



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική Εργασία

**Καταλυτική ενεργοποίηση υπερθεικών αλάτων για
τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση**

ΝΙΚΟΛΑΟΣ-ΜΑΡΙΟΣ ΒΟΓΙΑΤΖΗΣ

Εξεταστική Επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων
Καθηγητής)
Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος
Επικ. Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

Χανιά, Οκτώβριος 2016

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
A.1. Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες.....	6
A.2. Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και στο νερό.....	7
A.3. Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον.....	9
A.4. Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών.....	12
A.5. Αντιμικροβιακές φαρμακευτικές ουσίες.....	14
A.6. Αντι-ιικά φάρμακα.....	15
A.7. Ακυκλοβίρη (Acyclovir).....	16
A.8. Acyclovir στο περιβάλλον.....	20
A.9. Προηγμένες διεργασίες οξειδωσης.....	20
A.10. Υπερθειικά ανιόντα και θεικές ελεύθερες ρίζες.....	23
A.11. Ενεργοποίηση υπερθειικών ανιόντων με καταλύτες γραφενίου.....	28
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
B.1. Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου.....	35
B.2. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.....	40
B.3. Παρασκευή N-RGO.....	41
B.4. Καμπύλες βαθμονόμησης υπερθειικών αλάτων.....	41
B.5. Καταλυτική διάσπαση υπερθειικών αλάτων.....	44
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	46
Γ.1. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.....	46
Γ.2. Παρασκευή N-RGO.....	47
Γ.3. Καταλυτική ενεργοποίηση PS με οξείδια μετάλλων.....	49
Γ.4. Καταλυτική ενεργοποίηση PMS με Co_3O_4	51
Γ.5. Καταλυτική ενεργοποίηση PMS με N-RGO.....	55
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	61
Παραπομπές.....	63

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύτιμη υποστήριξη του και εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την υπεύθυνη του εργαστηρίου κα. Κωνσταντίνα Τυροβολά για την πολύτιμη βοήθεια της καθώς και τα μέλη του εργαστηρίου Κατερίνα Δρόσου, Χριστίνα Μούρτη, Χριστίνα Μπρέμπου και Γιούλα Καραφίνα για την επίσης πολύ σημαντική βοήθεια τους. Ακόμα, τον καθηγητή κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλου καθώς επίσης και την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Η αφιέρωση της διπλωματικής γίνεται στους φίλους μου στα Χανιά για την συνεχή υποστήριξη και φιλοξενία τους. Πάνω από όλα την αφιερώνω στην οικογένεια μου για την ψυχολογική και οικονομική υποστήριξη που μου παρείχε αυτά τα χρόνια και ιδιαίτερα στον παππού μου για την συνεχή βοήθεια του, ιδιαίτερα κατά τις περιόδους των εξεταστικών.

N-M. Βογιατζής

Περίληψη

Ένα μείζον θέμα των τελευταίων ετών είναι η ρύπανση των υδάτινων πόρων η οποία προκαλείται από διάφορους οργανικούς ρύπους. Η εκτεταμένη χρήση διαφόρων φαρμακευτικών ουσιών επιβαρύνει το περιβάλλον, μια και οι ουσίες αυτές κατά κανόνα δεν απομακρύνονται με τις συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, με αποτέλεσμα να καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, απαιτείται η εξεύρεση αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας για την απομάκρυνσή τους από το την υδατική φάση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η ετερογενής καταλυτική ενεργοποίηση υπερθεικών ιόντων προς σχηματισμό θεικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση. Η τεχνική αυτή ανήκει στις ονομαζόμενες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η ετερογενής καταλυτική ενεργοποίηση του μονοϋπερθεικού (HSO_5^- , peroxymonosulfate, PMS) και του υπερθεικού ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, persulfate, PS) ανιόντος με τους μεταλλικούς καταλύτες οξειδίου του μαγγανίου (MnO_2) και οξειδίου του κοβαλτίου (Co_3O_4), καθώς και με το μη-μεταλλικό καταλύτη αναγμένου οξειδίου του γραφενίου ο οποίος φέρει προσμίξεις αζώτου (nitrogen-doped reduced graphene oxide, N-RGO), με σκοπό τη διάσπαση της αντι-ιικής φαρμακευτικής ουσίας acyclovir στην υδατική φάση.

Για το σκοπό αυτό συντέθηκε ο καταλύτης N-RGO με αναγωγή υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου παρουσία ενώσεων οι οποίες δρουν ως δότες ατόμων αζώτου, όπως είναι η αμμωνία, NH_3 , και η ουρία, NH_2CONH_2 . Στη συνέχεια, μελετήθηκε η καταλυτική διάσπαση των υπερθεικών ιόντων PS και PMS, τόσο με τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες MnO_2 και Co_3O_4 , όσο και με το συνθετικό μη-μεταλλικό καταλύτη N-RGO για τη διάσπαση του acyclovir στην υδατική φάση.

Βρέθηκε ότι το PS δεν ενεργοποιείται αποτελεσματικά από τους μεταλλικούς καταλύτες MnO_2 και Co_3O_4 , ενώ αντίθετα οι καταλύτες Co_3O_4 και N-RGO ήταν αποτελεσματικοί για την ενεργοποίηση του ιόντος PMS. Επίσης βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργοποίηση των ιόντων PMS από Co_3O_4 παρουσία της αντι-ιικής

φαρμακευτικής ουσίας acyclovir οδήγησε σε ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό διάσπασης, το οποίο υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση acyclovir = 47,29 $\mu\text{mol/L}$, αρχική συγκέντρωση PMS = 0,3338 mmol/L, συγκέντρωση Co_3O_4 : 1000 mg/L, pH = 7) βρέθηκε ίσο με 70% μετά από 120 min αντίδρασης. Η διάσπαση αυτή συνοδεύτηκε από ένα σχετικά μικρό αλλά αξιομνημόνευτο ποσοστό ανοργανοποίησης της τάξης του 20% μετά από 120 min αντίδρασης.

Επιπλέον, βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από το N-RGO παρουσία του acyclovir οδήγησε σε ένα σχετικά μικρό αλλά αξιομνημόνευτο ποσοστό διάσπασης, το οποίο υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση acyclovir = 44,0 $\mu\text{mol/L}$, αρχική συγκέντρωση PMS = 0,3312 mmol/L, συγκέντρωση N-RGO: 50 mg/L, pH = 7) βρέθηκε ίσο με περίπου 35% μετά από 3 ώρες αντίδρασης. Η διάσπαση αυτή συνοδεύτηκε από ένα σχετικά μικρό ποσοστό ανοργανοποίησης της τάξης του 10% μετά από 3 ώρες αντίδρασης

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αρκετά σημαντικά και ενδιαφέροντα, μια και δείχνουν ότι ο μη μεταλλικός καταλύτης N-RGO ο οποίος συντέθηκε είναι πράγματι δραστικός για την ενεργοποίηση του PMS, με αποτέλεσμα το σχηματισμό θεικών ελευθέρων ριζών και τη συνεπακόλουθη διάσπαση του acyclovir στην υδατική φάση. Ωστόσο, χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης για τη βελτιστοποίηση της αντίδρασης διάσπασης, τόσο του acyclovir, όσο και άλλων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση, καθώς και για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη N-RGO αλλά και άλλων αντίστοιχων καταλυτών.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

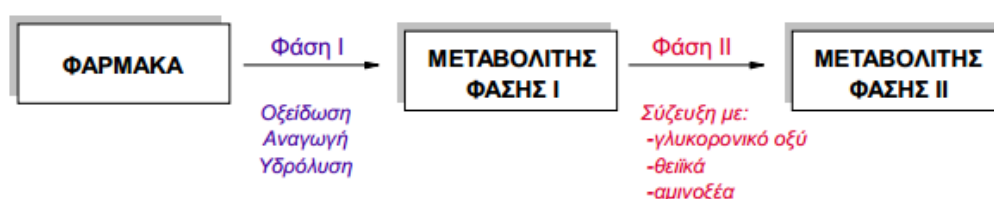
A.1. Εισαγωγή στις φαρμακευτικές ουσίες

Όπως είναι γνωστό, οι φαρμακευτικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διάγνωση, τη θεραπεία και την πρόληψη ασθενειών και είναι πολύ σημαντικά για την καλύτερη διαβίωση του ανθρώπου (Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012). Με την βοήθεια των φαρμάκων ο άνθρωπος κατάφερε να αυξήσει τον μέσο όρο της ζωής του καθώς αντιμετώπισε ασθένειες οι οποίες πριν την ανάπτυξη της φαρμακευτικής θα οδηγούσαν στον θάνατο. Επίσης συνέβαλαν στην βελτίωση της ποιότητας ζωής καθώς αντιμετώπισε και χειρίστηκε καλύτερα τα προβλήματα υγείας του. Οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις είναι πολύπλοκα μόρια με διαφορετικές λειτουργίες, φυσικοχημικές και βιολογικές. Έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται λόγω της περισσότερο ή λιγότερο ειδικής βιολογικής δραστηρότητάς τους. Τα μοριακά τους βάρη κυμαίνονται τυπικά από 300 έως 1000 g/mol. Σε υδατικά διαλύματα, τα μόρια των φαρμακευτικών ουσιών μπορούν να είναι ουδέτερα, κατιονικά, ανιονικά ή αμφιπολικά. Μπορούν επίσης να έχουν βασικές ή όξινες χαρακτηριστικές ομάδες.

Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται ανάλογα με την επίδραση που έχουν αλλά και σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση. Συνήθως, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα απολυμαντικά μέσα ταξινομούνται σύμφωνα με το σκοπό της θεραπείας τους (π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντινεοπλαστικά, αντιφλεγμονώδης ουσίες, αντισταμινικά, κ.α.). Η ταξινόμησή τους ανάλογα με τη χημική τους δομή χρησιμοποιείται κυρίως για τις υπο-ομάδες ενεργών ουσιών όπως είναι οι β-λακτάμες, οι κεφαλοσπορίνες, οι πενικιλίνες ή οι κινολόνες. Σε τέτοιες περιπτώσεις, μερικές από τις ενώσεις μπορούν να αντιμετωπίζονται και ως ομάδες και η μία ή η άλλη ένωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γενικό παράδειγμα για αυτή την ομάδα. Μια στενά σχετιζόμενη χημική δομή μπορεί να συνοδεύεται από ένα πανομοιότυπο ή τουλάχιστον ένα παρόμοιο τρόπο δράσης, όπως για παράδειγμα τα αντιβιοτικά. Επιπλέον, είναι δυνατό χρωστικές ουσίες και βαφές να είναι συστατικά του φαρμάκου τα οποία όμως είναι ήσσονος σημασίας για το περιβάλλον.

Οι φαρμακευτικές ουσίες μετά τη χορήγηση τους, απορροφούνται από τον οργανισμό και υφίστανται διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις (Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012). Ο μεταβολισμός αυτός τροποποιεί τη χημική δομή των δραστικών μορίων τους, κάτι το οποίο οδηγεί σε μία αλλαγή τόσο στις φυσικοχημικές

όσο και τις φαρμακευτικές τους ιδιότητες. Ο μεταβολισμός μπορεί να μειώσει την δραστηριότητά τους ή να ενισχύσει την διαλυτότητά τους στο νερό. Ωστόσο, ο μεταβολισμός συνήθως δεν είναι πλήρης. Τα ποσοστά απέκκρισης κυμαίνονται από 0% έως 100%. Πολλές φαρμακευτικές ουσίες μετατρέπονται σε μεταβολικά προϊόντα μέσω τη φάσης I ή μέσω της φάσης II (Σχήμα A.1) πριν αποβληθούν από τον οργανισμό με την βοήθεια των ούρων και καταλήξουν στο περιβάλλον (Daughton and Ternes, 1999).



Σχήμα A.1. Συνοπτική εικόνα του μεταβολισμού των φαρμάκων στη φάση I και στην φάση II (Daughton and Ternes, 1999).

Στη φάση I γίνονται συνήθως αντιδράσεις οξείδωσης, αναγωγής ή υδρόλυσης με τη χρήση κατάλληλων ενζύμων και προστίθενται στα μόρια διάφορες ενεργές ομάδες οι οποίες ορισμένες φορές οδηγούν σε πιο οξικές ουσίες από τις αρχικές. Στη φάση II πραγματοποιούνται αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ομοιοπολικές συζεύξεις, σχηματίζοντας υδρόφιλα προϊόντα (π.χ. προσθήκη καρβοξυ-, αλογονο-, νιτρο- ή αμινο- ομάδων, καθώς και σχηματισμό πεπτιδίων), τα οποία είναι συνήθως ανενεργά. Άρα, στις δύο φάσεις μεταβολισμού αλλάζει η φυσικοχημική συμπεριφορά των ενώσεων και δημιουργούνται μεταβολίτες που είναι πιο πολικοί και κατά συνέπεια πιο διαλυτοί στο νερό και εκκρίνονται ευκολότερα απ' ό,τι οι αρχικές ουσίες (Halling-Sørensen et al., 1998, Daughton and Ternes, 1999). Κάποιοι μεταβολίτες είναι δυνατόν να μετατραπούν πάλι στις αρχικές ενώσεις κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Είναι λοιπόν φανερό ότι στο περιβάλλον είναι δυνατόν να καταλήξουν όχι μόνο τα κανονικά φάρμακα αλλά και οι μεταβολίτες τους, προκαλώντας πιθανώς επιπρόσθετα προβλήματα.

A.2. Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον και στο νερό

Οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε ότι αφορά την παρουσία και την τύχη τους (fate) στο περιβάλλον, αλλά και τις επιπτώσεις τους τόσο στον άνθρωπο όσο και στους οργανισμούς και

μικροοργανισμούς στο περιβάλλον. Το ενδιαφέρον για την παρουσία διαφόρων τοξικών ουσιών στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις τους ξεκίνησε πριν από περίπου 50 χρόνια. Μοντέλα για την τύχη διαφόρων ρύπων στο περιβάλλον άρχισαν να αναπτύσσονται πριν από περίπου 30 χρόνια (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000). Στις αρχές της δεκαετίας του '80 προωθήθηκε η ιδέα να γίνεται εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (Environmental Risk Assessment, ERA) για όλες τις τοξικές ουσίες και έγινε υποχρεωτική για όλες τις νέες χημικές ουσίες που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από το 1984. Ταυτόχρονα καταβλήθηκε προσπάθεια να αναπτυχθεί η εκτίμηση περιβαλλοντικής επικινδυνότητας (ERA) για τις χημικές ουσίες που είχαν ήδη εισαχθεί, αν και θα απαιτούνταν αρκετά χρόνια για να πραγματοποιηθεί.

Οι φαρμακευτικές ουσίες όμως δεν συμπεριλήφθηκαν σε αυτό το πλαίσιο πριν από την δεκαετία του '90. Στην αρχή της δεκαετίας του '90 προτάθηκε στην Ε.Ε. να γίνει διάκριση μεταξύ των φαρμάκων που απαντώνται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και επομένως δεν αποτελούν καμία απειλή για αυτό, καθώς και των φαρμάκων που μπορούν να εμφανιστούν σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις και θα έχουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Οι φαρμακευτικές ουσίες ταξινομούνται σε δύο γενικές κατηγορίες: σε αυτές που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους και σε αυτές που χορηγούνται στα ζώα. Οι μεν φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο καθώς και οι μεταβολίτες τους, καταλήγουν στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων των μονάδων παραγωγής τους, των νοσοκομείων, καθώς και των αστικών λυμάτων. Τα κτηνιατρικά φάρμακα δε, οδηγούνται πιο άμεσα στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα μέσω των ενισχυτών ανάπτυξης που χορηγούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες ή μέσω της εναπόθεσης κοπριάς στο έδαφος από ζώα που υπόκεινται σε φαρμακευτική αγωγή.

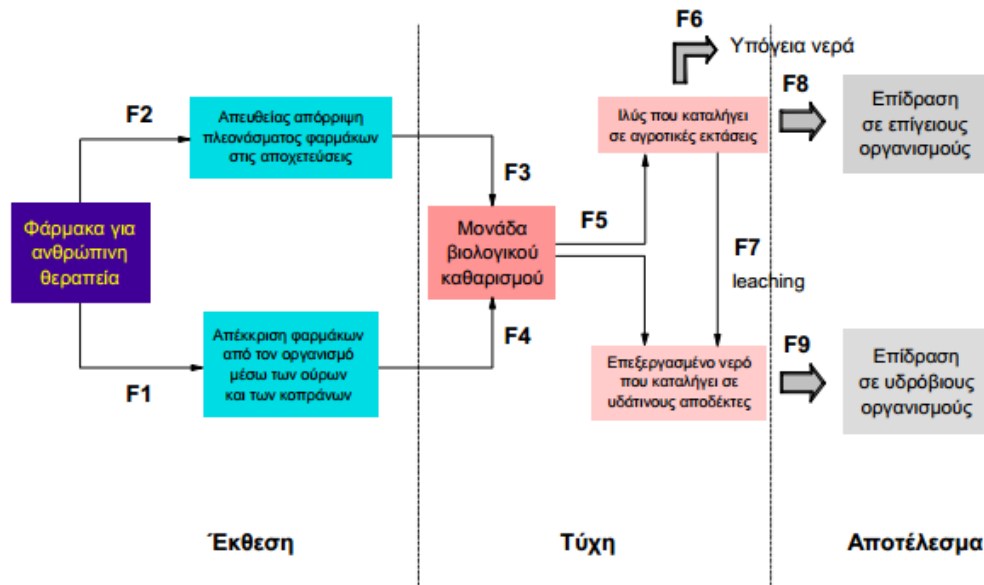
Η διάθεση φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολικών προϊόντων τους στο περιβάλλον έχει δημιουργήσει έντονη ανησυχία τα τελευταία χρόνια. Πολλοί τύποι φαρμακευτικών ουσιών είναι ειδικά σχεδιασμένοι για να επηρεάζουν το ενδοκρινές σύστημα του ανθρώπου και ως τέτοιοι (σε αντίθεση με άλλα φάρμακα που ήδη υπόκεινται σε έλεγχο) έχουν την δυνατότητα να δρουν και να διαταράσσουν το ενδοκρινές σύστημα προκαλώντας είτε ανωμαλίες στην ανάπτυξη, είτε διαταραχές στον μεταβολισμό ή μεταβολές ακόμα και στο φύλο των οργανισμών. Επιπλέον τα

περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι επαρκώς ανθεκτικά, ώστε να διατηρούν τη χημική τους δομή αρκετό χρόνο προκειμένου να εκτελέσουν το θεραπευτικό τους έργο και αυτό σε συνδυασμό με τη συνεχή εισροή τους, τούς επιτρέπει να παραμένουν στο περιβάλλον για σημαντικό χρονικό διάστημα έχοντας πιθανότητα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στα υδάτινα και εδαφικά οικοσυστήματα.

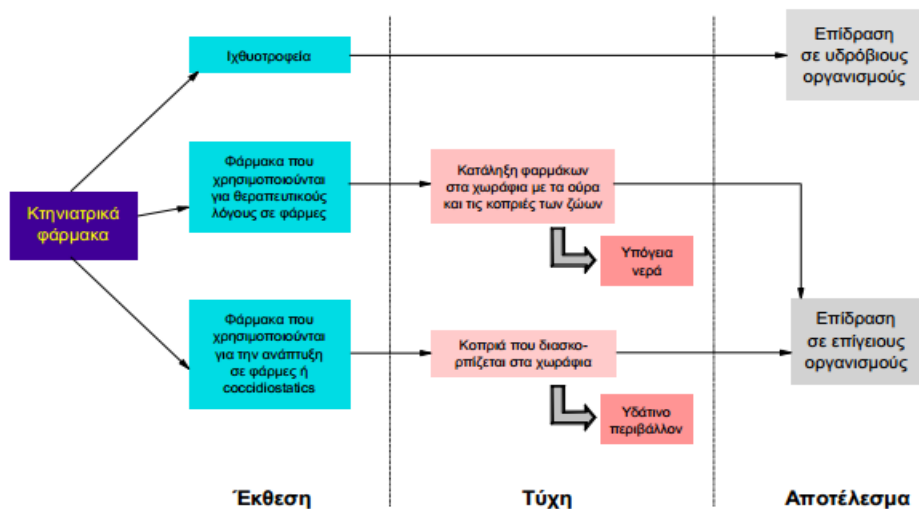
Οι παραπάνω λόγοι, προβάλλουν άμεσα και επιτακτικά την ανάγκη για τη μελέτη της τύχης των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες του βιολογικού καθαρισμού, όσο και στα υδάτινα και εδαφικά συστήματα, για να γίνει δυνατή η πρόβλεψη της τελικής συγκέντρωσής τους στα προαναφερθέντα συστήματα και κατ' επέκταση της επικινδυνότητάς τους σε αυτά. Ως αποτέλεσμα της ευρύτατης διασποράς τους και του μεγάλου όγκου χρήσης τους, οι φαρμακευτικές ουσίες απαντώνται με μεγάλη συχνότητα, αν και βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L έως µg/L, στο υδατικό περιβάλλον, όπως έχει επιβεβαιωθεί σε πάρα πολλές πρόσφατες μελέτες (Ternes, 1998, Hirsch et al., 1999, Heberer, 2002, Kolpin et al., 2002, Fatta-Kassinos et al., 2011, Verlicchi et al., 2012, Michael et al., 2013, Rivera-Utrilla et al., 2013, Li, 2014, Petrie et al., 2015).

A.3. Η πορεία των φαρμακευτικών ουσιών και η τύχη τους στο περιβάλλον

Στα σχήματα A.2 και A.3 που ακολουθούν, φαίνονται οι διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει μια φαρμακευτική ουσία η οποία χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο ή τα ζώα αντίστοιχα προκειμένου να καταλήξει στο περιβάλλον. Τα φάρμακα ύστερα από την χορήγησή τους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, απορροφούνται από τον οργανισμό και μεταβολίζονται. Εν τούτοις, μια σημαντική ποσότητα των ουσιών αποβάλλεται από τον οργανισμό μέσω των ούρων και των κοπράνων χωρίς να υποστεί μεταβολισμό με αποτέλεσμα να καταλήξει στις αποχετεύσεις και από εκεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Hirsch et al, 1999). Ένα σημαντικό ποσοστό της χορηγούμενης δόσης των περισσότερων φαρμάκων εκκρίνεται από τα ούρα ως ενεργός ουσία. Το ποσοστό αυτό ποικίλει ανάλογα με τη φύση της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας.



Σχήμα Α.2. Προβλεπόμενες διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).



Σχήμα Α.3. Προβλεπόμενες διαδρομές των κτηνιατρικών φαρμάκων στο περιβάλλον (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Κατά την επεξεργασία των λυμάτων μια φαρμακευτική ουσία, όπως και άλλες ξενοβιοτικές ουσίες, μπορεί να υποστεί τα εξής:

1. Το φάρμακο ή οι μεταβολίτες του μπορεί να διασπαστούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών σε προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους, ενώ κάποιες

φορές παρατηρείται πλήρης διάσπαση σε CO₂ και H₂O, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην περίπτωση της ασπιρίνης (Richardson and Bowron, 1985).

2. Οι φαρμακευτικές ουσίες και οι μεταβολίτες τους μπορεί να είναι λιγότερο ή περισσότερο ανθεκτικές κατά την βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με την λιποφιλικότητα της ένωσης και τη ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς, π.χ. ιονικούς δεσμούς, ένα μέρος της ουσίας μπορεί να παραμείνει στην ενεργό ιλύ. Εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό (σχήμα A.2, F5) τότε τα φάρμακα μπορεί να διασκορπιστούν στους αγρούς και να ρυπάνουν το έδαφος. Πάλι η τύχη τους εξαρτάται από την λιποφιλικότητα τους και την τάση να τους να δημιουργούν δεσμούς είτε με την λάσπη είτε με το έδαφος. Τα μόρια των φαρμάκων έχουν συχνά δραστικές ομάδες (καρβοξυλικές, αμινομάδες, αλδεϋδομάδες), οι οποίες έχουν διαφορετική ικανότητα δημιουργίας δεσμών με τα στερεά, ανάλογα με το pH και άλλους παράγοντες. Τα φάρμακα που παρουσιάζουν κινητικότητα στο έδαφος μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά (σχήμα A.2, F6) ή σε κοντινά ποτάμια (σχήμα A.2, F7). Τέλος ανάλογα με την δυνατότητα της φαρμακευτικής ένωσης να δεσμεύεται στα στερεά μπορεί να επιδράσει στους οργανισμούς είτε του υδάτινου οικοσυστήματος είτε του εδαφικού (σχήμα A.2, F8 και F9).
3. Η φαρμακευτική ουσία ή οι μεταβολίτες της είναι ανθεκτικοί, αλλά παράλληλα παρουσιάζουν πολικότητα (υδρόφιλα μόρια) και δεν προσροφούνται στα στερεά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και να καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον (σχήμα A.2, F5), καθώς η βιοαποδόμηση επιτυγχάνεται πολλές φορές μέσω της προσρόφησης στην ενεργό ιλύ (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Τέλος, άγνωστη ποσότητα φαρμακευτικών οδηγείται στους βιολογικούς καθαρισμούς ως πλεόνασμα (σχήμα A.2, F2), οπότε η τύχη της εκεί είναι ίδια με αυτή των φαρμάκων που αποβάλλονται μέσω έκκρισης. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα απόβλητα σε αυτή την περίπτωση δεν περιέχουν τους μεταβολίτες.

Σε μελέτη που έγινε από τον Ternes (1998) φαίνεται, ότι οι ρυθμοί διάσπασης κατά την βιολογική επεξεργασία κυμαίνονται μεταξύ του 60% με 90% για μια ποικιλία μέτρια πολικών φαρμάκων. Από την άλλη πλευρά, σε έρευνα που

πραγματοποιήθηκε από τους Richardson και Bowron (1985) για την βιοαποδόμηση αρκετών φαρμακευτικών ουσιών που καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες, διαπιστώθηκε ότι τα εξεταζόμενα φάρμακα είχαν την τάση κατά κανόνα να είναι ανθεκτικά.

Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα κτηνιατρικά φάρμακα καταλήγουν στην κοπριά (σχήμα Α.3). Η κοπριά διατηρείται σε δεξαμενές για χρονικό διάστημα, το οποίο καθορίζεται από τη νομοθεσία κάθε χώρας, και ύστερα διατίθεται στα χωράφια. Στην συνέχεια, οι φαρμακευτικές ουσίες με τον τρόπο που έχει περιγραφεί παραπάνω μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τους μικροοργανισμούς του εδάφους ή των υδάτων.

Εάν τα φάρμακα χορηγούνται σε ζώα ελεύθερης βοσκής, τότε αποβάλλονται απευθείας στα χωράφια δίνοντας, σε αυτή την περίπτωση, υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις επιδρώντας έτσι στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους. Οι φαρμακευτικές ουσίες που χορηγούνται στα ψάρια εκτίθενται απευθείας στο νερό, αφού η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι να προστίθενται στην τροφή. Επομένως, ένα μεγάλο μέρος από την τροφή δεν τρώγεται από τα ψάρια και συγκεντρώνεται στα θαλάσσια στρώματα (Jacobsen and Berglund, 1988).

Συνοπτικά, θα μπορούσε να αναφερθεί, ότι όλες αυτές οι ουσίες από την στιγμή που καταλήγουν στα διάφορα συστήματα είναι δυνατόν να υποστούν είτε βιολογικές διεργασίες (βιοαποδόμηση), είτε φυσικοχημικές (π.χ. υδρόλυση, φωτοδιάσπαση), με αποτέλεσμα την πλήρη ή την μερική τους απομάκρυνση, καθώς και τη δημιουργία μεταβολικών προϊόντων. Είναι όμως σημαντικό και το ενδεχόμενο να μην υποστούν καμία μεταβολή και να παραμείνουν ως έχουν.

Α.4. Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών

Από την στιγμή που τα φάρμακα είναι σχεδιασμένα να έχουν βιολογική δράση, είναι αναμενόμενο να επιδρούν στους οργανισμούς που υπάρχουν στο περιβάλλον, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Είναι απίθανο τα φάρμακα να επηρεάζουν τους υδρόβιους οργανισμούς με τον ίδιο τρόπο που επηρεάζουν τον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της χαμηλής μεν αλλά διαρκούς ύπαρξής τους, το πιο πιθανό είναι οι ουσίες αυτές να έχουν περισσότερο χρόνιες παρά άμεσες τοξικές επιδράσεις, προκαλώντας για παράδειγμα μια αλλαγή στην συμπεριφορά που μπορεί να βλάψει τη φυσική κατάσταση ενός οργανισμού. Καθώς οι πρότυπες δοκιμές άμεσης τοξικότητας με στόχο τους τις βραχυπρόθεσμες επιδράσεις παίζουν

σημαντικό ρόλο στην αποτίμηση της περιβαλλοντικής επικινδυνότητας, η έλλειψη δεδομένων για την μακροχρόνια τοξικότητα που αφορά την πλειονότητα των φαρμάκων αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο για την επαρκή αξιολόγηση της επικινδυνότητας τους.

Μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πιθανά αποτελέσματα σε τρεις ομάδες. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει την τοξική επίδραση που είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για όλες τις ξενοβιοτικές ουσίες. Επιπτώσεις μπορούν να υπάρξουν σε οποιοδήποτε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας: κύτταρα – όργανα – οργανισμοί – πληθυσμός – οικοσυστήματα. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται σε σύγκριση με άλλες ξενοβιοτικές ενώσεις. Τοξικές επιδράσεις κάποιων φαρμακευτικών ουσιών σε διάφορες κατηγορίες π.χ. σε μικροοργανισμούς είτε του νερού είτε των εδαφών, σε φυτοπλαγκτόν, σε οστρακοειδή φυτά και ψάρια, αναφέρονται συνοπτικά στη δημοσίευση του Halling-Sørensen και των συνεργατών του (Halling-Sørensen et al., 1998).

Η δεύτερη ομάδα επιπτώσεων βασίζεται στο γεγονός ότι τα αντιβιοτικά έχουν μια διαφορετική επίδραση, επειδή τα βακτήρια είναι ο οργανισμός-στόχος των αντιβιοτικών. Δεδομένου ότι τα αντιβιοτικά είναι τα όπλα της φύσης εναντίον της καθιέρωσης και της συντήρησης όλων των μικροβιακών οικοσυστημάτων, η αντίσταση σε αυτά είναι ένα φυσικό μέρος των ρυθμιστικών παραγόντων σε οποιοδήποτε οικοσύστημα και τα γονίδια που κωδικοποιούν την αντίσταση υπάρχουν εφόσον υπάρχουν και τα μικρόβια. Η αυξανόμενη χρήση των αντιβιοτικών κατά τη διάρκεια των τελευταίων πέντε δεκαετιών έχει προκαλέσει γενετική επιλογή των επιβλαβέστερων βακτηρίων. Οι μεταβολές των γενικών γενετικών χαρακτηριστικών των μικροοργανισμών στη φύση, που συμβαίνουν λόγω της αυξανόμενης παραγωγής και κατανάλωσης αντιβιοτικών είναι πολύ σημαντικές. Αυτό είναι ένα μακροπρόθεσμο και σε υψηλό βαθμό μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα. Είναι εφικτό, για παράδειγμα, να επαναφερθεί ένα είδος ψαριού σε ένα ποτάμι εάν έχει εξαφανιστεί λόγω της ρύπανσης, αλλά στην περίπτωση που έχουν παρατηρηθεί τροποποιήσεις στα γενετικά χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού μικροοργανισμών, αυτές είναι αδύνατον να διορθωθούν (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

Επιπλέον, φαίνεται ότι η ανάπτυξη της αντίστασης των μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά ευνοείται και από τις χαμηλές συγκεντρώσεις των αντιβιοτικών οι οποίες απαντώνται στο περιβάλλον (Gullberg et al., 2011, Andersson and Hughes, 2014). Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι περισσότερα από το 70% των βακτηρίων είναι

ανθεκτικά σε ένα τουλάχιστον αντιβιοτικό (Hirsch et al., 1999). Τελικά, εμφανίζεται και ένας άλλος τύπος επίδρασης που δεν υπάρχει στις άλλες χημικές ουσίες – είναι μη αντιστρεπτός και εμφανίζεται ακόμη και στις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Αυτός ο τύπος επίδρασης προκαλεί ανθεκτικότητα στα βακτήρια απειλώντας έτσι την δημόσια υγεία καθώς πολλές μολύνσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με τα υπάρχοντα αντιβιοτικά.

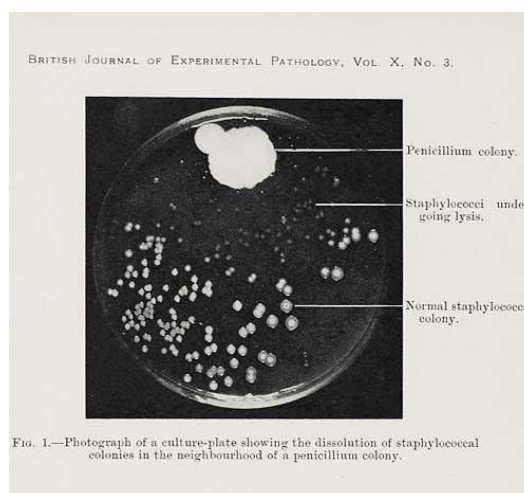
Επιπλέον η ανακάλυψη των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (endocrine disrupters) δηλαδή χημικών ουσιών που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών (τρίτη ομάδα αποτελεσμάτων), είναι μια επιπρόσθετη ένδειξη ότι τα φάρμακα μπορούν να προκαλέσουν περιβαλλοντικές ζημίες ακόμη και αν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έχει βρεθεί, ότι μερικές ενώσεις όπως π.χ. οι φθαλικοί εστέρες μπορούν σε μερικές περιπτώσεις να αντικαταστήσουν τα οιστρογόνα και με αυτόν τον τρόπο να παρεμποδίσουν την ισορροπία των ορμονών ενός οργανισμού. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αντισυλληπτικών στις απορροές των βιολογικών μονάδων επιδρά στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών. Καθώς αυτά τα αποτελέσματα παρατηρούνται σε τιμές συγκέντρωσης μερικών νανογραμμαρίων ανά λίτρο, είναι προφανές ότι και άλλες βιολογικά ενεργές ενώσεις μπορούν να δώσουν δυσμενή αποτελέσματα σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα δυσμενή αποτελέσματα μπορούν να οφείλονται στις διαταραχές των βιολογικών σημάτων ή λόγω διαδοχικών επιδράσεων (cascade effects), οι οποίες είναι γνωστό από τη βιοχημεία ότι εμφανίζονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι οι ορμόνες χρησιμοποιούνται άμεσα ως φάρμακα για να θεραπεύσουν διάφορες ασθένειες, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί η σχέση αυτού του τύπου επίδρασης με τη χρήση των φαρμάκων (Jørgensen and Halling-Sørensen, 2000).

A.5. Αντιμικροβιακές φαρμακευτικές ουσίες

Οι αντιμικροβιακές φαρμακευτικές ουσίες είναι χημικές ενώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για την πρόληψη και τη θεραπεία διαφόρων νόσων οι οποίες προκαλούνται από διάφορους μικροοργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, τα αντιμικροβιακά φάρμακα είναι δραστικά εναντίων βακτηρίων, ιών, μυκήτων και παρασίτων. Συχνά έχει επικρατήσει η χρήση του όρου «αντιβιοτικό», ο οποίος αφορά σε φυσικά παράγωγα διαφόρων μικροοργανισμών (βακτηρίων, μυκήτων), τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αναστέλλουν την ανάπτυξη άλλων μικροοργανισμών.

Ωστόσο, με την παραγωγή διαφόρων ημισυνθετικών και συνθετικών ενώσεων, ο όρος αντιβιοτικό έχει αντικατασταθεί από τον περιεκτικότερο όρο «αντιμικροβιακά», ο οποίος περιλαμβάνει φυσικές, ημισυνθετικές ή συνθετικές ουσίες ικανές να αναστέλλουν τον πολλαπλασιασμό των μικροβίων και να τα καταστρέφουν. Τα αντιμικροβιακά φάρμακα βρίσκουν εφαρμογή στη θεραπεία διαφόρων λοιμώξεων λόγω της επιλεκτικής τοξικότητάς τους, δηλαδή δρουν εναντίων των μικροοργανισμών, ενώ δεν καταστρέφουν τα ανθρώπινα κύτταρα.

Το πρώτο αντιβιοτικό το οποίο ανακαλύφθηκε ήταν η πενικιλίνη (penicillin), η οποία απομονώθηκε από τον Σκοτσέζο βιολόγο, φαρμακολόγο και βοτανολόγο Alexander Flemming το 1928 (Εικόνα 1). Η πενικιλίνη απομονώθηκε από το μύκητα του γένους *Penicillium* για την καταπολέμηση του σταφυλόκοκκου (Εικόνα 1). Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε καίριο βήμα στην εξέλιξη των αντιβιοτικών για την καταπολέμηση διαφόρων ασθενειών.



Εικόνα Α.1. Αριστερά: Sir Alexander Flemming (1881–1955), βραβείο Nobel 1945. Δεξιά: Καλλιέργεια σε τρυβλίο αποικίας πενικιλίνης (πηγή: A. Fleming, Penicillin, Nobel Lecture, 1945, <http://www.nobelprize.org>).

A.6. Αντι-ιικά φάρμακα

Ένας ιός χρησιμοποιεί ένα κύτταρο ξενιστή για να αναπαράγεται, να μεταβολίζει και να αναπτύσσεται. Οι πιο συχνές παθήσεις οι οποίες χρήζουν αντιμετώπισης με αντι-ιικά φάρμακα είναι (Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012):

- Οι ιοί της γρίπης: διακρίνονται σε τρεις τύπους που χαρακτηρίζονται ως Α, Β και C. Οι ιοί Α και Β κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τις δύο γλυκοπρωτεΐνες της επιφάνειάς τους: την αιμοσυγκολλητίνη και τη νευραμινιδάση. Οι δομές

των γλυκοπρωτεϊνών αυτών μπορεί να διαφέρουν σε ορισμένα σημεία λόγω της ταχείας μετάλλαξης που μπορεί να υποστεί το γονιδίωμα του ιού. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργούνται διάφορες ποικιλίες του ιού, γνωστές ως υπότυποι π.χ. H1N1.

- Οι ιοί του έρπητα: στον άνθρωπο έχουν ανιχνευθεί μέχρι σήμερα 8 ερπητοϊοί που φέρουν την επίσημο ονομασία Ανθρώπινος Ερπητοϊός 1-8. Ως χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των ιών της ομάδας του έρπητα είναι ότι μετά την υποχώρηση της αρχικής λοίμωξης, δεν εγκαταλείπουν από τον οργανισμό του ανθρώπου, αλλά διατηρούνται σε λανθάνουσα κατάσταση η οποία αργότερα μπορεί να ενεργοποιηθεί και να προκαλέσει υποτροπιάζουσα πάθηση.
- Οι ιοί ηπατίτιδας: Hepatitis Virus = HAV, HBV, HCV, HEV, HDV.

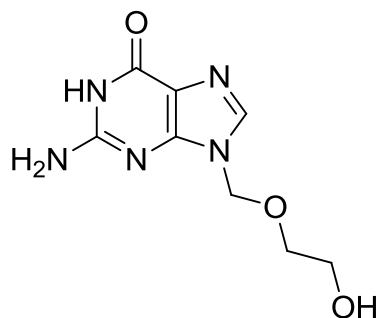
Ενδεικτικά, μερικά αντι-ικά φάρμακα τα οποία χορηγούνται για την αντιμετώπιση διαφόρων ιώσεων είναι (Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012):

- αμανταδίνη (amantadine): Καταστρέφει τη δομική πρωτεΐνη της κυτταρικής μεμβράνης εμποδίζοντας την είσοδο του ιού στο κύτταρο ξενιστή. Καταπολεμάει κυρίως ιώσεις από την γρίπη τύπου Α
- ριμπαβιρίνη (ribavirin): Αναστέλλει την σύνθεση ιικού mRNA αντιμετωπίζοντας ιώσεις της γρίπης τύπου Α και Β καθώς και ηπατίτιδα Α και C
- ακυκλοβίρη (acyclovir), γκανσικλοβίρη (ganciclovir): Η δράση τους είναι να φωσφορυλιώνονται σε μολυσμένα κύτταρα και να ενσωματώνονται στο ιικό DNA με αποτέλεσμα τον πρόωρο τερματισμό της σύνθεσης του ιικού γονιδιώματος. Η ακυκλοβίρη αντιμετωπίζει τον ιό του απλού έρπητα και του ιού ανεμοβλογιάς-ζωστήρα, ενώ η γανκικλοβύρη τη λοιμώδη μονοπυρήνωση και τον κυτταρομεγαλοϊό

A.7. Ακυκλοβίρη (Acyclovir)

Η φαρμακευτική ουσία ακυκλοβίρη (acyclovir ή aciclovir) (Σχήμα A.4, συστηματική ονομασία 9-[(2-Hydroxyethoxy)methyl]guanine, CAS Number 59277-89-3, μοριακός τύπος: $C_8H_{11}N_5O_3$, μοριακό βάρος: 225,20 g/mol) ή αλλιώς με την επωνυμία Cyclovir, Herpex, Acivir, Acivirax, Zovirax, Zoral, Xovir και Imavir, είναι ένα από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα φάρμακα για την αντιμετώπιση των ιών

(Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012). Χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία των λοιμώξεων από τον ιό του απλού έρπητα, στη θεραπεία της ανεμοβλογιάς αλλά και του έρπητα που προκαλείται από την ανεμοβλογιά και ονομάζεται έρπητας ζωστήρας (Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012). Το acyclovir βρίσκεται στην λίστα των “Βασικών Φαρμάκων” του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας η οποία περιλαμβάνει τα πιο βασικά φάρμακα που απαιτούνται σε ένα βασικό σύστημα υγείας (WHO, 2015).



Σχήμα Α.4. Συντακτικός τύπος του acyclovir.

Το acyclovir αποτέλεσε την πρώτη επιτυχημένη φαρμακευτική αντι-ική ουσία στον κόσμο. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1971 από τον Schaeffer και τους συνεργάτες του και αργότερα μελετήθηκε η αντι-ική της δραστηριότητα (Elion et al., 1977). Η ουσία πήρε έγκριση από τον οργανισμό FDA (Food and Drug Administration) και κυκλοφόρησε στο εμπόριο το 1982 υπό την ονομασία Zovirax από την εταιρία Burroughs Wellcome Company. Η αρχική της σύνθεση ήταν μία τοπική αλοιφή. Το acyclovir έγινε διαθέσιμο σαν χάπι για χρήση μέσω στόματος το 1985 (κάψουλες των 200 mg).

Το acyclovir δρα αποτελεσματικά κατά των ιών του έρπη. Συγκεκριμένα, καταπολεμά τους ιούς Herpes Virus-1 και Herpes Virus-2 με μεγάλη αποδοτικότητα, ενώ σε μικρότερο βαθμό αντιμετωπίζει τον ιό Varicella zoster virus (έρπητας ζωστήρα), ενώ απέναντι σε άλλους ιούς δεν είναι ιδιαίτερα δραστική (Brunton et al., 2011, Katzung et al., 2012).

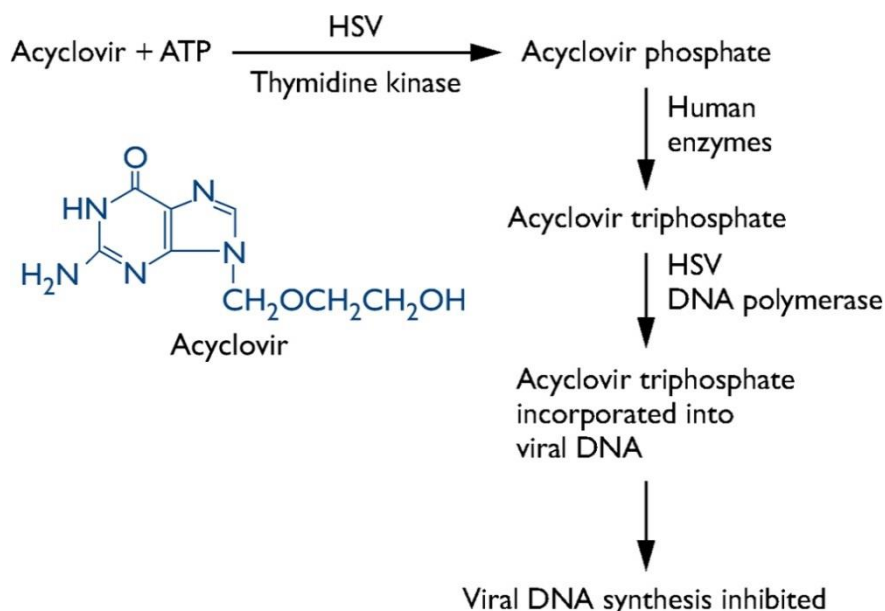
Μία σημαντική χρήση του acyclovir είναι για τις εγκεφαλίτιδες που προκαλούνται από τον απλό έρπητα. Αυτή η ιογενής νόσος είναι ταχέως προοδευτική, είναι θανατηφόρος σε ένα ποσοστό 70% των περιπτώσεων και συχνά αφήνει παρενέργειες στους επιζώντες. Το φάρμακο μπορεί να χορηγηθεί ενδοφλεβικά και είναι πολύ σημαντικό η χορήγηση να ξεκινήσει αμέσως. Τα αποτελέσματα είναι

χαμηλά αν η χορήγηση πραγματοποιηθεί σε ασθενείς που έχουν πέσει σε κώμα. Αν η διάγνωση και η έναρξη χορήγησης του φαρμάκου είναι ταχεία, τότε η θνησιμότητα μπορεί να μειωθεί και κάτω από 20%. Όμως, παρότι το acyclovir έχει τη δυνατότητα να μειώνει τη θνησιμότητα, πολλοί από τους επιζώντες έχουν νευρολογικά προβλήματα.

Άλλες λοιμώξεις απλού έρπητα αντιμετωπίζονται επίσης με acyclovir. Οι λοιμώξεις του δέρματος με απλό έρπητα, συμπεριλαμβανομένων των χειλιών και του έρπητα των γεννητικών οργάνων, αντιμετωπίζονται με acyclovir σε μορφή κρέμας. Αν δοθεί από το στόμα σαν χάπι, κατά το πρώτο στάδιο του έρπητα των γεννητικών οργάνων, επισπεύδει την επούλωση και μειώνει την εξάπλωση του ιού.

Επιπλέον, ο ιός του έρπητα ζωστήρα είναι ευαίσθητος στο acyclovir και η ουσία είναι αποτελεσματική στην ανεμοβλογιά. Όταν δοθεί σε παιδιά μέσα σε 24 ώρες μετά την εμφάνιση της ανεμοβλογιάς, μειώνει τη διάρκεια του πυρετού, τον αριθμό των βλαβών στο δέρμα αλλά και την εξάπλωση του ιού. Το φάρμακο δεν συνίσταται για απλή ανεμοβλογιά σε παιδιά με φυσιολογικό ανοσοποιητικό σύστημα, αλλά σε περιπτώσεις περίπλοκης ανεμοβλογιάς με πνευμονία ή ηπατίτιδα.

Ο μηχανισμός δράσης του acyclovir φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα Α.5.



Σχήμα Α.5. Μηχανισμός δράσης του acyclovir.

Αρχικά, η ουσία μετατρέπεται από το ένζυμο thymidine kinase σε acyclovir phosphate το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται από το κύτταρο ξενιστή σε acyclovir triphosphate. Με τη σειρά του, το acyclovir triphosphate αναστέλλει και αδρανοποιεί

συγκεκριμένες πολυμεράσεις του γενετικού υλικού εμποδίζοντας την περαιτέρω ιογενή σύνθεση του DNA δίχως να επηρεάζονται οι φυσιολογικές κυτταρικές διεργασίες.

Το acyclovir, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ενεργό ενάντια στα περισσότερα είδη που ανήκουν στην οικογένεια του ιού του έρπητα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ιοί τους οποίους αντιμετωπίζει κατά φθίνουσα σειρά (Bruxelle and Pinchinat, 2012).

- Herpes simplex virus type I (HSV-1)
- Herpes simplex virus type II (HSV-2)
- Varicella zoster virus (VZV)
- Epstein-Barr virus (EBV)
- Cytomegalovirus (CMV)

Το φάρμακο μπορεί να χορηγηθεί με τους παρακάτω τρόπους, όπως φαίνεται και στην εικόνα Α.2:

- Κάψουλες των 200 mg
- Ταμπλέτες 400 και 800 mg
- Υγρό 200 mg/5 mL
- Ένεση 50 mg/mL
- Ένεση σκόνης 500 και 100 mg
- Αλοιφή 5%



χάπι acyclovir



κάψουλα acyclovir 200 mg



χάπι Zovirax



υγρό Zovirax



κρέμα Zovirax



ένεση σκόνης acyclovir

Εικόνα Α.2. Φαρμακευτικά σκευάσματα τα οποία περιέχουν την αντι-ική φαρμακευτική ουσία acyclovir.

Ορισμένες από τις παρενέργειες που μπορεί να έχει το acyclovir είναι: (1) Διαταραχές του γαστρεντερικού, (2) Διατάραξη στα νεφρά, (3) Παρενέργειες του νευρικού συστήματος, (4) Τοπικές δερματικές παρενέργειες, (5) Καρδιαγγειακές, (6) Αιματολογικές, (7) Ηπατικές, (8) Δημιουργία υπερευαίσθησιών (9) Οφθαλμικές, (10) Μυοσκελετικές (Μυαλγία και Δυσαρθρία), (11) Άλλες διαταραχές όπως αγγειοοίδημα, πυρετό, αίσθημα κακουχίας, άλγος, κόπωση, περιφεριακό οίδημα και αυξημένη γαλακτική αφυδρογονάση. Η πιο συνηθισμένη από τις παραπάνω είναι η πρώτη και περιλαμβάνει ναυτίες, έμετο, κοιλιακό άλγος και διάρροια. Η ναυτία και ο έμετος έχουν αναφερθεί όταν η φαρμακευτική ουσία χορηγείται από το στόμα ή με ενδοφλεβική ένεση αφού έχει προηγηθεί νευροτοξικότητα και νεφροτοξικότητα. Οι διαταράξεις στα νεφρά περιλαμβάνουν νεφρική ανεπάρκεια, πόνο στα νεφρά και αιματουρία. Είναι παροδικές και υποχωρούν γρήγορα μετά το τέλος της θεραπείας. Ανεπιθύμητες ενέργειες στο νευρικό σύστημα περιλαμβάνουν επιθετική συμπεριφορά, αταξία, κώμα καθώς και μειωμένο επίπεδο συνείδησης. Η νευροτοξικότητα αναπτύσσεται γενικά στην αρχή της θεραπείας και αναφέρεται συνήθως σε ηλικιωμένους ασθενείς.

A.8. Acyclovir στο περιβάλλον

Όπως τα περισσότερα φαρμακευτικά που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση διαφόρων παθήσεων, έτσι και το acyclovir δεν διασπάται εύκολα από το μεταβολισμό του ανθρώπου, με αποτέλεσμα να αποβάλλεται από τον οργανισμό καταλήγοντας στα λύματα και εν τέλει στο υδατικό περιβάλλον. Τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευτεί διάφορες μελέτες στις οποίες έχει αναφερθεί η παρουσία του acyclovir τόσο σε επεξεργασμένα αστικά απόβλητα όσο και σε διάφορα υδατικά περιβάλλοντα, σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από ng/L έως μg/L (Prasse et al., 2010, Yu et al., 2012, Jain et al., 2013, Peng et al., 2014, Vergeynst et al., 2015). Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η βιοδιάσπαση του acyclovir (Mascolo et al., 2010, Prasse et al. 2011), ο οζονισμός του (Prasse et al. 2012), καθώς και η φωτοκαταλυτική του διάσπαση (An et al. 2015, Li et al., 2016).

A.9. Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον (καθαρές τεχνολογίες), μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για την

χρησιμοποίηση των λεγόμενων προηγμένων διεργασιών οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs) (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-C), η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV-C$, O_3/H_2O_2), η φωτόλυση παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ($UV-C/H_2O_2$), η φωτόλυση παρουσία υπερθειικών ιόντων, συγκεκριμένα $S_2O_8^{2-}$ και HSO_5^- ($UV-C/S_2O_8^{2-}$ και $UV-C/HSO_5^-$), η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$), η οξείδωση Fenton και photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, καθώς και άλλες παρεμφερείς διεργασίες (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Η ραγδαία ανάπτυξη των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης οφείλεται (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):

1. Στην αναποτελεσματικότητα των κλασσικών φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας, οι οποίες δεν μπορούν από μόνες του να αδρανοποιήσουν πολύπλοκα οργανικά μόρια και τοξικές ουσίες (όπως φαρμακευτικές ουσίες, χρωστικές, φυτοφάρμακα, κ.α.).
2. Στην ανικανότητα άλλων χημικών οξειδωτικών αντιδραστηρίων να διασπάσουν πολλούς οργανικούς ρύπους (λόγω της χαμηλής οξειδωτικής τους δράσης), καθώς επίσης και στη δημιουργία τοξικών χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται χλωρίωση.
3. Στην ικανότητα που έχουν να οξειδώνουν τις βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες και να τις μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.
4. Στους ολόένα και πιο αυστηρούς κανονισμούς που θέτει σε εφαρμογή η ΕΕ αναφορικά με τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων ορισμένων οργανικών ενώσεων.

Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών μπορούν να συνοψιστούν στα εξής (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014):

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος σε άλλη φάση.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές – τοξικές οργανικές και ανόργανες ουσίες. Σημαντικό πλεονέκτημα τους είναι η μη επιλεκτική προσβολή των

διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.

- Μεγάλη δραστικότητα των ριζών του υδροξυλίου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Μεγάλες αποδόσεις καταστροφής των οργανικών ρύπων.
- Η προ-επεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης διευκολύνει κατά κανόνα την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προ-επεξεργασία των λυμάτων καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιονανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Δυνατότητα αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το κόστος επεξεργασίας.

Τα κύρια μειονεκτήματα - προβλήματα της εφαρμογής των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης αποτελούν το υψηλό κόστος επεξεργασίας, καθώς και η παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων στα φυσικά νερά. Όσον αφορά στην παρουσία των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων, αυτά αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Το υψηλό κόστος επεξεργασίας, από την άλλη πλευρά, οφείλεται στα σχετικά ακριβότερα αντιδραστήρια τα οποία απαιτούνται κατά την εφαρμογή των τεχνικών αυτών. Δεδομένου ότι δεν απαιτείται πλήρης οξείδωση των ρύπων, η πιθανή δημιουργία υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας είναι σε θέση να επιλύσει το οικονομικό ζήτημα (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος. Με την πάροδο του χρόνου οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασσικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και της ανάγκης

επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης. Επιπλέον οι προαναφερθείσες μέθοδοι καταστροφής των τοξικών και βλαβερών ουσιών που απαντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά τους, προσφέρουν λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Το κοινό γνώρισμα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι ότι στο μηχανισμό της οξείδωσης κατά κανόνα συμμετέχουν διάφορα ισχυρά οξειδωτικά ενδιάμεσα, όπως είναι οι ρίζες υδροξυλίου, HO^\bullet . Οι ρίζες υδροξυλίου είναι δραστικά ενδιάμεσα με δυναμικό οξείδωσης 2,8 V. Κατά συνέπεια, αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο. Επιπλέον, οι ρίζες υδροξυλίου δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^+ , δημιουργώντας έτσι υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα ιόντα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις κατηγορίες οργανικών ενώσεων, σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και υφίσταται διάνοιξη. Οι οργανικές ενώσεις οι οποίες απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα διασπώνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση. Επιπλέον, δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση των υλικών. Οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των ριζών υδροξυλίου είναι κατά κανόνα μεταξύ 10^8 και 10^{10} $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ και είναι μεταξύ των πιο γρηγορών αντιδράσεων οι οποίες απαντώνται (Parsons, 2004, Oturan and Aaron, 2014).

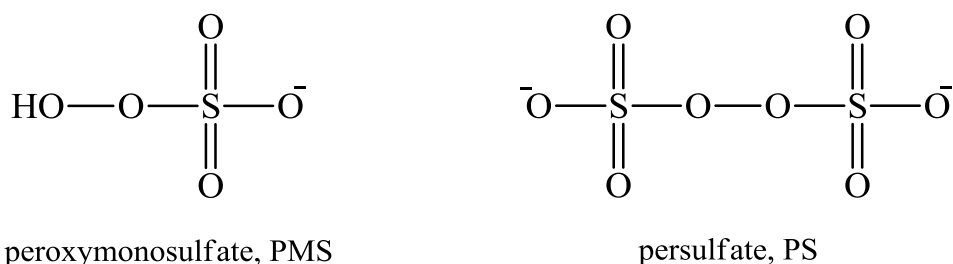
A.10. Υπερθειικά ανιόντα και θεικές ελεύθερες ρίζες

Τα τελευταία χρόνια κερδίζει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον η χρήση διαφόρων υπερθειικών ανιόντων ως πρόδρομων οξειδωτικών για την παραγωγή θεικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, σε διάφορες προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016). Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης οι

οποιές στηρίζονται στην παραγωγή θεικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, αξιοποιούν το αρκετά υψηλό δυναμικό οξείδωσης των θεικών ελευθέρων ριζών (2,6 eV), οι οποίες αντιδρούν μη εκλεκτικά με διάφορους οργανικούς ρύπους οι οποίοι απαντώνται στο νερό και στα υγρά απόβλητα προς σχηματισμό διαφόρων προϊόντων οξειδωτικής διάσπασης των ρύπων, οδηγώντας ακόμα και προς ανόργανα τελικά προϊόντα (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

Πάρα πολλές πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι οι τεχνικές αυτές είναι εξαιρετικά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση διαφόρων κατηγοριών οργανικών ανθεκτικών ρύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα, όπως πτητικές οργανικές ενώσεις, ενδοκρινικοί διαταράκτες, φαρμακευτικές ουσίες και μεταβολίτες τους, κυανοτοξίνες και υπερφθοριωμένες ενώσεις, μεταξύ άλλων (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

Συνήθως, οι θεικές ελεύθερες ρίζες, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, σχηματίζονται μέσω της ενεργοποίησης του μονοϋπερθεικού (HSO_5^- , peroxymonosulfate, PMS) και του υπερθεικού ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, persulfate, PS) ανιόντος. Οι συντακτικοί τύποι των ανιόντων αυτών δίνονται στο παρακάτω Σχήμα Α.6.



Σχήμα Α.6. Συντακτικοί τύποι των μονοϋπερθεικών (HSO_5^- , peroxymonosulfate, PMS) και των υπερθεικών ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, persulfate, PS) ανιόντων.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Α.6., τα υπερθεικά αυτά ανιόντα περιέχουν στο μόριο τους την υπεροξειδική γέφυρα, $-\text{O}-\text{O}-$, κατά αντιστοιχία με το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 . Κατά την ενεργοποίηση των παραπάνω ανιόντων, η υπεροξειδική αυτή γέφυρα υφίσταται ομολυτική ή ετερολυτική σχάση με αποτέλεσμα το σχηματισμό θεικών ελευθέρων ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι για την ενεργοποίηση των παραπάνω υπερθεικών ανιόντων, οι οποίες περιλαμβάνουν τη χρήση θερμότητας, χημικών αντιδραστηρίων, βάσεων, υπεριώδους ακτινοβολίας, μετάλλων μεταβατικών στοιχείων, και υπερήχων, μεταξύ άλλων (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

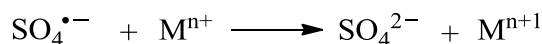
Πιο συγκεκριμένα, η ενεργοποίηση του PS μπορεί να γίνει με προσφορά ενέργειας με τη μορφή θερμότητας, υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C) ή υπερήχων (ultrasound, US), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



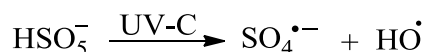
Επιπλέον, η ενεργοποίηση του PS μπορεί να γίνει μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης με μέταλλα μεταβατικών στοιχείων M^{n+} , σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



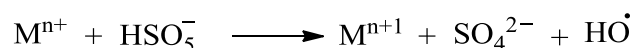
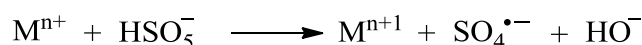
Ωστόσο, περίσσεια μετάλλου μπορεί να οδηγήσει σε παρεμπόδιση (scavenging) στο σχηματισμόθειικών ριζών σύμφωνα με την αντίδραση:



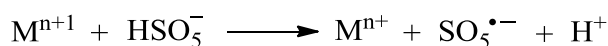
Ομοίως, η ενεργοποίηση του PMS μπορεί να γίνει με προσφορά ενέργειας, για παράδειγμα με τη μορφή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Επίσης, η ενεργοποίηση του PMS μπορεί να γίνει μέσω οξειδοαναγωγικής αντίδρασης με μέταλλα μεταβατικών στοιχείων M^{n+} , και μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό τόσοθειικών ριζών, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, όσο και ριζών υδροξυλίου, HO^\bullet , σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Στην περίπτωση αυτή μπορεί να γίνει αναγωγή των ιόντων M^{n+1} προς M^{n+} σύμφωνα με την αντίδραση:

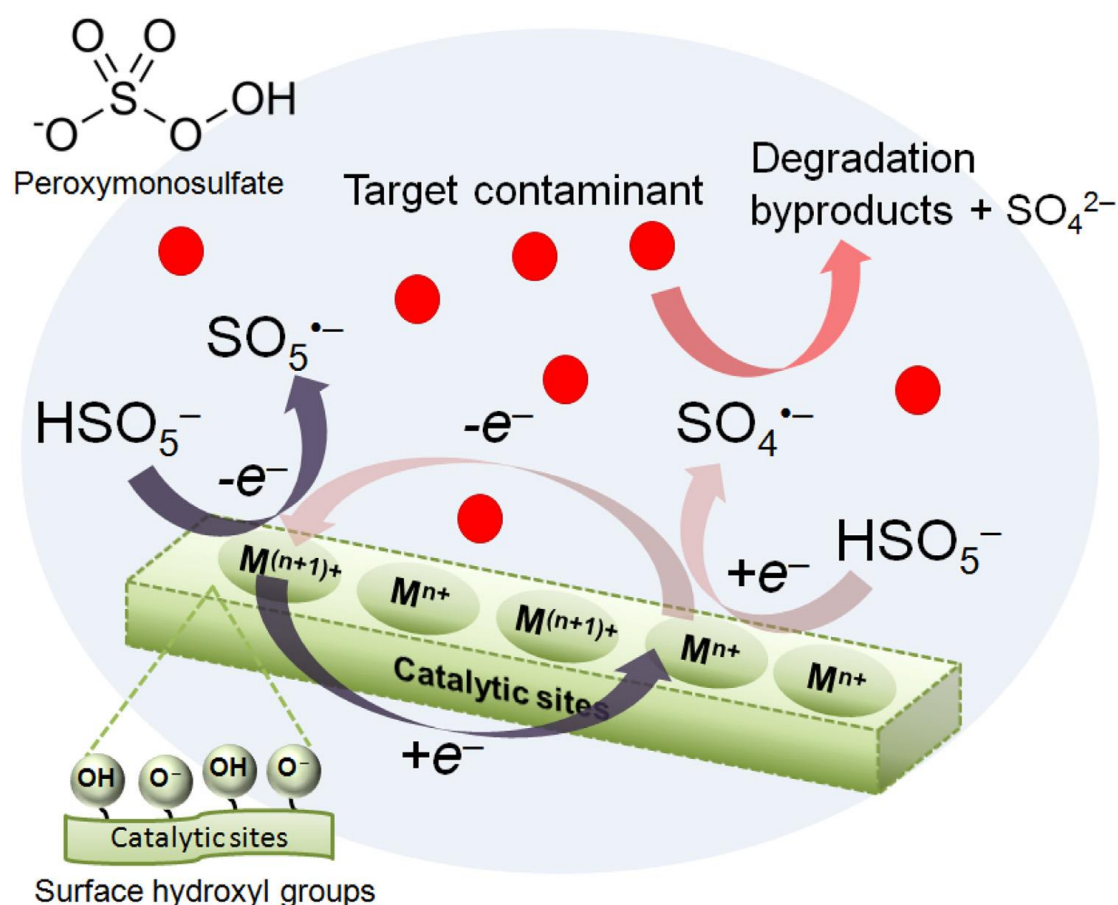


Έτσι στην περίπτωση της ενεργοποίησης του PMS μέσω μετάλλων μεταβατικών στοιχείων, τα μεταλλικά ιόντα δρουν καταλυτικά και επιταχύνουν την ενεργοποίηση του PMS. Μεταξύ των παραπάνω μεθόδων ενεργοποίησης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η ενεργοποίηση μέσω μετάλλων μεταβατικών στοιχείων (π.χ. Fe, Co, Mn, και άλλων), καθώς είναι σχετικά πιο οικονομική σε σχέση με άλλες μεθόδους ενεργοποίησης οι οποίες απαιτούν την προσφορά ενέργειας (π.χ. θερμοκρασία, υπεριώδης ακτινοβολία και υπέρηχοι). Η ενεργοποίηση των ανιόντων

PMS και PS μέσω μετάλλων μεταβατικών στοιχείων μπορεί να λάβει χώρα είτε σε ομογενή είτε σε ετερογενή συστήματα. Τα ετερογενή συστήματα ενεργοποίησης των ιόντων PMS και PS μέσω μετάλλων μεταβατικών στοιχείων παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ομογενή συστήματα (Oh et al., 2016):

- εύκολη απομάκρυνση του καταλύτη μετά το πέρας της διεργασίας
- δεν απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία για την απομάκρυνση των διαλυτών μεταλλικών ιόντων των μεταβατικών στοιχείων
- είναι πιο ανθεκτικά σε ακραίες συνθήκες λειτουργίας (π.χ. ακραίες τιμές pH και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες).

Ο μηχανισμός ενεργοποίησης του PMS μέσω μετάλλων μεταβατικών στοιχείων συνοψίζεται στο παρακάτω σχήμα Α.7.



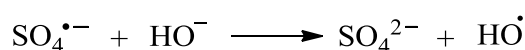
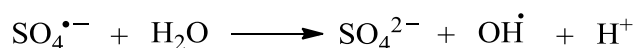
Σχήμα Α.7. Μηχανισμός ενεργοποίησης του PMS μέσω μετάλλων μεταβατικών στοιχείων σε ετερογενές σύστημα (Oh et al., 2016).

Οι πιο συνηθισμένοι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση του PMS σε ετερογενή συστήματα περιλαμβάνουν διάφορα αδιάλυτα

στο νερό υλικά, όπως οξείδια των μετάλλων Fe, Co, Cu, Mn, και Ru, καθώς και μικτά μεταλλικά οξείδια και συζεύγματά τους με άλλα αδρανή υλικά (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016).

Σε σύγκριση με το PS, το PMS είναι σχετικά πιο εύκολο να ενεργοποιηθεί με μεταλλικά ιόντα μεταβατικών στοιχείων εξαιτίας των διαφορών τους στην μοριακή δομή (δηλαδή το PMS είναι ασύμμετρο μόριο ενώ το PS είναι συμμετρικό), καθώς και στην ενέργεια των υπεροξειδικών τους δεσμών (δηλαδή η ενέργεια του υπεροξειδικού δεσμού στο PMS είναι μικρότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη ενέργεια στο μόριο του PS) (Oh et al., 2016). Επίσης, αξίζει να τονιστεί ότι η ενεργοποίηση του PS μέσω ενός ετερογενούς καταλύτη στην πραγματικότητα προκαλεί κατανάλωση του καταλύτη μέσω της μη αντιστρεπτής μετατροπής του καταλύτη από τη χαμηλότερη στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης του (δηλαδή από τη βαθμίδα οξείδωσης M^{n+} στη βαθμίδα οξείδωσης M^{n+1}). Αντίθετα, κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS παρατηρείται αναγέννηση του καταλύτη μέσω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω και συνοψίζονται στο Σχήμα Α.7., με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο κύκλος ζωής τους και ως εκ τούτου και η καταλυτική τους απόδοση (Oh et al., 2016).

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι θεικές ρίζες $SO_4^{\bullet-}$ έχουν σχετικά υψηλό δυναμικό οξείδωσης, συγκεκριμένα 2,6 eV, παραπλήσιο με αυτό των ριζών υδροξυλίου HO^{\bullet} (2,8 eV). Ως εκ τούτου, μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με τους οργανικούς ρύπους οι οποίοι είναι διαλυμένοι στην υδατική φάση δίνοντας διάφορα προϊόντα διάσπασης, τα οποία συχνά καταλήγουν προς ανόργανα τελικά προϊόντα. Επίσης, οι θεικές ρίζες αντιδρούν με το νερό, τόσο σε ουδέτερο όσο και σε αλκαλικό pH, προς σχηματισμό ριζών υδροξυλίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Matzek and Carter, 2016):

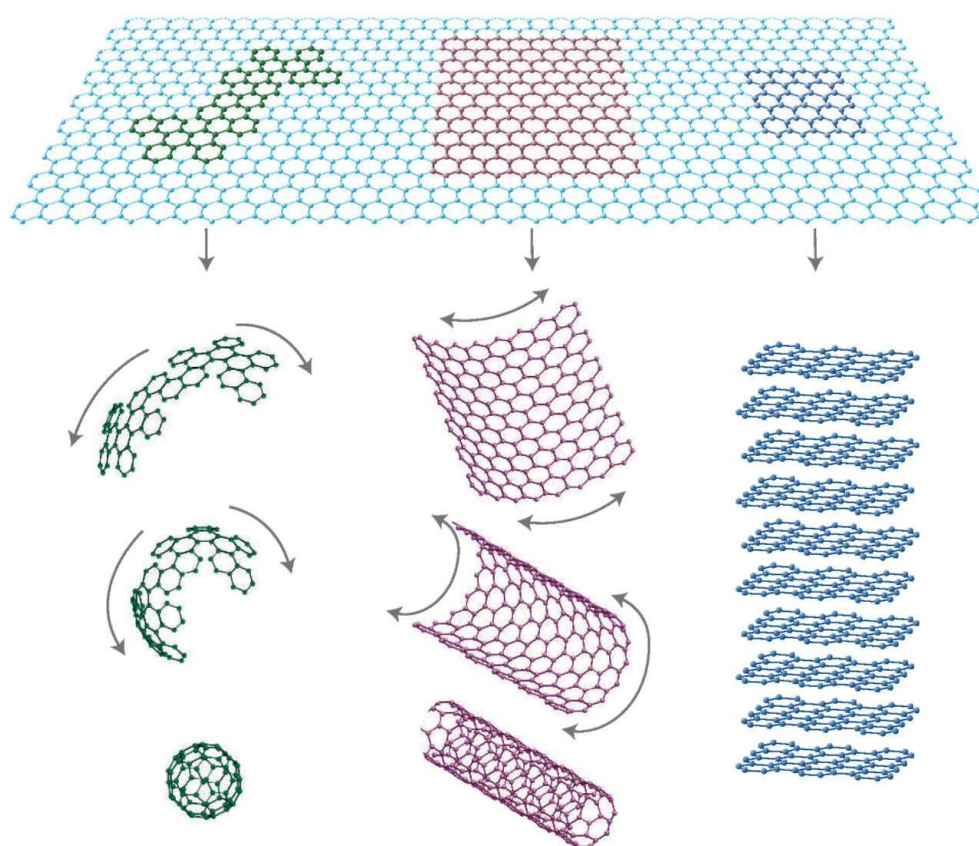


Ως γνωστό, και οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με τους οργανικούς ρύπους οι οποίοι είναι διαλυμένοι στην υδατική φάση δίνοντας διάφορα προϊόντα διάσπασης, τα οποία και στην περίπτωση αυτή, συχνά καταλήγουν προς ανόργανα τελικά προϊόντα.

A.11. Ενεργοποίηση υπερθευκών ανιόντων με καταλύτες γραφενίου

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλεται πολύ μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την εξεύρεση νέων υλικών για την καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθευκών ανιόντων (Matzek and Carter, 2016, Oh et al., 2016). Μεταξύ αυτών των υλικών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γραφένιο και τα παράγωγά του (Oh et al., 2016).

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό, το οποίο αποτελείται από ένα πλέγμα ατόμων άνθρακα, τα οποία έχουν υβριδισμό sp^2 και διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από συμπυκνωμένους εξαμελής δακτυλίους, όπως φαίνεται στο Σχήμα A.8 (Geim and Novoselov, 2007).



Σχήμα A.8. Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό αποτελούμενο από εξαμελής συμπυκνωμένους δακτυλίους ατόμων άνθρακα, από το οποίο προέρχονται τα σφαιρικά φουλαρένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς η τρισδιάστατη δομή του γραφίτη (Geim and Novoselov, 2007).

Το γραφένιο απομονώθηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους Geim και Novoselov (Novoselov et al., 2004), οι οποίοι τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel

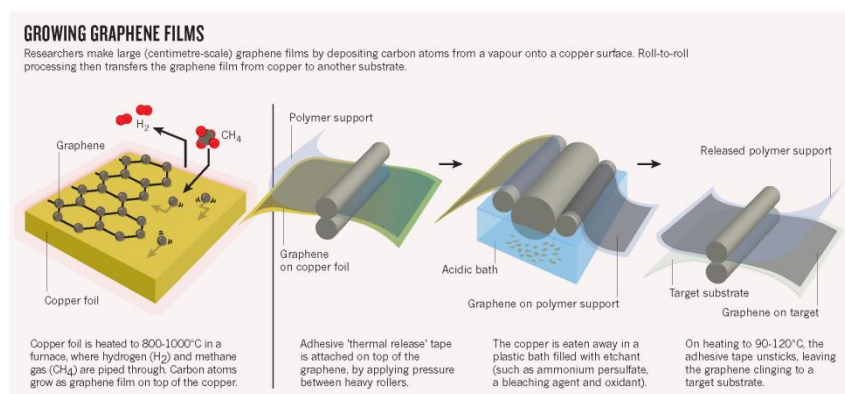
Φυσικής το 2010 (<http://www.nobelprize.org>). Αρχικά, η απομόνωση του γραφενίου έγινε με μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004). Πλέον, έχει βρεθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός μεθόδων παρασκευής ή/και απομόνωσης του γραφενίου με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (Huang et al., 2012). Το γραφένιο παρουσιάζει αξιοσημείωτες μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας και εκτιμάται ότι ενδεχομένως θα μπορέσει να βρει πρακτικές εφαρμογές σε διάφορες κατηγορίες υλικών (Ferrari et al., 2015).

Στο γραφένιο, τα 2s ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα ηλεκτρόνια στα $2p_z$ τροχιακά σχηματίζουν π ομοιοπολικούς δεσμούς και το 'ηλεκτρονιακό νέφος' κατανέμεται στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τον πυρήνα των ατόμων του άνθρακα και για αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται ως απεντοπισμένα (delocalized), και είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου (Geim and Novoselov, 2007).

Την τελευταία δεκαετία έχουν γίνει πάρα πολύ μεγάλες προσπάθειες για την ανάπτυξη διαφόρων συνθετικών μεθόδων παρασκευής του γραφενίου και των παραγώγων του (Huang et al., 2012). Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες γενικές κατηγορίες: (1) σε μεθόδους οι οποίες ξεκινούν από πρόδρομες ενώσεις (στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται συχνά ως τεχνικές σύνθεσης από τη βάση προς στην κορυφή «bottom-up») και (2) σύνθεση από υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (συχνά αναφέρονται ως «top-down») (Huang et al., 2012).

Η πρώτη γενική κατηγορία μεθόδων (τεχνικές bottom-up) βασίζεται στην παραγωγή του γραφενίου από κατάλληλα σχεδιασμένες πρόδρομες ενώσεις οι οποίες αντιδρούν χημικά μεταξύ τους προς σχηματισμό των ομοιοπολικών συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα τα οποία αποτελούν το διδιάστατο πλέγμα του γραφενίου (Huang et al., 2012). Η πιο διαδεδομένη και αποτελεσματική τεχνική η οποία ανήκει στην κατηγορία αυτή, η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρο στην παρασκευή του γραφενίου, είναι η χημική εναπόθεση από την αέρια φάση (chemical vapour deposition, CVD).

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις μεθάνιο και υδρογόνο, τα οποία διαβιβάζονται σε κατάλληλες συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία και καθορισμένη πίεση) σε σωλήνες οι οποίοι περιέχουν φύλλα διαφόρων μετάλλων, συνήθως χαλκού, καθώς επίσης και ρουθηνίου και νικελίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γραφενίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Στη συνέχεια το φύλλο του μετάλλου απομακρύνεται με διαλυτοποίηση σε κατάλληλα διαλύματα οξέος (συνήθως νιτρικού οξέος) και έτσι προκύπτουν ελεύθερα φύλλα γραφενίου. Η διεργασία αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα Α.9.



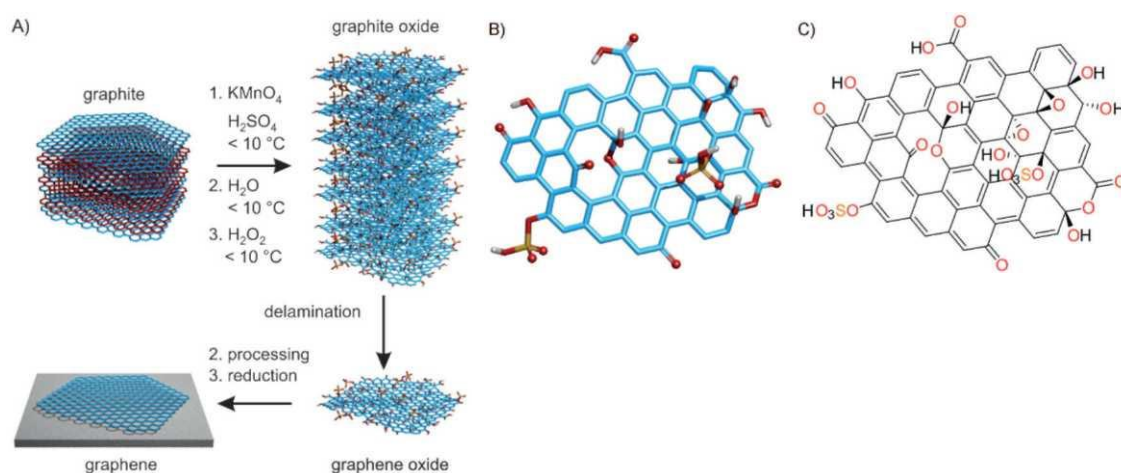
Σχήμα Α.9. Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής γραφενίου με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης από την αέρια φάση (chemical vapor deposition, CVD) (Bae et al. 2010).

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή έχουν παρασκευαστεί φύλλα γραφενίου πάρα πολύς καλής ποιότητας και σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, της τάξης των μερικών εκατοστών (Bae et al. 2010). Εκτός από την τεχνική CVD, για την παρασκευή φύλλων γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες αντίστοιχες τεχνικές, όπως η σύνθεση ξεκινώντας με πρώτη ύλη το καρβίδιο του πυριτίου (silicon carbide, SiC), καθώς επίσης και η σύνθεση από κατάλληλες οργανικές πρόδρομες ενώσεις (Huang et al., 2012).

Στην κατηγορία των τεχνικών σύνθεσης οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (τεχνικές top-down), η παρασκευή του γραφενίου γίνεται μέσω απολέπισης (exfoliation) του γραφίτη (Huang et al., 2012). Στη γενική αυτή κατηγορία ανήκουν διάφορες επιμέρους τεχνικές, όπως η μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) με τη χρήση κολλητικής ταινίας (scotch tape method) (Novoselov et al., 2004), η άλεση του γραφίτη με ανοξείδωτες

σφαίρες (ball-milling), καθώς και η απολέπιση του γραφίτη προς γραφένιο στην υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) (Huang et al., 2012).

Μεταξύ των διαφόρων παραγώγων του γραφενίου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide) και το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide). Το οξείδιο του γραφίτη προκύπτει με οξείδωση του γραφίτη από ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το υπερμαγγανικό κάλλιο, KMnO_4 , και το χλωρικό κάλλιο, KClO_3 , σε διάλυμα ισχυρού οξέος, συνήθως θεικού οξέος, φωσφορικού οξέος, ή νιτρικού οξέος, ή σε μίγματα αυτών (Eigler and Hirsch, 2014). Κατά την οξείδωση του γραφίτη σχηματίζονται διάφορες οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες, όπως υδροξύλια, εποξείδια, καρβονύλια και καρβοξύλια, οι οποίες συνδέονται στις δύο πλευρές των δισδιάστατων πλεγμάτων του γραφενίου τα οποία αποτελούν το γραφίτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα A.10.



Σχήμα A.10. (A): Σύνθεση οξειδίου του γραφίτη με οξείδωση του γραφίτη, ακολουθούμενη από αποκόλληση των στοιβάδων προς σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Το γραφένιο σχηματίζεται κατόπιν αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων. (B) και (C): Δομή του οξειδίου του γραφενίου (Eigler and Hirsch, 2014).

Το οξείδιο του γραφίτη διατηρεί την τρισδιάστατη δομή του γραφίτη, αλλά η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το γραφίτη λόγω της παρεμβολής των ατόμων οξυγόνου μεταξύ των επιπέδων. Τα οξειδωμένα πλέγματα του γραφενίου συγκρατούνται μεταξύ τους κυρίως με δεσμούς υδρογόνου, αλλά και με άλλου είδους διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals. Το οξείδιο του

γραφενίου (graphene oxide) προκύπτει με αποκόλληση των οξειδωμένων πλεγμάτων του οξειδίου του γραφίτη, η οποία συνήθως γίνεται υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων τόσο σε υδατικά όσο και σε οργανικά διαλύματα (Eigler and Hirsch, 2014).

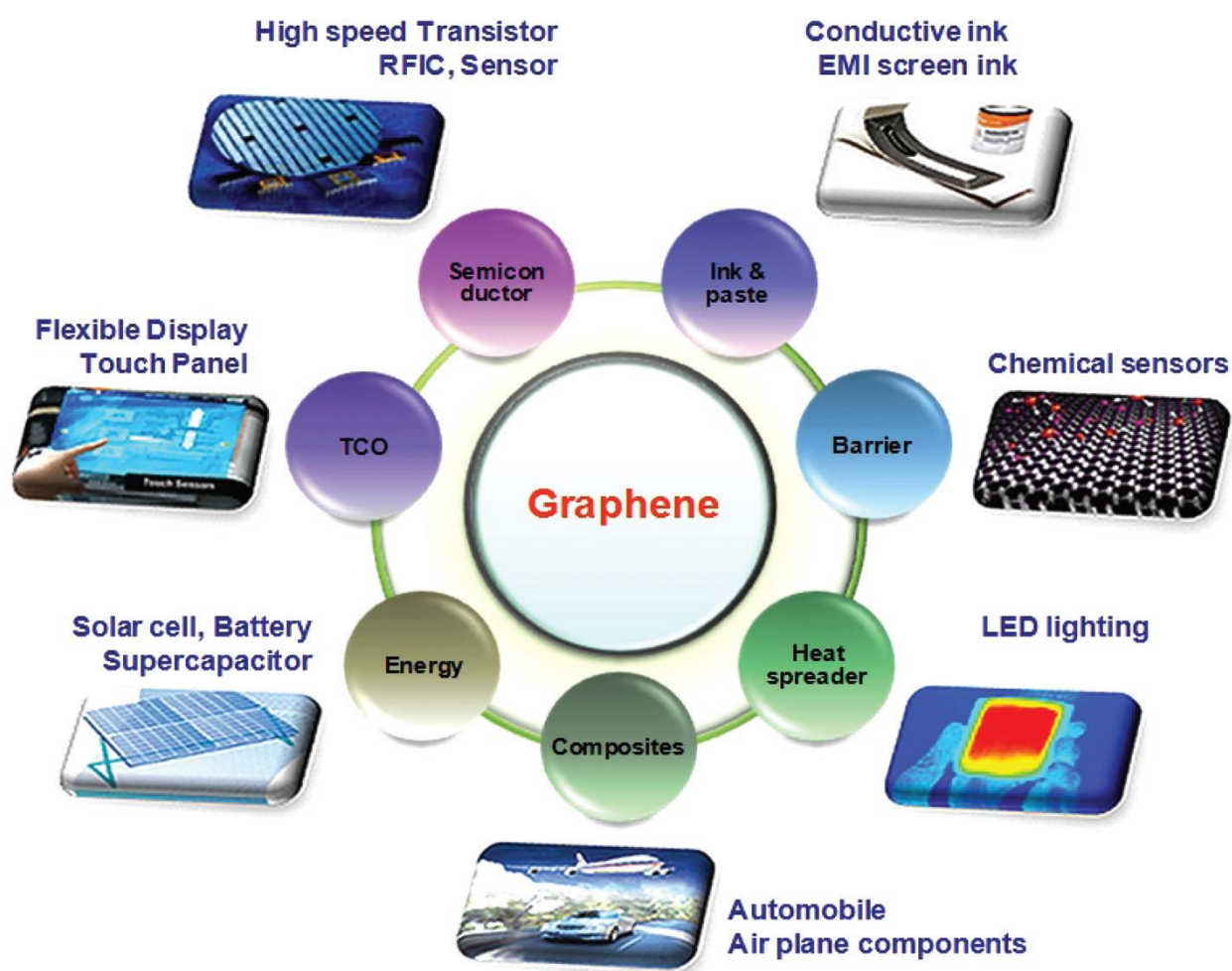
Λόγω της παρουσίας των διαφόρων οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, το οξείδιο του γραφενίου είναι αρκετά υδρόφιλο και μπορεί εύκολα να σχηματίσει κολλοειδή αιωρήματα στο νερό τα οποία είναι πάρα πολύ σταθερά για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα. Αξίζει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το οξείδιο του γραφενίου δεν έχει σταθερή και καθορισμένη δομή. Κατά συνέπεια η δομή του δεν είναι επακριβώς γνωστή. Έχει βρεθεί ότι η δομή του εξαρτάται σε τεράστιο βαθμό από τις ακριβείς συνθήκες παρασκευής του, δηλαδή τη φύση του οξειδωτικού αντιδραστηρίου και τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται εντατική έρευνα για την εύρεση του ακριβούς μηχανισμού οξείδωσης του γραφίτη προς οξείδιο του γραφίτη, καθώς και για την επίδραση των διαφόρων συνθηκών της αντίδρασης στη δομή του παραγόμενου προϊόντος. Το όλο θέμα εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και επί του παρόντος βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση (Eigler and Hirsch, 2014, Dimiev and Tour, 2014).

Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς γραφένιο με τη χρήση διαφόρων τεχνικών. Η απλούστερη μέθοδος είναι η θερμική αναγωγή, η οποία όμως απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες και προκαλεί θραύση του ανθρακικού σκελετού του παραγόμενου προϊόντος. Εναλλακτικά, έχει βρεθεί ένας μεγάλος αριθμός χημικών αντιδραστηρίων τα οποία έχουν εφαρμοστεί με ιδιαίτερη επιτυχία στην αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου προς γραφένιο (Chua and Pumera, 2014, Eigler and Hirsch, 2014).

Το γραφένιο παρουσιάζει μια σειρά από αξιοσημείωτες και μοναδικές ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν ως το πλέον σημαντικό υλικό το οποίο έχει ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια. Το γραφένιο παρουσιάζει, μεταξύ άλλων, εξαιρετικά μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Αξίζει να σημειωθεί σε ότι αφορά την ηλεκτρική του αγωγιμότητα ότι τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να διατρέξουν το γραφένιο ευκολότερα απ' ότι ακόμη και το χαλκό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του φύλλου του γραφενίου σαν να μην φέρουν καμία μάζα, με ταχύτητα η οποία είναι όσο περίπου το ένα εκατοστό της ταχύτητας του φωτός. Το γραφένιο παρουσιάζει επίσης εξαιρετικά μεγάλη μηχανική αντοχή, όντας το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί σε μικροκλίμακα. Έχει βρεθεί ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Επίσης, το

γραφένιο αποτελεί ένα σχεδόν διαφανές υλικό το οποίο απορροφά περίπου το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μήκων κύματος, από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Επιπλέον, το γραφένιο έχει εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια. Επιπρόσθετα, τόσο το γραφένιο όσο και τα παράγωγά του έχουν μια εξαιρετικά πλούσια χημεία, η οποία επιτρέπει την εισαγωγή διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων στα φύλλα του γραφενίου, καθιστώντας έτσι δυνατή τη σύνθεση ενός πάρα πολύ μεγάλου αριθμού παραγώγων του, τόσο με ανόργανα όσο και με οργανικά μόρια (Huang et al., 2012).

Όλες οι παραπάνω εξαιρετικές και αξιοσημείωτες ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με πολλές και ποικίλες δυνητικές εφαρμογές, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα Α.11. (Ferrari et al., 2015).



Σχήμα Α.11. Δυνητικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του (Ferrari et al., 2015).

Με βάση τα παραπάνω, το γραφένιο και τα παράγωγα υλικά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταξύ άλλων, σε διάφορες ηλεκτρονικές και οπτικές διατάξεις, σε αισθητήρες για την ανίχνευση διαφόρων χημικών ουσιών, σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις, ως υλικά για την μετατροπή και την αποθήκευση ενέργειας, ως πρόσθετα υλικά σε πολυμερή και κεραμικά, καθώς και σε διάφορες βιο-ιατρικές εφαρμογές (Ferrari et al., 2015).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και οι δυνητικές περιβαλλοντικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του. Μεταξύ αυτών, εξέχουσα θέση κατέχει η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό και τα υγρά απόβλητα, καθώς και η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του ως υλικά για την παρασκευή καταλυτών για διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, περίπου την τελευταία πενταετία έχουν συντεθεί διάφοροι καταλύτες με βάση το γραφένιο για την καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων PS και PMS (Oh et al., 2016).

Με βάση τα παραπάνω, ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση ετερογενών καταλυτών με βάση το γραφένιο για την καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων για την παραγωγή θεικών ελευθέρων ριζών. Συγκεκριμένα, συντέθηκε αναγμένο οξειδίο του γραφενίου το οποίο φέρει προσμίξεις αζώτου (nitrogen-doped reduced graphene oxide, εφεξής συντομογραφικά θα αναφέρεται ως N-RGO), υλικό το οποίο πρόσφατα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι ενεργοποιεί καταλυτικά τη διάσπαση των υπερθεικών ανιόντων προς σχηματισμό ελευθέρων θεικών ριζών σε ετερογενή συστήματα (Oh et al., 2016). Το υλικό αυτό πράγματι συντέθηκε και έγιναν κάποια πρώτα αρχικά πειράματα καταλυτικής ενεργοποίησης υπερθεικών ανιόντων προς σχηματισμό θεικών ελευθέρων ριζών. Η καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων μέσω του καταλύτη N-RGO εφαρμόστηκε για τη διάσπαση της αντι-ικής ουσίας acyclovir σε υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκε επίσης σύγκριση του συνθετικού καταλύτη N-RGO με δύο εμπορικά διαθέσιμους μεταλλικούς καταλύτες οξειδίων μεταβατικών στοιχείων, συγκεκριμένα με το οξειδίο του μαγγανίου, MnO_2 , και το οξειδίο του κοβαλτίου, Co_3O_4 , οι οποίοι έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι είναι δραστικοί στην καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ιόντων σε ετερογενή συστήματα (Oh et al., 2016).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1. Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου

Το οξύδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958) η οποία τροποποιήθηκε όπως περιγράφεται από τους Dimiev και Tour (Dimiev and Tour, 2014). Πιο συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως όγκου 1 L προστέθηκαν 500 mL πυκνού θειικού οξέος καθαρότητας 97% (H_2SO_4) και 10 g γραφίτη ο οποίος είχε αγοραστεί από την εταιρεία Bay Carbon (SP-1 Graphite Powder, High Purity). Το μίγμα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλο το βράδυ (Εικόνα B.1).



Εικόνα B.1. Στην αριστερή φωτογραφία φαίνεται το μίγμα της αντίδρασης μετά την προσθήκη 10 g γραφίτη σε 0,5 L H_2SO_4 . Στη δεξιά φωτογραφία φαίνεται η προσθήκη του μίγματος της αντίδρασης σε παγόλουτρο.

Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, όπως φαίνεται στην Εικόνα B.1, έτσι ώστε η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης να είναι κάτω από 5°C και προστέθηκαν 40 g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Η προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου διήρκεσε περίπου 1,5 ώρα. Σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης, η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ήταν μεταξύ 3°C έως 4°C και το χρώμα του διαλύματος ήταν σκούρο πράσινο-κυπαρισσί.

Μετά το τέλος της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου, αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 3 ώρες, όπως φαίνεται στην Εικόνα Β.2.



Εικόνα Β.2. Συνεχής ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης με συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας.

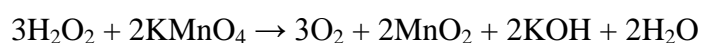
Έπειτα από μία ώρα παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανήλθε στους 20 °C ενώ η μέγιστη θερμοκρασία βρέθηκε στους 32 °C και παρατηρείται στις 2 ώρες περίπου ενώ στην συνέχεια μειώνεται μέχρι τους 20 °C. Το χρώμα του μίγματος ήταν σκούρο. Με το πέρας των περίπου 3 ωρών συνολικής ανάδευσης του μίγματος της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε προσθήκη υπερκάθαρου νερού με την ακόλουθη διαδικασία, όπως φαίνεται στην Εικόνα Β.3.

Σε παγοκύστες είχε τοποθετηθεί υπερκάθαρο νερό συνολικού όγκου περίπου 1300 mL και οι παγοκύστες είχαν τοποθετηθεί στην κατάψυξη έτσι ώστε να προκύψουν παγάκια υπερκάθαρου νερού. Στη συνέχεια, σε στενόμακρο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 2 L τοποθετήθηκαν τα παγάκια του υπερκάθαρου νερού. Έπειτα, το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε στο ποτήρι ζέσεως με τα παγάκια του υπερκάθαρου νερού πολύ αργά και υπό συνεχή ανάδευση, έτσι ώστε η όλη διαδικασία να γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στους 0 °C, όπως φαίνεται στην Εικόνα Β.3. Στην συνέχεια, το μίγμα το οποίο προέκυψε, αφέθηκε να αναδευτεί μέχρι να λιώσει ο πάγος.

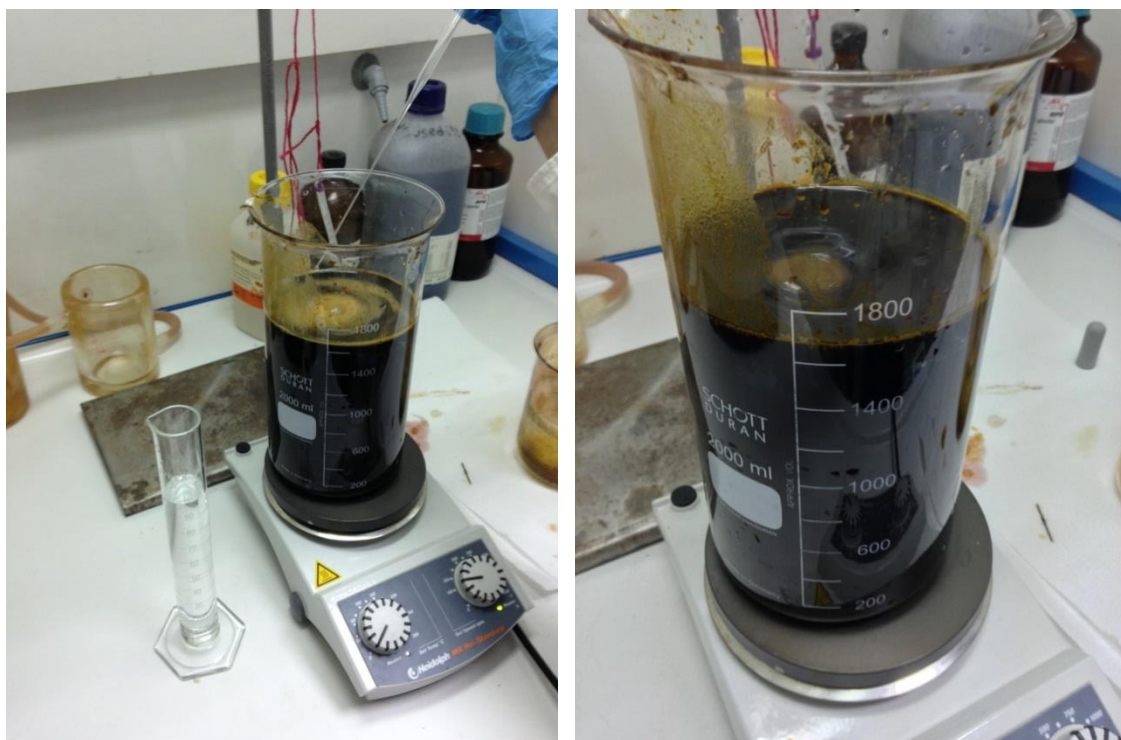


Εικόνα Β.3. Προσθήκη του μίγματος της αντίδρασης σε παγάκια υπερκάθαρου νερού.

Στο επόμενο στάδιο, εξουδετερώθηκε η περίσσεια του υπερμαγγανικού καλίου με την προσθήκη πυκνού υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 30% w/w. Η προσθήκη του διαλύματος H_2O_2 έγινε αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Παρατηρήθηκε ότι εκλύθηκαν φυσαλίδες λόγω του σχηματισμού αερίου οξυγόνου κατά την εξουδετέρωση του KMnO_4 από το H_2O_2 , σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην αρχή προστέθηκαν 100 mL πυκνού διαλύματος H_2O_2 30% w/w και παρατηρήθηκε ότι δημιουργούνται φυσαλίδες στο μίγμα της αντίδρασης λόγω της έκλυσης αερίου οξυγόνου. Μόλις σταματήσει να αφρίζει σημαίνει ότι ολοκληρώθηκε η εξουδετέρωση. Παρατηρήθηκε ότι για να σταματήσουν να δημιουργούνται φυσαλίδες χρειάστηκε επιπλέον H_2O_2 , οπότε προστέθηκαν συνολικά 200 mL πυκνού διαλύματος H_2O_2 . Το διάλυμα είχε ένα κίτρινο-καφέ χρώμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα Β.4. Στη συνέχεια, το μίγμα αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 1 ώρα.



Εικόνα B.4. Προσθήκη H_2O_2 στο μίγμα της αντίδρασης με σχηματισμό φυσαλίδων και αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο-πορτοκαλί.

Το οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε από την παραπάνω διεργασία, διαχωρίστηκε από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου Büchner, όπως φαίνεται στην Εικόνα B.5.



Εικόνα B.5. Διήθηση υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner του μίγματος της αντίδρασης με χρήση διηθητικού χαρτιού για την παραλαβή του οξειδίου του γραφίτη.

Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να διηθηθεί όλο το βράδυ για την πλήρη αποστράγγιση του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα της αντίδρασης. Μετά το τέλος της διήθησης, το οξείδιο του γραφίτη αφαιρέθηκε από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2 L μαζί με 1 L αραιού υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl, περιεκτικότητας 3,6% w/w (το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με αραίωση 1/10 του πυκνού διαλύματος HCl). Το προκύπτον αιώρημα αναδεύτηκε για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην Εικόνα Β.6.

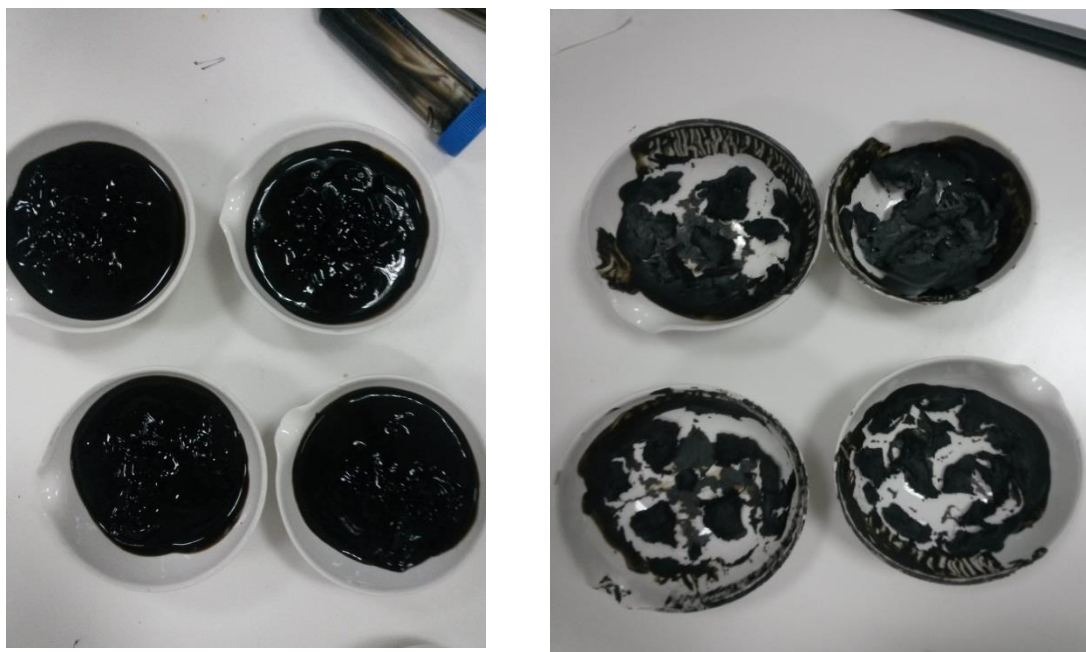


Εικόνα Β.6. Ανάδευση του οξειδίου του γραφίτη με 1 L διαλύματος HCl περιεκτικότητας 3,6% w/w.

Έπειτα, ακολούθησε διήθηση του μίγματος σε χωνί Büchner η οποία ολοκληρώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Η διαδικασία αυτή πλύσης με αραιό υδροχλωρικό οξύ και στη συνέχεια διήθηση σε χωνί Büchner επαναλήφθηκε συνολικά 4 φορές. Στη συνέχεια, έγινε πλύση του οξειδίου του γραφίτη με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH, με pH 10. Το οξείδιο του γραφίτη τοποθετήθηκε σε 1 L διαλύματος υπερκάθαρου νερού και προστέθηκαν σταγόνες πυκνού διαλύματος NaOH μέχρι το pH να γίνει περίπου 10. Το αιώρημα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε για μία ημέρα και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα HCl μέχρι το pH να γίνει περίπου 1 και το

αιώρημα διηθήθηκε εκ νέου μετά από μία ημέρα επιπλέον ανάδευση. Τέλος, ακολούθησαν 10 επιπλέον πλύσεις του οξειδίου του γραφίτη με υπερκάρθαρo νερό. Στις πλύσεις αυτές με υπερκάρθαρo νερό ο διαχωρισμός του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα έγινε με φυγοκέντρωση στις 4.000 στροφές το λεπτό για 45 λεπτά. Κάθε φορά συλλέχθηκε το στερεό το οποίο προέκυπτε από τη φυγοκέντηση, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε.

Το τελικό οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε μετά τις πλύσεις τοποθετήθηκε σε πορσελάνινες κάψες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού. Το οξείδιο του γραφίτη αφέθηκε να ξηρανθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ημέρες (περίπου 2 εβδομάδες) μέχρι να διαπιστωθεί ότι η μάζα του παρέμενε αμετάβλητη. Στην παρακάτω Εικόνα B.7 φαίνονται τα δείγματα οξειδίου του γραφίτη πριν και μετά την ξήρανση τους.



Εικόνα B.7. Φωτογραφίες των δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) την ξήρανσή τους.

B.2. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου

Για την παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου, δηλαδή για την απολέπιση (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου σε υδατικά διαλύματα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 400 mL υπερκάρθαρo νερού τοποθετήθηκαν περίπου 800 mg οξειδίου του γραφίτη και το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz (Elmasonic S30 ultrasonic bath). Κατά την διάρκεια της διεργασίας γινόταν

συμπλήρωση του λουτρού, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, με φρέσκο απιονισμένο νερό ώστε να μην χάνεται μεγάλη ποσότητα νερού λόγω της εξάτμισης από την άνοδο της θερμοκρασίας που θα είχε ως αποτέλεσμα να αυξάνονται οι τιμές της απορρόφησης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα και μετά από αραιώση 1/40 καταγράφονταν το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε μήκη κύματος από 200-800 nm.

B.3. Παρασκευή N-RGO

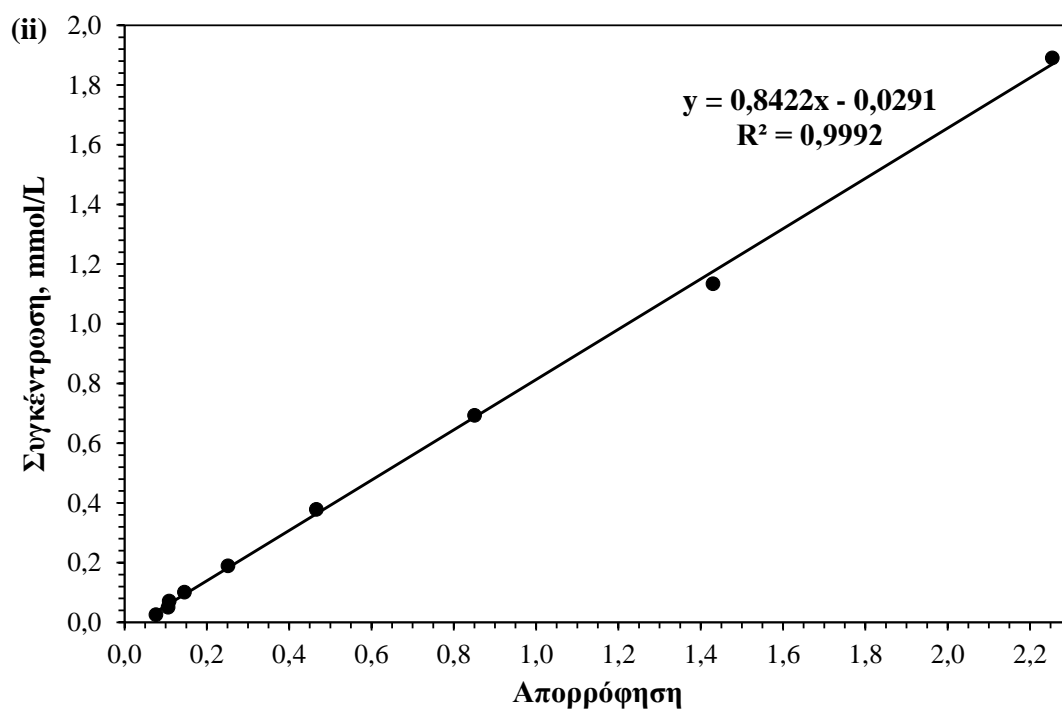
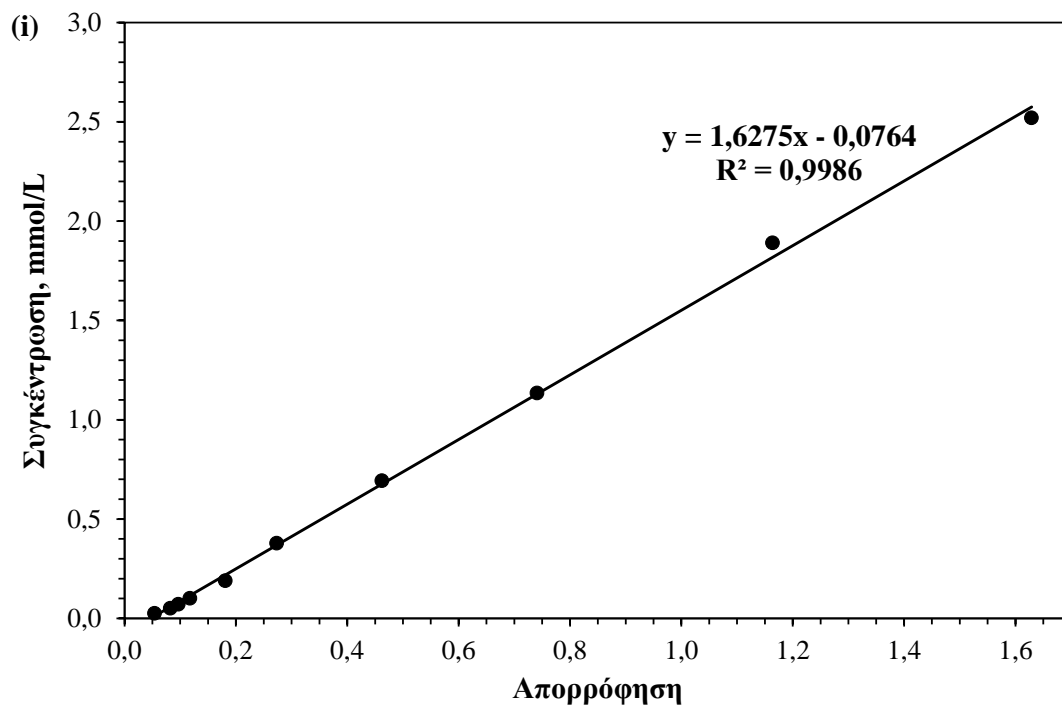
Στη συνέχεια παρασκευάστηκε δείγμα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου το οποίο φέρει προσμίξεις αζώτου (nitrogen doped-reduced graphene oxide, N-RGO) σύμφωνα με την μεθοδολογία η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία του Wang και των συνεργατών του (Wang et al., 2015). Περισσότερες λεπτομέρειες αναφέρονται στην ενότητα Γ (Αποτελέσματα και Συζήτηση).

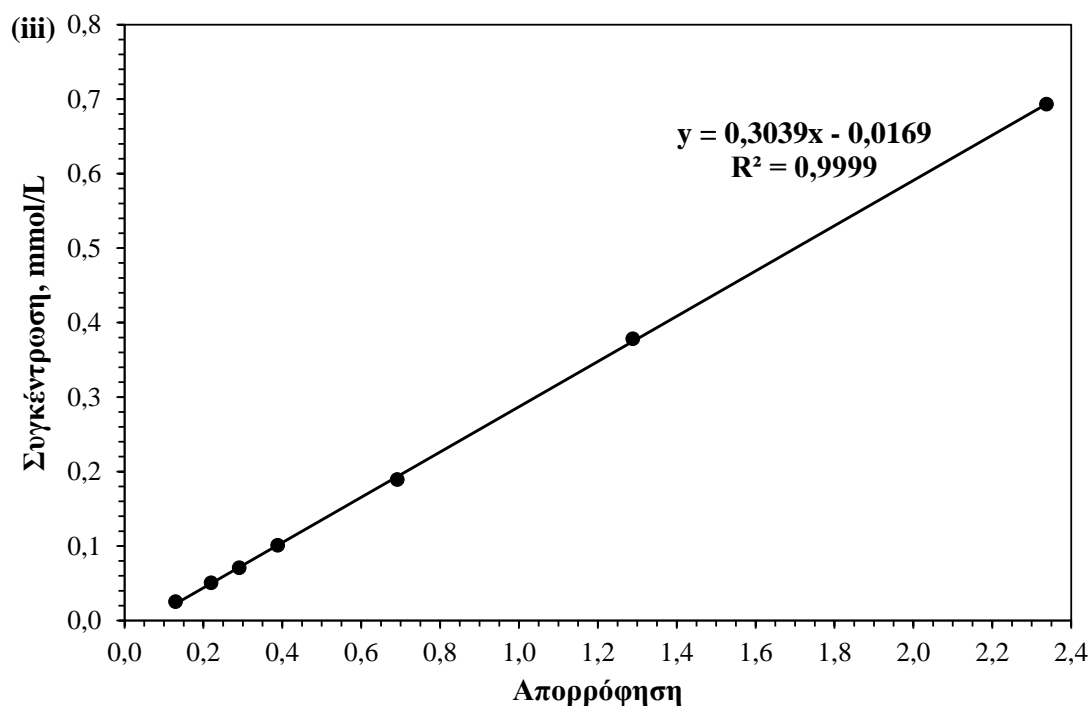
B.4. Καμπύλες βαθμονόμησης υπερθεικών αλάτων

Τα υπερθεικά άλατα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τα εξής: (i) υπερθεικό νάτριο (sodium persulfate ή sodium peroxydisulfate), εφεξής συντομογραφικά θα αναφέρεται ως PS, με μοριακό τύπο $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (CAS Number 7775-27-1, μοριακό βάρος 238,10 g/mol, (ii) μονο-υπεροξυ θεικό κάλιο (potassium peroxymonosulfate ή potassium monopersulfate triple salt), εφεξής συντομογραφικά θα αναφέρεται ως PMS, το οποίο φέρεται στο εμπόριο ως τριπλό άλας με μοριακό τύπο $\text{KHSO}_5 \cdot 1/2\text{KHSO}_4 \cdot 1/2\text{K}_2\text{SO}_4$ (CAS Number 70693-62-8, μοριακό βάρος 307,38 g/mol) και φέρει την εμπειρική ονομασία oxone. Τα δύο αυτά άλατα αγοράστηκαν από την εταιρεία Alfa Aesar.

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης των αλάτων αυτών σε υδατικά διαλύματα ακολουθήθηκε η μεθοδολογία η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία των Liang et al. (Liang et al., 2008). Πιο συγκεκριμένα, για το PS ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης του PS με συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονταν από 0,025 έως 2,5 mmol/L (δηλαδή 6 mg/L έως 600 mg/L). Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε ένα υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε KI και NaHCO_3 σε συγκέντρωση 100 g/L και 5g/L, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, σε 3 mL διαλύματος KI και NaHCO_3 προστέθηκαν (i) 50 μL , (ii) 100 μL , (iii) 300 μL υδατικού διαλύματος PS. Το προκύπτον κάθε φορά διάλυμα αφέθηκε στο σκοτάδι για περίπου 15 λεπτά και στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφησή του σε

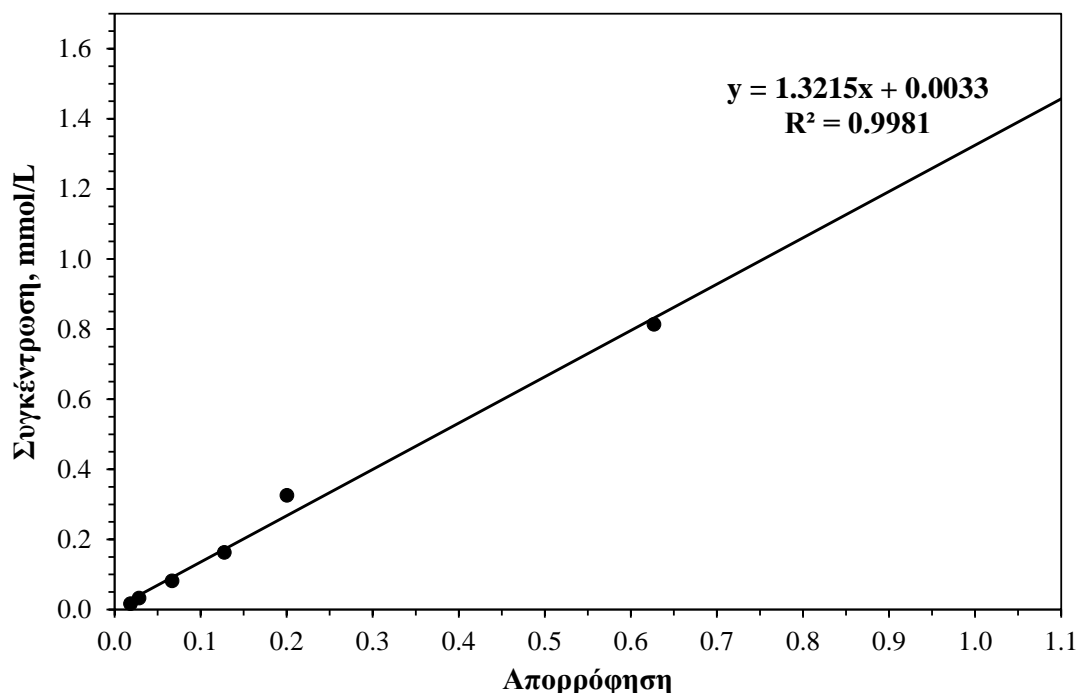
φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού σε κυψελίδες από χαλαζία και σε μήκος κύματος 288 nm. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, προέκυψαν οι καμπύλες βαθμονόμησης οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα Β.1. για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του PS σε υδατικά διαλύματα.





Σχήμα B.1. Καμπύλες βαθμονόμησης για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του PS σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: μήκος κύματος, $\lambda = 288$ nm, ποσότητα δείγματος: (i) 50 μ L, (ii) 100 μ L, (iii) 300 μ L.

Ομοίως, για το PMS ακολουθήθηκε αντίστοιχη διαδικασία η οποία περιελάμβανε αρχικά την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης του PMS με συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονταν από 0,0163 mmol/L έως 1,63 mmol/L (δηλαδή 5 mg/L έως 500 mg/L). Στη συνέχεια, σε 3 mL διαλύματος KI και NaHCO_3 προστέθηκαν 100 μ L υδατικού διαλύματος PMS και αφού το διάλυμα αφέθηκε για περίπου 15 λεπτά στο σκοτάδι, στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφησή του σε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού σε κυψελίδες από χαλαζία και σε μήκος κύματος 352 nm. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης η οποία φαίνεται στο Σχήμα B.2. για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του PMS σε υδατικά διαλύματα.



Σχήμα B.2. Καμπύλη βαθμονόμησης για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του PMS σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: μήκος κύματος, $\lambda = 352$ nm, ποσότητα δείγματος: 100 μ L.

B.5. Καταλυτική διάσπαση υπερθεικών αλάτων

Τα πειράματα καταλυτικής διάσπασης των υπερθεικών αλάτων PS και PMS πραγματοποιήθηκαν σε εργαστηριακό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Πιο συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL τοποθετούνταν η επιθυμητή ποσότητα υδατικού διαλύματος του υπερθεικού άλατος. Στη συνέχεια γινόταν προσθήκη της επιθυμητής ποσότητας καταλύτη και το προκύπτον μίγμα αναδεύονταν με μαγνητικό αναδευτήρα για αρκετή ώρα στο σκοτάδι. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα και μετά από φυγοκέντρωση για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη, στο διάλυμα μετρούνταν η συγκέντρωση του υπολειμματικού υπερθεικού άλατος.

Τα πειράματα διάσπασης του acyclovir πραγματοποιήθηκαν με αντίστοιχο τρόπο. Συγκεκριμένα, στον αντιδραστήρα τοποθετούνταν η επιθυμητή ποσότητα διαλύματος η οποία περιείχε διαλυμένα τόσο το υπερθεικό άλας όσο και το acyclovir και στη συνέχεια γινόταν προσθήκη της επιθυμητής ποσότητας καταλύτη και το προκύπτον μίγμα αναδεύονταν με μαγνητικό αναδευτήρα για αρκετή ώρα στο σκοτάδι. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα και μετά από

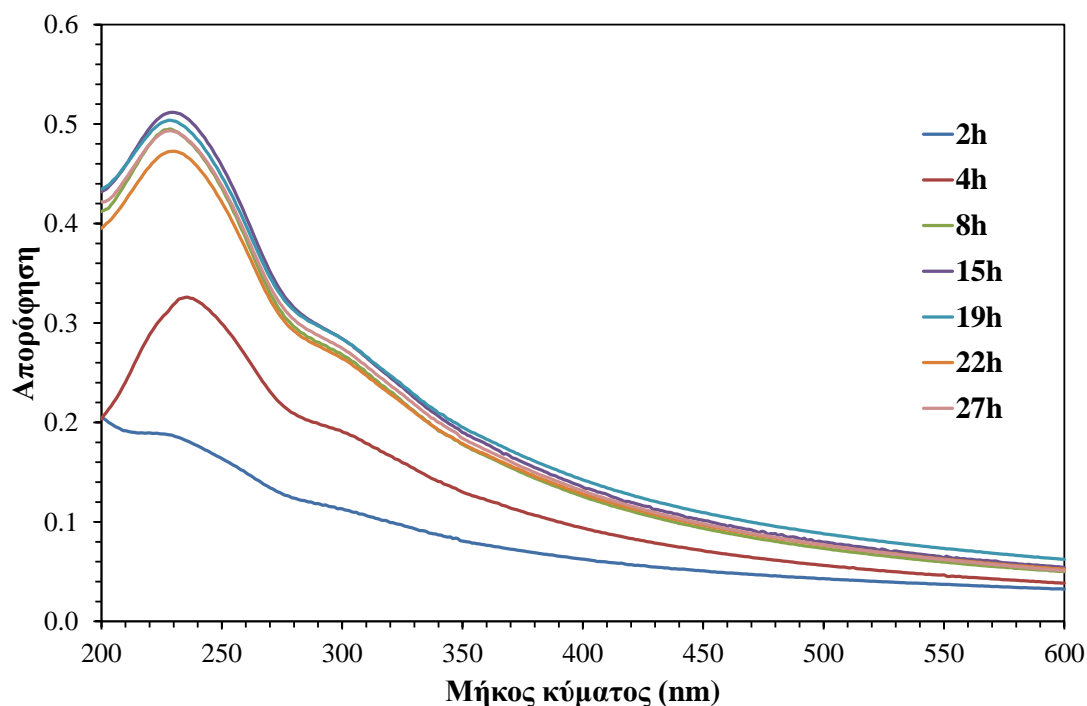
φυγοκέντρωση για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη, στο διάλυμα μετρούνταν η συγκέντρωση του υπολειμματικού υπερθειικού άλατος, του acyclovir καθώς και του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) του διαλύματος.

Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκε το N-RGO το οποίο παρασκευάστηκε στην παρούσα εργασία, καθώς και τα μεταλλικά οξείδια MnO_2 (manganese(IV) oxide, CAS Number: 1313-13-9, μοριακό βάρος 86,94 g/mol, το οποίο αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich) και Co_3O_4 (Cobalt(II,III) oxide, CAS Number: 1308-06-1, μοριακό βάρος 240,80 g/mol, το οποίο αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar).

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου

Η παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη έγινε όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Πειραματικό Μέρος. Στη συνέχεια μελετήθηκε η διεργασία της απολέπισης (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη με σκοπό την παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου. Για το σκοπό αυτό τοποθετήθηκαν 800 mg οξειδίου του γραφίτη σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 400 mL υπερκάθαρου νερού και στη συνέχεια το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε μέσα στο λουτρό υπερήχων. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λήφθηκαν δείγματα και μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησής τους στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα Γ.1.



Σχήμα Γ.1. Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου κατά τη διεργασία της απολέπισης (exfoliation).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.1, το φάσμα απορρόφησης του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει μία μέγιστη κορυφή η οποία εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου 230 nm, καθώς και ένα ώμο (shoulder) ο οποίος εμφανίζεται περίπου στα 300 nm. Η μορφή αυτή του φάσματος είναι χαρακτηριστική των υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου, ενώ το

μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση κυμαίνεται μεταξύ περίπου 215 nm έως 230 nm και εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσης του δείγματος.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας του δείγματος υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων, τόσο αυξάνεται και η απορρόφηση του διαλύματος. Όταν ολοκληρωθεί η διεργασία της απολέπισης (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου τότε η απορρόφηση του διαλύματος πρακτικά δεν μεταβάλλεται. Παρατηρήθηκε ότι μετά από περίπου 8 ώρες κατεργασία η απορρόφηση του αιωρήματος πρακτικά δεν μεταβάλλεται, οπότε θεωρείται ότι η διεργασία της απολέπισης έχει ολοκληρωθεί. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας της απολέπισης, ακολουθεί απομάκρυνση των βαρύτερων σωματιδίων οξειδίου του γραφίτη τα οποία δεν έχουν αποκολληθεί με φυγοκέντρηση στις 4.000 στροφές το λεπτό για περίπου 15 λεπτά. Μετά τη φυγοκέντρηση, συλλέγεται το υπερκείμενο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου ενώ τα στερεά τα οποία κατακάθονται στον πυθμένα των φιαλών φυγοκέντρησης απορρίπτονται.

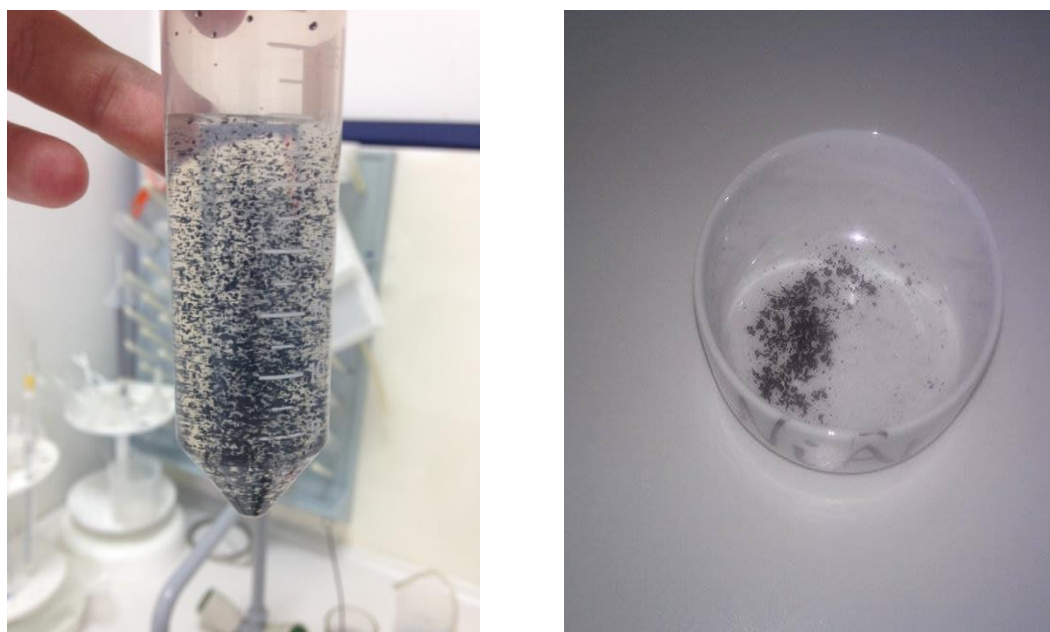
Στη συνέχεια, το υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου φυγοκεντρείται σε πολύ υψηλές στροφές και για παρατεταμένο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα τα αιωρούμενα σωματίδια του οξειδίου του γραφενίου να κατακάθονται στον πυθμένα των φιαλών φυγοκέντρησης. Το στερεό αυτό απολεπισμένο οξείδιο του γραφενίου συλλέγεται και ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για παρατεταμένο χρονικό διάστημα (περίπου 2 εβδομάδες) μέχρι σταθερού βάρους.

Γ.2. Παρασκευή N-RGO

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου το οποίο φέρει προσμίξεις αζώτου (nitrogen-reduced graphene oxide, N-RGO) είναι αρκετά αποτελεσματικό για την ενεργοποίηση υπερθετικών ιόντων προς σχηματισμό ελευθέρων θεικών ριζών για τη διάσπαση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση (Wang et al., 2015, Oh et al., 2016). Η παρασκευή του N-RGO γίνεται με αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου παρουσία ενώσεων οι οποίες δρουν ως δότες ατόμων αζώτου, όπως είναι η αμμωνία NH_3 , και η ουρία, NH_2CONH_2 (Wang et al., 2015, Oh et al., 2016).

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε N-RGO σύμφωνα με την μεθοδολογία η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην εργασία του Wang και των συνεργατών του (Wang et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, 61 mg απολεπισμένου οξειδίου του

γραφενίου (exfoliated GO) προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 100 mL απιονισμένου νερού και το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων ώστε να παρασκευαστεί υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια, στο προκύπτον μίγμα προστέθηκαν 4 mL πυκνού υδατικού διαλύματος αμμωνίας, NH_3 , και το μίγμα τοποθετήθηκε σε δοχείο από Teflon το οποίο τοποθετήθηκε σε κλειστό μεταλλικό δοχείο (συσκευή υδροθερμικής αναγωγής) και θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 180 °C για 24 ώρες. Η αμμωνία δρα ως δότης ατόμων αζώτου για το σχηματισμό του N-RGO. Μετά τη θέρμανση του μίγματος το pH του προκύπτοντος υδατικού αιωρήματος ήταν περίπου 10,7 και το προκύπτον στερεό συλλέχθηκε με φυγοκέντρηση και πλύθηκε 10 φορές με υπερκάθαρο νερό. Το pH του υδατικού αιωρήματος του προκύπτοντος N-RGO μετά τις 10 πλύσεις ήταν περίπου 7,8. Το στερεό συλλέχθηκε και ξηράνθηκε υπό κενό και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 2 εβδομάδες. Στην εικόνα Γ.1. φαίνεται το υδατικό αιώρημα του N-RGO μετά τις πλύσεις, καθώς και το στερεό το οποίο προέκυψε μετά την ξήρανση του δείγματος.



Εικόνα Γ.1. Αριστερά: φωτογραφία του υδατικού αιωρήματος N-RGO. Δεξιά: φωτογραφία του N-RGO μετά την ξήρανσή του.

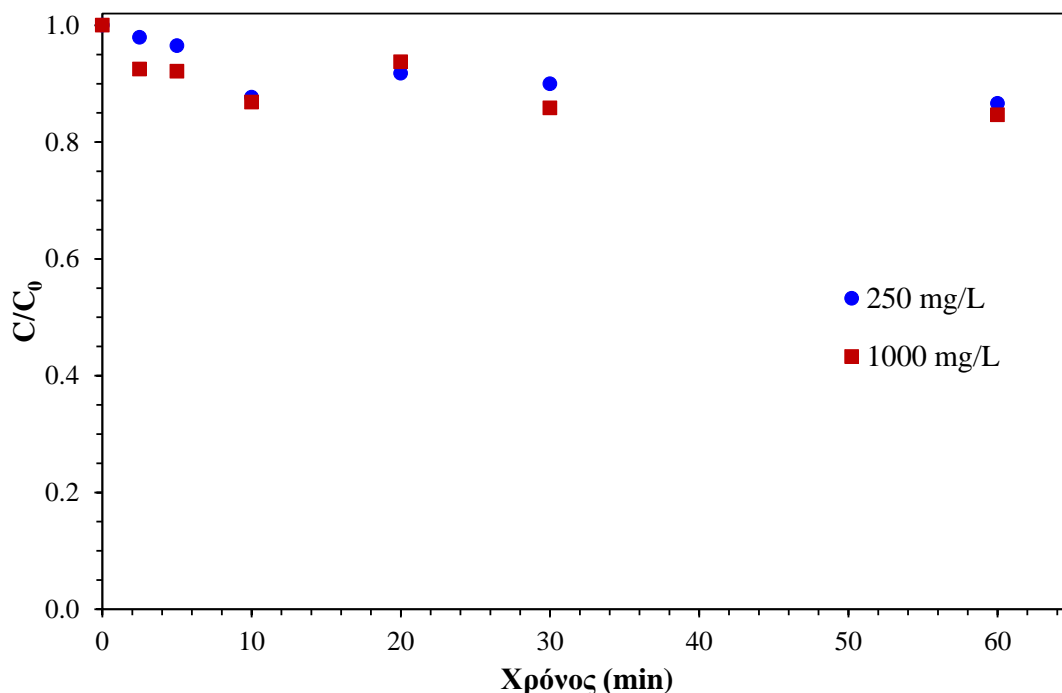
Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την παρασκευή δείγματος N-RGO όπου ως δότης ατόμων αζώτου χρησιμοποιήθηκε η ουρία, NH_2CONH_2 . Συγκεκριμένα, 62 mg απολεπισμένου οξειδίου του γραφενίου (exfoliated GO) προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 100 mL απιονισμένου νερού και το

μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων ώστε να παρασκευαστεί υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια, στο προκύπτον μίγμα προστέθηκαν 63 mg ουρίας. Το pH του προκύπτοντος αιωρήματος ήταν περίπου 4 και προστέθηκε διάλυμα πυκνής αμμωνίας ώστε το pH να γίνει περίπου 10 (προστέθηκαν περίπου 2,6 mL διαλύματος πυκνής αμμωνίας). Στη συνέχεια, το μίγμα τοποθετήθηκε σε δοχείο από Teflon το οποίο τοποθετήθηκε σε κλειστό μεταλλικό δοχείο (συσκευή υδροθερμικής αναγωγής) και θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 180 °C για 24 ώρες. Το προκύπτον στερεό διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση, πλύθηκε 10 φορές με υπερκάθαρο νερό και ξηράνθηκε υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 2 εβδομάδες.

Γ.3. Καταλυτική ενεργοποίηση PS με οξείδια μετάλλων

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής ενεργοποίησης του PS με τη χρήση μεταλλικών οξειδίων, όπως το οξείδιο του μαγγανίου MnO_2 , και το οξείδιο του κοβαλτίου, Co_3O_4 . Συγκεκριμένα, σε διάλυμα όγκου 200 mL το οποίο περιείχε PS σε αρχική συγκέντρωση ίση με 1,40 mmol/L (δηλαδή 333 mg/L) προστέθηκε οξείδιο του μαγγανίου MnO_2 σε συγκέντρωση ίση με 250 mg/L και 1000 mg/L και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 1 ώρα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν περίπου 2 mL δείγματος και μετά από φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη, στο διάλυμα μετρούνταν η συγκέντρωση του υπολειμματικού PS. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών συνοψίζονται στο Σχήμα Γ.2.

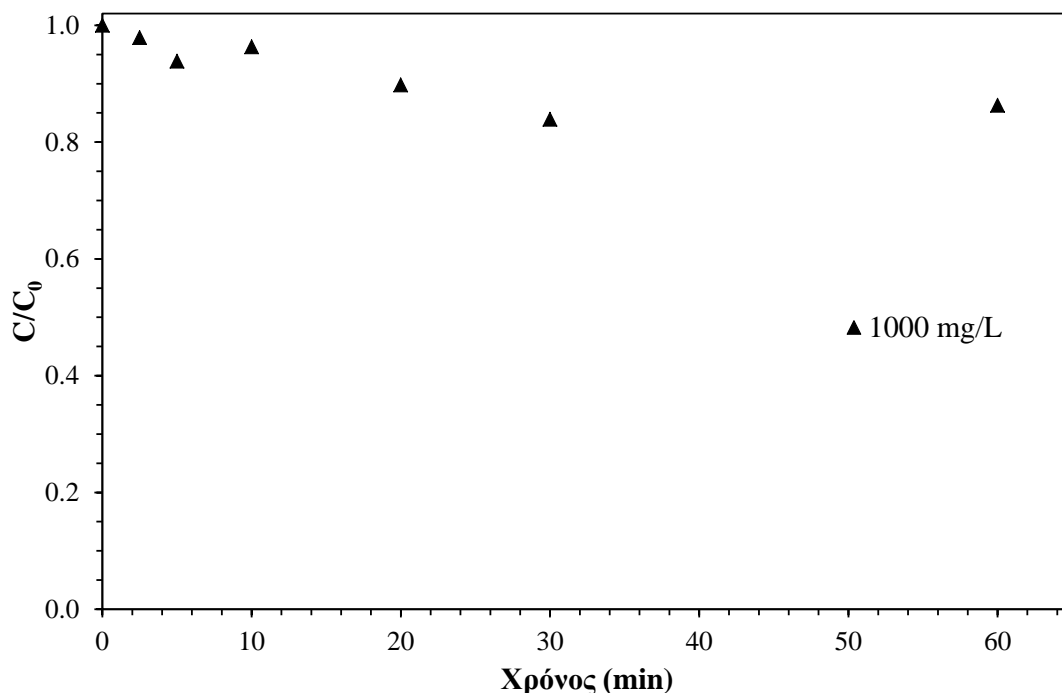
Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.2, η προσθήκη MnO_2 σε συγκέντρωση ίση με 250 mg/L σε υδατικό διάλυμα PS αρχικής συγκέντρωσης 1,40 mmol/L (333 mg/L) πράγματι οδήγησε σε διάσπαση του PS, ωστόσο όμως το ποσοστό διάσπασης ήταν ιδιαίτερα χαμηλό. Συγκεκριμένα, μετά από 1 ώρα αντίδρασης το ποσοστό διάσπασης του PS ήταν περίπου 15%. Βρέθηκε επίσης ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του MnO_2 από 250 mg/L σε 1000 mg/L δεν επέφερε ουσιαστικά καμία μεταβολή στο ποσοστό διάσπασης του PS.



Σχήμα Γ.2. Καταλυτική διάσπαση του PS κατά την προσθήκη MnO_2 . Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση PS = 1,40 mmol/L (333 mg/L), συγκέντρωση MnO_2 : 250 mg/L και 1000 mg/L.

Σε ένα επιπλέον πείραμα, σε διάλυμα όγκου 200 mL το οποίο περιείχε PS σε αρχική συγκέντρωση ίση με 1,45 mmol/L (δηλαδή 345 mg/L) προστέθηκε οξείδιο του κοβαλτίου Co_3O_4 σε συγκέντρωση ίση με 1000 mg/L και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 1 ώρα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν περίπου 2 mL δείγματος και μετά από φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη, στο διάλυμα μετρούνταν η συγκέντρωση του υπολειμματικού PS. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών συνοψίζονται στο Σχήμα Γ.3.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.3., και στην περίπτωση αυτή το ποσοστό διάσπασης του PS ήταν σχετικό μικρό και μετά από 1 ώρα αντίδρασης η διάσπαση του PS ήταν μόλις 15%. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργοποίηση του PS δεν επιτυγχάνεται σε ικανοποιητικό βαθμό κατά των προσθήκη των μεταλλικών καταλυτών MnO_2 και Co_3O_4 . Τα ποσοστά αυτά διάσπασης του PS τα οποία παρατηρήθηκαν κατά την προσθήκη MnO_2 και Co_3O_4 κρίθηκαν ιδιαίτερα χαμηλά και ως εκ τούτου δεν έγιναν περαιτέρω πειράματα με την χρησιμοποίηση των μεταλλικών MnO_2 και Co_3O_4 ως καταλυτών για την ενεργοποίηση του PS.



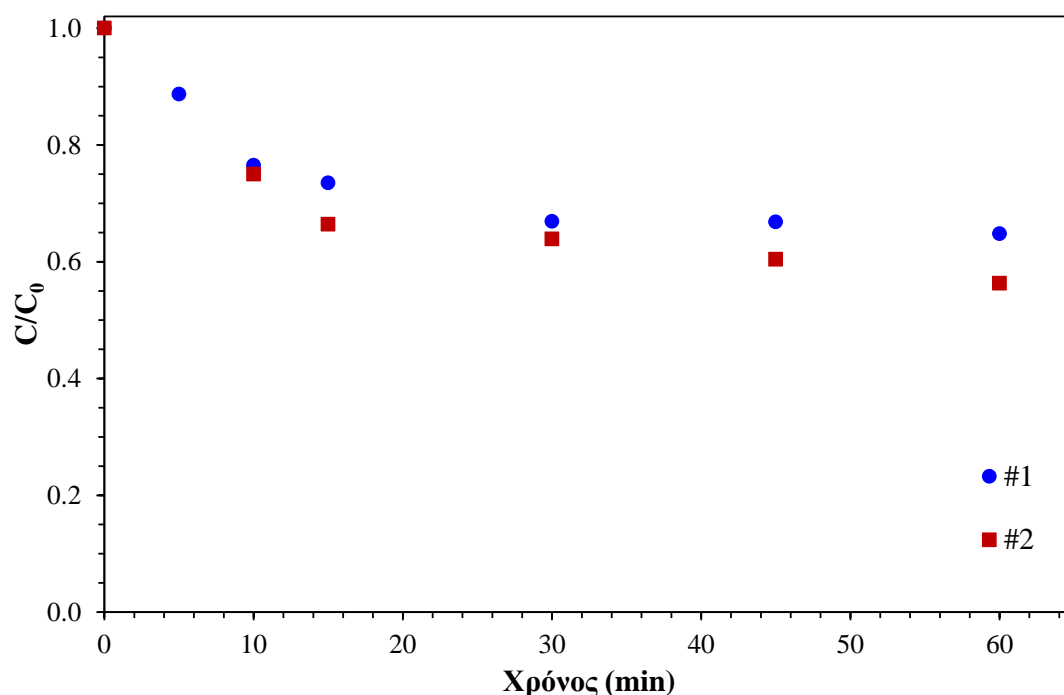
Σχήμα Γ.3. Καταλυτική διάσπαση του PS κατά την προσθήκη Co_3O_4 . Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση PS = 1,45 mmol/L (345 mg/L), συγκέντρωση Co_3O_4 : 1000 mg/L.

Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία σχετικά με την ενεργοποίηση των ιόντων PS από ετερογενείς καταλύτες οξειδίων των μετάλλων των μεταβατικών στοιχείων. Όπως αναφέρθηκε ήδη στο Εισαγωγικό Μέρος, η ενεργοποίηση του PS μέσω ενός ετερογενούς καταλύτη στην πραγματικότητα προκαλεί κατανάλωση του καταλύτη μέσω της μη αντιστρεπτής μετατροπής του καταλύτη από τη χαμηλότερη στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης του (δηλαδή από τη βαθμίδα οξείδωσης M^{n+} στη βαθμίδα οξείδωσης M^{n+1}). Ως εκ τούτου, ο καταλύτης δεν αναγεννάται και η καταλυτική του δραστηριότητα είναι σχετικά περιορισμένη (Oh et al., 2016).

Γ.4. Καταλυτική ενεργοποίηση PMS με Co_3O_4

Σε περαιτέρω πειράματα μελετήθηκε η καταλυτική ενεργοποίηση του PMS με καταλύτη Co_3O_4 . Συγκεκριμένα, σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7 όγκου 200 mL το οποίο περιείχε PMS σε αρχική συγκέντρωση ίση με 0,325 mmol/L (δηλαδή 100 mg/L) προστέθηκε οξείδιο του κοβαλτίου Co_3O_4 σε συγκέντρωση ίση με 1000 mg/L και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 1 ώρα. Σε τακτά χρονικά

διαστήματα λαμβάνονταν περίπου 2 mL δείγματος και μετά από φυγοκέντρωση για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη, στο διάλυμα μετρούνταν η συγκέντρωση του υπολειμματικού PMS. Το εν λόγω πείραμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα Γ.4.

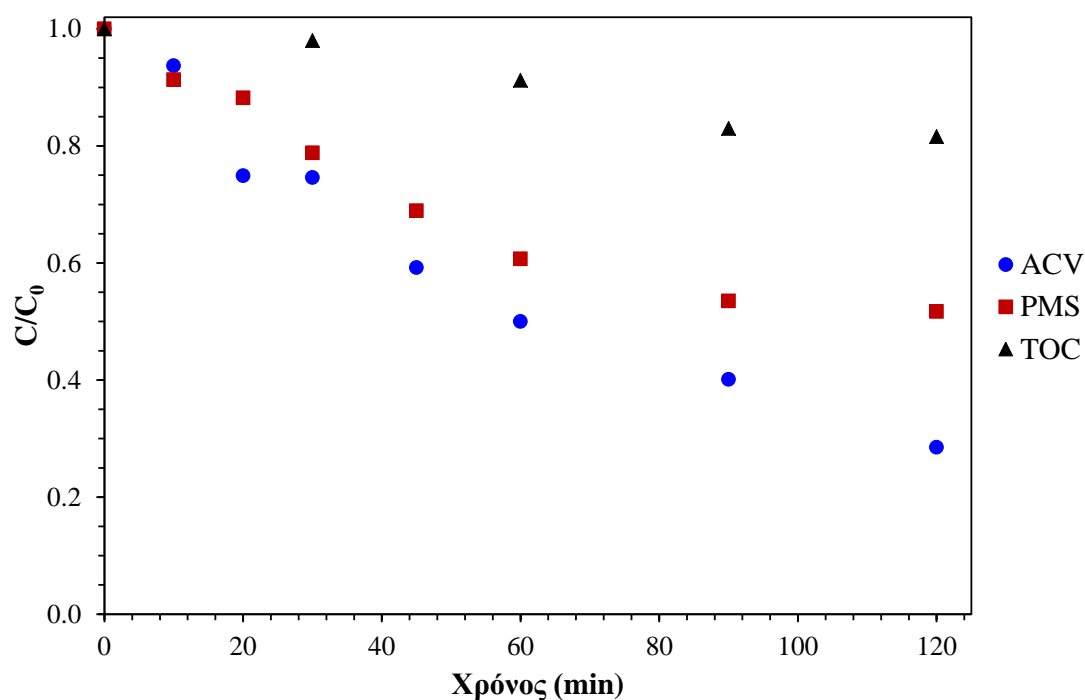


Σχήμα Γ.4. Καταλυτική διάσπαση του PMS κατά την προσθήκη Co_3O_4 . Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση PMS = 0,325 mmol/L (100 mg/L), συγκέντρωση Co_3O_4 : 1000 mg/L, pH = 7 (ρυθμιστικό διάλυμα).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.4., στην περίπτωση αυτή η διάσπαση του PMS ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διάσπαση του PS κατά την προσθήκη του καταλύτη Co_3O_4 σε συγκέντρωση ίση με 1000 mg/L. Συγκεκριμένα, μετά από 1 ώρα αντίδρασης το ποσοστό διάσπασης του PMS κυμάνθηκε από 36% έως 44%. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι ο καταλύτης Co_3O_4 ενεργοποιεί πιο αποτελεσματικά το άλας PMS σε σχέση με το άλας PS. Το παραπάνω αποτέλεσμα συνάδει με όσα έχουν αναφερθεί στη σχετική βιβλιογραφία μια και όπως αναφέρθηκε στο Εισαγωγικό Μέρος, κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από οξειδία μετάλλων των μεταβατικών στοιχείων, όπως είναι το Co_3O_4 , παρατηρείται αναγέννηση του καταλύτη μέσω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο κύκλος ζωής του καταλύτη και η συνεπακόλουθη δραστηριότητά του (Oh et al., 2016).

Επιπλέον, αξίζει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι τα παραπάνω πειράματα καταλυτικής διάσπασης του PMS διεξήχθησαν σε ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 7$ και όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία το ουδέτερο pH ευνοεί την καταλυτική διάσπαση του PMS προς σχηματισμό θεικών ριζών $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (Wan et al., 2010). Ως εκ τούτου, όλα τα περαιτέρω πειράματα πραγματοποιήθηκαν με το άλας PMS σε ρυθμιστικά διαλύματα με ουδέτερο pH .

Σε ένα περαιτέρω πείραμα το οποίο πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η διάσπαση του αντι-ιικού acyclovir κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του άλατος PMS από το Co_3O_4 . Συγκεκριμένα, σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 7$ το οποίο περιείχε acyclovir (ACV) σε αρχική συγκέντρωση ίση με $47,29 \mu\text{mol/L}$ ($10,65 \text{ mg/L}$), καθώς και PMS σε αρχική συγκέντρωση ίση με $0,3338 \text{ mmol/L}$ ($102,6 \text{ mg/L}$) προστέθηκε καταλύτης Co_3O_4 σε συγκέντρωση ίση με 1000 mg/L και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 120 min . Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα και μετά από φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση του στερεού καταλύτη, στο διάλυμα μετρούνταν η υπολειμματική συγκέντρωση του acyclovir και του PMS, καθώς και το TOC του διαλύματος.



Σχήμα Γ.5. Διάσπαση του acyclovir (ACV) κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από Co_3O_4 . Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση ACV = $47,29 \mu\text{mol/L}$ ($10,65 \text{ mg/L}$), αρχική συγκέντρωση PMS = $0,3338 \text{ mmol/L}$ ($102,6 \text{ mg/L}$), συγκέντρωση Co_3O_4 : 1000 mg/L , $\text{pH} = 7$ (ρυθμιστικό διάλυμα).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι οι θεικές ελεύθερες ρίζες $\text{SO}_4^{\cdot-}$ οι οποίες δημιουργούνται κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από το Co_3O_4 , αντιδρούν με το acyclovir και προκαλούν την διάσπασή του σε ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό. Ταυτόχρονα, η διάσπαση αυτή συνοδεύεται από ένα σχετικά χαμηλό ποσοστό ανοργανοποίησης, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η διάσπαση του acyclovir δεν καταλήγει σε πλήρη ανοργανοποίηση της ουσίας, αλλά σχηματίζονται κάποια σχετικά σταθερά ενδιάμεσα παρα-προϊόντα οξείδωσης.

The diagram illustrates a catalytic cycle for the oxidation of sulfite by cobalt(II) ions. The cycle involves several cobalt species and sulfur-containing intermediates. Key steps include the oxidation of sulfite to sulfate, the formation of a cobalt(III) species, and the regeneration of the cobalt(II) catalyst. The diagram shows a series of arrows representing chemical reactions, with some species like HSO_5^- and SO_4^- appearing as intermediates. The overall process is catalytic, as cobalt species are regenerated.

54

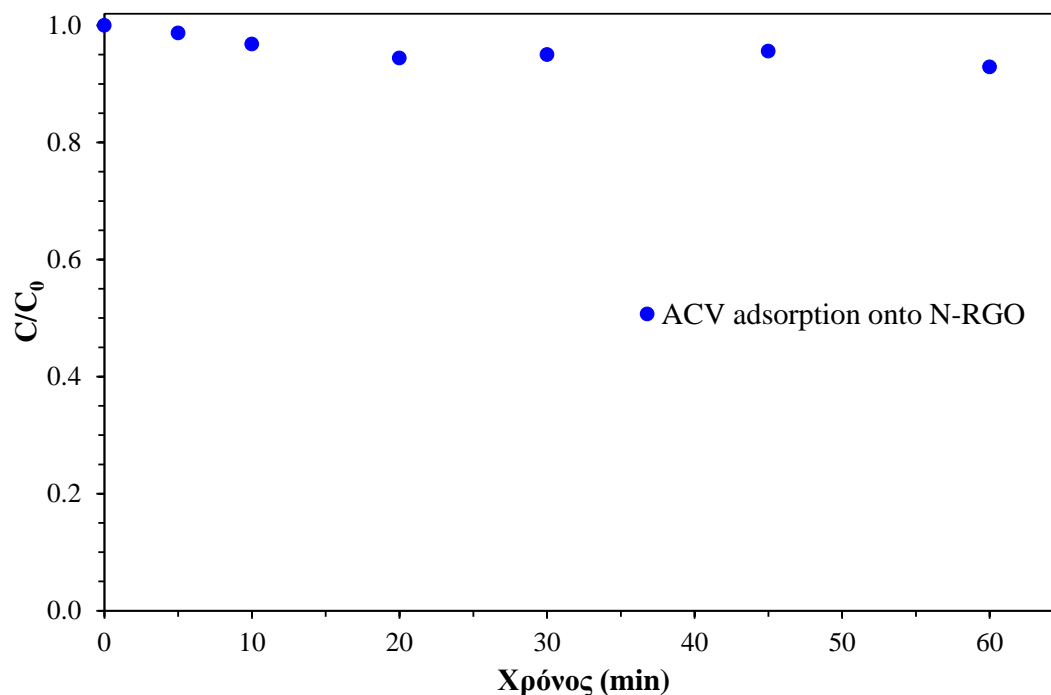
Στη συνέχεια, τα ιόντα Co^{3+} τα οποία σχηματίζονται στις παραπάνω οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις καταβυθίζονται πίσω στο κρυσταλλικό πλέγμα του Co_3O_4 , περιορίζοντας έτσι τις απώλειες του καταλύτη (Hu and Long, 2016).

Όπως αναφέρθηκε, το πρόβλημα της διαλυτοποίησης των ιόντων κοβαλτίου (Anipsitakis et al. 2005) είναι αρκετά σημαντικό, μια και το κοβάλτιο ανήκει στα βαρέα μέταλλα και η παρουσία του στο νερό είναι ανεπιθύμητη. Ως εκ τούτου, για την αποφυγή του προβλήματος αυτού, η έρευνα τα τελευταία χρόνια έχει στραφεί προς την κατεύθυνση της σύνθεσης μη-μεταλλικών ετερογενών καταλυτών για την ενεργοποίηση του υπερθετικών ιόντων. Προς την κατεύθυνση αυτή, στην παρούσα εργασία συντέθηκε ο καταλύτης N-RGO και μελετήθηκε η καταλυτική του δραστηριότητα για την ενεργοποίηση του PMS.

Γ.5. Καταλυτική ενεργοποίηση PMS με N-RGO

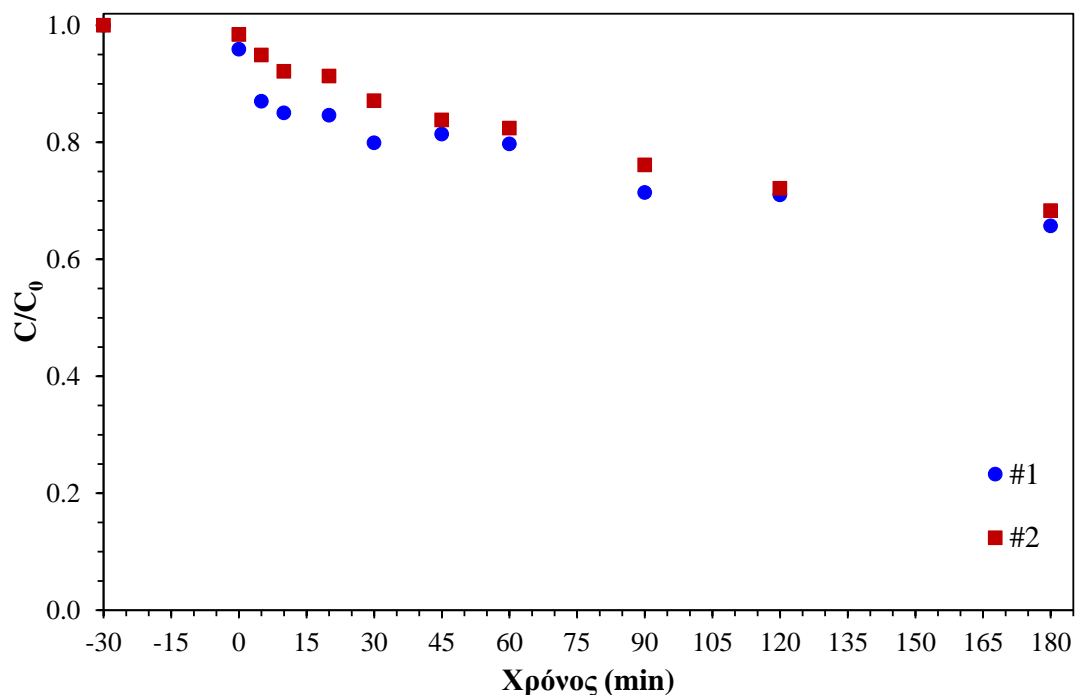
Σε περαιτέρω πειράματα που έγιναν, διερευνήθηκε η δυνατότητα καταλυτικής ενεργοποίησης του PMS από το N-RGO. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα προσρόφησης κατά το οποίο σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 7$ το οποίο περιείχε acyclovir (ACV) σε αρχική συγκέντρωση ίση με $44,67 \mu\text{mol/L}$ ($10,06 \text{ mg/L}$) προστέθηκε N-RGO σε συγκέντρωση ίση με 50 mg/L και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 60 min . Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν περίπου 2 mL δείγματος και μετά από φυγοκέντρωση για την απομάκρυνση του N-RGO, στο διάλυμα μετρούνταν η υπολειμματική συγκέντρωση του acyclovir. Τα αποτελέσματα του πειράματος φαίνονται στο Σχήμα Γ.7.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.7., το acyclovir προσροφάται σε ένα σχετικά μικρό ποσοστό στην επιφάνεια των κόκκων του N-RGO, το οποίο βρέθηκε ίσο με περίπου $6\text{-}8\%$ μετά από 60 min ανάδευση στο σκοτάδι. Επίσης όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.6., η ισορροπία προσρόφησης-εκρόφησης αποκαθίσταται μετά από περίπου 20 min , μια και μετά τα πρώτα 20 min ανάδευσης δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στο ποσοστό προσρόφησης του acyclovir στο N-RGO.



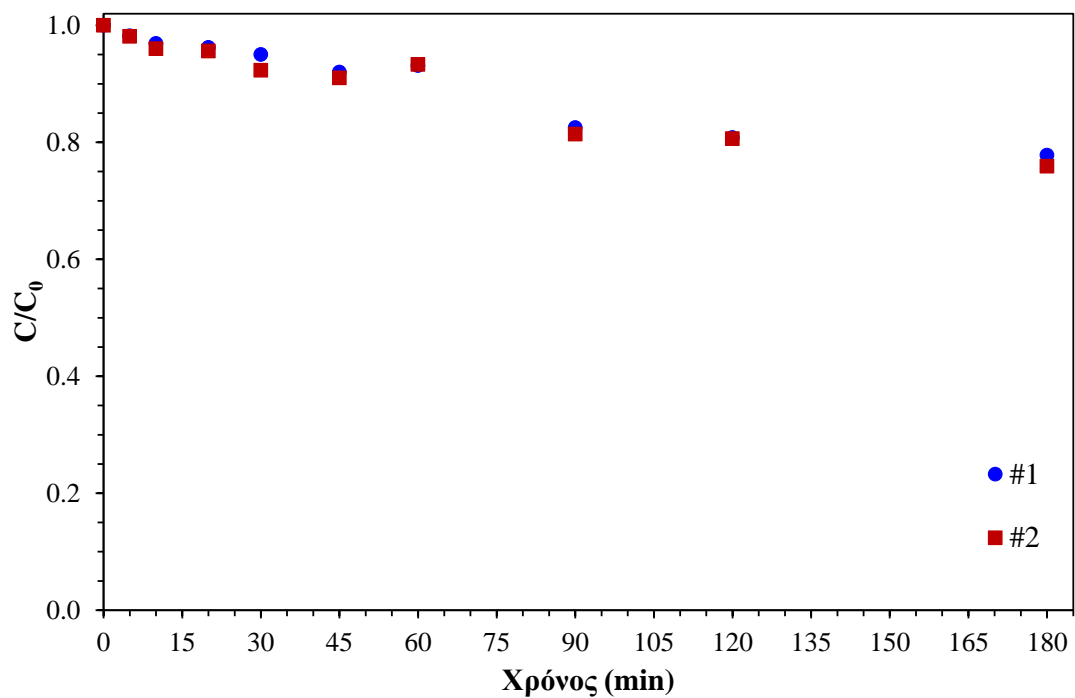
Σχήμα Γ.7. Προσρόφηση του acyclovir (ACV) σε N-RGO. Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση ACV = 44,67 $\mu\text{mol/L}$ (10,06 mg/L), συγκέντρωση N-RGO: 50 mg/L, pH = 7 (ρυθμιστικό διάλυμα).

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν περαιτέρω πειράματα καταλυτικής ενεργοποίησης του PMS από το N-RGO. Συγκεκριμένα, σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7 το οποίο περιείχε acyclovir (ACV) σε αρχική συγκέντρωση ίση με 44,0 $\mu\text{mol/L}$ (9,92 mg/L) προστέθηκε N-RGO σε συγκέντρωση ίση με 50 mg/L και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε στο σκοτάδι για 30 min. Στη συνέχεια, στο μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε στερεό PMS σε ποσότητα η οποία αντιστοιχούσε σε 0,3312 mmol/L (101,8 mg/L) και το προκύπτον μίγμα συνέχισε να αναδεύεται στο σκοτάδι για επιπλέον 180 min. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι το άλας PMS είναι ιδιαίτερα ευδιάλυτο και παρατηρήθηκε ότι πρακτικά διαλύεται εξολοκλήρου μετά από λίγα λεπτά ανάδευσης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα και μετά από φυγοκέντρηση για την απομάκρυνση του N-RGO, στο διάλυμα μετρούνταν η υπολειμματική συγκέντρωση του acyclovir, του PMS, καθώς και του TOC. Το εν λόγω πείραμα πραγματοποιήθηκε εις διπλούν και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στα Σχήματα Γ.8., Γ.9. και Γ.10., τα οποία παρουσιάζουν τη διάσπαση του acyclovir, του PMS και την απομάκρυνση του TOC, αντίστοιχα.

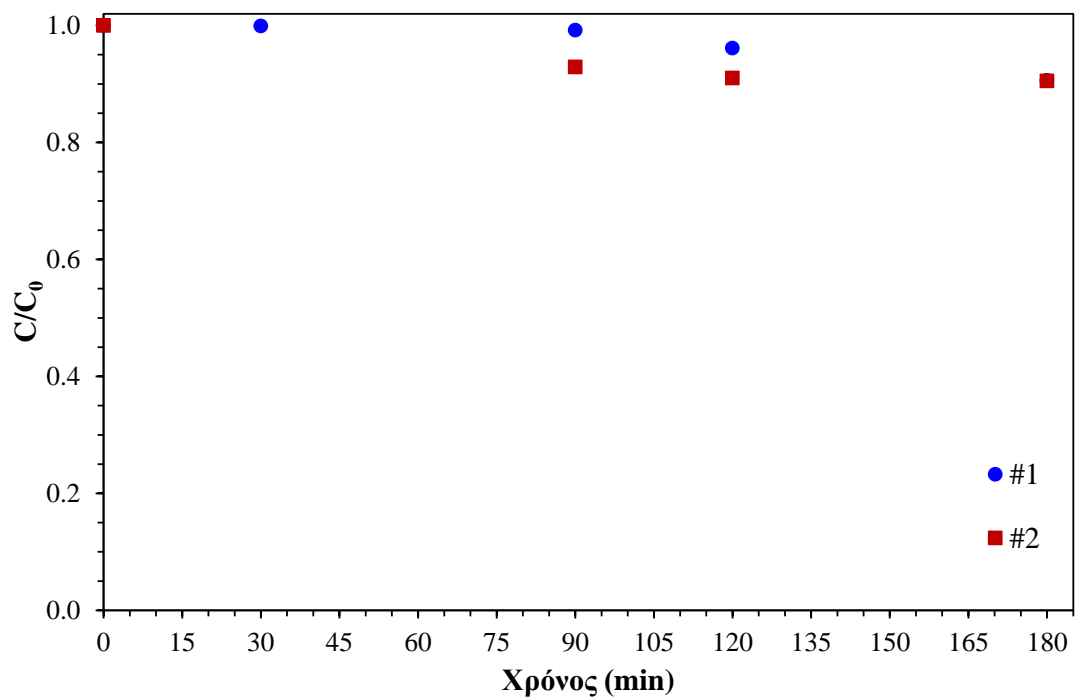


Σχήμα Γ.8. Διάσπαση του acyclovir (ACV) κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από N-RGO. Πειραματικές συνθήκες: αρχική συγκέντρωση ACV = 44,0 $\mu\text{mol/L}$ (9,92 mg/L), αρχική συγκέντρωση PMS = 0,3312 mmol/L (101,8 mg/L), συγκέντρωση N-RGO: 50 mg/L, pH = 7 (ρυθμιστικό διάλυμα).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.8., κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από το N-RGO παρατηρείται διάσπαση του acyclovir η οποία ήταν περίπου 35% μετά από 3 ώρες αντίδρασης. Το ποσοστό αυτό, αν και σχετικά χαμηλό ως μέτριο, θεωρείται εξαιρετικά ενδιαφέρον, μια και αποδεικνύει ότι το N-RGO το οποίο παρασκευάστηκε στην παρούσα εργασία πράγματι προκάλεσε την ενεργοποίηση του PMS προς σχηματισμό ελευθέρων θειικών ριζών, οι οποίες με τη σειρά τους οδήγησαν στη διάσπαση του acyclovir. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα Γ.9., το οποίο δείχνει ότι πράγματι έλαβε χώρα καταλυτική διάσπαση του PMS από το N-RGO, η οποία ανήλθε περίπου στο 25% μετά από 3 ώρες αντίδραση. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.10., η διάσπαση του acyclovir συνοδεύτηκε από ένα σχετικά χαμηλό ποσοστό ανοργανοποίησης, το οποίο βρέθηκε ίσο με περίπου 10% μετά από 3 ώρες αντίδραση, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι και σε αυτή την περίπτωση η διάσπαση του acyclovir δεν καταλήγει σε πλήρη ανοργανοποίηση της ουσίας, αλλά σχηματίζονται κάποια σχετικά σταθερά ενδιάμεσα παρα-προϊόντα οξείδωσης.



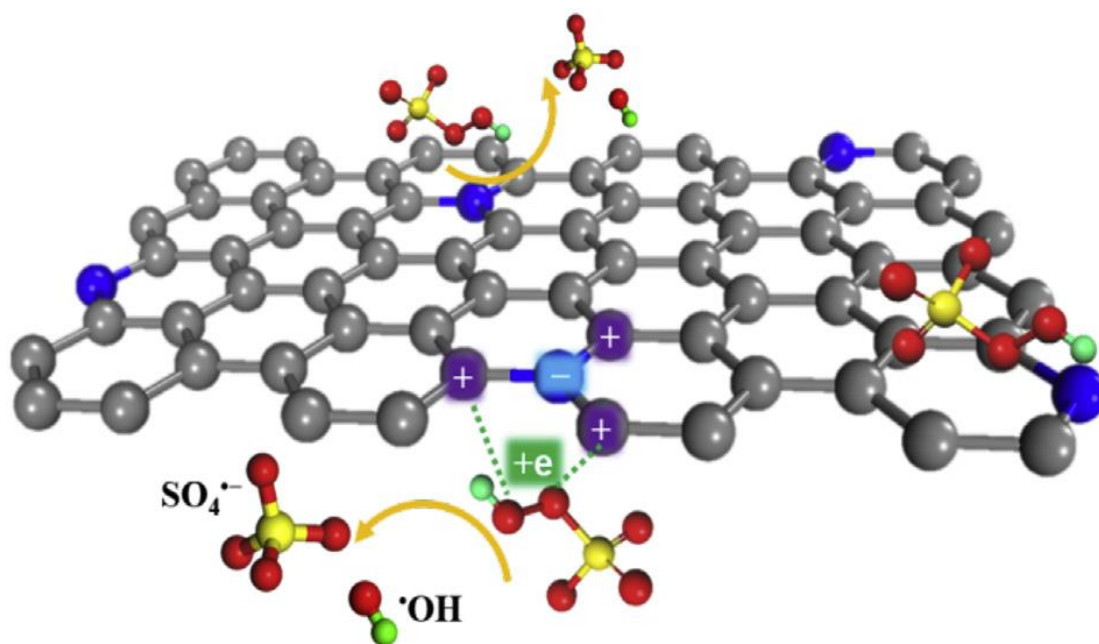
Σχήμα Γ.9. Διάσπαση του PMS κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από N-RGO. Πειραματικές συνθήκες: όπως στο Σχήμα Γ.8.



Σχήμα Γ.10. Μείωση του ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) του διαλύματος κατά την καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από N-RGO. Πειραματικές συνθήκες: όπως στο Σχήμα Γ.8.

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι αρκετά ενδιαφέροντα μια και αποδεικνύουν ότι το N-RGO το οποίο παρασκευάστηκε στην παρούσα εργασία πράγματι ενεργοποιεί το PMS για την παραγωγή ελευθέρων θεικών ριζών, οι οποίες με τη σειρά τους αντιδρούν με το acyclovir και το οδηγούν σε προϊόντα διάσπασης. Τα ευρήματα αυτά ωστόσο χρήζουν περαιτέρω έρευνας για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής του N-RGO καθώς και της αντίδρασης διάσπασης τόσο του acyclovir όσο και άλλων οργανικών ρύπων στην υδατική φάση.

Ομοίως, και στην περίπτωση αυτή ισχύει ότι ο ακριβής μηχανισμός της καταλυτικής ενεργοποίησης του PMS από το N-RGO δεν είναι επακριβώς γνωστός (Wang et al, 2015). Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Wang et al, 2015), καθώς και από τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ένας πιθανός μηχανισμός ο οποίος μπορεί να προταθεί για την καταλυτική ενεργοποίηση του N-RGO και την παρατηρούμενη διάσπαση του acyclovir έχει ως εξής. Αρχικά το acyclovir προσροφάται στην επιφάνεια του N-RGO λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων τύπου π - π μεταξύ του acyclovir και του αρωματικού πλέγματος του γραφενίου. Στη συνέχεια, το PMS ενεργοποιείται από το N-RGO μέσω αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίου οι οποίες οδηγούν στη διάσπαση του υπεροξειδικού δεσμού του PMS και στο σχηματισμό θεικών ριζών, $\text{SO}_4^{\cdot+}$ ή/και ριζών υδροξυλίου, HO^{\cdot} , προσροφημένων στην επιφάνεια του N-RGO, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα Γ.11.



Σχήμα Γ.11. Προτεινόμενος μηχανισμός καταλυτικής ενεργοποίησης του PMS από το N-RGO (Wang et al., 2016).

Ακολουθως, τα προσροφημένα μόρια του acyclovir οξειδώνονται από τις επίσης προσροφημένες ρίζες (θεικές ή/και ρίζες υδροξυλίου) και τα προϊόντα οξείδωσης, εν μέρει οξειδώνονται περαιτέρω και εν μέρει εκροφούνται στο διάλυμα. Έτσι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη υφίστανται αναγέννηση και στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα επιπλέον κύκλοι οξειδοαναγωγής. Αξίζει να τονιστεί για άλλη μια φορά ότι όλα τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ενδιαφέροντα και σαφέστατα χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

- οι ετερογενείς καταλύτες οξείδιο του μαγγανίου, MnO_2 , και οξείδιο του κοβαλτίου, Co_3O_4 , δεν είναι αποδοτικοί για την καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (persulfate, PS), γεγονός το οποίο συνάδει με όσα έχουν αναφερθεί στη σχετική βιβλιογραφία, μια και όπως έχει αναφερθεί η ενεργοποίηση του PS μέσω ενός ετερογενούς καταλύτη στην πραγματικότητα προκαλεί κατανάλωση του καταλύτη μέσω της μη αντιστρεπτής μετατροπής του καταλύτη από τη χαμηλότερη στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης του, με αποτέλεσμα ο καταλύτης να μην αναγεννάται και να περιορίζεται έτσι η καταλυτική του δραστηριότητα (Oh et al., 2016)
- το οξείδιο του κοβαλτίου, Co_3O_4 , είναι αποδοτικό για την καταλυτική ενεργοποίηση των μονοϋπερθεικών ανιόντων HSO_5^- (peroxymonosulfate, PMS) και οδήγησε σε σημαντικά ποσοστά καταλυτικής ενεργοποίησης και διάσπασης των ιόντων PMS
- η καταλυτική ενεργοποίηση των ιόντων PMS από Co_3O_4 παρουσία της αντι-ιικής φαρμακευτικής ουσίας acyclovir οδήγησε σε ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό διάσπασης, το οποίο υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ACV = 47,29 $\mu\text{mol/L}$ (10,65 mg/L), αρχική συγκέντρωση PMS = 0,3338 mmol/L (102,6 mg/L), συγκέντρωση Co_3O_4 : 1000 mg/L, pH = 7 (ρυθμιστικό διάλυμα)) βρέθηκε ίσο με 70% μετά από 120 min αντίδρασης. Η διάσπαση αυτή συνοδεύτηκε από ένα σχετικά μικρό αλλά αξιομνημόνευτο ποσοστό ανοργανοποίησης της τάξης του 20% μετά από 120 min αντίδρασης
- η καταλυτική ενεργοποίηση του PMS από το N-RGO παρουσία της αντι-ιικής φαρμακευτικής ουσίας acyclovir οδήγησε σε ένα σχετικά μικρό αλλά αξιομνημόνευτο ποσοστό διάσπασης, το οποίο υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (αρχική συγκέντρωση ACV = 44,0 $\mu\text{mol/L}$ (9,92 mg/L), αρχική συγκέντρωση PMS = 0,3312 mmol/L (101,8 mg/L), συγκέντρωση N-RGO: 50 mg/L, pH = 7 (ρυθμιστικό διάλυμα)) βρέθηκε ίσο με περίπου 35% μετά από 3 ώρες αντίδρασης. Η διάσπαση αυτή συνοδεύτηκε από ένα σχετικά μικρό ποσοστό ανοργανοποίησης της τάξης του 10% μετά από 3 ώρες αντίδρασης

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αρκετά σημαντικά και ενδιαφέροντα, μια και δείχνουν ότι ο μη μεταλλικός καταλύτης N-RGO ο οποίος συντέθηκε είναι πράγματι δραστικός για την ενεργοποίηση του PMS, με αποτέλεσμα το σχηματισμό θεικών ελευθέρων ριζών και τη συνεπακόλουθη διάσπαση της φαρμακευτικής ουσίας acyclovir στην υδατική φάση. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, επιγραμματικά διατυπώνονται οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

- βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών για την καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ανιόντων
- διερεύνηση του μηχανισμού καταλυτικής ενεργοποίησης του PMS από το N-RGO
- βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής του N-RGO
- χρήση και άλλων πρόδρομων ενώσεων για την εισαγωγή προσμίξεων αζώτου
- σύνθεση επιπλέον υλικών με βάση το γραφένιο τα οποία φέρουν προσμίξεις άλλων αμετάλλων στοιχείων, όμως βορίου, φωσφόρου και θείου, για την καταλυτική ενεργοποίηση των υπερθεικών ιόντων
- λεπτομερής χαρακτηρισμός των υλικών
- μελέτη της διάσπασης επιπλέον οργανικών ρύπων
- εύρεση των προϊόντων διάσπασης των οργανικών ρύπων

Παραπομπές

- An T., An J., Gao Y., Li G., Fang H., Song W., 2015. Photocatalytic degradation and mineralization mechanism and toxicity assessment of antiviral drug acyclovir: Experimental and theoretical studies. *Applied Catalysis B: Environmental* 164, 279–287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.009>
- Andersson D.I., Hughes D., 2014. Microbiological effects of sublethal levels of antibiotics. *Nature Reviews Microbiology* 12, 465–478. <http://www.nature.com/nrmicro/journal/v12/n7/abs/nrmicro3270.html>
- Anipsitakis, G.P., Stathatos, E., Dionysiou, Dionysios D., 2005. Heterogeneous Activation of Oxone Using Co₃O₄. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (27), 13052–13055. <http://dx.doi.org/10.1021/jp052166y>
- Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.-S., Zheng Y., et al., 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* 5, 574. doi:10.1038/nnano.2010.132
- Brunton L., Chabner B., Knollman B., 2011. Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. 12th Edition, McGraw-Hill Education Medical, New York, USA.
- Bruxelle J., Pinchinat S., 2012. Effectiveness of antiviral treatment on acute phase of herpes zoster and development of post herpetic neuralgia: review of international publications. *Médecine et maladies infectieuses* 42, 53–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.medmal.2011.11.001>
- Chen X., Qiao X., Wang D., Lin J., Chen J., 2007. Kinetics of oxidative decolorization and mineralization of Acid Orange 7 by dark and photoassisted Co²⁺-catalyzed peroxymonosulfate system. *Chemosphere* 67, 802–808. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.032>
- Chua C.K., Pumera M., 2014. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews* 43, 291–312. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60303B>
- Daughton C.G., Ternes T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907–938. <http://dx.doi.org/10.2307/3434573>
- Dimiev A.M., Tour J.M., 2014. Mechanism of Graphene Oxide Formation, *ACS Nano*, 8, 3060–3068. <http://dx.doi.org/10.1021/nn500606a>

- Eigler S., Hirsch A., 2014. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition* 53, 7720 – 7738. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201402780>
- Elion G. B., Furman P. A., Fyfe J. A., Miranda P. de, Beauchamp L., Schaeffer H. J., (1977). Selectivity of action of an antiherpetic agent, 9-(2-hydroxyethoxymethyl)guanine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 74(12), 5716–5720. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.74.12.5716>
- Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A., 2011. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, 251–275. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9>
- Ferrari A.C., et al., 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* 7, 4598–4810. <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- Geim A. K., Novoselov K. S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183–191. doi:10.1038/nmat1849
- Gullberg E., Cao S., Berg O.G., Ilbäck C., Sandegren L., Hughes D., Andersson D.I., 2011. Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations, *PLOS Pathogens* 7, e1002158. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.ppat.1002158>
- Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36 (2), 357–393. [http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
- Heberer T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5–17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 225, 109–118. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00337-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00337-4)
- Hu P., Long M., 2016. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 181, 103–117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>

- Huang X., Qi X., Freddy Boey F., Zhang H., 2012. Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews* 41, 666–686. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15078B>
- Hummers Jr. W.S., Offeman R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339–1339. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Jacobsen P., Berglind L., 1988. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. *Aquaculture* 70, 365–370. [http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486\(88\)90120-2](http://dx.doi.org/10.1016/0044-8486(88)90120-2)
- Jain S., Kumar P., Vyas R.K., Pandit P., Dalai A.K., 2013. Occurrence and removal of antiviral drugs in environment: A Review. *Water Air Soil Pollution* 224, Article number 1410. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1410-3>
- Jørgensen S.E., Halling-Sørensen B., 2000. Drugs in the environment, *Chemosphere* 40, 691–699. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00438-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00438-5)
- Katzung B., Masters S., Trevor A., 2012. *Basic and Clinical Pharmacology*, 12th Edition, McGraw-Hill Medical, New York, USA.
- Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology* 36, 1202–1211. <http://dx.doi.org/10.1021/es011055j>
- Li W.C., 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution* 187, 193–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Li G., Nie X., Gao Y., An T., 2016. Can environmental pharmaceuticals be photocatalytically degraded and completely mineralized in water using g-C₃N₄/TiO₂ under visible light irradiation?—Implications of persistent toxic intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental* 180, 726–732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.014>
- Liang C., Huang C.-F., Mohanty N., Kurakalva R.M., 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* 73 (9), 1540–1543. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>
- Mascolo G., Balest L., Cassano D., Laera G., Lopez A., Pollice A., Salerno C., 2010. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment. *Bioresource*

- Technology 101 (2010) 2585–2591.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.057>
- Matzek L.W., Carter K.E., 2016. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere* 151, 178–188.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
- Michael I., Rizzo L., McArdell C.S., Manaia C.M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47, 957–995.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666–669. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- Oh W.-D., Dong Z., Lim T.-T., 2016. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental* 194 (2016) 169–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- Oturan M.A., Aaron J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2577–2641.
<http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Parsons S., 2004. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, London, UK.
- Peng X., Wang C., Zhang K., Wang Z., Huang Q., Yu Y., Ou W., 2014. Profile and behavior of antiviral drugs in aquatic environments of the Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment* 466–467, 755–761.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.062>
- Petrie B., Barden R., Kasprzyk-Hordern B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research* 72, 3–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
- Prasse C., Schlüsener M.P., Schulz R., Ternes T.A., 2010. Antiviral drugs in wastewater and surface waters: A new pharmaceutical class of environmental relevance? *Environmental Science and Technology*, (2010) 1728–1735.
<http://dx.doi.org/10.1021/es903216p>

- Prasse C., Wagner M., Schulz R., Ternes T.A., 2011. Biotransformation of the antiviral drugs acyclovir and penciclovir in activated sludge treatment. *Environmental Science and Technology* 45, 2761–2769. <http://dx.doi.org/10.1021/es103732y>
- Prasse C., Wagner M., Schulz R., Ternes T.A., 2012. Oxidation of the antiviral drug acyclovir and its biodegradation product carboxy-acyclovir with ozone: kinetics and identification of oxidation products. *Environmental Science and Technology* 46, 2169–2178. <http://dx.doi.org/10.1021/es203712z>
- Richardson M.L., Bowron J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37, 1–12. <http://dx.doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>
- Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.Á., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 93, 1268–1287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Ternes T.A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32, 3245–3260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00099-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2)
- Vergeynst L., Haeck A., De Wispelaere P., Van Langenhove H., Demeestere K., 2015. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography–magnetic sector mass spectrometry: Method quality assessment and application in a Belgian case study. *Chemosphere* 119, S2–S8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.069>
- Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of the Total Environment* 429, 123–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
- Wan F., Shi, P. Wang, E., Xu, S., 2010. Performance of Graphit Oxide load Co₃O₄/Oxone system for Acid Orange II degradation. *Procedia Environmental Sciences* 10, 1023–1028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.164>
- Wang X., Qin Y., Zhu L., Tang H., 2015. Nitrogen-Doped reduced graphene oxide as a bifunctional material for removing bisphenols: synergistic effect between adsorption and catalysis. *Environmental Science and Technology* 49, 6855–6864. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b01059>

- Wang C., Kang J., Sun H., Ang H.M., Tade M.O., Wang S., 2016. One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes. *Carbon* 102, 279-287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.048>
- WHO Model List of Essential Medicines, 19th EDITION, April 2015, <http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/en/>
- Yu K., Li B., Zhang T., 2012. Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. *Analytica Chimica Acta* 738, 59–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.057>
- Zhiyong Y., Bensimon M., Laubd D., Kiwi-Minsker L., Jardim W., Mielczarski E., Mielczarski J., Kiwi J., 2007. Accelerated photodegradation (minute range) of the commercial azo-dye Orange II mediated by Co₃O₄/Raschig rings in the presence of oxone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 272, 11–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.023>