



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**Απομάκρυνση Αντιβιοτικών Από Υδατικά  
Διαλύματα Με τη Χρήση Υπερήχων**

**ΒΑΛΑΝΙΔΟΥ ΛΙΛΙΑΝ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δρ ΔΙΟΝΥΣΗΣ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΣ**  
**Δρ ΔΕΣΠΩ ΦΑΤΤΑ ΚΑΣΙΝΟΥ**

**Οκτώβριος 2008**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου σε συνεργασία με το τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας. Η διεκπεραίωση της εργασίας αυτής κράτησε περίπου ένα εξάμηνο, υπό την επίβλεψη των Καθηγητών Δ. Μαντζαβίνου και Δ. Φάττα Κάσσιнос.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η απομάκρυνση αντιβιοτικών, συγκεκριμένα της φαρμακευτικής ένωσης οφλοξακίνης, από υδατικά διαλύματα με την χρήση υπερήχων. Η εργασία αυτή αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια γενική αναφορά στους υπερήχους, στις προχωρημένες τεχνικές οξείδωσης, τη χημεία των υπερήχων καθώς επίσης για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές που έχουν οι μέθοδοι αυτοί και συγκεκριμένα για τις εφαρμογές στην επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων με φαρμακευτικές ουσίες αλλά και ο τρόπος εισαγωγής τους στο περιβάλλον. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η αντιβιοτική ένωση οφλοξακίνη που μελετήθηκε, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς επίσης, η μελέτη επίδρασης των πειραματικών παραμέτρων και η περιγραφή των συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα υπό ανάλυση δείγματα και τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	2
<b>1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	2
<b>1.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	3
1.2.1 Υπέρηχοι.....	3
1.2.2 Προχωρημένες Μέθοδοι Οξειδώσης.....	4
1.2.3 Χημεία Υπερήχων.....	6
1.2.3.1 Hot Spot Theory.....	9
1.2.4 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.....	11
1.2.5 Φαρμακευτικές Ενώσεις.....	12
1.2.6 Οξείδωση με τη Χρήση Υπερήχων (SONOLYSIS).....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	20
<b>2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	20
<b>2.2 ΧΗΜΙΚΑ</b>	
2.2.1 Οφλοξακίνη.....	20
2.2.2 Πειραματική Διαδικασία.....	21
2.2.3 Επίδραση Παραμέτρων.....	22
2.2.4 Αναλυτικές Μεθόδους.....	24
2.2.4.1 Συσκευή Υπερήχων.....	24
2.2.4.2 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-visible spectroscopy (UV/VIS).....	27
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	
<b>3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	
3.1 Επίδρασης της ισχύς της συχνότητας.....	

3.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της οφλοξακίνης.....

3.3 Επίδραση της προσθήκης Υπεροξειδίου του Υδρογόνου.....

3.4 Επίδραση της προσθήκης Αερίων .....

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**.....

**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**.....

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**.....

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**.....

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στόχος της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας είναι η μελέτη αποικοδόμησης της φαρμακευτικής ένωσης οφλοξακίνης που ανήκει στην κατηγορία των αντιβιοτικών με τη χρήση υπερήχων. Τα τελευταία χρόνια ως γνωστό, γίνεται εκτενής προσπάθεια για αποικοδόμηση των διαφόρων οργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία νερού με τη χρήση διαφόρων τεχνικών. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν διάφορες τεχνικές οι λεγόμενες προχωρημένες μέθοδοι οξείδωσης. Μια από τις εξελιγμένες μεθόδους οξείδωσης είναι και η τεχνική υπερήχων που βρίσκει ευρεία εφαρμογή τα τελευταία χρόνια. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναπτύχθηκε η εξελιγμένη τεχνική μέθοδος χημικής οξείδωσης, μέσω της χρήσης υπερήχων με στόχο την οξείδωση και ανοργανοποίηση υδατικών διαλυμάτων εμβολιασμένα με την αντιβιοτική ένωση οφλοξακίνη.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία διεκπεραιώθηκε στο εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου σε συνεργασία με το Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Για τη διεκπεραίωση της ερευνητικής αυτής εργασίας μελετήθηκαν διάφοροι παράμετροι όπως είναι η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της οφλοξακίνης, η χρήση αερισμού και άλλα για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών και την επίτευξη της βέλτιστης αποικοδόμησης του συγκεκριμένου φαρμάκου με τη χρήση της τεχνικής υπερήχων.

Πιο αναλυτικά έγινε συστηματική μελέτη των ακόλουθων παραμέτρων:

- Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της οφλοξακίνης
- Επίδραση της προσθήκης διαφόρων συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ )
- Μελέτη της προσθήκης διαφόρων αερίων όπως είναι το  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  και άλλα

- Επίδραση της διαφορετικής ισχύς των υπερήχων.

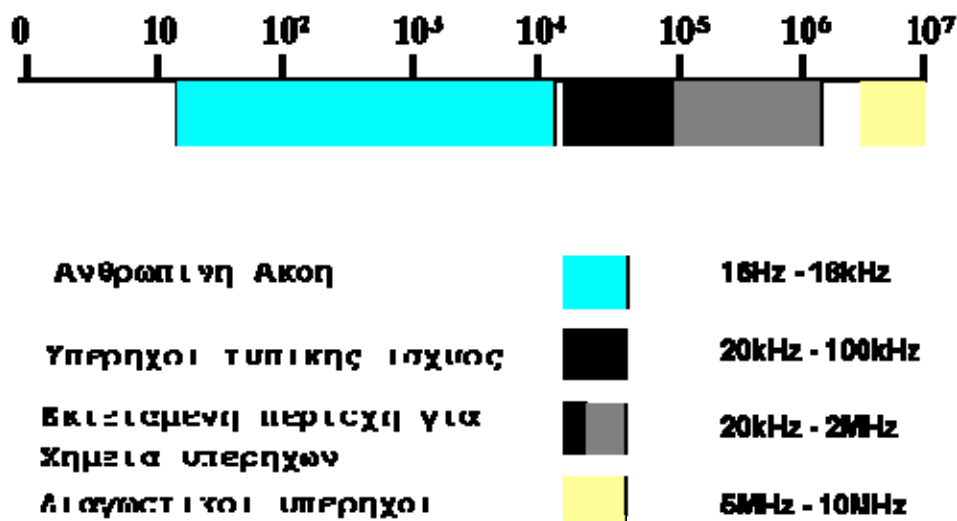
## 1.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.2.1 Υπέρηχοι

Υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από την μέγιστη συχνότητα που το ανθρώπινο αυτί μπορεί να αντιδρά

Οι υπέρηχοι χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τη συχνότητά τους.

1. Υπέρηχοι χαμηλής συχνότητας (Συμβατικής ισχύος) (20-100kHz)
2. Υπέρηχοι μεσαίας συχνότητας (Υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων) (100-2MHz)
3. Υπέρηχοι υψηλής συχνότητας (Διαγνωστικοί υπέρηχοι) (2-10MHz)



Σχήμα 1.2.1 : Διάγραμμα συχνοτήτων υπερήχων

[Acoustic cavitation and its chemical consequences – Kenneth S Suslick (The Royal society)]

### **1.2.2 Προχωρημένες Μέθοδοι Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)**

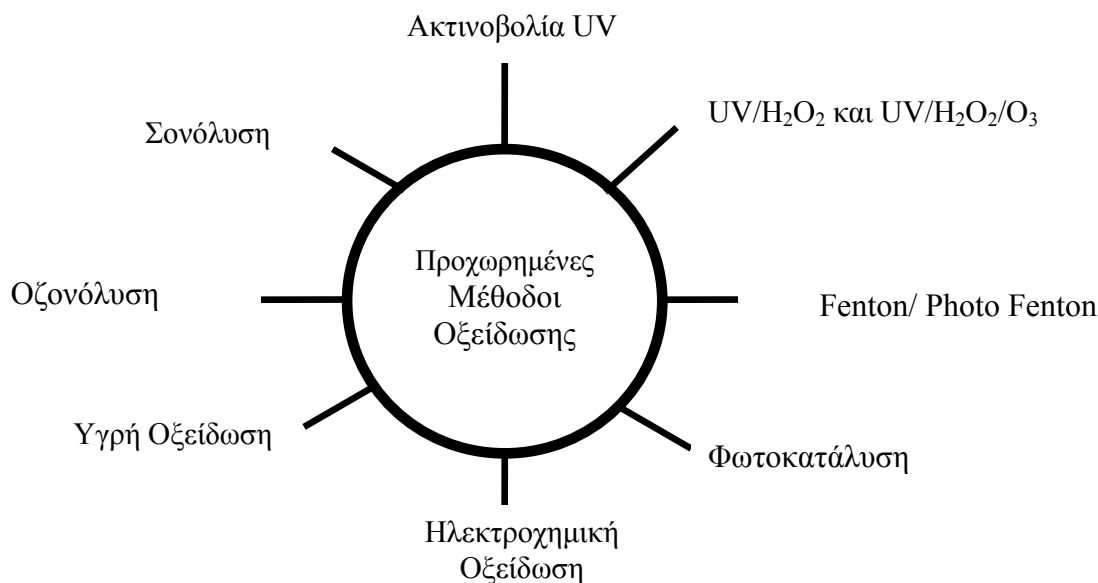
Η αποικοδόμηση ενώσεων με τη χρήση των υπερήχων ανήκει στις AOPs, τις προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης (advanced oxidation process). Η καταστροφή και η ανοργανοποίηση των οργανικών ρύπων σε αυτού του είδους τις διεργασίες βασίζεται στην οξειδωτική αποικοδόμηση με «επίθεση» ελευθέρων ριζών και συγκεκριμένα της ρίζας του υδροξυλίου.

Τα τελευταία τριάντα χρόνια οι έρευνες και η αξιοποίηση που αφορά τις προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης, είναι πολύ μεγάλη για δύο κυρίως λόγους:

- (α) Της ποικιλίας των τεχνολογιών που συμμετέχουν στη διαδικασία
- (β) Των περιοχών όπου είναι δυνατή η εφαρμογή τους

Οι βασικές AOPs, περιλαμβάνουν ετερογενή και ομογενή κατάλυση που βασίζεται στην υπεριώδη και ηλιακή ορατή ακτινοβολία, ηλεκτρόλυση, οζονόλυση, αντιδραστήρια Fenton, υπερήχους και υγρή οξειδωση, καθώς και λιγότερο συμβατικές αλλά εξελισσόμενες μεθόδους όπως η ιονιστική ακτινοβολία, μικροκύματα κ.α. [Mantzavinos, Psillakis et al., 2004, Comninellis et al., 2008]

Οι προχωρημένες μέθοδοι οξειδωσης εφαρμόζονται για την επεξεργασία νερού και υγρών αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Επίσης για την καταστροφή οργανικών ή ανόργανων ρύπων και για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.



**Σχήμα 1.2.2:** Μερικές από τις μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και νερών που εντάσσονται στις Μεθόδους Προχωρημένης Χημικής Οξείδωσης [Δ.Ματζαβίνος, Σημειώσεις Επεξεργασία Νερού, Σεπτέμβριος 2008]

Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων αυτών οφείλεται στις ρίζες υδροξυλίου που δημιουργούνται και αποτελούν ισχυρό οξειδωτικό μέσον ενώ δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων.

Στον **πίνακα 1.2.1** παρουσιάζονται τα δυναμικά ηλεκτροχημικής οξείδωσης και τα οξειδωτικά μέσα με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

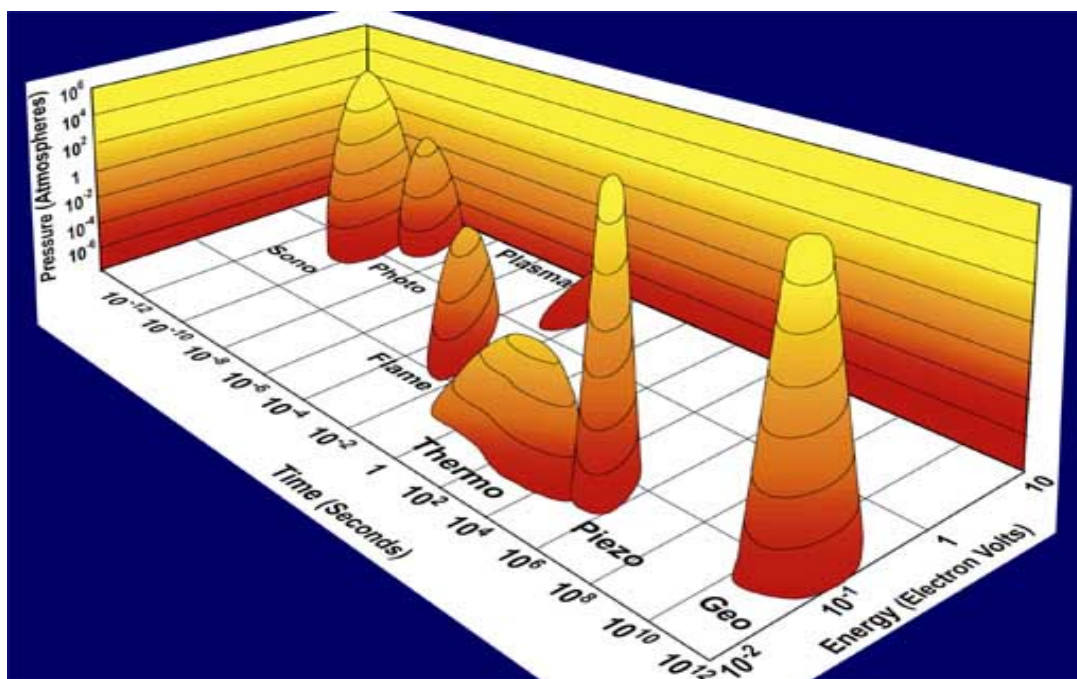


**Πίνακας 1.2.1:** Δυναμικό ηλεκτροχημικής οξείδωσης, σε Volt, οξειδωτικών μέσων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον [Δ.Ματζαβίνος, Σημειώσεις Επεξεργασία Νερού, Σεπτέμβριος 2008]

Οξειδωτικό είδος	Οξειδωτικό δυναμικό (Volt)
Φθόριο, F <sub>2</sub>	3.053
Ρίζες υδροξυλίου, OH <sup>•</sup>	2.80
Όζον, O <sub>3</sub>	2.076
Υπεροξειδίο του Υδρογόνου, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.776
Ρίζες Υπεροξειδίου, HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1.70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.507
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1.482
Χλώριο, Cl <sub>2</sub>	1.36
Οξυγόνο, O <sub>2</sub>	1.229

### 1.2.3 Χημεία Υπερήχων

Στο *σχήμα 1.2.3*, παρουσιάζονται οι ακραίες συνθήκες που μπορεί να επιτευχθούν με τη χημεία των υπερήχων, σε σχέση με άλλες μορφές ενέργειας.



Σχήμα 1.2.3: Οι υπέρηχοι και άλλες μορφές ενέργειας

Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί οι ακόλουθες τέσσερις θεωρίες για την εξήγηση των αποτελεσμάτων της χημείας υπερήχων. [Acoustic cavitation and its chemical consequences – Kenneth S Suslick (The Royal society)]

- ***Hot Spot Theory***
- ***Electrical Theory***
- ***Plasma Discharge Theory***
- ***Supercritical Theory***

Από αυτές έχουμε οδηγηθεί στην πρόταση αρκετών μοντέλων για τις αντιδράσεις :

Πυρολυτική αποδόμηση, οξείδωση με ρίζες υδροξυλίου, χημεία πλάσματος καθώς και υπερκρίσιμη οξείδωση του νερού.

Η ***Hot spot Theory*** προτείνει ότι υπάρχουν πιέσεις χιλιάδων ατμοσφαιρών (μέχρι 1000 atm) και θερμοκρασία περίπου 5000 K ως αποτέλεσμα της βίαιης κατάρρευσης της φυσαλίδας (αδιαβατική). Οι Margulis and Lepoint [ Margulis, M. A. Fundamental Aspects of Sonochemistry, *Ultrasonics* 1992, 30, 152. ] υποστηρίζουν ότι οι ακραίες συνθήκες σχετίζονται με τον θρυμματισμό των σπηλαίων και οφείλονται στην ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Η ***Electrical Theory*** που έχει προταθεί από τον Margulis [ Margulis, M. A. Fundamental Aspects of Sonochemistry, *Ultrasonics* 1992, 30, 152. ] προτείνει ότι κατά την διάρκεια του σχηματισμού αλλά και της κατάρρευσης των φυσαλίδων τεράστια ηλεκτρικά πεδία δημιουργούνται και αυτά είναι αρκετά ισχυρά ώστε να οδηγήσουν σε θραύση των δεσμών.

Η ***Plasma Theory*** των Lepoint and Mullie [Adewuyi, Y.G. (2001) Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (22) 4681-4715.] επίσης προτείνει ότι οι ακραίες συνθήκες σχετίζονται με την κατάρρευση του σπηλαίου, δημιουργούνται λόγω των έντονων ηλεκτρικών πεδίων και φαίνεται να μην περιλαμβάνεται μία πραγματική έκρηξη της φυσαλίδας.

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να αμφισβητείται η Hot Spot theory σαν επαρκής εξήγηση για τα φαινόμενα που επακολουθούν την έκθεση σε υπερήχους και έχει αρχίσει να «κερδίζει» υποστηρικτές η Electrical theory. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα φαινόμενα που «εξηγούν» διάφορες θεωρίες που έχουν προταθεί.

[M.Margulis et al., 1999,15-20]

**Πίνακας 1.2.2:** Σύγκριση της θεωρίας της χημείας των υπερήχων (χρήση μοντέλων με πειραματικά δεδομένα)

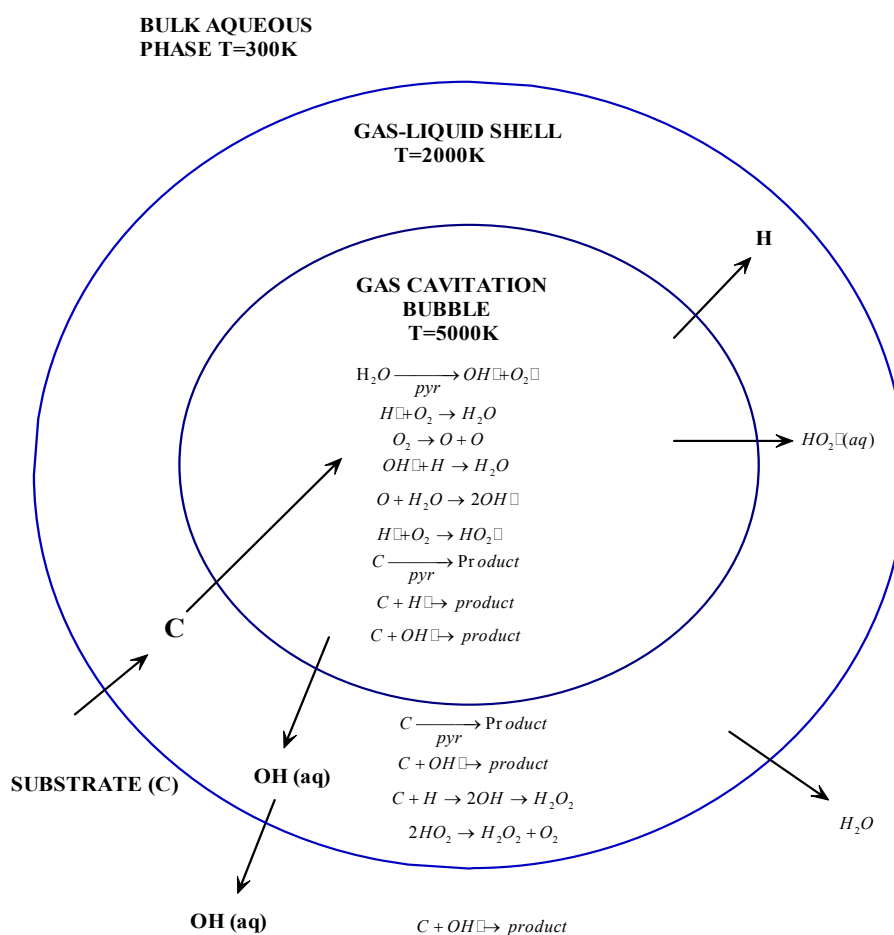
<b>Problem to solve</b>	<b>Hot spot</b>	<b>Electrical</b>	<b>No-cavity</b>	<b>Chemical</b>
<b>1. Low frequency</b>				
1) Cavity formation	+	x	+/-	-
2) Degassing	+	x	+/-	-
* first order reaction				
3) Sedimentation	+	x	+	-
<b>2. High frequency</b>				
1) Radical formation	+	+	x	+
2) t° C up to 1000	-	+	+/-	+
3) Sonoluminescence	+	+	x	+
4) Sonolysis	+	+	x	+
5) Put out of sonoluminescence by:				+
a) Oxygen	+	+/-	x	+
b) Insert gases	+	+/-	x	+
c) Carbon dioxide	+	+/-	x	+
d) Hydrocarbons	+/-	+/-	x	+
6) Peroxide formation	-	+	x	+
7) Steric specifics	+/-	+/-	x	+

### 1.2.3 HOT SPOT Theory

Γενικά οι περισσότερες μελέτες στην περιβαλλοντική χημεία υπερήχων υιοθετούν την Hot Spot theory για να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτή η θεωρία υποστηρίζει ότι η υπέρηχο-χημική αντίδραση είναι μια ετερογενής αντίδραση στην οποία τα αντιδρώντα είδη και η θερμότητα παράγονται από έναν καλά καθορισμένο μικρο-αντιδραστήρα: την φυσαλίδα της σπηλαιώσης.

Στη δομή της φυσαλίδας, του hot spot μοντέλου όπως φαίνεται και στο **σχήμα 1.2.4**, σημειώνονται τρεις περιοχές όπου λαμβάνουν χώρα οι χημικές αντιδράσεις:

1. Το εσωτερικό της φυσαλίδας
2. Η διεπιφάνεια αερίου-υγρού
3. Ο κύριος όγκος του διαλύματος



**Σχήμα 1.2.4** : Η φυσαλίδα σπηλαιώσης [ Yusuf et al.,2001, 40, 4681-4715]

Οι αντιδράσεις που συνδέονται με τις ελεύθερες ρίζες μπορεί να πραγματοποιηθούν μέσα στην φυσαλίδα, στη διεπιφάνεια του σπηλαιού είτε στο υγρό που την περιβάλλει. Στο κέντρο της φυσαλίδας οι πολύ ακραίες συνθήκες που δημιουργούνται κατά την κατάρρευση, προκαλούν σπάσιμο των δεσμών και/ή την διάσπαση του νερού και άλλων ατμών και αερίων, οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών ή στον σχηματισμό άλλων διεγερμένων ειδών. Ο διαλύτης αλλά και το υπόστρωμα υφίστανται σπάσιμο των δεσμών και έτσι παράγονται «ενεργά» είδη. Οι υψηλές θερμοκρασίες αλλά και οι πιέσεις που δημιουργούνται κατά την διάρκεια του φαινομένου της σπηλαιώσης παρέχουν την ενέργεια ενεργοποίησης που είναι απαραίτητη για το σπάσιμο των δεσμών. Οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται είτε αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν νέα μόρια ή ρίζες, είτε διαχέονται στον κύριο όγκο του διαλύματος και δρουν ως οξειδωτικά. [Yusuf, et al.]

Η δεύτερη περιοχή που πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις είναι η υγρή διεπιφάνεια που περικυκλώνει την εκρηγνυόμενη κοιλότητα. Σε αυτή την περιοχή έχει υπολογιστεί ότι αναπτύσσονται θερμοκρασίες της τάξης των 2000 K κατά την διάρκεια της «έκρηξης» της φυσαλίδας. Σε αυτό το στρώμα διαλύτη που περικυκλώνει την καυτή φυσαλίδα πραγματοποιούνται και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών (συμπεριλαμβάνοντας το υδροξύλιο που προέρχεται από την σονόλυση του νερού) αλλά και πυρόλυση. Η πυρόλυση στην διεπιφάνεια είναι επικρατέστερη σε υψηλές συγκεντρώσεις ουσιών ενώ στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων φαίνεται να επικρατούν οι αντιδράσεις με ελεύθερες ρίζες. Σε αυτή την διεπιφάνεια μεταξύ της φυσαλίδας και του διαλύματος συσσωρεύονται επιφανειακά ενεργά αντιδραστήρια και είδη που παράγονται στην φυσαλίδα αφού πρώτα αντιδρούν με χημικά στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι η πλειοψηφία της χημικής αποδόμησης λαμβάνει χώρα σε αυτή την διεπιφάνεια μεταξύ φυσαλίδας και διαλύματος. Η υγρή ζώνη όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις έχει υπολογιστεί ότι εκτείνεται περίπου 200 nm από την επιφάνεια της φυσαλίδας και πως έχει χρόνο ζωής λιγότερο από 2 μs.

Στον κύριο όγκο του διαλύματος δεν έχουμε πρωτογενή υπέρηχο-χημική δραστηριότητα παρόλα αυτά μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις που οφείλονται σε ενδιάμεσα προϊόντα που δημιουργήθηκαν από την ακτινοβολία υπερήχων. Ένας μικρός αριθμός ελευθέρων ριζών που παράγονται στα σπήλαια ή στη διεπιφάνεια μπορεί να μετακινηθεί προς τον κύριο όγκο του διαλύματος και να αντιδράσει με το υπόστρωμα, που υπάρχει εκεί σε δευτερεύουσες αντιδράσεις,

σχηματίζοντας έτσι νέα προϊόντα. Κάποιοι ερευνητές υπολογίζουν το ποσοστό αυτό κοντά στο 20% των ενεργών ριζών.

Αρκετές από τις υπέρηχο-χημικές αντιδράσεις που έχουν αναγνωριστεί στο φαινόμενο της σπηλαιώσης φαίνονται στο **σχήμα 1.2.4**. Ο σχηματισμός  $\text{HO}^\cdot$  και  $\text{H}^+$  εξηγείται από την θερμική διάσπαση των ατμών νερού που υπάρχει στο σπήλαιο κατά την φάση της συμπίεσης.

### 1.2.4 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Μεγάλος αριθμός από μελέτες ασχολήθηκε με την μετατροπή των ρυπαντών με τη χρήση ακτινοβολίας υπερήχων ή από την συνδυασμένη χρήση υπερήχων και άλλων τεχνικών προχωρημένης οξειδωσης, με αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων όπως ανόργανα ιόντα, διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και μικρότερης αλυσίδας οργανικά οξέα. Οι περιβαλλοντικές εφαρμογές περιλαμβάνουν (**Πίνακας 1.2.3**):

1. Αποικοδόμηση αρωματικών ενώσεων
2. Αποικοδόμηση χλωριωμένων αλειφατικών υδρογονανθράκων (CAHs)
3. Εξάλειψη εκρηκτικών
4. Αποικοδόμηση ζιζανιοκτόνων και φυτοφαρμάκων
5. Αποικοδόμηση Οργανικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται στις βαφές
6. Αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων αέριων ρυπαντών
7. Αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων θείου
8. Αποικοδόμηση Οξυγονούχων ενώσεων και αλκοολών
9. Αποικοδόμηση άλλων οργανικών ενώσεων

**Πίνακας 1.2.3:** Χρήση τεχνικής υπερήχων σε διάφορες Περιβαλλοντικές εφαρμογές

<b>Επεξεργασία νερού</b>	<b>Βιοκτόνος δράση</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Άμεση μηχανική δράση π.χ.: ρήξη των κυττάρων και αποσύνθεση της συμπαγούς μικροβιακής μάζας</li> <li>• Έμμεση μηχανική δράση π.χ.: αυξανόμενη διαπερατότητα βακτηριοκτονίας στο κύτταρο</li> </ul>
	<b>Απομάκρυνση χημικών ρύπων</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Άμεση οξείδωση χημικών και μικροβιοκτόνων υπολειμμάτων</li> <li>• Σε συνδυαστική χρήση με άλλες μεθόδους π.χ.: οζονόλυση, UV ακτινοβολία</li> </ul>
<b>Αποδοτικός καθαρισμός επιφάνειας</b>	Απομάκρυνση επιφανειακών ρύπων και biofilm
<b>Πλύση αποβλήτων</b>	Απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων
<b>Επεξεργασία αστικών λυμάτων</b>	Σταθεροποίηση και ξήρανση της λάσπης επεξεργασμένων αποβλήτων

### 1.2.5 Φαρμακευτικές Ενώσεις

Όλο και πιο συχνά, η βιβλιογραφία αναφέρει την ύπαρξη μεγάλου αριθμού φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Στον πίνακα 1.2.4 παρουσιάζονται κάποιες από τις κατηγορίες φαρμάκων που συναντώνται στο περιβάλλον.

**Πίνακας 1.2.4:** Διάφορες κατηγορίες φαρμακευτικών Ενώσεων

Therapeutic groups	Compounds	Molecular Formula
Analgesic and anti-inflammatories	Ketoprofen	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
	Naproxen	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
	Ibuprofen	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	Indomethacine	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub>
	Diclofenac	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
	Mefenamic acid	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>
	Acetaminophen	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
Lipid regulators and cholesterol lowering statin drugs	Clofibric acid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cl
	Gemfibrozil	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
	Bezafibrate	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>
	Pravastatin	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>7</sub>
	Mevastatin	C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>
Psychiatric drugs	Carbamazepine	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
	Fluoxetine	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO
Histamine H <sub>1</sub> and H <sub>2</sub> receptor antagonists	Ranitidine	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
	Famotidine	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<b>Antibiotics</b>	Erythromycin	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>
	<b>Ofloxacin</b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
	Sulfamethoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
	Trimethoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
β-blockers	Atenolol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Sotalol	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S
	Propranolol	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>

Η εκτεταμένη χρήση των αντιβιοτικών, αποτελεί στις μέρες μας ένα από τα κύρια περιβαλλοντικά προβλήματα, αφού οι συγκεντρώσεις τέτοιων ενώσεων συναντώνται σχεδόν σε όλα τα είδη φυσικών, υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι η παρουσία των συγκεκριμένων οργανικών μορίων

στο περιβάλλον, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, προκαλεί την ανάπτυξη βακτηρίων τα οποία είναι ανθεκτικά στα αντιβιοτικά.



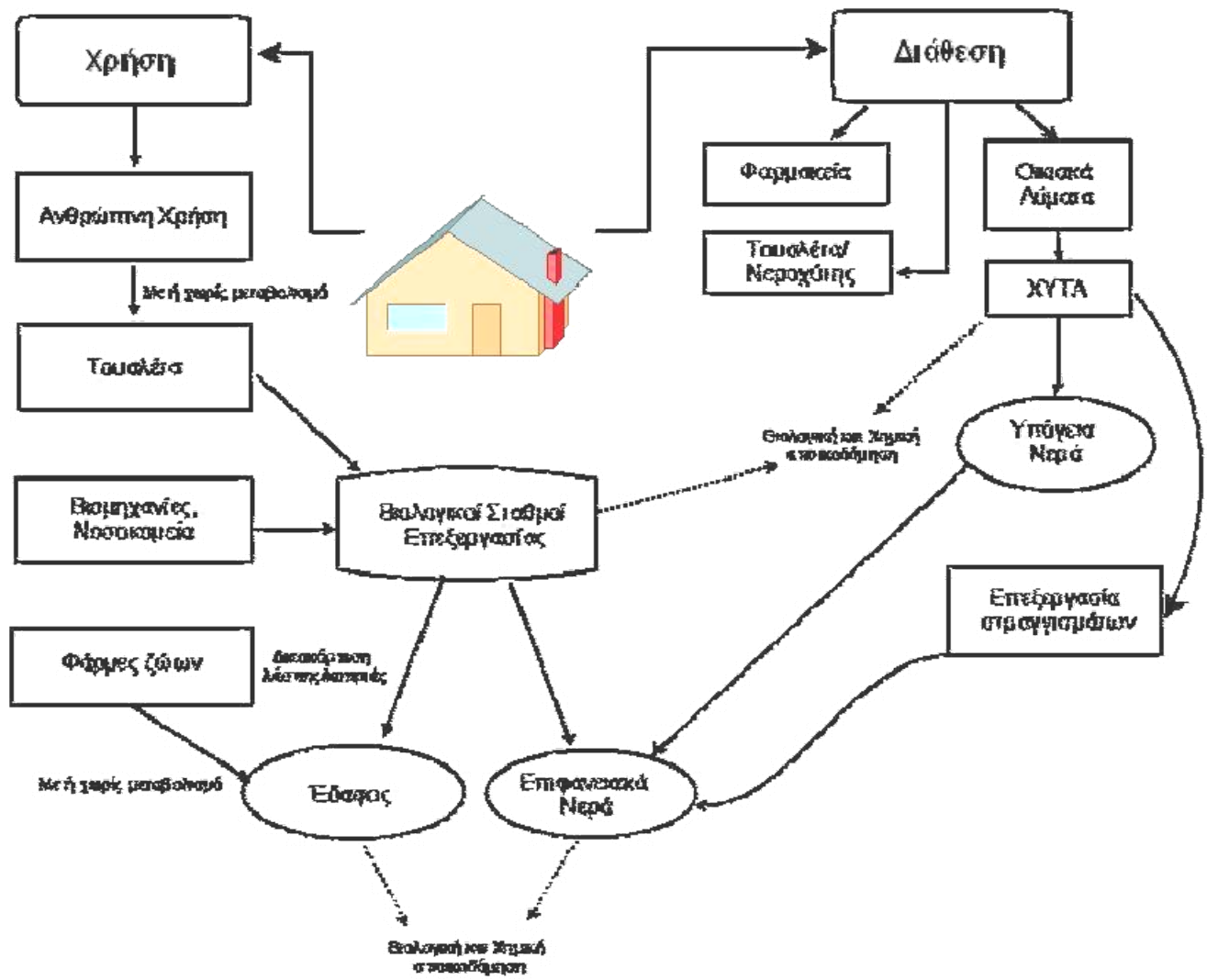
Οι διαφορετικές κατηγορίες φαρμακευτικών ενώσεων όπως αντιβιοτικά, αντιφλεγμονώδη, αντιεπιληπτικά, β-αναστολείς και πολλά άλλα, έχουν βρεθεί στο υδάτινο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από  $\text{ngL}^{-1}$  μέχρι  $\text{gL}^{-1}$ . Αν και τα συνηθισμένα επίπεδα συγκέντρωσης κυμαίνονται από  $\text{ngL}^{-1}$  έως  $\text{mgL}^{-1}$ , τα οποία είναι χαμηλά, εντούτοις η συνεχής εισαγωγή τους στο περιβάλλον επιβάλλει τον χαρακτηρισμό των ρύπων αυτών ως «ψευδοεπίμονου». Η εισαγωγή τους αυτή στο περιβάλλον μπορεί να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις σε οργανισμούς που ζουν σε υδάτινα σώματα αλλά και σε χερσαίους οργανισμούς και στον άνθρωπο.

Ο κύριος τρόπος εισαγωγής των φαρμακευτικών ενώσεων και των μεταβολιτών τους στο περιβάλλον γίνεται μέσω της αποβολή τους από τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως επίσης και την απόρριψη των υπολοίπων χρήσης από οικίες ή ληγμένες ποσότητες φαρμακευτικών ουσιών από φαρμακεία, φαρμακοβιομηχανίες, οικίες και νοσοκομεία.

Οι ποσότητες των φαρμακευτικών ενώσεων που καταλήγουν στους βιολογικούς σταθμούς επεξεργασίας, μέσω των αποχευτικών συστημάτων, υφίστανται επεξεργασία με χημικές και βιολογικές μεθόδους. Λόγω της ημιτελούς εξουδετέρωσης τους, υπολείμματα τέτοιων ενώσεων, καταλήγουν σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Έτσι η απομάκρυνση των ρύπων αυτών, αποτελεί σήμερα έναν από τους πιο σημαντικούς ερευνητικούς στόχους στον τομέα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Κατά συνέπεια είναι απαραίτητη και η αναζήτηση νέων εναλλακτικών λύσεων, με εφαρμογή νεωτεριστικών μεθόδων και καινοτόμων τεχνολογιών για την απομάκρυνση των ρύπων αυτών.

Στο **σχήμα 1.2.5** που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταφορά των φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον από τα αστικά, νοσοκομειακά και βιομηχανικά λύματα.



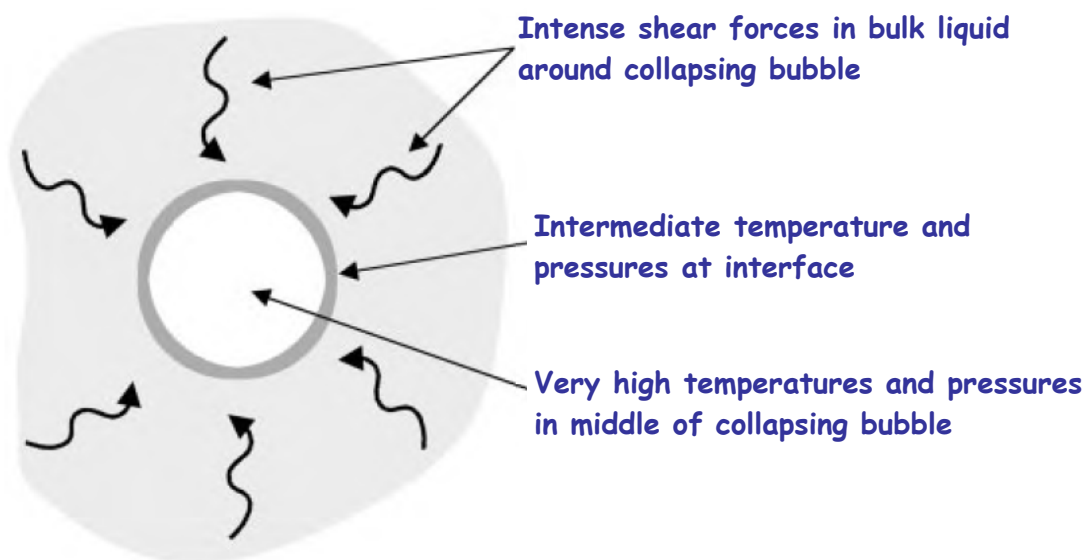
Σχήμα 1.2.5: Τύχη φαρμακευτικών ενώσεων στο περιβάλλον (Χαρά Μαυρονικόλα)

### 1.2.6 Οξείδωση με τη βοήθεια Υπερήχων (SONOLYSIS)

Η οξείδωση με τη βοήθεια υπερήχων είναι μια σχετικά καινούρια διαδικασία για την επεξεργασία νερού και υδατικών διαλυμάτων. Κατ' επέκταση έχει λάβει πολύ λιγότερη προσοχή σε σχέση με άλλες εξελιγμένες τεχνικές οξείδωσης (AOPs). Αυτό αντανακλά και στον μικρό αριθμό δημοσιεύσεων που αφορούν την επεξεργασία των φαρμακευτικών ενώσεων σε υδατικά διαλύματα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης με

υπερήχους επηρεάζονται από την υψηλής έντασης ηχητική ακτινοβολία, σε συχνότητες που προκαλούν σπηλαιώση (συνήθως 20 μέχρι 1000KHz). Γι' αυτό το λόγο η σπηλαιώση αποδίδει σαν ένα μέσο που συγκεντρώνει την διαχεόμενη ενέργεια του υπερήχου σε μικρο-αντιδραστήρες με ταυτόχρονη απελευθέρωση ριζικών αντιδραστηρίων, στο οποίο ο κάθε αντιδραστήρας συμπεριφέρεται ως hot spot.

Υπάρχουν τρεις δυναμικές θέσεις για την χημική αποδόμηση με υπερήχους. Ονομαστικά αυτές οι θέσεις είναι: στην φυσαλίδα, στην υγρή διεπιφάνεια που περιβάλλει την εκρηγνυόμενη κοιλότητα και στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αντιδράσεις πυρόλυσης μέσα ή κοντά στη φυσαλίδα όπως επίσης και χημικά διαλύματα με ρίζες, είναι τα δύο κύρια «μονοπάτια» που οδηγούν στην οξειδωτική αποικοδόμηση με υπερήχους. [Emery et al.,2005].



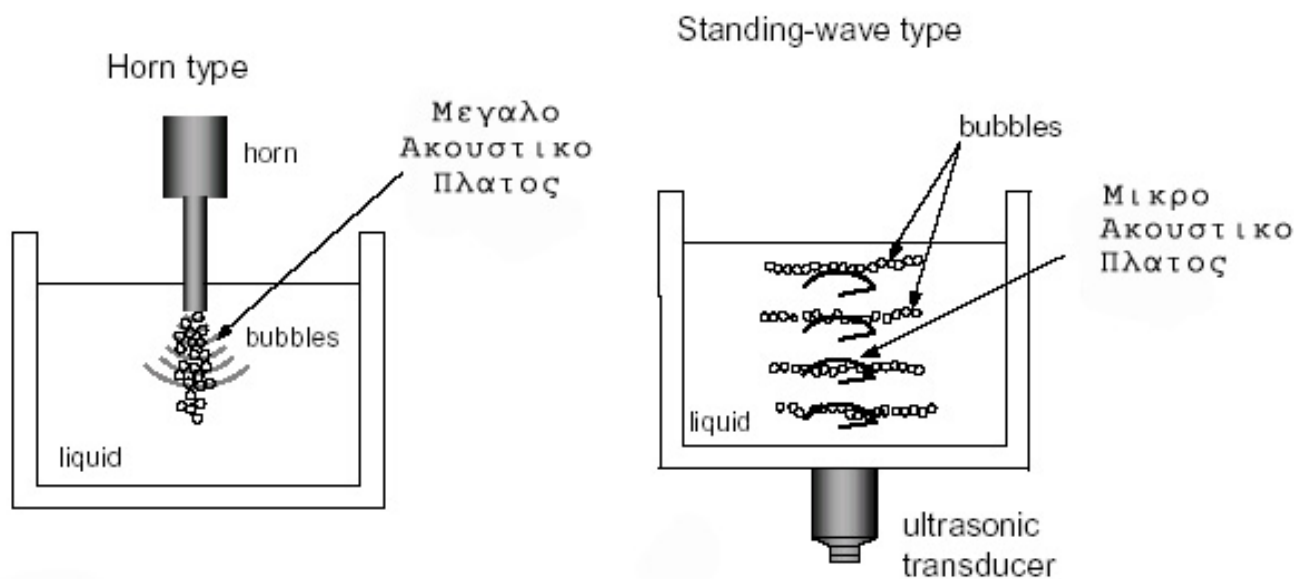
**Σχήμα 1.2.6:** Επίδραση της υπερηχοβόλησης σε ομογενές υδατικό διάλυμα

Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για πτητικούς ή/και υδροφοβικούς ρύπους. Εφαρμόζεται κυρίως για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων.

Στις εφαρμογές της χημείας υπερήχων χρησιμοποιούμε δύο είδη αντιδραστήρων :

Ο πρώτος είναι ένας αντιδραστήρας batch με horn-type sonicator όπου έχουμε την έκλυση υπερήχων χαμηλής συχνότητας στο μέσο του δοχείου της αντίδρασης, ενώ ο δεύτερος είναι ένας αντιδραστήρας με plat type transducer που

εκλύει υπερήχους υψηλής συχνότητας στο διάλυμα από τον πυθμένα του αντιδραστήρα (Σχήμα 1.2.7) [Δ.Μαντζαβίνος, Σημειώσεις Επεξεργασίας Νερού, 2008]



Σχήμα 1.2.7: Τύποι αντιδραστήρων εφαρμογής υπερήχων

### 1.2.7 Οξείδωση με την χρήση Υπερήχων – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Η οξείδωση με τη βοήθεια υπερήχων είναι μια σχετικά καινούρια διαδικασία για την επεξεργασία νερού. Κατ' επέκταση έχει λάβει πολύ λιγότερη προσοχή σε σχέση με άλλες προχωρημένες μεθόδους οξείδωσης (ΠΟΜ). Αυτό αντανακλά και στον μικρό αριθμό δημοσιεύσεων που αφορούν την επεξεργασία των φαρμακευτικών ενώσεων σε υδατικά διαλύματα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης με υπερήχους επηρεάζονται από την υψηλής έντασης ηχητική ακτινοβολία, σε συχνότητες που προκαλούν σπηλαιώση (συνήθως 20 μέχρι 1000KHz). Γι' αυτό το λόγο η σπηλαιώση αποδίδει σαν ένα μέσο που συγκεντρώνει την διαχεόμενη ενέργεια του υπερήχου σε μικρο-αντιδραστήρες με ταυτόχρονη απελευθέρωση ριζικών αντιδραστηρίων, στο οποίο ο κάθε αντιδραστήρας συμπεριφέρεται ως hot spot.

Υπάρχουν τρεις δυναμικές θέσεις για την, χημική αποδόμηση με υπερήχους. Ονομαστικά αυτές οι θέσεις είναι: στην φυσαλίδα, στην υγρή διεπιφάνεια που περικυκλώνει την εκρηγνυόμενη κοιλότητα και στον κύριο όγκο του διαλύματος. Αντιδράσεις πυρόλυσης μέσα ή κοντά στη φυσαλίδα όπως επίσης και χημικά διαλύματα με ρίζες, είναι τα δύο κύρια «μονοπάτια» που οδηγούν στην οξειδωτική αποικοδόμηση με υπερήχους. [Emery et al, 2005].

Διάφοροι παράγοντες μπορεί να επηρεάσουν την αποδοτικότητα με ένα σύνθετο τρόπο. Τα πιο σημαντικά είναι η συχνότητα και η ένταση του υπερήχου, η γεωμετρία του αντιδραστήρα, ο τύπος και η φύση του ρύπου, η θερμοκρασία του όγκου του διαλύματος και το water matrix. Επίσης σημαντική σημασία έχει και η παρουσία διαλυτών αερίων ή στερεών που συνήθως βελτιώνουν την απόδοση αφού προσφέρονται σαν επιπλέον πυρήνες.

Αυτό αποδείχτηκε σε μια πρόσφατη μελέτη [Sanchez-Prado et.al, 2008] σε σχέση με την χημική αποικοδόμηση του triclosan, στα 80KHz σε διάφορα υποστρώματα π.χ θαλασσινό νερό, αστικά νερά, δείγματα από βιολογικούς σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων, φυσικό νερό και αλατούχο νερό. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι η πρώτη βαθμού κινητική σταθερά αντίδρασης, αποικοδόμησης του triclosan, μειώθηκε κατά δύο βαθμούς από θαλασσινό νερό σε οικιακά λύματα. Εκτός αυτού η υδατική οξείδωση με χρήση υπερήχων, αποδίδει  $H_2O_2$  [Hartman et al, 2008] και η παρουσία ιόντων σιδήρου συνήθως εντείνει την αποικοδόμηση και γι' αυτό το λόγο μιμείται μία (sono) Fenton αντίδραση [Emery et al, 2005].

Στον **πίνακα 1.2.5** παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της χρήσης υπερήχων στην επεξεργασία φαρμακευτικών ενώσεων σε υδατικά διαλύματα.

**Πίνακας 1.2.5:** Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τη χρήση της μεθόδου σονόλυσης στην επεξεργασία φαρμακευτικών ενώσεων στα υδατικά διαλύματα

Αναφορές	Στοχευόμενη φαρμακευτική ένωση/Αρχική συγκέντρωση	«Μήτρα»	Χαρακτηριστικά της ΠΟΜΑ	Βαθμονομημένο κλίμακα	Μέτρηση αποικοδομηκότητας	Περίληψη αποτελεσμάτων
Emery et al., 2005	Triphenylphosphine oxide 10-350 mg/L	Απιονισμένο νερό	Υπερηχοβόληση στα 20 KHz, 125-250 Watt, PH=7	Bench	Συγκεκριμένο φάρμακο, TOC, τοξικότητα V. fisheri	1 <sup>ο</sup> βαθμού αντίδραση, αυξάνεται, αυξάνοντας την ισχύ και ελαττώνοντας τον όγκο.η μετατροπή μειώνεται καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση και η θερμοκρασία. Η υδατική μήτρα επηρεάζει την απόδοση. Τα παραπροϊόντα είναι πιο τοξικά από τις φαρμακευτικές ενώσεις.
Hartman et al., 2008	Diclofenac 50-100 mg/L	Απεσταγμένο νερό	Υπερηχοβόληση στα 216, 617 και 850 KHz, 90 W, με συμμετοχή TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /Si, O <sub>2</sub>	Bench	Συγκεκριμένο φάρμακο, TOC	Επιτυγχάνεται 90% αποικοδόμηση μετά από 60 min στα 216 και 617KHz και 20% στα 850KHz, χωρίς τη συμμετοχή σωματιδίων. Τα σωματίδια βοηθούν στην αποικοδόμηση. Καθορισμός των παραπροϊόντων και των μονοπατιών.
Memarian and Farhadi, 2008	Tendihydroypyrimidines 0.23mM	Acetonitrile/νερό	Υπερηχοβόληση με ηχόδιο στα 240KHz 460W/ cm <sup>2</sup>	Bench	Συγκεκριμένο υπόστρωμα	Ολοκλήρωση μετατροπής στους 70° C στην παρουσία K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , μέσα σε 5-27 λεπτά, ανάλογα με το υπόστρωμα
Sanchez – Prado et al., 2008	Triclosan 5μg/L	Απιονισμένο νερό, νερό περιεκτικότητας 3.5% σε NaCl , θαλασσινό νερό, δημοτικά υγρά απόβλητα πριν την 2οβάθμια επεξεργασία, αστικά λύματα	Υπερηχοβόληση με ηχόδιο στα 80KHz, 135W, PH=7-8	Bench	Συγκεκριμένο φάρμακο	1 <sup>η</sup> τάξης αντίδραση, επηρεάζεται δραστικά από την υδατική μήτρα με τη σειρά: θαλασσινό νερό> 3.5%περιεκτικότητα σε NaCl> αστικά λύματα> απιονισμένο νερό > υγρά απόβλητα Σε όλα τα δείγματα, εκτός στο δείγμα με τα υγρά απόβλητα, η απομάκρυνση ολοκληρώθηκε στα 120 λεπτά

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

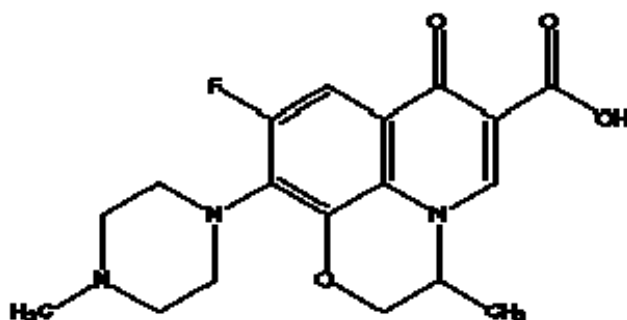
### 2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία βασίστηκε στην εφαρμογή της μεθόδου παραγωγής υπερήχων (sonolysis) σε μήτρα υδατικών διαλυμάτων δηλαδή μήτρας απιονισμένου νερού Milli-Q εμβολιασμένο με συγκεντρώσεις οφλοξακίνης και στη συνέχεια μελέτη εύρεσης των βέλτιστων πειραματικών παραμέτρων για την επίτευξη του βέλτιστου βαθμού αποικοδόμησης της οφλοξακίνης καθώς και ανοργανοποίησης της.

### 2.2 Χημικά

#### 2.2.1 Οφλοξακίνη (ofloxacin)

Η οφλοξακίνη είναι μια λευκή σκόνη και ανήκει στην κατηγορία των αντιβιοτικών που ονομάζονται κινολόνες και καταπολεμά βακτήρια που βρίσκονται στον οργανισμό. Η οφλοξακίνη ( $C_{18}H_{20}FN_3O_4$ ) προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma – Aldrich, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Στον **πίνακα 2.1.1** παρουσιάζονται οι φυσικές ιδότητες της οφλοξακίνης.



Σχήμα 2.2.1: Χημική δομή της οφλοξακίνης

Πίνακας 2.2.1: Φυσικές ιδιότητες της οφλοξακίνης

<b>ΟΦΛΟΞΑΚΙΝΗ</b>	
<b>Κατηγορία Φαρμάκων</b>	Αντιβιοτικά
<b>Μοριακός Τύπος</b>	$C_{18}H_{20}FN_3O_4$
<b>M.B (gmol<sup>-1</sup>)</b>	361.37
<b>Log Kow</b>	nd
<b>pKa</b>	nd
<b>Διαλυτότητα στο νερό (mg/mL)</b>	60 (pH=2-5), 4 (pH=7), 303 (pH=9.8)

nd: δεν υπάρχουν δεδομένα

### 2.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Για τη διεκπεραίωση της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας ακολουθήθηκαν τα εξής πειραματικά στάδια:

1. Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα οφλοξακίνης σε διάφορες συγκεντρώσεις  $5\text{mgL}^{-1}$ ,  $10\text{mgL}^{-1}$ ,  $15\text{mgL}^{-1}$  και  $20\text{mgL}^{-1}$  και στη συνέχεια 350 mL του διαλύματος οφλοξακίνης συγκεκριμένης συγκέντρωσης τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό δοχείο pyrex Beackers jacketend warming όγκου 600 ml. Κατά τη διάρκεια του πειράματος το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση.
2. Για την εκτέλεση του πειράματος εφαρμόστηκε ηλεκτρική ισχύς εύρους 45 έως 270 watt και το εύρος της πυκνότητας ισχύος μετρήθηκε από 128.57 W/L μέχρι 771.4285 W/L.
3. Η θερμοκρασία του πειράματος διατηρείτο σταθερή στους 30° C
4. Για τη μελέτη της αποικοδόμησης της οφλοξακίνης κάθε 30 min λαμβάνονταν 2 mL διαλύματος μέχρι το τέλος της αντίδρασης. Η διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν 4 h.



5. Μετά από τη λήψη του κάθε δείγματος γινόταν μέτρηση τε φασματοφωτόμετρο UV-Vis

6. Το κάθε πείραμα επαναλήφθηκε τρεις φορές.

### 2.2.3 Επίδραση Παραμέτρων

Στον **πίνακα 2.2.2** παρουσιάζονται οι διάφορες παράμετροι που μελετήθηκαν για την βελτιστοποίηση του βαθμού αποικοδόμησης της οφλοξακίνης. Οι πειραματικές παράμετροι που μελετήθηκαν είναι: η επίδραση της ισχύς, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της οφλοξακίνης, η επίδραση προσθήκης H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και επίδραση προσθήκης αερίων.

**Πίνακας 2.2.2:** Πειραματικές παράμετροι που μελετήθηκαν για την αποικοδόμηση της οφλοξακίνης

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΟΦΛΟΞΑΚΙΝΗΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΥΠΕΡΗΧΩΝ</b>						
<b>1) Επίδραση της ισχύς</b>						
<b>WL<sup>-1</sup></b>						
Αντιβιοτικό 10mgL <sup>-1</sup>	128	257	385	514	642	771
<b>Οφλοξακίνη</b>	√	√	√	√	√	√
<b>2) Επίδραση της συγκέντρωσης του αντιβιοτικού</b>						
<b>Βέλτιστη τιμή ισχύς</b>						
Αντιβιοτικό	5 mgL <sup>-1</sup>	10 mgL <sup>-1</sup>	15 mgL <sup>-1</sup>	20 mgL <sup>-1</sup>		
<b>Οφλοξακίνη</b>	√	√	√	√		
<b>3) Επίδραση της προσθήκης H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						
<b>x M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, βέλτιστη τιμή ισχύς</b>						
Αντιβιοτικό	0.005	0.01	0.1			
<b>Οφλοξακίνη</b>	√	√	√			
<b>4) Επίδραση προσθήκης αερίων</b>						
<b>Αέρια, βέλτιστη τιμή ισχύς</b>						
Αντιβιοτικό	O <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Air		
<b>Οφλοξακίνη</b>	√	√	√	√		

### 2.2.3.1 Μελέτη Πειραματικών Παραμέτρων

- **Ισχύς Συχνότητας**

Μελετήθηκαν διάφορες τιμές της ισχύς για την αποικοδόμηση της οφλοξακίνης με τη χρήση των υπερήχων. Οι τιμές της ισχύς κυμάνθηκαν από  $129 \text{ WL}^{-1}$  μέχρι και  $771 \text{ WL}^{-1}$ . Η χρήση όμως του  $771 \text{ WL}^{-1}$  είχε προβλήματα γιατί υπερθερμαινόταν η συσκευή υπερηχοβόλησης και σταματούσε η λειτουργία της. Σαν βέλτιστη τιμή ισχύς της βρέθηκε το  $514 \text{ WL}^{-1}$

- **Αρχική συγκέντρωση οφλοξακίνης στο διάλυμα**

Παρασκευάστηκαν διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων οφλοξακίνης. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν ήταν των  $5 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $10 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $15 \text{ mgL}^{-1}$  και  $20 \text{ mgL}^{-1}$ . Σε σχέση με την συγκέντρωση της οφλοξακίνης, μελετήθηκε και η αποικοδόμηση της στο διάλυμα.

- **Προσθήκη Υπεροξειδίου του Υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Μελετήθηκε η αποικοδόμηση της οφλοξακίνης με την προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.005M, 0.01M, 0.1M) στο διάλυμα. Κατά τη συγκεκριμένη μελέτη της παραμέτρου αυτής προστέθηκαν στα 350 mL διαλύματος οφλοξακίνης 5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  διαφόρων συγκεντρώσεων.

- **Προσθήκη αερίων**

Για τη μελέτη της επίδρασης των αερίων στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αέρια: αέρας,  $\text{O}_2$  (οξυγόνο),  $\text{N}_2$  (άζωτο) και Ar (αργό). Ο αερισμός ήταν συνεχής σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

## 2.2.4 Αναλυτικές Μέθοδοι

### 2.2.4.1 Συσκευή Παραγωγής Ακτινοβολίας Υπερήχων

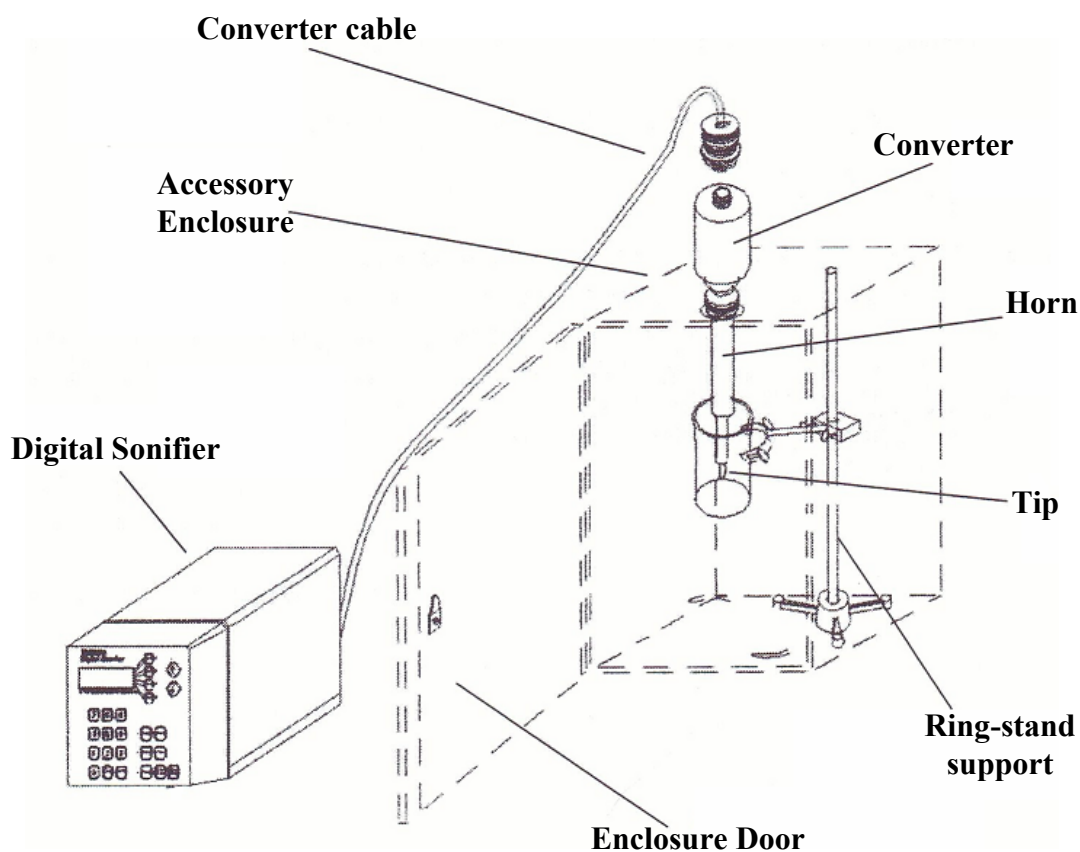
Η συσκευή υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε είναι η 250/450 Digital Sonifier της Branson Ultrasonics Corporation. Η συσκευή αυτή χρησιμοποιείται συχνά από εργαστήρια για την ειδική επεξεργασία φαρμακευτικών και χημικών ουσιών. Το σύστημα αποτελείται από τρία στοιχεία: την πηγή τροφοδοσίας, το χειριστήριο για τις εντολές λειτουργίας και το ηχόδιο. Η μέγιστη διαθέσιμη απόδοση ενέργειας μέχρι 450 watts. Η συσκευή υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 250/450 Digital Sonifier εφοδιασμένη με ένα ηχόδιο από τιτάνιο, διαμέτρου 1.9 cm το οποίο λειτουργεί στα 20 kHz.

Οι ψηφιακές εντολές που δίνονται στο Digital Sonifier, επιτρέπουν να γίνεται το πείραμα με ακρίβεια και με την ικανότητα επανάληψης, με τις ίδιες ακριβώς παραμέτρους. Οι παράμετροι μπορούν να εισαχθούν στο σύστημα είτε από τα πλήκτρα στο μπροστινό μέρος του συστήματος, είτε εξ αποστάσεως, από πληκτρολόγιο υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με την συσκευή. Θέτοντας διάφορες λειτουργικές παραμέτρους, μπορεί να ρυθμιστεί ο τρόπος με τον οποίο οι υπέρηχοι εφαρμόζονται στο δείγμα. Μπορεί να καθοριστεί η χρονική διάρκεια του πειράματος, να ρυθμιστεί η ισχύς από 10% μέχρι 100% (microtip 70% μέγιστο), να αποτραπεί η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος, βάζοντας τη συσκευή να λειτουργεί σε pulse on και pulse off μέθοδο, έτσι όταν το δείγμα αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία να διατηρηθεί σ' αυτή.

Το Digital Sonifier λειτουργεί με ηλεκτρική ενέργεια 20kHz. Αυτή η υψηλής συχνότητα ηλεκτρική ενέργεια τροφοδοτεί τον μετατροπέα ο οποίος με τη σειρά του δονείται μηχανικά. Η καρδιά του μετατροπέα είναι ένα ηχόδιο από τιτάνιο και ζirkονίτη, στο οποίο όταν εισαχθεί εναλλασσόμενη τάση, αυτό διαστέλλεται και συστέλλεται. Ο μετατροπέας δονείται με κάθετη φορά και μεταβιβάζει αυτή την κίνηση στο ηχόδιο, το οποίο είναι βυθισμένο στο διάλυμα, προκαλώντας έτσι την κατάρρευση του σπηλαίου. Οι εκρήξεις των μικροσκοπικών σπηλαίων στο διάλυμα, προκαλούν έντονη ανάδευση των μορίων στη μέση.

Η συσκευή Digital Sonifier, είναι μια συσκευή σταθερής ισχύς. Καθώς η φόρτιση στην επιφάνεια του ηχοδίου αυξάνεται, η παροχή ενέργειας αναπτύσσει μεγαλύτερη ενέργεια για να διατηρήσει την τιμή της ισχύς, για την δεδομένη απόδοση που δόθηκε ως παράμετρος στις εντολές. Όταν το ηχόδιο λειτουργεί στο «αέρα», υπόκειται στη μικρότερη πίεση και απαιτείται η ελάχιστη ενέργεια για να διατηρηθεί η τιμή της ισχύς.

Η φόρτιση αυξάνεται όταν το ηχόδιο βυθιστεί σε ένα διάλυμα. Όσο μεγαλύτερο το ιξώδες του διαλύματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση και τόσο μεγαλύτερη ισχύς αναπτύσσεται. [Εγχειρίδιο 250/450 Digital sonifier].



Σχήμα 2.2.2: Συσκευή ακτινοβολίας υπερήχων

Οι φωτογραφίες δείχνουν τη συσκευή ακτινοβολίας υπερήχων, που υπάρχει στο εργαστήριο του Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου.

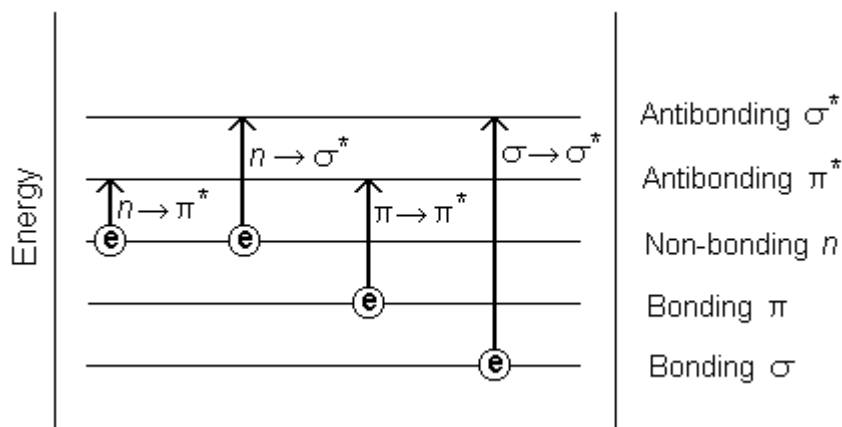




#### **2.2.4.2 Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (Ultraviolet-visible spectroscopy (UV/VIS))**

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους καλύπτουν την περιοχή των μηκών κύματος  $\lambda \approx 200-800$  nm και διακρίνονται σε φάσματα εκπομπής και σε φάσματα απορρόφησης. Στην περιοχή αυτή προκαλούνται διεγέρσεις των ηλεκτρονίων των εξωτερικών τροχιών (ηλεκτρόνια σθένους) χωρίς να δημιουργούνται αλλαγές στις εσωτερικές τροχιές. Σ' αυτήν την περιοχή του φάσματος, η υπεριώδης ή ορατή ακτινοβολία αντιστοιχεί στην εξωτερική διέγερση των ηλεκτρονίων. Όταν ένα μόριο απορροφά την ακτινοβολία του UV/VIS, η ενέργεια που απορροφάται, διεγείρει το ηλεκτρόνιο

από την θεμελιώδη στην διεγερμένη κατάσταση. Αυτή την ενέργεια την αποδίδουν όταν επανέλθουν στη βασική τους κατάσταση. Η απορρόφηση της ενέργειας μπορεί να καταγράφεται σε μήκος κύματος, ώστε να προκύψει ένα φάσμα UV/VIS.



**Σχήμα 2.2.3:** Τύποι ηλεκτρονιακών διεγέρσεων και αποδιεγέρσεων λόγω απορρόφησης

Στο σχήμα 2.2.3 δίνονται οι πιο συνηθισμένοι τύποι ηλεκτρονιακών διεγέρσεων . Αυτές είναι:

- (1) Η μετάπτωση  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  που γίνεται σε ενώσεις που έχουν μόνο  $\sigma$  μοριακά τροχιακά (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες)
- (2) Η μετάπτωση  $\pi \rightarrow \pi^*$  που γίνεται στις ενώσεις που περιέχουν  $\pi$ -δεσμό.
- (3) Οι μεταπτώσεις  $n \rightarrow \pi^*$  και  $n \rightarrow \sigma^*$  που οφείλονται στην ανύψωση ενός  $n$  αδεσμικού ηλεκτρονίου στο αντιδεσμικό  $\pi^*$  ή σε  $\sigma^*$  τροχιακό.

Τα φάσματα δίνονται ως μεταβολές του μοριακού συντελεστή απόσβεσης  $\epsilon$  ή της οπτικής πυκνότητας  $A$  σε συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$ . Το  $\epsilon$  ορίζεται από την εξίσωση Beer-Lambert. Ο νόμος των Beer-Lambert αποδεικνύει ότι η απορρόφηση ενός διαλύματος είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης του. Γι' αυτό τον λόγο η φασματογραφία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός διαλύματος. Ο νόμος δίνεται με τον τύπο:

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L$$

Όπου: **A**: η απορρόφηση του δείγματος

**I**: η ένταση του φωτός αφού περάσει μέσα από ένα δείγμα

**I<sub>0</sub>**: η αρχική ένταση φωτός

**C**: η συγκέντρωση της ουσίας αναλύτη

**ε**: το μήκος κύματος που εξαρτάται από τον μοριακό συντελεστή απορροφητικότητας

**L**: η διαδρομή του μήκους κύματος

Ο λόγος  $I/I_0$  ονομάζεται διαπερατότητα και συμβολίζεται με το  $T_a$  ενώ ο δεκαδικός λογάριθμος του αντίστροφου της διαπερατότητας ονομάζεται απορρόφηση ή οπτική πυκνότητα και συμβολίζεται με το  $A$ .

Το UV/VIS spectroscopy χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό καθορισμό δειγμάτων μετατροπής μεταλλικών ιόντων και σύζευξης οργανικών μειγμάτων.

- Δείγματα μετατροπής μεταλλικών ιόντων μπορούν να χρωματιστούν (απορροφούν ορατή ακτινοβολία) λόγω των d-ηλεκτρονίων που υπάρχουν στα άτομα του μετάλλου και διεγείρονται από τη μία κατάσταση στην άλλη. Το χρώμα του διαλύματος επηρεάζεται από την παρουσία άλλων στοιχείων όπως τα ανιόντα κ.α.
- Οργανικές ενώσεις, ιδιαίτερα αυτές με αυξημένη σύζευξη, απορροφούν επίσης ακτινοβολία στο υπεριώδες και ορατό φάσμα. Οι διαλύτες για τον προσδιορισμό, είναι το νερό για τα οργανικά υδατικά διαλύματα και η αιθανόλη για οργανικά διαλυτά μείγματα. Η πολικότητα και το pH μπορούν να επηρεάσουν το φάσμα της απορρόφησης μιας οργανικής ένωσης.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της ακτινοβολίας ονομάζονται φασματοφωτόμετρα. Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι JASCO V-530, UV/Vis spectrophotometer. Το φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, το μονοχρώματα, την κυψελίδα, τον ανιχνευτή και τον υπολογιστή. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται είτε λυχνία Hg για το υπεριώδες και λυχνία βολφραμίου για το ορατό. Επειδή η πηγή φωτός καλύπτει μεγάλη περιοχή ακτινοβολιών σε διάφορα μήκη κύματος, για αυτό το λόγο με τη βοήθεια ενός πρίσματος ή περιθλαστικού φράγματος από χαλαζία επιλέγεται



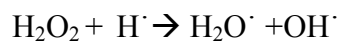
μια δέσμη μονοχρωματική με ορισμένο μήκος κύματος (μονοχρωμάτορας). Μετά το μονοχρωμάτορα η δέσμη περνάει από κυψελίδα που περιέχει την ουσία. Οι κυψελίδες είναι από χαλαζία. Μετά την έξοδο της δέσμης από την κυψελίδα προσπίπτει στο σύστημα του ανιχνευτή που αποτελείται από ένα φωτοκύτταρο που μετατρέπει τη φωτεινή ακτινοβολία σε ηλεκτρικό ρεύμα .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην υδατική φάση της sonolysis υπάρχουν τρεις δυνατές θέσεις για sonoχημική δραστηριότητα. Ονομαστικά είναι [Berberidou et. al, 2007]:

- I. Στον πυρήνα της φυσαλίδας, αφού είναι ασταθής και υδροφοβικός, μπορεί εύκολα να αποικοδομηθεί μέσω πυρολυτικής αντίδρασης όπως επίσης και με αντιδράσεις που συμμετέχουν οι ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες προκύπτουν από τη σονόλυση του νερού:  $H_2O \rightarrow H^\cdot + OH^\cdot$
- II. Στην υγρή διεπιφάνεια της φυσαλίδας όπου οι ρίζες υδροξυλίου περιορίζονται και επικρατούν αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, παρόλο που μπορούν να λάβουν χώρα και πυρολυτικές αντιδράσεις.
- III. Στον κύριο όγκο του διαλύματος μπορούν να πραγματοποιηθούν δευτερογενείς sonoχημικές αντιδράσεις, λόγω των ελευθέρων ριζών που μετακινήθηκαν από την διεπιφάνεια προς τον κύριο όγκο του διαλύματος. Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να επανενωθούν και να δώσουν υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο στη συνέχεια αντιδρώντας με υδρογόνο να ξαναδημιουργήσει υδροξυλικές ρίζες:



Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν είτε στις πρώτες δύο θέσεις σύμφωνα με τα συνδυαζόμενα φαινόμενα της πυρολυτικής αποσύνθεσης και της υδροξυλίωσης, ή στο διάλυμα μέσω οξειδωτικής αποικοδόμησης με τις υδροξυλικές ρίζες και του υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Για την περαιτέρω μελέτη των διαφόρων πειραματικών παραμέτρων για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης για αποικοδόμηση της οφλοξακίνης, αρχικά έγινε μελέτη της ισχύς της ηλεκτρικής έντασης για την επιλογή της βέλτιστης τιμής.

### 3.1 Μελέτη της επίδρασης της ισχύς ηλεκτρικής έντασης των υπερήχων

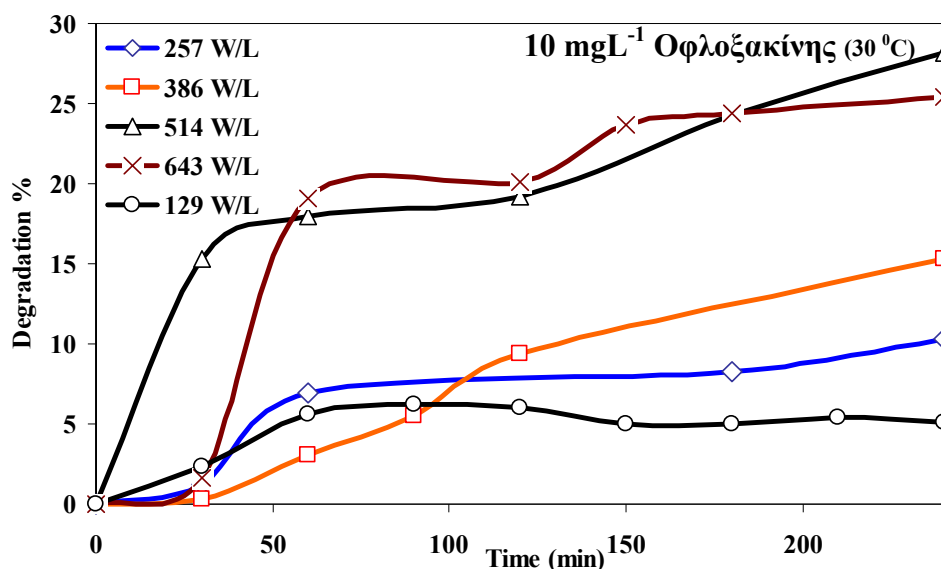
Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της ισχύς ηλεκτρικής έντασης υπερήχων στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης για την εύρεση της βέλτιστης τιμής.

**Πίνακας 3.1.1:** Εξέταση παραμέτρων των πειραμάτων με υπερήχους

Συγκέντρωση Οφλοξακίνη, mg/L	Πυκνότητα Ισχύος Υπερήχων, W/L	Χρόνος Παραλαβής δειγμάτων, min
5	257	0,30,60,90,120,150,180,210,240
5	514	0,30,60,90,120,150,180,210,240
10	129	0,30,60,90,120,150,180,210,240
10	257	0,30,60,90,120,150,180,210,240
10	386	0,30,60,90,120,150,180,210,240
10	514	0,30,60,90,120,150,180,210,240
10	643	0,30,60,90,120,150,180,210,240
10	771	0,30,60,90,120,150,180,210,240
15	514	0,30,60,90,120,150,180,210,240
20	514	0,30,60,90,120,150,180,210,240

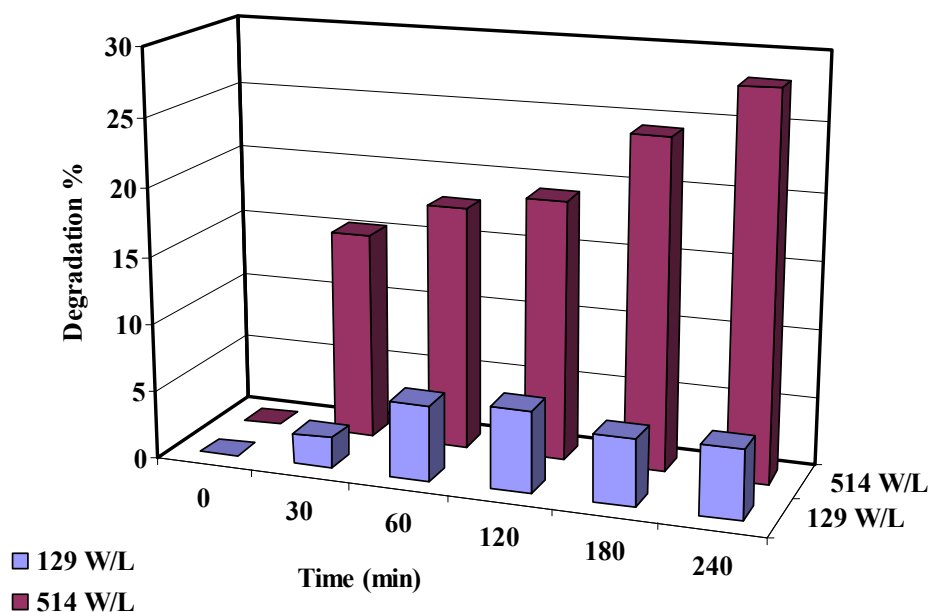
Στον **πίνακα 3.1.1** δίνονται οι τιμές της πυκνότητας της ισχύς των υπερήχων που μελετήθηκαν σε σχέση με τη συγκέντρωση της οφλοξακίνης. Κατά τη διάρκεια μελέτης της παραμέτρου αυτής, η συγκέντρωση της οφλοξακίνης ήταν  $10 \text{ mgL}^{-1}$  και η θερμοκρασία αντίδρασης διατηρείτο στους  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Παράλληλα κατά τη διάρκεια του πειράματος υπήρχε συνεχής προσθήκη αέρα.

Το **Σχήμα 3.1.1** παρουσιάζεται η επίδραση της αλλαγής της ισχύος στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης, συγκέντρωσης  $10 \text{ mgL}^{-1}$  κάτω από αέρα. Όπως δείχνει, η αποικοδόμηση αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η εφαρμοσμένη ισχύς από 129 μέχρι 643 Watt/L. Κατά τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι η βέλτιστη ισχύς της ηλεκτρικής έντασης είναι το 514 W/L όπου παρατηρήθηκε βέλτιστος βαθμός αποικοδόμησης περίπου 28% μετά από 4 h αντίδραση.



Σχήμα 3.1.1: Μελέτη επίδρασης της ισχύς της συχνότητας των υπερήχων για την αποικοδόμηση της οφλοξακίνης σε σχέση με το χρόνο

Η ίδια εικόνα παρουσιάζεται και στο συγκριτικό διάγραμμα αποικοδόμησης της οφλοξακίνης κάτω από ισχύ 129 και 514 Watt/L αντίστοιχα, του σχήματος 3.1.2, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η μεγάλη σημασία της πυκνότητας ισχύς των υπερήχων αφού παρατηρείται περίπου 6 φορές μεγαλύτερος βαθμός αποικοδόμησης κατά την εφαρμογή των 514 W/L (~29% αποικοδόμηση οφλοξακίνης) σε σύγκριση με την εφαρμογή των 129 W/L (~5% αποικοδόμηση οφλοξακίνης).

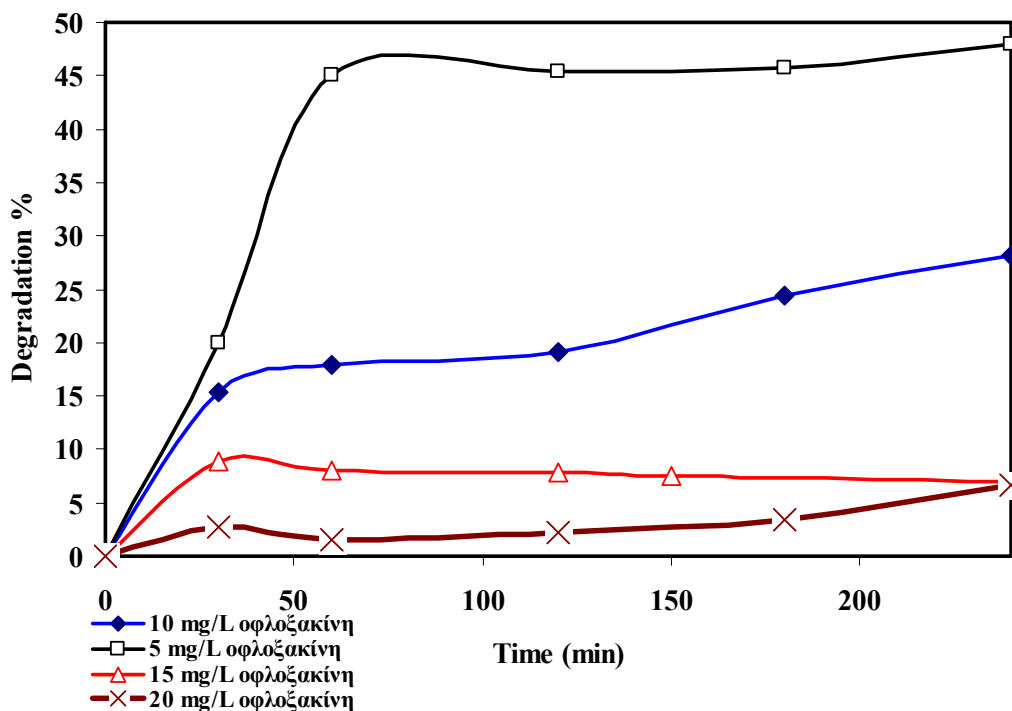


**Σχήμα 3.1.2:** Συγκριτικό διάγραμμα αποικοδόμησης της οφλοξακίνης σε σχέση με το χρόνο και με ισχύ συχνότητα 129 και 514 W/L αντίστοιχα.

Η θετική επίδραση της ισχύς για την χημική οξείδωση με υπερήχους για την οφλοξακίνη μπορεί να επεξηγηθεί με τους όρους της δράσης της σπηλαιώσης. Η ευεργετική αυτή δράση πάνω στο βαθμό αποικοδόμησης του φαρμάκου πιστεύεται ότι οφείλεται στην αύξηση της ενεργότητας της σπηλαιώσης που συμβαίνει σε μεγαλύτερα επίπεδα έντασης του ρεύματος. Όσο η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος αυξάνει τόσο αυξάνει και ο αριθμός κατάρρευσης των φυσαλίδων και συνεπώς αύξηση των ελευθέρων ριζών οδηγώντας έτσι στην ενίσχυση του ρυθμού αποικοδόμησης [Psillakis et al., 2004; Thompson and Doraiswamy, 1999].

### 3.2 Μελέτη της Επίδρασης της Αρχικής Συγκέντρωσης της οφλοξακίνης

Όλα τα πειράματα για μελέτη των διαφόρων παραμέτρων που προαναφέρθηκαν έγιναν με σταθερή την τιμή της ισχύς της συχνότητας όπου αντιστοιχούσε στη βέλτιστη τιμή (514 W/L).



**Σχήμα 3.2.1:** Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της οφλοξακίνης στην αποικοδόμηση της

Για τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης της οφλοξακίνης στην αποικοδόμηση του φαρμάκου αυτού επιλέχθηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: 5, 10, 15 και 20 mgL<sup>-1</sup>.

Στο **σχήμα 3.2.1** φαίνεται η επίδραση της αλλαγής της αρχικής συγκέντρωσης στο βαθμό αποικοδόμησης της οφλοξακίνης σε ισχύ 514 W/L, όγκο δείγματος 350 mL και θερμοκρασία αντίδρασης 30 °C. Όπως φαίνεται η αποικοδόμηση ουσιαστικά αυξάνει με μείωση της αρχικής συγκέντρωσης αφού σε συγκέντρωση 5 mgL<sup>-1</sup> οφλοξακίνη παρατηρείται περίπου 45% αποικοδόμηση του φαρμάκου σε αντίθεση με το 20 mgL<sup>-1</sup> όπου παρατηρείται περίπου 9 φορές χαμηλότερος βαθμός αποικοδόμησης (~5% αποικοδόμηση οφλοξακίνης).

Σε πάρα πολλές μελέτες (Adewuyi, 2001, Emery, 2005) η τάξη αντίδρασης αποικοδόμησης διαφόρων κατηγοριών οργανικών ενώσεων βρέθηκε να ακολουθεί ψευδο-πρώτη τάξη όπως δίνεται από τον πιο κάτω τύπο:

$$-dC / dt = kC \Leftrightarrow \ln(C_0 / C) = kt$$

Όπου  $K$  είναι η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης και  $C_0$  και  $C$  είναι η συγκέντρωση της οργανικής ένωσης σε χρόνους  $0$  και  $t$  αντίστοιχα. Από την συγκεκριμένη εξίσωση φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση της συγκέντρωσης με το ρυθμό της αντίδρασης.

Καθώς ο ρυθμός ανάπτυξης ριζών υδροξυλίου είναι σταθερός για την δεδομένη φωτοβολία υπερήχων, η αύξηση της συγκέντρωσης της οφλοξακίνης στο διάλυμα, θα αυξήσει την πιθανότητα επίθεσης των ριζών υδροξυλίου στα μόρια της. Έτσι, αυξάνεται και ο ρυθμός αποικοδόμησης της οφλοξακίνης [E.Manousaki, E.Psillakis, N.Kalogerakis, D.Matzavinis, Water Research,38, 2004, 3751-3759].

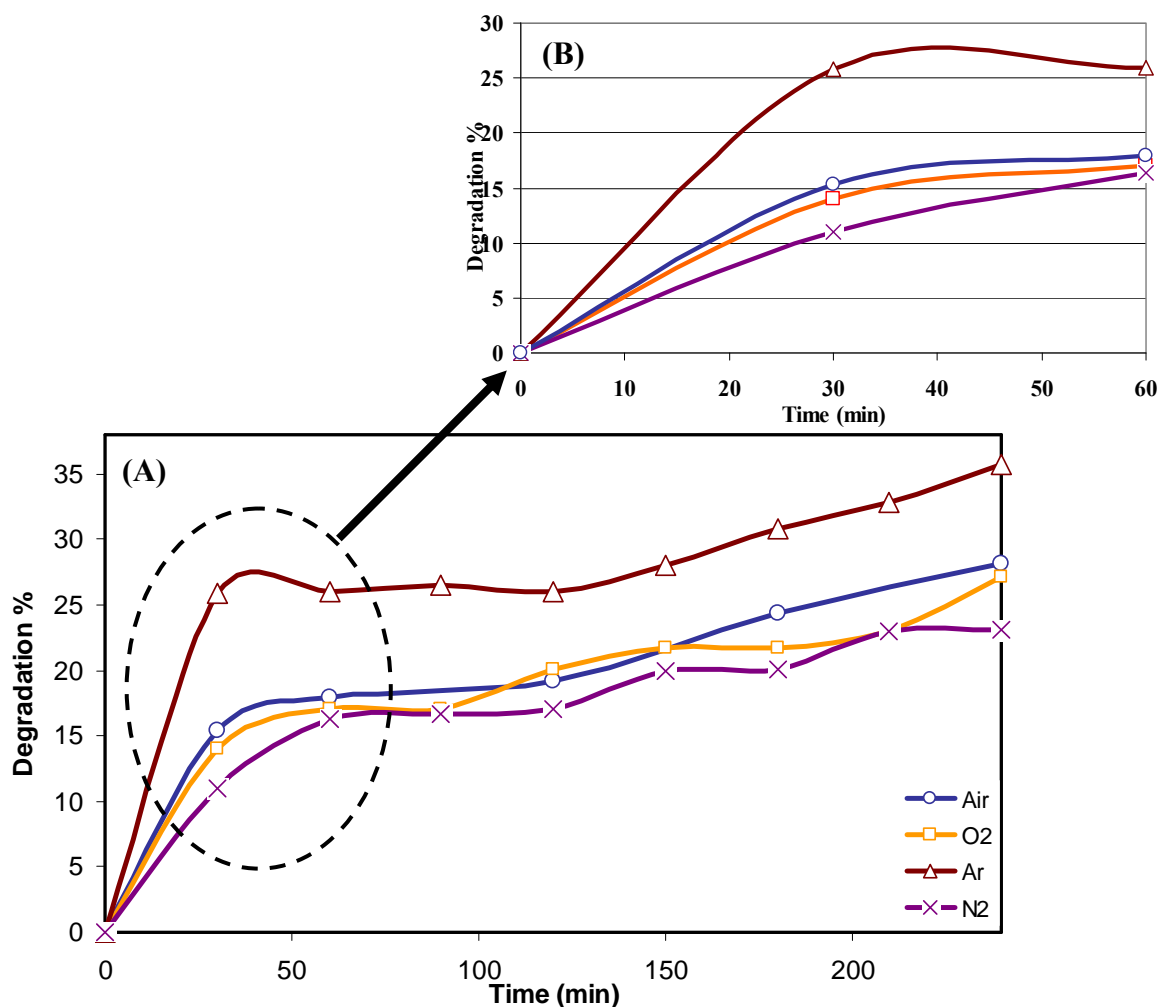
### 3.3 Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αερίων

Κατά τη μελέτη προσθήκης αερίων στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης με τη χρήση της σονόλυσης μελέτηθηκαν τα εξής αέρια: -Αέρας

-Οξυγόνο (O<sub>2</sub>)

-Αργό (Ar)

-Αζωτο (N<sub>2</sub>)



**Σχήμα 3.3.1:** Μελέτη επίδρασης της προσθήκης αερίων Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και αέρας στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης (A) Διάρκεια αντίδρασης 240 min (B) Διάρκεια αντίδρασης 30 min

Από το **σχήμα 3.3.1** φαίνεται ότι η προσθήκη αερίου σε κάποιες περιπτώσεις βελτιώνει την απόδοση αποικοδόμησης της οφλοξακίνης και σε κάποιες περιπτώσεις δεν την ευνοεί. Ξεκάθαρα φαίνεται ότι η προσθήκη Ar βελτιώνει την αποικοδόμηση



μέχρι και 36 % περίπου σε αντίθεση με την προσθήκη  $N_2$  που μειώνει την αποικοδόμηση μετά από 4h αντίδραση στο 23% περίπου. Η εικόνα φαίνεται πιο ξεκάθαρα και στο **διάγραμμα (B)** του σχήματος 3.3.1 όπου στα πρώτα 30 min με την προσθήκη Ar παρατηρείται μια αύξηση της αποικοδόμησης της οφλοξακίνης περισσότερο από δύο φορές σε σύγκριση με τη χρήση  $N_2$  που παρουσιάζει τη χαμηλότερη απόδοση στην αποικοδόμηση του φαρμάκου αυτού.

Η παρουσία διαλυμένων αερίων στο μίγμα της αντίδρασης γενικά ως γνωστό, ενισχύει την sonoχημική ενεργότητα αφού τα αέρια δρουν ως ενεργές θέσεις πυρήνωσης για τη διαδικασία της σπηλαιώσης.

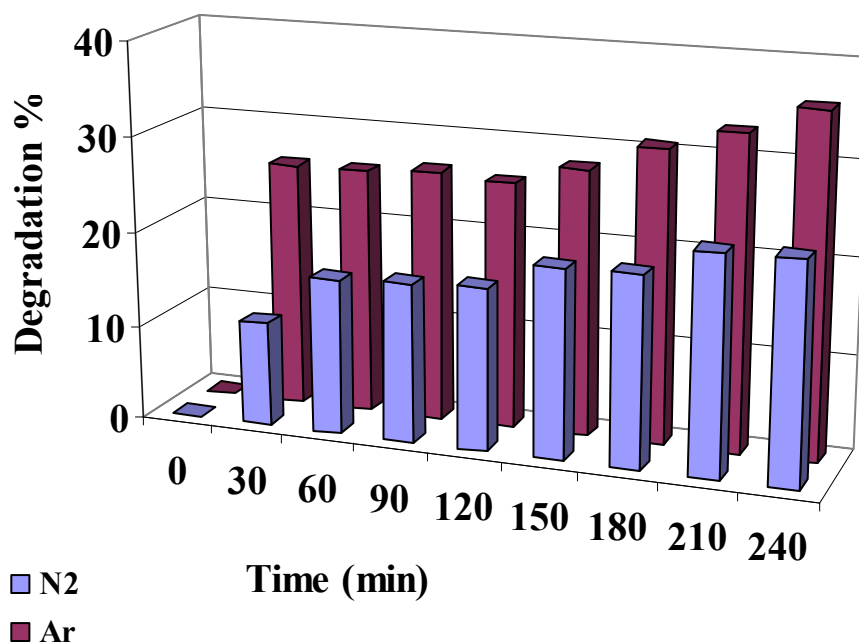
Η δραστηριότητα των αερίων στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης μειώνει σύμφωνα με τη σειρά:  $Ar > Αέρας > O_2 > N_2$ . Για την εξήγηση του φαινομένου αυτού υπάρχουν τρεις ιδιότητες των αερίων που μπορούν να επηρεάσουν τη sonoχημική ενεργότητα [Berberidou et. al]:

(1) Ο πυρολιτικός λόγος (λόγος θερμότητας). Οι μέγιστες θερμοκρασίες και πιέσεις επιτυγχάνονται και ως εκ' τούτου η κατάρρευση των φυσαλίδων αυξάνει με αύξηση του λόγου. Σε αυτή την περίπτωση τα μονοατομικά αέρια αναμένονται πιο αποδοτικά από τα πολυατομικά αέρια επειδή παρουσιάζουν μεγαλύτερο πολυτροπικό λόγο.

(2) Η Θερμική αγωγιμότητα των αερίων. Αν και η κατάρρευση των φυσαλίδων είναι ένα αδιαβατικό φαινόμενο, υπάρχει πάντοτε μια μικρή ποσότητα θερμότητας που εκλύεται κατά την κατάρρευση. Έτσι τα αέρια με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα μειώνουν την έκλυση θερμότητας έτσι αυξάνουν τις θερμοκρασίες κατάρρευσης και κατά συνέπεια αυξάνουν τη sonoχημική ενεργότητα.

(3) Η διαλυτότητα των αερίων. Όσο η διαλυτότητα αυξάνει, πιο πολλές ενεργές θέσεις πυρήνωσης γίνονται διαθέσιμες ευνοώντας τη σπηλαιώση

Το αργό ουσιαστικά είναι το πιο δραστικό αέριο στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης (**Σχήμα 3.3.2**) από την αρχή μέχρι το τέλος της αντίδρασης μετά από 4 h. Ο λόγος της μεγάλης του δραστηριότητας είναι ότι παρουσιάζει το μεγαλύτερο πολυτροπικό λόγο (1.67) και μεγάλη διαλυτότητα μέσα στο νερό (5.6 mL μέσα στα 100 mL  $H_2O$ ) καθώς επίσης και τη μικρότερη θερμική αγωγιμότητα ( $0.18 \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  στους  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



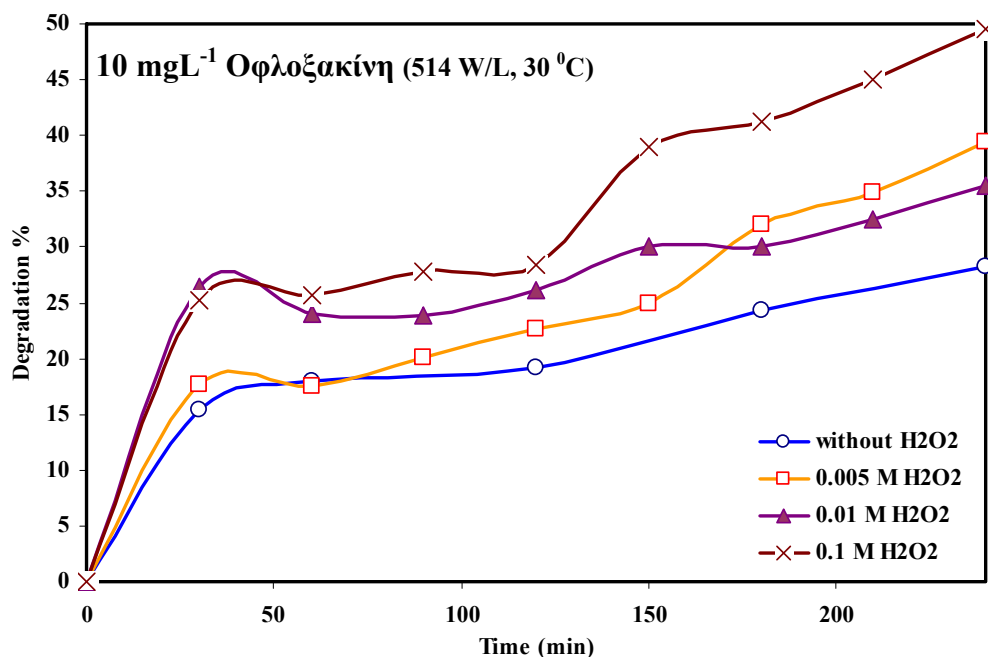
**Σχήμα 3.3.2:** Συγκριτικό διάγραμμα αποικοδόμησης της οφλοξακίνης με την προσθήκη αερίων

Η αποικοδόμηση κάτω από συνεχές προσθήκη  $N_2$  παρουσιάζεται πιο αργή σε σχέση με τον αέρα και το οξυγόνο και κατ' επέκταση κάτω από αργό. Αν και ο πυρολιτικός λόγος του και η θερμική του αγωγιμότητα είναι σχεδόν ισοδύναμα με του οξυγόνου, το οξυγόνο είναι σχεδόν δύο φορές πιο διαλυτό στο νερό. Επιπρόσθετα, το άζωτο μπορεί να δρα ως συλλέκτης των ριζών υδροξυλίου αποδίδοντας οξειδία του αζώτου και με βάση αυτό εξηγείται η μείωση της δραστηριότητας σε σύγκριση με το οξυγόνο επειδή οι ρίζες υδροξυλίου είναι ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα από τις νιτρικές ενώσεις.

Η αύξηση της αποικοδόμησης με τη χρήση οξυγόνου ή αέρα μπορεί επίσης να οφείλεται στην ενίσχυση σχηματισμού ενεργών ειδών όπως είναι τα άτομα οξυγόνου τα οποία αντιδρούν περαιτέρω με το νερό, τα άτομα υδρογόνου και άζωτο αποδίδοντας υδροξυλικές ρίζες.

### 3.4 Μελέτη της επίδραση προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ )

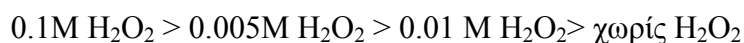
Όπως προαναφέρθηκε για τη εύρεση του βέλτιστου βαθμού αποικοδόμησης μελετήθηκαν διάφορες πειραματικές παραμέτρους. Μια από αυτές τις παραμέτρους είναι και η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου διαφόρων συγκεντρώσεων.



**Σχήμα 3.4.1:** Επίδραση της προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου διαφόρων συγκεντρώσεων (0.005, 0.01 και 0.1 M  $H_2O_2$ ) στην αποικοδόμηση της οφλοξακίνης

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας όπως προαναφέρθηκε προστέθηκαν 5mL διαλύματος  $H_2O_2$  με συγκεντρώσεις 0.005, 0.01 και 0.1M.

Στο **σχήμα 3.4.1** φαίνεται η επίδραση του  $H_2O_2$  στην εξέλιξη της αντίδρασης για την αποικοδόμηση της οφλοξακίνης. Από το συγκεκριμένο διάγραμμα φαίνεται ξεκάθαρα ότι η προσθήκη  $H_2O_2$  ευνοεί την αποικοδόμηση της οφλοξακίνης σε σύγκριση με τη μελέτη αποικοδόμησης του φαρμάκου αυτού χωρίς προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η μέγιστη αποικοδόμηση, περίπου 50%, παρατηρήθηκε κατά την προσθήκη της μεγαλύτερης συγκέντρωσης  $H_2O_2$  (0.1 M). Η σειρά αύξηση της δραστηριότητας προσθήκης  $H_2O_2$  σε σχέση με την αποικοδόμηση της οφλοξακίνης με το τέλος της αντίδρασης είναι η εξής:



Το  $H_2O_2$  μπορούμε να πούμε ότι δρα ως προωθητής ριζών στη sonoχημική αποικοδόμηση της οφλοξακίνης. Το πλεονέκτημα προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι η δημιουργία επιπρόσθετων ελευθέρων ριζών μέσα στο διάλυμα. Από την άλλη λαμβάνοντας υπόψη την υπόθεση ότι η σονόλυση του  $H_2O_2$ , λαμβάνει χώρα πολύ κοντά γύρω από τις φυσαλλίδες όπου επικρατούν συνθήκες που επιτρέπουν τη θερμική αποσύνθεση σε νερό και οξυγόνο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Βιβλιογραφία

Acoustic cavitation and its chemical consequences – Kenneth S Suslick (The Royal society)

Adewuyi, Y.G. (2001) Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (22) 4681-4715.

Comninellis, C.; Kapalka, A.; Malato, S.; Parsons, S.A.; Poulios, I.; Mantzavinos, D. Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biot.* 83:769-776; 2008.

Berberidou C., Poulios I, Xekoukoulotakis N.P., Matzavinos D., *Applied Catalysis B: Environmental* 74, 2007, 63-72

Emery, R.J.; Papadaki, M.; Freitas dos Santos, L.M.; Mantzavinos, D. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphine oxide) in water as a function of treatment conditions. *Environ. Int.* 31:207-211; 2005.

Hartmann, J.; Bartels, P.; Mau, U.; Witter, M.; Timpling, W.V.; Hofmann, J.; Nietzsche, E. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere* 70:453-461; 2008.

Mantzavinos D., Psillakis, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biot.* 79:431-454, 2004.

Margulis, M. A. Fundamental Aspects of Sonochemistry. *Ultrasonics* 1992, 30, 152.

Memarian, H.R.; Farhadi, A. Sono-thermal oxidation of dihydropyrimidinones. Ultrason. Sonochem. in press; 2008.

M.Margulis Theory of local electrification of cavitation bubbles: new approaches- Ultrasonics Sonochemistry Volume 6, Issues 1-2 , March 1999, Pages 15-20

Prasad Naidu .Modelling of a batch sonochemical reactor (Chemical Engineering Science vol 49 No 6 877-888

Sanchez-Prado, L.; Barro, R.; Garcia-Jares, C.; Llompert, M.; Lores, M.; Petrakis, C.; Kalogerakis, N.; Mantzavinos, D.; Psillakis, E. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. Ultrason. Sonochem. 15:689-694; 2008.

Δ.Ματζαβίνος, Σημειώσεις Επεξεργασία Νερού, Πολυτεχνείο Κρήτης Σεπτέμβριος 2008

Πέτρος Π. Καραγιαννίδης, Ανόργανη Χημεία, Θεσσαλονίκη 1999, Εκδόσεις ΖΗΤΗ

Χ.Μαυρονικόλα, Διπλωματική μεταπτυχιακή εργασία, Ιούνιος 2008, Πανεπιστήμιο Κύπρου