



«Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας»
«Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και
Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας»

Διπλωματική Εργασία

«Αντιρρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος από φαρμακευτικά
προϊόντα μέσω της φωτοκατάλυσης με τη χρήση διοξειδίου του
τιτανίου (TiO₂)»

«Παναγιώτα Γιαννάκη»

Επιβλέπων καθηγητής : «Ιωάννης Λυκάκης»

Πάτρα, «Μάιος» «2026»

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

«Αντιρρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος από φαρμακευτικά
προϊόντα μέσω της φωτοκατάλυσης με τη χρήση διοξειδίου του
τιτανίου (TiO₂) »

«Παναγιώτα Γιαννάκη»

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

«Ιωάννης Λυκάκης»

«Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο

Θεσσαλονίκης»

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

«Χρήστος Τράπαλης»

«ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος»

Πάτρα, «Μάιος» «2026»

Η παρούσα εργασία δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς τη συμβολή και υποστήριξη ορισμένων ανθρώπων, στους οποίους εκφράζω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Λυκάκη Ιωάννη για την πολύτιμη καθοδήγηση, την επιστημονική του υποστήριξη και τη συνεχή διαθεσιμότητά του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Οι συμβουλές και οι παρατηρήσεις του υπήρξαν καθοριστικές για την ολοκλήρωση και τη βελτίωση της παρούσας μελέτης. Ιδιαίτερα, τον ευχαριστώ για την υπομονή και την ουσιαστική του υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, που συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωσή της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους διδάσκοντες και τις διδάσκουσες του προγράμματος σπουδών για τη γνώση και την επιστημονική κατάρτιση μας μετέδωσαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μας. Καθώς και σε όλους τους ερευνητές και τις ερευνήτριες των επιστημονικών άρθρων που αποτέλεσαν τη βασική βιβλιογραφική πηγή της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Χωρίς τη συμβολή τους, η ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν θα ήταν εφικτή.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην οικογένειά μου και ιδιαίτερα στη μητέρα μου και στην αδερφή μου, για την αμέριστη ψυχολογική υποστήριξη και την απεριόριστη ενθάρρυνση τους σε όλες τις δύσκολες στιγμές, χωρίς τις οποίες η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας δεν θα ήταν εφικτή.

«Ευχαριστίες ή Αφιέρωση»

Περίληψη

Το νερό αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους φυσικούς πόρους για τον πλανήτη και την ανθρωπότητα. Η προστασία του κρίνεται επιτακτική, προκειμένου να διασφαλιστεί η ποιότητα και η επάρκεια των υδάτινων πόρων που είναι απαραίτητοι για τη διατήρηση των οικοσυστημάτων. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού έχει οδηγήσει σε εκθετική αύξηση των ρύπων που καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον.

Μία κατηγορία ρύπων η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες είναι τα φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs). Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται αναδυόμενοι ρύποι, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλή ανθεκτικότητα και ικανότητα βιοσυσσώρευσης. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει αρκετές μελέτες για τη διάσπαση και απομάκρυνση αυτών των ρύπων από το υδατικό περιβάλλον με τη βοήθεια της φωτοκατάλυσης. Ένας από τους ευρέως χρησιμοποιούμενους καταλύτες στη διάσπαση και απομάκρυνση PPCPs από το υδατικό περιβάλλον είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), το οποίο παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, χημική σταθερότητα, μη τοξικότητα και χαμηλό κόστος παραγωγής.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετηθεί η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων από τα υδάτινα συστήματα με χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂). Ειδικότερα, θα διερευνηθούν παράγοντες όπως η επίδραση του pH, η συγκέντρωση των διάφορων φαρμακευτικών ουσιών, η ποσότητα του καταλύτη, η συγκέντρωση των μητρικών διαλυμάτων, η ένταση και ο τύπος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η φωτοκατάλυση με TiO₂ παρουσιάζει υψηλή αποτελεσματικότητα στην αποικοδόμηση φαρμακευτικών ρύπων από τα υδάτινα σώματα. Ωστόσο, αναδεικνύεται η ανάγκη περαιτέρω βελτιστοποίησης της διεργασίας, με στόχο την ανάπτυξη πιο αποδοτικών και βιώσιμων μορφών του TiO₂, ιδίως όσον αφορά τον σχηματισμό και τη διαχείριση των ενδιάμεσων παραπροϊόντων που προκύπτουν κατά τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση.

Λέξεις – Κλειδιά

Αντιρρύπανση, φωτοκατάλυση, διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂), υδάτινο περιβάλλον, φαρμακευτικά προϊόντα

« Antipollution of the aquatic environment from pharmaceutical products through photocatalysis using Titanium dioxide (TiO₂)»

«Panagiota Giannaki»

Abstract

Water is one of the most important natural resources for the planet and humanity. Its protection is considered imperative in order to ensure the quality and sufficiency of water resources, which are essential for maintaining ecosystems. The increase in the global population has led to an exponential rise in pollutants entering the aquatic environment.

One category of pollutants that has attracted particular interest in recent decades is pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). These compounds are considered emerging contaminants, as they are characterized by high persistence and the ability to bioaccumulate. In recent decades, numerous studies have been conducted on the degradation and removal of these pollutants from the aquatic environment using photocatalysis. One of the most widely used catalysts for the degradation and removal of PPCPs from water is titanium dioxide (TiO₂), which exhibits high photocatalytic activity, chemical stability, non-toxicity, and low production cost.

In the present thesis, the effectiveness of the photocatalytic process for the removal of pharmaceutical compounds from aquatic systems using titanium dioxide (TiO₂) will be studied. In particular, factors such as the effect of pH, the concentration of various pharmaceutical substances, the amount of catalyst, the concentration of stock solutions, and the intensity and type of radiation used will be investigated.

The results show that photocatalysis with TiO₂ demonstrates high efficiency in the degradation of pharmaceutical pollutants in water bodies. However, the need for further optimization of the process is highlighted, with the aim of developing more efficient and sustainable forms of TiO₂, especially regarding the formation and management of intermediate by-products generated during photocatalytic degradation.

Keywords

Antipollution, photocatalysis, titanium dioxide (TiO₂), aquatic environment, pharmaceutical products

Περιεχόμενα

Περίληψη	v
Abstract	vii
Περιεχόμενα	ix
Συνοτομογραφίες & Ακρωνύμια	xi
1. Εισαγωγή	1
1.1 Σπουδαιότητα υδάτινου περιβάλλοντος	Error! Bookmark not defined.
1.2 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος	2
1.3 Σημειακές και μη σημειακές πηγές ρύπανσης υδάτινου περιβάλλοντος	3
1.3.1 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος που προέρχεται από τις βιομηχανίες	4
1.3.2 Ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος που προέρχεται από το αστικό περιβάλλον	5
1.3.3 Ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος που προέρχεται από την γεωργία και την κτηνοτροφία	6
1.3.4 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος που οφείλεται στους ατμοσφαιρικούς ρύπους	7
1.3.5 Άλλες πηγές ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος	8
1.4 Τρόποι αντιρρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος	9
1.5 Ορισμός των PPCPs	10
1.5.1 Φαρμακευτικά προϊόντα	11
1.5.2 Χαρακτηριστικά PPCPs	13
1.5.3 Παρουσία και προέλευση PPCPs στο υδάτινο περιβάλλον	13
1.5.4 Επιπτώσεις PPCPs στους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς	14

1.5.5 Αντιρρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος από PPCPs.....	16
1.6 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	16
2. Φωτοκατάλυση.....	17
2.1 Καταλύτης TiO_2	19
2.2 Απομάκρυνση φαρμακευτικών προϊόντων μέσω φωτοκατάλυσης από το υδάτινο περιβάλλον με τη χρήση TiO_2	21
2.2.1 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αντιβιοτικών φαρμάκων σε υδάτινο περιβάλλον με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2	22
2.2.2 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αναλγητικών και αντιφλεγμονωδών φαρμάκων σε υδατικό περιβάλλον με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2	45
2.2.3 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αντιεπιληπτικών φαρμάκων σε υδάτινο περιβάλλον με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2	59
3. Εναλλακτικοί και τροποποιημένοι φωτοκαταλύτες βασισμένοι σε TiO_2 για την αποικοδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων.....	63
4. Συμπεράσματα	66
5.Μελλοντικές εργασίες	69
Βιβλιογραφία.....	70

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

ΔΕ	Διπλωματική Εργασία
ΕΑΠ	Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο
ΘΕ	Θεματική Ενότητα
ΠΕ	Πτυχιακή Εργασία
ΠΣ	Πρόγραμμα Σπουδών
ΣΥΝ	Συντονιστής/Συντονίστρια
AOP	Advanced Oxidation Processes - Προηγμένη διαδικασία οξείδωσης
TiO_2	Titanium dioxide - Διοξείδιο του Τιτανίου
ROS	Reactive Oxygen Species - Δραστικές Ρίζες Οξυγόνου
UWW	Urban Waste Water - Αστικά λύματα
TOC	Total Organic Carbon - Συνολικός Οργανικός Άνθρακας
BOD5 5 ημερών	Biochemical Oxygen Demand in 5 days - Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο 5 ημερών
COD	Chemical Oxygen Demand - Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο
ECs	Emerging Contaminants - Αναδυόμενοι Ρύποι
PL	Photoluminescence – Φωτοφωταύγεια
API	Active Pharmaceutical Ingredient - Δραστικό Φαρμακευτικό Συστατικό
TPs	Transformation Products – Προϊόντα Μετασχηματισμού
ARB	Antibiotic-Resistant Bacteria - Ανθεκτικά στα Αντιβιοτικά Βακτήρια
HPLC Απόδοσης	High-Performance Liquid Chromatography - Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

1. Εισαγωγή

1.1 Σπουδαιότητα υδάτινου περιβάλλοντος

Το νερό αποτελεί έναν από σημαντικότερους φυσικούς πόρους του πλανήτη. Είναι απαραίτητο αγαθό για τη διατήρηση της ζωής, την ανάπτυξη των οικοσυστημάτων και τη λειτουργία της ανθρώπινης κοινωνίας. Χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς, όπως η γεωργία, η βιομηχανία, η κτηνοτροφία και οι αστικές δραστηριότητες. Η επάρκεια τόσο της ποσότητας όσο και της ποιότητας του νερού είναι καθοριστικής σημασίας για τη δημόσια υγεία και για την περιβαλλοντική ισορροπία. [1,3,7,8]

Το νερό καλύπτει το 71% της συνολικής επιφάνειας της Γης και απαντάται στη φύση σε τρεις φυσικές καταστάσεις δηλαδή την υγρή, τη στερεή και την αέρια. Στους ζωντανούς οργανισμούς το νερό διαδραματίζει θεμελιώδη ρόλο, καθώς συμμετέχει σε πολλές βιοχημικές διεργασίες, συμβάλλει στη ρύθμιση της θερμοκρασίας, λειτουργεί ως διαλύτης και διευκολύνει τη μεταφορά θρεπτικών συστατικών και μεταβολικών προϊόντων στον οργανισμό.[1,3,8]

Παρά τη ζωτική του σημασία, οι διαθέσιμοι πόροι γλυκού νερού αντιμετωπίζουν αυξανόμενες πιέσεις εξαιτίας της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, της αστικοποίησης και της εντατικοποίησης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η λειψυδρία αποτελεί μία πρόκληση για πολλές περιοχές του πλανήτη, ιδιαίτερα για αυτές που πλήττονται από ξηρασία. Επιπλέον η μη ορθολογική διαχείριση των υδάτινων πόρων, η ακατάλληλη κατανομή των βροχοπτώσεων και η καταστροφή των διαθέσιμων υδάτινων πόρων που προκαλείται από τους ρύπους εντείνουν αυτά τα προβλήματα. [26,28]

Στο πλαίσιο αυτό κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για την εφαρμογή τεχνολογιών επεξεργασίας του νερού, οι οποίες στοχεύουν στην απομάκρυνση ρύπων από το υδάτινο περιβάλλον και στη βελτίωση της ποιότητας του νερού. Οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes – AOPs) αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία τεχνολογιών που στοχεύουν εκεί. [26]

1.2 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος

Η ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα παγκόσμια περιβαλλοντικά προβλήματα του 21ου αιώνα, καθώς επηρεάζει άμεσα τόσο τα υδάτινα οικοσυστήματα όσο και την ανθρώπινη υγεία. Σύμφωνα με διεθνείς εκθέσεις που αφορούν την ανάπτυξη των υδάτων η παγκόσμια χρήση του γλυκού νερού έχει εξαπλασιαστεί τον τελευταίο αιώνα. [2] Η ποσότητα του διαθέσιμου προς χρήση νερού λιγосτεύει με την πάροδο του χρόνου εξαιτίας της συνεχόμενης ρύπανσής του. Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού, η αστικοποίηση, η εκβιομηχάνιση και η εντατικοποίηση των γεωργικών αποβλήτων έχουν οδηγήσει στην αυξημένη παραγωγή αποβλήτων, τα οποία καταλήγουν στους επιφανειακούς και υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. [1,2,8] Μεγάλο ποσοστό των λυμάτων που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, απορρίπτεται στο περιβάλλον χωρίς επαρκή επεξεργασία, συμβάλλοντας στην υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων. [2,8]

Γίνεται αναφορά πως η ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος είναι υπεύθυνη για τον θάνατο περίπου 14.000 ανθρώπων ημερησίως παγκοσμίως, καθώς και διάφορων αρρωστιών που προκαλούνται στους ανθρώπους. [1]

Η ποιότητα του νερού επηρεάζεται από διάφορους φυσικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες. Στους φυσικούς παράγοντες περιλαμβάνονται η γεωλογία του εδάφους, η βλάστηση, το κλίμα και η βροχόπτωση. Στους ανθρωπογενείς παράγοντες περιλαμβάνονται η βιομηχανία, η εξόρυξη, η γεωργία και η αστική ανάπτυξη. [1,8] Οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος προέρχονται από τα αστικά λύματα, τα βιομηχανικά απόβλητα και τις γεωργικές απορροές και είναι πλούσιες σε ποικιλία χημικών και οργανικών ρύπων. [1,3]

Οι ρύποι που ανιχνεύονται στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι πολυάριθμοι και περιλαμβάνουν βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα, οργανικές ενώσεις, θρεπτικά συστατικά, παθογόνους μικροοργανισμούς και διάφορες τοξικές χημικές ουσίες και ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στους υδρόβιους οργανισμούς, ενώ ορισμένες από αυτές έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες ή ενδοκρινικοί διαταράκτες [8,34]. Επιπλέον, η ρύπανση των υδάτων δεν περιορίζεται μόνο στα επιφανειακά υδάτινα σώματα, αλλά μπορεί να επηρεάσει και τα υπόγεια ύδατα μέσω

της διεύθυνσης ρυπαντών στο έδαφος, από τα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής, τις γεωργικές δραστηριότητες και τις διαρροές αποχετευτικών συστημάτων [8].

Τις τελευταίες δεκαετίες ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η παρουσία μίας άλλης κατηγορίας ρύπων, οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως αναδυόμενοι ρύποι (ECs = Emerging Contaminants) και έχουν ανιχνευτεί σε επιφανειακά ύδατα, υπόγεια ύδατα και σε λύματα από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Στους αναδυόμενους ρύπους περιλαμβάνονται φαρμακευτικές ενώσεις, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ορμόνες και άλλες οργανικές ρυπαντικές ουσίες. [5,29,30,36] Η αυξανόμενη χρήση φαρμακευτικών προϊόντων τόσο στην ιατρική όσο και στην κτηνιατρική έχει οδηγήσει στην απόθεση φαρμακευτικών ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον, γεγονός που έχει προκαλέσει αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των πιθανών επιπτώσεων στους υδρόβιους οργανισμούς, στην ανθρώπινη υγεία και συνολικά στο οικοσύστημα. [5,30,39]

Η αντιμετώπιση της υδάτινης ρύπανσης αποτελεί σημαντική πρόκληση για τη σύγχρονη περιβαλλοντική επιστήμη. Οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων συχνά δεν είναι επαρκείς για την πλήρη απομάκρυνση πολλών οργανικών μικρορύπων, γεγονός που οδηγεί στη συνεχή παρουσία τους στο υδάτινο περιβάλλον. [5,42] Για τον λόγο αυτό κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών τεχνολογιών επεξεργασίας νερού, όπως οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs), οι οποίες μπορούν να συμβάλουν στη διάσπαση και απομάκρυνση τέτοιων ενώσεων από το υδάτινο περιβάλλον. [42,44]

1.3 Σημειακές και μη σημειακές πηγές ρύπανσης υδάτινου περιβάλλοντος

Οι πηγές ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις σημειακές και τις μη σημειακές πηγές. Σημειακή πηγή ρύπανσης θεωρείται μία πηγή από την οποία οι ρύποι εισέρχονται στο υδάτινο σώμα διαμέσου ενός συγκεκριμένου σημείου. Παραδείγματα τέτοιων πηγών αποτελούν οι αγωγοί των βιομηχανικών αποβλήτων, τα συστήματα αποχέτευσης και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Αντίθετα, όταν η πηγή προέλευσης της ρύπανσης δεν είναι διακριτή, τότε αυτή ονομάζεται μη σημειακή πηγή ρύπανσης. Τέτοιες πηγές περιλαμβάνουν την αποστράγγιση των αγρών

που είναι πλούσιοι σε λιπάσματα και φυτοφάρμακα, τα λύματα υδατοκαλλιέργειας, την απορροή από αστικές περιοχές, καθώς και άλλες μορφές ρύπανσης που μεταφέρονται μέσω της βροχόπτωσης ή της αποστράγγισης των εδαφών. Η ρύπανση που προέρχεται από μη σημειακές πηγές χαρακτηρίζεται από διάχυτη προέλευση και καθίσταται δύσκολο να ελεγχθεί. Οι μη σημειακές πηγές ρύπανσης μπορεί να περιλαμβάνουν τοξικούς ρύπους, ιζήματα και θρεπτικά συστατικά που επηρεάζουν την ποιότητα των υδάτων. [1,3,39]

1.3.1 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος που προέρχεται από τις βιομηχανίες

Η βιομηχανική δραστηριότητα θεωρείται μία από τις σημαντικότερες πηγές ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος. Πολλοί βιομηχανικοί κλάδοι, όπως η κλωστοϋφαντουργία, η χαρτοβιομηχανία, η βιομηχανία τροφίμων, η μεταλλουργία, η χημική και η πυρηνική βιομηχανία παράγουν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων, τα οποία εάν δεν υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να απελευθερωθούν στα υδάτινα σώματα. [2,3]

Κατά τη διάρκεια των βιομηχανικών διεργασιών απελευθερώνονται στο υδάτινο περιβάλλον διάφορες κατηγορίες ρύπων, όπως οργανικές και ανόργανες ενώσεις, πτητικές οργανικές ενώσεις, τοξικοί διαλύτες και βαρέα μέταλλα, οι οποίοι είναι ιδιαίτερα τοξικοί για τους υδρόβιους οργανισμούς και μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία. Μεταξύ των σημαντικότερων ρύπων που προέρχονται από τα βιομηχανικά λύματα συγκαταλέγονται το κάδμιο, το αρσενικό και το χρώμιο. [2,3]

Επιπρόσθετα, πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν κατά τις διάφορες διεργασίες παραγωγής προϊόντων τους χρωστικές ουσίες. Η απόρριψη των βιομηχανικών λυμάτων που περιέχουν τα υπολείμματα αυτών των ουσιών επιβαρύνει την ποιότητα των υδάτων. Επιπλέον τα βαρέα μέταλλα που καταλήγουν στα υδάτινα σώματα και συμβάλλουν στη ρύπανσή τους, είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από τα ύδατα και το έδαφος. [3]

Παράλληλα η απόρριψη βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικές φυσικοχημικές παραμέτρους των υδάτων, όπως το pH, η θερμοκρασία και η θολότητα. Το pH μεταβάλλεται λόγω των όξινων ή αλκαλικών αποβλήτων που καταλήγουν στα υδάτινα

σώματα. Επιπλέον, η κατάληξη των βιομηχανικών αποβλήτων στα υδάτινα σώματα επηρεάζει και τη διαφάνεια του νερού, καθώς προκαλεί θολότητα, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τη διείσδυση του ηλιακού φωτός προς τα βαθύτερα στρώματα των υδάτων, γεγονός που επηρεάζει τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα της υδρόβιας χλωρίδας και, κατ' επέκταση, την ισορροπία του οικοσυστήματος. [3]

Τέλος, τα χημικά απόβλητα που προέρχονται από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες συμβάλλουν στην υδάτινη ρύπανση λόγω των επικίνδυνων χαρακτηριστικών τους, όπως η διαβρωτικότητα, η αναφλεξιμότητα, η τοξικότητα και η αντιδραστικότητα. Τα απόβλητα αυτά συναντώνται στην υγρή, την αέρια και τη στερεή φάση. [3]

1.3.2 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος που προέρχεται από το αστικό περιβάλλον

Η συμβολή του αστικού περιβάλλοντος στη ρύπανση των υδάτων προέρχεται κυρίως από τις οικίες, τους εργασιακούς χώρους, τα σχολεία και τα τουριστικά καταλύματα που συναντώνται στις πυκνοκατοικημένες πόλεις. Οι πηγές αυτές ρύπανσης ονομάζονται αστικά λύματα. [1,2,35]

Στις πόλεις επειδή μεγάλο μέρος της επιφάνειας του εδάφους καλύπτεται από κτίρια, δρόμους, πεζοδρόμια και διάφορες άλλες υποδομές, τα όμβρια ύδατα δεν απορροφώνται από το έδαφος. Αυτό έχει ως συνέπεια να καταλήγουν απευθείας σε διάφορους υδάτινους αποδέκτες, όπως ποτάμια και ρυάκια συμβάλλοντας έτσι στη ρύπανση των υδάτων. Τα όμβρια ύδατα μεταφέρουν διάφορους ρύπους, όπως στερεά απορρίμματα, λιπάσματα για το γκαζόν, πετρέλαιο και άλλες χημικές ουσίες. Λόγω της μεγάλης ταχύτητας με την οποία καταλήγουν στους διάφορους υδάτινους αποδέκτες διαβρώνουν την επιφάνεια των αναχωμάτων τους προκαλώντας περισσότερα ιζήματα και αυξάνοντας την ρύπανση. Τα αστικά λύματα περιέχουν κυρίως υπολείμματα τροφίμων, στερεά υπολείμματα από χαρτί, πλαστικό και γυαλί και διάφορα υφάσματα. Στα αστικά λύματα μπορούν επίσης να ανιχνευθούν και χρωστικές ουσίες και απορρυπαντικά, τα οποία αποτελούν επικίνδυνα απόβλητα. [1,2,35]

Στην αστική ρύπανση μπορεί να συγκαταλεχθεί και η ταφή των στερεών αποβλήτων στους υγειονομικούς χώρους ταφής απορριμμάτων, όπου τα στραγγίσματα που προκύπτουν από τη διήθηση του νερού μέσω των αποβλήτων καταλήγουν στα υπόγεια υδάτινα σώματα, οδηγώντας στην ποιοτική υποβάθμισή τους. [35]

1.3.3 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος που προέρχεται από τη γεωργία και την κτηνοτροφία

Η γεωργία και η κτηνοτροφία αποτελούν κύριες πηγές ρύπανσης των υδάτων. Οι βασικές πηγές ρύπανσης από τη γεωργία περιλαμβάνουν τα φυτοφάρμακα, τα ζιζανιοκτόνα, τα λιπάσματα και τα οργανικά γεωργικά απόβλητα, τα οποία μέσω της επιφανειακής απορροής, ιδιαίτερα μετά από βροχοπτώσεις, μεταφέρονται στα υδάτινα σώματα. Από αυτές τις δραστηριότητες εισέρχονται στο νερό ρύποι όπως τα νιτρικά άλατα, ο φώσφορος, εδαφικά ιζήματα, άλατα και παθογόνοι μικροοργανισμοί. [1,2]

Η γεωργική απορροή θεωρείται βασικός παράγοντας ευτροφισμού στα γλυκά νερά. Η εκτεταμένη χρήση νιτρικών λιπασμάτων οδηγεί σε ρύπανση των υπόγειων υδάτων, καθώς μία πολύ μικρή ποσότητα απορροφάται από τα φυτά και η υπόλοιπη συσσωρεύεται στο έδαφος και μέσω της έκπλυσης μεταφέρεται στα υπόγεια ύδατα. [1,3] Τα νιτρικά ιόντα θεωρούνται ιδιαίτερα επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία. [35] Επιπλέον, τα αζωτούχα λιπάσματα μειώνουν τα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου στα υδάτινα οικοσυστήματα, προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις στην υδρόβια πανίδα, ενώ χαρακτηρίζονται από υψηλή υδατοδιαλυτότητα και μεγάλο ρυθμό έκπλυσης και απορροής. [1,3]

Οι διάφορες πρακτικές άρδευσης μπορούν επίσης να οδηγήσουν στη συσσώρευση στοιχείων, όπως το σελήνιο (Se), στο έδαφος, το οποίο απαντάται φυσικά και στη συνέχεια μεταφέρεται στα υδάτινα σώματα. Το σελήνιο αν και αποτελεί ιχνοστοιχείο, σε υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζει τοξικότητα για τα ζώα και τους ανθρώπους. Παράλληλα, τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα που καταλήγουν στα υδάτινα σώματα μέσω απορροής ή έκπλυσης, συμβάλλουν στην υδάτινη ρύπανση και διαταράσσουν τη χλωρίδα και την πανίδα εκεί. Η έκπλυση των φυτοφαρμάκων και των ζιζανιοκτόνων επηρεάζεται από τις βροχοπτώσεις, την άρδευση, τα χαρακτηριστικά του εδάφους και τις ιδιότητες των

φυτοφαρμάκων. Τα πιο επιβλαβή φυτοφάρμακα είναι αυτά που παρουσιάζουν χαμηλό ρυθμό αποικοδόμησης. [1,3]

Επιπλέον τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται τις τελευταίες δεκαετίες στις αγροτικές πρακτικές αποτελούν σημαντικούς ρύπους των υπόγειων υδάτων. Η επίδρασή τους εξαρτάται από την τοξικότητά τους, την ποσότητα χρήσης και τον χρόνο παραμονής τους στο έδαφος. [35]

Στον τομέα της κτηνοτροφίας, τα υγρά απόβλητα των μονάδων εκτροφής συμβάλλουν επίσης σημαντικά στη ρύπανση των υδάτων. [35] Ιδιαίτερα, τα λύματα από χοιροτροφικές μονάδες αποτελούν σημαντική πηγή ρύπανσης. Η εκτεταμένη χρήση αντιβιοτικών και ορμονών καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον, είτε μέσω της άμεσης απόρριψης των λυμάτων από τις μονάδες επεξεργασίας, είτε μέσω της απορροής γεωργικών εκτάσεων που έχουν επιβαρυνθεί με τις ουσίες αυτές. [40]

Έχουν ανιχνευτεί σε επιφανειακά ύδατα που βρίσκονται κοντά σε κτηνοτροφικές μονάδες, υψηλά επίπεδα αντιβιοτικών. Η παρουσία των αντιβιοτικών και των ορμονών στο υδάτινο οικοσύστημα σχετίζεται με αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς και ενδεχομένως για τον άνθρωπο. [40]

1.3.4 Ρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος που οφείλεται στους ατμοσφαιρικούς ρύπους

Μία ακόμη κατηγορία ρύπων που συμβάλλει στη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος είναι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι. Πρόκειται για αέρια και αιωρούμενα σωματίδια που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και τα οποία μέσω των κατακρημνισμάτων καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον. Σε αυτά περιλαμβάνονται το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, το διοξείδιο του αζώτου και τα σωματίδια (PM). [1]

Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων και όταν διαλύεται στο νερό, σχηματίζει ανθρακικό οξύ. Αντίστοιχα, το διοξείδιο του θείου, το οποίο προέρχεται από βιομηχανικές δραστηριότητες, ηφαιστειακές εκπομπές και καύση άνθρακα

και πετρελαίου, αντιδρώντας με το νερό σχηματίζει θειικό οξύ. Παρόμοια, το διοξείδιο του αζώτου αντιδρά με το νερό και οδηγεί σε σχηματισμό νιτρικού οξέος. [1]

Επιπλέον, η όξινη βροχή αποτελεί αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και μέσω των κατακρημνισμάτων καταλήγει στο έδαφος και στα υδάτινα σώματα, μεταβάλλοντας το pH τους. Στη συνέχεια, μέσω της απορροής και της έκλυσης των εδαφών, οι ρύποι αυτοί μεταφέρονται στα υδάτινα οικοσυστήματα, συμβάλλοντας περαιτέρω στην υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων. [35]

1.3.5 Άλλες πηγές ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα των υπόγειων υδάτων είναι η εισροή αλμυρού νερού. Αυτό συμβαίνει όταν θαλασσινό νερό διεισδύει στον υδροφόρο ορίζοντα, φαινόμενο που μπορεί να ενισχυθεί από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η υπεράντληση γλυκών υπόγειων υδάτων. [1,35]

Η εξόρυξη μεταλλευμάτων αποτελεί επίσης σημαντική πηγή ρύπανσης, καθώς κατά τη διαδικασία, μπορεί να διαρρεύσουν στο υπέδαφος νερό που να περιέχει μικρά σωματίδια και βαρέα μέταλλα. Συχνά απαιτείται στραγγιστική διαχείριση, ειδικά όταν η εξόρυξη γίνεται κάτω από την επιφάνεια των υπόγειων υδάτων. [35]

Άλλες δραστηριότητες που συμβάλλουν στη ρύπανση περιλαμβάνουν την καύση νεκρών σωμάτων, όπως καταγράφεται στην Ινδία, η οποία αυξάνει την οργανική ύλη στα υδάτινα σώματα. [34]

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί πως η ρύπανση μπορεί να οφείλεται και σε φυσικούς παράγοντες, όπως η υπερσυγκέντρωση των ιχνοστοιχείων, η οποία μπορεί να υπερβαίνει τα επιτρεπτά όρια και να οφείλεται στη διάβρωση και στην κατασκευή της κοίτης και των πρανών των υδάτινων σωμάτων. Παρ' όλα αυτά, οι κυριότερες πηγές ρύπανσης παραμένουν οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες. [2,3]

1.4 Τρόποι αντιρρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος

Το νερό αποτελεί θεμελιώδη πόρο για τη ζωή στον πλανήτη και η διατήρηση της καθαρότητάς του είναι αναγκαία για την επιβίωση όλων των οργανισμών. Η ρύπανση των υδάτων προκύπτει κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες, βιομηχανικές διεργασίες και γεωργικές/κτηνοτροφικές πρακτικές, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται σοβαρά η ποιότητα των υδάτινων πόρων. [8] Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, είναι σημαντική η ευαισθητοποίηση του κοινού σχετικά με την προστασία των υδάτινων σωμάτων, καθώς και η θέσπιση αυστηρότερων νόμων και κανόνων για τον έλεγχο των αποβλήτων που καταλήγουν στο νερό, οι οποίοι πρέπει να εφαρμόζονται με συνέπεια. [3,8] Όταν τα απόβλητα έχουν ήδη εισέλθει στα υδάτινα σώματα, απαιτείται η χρήση τεχνικών αντιρρύπανσης, οι οποίες διακρίνονται σε φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους και εφαρμόζονται τόσο σε σημειακές όσο και σε μη σημειακές πηγές ρύπανσης. [3]

Στις φυσικές και χημικές τεχνικές συγκαταλέγονται ο καθαρισμός και ο διαχωρισμός αποβλήτων μέσω διεργασιών όπως η προσρόφηση, η υπερδιήθηση και η φυγοκέντρωση, η χρωματογραφία προσρόφησης για τον διαχωρισμό ρύπων όπως βαρέων μετάλλων και οργανικών ενώσεων, η ετερογενής κατάλυση για τη μείωση ρύπων όπως βαφές και χρωστικές, καθώς και η ηλιακή θερμότητα που συμβάλλει στη μείωση της τοξικότητας κυρίως σε αλατούχα βιομηχανικά απόβλητα. Επιπλέον, σημαντική μέθοδος αποτελούν οι μεμβράνες, οι οποίες επιτρέπουν την απομάκρυνση μορίων με βάση τη διαφορά πίεσης, το ηλεκτρικό πεδίο ή τη συγκέντρωση, αν και παρουσιάζουν υψηλό κόστος, καθώς και η πήξη-κροκίδωση, η οποία συμβάλλει στην απομάκρυνση κολλοειδών σωματιδίων και στη μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD). [3]

Στις βιολογικές μεθόδους και προηγμένες τεχνικές περιλαμβάνονται οι βιολογικές διεργασίες αποδόμησης οργανικών ρύπων με μικροοργανισμούς ή φυτά, όπως η ενεργοποιημένη ιλύς, οι υγροβιότοποι και οι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών, των οποίων η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από τον χρόνο επεξεργασίας και τη φύση των ρύπων. [42] Η προσρόφηση, παρότι χρησιμοποιείται ευρέως, δεν αποικοδομεί τους ρύπους αλλά τους μεταφέρει σε στερεή φάση. [30] Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs), όπως οξονισμός, φωτοκατάλυση, Fenton και φωτο-Fenton, στοχεύουν στην οξείδωση οργανικών ρύπων μέσω ριζών υδροξυλίου και μπορούν να αποδομήσουν ανθεκτικές ενώσεις όπως

αντιβιοτικά, μειώνοντας τον συνολικό οργανικό άνθρακα των λυμάτων, ενώ μπορούν να συνδυαστούν με άλλες διεργασίες για αυξημένη αποτελεσματικότητα. [24,27–29,44]

Συνοψίζοντας, οι προηγμένες τεχνολογίες οξειδωσης (AOPs) αποτελούν ιδιαίτερα αποτελεσματική προσέγγιση για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών ρύπων και φαρμακευτικών ουσιών, καθώς συμβάλλουν στην αποδόμηση ανθεκτικών ενώσεων και στη μείωση τοξικών παραπροϊόντων. Αντίθετα, οι συμβατικές μέθοδοι όπως η προσρόφηση, η κροκίδωση, η αντίστροφη όσμωση και η τεχνολογία μεμβρανών συχνά οδηγούν κυρίως σε μεταφορά των ρύπων και όχι πλήρη αποικοδόμηση, παρουσιάζοντας παράλληλα λειτουργικούς και οικονομικούς περιορισμούς. [37,41]

1.5 Ορισμός PPCPs

Το ακρωνύμιο PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) αναφέρεται σε φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Τα φαρμακευτικά προϊόντα χρησιμοποιούνται για την πρόληψη ή τη θεραπεία ασθενειών ή λοιμώξεων σε ανθρώπους και ζώα, ενώ τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs) έχουν ως στόχο τη βελτίωση της ποιότητας της ανθρώπινης ζωής. [4,6]

Τα PPCPs έχουν τις τελευταίες δεκαετίες συγκαταλεχθεί ως νέα κατηγορία περιβαλλοντικών ρύπων, παρουσιάζοντας μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς παραμένουν στο υδάτινο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα και ενδέχεται να επηρεάσουν τόσο τη χλωρίδα και την πανίδα όσο και την ανθρώπινη υγεία. [4] Εκτιμάται ότι έχουν αναπτυχθεί πάνω από 50.000 διαφορετικοί τύποι PPCPs, ενώ η συνολική παγκόσμια κατανάλωσή τους ανέρχεται σε περίπου 30 εκατομμύρια τόνους. [61]

Τα PPCPs αποτελούν ένα ευρύ σύνολο χημικών ουσιών που εντοπίζονται στο υδάτινο περιβάλλον. Στα φαρμακευτικά προϊόντα περιλαμβάνονται αντιβιοτικά, αντιεπιληπτικά, αντικαρκινικά, αναλγητικά, ρυθμιστές λιπιδίων, ορμόνες και άλλες δραστικές ουσίες, καθώς και οι αντίστοιχοι μεταβολίτες τους. Αντίστοιχα, στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs) περιλαμβάνονται αρώματα, καλλυντικά, αντηλιακά, λοσιόν, σαπούνια και διάφορες χημικές ουσίες οικιακής χρήσης. [4,6]

Με βάση τη χημική και λειτουργική τους κατηγοριοποίηση, τα PPCPs περιλαμβάνουν αντιβιοτικά, αντισπασμωδικά, σκιαγραφικά μέσα, ορμόνες, μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη

φάρμακα (ΜΣΑΦ), β-αναστολείς, ρυθμιστές λιπιδίων, παυσίπονα, συντηρητικά, απολυμαντικά, εντομοαπωθητικά, μυκητοκτόνα, σαπούνια και απορρυπαντικά, αρώματα και φίλτρα UV. [42]

Η εκτεταμένη και συνεχής χρήση των φαρμακευτικών προϊόντων στην ιατρική και την κτηνιατρική οδηγεί στην είσοδό τους στο περιβάλλον, γεγονός που αποτελεί σημαντικό ζήτημα. Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η παρουσία των αντιβιοτικών, καθώς μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη μικροβιακής αντοχής, με σοβαρές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα. [24]

Η ομάδα των σουλφοναμιδίων αποτελεί μία από τις παλαιότερες κατηγορίες αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνται στην ιατρική και την κτηνιατρική. Πρόκειται για πολικές, αμφοτερικές και σταθερές ενώσεις, με υψηλή διαλυτότητα στο νερό, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά και τη διασπορά τους στο περιβάλλον. Το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο αντιβιοτικό αυτής της κατηγορίας είναι η σουλφαμεθοξαζόλη (SMX). [24]

Η παρουσία των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον δεν καλύπτεται επαρκώς από τους περισσότερους περιβαλλοντικούς κανονισμούς, ενώ η απομάκρυνσή τους από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) παραμένει περιορισμένη, με μέση αποδοτικότητα περίπου 60%. Ως αποτέλεσμα, οι ουσίες αυτές ανιχνεύονται συχνά σε επιφανειακά ύδατα. [39]

1.5.1 Φαρμακευτικά προϊόντα

Τα φαρμακευτικά προϊόντα αποτελούν ενώσεις που παρασκευάζονται για ιατρική και κτηνιατρική χρήση και παρουσιάζουν συνήθως μεγάλη υδατοδιαλυτότητα, καθώς η χρήση τους συνδέεται άμεσα με υδατικά περιβάλλοντα. Πριν καταλήξουν στο περιβάλλον περνούν πρώτα από το πεπτικό σύστημα των ανθρώπων και των ζώων, γεγονός που τα οδηγεί σε τροποποιημένη και σχετικά σταθερή μορφή. Αυτή η διαδικασία μειώνει την ευαισθησία τους στην αποδόμηση ή τον βιοτικό μετασχηματισμό, και τα καθιστά ανθεκτικά στο περιβάλλον, διατηρώντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τη βιολογική τους δραστηριότητα. [4]

Υπάρχουν δύο κύρια προβλήματα που συμβάλλουν στην αύξηση των φαρμακευτικών ενώσεων στις φυσικές πηγές νερού. Πρώτον, από την περιορισμένη αποτελεσματικότητα

των συμβατικών συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων στην πλήρη απομάκρυνσή τους. Οι περισσότερες από τις φαρμακευτικές ενώσεις είναι πολικές, κυρίως υδατοδιαλυτές, χημικά σταθερές στο νερό, μη φωτοδιασπώμενες, ανθεκτικές στην υδρόλυση, μη πτητικές και ανθεκτικές στη βιοαποδόμηση, ενώ ορισμένες είναι επίσης λιπόφιλες και βιολογικά ενεργές. Οι ιδιότητες αυτές συμβάλλουν στη διατήρηση της δραστηρότητάς τους και στη συχνή απελευθέρωσή τους, αμετάβλητων ή μερικώς μεταβολισμένων, από τις διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων. [31]

Σε διάφορες μελέτες έχει καταγραφεί η παρουσία PPCPs και συναφών φαρμακευτικών ουσιών τόσο σε πόσιμο νερό όσο και σε λύματα σε διαφορετικές περιοχές παγκοσμίως. Ενδεικτικά, σε λύματα έχουν εντοπιστεί συχνά ανιχνεύσιμοι φαρμακευτικοί ρύποι όπως η καρβαμαζεπίνη, η ατενολόλη, η τριμεθοπρίμη, η σουλφαμεθοξαζόλη, η ιβουπροφαίνη, καθώς και άλλες δραστικές φαρμακευτικές ουσίες, ευρήματα που συμφωνούν με αντίστοιχες μελέτες σε διάφορες περιοχές παγκοσμίως. [61]

Μεταξύ των οργανικών ρύπων που προκαλούν περιβαλλοντικό κίνδυνο, οι φαινολικές ενώσεις κατέχουν εξέχουσα θέση, καθώς πολλά φάρμακα και φυτοφάρμακα περιέχουν φαινολικά μέρη. Τα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν αναδυθεί τις τελευταίες δεκαετίες ως αναδύομενοι ρύποι, με την παρουσία τους στα επιφανειακά ύδατα να παρουσιάζει αυξανόμενη εξάπλωση. [32,36]

Τα φάρμακα έχουν σχεδιαστεί για να προκαλούν συγκεκριμένη βιολογική απόκριση και η παρουσία τους στο νερό, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να αποτελεί απειλή για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα. Ορισμένες ομάδες API ξεχωρίζουν ως οι πιο συχνά ανιχνεύσιμοι φαρμακευτικοί ρύποι, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται τα ΜΣΑΦ, τα αντιεπιληπτικά, τα αντιβιοτικά, οι ορμόνες και τα αντιυπερτασικά. [43]

1.5.2 Χαρακτηριστικά των PPCPs

Τα PPCPs έχουν συνήθως μοριακά βάρη που κυμαίνονται από 150 έως 1000 Daltons (Da) και παρουσιάζουν τοξικότητα για τους βιοοργανισμούς, ενώ χαρακτηρίζονται από την πολική και την υδρόφιλή τους φύση, ιδιότητες που επηρεάζουν την κινητικότητα και τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία φυσικοχημικών ιδιοτήτων, γεγονός που καθιστά τη διαχείρισή τους στο περιβάλλον πιο σύνθετη. [4,6,42]

Παρά το γεγονός ότι τα περισσότερα φαρμακευτικά προϊόντα δεν είναι εγγενώς ανθεκτικά, η συνεχής και επαναλαμβανόμενη απόρριψή τους στο περιβάλλον, ακόμη και σε μικρές ποσότητες, τα καθιστά ψευδο-ανθεκτικά, δηλαδή διατηρούνται για μεγάλο διάστημα στο περιβάλλον χωρίς να αποικοδομούνται πλήρως. [5,6]

1.5.3 Παρουσία και προέλευση των PPCPs στο υδάτινο περιβάλλον

Τα φαρμακευτικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) εντοπίζονται ευρέως στο υδάτινο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων των επιφανειακών υδάτων, όπως λίμνες, ποτάμια, θάλασσες, εκβολές ποταμών και ρυάκια, καθώς και στα υπόγεια και πόσιμα ύδατα, αλλά και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs). Η παρουσία τους στα υπόγεια ύδατα αποτελεί ιδιαίτερη περιβαλλοντική πρόκληση, καθώς η απομάκρυνσή τους από ιζήματα, πετρώματα, ακόρεστες ζώνες και εδάφη είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Μέσω του υδάτινου κύκλου, τα PPCPs μπορούν να μεταφερθούν και στα πόσιμα ύδατα, κυρίως λόγω της περιορισμένης απομάκρυνσής τους από τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και του υδρόφιλου χαρακτήρα πολλών από αυτές τις ενώσεις. Οι συγκεντρώσεις τους στις WWTPs έχουν καταγραφεί παγκοσμίως και κυμαίνονται από ng/L έως mg/L. [4–6,61]

Η απόρριψη των PPCPs στο υδάτινο περιβάλλον οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες και πραγματοποιείται μέσω διαφόρων πηγών, όπως οι φαρμακοβιομηχανίες, οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, οι κτηνοτροφικές μονάδες, τα νοσοκομειακά λύματα, οι υδατοκαλλιέργειες και τα αστικά λύματα. Η απελευθέρωσή τους από τις εγκαταστάσεις παραγωγής πραγματοποιείται συχνά λόγω ανεπαρκούς ή μηδενικής επεξεργασίας των αποβλήτων, οδηγώντας έτσι στην απόρριψή τους στα επιφανειακά ύδατα ή στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Παράλληλα, οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων δεν απομακρύνουν πλήρως τα PPCPs, με αποτέλεσμα τη συνεχή παρουσία τους στα υδάτινα σώματα. [4]

Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων κατά το στάδιο της επεξεργασίας πέρα από τις μητρικές ενώσεις, ενδέχεται να σχηματιστούν προϊόντα μετασχηματισμού ή μεταβολίτες.

Το ανακτημένο νερό και η αποξηραμένη ιλύς που προέρχονται από αυτές τις εγκαταστάσεις, χρησιμοποιούνται συνήθως περαιτέρω για άρδευση και λίπανση γεωργικών εκτάσεων, γεγονός που οδηγεί σε συσσώρευση PPCPs στα εδάφη. Κατά συνέπεια, τα PPCPs δύνανται να εισέλθουν στα γλυκά και υπόγεια νερά μέσω γεωργικής απορροής ή έκπλυσης του εδάφους. [4]

Επιπλέον, σημαντικές πηγές απόρριψης PPCPs αποτελούν η κτηνοτροφία και οι υδατοκαλλιέργειες, κυρίως λόγω της χρήσης κτηνιατρικών φαρμάκων, θεραπευτικών αντιβιοτικών και συνθετικών ορμονών για τη ρύθμιση της ανάπτυξης και της αναπαραγωγής των ζώων. Οι ουσίες αυτές μπορούν είτε να εισέλθουν άμεσα στα υδάτινα οικοσυστήματα είτε να μεταφερθούν στα υπόγεια ύδατα μέσω των ζωικών απεκκρίσεων.

Παράλληλα, η γεωργική δραστηριότητα συμβάλλει επίσης στην επιβάρυνση των υδάτινων σωμάτων μέσω της χρήσης φυτοφαρμάκων, τα οποία μπορούν να παραμείνουν στα υπόγεια ύδατα για ιδιαίτερα μεγάλα χρονικά διαστήματα. [4]

Η περιβαλλοντική κατανομή των PPCPs διαφοροποιείται ανάλογα με παράγοντες, όπως το κλίμα, η γεωγραφική θέση, τα περιφερειακά χαρακτηριστικά, η πληθυσμιακή πυκνότητα, η οικονομία, οι καταναλωτικές συνήθειες και οι κοινωνικές συνθήκες. Μετά την είσοδό τους στα υδάτινα περιβάλλοντα, τα PPCPs υπόκεινται σε διάφορες περιβαλλοντικές διεργασίες, όπως φωτόλυση, εξάτμιση, βιοπροσρόφηση, εναπόθεση, προσρόφηση σε ιζήματα και μικροβιακή αποδόμηση. Οι διεργασίες αυτές που λαμβάνουν χώρα στα επιφανειακά ύδατα επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες όπως η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, το pH, η θερμοκρασία, η σύνθεση οργανικής ύλης και οι ευτροφικές συνθήκες. [4]

1.5.4 Επιπτώσεις PPCPs στους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς

Οι ενώσεις αυτές μπορεί να προκαλέσουν τόσο οξείες όσο και χρόνιες επιβλαβείς επιδράσεις στη χλωρίδα και την πανίδα. [5] Η ικανότητά τους να υφίστανται μετασχηματισμούς, οι οποίοι καταλήγουν σε προϊόντα με μεγαλύτερη τοξικότητα από τις αρχικές ενώσεις, τόσο μέσα στους οργανισμούς όσο και στο περιβάλλον, αυξάνει την

επικινδυνότητά τους. Επιπλέον, η συνύπαρξή τους με άλλους ρύπους, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικές επιπτώσεις. [4]

Η έκθεση σε PPCPs και άλλους περιβαλλοντικούς ρύπους έχει συσχετιστεί με καρκινογένεση, μεταλλαξιογένεση, γονιδιοτοξικότητα, αναπαραγωγικές διαταραχές και άλλες φυσιολογικές δυσλειτουργίες τόσο σε ανθρώπους όσο και σε ζώα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα PPCPs ενδέχεται να δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, επηρεάζοντας τη φυσιολογική λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος. [61]

Ορισμένα PPCPs έχουν συσχετιστεί με αναπαραγωγικά προβλήματα σε οργανισμούς που δεν αποτελούν άμεσο στόχο της έκθεσης. Επιπλέον, πολλά από αυτά έχει παρατηρηθεί ότι επηρεάζουν την ορμονική ισορροπία, την ενζυμική δραστηριότητα, την ιστολογική δομή και την ενδοκυτταρική σηματοδότηση. Η εκτεταμένη χρήση αντιβιοτικών έχει επίσης αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Όταν τα αντιβιοτικά παραμένουν στα υδάτινα σώματα, μπορούν να συμβάλλουν στην ανάπτυξη μικροοργανισμών ανθεκτικών σε πολλαπλά φάρμακα (MDR) και στην ενίσχυση της αντιμικροβιακής αντοχής. [61]

Ορισμένες κατηγορίες PPCPs, όπως η δισφαινόλη-A, οι βρωμιούχες ενώσεις και η τρικλοζάνη, έχουν συσχετιστεί με σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, κυρίως μέσω της διαταραχής του ενδοκρινικού συστήματος. Γενικά, η έκθεση σε αυτές τις ουσίες έχει συνδεθεί με ποικίλες δυσλειτουργίες στον ανθρώπινο οργανισμό, γεγονός που αναδεικνύει τον πιθανό τους κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. [4]

Εκτός από τους ανθρώπινους οργανισμούς, η παρουσία συγκεκριμένων ενώσεων των PPCPs επηρεάζει και τους ζωικούς οργανισμούς. Αρκετά PPCPs έχουν τη δυνατότητα να διαταράσσουν το ενδοκρινικό σύστημα των ζώων, γεγονός που οδηγεί σε διαταραχή της παραγωγής ορμονών και άλλων διεργασιών που σχετίζονται με αυτό. Επιπλέον, τα αντικαταθλιπτικά, τα οποία αποτελούν κατηγορία των PPCPs, φαίνεται πως έχουν αρνητική επίδραση στα ζώα, καθώς μπορούν να αλλάξουν τη συμπεριφορά τους, με συνέπεια αλλαγές στις διατροφικές συνήθειες, στην κίνηση ή στις κοινωνικές αλληλεπιδράσεις. [4] Τέλος, έχουν παρατηρηθεί τέσσερις βασικοί τύποι αλλαγών σε ψάρια που εκτίθενται σε PPCPs, οι οποίες περιλαμβάνουν τη συμπεριφορά ζευγαρώματος, την αναπαραγωγική συμπεριφορά, τη διατροφική συμπεριφορά και την αποφυγή θηρευτών. Τα PPCPs

επηρεάζουν επίσης τα φύκια, επηρεάζοντας τη φωτοσυνθετική τους δραστηριότητα, την ανάπτυξη και τη γενικότερη φυσιολογική τους λειτουργία. [61]

1.5.5 Αντιρρύπανση υδάτινου περιβάλλοντος από PPCPs

Για την αντιμετώπιση των PPCPs έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες αντιρρύπανσης, όπως η προσρόφηση, η τεχνολογία μεμβρανών, οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) και η τεχνολογία με βάση τα φύκια, καθεμία από τις οποίες παρουσιάζει διαφορετικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς ως προς την εφαρμογή και την αποτελεσματικότητά της. [37,41,61]

Η προσρόφηση βασίζεται στη χρήση υλικών όπως ενεργός άνθρακας, βιοάνθρακας, ρητίνες, ζεόλιθοι και νανοϋλικά, ενώ η απόδοσή της επηρεάζεται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των ρύπων. Αντίστοιχα η τεχνολογία μεμβρανών επιτρέπει τον διαχωρισμό των ρύπων με βάση το μέγεθος, μέσω διεργασιών όπως μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη όσμωση, αν και περιορίζεται από προβλήματα όπως το υψηλό κόστος και η απόφραξη μεμβρανών. [61]

Οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) βασίζονται στον σχηματισμό ελεύθερων ριζών μέσω διεργασιών όπως UV, οζονισμός, Fenton και σονόλυση, οδηγώντας στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Ωστόσο, μπορεί να είναι ενεργοβόρες και να παράγουν δευτερογενή παραπροϊόντα. [61]

Τέλος, η τεχνολογία με βάση τα φύκια αποτελεί μια πιο οικολογική και οικονομική προσέγγιση, καθώς συνδυάζει ρόφηση, φωτοαποικοδόμηση και βιοαποικοδόμηση, αν και η αποτελεσματικότητά της μπορεί να είναι περιορισμένη και η διαδικασία συχνά αργή στην πλήρη απομάκρυνση όλων των PPCPs. [61]

1.6 Σκοπός Διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της αντιρρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος από φαρμακευτικά προϊόντα μέσω της φωτοκατάλυσης με χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), ως σύγχρονη μέθοδο αντιρρύπανσης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση φαρμακευτικών ουσιών που ανήκουν στις

κατηγορίες των αντιβιοτικών, των αναλγητικών, των μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ΜΣΑΦ), καθώς και των αντιεπιληπτικών φαρμάκων.

Μέσω της ανασκόπησης της διαθέσιμης βιβλιογραφίας αξιολογείται η αποτελεσματικότητα της μεθόδου στην αποικοδόμηση φαρμακευτικών ρύπων, καθώς και οι δυνατότητες εφαρμογής της για την προστασία των υδάτινων πόρων.

Παράλληλα, γίνεται σύντομη αναφορά και σε άλλες τροποποιημένες ή συνδυαστικές μεθόδους που βασίζονται στον συγκεκριμένο φωτοκαταλύτη, με στόχο την αντιμετώπιση πιθανών περιορισμών και προβλημάτων που ενδέχεται να προκύψουν κατά την εφαρμογή του.

2. Φωτοκατάλυση

Ο όρος φωτοκατάλυση καθιερώθηκε ήδη από τις αρχές του 20ού αιώνα για να περιγράψει διεργασίες κατά τις οποίες η ακτινοβολία ημιαγωγίων υλικών προκαλεί την ενεργοποίηση χημικών αντιδράσεων μέσω σχηματισμού δραστικών ειδών. Ειδικότερα, όταν οι ημιαγωγάμοι καταλύτες εκτίθενται σε ηλιακή ακτινοβολία, υπεριώδες φως ή άλλες τεχνητές πηγές φωτός, απορροφούν φωτόνια κατάλληλης ενέργειας, γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων–οπών (e^-/h^+). Τα παραγόμενα αυτά φορτία αποτελούν τη βασική κινητήρια δύναμη των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Σήμερα, η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ευρέως ως συμπληρωματική ή εναλλακτική τεχνολογία στις συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα για την απομάκρυνση ανθεκτικών οργανικών ρύπων [44].

Από τα πρώτα υλικά που μελετήθηκαν ως φωτοκαταλύτες ήταν το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Στη συνέχεια εκτιμήθηκε η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλύτης και επικράτησε ως ο πιο διαδεδομένος φωτοκαταλύτης, κυρίως λόγω της υψηλής χημικής σταθερότητας, της μη τοξικότητας, του χαμηλού κόστους και της αυξημένης αποτελεσματικότητάς του στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για την επεξεργασία φαρμακευτικών και άλλων ανθεκτικών αποβλήτων. Παράλληλα, οι επιστήμονες έχουν στραφεί και στην ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτών, όπως το γραφιτικό

νιτρίδιο του άνθρακα ($g-C_3N_4$), καθώς και σύνθετων ενώσεων τύπου $Bi_2M_4O_9$, με στόχο τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης. [44]

Η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιείται στην επιφάνεια των ημιαγωγών μέσω μιας σειράς διαδοχικών σταδίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1. Αρχικά, τα φωτόνια απορροφώνται από τον ημιαγωγό, εφόσον έχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα. Αυτό οδηγεί σε διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, γεγονός που καταλήγει στον σχηματισμό ζευγών ηλεκτρονίων-οπών (e^-/h^+). Ακολούθως τα φορτία αυτά διαχωρίζονται και μετακινούνται προς την επιφάνεια του καταλύτη, όπου συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. [44] Κατά τις τελευταίες 3 δεκαετίες η φωτοκατάλυση έχει ξεχωρίσει ως μία από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs), λόγω της αποτελεσματικότητάς της στην αποικοδόμηση ανθεκτικών χημικών ενώσεων. [37] Το TiO_2 έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας τόσο στην καθαρή του μορφή όσο και σε τροποποιημένες ή σύνθετες δομές, λόγω της εξαιρετικής του φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς. [42]

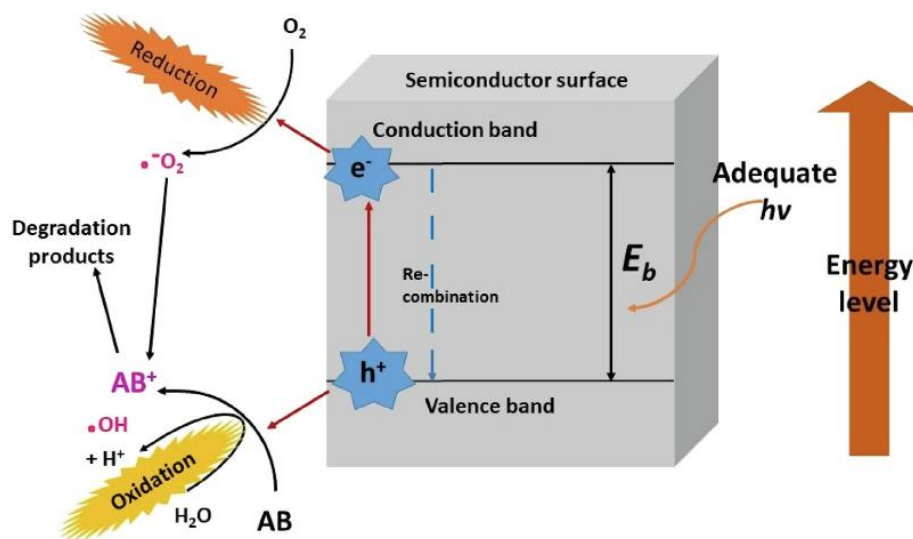
Τα ηλεκτρόνια και οι οπές που παράγονται αντιδρούν με το νερό και το οξυγόνο της επιφάνειας, σχηματίζοντας δραστικά είδη οξυγόνου (ROS), όπως ρίζες υδροξυλίου ($\bullet OH$), ανιόντα υπεροξειδίου ($\bullet O_2^-$), υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και μονήρες οξυγόνο [38]. Τα είδη αυτά χαρακτηρίζονται από ισχυρή οξειδωτική δράση και είναι ικανά να αποδομούν ένα μεγάλο εύρος οργανικών ρύπων, οδηγώντας ακόμη και σε πλήρη ανοργανοποίηση τους προς CO_2 και H_2O υπό κατάλληλες συνθήκες [43].

Καθοριστικός παράγοντας για την αποδοτικότητα της φωτοκατάλυσης είναι ο διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών, διότι η επανασύνδεσή τους οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του συστήματος. Για τον λόγο αυτό, η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου ή άλλων δεκτών ηλεκτρονίων είναι ιδιαίτερα σημαντική και συμβάλλει στην ενίσχυση της παραγωγής δραστικών ειδών. [42]

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, η οποία πραγματοποιείται σε στερεούς ημιαγωγούς, θεωρείται πλέον μία από τις πλέον υποσχόμενες τεχνολογίες της πράσινης χημείας. Εκτός από το TiO_2 , έχουν αξιοποιηθεί και άλλοι ημιαγωγοί όπως ZnO , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2 και διάφορα σουλφίδια μετάλλων, καθώς και τροποποιημένες μορφές αυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σύνθετα φωτοκαταλυτικά υλικά TiO_2 με γραφένιο ή

παράγωγά του παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον λόγω των βελτιωμένων φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων. [37 – 38, 44]

Συνολικά, παρά τη συνεχή ανάπτυξη νέων φωτοκαταλυτικών υλικών, το TiO_2 εξακολουθεί να αποτελεί τον κυρίαρχο φωτοκαταλύτη στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές, κυρίως λόγω της συνδυασμένης σταθερότητας, ασφάλειας και υψηλής αποδοτικότητάς του στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από υδάτινα συστήματα [29].



Εικόνα 1. Σχηματική απεικόνιση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ρύπων στην επιφάνεια του ημιαγωγού. [12]

2.1 Καταλύτης TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου, με τον χημικό συμβολισμό TiO_2 , αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως μελετημένα ημιαγωγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες. [24,62] Οι λόγοι που το καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικό ως φωτοκαταλύτη περιλαμβάνουν το χαμηλό κόστος, τη χαμηλή τοξικότητα, την ευρεία διαθεσιμότητα, την υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, την υδροφιλικότητα, την υψηλή οξειδωτική του ικανότητα καθώς και την ικανότητα να απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία σε σύγκριση με άλλα υλικά. [24-25,29, 62]

Πρόκειται για ένα φυσικό οξείδιο του τιτανίου, το οποίο εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές, εκ των οποίων οι σημαντικότερες είναι η ανατάση, το ρουτίλιο και ο μπρουκίτης. Μεταξύ αυτών, η ανατάση έχει μελετηθεί εκτενέστερα και συχνά παρουσιάζει την υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής των φωτοδιεγερμένων ηλεκτρονίων και στην γρηγορότερη μεταφορά φορτίου.[24,42,62] Σε ορισμένα συστήματα έχει παρατηρηθεί ότι και το ρουτίλιο μπορεί να εμφανίσει συγκρίσιμη ή και αυξημένη απόδοση. Παράλληλα, έχει αποδειχθεί ότι τα μεικτά συστήματα κρυσταλλικών φάσεων, ιδιαίτερα συνδυασμοί ανατάσης–ρουτιλίου, μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά τον ρυθμό φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων [62].

Η επιφανειακή συμπεριφορά του TiO₂ επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος. Ειδικότερα, για την ανατάση, το σημείο μηδενικού φορτίου (PZC) βρίσκεται κοντά στο pH 5,9. Αυτό σημαίνει ότι σε τιμές pH χαμηλότερες του PZC η επιφάνεια αποκτά θετικό φορτίο, ενώ σε υψηλότερες τιμές pH εμφανίζει αρνητικό φορτίο, γεγονός που επηρεάζει καθοριστικά τις αλληλεπιδράσεις με τους ρύπους. [24]

Το ενεργειακό χάσμα (band gap, E_g) του TiO₂ κυμαίνεται περίπου στα 3,2 eV, ανάλογα με την κρυσταλλική του φάση. Η ακτινοβόληση του TiO₂ με υπεριώδες φως (λ < 380 nm) οδηγεί στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων – οπών (e⁻/h⁺), όπως φαίνεται στην εξίσωση παρακάτω:



Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του TiO₂. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια και οι οπές που παράγονται μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο και το νερό που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη, οδηγώντας στον σχηματισμό δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), όπως ρίζες υδροξυλίου (•OH), ανιόντα υπεροξειδίου (•O₂⁻), μονήρες οξυγόνο και υπεροξείδιο του υδρογόνου. [38]

Η υπεριώδη ακτινοβολία, ωστόσο, αποτελεί μικρό ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας, γεγονός που περιορίζει την αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας και, κατ' επέκταση, την πρακτική εφαρμογή του TiO₂. Για την αντιμετώπιση αυτού του περιορισμού, έχουν αναπτυχθεί διάφορες στρατηγικές τροποποίησης του υλικού. Μία λύση που ακολουθείται συχνά είναι η πρόσμιξη με μέταλλα (όπως Fe, Cu, Ag, Au, Pt) ή αμέταλλα (όπως N, S, B),

με στόχο τη βελτίωση της απορρόφησης φωτός και την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης υπό ορατή ακτινοβολία. Επιπλέον, η ενσωμάτωση υλικών άνθρακα, όπως το οξείδιο του γραφενίου (GO) ή το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO), συμβάλλει στον καλύτερο διαχωρισμό των φορτίων και στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ενισχύοντας την προσρόφηση ρύπων και τη συνολική απόδοση της διεργασίας [43].

Επιπλέον, η ανάπτυξη σύνθετων υλικών TiO_2 με ανθρακικές νανοδομές, όπως νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα, έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει την απόδοση της φωτοκατάλυσης, κυρίως λόγω της αυξημένης επιφάνειας και της πιο αποτελεσματικής μεταφοράς φορτίου κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων [43]. Συνολικά, τα τροποποιημένα συστήματα TiO_2 παρουσιάζουν σαφώς βελτιωμένη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με το μη τροποποιημένο υλικό, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα υποσχόμενα για περιβαλλοντικές εφαρμογές [42].

Σε πρακτικές εφαρμογές, το TiO_2 χρησιμοποιείται συχνά υπό μορφή αιωρήματος, καθώς η διάταξη αυτή προσφέρει μεγαλύτερη διαθέσιμη ενεργή επιφάνεια και συνεπώς ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση. Ωστόσο, ένα σημαντικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολία ανάκτησης του καταλύτη από το επεξεργασμένο νερό. Για τον λόγο αυτό, έχει προταθεί η εναλλακτική χρήση του TiO_2 μέσω ακινητοποίησής του σε κατάλληλα στερεά υποστρώματα [37].

Τέλος, η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες, όπως η κρυσταλλική του δομή, η ειδική επιφάνεια, η καθαρότητα, η χημική σύσταση και οι συνθήκες pH του μέσου αντίδρασης. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν τον βαθμό αποτελεσματικότητας των αντιδράσεων, καθώς και τον σχηματισμό των δραστικών ειδών οξυγόνου κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία [44].

2.2 Απομάκρυνση φαρμακευτικών προϊόντων μέσω φωτοκατάλυσης από το υδάτινο περιβάλλον με τη χρήση TiO_2

Η απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων από υδατικά περιβάλλοντα μέσω φωτοκατάλυσης με TiO_2 στηρίζεται σε οξειδωτικές διεργασίες που ενεργοποιούνται κατά την ακτινοβολία του καταλύτη και οδηγούν στη διάσπαση των οργανικών ρύπων. Η

απόδοση της διεργασίας εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις συνθήκες του διαλύματος, όπως το pH, καθώς και από την ικανότητα των ρύπων να προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα την κινητική αποικοδόμησης και τη συνολική αποτελεσματικότητα [24].

Σε πρακτικές εφαρμογές, το TiO_2 εφαρμόζεται κυρίως υπό μορφή αιωρήματος σε φωτοαντιδραστήρες τύπου πολτού (slurry reactors), καθώς η διάταξη αυτή εξασφαλίζει μεγάλη ενεργή επιφάνεια και αυξημένους ρυθμούς αποικοδόμησης φαρμακευτικών και άλλων οργανικών ρύπων. Παρ' όλα αυτά, η δυσκολία διαχωρισμού του καταλύτη από το επεξεργασμένο νερό αποτελεί βασικό μειονέκτημα, γεγονός που έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών προσεγγίσεων, όπως υβριδικά συστήματα με μεμβράνες και η ακινητοποίηση του TiO_2 σε στερεά υποστρώματα [25,37].

Τα υβριδικά συστήματα που έχουν αναπτυχθεί συνδυάζουν τη φωτοκατάλυση με τεχνολογίες μεμβρανών, όπως οι βυθισμένες μεμβράνες, με στόχο την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού. Οι πολυμερικές μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν αρχικά, ωστόσο η εφαρμογή τους περιορίζεται λόγω ρύπανσης και μειωμένης αντοχής. Αντίθετα, οι κεραμικές μεμβράνες παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση, λόγω της υψηλής χημικής αντοχής, της μεγαλύτερης διαπερατότητας και της σταθερότητάς τους σε φωτοκαταλυτικές συνθήκες. [25]

Παράλληλα, οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης (AOPs) χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων, καθώς παρουσιάζουν υψηλή αποδοτικότητα και μπορούν να λειτουργήσουν σε πιο ήπιες συνθήκες σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας νερού [26].

2.2.1 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αντιβιοτικών φαρμάκων σε υδατικό περιβάλλον με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2

Τα αντιβιοτικά αποτελούν μια ομάδα φαρμακευτικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται εκτενώς στην ιατρική και την κτηνιατρική για την πρόληψη και θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων. Η συνεχής εισροή τους στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα έχει προκαλέσει

έντονη επιστημονική ανησυχία λόγω του αναδυόμενου κινδύνου που ενέχουν για το υδάτινο οικοσύστημα και τη δημόσια υγεία. Αντιβιοτικά όπως η αμοξικιλίνη (AMX) και η σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) ανιχνεύονται συχνά σε αστικά λύματα, γεωργικές και φαρμακευτικές μονάδες, ενώ η SMX έχει αναγνωριστεί ως ένας ευρέως διαδεδομένος και εξαιρετικά επίμονος ρύπος των υδάτινων πόρων [24,25,28,43].

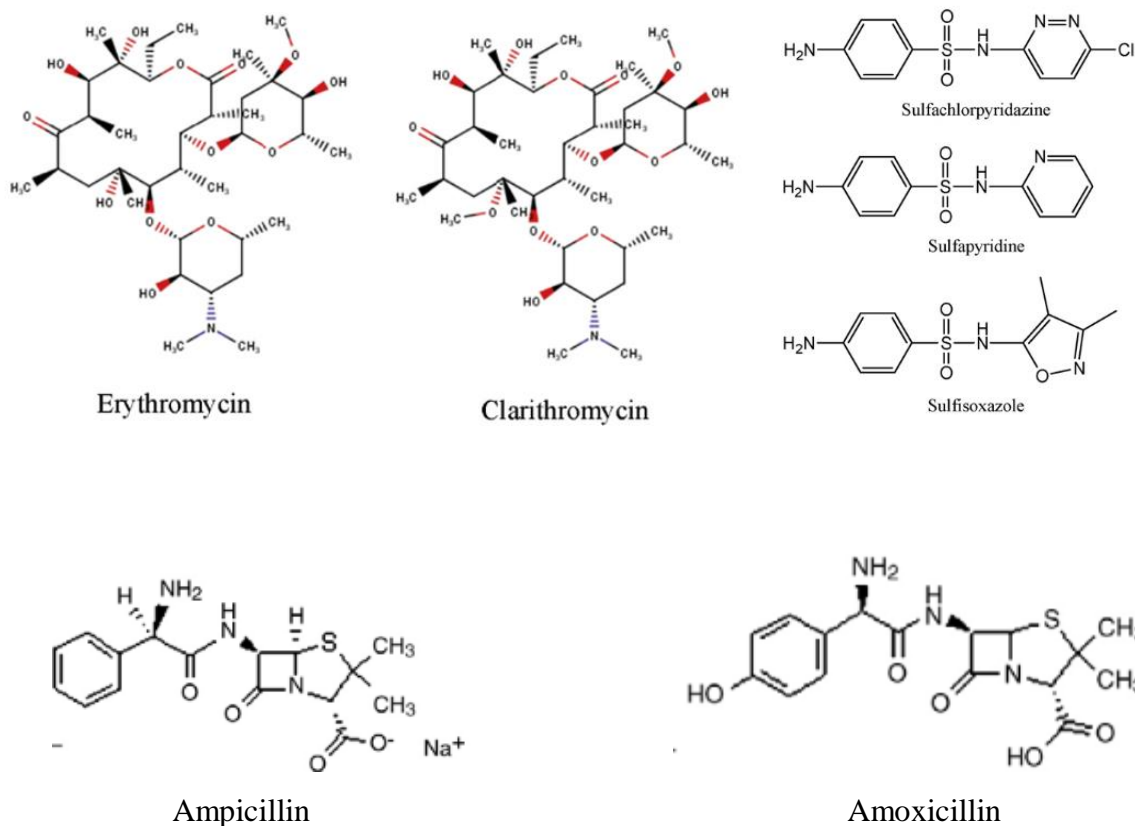
Η παρουσία των αντιβιοτικών στο περιβάλλον οφείλεται κυρίως στις ανθρώπινες και ζωικές απεκκρίσεις, στις κτηνοτροφικές και υδατοκαλλιεργητικές δραστηριότητες, καθώς και στις απορρίψεις φαρμάκων. Επιπλέον, η ατελής απομάκρυνσή τους από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων συμβάλλει στη συνεχή εισροή τους στα υδάτινα οικοσυστήματα, οδηγώντας σε μακροχρόνια περιβαλλοντική επιβάρυνση. Κατά την παραμονή τους στο περιβάλλον, τα αντιβιοτικά μπορούν να υποστούν μετασχηματισμούς, σχηματίζοντας προϊόντα μετασχηματισμού (TPs), τα οποία συχνά παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά από τις μητρικές ενώσεις, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις είναι εξίσου ή και περισσότερο τοξικά. Παράλληλα, η παρουσία ανθεκτικών βακτηρίων (ARB) στο περιβάλλον ενέχει κινδύνους για τη δημόσια υγεία, καθώς αυξάνει τον κίνδυνο μεταφοράς γονιδίων αντοχής στον άνθρωπο μέσω τροφής και νερού.[61]

Τα αντιβιοτικά σπάνια μεταβολίζονται πλήρως στον οργανισμό, με ποσοστά που κυμαίνονται από 30% έως 90%, με αποτέλεσμα ετησίως να εισέρχονται στο περιβάλλον δεκάδες έως εκατοντάδες χιλιάδες τόνοι ενεργών ενώσεων [28]. Στη χοιροτροφία χρησιμοποιούνται επίσης για πρόληψη και θεραπεία ασθενειών, ενώ ορισμένα αντιβιοτικά και ορμόνες εφαρμόζονται για την προώθηση της ανάπτυξης ζώων [40].

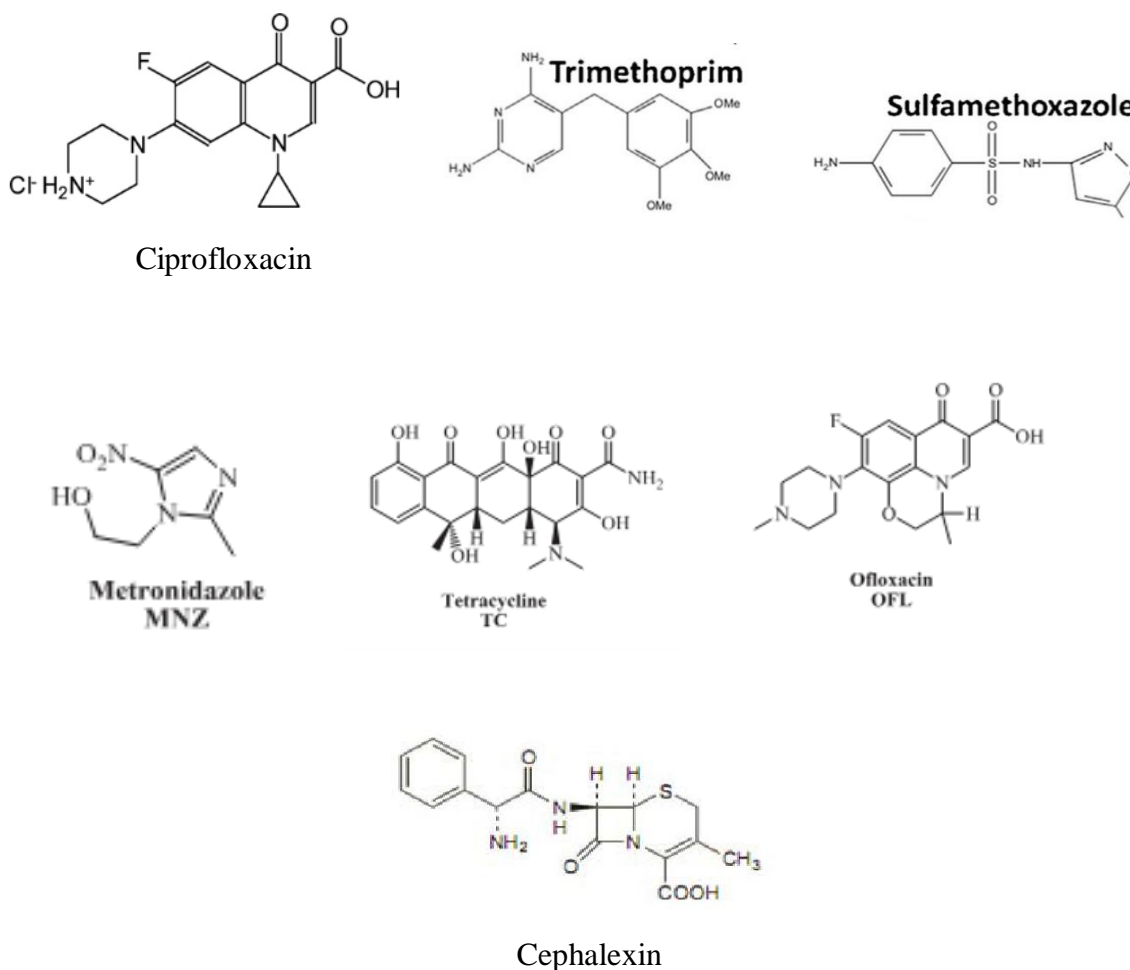
Τα αντιβιοτικά παρουσιάζουν πολικές και υδρόφιλες ιδιότητες, υψηλή χημική σταθερότητα και βιολογική δραστικότητα, χαρακτηριστικά που τους επιτρέπουν να διατηρούν τη δράση τους ακόμη και μετά την απόρριψή τους στο περιβάλλον [24,43]. Οι συνεχείς εισροές τους στα υδάτινα συστήματα τα καθιστούν αναδυόμενους και επίμονους ρύπους, με σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη μικροβιακής αντοχής (AMR) και στην απειλή για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα [43].

Σε αυτό το πλαίσιο, η φωτοκαταλυτική οξειδωση με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) αποτελεί μια υποσχόμενη και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο επεξεργασίας υδάτων. Όταν εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία, το TiO₂ ενεργοποιείται και παράγει ισχυρά οξειδωτικά μόρια, όπως ρίζες υδροξυλίου, τα οποία μπορούν να διασπών τους

οργανικούς ρύπους σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις ή ακόμη και να τους μετατρέπουν πλήρως σε ανόργανες ουσίες. Στο πλαίσιο αυτό, γνωστές κατηγορίες αντιβιοτικών έχουν μελετηθεί εκτενώς ως προς τη φωτοκαταλυτική τους αποδόμηση με TiO₂ και περιλαμβάνουν τις πενικιλίνες (π.χ. αμοξικιλίνη, αμπικιλίνη), τις μακρολίδες (π.χ. αζιθρομυκίνη, κλαριθρομυκίνη, ερυθρομυκίνη), τις τετρακυκλίνες (π.χ. τετρακυκλίνη, οξυτετρακυκλίνη), τις φθοριοκινολόνες (π.χ. σιπροφλοξασίνη), τις κεφαλοσπορίνες και τις αμινογλυκοσίδες λόγω της ευρείας χρήσης τους και της ανίχνευσής τους σε υδάτινα περιβάλλοντα.[12]



Εικόνα 2α. Μοριακές δομές αντιπροσωπευτικών κατηγοριών αντιβιοτικών. [9,11,18]



Εικόνα 2β. Μοριακές δομές αντιπροσωπευτικών κατηγοριών αντιβιοτικών.[15,21,12,28]

Στη συνέχεια παρουσιάζεται χρονολογική βιβλιογραφική ανασκόπηση αντιπροσωπευτικών πειραματικών μελετών που αφορούν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση γνωστών αντιβιοτικών:

Οι Palominos et al. (2009) [14] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της τετρακυκλίνης (TC) χρησιμοποιώντας ως καταλύτες εναιωρήματα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2 , μορφή P-25) και οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία με χρήση λάμπας ξένου (Xe). Στο πλαίσιο της μελέτης διερευνήθηκε η επίδραση βασικών παραμέτρων, όπως το pH και η ποσότητα του καταλύτη, στην απόδοση της διεργασίας.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το pH αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που επηρεάζει τη φωτοαποικοδόμηση της τετρακυκλίνης, με βέλτιστη απόδοση σε ελαφρώς αλκαλικό

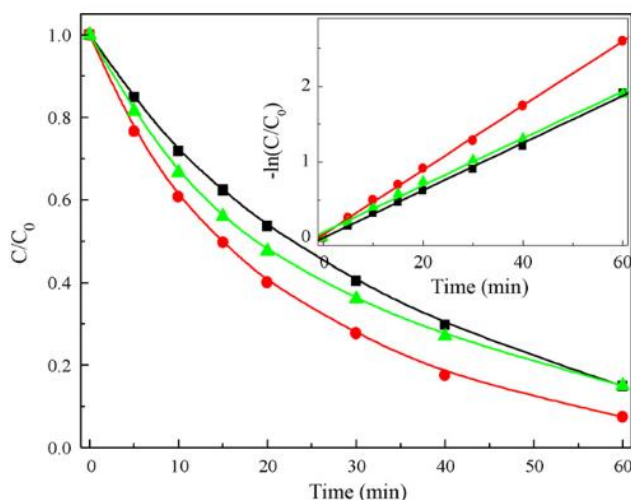
περιβάλλον (περίπου pH 8,7), ενώ σε πιο όξινες ή έντονα αλκαλικές συνθήκες η αποικοδόμηση εμφανίζεται λιγότερο αποτελεσματική. Παράλληλα, η αύξηση της ποσότητας του καταλύτη ενίσχυσε την αποδοτικότητα έως ένα βέλτιστο σημείο.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να επιτύχει υψηλά ποσοστά αποικοδόμησης σε σχετικά μικρό χρόνο ακτινοβολίας, με τον μηχανισμό να αποδίδεται κυρίως στη δράση δραστικών ειδών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο, η πιθανή δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων με υπολειμματική αντιβακτηριακή δράση υποδεικνύει την ανάγκη πλήρους αποικοδόμησης της ένωσης για την αποτελεσματική προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος. [14]

Οι Yang et al. (2010) [18] πραγματοποίησαν πειράματα για να μελετήσουν την κινητική και τον μηχανισμό φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης φαρμακευτικών σουλφαμιδικών ουσιών (σουλφαχλωροπυριδαζίνη, σουλφαπυριδίνη και σουλφισοξαζόλη) σε υδατικό εναιώρημα TiO₂. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν Degussa P25 TiO₂. Η ακτινοβολία πραγματοποιήθηκε με υπεριώδες φως από λαμπτήρα υδραργύρου υψηλής πίεσης.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη έδειξε ότι οι σταθερές ταχύτητας αποικοδόμησης αυξάνονται με μεγαλύτερη συγκέντρωση TiO₂. Η αρχική τιμή pH επηρέασε σημαντικά την αποικοδόμηση: οι διαφορετικές τιμές pH (3–11) οδηγούσαν σε διαφορετικές τάσεις των ρυθμών αποικοδόμησης. Επιπλέον, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις φαρμάκου μείωναν τους ρυθμούς αποικοδόμησης. Η φωτοαποικοδόμηση αυτών των τριών ενώσεων ακολουθεί μια ψευδο-πρώτης τάξης κινητική σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Μετά από 60 λεπτά έκθεσης στο φως, οι αποδόσεις απομάκρυνσης ήταν 85,2% για τη σουλφαχλωροπυριδαζίνη, 92,5% για τη σουλφαπυριδίνη και 85,0% για τη σουλφισοξαζόλη, με αρχική συγκέντρωση 100 μM, 2,0 g/L TiO₂ και pH 7,0. Η διερεύνηση των ROS έδειξε ότι οι οπές (h⁺) και οι ρίζες υδροξυλίου (•OH) είναι υπεύθυνες για την κύρια αποικοδόμηση, ενώ άλλες ROS διαδραματίζουν μικρότερο ρόλο. [18]

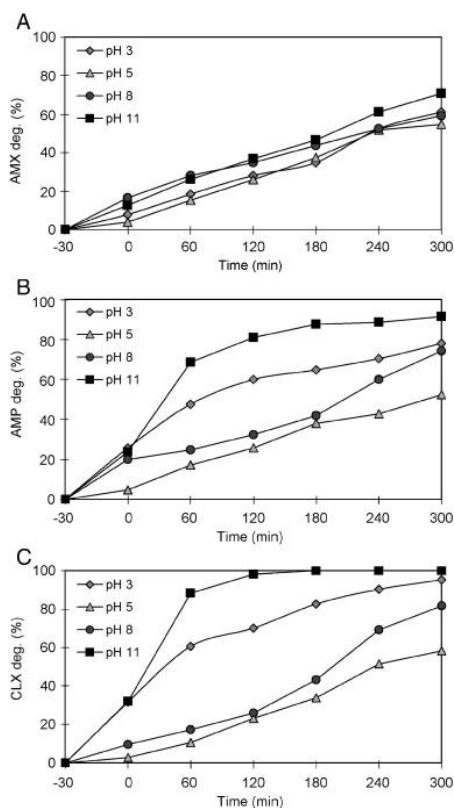


Εικόνα 3. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της σουφαχλωροπυριδαζίνης (■), της σουφαπυριδίνης (●) και της σουφιζοξαζόλης (▲) με 100 μM, 2,0 g/L TiO_2 και τιμή pH 7,0. Εισαγωγή: Γραμμικός μετασχηματισμός $-\ln(C/C_0)$ ως προς τον χρόνο, των 3 σουφαμιδικών ουσιών.[18]

Οι Elmolla et al. (2010) [9] μελέτησαν την αποικοδόμηση τριών αντιβιοτικών, της αμοξικιλίνης (AMX), της αμπικιλίνης (AMP) και της κλοξακιλίνης (CLX), σε υδατικό διάλυμα μέσω ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση σκόνης TiO_2 ανατάσης και υπεριώδους ακτινοβολίας UVA (365 nm).

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών AMX, AMP και CLX ήταν 104, 105 και 103 mg/L αντίστοιχα, με pH περίπου 5. Η αποικοδόμηση αυξήθηκε με τη συγκέντρωση του TiO_2 από 0,5 έως 1,0 g/L, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις δεν έδωσαν περαιτέρω βελτίωση. Το pH είχε σημαντική επίδραση, με τη μέγιστη αποικοδόμηση να παρατηρείται σε pH 11 (Εικόνα 4).

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ακολούθησαν κινητική ψευδο-πρώτης τάξης με σταθερές ρυθμού $k = 0,007, 0,003$ και $0,029 \text{ min}^{-1}$ για την αμοξικιλίνη, την αμπικιλίνη και την κλοξακιλίνη, αντίστοιχα. Επιπλέον, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε συνθήκες pH 5 και TiO_2 1,0 g/L οδήγησε σε πλήρη αποικοδόμηση των τριών αντιβιοτικών μέσα σε 30 λεπτά. [9]

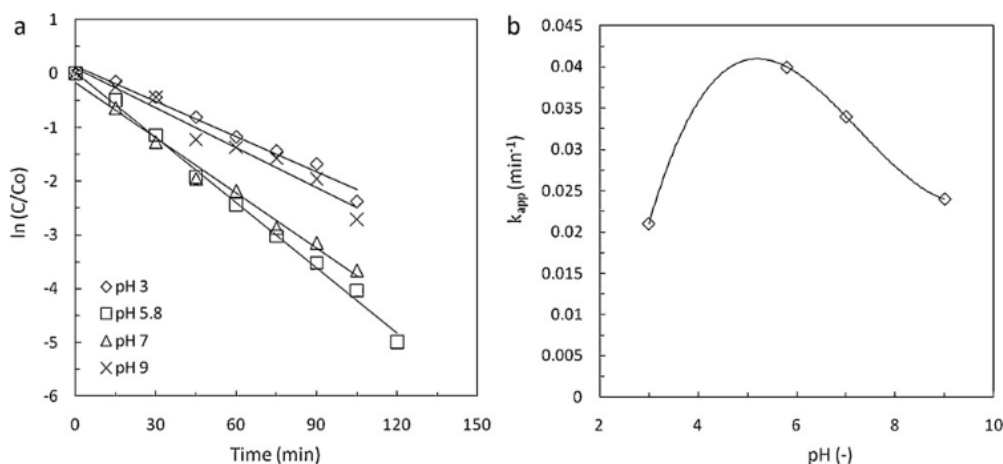


Εικόνα 4. Επίδραση του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της αμοξικιλίνης (AMX), της αμπικιλίνης (AMP) και της κλοξακιλίνης (CLX) [9]

Οι Gad-Allah et al. (2011) [15] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική οξείδωση της σιπροφλοξασίνης (CIP) σε υδατικά εναιωρήματα με TiO_2 υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως, χρησιμοποιώντας εμπορικό λαμπτήρα αλογονιδίου μετάλλου. Η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη TiO_2 μελετήθηκε στο εύρος 0–1500 mg/L, με βέλτιστη τιμή 1000 mg/L για την ταχύτερη αποικοδόμηση. Η διαδικασία ακολούθησε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, και η αποικοδόμηση ήταν αδύνατη χωρίς την παρουσία του TiO_2 , γεγονός που δείχνει την κρίσιμη σημασία του καταλύτη.

Η επίδραση του pH εξετάστηκε στο εύρος 3-9, με μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης σε pH 5,8, που αντιστοιχεί στο φυσικό pH του διαλύματος CIP (Εικόνα 5). Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης CIP μείωσε τη σταθερά ταχύτητας, πιθανώς λόγω ανταγωνισμού των ιόντων Cl⁻ με τις ρίζες υδροξυλίου και τις οπές του TiO_2 , επιβραδύνοντας τη διεργασία. Συμπερασματικά, η βέλτιστη αποικοδόμηση επιτυγχάνεται σε φυσικό pH 5,8 και TiO_2 1000

mg/L, με τον ρυθμό αντίδρασης να εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη όσο και από το pH του διαλύματος. [15]



Εικόνα 5. Επίδραση του pH στη φωτοαποικοδόμηση του CIP: (a) ψευδο-πρώτης τάξης κινητική και (b) εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από το pH. [15]

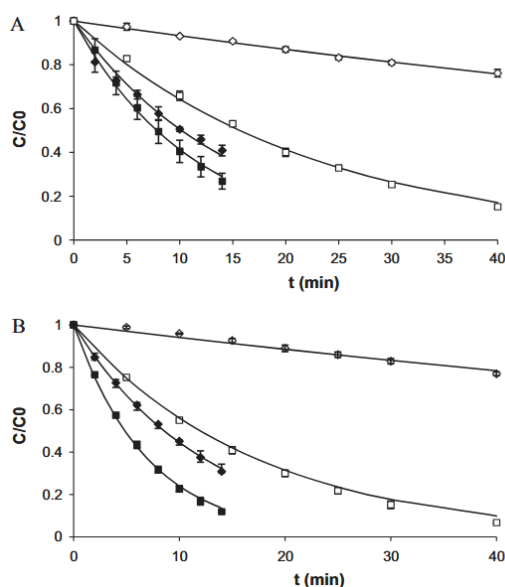
Οι Doorslaer et al. (2011) [16] μελέτησαν τη φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της σιπροφλοξασίνης (CIP) και της μοξιφλοξασίνης (MOX), δύο φθοριοκινολονικών αντιβιοτικών, σε υδατικά διαλύματα υπό ακτινοβολία UV-A και UV-C, χρησιμοποιώντας ως φωτοκαταλύτη το εμπορικό Aeroxide TiO_2 -P25 (80% ανατάση, 20% ρουτίλιο).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH 3, 7 και 10 και έδειξαν ότι η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι σημαντικά ταχύτερη από τη φωτόλυση. Επιπλέον, η UV-C ακτινοβολία οδηγεί σε ενισχυμένη και ταχύτερη αποικοδόμηση, λόγω ισχυρότερης απορρόφησης και ενεργοποίησης του καταλύτη.

Η διεργασία παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από το pH, με βέλτιστες συνθήκες σε ουδέτερο pH (7) για τη φωτοκατάλυση, ενώ στη φωτόλυση παρατηρείται διαφοροποιημένη συμπεριφορά μεταξύ των δύο ενώσεων. Η CIP εμφανίζει περιορισμένη μεταβολή του ρυθμού αποικοδόμησης (<30%) μεταξύ των διαφορετικών τιμών pH, ενώ για τη MOX παρατηρείται έως και διπλασιασμός των σταθερών ρυθμού σε pH 3 και 10, με μικρή μεταβολή σε pH 7.[16]

Συγκριτικά, η MOX παρουσιάζει γενικά υψηλότερους ρυθμούς φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης από την CIP (έως 1,6 φορές υπό συγκρίσιμες συνθήκες, με εξαίρεση το pH 3 υπό UV-A), με τις διαφορές να αποδίδονται κυρίως στην ένταση της προσρόφησης στην επιφάνεια του TiO_2 και στη χημική δομή των ενώσεων.

Τέλος, η διεργασία καθορίζεται κυρίως από την προσρόφηση των φθοριοκινολονών στην επιφάνεια του καταλύτη, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι επιφανειακές αντιδράσεις υπερισχύουν έναντι των αντιδράσεων στο διάλυμα. [16]



Εικόνα 6. Φωτολυτική και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση (A) CIP και (B) MOX με UV-A (\diamond), UV-C (\square), UV-A TiO_2 (\diamond) και UV-C TiO_2 (\blacksquare) σε pH 10. Οι ράβδοι σφάλματος δείχνουν την τυπική απόκλιση από τρεις επαναλήψεις ($n = 3$). [16]

Οι M Farzadkia et al. (2015) [30] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της μετρονιδαζόλης (MNZ) από υδατικά διαλύματα με φωτισμένα νανοσωματίδια TiO_2 υπό υπεριώδη ακτινοβολία. Η μετρονιδαζόλη είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο αντιβιοτικό για τη θεραπεία μολυσματικών ασθενειών από αναερόβια βακτήρια και πρωτόζωα.

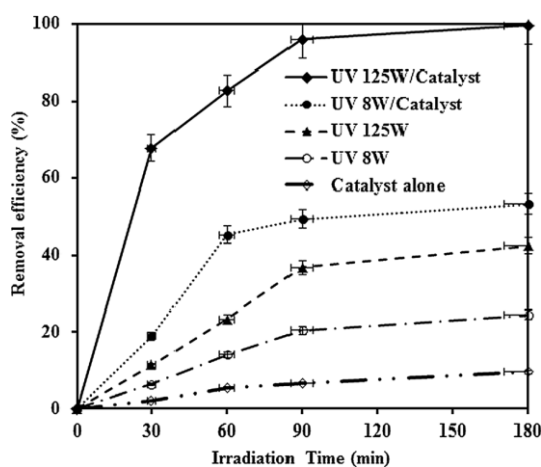
Στόχος της μελέτης ήταν η αποικοδόμηση της MNZ με χρήση P-25 TiO_2 (80% ανατάσης, 20% ρουτίλιο) υπό UV ακτινοβολία, εξετάζοντας διαφορετικές συνθήκες όπως δοσολογία καταλύτη, χρόνο επαφής, pH, αρχική συγκέντρωση MNZ και ένταση λάμπας.

Ως πηγές UV χρησιμοποιήθηκαν λάμπα UVC μέσης πίεσης 125 W (μέγιστο μήκος κύματος 247,3 nm) και λάμπα UV χαμηλής πίεσης 8 W. Η δοσολογία TiO_2 κυμαινόταν από 0,5 έως 3 g/L, ενώ η αρχική συγκέντρωση MNZ από 40 έως 120 mg/L και το pH από 3 έως 11.

Η μέγιστη απομάκρυνση της MNZ παρατηρήθηκε σε ουδέτερο pH. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μειώθηκε με την αύξηση της δοσολογίας και της αρχικής συγκέντρωσης της MNZ.

Η αποικοδόμηση της MNZ έφτασε περίπου 98–99% υπό τις βέλτιστες συνθήκες. Η απομάκρυνση του COD μετά από 180 λεπτά ήταν 97,61%, 98,02% και 96,82% για pH 3, 7 και 11 αντίστοιχα. Ο λόγος BOD_5/COD αυξήθηκε από 0 σε 0,098 με την αύξηση της δοσολογίας TiO_2 από 0,5 σε 3 g/L. Ο καταλύτης διατήρησε τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα μετά από πέντε διαδοχικούς κύκλους χρήσης.

Η UV/ TiO_2 αναγνωρίζεται ως τεχνική για την απομάκρυνση της MNZ. [30]



Εικόνα 7. Η επίδραση των επιμέρους διεργασιών στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της MNZ (δοσολογία = 0,5 g/L, pH = 7, MNZ = 80 mg/L, $BOD_5/COD \sim 0$, COD = 126 mg/L). [30]

Οι Shokri et al. (2016) [27] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της κεφαζολίνης σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια TiO_2 -P25 (80% ανατάση και 20% ρουτίλιο) τόσο σε αιώρημα όσο και σε ακινητοποιημένη μορφή σε γυάλινη πλάκα. Στόχος της μελέτης ήταν η σύγκριση των δύο συστημάτων ως προς την απόδοση αποικοδόμησης

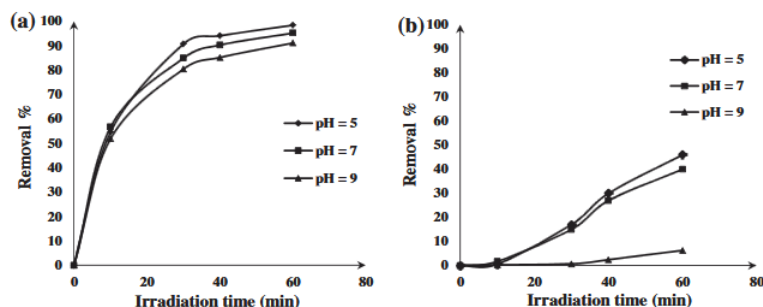
και την επίδραση παραμέτρων όπως η δοσολογία καταλύτη, το pH, η αρχική συγκέντρωση της κεφαζολίνης και η ένταση της UV ακτινοβολίας.

Τα πειράματα έδειξαν ότι οι βέλτιστες συνθήκες και για τα δύο συστήματα ήταν pH 5, ένταση φωτός 17 W m^{-2} και αρχική συγκέντρωση κεφαζολίνης 20 mg L^{-1} , ενώ στο σύστημα αιωρήματος η βέλτιστη δοσολογία TiO_2 ήταν 400 mg L^{-1} . Η αύξηση της δοσολογίας καταλύτη βελτίωσε την αποικοδόμηση έως 500 mg L^{-1} , λόγω αύξησης των θέσεων αντίδρασης, ενώ περαιτέρω αύξηση οδήγησε σε μείωση της απόδοσης. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της κεφαζολίνης οδήγησε σε μείωση της απομάκρυνσης και στα δύο συστήματα, ενώ η αύξηση της έντασης φωτός ενίσχυσε τον ρυθμό αντίδρασης.

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση επηρεάστηκε σημαντικά από το pH, με καλύτερα αποτελέσματα σε pH 5, όπου η απομάκρυνση έφτασε περίπου 96,47% για το αιώρημα και 46,17% για το ακινητοποιημένο TiO_2 (Εικόνα 8). Επιπλέον, η μείωση του COD ήταν 78% για το αιώρημα και 45% για το ακινητοποιημένο σύστημα, επιβεβαιώνοντας την υψηλότερη απόδοση του αιωρήματος.

Η κινητική της διεργασίας ακολούθησε ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο με καλή γραμμικότητα ($R^2 > 0,98$). Τέλος, η απόδοση του καταλύτη παρέμεινε σχεδόν σταθερή μετά από πολλαπλές χρήσεις, με μικρή μείωση (~2% μετά από 10 κύκλους), ενώ το σύστημα αιωρήματος παρουσίασε γενικά υψηλότερη απόδοση από το ακινητοποιημένο TiO_2 .

Οι Shokri et al. (2016) επισημαίνουν ότι η αποτελεσματική απορρόφηση φωτονίων επιτυγχάνεται κάτω από το επίπεδο κορεσμού του TiO_2 [27]

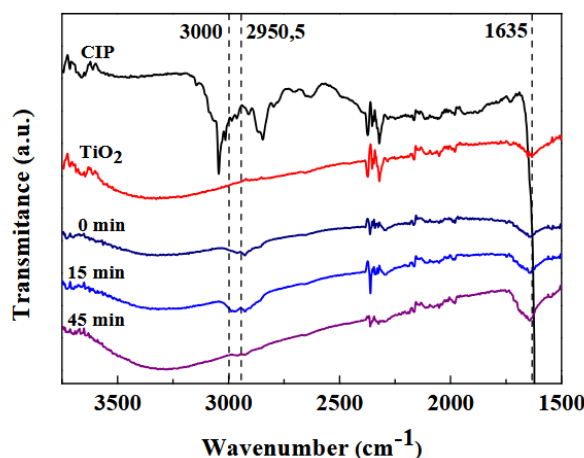


Εικόνα 8. Σύγκριση της επίδρασης του pH στη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της κεφαζολίνης σε (α) αιωρούμενο και (β) ακινητοποιημένο TiO_2 ([κεφαζολίνη]0 = 20 mg L^{-1} , ένταση φωτός = 17 W m^{-2}).

Οι Silva et al. (2016) [20] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της σιπροφλοξασίνης (CIP) σε υδατικά διαλύματα με χρήση νανοσωματιδίων TiO_2 και ZnO υπό ακτινοβολία UVA, εξετάζοντας παράλληλα την τελική τοξικότητα της διεργασίας προς το *Vibrio fischeri*. Στο σκέλος της μελέτης που αφορά το TiO_2 , χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $300 \mu g L^{-1}$ CIP με προσθήκη $1 g L^{-1}$ καταλύτη TiO_2 -P25. Τα δείγματα εκτέθηκαν σε UVA ακτινοβολία στα 365 nm, ενώ η συγκέντρωση της CIP παρακολούθηθηκε με HPLC σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σημαντικό μέρος της απομάκρυνσης της σιπροφλοξασίνης απομακρύνθηκε ήδη κατά τη φάση σκοτεινής προσρόφησης, γεγονός που αποδόθηκε στην ισχυρή προσρόφηση της CIP στην επιφάνεια του TiO_2 . Η υψηλή προσροφητική ικανότητα του TiO_2 αποδόθηκε στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνειά του σε σύγκριση με άλλα υλικά που εξετάστηκαν στη μελέτη. Μετά την έναρξη της UVA ακτινοβολίας, η συγκέντρωση της CIP μειώθηκε ραγδαία και ήδη στα 6 λεπτά δεν ήταν πλέον ανιχνεύσιμη στο διάλυμα, ενώ στα 45 λεπτά επιβεβαιώθηκε πλήρης φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση.

Όσον αφορά την τοξικότητα, αξιολογήθηκε η τελική τοξικότητα του επεξεργασμένου διαλύματος, όπου τα ακτινοβολημένα νανοσωματίδια TiO_2 χαρακτηρίστηκαν ως ελαφρώς τοξικά, παρουσιάζοντας σημαντικά χαμηλότερη τοξικότητα σε σχέση με άλλους φωτοκαταλύτες. Η παρατήρηση αυτή υπογραμμίζει ότι, πέρα από την αποτελεσματική απομάκρυνση, είναι απαραίτητη και η αξιολόγηση της περιβαλλοντικής ασφάλειας των τελικών προϊόντων αποδόμησης, καθώς τα ενδιάμεσα ή τελικά υποπροϊόντα ενδέχεται να επηρεάζουν τη συνολική τοξικότητα της διεργασίας. Συνολικά, η μελέτη καταλήγει ότι η φωτοκαταλυτική διεργασία με TiO_2 υπό UVA αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης της CIP από υδατικά διαλύματα. [20]



Εικόνα 9. Ανάλυση FTIR των ανακτημένων νανοσωματιδίων TiO_2 σε χρόνους αποικοδόμησης t_0 , t_{15} και t_{45} , για την αξιολόγηση της προσρόφησης του CIP στην επιφάνειά τους [20]

Οι Cai et al. (2017) [21] μελέτησαν την αποσύνθεση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) και της τριμεθοπρίμης (TMP) μέσω φωτοκατάλυσης UVA/LED/ TiO_2 σε συνεχή φωτοαντιδραστήρα, εξετάζοντας τις οδούς αποσύνθεσης, την υπολειμματική αντιβακτηριακή δράση και την τοξικότητα των παραγόμενων προϊόντων. Η μελέτη καινοτομεί στη χρήση συνεχούς φωτοαντιδραστήρα με εξωτερική διάταξη ακτινοβολήσης LED/UVA σε συνδυασμό με TiO_2 . Για την αξιολόγηση της διεργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αντιβιοτικών, pH και δόσεις H_2O_2 .

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι περισσότερο από το 90% και των δύο αντιβιοτικών απομακρύνθηκε εντός 20 λεπτών, υπό αρχικές συγκεντρώσεις 400 ppb για το καθένα. Η αποδοτικότητα της διεργασίας επηρεάστηκε από τις συνθήκες λειτουργίας, καθώς η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης αντιβιοτικών οδήγησε σε μείωση των ρυθμών απομάκρυνσης. Όσον αφορά το pH, η SMX παρουσίασε ταχύτερη αποσύνθεση σε όξινες συνθήκες (pH 3–5), ενώ η TMP επηρεάστηκε λιγότερο από τις μεταβολές του pH, με σχετικά σταθερή συμπεριφορά στις περισσότερες συνθήκες και μειωμένη απόδοση στο ουδέτερο pH. Η προσθήκη H_2O_2 βελτίωσε τη διεργασία, με τη βέλτιστη συγκέντρωση να προσδιορίζεται στο 0,003% για την ενίσχυση της αποσύνθεσης της SMX.

Σε σύγκριση με τις επιμέρους διεργασίες (UV φωτόλυση και προσρόφηση σε TiO_2), η φωτοκατάλυση UV/ TiO_2 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης,

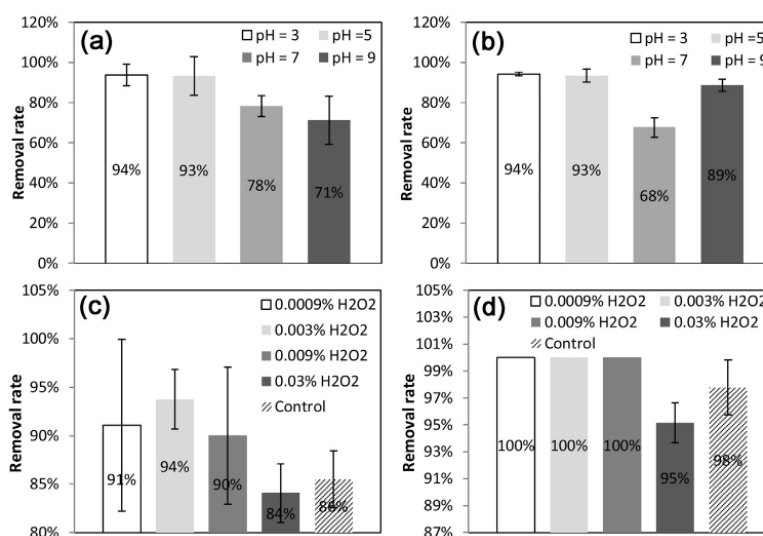
γεγονός που επιβεβαιώθηκε στατιστικά ($p < 0,05$). Συγκεκριμένα, η UV φωτόλυση και η προσρόφηση απομάκρυναν μόνο μικρό ποσοστό των ενώσεων, ενώ η συνδυαστική διεργασία οδήγησε σε σχεδόν πλήρη απομάκρυνση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η SMX και η TMP μπορούν να αποικοδομηθούν πλήρως σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις (200 ppb), ενώ η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας.

Σχετικά με την υπολειμματική βιολογική δραστηριότητα, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της αντιβακτηριακής δράσης κατά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία, ενώ στο τέλος της διεργασίας αυτή μπορούσε να εξαλειφθεί πλήρως για μεμονωμένα και μικτά διαλύματα.

Ωστόσο, αν και δεν παρατηρήθηκε οξεία τοξικότητα (*Vibrio fischeri*), ανιχνεύθηκε χαμηλού επιπέδου χρόνια τοξικότητα (13–20%) στα τελικά προϊόντα, γεγονός που υποδηλώνει ότι ενδιάμεσα προϊόντα αποδόμησης ενδέχεται να παρουσιάζουν περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

Τέλος, εντοπίστηκαν ενδιάμεσα προϊόντα αποσύνθεσης (όπως η ανιλίνη στην περίπτωση της SMX), γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη σύνθετων οδών αποδόμησης κατά τη φωτοκατάλυση. [21]



Εικόνα 10. Ρυθμός απομάκρυνσης της SMX (α) και της TMP (β) σε συνεχή φωτοαντιδραστήρα υπό διαφορετικές τιμές pH. Ρυθμός απομάκρυνσης της SMX (γ) και της TMP (δ) σε συνεχή φωτοαντιδραστήρα υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 ($C_0 = 400$ ppb, $TiO_2 = 0,05$ g/L).

Οι Cai et al. (2018) [10] μελέτησαν την επίδραση της φωτοκατάλυσης UVA/LED/ TiO_2 στην απομάκρυνση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) και της τριμεθοπρίμης (TMP) από υγρά απόβλητα και τη συσχέτισή της με την ανάπτυξη ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά σε διαδοχικούς αντιδραστήρες παρτίδας (SBRs). Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μη πορώδες TiO_2 . Για τα πειράματα η συγκέντρωση του TiO_2 ήταν 0,1 g/L και των αντιβιοτικών 100 ppb.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εφαρμογή του συνεχούς φωτοαντιδραστήρα UVA/LED/ TiO_2 οδήγησε σε σταθερή απομάκρυνση άνω του 90% των SMX και TMP. Παράλληλα, η επεξεργασία δεν επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του ολικού αζώτου (TN) στα SBRs, ακόμη και παρουσία υπολειμματικών αντιβιοτικών και ενδιάμεσων προϊόντων.

Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της διεργασίας στην ανάπτυξη γονιδίων ανθεκτικότητας (ARGs), χωρίς να παρατηρηθεί δημιουργία νέων γονιδίων, ενώ καταγράφηκε μείωση συγκεκριμένων ARGs κατά τη μακροχρόνια λειτουργία. Παράλληλα, ο έλεγχος της εισροής SMX και TMP συνέβαλε στον περιορισμό της έκφρασης ιντεγκρόνων και της μεταφοράς πλασμιδίων, υποδεικνύοντας πιθανή συμβολή της διεργασίας στον έλεγχο της μικροβιακής ανθεκτικότητας. [10]

Οι Moreira et al. (2018) [22] μελέτησαν την αποικοδόμηση τριών φαρμακευτικών μικρορύπων, της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX), της καρβαμαζεπίνης (CBZ) και της δικλοφενάκης (DFC), μέσω ηλιακών προηγμένων οξειδωτικών διεργασιών σε πραγματικά αστικά λύματα μετά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία, σε πιλοτικό φωτοαντιδραστήρα CPC. Στο πλαίσιο της παρούσας ανάλυσης δίνεται έμφαση στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές διεργασίες που βασίζονται στο TiO_2 .

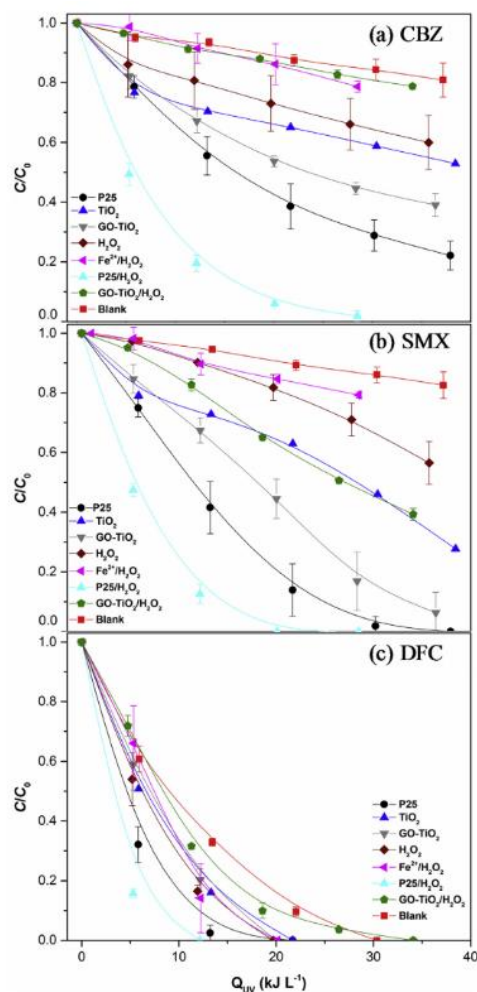
Οι αρχικές συγκεντρώσεις των ενώσεων ήταν περίπου 100 $\mu\text{g/L}$ για κάθε μικρορύπο, ενώ στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση καταλύτη TiO_2 της τάξης των 200 mg/L . Σε ορισμένα συστήματα προστέθηκε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) σε αρχική συγκέντρωση περίπου 20 mg/L , προκειμένου να ενισχυθεί η παραγωγή δραστικών οξειδωτικών ειδών.

Η μελέτη συνέκρινε διαφορετικά συστήματα, όπως η φωτοκατάλυση με TiO_2 (κυρίως TiO_2 -P25 και εργαστηριακό TiO_2 , καθώς και GO- TiO_2), η ηλιακή φωτόλυση, προσθήκη H_2O_2 ,

καθώς και διεργασίες τύπου φωτο-Fenton. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το TiO_2 -P25 ήταν σταθερά ο πιο αποδοτικός φωτοκαταλύτης, υπερτερώντας τόσο του γυμνού TiO_2 όσο και του σύνθετου GO- TiO_2 , ιδιαίτερα υπό ηλιακή υπεριώδη ακτινοβολία. Η προσθήκη H_2O_2 ενίσχυσε σημαντικά την απόδοση, με το σύστημα P25/ H_2O_2 να παρουσιάζει τη μέγιστη και ταχύτερη απομάκρυνση των μικρορύπων, λόγω της αυξημένης παραγωγής ριζών υδροξυλίου και περιορισμού του επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών.

Ανάμεσα στους τρεις μικρορύπους, η καρβαμαζεπίνη (CBZ) ήταν η πιο ανθεκτική, παρουσιάζοντας περιορισμένη απομάκρυνση (~20%) ακόμη και υπό ηλιακή φωτόλυση. Η δικλοφενάκη (DFC) αποικοδομήθηκε πιο εύκολα, ακόμη και χωρίς καταλύτη, λόγω της ικανότητάς της να απορροφά ηλιακή ακτινοβολία σε ευρύτερο φάσμα, ενώ η σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) εμφάνισε ενδιάμεση συμπεριφορά, αλλά με ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία λόγω της συχνής ανίχνευσής της σε υδάτινα συστήματα. Ειδικότερα, η SMX ήταν ιδιαίτερα ανθεκτική στην απουσία καταλύτη ή H_2O_2 , με απομάκρυνση μόλις $17 \pm 4\%$ υπό απλή ηλιακή ακτινοβολία. Σε όλες τις περιπτώσεις, η σειρά αποτελεσματικότητας των συστημάτων φωτοκατάλυσης ήταν $P25 > GO-TiO_2 > TiO_2$, με τον συνδυασμό P25/ H_2O_2 να παρουσιάζει τη συνολικά υψηλότερη απόδοση.

Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει ότι τα συστήματα βασισμένα σε TiO_2 -P25, και ειδικά σε συνδυασμό με H_2O_2 , αποτελούν την πιο αποτελεσματική προσέγγιση για την απομάκρυνση φαρμακευτικών μικρορύπων από αστικά λύματα. Παρά την υψηλή αποδοτικότητα στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων, παρατηρήθηκε ότι καμία από τις εφαρμοζόμενες διεργασίες δεν απέτρεψε πλήρως τη μεταγενέστερη μικροβιακή ανάκαμψη ή την επανεμφάνιση γονιδίων αντοχής μετά από αποθήκευση των επεξεργασμένων δειγμάτων, γεγονός που υπογραμμίζει τους περιορισμούς των εφαρμοζόμενων τεχνολογιών. [22]



Εικόνα 11. Μεταβολή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης (C/C_0) των CBZ, SMX και DFC σε αστικά λύματα υπό διαφορετικές ηλιακές διεργασίες, ως συνάρτηση της συσσωρευμένης υπερϊώδους ενέργειας (Q_{UV}). Οι μπάρες σφάλματος δείχνουν την τυπική απόκλιση.[22]

Οι Yuan et al. (2019) [13] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) παρουσία TiO_2 -P25, εξετάζοντας την επίδραση της υδατικής μήτρας, του αρχικού pH, των ανόργανων ανιόντων και της φυσικής οργανικής ύλης (NOM) στους μηχανισμούς μετασχηματισμού της ένωσης. Η SMX εξετάστηκε σε υδατικά διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 200 $\mu\text{g/L}$, ενώ ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε το Degussa P25 TiO_2 (0–0,4 mM, περιεκτικότητα σε ανατάση 80%), χωρίς περαιτέρω τροποποίηση. Η πηγή ακτινοβολίας ήταν UVC με μέγιστη εκπομπή στα 254 nm.

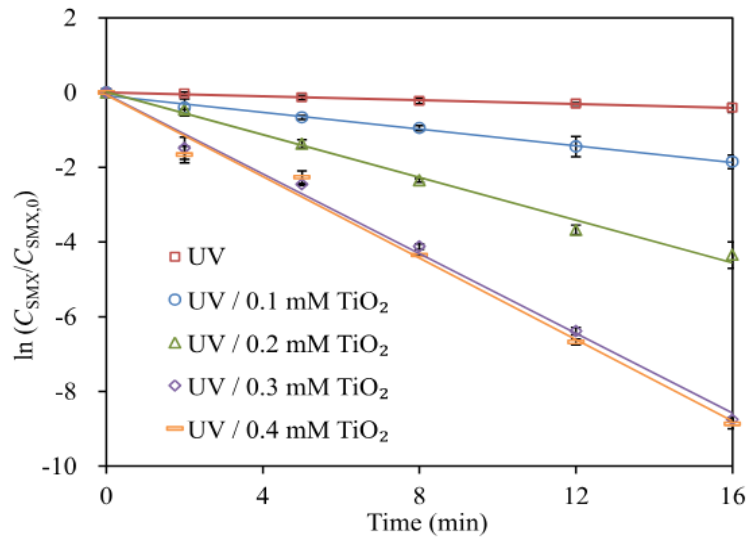
Προσδιορίστηκε η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης SMX σε αρχικές τιμές pH 4, 6, 8 και 10.

Η μελέτη έδειξε ότι η αποικοδόμηση της SMX ακολουθεί διαφορετικές οδούς μετασχηματισμού ανάλογα με το pH, με κυρίαρχες αντιδράσεις υδροξυλίωσης σε αλκαλικές συνθήκες και υδρόλυσης σε όξινο περιβάλλον. Παράλληλα, η παρουσία ανόργανων ανιόντων και NOM (SRHA, SRFA και SRNOM) είχε ανασταλτική επίδραση στη φωτοκαταλυτική διεργασία, με τη μείωση της απόδοσης να ακολουθεί τη σειρά $HPO_4^{2-} > HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > H_2PO_4^-$.

Η κινητική αποικοδόμησης τόσο στη φωτόλυση όσο και στη φωτοκατάλυση περιγράφηκε με μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ($R^2 > 0,99$). Παρατηρήθηκε ότι η SMX μπορεί να αποικοδομηθεί και μέσω άμεσης φωτόλυσης, λόγω της υψηλής απορρόφησης ακτινοβολίας UVC στην περιοχή 250–270 nm, η οποία είναι κοντά στο μήκος κύματος της χρησιμοποιούμενης λάμπας.

Ο ρυθμός αποικοδόμησης της SMX μέσω φωτοκατάλυσης με TiO_2 -P25 αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην περιοχή 0,1–0,3 mM. Η φωτοκαταλυτική διεργασία παρουσία TiO_2 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη κινητική σε σχέση με την απλή φωτόλυση, με τη σταθερά ρυθμού να είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερη στην περίπτωση του συστήματος με 0,3 mM TiO_2 .

Η αυξημένη απόδοση αποδίδεται κυρίως στην ενισχυμένη παραγωγή ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$), οι οποίες αποτελούν τον βασικό οξειδωτικό παράγοντα στη διεργασία. Κατά τη φωτόλυση δεν ανιχνεύθηκε παραγωγή ριζών $\bullet OH$, γεγονός που συσχετίζεται με τη χαμηλότερη απόδοση της διεργασίας. [13]



Εικόνα 12. Φωτοκαταλυτική οξείδωση της σουλφαμεθοξαζόλης παρουσία TiO_2 : Κινητική οξείδωσης κατά τη διάρκεια της οξείδωσης ($C_{SMX,0} = 200 \mu g/L$, $pH_0 = 6,0 \pm 0,1$, ένταση φωτός = $0,5 \text{ mW/cm}^2$).[13]

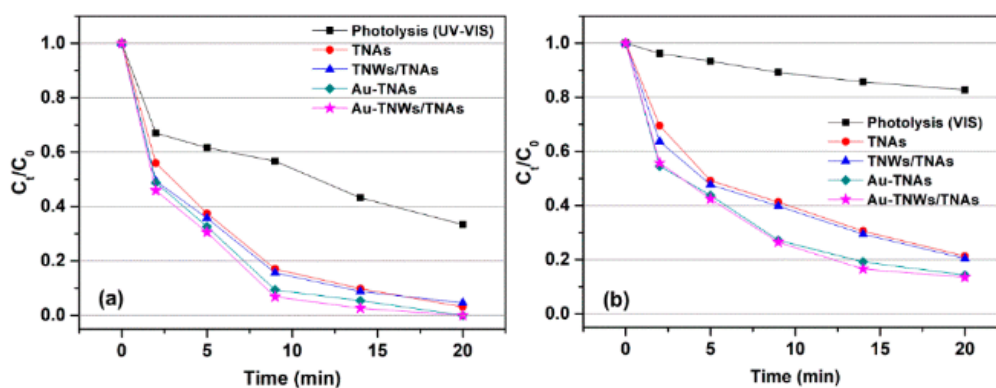
Οι Do et al. (2019) [17] μελέτησαν τα νανοϋλικά TiO_2 και $Au-TiO_2$ για ταχεία φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υπολειμμάτων αντιβιοτικών σε λύματα υδατοκαλλιέργειας. Κατασκεύασαν συστοιχίες νανοσωλήνων TiO_2 (TNA), νανοσύρματα TiO_2 σε συστοιχίες νανοσωλήνων (TNW/TNA), TNA διακοσμημένα με νανοσωματίδια Au (NP) και TNW/TNA, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οκτώ αντιβιοτικών ταυτόχρονα. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα γίνει αναφορά μόνο στα νανοϋλικά TiO_2 .

Τα υλικά TNA και TNW/TNA συντέθηκαν μέσω ανοδίωσης σε υπόστρωμα τιτανίου και παρουσίασαν φάση ανατάσης, υψηλή κρυσταλλικότητα και ομοιόμορφη νανοδομή. Η φωτοκαταλυτική τους απόδοση αξιολογήθηκε σε λύματα υδατοκαλλιέργειας που περιείχαν μείγμα οκτώ αντιβιοτικών, με αρχική συγκέντρωση περίπου 500 ng/mL , υπό ακτινοβολία UV-Vis.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα καθαρά συστήματα TiO_2 ήταν αποτελεσματικά στην αποικοδόμηση των αντιβιοτικών, με τις δομές TNW/TNA να παρουσιάζουν ανώτερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα απλά TNA, κυρίως λόγω κυρίως λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας. Η αποικοδόμηση των πιο ανθεκτικών αντιβιοτικών ακολούθησε

κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική δυναμική των καθαρών μορφών TiO_2 στην επεξεργασία σύνθετων υδατικών αποβλήτων.

Επιπλέον, αναφέρεται ότι τα τροποποιημένα συστήματα Au-TNWs/TNAs παρουσίασαν ακόμη υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό ακτινοβολία UV-Vis ή ορατού φωτός, ωστόσο η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει αποκλειστικά στην αξιολόγηση των καθαρών συστημάτων TiO_2 [17]

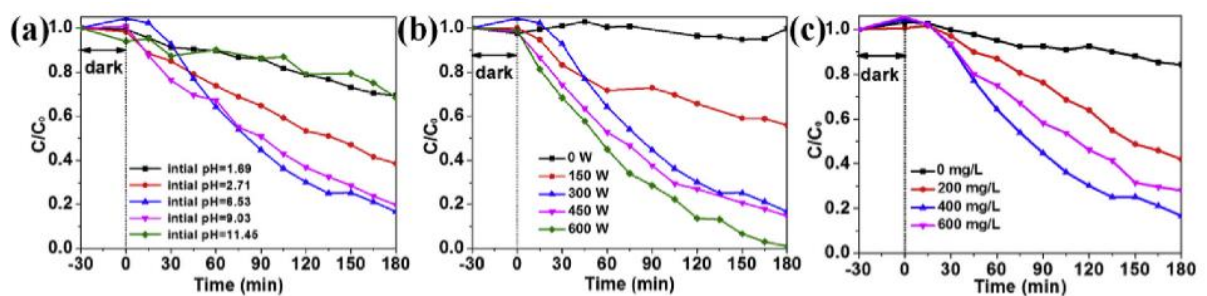


Εικόνα 13. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της λινκομυκίνης (LCM, 500 ng/mL) χρησιμοποιώντας συνθήκες αντίδρασης φωτόλυσης (UV-VIS) και φωτοκατάλυσης (με τα διάφορα νανοϋλικά). (β) Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της LCM υπό φωτόλυση του ορατού φωτός ($\lambda \geq 400$ nm) και υπό συνθήκες φωτοκατάλυσης. [17]

Οι Li et al. (2019) [25] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της αμοξικιλίνης (AMX) χρησιμοποιώντας αιωρούμενα νανοσωματίδια TiO_2 σε συνδυασμό με έναν νέο βυθισμένο κεραμικό φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα μεμβράνης (SCMPR), για την απομάκρυνση αντιβιοτικών στην αποκατάσταση περιβαλλοντικών υδάτων. Ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε εμπορικό TiO_2 της Degussa, ενώ η απόδοση του συστήματος αξιολογήθηκε σε οργανικά λύματα υπό διαφορετικές συνθήκες pH, έντασης φωτός και συγκέντρωσης καταλύτη. Η φωτοκαταλυτική απόδοση του SCMPR επηρεάστηκε σημαντικά από τις παραμέτρους όπως το pH, η ένταση φωτός και η συγκέντρωση του καταλύτη.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σύστημα SCMPR παρουσίασε υψηλή αποδοτικότητα και σταθερότητα για την αποικοδόμηση της AMX σε εύρος pH 6,5–9,0, με μέγιστη απομάκρυνση 83,3% στο pH 6,5 και 80,3% στο pH 9,0 μετά από 180 λεπτά. Σε πολύ όξινες ή πολύ αλκαλικές συνθήκες η απόδοση μειώθηκε σημαντικά, κυρίως λόγω συσσωμάτωσης των σωματιδίων TiO_2 και μείωσης της ενεργού επιφάνειας.

Συνολικά, η μελέτη ανέδειξε ότι ο συνδυασμός καθαρού TiO_2 με την τεχνολογία κεραμικής μεμβράνης προσφέρει αποτελεσματική φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αντιβιοτικών, με αύξηση της επαφής μεταξύ του καταλύτη και της υπερϊώδους ακτινοβολίας, υψηλή σταθερότητα λειτουργίας και βελτιωμένο διαχωρισμό του καταλύτη, αποτελώντας μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για περιβαλλοντική αποκατάσταση υδάτων. [25]



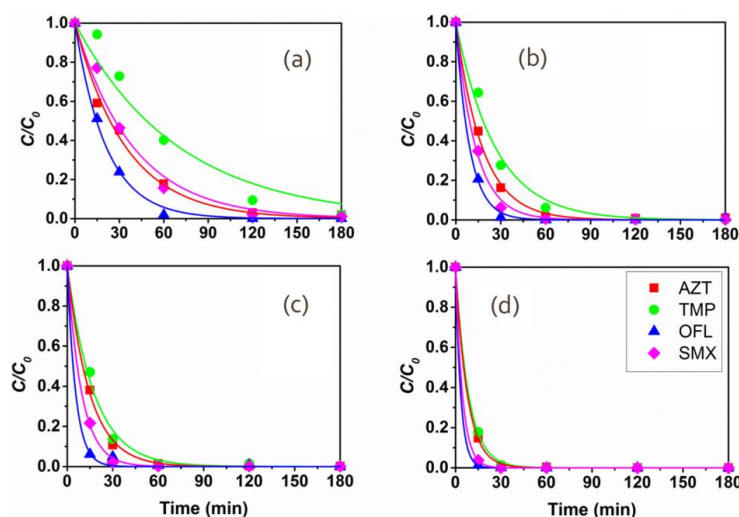
Εικόνα 14. Επίδραση των παραμέτρων : (a) του αρχικού pH, (b) της έντασης φωτός και (c) της συγκέντρωσης καταλύτη, στην απομάκρυνση TOC της AMX χρησιμοποιώντας το SCMPR.

Πειραματικές συνθήκες: AMX - 10 mg/L, συγκέντρωση καταλύτη - 400 mg/L για a, b· ένταση φωτός - 300 W για a, c, pH - 6,5 για b, c. [25]

Οι Biancullio et al. (2019) [19] μελέτησαν την ετερογενή φωτοκατάλυση με χρήση UVA-LED και καταλύτη TiO_2 για την απομάκρυνση αντιβιοτικών και ανθεκτικών μικροοργανισμών από δευτερογενή αστικά λύματα. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε εμπορικό TiO_2 P25 (80% ανατάση, 20% ρουτίλιο, Degussa). Τα λύματα εμπλουτίστηκαν με αζιθρομυκίνη (AZT), τριμεθοπρίμη (TMP), οφλοξασίνη (OFL) και σουλφαμεθοξαζόλη (SMX) σε συγκέντρωση $100 \mu\text{g L}^{-1}$, ενώ μελετήθηκε επίσης η παρουσία κλινδαμυκίνης (CLI) σε πραγματικά δείγματα.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα 150 mL με χρήση LED UVA και διαφορετικές διατάξεις ακτινοβολίας (1, 2 ή 4 LED), καθώς και διαφορετικά φορτία καταλύτη TiO_2 (0,10–2,00 g L^{-1}). Η απόδοση αξιολογήθηκε υπό συνθήκες εμπλουτισμένων και μη εμπλουτισμένων αστικών λυμάτων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των αντιβιοτικών ενισχύεται με την αύξηση του αριθμού LED και του φορτίου καταλύτη έως 1,00 g L^{-1} . Η γενική σειρά ανθεκτικότητας που παρατηρήθηκε ήταν $\text{TMP} \approx \text{SMX} > \text{AZT} > \text{OFL}$, ενώ σε φωτοκαταλυτικές συνθήκες χωρίς μεθανόλη καταγράφηκε παρόμοια τάξη με μικρές διαφοροποιήσεις ($\text{TMP} \approx \text{AZT} > \text{SMX} > \text{OFL}$). Η παρουσία μεθανόλης μείωσε τις σταθερές ρυθμού για όλα τα αντιβιοτικά, υποδεικνύοντας τη συμβολή των ριζών $\bullet\text{OH}$ στη διεργασία. Σε πραγματικά αστικά λύματα, η φωτοκαταλυτική επεξεργασία οδήγησε σε ταχεία απομάκρυνση των TMP, OFL και CLI σε επίπεδα κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης σε λιγότερο από 10 λεπτά, ενώ για AZT και TMP παρατηρήθηκαν χαμηλές υπολειμματικές συγκεντρώσεις μετά την επεξεργασία. [19]



Εικόνα 15. Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση AZT, TMP, OFL και SMX που προστέθηκαν σε UWW ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ χωρίς MeOH), υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη 0,10 (a), 0,25 (b), 0,50 (c) και $1,00 \text{ g L}^{-1}$ (d) με αριθμό LED ρυθμισμένο στο 4. [19]

Ο Fazilati (2019) [28] μελέτησε τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της αμοξικιλίνης, της κεφαλεξίνης και της τετρακυκλίνης από υδατικά διαλύματα, συγκρίνοντας την απόδοση των νανοσωματιδίων TiO_2 , ZnO και $GO-Fe_3O_4$ υπό UV ακτινοβολία. Στην εργασία εξετάστηκαν παράμετροι όπως pH (3–11), χρόνος επαφής (0–60 min), ποσότητα καταλύτη ($0,2-4 \text{ g L}^{-1}$), αρχική συγκέντρωση αντιβιοτικών ($1-100 \text{ mg L}^{-1}$) και ισχύς λάμπας (6 και 18 W). Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας θα επικεντρωθώ κυρίως στα νανοσωματίδια TiO_2 .

Για το σύστημα UV/ TiO_2 , η βέλτιστη φωτοκαταλυτική απόδοση επιτεύχθηκε σε όξινες έως σχεδόν ουδέτερες συνθήκες, με pH περίπου 5 για την αμοξικιλίνη και την τετρακυκλίνη και pH 7 για την κεφαλεξίνη, με συγκέντρωση καταλύτη περίπου 2 g L^{-1} και ισχύ ακτινοβολίας 18 W. Η αύξηση του χρόνου επαφής (έως 15–45 min) βελτιώνει την απομάκρυνση, ενώ στη συνέχεια παρατηρούνταν σταθεροποίηση ή μείωση της απόδοσης. Συνολικά, το TiO_2 παρουσίασε ικανοποιητική φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, με πλήρη απομάκρυνση να επιτυγχάνεται μόνο για την τετρακυκλίνη υπό βέλτιστες συνθήκες, ενώ για τα υπόλοιπα αντιβιοτικά η απόδοση ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με τους άλλους φωτοκαταλύτες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, στη συνολική σύγκριση της μελέτης, το TiO_2 εμφάνισε χαμηλότερη απόδοση για την αμοξικιλίνη και την κεφαλεξίνη σε σχέση με το $GO-Fe_3O_4$ και το ZnO , ενώ πλήρης απομάκρυνση επιτεύχθηκε μόνο για την τετρακυκλίνη. [28]

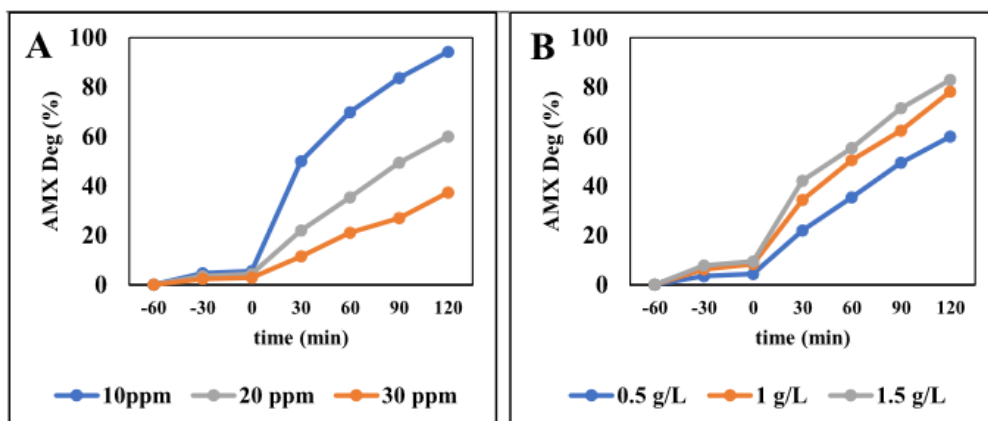
Οι Abaee et al. (2025) [29] μελέτησαν την πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 και τη συγκριτική τους απόδοση με ZnO για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της αμοξικιλίνης. Τα νανοϋλικά TiO_2 παρασκευάστηκαν μέσω δύο φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων, χρησιμοποιώντας φυσικά λιπαρά οξέα και ξίδι, οι οποίες οδήγησαν στον σχηματισμό φάσεων ρουτίλιου και ανατάσης αντίστοιχα. Ως πηγές λιπαρών οξέων χρησιμοποιήθηκαν έλαιο καρύδας, φοινικέλαιο, βούτυρο κακάο και βούτυρο καριτέ.

Οι διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού έδειξαν ότι το ρουτίλιο και η ανατάση παρουσίασαν μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών 10,94 και 8,61 nm, ειδική επιφάνεια 8,86 και $106,71 \text{ m}^2/\text{g}$, καθώς και ενεργειακό χάσμα 2,98 και 3,20 eV αντίστοιχα. Τα πειράματα

πραγματοποιήθηκαν σε συγκέντρωση αμοξικιλίνης 10 mg/L και δόση καταλύτη 0,5 g/L, με αξιολόγηση παραμέτρων όπως η αρχική συγκέντρωση ρύπου και η δοσολογία του καταλύτη.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φάση ανατάσης παρουσίασε την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση (έως 94,2%), υπερéχοντας τόσο του ρουτιλίου όσο και του ZnO. Η ανώτερη απόδοση αποδόθηκε στη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, στην ενισχυμένη προσρόφηση και στον μειωμένο ανασυνδυασμό φορέων φορτίου. Επιπλέον, η πράσινη ανατάση εμφάνισε συγκρίσιμη απόδοση με τη χημικά συντιθέμενη ανατάση, επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα βιώσιμης παραγωγής υψηλής αποδοτικότητας TiO_2 .

Συνολικά, η μελέτη αναδεικνύει τη δυνατότητα των πράσινων μεθόδων σύνθεσης TiO_2 ως βιώσιμη και αποτελεσματική προσέγγιση για εφαρμογές φωτοκαταλυτικού καθαρισμού υδάτων. [29]



Εικόνα 16. Επίδραση (A) της συγκέντρωσης της AMX και (B) της δοσολογίας του καταλύτη στην αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης της AMX. [29]

2.2.2 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αναλγητικών και αντιφλεγμονωδών φαρμάκων σε υδατικό περιβάλλον με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2

Μεταξύ των φαρμακευτικών ρυπαντών που ανιχνεύονται στο υδάτινο περιβάλλον, σημαντική κατηγορία αποτελούν τα αναλγητικά και τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη

φάρμακα (ΜΣΑΦ), λόγω της ευρείας κατανάλωσης και της συνεχούς εισόδου τους μέσω λυμάτων. Στην παρούσα ενότητα εξετάζονται από κοινού, καθώς παρουσιάζουν επικαλυπτόμενη φαρμακολογική δράση και κοινή περιβαλλοντική συμπεριφορά.

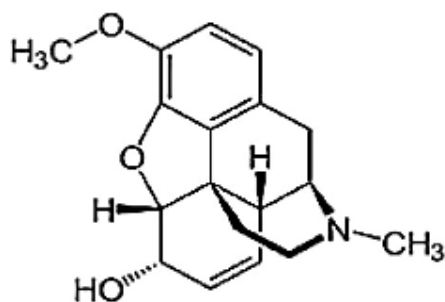
Μεταξύ αυτών, η παρακεταμόλη αποτελεί μία από τις κύριες ανησυχίες λόγω του υψηλού παγκόσμιου ρυθμού κατανάλωσης και της εκτεταμένης παρουσίας της στο υδάτινο περιβάλλον. Για την απομάκρυνσή της έχουν εφαρμοστεί διάφορες διεργασίες επεξεργασίας, όπως φωτόλυση, ρόφηση, υδρόλυση, βιοαποικοδόμηση, οξονοποίηση και οξείδωση με H_2O_2 . Ωστόσο, παρότι οι μέθοδοι αυτές επιτυγχάνουν την απομάκρυνση της αρχικής ένωσης, δεν εξασφαλίζουν πάντα την πλήρη ανοργανοποίηση των ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίζονται κατά την επεξεργασία [31]. Η παρακεταμόλη είναι επίσης γνωστή ως ακεταμινοφαίνη [32].

Η κωδεΐνη χρησιμοποιείται ως αναλγητικό, αντιβηχικό και αντιδιαρροϊκό φάρμακο [33], ενώ η ιβουπροφαίνη (IBF) ανιχνεύεται συχνά σε λύματα και επιφανειακά ύδατα και ανήκει στα ΜΣΑΦ με σημαντική περιβαλλοντική παρουσία [46].

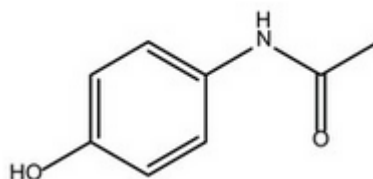
Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ΜΣΑΦ) αποτελούν εκτεταμένη κατηγορία ενώσεων με διαφορετική δομή και περιλαμβάνουν σαλικυλικά, παράγωγα αρυλοξικού οξέος, ινδολικά παράγωγα, ανθρανιλικά και οξικάμες, με χαρακτηριστικά παραδείγματα την ασπιρίνη, την ιβουπροφαίνη, τη ναπροξένη και τη δικλοφενάκη [63].

Η δικλοφενάκη αποτελεί ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα ΜΣΑΦ και έχει ανιχνευθεί επανειλημμένα σε επιφανειακά ύδατα, γεγονός που την καθιστά σημαντικό περιβαλλοντικό ρύπο. Η δικλοφενάκη έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά ύδατα σε συγκεντρώσεις $ng L^{-1}$ έως $μg L^{-1}$ και παρουσιάζει περιορισμένη απομάκρυνση από τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, γεγονός που καθιστά κρίσιμη τη μελέτη της απομάκρυνσής της [47].

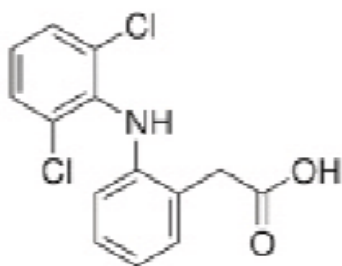
Στο πλαίσιο αυτό το TiO_2 αποτελεί έναν από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών ρύπων στο νερό, λόγω της υψηλής φωτοκαταλυτικής του απόδοσης, της σταθερότητας και της μη τοξικότητάς του, ενώ έχει εφαρμοστεί εκτενώς σε προηγμένες διεργασίες οξείδωσης για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ενώσεων [46,47].



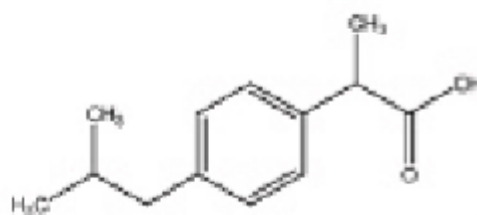
Codeine



Paracetamol



Diclofenac



Ibuprofen

Εικόνα 17. Μοριακές δομές αντιπροσωπευτικών αναλγητικών και ΜΣΑΦ φαρμάκων. [33, 49, 53]

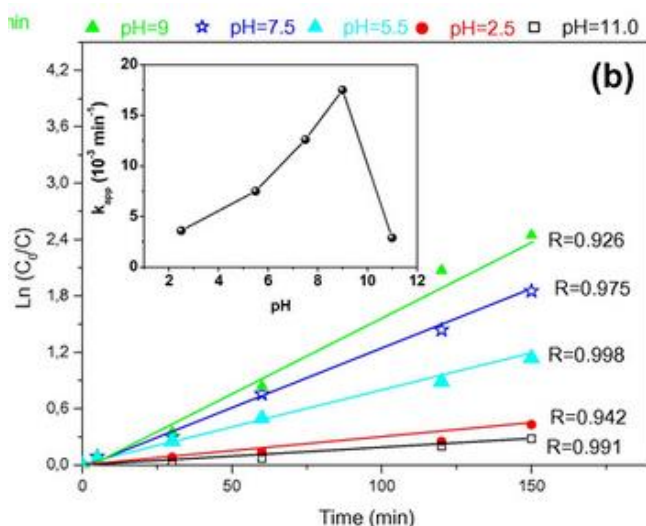
Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια χρονολογική βιβλιογραφική ανασκόπηση αντιπροσωπευτικών πειραματικών μελετών σχετικά με τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση γνωστών αναλγητικών και μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων (ΜΣΑΦ):

Οι Jallouli et al. (2014) [32] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της παρακεταμόλης (ακεταμινοφαίνης), ενός αναλγητικού φαρμάκου, χρησιμοποιώντας

νανοσωματίδια Degussa P25 TiO_2 σε αντιδραστήρα παρτίδας υπό υπεριώδη και ηλιακή ακτινοβολία. Η μελέτη εξέτασε τόσο αιωρούμενα συστήματα TiO_2 όσο και ακινητοποιημένο TiO_2 σε κυτταρινικές ίνες, με στόχο τη σύγκριση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη.

Στα πειράματα προστέθηκε διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 P25 σε συγκέντρωση $0,4 \text{ g L}^{-1}$. Η φωταγωγή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας λάμπα υδραργύρου με μήκος κύματος στην περιοχή 200-280 nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 P25, με αποικοδόμηση της παρακεταμόλης άνω του 90% υπό UV ακτινοβολία. Η διαδικασία επηρεάστηκε σημαντικά από το pH, με τη μέγιστη απόδοση να παρατηρείται σε βασικές συνθήκες ($pH \approx 9$), ενώ σε όξινο περιβάλλον ($pH < 5,5$) η απόδοση ήταν μειωμένη (Εικόνα 18). Η επίδραση αυτή αποδίδεται τόσο στη μεταβολή της επιφανειακής φόρτισης του TiO_2 όσο και στον σχηματισμό υδροξυλικών ριζών.

Επιπλέον, το σύστημα TiO_2 /κυτταρινικών ινών παρουσίασε χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με το αιώρημα, αλλά πλεονεκτήματα όπως ευκολότερος διαχωρισμός και καλή σταθερότητα, με μικρή μείωση της απόδοσης (~17%) μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους χρήσης. Τέλος, κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία ανιχνεύθηκαν ενδιάμεσα προϊόντα μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονταν η υδροκινόνη και η βενζοκινόνη. [32]

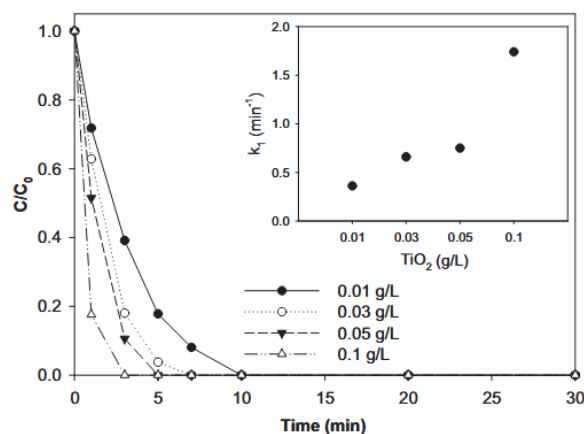


Εικόνα 18. Μεταβολές στο $\ln(C_0/C)$ ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολήσης και γραμμικές προσαρμογές του TiO_2 P25 σε διάλυμα παρακεταμόλης σε διαφορετικές τιμές pH, με ένθετο της φαινομενικής σταθεράς ρυθμού. [32]

Οι Kuo et al. (2016) [33] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση και ανοργανοποίηση της κωδεΐνης σε υδατικό περιβάλλον με χρήση UV-A ακτινοβολίας και TiO_2 (Degussa P25, 80% ανατάση, 20% ρουτίλιο). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα παρτίδας 150 mL, με στόχο την αξιολόγηση της αποικοδόμησης της κωδεΐνης και τον προσδιορισμό ενδιάμεσων προϊόντων, όπως η μορφίνη.

Η κωδεΐνη αποικοδομήθηκε ταχύτατα (>98% σε 15 λεπτά) υπό συνδυασμένη παρουσία TiO_2 και UV-A, ακολουθώντας ψευδο-πρώτης τάξης κινητική, ενώ η απομάκρυνση ήταν περιορισμένη απουσία φωτοκαταλύτη ή ακτινοβολίας. Η απόδοση ενισχύθηκε σε αλκαλικό pH, με βέλτιστη συμπεριφορά έως pH 9, καθώς και με αύξηση της συγκέντρωσης του TiO_2 σε 0,1 g/L TiO_2 . Παράλληλα, επιβεβαιώθηκε σχεδόν πλήρης ανοργανοποίηση μέσω σημαντικής μείωσης του οργανικού φορτίου και μετατροπής του αζώτου σε ανόργανες μορφές.

Η μελέτη ανέδειξε την υψηλή αποτελεσματικότητα του TiO_2 P25 για την αποικοδόμηση της κωδεΐνης, επιβεβαιώνοντας τη φωτοκατάλυση ως αποδοτική τεχνολογία για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων από υδατικά συστήματα. [33]

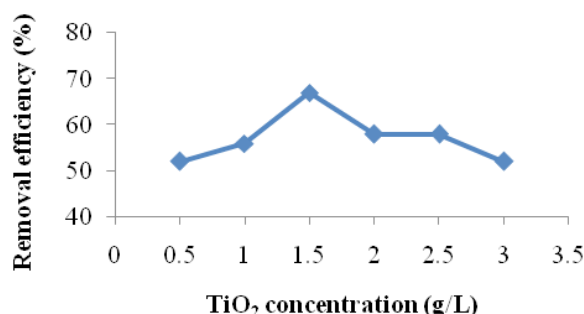


Εικόνα 19. Αποικοδόμηση της κωδεΐνης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις TiO_2 . Το ένθετο δείχνει την προσαρμογή των δεδομένων σε ψευδο-κινητική πρώτης τάξης με φαινομενική σταθερά ρυθμού k_1 . Συνθήκες: pH 7, UV-A ακτινοβολία, $[Κωδεΐνη]_0 = 100 \mu\text{g/L}$ [33]

Οι Lee et al. (2017) [31] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της παρακεταμόλης από συνθετικά φαρμακευτικά λύματα υπό φυσική ηλιακή ακτινοβολία, χρησιμοποιώντας σκόνη TiO_2 ανατάσης ως ετερογενή φωτοκαταλύτη σε σύνθετο παραβολικό αντιδραστήρα συλλογής. Η μελέτη αξιολόγησε την επίδραση του pH, της συγκέντρωσης του καταλύτη και της αρχικής συγκέντρωσης της παρακεταμόλης στην απόδοση της διεργασίας.

Ως πηγή παρακεταμόλης χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό Panadol (που περιέχει 500 mg παρακεταμόλης ανά δισκίο). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση επηρεάστηκε σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες, με βέλτιστη συγκέντρωση TiO_2 1,0 g/L και αρχική συγκέντρωση παρακεταμόλης 0,06 g/L, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση έως 88% υπό φυσικό ηλιακό φως. Η αποικοδόμηση της παρακεταμόλης ήταν ευνοϊκότερη σε ουδέτερο pH, ενώ υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις ρύπου μείωναν την αποτελεσματικότητα. Η αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης της παρακεταμόλης αυξήθηκε με τη συγκέντρωση TiO_2 από 0,5 σε 1,5 g/L (Εικόνα 20). Η αρχική συγκέντρωση παρακεταμόλης κάτω από 0,04 g/L μπόρεσε να επιτύχει πλήρης απομάκρυνση. Τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα, όσο και η ανάλυση της διακύμανσης έδειξαν πως το μοντέλο ήταν σημαντικό με συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0,9883$.

Η μελέτη επιβεβαίωσε ότι η ηλιακή φωτοκατάλυση με TiO_2 μπορεί να αποτελέσει βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την απομάκρυνση παρακεταμόλης από υδατικά συστήματα, παρουσιάζοντας συγκρίσιμη απόδοση με αντίστοιχες διεργασίες UV ακτινοβολίας. [31]



Εικόνα 20. Επίδραση της συγκέντρωσης TiO_2 στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της παρακεταμόλης (αρχική συγκέντρωση παρακεταμόλης = 0,1 g/L, pH = φυσικό pH του εναιωρήματος [pH = 5,0 ± 0,1], περίοδος έκθεσης στο ηλιακό φως = 6 ώρες). [31]

Οι Romeiro et al. (2018) [45] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης (IBP) και της ναπροξένης (NPX), δύο ευρέως χρησιμοποιούμενων μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φαρμάκων, σε υδατικό περιβάλλον με χρήση νανοσωματιδίων TiO₂.

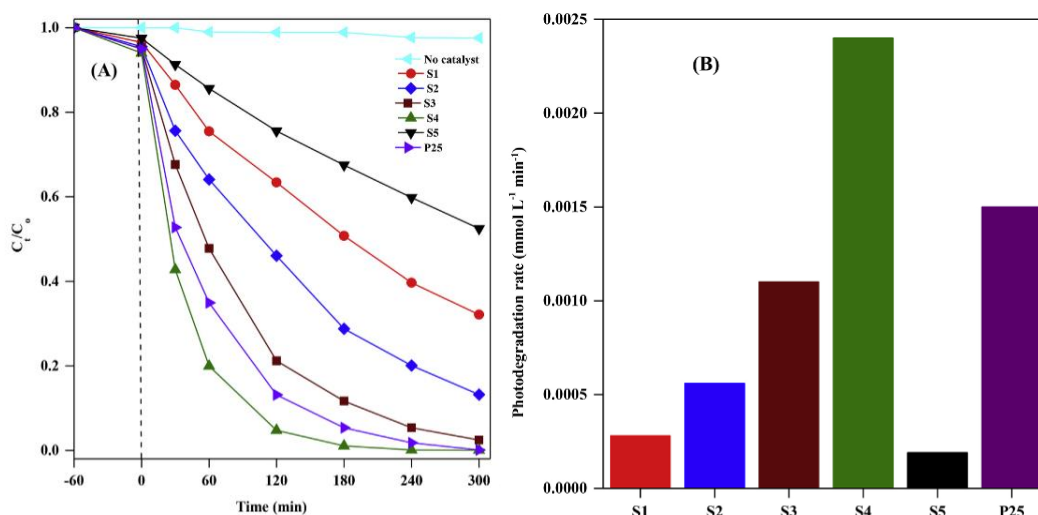
Τα νανοσωματίδια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel υπό διαφορετικές συνθήκες και αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για αποικοδόμηση και ανοργανοποίηση των δύο ενώσεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση, με αποικοδόμηση άνω του 97% για την IBP και άνω του 90% για την NPX, καθώς και σημαντική ανοργανοποίηση (περίπου 50% και έως 79% αντίστοιχα). Η διεργασία ακολούθησε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητα του TiO₂ για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων από υδατικά συστήματα. [45]

Οι Khedr et al. (2019) [46] μελέτησαν την ηλιακή φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης (IBP) με χρήση νανοκρυσταλλικών φωτοκαταλυτών TiO₂ διαφορετικής φασικής σύστασης (ανατάση, μπρουκίτης και ετεροσύνδεση ανατάση/μπρουκίτη), οι οποίοι παρασκευάστηκαν μέσω υδροθερμικής μεθόδου και συγκρίθηκαν με τον εμπορικό καταλύτη Aeroxide TiO₂ P25.

Έγινε τυπική σύνθεση νανοκρυσταλλικού TiO₂ με διαφορετικές αναλογίες ανατάσης/μπρουκίτη και παρασκευάστηκαν 5 δείγματα σε διαφορετικές τιμές pH 3, 5, 7, 10 και 11. Η φωτοκαταλυτική απόδοση των καταλυτών που συντέθηκαν αξιολογήθηκε μέσω της φωτοαποικοδόμησης της ιβουπροφαίνης υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως. Ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης των φωτοκαταλυτών TiO₂ ετεροσύνδεσης ανατάση/μπρουκίτη ήταν 12,5, 8,5 και 1,6 φορές μεγαλύτερος από αυτόν του καθαρού μπρουκίτη, του καθαρού ανατάση και του εμπορικού P-25, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ετεροδομές TiO₂ παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με τα μονοφασικά υλικά και το P25. Ο βέλτιστος καταλύτης πέτυχε πλήρη αποικοδόμηση της IBP (100%) υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως εντός 5 ωρών, καθώς και υψηλή ανοργανοποίηση, υπερτερώντας του εμπορικού TiO₂. Η ενισχυμένη απόδοση αποδόθηκε στη συνεργιστική δράση των φάσεων

ανατάσης/μπρουκίτη, στη μεγάλη επιφάνεια και στη μειωμένη επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών. [46]



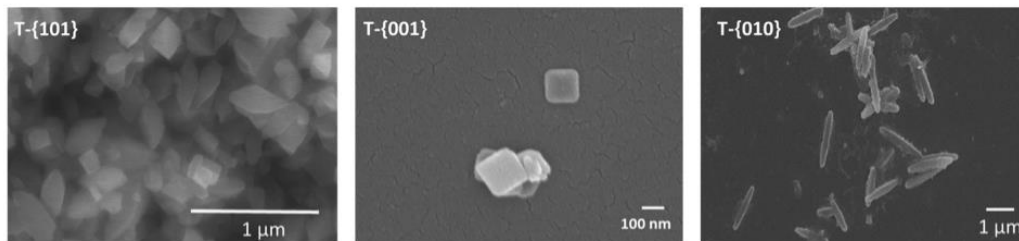
Εικόνα 21. (Α) Μεταβολή της συγκέντρωσης IBF ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο φως, και (Β) σύγκριση του αρχικού ρυθμού αποικοδόμησης του IBF παρουσία φωτοκαταλυτών S1, S2, S3, S4, S5 και P-25 υπό προσομοιωμένη ακτινοβολία ηλιακού φωτός (pH = 7; T = 25 ± 1 °C, αρχική συγκέντρωση IBF = 20 mg L⁻¹, δόση καταλύτη = 0,5 g L⁻¹). [46]

Οι Katal et al. (2020) [52] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροκαταλυτική αποικοδόμηση της ακεταμινοφαίνης με χρήση πολυεδρικών νανοκρυσταλλικών μορφών ανατάση TiO_2 , οι οποίες διέθεταν κυρίαρχες εκτεθειμένες κρυσταλλικές έδρες {001}, {101} και {010}. Χρησιμοποιήθηκε φωτοαντιδραστήρας μεμβράνης συνεχούς ροής (MPR).

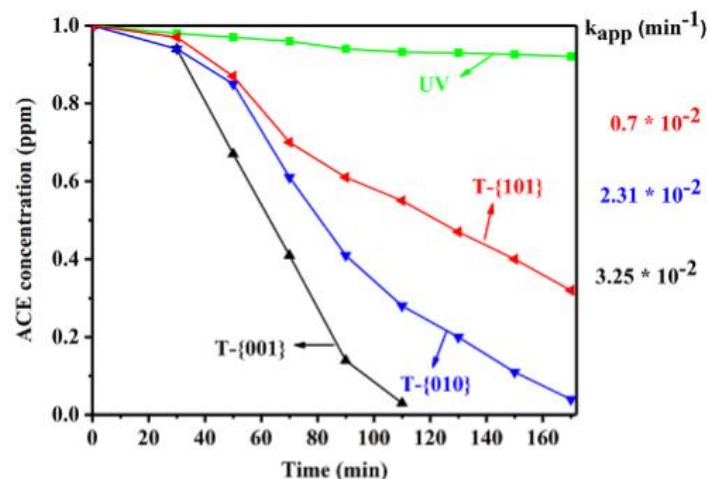
Τα υλικά αξιολογήθηκαν σε συστήματα παρτίδας και συνεχούς ροής, καθώς και σε φωτοηλεκτροκαταλυτική διάταξη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα εξαρτάται έντονα από την εκτεθειμένη κρυσταλλική έδρα, με τα υλικά πλούσια σε {001} και {010} να παρουσιάζουν την υψηλότερη απόδοση στην αποικοδόμηση της ακεταμινοφαίνης.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ακολούθησε τη σειρά {001} > {010} > {101}, ενώ η εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού στη φωτοηλεκτροκατάλυση βελτίωσε τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών και την απόδοση της διεργασίας. Συνολικά, η μελέτη δείχνει ότι η

μορφή και η κρυσταλλική δομή του TiO_2 επηρεάζουν σημαντικά την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων. [52]



Εικόνα 22. Εικόνες SEM των T-{1 0 1}, T-{0 0 1} και T-{0 1 0} [52]

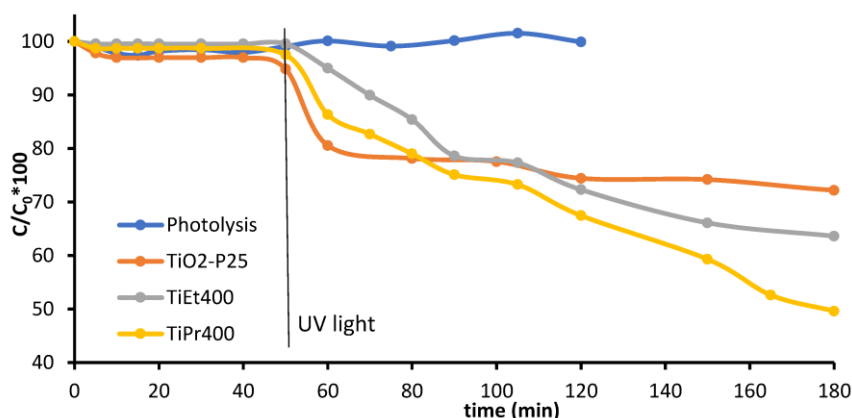


Εικόνα 23. Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ακεταμινοφαίνης παρουσία των συνθετικών φωτοκαταλυτών έναντι του χρόνου.[52]

Οι Trujillano et al. (2022) [54] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της παρακεταμόλης με χρήση TiO_2 ανατάσης που παρασκευάστηκε με sol-gel μέθοδο χρησιμοποιώντας διαφορετικές αλκοόλες, συγκεκριμένα αιθανόλη ή προπανόλη (Et ή Pr). Και στις δύο περιπτώσεις η κρυσταλλική φάση ήταν ανατάση. Η φωτοκαταλυτική δράση αξιολογήθηκε σε αντιδραστήρα UV χαλαζία και συγκρίθηκε με τον εμπορικό TiO_2 -P25. Με την έναρξη της ακτινοβολήσης, ο P25 εμφάνισε ταχύτερη αρχική αποικοδόμηση, ενώ οι συνθετικοί καταλύτες TiPr400 και TiEt400 παρουσίασαν πιο αργή μείωση (20%, 15% και 5% αντίστοιχα στα 10 min). Στη συνέχεια, η αποικοδόμηση με P25 σταθεροποιήθηκε,

ενώ με τους συνθετικούς καταλύτες συνεχίστηκε, με τον TiPr400 να εμφανίζει την υψηλότερη δραστηριότητα.

Οι συνθετικοί καταλύτες παρουσίασαν καλύτερη ή συγκρίσιμη φωτοκαταλυτική απόδοση από τον P25, κυρίως λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας και διαφορών στη μορφολογία, με τον TiPr400 που παρασκευάστηκε με προπανόλη, να είναι ο πιο αποδοτικός. [54]



Εικόνα 24. Καμπύλες % αποικοδόμησης έναντι του χρόνου αντίδρασης των δειγμάτων. Η φωτόλυση και τα αποτελέσματα για TiO₂-P25 παρέχονται για σύγκριση. Η κάθετη γραμμή υποδεικνύει την ενεργοποίηση της λάμπας UV. [54]

Οι Blangetti et al. (2023) [53] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της παρακεταμόλης υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως, χρησιμοποιώντας τέσσερις εμπορικές σκόνες TiO₂: ανατάση, ρουτίλιο, μπρουκίτη και το μείγμα ανατάση/ρουτίλιου P25. Η δραστηριότητα αξιολογήθηκε υπό 1 SUN, με σκοπό τη σύγκριση διαφορετικών φάσεων TiO₂ ως προς την αποικοδόμηση και τα προϊόντα μετατροπής.

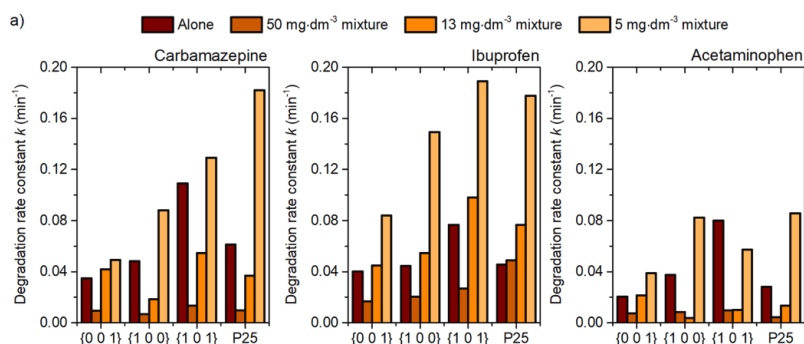
Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ρουτίλιο παρουσίασε τη χαμηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση, ενώ η ανατάση και ιδιαίτερα ο μπρουκίτης εμφάνισαν υψηλότερη δραστηριότητα από το P25, οδηγώντας σε σχεδόν πλήρη αποικοδόμηση της παρακεταμόλης. Η υψηλή απόδοση της εμπορικής ανατάσης αποδόθηκε σε επιφανειακά υπολείμματα φωσφορικών, τα οποία φαίνεται να ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, ενώ η τροποποίηση με K₃PO₄ επιβεβαίωσε περαιτέρω αυτόν τον ρόλο. Αντίθετα, η παρουσία γλωρίου στο ρουτίλιο δεν επηρέασε σημαντικά τη χαμηλή του δραστηριότητα.

Η μελέτη έδειξε ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 εξαρτάται έντονα από τη κρυσταλλική φάση και τις επιφανειακές χημικές ιδιότητες, με τον μπρουκίτη να παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλή απόδοση υπό ηλιακή ακτινοβολία. [53]

Οι Dudziak et al. (2023) [51] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση φαρμακευτικών ρύπων, συγκεκριμένα καρβαμαζεπίνης, ιβουπροφαίνης και ακεταμινοφαίνης, με χρήση πολυεδρικών νανοδομών TiO_2 ανατάσης που εκθέτουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές έδρες ($\{001\}$, $\{100\}$, $\{101\}$). Τα υλικά παρασκευάστηκαν μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου και αποτελούν μονοφασικό TiO_2 ανατάσης.

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αξιολογήθηκε υπό UV ακτινοβολία, τόσο για μεμονωμένα διαλύματα όσο και για μίγματα των ρύπων, και συγκρίθηκε με εμπορικό TiO_2 P25. Οι ρύποι παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά προσρόφησης και αποικοδόμησης, με την ιβουπροφαίνη να εμφανίζει γενικά μεγαλύτερη προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η καρβαμαζεπίνη και η ακεταμινοφαίνη εμφάνισαν διαφορετικούς ρυθμούς μετατροπής.

Συνολικά, τα σωματίδια που εκθέτουν τις $\{101\}$ έδρες εμφάνισαν την υψηλότερη φωτοκαταλυτική απόδοση για όλους τους ρύπους, ενώ τα $\{001\}$ την χαμηλότερη. Η σειρά δραστηριότητας ήταν γενικά $\{101\} > \{100\} > \{001\}$. Η μελέτη κατέληξε ότι τόσο η φύση του ρύπου όσο και η εκτεθειμένη κρυσταλλική έδρα επηρεάζουν σημαντικά την αποικοδόμηση, με την ιβουπροφαίνη να αποδομείται κατά προτεραιότητα σε μεικτά συστήματα.[51]



Εικόνα 25. Σύγκριση των σταθερών ρυθμού αποικοδόμησης για την καρβαμαζεπίνη, την ιβουπροφαίνη και την ακεταμινοφαίνη, έναντι των φωτοκαταλυτών TiO_2 : επίδραση του

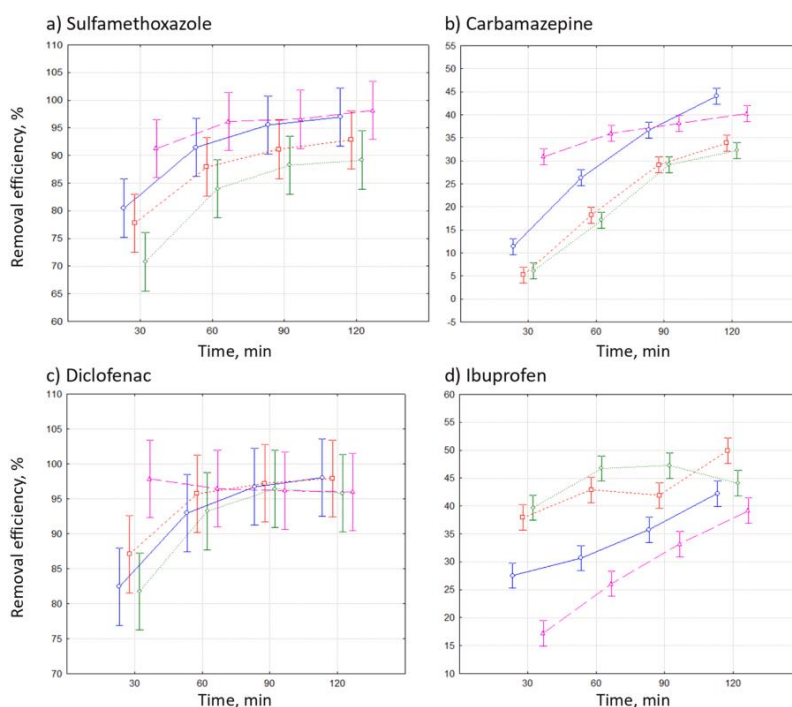
**φαρμακευτικού μείγματος και της συγκέντρωσής του (α) και δοκιμές σταθερότητας των συνθετικών
δειγμάτων κατά τη διαδικασία αποικοδόμησης του μείγματος $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^3$ [51]**

Οι Całus-Makowska et al. (2024) [49] μελέτησαν την ταυτόχρονη απομάκρυνση ιβουπροφαίνης, καρβαμαζεπίνης, σουλφαμεθοξαζόλης και δικλοφενάκης από υδατικά διαλύματα με συνδυασμό προσρόφησης (βιοκάρβουνου και ενεργού άνθρακα) και φωτοκατάλυσης με TiO_2 υπό UV ακτινοβολία (253,4 nm), σε pH περίπου 5.

Η μελέτη αξιολόγησε την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ενώσεων τόσο σε διαλύματα με ένα ρύπο όσο και σε μικτά διαλύματα, δίνοντας έμφαση στην ανταγωνιστική συμπεριφορά μεταξύ των ρύπων. Παρατηρήθηκε ότι η φωτοκατάλυση με TiO_2 ήταν πιο αποδοτική από την προσρόφηση, με τη δικλοφενάκη να παρουσιάζει την υψηλότερη απομάκρυνση (έως ~98% σε 120 min), ενώ η ιβουπροφαίνη εμφάνισε χαμηλότερη απόδοση (~50%).

Στο πλαίσιο της προσρόφησης ο ενεργός άνθρακας εμφάνισε γενικά υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης των φαρμακευτικών ενώσεων σε σχέση με τον βιοάνθρακα. Ωστόσο, η συνολική αποτελεσματικότητα της προσρόφησης ήταν περιορισμένη, ιδιαίτερα για τη δικλοφενάκη και την ιβουπροφαίνη, ενώ παρατηρήθηκαν φαινόμενα ανταγωνισμού μεταξύ των φαρμάκων σε μικτά διαλύματα.

Τέλος, η απόδοση της διεργασίας επηρεάστηκε από παραμέτρους όπως το pH, ο χρόνος επαφής και η δοσολογία του TiO_2 , με τη δικλοφενάκη να εμφανίζει ισχυρότερη εξάρτηση από τον χρόνο επαφής. Αναφέρεται ότι η ακινητοποίηση του TiO_2 μπορεί να αποτελέσει αποτελεσματική προσέγγιση για εφαρμογές επεξεργασίας νερού με πολλαπλούς ρύπους.
[49]



Εικόνα 26. Αποδοτικότητα απομάκρυνσης για τις 4 φαρμακευτικές ουσίες κατά τη διαδικασία της φωτοκατάλυσης. [50]

Οι Akuma et al. (2025) [48] μελέτησαν τη βελτιστοποίηση του φωτοκαταλύτη ανατάσης TiO_2 για την αποικοδόμηση της δικλοφενάκης (DCF) με χρήση μεθοδολογίας επιφάνειας απόκρισης. Ο φωτοκαταλύτης συντέθηκε με μέθοδο sol-gel με υποβοήθηση οξέως, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία σύνθεσης και πύρωσης, ώστε να ληφθεί καθαρή φάση ανατάσης. Ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε λάμπα UV LED.

Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση πραγματοποιήθηκε υπό UV/ορατή ακτινοβολία, με τη δραστηριότητα να εξαρτάται έντονα από τις συνθήκες σύνθεσης. Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση της DCF στο σκοτάδι ήταν υψηλή (έως ~75%), για δείγματα που συντέθηκαν στους 40 °C, ενώ μειώθηκε σημαντικά όταν η θερμοκρασία σύνθεσης αυξήθηκε 70 °C ή 100 °C.

Μετά την πύρωση (400–500 °C), η ικανότητα προσρόφησης μειώθηκε σημαντικά, ενώ η φωτοκαταλυτική απόδοση αυξήθηκε. Τα πυρωμένα δείγματα παρουσίασαν ρυθμούς αποικοδόμησης υψηλότερους από το εμπορικό TiO_2 P25 (έως 1,5 φορές), ενώ η πλήρης μεταλλοποίηση της DCF επιτεύχθηκε σε περίπου 120 min υπό προσομοιωμένο ηλιακό φως.

Η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης για τα δείγματα που πυρώθηκαν στους 400–500 °C ήταν 1,4–1,5 φορές υψηλότερη σε σχέση με το P25 TiO_2 .

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική απόδοση του TiO_2 καθορίζεται από τον συνδυασμό κρυσταλλικότητας, ειδικής επιφάνειας και διαχωρισμού φορέων φορτίου, οι οποίοι επηρεάζονται από τις συνθήκες σύνθεσης και πύρωσης. Η μελέτη καταλήγει ότι η κατάλληλη ισορροπία αυτών των παραμέτρων είναι κρίσιμη για τη βελτιστοποίηση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης της δικλοφενάκης. [48]

Οι Laua et al. (2026) [50] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης (IBU) χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια ανατάσης TiO_2 υπό ακτινοβολία UV (365 nm). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα ιβουπροφαίνης με συγκεντρώσεις 200–1000 mg L⁻¹, ενώ εξετάστηκαν παράμετροι όπως η δοσολογία του καταλύτη (2,5–15 mg), το pH (4–10) και η θερμοκρασία (15–40 °C).

Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης, με σχεδόν πλήρη μετατροπή της ιβουπροφαίνης υπό βέλτιστες συνθήκες. Η κινητική της διεργασίας περιγράφηκε ικανοποιητικά από το μοντέλο Langmuir–Hinshelwood, υποδεικνύοντας ότι η διαδικασία καθορίζεται από την προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του TiO_2 και τη μεταφορά μάζας.

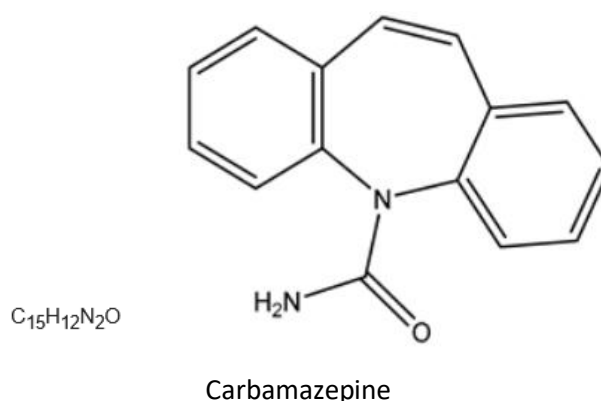
Η απόδοση της φωτοκατάλυσης επηρεάστηκε έντονα από το pH, με υψηλότερη δραστηριότητα σε όξινες συνθήκες (pH 4), ενώ μειώθηκε σημαντικά με την αύξηση του pH. Αντίστοιχα, η δοσολογία του καταλύτη επηρέασε την προσρόφηση και τον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων αποικοδόμησης. Επιπλέον, η προσθήκη μικρής ποσότητας H_2O_2 ενίσχυσε σημαντικά τον ρυθμό αποικοδόμησης, λόγω αυξημένου σχηματισμού ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$), που αποτελούν τον κύριο οξειδωτικό μηχανισμό της διεργασίας.

Η μελέτη καταδεικνύει ότι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ιβουπροφαίνης με TiO_2 είναι μια ιδιαίτερα αποτελεσματική διεργασία, με κρίσιμους παράγοντες ελέγχου το pH, τη δοσολογία καταλύτη και τις συνθήκες παραγωγής ενεργών ριζών. [50]

2.3.3 Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αντιεπιληπτικών φαρμάκων σε υδάτινο περιβάλλον με τη χρήση του φωτοκαταλύτη TiO_2

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται μελέτες που αφορούν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση αντιεπιληπτικών φαρμάκων σε υδατικά περιβάλλοντα με τη χρήση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλύτη. Τα αντιεπιληπτικά φάρμακα αποτελούν μια κατηγορία φαρμακευτικών ρύπων που ανιχνεύονται συχνά σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα λόγω της περιορισμένης απομάκρυνσής τους σε συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Για τον λόγο αυτό, έχουν μελετηθεί εκτενώς προηγμένες διεργασίες οξειδωσης, όπως η ετερογενής φωτοκατάλυση, με στόχο την αποτελεσματική αποικοδόμησή τους.

Στη βιβλιογραφία, αντιπροσωπευτικά αντιεπιληπτικά φάρμακα που εμφανίζονται σε υδατικά συστήματα και έχουν αποτελέσει αντικείμενο μελετών φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης είναι η καρβαμαζεπίνη και η λεβετιρακετάμη. Στη συνέχεια παρουσιάζεται χρονολογική ανασκόπηση ενδεικτικών πειραματικών εργασιών που αφορούν την αποικοδόμηση των συγκεκριμένων ενώσεων με τη χρήση TiO_2 ως φωτοκαταλύτη.



Εικόνα 27. Μοριακή δομή καρβαμαζεπίνης [60]

Οι Chinnaiyan et al. (2020) [59] μελέτησαν την ετερογενή φωτοκαταλυτική απομάκρυνση της λεβετιρακετάμης (LEV) από υδατικά διαλύματα με χρήση φωτοαντιδραστήρα UV/ TiO_2 . Η διεργασία αξιολογήθηκε ως προς τρεις βασικές παραμέτρους: την αρχική

συγκέντρωση του ρύπου ($50-100 \text{ mg L}^{-1}$), τη δοσολογία του TiO_2 ($500-1000 \text{ mg L}^{-1}$) και τον χρόνο αντίδρασης (10–30 min).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση της LEV επηρεάζεται σημαντικά από όλους τους εξεταζόμενους παράγοντες, με ποσοστά απομάκρυνσης που κυμάνθηκαν περίπου από 32% έως 55%. Η μέγιστη απόδοση (~52%) επιτεύχθηκε σε χρόνο αντίδρασης 30 min και δοσολογία TiO_2 500 mg L^{-1} , ενώ παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση είναι υψηλότερη σε μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις (έως $\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$).

Η μελέτη έδειξε ότι η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της λεβετιρακετάμης με TiO_2 εξαρτάται έντονα από τη δοσολογία του καταλύτη, τη συγκέντρωση του ρύπου και τον χρόνο επαφής, επιβεβαιώνοντας τη σημασία της βελτιστοποίησης των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας. [59]

Initial LEV Conc. (mg/L)	Time (min)	Photo catalyst TiO_2 concentration (mg/L)	LEV removal (%)
75	20	750	32
75	20	750	45
100	30	500	54
75	10	750	47
75	20	750	49
50	10	500	38
75	20	1000	43
75	20	500	51
75	20	750	36
50	20	750	42
75	30	750	48
100	20	750	48
100	30	1000	51
50	10	1000	37
100	10	1000	34
100	10	500	41
50	30	500	48
50	30	1000	55
75	20	750	42
75	20	750	38

Πίνακας 1. Πειραματικές συνθήκες και αποτέλεσμα του τριπαραγοντικού σχεδιασμού [59]

Οι Ran et al. (2020) [60] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της καρβαμαζεπίνης (CBZ) σε υδατικά διαλύματα με χρήση νανοσωματιδίων TiO_2 υπό ακτινοβολία UV-LED. Η μελέτη διερεύνησε την επίδραση βασικών παραμέτρων, όπως η κρυσταλλική μορφή του TiO_2 (ανατάση, ρουτίλιο και μικτή φάση), η δοσολογία του

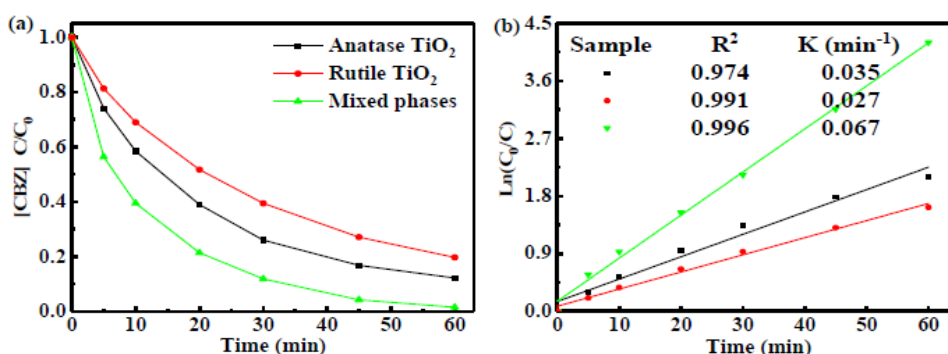
καταλύτη, το pH, η ένταση και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, καθώς και η αρχική συγκέντρωση του ρύπου.

Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή αποτελεσματικότητα αποικοδόμησης, με τη μικτή φάση TiO₂ να παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση, επιτυγχάνοντας σχεδόν πλήρη απομάκρυνση της CBZ (~98,5% σε 60 min). Η απόδοση ήταν υψηλότερη υπό ακτινοβολία 365 nm σε σύγκριση με τα 275 nm, ενώ η κινητική της διεργασίας ακολούθησε ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο. Ο ρυθμός αποικοδόμησης επηρεάστηκε σημαντικά από το pH, την ένταση ακτινοβολίας και τη δοσολογία του TiO₂, με τη βέλτιστη τιμή για τη μικτή φάση να είναι 2,8 g/L. Υπερβολική ποσότητα καταλύτη οδήγησε σε μείωση της απόδοσης λόγω σκέδασης φωτός.

Επιπλέον, η παρουσία ιόντων CO₃²⁻, HCO₃⁻ και Fe³⁺ ενίσχυσε την αποικοδόμηση της CBZ, ενώ τα ιόντα Cu²⁺ την ανέστειλαν, γεγονός που υποδεικνύει τη σημαντική επίδραση του πραγματικού υδατικού περιβάλλοντος στη διεργασία. Η ρίζα υδροξυλίου (•OH) αναγνωρίστηκε ως το κύριο ενεργό είδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.

Η μελέτη έδειξε ότι η UV-LED/TiO₂ φωτοκατάλυση αποτελεί αποτελεσματική και υποσχόμενη μέθοδο για την απομάκρυνση της καρβαμαζεπίνης από υδατικά συστήματα.

[60]

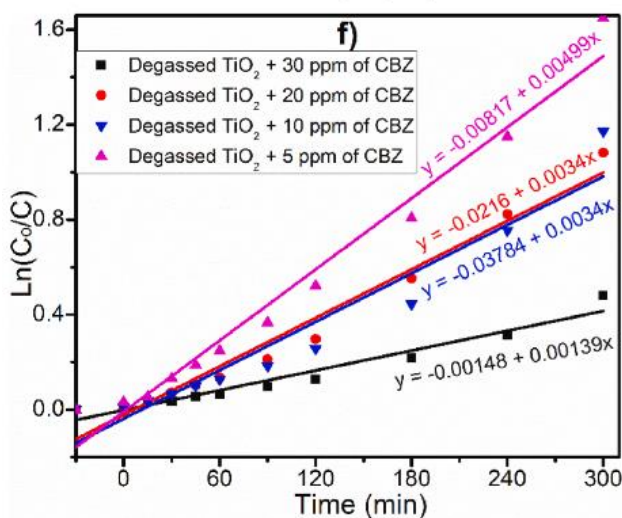


Εικόνα 28. α) Αποικοδόμηση του CBZ με UV-LED/TiO₂ χρησιμοποιώντας διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές φωτοκαταλύτη νανο-TiO₂. (β) Τα ψευδο-κινητικά μοντέλα πρώτης τάξης της αποικοδόμησης του CBZ με UV-LED/TiO₂ χρησιμοποιώντας διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές φωτοκαταλύτη νανο-TiO₂. C(CBZ)₀ = 18,8 μM· θερμοκρασία λειτουργίας = 20 °C· μήκος κύματος UV-LED = 365 nm· pH λειτουργίας = 7,6· και C (TiO₂ μικτής φάσης) = 2,0 g/L. [60]

Οι Jahdi et al. (2023) [58] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της καρβαμαζεπίνης (CBZ) σε υδατικά διαλύματα με χρήση ελαττωματικού νανοϋλικού TiO_2 , το οποίο εμφανίζει ενισχυμένη φωτοκαταλυτική δράση λόγω παρουσίας κενών οξυγόνου και νέων ενεργειακών επιπέδων που διευκολύνουν τον διαχωρισμό φορέων φορτίου. Η παρασκευή του υλικού πραγματοποιήθηκε με υδροθερμική μέθοδο με τη βοήθεια μικροκυμάτων και επακόλουθη ανόπτηση υπό κενό.

Η μελέτη έδειξε υψηλή απόδοση αποικοδόμησης της CBZ υπό ηλιακή, προσομοιωμένη ηλιακή και ορατή ακτινοβολία, με μέγιστη απομάκρυνση περίπου 94,6% σε 240 min υπό ηλιακό φως. Η κινητική της φωτοκαταλυτικής διεργασίας ακολούθησε το ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο. Η απόδοση επηρεάστηκε έντονα από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου και τον τύπο ακτινοβολίας, με την ηλιακή ακτινοβολία να οδηγεί στη βέλτιστη κινητική συμπεριφορά.

Επιπλέον, το ελαττωματικό TiO_2 παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα σε σχέση με το παρθένο TiO_2 , λόγω ενισχυμένης παραγωγής δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS). Επιπλέον, επιτεύχθηκε ένα εξαιρετικό επίπεδο ανοργανοποίησης (88,84%). Η μελέτη κατέληξε ότι η δημιουργία επιφανειακών ελαττωμάτων αποτελεί αποτελεσματική στρατηγική για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επίμονων φαρμακευτικών ρύπων όπως η καρβαμαζεπίνη και προτείνεται η περαιτέρω αξιοποίησή του σε συστήματα επεξεργασίας νερού. [58]



Εικόνα 29. Κινητική αντίδρασης της αποικοδόμησης 5, 10, 20 και 30 ppm CBZ χρησιμοποιώντας 0,5 g/L του ελαττωματικού TiO_2 . [58]

3. Εναλλακτικοί και τροποποιημένοι φωτοκαταλύτες βασισμένοι σε TiO_2 για την αποικοδόμηση φαρμακευτικών ενώσεων

Πέρα από τη χρήση του καθαρού TiO_2 , έχουν αναπτυχθεί και μελετηθεί διάφορες τροποποιημένες μορφές του φωτοκαταλύτη, με στόχο τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης και την επέκταση της ενεργοποίησης του στο ορατό φάσμα. Σε αυτές περιλαμβάνονται η εναπόθεση του TiO_2 σε υποστρώματα ή υποστηρικτικά υλικά, καθώς και η τροποποίησή του μέσω ντοπαρίσματος με μέταλλα ή μη μεταλλικά στοιχεία.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικές βιβλιογραφικές μελέτες που εξετάζουν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση φαρμακευτικών ρύπων με χρήση TiO_2 .

Ακίνητοποιημένοι/στηριγμένοι φωτοκαταλύτες TiO_2

Οι Długosz et al. (2015) [24] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) σε υδατικό διάλυμα με πλωτό φωτοκαταλύτη TiO_2 σε διογκωμένο περλίτη (EP- TiO_2 -773). Η διεργασία ακολούθησε κινητική Langmuir–Hinshelwood ψευδο-πρώτης τάξης, με σαφώς υψηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης σε σχέση με τη φωτόλυση.

Η επίδραση του pH (1, 5,1 και 10) ήταν σημαντική τόσο για την προσρόφηση όσο και για την απόδοση, με μέγιστη προσρόφηση σε pH 5,1, αλλά ταχύτερη αποικοδόμηση σε pH 10, γεγονός που υποδεικνύει ότι η προσρόφηση δεν αποτελεί τον μοναδικό καθοριστικό παράγοντα της διεργασίας. Ο μηχανισμός αποδόμησης αποδόθηκε κυρίως σε ρίζες υδροξυλίου, ενώ ο πλωτός καταλύτης παρουσίασε πλεονεκτήματα ως προς την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση. [24]

Σε άλλη έρευνα οι Fischer et al. (2015) [47] μελέτησαν την αποικοδόμηση της δικλοφενάκης χρησιμοποιώντας φωτοκαταλυτικό σύστημα νανοσωληναρίων TiO_2 ακίνητοποιημένων σε μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (TiO_2 -PES), τόσο σε στατική όσο

και σε συνεχή διάταξη ροής. Το σύστημα παρουσίασε υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα, επιτρέποντας αποτελεσματική απομάκρυνση του ρύπου, με καλύτερη απόδοση σε χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις. Παράλληλα, αξιολογήθηκε και η οικοτοξικότητα, όπου διαπιστώθηκε σημαντική μείωση της τοξικότητας μετά τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία σε σύγκριση με τη φωτόλυση και το ακατέργαστο διάλυμα. Συνολικά, η μεμβράνη TiO_2 -PES αποδείχθηκε αποτελεσματικό και σταθερό φωτοκαταλυτικό σύστημα για συνεχή επεξεργασία υδατικών ρύπων. [47]

Επιπρόσθετα οι Bui et al. (2022) [23] μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της σουλφαμεθοξαζόλης (SMX) με χρήση ακινητοποιημένου κεραμικού φωτοκαταλύτη TiO_2 (PFS-01) υπό ακτινοβολία UVA. Ο καταλύτης, αποτελούμενος από ανατάση, ρουτίλιο και μπρουκίτη, ήταν ενσωματωμένος σε κεραμικό μονόλιθο και τοποθετημένος σε σύστημα ροής με κυκλοφορία του διαλύματος.

Η διεργασία πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες pH, με τη μέγιστη απόδοση αποικοδόμησης να επιτυγχάνεται σε pH 5 (85,6%), ενώ χαμηλότερες αποδόσεις παρατηρήθηκαν σε ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες. Η απόδοση επηρεάστηκε επίσης από την αρχική συγκέντρωση της SMX και τη σύσταση του υδατικού μέσου, με την παρουσία ανόργανων ιόντων και διαλυμένης οργανικής ύλης να μειώνει τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Παράλληλα, ο καταλύτης παρουσίασε υψηλή σταθερότητα και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης χωρίς σημαντική απώλεια δραστηριότητας. [23]

Σε άλλη μελέτη οι Willis et al. (2023) [26] μελέτησαν την αποικοδόμηση μικρορύπων στο νερό με χρήση ακινητοποιημένου φωτοκαταλύτη TiO_2 διπλού πόρου. Ο εμπορικός καταλύτης P25 ακινητοποιήθηκε σε μεσοπορώδη μεμβράνη προσαρτημένη σε μακροπορώδεις ίνες χαλαζία (QF), με στόχο την αύξηση της επιφάνειας, τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας και την αποτελεσματικότερη διαχείριση της ακτινοβολίας.

Η φωτοκαταλυτική διεργασία πραγματοποιήθηκε υπό υπεριώδη ακτινοβολία (<385 nm) σε pH 6,5. Το σύστημα P25/QF παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη απόδοση αποικοδόμησης σε σύγκριση με εκείνη των εμπορικών AOP UVC/ H_2O_2 , αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα της διπλά πορώδους δομής στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων από

υδατικά διαλύματα. Το προτεινόμενο σύστημα παρουσιάζει επίσης πρακτικό ενδιαφέρον για εφαρμογές επεξεργασίας νερού. [26]

Πράσινες και οικολογικές μέθοδοι παρασκευής φωτοκαταλυτών TiO_2

Η πράσινη σύνθεση αποτελεί μια απλή, μη τοξική, οικονομικά αποδοτική και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο παρασκευής νανοσωματιδίων, η οποία έχει προσελκύσει αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Στο πλαίσιο της ανάπτυξης βιώσιμων τεχνολογιών, η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων και φυσικών βιοδραστικών ενώσεων για τη σύνθεση νανοσωματιδίων TiO_2 προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς μειώνει τη χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών και περιορίζει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της διαδικασίας. [56]

Οι González-Ballesteros et al. (2025) [55] μελέτησαν νανوسύνθετα Au/TiO_2 που παρασκευάστηκαν μέσω πράσινης σύνθεσης με χρήση κερσετίνης ως αναγωγικού παράγοντα, για τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του αντιβιοτικού σιπροφλοξασίνης. Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Au στην επιφάνεια του TiO_2 (P25) στοχεύει στην ενίσχυση της απορρόφησης ορατού φωτός μέσω πλάσμονικού συντονισμού, βελτιώνοντας έτσι τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

Η μελέτη έδειξε ότι τα νανوسύνθετα Au/TiO_2 επιτυγχάνουν υψηλή απόδοση αποικοδόμησης της σιπροφλοξασίνης (έως 95% υπό προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία και 86% υπό UV), ενώ η διαδικασία ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (Langmuir–Hinshelwood). Η βέλτιστη απόδοση παρατηρήθηκε σε συγκεκριμένα φορτία Au (0,5–1% κ.β.), γεγονός που υποδεικνύει τη σημασία της σωστής τροποποίησης του καταλύτη. Συνολικά, η μελέτη καταδεικνύει ότι τα πλάσμονικά νανوسύνθετα Au/TiO_2 αποτελούν μια αποδοτική και βιώσιμη προσέγγιση για την απομάκρυνση αντιβιοτικών από υδατικά συστήματα. [55]

Σύνθετοι / τροποποιημένοι φωτοκαταλύτες TiO_2

Οι Mouchtari et al. (2020) [56] μελέτησαν σύνθετα υλικά AC/ TiO_2 για την ταυτόχρονη προσρόφηση και φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση φαρμακευτικών ρύπων (τη δικλοφενάκη (DCF), την καρβαμαζεπίνη (CBZ) και τη σουλφαμεθοξαζόλη (SMX)) σε υδατικά διαλύματα. Τα υλικά βασίστηκαν σε ενεργό άνθρακα που προέρχεται από κελύφη δέντρων *Argania Spinosa* και εμπορικό TiO_2 (Degussa P25).

Το συνθετικό υλικό εμφάνισε υψηλή ικανότητα προσρόφησης (Q_{max} 105,3–153,8 mg/g) με ταχεία επίτευξη ισορροπίας (~60 min). Η αποικοδόμηση ακολούθησε ψευδο-πρώτης τάξης κινητική, με τη δικλοφενάκη να παρουσιάζει την υψηλότερη ταχύτητα αποδόμησης. Παράλληλα, παρατηρήθηκε ότι η απόδοση του συστήματος επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε TiO_2 , με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να ευνοούν αρχικά ταχύτερους ρυθμούς αντίδρασης. Συνολικά, το AC/ TiO_2 έδειξε συνεργιστική δράση προσρόφησης–φωτοκατάλυσης και υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων από υδατικά συστήματα. [56]

Σε άλλη έρευνα οι Evgenidou et al. (2021) [60] μελέτησαν φωτοκαταλύτες TiO_2 τροποποιημένους με Cu για την αποικοδόμηση μείγματος οκτώ αντιβιοτικών σε υδατικά διαλύματα. Ο βέλτιστος καταλύτης (0,8% κ.β. Cu) παρουσίασε ταχεία και σχεδόν πλήρη απομάκρυνση των ενώσεων εντός 30 min, ενώ επιτεύχθηκε και σημαντικός βαθμός ανοργανοποίησης (75% TOC σε 6 h) καθώς και εξάλειψη της αντιμικροβιακής δράσης. Η διαδικασία ακολούθησε κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, με τη φωτοκαταλυτική απόδοση να επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του καταλύτη και την περιεκτικότητα σε Cu, όπου υψηλότερες φορτίσεις οδήγησαν σε μείωση της απόδοσης λόγω φαινομένων επανασυνδυασμού φορέων φορτίου. Συνολικά, ο Cu- TiO_2 καταλύτης αποδείχθηκε αποτελεσματικός και επαναχρησιμοποιήσιμος για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων και την επεξεργασία λυμάτων.[60]

4. Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία ανέδειξε τη σημαντική πρόοδο που έχει σημειωθεί στην ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων βασισμένων στο TiO_2 για την αποικοδόμηση

φαρμακευτικών ρύπων σε υδατικά περιβάλλοντα. Η υψηλή απόδοση του φωτοκαταλύτη TiO_2 στις παραπάνω μελέτες αποδίδεται στο κατάλληλο ενεργειακό χάσμα, στην ισορροπία φάσεων ανατάσης/ρουτιλίου και στην υψηλή παραγωγή δραστικών ειδών. Παρακάτω ακολουθούν οι παράμετροι που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του.

Επίδραση του pH:

Το pH του διαλύματος αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που επηρεάζει την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης, καθώς καθορίζει τη μορφή του ρύπου (κατιονική, ουδέτερη ή ανιοντική) και το επιφανειακό φορτίο του TiO_2 . Οι περισσότερες μελέτες δείχνουν βέλτιστη αποικοδόμηση σε ελαφρώς αλκαλικό ή ουδέτερο pH (π.χ. TC pH 8,7, MNZ pH 7, CIP pH 5,8–7), ενώ ακραίες τιμές pH μειώνουν την απόδοση λόγω μειωμένης προσρόφησης ή αναστολής σχηματισμού ριζών υδροξυλίου [14][15][30].

Συγκέντρωση και μορφή TiO_2 :

Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της δόσης του καταλύτη βελτιώνει την απόδοση μέχρι ένα βέλτιστο όριο, πέρα από το οποίο δεν παρατηρείται περαιτέρω βελτίωση, αλλά συνήθως μείωση, λόγω συσσωμάτωσης σωματιδίων. Η χρήση εναιωρημάτων P25 TiO_2 (συνήθως μίγμα ανατάσης/ρουτιλίου) είναι κοινή, ενώ η ενσωμάτωση σε φορείς όπως διογκωμένος περλίτης επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση και διευκολύνει την εφαρμογή σε μεγαλύτερες δεξαμενές [16][24].

Μηχανισμός αποικοδόμησης:

Η κύρια διαδικασία αποικοδόμησης βασίζεται στη δράση των δραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), κυρίως ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$) και οπών (h^+). Η συμμετοχή άλλων ROS είναι περιορισμένη.

Πηγή φωτός και ένταση:

Η UV-C ακτινοβολία συχνά οδηγεί σε ταχύτερη αποικοδόμηση, λόγω υψηλότερης ενέργειας και απορροφητικότητας του TiO_2 , ενώ η φωτόλυση χωρίς TiO_2 είναι σημαντικά λιγότερο αποτελεσματική [16][30]. Οι πιο συχνές πηγές ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται είναι οι UV-A και UV-C. Το ορατό φως χρησιμοποιείται λιγότερο, λόγω του ότι δεν ανήκει στο φάσμα που απορροφάει το TiO_2 .

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ρύπου:

Υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις φαρμάκων μειώνουν τους ρυθμούς αποικοδόμησης λόγω ανταγωνιστικής απορρόφησης φωτονίων ή περιορισμένης προσρόφησης στα ενεργά κέντρα του καταλύτη ή λόγω μειωμένης διείσδυσης φωτός, όπως παρατηρήθηκε σε MNZ και σουλφαμιδικές ουσίες [18][30].

Εφαρμογή σε διάφορα φαρμακευτικά μόρια:

Το TiO₂ είναι αποτελεσματικό έναντι πολλών αντιβιοτικών αναλγητικών, αντιφλεγμονωδών και αντιεπιληπτικών φαρμάκων, όπως τετρακυκλίνες, σουλφαμιδικές ουσίες, αμοξικιλίνη, αμπικιλίνη, κλοξακιλλίνη, σιπροφλοξασίνη, μοξιφλοξασίνη, μετρονιδαζόλη, βουπροφαίνη, δικλοφενάκη, καρβαμαζεπίνη και ναπροξένη. Οι σταθερές ρυθμού αποικοδόμησης κυμαίνονται ανάλογα με το φάρμακο, τις συνθήκες pH και τη δοσολογία TiO₂.

Κινητική αποικοδόμησης:

Στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές διεργασίες παρατηρείται ότι η κινητική περιγράφεται από ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο, το οποίο συχνά ερμηνεύεται μέσω του μοντέλου Langmuir–Hinshelwood.

Ενδιάμεσα προϊόντα:

Παρατηρήθηκε σχεδόν σε όλες τις έρευνες πως δεν εξασφαλίζεται πλήρης ανοργανοποίηση του ρύπου. Επιπλέον παρατηρήθηκε η παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων που σε ορισμένες περιπτώσεις ήταν πιο τοξικά από τις μητρικές ουσίες. Ακόμη τα ενδιάμεσα προϊόντα μπορεί να σχετίζονται με πιθανή αντιβακτηριακή δράση ή χρόνια τοξικότητα.

Αειφορία και επαναχρησιμοποίηση:

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO₂ παραμένει σταθερή ακόμη και μετά από πολλαπλούς κύκλους χρήσης, ενώ η τροποποίηση του TiO₂ ή η χρήση φορέων (π.χ. EP-TiO₂) επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση και μειώνει την ανάγκη για διαχωρισμό από το νερό, καθιστώντας την τεχνική πιο βιώσιμη και οικονομική.

Συμπέρασμα για την αποκατάσταση υδάτινου περιβάλλοντος:

Η φωτοκαταλυτική τεχνολογία με TiO₂ είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την απομάκρυνση ανθεκτικών φαρμακευτικών ενώσεων από υδατικά συστήματα. Παρέχει

γρήγορη αποικοδόμηση, μπορεί να μειώσει τον σχηματισμό ή τη συγκέντρωση ενδιάμεσων προϊόντων, αλλά δεν τον εξαλείφει πλήρως και μπορεί να ενσωματωθεί σε εργαστηριακούς και πιλοτικούς αντιδραστήρες για την απορρύπανση λυμάτων και φυσικών δεξαμενών.

5. Μελλοντικές εργασίες

Συνολικά, το καθαρό TiO_2 παρουσιάζει υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα υπό υπεριώδη ακτινοβολία, ωστόσο περιορίζεται από την αδυναμία αξιοποίησης του ορατού φωτός και τη μειωμένη απόδοση σε πραγματικές συνθήκες επεξεργασίας νερού. Επιπλέον, η χρήση λεπτόκοκκων σωματιδίων σε αιώρημα μπορεί να οδηγήσει σε καθίζηση και μειωμένη απορρόφηση φωτός, ενώ οι ακινητοποιημένοι καταλύτες συχνά εμφανίζουν περιορισμούς στη μεταφορά μάζας. [24, 26]

Επιπλέον, οι παραδοσιακές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων TiO_2 είναι ενεργοβόρες, δαπανηρές και χρησιμοποιούν επικίνδυνα χημικά, με πιθανές περιβαλλοντικές και υγειονομικές επιπτώσεις [29]. Για την αντιμετώπιση αυτών των περιορισμών, οι ερευνητές στρέφονται σε νέες στρατηγικές, όπως η χρήση ακινητοποιημένων καταλυτών σε υποστρώματα ινών ή γυαλιού και η ανάπτυξη διπλά πορωδών συστημάτων, που βελτιώνουν την επιφάνεια, τη μεταφορά μάζας και τη διαχείριση του φωτός, αυξάνοντας την αποδοτικότητα της διεργασίας [26].

Μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να εστιάσουν στην τροποποίηση του TiO_2 (π.χ. ντόπινγκ με μέταλλα ή μη μέταλλα), ώστε να επεκταθεί η φωτοαπόκριση στο ορατό φάσμα. Παράλληλα, απαιτείται περισσότερη έρευνα σε πραγματικά συστήματα λυμάτων, όπου η παρουσία οργανικών και ανόργανων ουσιών επηρεάζει σημαντικά την απόδοση. Εξίσου σημαντική είναι η παρακολούθηση των ενδιάμεσων προϊόντων, καθώς η ατελής αποικοδόμηση μπορεί να οδηγήσει σε πιο ανθεκτικές ή τοξικές ενώσεις, γεγονός που αναδεικνύει την ανάγκη για ασφαλείς και βιώσιμες φωτοκαταλυτικές τεχνολογίες [41].

Η ανάπτυξη πιο πράσινων και βιώσιμων μεθόδων σύνθεσης έχει εφαρμοστεί τα τελευταία χρόνια και στη παρασκευή νανοσωματιδίων TiO_2 . Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει βιολογικούς παράγοντες, όπως φυτικά εκχυλίσματα (π.χ. φλούδα λεμονιού, κανέλα),

μικροοργανισμούς (π.χ. κυανοβακτήρια) και διάφορα φυτικά μέρη (π.χ. *Jatropha curcas*, *Tinospora cordifolia*, *Sapindus mukorossi* και άνθη γιασεμιού). Η πράσινη σύνθεση TiO₂ μειώνει τη χρήση τοξικών χημικών, μπορεί να βελτιώσει τη βιοσυμβατότητα και τη βιωσιμότητα της διεργασίας και απαιτεί χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση [29].

Βιβλιογραφία

Ακολουθούν οι βιβλιογραφικές αναφορές (πηγές) της Εργασίας.

1. FN. Chaudhry, MF. Malik, *Journal of Ecosystem & Ecography*, **2017**, Volume 7, Issue 1, 1-3, Factors Affecting Water Pollution: A Review.
[DOI: 10.4172/2157-7625.1000225](https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225)
2. L. Lin, H. Yang, X. Xu, *Front. Environ. Sci., Sec. Water and Wastewater Management*, **2022**, Volume 10, 1-16, Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review.
<https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
3. A. Arif, M. F. Malik, S. Liaqat, A. Aslam, K. Mumtaz, A. Afzal, D. Mahmood, K. Nisa, F. Khurshid, F. Arif, M. S. Z. Khalid, R. Javed, *Pure and Applied Biology*, **2020**, Volume 9, Issue 4, 2214-2224, Water pollution and industries.
<http://dx.doi.org/10.19045/bspab.2020.90237>
4. Π. Νικολαΐδου, ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, **2022-2023**, *ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ*, 1-88, Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΠΡΟΣΩΠΙΚΗΣ ΦΡΟΝΤΙΔΑΣ (PPCPs) ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.
5. M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C. U. Pittman Jr., D. Mohan, *American Chemical Society Publications Chemical Reviews*, **2019**, Volume 119, Issue 6, 3510 – 3673, Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
6. V. Kavitha, *Results in Engineering*, **2022**, Volume 14, 1-11, Global prevalence and visible light mediated photodegradation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)-a review.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100469>
7. A. Rakić, *Water Challenges of an Urbanizing World*, **2018**, Chapter 2, 13-32, Water Quality Control in the Water Supply System for the Purpose of Preventing Legionnaires' Disease.

- <https://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74018>
8. A. A Inyinbor., B. O. Adebesein, A. P. Oluyori, T. A. Adelani-Akande, A. O. Dada, T. A. Oreofe, *Water Challenges of an Urbanizing World*, **2018**, Chapter 3, 33-54, Water Pollution: Effects, Prevention, and Climatic Impact
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72018>
 9. E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, *Desalination*, **2010**, Volume 252, Issues 1-3, 46-52, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>
 10. Q. Cai, J. Hu, *Water Research*, **2018**, Volume 140, 251-260, Effect of UVA/LED/TiO₂ photocatalysis treated sulfamethoxazole and trimethoprim containing wastewater on antibiotic resistance development in sequencing batch reactors
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.053>
 11. S. Babić, L. Ćurković, D. Ljubas, M. Čizmić, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2017**, Volume 6, 34-41, TiO₂ assisted photocatalytic degradation of macrolide antibiotics
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.05.004>
 12. M. J.F. Calvete, G. Piccirillo, C. S. Vinagreiro, M. M. Pereira, *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 63-85, Hybrid materials for heterogeneous photocatalytic degradation of antibiotics
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.004>
 13. R. Yuan, Y. Zhub, B. Zhou, J. Hu, *Chemical Engineering Journal*, **2019**, 1527-1536, Photocatalytic oxidation of sulfamethoxazole in the presence of TiO₂: Effect of matrix in aqueous solution on decomposition mechanisms
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.019>
 14. R. A. Palominos, M. A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H. D. Mansilla, *Catalysis Today*, **2009**, Volume 144, Issues 1-2, 100-105, Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.031>
 15. T. A. Gad-Allah, M. E.M. Ali, M. I. Badawy, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, Volume 186, Issue 1, 751-755, Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.066>
 16. X. V. Doorslaer, K. Demeestere, P. M. Heynderickx, H. V. Langenhove, J. Dewulf, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, Volume 101, Issues 3-4, 540-547, UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.027>

17. T. C. M. V. Do, D. Q. Nguyen, K. T. Nguyen, P. H. Le, *Materials*, **2019**, 1-12, TiO₂ and Au-TiO₂ Nanomaterials for Rapid Photocatalytic Degradation of Antibiotic Residues in Aquaculture Wastewater
<http://dx.doi.org/10.3390/ma12152434>
18. H. Yang, G. Li, T. An, Y. Gao, J. Fu, *Catalysis Today*, **2010**, Volume 153, Issues 3–4, 200-207, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.068>
19. F. Biancullò, N. F.F. Moreira, A. R. Ribeiro, C. M. Manaia, J. L. Faria, O. C. Nunes, S. M. Castro-Silva, A. M.T. Silva, *Chemical Engineering Journal*, **2019**, Volume 367, 304-313, Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.012>
20. A. R. Silva, P. Martins, S. Lanceros-mendez, S. Teixeira, S. A.C. Carabineiro, K. Kuehn, G. Cuniberti, M. M. Alves, L. R. Pereira, *RSC Advances*, **2016**, 1-32, Ciprofloxacin wastewater treated by UVA photocatalysis: contribution of irradiated TiO₂ and ZnO nanoparticles on the final toxicity as assessed by *Vibrio fischeri*
https://doi.org/10.1039/C6RA19202E?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle
21. Q. Cai, J. Hu, *Journal of Hazardous Materials*, **2017**, Volume 323, Part A, 527-536, Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO₂ photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.006>
22. N. F.F. Moreira, C. Narciso-da-Rocha, M. I. Polo-López, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Faria, C. M. Manaia, P. Fernández-Ibáñez, O. C. Nunes, A. M.T. Silva, *Water Research*, **2018**, Volume 135, 195-206, Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>
23. V. H. Bui, T. K. Vu, H. T. To, N. Negishi, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **2022**, Volume 26, 1-9, Application of TiO₂-ceramic/UVA photocatalyst for the photodegradation of sulfamethoxazole
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100617>
24. M. Długosz, P. Zmudzki, A. Kwiecień, K. Szczubiałka, J. Krzek, M. Nowakowska, *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, Volume 298, 146-153, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.016>

25. Q. Li, R. Jia, J. Shao, Y. He, *Journal of Cleaner Production*, **2019**, Volume 209, 755-761, Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO₂ nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.183>
26. D. E. Willis, E. C. Sheets, M. R. Worthington, M. Kamat, S. K. Glass, M. J. Caso, T. Ofoegbuna, L. M. Diaz, C. Osei-Appau, S. D. Snow, K. M. McPeak, *ACS ES&T Engineering*, **2023**, Volume 3, Issue 11, 1694-1705, Efficient Chemical-Free Degradation of Waterborne Micropollutants with an Immobilized Dual-Porous TiO₂ Photocatalyst
<https://doi.org/10.1021/acsestengg.3c00191>
27. M. Shokri, G. Isapour, M. A. Behnajady, S. Dorosti, *Desalination and Water Treatment*, **2016**, Volume 57, Issue 27, 12874-12881, A comparative study of photocatalytic degradation of the antibiotic cefazolin by suspended and immobilized TiO₂ nanoparticles
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1053534>
28. M. Fazilati, *Desalination and Water Treatment*, **2019**, Volume 169, 222-231, Photocatalytic degradation of amoxicillin, cephalixin, and tetracycline from aqueous solution: comparison of efficiency in the usage of TiO₂, ZnO, or GO-Fe₃O₄ nanoparticles
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24632>
29. M. Abaee, M. Keshavarz Moraveji, *Chemical Engineering Research and Design*, **2025**, Volume 221, 200-212, Evaluation of eco-friendly bio-resources for green synthesis of TiO₂ and comparative analysis with ZnO in photocatalytic degradation of amoxicillin: A case study using vinegar and natural fatty acids
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.07.028>
30. M. Farzadkia, E. Bazrafshan, A. Esrafil, J.-K. Yang, M. Shirzad-Siboni, *Farzadkia et al. Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **2015**, 1-8, Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles
<https://doi.org/10.1186/s40201-015-0194-y>
31. C. M. Lee, N. A. B. A. Aziz, P. Palaniandy, S. S. A. Amr, *Desalination and Water Treatment*, **2017**, Volume 78, 341-349, Performance of natural sunlight on paracetamol removal from synthetic pharmaceutical wastewater using heterogeneous TiO₂ photocatalyst
<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20879>
32. N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi, *Arabian Journal of Chemistry*, **2014**, 1-6, Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂ /cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.014>

33. C.-S. Kuo, C.-F. Lin, P.-K. A. Hong, *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, Volume 301, 137-144, Photocatalytic mineralization of codeine by UV-A/TiO₂ —Kinetics, intermediates, and pathways
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.030>
34. A. K Dwivedi, *International Research Journal of Natural and Applied Sciences*, **2017**, Volume 4, Issue 1, 118-142, RESEARCHES IN WATER POLLUTION: A REVIEW
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12094.08002>
35. Κ. Θεοφιλίδου, ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, **2022**, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΘΑΡΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, 1-140, Υδάτινη ρύπανση, η αντιμετώπιση από την υπεράκτια εξόρυξη πετρελαίου και η εκμετάλλευση των υδρογονοανθράκων
36. S. Sauvé, M. Desrosiers, *Chemistry Central Journal*, **2014**, Volume 8, Article 15, 1-7, A review of what is an emerging contaminant
<https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
37. E. Rahmani, M. Rahmani, H. R. Silab, *Journal of Water Process Engineering*, **2020**, Volume 37, 1-7, TiO₂ : SiO₂ thin film coated annular photoreactor for degradation of oily contamination from waste water
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101374>
38. B. R. Cruz-Ortiz, J. W.J. Hamilton, C. Pablos, L. Díaz-Jiménez, D. A. Cortés-Hernández, P. K. Sharma, M. Castro-Alfárez, P. Fernández-Ibañez, P. S.M. Dunlop, J. A. Byrne, *Chemical Engineering Journal*, **2017**, Volume 316, 179-186, Mechanism of photocatalytic disinfection using titania-graphene composites under UV and visible irradiation
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.094>
39. Y. Wu, S. Song, X. Chen, Y. Shi, H. Cui, Y. Liu, S. Yang, *Science of the Total Environment*, **2023**, Volume 854, 1-11, Source-specific ecological risks and critical source identification of PPCPs in surface water: Comparing urban and rural areas
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158792>
40. D. Cheng, H. H. Ngo, W. Guoa, S. W. Chang, D. D. Nguyen, Y. Liu, Q. Weie, D. Wei, *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, Volume 387, 1-12, A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121682>
41. M. He, Z. Wan, D. C.W. Tsang, Y. Sun, E. Khan, D. Hou, N. J.D. Graham, *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, Volume 402, 1-16, Performance indicators for a holistic evaluation of catalyst-based degradation—A case study of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123460>
42. D. Awfa, M. Ateia, M. Fujii, M. S. Johnson, C. Yoshimura, *Water Research*, **2018**, *Volume 142*, 26-45, Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.036>
43. J. Musial, D. T. Mlynarczyk, B. J. Stanisz, *Science of the Total Environment*, **2023**, *Volume 856*, Part 2, 1-15, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using TiO₂-based materials – Perspectives for the development of a sustainable water treatment technology
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159122>
44. N. Ahmadpour, M. Nowrouzi, V. M. Avargani, M. H. Sayadi, S. Zendehboudi, *Journal of Water Process Engineering*, **2024**, *Volume 57*, 1-37, Design and optimization of TiO₂-based photocatalysts for efficient removal of pharmaceutical pollutants in water: Recent developments and challenges
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104597>
45. A. Romeiro, M. E. Azenha, M. Canle, V. H. N. Rodrigues, J. P. Da Silva, H. D. Burrows, *Chemistry Select*, **2018**, *Volume 3*, Issue 39, 10.915 – 10.924, Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxidative Decarboxylation by Semiconductor Holes
<https://doi.org/10.1002/slct.201801953>
46. T. M. Khedr, S. M. El-Sheikh, A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *Optical Materials*, **2019**, *Volume 88*, 117-127, Highly efficient solar light-assisted TiO₂ nanocrystalline for photodegradation of ibuprofen drug
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.027>
47. K. Fischer, M. Kühnert, R. Gläserb, A. Schulze, *RSC Advances*, **2015**, *Volume 5*, Issue 21, 16340-16348, Photocatalytic degradation and toxicity evaluation of diclofenac by nanotubular titanium dioxide–PES membrane in a static and continuous setup
<https://doi.org/10.1039/C4RA16219F>
48. D. A. Akuma, H. Lund, T. T. H. Duong, F. Fufa, J. Strunk, N. Steinfeldt, *Applied Sciences*, **2025**, *Volume 15*, 1-18, Optimization of Anatase TiO₂ Photocatalyst for Diclofenac Degradation by Using Response Surface Methodology
<https://doi.org/10.3390/app15031401>
49. K. Całus-Makowska, A. Grosser, A. Grobelak, H. Białek, E. Siedlecka, *Desalination and Water Treatment*, **2024**, *Volume 320*, 1-13, Kinetic study of the simultaneous removal of ibuprofen, carbamazepine, sulfamethoxazole, and diclofenac from water using biochar and activated carbon adsorption, and TiO₂ photocatalysis.
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100817>

50. H. L. H. Laua, R. R. Sofian, S. N. A. Aewandy, N. D. B. A. Idris, N. A. A. Munir, N. N. Roslan, H. Taha, M. Nur, A. Usman, *RSC Advances*, **2026**, Volume 16, 14036–14048, Photocatalytic degradation of ibuprofen on titanium oxide nanoparticles: insights into degradation kinetics, mechanisms, thermodynamics, pathways, and toxicity
<https://doi.org/10.1039/D5RA10114J>
51. S. Dudziak, A. F. Borzyszkowska, A. Zielińska-Jurek, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, Volume 11, Issue 2, 1-14, Photocatalytic degradation and pollutant-oriented structure-activity analysis of carbamazepine, ibuprofen and acetaminophen over faceted TiO₂
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109553>
52. R. Katal, M. H. D. A. Farahani, H. Jiangyong, *Separation and Purification Technology*, **2020**, Volume 230, 1-8, Degradation of acetaminophen in a photocatalytic (batch and continuous system) and photoelectrocatalytic process by application of faceted-TiO₂
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115859>
53. N. Blangetti, F. S. Freyria, M. C. Calviello, N. Ditaranto, S. Guastella, B. Bonelli, *Catalysts*, **2023**, Volume 13, 1-19, Photocatalytic Degradation of Paracetamol under Simulated Sunlight by Four TiO₂ Commercial Powders: An Insight into the Performance of Two Sub-Micrometric Anatase and Rutile Powders and a Nanometric Brookite Powder
<https://doi.org/10.3390/catal13020434>
54. R. Trujillano, V. Rives, I. García, *Molecules*, **2022**, Volume 27, 1-13, Photocatalytic Degradation of Paracetamol in Aqueous Medium Using TiO₂ Prepared by the Sol–Gel Method
<https://doi.org/10.3390/molecules27092904>
55. N. González-Ballesteros, P. M. Martins, C. J. Tavares, S. Lanceros-Méndez, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2025**, Volume 143, 526-537, Quercetin-mediated green synthesis of Au/TiO₂ nanocomposites for the photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.09.003>
56. E. M. E. Mouchtari, C. Daouc, S. Rafqaha, F. Najjard, H. Ananea, A. Piramb, A. Hamaded, S. Brichee, P.I Wong-Wah-Chung, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2020**, Volume 388, 1-7, TiO₂ and activated carbon of Argania Spinosa tree nutshells composites for the adsorption photocatalysis removal of pharmaceuticals from aqueous solution
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112183>
57. E. Evgenidou, Z. Chatzisalata, A. Tsevis, K. Bourikas, P. Torounidou, D. Sergelidis, A. Koltsakidou, D. A. Lambropoulou, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, Volume 9, Issue 4, 1-15, Photocatalytic degradation of a mixture

- of eight antibiotics using Cu-modified TiO₂ photocatalysts: Kinetics, mineralization, antimicrobial activity elimination and disinfection
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105295>
58. M. Jahdi, E. N. Nxumalo, S. D. Mhlanga, M. Orlandi, A. Miotello, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2023**, Volume 157, 1-13, Defective TiO₂ nanomaterial for photocatalytic degradation of carbamazepine drug
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107305>
59. P Chinnaiyan, S G Thampi, M Ananthkumar, A C B. Krishnaa, M. Sasi, L Tejashwi, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2020**, Volume 872, 1-5, Heterogeneous photo catalytic process using TiO₂ for removing Levetiracetam in water – A study
[doi:10.1088/1757-899X/872/1/012134](https://doi.org/10.1088/1757-899X/872/1/012134)
60. Z. Ran, Y. Fang, J. Sun, C. Ma, S. Li, *Catalysts*, **2020**, Volume 10, 1-13, Photocatalytic Oxidative Degradation of Carbamazepine by TiO₂ Irradiated by UV Light Emitting Diode
<https://doi.org/10.3390/catal10050540>
61. A. Chakraborty, S. Adhikary, S. Bhattacharya, S. Dutta, S. Chatterjee, D. Banerjee, A. Ganguly, P. Rajak, *ACS Chemical Health & Safety*, **2023**, Volume 30, Issue 6, 362-388, Pharmaceuticals and Personal Care Products as Emerging Environmental Contaminants: Prevalence, Toxicity, and Remedial Approaches
<https://doi.org/10.1021/acs.chas.3c00071?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
62. D. R. Eddy, M. D. Permana, L. K. Sakti, G. A. N. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, *nanomaterials*, **2023**, Volume 13, 1-31, Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity
<https://doi.org/10.3390/nano13040704>
63. S. Bindu, S. Mazumder, U. Bandyopadhyay, *Biochemical Pharmacology*, **2020**, Volume 180, 1-21, Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and organ damage: A current perspective
<https://doi.org/10.1016/j.bcp.2020.114147>

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.