

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ
ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ
ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΚΟΡΕΣΜΕΝΗΣ ΣΤΗΛΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΣΩΤΗΡΕΛΗΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εξεταστική επιτροπή:
Χρυσικόπουλος Κωνσταντίνος(επιβλέπων)
Καρατζάς Γεώργιος
Νικολαΐδης Νικόλαος

ΧΑΝΙΑ 2016

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβαλλοντική Μηχανική» της σχολής Μηχανικών περιβάλλοντος και στην κατεύθυνση «Υδατικοί Πόροι και Κλιματική αλλαγή». Θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της, και συγκεκριμένα:

- Τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την καθοδήγηση του, την επιμονή και τον χρόνο που αφιέρωσε σε μένα τα τελευταία δύο χρόνια.
- Τους καθηγητές Καρατζά Γεώργιο και Νικολαΐδη Νικόλαο που δέχτηκαν να είναι στη τριμελή επιτροπή.
- Τον καθηγητή στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Καλλίθρακα-Κοντό Νικόλαο, για τη βοήθεια του στη διεκπεραίωση σημαντικών πειραματικών μετρήσεων.
- Την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Συγγούνα Βασιλική και τον υποψήφιο διδάκτορα Κατζουράκη Βασίλειο για την πολύτιμη εργαστηριακή και θεωρητική βοήθεια τους.
- Την υποψήφια διδάκτορα Φουντούλη Θεοδοσία για την πολύ καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια αυτών των χρόνων.
- Την οικογένεια μου για την ψυχολογική και οικονομική στήριξη.
- Την Αλίκη για την υπομονή και την υποστήριξη της.
- Τους φίλους που με στηρίζουν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι ένα υλικό με μεγάλη ανάπτυξη στην παραγωγή του, συνεπώς νανოსωματίδια του GO ενδέχεται να εισχωρήσουν στους υπόγειους σχηματισμούς των εδαφών, όπου υπάρχουν σε αφθονία μικρά ορυκτά σωματίδια. Αυτή η εργασία μελετά την αλληλεπίδραση των νανოსωματιδίων του GO με κολλοειδή καολινίτη (KGa-1b), σε πειράματα διαλείποντος έργου και ροής σε στήλη υπό διάφορες συνθήκες. Έγιναν δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου σε διαλύματα με διαφορετικές τιμές του pH (pH=4, 7, και 10), διαφορετικές συγκεντρώσεις ιοντικής ισχύος (I_s =7, 12, και 27 mM), και σε τρεις ελεγχόμενες θερμοκρασίες (8, 14, and 25°C) και υπολογίσθηκαν τα αντίστοιχα κινητικά, ισοθερμικά και θερμοδυναμικά δεδομένα για κάθε πείραμα. Επιπρόσθετα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS) για να προσδιοριστεί η επίδραση της I_s στην ετεροσυσσωμάτωση των νανοςωματιδίων του GO και των κολλοειδών KGa-1b. Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο σωματιδίων, για όλες τις πειραματικές συνθήκες υπολογίσθηκαν χρησιμοποιώντας τις μετρημένες τιμές του ζ δυναμικού και εφαρμόζοντας την κλασική θεωρία DLVO. Στη συνέχεια έγιναν πειράματα ροής σε στήλη κορεσμένη με νερό, πληρωμένη με γυάλινα σφαιρίδια και χαλαζιακή άμμο, με σκοπό να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς του GO και του KGa-1b ξεχωριστά αλλά και τα χαρακτηριστικά της συμμεταφοράς του GO με το KGa-1b, υπό διάφορες υδατικές συνθήκες (pH=4, 7, 10 και I_s =7, 12, 27 mM). Επίσης υπολογίσθηκαν οι αποδόσεις των συγκρούσεων χρησιμοποιώντας την κλασική θεωρία διήθησης. Και εδώ τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO ή του KGa-1b με τα γυάλινα σφαιρίδια ή την χαλαζιακή άμμο υπολογίσθηκαν χρησιμοποιώντας τις μετρημένες τιμές του ζ δυναμικού και εφαρμόζοντας την κλασική θεωρία DLVO.

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) is a material with rapid production growth, consequently GO nanoparticles are expected to eventually penetrate subsurface formations, where fine mineral particles are in abundance. This study examines the interaction of GO nanoparticles with kaolinite (KGa-1b) colloids, in batch and flowthrough experiments under various conditions. Dynamic batch experiments were conducted in solutions with different pH values (pH=4, 7, and 10), different ionic strengths (I_s =7, 12, and 27 mM), and at three controlled temperatures (8, 14, and 25°C). The appropriate attachment kinetics, isotherms and the associated thermodynamics were calculated. Additionally, time-resolved dynamic light scattering (DLS) was used to identify the influence of I_s on heteroaggregation between GO nanoparticles and KGa-1b colloids. Interaction energies were calculated, for all experimental conditions, by using measured zeta potentials and applying the classical DLVO theory. Furthermore, several flowthrough experiments were conducted in water-saturated columns, packed with either glass beads or quartz sand, to determine the transport characteristics of GO and KGa-1b separately, as well as the cotransport of GO together with KGa-1b, under various water chemistry conditions (pH=4, 7, 10 and I_s =7, 12, 27 mM). Collision efficiencies were calculated using the classical colloid filtration theory. Interaction energy profiles between GO nanoparticles or KGa-1b colloids and glass beads or the quartz sand were constructed for the various experimental conditions, by using measured zeta potentials and applying the classical DLVO theory.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Χημική σύσταση των δειγμάτων αργίλου της εργασίας των Chrysikopoulos and Syngouna (2012) (% κ.β., μη συμπεριλαμβανομένων των H_2O).5	
Πίνακας 2.1: ζ δυναμικά και υδροδυναμική διάμετροι των νανοσωματιδίων του GO για όλες τις πειραματικές συνθήκες (εδώ $C_{GO}=10\text{mg/L}$).	13
Πίνακας 2.2: ζ δυναμικά και υδροδυναμική διάμετροι των κολλοειδών KGa-1b για όλες τις πειραματικές συνθήκες (εδώ $C_{KGa-1b}=100\text{mg/L}$).	15
Πίνακας 2.3: ζ δυναμικά των γυάλινων σφαιριδίων και της άμμου για όλες τις πειραματικές συνθήκες (εδώ $C_{\text{glass}}=200\text{mg/L}$ και $C_{\text{sand}}=200\text{mg/L}$).	16
Πίνακας 4.1: Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. .	31
Πίνακας 4.2: Υπολογισμένοι παράμετροι του μοντέλου ισόθερμης προσκόλλησης Langmuir.	33
Πίνακας 4.3: Υπολογισμένες τιμές του R^2 για τα τρία ισοθερμικά μοντέλα.	33
Πίνακας 4.4: Υπολογισμένες τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων της προσκόλλησης του GO στο KGa-1b.	35
Πίνακας 4.5: Οι υπολογισμένες τιμές k and k_{rapid} values των πειραμάτων συσσωμάτωσης και ετεροσυσσωμάτωσης (Εδώ $C_{GO}=5\text{ mg/L}$ και $C_{KGa-1b}=50\text{ mg/L}$). 39	
Πίνακας 4.6: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων των πειραμάτων μεταφοράς.	44
Πίνακας 4.7: Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου μεταφοράς.	47
Πίνακας 4.8: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων των πειραμάτων συμμεταφοράς. 50	

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: (Α) διορθωμένη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) ενός μονοστρωματικού φύλου GO. Στο κάτω μέρος, οι σπές υποδεικνύονται σε μπλε χρώμα, οι γραφικές περιοχές σε κίτρινο και το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει τις διαταραγμένες περιοχές με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. (Β) Μια άλλη διορθωμένη TEM εικόνα μιας μονοστοιβάδας GO. Η εικόνα α δείχνει, από αριστερά προς τα δεξιά, ένα 1 nm^2 οξειδωμένης περιοχή του υλικού, μετά μια προτεινόμενη πιθανή ατομική δομή αυτής της περιοχής με άτομα άνθρακα με γκρι και οξυγόνου με κόκκινο και, τέλος, ο μέσος όρος μιας προσομοιωμένης TEM εικόνας της προτεινόμενης δομής. Η εικόνα b επικεντρώνεται στην λευκή κηλίδα που φαίνεται στη γραφική περιοχή και αντιπροσωπεύει μία θέση υδροξυλίου (αριστερό τμήμα της εικόνας b) και μία (1,2)-εποξυ θέση (δεξιά τμήμα της εικόνας b). Οι μορφές μπάλας-και-ραβδιού κάτω από τις εικόνες του μικροσκοπίου αντιπροσωπεύουν την προτεινόμενη ατομική δομή για αυτές τις λειτουργικές ομάδες. Η εικόνα c δείχνει μια περιοχή γραφίτη και την ατομική δομή της περιοχής αυτής (Erickson, et al. 2010).....	2
Σχήμα 1.2: Η δομή του καολινίτη (Gupta, 2011).....	4
Σχήμα 1.3: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) και περίθλασης ηλεκτρονίων (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012).....	4
Σχήμα 1.4: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012).....	5
Σχήμα 1.5: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη (Χρυσικόπουλος, 2013).....	7
Σχήμα 1.6: Συλλέκτες του πορώδους μέσου που δείχνουν τα μηχανικά διηθημένα (Mechanically Filtered), παρεμποδιζόμενα συγκρατημένα (Strained) και ανασχημένα (Intercepted) κολλοειδή (Grabinski, 2007).....	9
Σχήμα 1.7: Διάγραμμα της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης, Φ_{DLVO} , ως προς την απόσταση σωματιδίου-συλλέκτη, δείχνοντας το πρωτοταγές ελάχιστο, Φ_{min1} (βαθύ ενεργειακό πηγάδι που τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια του συλλέκτη), το πρωτοταγές μέγιστο, Φ_{max1} (ενεργειακό φράγμα προσκόλλησης-αποκόλλησης), και το δευτεροταγές ελάχιστο, Φ_{min2} (ρηχό ενεργειακό πηγάδι που τοποθετείται σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια του συλλέκτη) (Χρυσικόπουλος, 2013).	11
Σχήμα 2.1: Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης νανοσωματιδίων GO (εδώ pH=7 και $I_S=1.4\text{mM}$).....	13
Σχήμα 2.2: Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης κολλοειδών KGa-1b (εδώ pH=7 και $I_S=1.4\text{mM}$).....	15
Σχήμα 2.3: Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων διαλείποντος έργου.	18
Σχήμα 2.4: Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων ροής σε στήλη (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011).....	19
Σχήμα 2.5: Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης κολλοειδών KGa-1b για τα πειράματα συµμεταφοράς (εδώ pH=7 και $I_S=1.4\text{mM}$).....	20
Σχήμα 4.1: Η επίδραση του (α) pH, της (β) I_S , και (c) της θερμοκρασίας στη κινητική της προσκόλλησης του GO στον KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.....	30
Σχήμα 4.2: Γραμμικές ισόθερμες καμπύλες Langmuir της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων GO στα κολλοειδή KGa-1b σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 25°C , (β) 14°C , και (c) 8°C	32

Σχήμα 4.3: Γραμμικοποιημένο γράφημα του $\ln[C_{eq}^*/C_{eq}]$ ως προς τη C_{eq}^* για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: (a) 25°C, (b) 14°C, και (c) 8°C.....	34
Σχήμα 4.4: Γραμμικοποιημένο γράφημα του $\ln K_0$ ως προς $1/T$	35
Σχήμα 4.5: Προβλεπόμενα DLVO ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO και του KGa-1b, συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας. Κάθε εσωτερικό σχήμα αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο.	37
Σχήμα 4.6: Απόδοση προσκόλλησης, α (ή αντίστροφος λόγος ισορροπίας, $1/W$) για τα συστήματα (KGa-1b)–(KGa-1b) (κύκλοι), GO–GO (τετράγωνα), και GO–(KGa-1b) (ρόμβοι) συναρτήσει της συγκέντρωσης NaCl σε pH 7. Η CCC (διατομή του οδηγού της (αργή) συσσωμάτωσης που εξαρτάται από την αντίδραση και του οδηγού της (γρήγορης) συσσωμάτωσης που εξαρτάται από τη διάχυση) για το σύστημα (KGa-1b)–(KGa-1b) είναι 88 mM NaCl, για το GO–GO είναι 184 mM NaCl, και για το GO–(KGa-1b) είναι 152 mM NaCl.....	38
Σχήμα 4.7: Συμπεριφορά του r_H συναρτήσει του χρόνου: (a) (KGa-1b)–(KGa-1b) για $I_s=32$ mM, (b) GO–(KGa-1b) για $I_s=57$ mM, και (c) GO–GO για $I_s=82$ mM (Εδώ pH=7 και T=25°C).....	40
Σχήμα 4.8: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς του ιχνηθέτη (a,e) και των νανοσωματιδίων του GO (b,c,d,f,g,h) σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (b=4, c=7, d=10) και I_s (f=7, g=12, h=27 mM).....	42
Σχήμα 4.9: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς του ιχνηθέτη (a,e) και των κολλοειδών του KGa-1b (b,c,d,f,g,h) σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (b=4, c=7, d=10) και I_s (f=7, g=12, h=27 mM).....	43
Σχήμα 4.10: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς του ιχνηθέτη (a), των νανοσωματιδίων του GO (b) και των κολλοειδών του KGa-1b (c) σε πληρωμένη στήλη με άμμο (Εδώ pH=7, $I_s=7$ mM).....	45
Σχήμα 4.11: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της συμμεταφοράς των νανοσωματιδίων του GO σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (a=4, b=7, c=10) και I_s (d=7, e=12, f=27 mM).....	49
Σχήμα 4.12: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της συμμεταφοράς των κολλοειδών του KGa-1b σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (a=4, b=7, c=10) και I_s (d=7, e=12, f=27 mM).....	50
Σχήμα 4.13: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της συμμεταφοράς των νανοσωματιδίων του GO (a) και των κολλοειδών του KGa-1b (b) σε πληρωμένη στήλη με άμμο (Εδώ pH=7, $I_s=7$ mM).....	51
Σχήμα 4.14: Προβλεπόμενα DLVO ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO-γυάλινα σφαιρίδια (a,b) και του (KGa-1b)-γυάλινα σφαιρίδια (c,d), συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας. Κάθε εσωτερικό σχήμα αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο.	53
Σχήμα 4.15: Προβλεπόμενα DLVO ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO-άμμος (a) και του (KGa-1b)-άμμος (b), συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας. Κάθε εσωτερικό σχήμα αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο.....	54

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	IV
ABSTRACT	V
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	VII
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	IX
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Τεχνητά Νανοσωματίδια.....	1
1.2 Οξείδιο του Γραφενίου.....	1
1.3 Καολινίτης	3
1.4 Τύχη και Μεταφορά Κολλοειδών στο Υπέδαφος	6
1.5 Σταθερότητα Κολλοειδών	10
1.6 Προηγούμενη Έρευνα-Σκοπός της Εργασίας	11
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	12
2.1 Αιώρημα Οξειδίου του Γραφενίου	12
2.2 Αιώρημα Καολινίτη	14
2.3 Πορώδης Μέσα	16
2.4 Πειράματα Διαλείποντος Έργου	17
2.5 Πειράματα Στήλης	18
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	21
3.1 Κινητική Προσκόλλησης	21
3.2 Ισορροπία Προσκόλλησης.....	22
3.3 Θερμοδυναμική Προσκόλλησης	22
3.4 DLVO Αλληλεπιδράσεις	23
3.5 Απόδοση Προσκόλλησης Σωματιδίων.....	25
3.6 Θεωρία Διήθησης Κολλοειδών και Χρονικές Στιγμές	26
3.7 Μονοδιάστατο Μοντέλο Μεταφοράς Κολλοειδών	28
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	29
4.1 Πειράματα Διαλείποντος Έργου	29
4.2 Πειράματα Μεταφοράς και Συμμεταφοράς	41
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	55
ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ.....	56
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Τεχνητά Νανοσωματίδια

Τα τεχνητά νανοσωματίδια (engineered nanomaterials, ENMs) είναι υλικά των οποίων ο όγκος παραγωγής και η ποικιλία εφαρμογών έχει αυξηθεί κατά πολύ τη τελευταία δεκαετία (Keller et al., 2013). Οι εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται είναι πάρα πολλές. Κάποιες από αυτές είναι οι εξής: γεωργία (Gruère, 2012), αεροπηκτώματα (Bigall et al., 2009), αεροναυπηγική (Baur and Silverman, 2007), αυτοκινητοβιομηχανία (Coelho et al., 2012), κατάλυση (Zhou et al., 2011), κατασκευαστικός τομέας (Lee et al., 2010), καλλυντικά (Sabitha et al., 2012), ηλεκτρονικός τομέας (Song et al., 2012), ενεργειακός τομέας (Serrano et al., 2009), περιβαλλοντική αποκατάσταση (Khin et al., 2012), καθαρισμός νερού (Dhakras, 2011), ιατρική (Boisseau and Loubaton, 2011), αισθητήρες (Su et al., 2012).

Επομένως ο κίνδυνος να εισέλθουν στον υπόγειο υδροφορέα είναι πολύ μεγάλος. Άρα η τύχη και η μεταφορά τους στους υπόγειους σχηματισμούς είναι κάτι που πρέπει να μελετηθεί λόγω των αρνητικών επιδράσεων που μπορεί να προκαλέσουν στο περιβάλλον και στην έμβια ζωή (Liu and Cohen, 2014).

Έρευνες έχουν δείξει ότι η μεταφορά τους εξαρτάται κυρίως από τους εξής παράγοντες: υδατική χημεία (Lanphere et al., 2013), την αρχική συγκέντρωση του νανορύπου και το μέγεθος των πόρων (Sun et al., 2015), την ταχύτητα ροής (Kim and Lee, 2014), βαρυτικές δυνάμεις (Chrysikopoulos and Syngouna, 2014), θερμοκρασία (Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015), τη παρουσία χουμικών οξέων (Lv et al., 2014), βιοφίλμς (Jiang et al., 2013; Xiao and Wiesner, 2013), φυσικής οργανικής ύλης (Lanphere et al., 2014) και αργιλικών σωματιδίων (Bayat et al., 2015; Cai et al., 2015).

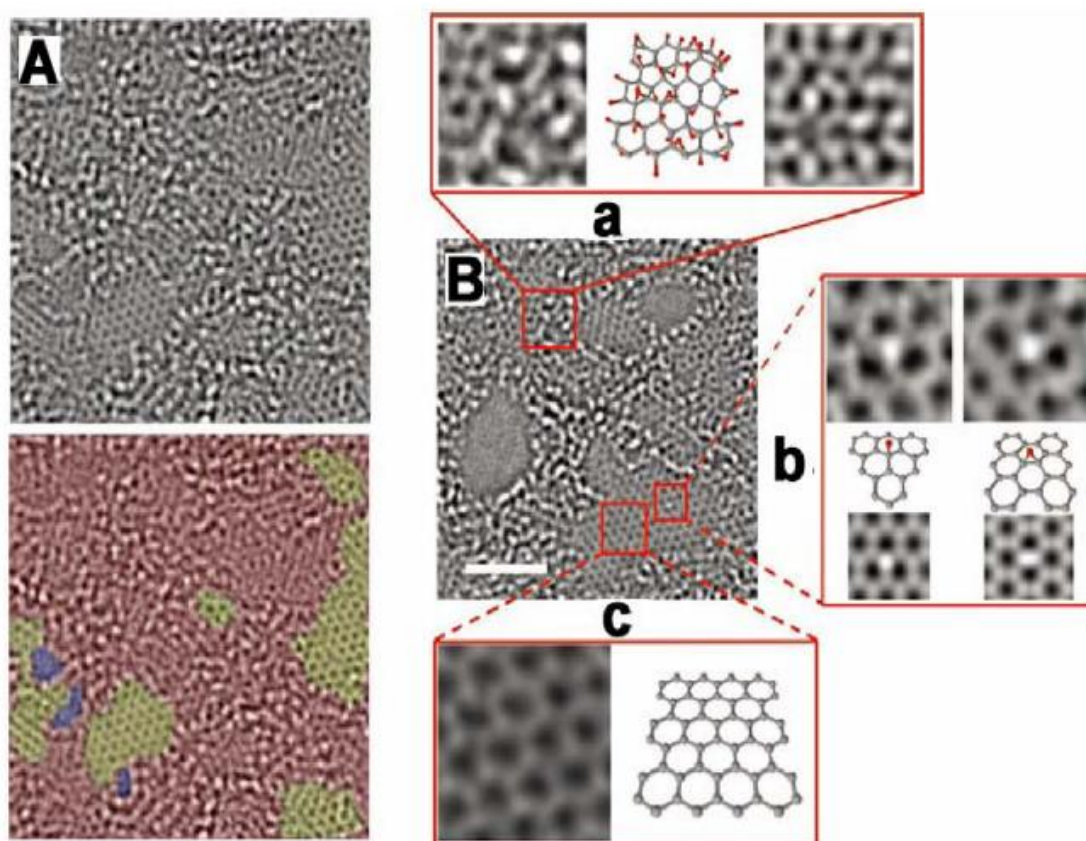
Τα αργιλικά σωματίδια είναι σημαντικά συστατικά των εδαφών και των ιζημάτων και υπάρχουν σε αφθονία στα υπόγεια ύδατα (Han et al., 2008). Αυτά τα σωματίδια (π.χ. καολινίτης), υπό συγκεκριμένες συνθήκες, μπορούν να αποσταθεροποιήσουν τα ENMs. Πολλοί ερευνητές έχουν εξετάσει την αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ENMs (π.χ. Ag, TiO₂ και Al₂O₃) και αργιλικά ορυκτά (π.χ. καολινίτη, μοντοριλλονίτη και γκαιπίτη) (Zhou et al., 2012; Labille et al., 2015; Wang et al., 2015; Bayat et al., 2015). Οι έρευνες αυτές έδειξαν ότι το επιφανειακό φορτίο και το σχήμα των αργιλικών σωματιδίων επηρεάζουν την σταθερότητα των ENMs μέσω της ετεροσυσσωμάτωσης.

1.2 Οξείδιο του Γραφενίου

Το γραφένιο (graphene) είναι ένα φύλλο άνθρακα εξαγωνικού πλαισίου και μονοατομικού πάχους, το οποίο κατασκευάστηκε για πρώτη φορά το 2004

(Geim, 2009). Έχει κάποιες αξιοσημείωτες φυσικοχημικές ιδιότητες όπως, μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλη κινητικότητα ηλεκτρονίων, εξαιρετική μηχανική αντοχή, εξαιρετική δομική μεταβλητότητα και υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Για αυτή την πρωτοπόρα ανακάλυψη οι Andre K. Geim και Konstantin S. Novoselov βραβεύτηκαν με το Νόμπελ Φυσικής το 2010. Το γραφένιο είναι ένα από τα πιο γρήγορα αναπτυσσόμενα ENMs, το οποίο έχει αλλάξει πολλά στα πεδία της επιστήμης, της μηχανικής και της βιομηχανίας (Novoselov et al., 2004; Geim, 2009; Green and Hersam, 2009; Duch et al., 2011).

Το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO) είναι ένας από τους σημαντικότερους πρόδρομους για τη σύνθεση γραφενίου είτε με χημικές είτε με θερμικές αναγωγικές διαδικασίες (Chen et al., 2012). Το GO είναι ένα δισδιάστατο υλικό το οποίο αποτελείται από στρώματα γραφενίου και λειτουργικές ομάδες οξυγόνου οι οποίες βρίσκονται πάνω στη κύρια επιφάνεια αλλά και στις άκρες του στρώματος (Dreyer et al., 2010; Kim et al., 2012). Η μορφή ενός μονοστρωματικού φύλλου GO και μια προτεινόμενη ατομική δομή απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: (Α) διορθωμένη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) ενός μονοστρωματικού φύλλου GO. Στο κάτω μέρος, οι σπές υποδεικνύονται σε μπλε χρώμα, οι γραφίτικές περιοχές σε κίτρινο και το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει τις διαταραγμένες περιοχές με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. (Β) Μια άλλη διορθωμένη TEM εικόνα μιας μονοστοιβάδας GO. Η εικόνα α δείχνει, από αριστερά προς τα δεξιά, ένα 1 nm² οξειδωμένης περιοχή του υλικού, μετά μια προτεινόμενη πιθανή ατομική δομή αυτής της περιοχής με άτομα άνθρακα με γκρι και οξυγόνο με κόκκινο και, τέλος, ο μέσος όρος μιας προσομοιωμένης TEM εικόνας της προτεινόμενης δομής. Η εικόνα b επικεντρώνεται στην λευκή κηλίδα που φαίνεται στη γραφίτική περιοχή και αντιπροσωπεύει μία θέση υδροξυλίου (αριστερό τμήμα της εικόνας b) και μία (1,2)-

εποξυ θέσης (δεξιό τμήμα της εικόνας b). Οι μορφές μπάλας-και-ραβδιού κάτω από τις εικόνες του μικροσκοπίου αντιπροσωπεύουν την προτεινόμενη ατομική δομή για αυτές τις λειτουργικές ομάδες. Η εικόνα c δείχνει μια περιοχή γραφίτη και την ατομική δομή της περιοχής αυτής (Erickson, et al. 2010).

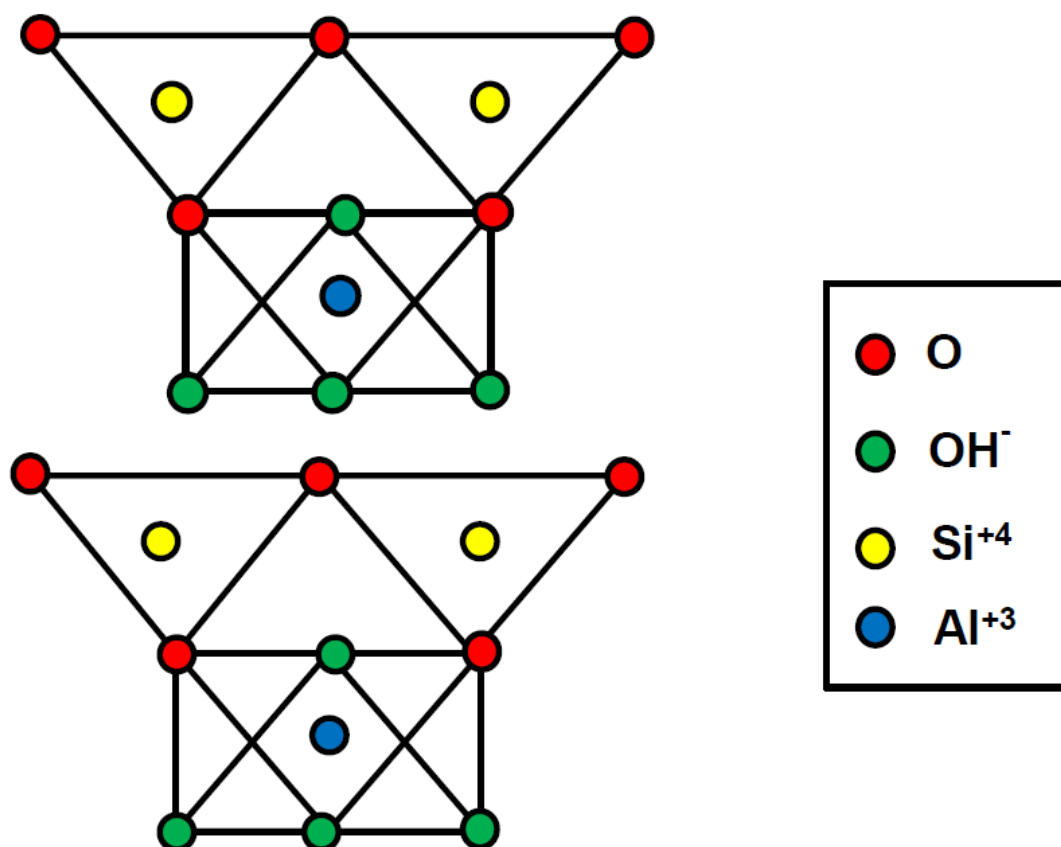
Λόγο των εξαιρετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων (ηλεκτρονικές, οπτικές, θερμικές, μηχανικές, και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, καθώς και χημική αντιδραστικότητα) του το GO δίνετε να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές όπως ο καθαρισμός του νερού/αφαλάτωση (Hegab and Zou, 2015), βιοιατρικές εφαρμογές (He et al., 2015), ηλεκτροχημικές εφαρμογές (Tang et al., 2015), φωτοκατάλυση (Reddy et al., 2015), βιοαισθητήρες (Song et al., 2015) και αισθητήρες αερίων (Toda et al., 2015). Άρα είναι πιθανό η παραγωγή του να αυξηθεί στο μέλλον και αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα ποσότητες του GO να εισχωρήσουν σε ευαίσθητα περιβαλλοντικά συστήματα όπως οι σχηματισμοί στο υπέδαφος (Salas et al., 2010). Να σημειωθεί ότι τα φύλλα του GO είναι εύκολο σχηματίσουν αιώρημα στο νερό λόγω των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου που έχουν (Zhou et al., 2016).

Επίσης, πολλές μελέτες έχουν ασχοληθεί με την τοξικότητα του GO. Το GO μπορεί να είναι τοξικό για πρωτόζωα, φυτικούς οργανισμούς, ψάρια, θηλαστικά, ανθρώπινα και βακτηριδιακά κύτταρα υπό συγκεκριμένες συνθήκες (Akhavan and Ghaderi, 2010; Chang et al., 2011; Singh et al., 2011; Vallabani et al., 2011; Wang et al., 2011; Seabra et al., 2014; Chen et al., 2015; Hu et al., 2015; Liang et al., 2015; Wu et al., 2016). Η τοξικότητα του GO εξαρτάται από την επιφάνεια του γραφίτη (τη χημική δομή ή τη φύση των λειτουργικών ομάδων πάνω σε αυτό), το μέγεθος, τον αριθμό των στρωμάτων, τον τύπο των κυττάρων, την οδό χορήγησης (για in vivo πειράματα), τη δόση, το χρόνο έκθεσης, και τη μέθοδο σύνθεσης (Seabra, et al. 2014). Κατά συνέπεια, από όλα τα παραπάνω, η τύχη και η μεταφορά του GO στο υπέδαφος είναι κάτι που πρέπει να ερευνηθεί.

1.3 Καολινίτης

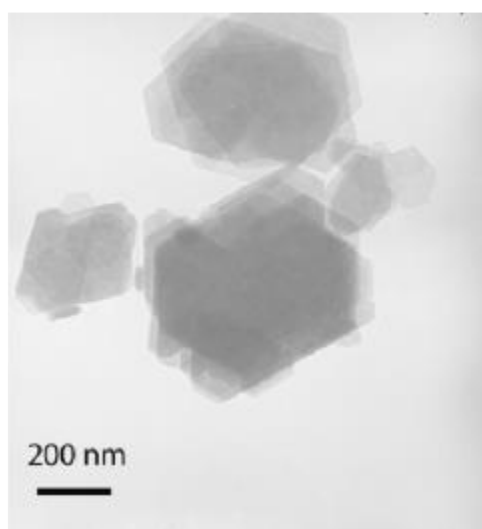
Οι άργιλοι και τα αργιλικά ορυκτά είναι υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία και υπάρχουν σε αφθονία στο υπέδαφος. Ένα από αυτά είναι και ο καολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο οποίος είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό (το πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από το ορυκτό καολινίτη ονομάζεται καολίνη). Ο καολινίτης χαρακτηρίζεται από λευκό χρώμα, λεπτόκοκκη υφή, εύκολη διασπορά, χημική αδράνεια και χαμηλό κόστος παραγωγής. Ο χοντρόκοκκος καολίνης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό, ενώ ο λεπτόκοκκος ως υλικό επικάλυψης. Ο καολίνης αποτελεί πρώτη ύλη σε κεραμικά, σε πορσελάνες, σε είδη υγιεινής, στη τσιμεντοβιομηχανία, σε πυρίμαχους πλίνθους, στη χαρτοβιομηχανία, στη βιομηχανία ελαστικών και πλαστικών PVC κ.α. (Gupta, 2011).

Ο καολινίτης ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών, με δομή 1:1, δηλαδή ένα φύλλο τετραέδρων πυριτίου εναλλάσσεται με ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου (Gupta, 2011) (βλέπε Σχήμα 1.2).

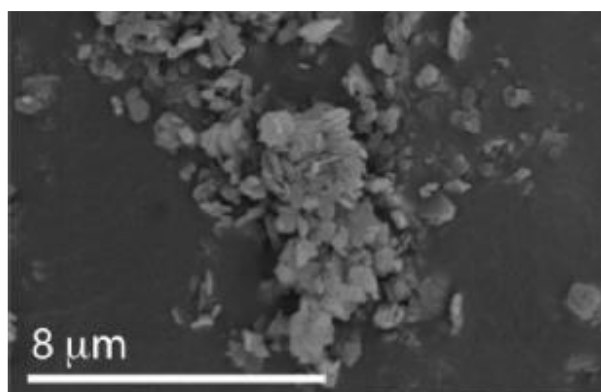


Σχήμα 1.2: Η δομή του καολινίτη (Gupta, 2011).

Στα Σχήματα 1.3 και 1.4 παρουσιάζεται η μορφή του καολινίτη που χρησιμοποίησαν στα πειράματά τους οι Chrysikopoulos and Syngouna (2012), ο οποίος είναι ο ίδιος και για τη παρούσα εργασία.



Σχήμα 1.3: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) και περίθλασης ηλεκτρονίων (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012).



Σχήμα 1.4: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012)

Στο Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση του δείγματος του καολινίτη που χρησιμοποίησαν οι Chrysikopoulos and Syngouna (2012). Οι χημική σύσταση ανιχνεύτηκε μέσω φασματομέτρου διασποράς ενέργειας (EDS). Επίσης μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) οι Chrysikopoulos and Syngouna (2012) δείχνουν ότι ο συγκεκριμένος καολινίτης (ανεπεξεργαστος) είναι πολύ καθαρός όσο αναφορά την ορυκτολογική του σύσταση και ότι έχει κάποια ίχνη ανατάση και ιλλίτη (μαρμαρυγία).

Πίνακας 1.1: Χημική σύσταση των δειγμάτων αργίλου της εργασίας των Chrysikopoulos and Syngouna (2012) (% κ.β., μη συμπεριλαμβανομένων των H₂O).

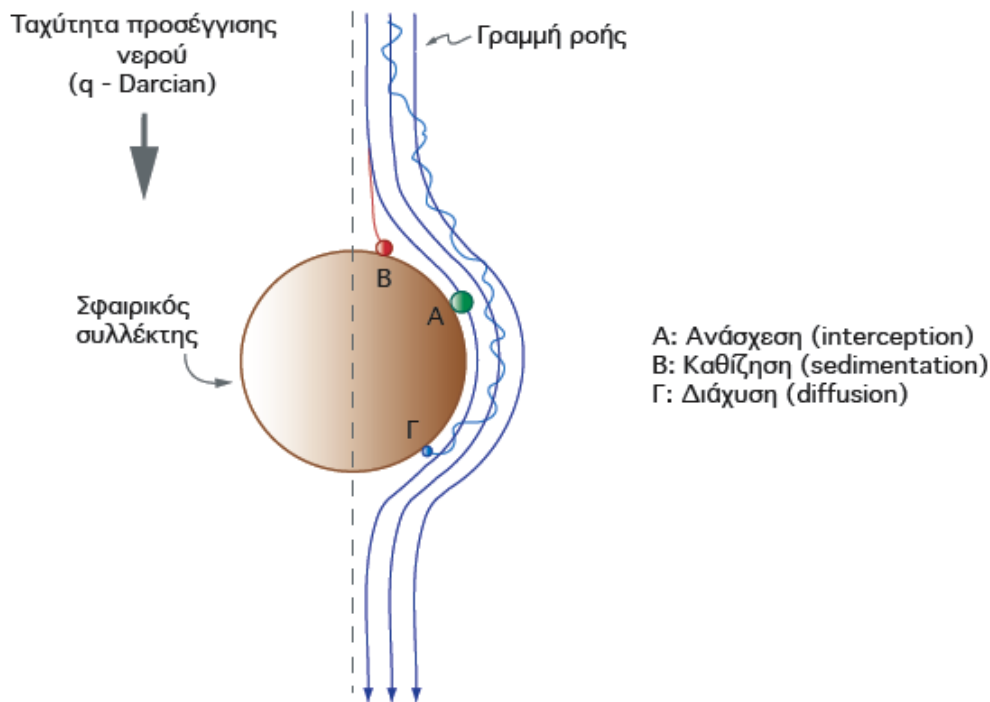
	Καολινίτης (wt. %)
SiO ₂	44.2
Al ₂ O ₃	39.7
TiO ₂	1.39
Fe ₂ O ₃	0.13
FeO	0.08
MnO	0.002
MgO	0.03
CaO	n.d.
Na ₂ O	0.013
K ₂ O	0.05
P ₂ O ₅	0.034

1.4 Τύχη και Μεταφορά Κolloειδών στο Υπέδαφος

Οι διαδικασίες, όπως η διάχυση, η διασπορά, η μεταγωγή, η διήθηση και η προσρόφηση επηρεάζουν έντονα τη μεταφορά των αιωρούμενων σωματιδίων και των κolloειδών στα κορεσμένα πορώδη μέσα.

Η διάχυση είναι η φυσική τάση των διαλυμένων και αιωρούμενων ουσιών να κινούνται από περιοχές μεγαλύτερης συγκέντρωσης προς εκείνες μικρότερης συγκέντρωσης. Οι διαδικασίες διάχυσης είναι ένα άμεσο αποτέλεσμα της τυχαίας μετακίνησης των σωματιδίων (κίνηση Brown), που συνδέεται με την κινητική ενέργεια των μορίων. Γενικά, η ταχύτητα των σωματιδίων αυξάνεται με τη μείωση της μάζας των σωματιδίων, με συνέπεια να παρατηρούνται υψηλότεροι ρυθμοί διάχυσης στα μικρότερα σωματίδια (Συγγούνα, 2012).

Η διασπορά προκαλείται με μοριακή διάχυση και υδροδυναμική μίξη αντίστοιχα. Η μεταγωγή καθορίζεται από τη μεταφορά ενός μη-αντιδρώντος, συντηρητικού ιχνηθέτη σε μια μέση ταχύτητα υπόγειων νερών. Στη μεταγωγή, τα αιωρούμενα σωματίδια μετακινούνται, μέσω ενός υδροφόρου στρώματος, με τα ρέοντα υπόγεια νερά (Συγγούνα, 2012). Τα κolloειδή και διαλυτές ουσίες υποβάλλονται σε μεταγωγή κινούμενες με το νερό των πόρων του οποίου η ταχύτητα εξαρτάται από την κλίση της υδραυλικής πίεσης, την κατανομή του πορώδους και τη διαπερατότητας (Logan 2001). Η επίλυση των εξισώσεων Navier-Stokes στην κλίμακα των πόρων δείχνει ότι ακόμη και για αρκετά σύνθετη γεωμετρία πόρων, το τοπικό προφίλ ταχύτητας είναι σχεδόν παραβολικό με τις μεγαλύτερες ταχύτητες να παρατηρούνται στο κέντρο των λαιμών των πόρων, και τις πιο αργές κατά μήκος των διεπιφανειών στερεού - νερού (SWI) (de Marsily, 1986). Κατά συνέπεια, οι διαλυτές ουσίες και τα κolloειδή που ξεκινούν τη μεταφορά τους κοντά στο κέντρο του πόρου, στους μεγαλύτερους πόρους, είναι σε ένα αρκετά υψηλότερο ρυθμό ταχύτητας από εκείνα κατά μήκος των SWI και άλλων περιοχών χαμηλής ταχύτητας (π.χ. αδιέξοδοι πόροι). Αυτό το φαινόμενο δημιουργεί τη διασπορά των κolloειδών σε πορείες μέσω των πορώδων μέσων, λόγω των διακυμάνσεων στο πεδίο ταχυτήτων του ρευστού και του δαιδαλώδους των πόρων (Auset and Keller, 2004). Η μεταγωγή στα πορώδη μέσα συνδέεται, επίσης, με την υδροδυναμική διασπορά, τη διαδικασία μίξης που προκύπτει από το δαιδαλώδες των πόρων των πορειών μεταγωγής που αποτελείται από τη μοριακή - κλίμακας (διάχυση) ή τη σωματιδιακή - κλίμακας (Brownian) ανάμιξη (Ginn et al., 2002). Η μεταφορά των κolloειδών αλλά και κάποιον ENMs στα πορώδη μέσα έχει περιγραφεί από την εξίσωση μεταγωγής - διασποράς - προσρόφησης (ADS). Διάφορες εκφράσεις της εξίσωσης ADS έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά των κolloειδών, βιοκolloειδών και GO πιο συγκεκριμένα (Yao et al., 1971; Sim and Chrysikopoulos, 1995; Liu et al., 2013).



Σχήμα 1.5: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη (Χρυσικόπουλος, 2013).

Η συγκράτηση των κολλοειδών σε κορεσμένα πορώδη μέσα διέπεται από τρεις κύριους μηχανισμούς απόθεσης: (α) μηχανική διήθηση (επιφάνειας), (β) διήθηση παρεμπόδισης (straining) και (γ) σύνδεση (φυσική-χημική διήθηση) (McDowell-Boyer et al., 1986).

Η μηχανική διήθηση συμβαίνει όταν τα αιωρούμενα σωματίδια στο διάλυμα είναι πάρα πολύ μεγάλα για να εισαχθούν στα κανάλια των πόρων του πορώδους μέσου όπως φαίνεται στην Σχήμα 1.5 και οδηγεί στο σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος από την πλευρά του κόλπου του λαιμού των πόρων. Δεδομένου ότι το επιφανειακό στρώμα πυκνώνει από την προσθήκη περισσότερων κολλοειδών, η απώλεια υδραυλικής κλίσης κατά μήκος αυτού του στρώματος αυξάνει και η διαπερατότητα μειώνεται, με συνέπεια μια μείωση στο ρυθμό ροής (Συγγούνα, 2012).

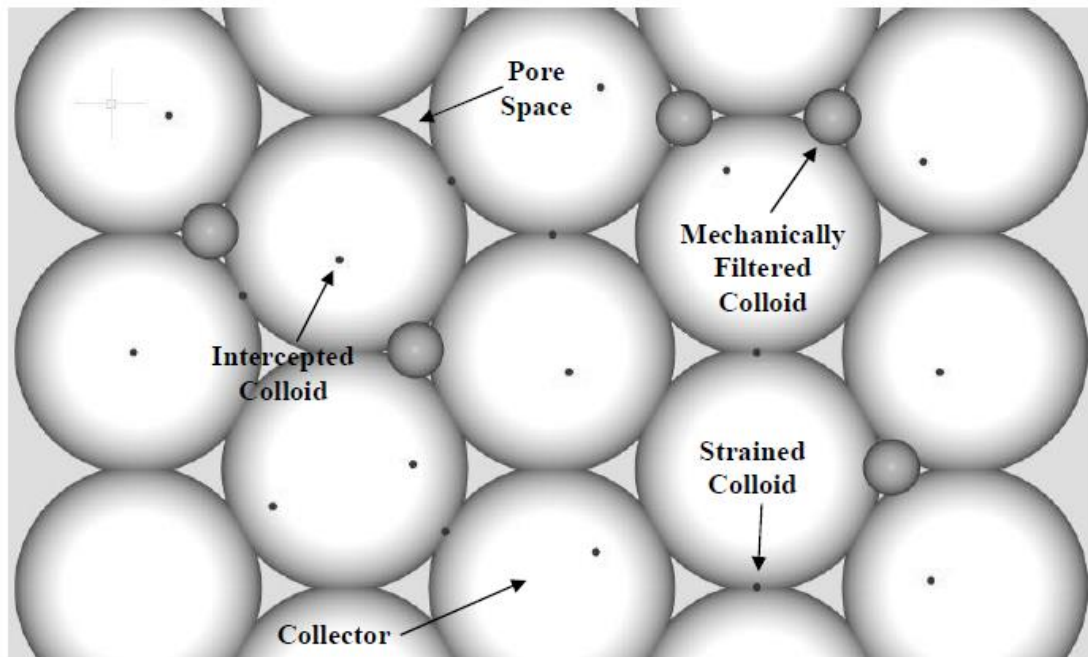
Η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση (Straining) είναι ένας από τους πιο σημαντικούς μηχανισμούς που διέπουν τη μεταφορά των κολλοειδών στα πορώδη μέσα. Ο μηχανισμός παρεμποδιζόμενης συγκράτησης περιλαμβάνει το φυσικό φράξιμο της μετακίνησης μέσω των πόρων που είναι μικρότεροι από το μέγεθος του κολλοειδούς (Xu et al., 2006). Η εμφανέστερη διαδικασία αποκλεισμού εμφανίζεται όταν η διάμετρος των κολλοειδών είναι μεγαλύτερη ή ίση με το λαιμό των πόρων που εισάγονται, με συνέπεια είτε τον αποκλεισμό (το κολλοειδές δεν περνά στην άλλη πλευρά του πόρου), είτε τη παρεμπόδιση με τη σύνδεση των κολλοειδών στη διεπιφάνεια στερεού-νερού. Το κρίσιμο μέγεθος πόρων για τη δημιουργία παρεμποδιζόμενης συγκράτησης εξαρτάται από το μέγεθος του κολλοειδούς και την κατανομή του μεγέθους των πόρων

του μέσου (McDowell-Boyer et al., 1986; Bradford et al., 2002, 2003). Η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση έχει αποδειχθεί να εμφανίζεται στην επιφάνεια του εδάφους ή στο όριο δύο διαφορετικών εδαφικών δομών όπου τα κολλοειδή αντιμετωπίζουν ένα νέο δίκτυο πόρων (Bradford et al., 2003). Η λύση των εξισώσεων Navier-Stokes στην κλίμακα των πόρων δείχνει μια υψηλότερη μέση ενδοπορώδη ταχύτητα να εμφανίζεται στους μεγαλύτερους πόρους απ' ό,τι στους μικρότερους πόρους. Στη σύνθετη γεωμετρία των φυσικών πορωδών μέσων υπάρχουν πολλές περιοχές που είναι σχεδόν στάσιμες, όπως οι μικροί πόροι που διαμορφώνονται κοντά στα σημεία επαφής κόκκου-κόκκου και τους αδιέξοδους πόρους. Επομένως, αυτές οι περιοχές είναι επιρρεπείς στην παρεμποδιζόμενη συγκράτηση των κολλοειδών (Cushing and Lawler, 1998). Όμως η φυσικοχημική διήθηση πραγματοποιείται όπου τα σωματίδια είναι πολύ μικρά σχετικά με τα μεγέθη των πόρων και αφαιρούνται από τις φυσικές και χημικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων και των μέσων (Συγγούνα, 2012).

Επειδή το μέγεθος των ENMs είναι συνήθως μικρότερο από το μέγεθος των πόρων, η μεταφορά τους μέσω των πορωδών μέσων θεωρείται ότι διέπεται κυρίως από τη φυσικοχημική διήθηση. Το μέγεθος της συγκράτησης των ENMs από την παρεμπόδιση εξαρτάται και από τις ιδιότητες των ENMs και από τις ιδιότητες του πορώδους μέσου. Ο βαθμός στον οποίο εμφανίζεται η παρεμπόδιση εξαρτάται από την αναλογία της διαμέτρου του κολλοειδούς/ENMs (d_p) και του συλλέκτη ή του μέσου (d_c). Αυτή η αναλογία ορίζεται ως d_p/d_c για τα φίλτρα ομοιογενούς μέσου ή ως d_p/d_c για τα φίλτρα ετερογενούς μέσου με την d_c να αναφέρεται στο μέγεθος κόκκων. Οι Bradford et al. (2002) πρότειναν ότι η παρεμπόδιση πρέπει να εξετάζεται όταν $d_p/d_c > 0.0017$ και ότι αυτή είναι σημαντική όταν $d_p/d_c > 0.005$ (Bradford et al., 2005). Η παρεμπόδιση είναι επίσης ένα φαινόμενο εξαρτώμενο από το βάθος με τη μέγιστη παρεμπόδιση να παρατηρείται στον κολπίσκο (εσωτερικό τμήμα) στα πορώδη μέσα ή στην υφή της διεπιφάνειας μέσα στα πορώδη μέσα όπου το μεσαίο μέγεθος κόκκου μειώνεται (Bradford et al., 2005).

Σε αναλογία με τα μοριακά συστήματα, η προσκόλληση (φυσικοχημική διήθηση) των σωματιδίων συμπεριλαμβανομένων και των κολλοειδών/ENMs μπορεί να οριστεί ως μια διαδικασία που οδηγεί σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης που εμφανίζεται σε ένα λεπτό στρώμα δίπλα σε μια διεπιφάνεια, συνήθως υγρού-στερεού ή υγρού-αέρα (ακόρεστη ζώνη), αντίστοιχα. Τα κολλοειδή και τα ENMs μπορούν να προσροφηθούν από τα γεωλογικά υλικά, ανόργανα και οργανικά. Οι κινητήριες δυνάμεις της προσρόφησης είναι οι μικρού εύρους αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και των διεπιφανειών, πρώτιστα η διασπορά και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται παγκοσμίως σε όλα τα πολικά μέσα. Η μη αντιστρεπτή προσρόφηση αναφέρεται ως απόθεση, που εμφανίζεται όταν δημιουργείται χημικού-τύπου επαφή μεταξύ ενός σωματιδίου και μιας διεπιφάνειας (Adamczyk et al., 2005).

(Ροή δια μέσω της σελίδας)



Σχήμα 1.6: Συλλέκτες του πορώδους μέσου που δείχνουν τα μηχανικά διηθημένα (Mechanically Filtered), παρεμποδιζόμενα συγκρατημένα (Strained) και ανασχημένα (Intercepted) κολλοειδή (Grabinski, 2007).

Η ρόφηση ενός ρύπου (π.χ. ENMs) ή κολλοειδούς διαχωρίζεται στην προσρόφηση (προσκόλληση) και την απορρόφηση. Η προσρόφηση είναι η συσσώρευση του ρύπου σε μια διεπιφάνεια, ενώ η απορρόφηση αναφέρεται στο πέρασμα της διεπιφάνειας και τη συσσώρευση στο εσωτερικό της δεύτερης επιφάνειας (Χρυσικόπουλος, 2013). Η προσρόφηση είναι σημαντική στη μεταφορά των ENMs στο υπέδαφος καθώς μελέτες των τελευταίων χρόνων έχουν δείξει ότι η προσκόλληση των ENMs σε επιφάνειες όπως κόκκοι αργίλου, άμμου ή και οργανικής ύλης, συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό.

Βάσει των μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα, οι διάφοροι τύποι προσρόφησης κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: φυσική προσρόφηση, χημική προσρόφηση και εναλλαγή ιόντων (Χρυσικόπουλος, 2013).

- Η φυσική προσρόφηση, οφείλεται στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων van der Waals που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων και της επιφάνειας των στερεών ή του προσροφητή.
- Η χημική προσρόφηση οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι αντιστρέψιμη παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή.
- Η εναλλαγή ιόντων είναι ένας μηχανισμός προσρόφησης όπου ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του

προσροφητή με ίδιο συνολικό ηλεκτρικό φορτίο ή σθένος. Η εναλλαγή ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή.

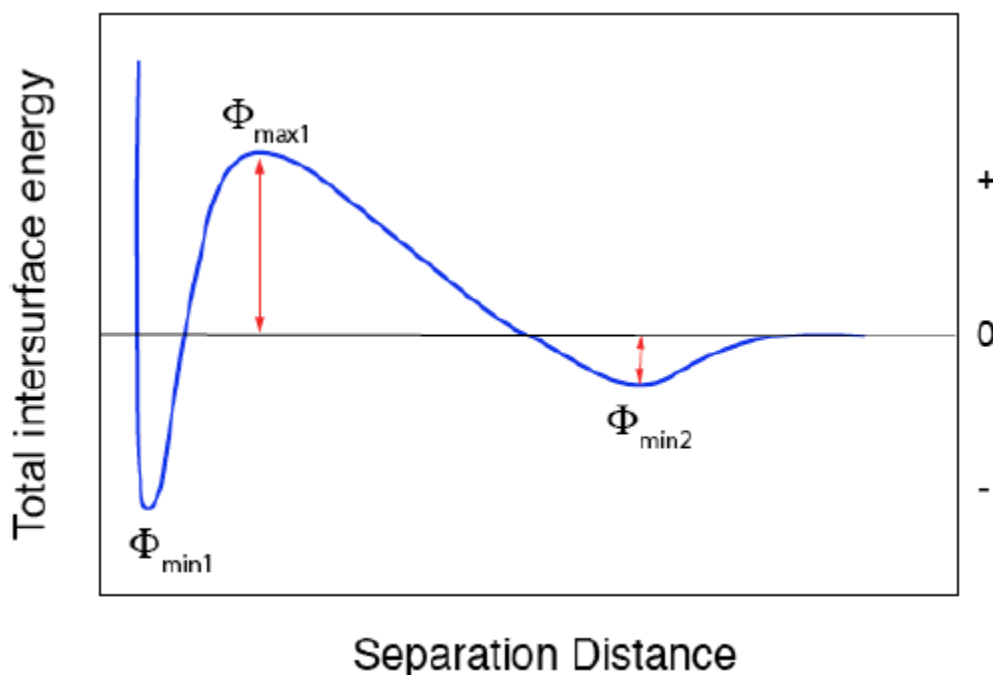
1.5 Σταθερότητα Κολλοειδών

Οι Ρώσοι Derjaguin και Landau και οι Ολλανδοί Verwey και Overbeek έχουν παρουσιάσει, ανεξάρτητα οι μεν από τους δε, μια ποσοτική θεωρία για τη σταθερότητα των κολλοειδών, η οποία στηρίζεται στη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας, που λαμβάνει χώρα καθώς δύο κολλοειδή σωματίδια προσεγγίζουν μεταξύ τους. Στην ολική αυτή ενέργεια υπάρχουν δύο συμβολές: μια ηλεκτροστατική (συνήθως) άπωση λόγω της επικάλυψης των διάχυτων διπλοστοιβάδων και μια διασωματιδιακή (συνήθως) έλξη λόγω διαμοριακών δυνάμεων van der Waals. Η θεωρία DLVO εξετάζει την σταθερότητα των κολλοειδών με βάση ακριβώς την καμπύλη της ολικής αυτής δυναμικής ενέργειας με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων (Παναγιώτου, 1998).

Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων είναι το αλγεβρικό άθροισμα της ενέργειας van der Waals και της ενέργειας που οφείλεται στην παρουσία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Ο γενικός χαρακτήρας της προκύπτουσας καμπύλης δυναμικής ενέργειας ως προς την απόσταση μπορεί να συναχθεί από τις ιδιότητες των δύο σωματιδίων που αλληλεπιδρούν. Για την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων του ίδιου υλικού, η απωστική ενέργεια λόγω της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας είναι, κατά προσέγγιση, μία εκθετική συνάρτηση της διασωματιδιακής απόστασης με μία εμβέλεια της τάξης του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, $1/\kappa$, ενώ η ελκτική ενέργεια van der Waals μειώνεται με το αντίστροφο της διασωματιδιακής απόστασης υψωμένης σε μια δύναμη. Σε πολύ μικρές αποστάσεις λόγω επικάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών υπερισχύει η απωστική ενέργεια (άπωση Born). Σε λίγο μεγαλύτερες αποστάσεις υπερισχύει η ελκτική ενέργεια van der Waals. Σε ενδιάμεσες καταστάσεις μπορεί να υπερισχύει πάλι η ηλεκτροστατική άπωση λόγω των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις υπερισχύει και πάλι η ελκτική ενέργεια van der Waals (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948).

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζει ένα βαθύ πρωτοταγές ελάχιστο $\Phi_{\min 1}$ το οποίο εμφανίζεται σε πολύ μικρές αποστάσεις και ένα μέγιστο απωστικής ενέργειας $\Phi_{\max 1}$ (ενεργειακό φράγμα προσκόλλησης-αποκόλλησης) όπου αν είναι μεγάλο σε σχέση με τη θερμική ενέργεια $k_B T$ των σωματιδίων, το σύστημα αναμένεται να είναι σταθερό, δηλαδή να ανθίσταται στη συσσωμάτωση και προσκόλληση των κολλοειδών. Το ενεργειακό φράγμα εξαρτάται από το μέγεθος του επιφανειακού δυναμικού Ψ (ή ζ) και από την εμβέλεια των απωστικών δυνάμεων (δηλαδή του λόγου $1/\kappa$). Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της καμπύλης συνολικής

δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων του κολλοειδούς είναι η παρουσία ενός δευτεροταγούς ελαχίστου $\Phi_{\min 2}$ σε σχετικά μεγάλες διασωματιδιακές αποστάσεις. Αν το ελάχιστο αυτό παρουσιάζει ένα μέτριο βάθος σε σχέση με την θερμική ενέργεια $k_B T$, θα πρέπει να οδηγεί σε μια εύκολα αντιστρέψιμη προσκόλληση ή θρόμβωση των κολλοειδών (Συγγούνα, 2012).



Σχήμα 1.7: Διάγραμμα της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης, Φ_{DLVO} , ως προς την απόσταση σωματιδίου-συλλέκτη, δείχνοντας το πρωτοταγές ελάχιστο, $\Phi_{\min 1}$ (βαθύ ενεργειακό πηγάδι που τοποθετείται κοντά στην επιφάνεια του συλλέκτη), το πρωτοταγές μέγιστο, $\Phi_{\max 1}$ (ενεργειακό φράγμα προσκόλλησης-αποκόλλησης), και το δευτεροταγές ελάχιστο, $\Phi_{\min 2}$ (ρηχό ενεργειακό πηγάδι που τοποθετείται σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια του συλλέκτη) (Χρυσικόπουλος, 2013).

1.6 Προηγούμενη Έρευνα-Σκοπός της Εργασίας

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές έρευνες, οι οποίες επικεντρώνονται στην ετεροσυσσωμάτωση των ENMs (π.χ. Ag, TiO_2) με αργιλικά σωματίδια (π.χ. γεωτίτης, μοντοριλονίτης και καολινίτης) (Zhou et al., 2012; Labille et al., 2015; Wang et al., 2015) και γενικά στο πως η παρουσία των αργιλικών σωματιδίων επηρεάζει τη τύχη και τη μεταφορά των ENMs (π.χ. Al_2O_3) σε πορώδη μέσα (Bayat et al., 2015).

Όσο αναφορά το GO, οι Zhao et al. (2015) εξέτασαν την συσσωμάτωση του GO με καολινίτη υπό κανονικές υδατικές συνθήκες (ουδέτερο pH, χαμηλή ιοντική ισχύ) και σε θερμοκρασία δωματίου. Η έρευνα τους έδειξε ότι για τις συνθήκες αυτές η συσσωμάτωση δεν ήταν ευνοϊκή. Οι Huang et al. (2016) εξέτασαν την επίδραση του καολινίτη και συμπλόκου καολινίτη-γκαιίτη, στην

σταθερότητα του GO υπό διαφορετικές τιμές pH και ιοντικής ισχύος και για διαφορετική αρχική συγκέντρωση GO. Για χαμηλές τιμές pH και υψηλές τιμές ιοντικής ισχύος υπήρξε σημαντική καθίζηση του GO μέσω της ετεροσυσσωμάτωσης του με τα αργιλικά σωματίδια ενώ η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του GO αυξάνει τη σταθερότητα του.

Επίσης πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη μεταφορά του GO σε πορώδη μέσα, υπό διαφορετικές συνθήκες υδατικής χημείας (Feriancikova and Xu, 2012; Lanphere et al., 2013;), αρχικής συγκέντρωσης του GO (Sun et al., 2015), μέγεθος πόρων (Sun et al., 2015), βαθμό κορεσμού (Liu et al., 2013) και παρουσία βιοφίλμ (Jian-Zhou et al., 2015), βαρέων μετάλλων (Zhou et al., 2016) και επιφανειοδραστικών ουσιών (Fan et al. 2015; Liu et al., 2015).

Σκοπός τις εργασίας αυτής, ήταν να μελετηθεί η επίδραση του pH, της ιοντικής ισχύος και της θερμοκρασίας στην ετεροσυσσωμάτωση νανოსωματιδίων GO και κολλοειδών σωματιδίων καολινίτη, όπως επίσης και η ταυτόχρονη επίδραση του pH, της ιοντικής ισχύος με τη παρουσία κολλοειδών σωματιδίων Kga-1b στη μεταφορά νανοςωματιδίων GO σε κορεσμένη στήλη, πληρωμένη με γυάλινα σφαιρίδια και άμμο.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

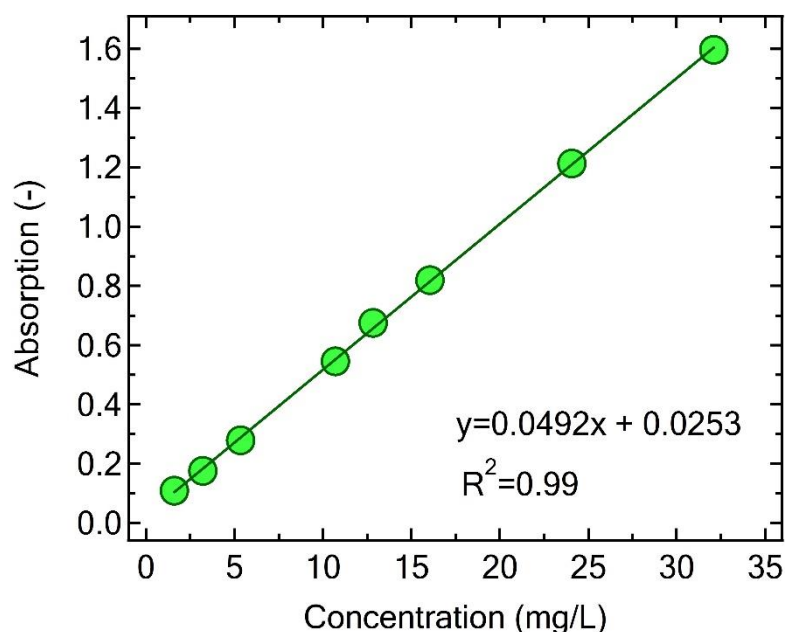
2.1 Αιώρημα Οξειδίου του Γραφενίου

Φύλλα GO τα οποία αγοράστηκαν από τη Sigma Aldrich (St. Louis, USA), χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή των αιωρημάτων του GO. Ένα φρέσκο αιώρημα ετοιμάστηκε πριν από κάθε πείραμα, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα φύλλων GO σε έναν όγκο φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (PBS) χαμηλής ιοντικής ισχύος ($I_s=7$ mM). Έπειτα το αιώρημα τοποθετήθηκε σε λεκάνη με υπέρηχους (Elmasonic S 30/(H), Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany) για δύο ώρες έτσι ώστε η διασπορά του GO να είναι παντού ομοιόμορφη (Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015).

Όλα τα αιωρήματα φτιάχτηκαν με υπερκάθαρο νερό (Easypure II, Barstead, USA) με συγκεκριμένη αντίσταση ~ 18.2 M Ω ·cm. Η αλλαγή στην ιοντική ισχύ έγινε με προσθήκη NaCl και η αλλαγή του pH με προσθήκη H₃PO₄ ή NaOH. Όλες οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία ήταν αντιδραστήρια αναλυτικής ποιότητας και δεν έγινε κάποιος επιπλέον καθαρισμός.

Η συγκέντρωση των νανοςωματιδίων του GO μετρήθηκε μέσω της συσχέτισης της με την απορρόφηση του φωτός του αιωρήματος του GO. Για κάθε αιώρημα με διαφορετική χημεία διαλύματος (pH και ιοντική ισχύ) κατασκευάστηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης η οποία συσχετίζει δείγματα αιωρήματος GO γνωστής συγκέντρωσης με την απορρόφηση που έχουν (βλέπε Σχήμα 2.1). Η απορρόφηση του GO μετρήθηκε σε μήκος κύματος 231 nm (Liu et al., 2013) με

φασματοφωτόμετρο UV-ορατής ακτινοβολίας (Cary 400 BIO, Varian, Palo Alto, California).



Σχήμα 2.1: Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης νανοσωματιδίων GO (εδώ pH=7 και $I_S=1.4\text{mM}$).

Επίσης για κάθε πειραματική συνθήκη, μετρήθηκε το ζ δυναμικό και η υδροδυναμική διάμετρος των νανοσωματιδίων του GO με το όργανο zetasizer (Nano ZS90, Malvern Instruments, Southborough, MA) (βλέπε Πίνακα 2.1).

Πίνακας 2.1: ζ δυναμικά και υδροδυναμική διάμετροι των νανοσωματιδίων του GO για όλες τις πειραματικές συνθήκες (εδώ $C_{GO}=10\text{mg/L}$).

Πειραματικές Συνθήκες			Πειράματα Διαλείποντος έργου		Πειράματα Στήλης	
			ζ δυναμικό (mV)	Υδροδυναμική Διάμετρος (nm)	ζ δυναμικό (mV)	Υδροδυναμική Διάμετρος (nm)
pH	I_S (mM)	T (°C)				
7	7	8	-35.0	478	-	-
7	7	14	-33.0	492	-	-
4	7	25	-25.6	492	-24.3	552
7	7	25	-35.2	465	-36.2	524
10	7	25	-40.4	392	-41.4	413
7	12	25	-32.9	503	-32.3	598
7	27	25	-30.3	558	-30.1	654

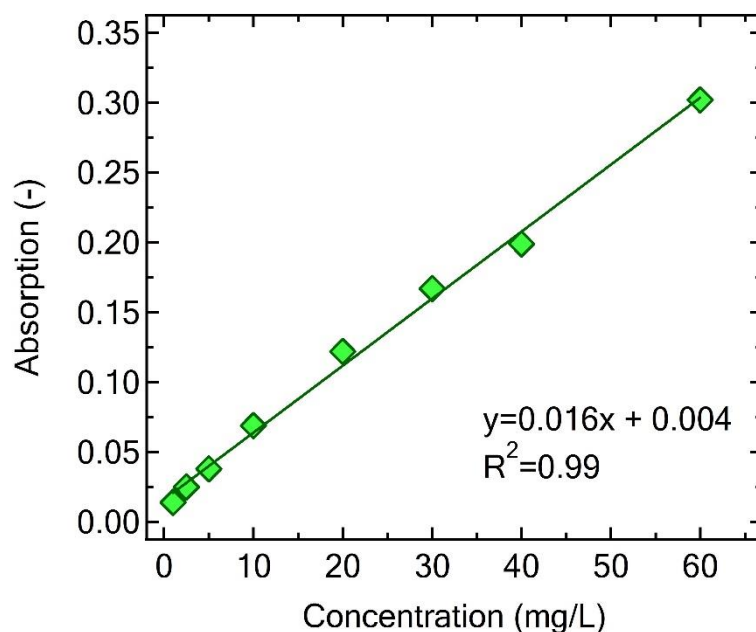
2.2 Αιώρημα Καολινίτη

Ο καολινίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (KGa-1b, ένας καλά-κρυσταλλικός καολίνης από την κομητεία Ουάσιγκτον, Γεωργία (Pruett and Webb, 1993) αγοράστηκε από την Εταιρεία Αργιλικών Ορυκτών (CMS, Clay Minerals Society), Columbia, ΗΠΑ. Ο KGa-1b έχει μια ειδική επιφάνεια $10.1 \text{ m}^2/\text{g}$, όπως εκτιμάται από την Brunauer-Emmet-Teller (BET) μέθοδο, και μια ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ίση με $2.0 \text{ meq}/100\text{g}$ (van Olphen and Fripiat, 1979).

Το $<2 \text{ }\mu\text{m}$ κολλοειδές κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία διαχωρίστηκε με τον εξής τρόπο: 12.5 γραμμάρια KGa-1b αναμίχθηκαν με 25 mL απιονισμένο νερό (dH_2O) σε ποτήρι 0.5 L. Επαρκής υπεροξειδίο του υδρογόνου (30%, διάλυμα) προστέθηκε για την οξείδωση όλων των οργανικών ουσιών. Το pH του αιωρήματος του ορυκτού ρυθμίστηκε στην τιμή 10 με διάλυμα 0.1 M NaOH και αναδεύτηκε με υπερήχους για 20 min. Το αιώρημα ήταν αραιωμένο σε 0.5 L και το κολλοειδές κλάσμα $<2 \text{ }\mu\text{m}$ διαχωρίστηκε με καθίζηση σε ογκομετρικό κύλινδρο. Μετά από μια ώρα το υπερκείμενο αιώρημα αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε σε ξεχωριστό ποτήρι ζέσεως. Εκεί το διαχωριζόμενο αιώρημα κολλοειδούς συσσωματώθηκε με την προσθήκη διαλύματος 0.5 M NaCl. Τα κολλοειδή σωματίδια πλύθηκαν με dH_2O και αιθανόλη για την απομάκρυνση των ιόντων Cl^- και στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Rong et al., 2008).

Ένα φρέσκο αιώρημα ετοιμάστηκε πριν από κάθε πείραμα, προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα KGa-1b σε έναν όγκο PBS. Όπως και πριν όλα τα αιωρήματα φτιάχτηκαν με υπερκάθαρο νερό (Easypure II, Barstead, USA) με συγκεκριμένη αντίσταση $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ και η αλλαγή στην ιοντική ισχύ έγινε με προσθήκη NaCl και η αλλαγή του pH με προσθήκη H_3PO_4 ή NaOH.

Η συγκέντρωση των κολλοειδών του KGa-1b μετρήθηκε μέσω της συσχέτισης της με την απορρόφηση του φωτός του αιωρήματος του KGa-1b. Για κάθε αιώρημα με διαφορετική χημεία διαλύματος (pH και ιοντική ισχύ) κατασκευάστηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης η οποία συσχετίζει δείγματα αιωρήματος KGa-1b γνωστής συγκέντρωσης με την απορρόφηση που έχουν (βλέπε Σχήμα 2.2). Η απορρόφηση του KGa-1b μετρήθηκε σε μήκος κύματος 280 nm με φασματοφωτόμετρο UV-ορατής ακτινοβολίας (Cary 400 BIO, Varian, Palo Alto, California).



Σχήμα 2.2: Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης κολλοειδών KGa-1b (εδώ pH=7 και $I_s=1.4\text{mM}$).

Επίσης για κάθε πειραματική συνθήκη, μετρήθηκε το ζ δυναμικό και η υδροδυναμική διάμετρος των κολλοειδών KGa-1b με το όργανο zetasizer (Nano ZS90, Malvern Instruments, Southborough, MA) (βλέπε Πίνακα 2.2).

Πίνακας 2.2: ζ δυναμικά και υδροδυναμική διάμετροι των κολλοειδών KGa-1b για όλες τις πειραματικές συνθήκες (εδώ $C_{\text{KGa-1b}}=100\text{mg/L}$).

Πειραματικές Συνθήκες			Πειράματα Διαλείποντος έργου		Πειράματα Στήλης	
			ζ δυναμικό (mV)	Υδροδυναμική Διάμετρος (nm)	ζ δυναμικό (mV)	Υδροδυναμική Διάμετρος (nm)
pH	I_s (mM)	T (°C)				
7	7	8	-51	505	-	-
7	7	14	-50.4	530	-	-
4	7	25	-38.8	646	-37.9	662
7	7	25	-50.8	558	-51.4	635
10	7	25	-53.9	503	-54.2	513
7	12	25	-49.9	629	-49.7	657
7	27	25	-48.6	686	-46.7	709

2.3 Πορώδης Μέσα

Τα πορώδη μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία ήταν γυάλινα σφαιρίδια διαμέτρου 2 mm (Merck, Darmstadt, Germany) και χαλαζιακή άμμος (Filcom, Netherlands) (0.600-0.800mm ή κόσκινο No. 30) με σύσταση 96.2% SiO₂, 0.15% Na₂O, 0.11% CaO, 0.02% MgO, 1.75% Al₂O₃, 0.78% K₂O, 0.06% SO₃, 0.46% Fe₂O₃, 0.03% P₂O₅, 0.02% BaO, 0.01% Mn₃O₄, και 0.28% απώλεια). Πριν από κάθε πείραμα, τα σφαιρίδια ή η άμμος καθαρίστηκαν με 0.1 M HNO₃ για 3 h για την αφαίρεση των επιφανειακών προσμείξεων που θα μπορούσαν να ενισχύσουν τη φυσικοχημική απόθεση των νανοσωματιδίων ή/και των κολλοειδών, ξεπλήθηκαν με dH₂O, στη συνέχεια, εμποτίστηκαν σε 0.1 M NaOH για 3 h και στη συνέχεια ξεπλήθηκαν πάλι με ddH₂O. Μετά τα βήματα καθαρισμού, τα σφαιρίδια ξηράνθηκαν σε κλίβανο στους 101 °C και στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν σε αποστειρωμένα δοχεία με βιδωτό καπάκι μέχρι τη χρήση τους στα πειράματα στήλης (Syngouna and Crysikopoulos, 2013). Να σημειωθεί ότι επιλέχθηκαν γυάλινα σφαιρίδια σαν πληρωτικό μέσο με σκοπό να αποφευχθούν αβεβαιότητες που έχουν να κάνουν με τα πραγματικά εδάφη, οι οποίες θα έκαναν την ανάλυση των αποτελεσμάτων πολύ περίπλοκη. Ένα πρόσθετο πείραμα έγινε με άμμο για τη ερευνηθεί ο ρόλος που παίζει το είδος και το μέγεθος του πορώδους μέσου.

Για τη μέτρηση του ζ δυναμικού των γυάλινων σφαιριδίων ή της άμμου, λίγα γυάλινα σφαιρίδια ή κόκκοι άμμου συντρίφθηκαν σε μια λεπτή σκόνη και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με το κατάλληλο PBS ώστε να σχηματισθεί ένα αρκετά σταθερό αιώρημα που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του δυναμικού ζήτα (Stephan and Chase, 2001; Mitropoulou et al., 2013). Τα ζ δυναμικά και η υδροδυναμική διάμετρος των σφαιριδίων και της άμμου για τις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στο Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: ζ δυναμικά των γυάλινων σφαιριδίων και της άμμου για όλες τις πειραματικές συνθήκες (εδώ C_{glass}=200mg/L και C_{sand}=200mg/L).

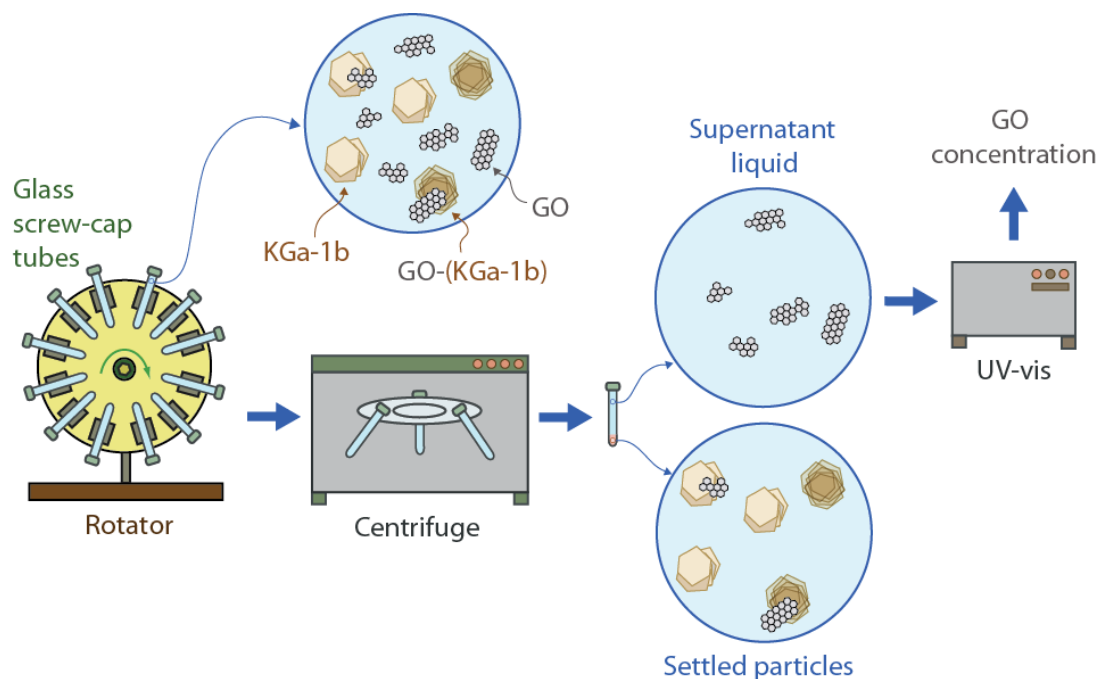
			Γυάλινα Σφαιρίδια	Άμμος
Πειραματικές Συνθήκες			ζ δυναμικό (mV)	ζ δυναμικό (mV)
pH	I _s (mM)	T (°C)		
4	7	25	-35.1	-
7	7	25	-54.1	-57.3
10	7	25	-68.1	-
7	12	25	-48.5	-
7	27	25	-35.7	-

2.4 Πειράματα Διαλείποντος Έργου

Δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου έγιναν υπό διαφορετικές συνθήκες υδατικής χημείας και σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες ($T = 8, 14$ και 25°C) με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση του pH, της I_s και της θερμοκρασίας στην συσσωμάτωση νανοσωματιδίων GO και κολλοειδών KGa-1b. Όλα τα πειράματα έγιναν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτό καπάκι των 20 mL (Fisher Scientific). Πριν από κάθε πείραμα οι δοκιμαστικοί σωλήνες πλύθηκαν με απορρυπαντικό, έπειτα ξεπλύθηκαν πολύ καλά με dH_2O και τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 80°C για να στεγνώσουν. Το PBS διάλυμα κατασκευάστηκε ύστερα από τη προσθήκη φωσφορικών αλάτων σε υπερκάθαρο νερό σε συγκέντρωση 0.004 M και είχε $I_s = 7$ mM. Το pH ρυθμίστηκε γύρω στο 7.2 με NaOH ή H_3PO_4 . Να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκε PBS σαν διαλύτης έτσι ώστε το pH του αιωρήματος του GO να είναι σταθερό (Dreyer et al., 2010). Όλα τα πειράματα έγιναν με τοποθετημένους τους δοκιμαστικούς σωλήνες σε ένα μικρό περιστρεφόμενο αναδευτήρα πάγκου (Selecta, Agitador orbit), ο οποίος δούλευε στα 12 rpm, ούτως ώστε να επιτευχθεί καλή ανάμιξη των δύο διαφορετικών αιωρημάτων. Ακόμη τα πειράματα σε θερμοκρασία 8 και 14°C έγιναν σε θάλαμο θερμοστάτησης (Foc 120E, Velp Scientifica, Italy).

Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 16 δοκιμαστικοί σωλήνες, οι οποίοι χωρίστηκαν σε δύο ομάδες. Κάθε ομάδα είχε οχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες της πρώτης ομάδας περιείχαν 10 mL αιωρήματος GO ($C_{GO} = 10$ mg/L) και 10 mL αιωρήματος KGa-1b ($C_{KGa-1b} = 100$ mg/L). Οι δοκιμαστικοί σωλήνες της δεύτερης ομάδας περιείχαν 20 mL αιωρήματος GO ($C_{GO} = 5$ mg/L). Να σημειωθεί ότι η δεύτερη ομάδα δοκιμαστικών σωλήνων χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η πιθανή συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του GO ή/και η προσκόλλησή τους στα τοιχώματα του σωλήνα. Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες γεμίζονταν ολόκληροι παρόλα αυτά μια μικρή φυσαλίδα ήταν πάντα παγιδευμένη ανάμεσα στο σωλήνα και το βιδωμένο καπάκι.

Για κάθε μέτρηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων του GO, συλλέχθηκε δείγμα (10 mL) από διαφορετικό δοκιμαστικό σωλήνα για τους προεπιλεγμένους χρόνους που ορίστηκαν (0, 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360 min). Έπειτα ακολουθώντας την διαδικασία η οποία περιγράφηκε από τους Zhao et al. (2015), ο διαχωρισμός των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b μαζί με τα νανοσωματίδια του GO που προσκολλήθηκαν πάνω στα κολλοειδή έγινε με φυγοκέντρηση (3500 rpm, 30 min). Να σημειωθεί ότι ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων έγινε με την παραδοχή, ότι κατά τη φυγοκέντρηση, η μικρή ποσότητα του GO που φυγοκεντρίστηκε χωρίς να έχει προσκολληθεί στα κολλοειδή του KGa-1b, είναι ίδια με τη ποσότητα που φυγοκεντρίστηκε στους δοκιμαστικούς σωλήνες χωρίς KGa-1b. Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO μετριόταν σε τριπλέτες. Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων διαλείποντος έργου.

Επίσης ερευνήθηκε η κινητική της συσσωμάτωσης και της ετεροσυσσωμάτωσης των διαφόρων σωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία, ακολουθώντας την μέθοδο που ανέπτυξαν οι Zhou et al. (2012) και οι Wang et al. (2015) στις εργασίες τους. Οι υδροδυναμικοί διάμετροι των σωματιδίων μετρήθηκαν με τη μέθοδο Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS) (Nano ZS90, Malvern Instruments, Southborough, MA). Η I_s των αιωρημάτων ρυθμίστηκε με προσθήκη NaCl (0.025-0.250 M). Οι DLS μετρήσεις ξεκίνησαν αμέσως μετά τη μίξη του αιωρήματος των σωματιδίων με το διάλυμα του NaCl. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων μετρήθηκε ανά 5 λεπτά για μια χρονική περίοδο μιας ώρας ή μέχρι το αρχικό μέγεθος του σωματιδίου να διπλασιαστεί.

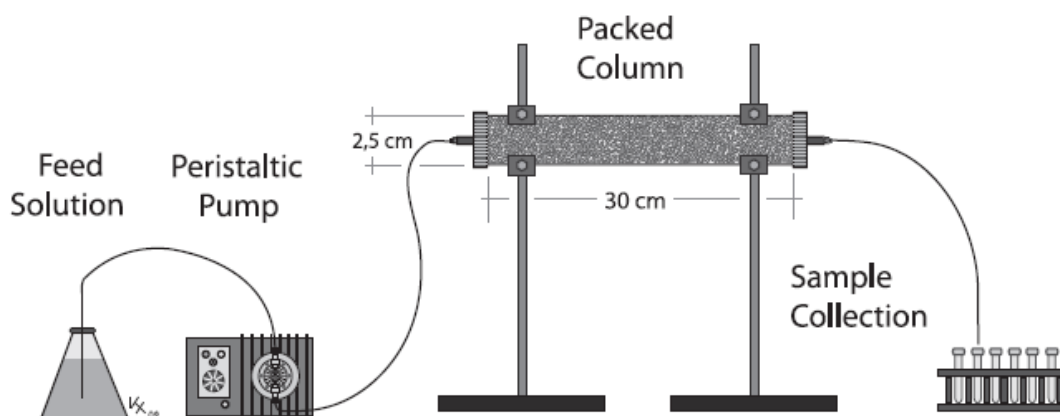
2.5 Πειράματα Στήλης

Δύο σετ πειραμάτων ροής σε στήλη διεξήχθησαν στη παρούσα εργασία. Το πρώτο σετ (πειράματα μεταφοράς) έγινε με τα νανοσωματίδια του GO και τα κολλοειδή KGa-1b μόνα τους έτσι ώστε να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς τους ξεχωριστά, υπό διάφορες συνθήκες υδατικής χημείας ($pH=4, 7, 10$ και $I_s=7, 12, 21$ mM). Το δεύτερο σετ πειραμάτων (πειράματα συμμεταφοράς) έγινε για να εξεταστεί η μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO παρουσία κολλοειδών KGa-1b για τις υδατικές συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων GO και των κολλοειδών KGa-1b, στα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς, ήταν $C_{GO}=5$ mg/L και $C_{KGa-1b}=50$ mg/L αντίστοιχα.

Όλα τα πειράματα έγιναν σε γυάλινη στήλη διαμέτρου 2.5 cm και μήκους 30 cm. Η στήλη γέμιζε με γυάλινα σφαιρίδια ή άμμο υπό στεκούμενο (standing) PBS ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο εγκλωβισμός αέρα. Κόσκινα στην είσοδο και στην έξοδο της στήλης συγκρατούσαν σταθερά σφαιρίδια ή την άμμο έτσι ώστε να διαμορφωθεί μια ομοιόμορφη ροή. Η στήλη ήταν τοποθετημένη οριζόντια ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις της βαρύτητας. Η υπολογισμένη ξηρή φαινόμενη πυκνότητα ήταν $1.68 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ για τα γυάλινα σφαιρίδια και $1.70 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ για την άμμο, και το πορώδες ήταν $\theta = 0.42 \pm 0.01$ για τα γυάλινα σφαιρίδια και $\theta = 0.39 \pm 0.01$ για την άμμο. Ο όγκος των πόρων (PV) ήταν $61.5 \pm 1.5 \text{ mL}$ για τα γυάλινα σφαιρίδια και $56.7 \pm 1 \text{ mL}$ για την άμμο.

Καινούρια στήλη γέμιζε για κάθε πείραμα. Επίσης, η ομοιογενοποίηση της στήλης γινόταν μέσω της έγχυσης 2 PVs background διαλύματος για κάθε πείραμα, χρησιμοποιώντας περισταλτική αντλία (Masterflex L/S, Cole-Palmer). Έπειτα ακολουθούσε έγχυση 3 PVs του κατάλληλου αιωρήματος (GO, KGa-1b και GO-KGa-1b) και τέλος 2 PVs background διαλύματος. Η παροχή ήταν σταθερή και ίση με 1.5 mL/min , που αντιστοιχεί σε ενδοπορώδη ταχύτητα $U = q/\theta = 0.74 \text{ cm/min}$. Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 25^\circ\text{C}$). Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.4.

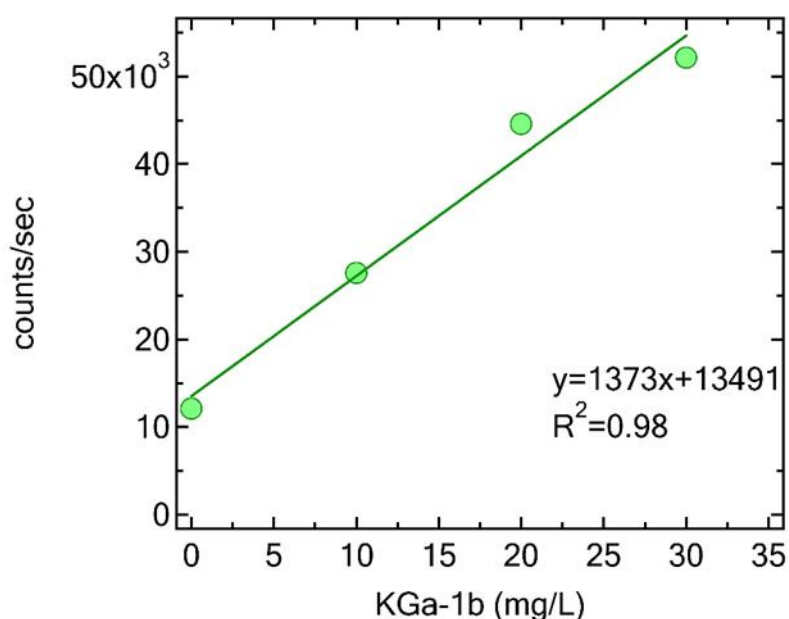
Επίσης επιλέχθηκε ένα διάλυμα (Cl^- με τη μορφή NaCl) ως μη αντιδρών ιχνηθέτης για τον χαρακτηρισμό της στήλης. Τα πειράματα με των ιχνηθέτη έγιναν με την έγχυση 2 PVs υπερκάθαρου νερού, 3 PVs διαλύματος ιχνηθέτη (1 mM NaCl) και τέλος 2 PVs υπερκάθαρου νερού. Η συγκέντρωση των χλωριόντων μετρήθηκε με ιοντική χρωματογραφία (761 Compact IC, Metrohm, Switzerland).



Σχήμα 2.4: Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων ροής σε στήλη (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011).

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων GO στα πειράματα συμεταφοράς μετρήθηκε με τη μέθοδο που περιγράφηκε στην ενότητα 2.4. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των KGa-1b στα πειράματα συμεταφοράς, έγινε με Φθορισμομετρία ακτινών X, ενεργειακής Διασποράς (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) (Spectro Xepos, AMETEK, Unisted States), μέσω του προσδιορισμού του Αργιλίου (Al) που περιείχαν τα δείγματα του KGa-1b. Τα δείγματα αναλύθηκαν απευθείας στην υγρή τους μορφή και

τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς που διέθεταν πυθμένα από λεπτό πολυμερές Prolene (Chemplex) 4 μ m, ώστε να μειώνονται οι απορροφήσεις των ακτίνων Χ. Χρησιμοποιήθηκε ατμόσφαιρα Ηλίου (He), δεδομένου ότι οι ακτίνες Χ του Αργίλιου υφίστανται έντονη απορρόφηση ακόμη και από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Επίσης ο συνολικός χρόνος ακτινοβόλησης ανά δείγμα ήταν 900s. Η ποσοτική βαθμονόμηση της συγκέντρωσης του KGa-1b έγινε με την τεχνική των σταθερών προσθηκών (standard addition) γνωστών ποσοτήτων KGa-1b σε υπό εξέταση δείγματα. Χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ποσότητες από αρχικό πυκνό αιώρημα (1000 mg/L) ούτως ώστε να ληφθεί καμπύλη (ευθεία) βαθμονόμησης που να βρίσκεται στην περιοχή συγκεντρώσεων KGa-1b οι οποίες επρόκειτο να μετρηθούν. Κάθε προσθήκη αντιστοιχούσε σε μια αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης κατά 10 mg/L. Από αυτήν την κλίση της ευθείας βαθμονόμησης προσδιορίστηκε ο συντελεστής μετατροπής της απόδοσης ακτίνων Χ (counts/s) σε μονάδες συγκέντρωσης (mg/L) (βλέπε Σχήμα 2.5). Επίσης μετρήθηκε, σε κάθε πείραμα, δείγμα το οποίο δεν περιείχε KGa-1b (background διάλυμα) έτσι ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση του τυφλού διαλύματος και να αφαιρεθεί από τις υπόλοιπες μετρήσεις.



Σχήμα 2.5: Παράδειγμα καμπύλης βαθμονόμησης κολλοειδών KGa-1b για τα πειράματα συμμεταφοράς (εδώ pH=7 και $I_s=1.4$ mM).

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

3.1 Κινητική Προσκόλλησης

Η κινητική της προσκόλλησης, για τα αποτελέσματα από τα δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου περιγράφηκε το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (Ho, 2006; Anagnostopoulos et al., 2012):

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p2} (C_{eq}^* - C_t^*)^2 \quad (1)$$

όπου t [t] είναι ο χρόνος, C_t^* [mg GO/g KGa-1b] είναι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO τα οποία είναι προσκολλημένα στα κολλοειδή του KGa-1b σε χρόνο t , k_{p2} [mg GO / (g KGa-1b · t)] είναι η σταθερά του ρυθμού προσκόλλησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και C_{eq}^* [mg GO/ g KGa-1b] είναι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO τα οποία είναι προσκολλημένα στα κολλοειδή του KGa-1b στην ισορροπία. Διαχωρίζοντας τις μεταβλητές και ολοκληρώνοντας για χρόνο από 0 έως t , και για συγκέντρωση προσκολλημένων νανοσωματιδίων GO στα κολλοειδή KGa-1b από 0 έως C_t^* προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$C_t^* = \frac{(C_{eq}^*)^2 k_{p2} t}{1 + C_{eq}^* k_{p2} t} \quad (2)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί και έτσι:

$$C_t^* = \frac{t}{\left[1/k_{p2} (C_{eq}^*)^2 \right] + [t / C_{eq}^*]} \quad (3)$$

ή μπορεί να γραφτεί στη γραμμική της μορφή:

$$\frac{t}{C_t^*} = \frac{1}{k_{p2} (C_{eq}^*)^2} + \frac{t}{C_{eq}^*} \quad (4)$$

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης συνδέεται με φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις όπως είναι η χημειορόφηση (Ho, 2006) και έχει περιγράψει με επιτυχία τη κινητική της προσκόλλησης του *Bacillus subtilis* σε νανοσωλήνες άνθρακα (Upadhyayula et al., 2009), της *P. putida* σε καολινίτη (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011) και του GO σε άμμο (Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015). Να σημειωθεί ότι η προσαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και ο υπολογισμός των διαφόρων παραμέτρων έγινε με το πρόγραμμα μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων COLLOIDFIT (Katzourakis and

Chrysikopoulos, 2016), το οποίο έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” (Doherty et al., 1994).

3.2 Ισορροπία Προσκόλλησης

Τα πειραματικά αποτελέσματα της προσκόλλησης σε ισορροπία, των νανოსωματιδίων GO σε κολλοειδή KGa-1b, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες περιγράφηκαν από το ισοθερμικό μοντέλο του Langmuir:

$$C_{eq}^* = \frac{Q^{\circ} a_1 C_{eq}}{1 + a_1 C_{eq}} \quad (5)$$

η γραμμική μορφή της παραπάνω σχέσης:

$$\frac{C_{eq}}{C_{eq}^*} = \frac{1}{Q^{\circ} a_1} + \frac{C_{eq}}{Q^{\circ}} \quad (6)$$

όπου C_{eq} [mg GO/Liter of solution] είναι η υδατική φάση της συγκέντρωσης νανοςωματιδίων GO σε ισορροπία, Q° [mg GO/g KGa-1b] είναι η μέγιστη ποσότητα GO που μπορεί να προσκολληθεί στον KGa-1b και a_1 (L/mg GO) είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσκόλλησης. Οι παράμετροι $1/Q^{\circ}$ και $1/Q^{\circ} a_1$ υπολογίστηκαν από την κλίση και τη τεταγμένη, αντίστοιχα, της ευθείας που προκύπτει από γραμμικό γράφημα C_{eq}/C_{eq}^* προς το C_{eq} . Επίσης να σημειωθεί ότι το ισοθερμικό μοντέλο του Langmuir προϋποθέτει μονοστρωματική προσκόλληση (Chrysikopoulos and Aravantinou, 2014).

3.3 Θερμοδυναμική Προσκόλλησης

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά της προσκόλλησης (αυθόρμητη ή μη και εσώθερμη ή εξώθερμη αντίδραση) των νανοςωματιδίων GO σε κολλοειδή KGa-1b εξετάστηκε υπολογίζοντας την πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG° [kJ/mol], τη πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH° [kJ/mol], και την πρότυπη μεταβολή της εντροπίας, ΔS° , από τα ισόθερμα πειράματα προσκόλλησης (Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015).

Η ΔG° για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί από τη παρακάτω θερμοδυναμική σχέση:

$$\Delta G^{\circ} = -R_a T \ln K_0 \quad (7)$$

όπου $R_a=8.3145$ [J/(mol·K)] είναι η σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία (T) και K_0 [L^3/M] η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της προσκόλλησης, γνωστή και ως θερμοδυναμικός συντελεστής διανομής, η οποία μπορεί να

υπολογιστεί από την τομή με τον κάθετο άξονα της ευθείας που προκύπτει από το γραμμικό γράφημα του $\ln[C_{eq}^*/C_{eq}]$ προς το C_{eq}^* (Biggar and Cheung, 1973; Khan and Singh, 1987). Ακόμη, η τιμές των ΔH° και ΔS° μπορούν να υπολογισθούν από την ακόλουθη θερμοδυναμική σχέση:

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^\circ}{R_a} - \frac{\Delta H^\circ}{R_a T} \quad (8)$$

Η κλίση και η τομή με τον κάθετο άξονα (τεταγμένη) του γραμμικού γραφήματος $\ln K_0$ προς το $1/T$ αντιστοιχεί στα $\Delta H^\circ/R_a$ και $\Delta S^\circ/R_a$.

3.4 DLVO Αλληλεπιδράσεις

Για τον υπολογισμό των DLVO αλληλεπιδράσεων (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948), χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση (Loveland et al., 1996):

$$\Phi_{DLVO}(h) = \Phi_{vdW}(h) + \Phi_{dl}(h) + \Phi_{Born}(h) \quad (9)$$

όπου Φ_{DLVO} [J] είναι η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο επιφανειών, Φ_{vdW} [J] είναι η δυναμική ενέργεια van der Waals, Φ_{dl} [J] είναι η δυναμική ενέργεια του διπλού στρώματος, Φ_{Born} [J] είναι δυναμική ενέργεια Born και h [m] είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των δύο επιφανειών. Να σημειωθεί ότι η δυναμική ενέργεια Born είναι αμελητέα για $h > 0.1$ nm και γενικά σε υδατικά συστήματα γιατί η παρουσία ένυδρων ιόντων είναι σίγουρο ότι θα εμποδίσει την απόσταση διαχωρισμού να γίνει μικρότερη από 0.3 nm (Elimelech et al., 1995; Chrysikopoulos and Syngouna, 2012).

Για τη περίπτωση αλληλεπίδρασης δύο επιφανειών, όπου η μία έχει σφαιρική επιφάνεια (σφαίρα) (GO) και η άλλη επίπεδη (πλάκα) (KGa-1b), η αλληλεπίδραση θεωρείται σφαίρα-πλάκα. Για αυτό το λόγο, η Φ_{vdW} [J] της αλληλεπίδρασης GO-(KGa-1b) (σφαίρα-πλάκα) υπολογίζεται από το παρακάτω τύπο (Lyklema, 1991; Voorn et al., 2007):

$$\Phi_{vdW}(h) = -\frac{A_{123}}{6} \left[\frac{2r_p(h+r_p)}{h(h+2r_p)} + \ln\left(\frac{h}{h+2r_p}\right) \right] \quad (10)$$

όπου το r_p [L] είναι η ακτίνα του σφαιρικού σωματιδίου και A_{123} [J] είναι η σύνθετη σταθερά Hamaker για τα μικροσκοπικά σώματα “1” και “3” στο μέσο “2” [(1-GO νανοσωματίδιο)-(2-νερό)-(3-KGa-1b κολλοειδές)] η οποία μπορεί να υπολογιστεί από το παρακάτω τύπο (Yoon et al., 1997):

$$A_{123} = \sqrt{A_{121}A_{323}} \quad (11)$$

Στη παρούσα εργασία, η σύνθετη σταθερά Hamaker για το σύστημα GO–νερό–GO ήταν $A_{121}=2.23 \times 10^{-21}$ J (McAllister et al., 2007) και για το σύστημα (KGa-1b)–νερό–(KGa-1b) $A_{323}=3.1 \times 10^{-20}$ J (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012). Άρα από την εξίσωση (11) προκύπτει ότι $A_{123}=8.31 \times 10^{-21}$ [J]. Η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης Φ_{dl} [J] για το σύστημα GO–(KGa-1b) (σφαίρα-πλάκα) υπολογίστηκε από το παρακάτω τύπο (Voorn et al., 2007):

$$\Phi_{dl}(h) = \pi \epsilon_r \epsilon_0 r_p \left[(\Psi_1^2 + \Psi_2^2) \ln \left(\frac{\exp(2\kappa h) - 1}{\exp(2\kappa h)} \right) + 2\Psi_1\Psi_2 \ln \left(\frac{\exp(\kappa h) + 1}{\exp(\kappa h) - 1} \right) \right] \quad (12)$$

όπου Ψ_1 [V] είναι το δυναμικό Stern για τα νανοσωματίδια του GO, Ψ_2 [V] είναι το δυναμικό Stern για τα κολλοειδή του KGa-1b και κ [1/m] είναι το αντίστροφο του μήκους Debye για υπερκάρθο νερό:

$$\kappa = \left[\frac{2000 I_s N_A e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right]^{1/2} \quad (13)$$

όπου I_s [mol/L] είναι η ιοντική ισχύς, $N_A=6.02 \times 10^{23}$ [1/mol] ο αριθμός Avogadro, $e=1.602 \times 10^{-19}$ [C] το ηλεκτρονικό φορτίο, $\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0$ είναι η αδιάστατη σχετική διηλεκτρική σταθερά του νερού, ϵ [C²/(J·m)] είναι η διηλεκτρική σταθερά του νερού, ϵ_0 [C²/(J·m)] είναι η διαπερατότητα του κενού, $k_B=1.38 \times 10^{-23}$ [J/K] είναι η σταθερά Boltzmann και T [K] είναι η απόλυτη θερμοκρασία του νερού.

Για τη περίπτωση αλληλεπίδρασης δύο επιφανειών, όπου και οι δύο έχουν επίπεδη επιφάνεια (KGa-1b), η αλληλεπίδραση θεωρείται πλάκα-πλάκα. Για αυτό το λόγο, η Φ_{vdW} [J] της αλληλεπίδρασης (KGa-1b)-(KGa-1b) (πλάκα-πλάκα) υπολογίζεται από το παρακάτω τύπο (Elimelech et al., 1995):

$$\Phi_{vdW}(h) = -\frac{A_{123}}{12\pi h^2} \quad (14)$$

Η δυναμική ενέργεια Φ_{dl} [J] για την αλληλεπίδραση (KGa-1b)-(KGa-1b) (πλάκα-πλάκα) υπολογίστηκε από το παρακάτω τύπο (Verwey and Overbeek, 1948):

$$\Phi_{dl}(h) = \frac{32n_\infty k_B T}{\kappa} \gamma^2 [1 - \tanh(\kappa h)] \quad (15)$$

όπου n_∞ είναι ο φαινόμενος αριθμός πυκνότητας ιόντων που υπολογίζεται από το παρακάτω τύπο (Elimelech et al., 1995, p.36):

$$n_\infty = 1000 N_A C_s \quad (16)$$

όπου C_s [mol/dm³] είναι η συγκέντρωση αλάτων ή μοριακή συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών (δεκατόμετρο: dm=10 cm), και γ [-] είναι η αδιάστατη συνάρτηση του επιφανειακού δυναμικού, που δίνεται από το παρακάτω τύπο (Gregory, 1975; Elimelech et al., 1995, p.172):

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi}{4k_B T}\right) \quad (17)$$

όπου ψ [V] είναι το Stern δυναμικό, και z [-] είναι το σθένος των ιόντων συμπεριλαμβανομένου πρόσημου του φορτίου του ιόντος. Σε αυτή την εργασία το ζ δυναμικό θεωρήθηκε ίσο με το δυναμικό Stern.

Για τη περίπτωση αλληλεπίδρασης δύο επιφανειών, όπου και οι δύο έχουν σφαιρική επιφάνεια (GO), η αλληλεπίδραση θεωρείται σφαίρα-σφαίρα. Να σημειωθεί ότι στη παρούσα εργασία, λόγω της ανάδευσης, η επιφάνεια του GO μπορεί να διπλωθεί ή να τσαλακωθεί, και η γεωμετρία του νανოსωματιδίου να γίνει σφαιρική (Huang et al., 2016). Για αυτό το λόγο, η Φ_{vdW} [J] της αλληλεπίδρασης GO-GO (σφαίρα-σφαίρα) υπολογίζεται από το παρακάτω τύπο (Elimelech et al., 1995, p.44):

$$\Phi_{vdW}(h) = -\frac{A_{323}r_{p1}r_{p2}}{6h(r_{p1} + r_{p2})} \quad (18)$$

όπου r_{p1} [L] και r_{p2} [L] είναι η ακτίνα των σωματιδίων 1 και 2, αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι η παραπάνω εξίσωση ισχύει για $h \ll r_{p1}$. Η Φ_{dl} [J] της αλληλεπίδρασης GO-GO (σφαίρα-σφαίρα) (ιδανικές σφαίρες) υπολογίζεται από το παρακάτω τύπο (Elimelech et al., 1995, p.39):

$$\Phi_{dl}(h) = 32\pi\epsilon_r\left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 \gamma^2 \exp(-kh) \quad (19)$$

Επίσης στη παρούσα εργασία οι αλληλεπιδράσεις (GO ή KGa-1b)-(γυάλινα σφαιρίδια ή άμμος) θεωρήθηκαν σαν αλληλεπιδράσεις σφαίρα-πλάκα, λόγω της μεγάλης διαφοράς στο μέγεθος των GO ή KGa-1b (σφαίρα) με τα γυάλινα σφαιρίδια ή άμμος (πλάκα). Για τον υπολογισμό των Φ_{vdW} και Φ_{dl} χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις (10) και (12) αντίστοιχα. Η σύνθετη σταθερά Hamaker για το σύστημα (γυαλί ή άμμος)-νερό-(γυαλί ή άμμος) ήταν $A_{323}=1.6 \times 10^{-21}$ [Ackler et al., 1996], και η A_{123} για το σύστημα (GO)-νερό-(γυαλί ή άμμος) και (KGa-1b)-νερό-(γυαλί ή άμμος) ήταν 1.92×10^{-21} και 7.04×10^{-21} [J] αντίστοιχα.

3.5 Απόδοση Προσκόλλησης Σωματιδίων

Ο συντελεστής απόδοσης προσκόλλησης μεταξύ σωματιδίων, α [-], ο οποίος είναι γνωστός και ως αντίστροφος λόγος σταθερότητας, $1/W$, αντιπροσωπεύει τον λόγο του ρυθμού συσσωμάτωσης παρουσία ενεργειακού φράγματος ως προς το ρυθμό συσσωμάτωσης απουσία ενεργειακού φράγματος (Elimelech et al., 1995). Για αυτό το λόγο, ο α μπορεί εύκολα να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας δεδομένα από πειράματα κινητικής της συσσωμάτωσης στην παρακάτω εξίσωση (Mylon et al., 2004; Zhou et al., 2012):

$$\alpha = \frac{1}{W} = \frac{(dr_H / dt)|_{t \rightarrow 0}}{(dr_H / dt)|_{t \rightarrow 0, \text{ rapid}}} \quad (20)$$

όπου r_H [L] είναι η μέση υδροδυναμική διάμετρος του συσσωματώματος, η οποία μετρήθηκε πειραματικά, $k=(dr_H / dt)|_{t \rightarrow 0}$ [L/t] είναι ο πραγματικός (αργός) ρυθμός συσσωμάτωσης παρουσία ενεργειακού φράγματος, ο οποίος ισούται με την κλίση του γραμμικού γραφήματος της r_H ως προς το χρόνο και $k_{\text{rapid}}=(dr_H / dt)|_{t \rightarrow 0, \text{ rapid}}$ [L/t] είναι ο (γρήγορος) ρυθμός συσσωμάτωσης απουσία ενεργειακού φράγματος, ο οποίος υπολογίζεται από το μέσο όρο των ρυθμών συσσωμάτωσης για τιμές της Is όπου δεν υπάρχει ενεργειακό φράγμα. Η αύξηση της Is οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού φράγματος μεταξύ των σωματιδίων (έχουν λιγότερο αρνητικό φορτίο) και σε μια (αργή) συσσωμάτωση η οποία εξαρτάται από την αντίδραση. Όταν εξαλείφεται το ενεργειακό φράγμα, το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων καλύπτετε τελείως και η συσσωμάτωση (γρήγορη) εξαρτάται από την διάχυση των σωματιδίων. Επίσης ο όρος κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης (CCC) είναι πολύ σημαντικός, και υποδηλώνει το σημείο στο οποίο το ενεργειακό φράγμα εξαλείφεται και περνάμε από συσσωμάτωση που εξαρτάται από την αντίδραση σε συσσωμάτωση που εξαρτάται από τη διάχυση (Chen and Elimelech, 2006, 2007; Wang et al. 2015). Εναλλακτικά, η CCC είναι η συγκέντρωση της Is για στην οποία ο α φτάνει την τιμή της μονάδας (Zhou et al., 2012). Παρόλα αυτά ο α μπορεί να ξεπεράσει τη τιμή της μονάδας όταν υπάρχει σημαντική έλξη μεταξύ των σωματιδίων.

3.6 Θεωρία Διήθησης Κolloειδών και Χρονικές Στιγμές

Η κλασσική θεωρία διήθησης κολλοειδών (CFT) χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικό προσδιορισμό της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων GO και των κολλοειδών KGa-1b στα γυάλινα σφαιρίδια και στη χαλαζιακή άμμο. Η CFT υποθέτει ότι η αφαίρεση των σωματιδίων περιγράφεται από πρώτης τάξης κινητικές με ένα χωρικά και χρονικά σταθερό ρυθμό απόθεσης σωματιδίων, και οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων και συγκρατημένων σωματιδίων μειώνονται log-γραμμικά με την απόσταση. Εντούτοις, μελέτες (Tufenkji and Elimelech, 2004; Tong and Johnson, 2007) έχουν δείξει ότι η συγκράτηση κολλοειδών μειώνεται υπερ-εκθετικά με την απόσταση, που σημαίνει ότι ο συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης δεν είναι σταθερός. Ελλείψει της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης (straining), που ορίζεται ως η παγίδευση των σωματιδίων στους πόρους που είναι πάρα πολύ μικροί ώστε να τους διαπεράσουν, αυτή η υπερ-εκθετική απόκλιση από την CFT θα μπορούσε να αποδοθεί στην ταυτόχρονη ύπαρξη ευνοϊκών και δυσμενών αλληλεπιδράσεων των κολλοειδών με τις επιφάνειες του συλλέκτη (Tufenkji and Elimelech, 2004). Ο αδιάστατος συντελεστής απόδοσης συγκρούσεων, α [-], (ο λόγος των συγκρούσεων που έχουν ως αποτέλεσμα την προσκόλληση ως προς τον

συνολικό αριθμό των συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και των κόκκων του συλλέκτη (Yao et al., 1971)), υπολογίστηκε από κάθε καμπύλη συγκέντρωσης από το μοντέλο Rajagopalan and Tien (1976):

$$\alpha = -\frac{2d_c \ln(RB)}{3(1-\theta)\eta_0 L} \quad (21)$$

όπου d_c είναι η μέση διάμετρος των κόκκων συλλέκτη (2 και ~ 0.7 mm για τα γυάλινα σφαιρίδια και την άμμο αντίστοιχα), η_0 [-] είναι ο αδιάστατος συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη για ευνοϊκή απόθεση ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση που πρότειναν οι Tufenkji and Elimelech (2004) και RB είναι ο λόγος ανάκτησης μάζας του νανοσωματιδίων/κολλοειδούς, $M_{r(i)}$, στην εκροή σε σχέση με αυτή του ιχνηθέτη, $M_{r(t)}$:

$$RB = \frac{M_{r(i)}}{M_{r(t)}} \quad (22)$$

Η ανάκτηση μάζας, M_r , του ιχνηθέτη ή των αιωρούμενων σωματιδίων υπολογίζεται από την ακόλουθη έκφραση (James and Chrysikopoulos, 2011):

$$M_r(L) = \frac{\int_0^\infty C_i(L, t) dt}{\int_0^\infty C_i(0, t) dt} \quad (23)$$

όπου L είναι το μήκος της πληρωμένης στήλης.

Οι τιμές των παραμέτρων που χρειάζονται για τον υπολογισμό του η_0 [-] παρουσιάζονται παρακάτω: πυκνότητα σωματιδίων $\rho_p=2200 \text{ kg/m}^3$ για τα νανοσωματίδια GO (Stankovich et al., 2006) και 2200 kg/m^3 για τα κολλοειδή KGa-1b (van Olphen and Fripiat, 1979), πυκνότητα του ρευστού $\rho_f=999.7 \text{ kg/m}^3$, απόλυτο ιξώδες του ρευστού $\mu_w=8.91 \times 10^{-4} \text{ kg/(m s)}$ και η επιτάχυνση λόγω βαρύτητας $g = 9.81 \text{ m/s}^2$. Πρέπει να σημειωθεί ότι η CFT ισχύει για διήθηση σε καθαρή κλίνη όπου υποτίθεται ότι τα αποτιθέμενα σωματίδια δεν επηρεάζουν την επόμενη απόθεση σωματιδίων.

Επίσης τα δεδομένα των συγκεντρώσεων από τα πειράματα στήλης στη θέση $x=L$ αναλύθηκαν με τις κανονικοποιημένες χρονικές στιγμές που ορίζονται από το παρακάτω τύπο (James and Chrysikopoulos, 2011):

$$M_n(x) = \frac{\int_0^\infty t^n C_i(x, t) dt}{\int_0^\infty C_i(x, t) dt} \quad (24)$$

Η πρώτη κανονικοποιημένη χρονική στιγμή, M_1 , χαρακτηρίζει το κέντρο της μάζας της καμπύλης συγκέντρωσης και καθορίζει το μέσο χρόνο ή τη μέση ταχύτητα. Η δεύτερη κανονικοποιημένη χρονική στιγμή, M_2 , χαρακτηρίζει τη διάδοση της καμπύλης συγκέντρωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο λόγος $M_{1(i)}/M_{1(t)}$ δείχνει το βαθμό ενίσχυσης της ταχύτητας του σωματιδίου σχετικά με το συντηρητικό ιχνηθέτη. Εάν αυτός ο λόγος είναι μικρότερος από το ένα (1), υπάρχει επιβράδυνση της ταχύτητας της μεταφοράς του βιοκολλοειδούς. Εάν αυτός ο λόγος είναι μεγαλύτερος από ένα υπάρχει επιτάχυνση της ταχύτητας (Syngouna and Chrysikopoulos, 2013).

3.7 Μονοδιάστατο Μοντέλο Μεταφοράς Κολλοειδών

Η μονοδιάστατη μεταφορά των νανοσωματιδίων GO και των κολλοειδών KGa-1b σε ομοιογενή, κορεσμένα πορώδη μέσα με προσκόλληση σε μη-ισορροπία περιγράφηκε από την ακόλουθη μερική διαφορική εξίσωση (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\partial C_i(t,x)}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_i^*(t,x)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C_i(t,x)}{\partial x^2} + U \frac{\partial C_i(t,x)}{\partial x} = F_i(t,x) \quad (25)$$

όπου C_i [M/L^3] είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων i (i =νανοσωματίδια GO ή κολλοειδή KGa-1b) σε αιώρηση, C_i^* [M_p/M_s] είναι η συγκέντρωση νανοσωματιδίων ή τον κολλοειδών που προσκολλώνται στα στερεά, U [L/t] είναι η ενδοπορώδη ταχύτητα, ρ_b [M_s/L^3] είναι η φαινόμενη πυκνότητα της στερεάς μήτρας, x [L] είναι η χωρική συντεταγμένη στην οριζόντια διεύθυνση, $F_i(t,x)$ [M_i/L^3t] είναι η γενική μορφή της διαμορφωμένης πηγής σωματιδίων και D [L^2/t] είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς που δίνεται από το τύπο (Bear, 1979):

$$D = \alpha_L U + D_{ei} \quad (26)$$

όπου α_L [L] είναι η διαμήκης τάση διασποράς, $D_{ei}=D_{iw}/\tau^*$ [L^2/t] είναι ο συντελεστής αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης ($\tau^* \geq 1$ [-] είναι το δαιδαλώδες των πόρων, και D_{iw} [L^2/t] ο συντελεστής μοριακής διάχυσης των σωματιδίων i στο ρευστό w , υποθέτουμε ότι είναι το νερό).

Ο όρος της συσσώρευσης των σωματιδίων δίνεται από την παρακάτω εξίσωση μη-ισορροπίας (Sim and Chrysikopoulos, 1998, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_i^*(t,x)}{\partial t} = r_{i-i^*} C_i(t,x) - r_{i^*-i} \frac{\rho_b}{\theta} C_i^*(t,x) \quad (27)$$

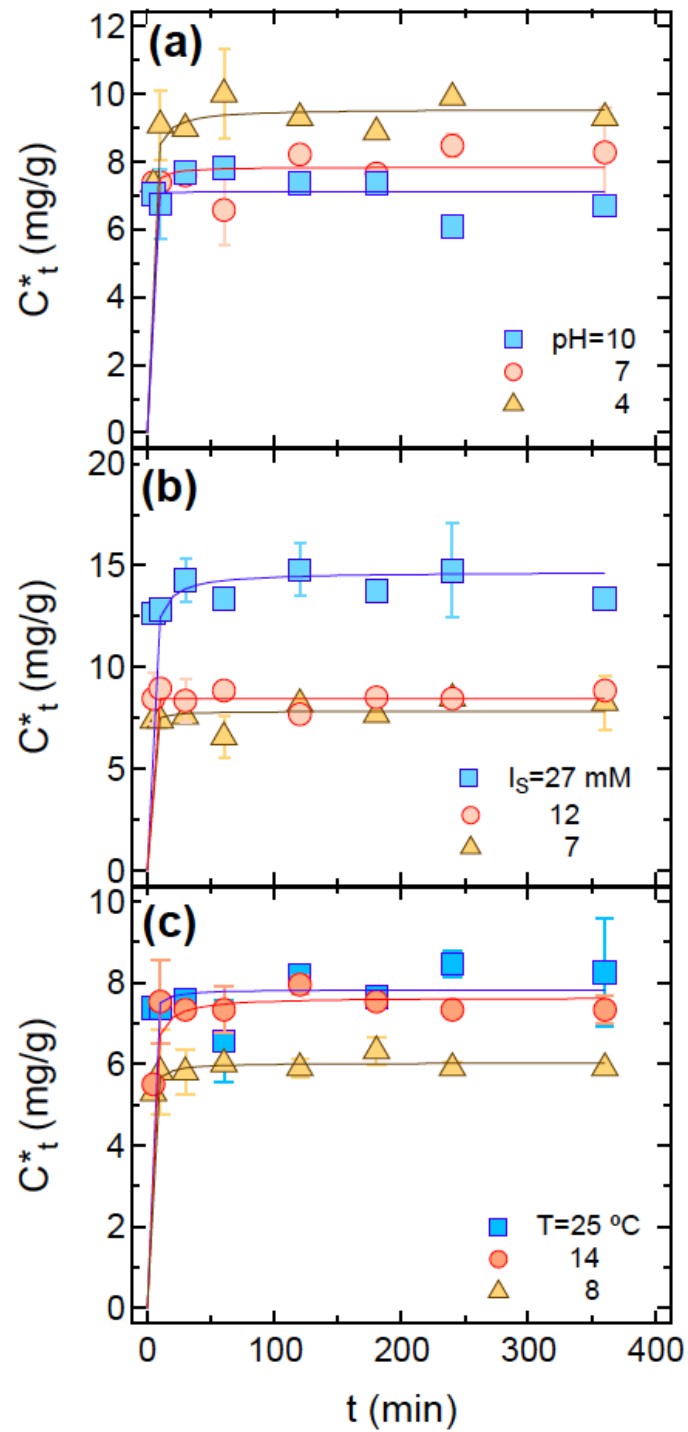
όπου r_{i-i^*} [$1/t$] είναι ο συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης σωματιδίων στη στερεά μήτρα, και r_{i^*-i} [$1/t$] είναι ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης σωματιδίων στη στερεά μήτρα.

Να σημειωθεί ότι και εδώ η προσαρμογή του μοντέλου μεταφοράς και ο υπολογισμός των διαφόρων παραμέτρων έγινε με το πρόγραμμα μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων COLLOIDFIT (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016), το οποίο έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” (Doherty et al., 1994).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Πειράματα Διαλείποντος Έργου

Τα δεδομένα της κινητικής της προσκόλλησης από τα δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Επίσης οι τιμές της προσαρμοσμένης παραμέτρου k_{p2} του μοντέλου της ψευδο-δεύτερης τάξης παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.1. Στο Σχήμα 4.1a παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην προσκόλληση των νανοσωματιδίων GO στα κολλοειδή KGa-1b. Η παρατηρούμενη μείωση στην μάζα των νανοσωματιδίων του GO που προσκολλήθηκε στον KGa-1b καθώς αυξάνεται το pH, οφείλεται στη δομή των κολλοειδών του KGa-1b. Σε pH=4 η Al-O πλευρά/άκρη των κολλοειδών του KGa-1b είναι θετικά φορτισμένη (Wang et al., 2015), έτσι περισσότερα νανοσωματίδια του GO, τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα σε pH=4, αναμένεται να προσκολληθούν στη Al-O πλευρά/άκρη των κολλοειδών. Ωστόσο για μεγαλύτερες τιμές pH, και οι δύο πλευρές, Al-O και Si-O έχουν αρνητικό φορτίο (Wang et al., 2015). Στο Σχήμα 4.1b υποδεικνύεται ότι η αύξηση της I_s οδηγεί σε σημαντική αύξηση της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων του GO στα κολλοειδή του KGa-1b. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με παλαιότερες έρευνες που έγιναν όσο αναφορά την συσσωμάτωση ENMs με αργιλικά σωματίδια (Zhou et al., 2012; Labille et al., 2015; Zhao et al., 2015; Wang et al., 2015). Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της I_s οδηγεί σε μικρότερες απόλυτες τιμές ζ δυναμικού (βλέπε Πίνακες 2.1 και 2.2) και άρα σε μικρότερες απωστικές δυνάμεις λόγω της μείωσης του ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος (Chen and Elimelech, 2007). Στο Σχήμα 4.1c παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσκόλληση των νανοσωματιδίων GO στα κολλοειδή KGa-1b. Παρατηρείται μια πολύ μικρή μείωση στην προσκόλληση των νανοσωματιδίων GO καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Ακόμη για όλες τις περιπτώσεις, η προσκόλληση των νανοσωματιδίων GO στα κολλοειδή KGa-1b ήταν πολύ γρήγορη, φτάνοντας σε ισορροπία μέσα σε 10-20 λεπτά (βλέπε Σχήμα 4.1).

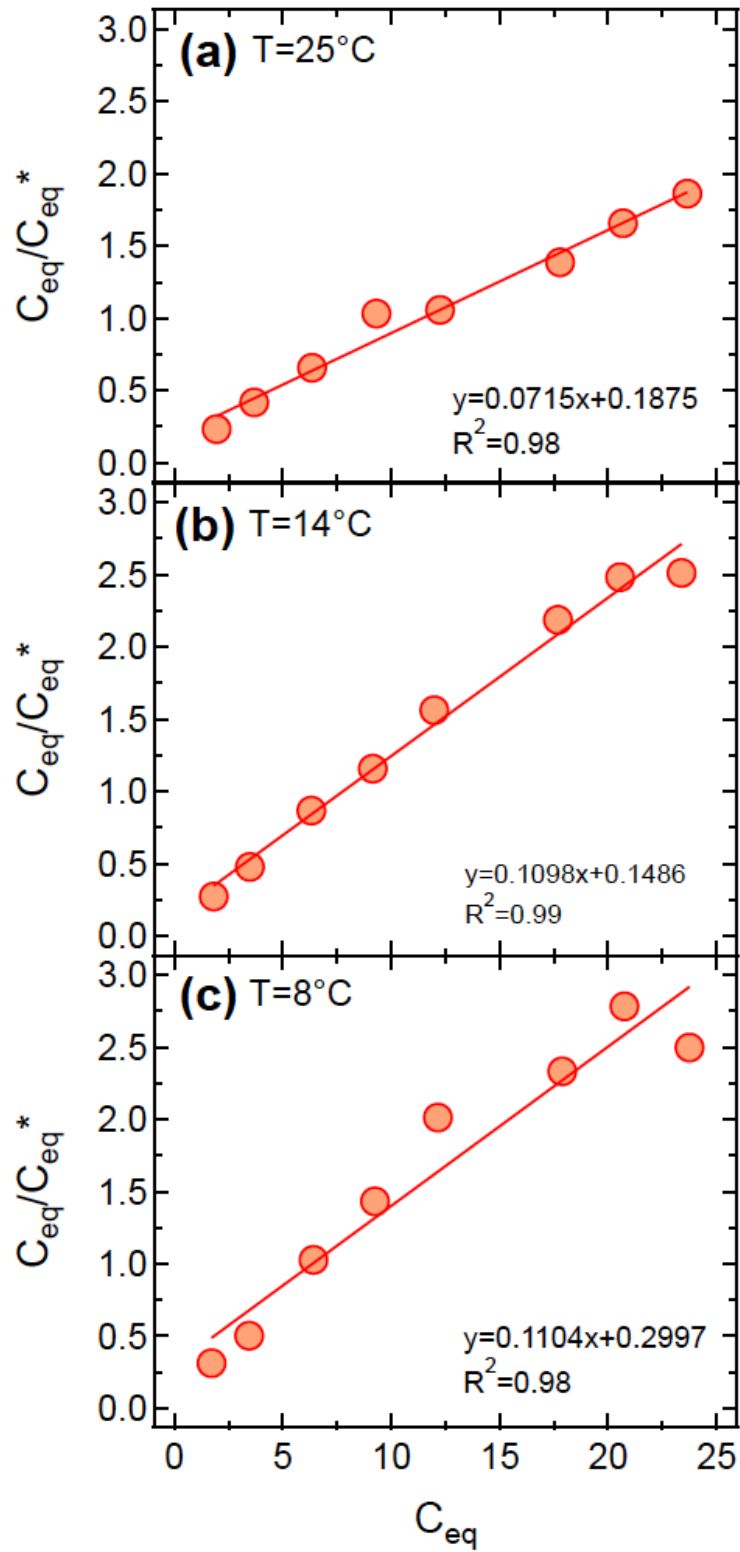


Σχήμα 4.1: Η επίδραση του (a) pH, της (b) I_s , και (c) της θερμοκρασίας στη κινητική της προσκόλλησης του GO στον KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.

Πίνακας 4.1: Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.

Πειραματικές Συνθήκες			C_{eq}^* [mg GO/g KGa-1b]	k_{p2} [g KGa-1b/(mg GO·min)]
pH	I_s (mM)	T (°C)		
4	7	25	9.56	0.085
7	7	25	7.85	0.293
10	7	25	7.13	2.217
7	12	25	8.47	53.36
7	27	25	14.70	0.038
7	7	8	6.04	0.262
7	7	14	7.66	0.096

Τα πειραματικά δεδομένα από τα δυναμικά πειράματα προσκόλλησης νανοσωματιδίων GO σε κολλοειδή KGa-1b σε ισορροπία, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν με το ισοθερμικό μοντέλο Langmuir (εξίσωση 6) χρησιμοποιώντας το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό “IGOR-Pro” (WaveMetrics Inc.) και οι αντίστοιχοι παράμετροι του μοντέλου Langmuir παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.2. Επίσης προσαρμόστηκαν το γραμμικό ισοθερμικό μοντέλο και το ισοθερμικό μοντέλο του Freundlich. Οι σύγκριση των τριών ισοθερμικών μοντέλων γίνεται μέσω του R^2 και παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.3. Βασισμένοι στις τιμές του R^2 και Q° (βλέπε Σχήμα 4.2 και Πίνακα 4.2) που υπολογίστηκαν μπορούμε να πούμε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν πολύ καλά στο μοντέλο Langmuir. Επίσης οι τιμές του Q° (βλέπε Πίνακα 4.2) υποδεικνύουν ότι για τις περισσότερες περιπτώσεις που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία η προσκόλληση των νανοσωματιδίων του GO αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ισοθερμικό μοντέλο του Langmuir υποθέτει ομογενή και μονοστρωματική προσκόλληση και ότι τα προσκολλημένα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Foo and Hammed, 2010; Khandanlou et al., 2015). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με μελέτες προσκόλλησης βαρέων μετάλλων σε νανοσωματίδια του GO και αργιλικά κολλοειδή (Bhattacharyya and Gupta, 2008; Ramesha et al., 2011; Khandanlou et al., 2015).



Σχήμα 4.2: Γραμμικές ισόθερμες καμπύλες Langmuir της προσκόλλησης των νανোসωματιδίων GO στα κολλοειδή KGa-1b σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (a) 25°C, (b) 14°C, και (c) 8°C.

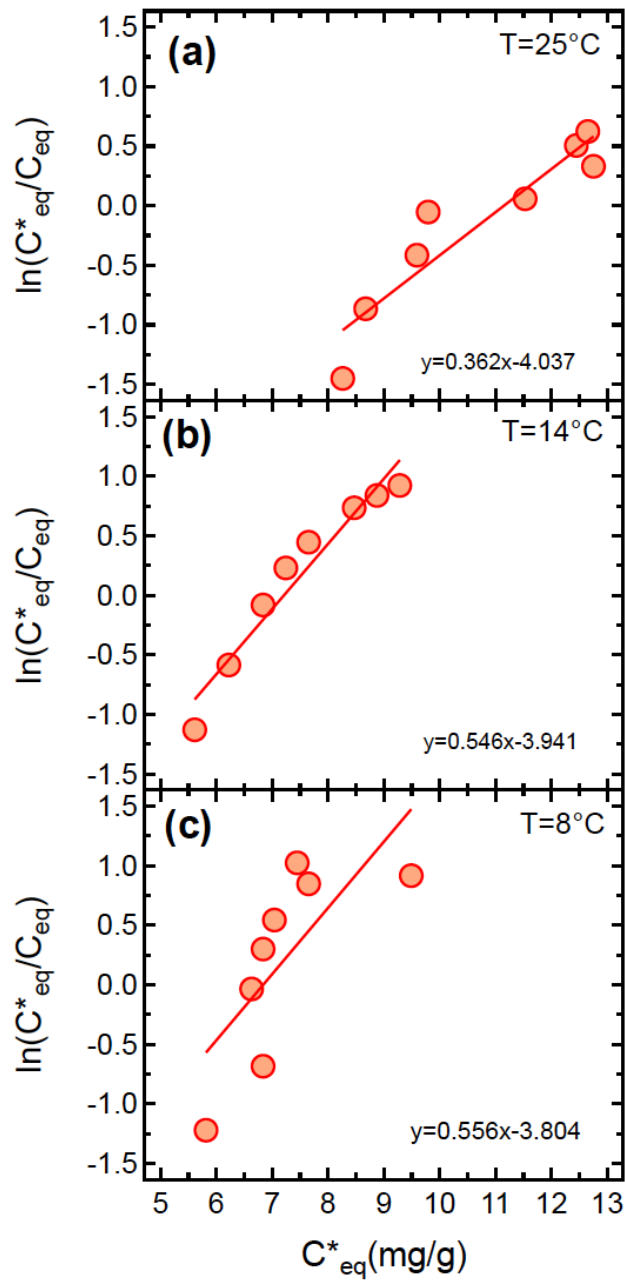
Πίνακας 4.2: Υπολογισμένοι παράμετροι του μοντέλου ισόθερμης προσκόλλησης Langmuir.

T (°C)	Q° (mg GO/g KGa-1b)	a ₁ (L/mg GO)
25	13.99	0.38
14	9.11	0.74
8	9.06	0.50

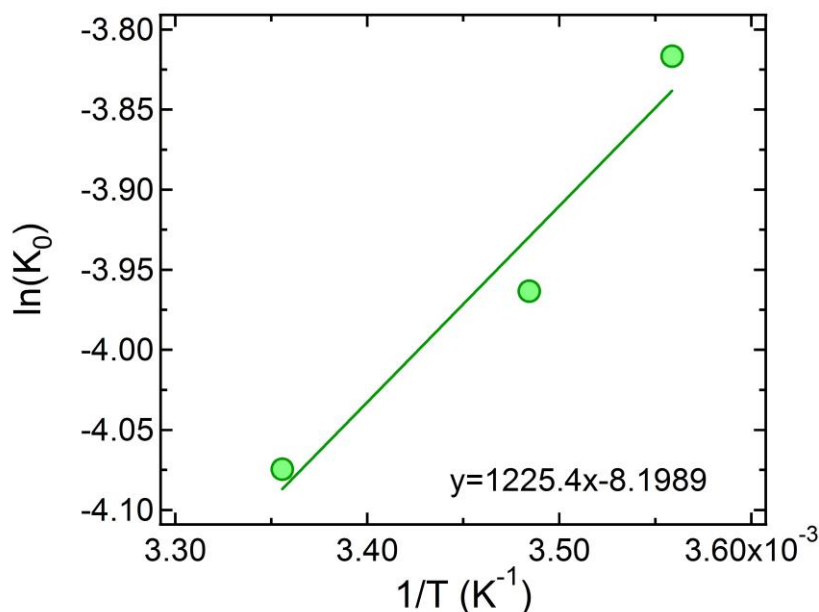
Πίνακας 4.3: Υπολογισμένες τιμές του R² για τα τρία ισοθερμικά μοντέλα.

R ²			
T (°C)	Γραμμικό	Freundlich	Langmuir
8	0.76	0.69	0.98
14	0.98	0.98	0.99
25	0.92	0.93	0.98

Η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG° , υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης (7) και οι αντίστοιχες τιμές της σταθεράς K_0 από τα πειραματικά δεδομένα όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Επιπλέον, εν όψει της εξίσωσης (8), οι τιμές της πρότυπης μεταβολής την ενθαλπίας ΔH° και της εντροπίας ΔS° υπολογίστηκαν μέσω του γραμμικού γραφήματος που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4. Και εδώ οι γραμμικές παλινδρομήσεις έγιναν με το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό “IGOR-Pro” (WaveMetrics Inc.). Όλες οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.3. Οι τιμές της K_0 μειώνονταν με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδεικνύοντας ότι η διαδικασία της προσκόλλησης είναι εξώθερμη. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις αρνητικές τιμές της ΔH° (Deepthi Rani and Sasidhar, 2012). Οι θετικές τιμές της ΔG° υποδεικνύουν ότι η διαδικασία της προσκόλλησης δεν είναι αυθόρμητη. Η παράλληλη αύξηση των τιμών της ΔG° με την θερμοκρασία υποδεικνύει ότι η διαδικασία δεν είναι εφικτή σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Επίσης οι αρνητικές τιμές της ΔS° καταδεικνύουν ότι η διαδικασία της προσκόλλησης εξαρτάται από την ενθαλπία και έτσι υπάρχει λιγότερη τυχαιότητα στην διεπιφάνεια στερεού/υγρού κατά τη προσκόλληση.



Σχήμα 4.3: Γραμμικοποιημένο γράφημα του $\ln[C_{eq}^*/C_{eq}]$ ως προς τη C_{eq}^* για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: (a) 25°C , (b) 14°C , και (c) 8°C .



Σχήμα 4.4: Γραμμικοποιημένο γράφημα του $\ln K_0$ ως προς $1/T$.

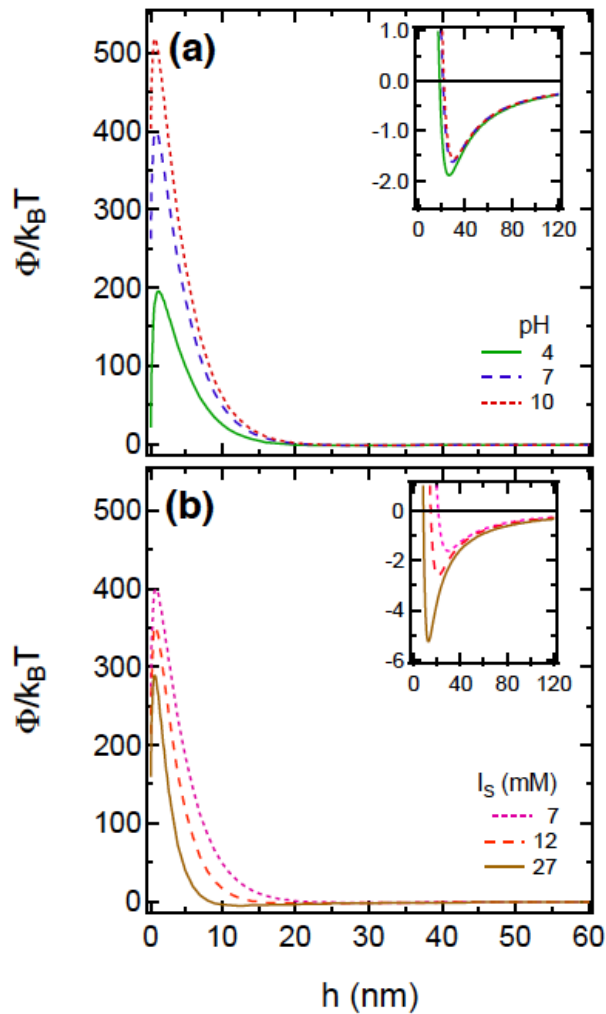
Πίνακας 4.4: Υπολογισμένες τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων της προσκόλλησης του GO στο KGa-1b.

T (°C)	K ₀ (L/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
8	0.022	8.89	-10.2	-68.2
14	0.019	9.41		
25	0.017	10.00		

Όσο αναφορά της ηλεκτροκινητικής μετρήσεις για τα πειράματα διαλείποντος έργου, οι τιμές του ζ δυναμικού του GO και του KGa-1b που μετρήθηκαν (βλέπε Πίνακες 2.1 και 2.2) υποδεικνύουν ότι τα δύο σωματίδια έχουν αρνητικό φορτίο για το εύρος του pH ($4 \leq \text{pH} \leq 10$) που εξετάστηκε σε αυτή την εργασία και άρα η δυνάμεις μεταξύ τους είναι απωστικές. Αυξάνοντας τις τιμές της I_s , τα ζ δυναμικά των σωματιδίων μειώνονταν κατά απόλυτη τιμή ή ήταν λιγότερο αρνητικά, λόγω της μείωσης του μεγέθους του ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος (Feriancikova and Xu, 2012; Lanphere et al., 2013; Sygouni and Chrysikopoulos, 2015). Μειώνοντας το pH, οι απόλυτες τιμές του ζ δυναμικού μειώθηκαν λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων όπως προβλέπει η κλασσική DLVO θεωρία (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek,

1948). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές του ζ δυναμικού του GO ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από τις τιμές για τα σωματίδια του KGa-1b.

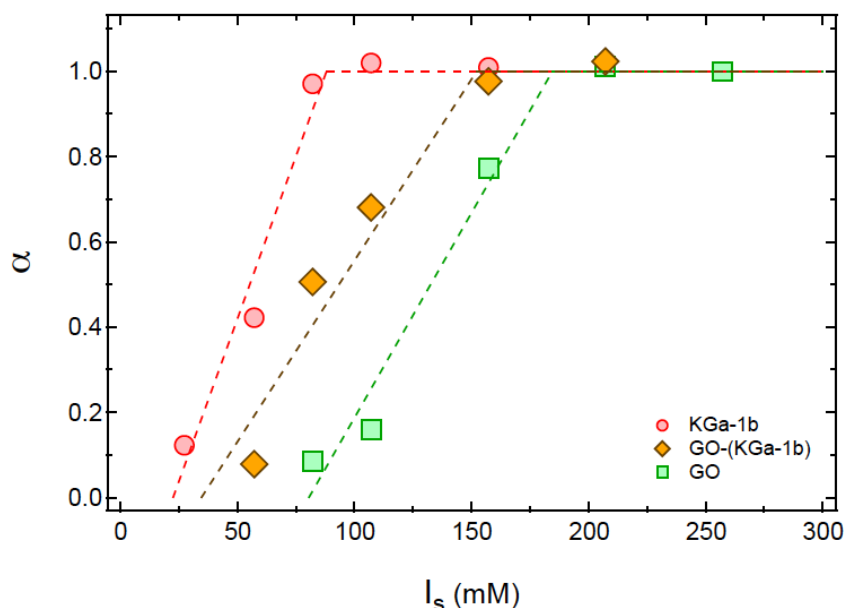
Τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης, της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης Φ_{DLVO} του συστήματος GO-(KGa-1b) (επίπεδη επιφάνεια-σφαίρα), για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5. Ξεκάθαρα, από τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης φαίνεται ότι για τιμές του pH ίσες και μεγαλύτερες του 7 και για χαμηλές συγκεντρώσεις I_s υπάρχει ένα ρηχό Φ_{min2} και ένα σχετικά υψηλό Φ_{max1} , καταδεικνύοντας ότι υπάρχουν μεγάλες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b. Σαν αποτέλεσμα η μείωση του pH οδηγεί σε μείωση του Φ_{max1} και βάθεμα του Φ_{min2} (βλέπε Σχήμα 4.5a). Επιπλέον, η αύξηση στη συγκέντρωση της I_s είχε σαν αποτέλεσμα μια μικρή μείωση του Φ_{max1} και ένα βάθεμα του Φ_{min2} για μικρότερες αποστάσεις διαχωρισμού (βλέπε Σχήμα 4.5b). Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαλείποντος έργου. Για ένα βαθύτερο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο ($I_s=27$ mM) περισσότερη προσκόλληση παρατηρήθηκε. Αξίζει να σημειωθεί ότι προβλέψεις των ενεργειακών φραγμάτων και του δευτεροταγούς ενεργειακού ελαχίστου εξαρτώνται από το μοντέλο που έχει επιλεγεί για τον υπολογισμό του ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος. Επίσης οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν για $h > 0.3$ nm, έτσι οι δυνάμεις Born ήταν αμελητέες και δεν υπήρχε Φ_{min1} . Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεών επιφανειών στο νερό μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από το DLVO μοντέλο για τα περισσότερα συστήματα σε $h \geq 10$ nm. Για μικρότερες αποστάσεις διαχωρισμού, μη DLVO δυνάμεις οδηγούν σε ισχυρές δυνάμεις αλληλεπίδρασης οι οποίες μπορούν να εμποδίσουν τον σχηματισμό πρωτοταγούς ενεργειακού ελαχίστου όταν οι επιφάνειες έχουν το ίδιο φορτίο.



Σχήμα 4.5: Προβλεπόμενα DLVO ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO και του KGa-1b, συναρτήσεως της απόστασης διαχωρισμού για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας. Κάθε εσωτερικό σχήμα αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο.

Η επίδραση στην συσσωμάτωση των κολλοειδών KGa-1b και των νανοσωματιδίων GO και στην ετεροσυσσωμάτωση των GO-(KGa-1b) σε pH=7 παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 4.6 και οι αντίστοιχες τιμές των $k = (dr_H / dt)|_{t \rightarrow 0}$ και $k_{rapid} = (dr_H / dt)|_{t \rightarrow 0, rapid}$ στον Πίνακα 4.4. Επιπρόσθετα στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζονται επιλεγμένα παραδείγματα των γραμμικών γραφημάτων για τον υπολογισμό των k (nm/sec) από την κλίση της ευθείας που σχηματίστηκε. Η κλίση κάθε γραμμικού γραφήματος υπολογιστική με το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό “IGOR-Pro” (WaveMetrics Inc.). Οι τιμές k_{rapid} που παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.4 υπολογίζονται από μέσο όρο των k για τα οποία δεν υπάρχει ενεργειακό φράγμα (Φ_{max1}). Να σημειωθεί ότι και τα τρία συστήματα που εξετάστηκαν ήταν αρκετά σταθερά. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί και με τα αποτελέσματα των Zhao et al., 2015. Για $I_s < 25$ mM η απόδοση προσκόλλησης και για τα τρία συστήματα ήταν πολύ μικρή. Το

αιώρημα των νανოსωματιδίων του GO ήταν το ποιο σταθερό με $CCC=184$ mM λόγω των μεγάλων απωστικών δυνάμεων μεταξύ των νανოსωματιδίων GO (Gregory, 2006; Chowdhury et al., 2013). Αυτή η τιμή είναι αρκετά όμοια με τη $CCC=188$ mM για GO που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Wu et al., 2013). Επίσης σχετικά σταθερό ήταν και ο αιώρημα του KGa-1b με $CCC\approx 88$ mM, αλλά λιγότερο σταθερό από του GO, λόγο του μεγαλύτερου μεγέθους των κολλοειδών KGa-1b. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τη $CCC=100$ mM για KGa-1b που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία (Wang et al., 2015). Το αιώρημα GO-(KGa-1b) ήταν αρκετά σταθερό με $CCC=152$ mM. Για αυτό το λόγο η παρουσία των κολλοειδών KGa-1b αποσταθεροποιεί σε κάποιο βαθμό το αιώρημα του GO ενώ το αιώρημα του GO ενισχύει τη σταθερότητα του KGa-1b (βλέπε Πίνακα 4.4). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με την εργασία των Zhao et al., (2015). Η παρατηρούμενη υψηλή σταθερότητα του αιωρήματος GO-(KGa-1b) οφείλεται στο μεγάλο αρνητικό φορτίο που έχουν και τα νανοςωματίδια GO (-35.2 mV) και τα κολλοειδή KGa-1b (-50.8 mV) υπό κανονικές συνθήκες (ουδέτερο pH και χαμηλές τιμές I_s). Για αυτό το λόγο η ετεροσυσσωμάτωση των GO και KGa-1b για μικρές τιμές συγκέντρωσης NaCl αναμένεται να είναι πολύ μικρή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση των τιμών της I_s μέχρι το σημείο της CCC, οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού φράγματος (Φ_{max1}), και έτσι η ετεροσυσσωμάτωση των νανοςωματιδίων του GO με τα κολλοειδή του KGa-1b είναι πιο ευνοϊκή.



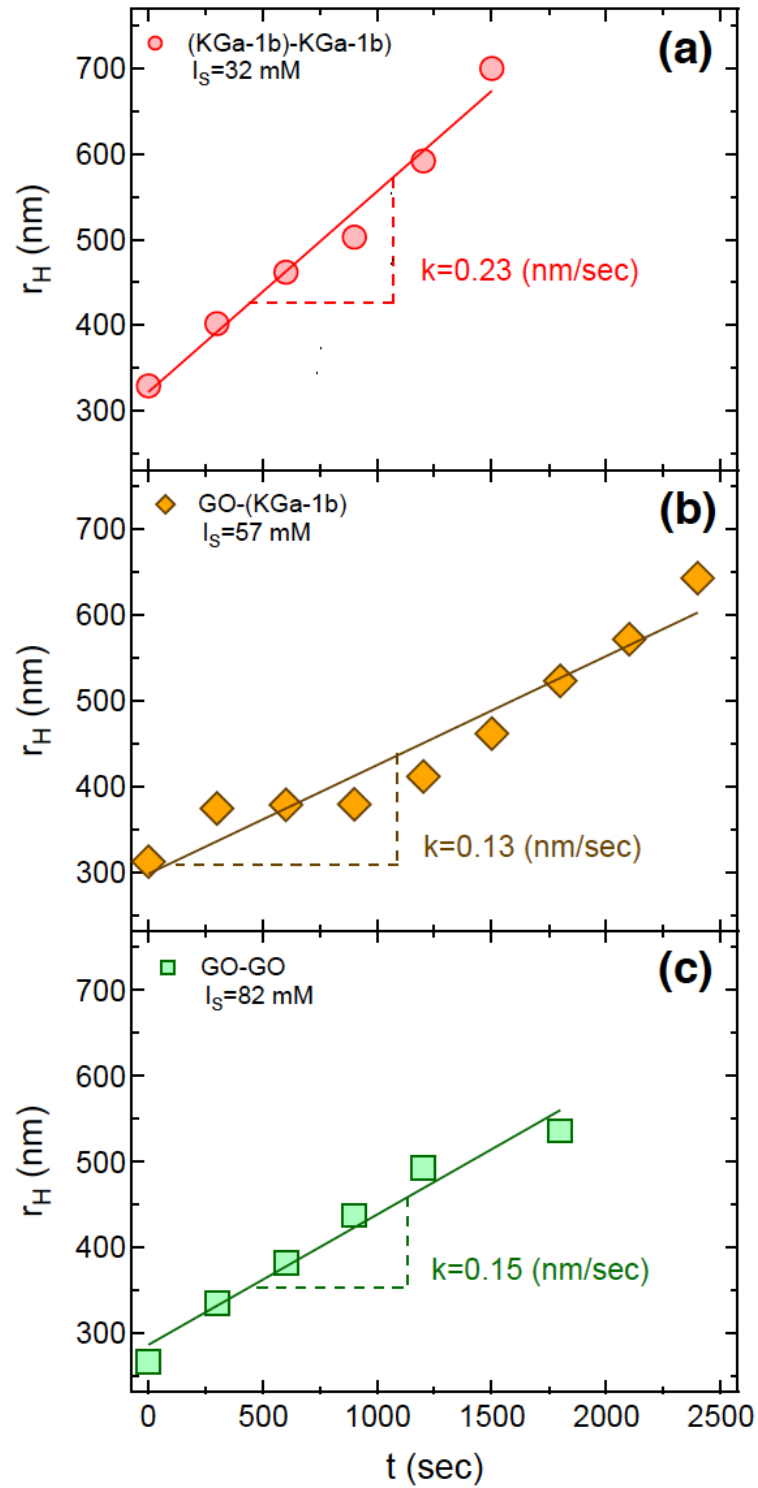
Σχήμα 4.6: Απόδοση προσκόλλησης, α (ή αντίστροφος λόγος ισορροπίας, $1/W$) για τα συστήματα (KGa-1b)-(KGa-1b) (κύκλοι), GO-GO (τετράγωνα), και GO-(KGa-1b) (ρόμβοι) συναρτήσει της συγκέντρωσης NaCl σε pH 7. Η CCC (διατομή του οδηγού της (αργή) συσσωμάτωσης που εξαρτάται από την αντίδραση και του οδηγού της (γρήγορης) συσσωμάτωσης που εξαρτάται από τη διάχυση) για το σύστημα (KGa-1b)-(KGa-1b) είναι 88 mM NaCl, για το GO-GO είναι 184 mM NaCl, και για το GO-(KGa-1b) είναι 152 mM NaCl.

Πίνακας 4.5: Οι υπολογισμένες τιμές k and k_{rapid} values των πειραμάτων συσσωμάτωσης και ετεροσυσσωμάτωσης (Εδώ $C_{\text{GO}}=5 \text{ mg/L}$ και $C_{\text{KGa-1b}}=50 \text{ mg/L}$).

Experimental Conditions (pH=7, T=25°C)	$k_{\text{rapid}} = \left(\frac{dr_H}{dt} \right) \Big _{t \rightarrow 0, \text{rapid}}$ (nm/sec)		
	GO	KGa-1b	GO-(KGa-1b)
	1.79	1.89	1.61
I_s (mM)	$k = \left(\frac{dr_H}{dt} \right) \Big _{t \rightarrow 0}$ (nm/sec)		
27	–	0.23 ^a	–
57	–	0.80	0.13 ^a
82	0.15 ^a	1.83 ^b	0.81
107	0.29	1.93 ^b	1.09
157	1.39	1.91 ^b	1.58 ^b
207	1.81	–	1.64 ^b
257	1.79 ^b	–	–

^a Για τον υπολογισμό του k βλέπε Σχήμα 4.4.

^b Χωρίς ενεργειακό φράγμα, όπως προβλέφθηκε από την DLVO θεωρία.

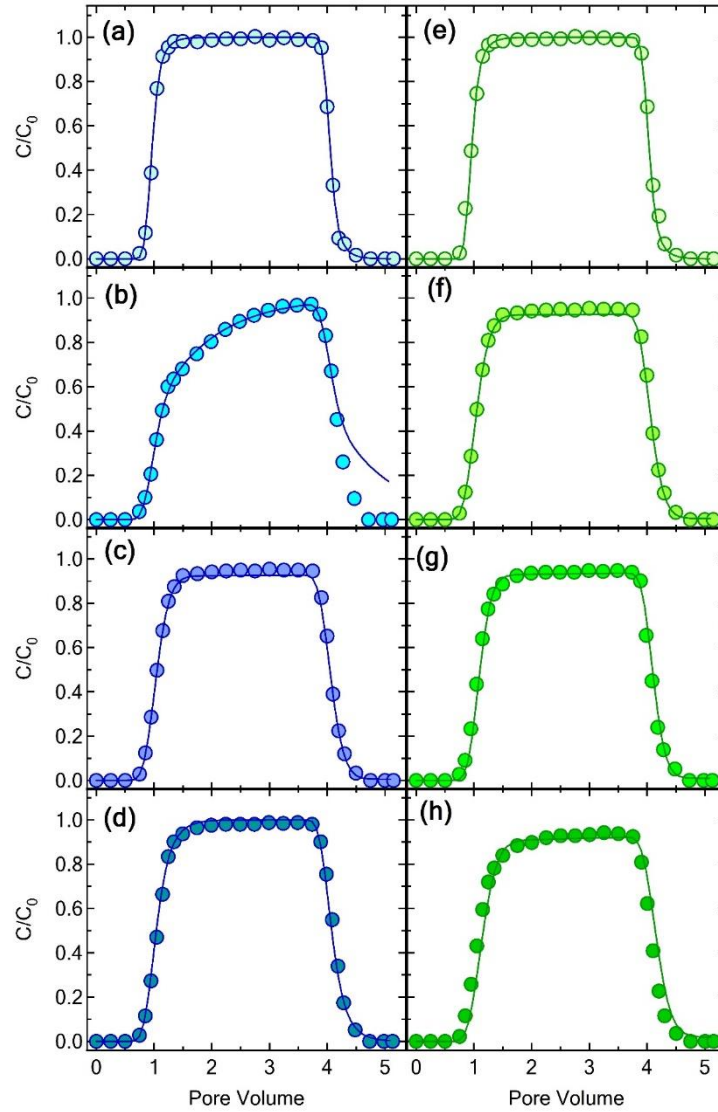


Σχήμα 4.7: Συμπεριφορά του r_H συναρτήσει του χρόνου: (a) (KGa-1b)–(KGa-1b) για $I_S=32$ mM, (b) GO–(KGa-1b) για $I_S=57$ mM, και (c) GO–GO για $I_S=82$ mM (Εδώ pH=7 και $T=25^\circ\text{C}$).

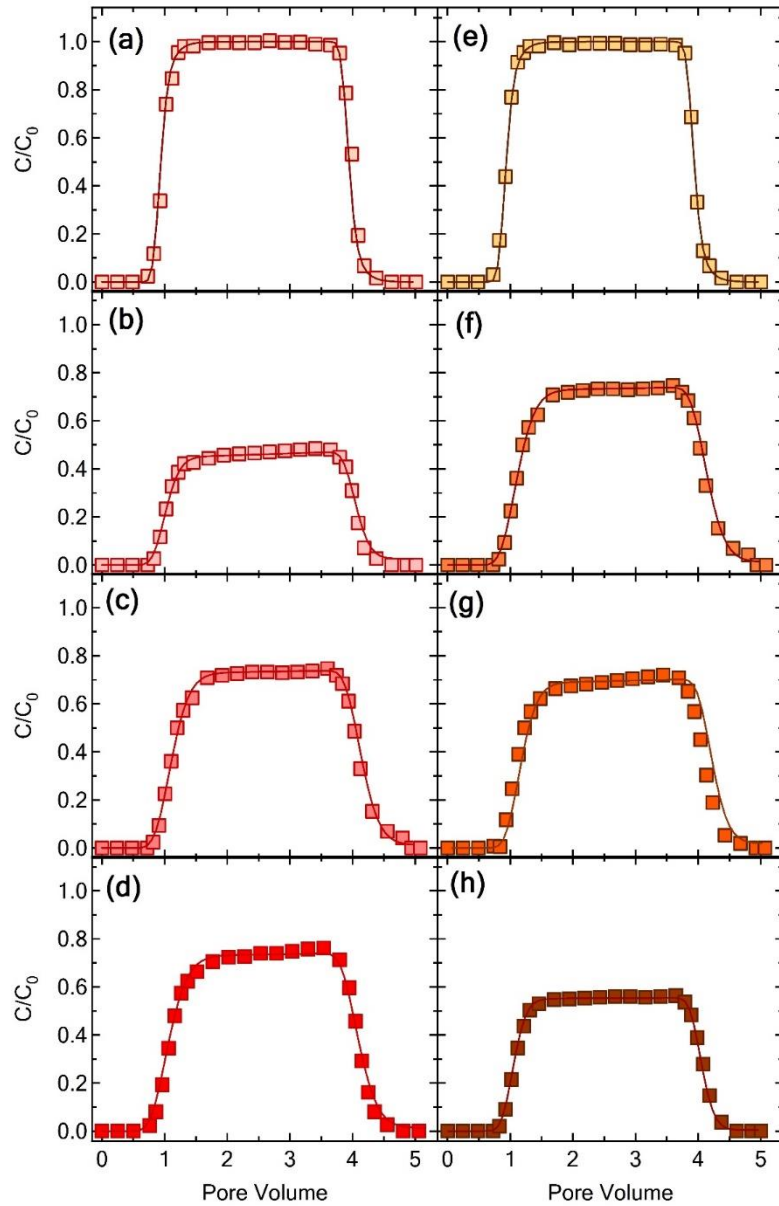
4.2 Πειράματα Μεταφοράς και Συμμεταφοράς

Η επίδραση του pH και της I_s στη μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b, σε στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.8 και 4.9 αντίστοιχα, μαζί με τα αντίστοιχα κανονικοποιημένα δεδομένα της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη. Οι αντίστοιχες τιμές της M_r που υπολογίστηκαν από την εξίσωση (23) παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.5. Τα Σχήματα 4.8(a,e) και 4.9(a,e) αντιπροσωπεύουν τα πειράματα του ιχνηθέτη. Από, τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι δεν υπάρχει συγκράτηση του ιχνηθέτη από τη στήλη και αυτό συμφωνεί με την αντίστοιχη τιμή της ανάκτησης μάζας $M_r=102.1\%$. Τα Σχήματα 4.8(b,c,d) παρουσιάζουν την επίδραση του pH στην μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO. Σε ουδέτερο pH υπήρξε μια πολύ μικρή συγκράτηση ($M_r=95.8\%$) (βλέπε Σχήμα 4.8c). Για χαμηλές τιμές pH (~4) (βλέπε Σχήμα 4.8b) η συγκράτηση των νανοσωματιδίων του GO ήταν λίγο μεγαλύτερη από ότι πριν ($M_r=91.3\%$). Αντιθέτως για υψηλές τιμές του pH (~10) δεν υπήρχε συγκράτηση ($M_r=100.4\%$) (βλέπε Σχήμα 4.8d). Η μείωση στις τιμές του pH οδηγεί σε μείωση των απόλυτων τιμών του ζ δυναμικού (βλέπε Πίνακες 2.1 και 2.3), η οποία οδηγεί με τη σειρά της σε προσκόλληση των νανοσωματιδίων του GO στα γυάλινα σφαιρίδια μέσω του δευτεροταγούς ενεργειακού ελαχίστου. Τα Σχήματα 4.8(f,g,h) παρουσιάζουν την επίδραση της I_s στην μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO. Αυξάνοντας τις τιμές της I_s 7 12 και 27 mM παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην προσκόλληση των νανοσωματιδίων του GO στα γυάλινα σφαιρίδια ($M_r=95.8$, 95.6 και 92.1% αντίστοιχα), η οποία μπορεί να οφείλετε στον ίδιο μηχανισμό που αναφέρθηκε πιο πριν.

Τα Σχήματα 4.9(b,c,d) παρουσιάζουν την επίδραση του pH στην μεταφορά των κολλοειδών του KGa-1b. Σε ουδέτερο pH υπήρχε σημαντική συγκράτηση ($M_r=76.6\%$) (βλέπε Σχήμα 4.9c). Για χαμηλές τιμές pH (~4) (βλέπε Σχήμα 4.9b) η συγκράτηση των κολλοειδών του KGa-1b. ήταν σχεδόν η διπλάσια από ότι πριν ($M_r=48\%$). Αυτό μπορεί να οφείλετε στη συσσωμάτωση του KGa-1b σε pH=4 (Wang et al., 2015), η οποία ίσως παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και στη συγκράτηση του μέσα στη στήλη. Για υψηλές τιμές του pH (~10) υπήρχε συγκράτηση ($M_r=72.5\%$) παρόμοια για ουδέτερο pH (βλέπε Σχήμα 4.9d). Τα Σχήματα 4.9(f,g,h) παρουσιάζουν την επίδραση της I_s στην μεταφορά κολλοειδών του KGa-1b. Αυξάνοντας τις τιμές της I_s 7 12 και 27 mM παρατηρείται σημαντική αύξηση στην προσκόλληση των κολλοειδών του KGa-1b στα γυάλινα σφαιρίδια ($M_r=76.6$, 70.3 και 57.2% αντίστοιχα), η οποία μπορεί να οφείλετε στη μείωση των απόλυτων τιμών του ζ δυναμικού (βλέπε Πίνακες 2.2 και 2.3) και άρα στο βάθος του δευτεροταγούς ενεργειακού ελαχίστου.



Σχήμα 4.8: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς του ιχνηθέτη (a,e) και των νανοσωματιδίων του GO (b,c,d,g,h) σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (b=4, c=7, d=10) και I_s (f=7, g=12, h=27 mM).

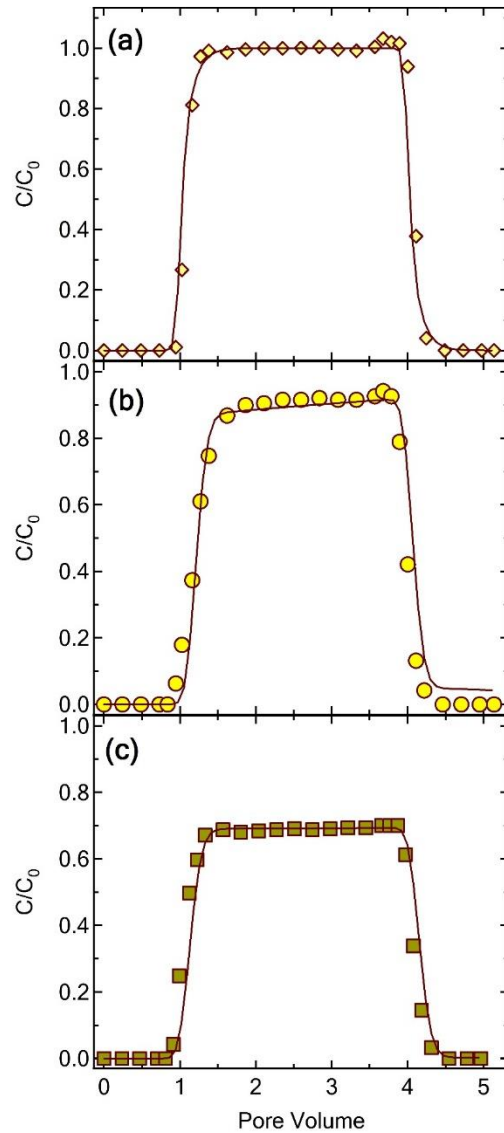


Σχήμα 4.9: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς του ιχνηθέτη (a,e) και των κολλοειδών του KGa-1b (b,c,d,f,g,h) σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (b=4, c=7, d=10) και I_s (f=7, g=12, h=27 mM).

Πίνακας 4.6: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων των πειραμάτων μεταφοράς.

Πειραματικές Συνθήκες			Mr (%)	M1(i)/M1(t)	α (-)
Γυάλινα Σφαιρίδια					
Ιχνηθέτης			102.1	1	-
pH	Is (mM)	T (°C)	GO	GO	GO
			KGa-1b	KGa-1b	KGa-1b
4	7	25	91.3	0.948	0.129
			48	0.481	0.669
7	7	25	95.8	0.958	0.067
			76.6	0.824	0.258
10	7	25	100.4	1.016	0.019
			72.5	0.73	0.338
7	12	25	95.6	0.956	0.071
			70.3	0.733	0.316
7	27	25	92.1	0.927	0.096
			57.2	0.591	0.47
Άμμος					
Ιχνηθέτης			93.8	1	-
7	7	25	78.6	0.844	0.043
			64.6	0.706	0.084

Το Σχήμα 4.10 παρουσιάζει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b σε στήλη πληρωμένη με άμμο, μαζί με τα αντίστοιχα κανονικοποιημένα δεδομένα της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη. Σε όλες τις περιπτώσεις (ιχνηθέτης, GO και KGa-1b) η συγκράτηση ($M_r=93.8$, 78.6 και 64.6% αντίστοιχα) από τη στήλη ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα σε στήλη πληρωμένη με γυάλινα σφαιρίδια.



Σχήμα 4.10: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς του ιχνηθέτη (a), των νανοσωματιδίων του GO (b) και των κολλοειδών του KGa-1b (c) σε πληρωμένη στήλη με άμμο (Εδώ pH=7, $I_s=7$ mM).

Οι τιμές της απόδοσης συγκρούσεων, α , των νανοσωματιδίων GO και των κολλοειδών KGa-1b υπολογίστηκαν από την εξίσωση (21) και παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.5. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές της α ήταν μεγαλύτερες για τα κολλοειδή του KGa-1b από ότι για τα νανοσωματίδια του GO λόγω της μικρότερης ανάκτησης μάζας των κολλοειδών του KGa-1b. Επίσης για τα πειράματα με γυάλινα σφαιρίδια οι τιμές της α ήταν μεγαλύτερες από τι για τα πειράματα με άμμο επειδή η διάμετρος του γυάλινου σφαιριδίου είναι μεγαλύτερη από αυτή της άμμου. Οι μεγαλύτερες τιμές της α και για τα δύο είδη σωματιδίων ήταν για το πείραμα με pH=4. Επιπλέον ο λόγος της πρώτης κανονικοποιημένης χρονικής στιγμής $M_{1(i)}$ των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b ως προς τη $M_{1(t)}$ του ιχνηθέτη υπολογίστηκε και

παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.5. Στις περισσότερες περιπτώσεις, και για τα δύο είδη σωματιδίων, ο λόγος $M_{1(i)}/M_{1(t)}$ ήταν μικρότερος του 1, υποδεικνύοντας ότι η ταχύτητα των νανοσωματιδίων του GO (0-15.5%) και των κολλοειδών του KGa-1b (18-52%) μειώθηκε.

Επιπρόσθετα σε όλα τα πειράματα, η κορυφή των συγκεντρώσεων και η ανάκτηση μάζας ήταν μεγαλύτερη για τα νανοσωματίδια του GO από ότι για τα κολλοειδή του KGa-1b. Να σημειωθεί ότι η κολλοειδής σταθερότητα των νανοσωματιδίων του GO είναι μεγαλύτερη από ότι των κολλοειδών του KGa-1b. Επίσης, παρά το γεγονός ότι οι χαμηλές τιμές της M_t δεν οδηγούν αναγκαστικά στο συμπέρασμα ότι τα νανοσωματίδια του GO ή τα κολλοειδή του KGa-1b που συγκρατήθηκαν, προσκολλήθηκαν μη αντιστρεπτά, την πιθανότητα μη αντιστρεπτής προσκόλλησης δεν μπορούμε να την αποκλείσουμε.

Η προσομοίωση του μοντέλου μεταφοράς και ο υπολογισμός των αντίστοιχων παραμέτρων έγινε με την προσαρμογή της αναλυτικής λύσης της Εξίσωσης (25) στα πειραματικά δεδομένα. Για τα πειραματικά δεδομένα του ιχνηθέτη προσαρμόστηκε μια παράμετρος (D). Για τα πειραματικά δεδομένα των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b προσαρμόστηκαν τρεις παράμετροι D , r_{G-G^*} , r_{G^*-G} και D , r_{K-K^*} , r_{K^*-K} αντίστοιχα. Όλες οι προσαρμοσμένοι παράμετροι παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.6. Οι προσαρμοσμένες προσομοίωσης του μοντέλου απεικονίζονται με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα στα Σχήματα 4.8, 4.9 και 4.10. Όλες οι προσομοιώσεις του μοντέλου ήταν ικανοποιητικές εκτός από εκείνες για το πείραμα της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του GO σε pH=4 (βλέπε Σχήμα 4.8b) και σε στήλη με άμμο (Σχήμα 4.10b) όπου παρατηρείτε σημαντική παραμονή ποσότητας GO, η οποία ίσως οφείλετε σε μη αντιστρεπτή προσκόλληση στο πορώδες μέσο της στήλης.

Η προσαρμοσμένη παράμετρος D στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν μεγαλύτερη για τα κολλοειδή του KGa-1b από ότι για τα νανοσωματίδια του GO λόγο του μεγαλύτερου μεγέθους των πρώτων (Chrysikopoulos and Katzourakis, 2015). Επίσης ο D σε όλες τις περιπτώσεις (ιχνηθέτης, GO, KGa-1b) ήταν μεγαλύτερος για τα πειράματα σε στήλη με γυάλινα σφαιρίδια από ότι με άμμο. Επιπρόσθετα οι προσαρμοσμένοι παράμετροι προσκόλλησης και αποκόλλησης ήταν μεγαλύτεροι και μικρότεροι αντίστοιχα στα πειράματα με άμμο από ότι στα πειράματα με γυάλινα σφαιρίδια. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι στη στήλη με άμμο έχουμε μεγαλύτερα ποσά συγκράτησης από ότι σε στήλη με γυάλινα σφαιρίδια. Ακόμη οι προσαρμοσμένοι παράμετροι προσκόλλησης r_{G-G^*} και r_{K-K^*} ήταν μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες παραμέτρους αποκόλλησης r_{G^*-G} και r_{K^*-K} . Επίσης για τις περισσότερες των περιπτώσεων $r_{K-K^*} > r_{G-G^*}$ και $r_{G^*-G} > r_{K^*-K}$ με αποτέλεσμα ο λόγος των παραμέτρων προσκόλλησης προς αποκόλληση να είναι μεγαλύτερος για τα κολλοειδή του KGa-1b από ότι για τα νανοσωματίδια του GO, που σημαίνει ότι η αποκόλληση των νανοσωματιδίων του GO είναι ευκολότερη. Μια πιθανή

εξήγηση είναι ότι η προσκόλληση λόγω του ενεργειακού δευτεροταγούς ελαχίστου παίζει σημαντικότερο ρόλο στη μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO από ότι στα κολλοειδή του KGa-1b. Άλλοι παράγοντες που μπορεί να συνέβαλαν στην παρατηρούμενη εναπόθεση των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b είναι η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση και η επιφανειακή ετερογένεια του συλλέκτη (Syngouna and Chrysikopoulos, 2011). Στη παρούσα εργασία η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο επειδή το μέγεθος των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b για όλες της υδατικές συνθήκες (<1 μm) ήταν περίπου 0.05% και 0.14% της διαμέτρου των γυάλινων σφαιριδίων (2mm) και της άμμου (0.7mm). Τα ποσοστά αυτά είναι πολύ μικρότερα από το όριο (5%) που προτείνουν οι Hendry et al. (1999) και οι Choi et al. (2007) ή το όριο (0.5%) που προτείνουν οι Bradford et al. (2004)

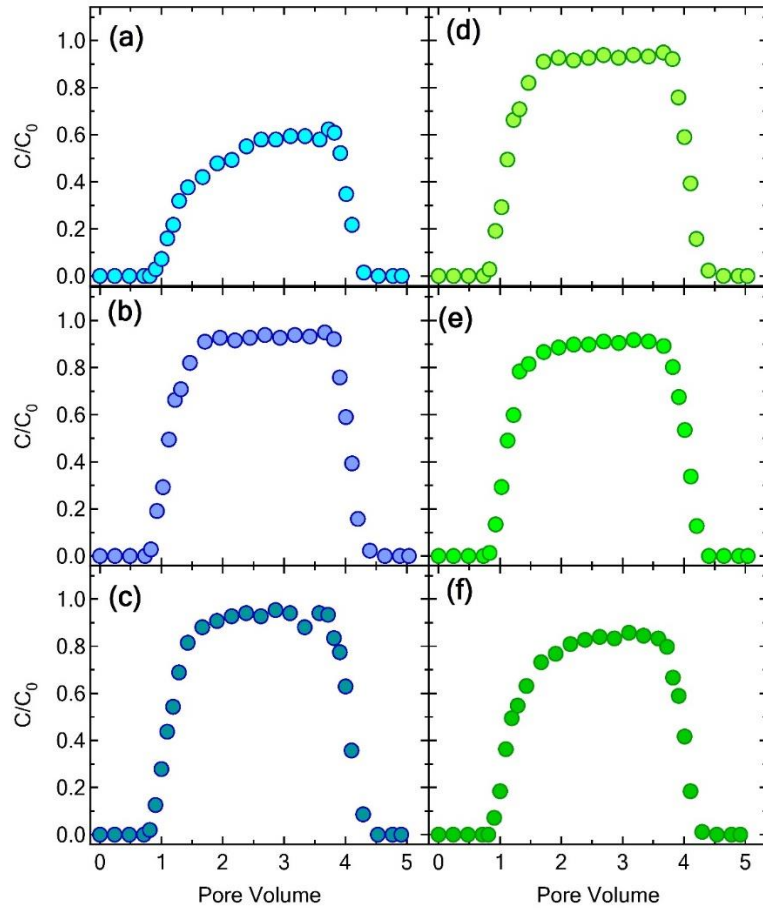
Πίνακας 4.7: Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου μεταφοράς.

Experimental Conditions			D (cm ² /min)	r_{i-j}^* (1/m)	r_{i^*-j} (1/m)
Glass Beads					
tracer			0.146±0.017	-	-
pH	I _s (mM)	T (°C)	GO KGa-1b	GO KGa-1b	GO KGa-1b
4	7	25	0.281±0.113	0.0165±0.0036	0.0362±0.0201
			0.313±0.092	0.0187±0.0049	0.0006±0.0003
7	7	25	0.323±0.019	0.0019±0.0001	0.0006±0.0002
			0.390±0.056	0.0067±0.0010	0.0007±0.0003
10	7	25	0.261±0.003	0.0107±0.0033	0.1535±0.0474
			0.531±0.147	0.0073±0.0021	0.0005±0.0002
7	12	25	0.229±0.041	0.0017±0.0003	0.0012±0.0005
			0.337±0.073	0.0083±0.0018	0.0006±0.0003
7	27	25	0.375±0.062	0.0023±0.0005	0.0019±0.0006
			0.233±0.045	0.0135±0.0004	0.0001±0.0001
Sand					
tracer			0.033±0.001	-	-
7	7	25	0.102±0.042	0.0033±0.0012	0.0051±0.0024
			0.138±0.023	0.0091±0.0003	0.0001±0.0001

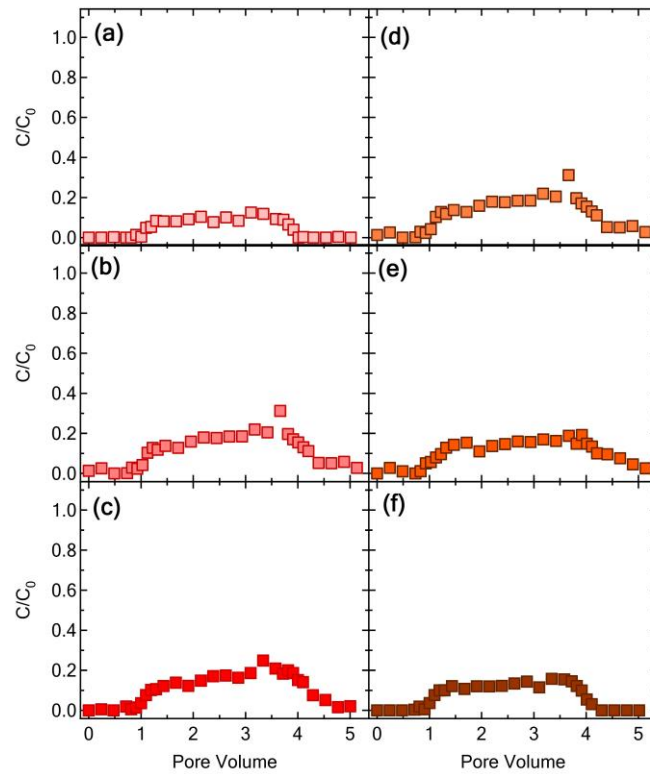
Η επίδραση του pH και της IS στη μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b, σε στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.11 και 4.12 αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα πειράματα αυτά προσδιορίστηκε μόνο η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b που ήταν σε αιώρηση (η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO που προσκολλήθηκαν σε αιωρούμενα κολλοειδή KGa-1b δεν μπόρεσε να προσδιοριστεί). Οι αντίστοιχες τιμές της M_r που υπολογίστηκαν από την εξίσωση (23) παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.7.

Τα Σχήματα 4.11(a,b,c) παρουσιάζουν την επίδραση του pH στην συμμεταφορά των νανοσωματιδίων του GO. Σε ουδέτερο και βασικό pH υπήρξε μικρή συγκράτηση ($M_r=92.7$ και 94.3% αντίστοιχα) (βλέπε Σχήμα 4.11b,c), η οποία ήταν μεγαλύτερη από ότι στα πειράματα μεταφοράς. Για χαμηλές τιμές pH (~4) (βλέπε Σχήμα 4.11a) η συγκράτηση των νανοσωματιδίων του GO ήταν αξιοσημείωτα μεγάλη ($M_r=53.8\%$). Η μείωση στις τιμές του pH οδηγεί σε μείωση των απόλυτων τιμών του ζ δυναμικού (βλέπε Πίνακες 2.1 και 2.2), η οποία μπορεί να οδηγήσει με τη σειρά της σε μεγαλύτερα ποσά ετεροσυσσωμάτωσης νανοσωματιδίων GO σε κολλοειδή KGa-1b που έχουν συγκρατηθεί στη στήλη, λόγω της αλλαγής στο φορτίο στη Al-O πλευρά/άκρη όπως περιγράφηκε παραπάνω. Τα Σχήματα 4.11(d,e,f) παρουσιάζουν την επίδραση της Is στην συμμεταφορά των νανοσωματιδίων του GO. Αυξάνοντας τις τιμές της Is 7 12 και 27 mM παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην προσκόλληση των νανοσωματιδίων του GO στα γυάλινα σφαιρίδια ($M_r=92.7$ 88.8 και 79.9% αντίστοιχα), η οποία ήταν μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα πειράματα μεταφοράς και μπορεί να οφείλετε στην ετεροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων GO σε κολλοειδή KGa-1b που έχουν συγκρατηθεί στη στήλη, λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων του διπλού στρώματος μεταξύ τους, με την αύξηση της Is.

Τα Σχήματα 4.12(a,b,c) και 4.12(d,e,f) παρουσιάζουν την επίδραση του pH και της Is αντίστοιχα στην συμμεταφορά των κολλοειδών του KGa-1b. Η συγκράτηση των κολλοειδών του KGa-1b ήταν πολύ μεγάλη σε όλες τις περιπτώσεις ($M_r<22\%$), κάτι που συμφωνεί και με πειράματα συμμεταφοράς με βιοκολλοειδή (Syngouna and Chrysikopoulos, 2013). Και εδώ μειώνοντας τις τιμές του pH και αυξάνοντας τις τιμές της Is παρατηρούνταν αύξηση της συγκράτησης των κολλοειδών του KGa-1b.



Σχήμα 4.11: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της συμμεταφοράς των νανোসωματιδίων του GO σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (a=4, b=7, c=10) και I_s (d=7, e=12, f=27 mM).

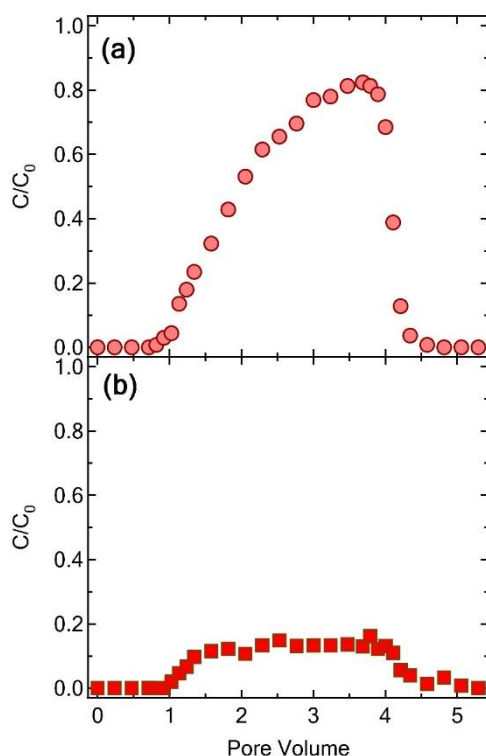


Σχήμα 4.12: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της συμμεταφοράς των κολλοειδών του KGa-1b σε πληρωμένη στήλη με γυάλινα σφαιρίδια, υπό διάφορες τιμές pH (a=4, b=7, c=10) και I_s (d=7, e=12, f=27 mM).

Πίνακας 4.8: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων των πειραμάτων συμμεταφοράς.

Experimental Conditions			M _r (%)	M _{1(i)} /M _{1(t)}	α (-)
Glass Beads					
tracer			102.1	1	-
pH	I _s (mM)	T (°C)	GO	GO	GO
			KGa-1b	KGa-1b	KGa-1b
4	7	25	53.8	0.594	0.796
			9.2	0.095	2.146
7	7	25	92.7	0.960	0.107
			21.5	0.241	1.383
10	7	25	94.3	1.001	0.097
			19.2	0.224	1.795
7	12	25	88.8	0.912	0.142
			19.0	0.211	1.493
7	27	25	79.9	0.847	0.223
			13.3	0.140	1.679
Sand					
tracer			93.8	1	-
7	7	25	58.1	0.672	0.062
			12.9	0.146	0.469

Το Σχήμα 4.13 παρουσιάζει τη συμμεταφορά των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b σε στήλη πληρωμένη με άμμο. Σε όλες τις περιπτώσεις (GO και KGa-1b) η συγκράτηση ($M_r=58.1$ και 12.9% αντίστοιχα) από τη στήλη με άμμο ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα σε στήλη πληρωμένη με γυάλινα σφαιρίδια.

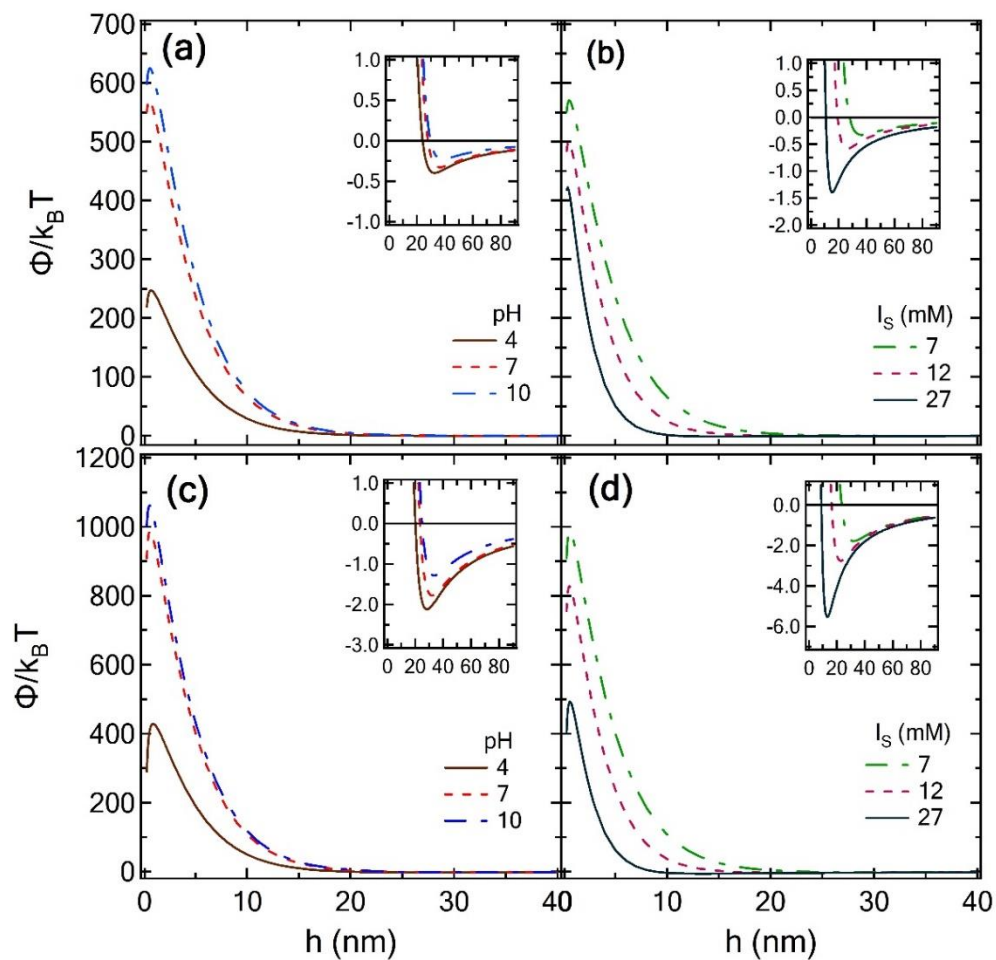


Σχήμα 4.13: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της συμμεταφοράς των νανοσωματιδίων του GO (a) και των κολλοειδών του KGa-1b (b) σε πληρωμένη στήλη με άμμο (Εδώ $pH=7$, $I_s=7$ mM).

Οι τιμές της απόδοσης συγκρούσεων, α , των αιωρούμενων νανοσωματιδίων GO και των κολλοειδών KGa-1b υπολογίστηκαν από την εξίσωση (21) και παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.6. Σε όλες τις περιπτώσεις (GO και KGa-1b), οι τιμές της α ήταν μεγαλύτερες στα πειράματα συμμεταφοράς από ότι στα πειράματα μεταφοράς. Όπως και πριν οι τιμές της α ήταν μεγαλύτερες για τα κολλοειδή του KGa-1b (>1) από ότι για τα νανοσωματίδια του GO λόγω της μικρότερης ανάκτησης μάζας των κολλοειδών του KGa-1b. Επίσης για τα πειράματα με γυάλινα σφαιρίδια οι τιμές της α ήταν μεγαλύτερες από τι για τα πειράματα με άμμο επειδή η διάμετρος του γυάλινου σφαιριδίου είναι μεγαλύτερη από αυτή της άμμου. Οι μεγαλύτερες τιμές της α και για τα δύο είδη σωματιδίων ήταν για το πείραμα με $pH=4$. Επιπλέον ο λόγος της πρώτης κανονικοποιημένης χρονικής στιγμής $M_{1(i)}$ των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b ως προς τη $M_{1(i)}$ του ιχνηθέτη υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.6. Στις περισσότερες περιπτώσεις, και για τα δύο

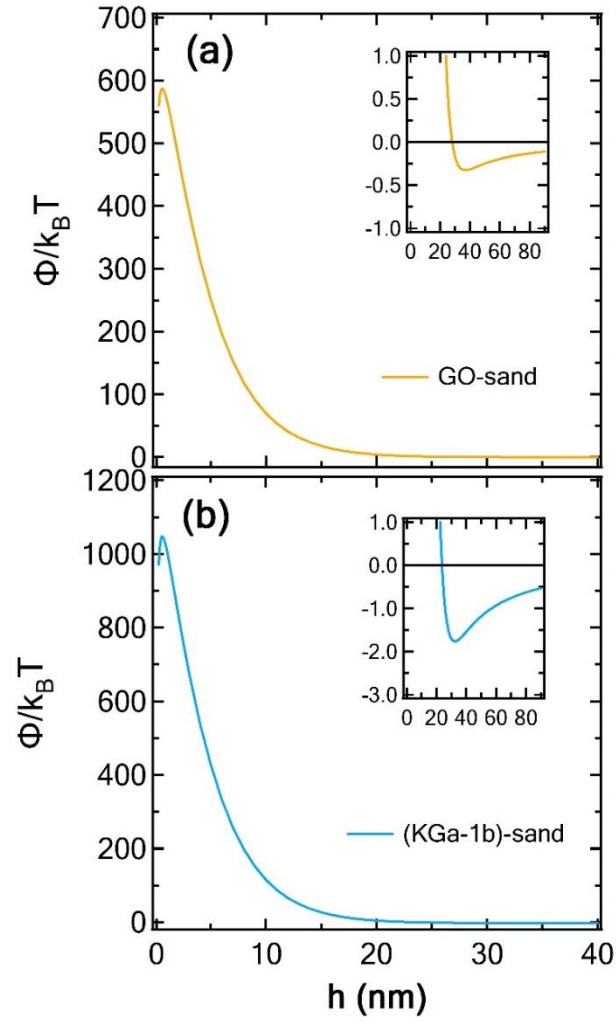
είδη σωματιδίων, ο λόγος $M_{1(i)}/M_{1(t)}$ ήταν μικρότερος του 1, υποδεικνύοντας ότι η ταχύτητα των νανοσωματιδίων του GO (0-42%) και των κολλοειδών του KGa-1b (73-91%) μειώθηκε. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση της ταχύτητας στα πειράματα συμμεταφοράς, και για τα δύο σωματίδια, ήταν πολύ μεγαλύτερη από ότι στα πειράματα μεταφοράς.

Τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης, της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης Φ_{DLVO} του συστήματος GO/(KGa-1b)-γυάλινα σφαιρίδια (σφαίρα- επίπεδη επιφάνεια), για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.14. Ξεκάθαρα, από τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης φαίνεται ότι για τιμές του pH ίσες και μεγαλύτερες του 7 και για χαμηλές συγκεντρώσεις I_s υπάρχει ένα ρηχό Φ_{min2} και ένα σχετικά υψηλό Φ_{max1} , καταδεικνύοντας ότι υπάρχουν μεγάλες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του GO/των κολλοειδών του KGa-1b και των γυάλινων σφαιριδίων. Για χαμηλές τιμές pH (~4) παρατηρείτε ένα μικρότερο Φ_{max1} και ένα βαθύτερο Φ_{min2} (βλέπε Σχήματα 4.14(a,c)). Τα Σχήματα 4.14(b,d) παρουσιάζουν την επίδραση της I_s στα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης των αλληλεπιδράσεων GO-γυάλινα σφαιρίδια και (KGa-1b)-γυάλινα σφαιρίδια αντίστοιχα. Η αύξηση στη συγκέντρωση της I_s είχε σαν αποτέλεσμα μια μικρή μείωση του Φ_{max1} αλλά ένα σημαντικό βάθεμα του Φ_{min2} για μικρότερες αποστάσεις διαχωρισμού (βλέπε Σχήματα 4.14(b,d)). Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα των πειραμάτων μεταφοράς και συμμεταφοράς. Για ένα βαθύτερο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο (pH=4, $I_s=27$ mM) περισσότερη προσκόλληση παρατηρήθηκε.



Σχήμα 4.14: Προβλεπόμενα DLVO ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO-γυάλινα σφαιρίδια (a,b) και του (KGa-1b)-γυάλινα σφαιρίδια (c,d), συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας. Κάθε εσωτερικό σχήμα αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο.

Επίσης τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης, της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης Φ_{DLVO} του συστήματος GO/(KGa-1b)-άμμος (σφαίρα-επίπεδη επιφάνεια), για τις κανονικές συνθήκες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.15. Τα ενεργειακά προφίλ αυτά είναι σχεδόν τα ίδια με αυτά για τα γυάλινα σφαιρίδια.



Σχήμα 4.15: Προβλεπόμενα DLVO ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης μεταξύ του GO-άμμος (a) και του (KGa-1b)-άμμος (b), συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις πειραματικές συνθήκες της εργασίας. Κάθε εσωτερικό σχήμα αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαλείποντος έργου, έδειξαν ότι η ετεροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του GO και των κολλοειδών του KGa-1b δεν είναι ευνοϊκή. Τα κινητικά πειράματα έδειξαν ότι η προσκόλληση των νανοσωματιδίων του GO στα κολλοειδή του KGa-1b περιγράφεται από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Η ισοθερμική προσκόλληση περιγράφηκε από το μοντέλο του Langmuir. Επίσης η διαδικασία της προσκόλλησης χαρακτηρίστηκε ως εξώθερμη και μη αυθόρμητη σε κανονικές συνθήκες. Το pH και η θερμοκρασία δεν έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην προσκόλληση των νανοσωματιδίων του GO στα κολλοειδή του KGa-1b. Αντιθέτως τα ποσά της ετεροσυσσωμάτωσης αυξήθηκαν σημαντικά για μεγάλες τιμές της I_s (>50 mM), λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων του διπλού ηλεκτροστατικού στρώματος.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ροής σε στήλη πληρωμένη με γυάλινα σφαιρίδια και άμμο, έδειξαν ότι η παρουσία κολλοειδών KGa-1b επηρεάζει την μεταφορά των νανοσωματιδίων του GO. Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές της M_f των αιωρούμενων νανοσωματιδίων του GO ήταν μικρότερες στα πειράματα συμμεταφοράς από ότι στα πειράματα μεταφοράς. Και στα δύο είδη πειραμάτων στη στήλη για χαμηλές τιμές pH και για υψηλές τιμές I_s ($pH=4$ και $I_s=27$ mM), η συγκράτηση των νανοσωματιδίων του GO αυξήθηκε στην στήλη. Όσο αναφορά τα πειράματα μεταφοράς πιθανόν, λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων μεταξύ νανοσωματιδίων GO και γυάλινων σφαιριδίων ή άμμου, αυξήθηκε η συγκράτηση. Όσο αναφορά τα πειράματα συμμεταφοράς, λόγω της αλλαγής του επιφανειακού φορτίου των κολλοειδών του KGa-1b στη πρώτη περίπτωση και λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων του διπλού ηλεκτροστατικού στρώματος στη δεύτερη, περισσότερα νανοσωματίδια του GO προσκολλήθηκαν σε συγκρατημένα κολλοειδή KGa-1b. Επίσης και στα δύο είδη πειραμάτων, στις περισσότερες των περιπτώσεων η μεταφορά των αιωρούμενων νανοσωματιδίων του GO καθυστέρησε ($M_{1(i)}/M_{1(t)} < 1$) σε σχέση με τα πειράματα του ιχνηθέτη. Επιπρόσθετα η συγκράτηση των νανοσωματιδίων του GO στη στήλη ήταν μεγαλύτερη για τα πειράματα σε στήλη με άμμο από ότι για τα πειράματα σε στήλη με γυάλινα σφαιρίδια λόγω της διαφοράς μεγέθους μεταξύ των κόκκων της άμμου και των γυάλινων σφαιριδίων.

Η μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να ασχοληθεί με την αλληλεπίδραση του GO με άλλα ENMs (π.χ. TiO_2), βιοκολλοειδή (βακτήρια/ιοί) και βαρέα μέταλλα σε αντίστοιχα πειράματα διαλείποντος έργου και στήλης, (κορεσμένη ή ακόρεστη) πληρωμένης με υλικά που θα προσομοιώνουν καλύτερα το υπόδαφος, με ταυτόχρονη παρουσία ή μη αργλικών σωματιδίων.

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

A_{123}	σύνθετη σταθερά Hamaker για για τα μικροσκοπικά σώματα “1” και “3” στο μέσο “2”, $M L^2/t^2$
a_1	σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσκόλλησης, M^3/M
C_{glass}	συγκέντρωση των γυάλινων σφαιριδίων, M/L^3
C_{GO}	συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO, M/L^3
$C_{\text{KGa-1b}}$	συγκέντρωση των κολλοειδών του KGa-1b, M/L^3
C_{sand}	συγκέντρωση της άμμου, M/L^3
C_t^*	συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO τα οποία είναι προσκολλημένα στα κολλοειδή του KGa-1b σε χρόνο t , M/M^3
C_{eq}^*	συγκέντρωση των νανοσωματιδίων του GO τα οποία είναι προσκολλημένα στα κολλοειδή του KGa-1b στην ισορροπία, M/M^3
C_{eq}	υδατική φάση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων GO σε ισορροπία, M/L^3
C_i	συγκέντρωση των σωματιδίων i , M/L^3
C_i^*	συγκέντρωση των σωματιδίων i που προσκολλήθηκαν στη στερεή φάση, M/M
d_c	διάμετρος συλλέκτη, L
d_p	διάμετρος κολλοειδούς σωματιδίου, L
D	συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς, L^2/t
D_{ei}	συντελεστής αποτελεσματικής μοριακής διάχυσης, L^2/t
D_{iw}	συντελεστής μοριακής διάχυσης των σωματιδίων i στο ρευστό w , L^2/t
e	ηλεκτρονικό φορτίο (Coulomb), C
$F(t,x)$	γενική μορφή της διαμορφωμένης πηγής σωματιδίων, M/L^3t
g	επιτάχυνση λόγω βαρύτητας, L/t^2
h	απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των δύο επιφανειών, L
i	υποσύμβολο που δηλώνει τα νανοσωματίδια του GO ή τα κολλοειδή του KGa-1b
I_s	ιοντική ισχύς, mol/L
k_B	σταθερά Boltzmann, $M L^2/(t^2 T)$
k_{p2}	σταθερά του ρυθμού προσκόλλησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, $M/M t$
k	πραγματικός (αργός) ρυθμός συσσωμάτωσης παρουσία ενεργειακού φράγματος, L/t
k_{rapid}	(γρήγορος) ρυθμός συσσωμάτωσης απουσία ενεργειακού φράγματος, L/t
K_0	θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της προσκόλλησης, L^3/M
L	μήκος της πληρωμένης στήλης, L
M_n	n κανονικοποιημένη χρονική στιγμή, t^n
$M_{r(i)}$	ανάκτηση μάζας στην εκροή των ειδών i , (%)
$M_{r(t)}$	ανάκτηση μάζας στην εκροή του ιχνηθέτη, (%)
n	υποσύμβολο που υποδηλώνει τη τάξη της στιγμής, (-)
n_∞	φαινόμενος αριθμός πυκνότητας ιόντων, $1/M^3$
N_A	αριθμός Avogadro, $1/\text{mol}$
Q°	μέγιστη ποσότητα GO που μπορεί να προσκολληθεί στον KGa-1b, M/M
r_H	μέση υδροδυναμική διάμετρος του συσσωματώματος, L
$r_{i \rightarrow j}^*$	συντελεστής ρυθμού προσκόλλησης σωματιδίων στη στερεά μήτρα, $1/t$
$r_{i \leftarrow j}^*$	συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης σωματιδίων στη στερεά μήτρα, $1/t$
r_p	ακτίνα του σφαιρικού σωματιδίου, L

R_a	σταθερά των αερίων, J/(mol·K)
RB	λόγος ανάκτησης μάζας της $M_{r(i)}$, σε σχέση με τη $M_{r(t)}$
t	χρόνος, t
T	απόλυτη θερμοκρασία, T
U	ενδοπορώδη ταχύτητα, L/t
x	χωρική συντεταγμένη στην οριζόντια διεύθυνση, L
z	σθένος των ιόντων, (-)

Ελληνικά Γράμματα

α	απόδοση προσκόλλησης, (-)
α	αδιάστατος συντελεστής απόδοσης συγκρούσεων, (-)
α_L	διαμήκης τάση διασποράς, L
γ	αδιάστατη συνάρτηση του επιφανειακού δυναμικού, (-)
δ_p	πάχος των φύλλων του GO, M
ΔG°	πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, [kJ/mol]
ΔH°	πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας, [kJ/mol]
ΔS°	πρότυπη μεταβολή της εντροπίας, [kJ/mol]
ε	διηλεκτρική σταθερά του νερού [$C^2/(J \cdot m)$]
ε_r	αδιάστατη σχετική διηλεκτρική σταθερά του νερού, (-)
ε_0	διαπερατότητα του κενού [$C^2/(J \cdot m)$]
ζ	δυναμικό ζήτα, [V]
η_0	αδιάστατος συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη για ευνοϊκή απόθεση, (-)
θ	πορώδες, (-)
κ	μήκος Debye-Huckel, 1/L
μ_w	απόλυτο ιξώδες του ρευστού, M/(Lt)
ρ_b	φαινόμενη πυκνότητα της στερεάς μήτρας, M/L^3
ρ_f	πυκνότητα του ρευστού, M/L^3
ρ_p	πυκνότητα σωματιδίων, M/L^3
τ^*	δαιδαλώδες των πόρων, (-)
Φ_{Born}	δυναμική ενέργεια Born (J), $M L^2/t^2$
Φ_{dl}	δυναμική ενέργεια του διπλού στρώματος (J), $M L^2/t^2$
Φ_{max1}	πρωτοταγές ενεργειακό μέγιστο της συνολικής ενέργειας (J), $M L^2/t^2$
Φ_{min1}	πρωτοταγές ενεργειακό ελάχιστο της συνολικής ενέργειας (J), $M L^2/t^2$
Φ_{min2}	δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο της συνολικής ενέργειας (J), $M L^2/t^2$
Φ_{vdW}	δυναμική ενέργεια van der Waals (J), $M L^2/t^2$
Ψ_1	δυναμικό Stern για τα νανοσωματίδια του GO [V]
Ψ_2	δυναμικό Stern για την τα κολλοειδή του KGa-1b [V]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ackler, H.D., French, R.H., Chiang, Y.M., 1996. Comparisons of Hamaker Constants for Ceramic Systems with Intervening Vacuum or Water: From Force Laws and Physical Properties. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 460-469.

Adamczyk, Z., Jaszczolt, K., Siwelk, B., 2005. Irreversible adsorption of colloid particles on heterogeneous surfaces. *Applied Surface Science.* 252, 723–729.

Akhavan, O., Ghaderi, E., 2010. Toxicity of graphene and grapheme oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano.* 4 (10), 5731–5736.

Anagnostopoulos, V.A., Manariotis, I.D., Karapanagioti, H.K., Chrysikopoulos, C.V., 2012. Removal of mercury from aqueous solutions by malt spent rootlets. *Chem. Eng. J.* 213, 135–141.

Auset, M., Keller, A. A., 2004. Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research.* Vol. 40, W03503, DOI 10.1029/2003WR002800.

Baur, J., Silverman, E., 2007. Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. *MRS Bull.* 32, 328–334

Bayat, A.E., Junin, R., Mohsin, R., Hokmabadi, M., Shamshirband, S., 2015. Influence of clay particles on Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles transport and retention through limestone porous media: measurements and mechanisms. *J. Nanopart. Res.* 17 (219), 1-14, DOI 10.1007/s11051-015-3031-4

Bear, J., 1979. *Hydraulics of Groundwater*, McGraw-Hill.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 140, 114–131.

Bigall, N.C., Herrmann, A-K, Vogel, M., Rose, M., Simon, P., Carrillo-Cabrera W., Dorfs, D., Kaske, I. S., Gaponik, N., Eychmüller A., 2009. Hydrogels and aerogels from noble metal nanoparticles. *Angew Chem Int Ed Engl.* 48, 9731–9734, DOI 10.1002/anie.200902543

Biggar, J.W., Cheung, M.W., 1973. Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on panoche, ephrata, and palouse Soils: A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. America J.* 37 (6), 860–863.

Boisseau, P., Loubaton, B., 2011. Nanomedicine, nanotechnology in medicine. *CR. Phys.* 12, 620–636.

Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar M., Simunek, J., 2002. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research.* 38, 1327.

Bradford, S. A., Simunek, M., Bellahar, M. T., Van, G., Yates, S. R., 2003. Modelling colloid attachment, straining and exclusion in saturated porous media. *Environmental Science and Technology.* 37, 2242–2250.

Bradford, S. A., Bettahar, M., Simunek, T., van Genuchten, M. T., 2004. Genuchten, Straining and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media. *Vadose Zone J.* 3, 384–394.

Bradford, S. A., Simunek, T., Bettahar, M., Tadassa, Y. F., van Genuchten, M. T., Yates, S. R., 2005. Straining of Water Air Soil Pollut colloids at textural interface. *Water Resources Research.* 41, W10404, 1–17, DOI 10.1029/2004WR003675.

- Cai, L., Tong, M., Wang, X., Kim, H., 2014. Influence of clay particles on the transport and retention of titanium dioxide nanoparticles in quartz sand. *Environ. Sci. Technol.* 48 (13), 7323–7332, DOI 10.1021/es5019652
- Chang, Y., Yang, S. T., Liu, J. H., Dong, E., Wang, Y., Cao, A., Liu, Y., Wang, H., 2011. In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells. *Toxicol. Lett.* 200 (3), 201–210.
- Chen, K.L., Elimelech, M., 2006. Aggregation and Deposition Kinetics of Fullerene (C60) Nanoparticles. *Langmuir*. 22, 10994–11001, DOI 10.1021/la062072v
- Chen, K.L., Elimelech, M., 2007b. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 309 (1), 126e134, DOI 10.1016/j.jcis.2007.01.074
- Chen, Y., Ren, C., Ouyang, S., Hu, X., Zhou Q., 2015. Mitigation in Multiple Effects of Graphene Oxide Toxicity in Zebrafish Embryogenesis Driven by Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 49 (16), 10147–10154, DOI 10.1021/acs.est.5b02220.
- Choi, N. H., Kim, D. J., Kim, S. B., 2007. Quantification of bacterial mass recovery as a function of pore-water velocity and ionic strength. *Res. Microbiol.* 158, 70–78.
- Chowdhury, I., Duch, M.C., Mansukhani, N.D., Hersam, M.C., Bouchard, D., 2013. Colloidal Properties and Stability of Graphene Oxide Nanomaterials in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6288–6296, DOI 10.1021/es400483k
- Chrysikopoulos, C.V., Syngouna, V.I., 2012. Attachment of bacteriophages MS2 and ΦX174 onto kaolinite and montmorillonite: Extended-DLVO interactions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 92, 74– 83, DOI 10.1016/j.colsurfb.2011.11.028
- Chrysikopoulos, C. V., Aravantinou, A. F., 2014. Virus attachment onto quartz sand: Role of grain size and temperature. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 796–801.
- Chrysikopoulos, C.V., Syngouna, V.I., 2014. Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: modeling and experiments, *Environ. Sci. Technol.* 48, 6805–6813, DOI 10.1021/es501295n
- Chrysikopoulos, C.V., Katzourakis, V.E., 2015. Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resources Research*. 51, 4668–4683, DOI 10.1002/2014WR016094
- Coelho, M.C., Torro, G., Emami, N., Gracio, J., 2012. Nanotechnology in automotive industry: research strategy and trends for the future-small objects, big impacts. *J Nanosci Nanotechnol.* 12, 6621–6630.
- Cushing, R. S., Lawler, D. F., 1998. Depth filtration: Fundamental investigation through three-dimensional trajectory analysis. *Environmental Science Technology*. 32, 3793 – 3801.
- Deepthi Rani, R., Sasidhar, P., 2012. Sorption of Cesium on Clay Colloids: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Aquat Geochem.* 18, 281-296, DOI 10.1007/s10498-012-9163-6
- de Marsily G., 1986. Quantitative hydrogeology, San Diego (CA): Academic.
- Derjaguin, B.V., Landau, L., 1941. *Acta Physicochim.* USSR 14, 633–662.
- Dhakras, P.A., 2011. Nanotechnology applications in water purification and waste water treatment: a review. In: 2011 International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET), pp 285–291.
- Doherty, J., Brebber, L., Whyte, P., 1994. PEST: Model-Independent Parameter Estimation, Watermark Computing, Brisbane, Australia.
- Dreyer, D.R., Park S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228–240, DOI 10.1039/b917103g.

- Duch, M. C., Budinger, G. R. S., Liang, Y. T., Soberanes, S., Urich, D., Chiarella, S. E., Campochiaro, L. A., Gonzalez, A., Chandel, N. S., Hersam, M. C., Mutlu, G. M., 2011. Minimizing oxidation and stable nanoscale dispersion improves the biocompatibility of graphene in the lung. *Nano Lett.* 11 (12), 5201–5207.
- Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R.A., 1995. *Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*, Butterworth–Heinemann Ltd, Oxford, U.K.
- Erickson, K., Alem, N., Gannett, W., Zettl, A., 2010. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Adv. Mater.* 22, 4467–4472, DOI 10.1002/adma.201000732.
- Fan, W., Jiang, X., Lu, Y., Huo, M., Lin, S., Geng, Z., 2015. Effects of surfactants on graphene oxide nanoparticles transport in saturated porous media. *J. Environ. Sci.* 35, 12–19, DOI 10.1016/j.jes.2015.02.007
- Feriancikova, L., Xu, S., 2012. Deposition and remobilization of oxide within saturated sand packs. *J. Hazard. Mater.* 235–236, 194–200.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal.* 156(1), 2–10, DOI 10.1016/j.cej.2009.09.013
- Geim, A. K., 2009. Graphene: Status and prospects. *Science.* 324 (5934), 1530–1534.
- Ginn, T. R., Wood, B. D., Nelson, K. E., Scheibe, T. D., Murphy, E. M., Clement, T. P., 2002. Processes in microbial transport in the natural subsurface. *Advances in Water Resources*, 25 (8–12), 1017–1042.
- Grabinski, K. J., 2007. Pathogen transport and capture in a porous media biofilm reactor. Master of Science Thesis, Bozeman, Montana: Montana State University.
- Green, A. A., Hersam, M. C., 2009 Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano Lett.* 9 (12), 4031–4036.
- Gregory, J., 2006. *Particles in Water: Properties and Processes*, CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A.
- Gruère, G.P., 2012. Implications of nanotechnology growth in food and agriculture in OECD countries. *Food Policy.* 37, 191–198.
- Gupta, V., 2011. Surface charge features of kaolinite particles and their interactions, University of Utah, Department of Metallurgical Engineering.
- Han, Z., Zhang, F., Lin, D., Xing, B., 2008. Minerals affect the stability of surfactant-facilitated carbon nanotube suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6869–6875.
- He, C., Shi, Z.Q., Ma, L., Cheng, C., Nie, C.X., Zhoua, M., Zhao, C.S, 2015. Graphene oxide based heparin-mimicking and hemocompatible polymeric hydrogels for versatile biomedical applications. *J. Mater. Chem. B.* 3, 592–602, DOI 10.1039/C4TB01806K.
- Hegab, H.M., Zou, L., 2015. Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. *Journal of Membrane Science.* 484, 95–106, DOI 10.1016/j.memsci.2015.03.011
- Hendry, M. J., Lawrence, J. R., Maloszewski, P., 1999. Effect of velocity on the transport of two bacteria through saturated sand. *Ground Water.* 37, 103–112.
- Ho, Y.-S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136(3), 681–689.

- Hu, C., Wang, Q., Zhao, H., Wang, L., Guo, S., Li, X., 2015. Ecotoxicological effects of graphene oxide on protozoan *Euglena gracilis*, *Chemosphere* 128, 184–190, DOI 10.1016/j.chemosphere.2015.01.040.
- Huang, G., Guo, H., Zhao, J., Liu, Y., Xing B., 2016. Effect of co-existing kaolinite and goethite on the aggregation of graphene oxide in the aquatic environment. *Water Research*. 102, 313–320, DOI 10.1016/j.watres.2016.06.050.
- James, S.C., Chrysikopoulos, C.V., 2011. Monodisperse and polydisperse colloid transport in water-saturated fractures with various orientations: gravity effects. *Adv. Water Resour.* 34 (10), 1249–1255.
- Jian-Zhou, H., Cheng-Cheng, L., Deng-Jun, W., Zhou, D.M., 2015. Biofilms and extracellular polymeric substances mediate the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated porous media. *J. Hazard. Mater.* 300, 467–474, DOI 10.1016/j.jhazmat.2015.07.026.
- Jiang, X., Wang, X., Tong, M., Kim, H., 2013. Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with *Escherichia coli* biofilm. *Environ. Pollut.* 174, 38–49.
- Katzourakis, V.E., Chrysikopoulos, C.V., 2016. ColloidFit - A multipurpose fitting software for colloid fate and transport phenomena in porous media, User Manual v.1.1.1, DOI: 10.13140/RG.2.1.1234.8405.
- Keller, A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S., 2013. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* 15(6), 1-17, DOI 10.1007/s11051-013-1692-4
- Khan, A.A., Singh, R.P., 1987. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H^+ , Na^+ and Ca^{2+} forms. *Colloids and Surfaces* 24(1), 33–42, DOI 10.1016/0166-6622(87)80259-7.
- Khandanlou, R., Ahmad, M.B., Fard Masoumi, H.R., Shamel, K., Basri, M., Kalantari, K., 2015. Rapid Adsorption of Copper(II) and Lead(II) by Rice Straw/ Fe_3O_4 Nanocomposite: Optimization, Equilibrium Isotherms, and Adsorption Kinetics Study. *PLoS ONE* 10(3), e0120264, DOI 10.1371/journal.pone.0120264
- Khin, M.M., Nair, A.S., Babu, V.J., Murugan, R., Ramakrishna, S., 2012. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy Environ. Sci.* 5, 8075–8109.
- Kim, J., Cote, L. J., Huang, J., 2012. Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide. *Acc. Chem. Res.* 45 (8), 1356–1364, DOI 10.1021/ar300047s.
- Kim, C., Lee, S., 2014. Effect of seepage velocity on the attachment efficiency of TiO_2 nanoparticles in porous media. *J. Hazard. Mater.* 279, 163–168.
- Labille, J., Harns, C., Bottero, J.-Y., Brant, J.A., 2015. Heteroaggregation of titanium dioxide nanoparticles with natural clay colloids. *Environ. Sci. Technol.* 49(11), 6608–6616, DOI 10.1021/acs.est.5b00357
- Lanphere, J.D., Luth, C.J., Walker, S.L., 2013. Effects of solution chemistry on the transport of graphene oxide in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4255–4261.
- Lanphere, J.D., Rogers, B., Luth, C.J., Bolster, C.H., Walker, S.L., 2014. Stability and Transport of Graphene Oxide Nanoparticles in Groundwater and Surface Water. *Environmental Engineering Science*. 31 (7), 350–359, DOI 10.1089/ees.2013.0392
- Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P.J.J., 2010. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano*. 4, 3580–3590.

- Liang, S., Xu, S., Zhang, D., He, J., Chu, M., 2015. Reproductive toxicity of nanoscale graphene oxide in male mice. *Nanotoxicology*. 9 (1), 92-105, DOI 10.3109/17435390.2014.893380
- Liu, L., Gao, B., Wu, L., Morales, V. L., Yang, L., Zhou, Z., Wang, H., 2013. Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media. *Chem. Eng. J.* 229, 444–449.
- Liu, H.H., Cohen, Y., 2014. Multimedia Environmental Distribution of Engineered Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3281–3292, DOI 10.1021/es405132z.
- Liu, L., Gao, B., Wu, L., Sun, Y., Zhou, Z., 2015. Effects of surfactant type and concentration on graphene retention and transport in saturated porous media. *Chem. Eng. J.* 262, 1187-1191, DOI 10.1016/j.cej.2014.10.032
- Logan D., 2001. *Transport modelling in hydrogeochemical systems*, New York: Springer.
- Loveland, J.P., Ryan, J.N., Amy, G.L., Harvey, R.W., 1996. The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A*. 107, 205–221.
- Lv, X., Gao, B., Sun, Y., Shi, X., Xu, H., Wu, J., 2014. Effects of Humic Acid and Solution Chemistry on the Retention and Transport of Cerium Dioxide Nanoparticles in Saturated Porous Media. *Water Air Soil Pollut*, 225: 2167, DOI 10.1007/s11270-014-2167-7.
- Lyklema, J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Academic Press, London, 1991.
- McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., 2007. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* 19, 4396–4404.
- McDowell-Boyer, L. M., Hunt, J. R., Sitar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Resources Research*. 22, 1901–1921.
- Mylon, S.E., Chen, K.L., Elimelech, M., 2004. Influence of natural organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: Implications to iron depletion in estuaries, *Langmuir* 20, 9000–9006, DOI: 10.1021/la049153g.
- 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 (5696), 666–669.
- Pruett, R.J., Webb, H.L., 1993. Sampling and analysis of KGa-1b well-crystallized kaolin source clay. *Clays. Clay. Miner.* 41(4), 514–519.
- Rajagopalan, R., Tien, C., 1976. Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model. *AIChE J.* 22, 523–533.
- Ramesha, G.K., Vijaya Kumara, A., Muralidhara, H.B., Sampath, S., 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 361, 270-277, DOI 10.1016/j.jcis.2011.05.050.
- Reddy, D.A., Ma, R., Choi, M.Y., Kim, T.K., 2015. Reduced graphene oxide wrapped ZnS–Ag₂S ternary composites synthesized via hydrothermal method: Applications in photocatalyst degradation of organic pollutants. *Applied Surface Science*. 324, 725–735, DOI 10.1016/j.apsusc.2014.11.026.
- Rong, X., Huang, Q., He, X., Chen, H., Cai, P., Liang, W., 2008. Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite: a combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 64, 49–55.

- Sabitha, M., Jose, S., Raj, S., Sumod, U., 2012. Nanotechnology in cosmetics: opportunities and challenges. *J. Pharm. Bioallied Sci.* 4, 186–193.
- Salas, E. C., Sun, Z., Luttge, A., Tour, J. M., 2010. Reduction of graphene oxide via bacterial respiration. *ACS Nano*. 4, 4852–4856.
- Seabra, A.B., Paula, A.J., de Lima, R., Alves, O.L., Durán, N., 2014. Nanotoxicity of graphene and graphene oxide. *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2), 159–168, DOI 10.1021/tx400385x
- Serrano, E., Rus, G., García-Martínez, J., 2009. Nanotechnology for sustainable energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 2373–2384.
- Sim, Y., Chrysikopoulos, C.V., 1998. Three-dimensional analytical models for virus transport in saturated porous media. *Transp Porous Med.* 30, 87–112, DOI 10.1023/A:1006596412177.
- Sim, Y., Chrysikopoulos, C.V., 1999. Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Adv Water Resour.* 22 (5), 507–519, DOI 10.1016/S0309-1708(98)00027-X.
- Sim, Y., Chrysikopoulos, C.V., 2000. Virus transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*. 36, 173–179.
- Singh, S. K., Nayak, M. K., Kumari, S., Gracio, J. J. A., Dash, D., 2011. Characterization of graphene oxide by flow cytometry and assessment of its cellular toxicity. *J. Biomed. Nanotechnol.* 7 (1), 30–31.
- Song, L., Toth, G., Vajtai, R., Endo, M., Ajayan, P.M., 2012. Fabrication and characterization of single-walled carbon nanotube fiber for electronics applications. *Carbon*. 50, 5521–5524.
- Song, Z., Wang, X., Zhu, G., Nian, Q., Zhou, H., Yang, D., Qin C., Tang, R., 2015. Virus Capture and Destruction by Label-Free Graphene Oxide for Detection and Disinfection Applications. 11 (9-10), 1171–1176, DOI 10.1002/sml.201401706.
- Sotirelis, N.P., Chrysikopoulos, C.V., 2015. Interaction between graphene oxide nanoparticles and quartz sand. *Environ. Sci. Technol.* 49(22), 13413–13421, DOI 10.1021/acs.est.5b03496
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442, 282–285, DOI 10.1038/nature04969
- Su, S., Wu, W., Gao, J., Lu, J., Fan, C., 2012. Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring. *J. Mater. Chem.* 22, 18101–18110.
- Sun, Y., Gao, B., Bradford, S. A., Wu, L., Chen, H., 2015. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size. *Water Res.* 68, 24–33, DOI 10.1016/j.watres.2014.09.025
- Sygouni, V., Chrysikopoulos, C.V., 2015. Characterization of TiO₂ nanoparticle suspensions in aqueous solutions and TiO₂ nanoparticle retention in water-saturated columns packed with glass beads. *Chem. Eng. J.* 262, 823–830.
- Syngouna, V.I., Chrysikopoulos, C.V., 2011. Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity. *J. Contam. Hydrol.* 126, 301–314.
- Syngouna, V.I., Chrysikopoulos, C.V., 2013. Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. *Colloids Surf. A*. 416, 56–65, DOI 10.1016/j.colsurfa.2012.10.018
- Tang H., Zhang, J., Zhang, Y.J., Xiong, Q.Q., Tong, Y.Y., Li Y., Wang, X.L., Gu, C.D., Tu, J.P., 2015. Porous reduced graphene oxide sheet wrapped silicon composite fabricated by steam etching for lithium-ion battery application. *Journal of Power Sources*. 286, 431–437, DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.03.185.

- Toda, K., Furue, R., Hayami, S., 2015. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*. 878, 43–53, DOI 10.1016/j.aca.2015.02.002.
- Tong, M., Johnson, W.P., 2007. Colloid population heterogeneity drives hyper-exponential deviation from classic filtration theory. *Environmental Science and Technology*. 41, 493–499.
- Tufenkji, N., Elimelech, M., 2014. Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration in Saturated Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2), 529–536, DOI 10.1021/es034049r
- Upadhyayula, V.K.K., Deng, S., Smith, G.B., Mitchell, M.C., 2009. Adsorption of *Bacillus subtilis* on single-walled carbon nanotube aggregates, activated carbon and NanoCeram, *Water Res.*, 43, 148–156.
- Vallabani, N. V. S., Mittal, S., Shukla, R. K., Pandey, A. K., Dhakate, S. R., Pasricha, R., Dhawan, A., 2011. Toxicity of graphene in normal human lung cells (BEAS-2B). *J. Biomed. Nanotechnol.* 7 (1), 106–107.
- van Olphen, H., Fripiat, J.J., 1979. *Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals*, Pergamon Press, Oxford, England, pp. 346.
- Vasiliadou, I.A., Chrysikopoulos, C.V., 2011. Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water saturated columns packed with glass beads. *Water Resour. Res.* 47 (2), W02543, DOI 10.1029/2010WR009560
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G., 1948. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 205.
- Voorn, D.J., Ming, W., Laven, J., Meuldijk, J., de With, G., van Herk, A.M., 2007. Plate–sphere hybrid dispersions: Heterocoagulation kinetics and DLVO evaluation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 294(1–3), 236–246, DOI 10.1016/j.colsurfa.2006.08.022
- Wang, K.; et al. Biocompatibility of graphene oxide. *Nanoscale Res. Lett.* 2011, 6 (1), 1–8.
- Wang, H., Dong, Y.N., Zhu, M., Li, X., Keller, A.A., Wang, T., Li, F., 2015. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments. *Water Res.* 80, 130–138, DOI 10.1016/j.watres.2015.05.023.
- Wu, L., Liu, L., Gao, B., Muñoz-Carpena, R., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Z., Wang, H., 2013. Aggregation Kinetics of Graphene Oxides in Aqueous Solutions: Experiments, Mechanisms, and Modeling. *Langmuir*. 29, 15174–15181.
- Wu, W., Yan, L., Wu, Q., Li, Y., Li, Q., Chen, S., Yang, Y., Gu, Z., Xu, H., Yin, Z.Q., 2016. Evaluation of the toxicity of graphene oxide exposure to the eye, *Nanotoxicology*, DOI 10.1080/17435390.2016.1210692.
- Xiao, Y., Wiesner, M.R., 2013. Transport and Retention of Selected Engineered Nanoparticles by Porous Media in the Presence of a Biofilm. *Environ. Sci. Technol.* 47 (5), 2246–2253, DOI 10.1021/es304501n.
- Xu, S., Gao, B., Saiers, J. E., 2006. Straining of colloidal particles in saturated porous media. *Water Resour. Res.* 42, W12S16, DOI 10.1029/2006WR004948.
- Yao, K. M., Habibian, M. T., O'Melea, C. R., 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science Technology*. 5, 1105–1112.
- Yoon, R.-H., Flin, D.H., Rabinovich, Y.I., 1997. Hydrophobic Interactions between Dissimilar Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 185, 363–370.

Zhao, J., Liu, F., Wang, Z., Cao, X., Xing, B., 2015. Heteroaggregation of graphene oxide with minerals in aqueous phase. *Environ. Sci. Technol.* 49 (5), 2849-2857, DOI 10.1021/es505605w.

Zhou, Z.Y., Tian, N., Li, J.T., Broadwell, I., Sun, S.G., 2011, Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 40, 4167–4185.

Zhou, D.X., Abdel-Fattah, A.I., Keller, A.A., 2012. Clay particles destabilize engineered nanoparticles in aqueous environments. *Environ. Sci. Technol.* 46(14), 7520-7526, DOI 10.1021/es3004427.

Zhou, D.D., Jiang, X.H., Lub, Y., Fan, W., Huo, M.X., Crittenden, J.C., 2016. Cotransport of graphene oxide and Cu(II) through saturated porous media. *Sci. Total Environ.* 550, 717–726, DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.01.141.

Παναγιώτου Κ., 1998. Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, Β' Έκδοση.

Συγγούνα, Β. Η., 2012. Αδρανεοποίηση και Μεταφορά Βιοκολλοειδών. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος.

Χρυσικόπουλος, Κ. Β., 2013. Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων, Εκδόσεις Τζιολα.