



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**«ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ  
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΖΟΡΝΤΟΥ ΕΥΑΝΘΙΑ**

**ΧΑΝΙΑ 2015**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

**ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για τα εφόδια και τις γνώσεις που μου μετέδωσαν κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για τη συνεργασία μας στην εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας, καθώς και τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή

Ακόμη, την Κωνσταντίνα Τυροβολά , την Κατερίνα Δρόσου και την Χριστίνα Μπρέμπου για το χρόνο που μου αφιέρωσαν και τη βοήθειά τους τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στην συγγραφή της εργασίας.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την στήριξή τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά το φαινόμενο της προσρόφησης, χρησιμοποιώντας ως προσροφητή ένα νέο υλικό το γραφένιο, και συγκεκριμένα στην οξειδωμένη του μορφή. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν αντικαταθλιπτικά, και πιο συγκεκριμένα η σιταλοπράμη και η σερτραλίνη, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των εκλεκτικών αναστολέων επαναπρόσληψης της σεροτονίνης.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν είχαν σαν σκοπό τη μέτρηση της συγκέντρωσης της ουσίας αρχικά και τελικά, τον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας και την εφαρμογή των μοντέλων για την κινητική και την ισόθερμική μελέτη του φαινομένου. Οι παράμετροι οι οποίες άλλαζαν ήταν η θερμοκρασία, το pH, οι συγκεντρώσεις των ουσιών, και οι υδατικές μήτρες. Επίσης, έλαβαν χώρα και πειράματα με ενεργό άνθρακα για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με ένα εμπορικά διαθέσιμο και δημοφιλή προσροφητή.

Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν και παραθέτονται στην εργασία δείχνουν μία σαφέστατη εικόνα για το πόσο αποτελεσματικό είναι το οξείδιο γραφενίου στην προσρόφηση και σε πόσο λιγότερο χρόνο φτάνει σε σημείο ισορροπίας σε σχέση με άλλους εμπορικά διαθέσιμους προσροφητές.

## **ABSTRACT**

This thesis was developed in order to observe the phenomenon of adsorption using graphene oxide as an adsorbent. Graphene is a newly invented material with lots of applications in different fields of science. The substances used in the experiment in order to be adsorbed were citalopram (CIT) and sertraline (SER), which are anti-depressants, and part of selective serotonin reuptake inhibitors (SSRI's).

The experimental part of the thesis was developed in order to describe the kinetic and isothermal behavior during the adsorption process. The variables that were changing were temperature, pH, concentration and water matrix. The parameters that were measured were pH and concentration. There were also experiments conducted with activated carbon in order to make comparisons with the results from graphene oxide and a commercially available adsorbent.

The results that are presented in this thesis depict the effectiveness of graphene oxide in adsorption of citalopram and sertraline both in concentration and time. Charts about pH ionic strength and water matrix are also presented in order to find out how these parameters affect the results of the experiments.

## Πίνακας περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	7
2. Οι Φαρμακευτικές ουσίες .....	9
2.1. Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον .....	9
2.2. Πηγές φαρμακευτικών ουσιών .....	10
2.3. Η τύχη των φαρμακευτικών ουσιών .....	10
2.4. Τα αντικαταθλιπτικά .....	14
..1. Σερτραλίνη.....	15
..2. Σιταλοπράμη.....	16
2.5. Μεταβολισμός φαρμακευτικών ουσιών.....	17
2.6. Τα Αντικαταθλιπτικά στο περιβάλλον.....	18
2.7. Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση των αντικαταθλιπτικών .....	19
2.8. Τοξικότητα των ψυχιατρικών φαρμάκων σε οργανισμούς εκτός στόχου .....	19
3. Προσρόφηση .....	22
3.1. Αρχές προσρόφησης .....	22
3.2. Θεωρία προσρόφησης .....	22
3.3. Κινητική προσρόφησης .....	25
3.4. Προσροφητικά υλικά.....	26
3.4.1. Ενεργός άνθρακας.....	26
4. Γραφένιο.....	28
4.1. Εισαγωγή στο γραφένιο .....	28
4.2. Ιστορική αναδρομή .....	28
4.3. Γενικά.....	28
4.3.1. Ιδιότητες του γραφενίου .....	30
4.4. Το οξείδιο του γραφενίου – Graphene Oxide (GO) .....	32
4.4.1. Η προσροφητική ικανότητα του γραφενίου και του GO στις οργανικές ενώσεις	34
5. Πειραματικό μέρος.....	36
5.1. Υλικά και αντιδραστήρια .....	36
5.2. Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου .....	38
5.3. Διαδικασία «απολέπισης» του οξειδίου του γραφίτη (Exfoliation process).....	39
5.4. Πειραματική διαδικασία προσρόφησης .....	40
5.4.1. Πειραματική διάταξη .....	40

5.4.2.	Πειράματα προσρόφησης .....	41
5.5.	Μέθοδοι μέτρησης.....	41
	HPLC.....	41
6.	Αποτελέσματα .....	43
6.1.	Συγκριτικά αποτελέσματα οξειδίου του γραφενίου και ενεργού άνθρακα.....	43
6.2.	Κινητική Προσρόφησης.....	45
6.3.	Ισόθερμες .....	55
6.4.	Το pH και η ιοντική ισχύς. ....	66
6.5.	Επίδραση του τύπου υδατικής μήτρας στην προσρόφηση. ....	67
7.	Συμπεράσματα .....	69
8.	Βιβλιογραφία.....	70

## 1. Εισαγωγή

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί παγκόσμιο φαινόμενο και επηρεάζει τόσο τα οικοσυστήματα όσο και την ανθρώπινη κοινωνία. Καθώς η διαθεσιμότητα φρέσκου καθαρού νερού είναι ήδη μεγάλο πρόβλημα για το 25% του παγκόσμιου πληθυσμού, γίνεται αναγκαία όχι μόνο η εξοικονόμησή του αλλά και η προσπάθεια αναζήτησης μεθόδων αποκατάστασής του. Ακόμα και στις αναπτυγμένες χώρες, τεράστιες ποσότητες νερού ρυπαίνονται καθημερινά με την βιομηχανική, αγροτική και οικιστική χρήση. Η απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ρύπων έχει αναχθεί ήδη σε μείζον ζήτημα. Οι φυσικές οργανικές ενώσεις και οι αρωματικές ενώσεις σε φαρμακευτικές ουσίες, βιομηχανικά και γεωργικά λύματα διαθέτουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα να διεισδύουν εύκολα στο περιβάλλον.

Η διαδεδομένη χρήση των φαρμάκων έχει δημιουργήσει μία καινούργια κατηγορία ρυπαντών που συναντά κανείς κυρίως στα αστικά λύματα. Οι ενεργές φαρμακευτικές ενώσεις (phACs) είναι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των μικρορύπων, μιας και συνήθως ανευρίσκονται σε συγκεντρώσεις που δεν υπερβαίνουν τα  $\mu\text{g/L}$ . Παρόλο τις χαμηλές συγκεντρώσεις που απαντώνται στα λύματα, οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας (βιολογική επεξεργασία) συνήθως αδυνατούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τις ενώσεις αυτές. Επιπροσθέτως, η έλλειψη γνώσης σχετικά με την περιβαλλοντική τύχη και τις πιθανές αρνητικές επιδράσεις που μπορούν να προκαλέσουν στου υδάτινους οργανισμούς, καθώς ,επίσης, και η ασφαλής επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων αποβλήτων, καθιστά απαραίτητη την επεξεργασία των ενώσεων αυτών με εναλλακτικές μεθόδους. Τα αντικαταθλιπτικά έχουν πλέον εδραιωθεί στην καθημερινότητα του σύγχρονου ανθρώπου και βρίσκουν μία θέση μεταξύ των ρύπων που συναντά κανείς στο υδρόβιο περιβάλλον. Είναι σκόπιμη λοιπόν, τόσο η μελέτη των επιδράσεών τους, όσο και η εξεύρεση μεθόδων απομάκρυνσής τους.

Υπάρχουν πλέον πολλές μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων (προσρόφηση, διαχωρισμός μεμβράνης, βιολογική επεξεργασία, φωτοκατάλυση και άλλες). Από αυτές τις μεθόδους, η προσρόφηση έχει διαδοθεί ευρέως όχι μόνο γιατί είναι πολύ

οικονομική, αλλά επίσης γιατί είναι απλή, αποτελεσματική, και παράγει λιγότερους βλαβερούς δευτερεύοντες ρύπους.

Βασικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης είναι ο τύπος του προσροφητή που χρησιμοποιείται. Τα ανθρακώδη υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας (activated carbon), νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), ο πορώδης άνθρακας (porous carbon), οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον λόγω της χημικής τους σταθερότητας, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της κατανομής των πόρων, της σκοπιμότητας της μαζικής παραγωγής.

Στη συγκεκριμένη εργασία αντικείμενο μελέτης αποτελεί το οξείδιο του γραφενίου. Το γραφένιο είναι ένα υλικό το οποίο ανακαλύφθηκε μόλις το 2004 αποτελείται από μία στοιβάδα ατόμων άνθρακα σε μορφή πλέγματος (κυψέλη). Έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρονικών και μηχανικών ιδιοτήτων, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της καλής θερμικής αγωγιμότητας. Το οξείδιο του γραφενίου παράγεται από μία συγκεκριμένη μέθοδο οξείδωσης τη λεγόμενη μέθοδο Hammers.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας, του pH, της ιοντικής ισχύς, στην ικανότητα προσρόφησης του οξειδίου του γραφενίου και μελετώνται οι μηχανισμοί προσρόφησης, της κινητικής και θερμοδυναμικής της προσροφητικής διαδικασίας που λαμβάνει χώρα μεταξύ των αντικαταθλιπτικών δεύτερης γενιάς(SSRI's) και του οξειδίου του γραφενίου(GO).



## 2. Οι Φαρμακευτικές ουσίες

### 2.1. Φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον

Οι φαρμακευτικές δραστικές ενώσεις είναι σύνθετα οργανικά μόρια με διαφορετικές φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες. Αποτελούν μέρος των ενώσεων που ονομάζονται μικρορύποι και αυτό γιατί συνήθως βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μεταξύ  $\mu\text{g/l}$  και  $\text{ng/l}$  στο υδάτινο περιβάλλον.

Οι ενώσεις αυτές προορίζονται για ιατρική κτηνοτροφική και γεωργική χρήση. Υπάρχουν 3000 ενεργές ουσίες στην ευρωπαϊκή αγορά. Η πρώτη αναφορά φαρμακευτικής ουσίας ως ρύπος έγινε τη δεκαετία του 60 όπου παρατηρήθηκε μη αποτελεσματική αποδόμηση από τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αλλά δεν προσέλκυσε το ενδιαφέρον μέχρι τη δεκαετία του 90 όπου ανακαλύφθηκε ότι οι ουσίες αυτές επιδρούν στο περιβάλλον σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppb). Την ίδια δεκαετία καταβλήθηκε και η πρώτη προσπάθεια παραγωγής βελτιστοποιημένων μεθόδων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον. Λόγω της αυξανόμενης παραγωγής και δημιουργίας φαρμάκων έχει αυξηθεί και το επιστημονικό ενδιαφέρον, με 150 διαφορετικές ουσίες να παρακολουθούνται στο υδάτινο κυρίως περιβάλλον. (Calisto and Esteves, 2009).

Η περιβαλλοντική τύχη των ουσιών και οι επιδράσεις στα οικοσυστήματα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι οι φαρμακευτικές ουσίες δεν εμφανίζονται μεμονωμένα αλλά σε σύνθετα μίγματα (chemical cocktails), λόγω της συνεργιστικής τους δράσης και της πιθανής τους τοξικότητας υφίσταται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Μία μεγάλη ποικιλία φαρμάκων έχει ανιχνευθεί στο περιβάλλον όπως: αναλγητικά, αντιβιοτικά, αντιεπιληπτικά, β-αναστολείς, ρυθμιστές λιπιδίων του αίματος, αντικαταθλιπτικά, αγχολυτικά, ηρεμιστικά, αντισυλληπτικά. Χαρακτηριστικό είναι ότι σε χώρες όπως Αγγλία, Γερμανία και Αυστρία κάποιες ουσίες καταναλώνονται σε ποσότητες που υπερβαίνουν τους 100 τόνους ανά έτος. Για παράδειγμα το 2001 στη Γερμανία καταγράφηκε κατανάλωση 836 τόνων ακετυλοσαλικυλικού οξέος, 622 τόνων παρακεταμόλης, 517 τόνων αντιδιαβητικών, 517 τόνων δικλοφαινάκης και 8 τόνων καρμπαμαζεπίνης. (Calisto and Esteves, 2009).

## 2.2 Πηγές φαρμακευτικών ουσιών

Οι φαρμακευτικές ουσίες καταλήγουν στο περιβάλλον είτε σε μη μεταβολιζόμενη μορφή ή ως ενεργός μεταβολίτης μέσω των ούρων και των κοπράνων λόγω της μη αποτελεσματικής απομάκρυνσης των ουσιών από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Από τις πιο σημαντικές πηγές είναι τα νοσοκομειακά λύματα και οι φαρμακοβιομηχανίες καθώς επίσης σε εκροές από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, με την απευθείας απόρριψή τους στο περιβάλλον, και με την εφαρμογή τους στην κτηνοτροφία. Φαρμακευτικές ουσίες συναντώνται πολύ συχνά στην λάσπη της βιολογικής επεξεργασίας. Συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών έχουν αναφερθεί τόσο στην ενεργό ιλύ όσο και στην επεξεργασμένη λάσπη. Το έδαφος μπορεί να εκτεθεί σε αυτές τις χημικές ουσίες από τα εδαφοβελτιωτικά που παράγονται από την ενεργό ιλύ και από τα επεξεργασμένα ύδατα του βιολογικού που μπορεί να χρησιμοποιηθούν στην άρδευση για γεωργικούς σκοπούς. (Calisto and Esteves, 2009).

## 2.3 Η τύχη των φαρμακευτικών ουσιών

Η γνώση για την τύχη των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον είναι πολύ περιορισμένη. Η συμπεριφορά μίας χημικής ένωσης εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης δηλαδή, την διαλυτότητα, τη σταθερά διάσπασης  $K_o$ , το συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού  $K_{ow}$ , το συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα, το συντελεστή κατανομής εδάφους νερού και το χρόνο ημιζωής. Πολλές ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό και μη πτητικές, άλλες είναι πολικές και μη προσροφώμενες ενώ άλλες είναι λιπόφιλες και έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται σε υδάτινους οργανισμούς και να προσροφούνται στα ιζήματα. Τέτοιες ενώσεις έχουν χρόνο ημιζωής που μπορεί να φτάσει από 100 ημέρες μέχρι και ένα έτος. (οξολινικό οξύ, κυκλοφωσφαμίδη κ.α.) Η αύξηση της πολικότητας και η χαμηλή πτητικότητα είναι χαρακτηριστικά ουσίας με αυξημένη πιθανότητα διασποράς στα επιφανειακά ύδατα, εφόσον δεν απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία τους (Brausch et al., 2012). Παρόλο που η παραμονή των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον μπορεί να είναι χαμηλή, η συγκέντρωσή τους είναι υψηλότερη του αναμενόμενου καθώς εισάγονται με ρυθμό μεγαλύτερο από ότι μετασχηματίζονται (Esteves and Calisto, 2009).

Από την άλλη πλευρά, η εξαφάνιση μίας ουσίας δεν υποδεικνύει βιολογική ή φωτοχημική αποδόμηση. Η προσρόφηση είναι μία σημαντική μέθοδος απομάκρυνσης τέτοιων ενώσεων από την υγρή φάση. Η προσρόφηση επηρεάζει την εξάπλωση και την βιοδιαθεσιμότητα των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον και στην απομάκρυνσή τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων.

Για παράδειγμα η προσρόφηση στα αντιβιοτικά εξαρτάται από την ποσότητα και τη φύση των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγρή φάση, από την οργανική ύλη του εδάφους, από τα ορυκτά του εδάφους και το συντελεστή κατανομής εδάφους-νερού. Οι ουσίες που προσροφώνται ευκολότερα στα εδάφη είναι οι τετρακυκλίνες και φθοριοκινολόνες, και ακολουθούν οι μακρολίδες, οι σουλφοναμίδες, οι αμινογλυκοσίδες, και οι β-λακτάμες.

Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων οι φαρμακευτικές ουσίες μπορεί να μετασχηματιστούν. Ο μετασχηματισμός αυτός εξαρτάται από τους εξής παράγοντες : την σύσταση των λυμάτων, τις καιρικές συνθήκες, και το σχεδιασμό και τη λειτουργικότητα της μονάδας. Έτσι, οι ενώσεις αυτές μπορεί να μετασχηματιστούν σε ανόργανες ουσίες (διοξείδιο του άνθρακα και νερό), να προσροφηθούν σε αιωρούμενα στερεά εάν η ένωση είναι λιπόφιλη, είτε να παραμείνουν στο απόβλητο και κατ επέκταση στην εκροή έχοντας την αρχική του μορφή ή ως παραπροϊόν τυχόν αποδόμησης (Calisto and Esteves, 2009). Περιστασιακά, οι συζεύξεις (conjugates) των φαρμακευτικών προϊόντων μπορεί να διασπαστούν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση της αρχικής (μητρικής) ενεργής ένωσης. Μερικά φάρμακα μπορούν να απελευθερωθούν σε μια τροποποιημένη μορφή, έχοντας υποστεί υδρόλυση ή σύζευξη (conjugation). Ως αποτέλεσμα, τα υπολείμματα των φαρμάκων ή τα παραπροϊόντα τους να ανιχνεύονται στην εκροή της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων. Ο τρόπος αυτός αποτελεί έναν επιπλέον έμμεσο τρόπο διάθεσης των φαρμάκων στο περιβάλλον (Calisto and Esteves, 2009).

Τα όξινα φαρμακευτικά προϊόντα, όπως για παράδειγμα το ακετυλοσαλικυλικό οξύ, την ιβουπροφαίνη, με τιμές  $pK_a$  4,9 έως 4,1 εμφανίζονται ως ιόντα σε ουδέτερο pH,

με αποτέλεσμα να μην προσροφώνται εύκολα στη λάσπη και να παραμένουν στην υδατική φάση. Περιορισμένη προσρόφηση μπορεί να εμφανιστεί σε χαμηλότερα pH. Βασικά φαρμακευτικά προϊόντα και τα δίπολα μόρια (Zwitterions), όπως είναι για παράδειγμα ορισμένα αντιβιοτικά και η EE2, μπορούν να προσροφηθούν στην ιλύ σε σημαντικό βαθμό (Esteves and Calisto, 2009). Η αερόβια και αναερόβια βιοαποικοδόμηση έχουν αναφερθεί να είναι οι πιο σημαντικές διαδικασίες για την απομάκρυνση των φαρμακευτικών προϊόντων από τη διαλυμένη φάση. Το ποσοστό απομάκρυνσης μπορεί να αυξηθεί με αύξηση του υδραυλικού χρόνου παραμονής και με την ηλικία της ενεργούς ιλύος. Η αβιοτική μετατροπή των φαρμακευτικών προϊόντων στα επιφανειακά ύδατα ή στα λύματα μπορεί να προκύψει από την υδρόλυση και τη φωτόλυση. Συνήθως τα συστατικά των φαρμάκων είναι ανθεκτικά στην υδρόλυση και για το λόγο αυτό η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως αμελητέα για ένα μεγάλο αριθμό φαρμάκων. Αντιθέτως, η άμεση και έμμεση φωτόλυση διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην αβιοτική μετατροπή των φαρμακευτικών ενώσεων στα επιφανειακά ύδατα. Η άμεση φωτόλυση προκαλείται από την άμεση απορρόφηση του ηλιακού φωτός, ενώ η έμμεση μέσω φυσικών φωτοευαισθητοποιητών, όπως είναι το νιτρικά και χουμικά οξέα, τα οποία υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας παράγουν ισχυρά οξειδωτικά είδη όπως τις ρίζες υδροξυλίου (Calisto and Esteves, 2009). Παρόλο που οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών ουσιών είναι χαμηλές, η συνεχής «εισροή» μπορεί να απειλήσει τόσο τους υδρόβιους όσο και τους επίγειους οργανισμούς. Η αντοχή τους στην βιολογική αποδόμηση και η βιολογική δραστηριότητα τους είναι οι ιδιότητες-κλειδιά για την αντιμετώπιση αυτών των ρύπων. Διατηρούν την χημική δομή τους τόσο ώστε να φέρουν σε πέρας το θεραπευτικό ρόλο τους και εξαιτίας της συνεχούς εισροής τους θα μπορούσαν να παραμείνουν στο περιβάλλον για αρκετό χρονικό διάστημα και η παρουσία τους να θεωρείται επικίνδυνη τόσο σε χαμηλές όσο και υψηλές συγκεντρώσεις. Συνοψίζοντας, η πιθανή κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών όπως και όλων των άλλων ξενοβιοτικών ουσιών που εισάγονται στο υδατικό περιβάλλον είναι κυρίως : (α) η πλήρης ανοργανοποίηση των συστατικών σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, (β) τα συστατικά να μην αποδομούνται εύκολα, επειδή είναι λιποφιλικά και εν μέρει παραμένουν στην ενεργό ιλύ και Γ) τα συστατικά μεταβολίζονται σε πιο υδροφιλικά μόρια, τα οποία διέρχονται μέσω των

μονάδων βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στο επεξεργασμένο νερό (το οποίο είναι επιφανειακό νερό, κυρίως σε ποτάμια). Αυτά τα συστατικά αποτελούν και την μεγαλύτερη απειλή για το περιβάλλον. Φαρμακευτικές ουσίες έχουν ανιχνευτεί σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, σε πόσιμο νερό, σε νερό ωκεανών, στην ενεργό ιλύ καθώς και στο έδαφος. Οι φαρμακευτικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, μπορεί να έχουν τοξική επίδραση (η έκταση της οποίας εξαρτάται από το κάθε συστατικό) σε κάθε επίπεδο της βιολογικής ιεραρχίας π.χ. σε κύτταρα, όργανα, οργανισμούς, πληθυσμούς, οικοσυστήματα ή το οικοσύστημα. Δοκιμασίες οξείας και χρόνιας τοξικότητας των αρχικών ενώσεων αλλά και των προϊόντων που προέρχονται από τη φωτόλυση τους, δείχνουν ότι κάποια από τα παραπροϊόντα είναι σταθερά και πιο τοξικά από την αρχική ένωση. Όσο αφορά τη βιοσυσσώρευση των φαρμακευτικών ουσιών στους οργανισμούς η γνώση μας είναι περιορισμένη, ενώ γνωρίζουμε ακόμη λιγότερα σχετικά με τη βιοσυσσώρευση και τοξικότητα των φαρμάκων που περιέχονται σε σύνθετα μίγματα (Nikolaou, 2007). Στον πίνακα 1. που ακολουθεί καταγράφεται η τοξικότητα κάποιων κατηγοριών φαρμακευτικών στις διάφορες κατηγορίες οργανισμών :

**Πίνακας 1: Τοξικότητα κατηγοριών φαρμάκων σε κατηγορίες υδρόβιων οργανισμών**

Ουσίες	Εξαιρετικά τοξικές EC <sub>50</sub> <0,1 mg/L	Πολύ τοξικές EC <sub>50</sub> <0,1-1 mg/L	Τοξικές EC <sub>50</sub> <1- 10 mg/L	Βλαβερές EC <sub>50</sub> <1010 0 mg/L	Μη τοξικές EC <sub>50</sub> >10 0 mg/
<b>Αναλγητικά</b>			A	D,E	
<b>Αντιβιοτικά</b>	A	B			
<b>Αντικαταθλιπτικά</b>		D			
<b>Αντιεπιληπτικά</b>			C		D,E
<b>Καρδιαγγειακά</b>		D		D,E	A, B, D,E
<b>Κυτοστατικά</b>		A			
	A- μικροοργανισ μοί	B-Φύκη	C- Κνιδάρι α	D- Κρυστάκια	E-ψάρια

**EC<sub>50</sub>: η συγκέντρωση που προκαλεί 50% παρεμπόδιση σε ορισμένη λειτουργία των οργανισμών**

Σε αντίθεση με την τοξικότητα, κύριες ομάδες φαρμακευτικών, όπως είναι τα αντιβιοτικά, αποτελούν την αιτία μακροπρόθεσμων και συχνά μη αναστρέψιμων αλλαγών στο γενετικό υλικό μικροοργανισμών, κάνοντας τους ανθεκτικούς στην παρουσία τους ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Επίσης μεγάλης σημασίας,

αποτελεί η παρουσία των αποκαλούμενων ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs, δηλ. χημικές ουσίες που μπορούν να διαταράξουν την κανονική λειτουργία των ορμονών), σε υδατικά συστήματα. Η παρουσία τους μπορεί να είναι επιβλαβής ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L) (παρεμπόδιση της ισορροπίας των ορμονών ενός οργανισμού, επίδραση στο ενδοκρινικό σύστημα των ψαριών). Εν κατακλείδι, η παρουσία υπολειμμάτων φαρμάκων στο περιβάλλον και στα υδατικά συστήματα, αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, εφόσον αυτά τα συστατικά (α) είναι ιδιαιτέρως ανθεκτικά στη βιολογική επεξεργασία αποδόμησης και συνήθως διαφεύγουν άθικτα, από τις μονάδες επεξεργασίας, (β) μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά τοξικά και άλλου είδους προβλήματα στους ανθρώπους και σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς και (γ) τέλος εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, με αποτέλεσμα να απαιτούνται πιο αποτελεσματικά εργαλεία ανάλυσης για τον ακριβή εντοπισμό τους.

## 2.4 Τα αντικαταθλιπτικά

Τα αντικαταθλιπτικά είναι φάρμακα τα οποία χορηγούνται για την αντιμετώπιση κυρίως των συμπτωμάτων της κατάθλιψης, αλλά και άλλων παθήσεων όπως η διαταραχή πανικού, η ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή, η κοινωνική φοβία, η γενικευμένη αγχώδης διαταραχή, η ψυχογενής βουλιμία, και το μετατραυματικό στρες. Συνήθως, συνταγογραφούνται για μακροχρόνια χρήση, γεγονός που επιφέρει αυξημένη παραγωγή σε σχέση με άλλα είδη φαρμάκων. Η κατανάλωση αντικαταθλιπτικών έχει αυξηθεί κατακόρυφα τα τελευταία χρόνια. Σε δημοσίευση του εθνικού κέντρου στατιστικών υγείας των ΗΠΑ για το 2011, ένας στους δέκα Αμερικάνους κάνουν χρήση αντικαταθλιπτικών, ενώ παράλληλα τα αντικαταθλιπτικά αποτελούν το 3<sup>ο</sup> πιο συχνά συνταγογραφημένο είδος φαρμάκων. (Harvard health publications, 2011)

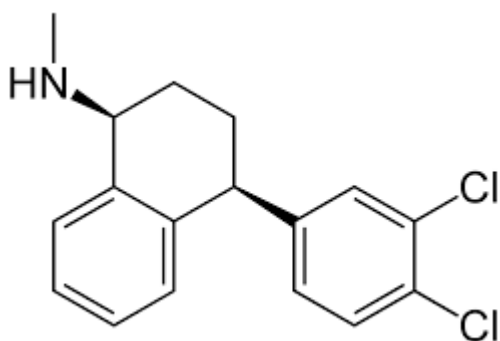
Τα αντικαταθλιπτικά φάρμακα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: τα τρικυκλικά στα οποία ανήκουν η αμιτριπτυλίνη, η νοτριπτυλίνη, η ιμιπραμίνη, η χλωριμιπραμίνη και η δοξεπίνη, και τα συναφή τους (τραζοδόνη), τα τετρακυκλικά (μαπροτιλίνη), οι αναστολείς της μονοαμινοξειδάσης, οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (selective serotonin reuptake inhibitors - SSRI) και οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης και της νορεπινεφρίνης (selective

serotonin and norepinephrine reuptake inhibitors - SSNRI ) με γνωστότερα σκευάσματα να είναι τα venlafaxine, duloxetine και bupropion.

Οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης είναι από τα δημοφιλέστερα αντικαταθλιπτικά σε κατανάλωση. Η κατηγορία αυτή αποτελεί μια από τις περισσότερο διαδεδομένες κατηγορίες αντικαταθλιπτικών δεύτερης γενιάς και η χρήση τους παρουσιάζει ραγδαία αύξηση . Χορηγούνται για την αντιμετώπιση της μονοπολικής και διπολικής κατάθλιψης, διατροφικών διαταραχών και αγχώδους διαταραχής. Ο μηχανισμός δράσης τους βασίζεται στον έλεγχο των επιπέδων της σεροτονίνης. Πιο αναλυτικά, δρουν σταματώντας την επαναπρόσληψη (επαναρρόφηση) του νευροδιαβιβαστή σεροτονίνη από το κύτταρο που την ελευθέρωσε αυξάνοντας την ποσότητα της ελεύθερης σεροτονίνης στη σύναψη. Ο όρος εκλεκτικοί αναφέρεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων φαρμάκων να επηρεάζουν αποκλειστικά την σεροτονίνη και όχι άλλους νευροδιαβιβαστές. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν η φλουοξετίνη, (fluoxetine) η φλουβοξαμίνη (fluvoxamine), η σερτραλίνη (sertraline), η σιταλοπράμη (citalopram) και η παροξετίνη (paroxetine). (Katzungs et al, 2013)

### **..1 Σερτραλίνη**

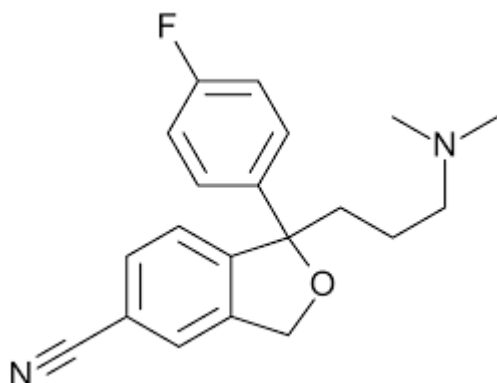
Η σερτραλίνη (Sertraline hydrochloride) αποτελεί τη δραστική ουσία του αντικαταθλιπτικού Zoloft το οποίο ανήκει στην κατηγορία των Επιλεκτικών Αναστολέων Επαναπρόσληψης Σεροτονίνης (SSRIs). Ενδείκνυται για την αντιμετώπιση καταθλιπτικών επεισοδίων, της ιδεοψυχαναγκαστικής διαταραχής, της κοινωνικής φοβίας και της μετατραυματικής αγχώδους διαταραχής. Η ημερήσια δόση της σερτραλίνης κυμαίνεται από 5 έως 200 mg. Στις Η.Π.Α είναι ένα από τα δημοφιλέστερα αντικαταθλιπτικά και κατείχε την 17η θέση ανάμεσα στα φάρμακα με τις περισσότερες συνταγογραφήσεις το 2011 (37,2 εκατομμύρια συνταγογραφήσεις). Το μόριο της σερτραλίνης είναι ένα παράγωγο τετραϋδروναφθαλεναμίνης, που περιέχει μία δευτεροταγή αμινομάδα ως βασική περιοχή και η οποία μπορεί εύκολα να οξειδωθεί. (Katzungs et al, 2013)



Εικόνα 1: Μοριακή δομή της σερτραλίνης.

## ..2 Σιταλοπράμη

Η σιταλοπράμη είναι η δραστική ουσία του αντικαταθλιπτικού citalopram. Ανήκει στους εκλεκτικούς αναστολείς της σεροτονίνης (SSRIs) και ενδείκνυται για την αντιμετώπιση των καταθλιπτικών επεισοδίων, των διαταραχών πανικού, της ιδεοψυχαναγκαστικής διαταραχής.



Εικόνα 2: Μοριακή δομή της σιταλοπράμης.

Η σιταλοπράμη είναι ένα δικυκλικό παράγωγο του φθαλενίου με μοριακό τύπο  $C_{20}H_{21}FN_2O \cdot HBr$ . Το μόριο υπάρχει σε δύο μορφές (εναντιομερές) S-(+)-citalopram R-(-)-citalopram σε ένα ρακεμικό μίγμα. Αντικαταθλιπτική δράση έχει το S-(+) εναντιομερές. Η υδατοδιαλυτή φύση της ουσίας οφείλεται στην μορφή του άλατος της αμίνης. (Katsungs et al, 2013)



Πίνακας 2 Φυσικοχημικές ιδιότητες Sertraline και Citalopram. (Silva et al, 2015)

Χημική ονομασία	Sertraline	Citalopram
Χημικός τύπος	$C_{17}H_{17}Cl_2N \cdot HCl$	$C_{20}H_{21}FN_2O \cdot HBr$
CasNo	79617-96-2	59729-32-7
Ονομασία κατά IUPAC	(1S,4S)-4-(3,4-dichlorophenyl)-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amine	1-[3-(dimethylamino)propyl]-1-(4-fluorophenyl)-3H-2-benzofuran-5-carbonitrile;hydrobromide
Σχετική μοριακή μάζα	342,69	405,31
Σημείο τήξεως	245°C	182°C
Διαλυτότητα στο νερό	3,52	31,1
pKa	9,47	9,59
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού	1,37	1,39
Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα	4,17	5,63

## 2.5 Μεταβολισμός φαρμακευτικών ουσιών

Τα φάρμακα υπάγονται στην κατηγορία των ξενοβιοτικών, ουσίες του περιβάλλοντος που είναι ξένες στον ενδιάμεσο μεταβολισμό, και οδήγησαν προοδευτικά στην ανάπτυξη ενζυμικών συστημάτων για την απομάκρυνσή τους. Οι ουσίες αυτές δεν ενσωματώνονται στον μεταβολισμό του κυττάρου για την παραγωγή ενέργειας.

Το ήπαρ κατέχει κυρίαρχη θέση στην μεταβολική λειτουργία. Τα ένζυμα εντερικής χλωρίδας είναι σημαντικά στο μεταβολισμό των φαρμάκων που λαμβάνονται από το στόμα. Άλλα όργανα που λαμβάνουν μέρος στην μεταβολική λειτουργία είναι ο εντερικός βλεννογόνος, οι νεφροί, οι πνεύμονες, το δέρμα, το αίμα και άλλα.

Ο μεταβολισμός των ξενοβιοτικών οδηγεί κατά κανόνα σε υδατοδιαλυτά παράγωγα με την προσθήκη ιονισμένων ομάδων στο μόριό τους. Οι σημαντικότερες αντιδράσεις γίνονται στο ηπατικό λείο ενδοπλασματικό δίκτυο. Οι μεταβολικές αντιδράσεις των ξενοβιοτικών χωρίζονται σε δύο φάσεις. Η μεταβολική φάση 1 περιλαμβάνει αναγωγές, οξειδώσεις, και υδρολύσεις. Οι αντιδράσεις αυτές επιφέρουν αλλαγές στα μόρια των ξενοβιοτικών ανάλογες με τη δομή τους και οδηγούν σε ουσίες που πολλές φορές είναι πιο τοξικές από τις αρχικές. Η μεταβολική φάση 2 περιλαμβάνει συζεύξεις ή συνθέσεις. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στην προσθήκη κάποιου ενδογενούς υδατοδιαλυτού μορίου (συζεύξεις).

Εκτός από τη φαρμακολογική αδρανοποίηση η προσθήκη αυτή καθιστά το φάρμακο λιγότερο λιποδιαλυτό και άρα επιτυγχάνει την απομάκρυνση από τον οργανισμό. (Μαρσέλος, 2006)

Τα φάρμακα δεν μεταβολίζονται πλήρως από τον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό της δραστικής ουσίας να περνάει είτε αυτούσια είτε σε μεταβολίτες της και παράγωγά της μέσω των ούρων και των περιττωμάτων στο περιβάλλον. Οι μεταβολίτες και τα παράγωγα

## 2.6 Τα Αντικαταθλιπτικά στο περιβάλλον

Αντικαταθλιπτικά έχουν ανιχνευθεί στις εκροές, καθώς επίσης και στη λάσπη εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) τόσο στην Ευρώπη όσο και στη Βόρεια Αμερική (Metcalf et al., 2010; Vasskog et al., 2009). Τα στοιχεία όμως σχετικά με την κατανομή αυτών των ενώσεων στα ύδατα που δέχονται τα απόβλητα από τις εγκαταστάσεις αυτές είναι ελάχιστα. Στην περίπτωση των αγχολυτικών, των ηρεμιστικών και των υπνωτικών, οι συγκεντρώσεις που απαντώνται κυμαίνονται από ng/L έως μg/L ή ng έως μg/kg. Έως τώρα, το αντικαταθλιπτικό fluoxetine και οι μεταβολίτες έχει λάβει την μεγαλύτερη επιστημονική προσοχή και έχει ερευνηθεί περισσότερο από κάθε άλλο στον κόσμο. Παρόλα αυτά, τα αντικαταθλιπτικά που έχουν βρεθεί με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι τα venlafaxine, citalopram και bupropion ( $1000 \pm 400$  ng/L,  $90 \pm 20$  ng/L,  $60 \pm 40$  ng/L). Παράλληλα, αναλύσεις ψαριών που διαβιούν στα ύδατα αυτά έδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές δύναται να βιοσυσσωρευτούν (ng/L) (Metcalf et al., 2010; Brausch et al., 2012). Ένας μεγάλος αριθμός αντικαταθλιπτικών έχουν ήδη ανιχνευτεί στο νερό, στη λάσπη και στους βιολογικούς ιστούς των υδάτινων οργανισμών. Ενδεικτικά, συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,1 – 10 ng/g των φλουοξετίνης, σερτραλίνης και των μεταβολιτών τους έχουν εντοπιστεί στους μύες, στο συκώτι και στον εγκεφαλικό ιστό τεσσάρων ειδών ψαριών που συλλέχτηκαν από ύδατα που δέχονταν εκροές επεξεργασμένων λυμάτων στην Η.Π.Α. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις της φλουοξετίνης μεταξύ 0,14 και 1,02 μg/kg, 0,15 και 1,08 μg/kg της νορφλουοξετίνης. Για πρώτη φορά ο Ferrer και Thurman ανέφεραν την παρουσία των αντικαταθλιπτικών

λαμοτριγίνης και του συζεύγματος γλυκουρονικού οξέος σε λύματα, επιφανειακά νερά, υπόγεια νερά και πόσιμο νερό. Μία αρκετά υψηλή μέση συγκέντρωση του συζεύγματος γλυκουρονιδίου (209 ng/l) εμφανίστηκε στα επιφανειακά νερά αναδεικνύοντας ότι περνάει τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χωρίς να διασπάται. Με βάση αυτά τα δεδομένα γίνεται αναγκαία η παρακολούθηση της παρουσίας των φαρμακευτικών ουσιών τόσο στις μονάδες επεξεργασίας όσο και στο περιβάλλον, ωστόσο υπάρχει έλλειψη εμπορικά διαθέσιμων δεδομένων αναφοράς. Επίσης ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις αντικαταθλιπτικών σε δύο ρεύματα στις ΗΠΑ λόγω σημειακής απόθεσης των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων καθώς και συγκεντρώσεις από έξι αντικαταθλιπτικά και πέντε ανθρώπινους μεταβολίτες σε μονάδα επεξεργασίας στον Καναδά και σε εκεί ποτάμι. (Richardson et al, 2011)

## **2.7 Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση των αντικαταθλιπτικών**

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες μιας ένωσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής τους τύχης και της τοξικότητας στους υδάτινους οργανισμούς. Οι βασικές ιδιότητες που καθορίζουν την υδροφοβικότητα μιας ουσίας είναι η διαλυτότητά της στο νερό και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού. Οι εκλεκτικοί αναστολείς σεροτονίνης έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και χαμηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού ( $K_{ow}$ ) που σε συνδυασμό με τον υψηλό συντελεστή κατανομής άνθρακα ( $\log K_{oc}=3,82-5,63$ ) έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή τάση για προσρόφηση σε εδάφη και ιζήματα. Η απουσία άλλων διεργασιών αποδόμησης συντελεί στην αύξηση του χρόνου ημιζωής των ενώσεων στα ιζήματα και στην μείωση της συγκέντρωσής τους στο υπερκείμενο νερό. (Calisto and Esteves, 2009).

## **2.8 Τοξικότητα των ψυχιατρικών φαρμάκων σε οργανισμούς εκτός στόχου**

Γενικά οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης μπορούν να ασκήσουν αρνητικές επιδράσεις όταν απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Έχουν

παρατηρηθεί επιρροές στο νευρικό σύστημα, ανοσοποιητικό σύστημα, αλλαγές στην όρεξη, στη συμπεριφορά και την αναπαραγωγή των υδάτινων οργανισμών σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Οι περισσότερες μελέτες που έχουν γίνει αφορούν την οξεία τοξικότητα για αυτό και η γνώση για τα αποτελέσματα της χρόνιας έκθεσης των οργανισμών και των οικοσυστημάτων σε τέτοιες ουσίες είναι περιορισμένη. Τα ψυχιατρικά φάρμακα βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα νερά σε τάξεις μεγέθους μεταξύ ng/L και µg/L που είναι χαμηλότερες από τα προβλεπόμενα όρια που προκαλούν βλάβες στον άνθρωπο, καθώς και οξεία τοξικότητα στους εκτός στόχου οργανισμούς. Παρόλα αυτά, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε τις χρόνιες επιδράσεις που πιθανόν προκαλούν στους υδάτινους οργανισμούς. Είναι σκόπιμο να ληφθεί υπόψη ότι οι ενώσεις αυτές δεν εμφανίζονται μεμονωμένα στο περιβάλλον αλλά ως σύνθετα μίγματα, που μπορούν να επιφέρουν συνεργιστικές επιδράσεις. Έτσι οι επιστήμονες δεν μπορούν να κατανοήσουν πλήρως τις πιθανές επιπτώσεις των αντικαταθλιπτικών στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι ενώσεις αυτές λόγω της εγγενής βιολογικής δραστηριότητας που έχουν, θα μπορούσαν να επηρεάσουν το νευρικό και ενδοκρινικό σύστημα προκαλώντας διαταραχές στην αναπαραγωγική συμπεριφορά και στην ανάπτυξη. Όπως έχει αναφερθεί, η σεροτονίνη διαδραματίζει βασικό ρόλο στις φυσιολογικές λειτουργίες των οργανισμών. Η έκθεση σε εκλεκτικούς αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης (SSRIs) κατά την ανάπτυξη μπορεί να προκαλέσει αναπτυξιακές επιπλοκές σε μια ποικιλία οργανισμών, αλλά λίγα είναι γνωστά σχετικά με το βαθμό της έκθεσης που απαιτείται για να προκαλέσουν επιβλαβείς επιδράσεις. Το αντικαταθλιπτικό φλουοξετίνη είναι ένα παράδειγμα πιθανής ορμονικής δράσης στους οργανισμούς. Τα αντικαταθλιπτικά που ανήκουν στην κατηγορία των εκλεκτικών αναστολέων επαναπρόσληψης της σεροτονίνης, φαίνεται να έχουν την ικανότητα να προκαλούν μείωση του αριθμού των νεογνών σε κάποιους υδρόβιους οργανισμούς. Έχει επίσης αναφερθεί ότι σε ορισμένους οργανισμούς, όπως σε κάποια είδη μυδιών, οι ενώσεις αυτές προκαλούν επαγωγή της ωοτοκίας και τοκετό σε λάθος εποχή του χρόνου, γεγονός που μπορεί να αυξήσει το ποσοστό πρόωρης θνησιμότητας, λόγω της πιθανής έλλειψης ανεύρεσης τροφής. Μια άλλη έρευνα σχετικά με την οξεία και χρόνια τοξικότητα των σιταλοπράμη, φλουοξετίνη, σερτραλίνη και παροξετίνη σε κάποια είδη αλγών, προκάλεσε την αύξηση της θνησιμότητας του με αύξηση της

συγκέντρωση των εκλεκτικών αναστολέων (Calisto and Esteves, 2009). Τα άλγη φαίνεται να είναι η τροφική ομάδα που είναι περισσότερο ευαίσθητη στους εκλεκτικούς αναστολείς και στα τρικυκλικά αντικαταθλιπτικά.

Από μελέτη που έχει γίνει σε οκτώ αντικαταθλιπτικά η σερτραλίνη παρουσιάζεται ως το πιο τοξικό αντικαταθλιπτικό σε όλες τις τροφικές αλυσίδες. Μπορεί να προκαλέσει το θάνατο στα άλγη σε συγκέντρωση μεγαλύτερη των 0.01mg/L στα ασπόνδυλα σε μεγαλύτερη από 0.1 mg/L και στα ψάρια σε μεγαλύτερη από 0.3 mg/L. Οι τιμές οξείας τοξικότητας που παρατηρήθηκαν κυμαίνονται στα mg/L. Παρόλα αυτά οι πραγματικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις έκθεσης είναι πολύ χαμηλές για να προκαλέσουν οξεία τοξικότητα. Η χρόνια τοξικότητα των αντικαταθλιπτικών είναι εξαιρετικά μεταβλητή, αλλά γενικά είναι μικρότερη από ότι στις πραγματικές περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις. Αν και όλοι οι εκλεκτικοί αναστολείς έχουν παρόμοιο τρόπο δράσης, η χρόνια τοξικότητα ποικίλλει σημαντικά μεταξύ διαφορετικών παρασκευασμάτων. (Calisto and Esteves, 2009).

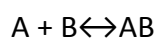
### 3. Προσρόφηση

#### 3.1. Αρχές προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση χημικών ενώσεων από το νερό. Τέτοια είναι τα οργανικά παραπροϊόντα της απολύμανσης, τα συνθετικά οργανικά, τα φυτοφάρμακα και γενικώς τα διαλυμένα οργανικά που είναι δυνατόν να υπάρχουν στο νερό. Η προσρόφηση μίας ουσίας γίνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης σε μία διεπιφάνεια υγρού στερεού ή αέριου στερεού μέσω φυσικών ή χημικών δυνάμεων. Η χημική ουσία που προσροφάται ή συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια, ονομάζεται προσρόφημα και το στερεό στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής. Η διαδικασία της προσρόφησης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, το μέγεθος των σωματιδίων, τη συγκέντρωση της ουσίας, και τη φύση του προσροφητή και της προσροφώμενης ουσίας.

#### 3.2. Θεωρία προσρόφησης

Η προσρόφηση των μορίων μπορεί να παριστάνεται με την εξής παράσταση:



Όπου A το προσρόφημα

B ο προσροφητής

AB η ένωση προσρόφησης

Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή με διάφορες χημικές δυνάμεις όπως δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις δίπολων και δυνάμεις Van der Waals. Η προσρόφηση που οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals ονομάζεται φυσική προσρόφηση, κατά την οποία τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συνάντησης. Παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης.

Εάν το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης τότε έχουμε την χημική προσρόφηση η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια και

παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η προσροφητική ικανότητα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

οπού τα  $C_0$ ,  $C_e$  είναι η αρχική και τελική συγκέντρωση της ουσίας αντίστοιχα,  $V$  είναι ο όγκος του διαλύματος και  $m$  η μάζα του προσροφητή.

Άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει στην προσρόφηση υγρού στερεού είναι η διαλυτότητα. Εάν το διαλυμένο μόριο δεν έχει χημική συμβατότητα με το νερό θα κινηθεί προς τη στερεά φάση. Επομένως, οι υδρόφοβες ουσίες προσροφώνται ευκολότερα από τα υδατικά διαλύματα σε αντίθεση με τις υδρόφιλες που προσροφώνται δυσκολότερα. Στην περίπτωση των μορίων που έχουν μία υδρόφιλη ομάδα και μία υδρόφοβη πχ θειωμένα αλκυλοβενζόλια έχουμε το φαινόμενο της προσρόφησης του υδρόφοβου μέρους του μορίου ενώ το υδρόφιλο εκτείνεται στο νερό. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μία επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μίας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση, ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μία δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσης της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$ , και της συγκέντρωσης της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα  $C_e$ , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μαθηματικές σχέσεις συσχετισμού των δύο αυτών μεγεθών είναι οι ισόθερμες Freundlich και Langmuir. Η εξίσωση για την ισόθερμη Freundlich είναι η εξής:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (1)$$

Πολλές φορές η εξίσωση χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη μορφή:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Όπου

$K$  , σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού,  
 $(m^3/kg)^{1/n}$  ή  $(mole)^{1-\frac{1}{n}} \cdot kg^{-1}(m^3)^{1/n}$

$n$  , σταθερά προσρόφησης

$q_e$  , προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή, kg/kg ή moles/kg

$C_e$  , συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας ,  $kg/m^3$  ,  $moles/m^3$

Όταν το  $n$  είναι μεγάλο το  $1/n$  γίνεται μικρό και από την 2 φαίνεται ότι το  $q_e$  γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης  $C_e$ . Η ισόθερμη καμπύλη( $q_e$ ,  $C_e$ ) γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση μη αντιστρεπτή.

Όταν το  $1/n$  είναι μεγάλο, ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το  $q_e$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του  $C_e$ . Η σταθερά  $K$  δείχνει τη δυναμικότητα του προσροφητικού για τη συγκεκριμένη ουσία. Η εξίσωση 2 δεν ισχύει για οποιαδήποτε τιμή του  $C_e$ . Η τιμή του  $q_e$  αυξάνει καθώς αυξάνει η  $C_e$  αλλά όταν το  $q_e$  έχει την τιμή κορεσμού περαιτέρω αύξηση του  $C_e$  δεν έχει επίπτωση στην τιμή του  $q_e$ .

Η εξίσωση Langmuir παριστάνεται από την εξίσωση:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

Όπου

$q_{max}$  , σταθερά που είναι η μέγιστη τιμή του  $q_e$ , όταν αυξάνεται το  $C_e$  . Αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφώμενης ουσίας, mole/kg.

$b$  , σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης.

Οι τιμές των  $b$  και  $q_{max}$  μπορούν να υπολογιστούν, εάν σχεδιάσουμε το  $1/q_e$  έναντι του  $1/C_e$ , σύμφωνα με τη γραμμική μορφή της που είναι: `



$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

Το μοντέλο Langmuir βασίζεται στις εξής υποθέσεις:

- η μέγιστη προσρόφηση αντιστοιχεί σε ένα κορεσμένο στρώμα μορίων της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή
- η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή
- δεν υπάρχει μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της διεπιφάνειας.

### 3.3. Κινητική προσρόφησης

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί ορισμένα στάδια:

- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή.
- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή.
- Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες.
- Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης.

Το πρώτο και το τέταρτο στάδιο είναι πολύ γρήγορα. Το δεύτερο ή το τρίτο είναι περιοριστικό στάδιο. Το μέγεθος του στρώματος του υγρού που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια, εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των μορίων.

Για τη μελέτη της κινητικής δύο είναι τα συμβατικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το φαινόμενο η ψευδώς πρώτης τάξης και η ψευδώς δεύτερης τάξης. Η ψευδώς πρώτης τάξης εκφράζεται από τον τύπο:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

ενώ η ψευδώς δεύτερης από την εξίσωση.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

### 3.4. Προσροφητικά υλικά

Τα περισσότερα προσροφητικά είναι υλικά με μεγάλο πορώδες, στα οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σωματίδιο. Επειδή γενικά οι πόροι είναι πολύ μικροί η εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500-1000m<sup>2</sup>/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα, ή στην πολικότητα προκαλούν την ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Οι προσροφητές διακρίνονται σε φυσικούς και συνθετικούς. Φυσικοί προσροφητές είναι το κάρβουνο, η άργιλος, τα αργιλικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι και μεταλλεύματα ενώ συνθετικοί προέρχονται από βιομηχανικά, αγροτικά και οικιακά απόβλητα, λυματολάσπη και πολυμερικά προσροφητικά. Κάθε προσροφητικό υλικό χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένο πορώδες, δομή πόρων και προσροφητική επιφάνεια. Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού είναι ο ενεργός άνθρακας, οι προσροφητικές ρητίνες, το ενεργό διοξείδιο του αργιλίου.

#### 3.4.1. Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος προσροφητής για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων στην επεξεργασία του νερού (πόσιμο νερό, επιφανειακά νερά, βιομηχανία) και χρησιμοποιείται κυρίως για να αφαιρέσει ανεπιθύμητες οσμές, γεύση και χρώμα, καθώς και οργανικές και ανόργανες ουσίες από τα αστικά και τα βιομηχανικά απόβλητα. Πηγή παραγωγής του ενεργού άνθρακα είναι οποιοδήποτε υλικό διαθέτει μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα όπως ο λιγνίτης, η βιομάζα και ο άνθρακας. Η διεργασία της ενεργοποίησης γίνεται με δύο μεθόδους: είτε με την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας (σε κλίβανο),

είτε με χημική επεξεργασία. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας παράγεται από την άλεση των πρώτων υλών, προσθέτοντας ένα κατάλληλο συνδετικό υλικό για να του δώσει σκληρότητα. Στη συνέχεια συμπιέζεται εκ νέου και συνθλίβεται στο σωστό μέγεθος. Ο άνθρακας ενεργοποιείται από θερμική αποσύνθεση σε φούρνο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (υγρασία) και θερμοκρασία. Αυτή η διαδικασία παράγει ένα προϊόν με μια μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου. Πιο συγκεκριμένα, ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει επιφάνεια από 500 m<sup>2</sup> μέχρι 1500 m<sup>2</sup>. Ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά στην επιφάνειά του οργανικές ουσίες, χρωστικές ουσίες (που προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών), πάσης φύσεως οσμές (που προέρχονται από αέρια ή και την αποσύνθεση οργανικών ουσιών), αέρια, χλώριο κτλ.

## 4. Γραφένιο

### 4.1. Εισαγωγή στο γραφένιο

Από το 2004 το γραφένιο έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των μηχανικών και των επιστημόνων λόγω των μοναδικών ηλεκτρικών, μηχανικών, χημικών, και φυσικών ιδιοτήτων του. Μέχρι σήμερα τόσο το γραφένιο, όσο και τα παράγωγά του έχουν δοκιμαστεί σε πολλαπλές εφαρμογές. Όσο η ανάγκη για καθαρό πόσιμο νερό αυξάνει, αυξάνει και η ανάγκη για μελέτη για τη σκοπιμότητα και την καταλληλότητα της χρήσης αυτής της ευρείας οικογένειας υλικών ως εναλλακτική λύση προσροφητικών για την πρόληψη, τον έλεγχο και την μείωση της ρύπανσης των υδάτων.

### 4.2. Ιστορική αναδρομή

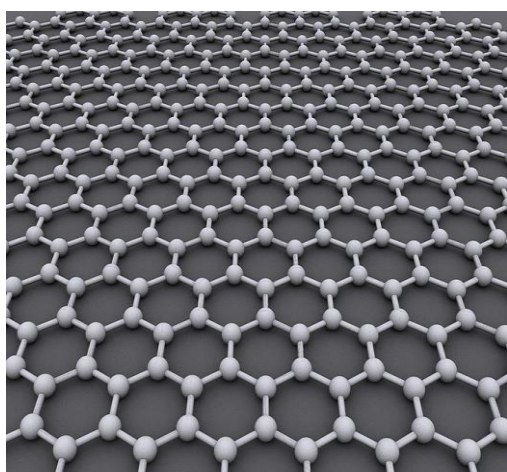
Ο όρος γραφένιο αναφέρθηκε πρώτη φορά από τον Boehm et al, το 1986 για να περιγράψει ένα μονατομικό στρώμα γραφίτη. Μέχρι το 2004 οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι θεωρούνταν θερμοδυναμικά ασταθείς και ότι δεν μπορούσαν να υπάρξουν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Έτσι, η επιτυχής απομόνωση και ο χαρακτηρισμός του μηχανικώς αποφλοιωμένου (exfoliated) μονοστρωματικού γραφενίου από τους Konstantin Novoselov και Andre Geim του Πανεπιστημίου του Manchester θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα της εποχής μας. (Kyzas et al, 2013)

### 4.3. Γενικά

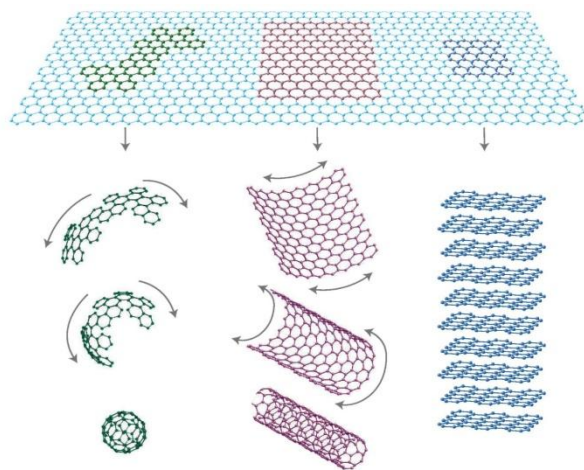
Το γραφένιο αποτελεί ένα μονοατομικό στρώμα από  $sp^2$  υβριδισμένα τροχιακά ατομικού άνθρακα ομοιοπολικά συνδεδεμένα σε ένα πλέγμα που έχει τη μορφή κηρήθρας. Έχουν προκύψει πολλαπλές εφαρμογές του αναδεικνύοντάς το ως ένα θαυματουργό υλικό. Το αλλότροπο στοιχειακού άνθρακα έχει τεράστια αναλογία επιφάνειας όγκου και διαθέτει σημαντικές ηλεκτρονικές μηχανικές θερμικές και χημικές ιδιότητες. Αποτελεί το πιο λεπτό και το πιο δυνατό υλικό που γνωρίζει ο άνθρωπος και παράλληλα είναι εύθραυστο και όλκιμο. Στην πιο αγνή του μορφή

είναι αδιαπέραστο ακόμα και από τα πιο μικρά άτομα αερίων, συμπεριλαμβανομένου και του Ηλίου. Για όλους αυτούς τους λόγους έχει τραβήξει το επιστημονικό ενδιαφέρον και έχει γίνει αντικείμενο μελέτης με πληθώρα εφαρμογών όπως: η νανοηλεκτρονική, οι υπέρ-πυκνωτές, τα δομικά υλικά, τα πολυμερή, τα ηλεκτρόδια μπαταρίας, τα μελάνια εκτύπωσης, στις μπαταρίες μεταφοράς, και στις βιοϊατρικές τεχνολογίες. Τα τελευταία χρόνια έχει απασχολήσει σαν ένα πολύ ενδιαφέρον προσροφητικό υλικό όσον αφορά τις τεχνολογίες επεξεργασίας του νερού.

Σε αυτό έχει συμβάλει όχι μόνο η τέλεια δομή του αλλά και η εύκολη σύνθεσή του από γραφίτη ακολουθώντας ένα απλό και φτηνό χημικό πρωτόκολλο οξείδωσης απολέπισης και αναγωγής. Έχουν ήδη γίνει μελέτες σε βαφές, μεταλλικά ιόντα, οργανικούς ρύπους, χρησιμοποιώντας το γραφένιο σαν προσροφητή.



Εικόνα 3: Το επίπεδο φύλλο γραφενίου.



Εικόνα 4: Οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα.

#### 4.3.1. Ιδιότητες του γραφενίου

Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για το γραφένιο από τομείς όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει. Πιο συγκεκριμένα, οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να ρυθμίζονται (tuned) συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξης του  $n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  και να εμφανίζουν κινητικότητα η οποία μπορεί να ξεπεράσει και τα  $\mu = 15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρούμενες τιμές κινητικότητας εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία, κάτι που σημαίνει ότι το  $\mu$  σε θερμοκρασίες 300K περιορίζεται από σκεδάσεις λόγω των ακαθαρσιών (impurities) και για αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά φθάνοντας και σε τιμές της τάξης των  $\mu = 100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Επίσης, παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που θεωρητικά προσεγγίζει τα  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και άριστη θερμική αγωγιμότητα της τάξης των  $\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Το μέτρο του Young που υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές, για γραφένιο χωρίς ατέλειες,  $\sim 1 \text{ TPa}$ , ενώ η αντοχή σε θραύση υπολογίζεται στα  $130 \text{ GPa}$ . Όσον αφορά στις οπτικές ιδιότητες, είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας περίπου το 2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο.

### Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του γραφενίου είναι ότι οι φορείς του φορτίου του συμπεριφέρονται ως άμαζα σωματίδια. Θεωρείται ότι το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο ημιμέταλλο μηδενικού χάσματος. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας έχουν μία μικρή επικάλυψη και τα φορτισμένα σωματίδια κινούνται σχετικά διασκορπισμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το γραφένιο διαθέτει ένα ισχυρό διπολικό ηλεκτρικό πεδίο με συγκέντρωση φορτίου μέχρι και  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  και κινητικότητα σε θερμοκρασία δωματίου  $10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  σε gate voltage. Το αιωρούμενο γραφένιο έχει κινητικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες ίση με  $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  για πυκνότητα φορτίου κάτω από  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$  που δεν μπορεί να παρατηρηθεί σε ημιαγωγούς ή φύλλα μη αιωρούμενου γραφενίου. Στο γραφένιο έγινε και η παρατήρηση του ανώμαλου φαινομένου Hall. Το ανώμαλο φαινόμενο Hall είναι ανάλογο με το κλασσικό μόνο που εμφανίζεται ακριβής κβάντωση της αγωγιμότητας σε ημιακέραιες τιμές της φυσιολογικής μονάδας  $4e^2/h$ . (Zhang et al, 2011)

### Οπτικές ιδιότητες

Η απορρόφηση του λευκού φωτός στο μονοστρωματικό γραφένιο είναι 2,3% η οποία αυξάνει γραμμικά καθώς αυξάνουν οι στιβάδες από 1 σε 5. Η ανάκλαση είναι αμελητέα αφού είναι μικρότερη του 0.1. αυτό είναι συνέπεια της ασυνήθιστα χαμηλής ενέργειας της ηλεκτρονικής δομής του μονοστρωματικού γραφενίου το οποίο αναδεικνύει ηλεκτρόνια και οπές κωνικής ζώνης που συναντιούνται μεταξύ τους στο σημείο Dirac που είναι ποιοτικά διαφορετικό από τις κοινές τετραγωνικές συμπαγείς ζώνες. Η δυναμική αγωγιμότητα του γραφενίου στο φάσμα του ορατού βασίζεται μόνο σε διεθνείς σταθερές αφού το  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός και  $h$  η σταθερά του Planck. Η διαπερατότητα του γραφενίου περιγράφεται από την εξίσωση  $\alpha = 2\pi e^2/hc$  και η απορροφητικότητα σε  $n$  στρώματα τελικά είναι  $n\alpha$ . (Zhang et al, 2011).

### Θερμικές ιδιότητες

Η θερμική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι  $3000\text{-}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . (Zhang et al, 2011)

### Μηχανικές ιδιότητες

Οι εγγενείς μηχανικές ιδιότητες του μονοστρωματικού γραφενίου μετρήθηκαν με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM). Τα φύλλα τοποθετήθηκαν σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου, όταν μία άκρη του AFM μέτρησε τις ιδιότητές του. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή ευφελκισμού είναι 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι και η θλιπτική αντοχή είναι 42 N/m όταν το μέτρο ελαστικότητας του Young ήταν 1,0 TPa. Οι τιμές αυτές καθιστούν το γραφένιο πολύ εύκαμπτο και το ισχυρότερο υλικό που έχει δοκιμαστεί. Οι εγγενείς μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν σε νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα (ανίχνευση δύναμης, μάζας). (Zhang et al, 2011)

### 4.4. Το οξείδιο του γραφενίου – Graphene Oxide (GO)

Το GO είναι προϊόν της χημικής απολέπισης του γραφίτη. Αποτελεί μία πολύ οξειδωτική μορφή του γραφενίου και διαθέτει μια ποικιλία από λειτουργίες του οξυγόνου. Λόγω του ότι θεωρείται προάγγελος για την οικονομικώς αποδοτική και μαζική παραγωγή υλικών που βασίζονται στο γραφένιο έχει τραβήξει το ενδιαφέρον. Ωστόσο, η ακριβής χημική δομή του GO αποτέλεσε αντικείμενο σημαντικής συζήτησης, καθώς υπήρχε αβεβαιότητα σχετικά με τον τύπο και τη διανομή του οξυγόνου που περιέχεται στις λειτουργικές ομάδες. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας του υλικού (υπάρχουν διαφορές από δείγμα σε δείγμα), και φυσικά ο άμορφος χαρακτήρας του και η μη στοιχειομετρική ατομική του σύνθεση. Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί προς την κατανόηση της δομής του GO. Το πιο αξιοσημείωτο είναι το μοντέλο Lerf – Klinowski που αναπτύχθηκε στη βάση των δεδομένων φασματοσκοπίας NMR .

Το GO μπορεί να παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας μία από τις μεθόδους Brodie, Staudenmaier, ή Hummers ή κάποια παραλλαγή των μεθόδων αυτών. Όλες οι μέθοδοι περιλαμβάνουν χημική απολέπιση του γραφίτη με ένα ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, παρουσία ενός ισχυρού ανόργανου οξέος. Οι μέθοδοι Brodie και Staudenmaier χρησιμοποιούν ένα συνδυασμό του χλωρικού καλίου με νιτρικό οξύ



για την οξείδωση του γραφίτη, ενώ η μέθοδος Hummers περιλαμβάνει την κατεργασία του γραφίτη με υπερμαγγανικό κάλιο και θειικό οξύ.

Κατά την οξείδωση του γραφίτη σπάει η π-σύζευξη των στιβάδων γραφενίου σε  $sp^2$  πεδία γραφίτη σε κλίμακα nm, τα οποία περιβάλλονται από διαταραγμένα οξειδωμένα πεδία ( $sp^3$  C-C), καθώς και ελλείψεις κενών θέσεων άνθρακα. Οι στιβάδες GO που προκύπτουν διαχωρίζονται σε φαινολικές, υδροξυλικές και εποξειδικές ομάδες κυρίως στο βασικό επίπεδο και ομάδες καρβοξυλικού οξέος στα άκρα. Έτσι μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα να απολέπιση και να σχηματιστεί ένα σταθερό, ανοιχτού καφέ χρώματος, μονοστρωματικό αιώρημα στο νερό. Λόγω της ευκολίας διαχείρισης του διαλύματος, της σταθερότητας και της ευκολίας της σύνθεσης, το GO έχει αναδειχθεί ως πρόδρομος για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα.

Άλλες ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι ότι μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα μη συμβατικό μαλακό υλικό όπως τα δισδιάστατα πολυμερή, τα ανισοτροπικά κολλοειδή, οι μαλακές μεμβράνες, οι υγροί κρύσταλλοι, ή ακόμη και οι αμφίφιλες ενώσεις. Οι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο είναι μία καλή εναλλακτική για εφαρμογές σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης αυτής του καθαρισμού του νερού. Οι λειτουργικές ομάδες παρέχουν το κατάλληλο περιβάλλον για μία ποικιλία αντιδράσεων που μπορεί να μεταβάλλει την επιφάνεια για την δημιουργία του χαρακτηρισμένου GO καθώς και άλλων υλικών βασισμένων στο γραφένιο. Επιπλέον, η διάσπαση του δικτύου σύνδεσης των  $sp^2$  από αυτές τις λειτουργικές ομάδες καθιστά GO ηλεκτρικά μονωτικό. Η αγωγιμότητα μπορεί, ωστόσο, να ανακτηθεί μερικώς με την αποκατάσταση της π-δικτύου μέσω χημικής, θερμικής ή ηλεκτροχημικής αναγωγής του GO, π.χ. ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO). Το RGO είναι ελλειπές και έτσι είναι λιγότερο αγωγίμο από το καθαρό γραφένιο, αλλά επαρκώς αγωγίμο για πολλές εφαρμογές.

#### 4.4.1. Η προσροφητική ικανότητα του γραφενίου και του GO στις οργανικές ενώσεις

Οι οργανικές ενώσεις ως ρύποι προκαλούν ανησυχία για το περιβάλλον διότι πρόκειται για πολύ τοξικές ενώσεις, με μεγάλη απαίτηση σε οξυγόνο, χαμηλή βιοαποικοδόμηση και υψηλή βιοσυσσώρευση στην τροφική αλυσίδα λόγω της λιποφιλικής τους φύσης. Μπορούν να βλάψουν τους υδρόβιους οργανισμούς και μικροοργανισμούς ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Σε αυτές τις ενώσεις ανήκουν οι φαινόλες οι αρωματικές αμίνες, τα φυτοφάρμακα, οι φαρμακευτικές ουσίες, και οι πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις.(Chowdhury et al, 2014)

Από μελέτη που έγινε για την απομάκρυνση φαινολών από υδατικό διάλυμα με την χρήση γραφενίου έδειξε άριστη εφαρμογή των μοντέλων ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Η μέγιστη προσροφητική μονοστρωματική ικανότητα βρέθηκε να είναι 53,19 mg /g σε pH 6.3, η αρχική συγκέντρωση φαινόλης=50 mg/L, η συγκέντρωση του προσροφητή=0,5 g/L, θερμοκρασία = 333 K και χρόνος παραμονής= 48 ώρες. Η κινητική της προσρόφησης ακολούθησε ένα ψευδό-δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, ενώ η θερμοδυναμική αξιολόγηση έδειξε μία ενδόθερμη και αυθόρμητου χαρακτήρα απορρόφηση της φαινόλης από το γραφένιο.

Πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν από τον Xu et al. για να διερευνήσει τη χρήση του γραφενίου για την αφαίρεση της δισφαινόλης-A (BPA) από υδατικό διάλυμα. Η ικανότητα απορρόφησης του γραφενίου για την BP A δεν έδειξε σημαντική μεταβολή σε ένα ευρύ φάσμα pH από 2,0 έως 7,0, και παρέμεινε περίπου 87 mg/g. Πέρα από το pH 7.0, η ικανότητα απορρόφησης BPA μειώθηκε απότομα και έφθασε ένα ελάχιστο περίπου 30 mg/g στο pH 11. Το γραφένιο ήταν αρνητικά φορτισμένο σε ολόκληρο το εύρος του pH. Για pH<8,0 η BPA βρίσκεται σε μοριακή μορφή και ως επί το πλείστον ιονίζεται σε μονοσθενή ή δισθενή ανιόντα μετά από δύο διαδοχικές απόπρωτονιώσεις στα pH 8,0 και 9,0, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η χαμηλή ικανότητα πρόσληψης BPA του γραφενίου σε αλκαλικά pH οφείλεται στην ισχυρή ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του γραφενίου και του ανιόντος της BP. Η κινητική προσρόφησης ακολουθεί ένα ψευδο-δεύτερης τάξης κινητικό μοντέλο, ενώ τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης ταίριαζαν απόλυτα με το μοντέλο ισόθερμης του

Langmuir. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης BPA στο γραφένιο, που υπολογίστηκε από την γραμμικοποιημένη εξίσωση του μοντέλου Langmuir, ήταν 181,82 mg/g σε 302,15 K.

Xu et al. εξήγησε ότι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεις ήταν ουσιαστικά υπεύθυνα για την υψηλή πρόσληψη προσρόφηση BPA στο γραφένιο. Η διαδικασία προσρόφησης βρέθηκε να είναι αυθόρμητη και εξώθερμος στη φύση. Τέλος, εξήχθη το συμπέρασμα ότι το γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη προσροφητικό για την απομάκρυνση του BPA. Wu et al, έχουν επίσης συναχθεί το συμπέρασμα ότι γραφενίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απομάκρυνση των φαινολικών ενώσεων, δηλαδή ακρυλονιτρίλιο και p-τολουολοσουλφονικό οξύ.

Πρώτη φορά αναφέρθηκε από τον Hartono η εφαρμογή του GO για προσρόφηση χουμικού οξέος σε υδατικό διάλυμα. Η προσροφητική ικανότητα του οξειδίου του γραφενίου ήταν μεγαλύτερη ακόμα και από αυτή του γραφίτη. Η μέγιστη ικανότητα του GO από ισόθερμη Langmuir ήταν 190mg/g, υψηλότερη κι από τον ενεργό άνθρακα. Σε μελέτες που έγιναν για την προσρόφηση αντιβιοτικών με χρήση οξειδίου του γραφενίου (GO) και συγκεκριμένα στις ουσίες: τετρακυκλίνη (tetracycline), δοξυκυκλίνη (doxycycline) και οξυκυκλίνη (oxycycline) φάνηκε ότι όσο αυξανόταν το pH ή η συγκέντρωση των κατιόντων νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) η προσρόφηση μειωνόταν. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στις π-π αλληλεπιδράσεις και στους δεσμούς των κατιόντων.

Η προσρόφηση στο οξύδιο του γραφενίου φαίνεται να εξαρτάται από τη μορφή του προσροφήματος, ιοντικό ή υδρόφοβο. Το GO διαθέτει ισχυρή οξύτητα και είναι αρνητικά φορτισμένο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζει υψηλή προσροφητικότητα σε βασικές χημικές ουσίες (πχ αμμωνία) καθώς και στα κατιόντα μέσω αντιδραστικής προσρόφησης η ιοντικών δεσμών. Τείνει να δημιουργεί διαστρωματικά συσσωματώματα λόγω ισχυρών ενδοπλεγματικών αλληλεπιδράσεων. (Wang et al, 2013)

## 5. Πειραματικό μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι διαδικασίες και οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης που εφαρμόστηκαν για την διεκπεραίωση του πειράματος: ποιες χημικές ενώσεις-αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν, η διαδικασία δημιουργίας των διαλυμάτων και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε.

### 5.1. Υλικά και αντιδραστήρια

Τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα ακόλουθα.

Γραφίτης, (Graphite powder, synthetic, ~ 325 mesh, 99.9995%, Alpha Aesar)

Sertraline hydrochloride ( $C_{17}H_{17}Cl_2N.HCl$ , >98%, Tokyo Chemical Industry, Tokyo, Japan, CAS No: 79559-97-0)

Citalopram hydrobromide ( $C_{20}H_{21}FN_2O.HBr$ , >98% formula weight 405.31, Tokyo Chemical Industry, Tokyo, Japan, CAS No: 59729-32-7)

Υπερμαγγανικό κάλιο, Potassium permanganate ( $KMnO_4$ , ≥99.0%, low in mercury, ACS Reagent)

Θειικό οξύ, Sulfuric Acid ( $H_2SO_4$ , 95.0-97.0%, ACS reagent)

Νιτρικό νάτριο, Sodium nitrate ( $NaNO_3$ , ≥99.0%, Reagent plus)

Υπεροξείδιο του υδρογόνου, Hydrogen peroxide solution ( $H_2O_2$ , 30% w/w, reagent ISO, SIGMA-ALDRICH,)

Υδροχλωρικό Οξύ, hydrochloric acid, ( $HCl$ , ≥37.0%, fuming, ACS reagent)

Χλωριούχο Βάριο, barium chloride, ( $BaCl_2$ , 99.9%, trace metals basis)

Ακετονιτρίλιο, acetonitrile, ( $C_2H_3N$ , ≥99.9%, CHROMASOLV for HPLC, Sigma-Aldrich)

Φωσφορικό νάτριο Sodium phosphate monobasic monohydrate ( $NaH_2PO_4 \cdot 1H_2O$ , Sigma- Aldrich)

Χλωριούχο νάτριο, Sodium chloride (NaCl, min. 99%, Penta Chemicals)

Υδροξείδιο του νατρίου, sodium hydroxide (NaOH,  $\geq 98\%$ , pellets, ACS reagent)

Όξινο φωσφορικό δινάτριο διυδρικό, Di-Sodium hydrogen phosphate dihydrate, (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, for analysis, EMSURE)

Δισόξινο φωσφορικό κάλιο, potassium dihydrogen phosphate , (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, EMPROVE)

Ενεργός άνθρακας, activated carbon, (GAC1240W), Norit.

Φίλτρα, (11μm, 110mm, Cat No 1001110, Whatman)

Το υπερκάθαρο νερό (UPW, pH=5.5, αντίσταση 18.2 MΩ στους 25°C) που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων και στην HPLC, έγινε σε σύστημα απόσταξης (simplicity UV της Merck Millipore)

Τα διαλύματα των ουσιών σιταλοπράμη και σεφτραλίνη δημιουργήθηκαν σε τρεις μορφές:

- Υπερκάθαρο νερό, τα χαρακτηριστικά του οποίου αναφέρθηκαν παραπάνω.
- Εμφιαλωμένο νερό της εταιρίας Samaria, η χημική σύσταση του οποίου σύμφωνα με την ίδια την εταιρία είναι η εξής:

pH=7.9

αγωγιμότητα = 306 μS/cm

σκληρότητα= 137 mg /L CaCO<sub>3</sub>

Επιπλέον περιέχονται, 33mg/L Ca<sup>2+</sup>, 14.1mg/L Mg<sup>2+</sup>, 7.3 mg/L Na<sup>+</sup>, <5mg/L K<sup>+</sup>, <0.1 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 148 mg/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 13.5 mg/L Cl<sup>-</sup> < 5mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, <5mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, <0.2mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

- Λύμα από δευτεροβάθμια επεξεργασία βιολογικού καθαρισμού, από τον βιολογικό του δήμου Χανίων, χωρίς να έχει υποστεί χλωρίωση. Το λύμα διηθήθηκε από φίλτρα υαλοβάμβακα τα οποία είχαν αποστειρωθεί σε κλίβανο στους 121 °C για 15 λεπτά. Τα χαρακτηριστικά που προέκυψαν είναι τα εξής: χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD) 11mg/L , NPOC 6.2mg/L, pH=8.1, αγωγιμότητα=832 μS/cm και σκληρότητα 77.5 mg/L CaCO<sub>3</sub>. Επιπλέον

περιέχονται, 146.48mg/L  $\text{Cl}^-$ , 207.98mg/L  $\text{HCO}_3^-$ , 90.15 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$ , 5.62 mg/L  $\text{NO}_3^-$ , 0.06 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ , 119.86 mg/L  $\text{Na}^+$ , 18.11 mg/L  $\text{K}^+$  43.12  $\text{Ca}^{2+}$  και 17.46mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ .

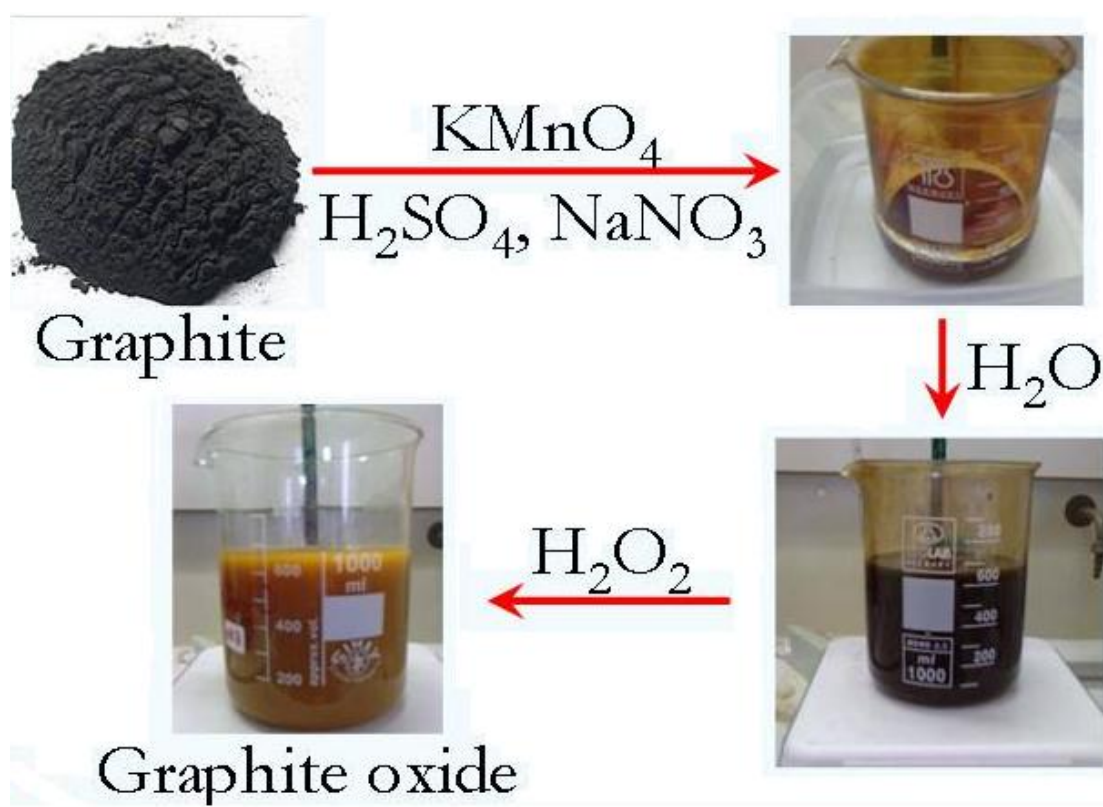
Η παρασκευή των αρχικών διαλυμάτων citalopram και sertraline έγινε διαλύοντας την εκάστοτε ουσία σε μία από τις τρεις μήτρες αναδεύοντας για μεγάλο χρονικό διάστημα σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς φως. Η ακριβής συγκέντρωση των αρχικών διαλυμάτων μετρήθηκε με την μέθοδο HPLC.

## 5.2. Σύνθεση του οξειδίου του γραφίτη

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφίτη πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μορφή της μεθόδου Hummers.

Συγκεκριμένα, σε δοχείο των 250ml προσθέτονται 100 mL πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$  με 5 gr γραφίτη (416nmol). Το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων (Branson 2510) για 2h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, προστίθενται σταδιακά 2.5g  $\text{NaNO}_3$ , έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές μίγμα. Η προσθήκη του  $\text{NaNO}_3$ , πραγματοποιείται σε παγό-λουτρό ( $T=0^\circ\text{C}$ ) και υπό συνεχή ανάδευση. Η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη συνεχίζεται με αργή προσθήκη 15gr  $\text{KMnO}_4$  ( $T=0^\circ\text{C}$ ) και συνεχή ανάδευση. Αφού θερμανθεί το σκεύος που περιέχει το μίγμα της αντίδρασης στους  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  (χρήση υδατόλουτρου) και αναδευτεί σε για 2 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία, σχηματίζεται μία παχύρευστη καφέ-πράσινη πάστα στην οποία προστίθενται 230 mL απιονισμένου νερού αργά, και το διάλυμα αναδεύεται για περίπου 15 λεπτά στους  $90^\circ\text{C}$ . Τέλος, προστίθενται επιπλέον 700 mL απιονισμένου νερού, και στην συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη 50 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  για την εξουδετέρωση της περίσσειας  $\text{KMnO}_4$ . Κατά την προσθήκη του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σχηματίζονται φυσαλίδες σε όλο τον όγκο του διαλύματος ενώ σταδιακά το χρώμα αλλάζει από σκούρο καφέ σε ανοιχτό καφέ-κίτρινο. Μετά από 15 λεπτά ανάδευσης, το μίγμα διηθείται (φίλτρα Whatman (1), 11  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  110mm, No 1001 110) και η καφέ πάστα οξειδίου του γραφίτη που προκύπτει, ξεπλένεται με 4L υδατικού διαλύματος  $\text{HCl}$  (3.4%) για την απομάκρυνση εναπομεινάντων θειικών ιόντων (η παρουσία ή απουσία ιόντων θειικού ελέγχθηκε με την προσθήκη λίγων σταγόνων από υδατικό διάλυμα  $\text{BaCl}_2$ , - σε περίπτωση παρουσίας θειικών ιόντων σχηματίζεται ένα λευκό ίζημα  $\text{BaSO}_4$ ). Τελικά, η

καφέ-κίτρινη πάστα αραιώνεται σε 600 mL απιονισμένου νερού και αναδεύεται όλη τη νύκτα. Η διαδικασία του πλυσίματος με απιονισμένο νερό συνεχίζεται κατά τον ίδιο τρόπο μέχρι να σταθεροποιηθεί το pH του διαλύματος. Μετά από αρκετές πλύσεις (10 πλύσεις), το τελικό pH είναι περίπου 3. Με το τέλος της διαδικασίας των πλύσεων το τελικό διάλυμα φυγοκεντρείται στις 3900 rpm για 15 λεπτά για τη συλλογή του στερεού προϊόντος οξείδωσης του γραφίτη, και τελικά ξηραίνεται στους 70 °C όλη τη νύχτα (Graphite Oxide).



Εικόνα 4: Διαδικασία οξείδωσης γραφίτη.(μέθοδος Hummers)

### 5.3. Διαδικασία «απολέπισης» του οξειδίου του γραφίτη (Exfoliation process)

Η διαδικασία της οξείδωσης του γραφίτη ακολουθείται από την διαδικασία «απολέπισης» (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη. Συγκεκριμένα, υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφίτη συγκέντρωσης 1g/L, τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Το καφέ αιώρημα που προκύπτει, φυγοκεντρείται 4 φορές στις 2000 rpm για 5 λεπτά ώστε να απομακρυνθούν τα μεγάλα σωματίδια (un-exfoliated graphite oxide). Το υπερκείμενο διάλυμα στην συνέχεια συλλέγεται και φυγοκεντρείται σε πολύ

υψηλή ταχύτητα, (δηλ. 20.000 rpm) έως ότου το υπερκείμενο διάλυμα να είναι πρακτικά διαφανές. Το στερεό ίζημα από τη φυγοκέντριση υψηλής ταχύτητας συλλέγεται και ξηραίνεται στους 70 ° C όλη τη νύχτα (graphene oxide, GO).

## **5.4. Πειραματική διαδικασία προσρόφησης**

### **5.4.1. Πειραματική διάταξη**

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα δοχεία των 500ml με διπλό τοίχωμα, τα οποία ήταν συνδεδεμένα μέσω σωλήνα με ένα σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας (ISCO, CRIOTERM GTR 2000). Το σύστημα αυτό διατηρούσε σταθερή τη θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τα δοχεία ήταν τοποθετημένα πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες έτσι ώστε να αναδεύονται σταθερά κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η απαιτούμενη ποσότητα ήταν 300ml διαλύματος και οι παράμετροι που άλλαζαν ήταν είτε η συγκέντρωση της εκάστοτε ουσίας, είτε η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, ο διαλύτης, το pH, καθώς επίσης και ο προσροφητής.

Όλα τα πειράματα είχαν απαιτούμενη συγκέντρωση οξειδίου του γραφενίου (HGO) 100mg/L σε 300 ml διαλύματος. Η ζύγιση των 30mg HGO πραγματοποιήθηκε σε ζυγαριά ακριβείας.

Οι μετρήσεις λαμβάνονταν για 0h (αρχικό δείγμα χωρίς την προσθήκη HGO) , 1h, 2h, 4h, και 6h και εκτός από τη συγκέντρωση γινόταν μέτρηση pH κάθε φορά. Το πεχάμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας meddler Toledo.

Κάθε φορά που λαμβάνονταν ένα δείγμα, 2mL περίπου, τοποθετούνταν σε κωνικά φιαλίδια για να υποστούν φυγοκέντριση για 15 mins στα 13200 rpm έτσι ώστε να απομακρυνθεί το οξύδιο του γραφενίου. Η φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε είναι η Eppendorf Microcentrifuge 5415D . Η συγκέντρωση της σετραλίνης / σιταλοπράμης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) που θα αναπτυχθεί παρακάτω.



#### 5.4.2. Πειράματα προσρόφησης

Οι θερμοκρασίες που έγιναν τα πειράματα ήταν 10°C, 25°C, και 40°C. Για κάθε θερμοκρασία μελετήθηκαν διαλύματα με συγκεντρώσεις 40mg/L, 30mg/L, 20mg/L, και 10mg/L σε υπερκάθαρο νερό.

Επίσης έγιναν πειράματα προσρόφησης για διαφορετικά pH με χρήση buffer σε συγκέντρωση 10ml/L. Τα buffer για την σερτραλίνη είχαν συγκέντρωση 1mM ενώ για την σιταλοπράμη 5mM. Οι τιμές στις οποίες έγιναν πειράματα ήταν για pH 4, 5, 6, 7, 8, 9. Επίσης έγινε ένα πείραμα με εμπορικά διαθέσιμο ενεργό άνθρακα 1240W με συγκέντρωση 10mg/L στους 25°C σε υπερκάθαρο νερό. Το συγκεκριμένο πείραμα είχε διάρκεια 6 ημέρες, με μετρήσεις κάθε 3 ώρες τις πρώτες 6 ώρες, κάθε 6 ώρες για το υπόλοιπο 24ωρο, και κάθε 12 ώρες για τις υπόλοιπες 5 ημέρες διεξαγωγής του πειράματος. Ακόμα, έγινε ένα πείραμα με εμφιαλωμένο νερό Samaria. Η συγκέντρωση ήταν στα 10 mg/L και η θερμοκρασία στους 25°C, με δείγματα να λαμβάνονται 0h, 30 min, 1h, 90 min, 2h, 3h, 4h, 5h, και 6h.

#### 5.5. Μέθοδοι μέτρησης

##### HPLC

Η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των ουσιών έγινε με τη χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης – High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι ο Alliance 2695 του οίκου Waters.

Ο χρωματογράφος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) σειράς φωτοδιοδίων (Photodiode Array Detector) Waters 996. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Zorbax Bonus-RP της Agilent (USA) με διαστάσεις 4,6 \* 150 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία είχε συνδεθεί η προ- στήλη (Security guard) διαστάσεων 4,0 × 3,0 mm του οίκου Phenomenex.

Η σύσταση της κινητής φάσης δεν μεταβαλλόταν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης (ισοκρατική έκλουση) και αποτελούνταν από μίγμα 65% κατ' όγκο φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (buffer solution) συγκέντρωσης 0,02 M, pH=4,5 και από

35% ακετονιτριλίου. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30°C, ενώ ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 100 μL. Η ροή ήταν 1 mL/min και η διάρκεια της εκάστοτε ανάλυσης καθορίστηκε στα 10 min, καθώς ο χρόνος κατακράτησης ή έκλουσης (retention time) της ουσίας ήταν περίπου στα 5,5 min. Τέλος, το μήκος κύματος του ανιχνευτή ήταν στα 220 nm, μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της απορρόφησης της σετραλίνης και 238 nm για την σιταλοπράμη.

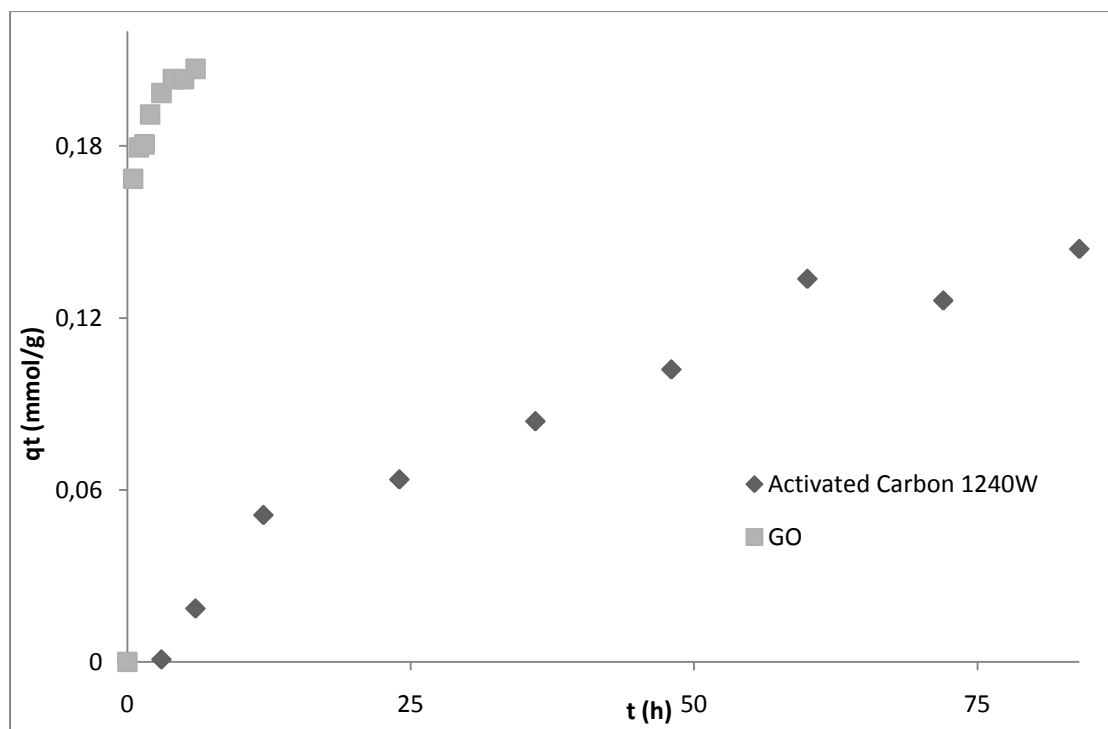
## 6. Αποτελέσματα

### 6.1. Συγκριτικά αποτελέσματα οξειδίου του γραφενίου και ενεργού άνθρακα.

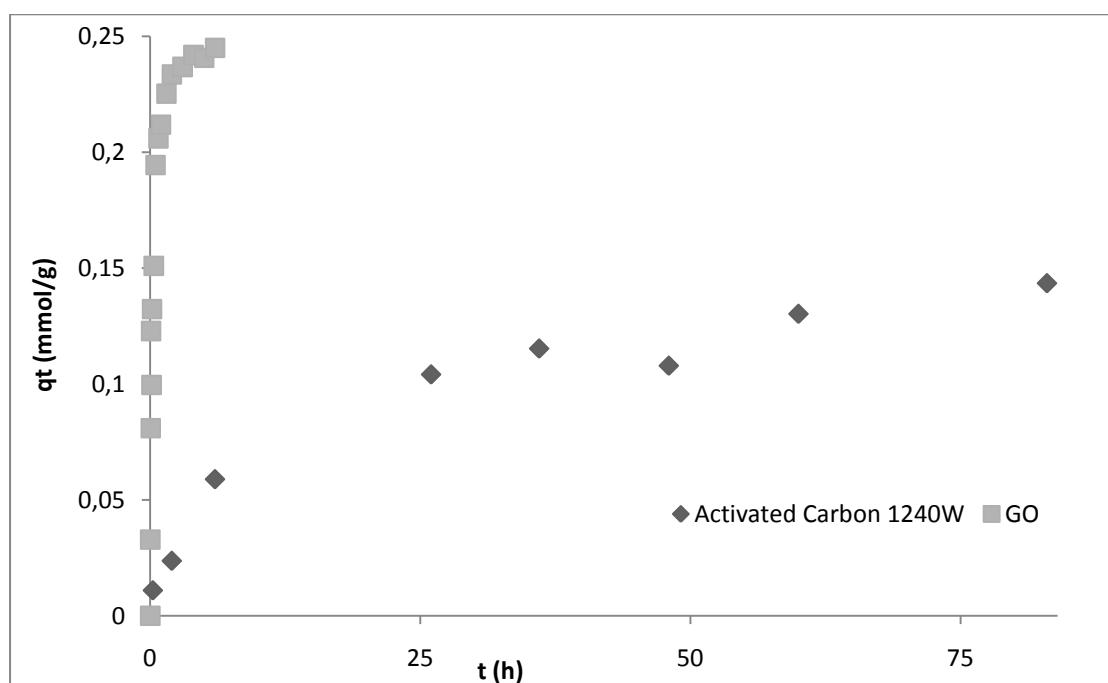
Αρχικά, παρουσιάζονται τα διαγράμματα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα σε σχέση με το οξύδιο του γραφενίου. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο ενεργός άνθρακας είναι ο πλέον γνωστός και συχνά χρησιμοποιούμενος προσροφητής και γι αυτό το λόγο θεωρήθηκε απαραίτητο να γίνει σύγκριση.

Οι συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος ήταν κοινές για να μπορούν να εξαχθούν ασφαλή αποτελέσματα. Πιο αναλυτικά, τα πειράματα έγιναν στους 25 °C, για συγκέντρωση ουσίας (κοινή για citalopram και sertraline) 10ppm, και συγκέντρωση προσροφητή 100mg/l. Ο χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων εξαρτάται από το χρόνο που χρειάστηκε ο προσροφητής να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας.

Στο σχήμα 1α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ουσία citalopram ενώ στο 1β τα αποτελέσματα για την ουσία sertraline.



Εικόνα 5.α: Συγκριτικά αποτελέσματα Activated Carbon και Graphene Oxide για την ουσία Citalopram



Εικόνα 5.β: Συγκριτικά αποτελέσματα Activated Carbon και Graphene Oxide για την ουσία Sertraline.

Όπως είναι εμφανές και από τα δύο διαγράμματα η ποσότητα ουσίας που προσροφάται από το οξείδιο γραφενίου είναι αρκετά μεγαλύτερη (0,207 mmol/g και 0,245 mmol/g για cit και ser αντίστοιχα) από αυτήν που προσροφάται σε ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα (0,144 mmol/g και για τις δύο ουσίες). Αξιοσημείωτη είναι και η διαφορά χρόνου που επιτυγχάνεται η ισορροπία, καθώς ο ενεργός άνθρακας χρειάστηκε 108 hrs, σε αντίθεση με το οξείδιο του γραφενίου που χρειάζεται μόλις 6hrs.

## 6.2. Κινητική Προσρόφησης

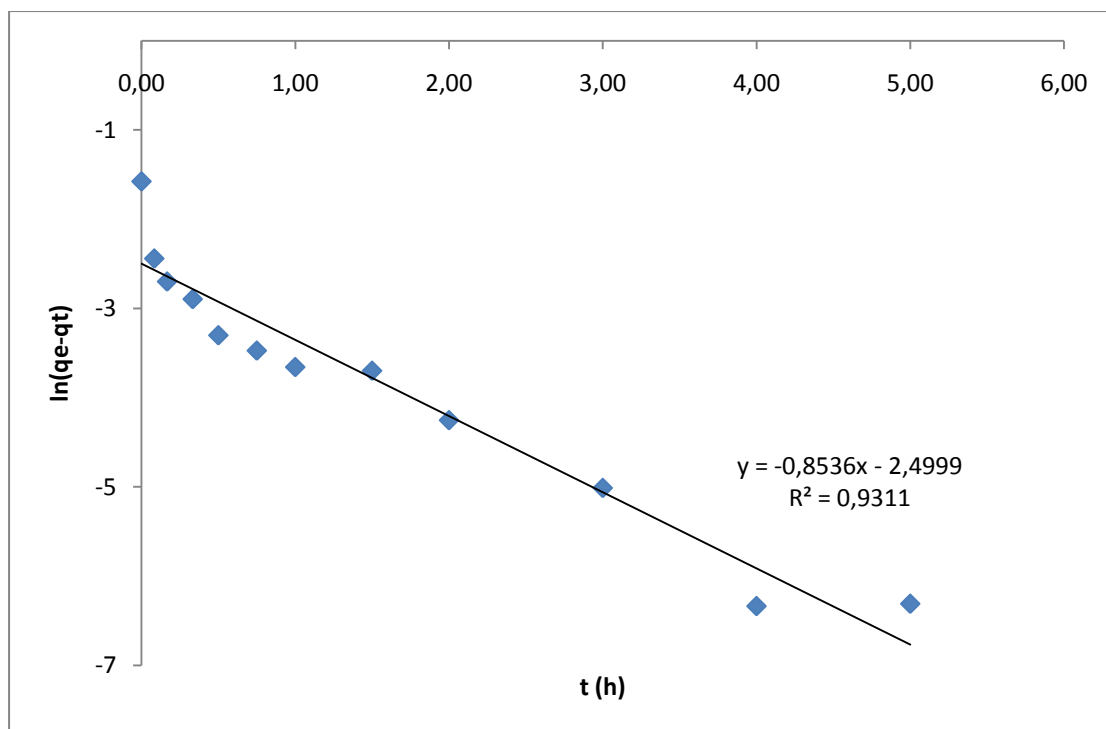
Η κινητική της προσρόφησης μελετήθηκε για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης. Στο σχήμα 1 φαίνεται η προσροφητική ικανότητα σε συνάρτηση με το χρόνο. Η προσροφητική ικανότητα του GO αυξάνεται γρήγορα με το χρόνο την πρώτη μισή ώρα και αρχίζει να σταθεροποιείται αργά μέχρι τελικά να φτάσει το σημείο ισορροπίας στις πέντε ώρες. Το πείραμα συνεχίστηκε μέχρι τις 6 ώρες για να διασφαλιστεί η ισορροπία. Η προσροφητική ικανότητα υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (6.1.)$$

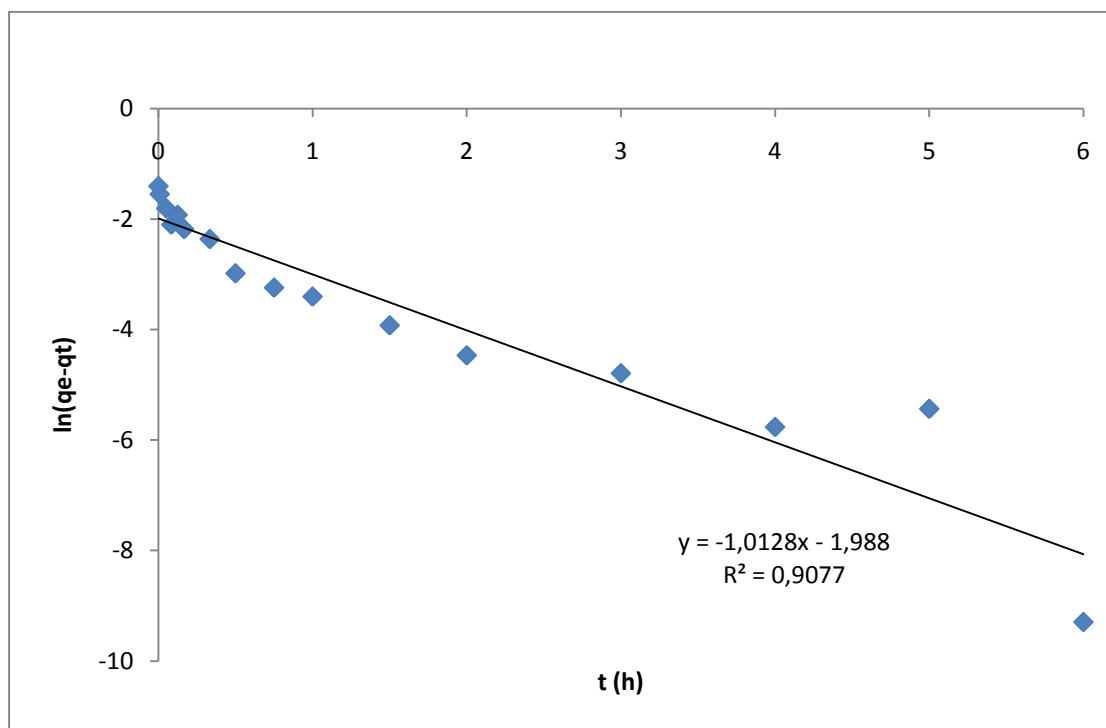
οπού τα  $C_0$ ,  $C_e$  είναι η αρχική και τελική συγκέντρωση των SSRI ουσιών αντίστοιχα,  $V$  είναι ο όγκος του διαλύματος και  $m$  η μάζα του προσροφητή.

Για τη μελέτη της κινητικής δύο είναι τα συμβατικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το φαινόμενο η ψευδώς πρώτης τάξης και η ψευδώς δεύτερης τάξης. Η ψευδώς πρώτης τάξης εκφράζεται από τον τύπο:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6.2)$$



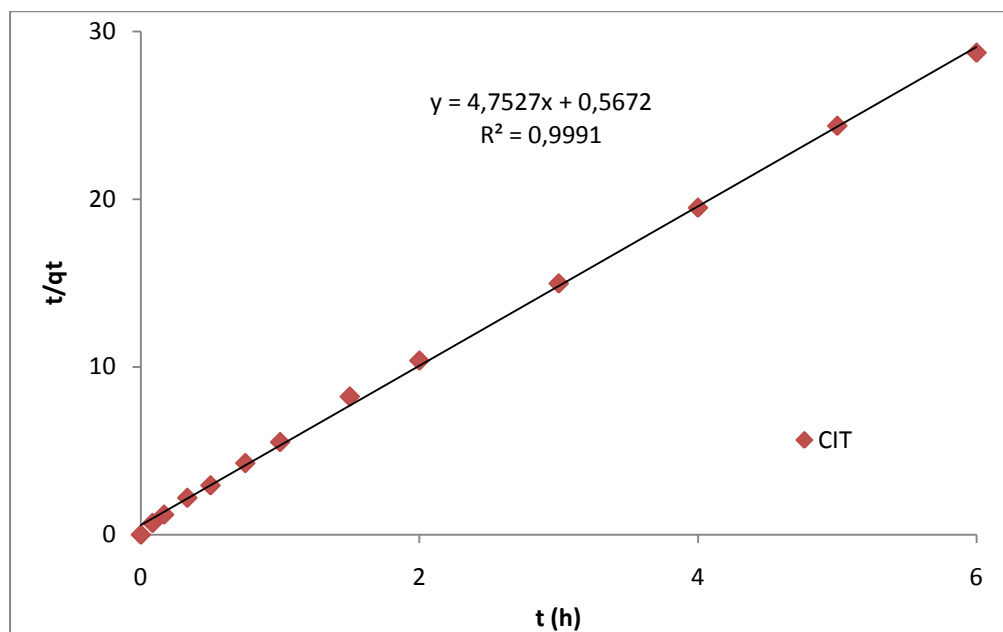
Εικόνα 6.α: Διάγραμμα Citalopram εξίσωση ψευδώς πρώτης τάξης.



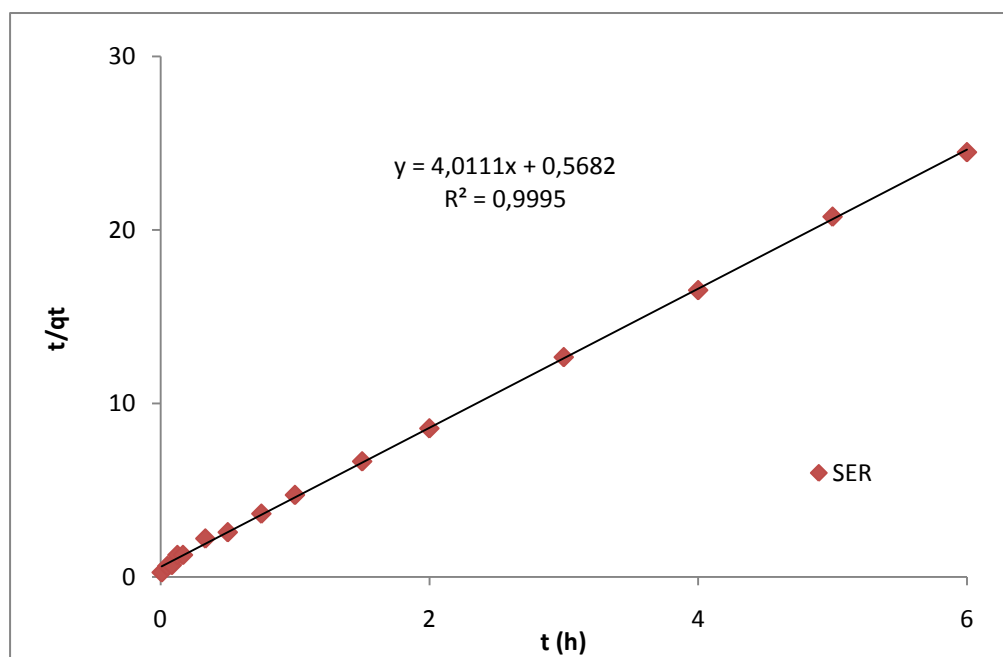
Εικόνα 6.β: Διάγραμμα Sertraline Εξίσωση ψευδώς πρώτης τάξης.

ενώ η ψευδώς δεύτερης από την εξίσωση.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.3.)$$



Εικόνα 7.α: Διάγραμμα Citalopram. Εξίσωση ψευδώς δευτερης τάξης.



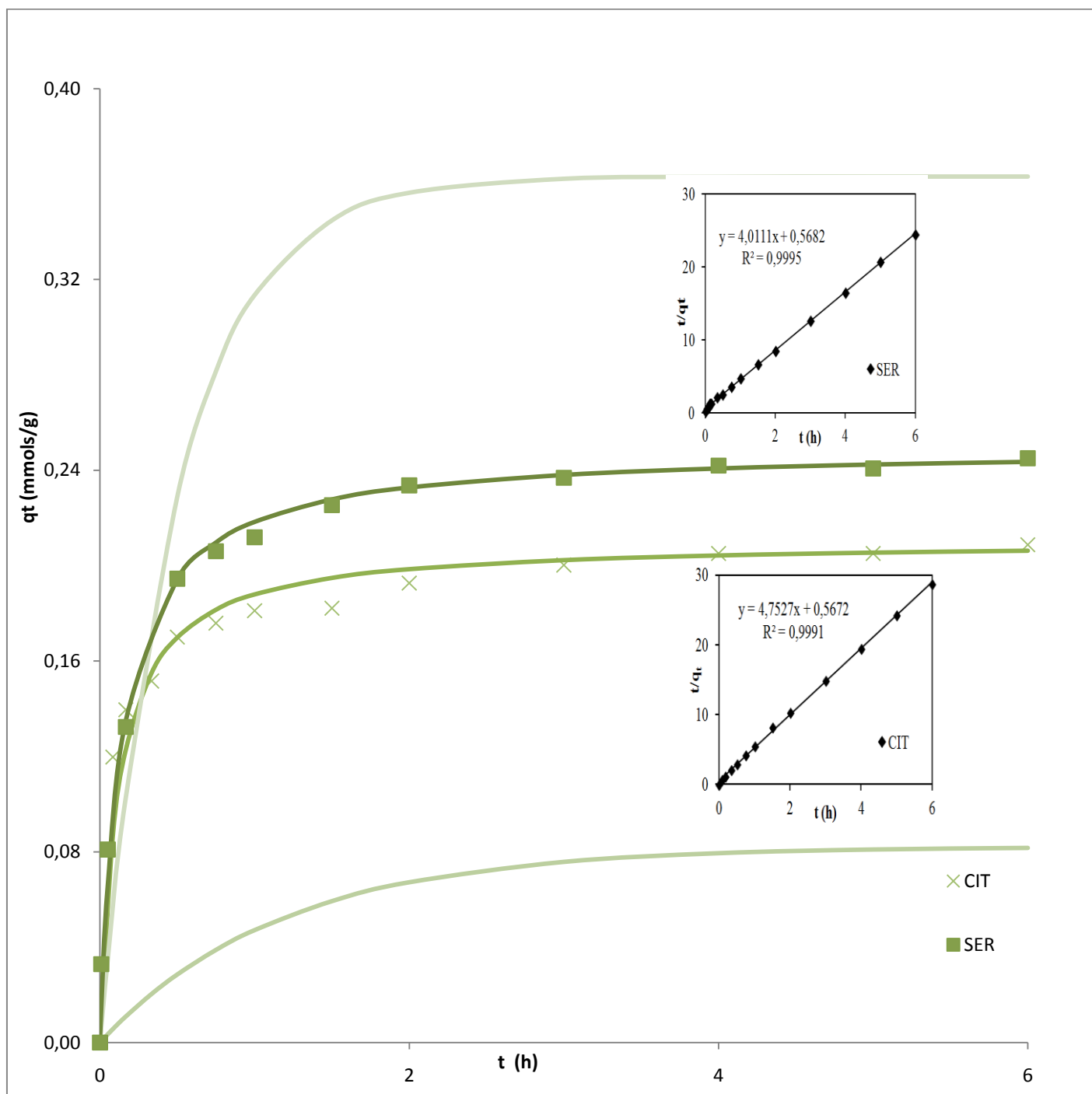
Εικόνα 7.β: Διάγραμμα Sertraline. Εξίσωση ψευδώς δευτερης τάξης.

Οι κινητικές παράμετροι και οι συσχετισμοί των μεταβλητών για την απομάκρυνση των ουσιών CIT και SER από το GO συνοψίζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Παράμετροι και συντελεστές των γραφημάτων για γραμμικές εξισώσεις.

Citalopram							
1 <sup>st</sup> order				2 <sup>nd</sup> order			
$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (1/h)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$h$ (mg/g·h)	$R^2$
0.207	0.8536	0.9311	0.082	0.1880	0.1700	1.7630	0.9991
Sertraline							
1 <sup>st</sup> order				2 <sup>nd</sup> order			
$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (1/h)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$h$ (mg/g·h)	$R^2$
0.245	1.988	0.908	0.363	28.316	0.249	1.760	1.00





Εικόνα 8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της επίδρασης του χρόνου προς την προσροφούμενη ουσία ανά γραμμάριο προσροφητή και για τις δύο ουσίες. Με αχνή γραμμή φαίνεται η ψευδώς πρώτης τάξης απόδοση της σχέσης ενώ με την έντονη γραμμή η απόδοση της ψευδώς δεύτερης τάξης.

Η παράμετρος  $R^2$  για την δεύτερης τάξης υπολογίστηκε 0.99 αρκετά υψηλότερη από εκείνη της πρώτης. Επίσης υπάρχει πλήρης συμφωνία μεταξύ της θεωρητικά υπολογισμένης και της πειραματικά προσδιορισμένης τιμής της προσροφητικής ικανότητας για το μοντέλο δεύτερης τάξης. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό, ότι το μοντέλο δεύτερης τάξης ταιριάζει στην περιγραφή της προσρόφησης των δύο ουσιών περισσότερο ενώ το μοντέλο πρώτης τάξης αποτυγχάνει πλήρως να το περιγράψει.

Για την καλύτερη εφαρμογή, έγιναν διαγράμματα και με μη γραμμικά μοντέλα ψευδό-πρώτης και ψευδό-δεύτερης τάξης. Για τη μη γραμμική μορφή της ψευδό-πρώτης τάξης χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$q(t) = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.4.)$$

η εξίσωση δηλαδή είναι της μορφής

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad (6.5.)$$

“Exponential Rise to Maximum equation, Single, 2 Parameter” equation of SigmaPlot™

Ενώ για τη μη γραμμική μορφή της ψευδώς δεύτερης τάξης χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

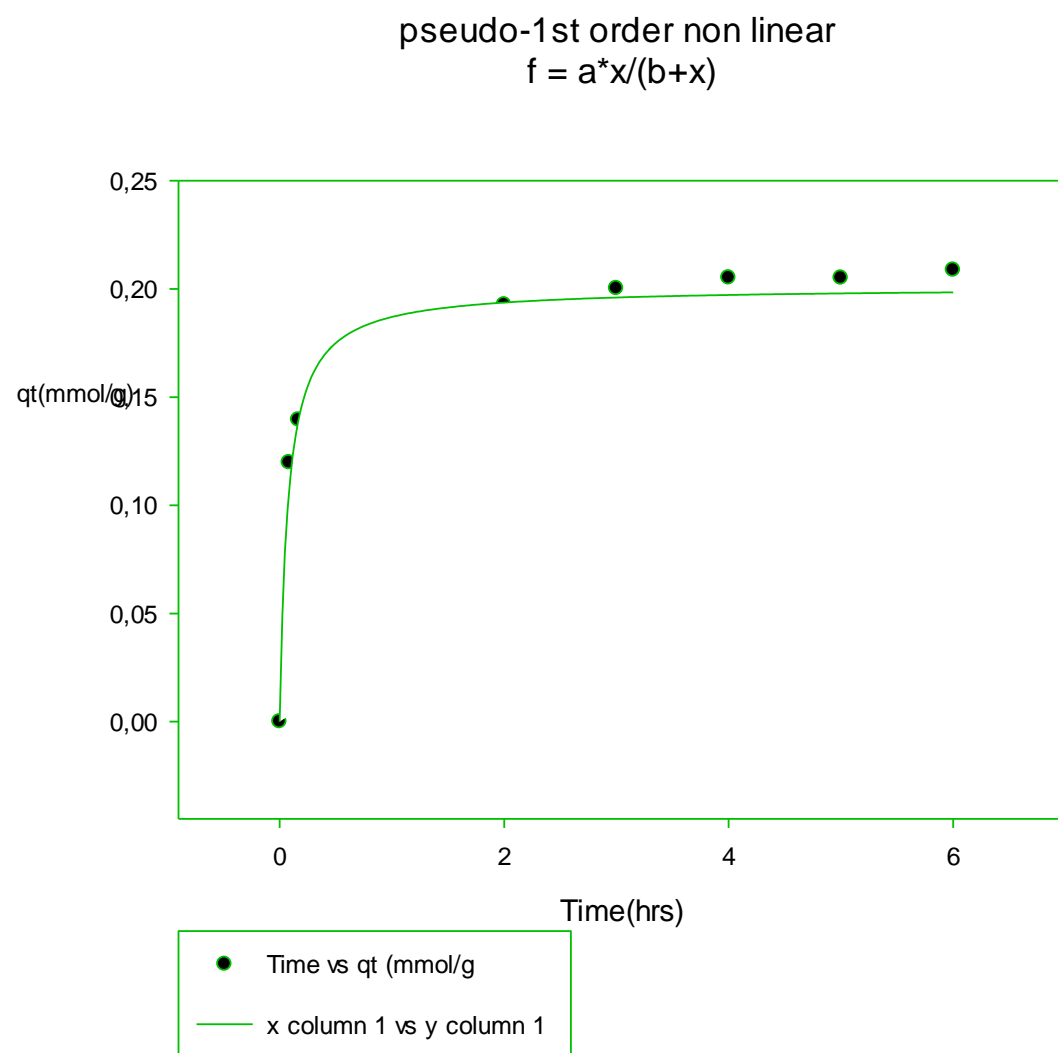
$$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6.6.)$$

Δηλαδή της μορφής

$$y = \frac{ax}{b + x} \quad (6.7.)$$

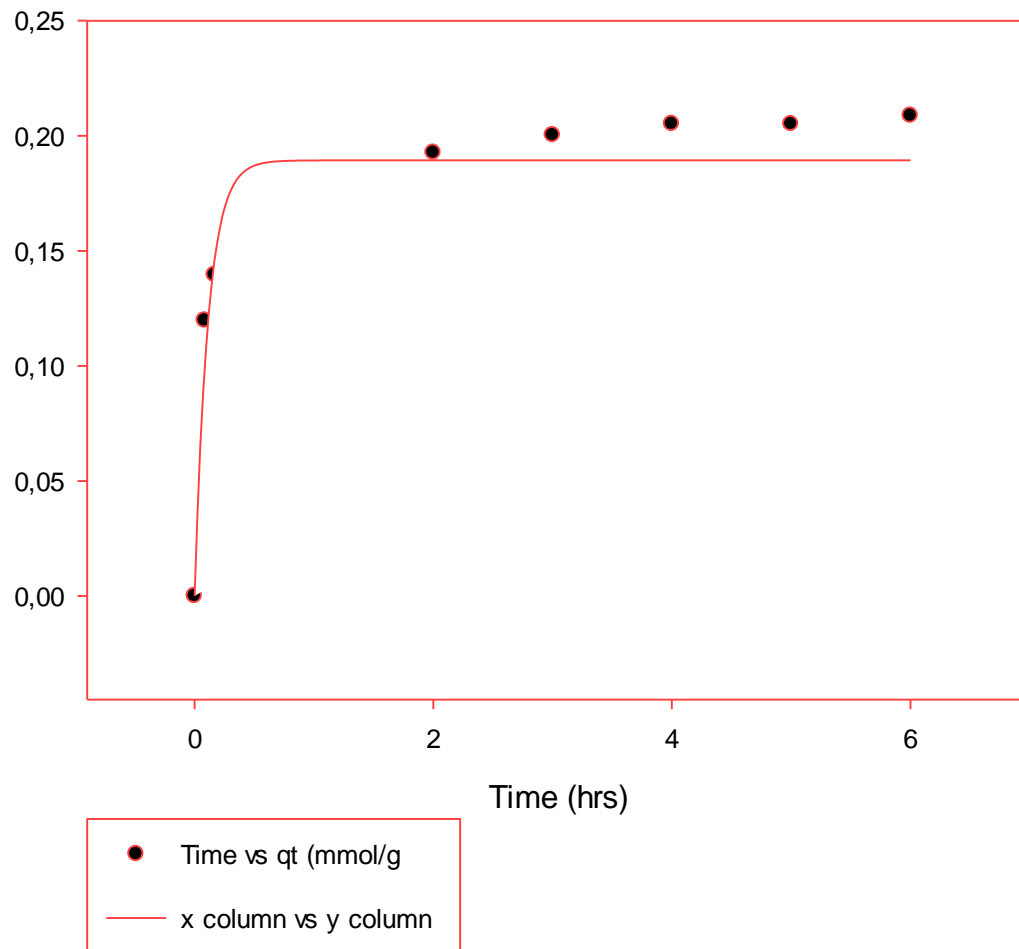
“Hyperbola equation, Single Rectangular, 2 Parameter” of SigmaPlot™

Για τη σιταλοπράμη τα διαγράμματα των μη γραμμικών εξισώσεων είναι τα εξής:



Εικόνα 9: Ψευδό-πρώτης τάξης μη γραμμικό μοντέλο για την ουσία σιταλοπράμη.

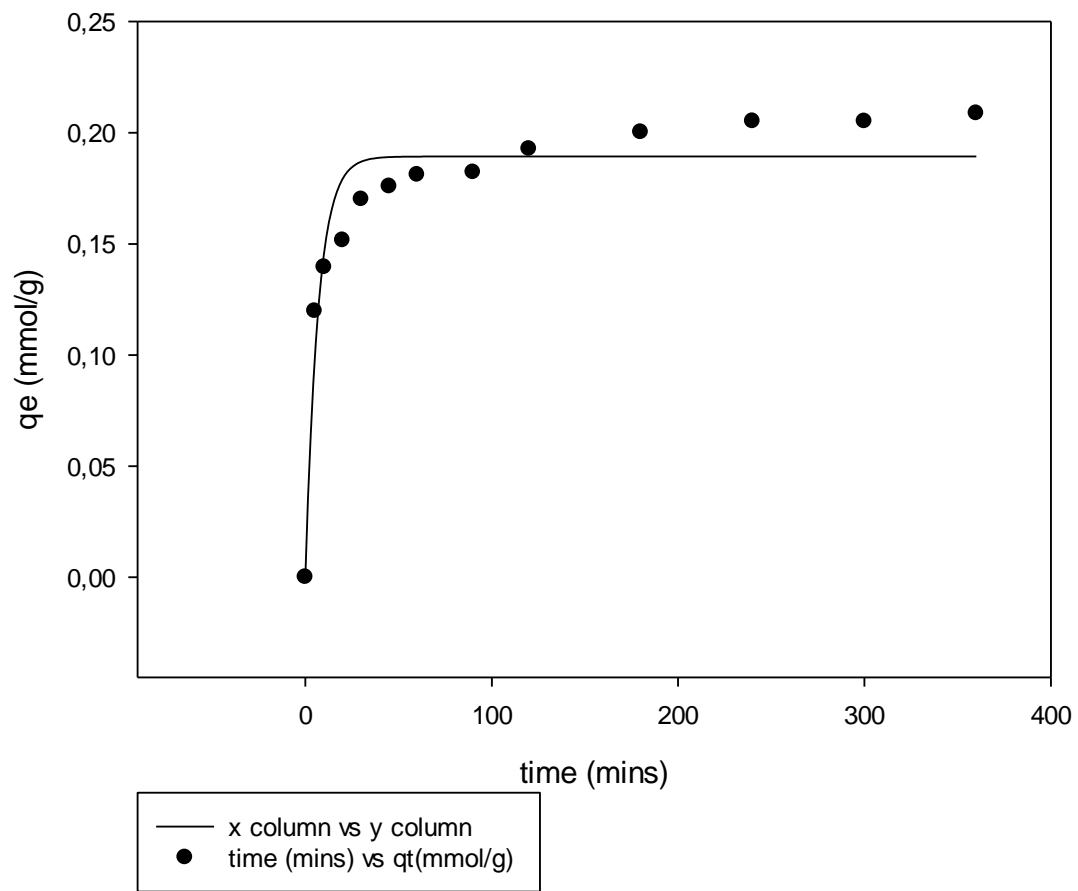
pseudo-2nd order non linear  
 $f = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$



Εικόνα 10: Ψευδό-δεύτερης τάξης μη γραμμικό μοντέλο για την ουσία σιταλοπράμη.

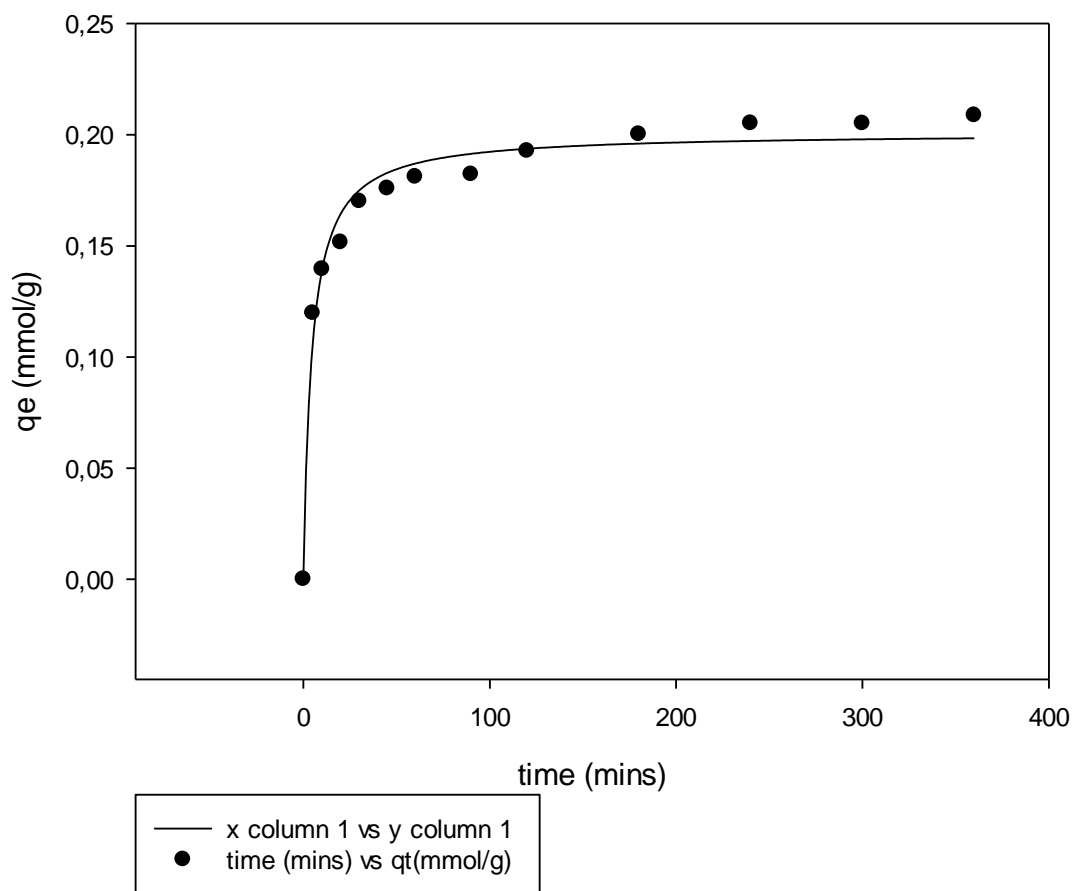
Για την σερτραλίνη τα διαγράμματα των μη γραμμικών εξισώσεων είναι τα εξής:

sertraline 1st order  
 $f = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x))$



Εικόνα 11: Ψευδό-πρώτης τάξης μη γραμμικό μοντέλο για την ουσία σετραλίνη.

sertraline 2nd order  
 $f = a \cdot x / (b + x)$



Εικόνα 12: Ψευδό-δεύτερης τάξης μη γραμμικό μοντέλο για την ουσία σετραλίνη.

Πίνακας 4: Παράμετροι και συντελεστές γραφημάτων για μη γραμμικές εξισώσεις.

Citalopram						
1 <sup>st</sup> order				2 <sup>nd</sup> order		
$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (1/h)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g0)	$k_2$ (g/mg·h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$
0.207	0,1472	0.9250	0.1893	1,123	0.2009	0.9796
Sertraline						
1 <sup>st</sup> order				2 <sup>nd</sup> order		
$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (1/h)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·h)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$
0.245	0,0863	0.9351	0.2278	0,511	0.245	0,9747

Από τα αποτελέσματα της εφαρμογής των μη γραμμικών μοντέλων για την κινητική μελέτη της προσρόφησης παρατηρείται πολύ μεγαλύτερη ταύτιση των πειραματικών δεδομένων. Για τη δημιουργία των μη γραμμικών διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Sigma Plot, στο οποίο δόθηκαν απευθείας δεδομένα για τις μεταβλητές  $x$  και  $y$  και με τη βοήθεια της εφαρμογής της μη γραμμικής παλινδρόμησης (non linear regression) στις παραπάνω εξισώσεις έγινε ο προσδιορισμός των  $a$  και  $b$ , δηλαδή  $q_e$ ,  $k_1$  και  $q_e$ ,  $k_2$  για την ψευδό-πρώτης και την ψευδό-δεύτερης τάξης αντίστοιχα.

### 6.3. Ισόθερμες

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται συνήθως για να καταγράψουν την αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητή – προσροφήματος όταν η διαδικασία φτάσει σε σημείο ισορροπίας. Στις εικόνες 13-20 παρουσιάζονται οι ισόθερμες για τρεις θερμοκρασίες  $10^\circ \text{C}$ ,  $25^\circ \text{C}$ , και  $40^\circ \text{C}$ , για τις ουσίες σιταλοπράμη και σερτραλίνη αντίστοιχα.

Για την περιγραφή των ισόθερμων χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Freundlich και Langmuir. Από τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι η ικανότητα αυξάνει όσο αυξάνει η συγκέντρωση της ουσίας στο σημείο ισορροπίας και φτάνει σε κορεσμό σταδιακά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αυξανόμενη κινητήρια δύναμη της κλίσης της συγκέντρωσης, γιατί η συγκέντρωση της σιταλοπράμης και σερτραλίνης μπορεί να επιταχύνει την διάχυση των μορίων των ουσιών.

Το μοντέλο Langmuir έχει τις παραδοχές ότι αφενός η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μία ομοιογενή επιφάνεια, η οποία αποτελείται από μία μοναδική στοιβάδα, και ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων. Η γενική εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι:

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m k_1} \quad (6.8)$$

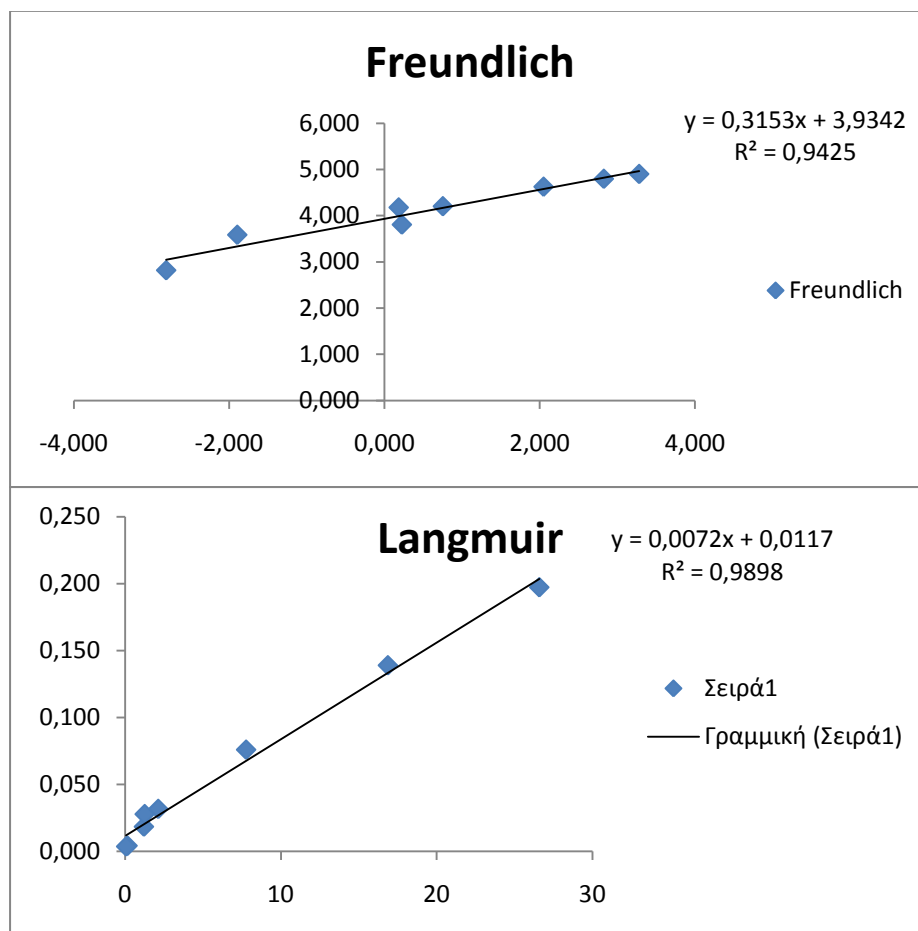
Το μοντέλο Freundlich είναι ένα εμπειρικό μοντέλο βασισμένο στην παραδοχή ότι η προσρόφηση γίνεται από πολλαπλές στοιβάδες σε ετερογενείς επιφάνειες. Η γενική εξίσωση του μοντέλου Freundlich είναι:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln k_F \quad (6.9.)$$

Μετά την γραμμικοποίηση των μοντέλων μπόρεσαν να υπολογιστούν οι παράμετροι  $q_m$ ,  $k_1$  για το μοντέλο Langmuir και  $n$ ,  $k_F$  για το μοντέλο Freundlich.

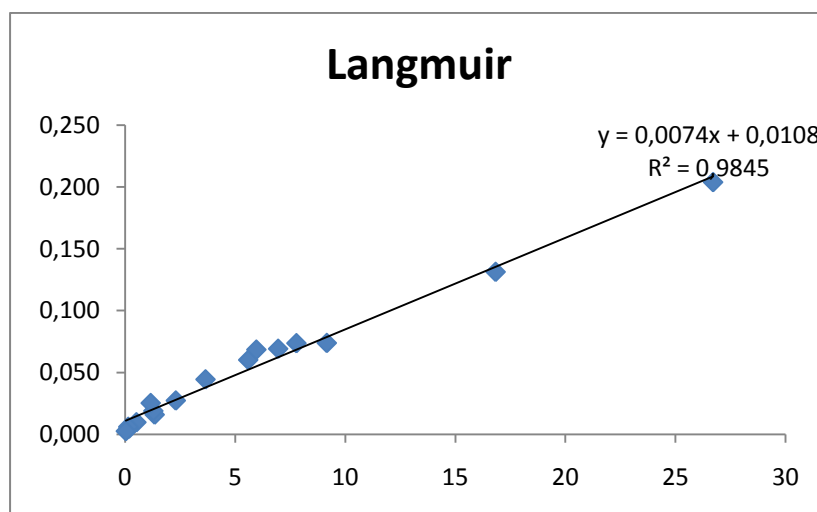
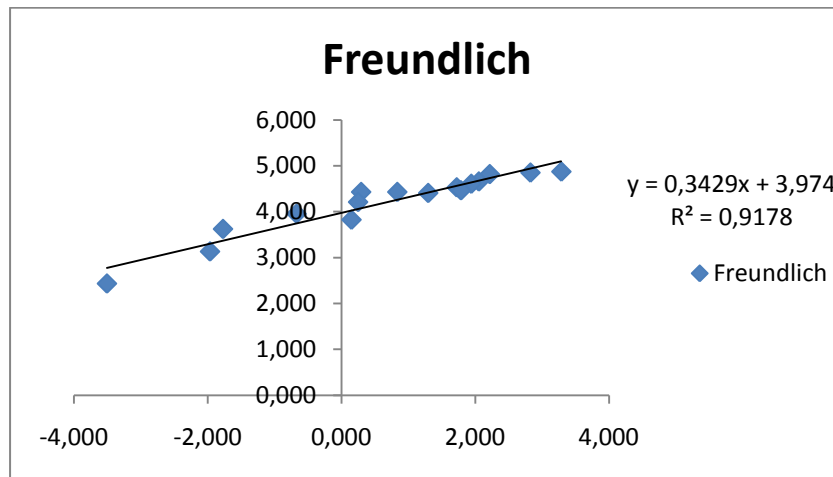
### Σερτραλίνη

10°C

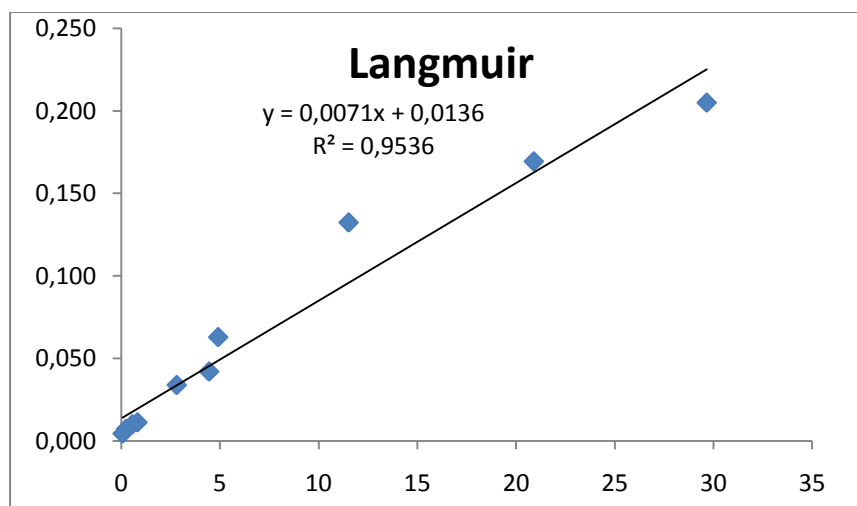


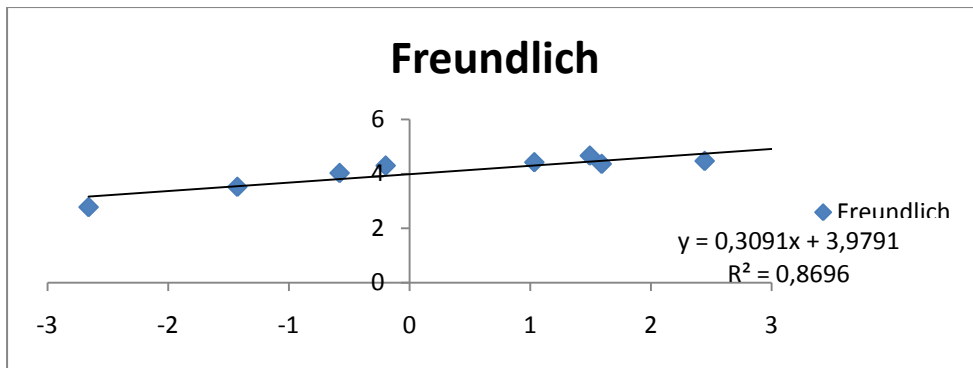


25°C



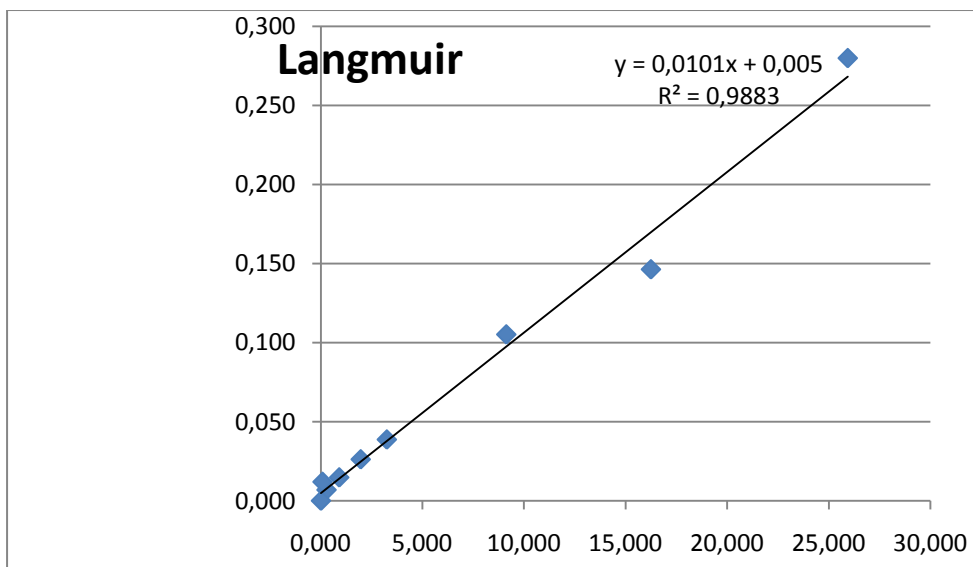
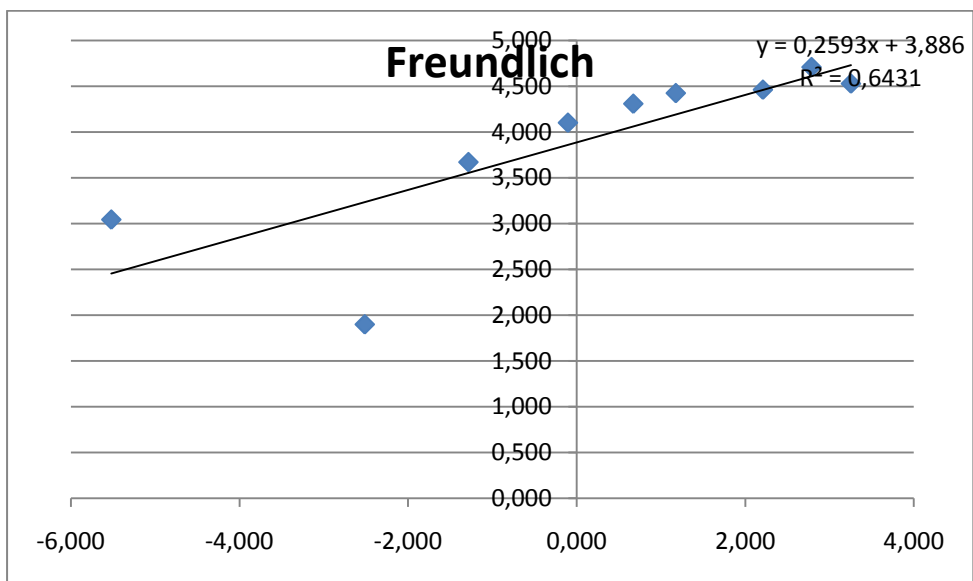
40°C



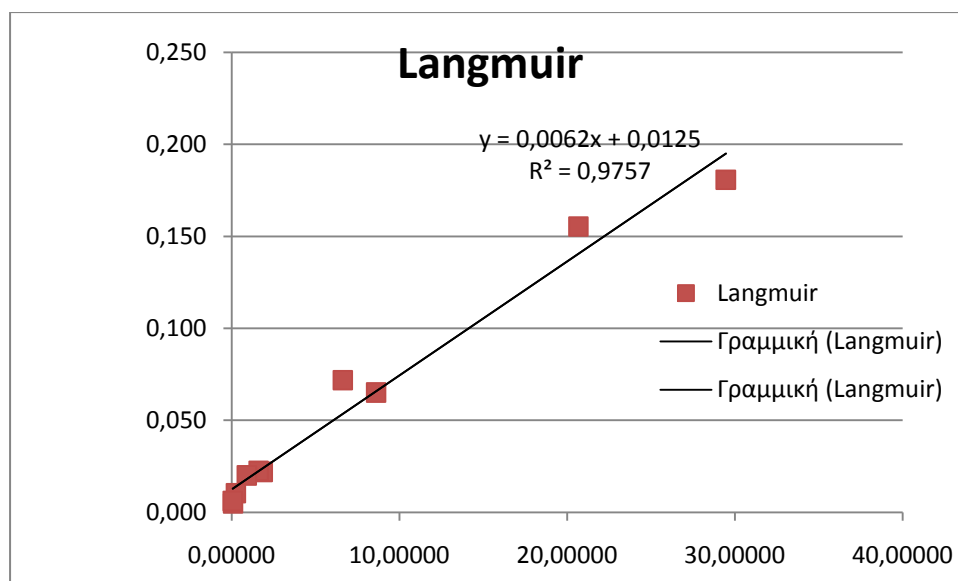
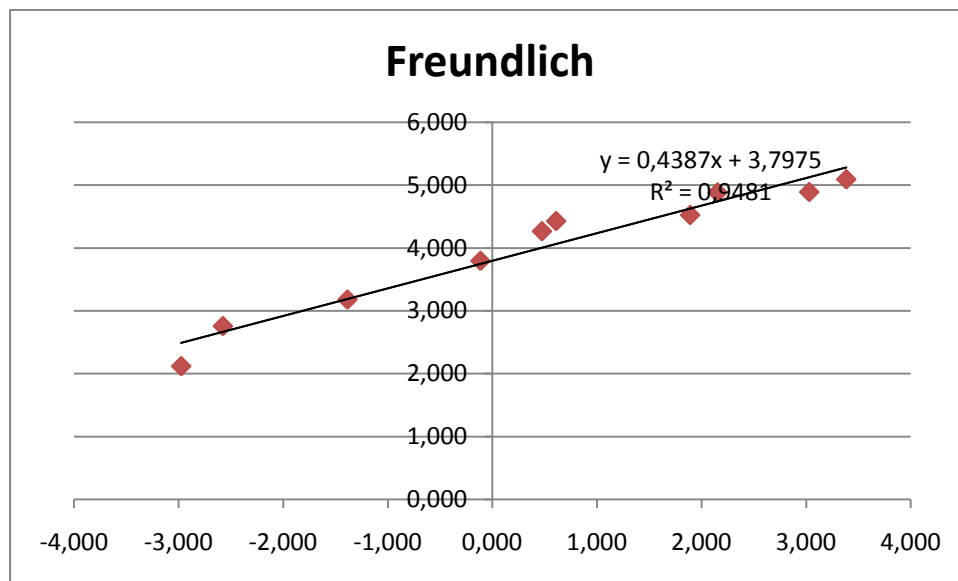


## Σιταλοπράμη

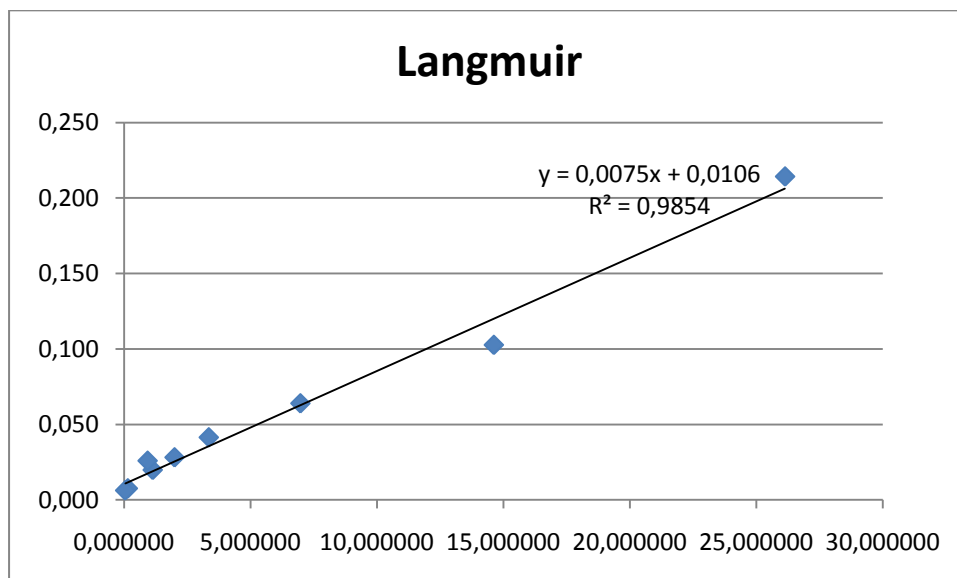
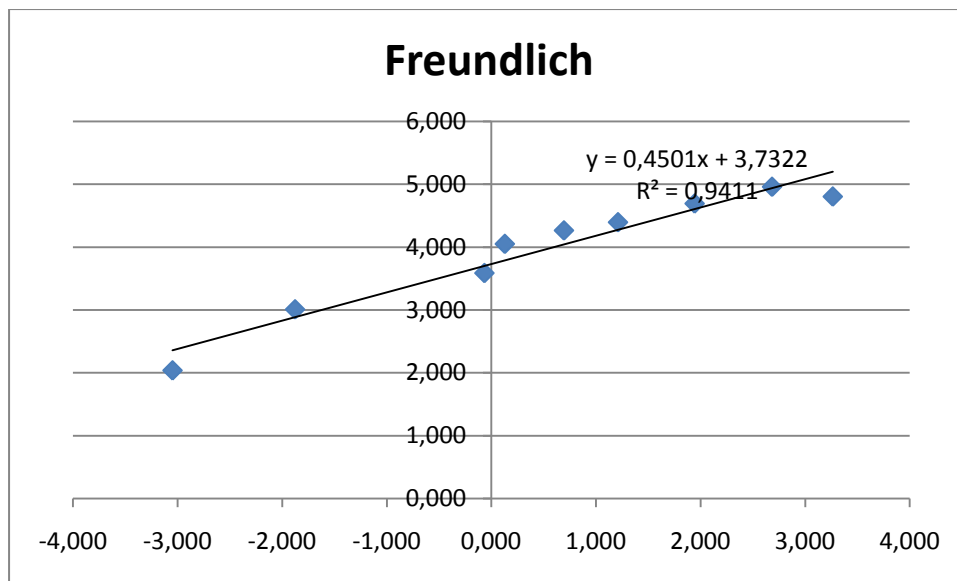
10°C



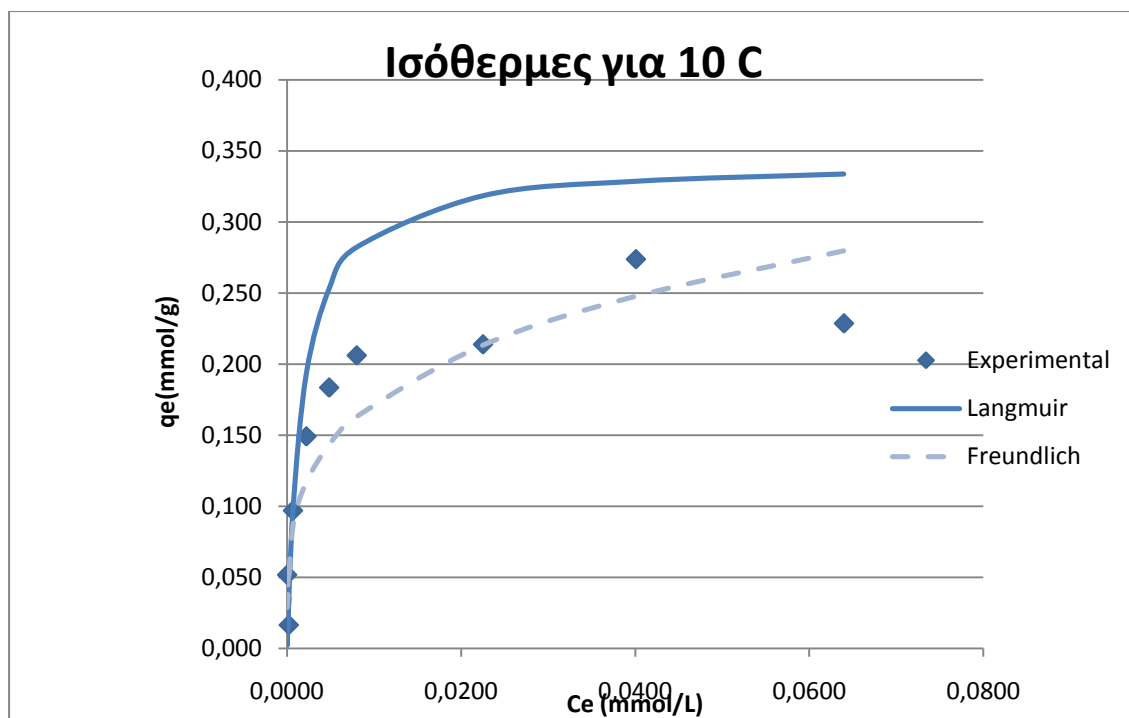
25°C



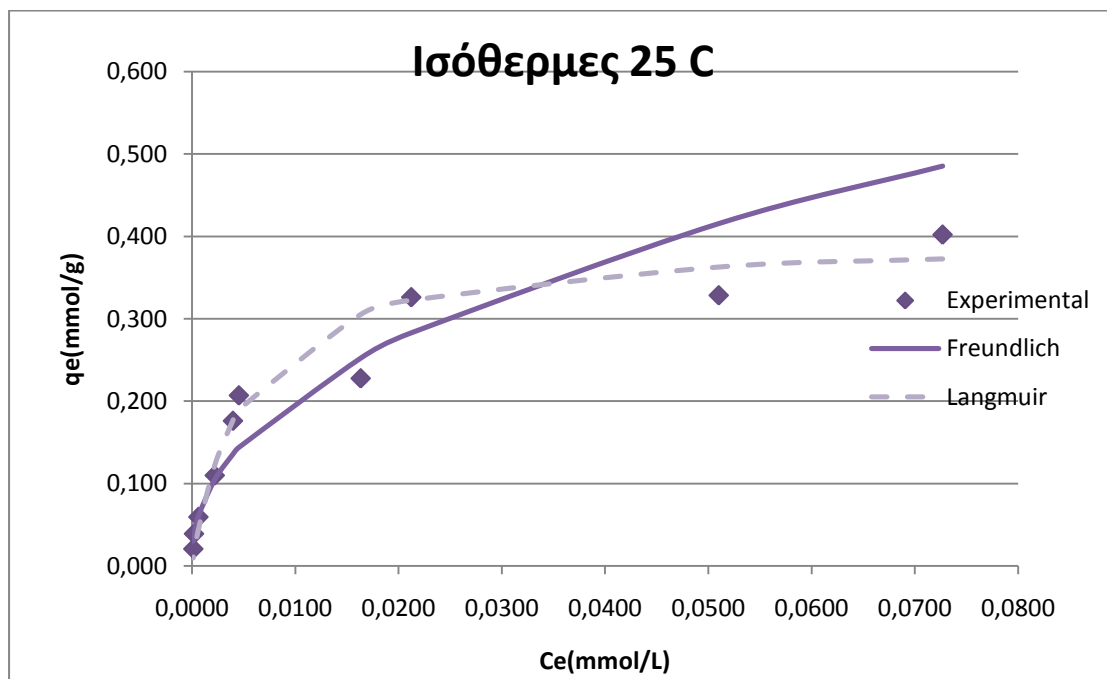
40°C



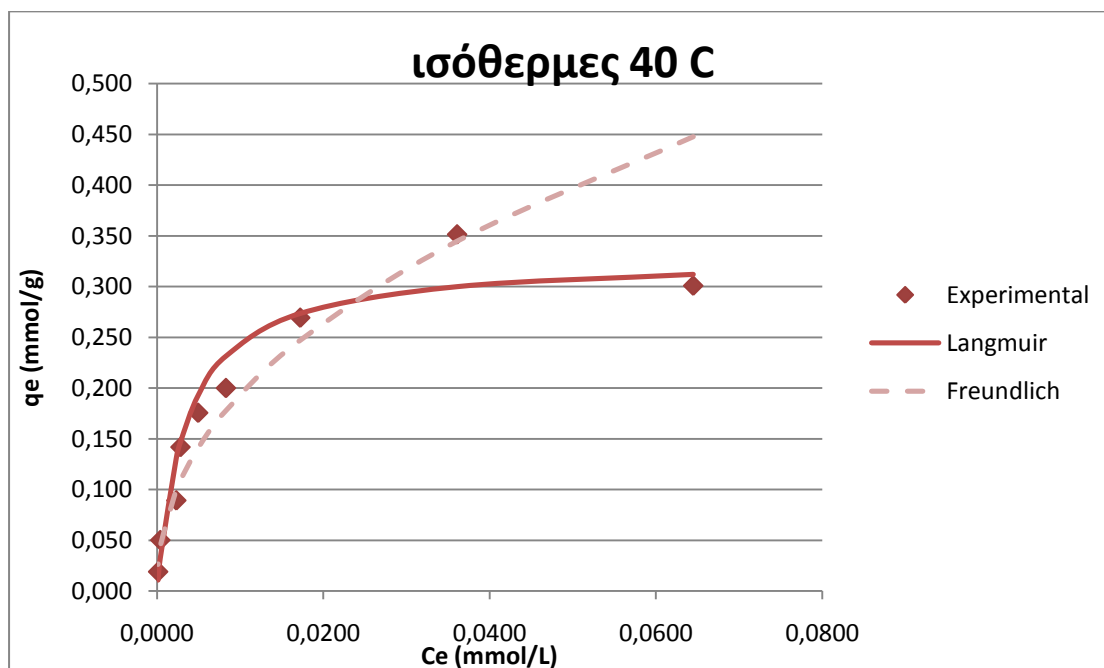
Παρατηρείται ότι το μοντέλο Langmuir έχει καλύτερη εφαρμογή και στις δύο ουσίες.



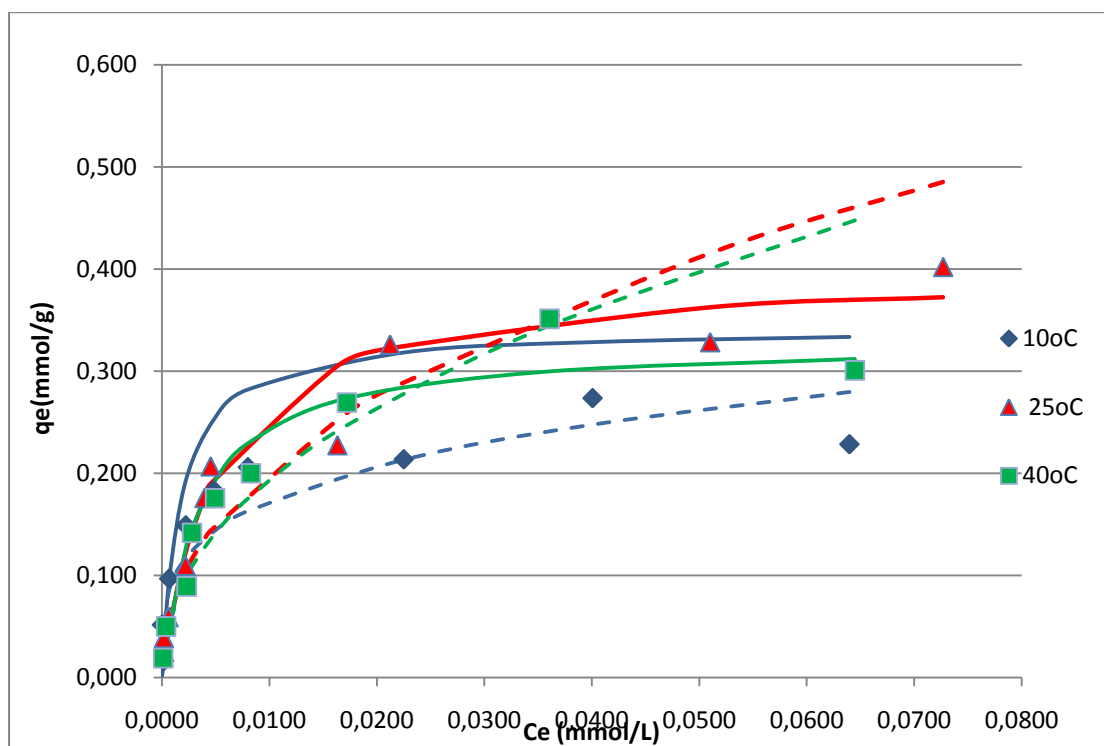
Εικόνα 13: Ισόθερμες 10 °C για σιταλοπράμη.



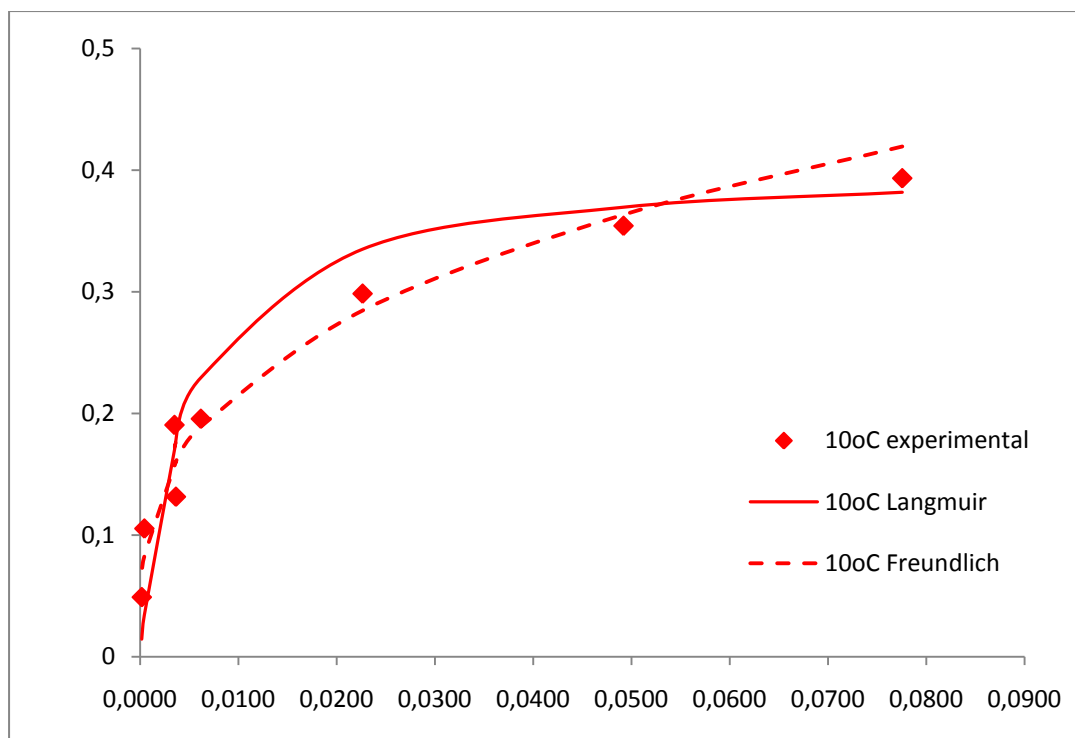
Εικόνα 14: Ισόθερμες 25°C για σιταλοπράμη.



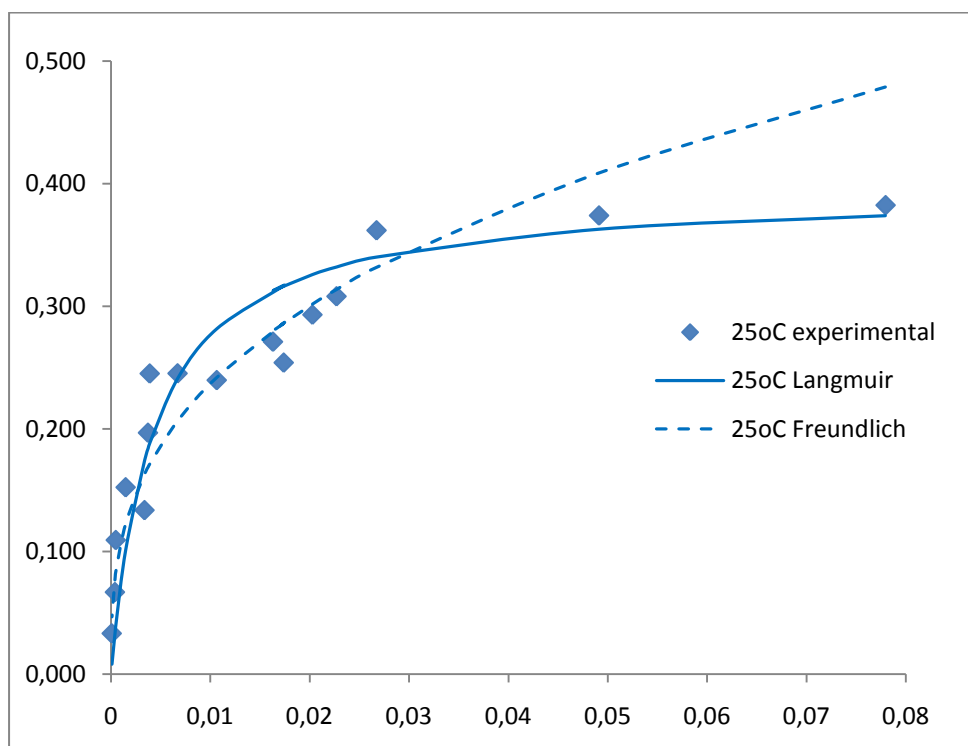
Εικόνα 15: Ισόθερμες 40°C για την ουσία σιταλοπράμη.



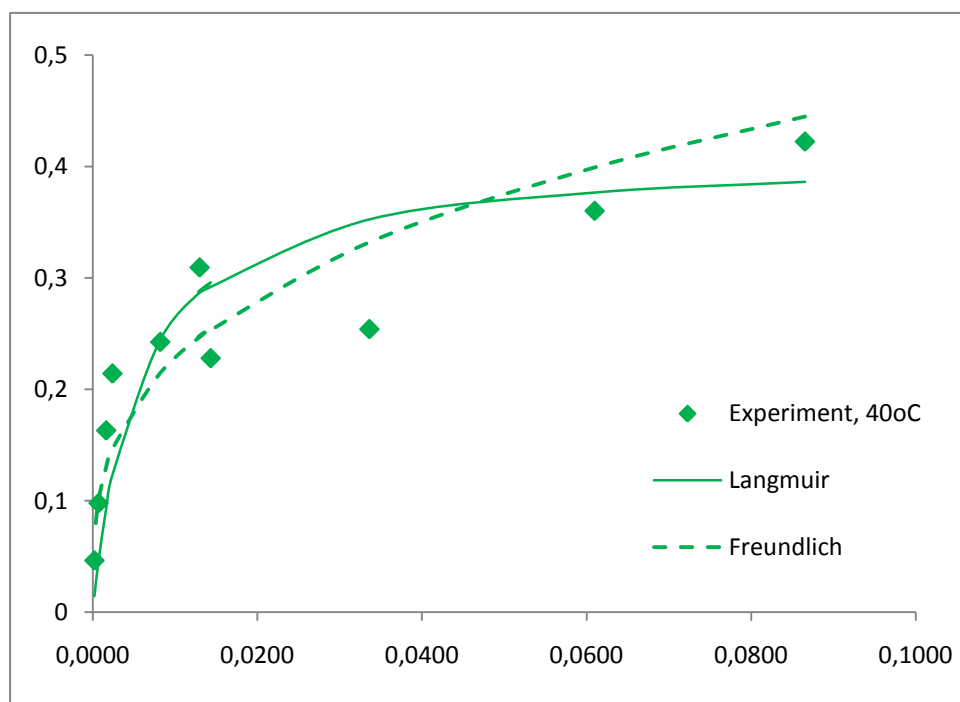
Εικόνα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα για την ουσία σιταλοπράμη.



Εικόνα 17: Ισόθερμες των 10°C για την ουσία σετραλίνη.

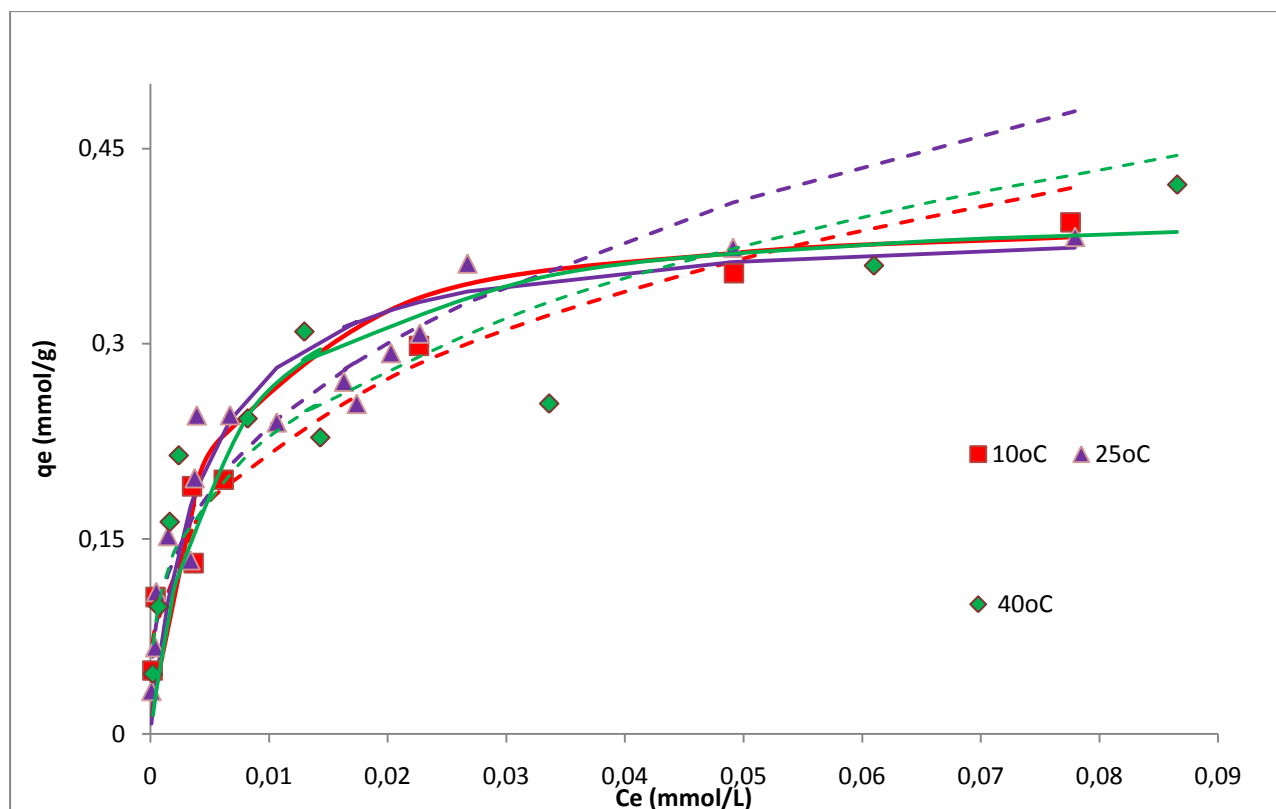


Εικόνα 18: : Ισόθερμες των 25°C για την ουσία σετραλίνη



Εικόνα 19: Ισόθερμες των 40°C για την ουσία σετραλίνη.



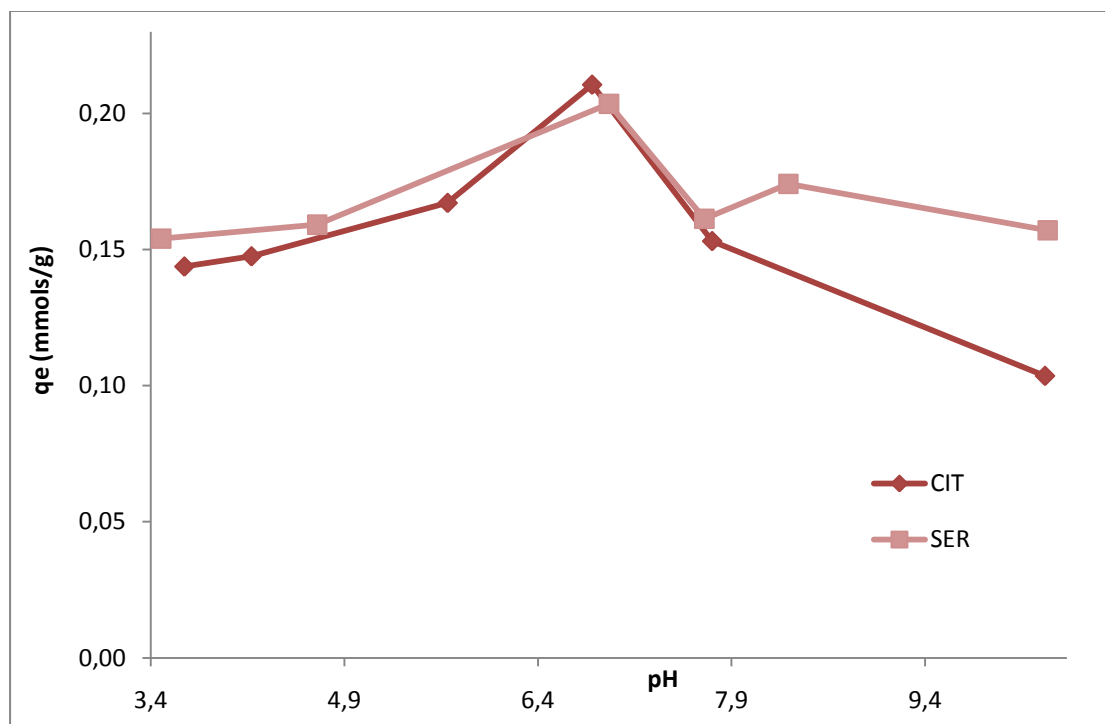


Εικόνα 20 : Συγκεντρωτικό διάγραμμα ισόθερμων για την ουσία σετραλίνη.

Στα συγκεντρωτικά διαγράμματα (εικ. 18 και 14) γίνεται αντιληπτό ότι η θερμοκρασία δεν επιδρά στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των ουσιών από το οξείδιο του γραφενίου.

#### 6.4. Το pH και η ιοντική ισχύς.

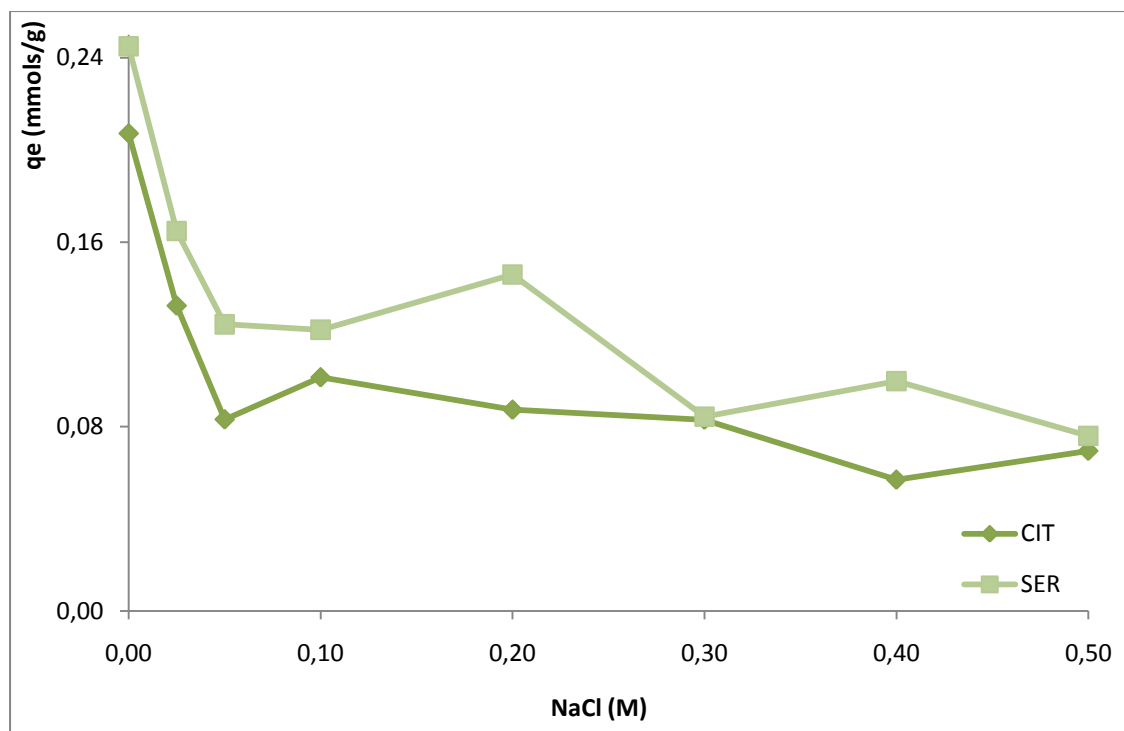
Το pH του διαλύματος, που μπορεί να αλλάξει το καθαρό φορτίο του προσροφητή και του προσροφήματος είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν τις ιδιότητες ενός προσροφητή. Στο σχήμα 5 απεικονίζεται η επίδραση του pH στην προσρόφηση και για τις δύο ουσίες σιταλοπράμη και σερτραλίνη.



Εικόνα 21: Η επίδραση του pH στην προσρόφηση και για τις δύο ουσίες.

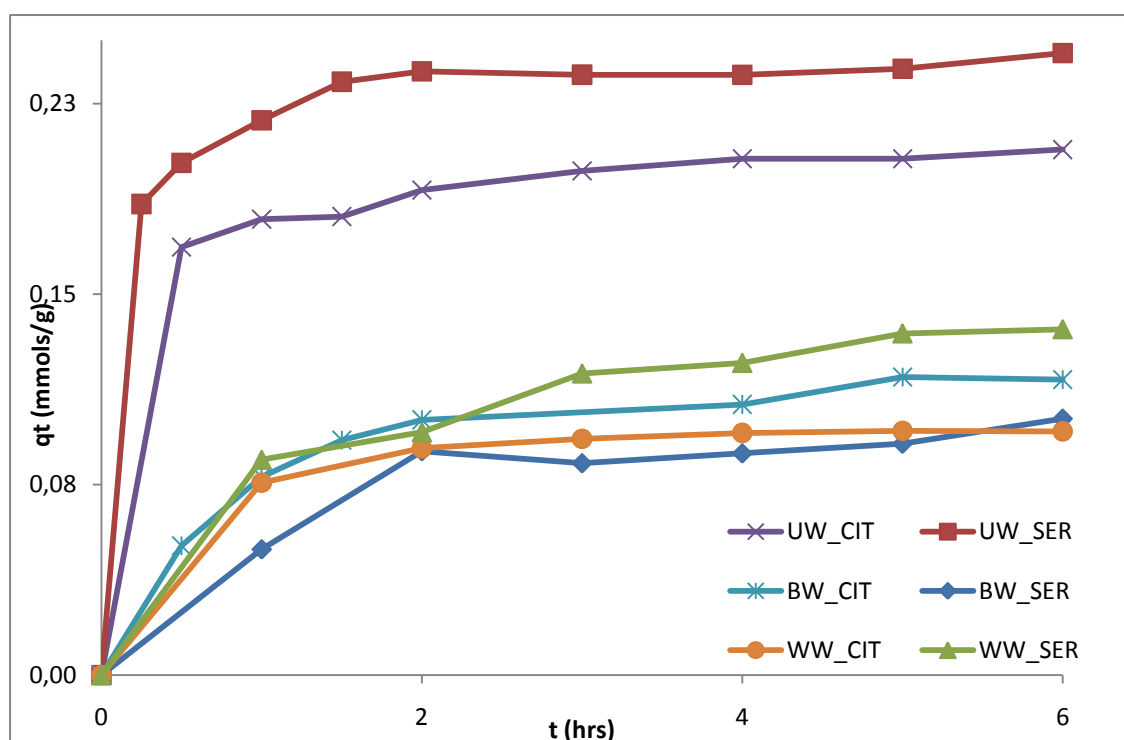
Είναι γνωστό ότι στα βιομηχανικά απόβλητα περιέχονται άλατα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, γι αυτό και είναι απαραίτητη η μελέτη για να γίνει κατανοητό το πώς επηρεάζει η παρουσία των αλάτων τη διαδικασία της προσρόφησης ανάμεσα στο οξείδιο του γραφενίου GO και τις δύο ουσίες σιταλοπράμη και σερτραλίνη.

Στην εικόνα 22 παρουσιάζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύς (συγκέντρωση χλωριούχου νατρίου) στην προσρόφηση των ουσιών. Παρατηρείται απότομη μείωση της προσροφητικής ικανότητας από 0 – 0,05 mol και έπειτα μια πιο σταδιακή μείωση σχεδόν σε επίπεδο ισορροπίας στα 0.08 mmol/gr με κάποιες εξάρσεις προς τα πάνω η προς τα κάτω. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την διάσταση του NaCl σε Na<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup>, το GO, το οποίο είναι αρνητικά φορτισμένο, αντιδρά με τα ανιόντα χλωρίου.

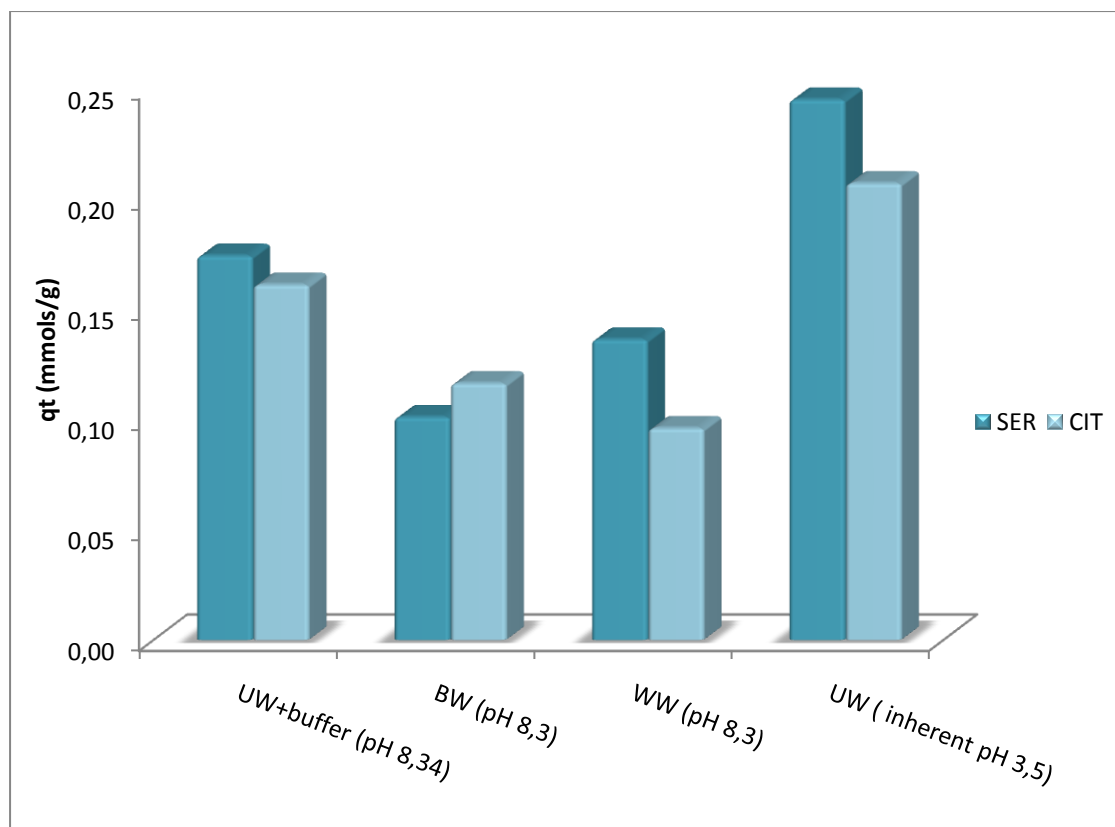


Εικόνα 22: Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση και για τις δύο ουσίες.

### 6.5. Επίδραση του τύπου υδατικής μήτρας στην προσρόφηση.



Εικόνα 23: Η προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τις υδατικές μήτρες.



Εικόνα 24: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας σε σχέση με το pH των υδατικών μητρώων.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση της υδατικής μήτρας στην αποτελεσματικότητα του οξειδίου του γραφενίου. Είναι σαφές ότι το υπερκάθαρο νερό παρέχει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα (εικ. 19). Στο διάγραμμα 20 φαίνεται η επίδραση του φυσικού pH του υπερκάθαρου νερού προκύπτει να είναι σημαντική. Ακόμα, με την προσθήκη buffer στο υπερκάθαρο νερό για να φτάσει το pH 8,3 και να γίνουν συγκρίσιμα τα αποτελέσματα, το υπερκάθαρο δείχνει να έχει καλύτερη απόδοση.

## 7. Συμπεράσματα

- Η προσροφητική ικανότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι εξαιρετική όσον αφορά την προσρόφηση υδατικών διαλυμάτων σερτραλίνης και σιταλοπράμης.
- Τα αποτελέσματα δείχνουν καλύτερη απόδοση από τον πλέον διαδεδομένο προσροφητή τον ενεργό άνθρακα, αφού όχι μόνο η προσροφητική ικανότητα του οξειδίου του γραφενίου είναι μεγαλύτερη αλλά η όλη διαδικασία φτάνει σε σημείο ισορροπίας σε πολύ λιγότερο χρόνο.
- Η κινητική προσρόφησης αποδίδεται καλύτερα με το ψευδό-δεύτερης τάξης μη γραμμικό μοντέλο.
- Η μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται σε pH 6,82 για τη σιταλοπράμη και 6,95 για τη σερτραλίνη με ικανότητα προσρόφησης 0,211 και 0,204 mmol/g αντίστοιχα.
- Το μοντέλο του Langmuir διαπιστώθηκε να έχει καλύτερη εφαρμογή.
- Η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει ανάλογη επίδραση στην προσρόφηση της σιταλοπράμης και της σερτραλίνης από το οξείδιο του γραφενίου.
- Η υδατική μήτρα δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα παρά μόνο στην περίπτωση του υπερκάθαρου, που με τη χρήση buffer η προσρόφηση μειώθηκε αισθητά αλλά και πάλι τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα από το εμφιαλωμένο και το δείγμα του λύματος.

## 8. Βιβλιογραφία

Μαρσέλος Μ., 2006. Συνοπτική φαρμακολογία τόμος 1. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Ιατρικής, Διδακτικές σημειώσεις.

Brausch, J.M., Connors, K.A., Brooks, B.W., Rand, G.M., 2012. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review of Recent Toxicological Studies and Considerations for Toxicity Testing. In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 218, D.M. Whitacre (ed.), Springer Science & Business Media, USA.

Calisto, V., Esteves, V.I., 2009. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. Chemosphere 77, 1257–1274.

Chawdhury S., Balasubramanian R., 2014. Recent advances in the use of graphene family nano-adsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater.

Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H., 2012. Graphene based composites. Chemical Society Review 41, 666-686.

Katzungs B. Masters S., Trevor A., 2013. Basic & Clinical Pharmacology. 12<sup>th</sup> edition.

Kyzas G. , Deliyanni E., Matis K., 2013. Graphene Oxide and its application as an adsorbent for waste water treatment.

Metcalfe, C.D., Chu, S., Judt, C., Li, H., Andrews, D., 2010. Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and downstream exposure in an urban watershed. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 29, No. 1, 79–89.

Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D., 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Anal. Bioanal. Chem. 387, 1225–1234.

Rashed M. N., 2013. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater

Richardson S. D., Ternes T. A., 2011. Water Analysis: Emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry* 83, 4614-4648.

Silva L., Lino C., Meisel L., Pena A., 2012. Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment. An ecopharmacovigilance approach. *Science of total environment* 437, 185-195.

Silva L., Perreira A., Lino C., Meisel L., Pena A., 2015. Reviewing the serotonin reuptake inhibitors in the aquatic biota. Uptake, bioaccumulation and ecotoxicology. *Environmental pollution* 197, 127-143.

Sungjin P., Rodney S. R., 2009. Chemical methods for the production of graphenes.

Vasskog, T., Anderssen, T., Pedersen-Bjergaard, S., Kallenborn, R., Jensen, E., 2008. Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. *Journal of Chromatography A*, 1185, 194–205.

Vasskog, T., Bergersen, O., Anderssen, T., Jensen, E., Eggen, T., 2009. Depletion of selective serotonin reuptake inhibitors during sewage sludge composting. *Waste Management* 29, 2808–2815.

Wang S., Sun H. , 2013. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene based materials. *Chemical Engineering Journal* 226, 336-347.

Xu J., Wang L., Zhu Y. , 2012. Decontamination of Bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. *Langmuir*.

Xu J. Yang S.T., Luo J., 2013. Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification. *Review Inorganic Chemistry* 2013, 33(2-3): 139-160.

