



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Μ.Π.Σ.: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (ΔΙΑ)

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ:
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΟΥΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ**

**Συντάκτης: ΣΤΑΜΑΤΙΑ ΧΟΝΤΖΙΑ
Α.Μ. 159091**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ Α: ΓΚΡΙΛΛΑ ΕΛΕΝΗ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ Β: ΚΥΖΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΠΑΤΡΑ
ΜΑΪΟΣ, 2025**

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Διαχείριση Αποβλήτων» του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου.

Με αφορμή της εκπόνηση της παρούσας εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους τους καθηγητές του Προγράμματος Σπουδών, για την υποστήριξη τους και το χρόνο τους, προσφέροντας μου σημαντικές γνώσεις για την επιτυχή ολοκλήρωση του Μεταπτυχιακού Προγράμματος αλλά και για την εξέλιξη μου πάνω στο συγκεκριμένο αντικείμενο.

Την κα. Γκρίλλα Ελένη, για την καθοδήγησή της κατά την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, τον χρόνο που αφιέρωσε πάνω σε αυτή και τις στοχευμένες παρατηρήσεις που βοήθησαν στην ολοκλήρωση της εργασίας καθώς και τον κ. Κύζα Γεώργιο, για τις πολύτιμες γνώσεις που μοιράστηκε μαζί μου.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην εκφράσω τις ευχαριστίες μου αλλά και την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου Κωνσταντίνο και Λαμπρινή, καθώς και στον σύζυγό μου Αθανάσιο, για την αμέριστη υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια του Προγράμματος, αλλά και για την υπομονή και την συμπαράσταση τους, ώστε να συνεχίσω απερίσπαστα να προσπαθώ να εκπληρώνω τους στόχους μου.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1° ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2° ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
2.1. Φαρμακευτικές ουσίες.....	12
2.2. Τύχη φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον	15
2.3. Υγρά απόβλητα	20
2.4. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3° ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	24
3.1. Φωτοκατάλυση.....	24
3.2. Μηχανισμοί απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών	26
3.3. Αξιολόγηση μηχανισμών απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°	33
4.1. Χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης.....	33
4.2. Αξιολόγηση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5° ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	40
5.1. Επίδραση του pH.....	41
5.2. Ένταση Ακτινοβολίας.....	42
5.3. Ποσότητα Καταλύτη	42
5.4. Συνδυασμός Μεθόδων.....	43
5.5. Συγκέντρωση ρύπων.....	44
5.6. Συγκέντρωση χιτοζάνης.....	44
5.7. Παρουσία ιόντων στο διάλυμα (ανασταλτικοί και ενισχυτικοί παράγοντες).....	45
5.8. Θερμοκρασία αντίδρασης.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6° ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι φαρμακευτικές ουσίες μετά τη χρήση τους από τον άνθρωπο καθώς και μετά από κτηνιατρική χρήση, απεκκρίνονται στο υδάτινο περιβάλλον είτε ως μεταβολίτες είτε ως χημικές ενώσεις με τη μορφή ρύπων. Οι φαρμακευτικές ουσίες έχουν ως κύρια πηγή εισόδου στο περιβάλλον την ανθρώπινη κατανάλωση, κυρίως σε νοσοκομεία. Μέσω της απέκκρισης μετά την κατάποση, οι ουσίες αυτές καταλήγουν στα διάφορα συστήματα αστικών λυμάτων μέσω των αποχετευτικών δικτύων και απορρίπτονται στα υδάτινα οικοσυστήματα, κυρίως λόγω της ατελούς απομάκρυνσής τους σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.

Οι φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να εντοπιστούν στο έδαφος, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα αλλά και σε υδρόβιους οργανισμούς. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προέρχεται από τα υγρά λύματα που περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες είναι ιδιαίτερα σημαντική και παρουσιάζει μεγάλη ποιοτική, ποσοτική και χρονική μεταβλητότητα. Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια μέθοδο που εφαρμόζεται όλο και περισσότερο στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων τα τελευταία χρόνια. Η χιτοζάνη είναι ένα μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον και φυσικό πολυμερές που θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, προσφέροντας ικανοποιητικά αποτελέσματα στην επεξεργασία λυμάτων και ειδικότερα λυμάτων που περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της διάσπασης φαρμακευτικών ουσιών που περιέχονται σε υγρά απόβλητα με τη χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού θα αναλυθούν οι μέθοδοι φωτοκατάλυσης και απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών με τη χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

φαρμακευτικές ουσίες, υγρά απόβλητα, φωτοκατάλυση, χιτοζάνη, pharmaceuticals substances, chitosan, industrial wastewater.

ABSTRACT

Pharmaceuticals substances after their use by humans or after veterinary use are excreted and their chemical compounds and metabolites, in the form of pollutants, enter the natural and mainly aquatic environment. Pharmaceutical substances have as their main source of entry into the environment human consumption, mainly in hospitals. Through excretion after ingestion, these substances end up in urban sewage systems via sewers and are discharged into water bodies, mainly as a consequence of their incomplete removal in sewage treatment plants. Pharmaceutical substances can be found in soil, surface and groundwater, and aquatic organisms. The environmental burden originating from liquid wastewater containing pharmaceutical substances is very significant and exhibits great qualitative, quantitative and temporal variability.

Photocatalysis is a method that has been increasingly applied in municipal and industrial wastewater treatment in recent years. Photocatalysis is a method that has been increasingly applied in municipal and industrial wastewater treatment in recent years. Chitosan is a non-toxic, environmentally friendly and natural polymer that could be used in a wide range of applications and can give very satisfactory results in the treatment of wastewater and especially wastewater containing pharmaceutical substances. The purpose of this work is to study the degradation of pharmaceutical substances contained in liquid waste using complex chitosan photocatalysts through the literature review. To achieve this goal, photocatalysis and drug removal methods will be analyzed using complex chitosan photocatalysts.

KEYWORDS

pharmaceutical substances, liquid waste, photocatalysis, chitosan

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν ουσίες ή μείγματα ουσιών που η παρασκευή τους έχει ως στόχο την ορθή χρήση τους για την θεραπεία και την πρόληψη ασθενειών, διαφόρων διαταραχών ή μη φυσιολογικής λειτουργίας, καθώς και των συμπτωμάτων αυτών, τόσο στον ανθρώπινο οργανισμό όσο και σε ζωικούς οργανισμούς.

Μετά τη χρήση τους, είτε για ανθρώπινη είτε για κτηνιατρική χρήση, οι ουσίες αυτές απεκκρίνονται και οι χημικές τους ενώσεις και οι μεταβολίτες τους, με την μορφή ρύπων, εισέρχονται στο φυσικό και κυρίως στο υδάτινο περιβάλλον. Οι φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να εντοπιστούν στο έδαφος, σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, καθώς και σε υδρόβιους οργανισμούς (Nagpal and Meays, 2009; Goeury et al., 2022).

Τα υγρά απόβλητα που περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες, περιλαμβάνουν πλήθος ανόργανων και οργανικών συστατικών, όπως διαλύτες, καταλύτες και διάφορα πρόσθετα, αντιδραστήρια, καθώς και ποσότητες ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό αυτών των υγρών αποβλήτων είναι η υψηλή συγκέντρωση σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) (Fent et al., 2006). Αυτό το είδος των υγρών αποβλήτων χαρακτηρίζεται από πλήθος διαφορετικών χαρακτηριστικών που αφορούν κυρίως τις τελικές παραγόμενες ποσότητες καθώς και την σύσταση τους. Αυτό οφείλεται κατά βάση στον διαφορετικό ρυθμό παραγωγής που διαθέτουν οι βιομηχανίες παραγωγής τους, στην μεθοδολογία επεξεργασίας που εφαρμόζεται στις μονάδες επεξεργασίας και στην παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται (Dixit & Parmar, 2013).

Η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προέρχεται από υγρά λύματα που περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες παρουσιάζει μεγάλη ποιοτική, ποσοτική και χρονική μεταβλητότητα. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αποβλήτων αυτών, σύμφωνα με τους Verma και Kumar (2023) περιλαμβάνουν:

- Πολύ υψηλό οργανικό φορτίο, το οποίο είναι εύκολα βιοδιασπώμενο.
- Οργανικές ενώσεις βραδείας αποδόμησης και επίμονους οργανικούς ρύπους.
- Αναστολείς και τοξικές ενώσεις, αντιβιοτικά, απορρυπαντικά και επιφανειοδραστικές ενώσεις.

Αυτό το είδος αποβλήτων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και συγκεκριμένους χειρισμούς διότι:

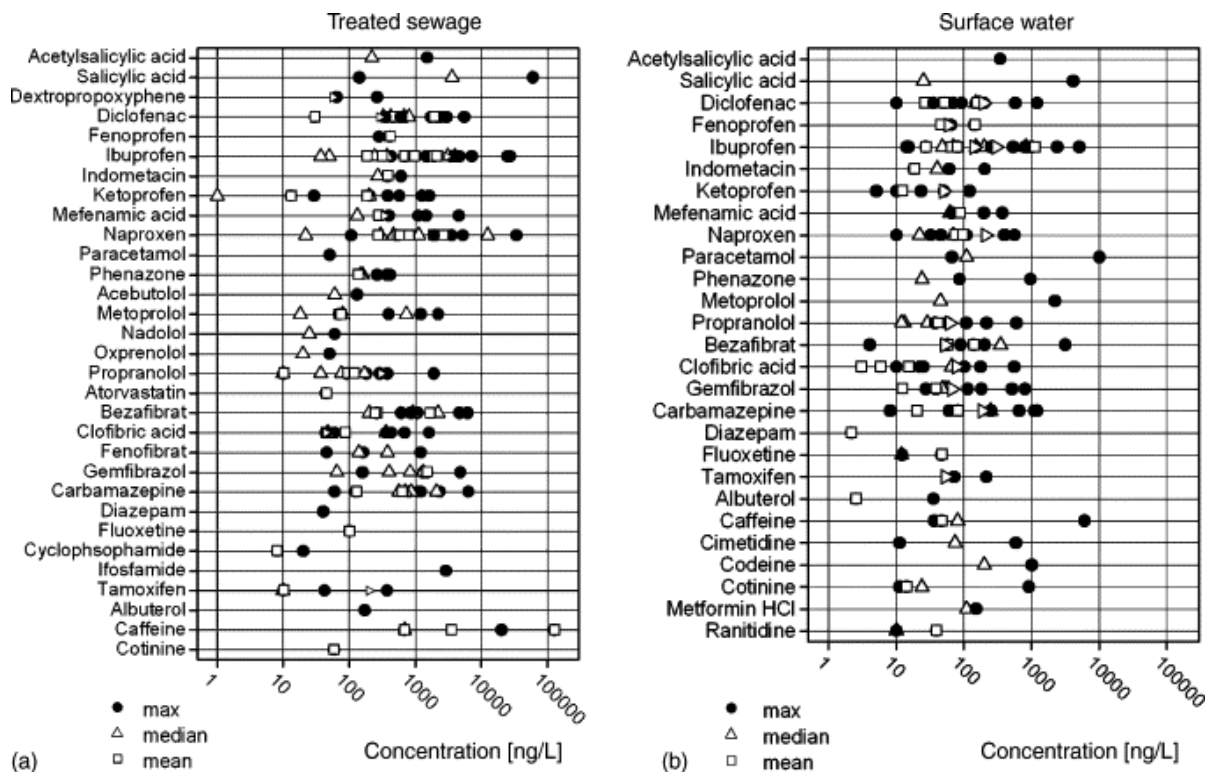
- Περιέχουν χημικές ενώσεις που τα τελευταία χρόνια εντοπίζονται στο περιβάλλον σε παγκόσμια κλίμακα και ο όγκος των παραγόμενων ποσοτήτων συγκρίνεται με αυτόν που

παράγεται στην γεωργική παραγωγή από τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Xie et al., 2019; Verma and Kumar, 2023).

- Διαθέτουν την ικανότητα μεταβολής των βιολογικών τους λειτουργιών (Orona-Navar et al., 2020).
- Δημιουργούν ένα ευρύ φάσμα από παρενέργειες, που δεν είναι ο κύριος στόχος της φαρμακευτικής τους δράσης (Wang et al., 2021).
- Μπορούν να προκαλέσουν χρόνια τοξικότητα ακόμα κι αν εμφανίζουν χαμηλή συγκέντρωση στο περιβάλλον (Kovalakova et al., 2020; Samal et al., 2022).

Οι φαρμακευτικές ουσίες έχουν ως κύρια πηγή εισόδου στο φυσικό περιβάλλον την ανθρώπινη κατανάλωση κυρίως σε μονάδες υγείας αλλά και σε σπίτια. Μέσω της κατάποσης και ακολούθως της απέκκρισης, οι ουσίες αυτές καταλήγουν στα σύγχρονα συστήματα αστικών λυμάτων μέσω των υπονόμων και απορρίπτονται στα υδάτινα οικοσυστήματα, ως συνέπεια της ατελούς απομάκρυνσής τους σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Waste Water Treatment Plants). Επιπλέον άλλες πηγές εισόδου των φαρμακευτικών ουσιών στα διάφορα οικοσυστήματα αποτελούν η εκτεταμένη χρήση τους στη ζωική παραγωγή και τις υδατοκαλλιέργειες, η ανεξέλεγκτη και χωρίς σαφείς προδιαγραφές απόρριψη τόσο των αχρησιμοποίητων όσο και των ληγμένων φαρμάκων, είτε απευθείας στο οικιακό σύστημα αποχέτευσης είτε μέσω ταφής στερεών αποβλήτων (από οικιακή χρήση ή υγειονομικές μονάδες) σε χώρους υγειονομικής ταφής καθώς και η απόρριψη υλός λυμάτων (Collado et al., 2014; Daouk et al., 2015; Gomez-Canela et al., 2019). Ακολούθως, η εφαρμογή στο έδαφος βιοστερεών, που χρησιμοποιούνται ευρέως στον αγροτικό τομέα ως λιπάσματα και η επαναχρησιμοποίηση νερού για άρδευση, αποτελούν άλλες δύο σημαντικές οδούς που εισαγωγής φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (Madureira et al., 2010). Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που αυξάνει την παρουσία φαρμακευτικών ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι η ανεξέλεγκτη απόρριψη λυμάτων και λυματολάσπης σε καθημερινή βάση, από τα πλοία που διέρχονται από τις θαλάσσιες οδούς (Alygizakis et al., 2016; Brumovsky et al., 2017). Εξαιτίας όλων όσων αναφέρθηκαν παραπάνω, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αποτελεί μια αναγκαία διαδικασία για τη διατήρηση της ισορροπίας των οικοσυστημάτων και της ποιότητας ζωής των ανθρώπων. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη τεχνικών έργων και εγκαταστάσεων με κατάλληλες προδιαγραφές. Στις εγκαταστάσεις αυτές, γνωστές ως Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων (ΜΕΛ), πραγματοποιείται η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με βασικό στόχο την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Στα ανεπιθύμητα συστατικά αυτά ανήκουν οι οργανικές ουσίες, τα αιωρούμενα στερεά (ΑΣ), τα λίπη, τα έλαια και οι ανόργανες ουσίες. Τα αστικά υγρά απόβλητα μετά την συλλογή τους, μεταφέρονται μέσω του συστήματος αποχέτευσης στις ΜΕΛ, όπου υπόκεινται σε κατάλληλη επεξεργασία. Στη συνέχεια τα

υγρά απόβλητα που έχουν υποστεί επεξεργασία, απορρίπτονται σε υδάτινους αποδέκτες (π.χ. θάλασσες και ποτάμια) ή επαναχρησιμοποιούνται για άλλη χρήση (π.χ. άρδευση) (Antoniadis et al., 2010).



Εικόνα 1: Συγκέντρωση φαρμακευτικών προϊόντων σε επεξεργασμένα λύματα (α) και επιφανειακά ύδατα (β). (Fent et al., 2006)

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μία διεργασία που έχει εξελιχθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες και παρουσιάζει διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον παγκοσμίως. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών εφαρμογών, όπως, η επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, η αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών σε κτήρια (Γαλανοπούλου, 2013).

Η φωτοκατάλυση ουσιαστικά, είναι η επιτάχυνση ενός χημικού μετασχηματισμού υπό τη επίδραση του φωτός παρουσία ενός φωτοκαταλύτη που απορροφά το φως και λαμβάνει μέρος στη χημική αντίδραση. Η διαφορά μεταξύ της διεργασίας της φωτοκατάλυσης και της κατάλυσης έγκειται στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης. Στην περίπτωση των καταλυτικών διεργασιών η ενεργοποίηση του καταλύτη επιτυγχάνεται θερμικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στην φωτοκατάλυση η ενεργοποίηση του γίνεται με την απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας.

Ο κύριος ρύπος που κρίνεται απαραίτητο ότι πρέπει να απομακρυνθεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του νερού είναι οι μικροβιακοί ρύποι και κατά συνέπεια η απολύμανση είναι η κύρια φωτοκαταλυτική διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί κατά τη διαδικασία αυτή. Στους κύριους ρύπους στα λύματα περιλαμβάνονται οι ρύποι από φαρμακευτικά προϊόντα, φυτοφάρμακα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Στα βιομηχανικά λύματα έχουν εντοπιστεί επιπλέον και βαρέα μέταλλα. Πολλοί από αυτούς τους ρύπους, όπως χλωριωμένοι διαλύτες (χλωροφόρμιο, τετραχλωράνθρακας, τριχλωροαιθυλένιο, χλωροβενζόλιο, κ.λπ.), μη χλωριωμένοι διαλύτες (βενζόλιο, φορμαλδεΰδη κ.τ.λ.), εντομοκτόνα (αλδρίνη, διχλωροαιθυλένιο κ.λπ.), φυτοφάρμακα, βαφές, επιφανειοδραστικές ουσίες (triton X-100) καθώς και αναδυόμενοι ρύποι από προϊόντα προσωπικής φροντίδας και άλλα φαρμακευτικά προϊόντα (παρακεταμόλη, ιβουπροφαίνη, οιστραδιόλη κ.λπ.), μπορούν να υποστούν ανοργανοποίηση μέσω της φωτοκατάλυσης.

Η χιτοζάνη αποτελεί την απακετυλιωμένη μορφή της χιτίνης, όταν ο βαθμός απακετυλίωσης DD ξεπεράσει το 50%. Η χιτίνη είναι ο δεύτερος σε αφθονία πολυσακχαρίτης στη φύση μετά την κυτταρίνη και οι κύριες πηγές της που μπορούν να εξυπηρετήσουν εμπορικούς σκοπούς είναι τα κελύφη καβουριών και γαρίδων. Σε αυτές τις πρώτες ύλες, η χιτίνη συνυπάρχει με ανθρακικό ασβέστιο, πρωτεΐνες και χρωστικές ουσίες. Η παραγωγή της χιτοζάνης πραγματοποιείται μέσω της απακετυλίωσης σε στερεή κατάσταση σε αλκαλικό περιβάλλον (Rinaudo, 2006).

Η χιτοζάνη είναι ένα μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον και βιοσυμβατό φυσικό πολυμερές που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών όπως για παράδειγμα στους τομείς των μεμβρανών, της βιοϊατρικής, για την παραγωγή υδρογέλης, στην επεξεργασία λυμάτων και στην συσκευασία τροφίμων. Επιπλέον, τα νανοϋλικά με βάση τη χιτοζάνη έχουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης, σταθερότητα και ευελιξία, και θα μπορούσαν να εφαρμοστούν ως πράσινα αντιδραστήρια σε διάφορες επιστημονικές και μηχανικές εφαρμογές (Al Sherbini et al., 2019).

Σε έρευνα των Al Sherbini et al. (2019) μελετήθηκε η παρασκευή νανοσωματιδίων αργύρου ενσωματωμένων σε λεπτές μεμβράνες χιτοζάνης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς, συμπεριλαμβανομένης της φωτοοξειδωσης οργανικών ρύπων, της αφαίρεσης βαρέων μετάλλων (Cd, Pb, Cr, και Fe) και της αντιβακτηριδιακής δράσης. Τα παρασκευασμένα βιοανοσύνθετα CS/Ag που παράγονται κατά τη διαδικασία αυτή θεωρείται ότι έχουν πολύ καλή εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων μέσω φωτοοξειδωσης για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων και βαρέων μετάλλων. Παράλληλα, οι Berbentea et al. (2024) αναφέρουν ότι σύνθεση νέων φωτοκαταλυτικών υλικών, όπως το σύμπλοκο χιτοζάνης/ αργύρου (CS/Ag) μπορεί να φέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα στη διαχείριση των υγρών αποβλήτων.

Σύμφωνα με τους Liakos et al. (2021) μια ικανοποιητική εφαρμογή της χιτοζάνης (CS) γίνεται με την μέθοδο της αδιάλυτης ζελατινοποίησης. Η ζελατινοποίηση μέσω προσθήκης διαλύματος χιτοζάνης σε αλκαλικό διάλυτη οδηγεί σε σχηματισμό δομών υψηλής προσροφητικής ικανότητας. Ωστόσο, προκειμένου να ενισχυθεί η αντοχή και οι μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων υλικών, ως παράγοντες διασύνδεσης χρησιμοποιούνται η γλουταραλδεΐδη (GA), η επιχλωροϋδρίνη (EP) και ο διγλυκιδυλαιθέρας γλυκόλης, τα οποία αυξάνουν την προσροφητική ικανότητα.

Επιπλέον η έρευνα των Rieger et al. (2018) έδειξε ότι η χρήση νανοσωματιδίων χιτοζάνης έχει εξαιρετικά αποτελέσματα στην φωτοκαταλυτική αποδόμηση φαρμακευτικών ουσιών συμβάλλοντας σημαντικά στον καθαρισμό του νερού.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της αποδόμησης φαρμακευτικών ουσιών που περιέχονται σε υγρά απόβλητα με τη χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης. Η εργασία θα επιτευχθεί μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης, η οποία αξιοποιεί κυρίως επιστημονικά άρθρα, πρακτικά συνεδρίων και ερευνητικές δημοσιεύσεις που έχουν δημοσιευθεί κυρίως την τελευταία δεκαετία. Οι επιθυμητοί στόχοι της παρούσας εργασίας αφορούν:

- (1) την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με την παρουσία, την τύχη και τις στρατηγικές απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών,
- (2) την αξιολόγηση των σύνθετων φωτοκαταλυτών για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από λύματα,
- (3) τη διερεύνηση των μηχανισμών απομάκρυνσης με τη χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης
- (4) τους τρόπους διάθεσης των χρησιμοποιημένων φωτοκαταλυτών και
- (5) τον εντοπισμό ερευνητικών κενών και την πρόταση κατευθύνσεων για μελλοντική έρευνα.

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση πραγματοποιήθηκε με βάση άρθρα που περιείχαν δεδομένα σχετικά με την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών μέσω φωτοκατάλυσης και τις φαρμακευτικές ουσίες που εντοπίζονται κυρίως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Τα κριτήρια ένταξης βασίστηκαν στο έτος δημοσίευσης, τον τύπο του επιστημονικού περιοδικού, τη συνάφεια του θέματος, τις παραπομπές και τα αναφερόμενα αποτελέσματα. Το μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας που ερευνήθηκε είναι ξενόγλωσση, με την αγγλική να είναι η κυριότερη γλώσσα των άρθρων της εργασίας.

Αν και υπάρχει σημαντικός όγκος βιβλιογραφίας σχετικά με την παρουσία, την τύχη και την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από τα λύματα, η βιβλιογραφία σχετικά με την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από λύματα χρησιμοποιώντας σύνθετους φωτοκαταλύτες

χιτοζάνης είναι σχετικά περιορισμένη. Επομένως, η παρούσα στοχεύει στην κάλυψη αυτού του ερευνητικού κενού, εστιάζοντας στη σύνθεση, τις ιδιότητες και την εφαρμογή των φωτοκαταλυτών αυτών για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών μέσω φωτοκαταλυτικών διεργασιών.

Οι ρύποι που μας απασχολούν ιδιαίτερος κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και κρίνεται απαραίτητο να απομακρυνθούν κατά την δευτεροβάθμια επεξεργασία τους, είναι οι εξής:

- ◆ τα Αιωρούμενα Στερεά
- ◆ τα βιοαποικοδομήσιμα οργανικά
- ◆ οι παθογόνοι μικροοργανισμοί (που είναι υπεύθυνοι για την μετάδοση ασθενειών μέσω των υγρών αποβλήτων)
- ◆ διάφορα θρεπτικά συστατικά (όπως άζωτο, φώσφορος κ.ά.)
- ◆ οι επιλεκτικοί ρύποι (όπως ορισμένες οργανικές και ανόργανες ενώσεις που δυνητικά μπορούν να προκαλέσουν καρκινογένεση, μεταλλαξιογένεση, τερατογένεση κ.ά.)
- ◆ τα μη αποδομήσιμα οργανικά (όπως οι επιφανειοδραστικές ενώσεις, οι φαινόλες, οι χρωστικές και τα διάφορα είδη φυτοφαρμάκων)
- ◆ τα βαρέα μέταλλα
- ◆ η) τα διαλυτοποιημένα ανόργανα (όπως το ασβέστιο, το νάτριο και τα θειικά, που προστίθενται αρχικά στο νερό που φτάνει στους καταναλωτές ως αποτέλεσμα χρήσης του και πρέπει να απομακρυνθούν προτού επαναχρησιμοποιηθεί) (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

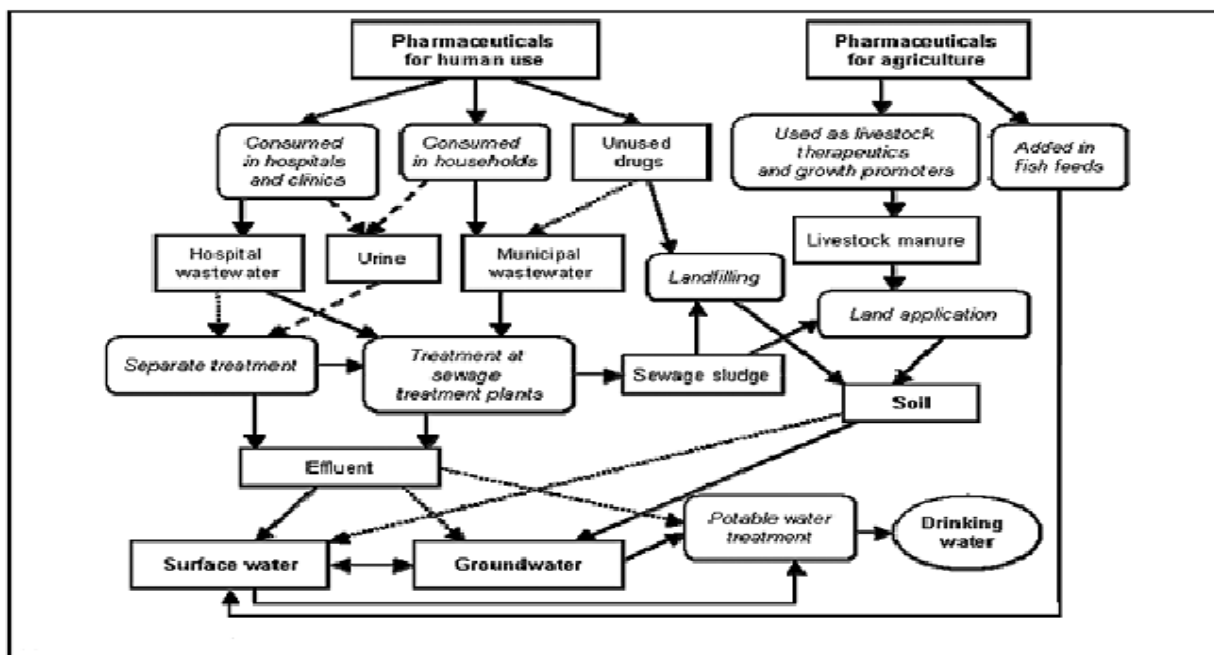
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Φαρμακευτικές ουσίες

Τα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να έχουν μια φυσιολογική επίδραση σε ανθρώπους και ζώα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η ανθεκτικότητα έναντι της βιολογικής αποδόμησης και η βιολογική τους δραστηριότητα αποτελούν βασικές ιδιότητες αυτών των ρύπων. Η αυξανόμενη κατανάλωση φαρμακευτικών δραστικών ενώσεων (PhACs) και η απόρριψή τους στα αστικά λύματα, κυρίως μέσω της ανθρώπινης και ζωικής απέκκρισης, εγείρουν σοβαρούς προβληματισμούς για την ποιότητα του νερού και, κατ'επέκταση, για τη δημόσια υγεία (Abdel-Shafy and Mohamed-Mansour, 2013).

Οι φαρμακευτικές ουσίες έχουν την ικανότητα να προλαμβάνουν και να θεραπεύουν λοιμώξεις και ασθένειες σε ανθρώπους και ζώα και να βελτιώνουν ή να τροποποιούν οργανικές λειτουργίες (Biel-Maeso et al., 2018). Τα φάρμακα είναι σχεδιασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι χημικά σταθερά προκειμένου να φτάσουν και να αλληλεπιδράσουν με συγκεκριμένα μόρια-στόχους και να προκαλέσουν συγκεκριμένες βιολογικές επιδράσεις σε ανθρώπους ή ζώα σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Alvarez-Munoz et al., 2015; Alygizakis et al., 2016; McCance et al., 2018; OECD, 2019). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, είτε να καθυστερούν πολύ να αποδομηθούν είτε η αδιάκοπη χρήση τους να οδηγεί σε συνεχόμενη απελευθέρωση στο περιβάλλον, καθώς οι ρυθμοί υπερβαίνουν κατά πολύ τους ρυθμούς αποδόμησης (OECD, 2019). Επομένως, η μακροχρόνια έκθεση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών μπορεί να προκαλέσει σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις τόσο στα οικοσυστήματα όσο και στον άνθρωπο (Fent et al., 2006; Alygizakis et al., 2016).

Οι φαρμακευτικές ουσίες που χορηγούνται σε ανθρώπους ή ζώα απεκκρίνονται από τους αντίστοιχους οργανισμούς μέσω των ούρων και των κοπράνων. Μετά την από του στόματος χορήγηση, ορισμένα μεταβολίζονται, ενώ άλλα παραμένουν αμετάβλητα πριν απεκκριθούν. Εκτιμάται ότι το 30 έως 90% των δόσεων από το στόμα απεκκρίνονται ως δραστικές ουσίες. Οι ουσίες αυτές καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, οι οποίες δεν είναι σχεδιασμένες για την πλήρη απομάκρυνσή τους, οδηγώντας στη διάθεση τους στο περιβάλλον (Biel-Maeso et al., 2018; OECD, 2019).



Εικόνα 2: Οδοί μόλυνσης του περιβάλλοντος από φαρμακευτικές ουσίες και φυτοφάρμακα (Abdel-Shafy et al., 2013)

Πολλά από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα φαρμακευτικά προϊόντα και ειδικότερα τα αναλγητικά και τα αντιβιοτικά, χρησιμοποιούνται σε ποσότητες παρόμοιες με εκείνες των αγροχημικών προϊόντων αλλά δεν απαιτείται να υποβληθούν στο ίδιο επίπεδο εκτίμησης περιβαλλοντικού κινδύνου (Ong et al., 2018). Τα φάρμακα κατά την είσοδό τους στο περιβάλλον μπορούν να υποστούν διάφορες αντιδράσεις και κατά συνέπεια είναι εντελώς ή μερικώς υποβαθμισμένα (Nikolaou et al., 2007). Η υποβάθμιση είναι η σταδιακή διάσπαση ενός σωματιδίου μέσω της εξάλειψης των μεμονωμένων στοιχείων, που οδηγούν σε πιο απλά μόρια και οι διαδικασίες αυτές μπορούν να πραγματοποιούνται είτε βιοτικά είτε αβιοτικά (Jamrogiewicz and Merchel, 2018). Με βάση τους μηχανισμούς εισόδου, τα φαρμακευτικά προϊόντα μπορούν να ταξινομηθούν σε ομάδες, όπως για παράδειγμα φάρμακα και μεταβολίτες που εξαλείφονται πλήρως κατά τη διαδικασία της βιολογικής ανοργανοποίησης, φαρμάκων πλήρως ή εν μέρει υποβαθμισμένων ή/και εκείνων που εισέρχονται ανθεκτικά στο περιβάλλον. Η ποσότητα των φαρμακευτικών προϊόντων που απορρίπτονται στο περιβάλλον υπερβαίνει την ικανότητα μετασχηματισμού τους στο περιβάλλον ενώ οι διαφορετικές κατηγορίες φαρμάκων ποικίλλουν ως προς το βαθμό βιολογικής και χημικής μετατροπή (Gworek et al., 2019).

Η ανθρώπινη δραστηριότητα, η κτηνοτροφία, η γεωργία, οι υδατοκαλλιέργειες και η φαρμακευτική βιομηχανία είναι κάποιες από τις πηγές των φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον (Al Farsi et

al., 2017). Εξαιτίας των διαφορετικών πηγών προέλευσής τους, οι φαρμακευτικές ουσίες απελευθερώνονται στα υδάτινα περιβάλλοντα μέσω πολλών και διάφορων οδών, που συμπεριλαμβάνουν τα οικιακά απορρίμματα, τα νοσοκομειακά λύματα, την ανεπαρκή διάθεσή τους, καθώς και των εκροών από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) και εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων. Σε σύγκριση με τα οικιακά απορρίμματα, τα νοσοκομειακά λύματα εμφανίζουν συνήθως υψηλότερες συχνότητες ανίχνευσης και συγκέντρωσης φαρμακευτικών ουσιών ενώ τα αστικά λύματα έχουν αναγνωριστεί ως κύρια πηγή φαρμακευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (Yang et al., 2017).

Τις τελευταίες δεκαετίες οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις (PACs) έχουν διερευνηθεί εκτενώς, καθώς αντιπροσωπεύουν μια κοινή και επίμονη μορφή ρύπανσης σε πολλά υδατικά διαμερίσματα, όπως τα λύματα έως το πόσιμο νερό (Mompelat et al., 2009). Λόγω της υψηλής συχνότητας ανίχνευσής τους (Lopez κ.ά., 2015) και των σημαντικών συγκεντρώσεων τους στα φυσικά ύδατα, που κυμαίνονται από ng.L^{-1} έως mg.L^{-1} , θεωρούνται πλέον ως πιθανός κίνδυνος για πολλούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων (Grabicova et al., 2014).

Η εκτίμηση της σχέσης μεταξύ της κατανάλωσης ενός φαρμάκου και του επιπέδου μόλυνσης στα λύματα είναι ιδιαίτερα σημαντική για τους διαχειριστές των υδάτων, προκειμένου να εκτιμηθεί το επίπεδο ρύπανσης σε πραγματικό χρόνο. Η παρακολούθηση της συγκέντρωσης των PAC στις εισροές μπορεί επίσης να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την καταναλωτική συμπεριφορά του σχετικού πληθυσμού, και να εντοπίσει χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων περιοχών (Baz-Lomba et al., 2016).

Για την αποτελεσματική διαχείριση αυτής της ρύπανσης, είναι σημαντικό να λαμβάνονται δείγματα εισροών και εκροών εντός της ίδιας χρονικής περιόδου. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών δεν παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, λόγω εποχιακής επίδρασης (Parageorgiou et al., 2016). Είναι επίσης σημαντικό να εκτιμάται η μεταβλητότητα της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσης μέσα σε μία μόνο εποχή, προκειμένου να προσδιοριστεί εάν η απομάκρυνση παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της ίδιας εποχής και ποια είναι η προέλευση αυτών των παραλλαγών, όπως για παράδειγμα η διακύμανση της αποτελεσματικότητας του σταδίου θεραπείας (Thiebault et al., 2017).

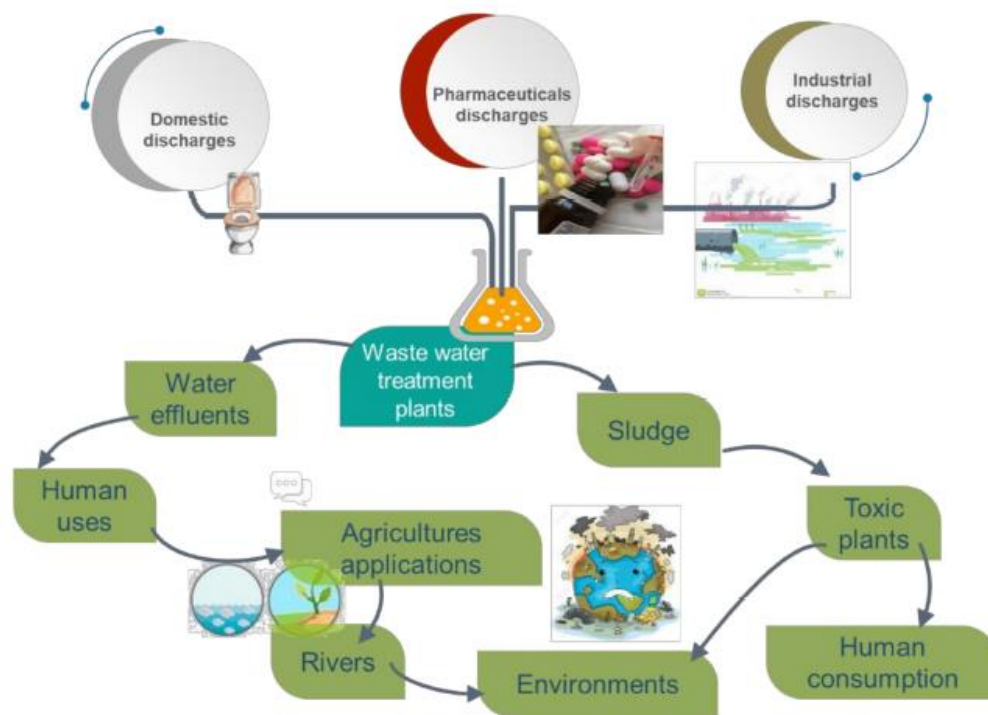
Η υψηλή συγκέντρωση φαρμακευτικών καταλοίπων στο περιβάλλον παραμένει ανησυχητική για την ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα. Διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία είναι η συγκέντρωση, ο τύπος και η κατανομή των φαρμάκων, η τροποποίηση της δομής, ο μεταβολισμός ή οι διαδικασίες αποικοδόμησης και οι πιθανές υπερβολικές δόσεις φαρμάκων

(Daughton, 2008). Μελέτες έχουν δείξει την πιθανότητα δυσμενών επιπτώσεων λόγω αλληλεπιδράσεων ή παρατεταμένης έκθεσης σε αυτές τις ουσίες στους υδρόβιους οργανισμούς (Samal et al., 2022). Οι Sanderson et al. (2004) μελέτησαν την υδατική τοξικότητα τεσσάρων διαφορετικών ομάδων φαρμακευτικών ουσιών (αντιβιοτικά, αντινεοπλασματικά, καρδιαγγειακά φάρμακα και ορμόνες φύλου όπως οιστρογόνα και ανδρογόνα) και διαπίστωσαν ότι τα ψάρια και τα φύκια ήταν ευαίσθητα σε αυτές τις φαρμακευτικές ενώσεις, ενώ τα αντιβιοτικά και οι ορμόνες φύλου ήταν εξίσου απειλητικά τόσο για την ανθρώπινη όσο και για την υδρόβια ζωή. Ο Daughton (2008) επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό του εάν η συγκέντρωση αυτών των φαρμάκων είναι κάτω ή πάνω από την αποδεκτή ημερήσια πρόσληψη (ADI). Η σχέση μεταξύ της αντίληψης κινδύνου και της συμπεριφοράς είναι συχνά διαφορετική. Η διαχείριση του κινδύνου είναι πιο αποτελεσματική μόλις γίνει κατανοητό το κίνητρο για τη διάθεση των αχρησιμοποίητων φαρμακευτικών φαρμάκων. Σύμφωνα με μια μελέτη που διεξήχθη από τον Cook (2001), υπήρξε μια μικρή συσχέτιση μεταξύ της αντίληψης κινδύνου και των πληροφοριών σχετικά με τα νοσοκομειακά απόβλητα. Εκτός από τις αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία από την υπερβολική δόση φαρμάκων, πολλοί ερευνητές έχουν κάνει εικασίες σχετικά με τη δυνατότητα αντοχής στα αντιβιοτικά.

2.2. Τύχη φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Η εκτεταμένη και συνεχής χρήση φαρμακευτικών προϊόντων σε διάφορα περιβάλλοντα έχει ως αποτέλεσμα τη αδιάκοπη απόρριψη αυτών των προϊόντων, καθώς και των μεταβολιτών στο περιβάλλον. Οι σημαντικές εξελίξεις στην ευαισθησία των τεχνολογιών και μεθόδων ανίχνευσης και ανάλυσης έχουν καταστήσει δυνατή και την ανίχνευση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων φαρμακευτικών προϊόντων που κυμαίνονται από νανογραμμάρια έως μικρογραμμάρια ανά λίτρο στον κύκλο του νερού (Abdel-Shaly and Mansour, 2013).

Ειδικότερα, τα νοσοκομειακά λύματα αποτελούν σημαντική πηγή φαρμακευτικών ουσιών, όπως αντιβιοτικά, αντικαρκινικά φάρμακα και ιωδιωμένα σκιαγραφικά μέσα. Η συμβολή συγκεκριμένων αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται στα νοσοκομεία μπορεί να κυμαίνεται από λίγα τοις εκατό έως 90% των συνολικών εκπομπών. Τα περισσότερα νοσοκομεία συνδέονται άμεσα με το αποχετευτικό δίκτυο, χωρίς να λαμβάνει χώρα καμία διαδικασία προεπεξεργασίας. Παράλληλα, τα γηροκομεία αποτελούν σημαντικές σημειακές πηγές ορισμένων συγκεκριμένων φαρμακευτικών προϊόντων (Black et al., 2003).



Εικόνα 3: Πηγές και τύχη φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον (Mansouri et al., 2021)

Η παρουσία αρκετών φαρμακευτικών προϊόντων στα λύματα και σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων έχει επιβεβαιωθεί σχεδόν πριν είκοσι χρόνια σε πολλά κράτη, όπως στη Γερμανία, τις Κάτω Χώρες, την Ελβετία, το Ηνωμένο Βασίλειο, τη Γαλλία, την Ελλάδα, τη Σουηδία, την Ιταλία, την Ισπανία, τις Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά, τη Βραζιλία, την Αίγυπτο και την Αυστραλία (Castiglioni et al., 2006).

Οι φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να εντοπιστούν στα επιφανειακά ύδατα, στα υπόγεια ύδατα, στο νερό της αποχέτευσης αλλά και το πόσιμο σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ng/L έως µg/L (Patel et al., 2019). Η συχνότητα εμφάνισης καθώς και η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών είναι χαμηλότερη στα υπόγεια ύδατα από ότι στα επιφανειακά (Yang et al., 2017) ενώ η παρουσία φαρμακευτικών ουσιών στα υδάτινα συστήματα, αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα με τη συγκέντρωσή τους να ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή και την κατανάλωση του πληθυσμού (Quesada et al., 2019).

Η παρουσία των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον έχει μελετηθεί ευρέως, παρέχοντας έναν αυξημένο αριθμό αναφορών για την ανίχνευσή τους στο πόσιμο νερό, στα ποτάμια και θαλάσσια περιβάλλοντα, καθώς και στα λύματα. Οι Garrison et al. (1976), ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν ίχνη φαρμακευτικών προϊόντων σε επεξεργασμένα λύματα. Έναν περιοριστικό παράγοντα για τη μελέτη των φαρμακευτικών ουσιών μέχρι στιγμής αποτέλεσε το γεγονός ότι δεν μπορούν εύκολα να ανιχνευθούν και να αναλυθούν ποιοτικά (Boxall et al., 2012). Μεταξύ άλλων λόγων, οι

σημαντικότεροι περιλαμβάνουν την έλλειψη κριτικών μεθοδολογικών προσεγγίσεων και το γεγονός ότι οι περισσότερες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη διερεύνηση των διαδικασιών και των μηχανισμών πίσω από την αποικοδόμηση των φαρμακευτικών προϊόντων σε εργαστηριακά περιβάλλοντα. Δεδομένου ότι το εργαστηριακό περιβάλλον στερείται σε μεγάλο βαθμό τη πολυπλοκότητα που λαμβάνει χώρα στα φυσικά περιβάλλοντα, ένας από τους στόχους των σύγχρονων μελετών είναι η προσομοίωση της υποβάθμισης σε φυσικά περιβάλλοντα (Klaminder et al., 2014).

Η διάχυση των φαρμακευτικών προϊόντων στο υδάτινο περιβάλλον ελέγχεται από διαφορετικές διαδικασίες. Οι κύριες διεργασίες περιλαμβάνουν αερόβια και αναερόβια βιο-αποδόμηση και αβιοτικό μετασχηματισμό, όπως η αποδόμηση από υπεριώδες φως, η υδρόλυση και η ρόφηση ιζημάτων. Ανάλογα με τις ιδιότητες της συγκεκριμένης ένωσης του φαρμάκου και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος, μπορεί να προσδιοριστεί ποια από τις παραπάνω διαδικασίες είναι πιο αποτελεσματική (Kalyva, 2017).

Η αερόβια και αναερόβια βιοαποικοδόμηση είναι οι πιο σημαντικές διαδικασίες για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών από τη διαλυμένη φάση. Το ποσοστό των φαρμάκων που αφαιρούνται από το σύστημα αυξάνεται μαζί με τον υδραυλικό χρόνο κατακράτησης και την ηλικία της λάσπης. Η δικλοφενάκη, για παράδειγμα, βρέθηκε σε προηγούμενες έρευνες να έχει βιο-αποικοδομηθεί μόνο όταν ο χρόνος κατακράτησης της ιλύος ήταν τουλάχιστον 8 ημέρες. Ο αβιοτικός μετασχηματισμός φαρμάκων σε επιφανειακά ύδατα ή λύματα μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω υδρόλυσης, φωτόλυσης ή καθίζησης. Καθώς οι φαρμακευτικές ενώσεις είναι συχνά ανθεκτικές στην υδρόλυση, αυτή η αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί αμελητέα για τα περισσότερα ανθρώπινα φάρμακα. Η άμεση και έμμεση φωτόλυση, αντίθετα, είναι μια πρωταρχική οδός αβιοτικού μετασχηματισμού των φαρμακευτικών προϊόντων στα επιφανειακά ύδατα. Η άμεση φωτόλυση είναι αποτέλεσμα άμεσης απορρόφησης του ηλιακού φωτός, ενώ η έμμεση φωτόλυση περιλαμβάνει φυσικούς φωτοευαισθητοποιητές (Nikolaou et al., 2007).

Ορισμένες φαρμακευτικές ουσίες συνδέονται με δυσμενείς επιδράσεις στην ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών και στην ανθρώπινη υγεία. Αν και αρκετά φάρμακα είναι απίθανο να αποτελέσουν κίνδυνο, καθώς βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και παρουσιάζουν χαμηλή τοξικότητα, όπως για παράδειγμα η ιοπρομίδη (Steger-Hartmann et al., 2002), άλλες φαρμακευτικές ουσίες, όπως οι φυσικές και συνθετικές ορμόνες φύλου, είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι ενέχουν σημαντικούς κινδύνους για το υδάτινο περιβάλλον (Nash et al., 2004). Επιπλέον, φαρμακευτικές ουσίες έχουν βρεθεί και στα υπόγεια ύδατα (López-Serna et al., 2013), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την άμεση ή έμμεση επίδραση των λυμάτων στο υπόγειο υδροφορείς (Sacher et al., 2001). Φαρμακευτικά προϊόντα έχουν επίσης βρεθεί σε ζώντες οργανισμούς όπως

φύκια και ψάρια σε διάφορες συγκεντρώσεις και σε παγκόσμια κλίμακα (Grabicova et al., 2015; Liu κ.ά., 2015).

Για την καλύτερη διαχείριση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον, είναι ζωτικής σημασίας η κατανόηση της προέλευσής τους, η περιβαλλοντική τους αλληλεπίδραση και ο τρόπος μεταφοράς τους (Tong et al. 2022). Η τυπική διαδικασία διερεύνησης τους γίνεται με τη διεξαγωγή τακτικής παρακολούθησης των ρύπων στο περιβάλλον, η οποία όμως είναι χωρικά και χρονικά δύσκολη (Trinh et al. 2016). Επομένως, τα δεδομένα παρακολούθησης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν από μόνα τους για τον προσδιορισμό των σχετικών μεγεθών των διαφόρων πηγών και δεν ανταποκρίνονται πλήρως στις απαιτήσεις πρόβλεψης σε πραγματικό χρόνο αν και παρέχουν μια κατανόηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς και των οδών μεταφοράς (Lindim et al. 2016; Song et al. 2016). Ως εκ τούτου, η μαθηματική μοντελοποίηση μπορεί να αποτελέσει μια ισχυρή μέθοδο για την πρόβλεψη της συγκέντρωσης των ρύπων σε διάφορα μέσα με λογική ακρίβεια (Lindim et al. 2017).

Η ποσότητα των καταλοίπων φαρμάκων στο περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα των φαρμακευτικών προϊόντων που παράγονται και απορρίπτονται στο περιβάλλον, την αποδόμησή τους, τη μερική αποσύνθεση, καθώς και τις διεργασίες διάλυσης που μειώνουν τις συγκεντρώσεις αυτών των χημικών ουσιών σε ένα δεδομένο περιβαλλοντικό μέσο (νερό, ίζημα, έδαφος). Οι διαδικασίες παραγωγής και χρήσης φαρμάκων ενισχύουν συνεχώς τις ποσότητες αυτών των ουσιών στο περιβάλλον. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διαδικασίες μείωσης των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον περιλαμβάνουν τη βιοαποικοδόμηση, την υδρόλυση και την άμεση ή έμμεση φωτοδιάσπασή τους (Gworek et al, 2019).

Ορισμένες κατηγορίες φαρμακευτικών ουσιών έχουν σοβαρές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των μικροοργανισμών, του φυτοπλαγκτού, των φυτών, των καρκινοειδών, των ψαριών και των εντόμων, καθώς και στους μικροοργανισμούς του εδάφους και ενδεχομένως στον άνθρωπο (Winker et al., 2008). Αυτές οι φαρμακευτικές κατηγορίες περιλαμβάνουν:

- Κυτταροστατικούς παράγοντες, ανοσοκατασταλτικά φάρμακα και ορισμένα γονιδιοτοξικά αντιβιοτικά λόγω των εμφανών κυτταροτοξικών, καρκινογόνων, μεταλλαξιογόνων και/ή εμβρυοτοξικών ιδιοτήτων τους.

- Αντιβιοτικά για ανθρώπινη και κτηνιατρική χρήση εξαιτίας της έντονης μικροβιακής τοξικότητάς τους και της ανάπτυξης αντοχής στα αντιβιοτικά και σε περιβαλλοντικά βακτήρια, συμπεριλαμβανομένων των παθογόνων για τον άνθρωπο.

- Φυσικές και συνθετικές ορμόνες λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους, των χαμηλών ορίων επίδρασης και της πιθανότητας πρόκλησης ενδοκρινικών διαταραχών.

- Αλογονωμένες ενώσεις, όπως ιωδιωμένα σκιαγραφικά μέσα ακτίνων Χ, λόγω της αντοχής τους στη βιοαποικοδόμηση, της κινητικότητας και της εμμονής τους στο περιβάλλον και το τροφικό πλέγμα.

- Φάρμακα που περιέχουν βαρέα μέταλλα και μη θεραπευτικούς ιατρικούς παράγοντες, καθώς τα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά σε ορισμένες καταστάσεις οξείδωσης.

Επιπλέον, η παρουσία άλλων φαρμακευτικών προϊόντων, όπως αναλγητικά και αντισπασμωδικά, στο πόσιμο νερό αποτελεί πιθανό ζήτημα δημόσιας υγείας. Αν και οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται στο νερό είναι γενικά πολύ χαμηλές, η κατανάλωση πόσιμου αποτελεί την κύρια οδό έκθεσης του ανθρώπου σε φαρμακευτικά προϊόντα. Δεδομένου ότι οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της έκθεσης σε ίχνη φαρμακευτικών ενώσεων και στους μεταβολίτες τους παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστες, ιδίως ως μείγμα βιολογικά δραστικών ενώσεων, η ύπαρξη τους στο πόσιμο νερό θα πρέπει να αποφεύγεται, σύμφωνα με την αρχή της προφύλαξης. Ομοίως, η μακροχρόνια έκθεση υδρόβιων οργανισμών σε ίχνη φαρμακευτικών ουσιών στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να έχει σημαντικές οικολογικές επιπτώσεις (Kuster et al., 2008).

Τα λύματα και κυρίως τα ακατέργαστα, αποτελούν σημαντική πηγή εισόδου των φαρμακευτικών ουσιών στα επιφανειακά ύδατα αλλά και στο πόσιμο νερό. Επομένως είναι σημαντικό να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα των διαδικασιών για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία των λυμάτων και του πόσιμου νερού. Παρόλο που οι διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων και πόσιμου νερού δεν έχουν σχεδιαστεί ειδικά για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών, μπορούν να επιτύχουν ένα βαθμό απομάκρυνσης. Τα φαρμακευτικά προϊόντα δεν είναι «ασυνήθιστες» χημικές ουσίες και η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσής τους κατά την επεξεργασία των λυμάτων και του πόσιμου νερού εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Σε περιπτώσεις όπου οι κανονισμοί απαιτούν ελέγχους για τον μετριασμό των κινδύνων από την έκθεση σε φυτοφάρμακα, οι μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να βελτιστοποιηθούν ώστε να επιτυγχάνεται η αφαίρεση των φαρμακευτικών ουσιών (McArdell et al., 2003).

Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων βασίζονται κυρίως σε διεργασίες ενεργοποιημένης ιλύος ή άλλες μορφές βιολογικής επεξεργασίας, όπως η βιοδιήθηση. Αυτές οι διαδικασίες παρουσιάζουν ποικίλα ποσοστά απομάκρυνσης για τις φαρμακευτικές ουσίες, που κυμαίνονται από 20% έως 90%. Η αποτελεσματικότητα αυτών των διαδικασιών για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών διαφέρει μεταξύ των μελετών και εξαρτάται από τη λειτουργική διαμόρφωση της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Στους παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση περιλαμβάνονται η ηλικία της ιλύος, η θερμοκρασία της δεξαμενής ενεργοποιημένης ιλύος και ο χρόνος υδραυλικής κατακράτησης (Joss et al., 2006).

Όπως αναφέρουν οι Gros et al. (2010), μια σύγχρονη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να συμβάλλει αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου, αλλά και στον μικροβιολογικό έλεγχο. Ωστόσο, οι εγκαταστάσεις αυτές αποτελούν την κύρια δίοδο αρκετών οργανικών ενώσεων στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων και των φαρμακευτικών ουσιών, διότι ο σχεδιασμός τους δεν είναι εξειδικευμένος και δεν διαθέτουν τον κατάλληλο εξοπλισμό.

Η παρακολούθηση της παρουσίας, του μετασχηματισμού και της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον θέτει δύο σημαντικές προκλήσεις (Nikolaou et al., 2007):

- I. Την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικών μεθόδων για διαφορετικά περιβαλλοντικά δείγματα. Πάνω από 150 φαρμακευτικές ενώσεις παρακολουθούνται ήδη στο περιβάλλον, κυρίως σε υδατικά δείγματα. Το φάσμα των φαρμακευτικών προϊόντων και των μεταβολιτών πρέπει να διευρυνθεί με αναλυτικές μεθόδους, ειδικά για περιβαλλοντικά δείγματα με περισσότερο σύνθετες μήτρες. Η ευαισθησία των μεθόδων πρέπει να βελτιστοποιηθεί και η εφαρμογή τους να είναι εύκολη, φθηνή και φιλική προς το περιβάλλον.
- II. Θα πρέπει να εκπονούνται μελέτες εκτίμησης του περιβαλλοντικού κινδύνου για διάφορες φαρμακολογικές δραστικές ενώσεις και τους μεταβολίτες τους και, ιδίως, για μείγματα τέτοιων ενώσεων, καθώς πολλά φαρμακευτικά προϊόντα συνυπάρχουν στο περιβάλλον την ίδια χρονική στιγμή.

2.3. Υγρά απόβλητα

Το μεγαλύτερο μέρος των υγρών αποβλήτων αποτελείται από νερό. Το νερό είναι απόρροια αυτού του νερού που χρησιμοποιείται σε ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η ατομική χρήση, η άρδευση αλλά και οι βιομηχανικές διαδικασίες. Βασικότερες πηγές προέλευσης των υγρών αποβλήτων αποτελούν οι κατοικίες(μόνιμες, εξοχικές κ.λπ) αλλά και οι διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις που λειτουργούν. Συνήθως τα υγρά αυτά απόβλητα που καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα και γενικότερα στο περιβάλλον, βρύθουν είναι άφθονα σε τοξικές ουσίες και παθογόνους μικροοργανισμούς. Είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς ότι η απευθείας διάθεση των υγρών αποβλήτων στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει πληθώρα προβλημάτων στους διάφορους οργανισμούς αλλά και στο ίδιο το περιβάλλον (Νταρακάς, 2016; American Chemistry Council, 2021). Οι άνθρωποι μπορεί να εκτεθούν άμεσα στα υγρά απόβλητα μέσω της κατανάλωσης μολυσμένου πόσιμου νερού, μέσω άλλων δραστηριοτήτων αλλά και μέσω της κατανάλωσης θαλασσινών και κυρίως οστρακοειδών. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που απαντώνται κυρίως στα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα *E. coli*, *Streptococcus*, *Salmonella*, *Shigella*, *Mycobacteria*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Giardia lamblia* και είδη του γένους *Enterovirus*,

ενώ παράλληλα απαντώνται πλήθος άλλων μικροοργανισμών που φαίνεται να είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι για τον άνθρωπο (American Chemistry Council, 2021).

Η πλήρης αξιολόγηση των υγρών αποβλήτων απαιτεί τη χαρτογράφηση των χαρακτηριστικών τους. Τα παραπάνω διακρίνονται στις εξής κατηγορίες: φυσικά, χημικά και βιολογικά – με τις σημαντικότερες επιπτώσεις στη δημόσια υγεία αλλά και στο περιβάλλον να προέρχονται από τις δύο τελευταίες κατηγορίες. Είναι σαφές ότι τα φυσικά χαρακτηριστικά γίνονται άμεσα αντιληπτά από το ευρύ κοινό, προκαλώντας άμεσες αντιδράσεις. Στα φυσικά χαρακτηριστικά, ανήκουν τα στερεά, η οσμή, η θερμοκρασία και το χρώμα. Αρχικά, τα Ολικά Στερεά (Total Solids, TS) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα Διηθούμενα (Filterable Solids, FS) και τα Αιωρούμενα Στερεά (Suspended Solids, SS). Μετά την εξάτμιση των πτητικών οργανικών ουσιών, η μάζα των αφυδατωμένων (αιωρούμενων) στερεών, που παραμένουν στο φίλτρο, διαφοροποιούνται σε Μη Πτητικά Στερεά – είναι το ανόργανο περιεχόμενο του υπολείμματος που απομένει ως στάχτη–, και σε Πτητικά Στερεά – δηλαδή, οργανικά συστατικά που εξατμίζονται (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

Οι χημικοί δείκτες που έχουν κριθεί αποδεκτοί και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των λυμάτων διακρίνονται σε οργανικούς (BOD, COD, TOC) και ανόργανους (pH, αλκαλικότητα, άζωτο, φώσφορος, θείο κ.ά.) (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2016).

2.4. Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων

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

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει διάφορα στάδια, με κύριο στόχο την παραγωγή προϊόντων τα οποία θα είναι ασφαλή τόσο για το περιβάλλον στο οποίο θα εναποθεθούν όσο και για τους έμβιους οργανισμούς όπως ο άνθρωπος και τα ζώα, που ενδέχεται να εκτεθούν σε αυτά. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι εξόχως σημαντική καθώς οι αυξανόμενες ανάγκες για νερό οδηγούν στην επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων ως πηγές άρδευσης για τις αγροτικές καλλιέργειες ή και για βιομηχανική χρήση. Μάλιστα η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία υφίστανται διάφορες τεχνικές επεξεργασίας όπως είναι η καθίζηση, η βιολογική αποδόμηση και η χημική επεξεργασία (Νταρακάς, 2016).

Συνήθως ένα σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελείται από τρία στάδια επεξεργασίας αλλά υπάρχουν και κάποιες περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται και ένα στάδιο προεπεξεργασίας. Τα στάδια επεξεργασίας είναι η πρωτοβάθμια, η δευτεροβάθμια και η τριτοβάθμια ή/και προχωρημένη επεξεργασία ενώ το στάδιο προεπεξεργασίας προηγείται του σταδίου της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Ανάλογα με τους τύπους των ρύπων στα υγρά απόβλητα ή τη ροή των υγρών αποβλήτων, αλλά και τις ποσότητες και τις συγκεντρώσεις των ρύπων, η συχνότητα παραγωγής και απόρριψης κυμαίνεται από μία φορά την ημέρα έως μία φορά το χρόνο.

Η πρωτοβάθμια ή μηχανική επεξεργασία χωρίζεται σε δύο διαφορετικά στάδια: α) την προεπεξεργασία και β) την πρωτοβάθμια καθίζηση. Συνήθως περιλαμβάνει φυσικές διεργασίες για την απομάκρυνση στερεών μεγάλου μεγέθους από τη ροή των αποβλήτων. Οι φυσικές διεργασίες στηρίζονται στις φυσικές ιδιότητες των ρυπογόνων ουσιών. Οι μέθοδοι και οι τεχνικές που εφαρμόζονται συνήθως είναι (1) εσχάρες και κόσκινα για την απομάκρυνση ογκωδών σωματιδίων, (2) αμμοσυλλέκτες για την απομάκρυνση μικρότερων σωματιδίων και άμμου, (3) λιποσυλλέκτες για την απομάκρυνση ελαίων και λίπους, (4) δεξαμενή παροχής και ομογενοποίησης, από την οποία τα λύματα διοχετεύονται με σταθερή παροχή στα επόμενα στάδια, (5) δεξαμενή κατακάθισης ή καθίζησης, στην οποία τα λύματα παραμένουν για ορισμένο χρόνο με σκοπό την κατακάθιση των αιωρούμενων στερεών. Για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με ειδικό βάρος ίσο ή μικρότερο του νερού χρησιμοποιείται η διεργασία της επίπλευσης (Ράπτη, 2024; Ranjit et al., 2021).

Οι διεργασίες της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων χωρίζονται σε αερόβιες και αναερόβιες διεργασίες. Κατά την αερόβια επεξεργασία που λαμβάνει χώρα παρουσία οξυγόνου και είναι ταχύτερη, προκύπτουν τα εξής τελικά προϊόντα: CO_2 , H_2O , NO_3^- και PO_4^{3-} . Κατά την αναερόβια επεξεργασία, οι μικροοργανισμοί αποδομούν τις οργανικές ουσίες χωρίς την παρουσία οξυγόνου και προκύπτουν τα εξής προϊόντα: είναι CO_2 , H_2 , H_2S , NH_3 και CH_4 καθώς και αναερόβια βιομάζα.

Τέλος για τον πλήρη καθαρισμό των υγρών αποβλήτων απαιτείται ένα ακόμη στάδιο επεξεργασίας, η τριτοβάθμια επεξεργασία. Μετά την τριτοβάθμια επεξεργασία τα απόβλητα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για βιομηχανική ή αρδευτική χρήση. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου τριτοβάθμιας επεξεργασίας εξαρτάται από τη φύση και η σύσταση των αποβλήτων καθώς και το είδος επαναχρησιμοποίησής τους.

Οι Esplugas et al. (2007) ανέλυσαν τη χρήση της τεχνικής του οζονισμού και άλλες προηγμένες διαδικασίες οξείδωση που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας από λύματα. Όπως αναφέρουν, οι φυσικές μέθοδοι διαχωρισμού, όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και οι μεμβράνες αποτελούν αποτελεσματικές μεθόδους για την απομάκρυνση φαρμακευτικών προσμείξεων από λύματα, όπως επίσης και οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης. Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι ο οζονισμός ήταν η πιο συχνά μελετημένη διαδικασία οξείδωσης φαρμακευτικών ρύπων, και παράλληλα αυτή που έδινε τις καλύτερες προβλέψεις για επιτυχή εφαρμογή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1. Φωτοκατάλυση

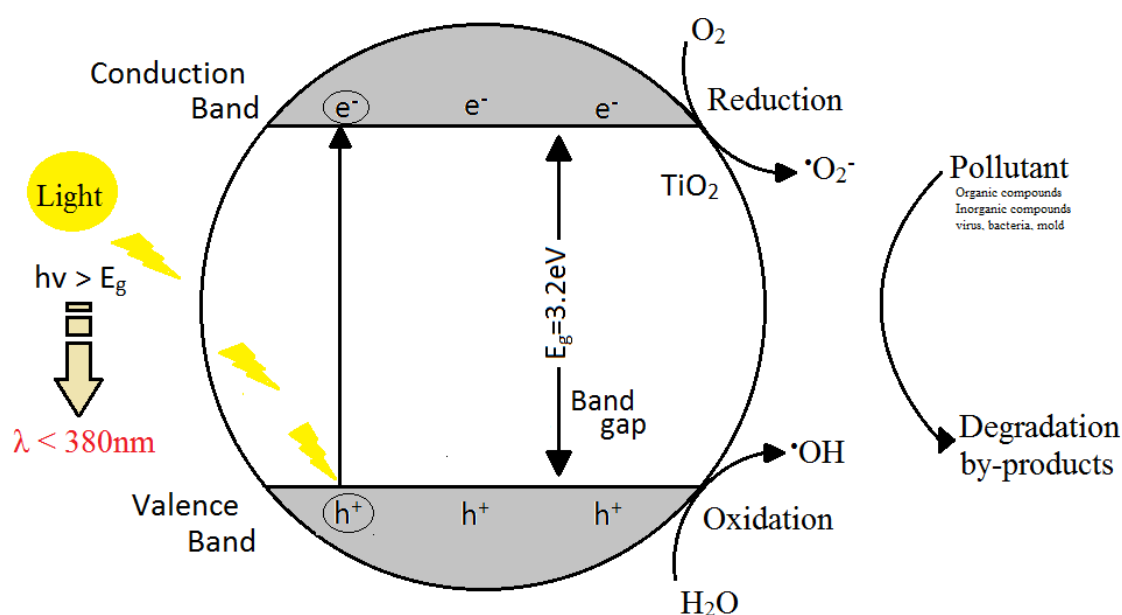
Η φωτοκατάλυση αποτελεί μία διεργασία που έχει εξελιχθεί ταχύτατα τις τελευταίες δεκαετίες και ως μέθοδος παρουσιάζει αυξανόμενο ενδιαφέρον παγκοσμίως. Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών, όπως η επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων, η αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η κατασκευή αυτοκαθαριζόμενων κτηρίων (Γαλανοπούλου, 2013).

Με τον όρο φωτοκατάλυση συνήθως εννοούνται οι διεργασίες που πραγματοποιούνται παρουσία ημιαγωγικών υλικών και έχουν ως στόχο την εξυγίανση των λυμάτων ή τη διάσπαση του νερού για την παραγωγή υδρογόνου για χρήση κυρίως ως καύσιμο. Η φωτοκατάλυση, με την ευρύτερη έννοια, αφορά τη χρήση φωτός που έχει ως στόχο την πυροδότηση χημικού μετασχηματισμού οργανικών ή ανόργανων υποστρωμάτων που είναι διαφανείς (αόρατοι) στην περιοχή μήκους κύματος που χρησιμοποιείται. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται, απορροφάται από ένα φωτοκαταλύτη, του οποίου οι ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις είναι ικανές να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις που αναμένονταν και παρουσίαζαν ενδιαφέρον. Η συνολική διεργασία χαρακτηρίζεται ως φωτοκαταλυτική όταν: (1) το φωτοδιεγερμένο είδος αναγεννιέται και επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση στο τέλος του κύκλου αντίδρασης, ακριβώς όπως συμβαίνει και στην θερμική κατάλυση, και (2) ο φωτοκαταλύτης καταναλώνεται λιγότερο από ότι ανέρχεται στοιχειομετρικά, ενώ το φως είναι στοιχειομετρικό αντιδραστήριο (Bignozzi, 2011).

Η διαφορά της φωτοκατάλυσης με τη συμβατική κατάλυση αφορά στον τρόπο που ενεργοποιείται ο καταλύτης. Κατά τη θερμική κατάλυση, η ενεργοποίηση του καταλύτη συνήθως γίνεται μέσω της θερμότητας. Κατά τη φωτοκατάλυση, η ενεργοποίηση επιτυγχάνεται με την απορρόφηση φωτονίων που έχουν την κατάλληλη ενέργεια από τον καταλύτη. Όταν ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το σύστημα αντίδρασης, τότε η διεργασία ονομάζεται ομογενής φωτοκατάλυση. Αντίθετα, όταν ο φωτοκαταλύτης και το σύστημα αντίδρασης βρίσκονται σε διαφορετική φάση, η διεργασία ονομάζεται ετερογενής φωτοκατάλυση (Solis-Casados et al., 2018).

Όταν ένα ημιαγωγικό σωματίδιο ακτινοβολείται με φως ενέργειας υψηλότερης ή ίσης με την ενέργεια του ενεργειακού χάσματος (Eg: Band Gap), ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους (VB: Valence Band) διεγείρεται και μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας (CB: Conduction Band) με ταυτόχρονη παραγωγή μιας οπής (h^+) στη ζώνη σθένους λόγω της απορρόφησης της

ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η διέγερση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας (ecb^-) έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση θετικά φορτισμένων οπών (h^+) στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού (hnb^+). Τα -φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων [ecb^- και hnb^+] μπορούν να επανασυνδεθούν στην επιφάνεια ή στον όγκο του σωματιδίου σε μερικά νανοδευτερόλεπτα με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας ή μπορεί να διαχωριστούν λόγω του επαγόμενου ηλεκτρικού πεδίου και να μεταφερθούν σε διαφορετικές θέσεις στην επιφάνεια ώστε να αντιδράσουν με δότη ή δέκτη ηλεκτρονίων που έχει προσροφηθεί πάνω ή βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια. Το φωτοηλεκτρόνιο, έχοντας πλέον ισχυρή αναγωγική ισχύ, εγκλωβίζεται από δέκτες ηλεκτρονίων όπως το προσροφημένο O_2 , για την επερχόμενη παραγωγή ρίζας ανιόντος υπεροξειδίου (O_2^-). Όσο πιο αρνητικό είναι το επίπεδο ενέργειας της βάσης της ζώνης αγωγιμότητας, τόσο ισχυρότερη είναι η αναγωγική ισχύς των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων. Ωστόσο, αυτού του είδους οι οπές έχουν ένα ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα και εύκολα παγιδεύονται από δότες ηλεκτρονίων, όπως οι οργανικοί ρύποι, με αποτέλεσμα να τους οξειδώνουν. Όσο πιο θετικό το επίπεδο ενέργειας στην κορυφή της ζώνης σθένους, τόσο ισχυρότερη είναι η οξειδωτική ισχύς των φωτοεπαγόμενων οπών. Η φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι ένα είδος ειδικής φωτοχημικής διεργασίας. Κατά τη διάρκεια της περιβαλλοντικής φωτοκατάλυσης, η ικανότητα οξείδωσης των φωτοεπαγόμενων οπών είναι αυτή που κυρίως χρησιμοποιείται (Liqiang et al., 2006).



Εικόνα 4: Σχηματικό διάγραμμα φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε ένα ακτινοβολημένο ημιαγώγιμο σωματίδιο (Liqiang et al., 2006)

Οι φωτοκαταλυτικές ή φωτοχημικές αντιδράσεις είναι σημαντικές για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καθώς οδηγούν σε πλήρη ανοργανοποίηση τους ακόμη και σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (Krzemińska et al, 2015). Η απόδοση της φωτοκατάλυσης κατά την

επεξεργασία υγρών αποβλήτων εξαρτάται από παράγοντες που αφορούν τον τύπο και την συγκέντρωση του καταλύτη που χρησιμοποιείται, το εφαρμοζόμενο μήκος κύματος, το pH της αντίδρασης και την ένταση του φωτός, καθώς και από το ρυπαντικό φορτίο. Ο πιο διαδεδομένος καταλύτης για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι το διοξείδιο του τιτανίου, λόγω του χαμηλού κόστους και της αποτελεσματικότητας του, καθώς και της αδρανούς του φύσης αλλά και της φωτοσταθερότητας του. Η φωτοκατάλυση θεωρείται ως μια αξιόπιστη τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης και την μετατροπή των ρύπων σε θρεπτικά άλατα. Τα προϊόντα της φωτοκατάλυσης μπορούν μετέπειτα να απομακρυνθούν από τα υγρά απόβλητα μέσω συμβατικών μεθόδων (Farissi et al., 2022; Ghazal et al., 2022).

Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη γίνεται με κριτήριο τη χημική δραστηριότητα, τη διαθεσιμότητα, την πρακτικότητα, το οικονομικό κόστος και την έλλειψη τοξικότητας. Ένα σημαντικό στοιχείο που συμμετέχει σημαντικά στην απόφαση για την επιλογή του καταλύτη είναι η φύση της επιφάνειας του και ο αριθμός των ενεργών περιοχών που προσφέρονται για καταλυτική δράση, καθώς από αυτές καθορίζεται ο βαθμός προσρόφησης των ρύπων (Krzemińska et al, 2015). Αρκετά υλικά έχουν μελετηθεί ως φωτοκαταλύτες, όπως διάφορα οξείδια (πχ διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), οξείδιο του κασσίτερου (SnO_2), οξείδιο του βολφραμίου (VI) (WO_3), διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), οξείδιο του δημητρίου (CeO) κλπ.) ή σουλφίδια (πχ σουλφίδιο του καδμίου (CdS), σουλφίδιο του ψευδαργύρου (ZnS) κ.λπ) (Krzemińska et al, 2015).

3.2. Μηχανισμοί απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών

Η ρύπανση των υδάτων που προέρχεται από ουσίες που περιέχονται στα φαρμακευτικά σκευάσματα αλλά και στα παραπροϊόντα προσωπικής φροντίδας και υγιεινής αποτελούν ένα σοβαρό κίνδυνο παγκοσμίως. Αυτοί οι ρύποι περιέχονται σε μια ποικιλία λυμάτων και κυρίως σε λύματα από απόβλητα νοικοκυριών, αγροκτημάτων, νοσοκομείων και βιομηχανιών. Αν και πολλές φορές η παρουσία αυτών των ρύπων είναι σε χαμηλές συγκεντρώσεις, εντούτοις όλο και περισσότερες έρευνες αναφέρουν ότι ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν σοβαρούς κινδύνους για τον άνθρωπο και το περιβάλλον (Ghazal et al., 2022).

Για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (οζόνωση και φωτοκατάλυση), οι φυσικές διεργασίες (ενεργός άνθρακας και μεμβράνες) και οι τεχνητοί υδροβιότοποι (Ghazal et al., 2022).

Καθώς οι παραδοσιακές τεχνολογίες επεξεργασίας νερού και λυμάτων αποδείχθηκαν αναποτελεσματικές ώστε να αφαιρούν με επιτυχία αρκετές ενώσεις, άνοιξε μια συνεχής συζήτηση

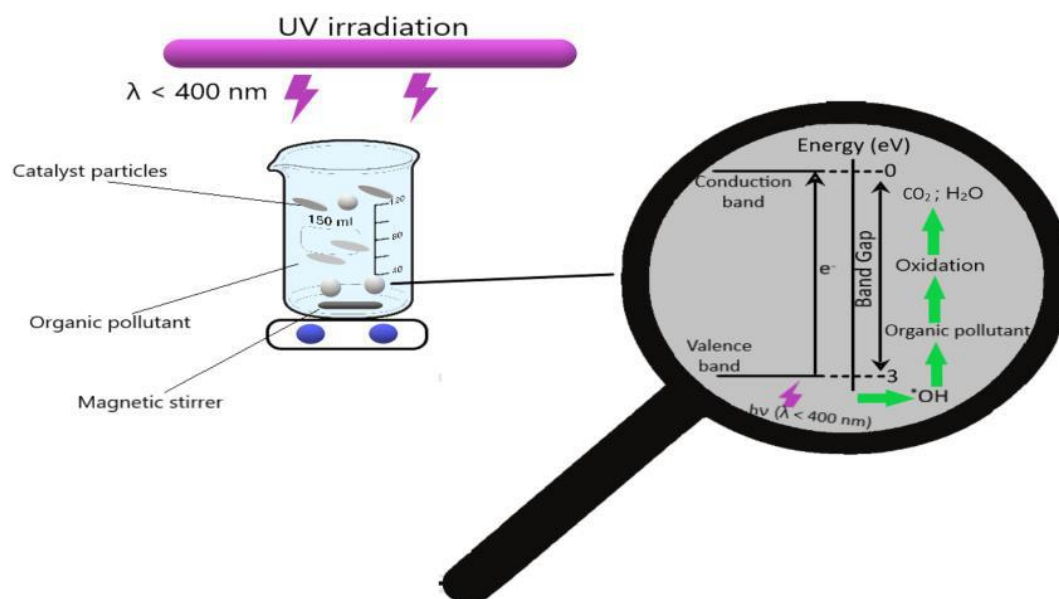
σχετικά με την εναλλακτική μεθόδους που θα είναι σε θέση αφαιρούν επαρκώς τις ουσίες αυτές (Tzereme et al., 2019). Η διαδικασία αφαίρεσης των φαρμακευτικών προϊόντων που παρουσιάζει τα καλύτερα αποτελέσματα, βασίζεται στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση, τον οξονισμό και την προσρόφηση σε διάφορα υλικά όπως ο ενεργός άνθρακα ή οι καραγενάνες (Tzereme et al., 2019; Nanaki et al., 2015).

Η απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων από τα λύματα αποτελεί μια σημαντική πρόκληση για την ανάπτυξη της ανθρώπινης κοινωνίας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις, όπως τα αντικαρκινικά φάρμακα, δεν μπορούν να απομακρυνθούν από το νερό μέσω βιολογικής αποδόμησης, επομένως παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα (Xie, 2012). Τα αντικαρκινικά φάρμακα όπως και άλλες κατηγορίες φαρμάκων έχουν σχεδιαστεί ώστε να διαταράσσουν ή να αποτρέπουν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, συνήθως παρεμβαίνοντας στη σύνθεση του DNA, και μπορούν να έχουν ισχυρές κυτταροτοξικές, γονιδιοτοξικές και μεταλλαξιογόνες επιδράσεις σε διάφορους οργανισμούς (Ferando-Climent et al., 2014).

Η φωτολυτική αποικοδόμηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία μεταβάλλονται τα χαρακτηριστικά ενός υλικού χρησιμοποιώντας την πηγή του φωτός. Η απομάκρυνση των φαρμακευτικών παραπροϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας και υγιεινής μέσω φωτολυτικής αποικοδόμησης εξαρτάται κυρίως από τις εποχιακές συνθήκες και τον εκάστοτε τεχνητό υδροβιότοπο όπως επίσης και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης. Η προσρόφηση αποτελεί τον πιο κοινό μηχανισμό απομάκρυνσης φαρμακευτικών παραπροϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας και υγιεινής και εξαρτάται από την υδροφοβικότητα τους, τις καιρικές συνθήκες, τις συνθήκες ροής εντός των λυμάτων και τον τύπο του υποστρώματος. Τα φυτά συμβάλλουν στην απομάκρυνση μέσω της φυτοαποικοδόμησης, η οποία αποτελείται από την πρόσληψη στις ριζόσφαιρα, την προσρόφηση στην επιφάνεια της ρίζας και τη μετατόπιση από τη ρίζα στο βλαστό. Η μικροβιακή αποικοδόμηση αποτελείται από τρία στάδια όπως η ανοργανοποίηση, ο μετασχηματισμός σε πιο υδρόφοβες ενώσεις και ο μετασχηματισμός σε πιο υδρόφιλες ενώσεις (Vo et al., 2018).

Η φωτοκατάλυση προσφέρει ποικίλα πλεονεκτήματα όπως η εύκολη λειτουργία, η υψηλή απόδοση, η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και η ελάχιστη παραγωγή δευτερογενών ενώσεων (Berbentea et al., 2024). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη χρήση εναιωρήματος σωματιδίων ημιαγωγών ακτινοβολημένων με υπεριώδες φως. Η UV ακτινοβολία οδηγεί σε διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους και τη μετατόπισή τους στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα την *in situ* παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων, όπως οι ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$)

(Camcioglu et al., 2022). Η διαδικασία της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της φωτοκατάλυσης (Berbentea et al., 2024)

Για να γίνει η διαδικασία της φωτοκατάλυσης πιο αποτελεσματική, χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, διάφοροι τύποι υλικών όπως: νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs), διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), φωσφορικός άργυρος (Ag_3PO_4), βαναδικός άργυρος (AgVO_3), ανθρακικός άργυρος (Ag_2CO_3), άργυρος/διοξείδιο του τιτανίου (Ag/TiO_2), οξείδιο αργύρου/ψευδαργύρου (Ag/ZnO), χιτοζάνη/άργυρος (CS/Ag), ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου/νανοσωματίδια αργύρου ($\text{r-GO}/\text{Ag}$), μαύρο οξείδιο του σιδήρου/φωσφορικό άργυρο και οξείδιο βολφραμίου ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, WO_3) ή οξείδιο αργύρου/αργύρου ($\text{Ag-Ag}_2\text{O}$) (Berbentea et al., 2024).

Ωστόσο, κάποιοι από αυτούς τους καταλύτες παρουσιάζουν ένα πλήθος μειονεκτημάτων, όπως είναι η χαμηλή διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος, η χαμηλή ικανότητα απομάκρυνσης υδρόφοβων ρύπων, η ακανόνιστη διασπορά σε υδατικά εναιώρημα καθώς και η ανάγκη ανάκτησης του καταλύτη μετά την επεξεργασία (Dong et al., 2015).

Οι Klavarioti et al. (2009) περιγράφουν τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης ως μεθόδους οξείδωσης της υδατικής φάσης. Αυτές οι διεργασίες χαρακτηρίζονται από τη χρήση υψηλής ενέργειας και την παραγωγή ρίζας υδροξυλίου (OH) που είναι ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό. Είναι γενικά αναγνωρισμένο ότι οι διεργασίες οξείδωσης αποικοδομούν αποτελεσματικά τα φαρμακευτικά προϊόντα στα λύματα και άλλα υδάτινα συστήματα.

Πίνακας 1: Συνοπτικός πίνακας καταλυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί

A/A	Καταλύτης	Χημικός Τύπος
1	Νανοδοσμάτια χρυσού	AuNPs
2	Διοξείδιο του τιτανίου	TiO ₂
3	Φωσφορικός άργυρος	Ag ₃ PO ₄
4	Βαναδικός άργυρος	AgVO ₃
5	Ανθρακικός άργυρος	Ag ₂ CO ₃
6	Άργυρος/διοξείδιο του τιτανίου	Ag/TiO ₂
7	Οξείδιο αργύρου/ψευδαργύρου	Ag/ZnO
8	Χιτοζάνη/άργυρος	CS/Ag
9	Ανηγμένο οξείδιο του γραφένιου/νανοδοσμάτια αργύρου	r-GO/Ag
10	Μαύρο οξείδιο του σιδήρου/φωσφορικό άργυρο και οξείδιο βολφραμίου	Fe ₃ O ₄ /Ag ₃ PO ₄ @WO ₃
11	Οξείδιο αργύρου/άργυρος	Ag-Ag ₂ O

Η φωτοκατάλυση ως διαδικασία θεωρείται ότι είναι γενικά πιο αποτελεσματική από τον οξονισμό μόνο λόγω των φωτονίων που ξεκινούν ταχύτερα τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-αλογόνου και παράλληλα υπάρχει αυξημένη παραγωγή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (Ikehata et al., 2006). Επιπλέον, η υπεριώδης ακτινοβολία ή η ορατή ακτινοβολία μπορεί να δημιουργήσει αντιδραστικές διεγερμένες καταστάσεις των φαρμακευτικών ουσιών. Το κύριο πρόβλημα που σχετίζεται με τις οξειδωτικές διεργασίες είναι η παραγωγή τοξικών προϊόντων οξείδωσης που μπορεί να παραμείνουν στο αποστειρωμένο νερό (Aloulou et al., 2020).

Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντικαρκινικά φάρμακα είναι η Kabi cytarabine. Η κυταραβίνη ανήκει στην αντιμεταβολική ομάδα φαρμάκων, η οποία αλληλεπιδρά άμεσα με το ανθρώπινο DNA και χρησιμοποιείται στη χημειοθεραπεία για τη θεραπεία του καρκίνου των ωοθηκών, της οξείας μυελογενούς λευχαιμίας, της λεμφοβλαστικής λευχαιμίας και το λέμφωμα μη-Hodgkin (Koltsakidou et al., 2017). Ο μηχανισμός δράσης της κυταραβίνης μπορεί να περιγραφεί ως εξής: μετά τη διείσδυσή της στα κύτταρα, η κυταραβίνη είναι μετατρέπεται σε τριφωσφορική κυταραβίνη, που είναι ο ενεργός μεταβολίτης της. Ακολούθως ο μεταβολίτης ανταγωνίζεται την κυτιδίνη για να την ενσωματώσει στο αναπτυσσόμενο DNA. Η διαδικασία επιδιόρθωσης και αντιγραφής του DNA αναστέλλεται, ειδικά κατά τη διάρκεια της φάσης S του κυτταρικού κύκλου, καθιστώντας το ένα ειδικό φάρμακο για ταχέως διαιρούμενα κύτταρα, όπως τα καρκινικά κύτταρα. Τα αποτελέσματα δεν εκδηλώνονται μόνο στα καρκινικά κύτταρα, αλλά οι δυσμενείς επιπτώσεις μπορούν επίσης να φτάσουν σε όλο το σώμα, προκαλώντας ανεπιθύμητες παρενέργειες όπως η λευκοπενία, η θρομβοπενία, η αναιμία, ο πυρετός, η ανορεξία, η ναυτία, ο έμετος και η άσηπτη

μηνιγγίτιδα. Επομένως, μια διαδικασία οξειδωτικής αποικοδόμησης τέτοιων ενώσεων είναι απαραίτητη (Berbentea et al., 2024; Derissen and Beijnen, 2020).

Στη βιβλιογραφία περιγράφονται μηχανισμοί που κάνουν χρήση ετερογενών φωτοκαταλυτών διάφορων τύπων, οι μέθοδοι σύνθεσης του φωτοκαταλύτη, η φύση της φαρμακευτικής ένωσης και τα σχέδια των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων και οι λειτουργικές τους παράμετροι, καθώς και η επίδραση των υδατικών μητρών στην αποδόμηση (Kumar, 2017; Friedmann et al., 2010).

3.3. Αξιολόγηση μηχανισμών απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών

Οι Addamo et al. (2005) και οι Di Paola et al. (2004) αναφέρουν την αποτελεσματική αποδόμηση και τη μερική ανοργανοποίηση της τετρακυκλίνης με φωτοκατάλυση TiO_2 . Σχεδόν πλήρης μετατροπή 50 mg/L τετρακυκλίνης επιτεύχθηκε δύο ώρες μετά τη θεραπεία με $\text{TiO}_2/\text{h}\nu$ με 0,4 g/L καταλύτη και ένα λαμπτήρα Hg με μέση πίεση 125 W με ροή φωτονίων $8,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ στους 40°C , και περίπου το 90% του TOC αφαιρέθηκε σε 6 ώρες. Από την άλλη, η άμεση φωτόλυση ήταν πολύ λιγότερο αποτελεσματική στη μετατροπή και ανοργανοποίηση της τετρακυκλίνης.

Σε έρευνα των Berbentea et al. (2024) παρουσιάστηκε μια νέα μέθοδος που χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση της κυταραβίνης, χρησιμοποιώντας έναν φωτοενεργό ημιαγωγό. Η καινοτομία των ληφθέντων αποτελεσμάτων προέρχεται και από τη δημιουργία ενός νέου υλικού που βασίζεται στο οξείδιο βισμούθιου και σιδήρου (BFO) με τη χρήση χιτοζάνης ως φωτοκαταλύτη με αποτέλεσμα την επιτυχή αποδόμηση απουσία προσθέτων που θα μπορούσε να αυξήσει την ταχύτητα υποβάθμισης. Καθιερώθηκε η κινητική της διαδικασίας φωτο-αποικοδόμησης. Το υλικό που μελετήθηκε για τη φωτοαποικοδόμηση της κυταραβίνης, το BFO, σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, έχει αξιοσημείωτη απόδοση φωτοαποδόμησης που φτάνει το 97,9% για αρχική συγκέντρωση κυταραβίνης των 10 mg/l, για την περίπτωση χρήσης 0,15 g υλικού, κατά τη διάρκεια 120 λεπτών αλληλεπίδρασης με υπεριώδης ακτινοβολία σε απόσταση 3 cm από την πηγή ακτινοβολίας. Το υλικό αντιστάθηκε για πέντε κύκλους φωτο-υποβάθμιση με καλά αποτελέσματα. Το Kabi cytarabine βρέθηκε να είναι σε θέση να αναστέλλει τα στελέχη *E. coli* και *C. parapsilosis* σε ένα δοσοεξαρτώμενος τρόπος. Τα αρνητικά κατά Gram βακτηριακά στελέχη ήταν πιο ευαίσθητα στην έκθεση στην κυταραβίνη σε σύγκριση με τις θετικές κατά Gram.

Οι Al-Sherbini et al. (2019) μελέτησαν την παρασκευή νανοσωματιδίων αργύρου ενσωματωμένων σε λεπτές μεμβράνες χιτοζάνης και χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς, συμπεριλαμβανομένης της φωτοοξείδωσης οργανικών ρύπων, της αφαίρεσης βαρέων μετάλλων (Cd, Pb, Cr, και Fe) και της αντιβακτηριακής δράσης. Οι κατασκευασμένες λεπτές μεμβράνες χιτοζάνης/αργύρου (CS/Ag) χρησιμοποιήθηκαν στη φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis),

στην ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (TEM) και στον μετασχηματισμό Fourier φασματοσκοπία υπερύθρων (FT-IR). Επιπλέον, τα παρασκευασμένα βιονανοσύνθετα υλικά CS/Ag είχαν καλό ρυθμό φωτοδιάσπασης, απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και αντιμικροβιακή δράση έναντι αρνητικών κατά Gram βακτήρια όπως το *E. coli* και θετικά κατά gram βακτήρια όπως ο *G. bacillus*, με αύξηση του φορτίου διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων χιτοζάνης και αργύρου ενσωματωμένων στις παρασκευασμένες βιονανοσύνθετες λεπτές μεμβράνες. Κατά συνέπεια, τα παρασκευασμένα βιονανοσύνθετα CS/Ag θεωρούνται καλοί υποψήφιοι για επεξεργασία λυμάτων μέσω φωτοοξειδωσης οργανικών ρύπων και απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.

Ο σχεδιασμός χιτοζάνης και λεπτών υμενίων PVDC επικαλυμμένων με Ag-NPs (CS/PVDC/Ag) είναι μια επιτυχημένη τεχνική για τη φωτοδιάσπαση οργανικών ρύπων υπό ηλιακή ακτινοβολία με ή χωρίς οξυγόνο. Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης της χρωστικής βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση των συγκεντρώσεων καταλύτη με τη χρήση ενσωματωμένων πολυμερών λεπτών υμενίων. Επίσης, τα βιονανοσύνθετα CS/Ag θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων (Cd, Pb, Cu και Fe) με την τεχνική της προσρόφησης (Al-Sherbini et al., 2019).

Η αρχική συγκέντρωση του φαρμακευτικού προϊόντος έχει επίδραση στην απομάκρυνση της. Επίσης, με αύξηση του ρυθμού οργανικής φόρτισης η φωτολυτική αποδόμηση μειώθηκε και η βιοαποικοδόμηση αυξήθηκε. Ακόμα, ο τύπος του σκευάσματος (ρύπου) καθώς και οι περιβαλλοντικές συνθήκες έχουν επίπτωση στην απομάκρυνση του. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η συνεισφορά κάθε μηχανισμού στην απομάκρυνση φαρμακευτικών παραπροϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας/υγιεινής (Phong et al., 2016; Sharif et al., 2014).

Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας/ υγιεινής	Μηχανισμός απομάκρυνσης/αποδόμησης				
	Φωτολυτική αποικοδόμηση (%)	Προσρόφηση (%)	Φυτοαποικοδόμηση (%)	Μικροβιακή αποικοδόμηση (%)	Άλλες διεργασίες (%)
Acetaminophen	3-32	-	19-68	-	3-41
17 β-estradiol,	19	-	26	55	-
Testosterone	37	-	13	50	-
Atrazine	82	-	18	-	-
Carbamazepine	-	-	100	-	-

Εικόνα 6: Μηχανισμοί απομάκρυνσης φαρμακευτικών ουσιών (Phong et al., 2016; Sharif et al., 2014)

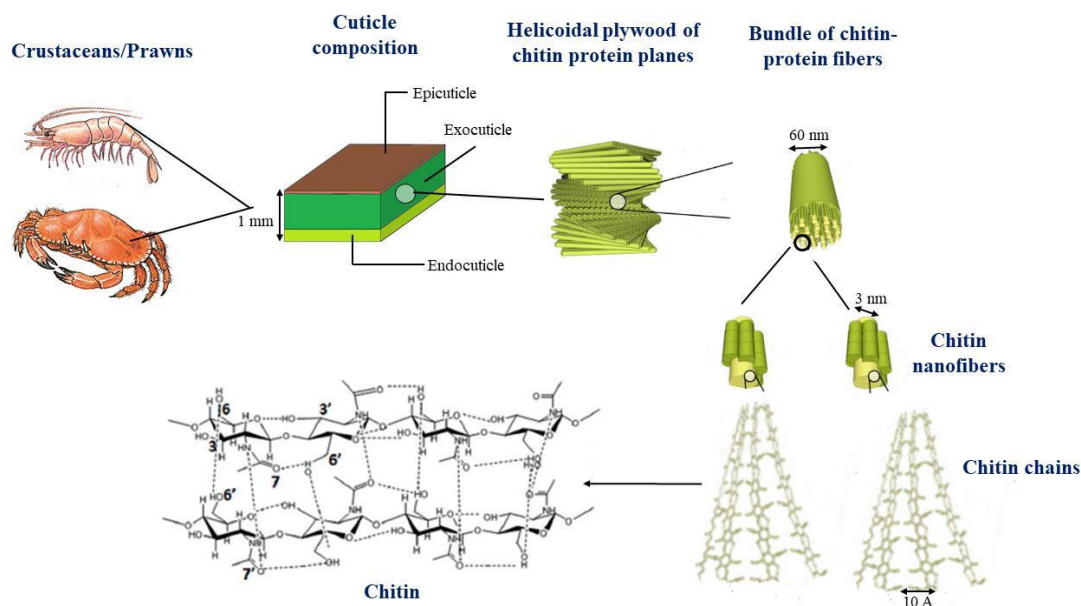
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ

4.1. Χρήση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης

Για την επεξεργασία των λυμάτων έχουν εφαρμοστεί πολλές και διαφορετικές μέθοδοι όπως η ανταλλαγή ιόντων, η αντίστροφη όσμωση, η χημική κατακρήμνιση, η εκχύλιση με διαλύτη, και οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (Liu et al., 2023, Qasem et al., 2021). Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους είναι ακριβές, χρονοβόρες και προκαλούν δευτερογενή ρύπανση, και για τους λόγους αυτούς περιορίζεται η βιομηχανική εφαρμογή τους. Τα τελευταία χρόνια οι τεχνικές που κερδίζουν έδαφος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι η προσρόφηση και η φωτοκατάλυση λόγω του χαμηλού κόστους, της απλής εφαρμογής και της αποτελεσματικότητά τους. Με τη χρήση βιολογικών υλικών ως προσροφητικά για την επεξεργασία των λυμάτων η δευτερογενής ρύπανση είναι ελάχιστη ή/και μηδενική (Ali et al., 2024).

Η χιτίνη, που βρίσκεται στα κελύφη των οστρακόδερμων, είναι ο αφθονότερος αμινοπολυσακχαρίτης στη φύση. Αυτό το υλικό, το οποίο χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλό κόστος, είναι γραμμικό ομοπολυμερές που αποτελείται από το β-(1-4)-N-ακετυλο γλυκοζαμίνη. Είναι δομικά παρόμοιο με την κυτταρίνη, αλλά είναι αμινοπολυμερές και έχει στις C-2 θέσεις τις ακεταμιδικές ομάδες αντί των ομάδων υδροξυλίου. Η παρουσία αυτών των ομάδων είναι ιδιαίτερα συμφέρουσα, παρέχοντας αυξημένη ικανότητα προσρόφησης και δυνατότητα τροποποίησης της δομής τους (Kyzas et al., 2008).



Εικόνα 7: Δομική σύνθεση και διάταξη της χιτίνης στο κέλυφος των καρκινοειδών (Jiménez-Gómez and Cecilia, 2020)

Σε στερεή κατάσταση, η χιτοζάνη είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Η μορφολογία της έχει γίνει αντικείμενο έρευνας, με αρκετές αναφορές στη βιβλιογραφία. Κρύσταλλοι χιτοζάνης λαμβάνονται χρησιμοποιώντας πλήρως απακετυλιωμένη χιτίνη χαμηλού μοριακού βάρους. Η επίδραση των πειραματικών συνθηκών στην κρυσταλλικότητα της χιτοζάνης έχει περιγραφεί πλήρως. Οι βασικές έρευνες για τη χιτοζάνη αφορούν την παρασκευή της με διάφορα μοριακά βάρη και βαθμούς απακετυλίωσης από τη χιτίνη, την εξάρτηση των ιδιοτήτων του διαλύματος σε σχέση με το βαθμό απακετυλώσεως, την παρασκευή παραγώγων χιτοζάνης και τις εφαρμογές αυτών. Σφαιρίδια (beads), σκόνη (powder) και ίνες (fibers) μπορούν να ληφθούν από την αναγέννηση της χιτοζάνης ή των παραγώγων της από διαλύματα (Kyzas et al., 2008).

Η χιτοζάνη έχει εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες, οι οποίες όχι μόνο εξυπηρετούν ένα ευρύ φάσμα μεθόδων επεξεργασίας, αλλά επιτρέπουν επίσης την μετατροπή της σε πολλές διαφορετικές μορφές, από φιλμ έως μικροσωματίδια ή νανοϊνες. Επιπλέον, η χιτοζάνη έχει διερευνηθεί ως εναλλακτικό προσροφητικό υλικό για την επεξεργασία λυμάτων. Είναι ένα σημαντικό πολυμερές που προέρχεται από τη μερική αποακετυλίωση της χιτίνης που είναι το δεύτερο πιο άφθονο φυσικό πολυμερές που υπάρχει σε κελύφη υδατανθράκων, κελύφη γαρίδας και μερικούς μύκητες (Pal et al., 2021). Οι κύριες ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά της χιτοζάνης συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες της χιτοζάνης (Jimenez-Gomez and Cecilia, 2020)

Φυσικοχημικές ιδιότητες	Γραμμικός αμινοπολυσακχαρίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο
	Ιοντική αγωγιμότητα
	Κατιονικό βιοπολυμερές με υψηλή πυκνότητα φορτίου
	Κροκιδωτικός παράγοντας
	Συμπλοκοποιητικές και χηλικές ιδιότητες
	Ύπαρξη ομάδων για χημική ενεργοποίηση και διασύνδεση
	Ιδιότητες προσρόφησης
	pKa κυμαίνεται από 6,5 και 6,7
	Επιτρέπουν το σχηματισμό μοριακών δεσμών υδρογόνου
Βιολογικές ιδιότητες	Βιοπροσκόλληση
	Μη τοξικό
	Βιοδραστικότητα
	Προσροφήσιμο
	Βιοδιασπάσιμο

	Αντιμικροβιακή δράση
	Αντιπηκτικό αίματος
	Αντιόξινες, αντιεγκώδεις και αντικαρκινικές ιδιότητες
	Υπολιπιδαιμική δράση

Μερικές από τις ιδιότητες της χιτοζάνης, όπως ο πολυκατιονικός χαρακτήρας της σε όξινα μέσα και η ικανότητά της να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και van derWalls, τη καθιστούν αποτελεσματική ως προσροφητικό μέσο. Άλλα χαρακτηριστικά, όπως ο βαθμός αποακετυλίωσης, η κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος, η διαλυτότητα, η επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων, θα επηρεάσουν όλες τις ιδιότητες του τελικού υλικού με βάση τη χιτοζάνη και το δυναμικό αποτέλεσμα της προσρόφησης. Επομένως, αυτές οι ιδιότητες και η βελτιστοποίησή τους είναι κεντρικής σημασίας για το σχηματισμό αποτελεσματικών προσροφητικών υλικών (Jimenez-Gomez and Cecilia, 2020). Επιπλέον, η χιτοζάνη έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε τομείς, όπως η χημεία, η φαρμακευτική, ιατρική και το περιβάλλον, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και πλεονεκτημάτων της, όπως η βιοσυμβατότητα, η χαμηλή τοξικότητα, η βιοδιασπασιμότητα και η υψηλή ικανότητα προσρόφησης.

Ειδικότερα στο κλάδο της περιβαλλοντικής μηχανικής, υπήρξαν επιτυχείς προσπάθειες για την απομάκρυνση όλων των ιόντων βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα λύματα με χιτοζάνη και παράγωγά της. Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως απορροφητικό μέσο για την απομάκρυνση άλλων ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των ενώσεων φθορίου, χρωστικών ουσιών, φαινόλων κ.λπ. Η τεχνική παρασκευής, ο μηχανισμός προσρόφησης και άλλοι παράγοντες επηρεάζουν την απόδοση προσρόφησης ανάλογα με τον τύπο του βαρέος μετάλλου ή άλλη μορφής ρύπου (Hsu et al., 2024).

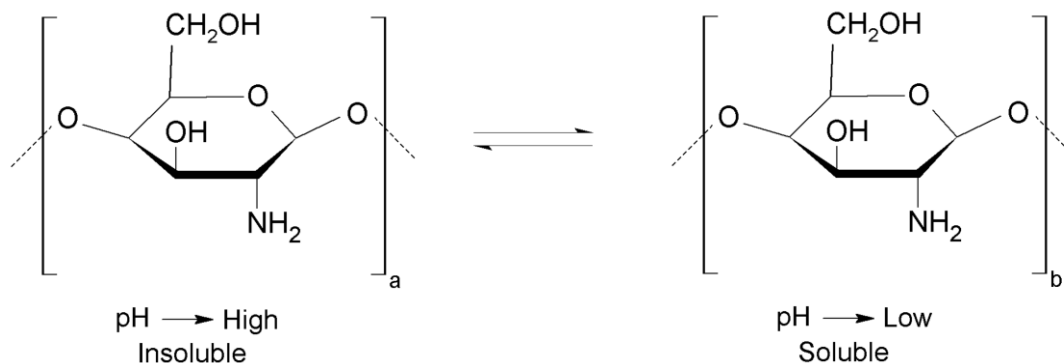
Πίνακας 3: Η ικανότητα προσρόφησης της χιτοζάνης και των παραγώγων της για άλλα μεταλλικά ιόντα. (Hsu et al., 2024)

Απορρόφηση	Απορροφητική Ικανότητα
Glutaraldehyde crosslinked CS	180.0 mg/g
Magnetic CS nanoparticles	27.5 mg/g
Magnetic crosslinked CS nanoparticles modified with ethylenediamine	171.0 mg/g
Magnetic crosslinked CS nanoparticles modified with ethylenediamine	138.0 mg/g

MWCNT-PDA-CS-GO	150.9 mg/g
CS-CE	297.0 mg/g

4.2. Αξιολόγηση σύνθετων φωτοκαταλυτών χιτοζάνης

Τα σφαιρίδια υδρογέλης χιτοζάνης επέδειξαν αξιοσημείωτη αποτελεσματικότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου στο νερό. Η υψηλή επιφάνεια των σφαιριδίων υδρογέλης, σε συνδυασμό με την παρουσία των αμινοομάδων στη χιτοζάνη, διευκόλυνε ισχυρές αλληλεπιδράσεις με ιόντα μολύβδου, οδηγώντας σε αποτελεσματική απομάκρυνση από το υδατικό διάλυμα. Η συγκέντρωση του μολύβδου που αρχικά ήταν 100-110 ppm μειώθηκε σημαντικά στα 3,7-3,8 ppm μετά την επώαση με υδρογέλη χιτοζάνης. Αυτή η αξιοσημείωτη μείωση δείχνει την υψηλή απόδοση της υδρογέλης χιτοζάνης ως προσροφητικό μέσο για τα ιόντα μολύβδου. Οι αμινομάδες που υπάρχουν στη χιτοζάνη πιθανότατα έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ισχυρών δεσμών με ιόντα μολύβδου, που οδηγεί σε αποτελεσματική απομάκρυνση. Όταν η υδρογέλη χιτοζάνης συνδυάστηκε με ενεργό άνθρακα, η συγκέντρωση του μολύβδου σημείωσε περαιτέρω μείωση, αλλά όχι τόσο σημαντική όσο αυτή που παρουσιάστηκε μόνο με τη χρήση σφαιριδίων χιτοζάνης μόνος. Με βάση τα παρεχόμενα δεδομένα, η απόδοση της απομάκρυνσης (υπολογιζόμενη με βάση τις αρχικές και τελικές τιμές συγκέντρωσης μολύβδου) που επιτυγχάνονται με υδρογέλη χιτοζάνης κυμαίνονταν από 80,29% έως 96,48% στα διάφορα μείγματα (Ali et al., 2024).



Εικόνα 8: Χημική δομή της χιτοζάνης ως συνάρτηση του pH. Αδιάλυτο ($pH > 6$) και διαλυτό ($pH < 6$)

(Jiménez-Gómez and Cecilia, 2020)

Τα παραπάνω στοιχεία δείχνουν μια αποτελεσματική μείωση της συγκέντρωσης του μολύβδου. Ωστόσο, ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει αρνητικό αντίκτυπο στην αποτελεσματικότητα αφαίρεσης μολύβδου, πιθανώς λόγω της ανεπαρκούς σύνδεσης με την υδρογέλη χιτοζάνης (Ali et al., 2024). Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Xu et al. (2022), Karim et al. (2019) και Zhang et al. (2020), αναδεικνύοντας την εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης σύνθετων υλικών χιτοζάνης για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε λύματα.

Οι Liakos et al. (2021) ερεύνησαν την απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων από υδατικά διάλυμα και την ικανότητα προσρόφησης ενός σύνθετου προσροφητικού χιτοζάνης για την πρόσληψη δικλοφενάκης. Η χρήση EPCS@PEI ως προσροφητικού σύνθετου είναι πολύ υψηλή (253,32 mg/g), ενώ στην περίπτωση της αφαίρεσης τετρακυκλίνης με χρήση σύνθετου προσροφητικού GC/MGO-SO₃O, η ικανότητα προσρόφησης βρέθηκε να είναι ακόμη υψηλότερη (473,28 mg/g). Γενικά, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης κατά τη διαδικασία αυτή εξαρτάται από τα φαρμακευτικά μόρια, το μοριακό βάρος, τον βαθμό αραίωση σε συνθετικό υδατικό διάλυμα, τις λειτουργικές ομάδες, την θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος, την επίδραση του pH κ.α. Ένα άλλο ενδιαφέρον εύρημα είναι ότι για την τετρακυκλίνη η πρόσληψη από τα συνθετικά υδατικά διαλύματα, παρουσιάζει καλύτερη μαθηματική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, για όλες τις περιπτώσεις προσροφητικών σύνθετων υλικών χιτοζάνης, που επιτεύχθηκε με το μοντέλο Langmuir με pH 7-10.

Η φουροσεμίδα αποτελεί ένα από τα πιο επικίνδυνα φαρμακευτικά προϊόντα, που προκαλεί ηπατοτοξικότητα και ωτοτοξικότητα σε υδρόβια είδη. Επιπλέον, η φουροσεμίδα σχετίζεται με την ανάπτυξη τοξικών μεταβολιτών, ακόμη και από τα κλάσματά της. Επομένως είναι σημαντικό να βρεθεί ένα προσροφητικό μέσο που να είναι κατάλληλο για την απομάκρυνση της φουροσεμίδης από τα ύδατα και παράλληλα να είναι οικονομικά επωφελές. Οι Rizzi et al. (2020) εξέτασαν την απομάκρυνση της φουροσεμίδης, με τη χρήση ταινίας χιτοζάνης. Ειδικότερα, η προσρόφηση επιτεύχθηκε λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πρωτονιωμένων αμινοομάδων χιτοζάνης με τις καρβοξυλομάδες των μορίων του φαρμάκου. Η χιτοζάνη παρουσίασε αρκετά ικανοποιητική ικανότητα προσρόφησης (3,5 mg/g), με στόχο την εκρόφιση ανόργανου άλατος χλωριούχου νατρίου (NaCl 1M). Το ποσοστό της προσροφημένης φουροσεμίδης έφτασε το 90%, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει τόσο την επαναχρησιμοποίηση του ρύπου όσο και την ικανότητα ανακύκλωσης του προσροφητικού για περισσότερες επαναλήψεις.

Οι Liu et al. (2019) χρησιμοποίησαν έναν σύνθετο καταλύτη χιτοζάνης/οξειδίου του γραφενίου-SO₃H (GC/MGO-SO₃H) με μαγνητική συμπεριφορά για την απομάκρυνση της ιβουπροφαίνης και της τετρακυκλίνης. Στην περίπτωση του MGOSO₃H η φασματοσκοπία FT-IR έδειξε τη χαρακτηριστική κορύφωση του MGO-SO₃H στα 560 cm⁻¹, ενώ στην περίπτωση του GC/MGO-SO₃H, ο δεσμός υδρογόνου μεταξύ χιτοζάνης και GO είναι επιβεβαιωμένος. Γενικά, τα άλατα του μαγνητικού σύνθετου χιτοζάνης θα μπορούσαν να συγχωνευτούν με οξύδιο του γραφενίου (GO) με ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Επίσης, η ομάδα των θεικών είναι γνωστό ότι σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα. Επιπλέον, η μικροπορώδης δομή με εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια ενίσχυσε την προσρόφηση σε φάρμακα που περιέχουν ιβουπροφαίνης

και τετρακυκλίνης. Το πλεονέκτημα του συμπλόκου είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του καθώς διατηρεί την ικανότητα προσρόφησης στο 85% μετά από 5 κύκλους (Liu et al., 2019).

Οι Tzereme et al. (2019) μελέτησαν την ικανότητα προσρόφησης τεσσάρων διαφορετικών τύπων χιτοζάνης εμβολιασμένων με ηλεκτρικό ανυδρίτη (CsSUC), μηλεϊνικό ανυδρίτη (CsMAL), ιτακονικό οξύ (CsITA) και trans-ακονιτικό οξύ (CsTACON) ως προς την ικανότητα προσρόφησης της φαρμακευτικής ένωσης δικλοφενάκη (DCF) και μείγμα σαλικυλικού οξέος, ιβουπροφαίνης και κετοπροφαίνης. Όλα τα υλικά ήταν διασταυρωμένα με γλουταραλδεΐδη. Η όξινη κατάσταση της διαδικασίας διευκολύνει επίσης την ηλεκτροστατική έλξη κατιόντων αμινοομάδων χιτοζάνης και αρνητικών καρβοξυλίων. Στη φασματοσκοπία FTIR, οι νέες κορυφές εμφανίζονται στα 1700-1740 cm^{-1} και επίσης εμφανίζεται χαμηλότερη ένταση του $-\text{NH}_2$, γεγονότα που επιβεβαιώνουν την επιτυχή τροποποίηση της προσρόφησης που πραγματοποιήθηκε με διάφορους διαλύτες.

Η χιτοζάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για ομογενή όσο και για ετερογενή κατάλυση. Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται όλο και περισσότερο φιλικόι προς το περιβάλλον και βιώσιμοι καταλύτες. Υπό αυτό το πρίσμα η χρήση φυσικών καταλυτών όπως τα βιοπολυμερή είναι μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για την ανάπτυξη και την εφαρμογή βιώσιμων καταλυτών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η χιτοζάνη είναι διαλυτή σε διαλύματα οξικού οξέος (τουλάχιστον 1%), η χιτοζάνη μπορεί να δράσει ως ομογενής καταλύτης στη σύνθεση ετεροκυκλικών παραγώγων αζώτου με αντίδραση ενός συστήματος τριών συστατικών υποκατεστημένων αρωματικών αλδευδών, δικαρβονυλικών ενώσεων και 2-αμινοβενζοθειαζόλιο/3-αμινο-1,2,4-τριαζόλη/ουρία/θειουρία σε υδατικό μέσο στους 60–65 °C. Επιπλέον οι ελεύθερες αμινομάδες στη χιτοζάνη κατανέμονται στην επιφάνεια της χιτοζάνης και ενεργοποιούν την καρβονυλική ομάδα της βενζαλδεΐδης μέσω πυρηνόφιλης επίθεσης για την παραγωγή του αντίστοιχου ενδιάμεσου (Sahu et al., 2014). Οι Safari et al. (2016) αναφέρουν ότι η χιτοζάνη εμφανίζει ικανοποιητική λειτουργία με τις σουλφονικές ομάδες με χλωροσουλφονικό οξύ για τη λήψη βιοαποικοδομήσιμου και βιοσυμβατού όξινου καταλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί στη συμπύκνωση αντίδρασης αλδευδών, ακετοξικού αιθυλεστέρα και οξικού αμμωνίου μέσω της αντίδρασης Hantzsch.

Οι Ranjbari et al. (2020) μελέτησαν τη δράση σφαιριδίων υδρογέλης χλωριούχου τρικαπρυλομεθυλαμμωνίου χιτοζάνης (CS-TCMA) για την ταχεία προσρόφηση τετρακυκλίνης (TC). Το TCMA έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει την ικανότητα προσρόφησης του TC, το οποίο είναι γνωστό ως αντιδραστήριο σύζευξης ιόντων. Η όλη διαδικασία, σύμφωνα με την έρευνα, διαρκεί λιγότερο από 45 λεπτά και έχει απόδοση 90%. Αυτό είναι πολύ ελπιδοφόρο, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η τετρακυκλίνη (TC) είναι η δεύτερη φαρμακευτική ουσία σε παραγωγή και χρησιμοποιείται ως αντιβιοτικό, καθώς είναι φθηνή και εμφανίζει υψηλή αντιμικροβιακή δράση.

Επιπλέον, η φασματοσκοπία FTIR επιβεβαίωσε την ενσωμάτωση του TCMA στο CS καθώς και την αλληλεπίδραση μεταξύ των σφαιριδίων υδρογέλης και των φαρμάκων.

Η χιτοζάνη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη δέσμευση βαρέων μετάλλων, καθώς το κόστος για την εφαρμογή της είναι αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με τον εμπορικό ενεργό άνθρακα, έχεις άριστες ικανότητες δέσμευσης των μετάλλων ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η εκλεκτικότητάς της, όπως επίσης και οι δυνατότητες για μεταγενέστερη βιοδιασπασιμότητάς της. Σε πολλές περιπτώσεις, η ροφητική χωρητικότητα της χιτοζάνης είναι τόσο υψηλή και μπορεί να ανέλθει σε 3 mmol μετάλλου ανά γραμμάριο χιτοζάνης για τον χαλκό (Cu 200 mg/g), ενώ για το λευκόχρυσο και το παλλάδιο 1-2 mmol/γραμμάριο (Guibal, 2004).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι φαρμακευτικές ουσίες και ειδικότερα τα αντιβιοτικά είναι δραστικές ενώσεις με υψηλή χρήση και κατανάλωση σε όλο τον κόσμο. Ένα αντιβιοτικό αποτελεί έναν χημειοθεραπευτικό παράγοντα που αναστέλλει ειδικά, με καταστροφή κυττάρων ή αναστολή ανάπτυξης, τον πολλαπλασιασμό των βακτηρίων. Πάνω από 250 διαφορετικές χημικές ουσίες έχουν καταχωρηθεί ως αντιβιοτικά για χρήση στην υγεία του ανθρώπου ή/και των ζώων παγκοσμίως (Rodriguez-Mozaz et al., 2020).

Οι φαρμακευτικές ουσίες αναφέρονται συχνά και ως ψευδοέμμονοι ρύποι λόγω της συνεχούς ή ακόμα και ανεξέλεγκτης απελευθέρωσης και συσσώρευσης τους σε υδάτινα κυρίως περιβάλλοντα μέσω των εκροών από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, των οικιακών λυμάτων, των λυμάτων από νοσοκομεία, των ακατάλληλων απορρίψεων από τη φαρμακοβιομηχανία, των λυμάτων των μονάδων επεξεργασίας νερού, της απορροής κτηνιατρικών φαρμάκων αλλά και της αποτοχής που παρουσιάζουν στην αποικοδόμηση (Desbiolles et al., 2018).

Η χρόνια έκθεση σε ιχνοστοιχεία φαρμακευτικών ουσιών μπορεί να είναι επιβλαβής για το υδάτινο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, με αποτέλεσμα να υπάρχουν ανεπιθύμητες επιπτώσεις για τα οικοσυστήματα όπως η χρόνια τοξικότητα η ανάπτυξη ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων και ενδοκρινικές διαταραχές. Η δικλοφενάκη για παράδειγμα, ανιχνεύτηκε ευρέως σε υδάτινα περιβάλλοντα σε όλο τον κόσμο και υποδείχθηκε ότι έχει υψηλό περιβαλλοντικό κίνδυνο σε υδάτινα περιβάλλοντα όπως και η αιθινυλοιστραδιόλη και η ατορβαστατίνη (He et al., 2020).

Οι ρυθμοί οξείδωσης και η απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από έναν αριθμό λειτουργικών παραμέτρων που διέπουν τη φωτοαποικοδόμηση του οργανικού μορίου. Η φωτοκατάλυση εξαρτάται από κάποιες βασικές παραμέτρους που είναι η συγκέντρωση του υποστρώματος, η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία του μέσου αντίδρασης, ο χρόνος ακτινοβολήσης του φωτός, η ένταση του φωτός, η επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, η διάλυση οξυγόνου στο μέσο αντίδρασης, η φύση του φωτοκαταλύτη, η φύση του υποστρώματος και η δομή φωτοκαταλύτη και μη καταλύτη. Το pH του διαλύματος επηρεάζει επίσης τη φωτοαποικοδόμηση του οργανικού υποστρώματος όπως και η επιφάνεια. Η αύξηση της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη ενισχύει τη διαδικασία αποδόμησης λόγω του αυξημένου αριθμού ενεργών θέσεων. Ωστόσο, η υπερβολική ποσότητα του φωτοκαταλύτη

μπορεί να μειώσει την απόδοση λόγω σκίασης των ενεργών θέσεων. Η θερμοκρασία και η ακτινοβολία του φωτός επηρεάζουν επίσης τη φωτοκατάλυση του οργανικού υποστρώματος. Η φωτοκατάλυση συνήθως εκτελείται σε θερμοκρασία δωματίου όχι μεγαλύτερη από 80°C, ενώ η ενέργεια του φωτός πρέπει να είναι αντίστοιχη ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη ώστε να διεγείρεται η μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια προηγμένη οξειδωτική μέθοδο που έχει μελετηθεί εκτενώς για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Η χρήση χιτοζάνης, ενός βιοπολυμερούς με εξαιρετικές ιδιότητες απορρόφησης, σε συνδυασμό με φωτοκαταλυτικά υλικά όπως το TiO_2 , έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην ενίσχυση της διεργασίας αποδόμησης των ρύπων. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν, είτε θετικά είτε αρνητικά, την φωτοκατάλυση για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών είναι:

5.1. Επίδραση του pH

Το pH του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική απόδοση της χιτοζάνης σε συνδυασμό με καταλύτες όπως το TiO_2 . Στην μελέτη των Kumar and Padney (2017) το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζει υψηλότερη οξειδωτική δράση σε μικρότερο pH, αλλά η περίσσεια H^+ μπορεί να ελαττώσει τον ρυθμό αντίδρασης. Αντίστοιχα το TiO_2 συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ Lewis λόγω του επιφανειακού θετικού φορτίου του.

- Σε όξινες συνθήκες ($\text{pH} < 5$), η θετικά φορτισμένη επιφάνεια της χιτοζάνης οδηγεί σε αυξημένη προσρόφηση των φαρμακευτικών, γεγονός που βελτιώνει την απομάκρυνση μέσω φωτοκατάλυσης.
- Σε ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό pH (6-8), έχει παρατηρηθεί η υψηλότερη αποδόμηση φαρμακευτικών, πιθανώς λόγω της βέλτιστης ιοντικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του φωτοκαταλύτη και των ρύπων.
- Σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 9$), η απόδοση μπορεί να μειωθεί λόγω αλλαγών στη διαλυτότητα των ρύπων και στην αδρανοποίηση της καταλυτικής επιφάνειας.
- Το **βέλτιστο pH** διαφέρει ανάλογα με την φαρμακευτική ένωση και τον τύπο του φωτοκαταλύτη, αλλά συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 5-7 (απομάκρυνση αντιβιοτικών).

5.2. Ένταση Ακτινοβολίας

Η ένταση της υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας παίζει καθοριστικό ρόλο για την ενεργοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 -χιτοζάνης. Σε μελέτη για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών με ετερογενή φωτοκατάλυση, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές πηγές ακτινοβολίας, όπως λυχνίες UV-A και προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας, για να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε τόσο από τους Addamo et al. (2005) και τους Di Paola et al. (2004) παρατηρήθηκε αποτελεσματική αποδόμηση 50 mg/L τετρακυκλίνης σε διάστημα σχεδόν 2 ωρών υπό την επίδραση λαμπτήρα Hg με μέση πίεση 125 W.

- Με αύξηση της έντασης, επιταχύνεται η δημιουργία ελευθέρων ριζών, βελτιώνοντας την αποδόμηση των φαρμακευτικών ουσιών.
- Κορεσμός του συστήματος μπορεί να εμφανιστεί σε πολύ υψηλές εντάσεις, όπου ο αριθμός των ενεργών κέντρων δεν επαρκεί για να αξιοποιήσει πλήρως την επιπλέον ενέργεια που παρέχεται. Σε αυτήν την περίπτωση, περαιτέρω ενέργεια δεν οδηγεί σε επιπλέον παραγωγή ελεύθερων ριζών και η αποδοτικότητα της διαδικασίας μπορεί να μειωθεί.
- Η χρήση UV ακτινοβολίας ($< 400 \text{ nm}$) ενεργοποιεί τους περισσότερους ημιαγωγούς καταλύτες, όπως το TiO_2 , ZnO , οι οποίοι έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα, προκαλώντας την παραγωγή ελευθέρων ριζών στην επιφάνειά τους.
- Η τροποποίηση του TiO_2 με χιτοζάνη έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει την απόδοση της διαδικασίας σε συνθήκες ορατού φωτός. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα της χιτοζάνης να αλληλεπιδρά με το φως και να ενισχύει τη προσρόφηση των φαρμακευτικών ουσιών, καθώς και την εκμετάλλευση όλου του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας και όχι μόνο την υπεριώδη.
- Μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας οδηγεί σε ταχύτερη παραγωγή οξειδωτικών ειδών ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$), επιταχύνοντας την αποδόμηση των ρύπων.

5.3. Ποσότητα Καταλύτη

Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και είναι κρίσιμη για την αποδοτικότητά της :

- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη μπορεί να μην παράγονται επαρκείς ποσότητες δραστικών ειδών (ρίζες υδροξυλίου και οπές), γεγονός που περιορίζει την αποδοτικότητα της διαδικασίας. Η ανεπαρκής ποσότητα του φωτοκαταλύτη σημαίνει ότι η επιφάνεια του είναι περιορισμένη.

- Σε αντίθετη περίπτωση, όπου η ποσότητα του φωτοκαταλύτη αυξηθεί υπερβολικά, μπορεί να προκληθεί το φαινόμενο της σκέδασης. Σε αυτήν την περίπτωση, το φως που χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη σκέδεται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και δεν μπορεί να απορροφά φωτόνια, οδηγώντας στην μείωση της απόδοσης.
- Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη (π.χ. 0.5-1 g/L για TiO_2), η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες του κάθε πειράματος. Οι καταλύτες TiO_2 αποδεικνύονται επίσης βελτιωμένοι μέσω της προσθήκης άλλων μετάλλων όπως ο χρυσός, ο οποίος δρα ως καταβόθρα ηλεκτρονίων (Ghazal et al. 2022).
- Η αύξηση της ποσότητας του TiO_2 -χιτοζάνης μέχρι ένα ορισμένο επίπεδο αυξάνει την απομάκρυνση φαρμακευτικών λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας αντίδρασης. Αυτή η μεγαλύτερη επιφάνεια επιτρέπει την αυξημένη προσρόφηση των φαρμακευτικών ενώσεων και την αποτελεσματικότερη αποδόμησή τους.

5.4. Συνδυασμός Μεθόδων

Η ενίσχυση της φωτοκατάλυσης με τη χρήση συμπληρωματικών τεχνικών μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των ρύπων:

- Ο συνδυασμός χιτοζάνης με νανοσωματίδια TiO_2 έχει βρεθεί ότι αυξάνει τη σταθερότητα του καταλύτη και βελτιώνει την προσρόφηση των ρύπων (Aloulou et al., 2020).
- Η προσθήκη επιπλέον οξειδωτικών παραγόντων (π.χ. H_2O_2) έχει αποδειχθεί ότι επιταχύνει τη διαδικασία αποδόμησης, καθώς ενισχύει την παραγωγή αντιδραστικών ειδών οξυγόνου, επιταχύνοντας την αποδόμηση (Al-Sherbiniet al., 2015). Σε μελέτη που εξετάζει την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών Ibuprofen και Cefaclor, η χρήση του συστήματος $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photo-Fenton) οδήγησε σε απομάκρυνση 99,3% για το Ibuprofen και 91% για το Cefaclor σε 150 λεπτά, υποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα του συνδυασμού αυτών των μεθόδων.
- Οι συνδυασμένες μέθοδοι ηλεκτροχημικής και φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας παρουσιάζουν υποσχόμενα αποτελέσματα στην πλήρη μετατροπή των φαρμακευτικών σε αβλαβή υποπροϊόντα καθώς έχει παρατηρηθεί αύξηση της αποτελεσματικότητας λόγω της επιπλέον παραγωγής οξειδωτικών ειδών με μικρότερο χρόνο αποικοδόμησης

Εκτός από το pH, την ένταση ακτινοβολίας, τη συγκέντρωση του καταλύτη και τους συνδυασμούς μεθόδων, υπάρχουν και άλλοι κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν την αποδοτικότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, ειδικά όταν χρησιμοποιείται χιτοζάνη ως υποστηρικτικό υλικό.

5.5. Συγκέντρωση ρύπων

Η αρχική συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών επηρεάζει τον ρυθμό απομάκρυνσής τους μέσω φωτοκατάλυσης.

- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπων, η απομάκρυνση είναι πιο αποτελεσματική, καθώς υπάρχουν περισσότερες διαθέσιμες ενεργές θέσεις στον καταλύτη, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν ουσίες και να ενεργοποιηθούν από την υπεριώδη ακτινοβολία.
- Σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων, παρατηρείται μείωση του ρυθμού αποδόμησης λόγω κάλυψης των ενεργών θέσεων του καταλύτη, απορρόφησης φωτός από τους ρύπους (μειώνοντας τη διαθέσιμη ακτινοβολία για την ενεργοποίηση του καταλύτη) και αύξηση των ενδιάμεσων υποπροϊόντων, που μπορεί να ανταγωνίζονται τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις (Zhang et al., 2014).
- Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η βέλτιστη συγκέντρωση ρύπων κυμαίνεται συνήθως σε επίπεδα 5–50 mg/L, ανάλογα με τον τύπο της ουσίας. Αυτή η περιοχή συγκέντρωσης προσφέρει την καλύτερη ισορροπία μεταξύ του αριθμού ενεργών θέσεων στον καταλύτη και της ικανότητας του καταλύτη να προσροφά και να αποδομεί του ρύπους (Smith & Johnson, 2020).

5.6. Συγκέντρωση χιτοζάνης

Η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ως τροποποιητικό υλικό για καταλύτες (π.χ. TiO_2 , ZnO) ή ως υποστηρικτικό μέσο για συνδυασμένη φωτοκατάλυση και προσρόφηση.

- Αυξημένη συγκέντρωση χιτοζάνης έχει θετικά αποτελέσματα καθώς βελτιώνει την προσρόφηση των ρύπων, αυξάνοντας τη διαθεσιμότητά τους για φωτοκαταλυτική αποδόμηση και ενισχύει τη σταθερότητα του καταλύτη, αποτρέποντας τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.
- Όταν η συγκέντρωση χιτοζάνης είναι πολύ υψηλή, ενδέχεται να δημιουργήσει μια πυκνότερη στρώση χιτοζάνης γύρω από το καταλύτη, η οποία εμποδίζει τη μεταφορά του φωτός στο καταλυτικό υλικό, μειώνοντας την ενεργοποίηση του καταλύτη.

- Συνήθως, η βέλτιστη συγκέντρωση χιτοζάνης κυμαίνεται από 0.01–0.5 g/L ανάλογα με την εφαρμογή (Xu et al., 2022).

5.7. Παρουσία ιόντων στο διάλυμα (ανασταλτικοί και ενισχυτικοί παράγοντες)

Τα ανόργανα ιόντα που υπάρχουν στο υδατικό περιβάλλον επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική διαδικασία, ανάλογα με τη χημική τους φύση. Από την έρευνα των Kumar and Padney (2017) προέκυψε ότι ορισμένα από τα κατιόντα (όπως ο χαλκός, ο σίδηρος και τα φωσφορικά) μειώνουν την απόδοση φωτοκατάλυσης σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις, εν αντιθέσει με το ασβέστιο, το μαγνήσιο και τον ψευδάργυρο που έχουν χαμηλή επίδραση στην φωτοαποικοδόμηση.

Ανασταλτικοί παράγοντες (Kumar & Padley, 2017):

- HCO_3^- , CO_3^{2-} (ανθρακικά ιόντα): Αντιδρούν με τις ρίζες $\bullet\text{OH}$, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της οξειδωσης.
- Cl^- (χλωριούχα ιόντα): Μπορούν να σχηματίσουν σταθερά σύμπλοκα με ρύπους, καθιστώντας τους λιγότερο διαθέσιμους στην αποδόμηση.
- SO_4^{2-} (θειικά ιόντα): Ανταγωνίζονται την προσρόφηση των φαρμακευτικών ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη, μειώνοντας τη διαθεσιμότητα των ρύπων για φωτοκαταλυτική αποδόμηση.
- Τα κατιόντα μετάλλων, όπως ο χαλκός και ο σίδηρος μπορούν να χηλικοποιηθούν από τις ομάδες αμίνης της χιτοζάνης σε σχεδόν ουδέτερες ή όξινες συνθήκες. Αυτό οδηγεί σε τροποποίηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του καταλύτη. Για τα ανιόντα μετάλλων, η προσρόφηση εξαρτάται από την ηλεκτροστατική έλξη σε ομάδες πρωτονιωμένων αμινών σε όξινες συνθήκες Cheung, et al.(2015), επηρεάζοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας.

Ενισχυτικοί παράγοντες:

- Fe^{2+} , Fe^{3+} (σίδηρος): Συμμετέχουν στον κύκλο Fenton, αυξάνοντας τη συγκέντρωση οξειδωτικών ειδών, κυρίως των ριζών υδροξυλίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της οξειδωτικής ικανότητας του συστήματος και τη βελτίωση αποδόμησης ρύπων.
- H_2O_2 (υπεροξειδίο του υδρογόνου): Βελτιώνει την απόδοση μέσω σχηματισμού επιπλέον ριζών $\bullet\text{OH}$. Στην μελέτη των Ghazal et al. (2022) διαπιστώθηκε ότι η

προσθήκη H_2O_2 κατά την διαδικασία φωτοκατάλυσης (χρησιμοποιώντας TiO_2 υπό UVA) για την αποικοδόμηση των ενώσεων πενικιλίνης σε υδατικό διάλυμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των $\bullet\text{OH}$ και ως εκ τούτου πλήρη αποδόμηση της αμοξικιλίνης, της αμπικιλίνης και της κλοξακιλλίνης.

- **NH_4^+ (αμμώνιο):** Μπορεί να λειτουργήσει ως δωρητής ηλεκτρονίων, μειώνοντας την επανασυνδυασμό των ηλεκτρονίων-οπών στον καταλύτη.

5.8. Θερμοκρασία αντίδρασης

Η θερμοκρασία επηρεάζει την κινητική της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης. Σε μετρήσεις που πραγματοποίησαν οι Gworek et al. (2019), αξιολογήθηκε ο χρόνος ημιζωής της καρβαμαζεπίνης, της δικλοφενάκης, του κλοφιβικού οξέος, της σουλφαμεθοξαζόλης, της οφλοξακίνης και της προπρανολόλης σε διαφορετικές εποχές του έτους και σε διαφορετικά γεωγραφικά πλάτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο χρόνος ημιζωής για τόσο η καρβαμαζεπίνη όσο και το κλοφιβικό οξύ ήταν 100 ημέρες σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, σε χειμερινές συνθήκες. Υπό τις ίδιες συνθήκες, η ημιζωή για η σουλφαμεθοξαζόλη, η δικλοφενάκη, η οφλοξασίνη και η προπρανολόλη ήταν πολύ μικρότερες: 2.4, 5.0, 10.6 και 16.8 ημέρες αντίστοιχα.

- **Χαμηλές θερμοκρασίες ($< 10^\circ\text{C}$):** Η κινητική της αποικοδόμησης μειώνεται λόγω μικρότερης διάχυσης των ρύπων προς την καταλυτική επιφάνεια.
- **Βέλτιστο εύρος θερμοκρασίας ($25\text{--}50^\circ\text{C}$):** Αυξάνεται η κινητικότητα των ρύπων και των αντιδραστικών ειδών ενώ παράλληλα μειώνεται ο ρυθμός επανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων και οπών στον καταλύτη.
- **Υψηλές θερμοκρασίες ($> 70^\circ\text{C}$):** Ενδέχεται να οδηγήσουν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι αυξάνεται η τάση εξάτμισης νερού, που μπορεί να επηρεάσει τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων. Οι Kumar and Padney (2017) παρατήρησαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης γενικά οδηγεί σε αυξημένη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ωστόσο όταν η θερμοκρασία αντίδρασης ξεπέρασε τους 80°C , η προσρόφηση οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη έγινε δυσκολότερη.

Τα υλικά με βάση τη χιτοζάνη είναι πολύ ελπιδοφόρα για την απομάκρυνση μιας ευρείας ποικιλίας φαρμακευτικών ενώσεων (τετρακυκλίνη, πραμιπεξόλη, δορζολαμίδα, δικλοφενάκη, φουροσεμίδη κ.λπ.) και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (κετοπροφαίνη, ιβουπροφαίνη, Βενζοϊνή οξύ, κλπ.)

από υδατικά διαλύματα, και τα επόμενα χρόνια αναμένεται να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω για διάφορες εφαρμογές προσρόφησης (Liakos et al., 2021).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι περισσότεροι από τους καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως είναι η χαμηλή διαθεσιμότητα και το υψηλό κόστος, η χαμηλή ικανότητα απομάκρυνσης υδρόφοβων ρύπων, η ακανόνιστη διασπορά σε υδατικά εναιώρημα καθώς και η ανάγκη ανάκτησης του καταλύτη μετά την επεξεργασία (Dong et al., 2015). Τα προσροφητικά και οι καταλύτες με βάση τη χιτοζάνη φαίνεται ότι μπορούν να δώσουν σημαντικές λύσεις καθώς η χιτοζάνη, ως προσροφητικό, παρουσιάζει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Ειδικότερα αποτελεί ένα υλικό που υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στη φύση, είναι οικονομικότερο και πιο φιλικό προς το περιβάλλον και παράλληλα εμφανίζει μεγάλη ευελιξία, βιοδιασπασιμότητα, υψηλή ικανότητα προσρόφησης και επιλεκτικότητα. Τα νανοϋλικά με βάση τη χιτοζάνη εμφανίζουν τα πλεονεκτήματα της υψηλής ειδικής επιφάνειας, της χαμηλής εσωτερικής αντίστασης στη διάχυση και το μικρό μέγεθος που θα μπορούσε να τους επιτρέψει να παρουσιάσουν υψηλότερες χωρητικότητες για την απομάκρυνση των ρύπων. Επιπλέον η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και η ευελιξία της νανο-χιτοζάνης την κάνουν έναν πολύ αποτελεσματικό προσροφητικό (Cheung et al., 2015).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η υψηλή συγκέντρωση φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον είναι ανησυχητική για την ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα. Διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ανθρώπινη υγεία είναι η συγκέντρωση, ο τύπος και η κατανομή των φαρμάκων, η φαρμακοκινητική κάθε φαρμάκου, η τροποποίηση της δομής, ο μεταβολισμός ή οι διαδικασίες αποικοδόμησης και οι πιθανές υπερβολικές δόσεις φαρμάκων. Μελέτες έχουν δείξει οι φαρμακευτικές ουσίες υπάρχουν στο νερό παγκοσμίως, αλλά καμία μελέτη δεν έχει δείξει άμεση επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, η έλλειψη εμπειρικών δεδομένων δεν μπορεί να αποκλείσει την πιθανότητα δυσμενών επιπτώσεων λόγω αλληλεπιδράσεων ή παρατεταμένης έκθεσης σε αυτές τις ουσίες.

Τα αντιβιοτικά που υπάρχουν στα λύματα και στο υδάτινο περιβάλλον εντείνουν την αντοχή των μικροοργανισμών, γεγονός που οδηγεί στην παρεμβολή τους στη δομή της μικροβιακής κοινότητας, επηρεάζοντας έτσι τον μικροβιακό πληθυσμό και την οικολογική λειτουργία του υδάτινου οικοσυστήματος. Υπάρχει ανάγκη να αναπτυχθεί μια νέα τεχνική παραγωγής που χρησιμοποιεί πρώτες ύλες φιλικές προς το περιβάλλον, παράγει λιγότερους τοξικούς μεταβολίτες και υποπροϊόντα στο περιβάλλον για να αποτρέψει την καταστροφή του οικοσυστήματος.

Αναφέρεται ότι οι χώρες χαμηλού και μεσαίου εισοδήματος περιείχαν τις πιο μολυσμένες περιοχές λόγω ακατάλληλων τεχνικών διαχείρισης λυμάτων και αποβλήτων της φαρμακευτικής παραγωγής. Ο αντίκτυπος των φαρμακευτικών ουσιών είναι σημαντικός για το περιβάλλον, διότι αυτά μπορεί να δράσουν με απροσδόκητο τρόπο όταν αναμειγνύονται με άλλες χημικές ουσίες από το περιβάλλον ή συγκεντρώνονται σε μια τροφική αλυσίδα. Ορισμένες ουσίες είναι ενεργές ακόμη και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις και συχνά απελευθερώνονται συνεχώς σε μεγάλους ή εκτεταμένους όγκους. Λόγω της υψηλής διαλυτότητας των φαρμακευτικών ουσιών στο νερό, οι υδρόβιοι οργανισμοί είναι ιδιαίτερα ευάλωτοι στις επιπτώσεις τους.

Η βελτιστοποίηση των τεχνικών που εφαρμόζονται σήμερα θα πρέπει να ευνοούν την περιβαλλοντική βιωσιμότητα και θα πρέπει όχι μόνο να συμβάλλουν στην απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών, αλλά και στη διατήρηση του οικοσυστήματος. Με βάση τη διαθεσιμότητα χώρου, το διαθέσιμο κεφάλαιο και την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ρύπων, θα πρέπει να επιλέγεται η πιο κατάλληλη τεχνική για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών από τα λύματα. Επομένως η γνώση των διαφόρων ομάδων φαρμακευτικών και των τεχνικών θεραπείας τους είναι πολύ χρήσιμη.

Συμπερασματικά, οι τρεις κυριότεροι παράγοντες που έχουν οδηγήσει σε όλο και αυξανόμενη αναγνώριση της χιτοζάνης και των υλικών που προέρχονται από αυτή ως κατάλληλους καταλύτες για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών είναι οι ακόλουθοι:

- Τα υλικά χιτοζάνης έχουν εξαιρετικά χαμηλό κόστος και λαμβάνονται από φυσικούς πόρους με αποτέλεσμα η χρήση τους ως ροφητικών μέσων να είναι αποδοτική από οικονομικής άποψης. Σε πολλές χώρες, τα απόβλητα αλιείας έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγές για την παραγωγή χιτοζάνης. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τέτοιου είδους απόβλητα είναι άφθονα και εύκολα στη διάθεσή τους, η χιτοζάνη μπορεί να παραχθεί με σχετικά χαμηλό κόστος. Ο όγκος των βιοροφητικών που χρησιμοποιείται, μειώνεται επίσης σε σύγκριση με τα συμβατικά προσροφητικά, δεδομένου ότι αυτά είναι αποδοτικότερα.
- Παρουσιάζουν υψηλές ροφητικές ικανότητες. Εμφανίζουν μία αξιόλογη χωρητικότητα και μεγάλη ταχύτητα ρόφησης, καθώς επίσης και υψηλή εκλεκτικότητα στην απομάκρυνση των ρύπων, τόσο σε αραιά διαλύματα όσο και σε διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης ρύπων.
- Η ανάπτυξη νέων υλικών συμπλοκοποίησης. Καθώς η χιτοζάνη είναι ένα πολύπλευρο υλικό πολύπλευρο μπορούν να παρασκευαστούν μεμβράνες (films), ίνες, gel, σφαιρίδια (beads) και νανοσωματίδια. Η χρήση όλων αυτών των υλικών εμφανίζει πολλαπλά οφέλη καθώς εμφανίζουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.

Στην παρούσα εργασία έγινε μια καταγραφή των μεθόδων απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ουσιών από τα υδατικά κυρίως συστήματα. Η φωτοκατάλυση φαίνεται να παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά την εφαρμογή της για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών ενώ παράλληλα η χρήση συνθετικών καταλυτών με βάση τη χιτοζάνη ενισχύουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα των τεχνικών αυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdel-Shafy, H. & Mansour, M.. 2013. Issue of Pharmaceutical Compounds in Water and Wastewater: Sources, Impact and Elimination. Egyptian Journal of Chemistry. 566. 449-471. https://www.researchgate.net/publication/272892374_Issue_of_Pharmaceutical_Compounds_in_Water_and_Wastewater_Sources_Impact_and_Elimination
- Addamo, M., Augugliaro, V., Di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L., 2005. Removal of Drugs in Aqueous Systems by Photoassisted Degradation. J. Appl. Electrochem., 35(7):765–774. <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-005-1630-y>
- Ahamad, T., Ruksana, Chaudhary, A.A., Naushad, M., Alshehri, S.M., 2019. Fabrication of MnFe₂O₄ nanoparticles embedded chitosan-diphenylureaformaldehyde resin for the removal of tetracycline from aqueous solution. Int. J. Biol. Macromol., 134, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.204>
- Al-Farsi, R.S., Ahmed, M., Al-Busaidi, A., Choudri, B.S., 2017. Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. Emerg Contam., 3(4):132-137. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.02.001>
- Ali, G., Helally, M., Alani, M.A.F., Alardah, A.H.S., Khataby, R.A.M., Fazili, M.Y., Al-Maki, J.H.A., Mohamed, A., Sliem, M.H.R., Al-Qahtani, N., 2024. Green Innovation: Harnessing Chitosan Hydrogel Beads for Sustainable Lead Removal in Wastewater Treatment towards Qatar Vision 2030. Mater. Proc., 18, 10. <https://doi.org/10.3390/materproc2024018010>
- Aloulou, W., Aloulou, H., Jadda, A., Chakraborty, S., Amar, R.B., 2020. Characterization of an asymmetric ultrafiltration membrane prepared from TiO₂-smectite nanocomposites doped with commercial TiO₂ and its application to the treatment of textile wastewater. Euro-Mediterr. J. Environ. Integr., 5, 10. <https://doi.org/10.1007/s41207-020-0145-6>
- Al-Sherbini, A.S.A, Ghannam, H.E.A., El-Ghanam, G.M.A., El-Ella, A.A., Ahmed, Youssef, A.M., 2019. Utilization of chitosan/Ag bionanocomposites as eco-friendly photocatalytic reactor for Bactericidal effect and heavy metals removal. Heliyon (5), e01980. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01980>
- Alvarez-Munoz, D., Rodriguez-Mozaz, S., Maulvault, A.L., Tediosi, A., Fernandez-Tejedor, M., Van den Heuvel, F., Kotterman, M., Marques, A., Barcelo, D., 2015. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in macroalgae, bivalves, and fish from coastal areas in Europe. Environmental Research, 143, Part B, pp. 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.09.018>

- Alygizakis, N.A., Gago-Ferrero, P., Borova, V.L., Pavlidou, A., Hatzianestis, I., Thomaidis, N.S., 2016. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. *Science of the Total Environment*, 541, pp. 1097-1105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.145>
- Antoniadis, A., Takavakoglou, V., Zalidis, G., Darakas, E., Poullos I., 2010. Municipal wastewater treatment by sequential combination of photocatalytic oxidation with constructed wetlands. *Catalysis today*. vol.151 n. 1-2, 114-118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.058>
- Baz-Lomba, J.A., Salvatore, S., Gracia-Lor, E., Bade, R., Castiglioni, S., Castrignanò, E., Causanilles, A., Hernandez, F., Kasprzyk-Hordern, B., Kinyua, J., McCall, A.-K., van Nuijs, A., Ort, C., Plósz, B.G., Ramin, P., Reid, M., Rousis, N.I., Ryu, Y., de Voogt, P., Bramness, J., Thomas, K., 2016. Comparison of pharmaceutical, illicit drug, alcohol, nicotine and caffeine levels in wastewater with sale, seizure and consumption data for 8 European cities. *BMC Public Health* 16, 1035. <https://doi.org/10.1186/s12889-016-3686-5>
- Berbentea, A., Ciopec, M., Duteanu, N., Negrea, A., Negrea, P., Nemes, N.S.; Pascu, B., Svera, P., Ianăsi, C., Duda Seiman, D.M., Muntean, D. and Boeriu, E., 2024. Advanced Photocatalytic Degradation of Cytarabine from Pharmaceutical Wastewaters. *Toxics*, 12, 405. <https://doi.org/10.3390/toxics12060405>
- Biel-Maeso, M., Baena-Nogueras, R.M., Corada-Fernandez, C., Lara-Martin P.A., 2018. Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 612(15), pp. 649-659. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.279>
- Bignozzi, C. A. (editor), 2011. *Topics in Current Chemistry. Photocatalysis*, Ferrara: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- Black, H.R., Elliott, W.J. and Granditis, G., 200. Principal results of the controlled onset verapamil investigation of cardiovascular endpoints (convince) trial. *JAMA* 289(16), 2073–82. <https://doi.org/10.1001/jama.289.16.2073>
- Boamah, P.O., Huang, Y., Hua, M., Zhang, Q., Wu, J., Onumah, J., Sam-Amoah, L.K., 2015. Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives- A mini-review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 116, 113–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.012>
- Brumovsky, M., Becanova, J., Kohoutek, J., Borghini, M., Nizzetto, L., 2017. Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean. *Environmental Pollution*, 229, pp. 976-983. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.082>
- Camcioglu, S., Özyurt, B., Oturan, N., Trellu, C., Oturan, M.A., 2022. Fast and Complete Destruction of the Anti-Cancer Drug Cytarabine from Water by Electrocatalytic

- Oxidation Using Electro-Fenton Process. Catalysts, 12, 1598.
<https://doi.org/10.3390/catal12121598>
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E., 2006. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ Sci Technol.* 1;40(1):357-63.
<https://doi.org/10.1021/es050991m>
- Cheung, R.C.F., Ng, T.B., Wong, J.H., Chan, W.Y., 2015. Chitosan: An Update on Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Mar. Drugs*, 13, 5156-5186.
<https://doi.org/10.3390/md13085156>
- Collado, N., Rodriguez-Mozaz, S., Gros, M., Rubirola, A., Barcelo, D., Comas, J., Rodriguez-Roda, I., Buttiglieri, G., 2014. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. *Environmental Pollution*, 185, pp. 202-212.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.040>
- Cook, B., 2001. Knowing the risk: relationships between behaviour and health knowledge, *Public Health* 115 (2001) 54–61. <https://doi.org/10.1038/sj/ph/1900728>
- Daouk, S., Chevre, N., Vernaz, N., Bonnabry, P., Dayer P., Daali Y., Fleury-Souverain, S., 2015. Prioritization methodology for the monitoring of active pharmaceutical ingredients in hospital effluents. *Journal of Environmental Management* 160, pp. 324-332.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.037>
- Daughton, C.G., 2008. Pharmaceuticals as environmental pollutants: the ramifications for human exposure, *Int. Encycl. Public Health* 5 (2008) 66–122 ISBN 9780123739605,
<https://doi.org/10.1016/b978-012373960-5.00403-2>
- Deng, F., Li, Y., Luo, X., Yang, L., Tu, X., et al., 2012. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 395: 183-189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.029>
- Derissen, E.J.B., Beijnen, J.H., 2020. Intracellular Pharmacokinetics of Pyrimidine Analogues used in Oncology and the Correlation with Drug Action. *Clin Pharmacokinet* **59**, 1521–1550.
<https://doi.org/10.1007/s40262-020-00934-7>
- Desbiolles, F., Malleret, L., Tiliacos, C., Wong-Wah-Chung, P., Laffont-Schwob, I., 2018. Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for Mediterranean aquatic environment? *Science of the Total Environment*, 639, pp. 1334-1348.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.351>
- Di Paola, A., Addamo, M., Augugliaro, V., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Marci, G. and Palmisano, L., 2004. Photolytic and TiO₂- Assisted Photodegradation of Aqueous Solutions of

Tetracycline. Fresenius Environ. Bull., 13(11B):1275–1280.
https://www.researchgate.net/publication/286804392_Photolytic_and_TiO2-assisted_photodegradation_of_aqueous_solutions_of_tetracycline

Dixit, D. and Parmar, N., 2013. Treatment of pharmaceutical waste water by electro-coagulation and natural coagulation process: review. VSRD Int J Technol Res. 4, 79–88.
https://www.vsrjournals.com/pdf/VSRDIJTNTNTR/2013_5_May/1_Deepa_Dixit_1810_Review_Article_VSRDIJTNTNTR_May_2013.pdf

Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y., 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. Water Res., 79, 128–146.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>

Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, Journal of Hazardous Materials, Volume 149, Issue 3, Pages 631–642. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.073>

Farissi, S., Ramesh, S., Muthuchamy, M., Muthukumar, A., 2022. Biodegradation and photocatalysis of pharmaceuticals in wastewater. In: Development in Wastewater Treatment Research and Processes. Innovative Microbe-Based Applications for Removal of Chemicals and Metals in Wastewater Treatment Plants, pp. 69–97. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85657-7.00007-9>

Fent, K., Weston, A., Caminada, D., 2006. Exotoxology of human pharmaceuticals. Aquatic toxicology, 76, 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>

Ferrando-Climent, L., Rodriguez-Mozaz, S., Barceló, D. 2014. Incidence of anticancer drugs in an aquatic urban system: From hospital effluents through urban wastewater to natural environment. Environ. Pollut., 193, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.07.002>

Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D., 2010. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. Appl. Catal. B Environ., 99, 398–406.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>

Ghazal, H., Koumaki, E., Hoslett, J., Malamis, S., Katsou, E., Barcelo, D. & Jouhara, H., 2022. Insights into current physical, chemical and hybrid technologies used for the treatment of wastewater contaminated with pharmaceuticals. J. Clean. Prod. 361, 132079.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132079>

Goeury, K., Munoz, G., Duy, S.V., Prévost, M., Sauvé, S., 2022. Occurrence and seasonal distribution of steroid hormones and bisphenol A in surface waters and suspended sediments

- of Quebec, Canada. *Environmental Advances*, Volume 8, 100199, ISSN 2666-7657, <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100199>.
- Gomez-Canela, C., Pueyo, V., Barata, C., Lacorte, S., Marce, R.M., 2019. Development of predicted environmental concentrations to prioritize the occurrence of pharmaceuticals in rivers from Catalonia. *Science of the Total Environment* 666, pp. 57-67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.078>
- Grabicova, K., Lindberg, R.H., Östman, M., Grabic, R., Randak, T., Joakim Larsson, D.G., Fick, J., 2014. Tissue-specific bioconcentration of antidepressants in fish exposed to effluent from a municipal sewage treatment plant. *Sci. Total Environ.* 488–489, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.052>
- Gros M., Rodriguez-Mozaz S., Barceló D., 2013. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol.1292, 173-188. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.12.072>
- Guibal, E., 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Sep. Purif. Technol.* 38, 43-74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>
- Gworek, B., Kijeńska, M., Zaborowska, M., Wrzosek, J., Tokarz, L. & Chmielewski, J., 2019. Pharmaceuticals in aquatic environment. Fate and behaviour, ecotoxicology and risk assessment – A review. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research.* 76. 397-407. <http://dx.doi.org/10.32383/appdr/103368>
- He, K., Borthwick, A.G., Lin, Y., Li, Y., Fu, J., Wong, Y., Liu, W., 2020. Sale-based estimation of pharmaceutical concentrations and associated environmental risk in the Japanese wastewater system. *Environment International*, 105690. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105690>
- Hsu, C.Y., Ajaj, Y., Mahmoud, Z.H., Ghadir, G.K., Alani, Z.K., Hussein, M.M., Hussein, S.A., Karim, M.M., Al-khalidi, A., Abbas, J.K. et al. 2024. Adsorption of heavy metal ions use chitosan/graphene nanocomposites: A review study. *Results Chem.*, 7, 101332. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101332>
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Sci. Eng.*, 28, 353–414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
- Jamrógiewicz, M. & Merchel, M., 2018. A history of the physical and chemical stability of pharmaceuticals : a review. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*, 75(2), 297-303.

- Jiménez-Gómez, C. P., & Cecilia, J. A., 2020. Chitosan: A Natural Biopolymer with a Wide and Varied Range of Applications. *Molecules*, 25(17), 3981. <https://doi.org/10.3390/molecules25173981>
- Joss, A., Zabczynski, S., Goebel, A., Hoffman, B., Loeffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A. and Siegrist, H., 2006. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment:proposing a classification scheme. *Water Research*, 40,1686-1696. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>
- Kalinowski, M., Chilmon, K., Jackiewicz-Rek, W. and Rakowski, B., 2023. The Influence of Selected Material Variables of Photocatalytic Cementitious Composites on the Self-Cleaning Properties and Air Purification Efficiency from NO_x Pollutants. *Sustainability*, 15(1), 853. <https://doi.org/10.3390/su15010853>
- Karim, M.R., Aijaz, M.O., Alharth, N.H., Alharbi, H.F., Al-Mubaddel, F.S., Awual, M.R., 2019. Composite nanofibers membranes of poly (vinyl alcohol)/chitosan for selective lead (II) and cadmium (II) ions removal from wastewater. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 169, 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.049>
- Koltsakidou, A., Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Konstantinou, I., Lambropoulou, D.A., 2017. Cytarabine degradation by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂, *Chemical Engineering Journal*, Volume 316, Pages 823-831, ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.132>
- Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T. J., Marsalek, B., Feng, M., Sharma, V. K., 2020. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere*. 251, 126351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
- Krzemińska, D., Neczaj, E., Borowski, G., 2015. Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination. *Journal of Ecological Engineering*, 16(2), 61-71. <https://doi.org/10.12911/22998993/1858>
- Kumar, A., Pandey, G., 2017. A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Sci & Eng Int J.*1(3):106-114. <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>
- Kuster, M., de Alda, M. J., Hernando, M. D. and Petrovic, M., Martin- Alonso, J. and Barcelo, D., 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *J. Hydrol.* 358(1–2), 112–123.

- Kyzas, G.Z., Bikiaris D.N. and Lazaridis, N.K., 2008. Low-swelling chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes. *Langmuir*, 24, pp. 4791–4799. <http://dx.doi.org/10.1021/la7039064>
- Liakos, E.V., Lazaridou, M., Michailidou, G., Koumentakou, I., Lambropoulou, D.A., Bikiaris, D.N., Kyzas, G.Z., 2021. Chitosan Adsorbent Derivatives for Pharmaceuticals Removal from Effluents: A Review. *Macromol*, 1, 130–154. <https://doi.org/10.3390/macromol1020011>
- Lindim, C., Van Gils, J., Cousins, I.T., 2016. A large-scale model for simulating the fate & transport of organic contaminants in river basins. *Chemosphere* 144:803–810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.051>
- Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Li, S., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F., Jiazhong, S., 2006. Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and its Relationships With Photocatalytic Activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 90. 1773-1787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>
- Liu, Y., Liu, R., Li, M., Yu, F., He, C., 2019. Removal of pharmaceuticals by novel magnetic genipin-crosslinked chitosan/graphene oxide-SO₃H composite. *Carbohydr. Polym.*, 220, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.060>
- Liu, Y., Wang, H., Cui, Y., Chen, N., 2023. Removal of copper ions from wastewater: A review. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 20(5), 3885. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>
- Loos, G., Scheers, T., Van Eyck, K., Van Schepdael, A., Adams, E., Van der Bruggen, B., Cabooter, D., Dewil, R., 2018. Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode, *Sep. Purif. Technol.* 195, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.009>
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 518–519, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.110>
- Madureira, T.V., Barreiro, J.C., Rocha M.J., Rocha, E., Cass, Q.B., Tiritan, M.E. 2010. Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *Science of the Total Environment*, 408, pp. 5513-5520. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.069>
- Mansouri, F., Chouchene, K., Roche, N., Ksibi, M. 2021. Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends. *Appl. Sci.*, 11, 6659. <https://doi.org/10.3390/app11146659>

- McArdell, C.S., Molnar, E., Suter, M.J., Giger, W. 2003. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ Sci Technol.*, 15;37(24):5479-86. <https://doi.org/10.1021/es034368i>
- McCance, W., Jones, O.A.H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2018. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Research* 146, pp. 118-133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>
- Mishra, S. and Sundaram, B., 2024. A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment, *Materials Today: Proceedings*, Volume 102, Pages 393-409. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.147>
- Mompelat, S., Le Bot, B., Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ Int.* 35(5):803-14. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>
- Nagpal, N. and Meays, L., 2009. Water quality guidelines for pharmaceutically-active compounds (PhACs): 17 a-ethinylestradiol (EE2). <https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/air-land-water/water/waterquality/water-quality-guidelines/approved-wqgs/phacs-tech.pdf>
- Nanaki, S.G., Kyzas, G.Z., Tzereme, A., Papageorgiou, M., Kostoglou, M., Bikiaris, D.N., Lambropoulou, D.A., 2015. Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 127C, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.01.053>
- Nikolaou, A., Meric, S. & Fatta, D. 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4). 1225-34. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>
- Nithya, A., Jothivnkatachalam, K., Saravanan, P., Kulandaivel, J., 2014. Chitosan Based Nanocomposite Materials as Photocatalyst – A Review. *Materials Science Forum*. 781. 79-94. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.781.79>
- OECD, 2019. *Pharmaceutical Residues in Freshwater: Hazards and Policy Responses*. OECD Studies on Water. OECD Publishing. Paris. <https://doi.org/10.1787/c936f42d-en>.
- Ong, T.T.X., Blanch, E.W. & Jones, O.A.H., 2018. Predicted environmental concentration and fate of the top 10 most dispensed Australian prescription pharmaceuticals. *Environ Sci Pollut Res* 25, 10966–10976. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1343-5>
- Orona-Návar, C., Levchuk, I., Moreno-Andrés, J., Park, Y., Mikola, A., Mahlknecht, J., Sillanpaa, M., Ornelas-Soto, N., 2020. Removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) and bacteria inactivation from urban wastewater effluents by UVA-LED photocatalysis with

- Gd³⁺ doped BiVO₄. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 8, Issue 6, 104540. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104540>
- Pal, K., Sarkar, P., Anis, A., Wiszumirska, K., Jarzebski, M., 2021. Polysaccharide-Based Nanocomposites for Food Packaging Applications. *Materials*, 14 (19), 5549. <https://doi.org/10.3390/ma14195549>
- Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D., 2016. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Sci. Total Environ.* 543, Part A, 547–569. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>
- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C.U., Mohan, D., 2019. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chem Rev.* 119(6):3510-3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Phong, V. H.N., Koottatep, T., Chapagain, S. K., Panuvatvanich, A., Polprasert, C., Ahn, K.-H., 2016. Removal of acetaminophen from wastewater by constructed wetlands with *Scirpus Validus*. *Environ. Eng. Res.*, 21(2):164–70. <https://doi.org/10.4491/eer.2015.132>
- Qasem, N.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U., 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *npj Clean Water*, 4, 1–5. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Quesada, H.B., Baptista, A.T.A., Cusioli, L.F., Seibert, D., de Oliveira Bezerra, C., Bergamasco, R., 2019. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere.* 222:766-780. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.009>
- Ranjbari, S., Tanhaei, B., Ayati, A., Khadempir, S., Sillanpää, M., 2020. Efficient tetracycline adsorptive removal using tricaprilmethylammonium chloride conjugated chitosan hydrogel beads: Mechanism, kinetic, isotherms and thermodynamic study. *Int. J. Biol. Macromol.*, 155, 421–429. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.188>
- Ranjit, P., Jhansi, V., Reddy, K.V., 2021. Conventional Wastewater Treatment Processes. In: Maddela, N.R., García Cruzatty, L.C., Chakraborty, S. (eds) *Advances in the Domain of Environmental Biotechnology. Environmental and Microbial Biotechnology*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8999-7_17
- Riegger, B.R., Bäurer, B., Mirzayeva, A., Tovar, G.E.M., Bach, M., 2018. A systematic approach of chitosan nanoparticle preparation via emulsion crosslinking as potential adsorbent in wastewater treatment. *Carbohydr. Polym.* 2018, 180, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.002>

- Rinaudo M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog Polym Sci.* 31 (7) : 603-632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Rizzi, V., Gubitosa, J., Fini, P., Romita, R., Nuzzo, S., Gabaldón, J.A., Gorbe, M.I.F., Gómez-Morte, T., Cosma, P., 2020. Chitosan film as recyclable adsorbent membrane to remove/recover hazardous pharmaceutical pollutants from water: The case of the emerging pollutant Furosemide. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 56, 145–156. <https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1853985>
- Rodriguez-Mozaz, S., Vaz-Moreira, I., Giustina, S.V.D., Llorca, M., Barcelo, D., Schubert, S., Berendonk, T.U., Michael-Kordatou, I., Fatta-Kassomos, D., Martinez, J.L., Elpers, C., Henriques, I., Jaeger, T., Schwartz, T., Paulshus, E., O' Sullivan, K., 2020. Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment International*, Vol. 140 , p. 105733. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105733>
- Samal, K., Mahapatra, S., Ali, M.H., 2022. Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants: Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus.* 6, 100076. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
- Sanderson, H., Brain, R.A., Johnson, D.J., Wilson, C.J., Solomon, K.R., 2004. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones, *Toxicology* 203 (1–3) 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2004.05.015>
- Sharif, F., Westerhoff, P., Herckes, P. 2014. Impact of hydraulic and carbon loading rates of constructed wetlands on contaminants of emerging concern (CECs) removal. *Environ. Pollut.* 185, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.001>
- Smith, J., & Johnson, R. (2020). *Catalytic processes for environmental pollutant removal*. *Journal of Environmental Chemistry*, 45(3), 234-245. <https://doi.org/10.1016/j.jenvchem.2020.02.008>
- Solis-Casados, D.A., Escobar-Alarcón, L., Natividad, R., Romero, R., 2018. Advanced Oxidation Processes II: Removal of Pharmaceuticals by Photocatalysis. In: Gómez-Oliván, L. (eds) *Ecopharmacovigilance. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 66. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-7176-1_176
- Song, S., Su, C., Lu, Y., Wang, T., Zhang, Y., Liu, S., 2016. Urban and rural transport of semivolatile organic compounds at regional scale: a multimedia model approach. *J Environ Sci* 39:228–241. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.005>
- Tong, X., Mohapatra, S., Zhang, J., Tran, N.H., You, L., He, Y., Gin, K.Y.H., 2022. Source, fate, transport and modelling of selected emerging contaminants in the aquatic environment:

- Current status and future perspectives. *Water Res* 217:118418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2022.118418>
- Thiebault, T., Boussafir, M. and Le Milbeau, C., 2017. Occurrence and removal efficiency of pharmaceuticals in an urban wastewater treatment plant: Mass balance, fate and consumption assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5: 2894–2902. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.039>
- Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X., 2015. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresour. Technol*, 182, 353–363.
- Trinh, H.T., Adriaens, P., Lastoskie, C.M., 2016. Fate factors and emission flux estimates for emerging contaminants in surface waters. *AIMS Environ Sci* 3(1):21–44. <http://dx.doi.org/10.3934/environsci.2016.1.21>
- Tzereme, A., Christodoulou, E., Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Bikiaris, D. N., & Lambropoulou, D. A., 2019. Chitosan Grafted Adsorbents for Diclofenac Pharmaceutical Compound Removal from Single-Component Aqueous Solutions and Mixtures. *Polymers*, 11(3), 497. <https://doi.org/10.3390/polym11030497>
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z., Amouzgar, P., 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydr. Polym.*, 113, 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>
- Verma, G. and Kumar, A., 2023. Recent advances in downstream processing deployed in the treatment of pharmaceutical effluents. In book: *Biomanufacturing for sustainable production of biomolecules*. 45-66. http://dx.doi.org/10.1007/978-981-19-7911-8_3
- Vo, H. N. P., Bui, X. T., Nguyen, T. M. H. et al., 2018. Insights of the Removal Mechanisms of Pharmaceutical and Personal Care Products in Constructed Wetlands. *Curr Pollution Rep.* 4, 93–103. <https://doi.org/10.1007/s40726-018-0086-8>
- Wang, H., Xi, H., Xu, L., Jin, M., Zhao, W., Liu, H., 2021. Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water environment: A review. *Science of the Total Environment*. 788, 147819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147819>
- Winker, M., Tettenborn, F., Faika, D., Gulyas, H. and Otterpohl, R., 2008. Comparison of analytical and theoretical pharmaceutical concentrations in human urine in Germany. *Water Res.* 42 (14), 3633-3640. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.002>

- Xie, H., Hao, H., Xu, N., Liang, X., Gao, D., Xu, Y., Gao, Y., Tao, H., Wong, M., 2019. Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment. *Science of the Total Environment*. 659, 230-239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.222>
- Xie, H., 2012. Occurrence, Ecotoxicology, and Treatment of Anticancer Agents as Water Contaminants. *Journal Environ. Anal. Toxicol.*, 2, 1–11. <http://dx.doi.org/10.4172/2161-0525.S2-002>
- Xu, H., Li, X., Gao, M., Hu, X., Zhang, X., Li, Y., Xu, X., Hu, J., Tang, C., Hu, X., 2022. Chitosan and biochar synergize the efficient elimination of lead from wastewater by sulfidised nano-zero-valent iron. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10, 107101. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107101>
- Yang, Y., Sik, Y., Kim, K., Kwon, E.E., Fai, Y., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water / sewage treatment plants : A review. *Sci Total Environ.*, 596-597(3). <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Zhang, C.J., Hu, M., Ke, Q.F., Guo, C.X., Guo, Y.J., Guo, Y.P., 2020. Nacre-inspired hydroxyapatite/chitosan layered composites effectively remove lead ions in continuous-flow wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 386, 121999. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121999>
- Zhang, Y., Habteselassie, M.Y., Resurreccion, E.P., Mantripragada, V., Peng, S., Bauer, S., Colosi, L.M., 2014. Evaluating removal of steroid estrogens by a model alga as a possible sustainability benefit of hypothetical integrated algae cultivation and wastewater treatment systems, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (11) 2544–2553. <https://doi.org/10.1021/sc5004538>
- Zouzelka, R., Martiniakova, I., Duchacek, T., Muzikova, B., Mikyskova, E., Rathousky, J., 2023. Photocatalytic abatement of air pollutants: Focus on their interference in mixtures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 434, 114235. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114235>
- Γαλανοπούλου, Μ., 2013. Μελέτη Διατάξεων Φωτοκατάλυσης Για Διάσπαση Ρύπων. Ειδική Ερευνητική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- Νταρακάς, Ε. Ν., 2016. Τεχνική περιβάλλοντος: διεργασίες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων. Σοφία.

Ράπτη, Ι., 2024. Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών γραφιτικού νιτριδίου του άνθρακα (g-C₃N₄) με περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημείας. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

<https://olympias.lib.uoi.gr/jspui/bitstream/123456789/37644/1/%CE%94.%CE%94.%20%CE%99%CE%BB%CE%AC%CE%B5%CE%B9%CF%81%CE%B1%20%CE%A1%CE%AC%CF%80%CF%84%CE%B7%20%282024%29.pdf>