44 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 2Α μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



Διάγραμμα 4.45 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 3Α μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



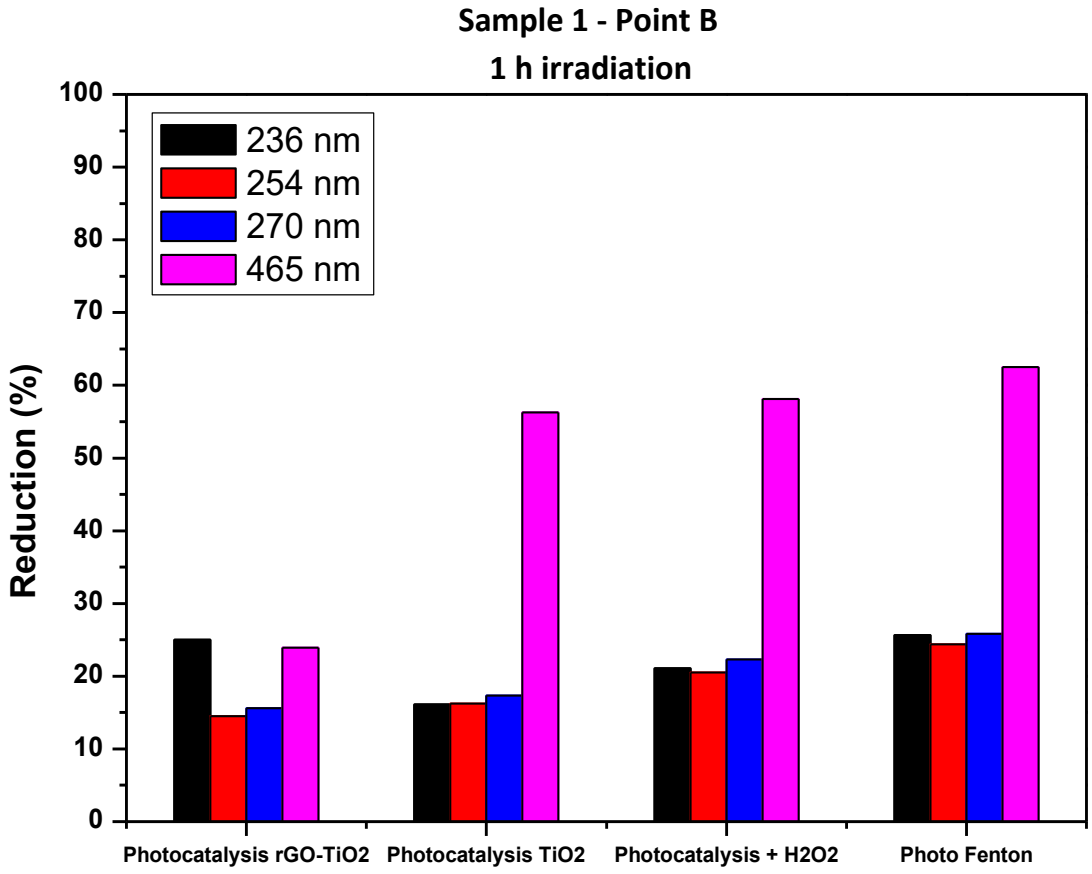
Διάγραμμα 4.46 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 4Α μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



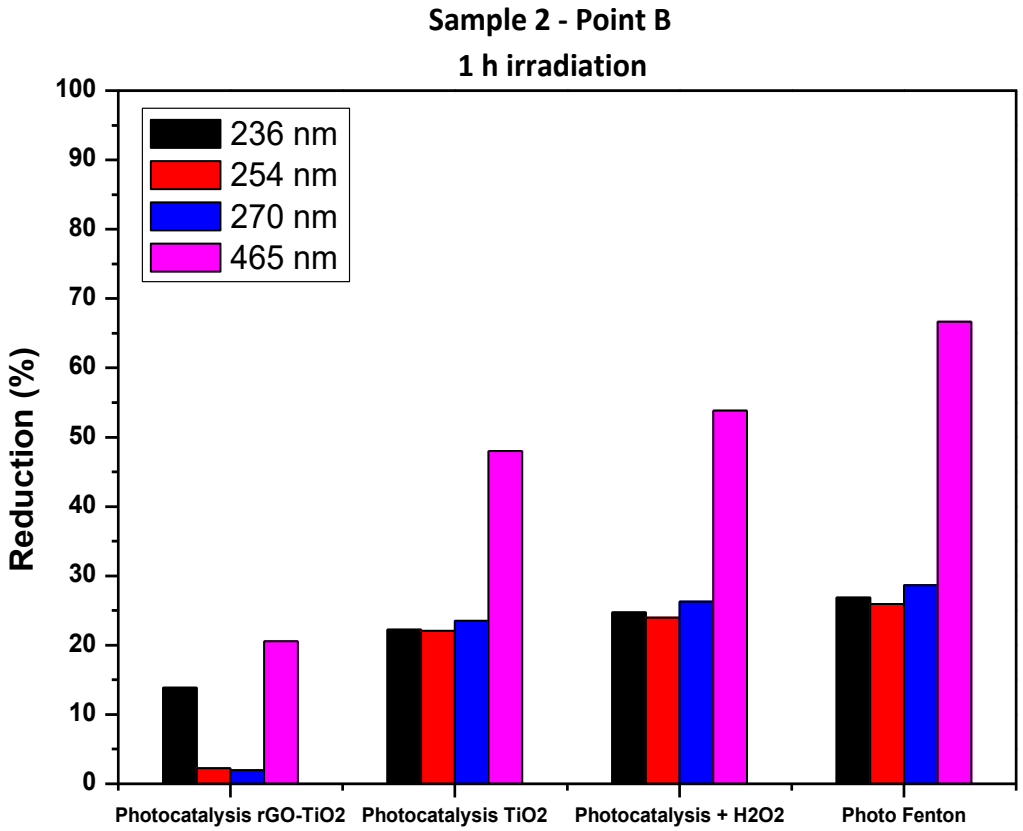
Διάγραμμα 4.47 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 5Α μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.

Βάσει των παραπάνω διαγραμμάτων παρατηρείται ότι η μέθοδος Photo Fenton με δισθενή σίδηρο εμφανίζει υψηλότερα ποσοστά μείωσης της απορρόφησης σ'όλα τα μήκη κύματος. Από την άλλη μεριά, η φωτοκατάλυση με P25 TiO_2 σε συνδυασμό με H_2O_2 εμφανίζει υψηλότερη μεταβολή απορρόφησης από τη φωτοκατάλυση με P25 TiO_2, όπως είναι αναμενόμενο εξαιτίας των περισσότερων ριζών υδροξυλίου που δημιουργούνται λόγω του H_2O_2. Παρόλα αυτά, στην πλειοψηφία των δειγμάτων τα αποτελέσματα είναι πολύ κοντά. Τέλος, η φωτοκατάλυση με το συνθετικό καταλύτη 2% rGO-TiO_2 εμφανίζει μεν τις χαμηλότερες μεταβολές απορρόφησης σ'όλα τα μήκη κύματος, όμως χρησιμοποιείται η υποδιπλάσια δόση καταλύτη.

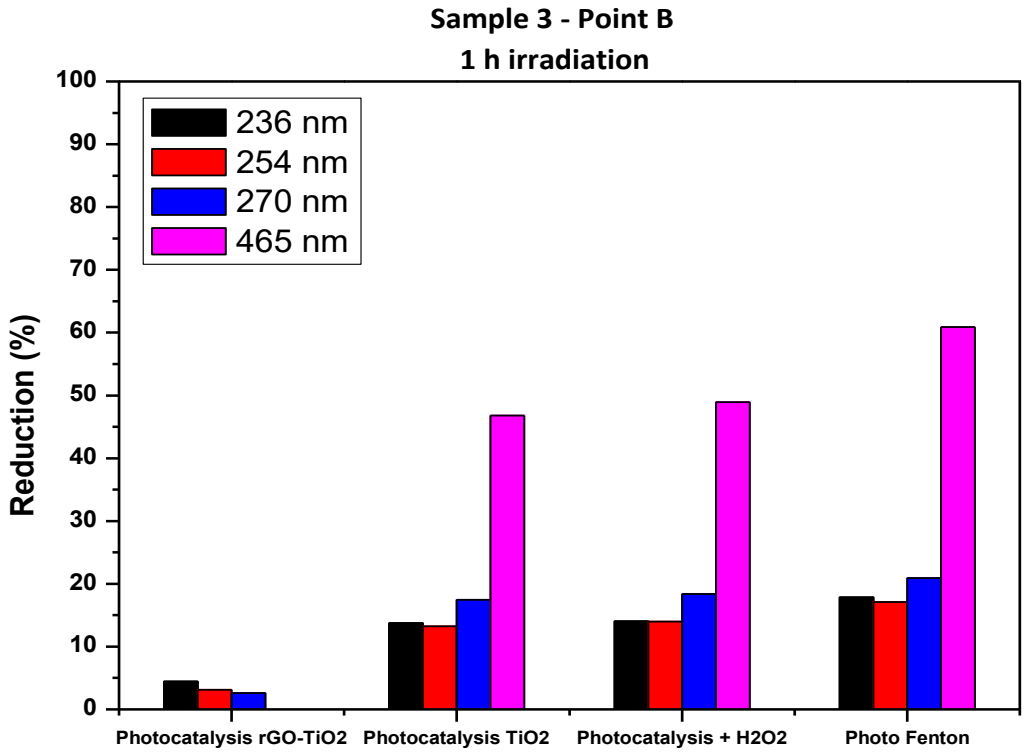
Εν συνεχεία, παρουσιάζονται τα Διαγράμματα 4.48 έως 4.52 αφορούν τα δείγματα που προέρχονται από το σημείο Β της δειγματοληψίας, δηλαδή από όλο το νοσοκομείο και είναι λιγότερα επιβαρυμένα σε σχέση με αυτά του σημείου Α.



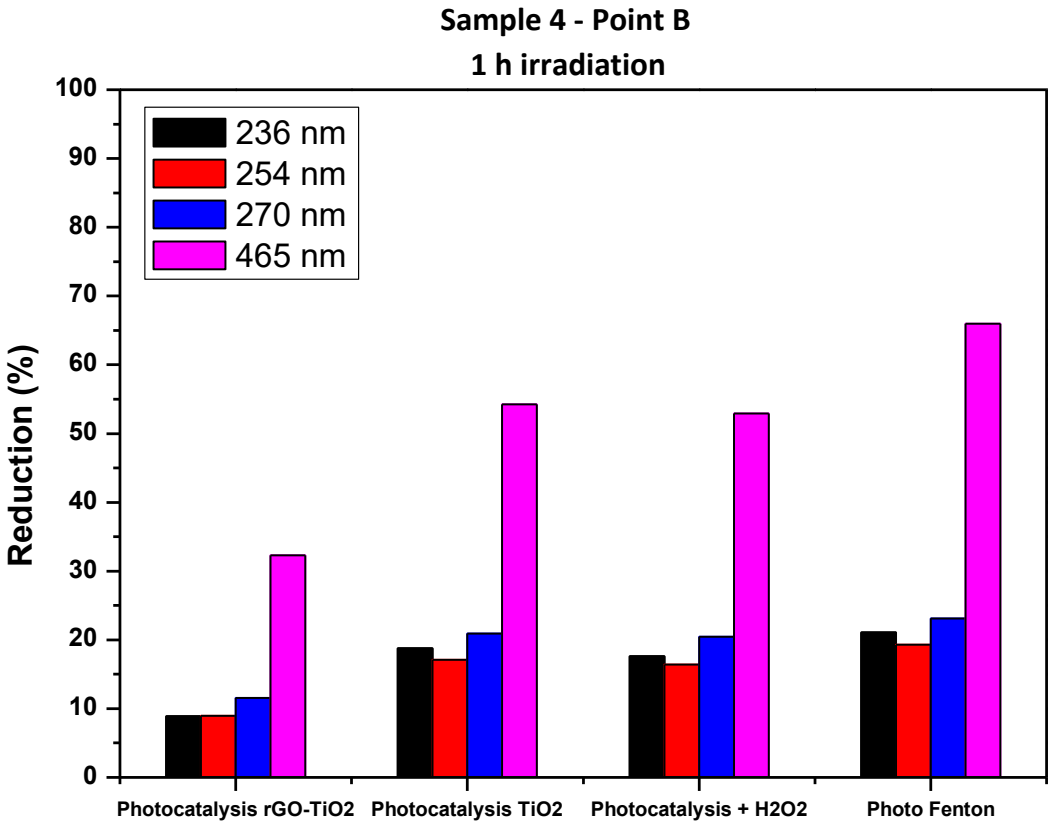
Διάγραμμα 4.48 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 1Β μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



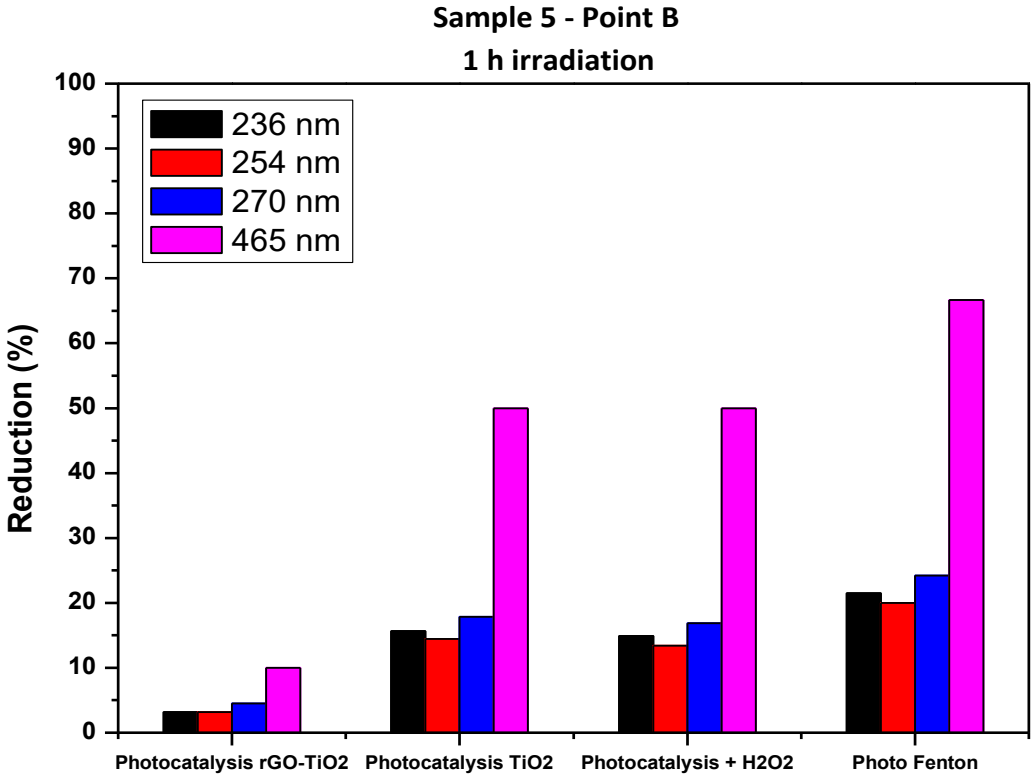
Διάγραμμα 4.49 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 2Β μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



Διάγραμμα 4.50 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 3Β μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



Διάγραμμα 4.51 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 4Β μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.



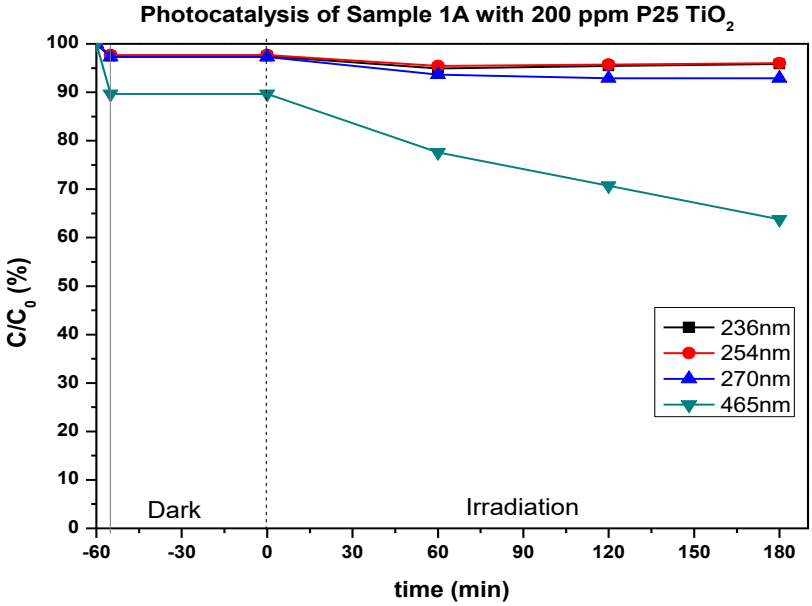
Διάγραμμα 4.52 Αποτελέσματα εφαρμογής προηγμένων μεθόδων οξείδωσης στο δείγμα 5Β μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης.

Ομοίως με το σημείο δειγματοληψίας Α, η μέθοδος Photo Fenton εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερα ποσοστά μείωσης της απορρόφησης σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Ακολούθως, η φωτοκατάλυση με P25 TiO_2 σε συνδυασμό με H_2O_2 εμφανίζει ελάχιστα υψηλότερη μεταβολή απορρόφησης από τη φωτοκατάλυση με P25 TiO_2. Τέλος, η φωτοκατάλυση με το συνθετικό καταλύτη 2% rGO-TiO_2 εμφανίζει τις χαμηλότερες μεταβολές απορρόφησης σ'όλα τα μήκη κύματος μιας και εφαρμόζεται η υποδιπλάσια δόση καταλύτη. Αξίζει να επισημανθεί ότι τα ποσοστά μείωσης της απορρόφησης του σημείου Β είναι υψηλότερα από αυτά του Α, λόγω του ότι είναι πιο αραιωμένα αφού προέρχονται από όλο το νοσοκομείο.

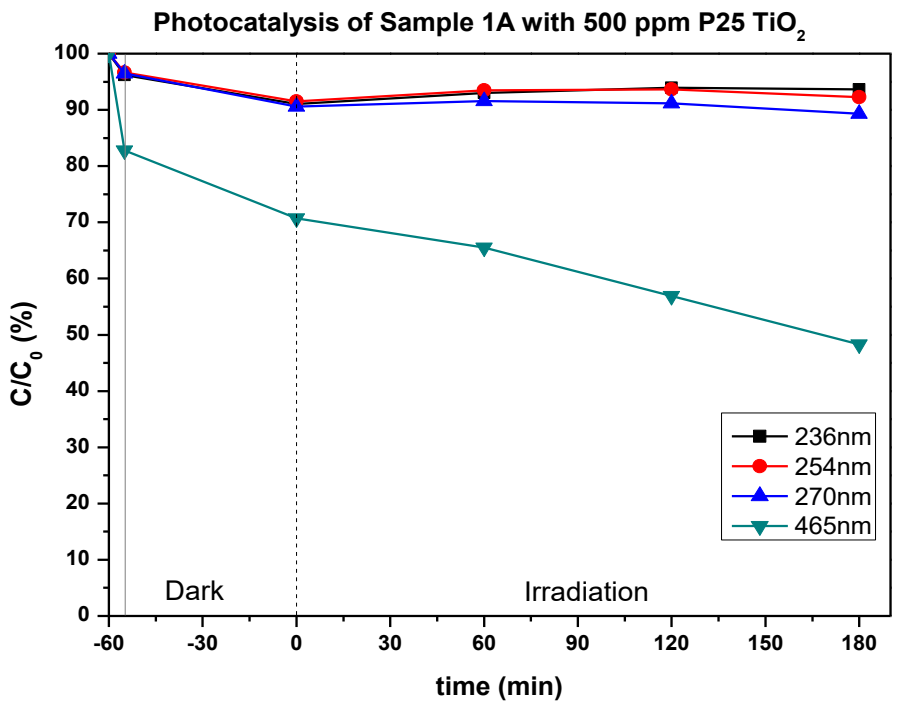
4.5.2 Φωτοκατάλυση με P25 TiO_2 και σε συνδυασμό με H_2O_2 στο δείγμα νοσοκομειακών αποβλήτων 1Α

Στην παρούσα ενότητα, επιλέχθηκε ένα δείγμα νοσοκομειακών αποβλήτων από το σημείο Α που θεωρείται περισσότερο επιβαρυμένο προκειμένου να εξεταστεί περαιτέρω η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη Degussa P25 TiO_2 στη διεργασία της φωτοκατάλυσης καθώς και ο συνδυασμός με συγκεντρώσεις H_2O_2. Πιο συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις που εφαρμόζονται είναι 200, 500 και 1000 ppm P25 TiO_2 καθώς και οι ίδιες συγκεντρώσεις του καταλύτη σε συνδυασμό με 7, 14 και 24 mM H_2O_2, έτσι κρατώντας σταθερή τη συγκέντρωση του H_2O_2 και αλλάζοντας την παράμετρο της δόσης του καταλύτη κάθε φορά προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.

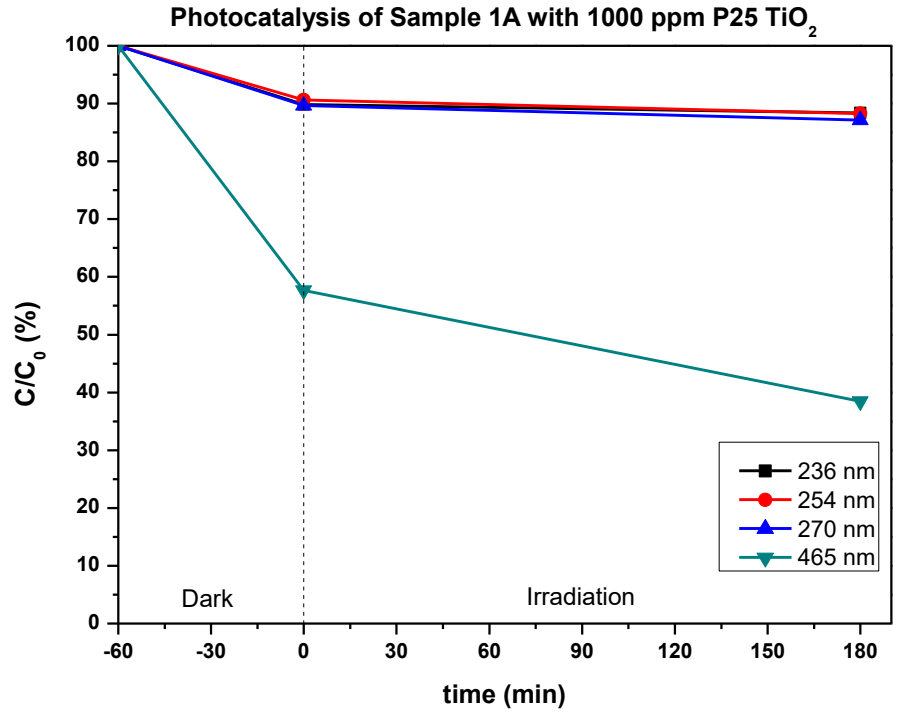
4.5.2.1 Φωτοκατάλυση με 200, 500 και 1000 ppm Degussa P25 TiO_2 ως καταλύτη



Διάγραμμα 4.53 Προφίλ φωτοκαταλύσης δείγματος 1Α με 200 ppm P25 TiO_2.



Διάγραμμα 4.54 Προφίλ φωτοκαταλύσης δείγματος 1Α με 500 ppm P25 TiO_2.



Διάγραμμα 4.55 Προφίλ φωτοκαταλύσης δείγματος 1Α με 1000 ppm P25 TiO_2.

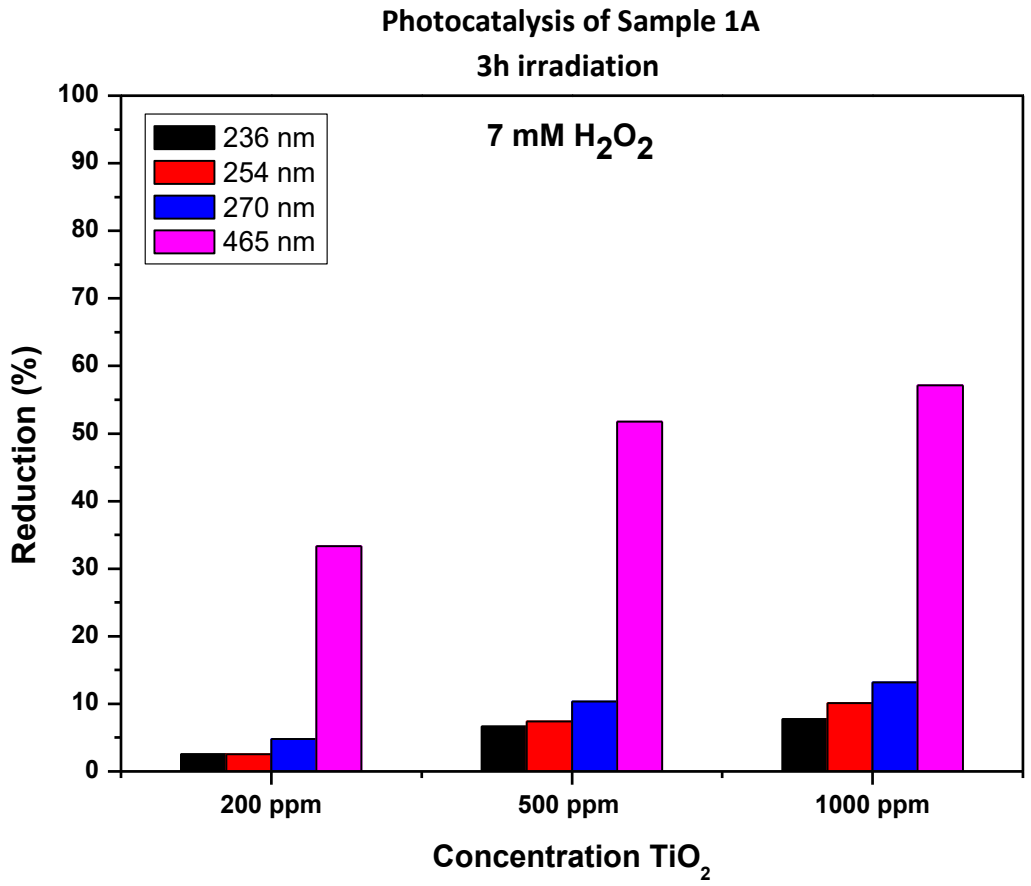
Από τα Διαγράμματα 4.53 έως 4.55 παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση της απορρόφησης σε όλα τα μήκη κύματος που εξετάζονται, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.9. Είναι εμφανές ότι τα αποτελέσματα μετά από 60 λεπτά ακτινοβόλησης είναι σχεδόν σταθερά για τα μήκη κύματος 236, 254 και 270 nm, ενώ συνεχίζει να υπάρχει μείωση για τα 465 nm.

Πίνακας 4.9 Ποσοστιαία μείωση της απορρόφησης ανά συγκέντρωση καταλύτη στα εξεταζόμενα μήκη κύματος μετά από 180 λεπτά ακτινοβολίας.

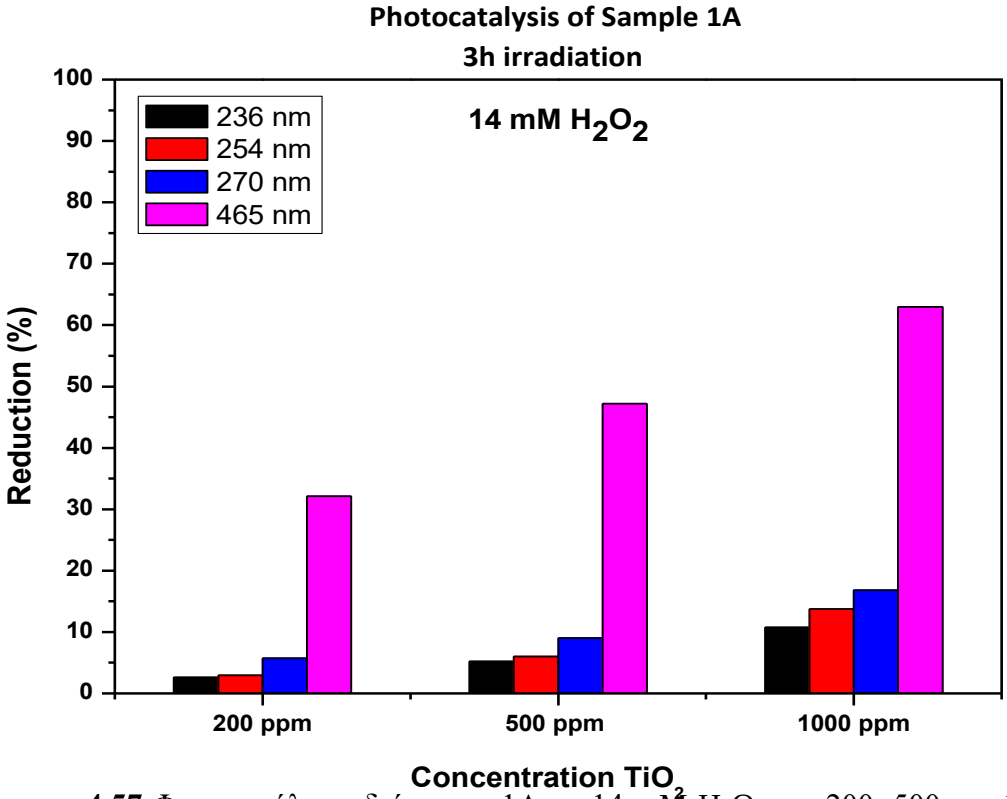
	Ποσοστιαία μείωση απορρόφησης, %			
Συγκέντρωση καταλύτη, ppm	236 nm	254 nm	270 nm	465 nm
200	4.1	4.0	7.1	36.2
500	6.3	7.7	10.7	51.7
1000	11.6	11.8	12.9	61.5

4.5.2.2 Φωτοκατάλυση με 200, 500 και 1000 ppm Degussa P25 TiO_2 ως καταλύτη σε συνδυασμό με 7, 14 και 24 mM H_2O_2

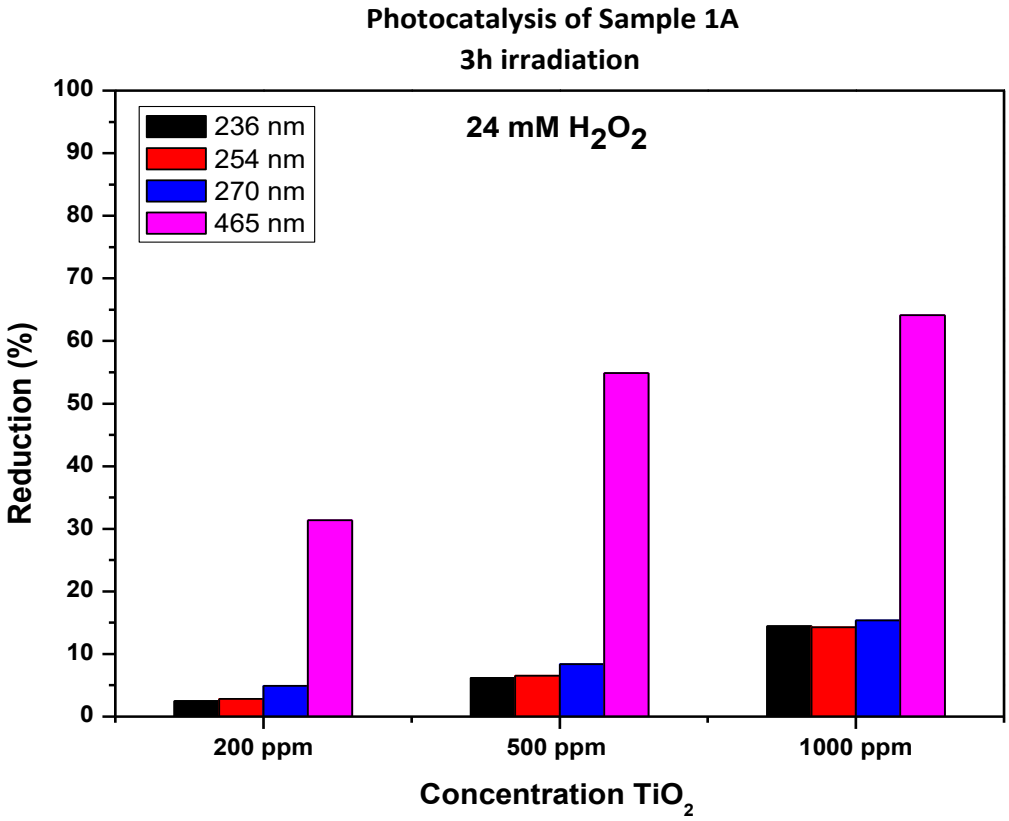
Τα Διαγράμματα 4.56 έως 4.58 που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν κρατώντας σταθερή τη συγκέντρωση του H_2O_2 και μεταβάλλοντας τη δόση του καταλύτη P25 TiO_2.



Διάγραμμα 4.56 Φωτοκατάλυση δείγματος 1A με 7 mM H_2O_2 για 200, 500 και 1000 ppm P25 TiO_2 ως καταλύτη.



Διάγραμμα 4.57 Φωτοκατάλυση δείγματος 1Α με 14 mM H_2O_2 για 200, 500 και 1000 ppm P25 TiO_2 ως καταλύτη.



Διάγραμμα 4.58 Φωτοκατάλυση δείγματος 1Α με 24 mM H_2O_2 για 200, 500 και 1000 ppm P25 TiO_2 ως καταλύτη.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούνται μικρές διακυμάνσεις καθώς μεταβάλλεται η συγκέντρωση του H_2O_2. Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι και σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη P25 TiO_2 επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο, ο βέλτιστος συνδυασμός P25 TiO_2 με H_2O_2 που προκύπτει είναι στις συγκεντρώσεις των 1000 ppm με 24 mM σε σύγκριση και με την περίπτωση της φωτοκατάλυσης που χρησιμοποιείται η αντίστοιχη συγκέντρωση καταλύτη.

4.6 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση μίγματος νοσοκομειακών αποβλήτων σε πιλοτική μονάδα

Η πιλοτική μονάδα επεξεργασίας των νοσοκομειακών λυμάτων για την ολοκληρωμένη μεθοδολογία διαχείρισης τους έχει ήδη κατασκευαστεί στο Βενιζέλειο Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου (ΒΓΝΗ), στην οποία πρόκειται να δοκιμαστούν όλα τα παραπάνω αποτελέσματα. Μελλοντικά, ως στόχος πέρα από την παρακολούθηση των φυσικοχημικών παραμέτρων, πρόκειται να είναι και η παραμετροποίηση των βέλτιστων παραμέτρων λειτουργίας της μονάδας και κυρίως του αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης.

Επιπλέον, έχουν ήδη πραγματοποιηθεί κάποιες δοκιμές στον αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης της πιλοτικής μονάδα. Πιο συγκεκριμένα, στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων, που έχουν μελετηθεί και ταυτόχρονα εμπεριέχονται στα νοσοκομειακά απόβλητα, από την εφαρμογή UV/H_2O_2 και UV/TiO_2 στον αντιδραστήρα της πιλοτικής μονάδας που προέκυψαν με τη συνδυαστική χρήση των μεθόδων ανάλυσης UHPLC-QToF-MS.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα απομάκρυνσης συγκεκριμένων φαρμακευτικών ενώσεων με εφαρμογή UV/H_2O_2 και UV/TiO_2 στον αντιδραστήρα της πιλοτικής μονάδας.

Α/Α Δείγματος	Είσοδος Πιλοτικής Μονάδας (μg/L)	Εισόδος μονάδας φωτοκατάλυσης (μg/L)	UV/H_2O_2 20 ppm (10 h ανακυκλοφορία) (μg/L)	UV/TiO_2 200 ppm (10 h ανακυκλοφορία) Ακολουθεί την επεξεργασία με H_2O_2 (μg/L)	Τελικό UV/TiO_2 (10 h επιπλέον ανακυκλοφορία) Χωρίς προσθήκη νέου καταλύτη (μg/L)
Acyclovir	27.0	4.84	2.60	<1.94	<1.94
Carbamazepine	11.3	8.54	6.06	4.04	2.79
Metronidazole	5.86	2.25	1.82	1.33	<1.31
Sulfamethoxazole	30.2	1.31	0.597	0.580	<0.163
Trimethoprim	2.57	0.240	0.235	0.133	0.101
Valsartan	13.2	2.21	2.16	1.140	0.802

Ειδικότερα, το acyclovir έφτασε στην πλήρη απομάκρυνση του με UV/TiO_2, ενώ με UV/H_2O_2 το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 46.3%. Το carbamazepine είχε 29% και 52.7% με UV/H_2O_2 και UV/TiO_2, αντίστοιχα. Το metronidazole έφτασε σε 19.1% απομάκρυνση με UV/H_2O_2 και 40.9% απομάκρυνση με UV/TiO_2. Τα ποσοστά απομάκρυνσης για το sulfamethoxazole είναι 54.4% και 55.7% με UV/H_2O_2 και UV/TiO_2, αντιστοίχως. Το trimethoprim έχει μόνο 2.1% και 44.6% με με UV/H_2O_2 και UV/TiO_2, αντίστοιχα. Τέλος, τα ποσοστά απομάκρυνσης για το valsartan είναι 2.3% με UV/H_2O_2 και 48.4% με UV/TiO_2.

Αξίζει να αναφερθεί ότι σε υψηλότερο χρόνο παραμονής στο σύστημα UV/TiO_2, τα ποσοστά απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών συνεχίζουν να αυξάνονται με το acyclovir, metronidazole και sulfamethoxazole να βρίσκονται κάτω από τα όρια ανίχνευσης και το carbamazepine με 67.3%, το trimethoprim με 57,9% και το valsartan με 63,7% απομάκρυνση.

Εν κατακλείδι, οι φαρμακευτικές ενώσεις απομακρύνονται εξαιρετικά ικανοποιητικά και στις δυο περιπτώσεις με καλύτερα αποτελέσματα να επιφέρει η εφαρμογή UV/TiO_2. Άλλο ένα εξίσου σημαντικό συμπέρασμα είναι το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος συνδυασμός βιολογικών μεθόδων με προηγμένες μεθόδους οξείδωσης που εφαρμόζεται στην παρούσα πιλοτική μονάδα είναι εξαιρετικά αποδοτικός στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων.

Εικόνα 4.7 Πιλοτική μονάδα στο Βενιζέλειο Γενικό Νοσοκομείο Ηρακλείου.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η απομάκρυνση εννέα διαδεδομένων φαρμακευτικών ρύπων (cefadroxil, amoxicillin, metronidazole, sulfamethoxazole, trimethoprim, diclofenac, acyclovir, valsartan, carbamazepine) μέσω της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση Degussa P25 TiO_2 και ZnO ως ημιαγώγιμα φωτοκαταλυτικά υλικά. Η εφαρμογή της έγινε σε τρεις διαφορετικές μήτρες, δηλάδη σε υδάτινη, σε δείγμα μετά από πρωτοβάθμια και τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Εν συνεχεία, εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική τους αποδόμηση ως μίγμα φαρμακευτικών ουσιών σε μήτρα τόσο από δείγμα πρωτοβάθμιας όσο και από τριτοβάθμιας επεξεργασίας αστικών λύματων με τη χρήση P25 TiO_2 και ZnO ως καταλύτες. Επιπλέον, εφαρμόστηκαν προηγμένες οξειδωτικές μέθοδοι σε πραγματικά νοσοκομειακά απόβλητα όπως UV, UV/H_2O_2, φωτοκατάλυση, φωτοκατάλυση/H_2O_2 και Photo Fenton.

Η φωτοκατάλυση 25 ppm κάθε φαρμακευτικής ουσίας, εκτός από το carbamazepine (5 ppm) σε υδάτινη μήτρα με 200 ppm P25 TiO_2 φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα μετά από 3 ώρες ακτινοβόλησης. Ειδικότερα, η συγκέντρωση του diclofenac είχε μειωθεί κατά 75.5%, του cefadroxil κατά 72.1%, του valsartan κατά 71.6%, του trimethoprim κατά 57.3%, του metronidazole κατά 53.2%, του sulfamethoxazole κατά 53,0%, του acyclovir κατά 43,9% και τέλος του amoxicillin κατά 34.9%. Η φωτοκατάλυση της αρχικής συγκέντρωσης 5 ppm carbamazepine έχει 97% απόδοση. Στην περίπτωση της μήτρας από δείγμα μετά από πρωτοβάθμια επεξεργασία γίνεται σύγκριση της αποδόσης των δυο καταλυτών ανά φαρμακευτική ένωση. Πιο συγκεκριμένα, σ’ όλες τις φαρμακευτικές ενώσεις ο καταλύτης που φέρει τα καλύτερα αποτελέσματα είναι το P25 TiO_2, εκτός από το carbamazepine που το ZnO έχει καλύτερη απόδοση. Από την άλλη μεριά, σε μήτρα από δείγμα μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων, η φωτοκατάλυση έγινε με αρχικές συγκεντρώσεις 25 και 5 ppm με τη χρήση 200 ppm P25 TiO_2 και ZnO. Συνεπώς, προκύπτει ότι τα ποσοστά της φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης είναι υψηλότερα όταν η αρχική συγκέντρωση των ρύπων είναι 5 ppm σε σχέση με 25 ppm. Επίσης, σε χαμηλές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ενώσεων η απόδοση του ZnO αυξάνεται, ενώ σε υψηλότερες το TiO_2 είναι αυτό με τα καλύτερα αποτελέσματα.

Συμπερασματικά, η φωτοκαταλυτική αποδόσμηση των υπό μελέτη φαρμακευτικών ενώσεων φέρει υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης στην περίπτωση της υδάτινης μήτρας

όπου ακολουθεί η μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων και τέλος η μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία.

Στην περίπτωση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του μίγματος των εννέα φαρμακευτικών ενώσεων, τα υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης εμφανίζονται στη μήτρα δείγματος από τριτοβάθμια επεξεργασία αστικών λυμάτων. Επίσης, ο καταλύτης που προκύπτει ότι είναι πιο αποτελεσματικός είναι το P25 TiO_2 με τη μοναδική εξαίρεση να αποτελεί το cefadroxil με ελάχιστα καλύτερη αποδόμηση με τη χρήση του ZnO. Ωστόσο, τα ποσοστά αποδόμησης του μίγματος είναι αρκετά ικανοποιητικά και για τη μήτρα δείγματος από πρωτοβάθμια επεξεργασία. Η πλειοψηφία των φαρμακευτικών ενώσεων φέρει καλύτερα αποτελέσματα με τη χρήση του ZnO ως καταλύτη.

Όσον αφορά τα νοσοκομειακά υγρά απόβλητα η μέθοδος Photo Fenton εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερα ποσοστά μείωσης της απορρόφησης σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Ακολούθως, η φωτοκατάλυση με 1000 ppm P25 TiO_2 σε συνδυασμό με 24 mM H_2O_2 εμφανίζει ελάχιστα υψηλότερη μεταβολή απορρόφησης από τη φωτοκατάλυση με 1000 ppm P25 TiO_2. Επιπλέον, η φωτοκατάλυση με το συνθετικό καταλύτη 2% rGO-TiO_2 εμφανίζει τις χαμηλότερες μεταβολές απορρόφησης σ’όλα τα μήκη κύματος μιας και εφαρμόζεται η υποδιπλάσια δόση καταλύτη (500 ppm). Ακόμα, σε δοκιμές που έγιναν σε ένα συγκεκριμένο δείγμα νοσοκομειακών αποβλήτων προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη (200, 500 και 1000 ppm) επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στη διεργασία της φωτοκατάλυσης, ενώ η προσθήκη 7, 14 και 24 mM H_2O_2 φέρει μικρές διακυμάνσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων. Τέλος, η εφαρμογή UV/H_2O_2 και UV/TiO_2 στον αντιδραστήρα της πιλοτικής μονάδας έδειξε εξαιρετικές απομακρύνσεις των φαρμακευτικών ενώσεων καθώς και ο συγκεκριμένος συνδυασμός βιολογικών μεθόδων με προηγμένες μεθόδους οξείδωσης που εφαρμόζεται στην παρούσα πιλοτική μονάδα φαίνεται να είναι εξαιρετικά αποδοτικός.

Ως μελλοντική εργασία πέρα από την παρακολούθηση των φυσικοχημικών παραμέτρων και την παραμετροποίηση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της πιλοτικής μονάδας που έχει κατασκευαστεί με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα προαναφερθέντα πειράματα προτείνεται η μελέτη για περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με τη χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, θα πρέπει να μελετηθούν τα παραπροϊόντα που προκύπτουν καθώς και ο βαθμός τοξικότητας τους.

6. Βιβλιογραφία

[1] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202. Elsevier B.V., pp. 217–261, Mar. 01, 2017. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.

[2] V. Geissen *et al.*, "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management," *Int. Soil Water Conserv. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 57–65, 2015, doi: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002.

[3] Y. Zhang, S. U. Geißen, and C. Gal, "Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies," *Chemosphere*, vol. 73, no. 8, pp. 1151–1161, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.07.086.

[4] K. M. Dimpe and P. N. Nomngongo, "Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 199–207, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2016.05.023.

[5] N. A. Khan *et al.*, "Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 122, p. 115744, 2020, doi: 10.1016/j.trac.2019.115744.

[6] M. Gavrilescu, K. Demnerová, J. Aamand, S. Agathos, and F. Fava, "Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation," *N. Biotechnol.*, vol. 32, no. 1, pp. 147–156, 2015, doi: 10.1016/j.nbt.2014.01.001.

[7] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data," *Toxicol. Lett.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 5–17, 2002, doi: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.

[8] C. Peña-Guzmán *et al.*, "Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature," *Journal of Environmental Management*, vol. 237. Academic Press, pp. 408–423, May 01, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100.

[9] Z. Moldovan, "Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania," *Chemosphere*, vol. 64, no. 11, pp. 1808–

1817, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.003.

[10] E. Brillas and C. A. Martínez-Huitle, “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 603–643, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016.

[11] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review,” *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.042.

[12] J. O. Adeyemi, T. Ajiboye, and D. C. Onwudiwe, “Mineralization of Antibiotics in Wastewater Via Photocatalysis,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 232, no. 5, pp. 1–28, 2021, doi: 10.1007/s11270-021-05167-3.

[13] A. Διαλεξη, “Ειδικα Μαθηματα Περιβαλλοντικησ Μικροβιολογιασ Διαλεξη 10Α Μικροβιακη Ανθεκτικοτητα Στα Αντιβιοτικα Μηχανισμοι, Διασπορα Στο Περιβαλλον Και Μεθοδοι Ανασχεσησ Διδασκουσα: Ευαγγελια Παπαδοπουλου”.

[14] P. Pappas, “ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΞΕΝΟΒΙΟΤΙΚΩΝ,” Kallipos, Open Academic Editions, pp. 35–73.

[15] C. G. Daughton and T. A. Ternes, “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 107, no. SUPPL. 6, pp. 907–938, 1999, doi: 10.1289/ehp.99107s6907.

[16] M. Stuart, D. Lapworth, E. Crane, and A. Hart, “Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater,” *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 1–21, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.072.

[17] N. D. Bedding, A. E. McIntyre, and J. N. Lester, “Organic contaminants in the aquatic environment III. Public health aspects, quality standards and legislation,” *Sci. Total Environ.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 163–200, 1983, doi: 10.1016/0048-9697(83)90154-7.

[18] C. I. Kosma, D. A. Lambropoulou, and T. A. Albanis, “Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 466–467, pp. 421–438, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.044.

[19] C. I. Kosma, C. I. Nannou, V. I. Boti, and T. A. Albanis, “Psychiatrics and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: Occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 659, pp. 1473–1483, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.421.

[20] Q. Amelioration, “Photocatalytic Treatment of Pharmaceuticals in Real Hospital Wastewaters for E ffl uent,” pp. 1–17, 2019.

[21] J. A. L. Perini, A. L. Tonetti, C. Vidal, C. C. Montagner, and R. F. P. Nogueira, “Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, no. November 2017, pp. 761–771, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.021.

[22] A. Ziylan and N. H. Ince, “The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 187, no. 1–3, pp. 24–36, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.057.

[23] D. G. J. Larsson, C. de Pedro, and N. Paxeus, “Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 3, pp. 751–755, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.008.

[24] J. P. Bound and N. Voulvoulis, “Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, no. 12, pp. 1705–1711, 2005, doi: 10.1289/ehp.8315.

[25] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M. B. Kurade, S. W. Ji, and B. H. Jeon, “Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 380, pp. 330–352, 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2018.10.003.

[26] M. Stuart and B. Klinck, “A Catalogue of leachate quality for selected landfills from newly industrialised countries,” *Br. Geol. Surv.*, vol. 98, no. 1, pp. 435–56, 2006, [Online]. Available: http://siteresources.worldbank.org/INTWRD/864188-1171045933145/21216142/A_Catalogue_of_Leachate_Quality_Selected_Landfills.pdf

[27] P. M. Buszka, D. J. Yeskis, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, and M. T.

Meyer, “Waste-indicator and pharmaceutical compounds in landfill-leachate-affected ground water near Elkhart, Indiana, 2000-2002,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 82, no. 6, pp. 653–659, 2009, doi: 10.1007/s00128-009-9702-z.

[28] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, and M. C. B. S. M. Montenegro, “Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 45–95, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.

[29] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, and R. D. Negele, “Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 68, no. 2, pp. 141–150, 2004, doi: 10.1016/j.aquatox.2004.03.014.

[30] B. Hoeger, B. Köllner, D. R. Dietrich, and B. Hitzfeld, “Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (Salmo trutta f. fario),” *Aquat. Toxicol.*, vol. 75, no. 1, pp. 53–64, 2005, doi: 10.1016/j.aquatox.2005.07.006.

[31] F. Pomati, A. G. Netting, D. Calamari, and B. A. Neilan, “Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of Synechocystis sp. and Lemna minor,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 67, no. 4, pp. 387–396, 2004, doi: 10.1016/j.aquatox.2004.02.001.

[32] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtera, and M. Rubino, “Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products,” *Sci. Total Environ.*, vol. 348, no. 1–3, pp. 93–101, 2005, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.12.068.

[33] Ευρωπαϊκό Ελεγκτικό Συνέδριο, “Αντιμετώπιση Της ΜικροβιακήςΑντοχής - Ειδική Έκθεση,” 2019.

[34] A. Cassini *et al.*, “Attributable deaths and disability-adjusted life-years caused by infections with antibiotic-resistant bacteria in the EU and the European Economic Area in 2015: a population-level modelling analysis,” *Lancet Infect. Dis.*, vol. 19, no. 1, pp. 56–66, 2019, doi: 10.1016/S1473-3099(18)30605-4.

[35] D. G. J. Larsson *et al.*, “Ethinyloestradiol - An undesired fish contraceptive?,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 45, no. 2–3, pp. 91–97, 1999, doi: 10.1016/S0166-445X(98)00112-X.

[36] Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο and Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, “Οδηγία 2000/60/Εκ,” in

Επίσημη Εφημερίδα Των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, no. 7, 2000, p. L327/1.

[37] ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ, "ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟ, ΤΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΟΙΝΩΝΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ, no. 2, 2019, pp. 1–13.

[38] X. Contiades, C. Golna, and K. Souliotis, "Pharmaceutical regulation in Greece at the crossroad of change: Economic, political and constitutional considerations for a new regulatory paradigm," *Health Policy (New. York).*, vol. 82, no. 1, pp. 116–129, 2007, doi: 10.1016/j.healthpol.2006.09.003.

[39] L. X. Yao, L. Ma, and Q. Zheng, "Study of the pharmaceutical pricing and reimbursement policies in Sweden," *Chinese J. New Drugs*, vol. 22, no. 8, 2013.

[40] H. Accounts and E. Meeting, "PHARMACEUTICAL DATA : PROGRESS AND NEXT STEPS FOR FURTHER," no. October, 2012.

[41] OECD, *Health at a Glance: Europe 2020 State of health in the EU cycle*. 2020. [Online]. Available: https://www.oecd-ilibrary.org/social-issues-migration-health/health-at-a-glance-europe-2020_82129230-en

[42] A. Galani, N. Alygizakis, R. Aalizadeh, E. Kastritis, M. A. Dimopoulos, and N. S. Thomaidis, "Patterns of pharmaceuticals use during the first wave of COVID-19 pandemic in Athens, Greece as revealed by wastewater-based epidemiology," *Sci. Total Environ.*, vol. 798, p. 149014, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149014.

[43] B. Kim *et al.*, "Effects of chronic exposure to cefadroxil and cefradine on Daphnia magna and Oryzias latipes," *Chemosphere*, vol. 185, pp. 844–851, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.085.

[44] S. H. Dehkordi, S. Farhadian, M. Ghasemi, and M. Evini, "Insight into the binding behavior, structure, and thermal stability properties of β-lactoglobulin/Amoxicillin complex in a neutral environment," *Food Hydrocoll.*, vol. 133, no. June, p. 107830, 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.107830.

[45] P. F. Lanzky and B. Halling-Sørensen, "The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms," *Chemosphere*, vol. 35, no. 11, pp. 2553–2561, 1997, doi: 10.1016/S0045-6535(97)00324-X.

[46] Y. Luo *et al.*, “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 473–474, pp. 619–641, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

[47] A. Gupta, R. K. Vyas, and A. B. Gupta, “Occurrence of acyclovir in the aquatic environment, its removal and research perspectives: A review,” *J. Water Process Eng.*, vol. 39, no. December 2020, p. 101855, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101855.

[48] E. Kudlek, M. Dudziak, and J. Bohdziewicz, “Influence of Inorganic Ions and Organic Substances on the Degradation of Pharmaceutical Compound in Water Matrix,” *Water (Switzerland)*, vol. 8, no. 11, Nov. 2016, doi: 10.3390/w8110532.

[49] S. Gallego *et al.*, “Ecotoxicological impact of the antihypertensive valsartan on earthworms, extracellular enzymes and soil bacterial communities,” *Environ. Pollut.*, vol. 275, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116647.

[50] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, and E. Zambello, “What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - An overview and a discussion on perspectives,” *Sci. Total Environ.*, vol. 514, pp. 467–491, 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.020.

[51] J. A. Mir-Tutusaus *et al.*, “Prospects on coupling UV/H2O2 with activated sludge or a fungal treatment for the removal of pharmaceutically active compounds in real hospital wastewater,” *Sci. Total Environ.*, vol. 773, p. 145374, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145374.

[52] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 219, pp. 189–207, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.

[53] R. Changotra, H. Rajput, J. P. Guin, S. A. Khader, and A. Dhir, “Techno-economical evaluation of coupling ionizing radiation and biological treatment process for the remediation of real pharmaceutical wastewater,” *J. Clean. Prod.*, vol. 242, p. 118544, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118544.

[54] H. R. Rogers, “Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges,” *Sci. Total Environ.*, vol. 185, no. 1–3, pp. 3–26, 1996, doi: 10.1016/0048-9697(96)05039-5.

[55] A. I. Schäfer, I. Akanyeti, and A. J. C. Semião, “Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, no. 1–2, pp. 100–117, 2011, doi: 10.1016/j.cis.2010.09.006.

[56] A. Joss *et al.*, “Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 39, no. 14, pp. 3139–3152, 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.05.031.

[57] N. Tadkaew, F. I. Hai, J. A. McDonald, S. J. Khan, and L. D. Nghiem, “Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties,” *Water Res.*, vol. 45, no. 8, pp. 2439–2451, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.01.023.

[58] S. Suarez, J. M. Lema, and F. Omil, “Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions,” *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 3214–3224, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.040.

[59] E. Fernandez-Fontaina, F. Omil, J. M. Lema, and M. Carballa, “Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants,” *Water Res.*, vol. 46, no. 16, pp. 5434–5444, 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.07.037.

[60] A. Wick, G. Fink, A. Joss, H. Siegrist, and T. A. Ternes, “Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment,” *Water Res.*, vol. 43, no. 4, pp. 1060–1074, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2008.11.031.

[61] A. Göbel, C. S. McArdell, A. Joss, H. Siegrist, and W. Giger, “Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies,” *Sci. Total Environ.*, vol. 372, no. 2–3, pp. 361–371, 2007, doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.07.039.

[62] Z. Qiang, H. Dong, B. Zhu, J. Qu, and Y. Nie, “A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs),” *Chemosphere*, vol. 92, no. 8, pp. 986–992, 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.03.019.

[63] C. Zwiener and F. H. Frimmel, “Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac,” *Sci. Total Environ.*, vol. 309, no. 1–3, pp. 201–211, 2003, doi: 10.1016/S0048-9697(03)00002-0.

[64] P. Krzeminski *et al.*, "Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 648, pp. 1052–1081, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.130.

[65] J. Radjenović, M. Petrović, and D. Barceló, "Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 26, no. 11, pp. 1132–1144, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.trac.2007.10.002.

[66] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, W. Guo, N. S. Thomaidis, and J. Xu, "Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 323, pp. 274–298, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045.

[67] O. D. Maynez-Navarro and J. L. Sánchez-Salas, "Focus on Zinc Oxide as a Photocatalytic Material for Water Treatment," *Int J Biorem Biodegrad*, vol. 106, no. November 2018, 2018, doi: 10.29011/IJBB-106/100006.

[68] L. A. González-Burciaga, C. M. Núñez-Núñez, and J. B. Proal-Nájera, "Challenges of TiO2 heterogeneous photocatalysis on cytostatic compounds degradation: state of the art," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 28, pp. 42251–42274, 2022, doi: 10.1007/s11356-021-17241-8.

[69] A. Lopez, A. Bozzi, G. Mascolo, and J. Kiwi, "Kinetic investigation on UV and UV/H 2 O 2 degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 121–126, 2003, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00435-5.

[70] J. J. Rueda-Márquez, M. Sillanpää, P. Pocostales, A. Acevedo, and M. A. Manzano, "Post-treatment of biologically treated wastewater containing organic contaminants using a sequence of H2O2 based advanced oxidation processes: Photolysis and catalytic wet oxidation," *Water Res.*, vol. 71, pp. 85–96, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2014.12.054.

[71] L. Pisharody, A. Gopinath, M. Malhotra, P. V. Nidheesh, and M. S. Kumar, "Occurrence of organic micropollutants in municipal landfill leachate and its effective

treatment by advanced oxidation processes," *Chemosphere*, vol. 287, no. P2, p. 132216, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132216.

[72] K. Ενεργειακές, "Κεφάλαιο 1. Ενεργειακές ζώνες και συγκέντρωση φορέων," pp. 1–25.

[73] Λ. ΓΙΩΡΓΟΣ, *ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΡΥΠΩΝ*. ΠΑΤΡΑ, 2013.

[74] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on Ti02 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," pp. 735–758, 1995.

[75] M. Van Der Meer, P. Lighting, F. Van Lierop, and L. S. I. Lighttech, "The analysis of modern low pressure amalgam lamp characteristics," pp. 1–10, 2015.

[76] A. Presciutti, F. Asdrubali, A. Marrocchi, A. Broggi, G. Pizzoli, and A. Damiani, "Sun simulators: Development of an innovative low cost film filter," *Sustain.*, vol. 6, no. 10, pp. 6830–6846, 2014, doi: 10.3390/su6106830.

[77] E. Berardo, "Modelling the Excited State Properties of TiO2 Nanoparticles," *Univ. Coll. London*, no. March, pp. 20–21, 2015.

[78] S. Hooshmand *et al.*, *Biomedical waste management by using nanophotocatalysts: The need for new options*, vol. 13, no. 16. 2020. doi: 10.3390/MA13163511.

[79] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 311–330, 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.08.028.

[80] M. Antonopoulou, C. Kosma, T. Albanis, and 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," *Sci. Total Environ.*, vol. 765, p. 144163, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144163.

[81] E. A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A. M. Botero-Coy, A. Moncayo-Lasso, F. Hernández, and R. A. Torres-Palma, "Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological

system with a sonochemical process," *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 623–632, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.153.

[82] A. Latif *et al.*, "Remediation of heavy metals polluted environment using Fe-based nanoparticles: Mechanisms, influencing factors, and environmental implications," *Environ. Pollut.*, vol. 264, p. 114728, 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114728.

[83] T. Azuma and T. Hayashi, "On-site chlorination responsible for effective disinfection of wastewater from hospital," *Sci. Total Environ.*, vol. 776, p. 145951, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145951.

[84] K. Tang *et al.*, "Removal of pharmaceuticals, toxicity and natural fluorescence through the ozonation of biologically-treated hospital wastewater, with further polishing via a suspended biofilm," *Chem. Eng. J.*, vol. 359, no. November 2018, pp. 321–330, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.112.

[85] S. Beier, S. Köster, K. Veltmann, H. F. Schröder, and J. Pinnekamp, "Treatment of hospital wastewater effluent by nanofiltration and reverse osmosis," *Water Sci. Technol.*, vol. 61, no. 7, pp. 1691–1698, 2010, doi: 10.2166/wst.2010.119.

[86] A. Macías-García, J. García-Sanz-Calcedo, J. P. Carrasco-Amador, and R. Segura-Cruz, "Adsorption of paracetamol in hospital wastewater through activated carbon filters," *Sustain.*, vol. 11, no. 9, pp. 1–11, 2019, doi: 10.3390/su11092672.

[87] G. Libralato, A. Volpi Ghirardini, and F. Avezzù, "Toxicity removal efficiency of decentralised sequencing batch reactor and ultra-filtration membrane bioreactors," *Water Res.*, vol. 44, no. 15, pp. 4437–4450, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.06.006.

[88] N. Pınar Tanatti, M. Mehmetbaşoğlu, A. Şengil, H. Aksu, and E. Emin, "Kinetics and thermodynamics of biodiesel wastewater treatment by using ozonation process," *Desalin. Water Treat.*, vol. 161, pp. 108–115, 2019, doi: 10.5004/dwt.2019.24276.

[89] A. A. Werkneh and E. R. Rene, "Applications of Nanotechnology and Biotechnology for Sustainable Water and Wastewater Treatment," *Energy, Environ. Sustain.*, no. January, pp. 405–430, 2019, doi: 10.1007/978-981-13-3259-3_19.

[90] N. Belhouchet, B. Hamdi, H. Chenchouni, and Y. Bessekhouad, *Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using new calcite/titania nanocomposites*, vol. 372. Elsevier B.V., 2019. doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.12.016.

[91] A. Akyol, B. Samuk, M. Kobya, and E. Demirbas, “Treatment of phenol formaldehyde production wastewater by electrooxidation-electrofenton successive processes,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 15, pp. 2830–2843, 2020, doi: 10.1080/01496395.2019.1645173.

[92] E. Mousset, Y. Pechaud, N. Oturan, and M. A. Oturan, “Charge transfer/mass transport competition in advanced hybrid electrocatalytic wastewater treatment: Development of a new current efficiency relation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 240, pp. 102–111, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.055.

[93] B. Monica, N. Shlomo, G. Plantard, G. Vincent, and C. Serge, “Combining micelle-clay sorption to solar photo-fenton for domestic wastewater treatment and water reuse in irrigation,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 18971–18978, 2018.

[94] M. hui Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. xi Wang, and D. Meng, “A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective,” *Sci. Total Environ.*, vol. 670, pp. 110–121, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180.

[95] A. H. Khan *et al.*, “Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment,” *J. Clean. Prod.*, vol. 269, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122411.

[96] L. Kovalova, H. Siegrist, H. Singer, A. Wittmer, and C. S. McArdell, “Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: Performance and efficiency for organic micropollutant elimination,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 3, pp. 1536–1545, 2012, doi: 10.1021/es203495d.

[97] S. W. Shantier, E. A. Gadkariem, K. E. Ibrahim, and H. A. El-Obeid, “Spectrophotmetric determination of cefadroxil in bulk and dosage form using sodium hydroxide,” *E-Journal Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 1314–1322, 2011, doi: 10.1155/2011/568620.

[98] A. Ataklti, K. Alemu, and B. Abebe, “Study of the self-association of amoxicillin, thiamine and the hetero-association with biologically active compound chlorgenic acid,” *African J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 10, no. 18, pp. 393–402, 2016, doi: 10.5897/ajpp2016.4542.

[99] S. Naveed and F. Qamar, “Simple UV Spectrophotometric Assay of Metronidazole,”

OALib, vol. 01, no. 06, pp. 1–4, 2014, doi: 10.4236/oalib.1100615.

[100] G. Singh Rathore, P. K. Basniwal, M. Gupta, and R. N. Suthar, "Spectrophotometric estimation of tramadol hydrochloride in pharmaceutical dosage forms," *Asian J. Chem.*, vol. 21, no. 8, pp. 6111–6115, 2009.

[101] R. Bucci, A. D. Magrì, and A. L. Magrì, "Determination of diclofenac salts in pharmaceutical formulations," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 362, no. 7–8, pp. 577–582, 1998, doi: 10.1007/s002160051127.

[102] A. Sivadas, A. Sathi, K. Sathi, and K. P. Rahate, "Development and validation of spectrophotometric methods for simultaneous estimation of citicoline and piracetam in tablet dosage form," *J. Pharm. Bioallied Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 202–207, 2013, doi: 10.4103/0975-7406.116818.

[103] Muchlisyam, E. S. B. Raesa, R. Dathita, and S. P. Richa, "Simultaneous assays of sulfamethoxazole and trimethoprim in suspension dosage form by three analytical methods of UV spectrophotometry," *Rasayan J. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 1693–1700, 2019, doi: 10.31788/RJC.2019.1245428.

[104] N. Zadbuke, S. Shahi, A. Jadhav, and S. Borde, "Development and validation of UV-visible spectroscopic method for estimation of carbamazepine in bulk and tablet dosage form," *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 234–238, 2016.

[105] E. Zkeri *et al.*, "Comparing the use of a two-stage MBBR system with a methanogenic MBBR coupled with a microalgae reactor for medium-strength dairy wastewater treatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 323, no. November 2020, p. 124629, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124629.

[106] C. S. Uyguner and M. Bekbolet, "Photocatalytic degradation of natural organic matter: Kinetic considerations and light intensity dependence," *Int. J. Photoenergy*, vol. 6, no. 2, pp. 73–80, 2004, doi: 10.1155/S1110662X0400011X.

[107] C. A. Emilio, M. I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, and C. Colbeau-Justin, "Phenol photodegradation on platinized-TiO2 photocatalysts related to charge-carrier dynamics," *Langmuir*, vol. 22, no. 8, pp. 3606–3613, 2006, doi: 10.1021/la051962s.

[108] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. D. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts," *J. Solid State Chem.*, vol.

92, no. 1, pp. 178–190, 1991, doi: 10.1016/0022-4596(91)90255-G.

[109] E. S. Kalkhoran, "Physico-Chemical Characterization of Drugs: Acidity and Solubility".

[110] D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Venieri, and D. Mantzavinos, "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO 2 photocatalysis," *J. Environ. Manage.*, vol. 98, no. 1, pp. 168–174, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.01.010.

[111] D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya, and S. Preis, "Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 39–45, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.01.015.

[112] M. Farzadkia, E. Bazrafshan, A. Esrafili, J. K. Yang, and M. Shirzad-Siboni, "Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO2 nanoparticles," *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1186/s40201-015-0194-y.

[113] K. Stando, P. Kasprzyk, E. Felis, and S. Bajkacz, "Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples," *Molecules*, vol. 26, no. 24, 2021, doi: 10.3390/molecules26247612.

[114] A. L. Boreen, W. A. Arnold, and K. McNeill, "Photochemical fate of sulfa drugs in then aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 14, pp. 3933–3940, 2004, doi: 10.1021/es0353053.

[115] M. N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez, and J. Costa, "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, no. 3–4, pp. 233–241, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.02.017.

[116] L. Hu, P. M. Flanders, P. L. Miller, and T. J. Strathmann, "Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO2 photocatalysis," *Water Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 2612–2626, 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.02.026.

[117] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, and B. Prado, "Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO2-P25," *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, no. April 2018, pp. 28–35, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.010.

[118] A. Kutuzova, T. Dontsova, and W. Kwapinski, “Application of tio2-based photocatalysts to antibiotics degradation: Cases of sulfamethoxazole, trimethoprim and ciprofloxacin,” *Catalysts*, vol. 11, no. 6, 2021, doi: 10.3390/catal11060728.

[119] C. Martínez, M. Canle L., M. I. Fernández, J. A. Santaballa, and J. Faria, “Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 110–118, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.07.003.

[120] A. Achilleos, E. Hapeshi, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, and D. Fatta-Kassinos, “Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO2 photocatalysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 53–59, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.04.020.

[121] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, and V. Belgiorno, “Degradation of diclofenac by TiO2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays,” *Water Res.*, vol. 43, no. 4, pp. 979–988, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2008.11.040.

[122] T. C. Jia *et al.*, “Photodegradation mechanisms of acyclovir in water and the toxicity of photoproducts,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 320, no. 3, pp. 823–830, 2019, doi: 10.1007/s10967-019-06543-4.

[123] T. An, J. An, Y. Gao, G. Li, H. Fang, and W. Song, “Photocatalytic degradation and mineralization mechanism and toxicity assessment of antivirus drug acyclovir: Experimental and theoretical studies,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 279–287, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.009.

[124] N. P. Xekoukoulotakis, C. Brebou, and M. Papamikroulis, “UVA – TiO 2 assisted photocatalytic degradation of the antifungal fluconazole and the antiviral acyclovir in aqueous suspensions,” no. December, 2014.

[125] F. Bairamis and I. Konstantinou, “Photocatalytic Degradation Pathways of the Valsartan Drug by TiO2 and g-C3N4 Catalysts,” *Reactions*, vol. 3, no. 1, pp. 160–171, 2022, doi: 10.3390/reactions3010012.

[126] A. Carabin, P. Drogui, and D. Robert, “Photo-degradation of carbamazepine using TiO2 suspended photocatalysts,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 54, pp. 109–117,

2015, doi: 10.1016/j.jtice.2015.03.006.

[127] L. Haroune, M. Salaun, A. Ménard, C. Y. Legault, and J. P. Bellenger, “Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO2 and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter,” *Sci. Total Environ.*, vol. 475, pp. 16–22, 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.104.

[128] R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo, and L. Palmisano, “Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO2 and a nanofiltration membrane reactor,” *Catal. Today*, vol. 118, no. 1–2, pp. 205–213, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.091.

[129] M. A. Constantin, F. L. Chiriac, S. Gheorghe, and L. A. Constantin, “Degradation of Carbamazepine from Aqueous Solutions via TiO2-Assisted Photo Catalyze,” *Toxics*, vol. 10, no. 4, 2022, doi: 10.3390/toxics10040168.