

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΕΙΟΥ ΣΕ
ΑΜΜΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΚΟΥ ΜΟΝΤΜΟΡΙΛΛΟΝΙΤΗ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ι.ΓΙΑΝΝΑΔΑΚΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ
ΚΡΗΤΗΣ)

ΜΕΛΗ:

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ)

ΚΑΡΑΤΖΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ)

ΧΑΝΙΑ, 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ - ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος. Για την διεξαγωγή της καταβλήθηκε σημαντική προσπάθεια και πολλές ώρες στους εργαστηριακούς χώρους του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το αποτέλεσμα δεν θα ήταν επιθυμητό εάν δεν υπήρχαν συγκεκριμένα πρόσωπα τα οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω.

- ❖ Τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χρυσικόπουλο Κωνσταντίνο, για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και τον χρόνο που μου αφιέρωσε όλο αυτό το διάστημα για την πραγματοποίηση της διπλωματικής εργασίας.
- ❖ Τους καθηγητές Διαμαντόπουλο Ευάγγελο και Καρατζά Γεώργιο οι οποίοι δέχτηκαν να είναι στη τριμελή επιτροπή.
- ❖ Την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Συγγούνα Βασιλική και τον υποψήφιο διδάκτορα Κατζουράκη Βασίλειο για την πολύτιμη και χρήσιμη βοήθειά τους στην κατανόηση πολλών εννοιών στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας.
- ❖ Την κυρία Αριάδνη Παντίδου και τον Σταύρο Χριστοφιλόπουλο, για την παραχώρηση του φωτόμετρου στο οποίο έγιναν όλες οι πειραματικές μετρήσεις.
- ❖ Το φίλο και συνάδελφο Αλέξη Παπαϊωάννου για την πολύτιμη βοήθεια του στο χώρο του εργαστηρίου και εκτός.
- ❖ Την οικογένειά μου που με στήριξε και ήταν πλάι μου καθ'όλη την διάρκεια των σπουδών μου και όχι μόνο.
- ❖ Τους φίλους που είχα κοντά μου και ήταν συνοδοιπόροι στα εύκολα και στα δύσκολα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το οξειδίο του γραφενίου ή αλλιώς γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο νέονάνο-υλικό με πολλές πιθανές εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές, αποθήκευσης ενέργειας, και χημική κατάλυση. **(Dreyer et al., 2010)**. Η αυξανόμενη παραγωγή και χρήση του οξειδίου του γραφενίου αυξάνουν τις πιθανότητες της κυκλοφορίας του στο περιβάλλον, και η περιβαλλοντική τύχη και μεταφορά αυτού έχει τραβήξει την προσοχή. Ιδιότητες της μεταφοράς του οξειδίου του γραφενίου, σε κορεσμένα πορώδη μέσα, όπως το υπέδαφος, έχουν εξεταστεί σε περιορισμένο αριθμό μελετών. **(Fan et al. - 2015; Xia et al. -2015; Qi et al. -2014; Feriencikova et al. - 2012; Sun et al. -2015; Lanphere et al. - 2013; Liu et al. - 2013; He et al. - 2013)** Αυτές οι μελέτες έχουν δείξει μεγάλη κινητικότητα των νάνο-σωματιδίων του γραφενίου στα πορώδη μέσα **(Lu et al., 2016)**. Εφόσον λοιπόν υπάρχει μεγάλη πιθανότητα διάδοσης του γραφενίου στο υπέδαφος, το οποίο αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από ορυκτά και αργιλικά όπως ο μοντμοριλλονίτης, είναι αξιόλογο να μελετηθεί η μεταξύ τους συμπεριφορά και κατά πόσο η παρουσία του αργιλικού αυτού επηρεάζει την προσρόφηση του γραφενίου στο πορώδες μέσο που είναι το υπέδαφος. Αρχικά εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου στα οποία μελετήθηκε η προσρόφηση του μοντμοριλλονίτη STx-1b επάνω στην άμμο η οποία χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να προσομοιάσει το υπέδαφος. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε στατικές και δυναμικές συνθήκες για διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος $I_s=2, 6$ και 20mM με $\text{pH}=7$ και σε διαφορετικές τιμές $\text{pH}=4,7$ και 10 με ιοντική ισχύ 2mM . Η θερμοκρασία ήταν κοινή για όλα τα πειράματα, ίση με $T=25^\circ\text{C}$. Επίσης αντίστοιχα πειράματα διαλείποντος έργου, εκτελέστηκαν και για το οξειδίο του γραφενίου σε συγκεκριμένες, δυναμικές μόνο συνθήκες ιοντικής ισχύος $I_s=20\text{mM}$ με $\text{pH}=7$ και σε $\text{pH}=4, 7$ και 10 με 2mM ιοντική ισχύ, με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά μόνο του γραφενίου στην άμμο. Η θερμοκρασία παραμένει ίση με 25°C . Στις ίδιες ακριβώς συνθήκες όπως την δεύτερη κατηγορία πειραμάτων εξετάστηκαν μαζί ο μοντμοριλλονίτης (STx-1b) και το γραφένιο όπου με την χρήση της φυγόκεντρου προέκυψαν τα διάφορα αποτελέσματα και κατά συνέπεια τα συμπεράσματα για την μελέτη αυτή. Επιπλέον μελετήθηκε και η έτερο-συσσωμάτωση των δύο αυτών στοιχείων στις διάφορες χημικές συνθήκες συναρτήσει του χρόνου από τα πειράματα του διαλείποντος έργου όπως έχει συμβεί σε προηγούμενες μελέτες **(Sotirelis, Chrysikopoulos -2016)**. Τέλος εκτελέστηκαν ισόθερμα πειράματα στη θέση ισορροπίας για την διερεύνηση της συμπεριφοράς του GO και του STx-1b σαν προσροφημένες ουσίες και της άμμου ως προσροφητικό μέσω όπως επίσης του GO με προσροφητικό μέσω το STx-1b.

ABSTRACT

Graphene oxide is a promising new nanomaterial with many potential applications in electronic devices, energy storage, and chemical catalysis. **(Dreyer et al. -2010)**. The increasing production and use of graphene oxide make its environmental release highly probable, and the environmental fate and transport of this new material have received much attention. Transport properties of graphene oxide in saturated porous media have been examined in a limited number of studies. **(Fan et al. - 2015; Xia et al. -2015; Qi et al. -2014; Feriencikova et al. -2012; Sun et al. -2015; Lanphere et al. - 2013; Liu et al. - 2013; He et al. - 2013)** These studies show that graphene oxide exhibits relatively high mobility in saturated porous media. **(Lu et al. -2016)**. Since there is a high probability of graphene to distribute in the subsoil, which consists largely of minerals and clays like montmorillonite STx-1b, is valuable to study their behavior and whether the presence of clay STx-1b affects the adsorption of graphene oxide in saturated porous media as the subsoil. At first batch experiments were performed, in order to study the adsorption of montmorillonite STx-1b on sand, which is used in order to simulate the subsoil. The experiments were performed in static and dynamic conditions for different ionic strength values: $I_s = 2, 6$, and 20mM with $\text{pH} = 7$ and at different pH values $= 4, 7$ and 9 with an ionic strength of 2mM . The temperature was the same for all the experiments, $T = 25^\circ\text{C}$. Also corresponding batch experiments, performed for the graphene oxide in a specific dynamic conditions of ionic strength: $I_s = 20\text{mM}$ at $\text{pH} 7$ and at $\text{pH} 4$ with 2mM ionic strength, in order to study only the behavior of graphene oxide on sand. The temperature remains equal to 25°C . In the same conditions as the second group of experiments they were both examined montmorillonite STx-1b and graphene oxide and with the help of the centrifuge technology, emerged the different results and consequently the results for this study. Furthermore, in this study, it was also studied the hetero-aggregation of the two elements in different chemical conditions over time from the batch experiments as it was investigated in previous studies **(Sotirelis, Chrysikopoulos -2016)**. Finally experiments were carried out isothermally in the equilibrium position for the investigation of the GO behavior and STx-1b colloids as adsorbed substances and sand as the adsorbent means as well as the GO as adsorbed substance with STx-1b colloids as the adsorbent means.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Εικόνα 2: Μονοστρωματικά φύλλα GO. Οι σφαίρες υποδεικνύουν την θέση των ατόμων άνθρακα του G.O (πηγή) http://www.graphene-uses.com/graphene-oxide/	11
Εικόνα 2.1: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) για δείγματα GO τα οποία έχουν τροποποιηθεί με την μέθοδο Hummers σε τέσσερις διαφορετικές κλίμακες. Στην κλίμακα των 2nm είναι εμφανές το χαρακτηριστικό πλέγμα του GO. (Wei Gao)	11
Εικόνα 3.2: Δομή του αργιλικού μοντμοριλλονίτη (Gupta and Bhattacharyya, 2008).....	15
Εικόνα4: Γραφική απεικόνιση (α) : προσρόφησης , (β) : απορρόφησης. (Chrysikopoulos ,2013)	18
Σχήμα4.1: Γραφικές απεικονίσεις των γραμμικών ισοθερμικών μοντέλων περιγραφής της ισορροπίας της προσρόφησης (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη 2005).	19
Σχήμα4.1.1: Γραμμική ισοθερμική προσρόφηση (α) γραμμική με $K_d=1,6 \text{ L/g}$. (Chrysikopoulos, 2013).....	20
Σχήμα4.1.3: (δ) & (ε) τύπου Langmuir με $Q^0=8 \text{ mg/g}$ και $\alpha_1=0,2 \text{ L/mg}$ (Chrysikopoulos, 2013)	22
Εικόνα 5.5.3: Γραφική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τα πειράματα της 2 ^{ης} κατηγορίας.	41
Εικόνα (5.7.1): Απεικόνιση του προγράμματος Colloid-Fit για την προσομοίωση των πειραματικών μετρήσεων για (STx-1b onto Sand at pH=7, Is=2 mM and T=25 °C).....	50
Εικόνα 5.7.2: Απεικόνιση της γραφικής παράστασης του μοντέλου της ψευδό-δεύτερης τάξης και των πειραματικών μετρήσεων στο προγραμματιστικό περιβάλλον του IGOR-pro για (STx-1b onto Sand at pH=7, Is=2 mM and T=25 °C).	50
Σχήμα 6.1.1: Καμπύλες βαθμονόμησης STx-1b για pH=7, pH=4 και pH=10 με Is=2mM και T=25°C Οι υπόλοιπες παρατίθενται στο παράρτημα στο σχήμα 9.3.	52
Σχήμα6.1.2: Καμπύλες βαθμονόμησης GO στις διάφορες πειραματικές συνθήκες.....	53
Σχήμα (6.2) :Γραφήματα Συγκέντρωσης C_t^* του STx-1b συναρτήσει του χρόνου για pH=7 και pH=10 με Is=2mM και T =25°C.	55
Σχήμα (6.2.2):Γράφημα προσροφημένης συγκέντρωσης C_t^* του GO συναρτήσει του χρόνου για pH=7, Is=2mM και T =25°C.	57
Σχήμα (6.2.3): Γράφημα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε κolloειδή STx-1b συναρτήσει του χρόνου για pH=7, Is=2mM και T =25oC.	58
Σχήμα (6.2.3.1): Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης GO σε άμμο και STx-1b (τετράγωνα σύμβολα) και ενσωματωμένη η γραφική παράσταση του σχήματος 6.2.2 (κυκλικά σύμβολα).	60
Σχήμα (6.2.3.2): Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης GO σε άμμο και σεSTx-1b τα οποία έχουν προσροφηθεί στην άμμο (τετράγωνα σύμβολα) και ενσωματωμένη η γραφική παράσταση του σχήματος 6.2.2 (κυκλικά σύμβολα).	61

Σχήμα (6.3.1): Γραφική απεικόνιση των γραμμικών ισόθερμων καμπύλων τύπου Freundlich για τις προσροφήσεις (α): του STx-1b σε άμμο, (b) του GO σε άμμο και (c) του GO σε κολλοειδή STx-1b.	63
Σχήμα (9.1): Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης (C_i/C_0) των κολλοειδών STx-1b στα κινητικά πειράματα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.	72
Σχήμα (9.2): Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης (C_i/C_0) των νάνο-σωματιδίων GO στα κινητικά πειράματα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.	73
Σχήμα (9.3): Γραφική απεικόνιση των καμπυλών βαθμονόμησης του STx-1b για 6mM και 20mM με pH=7 και T=25°C.	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.2: Χημική σύσταση του αργλικού μοντμοριλλονίτη. (van Olphen and Fripiat 1979)	16
Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση της άμμου.	28
Πίνακας 5.3: Διάταξη πειράματος για την μελέτη προσρόφησης του STx-1b στην άμμο	36
Πίνακας 5.3.1: Διατάξεις πειραμάτων διαλείποντος έργου 2 ^{ης} κατηγορίας.	38
Πίνακας 5.5: Σύνολο στατικών πειραμάτων για το STx-1b σε άμμο.	40
Πίνακας 5.5.1: Σύνολο Δυναμικών πειραμάτων για το STx-1b σε άμμο, το GO σε άμμο χωρίς και με την παρουσία κολλοειδών STx-1b.	40
Πίνακας 5.5.2: Σύνολο Ισόθερμων Πειραμάτων.....	41
Πίνακας 6.1.1: Απορροφήσεις του αιωρήματος STx-1b σε όλες τις πειραματικές συνθήκες..	51
Πίνακας 6.1.2: Απορροφήσεις του GO στις διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε μία από τις εξεταζόμενες συνθήκες.....	52
Πίνακας 6.2.1: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* των κολλοειδή STx-1b συναρτήσει του χρόνου.	54
Πίνακας 6.2.2: Προσαρμοσμένες παράμετροι των μοντέλων ψευδό-δεύτερης τάξης για τις προσροφήσεις STx-1b στην άμμο.	55
Πίνακας 6.2.3: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO συναρτήσει του χρόνου.....	56
Πίνακας 6.2.3.1: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε κολλοειδή STx-1b συναρτήσει του χρόνου.	58
Πίνακας 6.2.3.2: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε κολλοειδή STx-1b και στην άμμο συναρτήσει του χρόνου.....	60
Πίνακας 6.2.3.3: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε προσροφημένα στην άμμο κολλοειδή STx-1b και στην άμμο συναρτήσει του χρόνου.....	61
Πίνακας 6.3: Παράμετροι των γραμμικών ισόθερμων τύπου Freundlich για τις διάφορες περιπτώσεις προσρόφησης (GO-STx-1b-Sand).....	64

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	vi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO)- (Ιστορική αναδρομή)	10
2.2 Τοξικότητα του οξειδίου του γραφενίου	12
3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ.....	13
3.1 Τα αργιλικά σαν προσροφητικά υλικά.....	14
3.2 Συγκεκριμένα για το Μοντμοριλλονίτη.	15
4. ΡΟΦΗΣΗ	17
4.1 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	19
4.1.1 Γραμμική ισοθερμική προσρόφηση.....	20
4.1.2 Ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich	21
4.1.2 Ισοθερμική προσρόφηση τύπου Lagmuir	22
4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	23
4.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο	24
4.2.1.1 Κινητική ψευδό-πρώτης τάξης.....	24
4.2.1.2 Κινητική ψευδό-δεύτερης τάξης.....	25
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	26
5.1 Υλικά και μέθοδοι:	26
5.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός.....	31
5.3 Πειράματα διαλείποντος έργου	34
5.6 Εξισώσεις και μαθηματική επεξεργασία:	42
5.6.1 Μαθηματική Ανάλυση 1 ^{ης} κατηγορίας πειραμάτων (STx-1b -Sand.....	42
5.6.2 Μαθηματική Ανάλυση 2 ^{ης} κατηγορίας πειραμάτων (GO-Sand) & (GO-STx-1b-SAND)....	44
5.7 Αξιοποίηση μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης για τα κινητικά πειράματα.....	48
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	51
6.1 Καμπύλες βαθμονόμησης	51
6.2.1 Προσρόφηση μοντμοριλλονίτη (STx-1b).....	53
6.2.2 Προσρόφηση οξειδίου του γραφενίου (GO) και Έτερο-συσσωμάτωση.....	56
6.3 Ισόθερμα πειράματα στην θέση ισορροπίας.....	63
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	65

8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	67
9.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	72

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

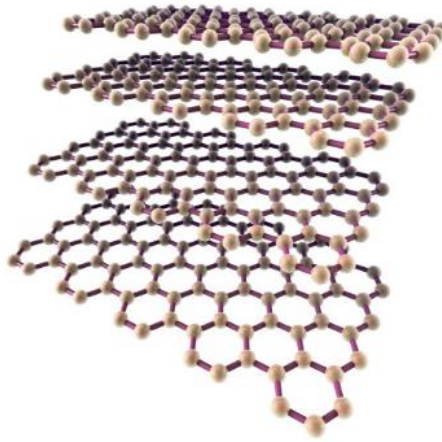
Η παραγωγή των τεχνητών νάνο-σωματιδίων έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια συμπεριλαμβανομένου και του οξειδίου του γραφενίου. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας υπάρχει ανάγκη για την εκμετάλλευση των νάνο-σωματιδίων του γραφενίου, βάση της ξεχωριστής δυσδιάστατης μορφής τους και τις φυσικό-χημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν (**Eda et al., 2008; Chen et al., 2012**). Κάποιοι από τομείς που εκμεταλλεύονται της ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι: η κατασκευή μελών για ηλεκτρονικές συσκευές, στην μετατροπή και αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας, στην απορρύπανση των υγρών αποβλήτων και του ατμοσφαιρικού αέρα καθώς επίσης στην βιοτεχνολογία (**Zhao et al. 2015**). Η συνήθης χρήση των νάνο-σωματιδίων γραφενίου σε αυτούς τους τομείς αυξάνει της πιθανότητες για την διαφυγή του στο περιβάλλον το οποίο είναι δυσάρεστο καθώς πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει πως το γραφένιο μπορεί να είναι τοξικό σε μεγάλη ποικιλία οργανισμών συμπεριλαμβανομένων τα βακτήρια, τα ζώα ακόμη και τον άνθρωπο (**Chang et al., 2011; Wang et al., 2011; Gurunathan et al., 2013**). Πολλές είναι οι έρευνες που έχουν διεξαχθεί με σκοπό την κατανόηση της συμπεριφοράς του GO σε υδατικό περιβάλλον (**Dong et al.,2016; Chowdhury et al., 2013 ; Huang et al.,2016; Ren et al.,2014 ; Zhao et al., 2015**) κ.α. Η διαφυγή του γραφενίου στο υπέδαφος προμηνύει και την αλληλεπίδραση που θα έχει με κολλοειδή ορυκτών αργιλικών που βρίσκονται σε αυτό. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η κατανόηση της συμπεριφοράς του γραφενίου στο υπέδαφος παρουσία ενός από αυτά τα αργιλικά τον μοντμοριλλονίτη. Η πιθανή προσρόφηση σε αυτόν καθώς και στο υπέδαφος είναι σημαντικό να μελετηθεί έτσι ώστε να γίνει περισσότερο κατανοητή η κινητικότητα των νάνο-σωματιδίων στο υπέδαφος και κατ' επέκταση στο φυσικό περιβάλλον.

2. ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ (GO)- (Ιστορική αναδρομή)

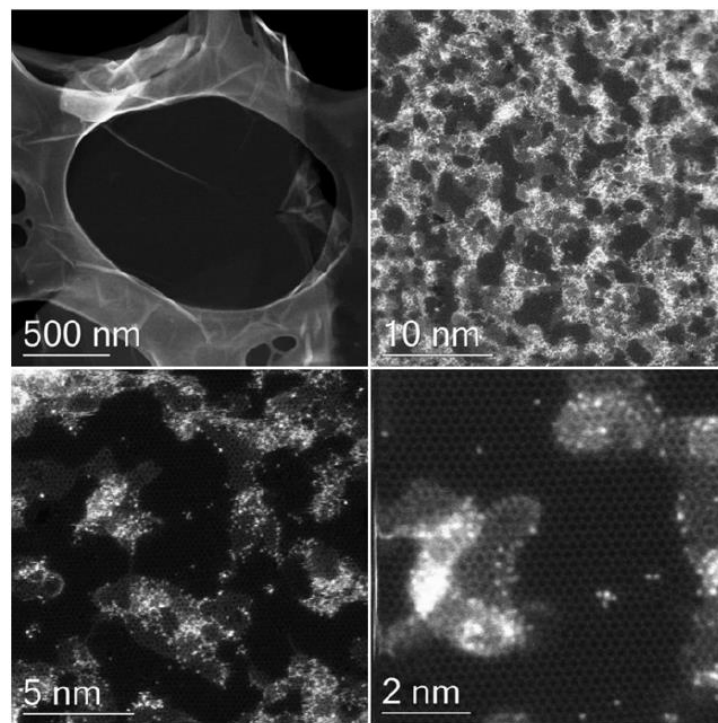
Το γραφένιο (graphene) είναι ένα φύλλο άνθρακα το οποίο είναι σχηματισμένο από έξι άτομα άνθρακα σε δυσδιάστατη μορφή. Πολλά πλέγματα συνδεδεμένα μεταξύ τους συνθέτουν το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide). Το GO είναι ένα δυσδιάστατο νάνο-σωματίδιο άνθρακα με άφθονες οξυγονούχες ομάδες (OCGs) στις άκρες του και στην επιφάνειά του (**Dreyer et al., 2010; Kim et al., 2012**). Το GO δεν είναι μία φυσική ένωση. Η ιστορία της έρευνας για το GO μπορεί να χρονολογηθεί 150 χρόνια πριν. Όταν παράχθηκε για πρώτη φορά, μέσω χημικών επεξεργασιών του γραφίτη με χλωρικό κάλιο (KClO_3) και ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3), ο Βρετανός χημικός **Brodie** το ονόμασε οξύ του γραφίτη ή οξείδιο του γραφίτη (**Brodie, 1859**), και μετά από την εμφάνιση της έρευνας για το γραφένιο το 2004, οι άνθρωποι άρχισαν να το αποκαλούν το οξείδιό του γραφενίου. Σήμερα, ένα μοναδικό ατομικό στρώμα άνθρακα οξειδίου γραφίτη θεωρείται ως οξειδίου γραφενίου, ενώ οι ηλεκτρονικές δομές και των δύο είναι σχεδόν οι ίδιες, λόγω της ασθενούς σύζευξης του ενδιαμέσου στρώματος (**Boukhvalov, 2008**). Δεδομένου ότι τα περισσότερα από τα πειράματα με το GO έγιναν σε υγρές χημικές διαδικασίες και οι άνθρωποι γενικά ασχολούνται με μεγάλες ποσότητες φύλλων GO σε διάλυμα, πιστεύεται ότι όταν GO διασπείρεται σε ορισμένους διαλύτες (π.χ., νερό), είναι τουλάχιστον μερικώς αποφλοιωμένο από τα μόρια του διαλύτη και έτσι μπορεί να αναφέρεται ως οξείδιο γραφενίου. Σε διαφορετική περίπτωση, σε στερεά κατάσταση, GO σε σκόνη ή GO σε μορφή φιλμ είναι βασικά οξείδιο του γραφίτη.

Από την σκοπιά της χημείας, το GO είναι ένα νέο είδος μη στοιχειομετρικού μακρομορίου το οποίο είναι χημικά ασταθές και υγροσκοπικό σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ωστόσο, η σύνθεση του GO έχει εξελιχθεί και έχει μεταρρυθμιστεί αρκετές φορές με διάφορες χημικές ουσίες, όπως το υπερμαγγανικό κάλιο, πυκνό θειικό οξύ (**Hummers and Offeman, 1958**), ακόμα και το φωσφορικό οξύ (Marcano et al., 2010).

Στην εικόνα 2 φαίνονται στρώσεις φύλλων GO που συνολικά συνθέτουν το οξείδιο του γραφίτη.



Εικόνα 2: Μονοστρωματικά φύλλα GO. Οι σφαίρες υποδεικνύουν την θέση των ατόμων άνθρακα του G.O (πηγή) <http://www.graphene-uses.com/graphene-oxide/>



Εικόνα 2.1: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) για δείγματα GO τα οποία έχουν τροποποιηθεί με την μέθοδο Hummers σε τέσσερις διαφορετικές κλίμακες. Στην κλίμακα των 2nm είναι εμφανές το χαρακτηριστικό πλέγμα του GO. **(Wei Gao)**

Επιπλέον η ανακάλυψη του γραφενίου έχει δημιουργήσει τεράστιο ενδιαφέρον στις επιστημονικές κοινότητες εξαιτίας των ιδιαίτερων ηλεκτρικών (Zhang et al., 2005; Novoselov et al., 2004), οπτικών (Nair et al., 2008) και μηχανικών ιδιοτήτων του (Lee et al., 2008) καθώς και την μοναδική δυσδιάστατη επιφάνεια του (Loh et al., 2010). Σε σύγκριση με το γραφένιο το GO διατηρεί τις φυσικοχημικές ιδιότητες και την δυσδιάστατη μορφή του καθώς επίσης διακρίνεται από την μεγάλη ειδική επιφάνεια η οποία το καθιστά πολύ πιο εύκολο να μεταχειρίζεται και να επεξεργάζεται χημικά. (Chen et al., 2012; Chua et al., 2014)

2.2 Τοξικότητα του οξειδίου του γραφενίου

Το οξύδιο του γραφενίου (GO) έχει αποδειχτεί ότι είναι ένα από τα πιο τοξικά υλικά τα οποία έχουν στην δομική τους βάση το γραφένιο. (Chowdhury et al., 2015). Επίσης τα νάνο-σωματίδια GO έχουν αναφερθεί ότι είναι τοξικά σε βακτήρια (Escherichia και Staphylococcus) λόγω της βλάβης της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηριδίων η οποία έρχεται σε επαφή με τα αιχμηρά άκρα του GO (Akhaven et al., 2010). Επιπλέον έχει προσδιοριστεί ότι το GO προκαλεί τοξικότητα στα ανθρώπινα ινο-βλαστικά κύτταρα με προφανή τοξικότητα η οποία παρατηρήθηκε σε δόσεις άνω των 50 $\mu\text{g} / \text{mL}$ (Wang et al., 2015). Επομένως η οποιαδήποτε έρευνα για την μελέτη της κινητικότητας του οξειδίου του γραφενίου έχει υψίστη σημασία στην πρόοδο όχι μόνο της επιστήμης αλλά και την περιβαλλοντικής υγείας.

3. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ

Τα αργιλικά είναι ένυδρα άργιλο-πυριτικά τα οποία είναι ευρέως χαρακτηριζόμενα ως ορυκτά τα οποία συνθέτουν το κολλοειδές κλάσμα ($<2\mu\text{m}$) των εδαφών, ιζημάτων, πετρωμάτων και του νερού (Pinnavaia TJ., 1983) και μπορούν να αποτελούνται από μείγματα λεπτών κόκκων αργιλικών ορυκτών και αργιλικού μεγέθους κρυστάλλων από άλλα ορυκτά όπως ο χαλαζίας, τα ανθρακικά και μεταλλικά οξείδια. Συνήθως η όρος άργιλος χρησιμοποιείται για τα υλικά που γίνονται πλαστικά όταν αναμιχθούν με μια μικρή ποσότητα νερού. Τα αργιλικά διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο περιβάλλον δρώντας ως φυσικός οδοκαθαριστής των ρύπων, συλλέγοντας κατιόντα και ανιόντα είτε μέσω ανταλλαγής ιόντων ή μέσω προσρόφησης. Οπότε, τα αργιλικά πάντοτε περιέχουν ανταλλάξιμα κατιόντα και ανιόντα που κρατούνται στην επιφάνειά τους. Τα πιο εμφανή από αυτά είναι Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , και SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Αυτά τα ιόντα μπορούν να ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα σχετικά εύκολα χωρίς να επηρεάζουν τη δομή του ορυκτού αργίλου. Τα αργιλικά είναι εξαιρετικοί προσροφητές διότι διακρίνονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια, χημική και μηχανική σταθερότητα, στρωματική δομή, υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC). **(Gupta and Bhattacharyya, 2008)**

Οι ακμές και οι επιφάνειες των σωματιδίων των αργιλικών μπορούν να προσροφούν ανιόντα, κατιόντα, μη-ιοντικές και πολικές προσμείξεις από το φυσικό νερό. Ο ρύποι που συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του αργιλικού έχουν ως αποτέλεσμα την ακινητοποίησή τους μέσω των διαδικασιών ανταλλαγής ιόντων, του συντονισμού, ή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ιόντος- διπόλου. Μερικές φορές οι ρύποι μπορεί να συγκρατηθούν μέσω των δεσμών υδρογόνου, των αλληλεπιδράσεων van der Waals ή από υδροφοβικούς δεσμούς οι οποίοι προκύπτουν είτε από ισχυρές ή ασθενείς αλληλεπιδράσεις. Η αντοχή αυτών των αλληλεπιδράσεων προσδιορίζεται από διάφορα δομικά και άλλα χαρακτηριστικά του ορυκτού αργίλου. Διάφορες από αυτές τις αλληλεπιδράσεις και ανταλλαγής ιόντων μέσω των αργιλικών έχουν καταγραφεί και στην βιβλιογραφία **(van Olphen ,1977)**.

3.1 Τα αργιλικά σαν προσροφητικά υλικά.

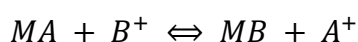
Υπάρχουν τρεις τρόποι με τους οποίους τα αργιλικά και άλλα υλικά μπορούν να ασκήσουν μη ομοιοπολική προσροφητική ισχύ σε διάφορα μόρια, από την υγρή ή αέρια κατάσταση. Αυτές είναι: 1) φυσική, μη-ιοντική προσρόφηση πάνω στις επιφάνειες λεπτά διαμερισμένων υλικών, όπως είναι τα σωματίδια των αργιλικών με μεγάλες περιοχές επιφάνειας που περιλαμβάνονται σε ένα μικρό όγκο, 2) μέσω ανταλλαγής ιόντων, με ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και την ιοντό-ανταλλαγή, και 3) ζεολιθική δράση, με την συλλογή μικρών μορίων σε κοιλότητες ή πόρους, και μερικό ή πλήρες αποκλεισμό των μεγαλύτερων μορίων από τέτοιες μικρές κοιλότητες.

Φυσική προσρόφηση:

Τα αργιλικά ειδικά οι σμηκτίτες, έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για την απομάκρυνση μέσω προσρόφησης, των ακαθαρσιών ή ανεπιθύμητων χρωμάτων από το δέρμα, (**Robertson, 1986**), όπως επίσης έλαια, λίπη και κερί (**Spaul, 1971**). Η αποχρωματιστική δράση των αργιλικών, και ιδιαίτερα των σμηκτιτών αργιλικών ορυκτών, έγινε παράγοντας για να αποκαλεστούν «λευκαντική γη.» Οι προσροφητικές ιδιότητες των αργιλικών μέσω της φυσικής προσρόφησης είναι επίσης χρήσιμες στην διύλιση του πετρελαίου. (**Rossman F. Giese 2002**)

Ιοντό - ανταλλαγή:

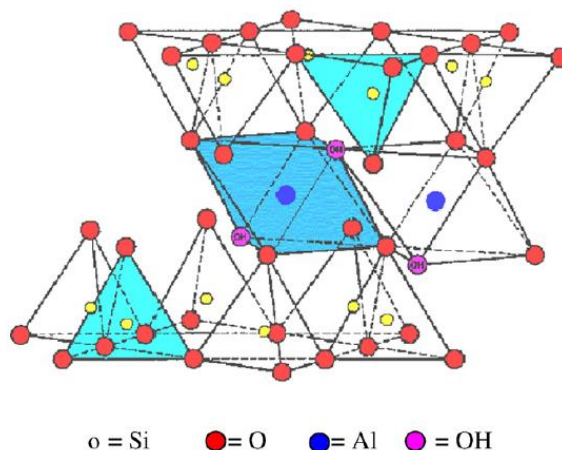
Για ένα αργιλικό που ανταλλάσσει ένα κατιόν, π.χ, ένας μοντμοριλλονίτης, M, μπορεί κανείς να γράψει:



Επίσης, τα αργιλικά και οι τροποποιημένες μορφές τους, έχουν λάβει προσφάτως μεγάλη προσοχή για χρήση τους ως προσροφητικά των ιόντων μετάλλου από υδάτινα μέσα λόγω της εύκολης διαθεσιμότητάς τους και το συγκριτικά χαμηλό τους κόστος. Τα αργιλικά όπως ο καολινίτης και ο μοντμοριλλονίτης έχουν υπάρξει σε έρευνες που σχετίζονται με την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (**Gupta and Bhattacharyya, 2008**).

3.2 Συγκεκριμένα για το Μοντμοριλλονίτη.

Η δομή του μοντμοριλλονίτη δόθηκε από τον **(Marshall, 1935)**. Ο μοντμοριλλονίτης αποτελείται από μέρη που αποτελούνται από δύο πυριτικά τετρα-εδρικά φύλλα με ένα κεντρικό οκτα-εδρικό φύλλο αργιλίου. Τα τετρα-εδρικά και το οκτα-εδρικό φύλλα συνδυάζονται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε τα άκρα των τετρά-εδρικών φύλλων από πυρίτιο και ένα από τα στρώματα υδροξυλίου του οκτα-εδρικού φύλλου σχηματίζουν ένα κοινό στρώμα (εικόνα 3.2). Τα άτομα σε αυτό το στρώμα, που είναι κοινά και στα δύο φύλλα, γίνονται οξυγόνο αντί υδροξύλιο. Είναι ως εκ τούτου ορυκτή άργιλος τριών στρωμάτων με T-O-T στρώματα που απαρτίζουν τη δομική μονάδα.



Εικόνα 3.2: Δομή του αργλικού μοντμοριλλονίτη **(Gupta and Bhattacharyya, 2008)**.

Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα ορυκτό αργλικό με ουσιαστική ισομορφική υποκατάσταση. Ανταλλάξιμα κατιόντα μεταξύ των τριών στρωμάτων ισορροπούν τα αρνητικά φορτία που δημιουργούνται από την ισομορφική υποκατάσταση. Στη δομή του μοντμοριλλονίτη, λαμβάνει χώρα η διόγκωση του ενδιάμεσου στρώματος όταν εκτεθεί σε νερό. Η διαδικασία της διόγκωσης εξαρτάται από τα σθένη και τις ατομικές ακτίνες των ανταλλάξιμων κατιόντων. Τα άτομα των αργιλίων (Al) και των πυριτίων (Si) που εκτίθενται στις κρυστάλλινες ακμές υδρολύονται μερικώς από τις ομάδες των υδροξύλιων του πυριτίου (SiOH) και του αργιλίου (AlOH). Αυτά τα ακόρεστα μέρη των ακμών είναι πολύ πιο δραστικά από τις βασικές κορεσμένες θέσεις **(Hennig, 2002)**. Στον μοντμοριλλονίτη, προσρόφηση μπορεί να συμβεί τόσο

στις ακμές (ακραίες θέσεις), γεγονός που οδηγεί (εσωτερικά της σφαίρας) σε μεταλλικά σύμπλοκα, και κατά τις εσωτερικές θέσεις του μοντμοριλλονίτη, η οποία οδηγεί σε σύμπλοκα μετάλλου (εξωτερικά της σφαίρας) (Elzinga, 1999).

Η χημική σύσταση του μοντμοριλλονίτη δίνεται από τον πίνακα 3.2.

STx-1b % Chemical Composition without H ₂ O	
Στοιχείο	% περιεκτικότητα
SiO ₂	70,1
Al ₂ O ₃	16,0
TiO ₂	0,22
Fe ₂ O ₃	0,65
FeO	0,15
MnO	0,009
MgO	3,69
CaO	1,59
Na ₂ O	0,27
K ₂ O	0,078
P ₂ O ₅	0,026
S	0,04
F	0,084

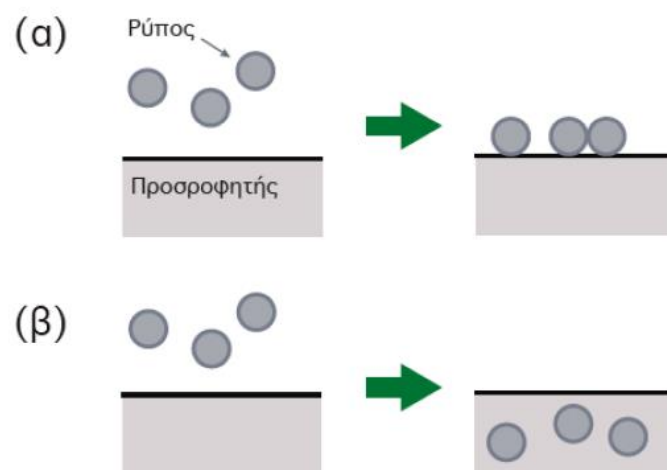
Πίνακας 3.2: Χημική σύσταση του αργιλικού μοντμοριλλονίτη. (van Olphen and Fripiat 1979)

Συμπερασματικά, ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα αργιλικό που υφίσταται στο υπέδαφος και έχει χρησιμοποιηθεί, όχι μόνο στο παρελθόν αλλά και σε πρόσφατες έρευνες ως προσροφητικό ουσιών και προσμείξεων χάρη στην δομική και χημική κατάσταση την οποία βρίσκεται.

4. ΡΟΦΗΣΗ

Ρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο, ρύποι σε μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή, σε αυτήν την περίπτωση την οποία εξετάζουμε, αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων (αργιλικό, νανοσωματίδια) συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών που αποτελούν το πληρωτικό υλικό φίλτρων διήθησης (π.χ. ενεργό άνθρακα ή στην συγκεκριμένη έρευνα χαλαζιακή άμμο η οποία προσομοιάζει το στερεό σκελετό του υπεδάφους και τα κολλοειδή του αργιλικού τα οποία λειτουργούν σαν προσροφητές για το GO. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρόφησης: προσρόφηση και απορρόφηση. Η προσρόφηση (adsorption) είναι η διαδικασία κατά την οποία τα αιωρούμενα σωματίδια προσκολλούνται στην επιφάνεια του προσροφητή και απορρόφηση (absorption) είναι η διαδικασία όπου τα αιωρούμενα σωματίδια διαπερνούν την επιφάνεια και εισέρχονται στο εσωτερικό του προσροφητή. Βάσει των μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα, το φαινόμενο της προσρόφησης, το οποίο και εξετάζεται στην συγκεκριμένη εργασία, κατατάσσεται σε τρεις βασικές κατηγορίες: τη φυσική προσρόφηση (physical adsorption), τη χημική προσρόφηση (chemical adsorption) και την εναλλαγή ιόντων (ion-exchange). Η φυσική προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση αδύναμων ελκτικών δυνάμεων van der Waals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας του προσροφητή (sorbent). Οι προσροφώμενοι ρύποι δεν παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο αλλά μετακινούνται σχετικά ελεύθερα επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης είναι δυνατόν να σχηματιστούν πολλαπλές στρώσεις ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών γι' αυτό και η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται και ως πολυστρωματική. Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη και πλήρως ανατρέψιμη διεργασία. Εφόσον μειωθεί η συγκέντρωση του ρύπου στο νερό, επιστρέφει από την στερεά φάση στην υδατική. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Όταν ο ρυθμός προσρόφησης και ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσοι, επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και ο προσροφητής θεωρείται εξαντλημένος, δηλαδή δεν έχει πλέον την δυνατότητα προσρόφησης άλλων ρύπων και ουσιών. 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. Επομένως η χημική προσρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία όπου οι προσροφώμενοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Κατά την χημική προσρόφηση οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μία μονάχα στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή γι' αυτό και ονομάζεται αλλιώς ως μονοστρωματική. Η διαδικασία αυτή είναι συνήθως μη ανατρέψιμη εκτός αν αυξηθεί, για κάποιο λόγο, 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 ίσο συνολικά

ηλεκτρικό φορτίο ή σθένος. Η διαδικασία αυτή βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ του ρύπου και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στην παρούσα έρευνα. Τα πολυσθενή ιόντα έλκονται περισσότερο σε σχέση με τα μονοσθενή ιόντα από τη στερεά επιφάνεια και οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες για τα μικρότερου μεγέθους ιόντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αναμενόμενο για τα ιόντα τα οποία είναι προσροφημένα σε επιφάνειες στερεών μέσω ασθενών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων να αντικαθίστανται με ιόντα τα οποία σχηματίζουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις. **(Chrysikopoulos, 2013)**. Στην συγκεκριμένη έρευνα θα μελετηθεί επίσης σε ποια από τα ισοθερμικά μοντέλα προσρόφησης, (γραμμική - Freundlich- Langmuir), οι προσροφήσεις του γραφενίου και του αργιλικού στην άμμο καθώς και του γραφενίου στο αργιλικό, προσομοιάζονται καλύτερα.



Εικόνα4: Γραφική απεικόνιση (α) : προσρόφησης , (β) : απορρόφησης. **(Chrysikopoulos ,2013)**

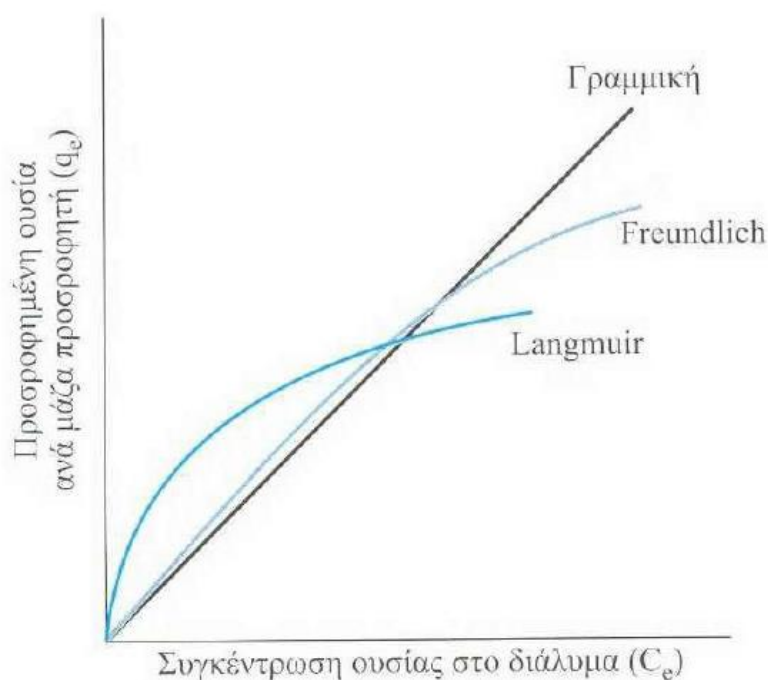
4.1 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΙΣΟΘΕΡΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφημένου συστατικού ανά μονάδα μάζας του εκάστοτε προσροφητή, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος (Διαμαντόπουλος, 2004).

Τρία είναι τα κύρια γραμμικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις ισόθερμες προσρόφησης:

- η γραμμική ισόθερμη
- η ισόθερμη Freundlich
- η ισόθερμη Langmuir

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι γραφικές απεικονίσεις αυτών των συναρτήσεων



Σχήμα 4.1: Γραφικές απεικονίσεις των γραμμικών ισόθερμικών μοντέλων περιγραφής της ισορροπίας της προσρόφησης (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη 2005).

4.1.1 Γραμμική ισοθερμική προσρόφηση

Η γραμμική ισοθερμική προσρόφησης δίνεται από τη σχέση 4.1.1:

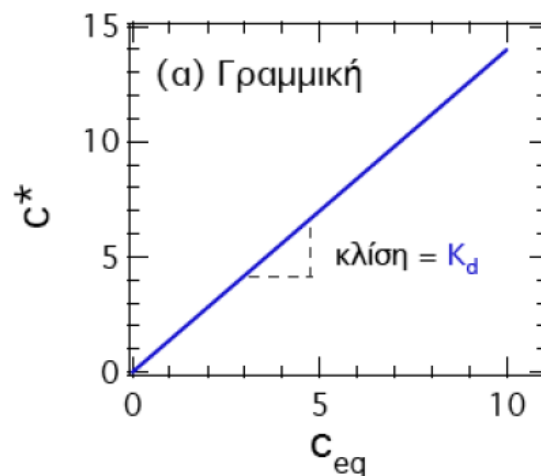
$$C_{eq}^* = K_d \cdot C_{eq} \quad (4.1.1)$$

$$\left[\frac{M_{\text{ουσίας}}}{M_{\text{στερεών}}} \right] = \left[\frac{L^3_{\text{ρευστού}}}{M_{\text{στερεών}}} \right] \cdot \left[\frac{M_{\text{ουσίας}}}{L^3_{\text{ρευστού}}} \right]$$

Όπου:

- K_d είναι ο συντελεστής κατανομής μάζας (distribution co-efficient) ο οποίος μετράται σε μονάδες $[L^3 \text{ διαλύματος}/M \text{ στερεών}]$. **(Chrysikopoulos, 2013)**

Στο σχήμα 4.1.1 φαίνεται η γραμμική σχέση μεταξύ των ποσοτήτων C^* και C_{eq} καθώς η κλίση του διαγράμματος η οποία είναι ίση με τον συντελεστή k_d .



Σχήμα 4.1.1: Γραμμική ισοθερμική προσρόφηση (α) γραμμική με $K_d=1,6 \text{ L/g}$. **(Chrysikopoulos, 2013)**.

4.1.2 Ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich

Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich είναι μία μη-γραμμική σχέση μεταξύ C_{eq}^* και C_{eq} οποία εκφράζεται από την σχέση 4.1.2:

$$C_{eq}^* = K_f \cdot C_{eq}^m \quad (4.1.2)$$

$$\left[\frac{M_{ουσίας}}{M_{στερεών}} \right] = \left[\frac{(L^3_{\rhoευστοῦ})^m}{M_{στερεών} \cdot (M_{ουσίας})^{m-1}} \right] \cdot \left[\left(\frac{M_{ουσίας}}{L^3_{\rhoευστοῦ}} \right)^m \right]$$

Όπου

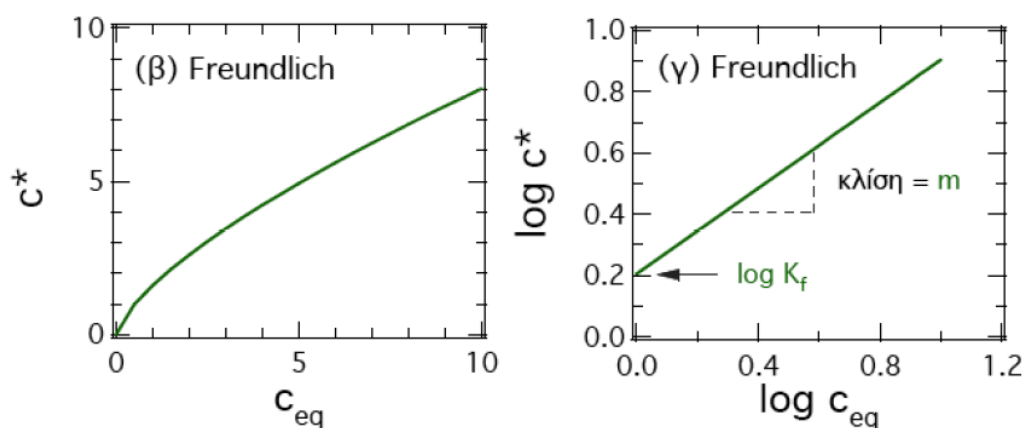
- K_f είναι μία σταθερά της οποίας οι διαστάσεις είναι: $[L^{3+m}/M \cdot M^{m-1}]$
- m είναι ο εκθέτης της σχέσης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich.

Η προσρόφηση τύπου Freundlich αντιπροσωπεύει την προσρόφηση στην οποία πολλαπλά στρώματα μορίων καλύπτουν την επιφάνεια του στερεού (πολυστρωματική).

Η γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης που προκύπτει με τη λογαρίθμιση των δύο σκελών της πρώτης εξίσωσης είναι:

$$\log C_{eq}^* = \log K_f + m \cdot \log C_{eq}$$

Στο σχήμα 4.1.2 απεικονίζονται γραφικά οι γραφικές παραστάσεις προσροφήσεων της συγκεκριμένης κατηγορίας:



Σχήμα 4.1.2: (β) & (γ) τύπου Freundlich με $K_f=1,6$ (L/g)^m και $m=0,7$ (Chrysikopoulos, 2013).

4.1.2 Ισοθερμική προσρόφηση τύπου Lagmuir

Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Lagmuir είναι μία μη-γραμμική σχέση μεταξύ C_{eq}^* και C_{eq} , όπου αντιπροσωπεύει το φαινόμενο κατά το οποίο μόνο ένα στρώμα μορίων δημιουργείται στην επιφάνεια του προσροφητή η οποία εκφράζεται από την σχέση:

$$C_{eq}^* = \frac{Q^0 \cdot \alpha_1 \cdot C_{eq}}{1 + \alpha_1 \cdot C_{eq}}$$

$$\left[\frac{M_{ουσι\acute{\alpha}ς}}{M_{στερε\acute{\omega}ν}} \right] = \left[\frac{M_{ουσι\acute{\alpha}ς} \cdot L^3_{ρευστου} \cdot M_{ουσι\acute{\alpha}ς}}{M_{στερε\acute{\omega}ν} \cdot M_{ουσι\acute{\alpha}ς} \cdot L^3_{ρευστου}} \right] \cdot \left[\frac{L^3_{ρευστου} \cdot M_{ουσι\acute{\alpha}ς}}{L^3_{ρευστου} \cdot L^3_{ρευστου}} \right]^{-1}$$

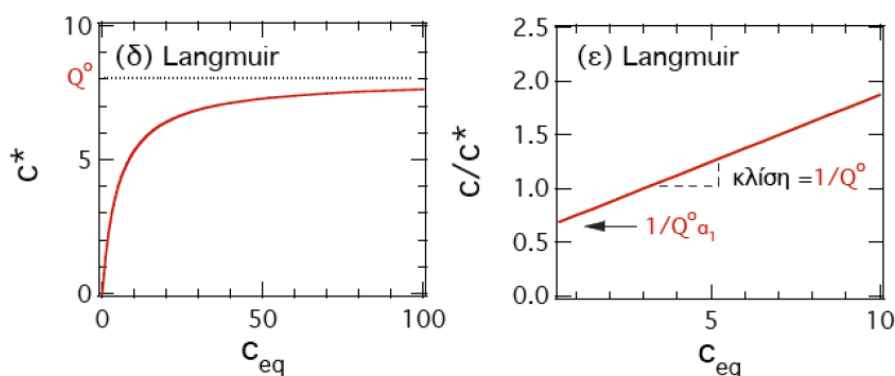
Όπου

- Q^0 : είναι μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη στα στερεά και μετράται σε μονάδες $[M_{ουσι\acute{\alpha}ς}/M_{στερε\acute{\omega}ν}]$
- α_1 : είναι μια εμπειρική σταθερά η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμησης (ενθαλπία προσρόφησης) και μετράτε σε μονάδες $[L^3/M_{ουσι\acute{\alpha}ς}]$.

Η γραμμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης που προκύπτει είναι η εξής:

$$\frac{C_{eq}}{C_{eq}^*} = \frac{1}{Q^0 \cdot \alpha_1} + \frac{C_{eq}}{Q^0}$$

Στο σχήμα 4.1.3 απεικονίζονται γραφικά οι γραφικές παραστάσεις προσροφήσεων της συγκεκριμένης κατηγορίας:



Σχήμα 4.1.3: (δ) & (ε) τύπου Langmuir με $Q^0=8$ mg/g και $\alpha_1=0,2$ L/mg (Chrysikopoulos, 2013)

4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι ισοθερμικές συναρτήσεις τύπου Freundlich και Lagmuir εκφράζουν, όπως προαναφέρθηκε, την προσρόφηση σε σημείο ισορροπίας. Όμως αυτή δεν επιτυγχάνεται πάντοτε καθώς πολλές φορές η διαδικασία της προσρόφησης, κυρίως όταν αυτή χαρακτηρίζεται από την ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich, είναι αντιστρέψιμη. Αυτό συμβαίνει διότι τα μοντέλα αυτά αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή. Για αυτό απαραίτητη είναι η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητικού μέσου συναρτήσει του χρόνου **(Διαμαντόπουλος , 2004)**.

Για την μοντελοποίηση της προσρόφησης πολλών διαφορετικών ρύπων διαλυμένων στο νερό, δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται και συγκρίνονται για να περιγράψουν τα δεδομένα από τις πειραματικές διαδικασίες: η κινητική ψευδό-πρώτης και ψευδό- δεύτερης τάξης **(Simonin, 2008)**. Η κινητική ψευδό-πρώτης τάξεως προτάθηκε για πρώτη φορά στο τέλος του 19^{ου} αιώνα από τον **(Lagergren , 1989)** και η κινητική της ψευδό-δεύτερης τάξης συστήθηκε από τους **(Blanchardetal., 1984 ; Gosset et al. , 1986)** η οποία στην συνέχεια έγινε ευρέως γνωστή από τους **(Ho and McKay, 1999)** οι οποίοι μετά από την χρήση της σε αποτελέσματα από την βιβλιογραφία κατέληξαν στον ότι παρέχει την καλύτερη συσχέτιση μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων.

4.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

4.2.1.1 Κινητική ψευδό-πρώτης τάξης.

Η κινητική της ψευδό-πρώτης τάξης η οποία προτάθηκε από τον (Lagergren , 1989) εκφράζεται από την παρακάτω διαφορική σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} \cdot (q_e - q_t) \quad (4.2.1.1)$$

όπου :

- q_e = η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας (at equilibrium) [$M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητή}}$]
- q_t = η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή t [$M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητή}}$]
- k_{p1} = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδό- πρώτης τάξης. [$1/T$]

Μέσω ολοκλήρωσης των μελών της εξίσωσης (4.2.1.1) για οριακές τιμές του χρόνου $t=0$ και $t=t$, η εξίσωση μετατρέπεται ως εξής:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_{p1} \cdot t}) \quad (4.2.1.2)$$

Στην συνέχεια λογαριθμώντας την σχέση (4.2.1.2) προκύπτει:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2,303} \quad (4.2.1.3)$$

4.2.1.2 Κινητική ψευδό-δεύτερης τάξης.

Η κινητική της ψευδό-δεύτερης τάξης η οποία έγινε ευρέως γνωστή από τον (Ho, 1999) εκφράζεται από την παρακάτω διαφορική σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2} \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4.2.1.4)$$

όπου:

- q_e , q_t =προσροφημένες ποσότητες στην ισορροπία και για τυχαίο χρόνο ταντίστοιχα.
- k_{p2} = σταθερά ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης με διαστάσεις: $[M_{\text{προσροφητή}} / M_{\text{ουσίας}} \cdot T]$

Ολοκληρώνοντας τα δύο σκέλη της εξίσωσης (4.2.1.4) για $t=0$ και $t=t$ εξίσωση που προκύπτει έχει την μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} \cdot (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.2.1.5)$$

Σύμφωνα με τους **(QIU et al., 2009)** το μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης όταν εφαρμόζεται ορθός, υποδεικνύει πως ο μηχανισμός προσρόφησης μεταξύ της ουσίας και του προσροφητή, χαρακτηρίζεται ως χημική προσρόφηση ή χημειορρόφηση.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Υλικά και μέθοδοι:

Για την πειραματική διαδικασία στην οποία εξετάζεται η προσρόφηση του αργιλικού (montmorillonite) στην άμμο χρειάστηκαν τα εξής:

- **Το αργιλικό (montmorillonite) STx-1b** το οποίο πέρασε από την διαδικασία καθαρισμού και καθίζησης για την συλλογή κλάσματος διαμέτρου $<2\mu\text{m}$.

Η διαδικασία καθαρισμού και συλλογής του κλάσματος $<2\mu\text{m}$ για τον μοντμοριλλονίτη που ακολουθήθηκε ήταν όμοια σύμφωνα με τους **(Rong et al.-2008)**: Αρχικά σε ογκομετρική φιάλη των 1L προστέθηκαν 25g (Montmorillonite) και 1L απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια προστέθηκαν στην φιάλη 7,5ml υπεροξειδίου του υδρογόνου με σκοπό την οξείδωση του οργανικού φορτίου το οποίο εμπεριέχεται στο μοντμοριλλονίτη. Έπειτα προσθέτοντας περίπου 10 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0,1M το pH του μείγματος μεταβάλλεται στην τιμή 10. Μετά από καλή ανακίνηση το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 500ml και αφέθηκε σε ηρεμία έτσι ώστε να γίνει η καθίζηση των μεγαλύτερων κόκκων της αργίλου. Μετά από μία ώρα έγινε συλλογή 175ml από το υπερκείμενο με χρήση σιφονιού των 25ml, και εναποτέθηκε σε ποτήρια ζέσεως των 500 ml και των 300ml, στα οποία είχαμε ήδη προσθέσει διάλυμα CaCl_2 της τάξεως 0,5M το οποίο ενισχύει την συσσωμάτωση των κολλοειδών της τάξεως $<2\mu\text{m}$. Η διαδικασία της καθίζησης επαναλήφθηκε έως και 3 φορές προσθέτοντας απιονισμένο νερό ίδιας ποσότητας (175ml) στις ογκομετρικούς κυλίνδρους και στην συνέχεια έπειτα από ανακίνησή του επαναλαμβάνεται το φαινόμενο. Στην συνέχεια δημιουργούνται θρόμβοι του αργιλικού οι οποίοι καθιζάνουν και μετά από κάποιες ώρες το υπερκείμενο γίνεται διαυγές. Αφαιρούμε το υπερκείμενο και προσθέτουμε ίση ποσότητα απιονισμένου νερού με σκοπό να επαναληφθεί η διαδικασία της καθίζησης. Όταν αφαιρέσουμε για 2^η φορά το υπερκείμενο προστέθηκαν 3 σταγόνες αιθανόλης στην άργιλο και αναδεύοντας καλά ώστε η αιθανόλη να εξαπλωθεί σε ολόκληρη την μάζα του αργιλικού και αφέθηκε για 5 λεπτά σε ηρεμία. Τέλος μετά το πέρας των 5 λεπτών επαναλαμβάνεται η προηγούμενη διαδικασία με το απιονισμένο νερό τόσες φορές έτσι ώστε να μην υπάρχει η οποιαδήποτε οσμή της αιθανόλης στο εμπεριεχόμενο αργιλικό και μετά από 4 επαναλήψεις της διαδικασίας αυτής έγινε αφαίρεση του υπερκείμενου ξανά και τα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν στον κλίβανο τους 60°C με σκοπό την ξήρανση του αργιλικού. Με το πέρας 3 ημερών το αργιλικό είχε ξεραθεί στο πυθμένα των ποτηριών όπου και με μία σπάτουλα αποκολλήθηκε και αποθηκεύτηκε σε πλαστικό δοκιμαστικό σωλήνα. Η συνολική ανακτημένη ποσότητα ήταν 2,4g.

➤ **Ρυθμιστικό διάλυμα (Phosphate Buffer Solution) συγκεκριμένης ιοντικής ισχύος (Is), pH και θερμοκρασίας.**

Διαδικασία παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων: Αρχικά σε όλα τα διαλύματα που παρασκευάζονται με σκοπό την εκτέλεση των πειραμάτων και των καμπυλών βαθμονόμησης, χρησιμοποιείται υπερκάθαρο νερό όγκου 1L μέσω συσκευής η οποία αντλεί απιονισμένο νερό. Έπειτα για τα ρυθμιστικά διαλύματα στα οποία διαφέρουν κατά την ιοντική ισχύ αλλά έχουν κοινό $pH = 7$ και θερμοκρασία ίση με $T=25^{\circ}C$ προσθέτονται στο δοχείο συγκεκριμένες ποσότητες ρυθμιστικών αλάτων: 0,0779g Sodium phosphate dibasic dihydrate και 0,0940g Potassium phosphate monobasic. Στο στάδιο αυτό το διάλυμα έχει ιοντική ισχύ 2mM. Εάν προστεθεί επιπλέον χλωριούχο νάτριο ποσότητας 0,2337g και 1,0519g τότε το διάλυμα το οποίο θα προκύπτει θα έχει ιοντική ισχύ 6mM και 20mM αντίστοιχα. Για την Παρασκευή διαλυμάτων με pH 4 και 10η διαδικασία είναι η εξής: Τα ρυθμιστικά άλατα τα οποία προαναφέρθηκαν, εφόσον προστεθούν σε όμοια αναλογία όπως την πρώτη περίπτωση, έχουν έντονη ρυθμιστική ισχύ ώστε να κρατήσουν το pH του διαλύματος αλλά και του αιωρήματος περίπου στην τιμή 7. Έτσι εάν προσθέσουμε περισσότερη ποσότητα διαλύματος οξέος και βάσης για τις αλλαγές του pH θα προκύψει άγνωστη η συγκέντρωση των ιόντων που θα εμπεριέχονται στο τελικό διάλυμα. Για τον λόγο αυτό χορηγήθηκε μόνο ένα από τα 2 αλάτια, κάθε φορά το καταλληλότερο (δηλαδή για τις όξινες συνθήκες το Potassium phosphate monobasic, $pH=4.0-4.5$ ($25^{\circ}C$, 1 M in H_2O) το οποίο λειτουργεί ως ρυθμιστικό άλας βάσης και για τις βασικές το Sodium phosphate dibasic dihydrate, $pH=8.9-9.2$ ($25^{\circ}C$, 50 mg/mL in H_2O) το οποίο λειτουργεί ως ρυθμιστικό άλας οξέως. Επομένως προσθέτοντας 0,2715g Potassium phosphate monobasic σε 1 L υπερκάθαρο νερού και στην συνέχεια, 1ml διαλύματος HCl 0,1M (διάλυση 819μl πυκνού HCl 12,2M σε 100ml υπερκάθαρου νερού) προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα με $pH=3,96$ και ιοντική ισχύ ελάχιστα μεγαλύτερη από 2mM της τάξεως 10^{-2} . Αντίστοιχα για τις βασικές συνθήκες, προσθέτοντας 0,1183 Sodium phosphate dibasic dihydrate και 200μl διαλύματος NaOH 0,6M (διάλυση στερεού NaOH 2,4 g σε 100ml υπερκάθαρου νερού), προκύπτει διάλυμα με $pH=10,15$ και ιοντική ισχύ ελάχιστα μεγαλύτερη από 2mM.

- **Χαλαζιακή Άμμος: Quartz Sand** από την εταιρία **Filcom (FILTERZAND&GRIND)** κοκκομετρίας (-600μm +425μm)η οποία προσμοιάζει το υπέδαφος.

Η χημική ανάλυση της άμμου παρουσιάζεται στον πίνακα 5.1.

Στοιχείο	% περιεκτικότητα
Na ₂ O	0,15
MgO	0,02
Al ₂ O ₃	1,75
SiO ₂	96,2
P ₂ O ₅	0,03
SO ₃	0,06
K ₂ O	0,78
CaO	0,11
TiO ₂	0,05
Fe ₂ O ₃	0,46

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση της άμμου.

Φυσικά στοιχεία άμμου:

- Ειδική πυκνότητα = 2,6gr/cm³
- Σκληρότητα = 7 Mohs
- Μαζική πυκνότητα = 1,6t/m³

Η άμμος πριν χρησιμοποιηθεί στα πειράματα ξεπλένεται με μία συγκεκριμένη διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε από τους (Loveland et al., 1996; Xu et al., 2008): Αρχικά ζυγίζονται 300 g άμμου τα οποία τοποθετούνται σε κωνική φιάλη όγκου 2L. Εφόσον η άμμος δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε κανένα πείραμα και δεν έχει ξαναπεράσει από την διαδικασία της πλύσης προστίθεται νερό βρύσης περίπου 1L και με ταχεία ανάδευση με το χέρι γίνεται προσπάθεια αφαίρεσης των πολλών αιωρούμενων στερεών τα οποία μαζεύονται στο υπερκείμενο. Μετά από περίπου 10 φορές το υπερκείμενο είναι σχεδόν διαυγές. Τότε προστίθενται ακριβώς 800 ml απιονισμένου νερού το οποίο το αντλείται από ειδική στήλη και στην συνέχεια η κωνική φιάλη τοποθετείται στην τράπεζα ανάδευσης (orbital shaker PSU-20i) και επιλέγεται να περιστρέφεται με την ίδια φορά στα 145rpm (rounds per minute). Μετά από περίπου μία ώρα το υπερκείμενο νερό εναποτίθεται στον νεροχύτη μαζί με όλα τα εμπεριεχόμενα αιωρούμενα στερεά τα οποία αιωρήθηκαν κατά την διάρκεια της πλύσης. Έπειτα προσθέτουμε τα 800 ml ξανά στην κωνική φιάλη και την τοποθετούμε στον απαγωγό ο οποίος θέτεται σε λειτουργία καθώς πρέπει να τοποθετηθεί συσκευασία με πυκνό νιτρικό οξύ HNO₃ περιεκτικότητας 70% v/v. Προσεχτικά προστίθενται με ογκομετρικό σιφόνι των 10ml 5,2ml από το νιτρικό οξύ στην κωνική που εμπεριέχει την άμμο και τα 800 ml απιονισμένου νερού. Η κωνική φιάλη τοποθετείται στην τράπεζα ανάδευσης και θέτεται σε λειτουργία για 3 ώρες

με την ίδια ταχύτητα ανάδευσης. Μετά το πέρας των 3 λεπτών το υπερκείμενο διάλυμα οξέος εναποτίθεται στον νεροχύτη και στην συνέχεια 800ml απιονισμένου νερού προτίθενται στην κωνική φιάλη με σκοπό να ξεπλυθεί η άμμος από τα υπολείμματα οξέος που έχουν συγκρατηθεί μεταξύ των κόκκων της άμμου. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται 4-5 φορές με την διάρκεια 1 ώρας όπως και στο πρώτο πλύσιμο. Στην συνέχεια μετά το 5^ο πλύσιμο και το άδειασμα του υπερκείμενου νερού προσθέτουμε σε μία κωνική του 1L 800 ml απιονισμένου νερού και 3,2g καυστικού νατρίου (NaOH). Με συνεχόμενη ανακίνηση με το χέρι το στερεό καυστικό νάτριο διαλύεται στα 800 ml και το διάλυμα της παρασκευασμένης βάσης εναποτίθεται στην κωνική φιάλη με την άμμο, με σκοπό να αφαιρεθούν τελείως τα υπολείμματα οξέως που ενδεχομένως έχουν παραμείνει. Η διάρκεια πλύσης με το διάλυμα βάσης διαρκεί επίσης 3 ώρες όπως και με το οξύ. Έπειτα πλύσεις με απιονισμένο νερό 800ml επαναλαμβάνονται ρίχνοντας κάθε φορά το υπερκείμενο και προσθέτοντας απιονισμένο νερό για περίπου 6 φορές με σκοπό να ξεπλυθεί η άμμος από το διάλυμα της βάσης. Τέλος η άμμος μεταφέρεται σε αλουμινένιο δοχείο το οποίο τοποθετείται στο κλίβανο στους 80°C για περίπου 24 ώρες. Η άμμος ελέγχεται για την περιεκτικότητα σε υγρασία μετά το πέρας των ωρών και αποθηκεύεται σε βάζο το οποίο κλείνει αεροστεγώς.

➤ **24 δοκιμαστικοί σωλήνες χωρητικότητας 20ml (vials) (Fisher Scientific) στους οποίους εξελίσσεται η πειραματική διαδικασία (batch experiments).**

Οι δοκιμαστικοί σωλήνες πριν από την αρχική τους χρήση πλύθηκαν με κοινό καθαριστικό και αφού ξεπλύθηκαν πολύ καλά με νερό, ξεπλύθηκαν στην συνέχεια διεξοδικά με απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια αφέθηκαν στον κλίβανο στους 80°C ώστε να εξατμιστεί όλο το εμπεριεχόμενο νερό και η υγρασία την οποία είχαν κατακρατήσει από το πλύσιμο. Η διαδικασία του πλυσίματος επαναλαμβάνεται κάθε φορά μετά από την διεξαγωγή οποιουδήποτε πειράματος.

➤ **24 δοκιμαστικοί σωλήνες (Fisher Scientific) 20ml χωρητικότητας στους οποίους συλλέγεται το υπερκείμενο ρυθμιστικό διάλυμα από τα αντίστοιχα vials προς εξέταση στο φασματοφωτόμετρο ακτινοβολίας UV για την μέτρηση της απορρόφησης.**

Οι οποίοι έχουν περάσει από την ίδια διαδικασία πλυσίματος μετά από κάθε πείραμα.

Για δεύτερο μέρος της μελέτης στο οποίο εξετάζεται η προσρόφηση του οξειδίου του γραφενίου στην άμμο καθώς και η αλληλεπίδραση του αργιλικού μοντμοριλλονίτη (STx-1b), χρησιμοποιήθηκαν επίσης:

- **Οξείδιο του γραφενίου σε μορφή φύλλων τα οποία αγοράστηκαν από τη Sigma Aldrich (St. Louis, USA).**

Το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την Παρασκευή αιωρημάτων GO το οποίο αξιοποιήθηκε στις πειραματικές διαδικασίες. Καμία προ-επεξεργασία δεν ήταν απαραίτητη όπως στην περίπτωση του αργιλικού.

- **Μικρά πλαστικά φιαλίδια χωρητικότητας 2ml.**

Τα οποία αντικαθιστούν τους γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες και αξιοποιήθηκαν για την χρήση της φυγόκεντρου στις πειραματικές διαδικασίες της δεύτερης κατηγορίας.

5.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων και των διαφόρων διαδικασιών ανάμεσα σε αυτά περιλάμβανε:

1. Τράπεζα ανάδευσης (Orbital Shaker PSU-20i) της Εταιρίας biosan (Medical-Biological Research & Technologies

Η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάδευση 300g της άμμου μέσα σε κωνική φιάλη 2 λίτρων για την πραγματοποίηση των πλύσεων όπως αυτές αναφέρθηκαν στην διαδικασία πλύσης της άμμου πριν και μετά από κάθε πειραματική διαδικασία. Γενικές πληροφορίες: Το PSU-20i είναι νέος περιστροφικός αναδευτήρας ο οποίος έχει πολύ-λειτουργικό εύρος ανάδευσης. Με νέα σχεδίαση, το σύστημα άμεσης μετάδοσης κίνησης και τον κινητήρα χωρίς ψήκτρες και διάρκεια ζωής έως και 35000 ώρες καθιστά την νέα σειρά ακόμη πιο αξιόπιστη, ειδικά για τις συνεχόμενες, χωρίς παύσεις, λειτουργίες και διευρύνει τις προδιαγραφές του προϊόντος.

2. Ζυγαριά της εταιρίας KERN& Sohn GmbH μοντέλο (KERN PCB Version 1.5)

Η συγκεκριμένη ζυγαριά με μέγιστη μάζα μέτρησης 1kg χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την ζύγιση των 300 g της άμμου με σκοπό την τοποθέτηση της σωστής μάζας μέσα στην κωνική φιάλη για να εξελιχθεί με αποτελεσματικότητα και ορθότητα η διαδικασία των πλύσεων.

3. Ζυγαριά της εταιρίας KERN& Sohn GmbH μοντέλο (KERNABS-N_ABJ-NM Version 1.2)

Η ζυγαριά ακριβείας με μέγιστη μάζα μέτρησης 20 g και ακριβείας έως και 4 δεκαδικά ψηφία χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των 14 g της άμμου για την τοποθέτηση τους στους γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες χωρητικότητας 20ml. Επίσης το συγκεκριμένο όργανο χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την μέτρηση της μάζας του αργλικού και των φύλων νανοσωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου με σκοπό την εκχώρηση σωστής ποσότητας αυτών σε συγκεκριμένο όγκο ρυθμιστικού διαλύματος για την παραγωγή κατάλληλου αιωρήματος για την χρήση τους στα πειράματα διαλείποντος έργου και στις καμπύλες βαθμονόμησης.

4. Ηλεκτρονικό Πεχάμετρο της εταιρίας WTW μοντέλο (pH 7110).

Το ηλεκτρονικό πεχάμετρο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση όλων των ρυθμιστικών διαλυμάτων πριν από την χρήση τους στα πειράματα και στις καμπύλες βαθμονόμησης με σκοπό την ακριβή μέτρηση του pH και τον έλεγχο για τυχών πειραματικά λάθη. Επίσης για τα πειράματα όπου μεταβλήθηκε το pH του

διαλύματος και χρησιμοποιήθηκε ένα από τα δύο ρυθμιστικά άλατα έγιναν οι απαραίτητες μετρήσεις μετά την παραγωγή των αιωρημάτων καθώς η ρυθμιστική ισχύς δεν ήταν ισχυρή και υπήρχε απόκλιση του pH από το αρχικό διάλυμα του οποίου οι τιμές ήταν 10 για βασικές συνθήκες και 4 για όξινες συνθήκες. Να σημειωθεί ότι κάθε φορά, κατά την έναρξη της λειτουργίας του πεχάμετρου, γινόταν ρύθμιση αυτού με την χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 4,01 , 7,001 και 10,01 σύμφωνα με την διαδικασία η οποία υπήρχε στις οδηγίες χρήσης του πεχάμετρου.

5. Λεκάνη υπερήχων της εταιρίας Elma μοντέλο: Elmasonic S30H.

Η συσκευή χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των αιωρημάτων, με σκοπό την διάσπαση των συσσωμάτων του μονιμοριλλονίτη και του οξειδίου του γραφενίου σε μικρότερα μέρη, έπειτα από την προσθήκη τους στο ρυθμιστικό διάλυμα. Με αυτόν τον τρόπο έγινε επίτευξη συγκεκριμένης συγκέντρωσης αυτών σε όλο τους τον όγκο για την χρήση τους στα διάφορα πειράματα.

6. Φασματο-φωτόμετρο της εταιρίας: SHIMADZU CORPORATION KYOTO JAPAN (ANALYTICAL & MEASURING INSTRUMENTS DIVISION) μοντέλο : Shimadzu Visible Spectrophotometer UVmini-1240V.

Το φωτόμετρο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της απορρόφησης των διαφόρων δειγμάτων από τα πειράματα διαλείποντος έργου σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (λ), 280nm για την άργιλο STx-1b και 230nm για το οξύδιο του γραφενίου. Φυσικά πριν από κάθε σειρά μετρήσεων εκχωρούνταν στην κυψελίδα το εκάστοτε ρυθμιστικό διάλυμα χωρίς να υπάρχει κάποια από τις παραπάνω ουσίες(τυφλό), με σκοπό τον μηδενισμό (Auto Zero) του οργάνου ώστε να γίνουν με ορθότητα και ακρίβεια οι μετρήσεις των δειγμάτων.

7. Φυγόκεντρος της εταιρίας Hettich ZENTRIFUGEN μοντέλο ROTOFIX 32 A.

Η χρήση της φυγόκεντρος ήταν απαραίτητη στα πειράματα διαλείποντος έργου της 2^{ης} κατηγορίας, με την οποία γινόταν η απαραίτητη απομάκρυνση του αργλικού με σκοπό την μέτρηση του εναπομείναντος γραφενίου για την εκτέλεση των απαραίτητων πράξεων και εξισώσεων που ακλούθησαν στα συμπεράσματα της έρευνας. Να σημειωθεί ότι τα παραγόμενα κolloειδή της άμμου κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας δεν απομακρύνονταν πλήρως επομένως δοκιμαστικοί σωλήνες με άμμο και ρυθμιστικό διάλυμα συμμετείχαν στο πείραμα και δείγματα αυτών εισέρχονταν στην φυγόκεντρο με σκοπό την μέτρηση των κolloειδών στο υπερκείμενο.

8. Περιστρεφόμενος αναδευτήρας της εταιρίας SELECTA μοντέλο: (Agitator orbit).

Το συγκεκριμένο όργανο χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των δυναμικών πειραμάτων στο οποίων τοποθετούνταν οι δοκιμαστικοί σωλήνες και θέτονταν σε λειτουργία. Ο αναδευτήρας κινείται αριστερόστροφα με ταχύτητα 12 rpm. Η κατάλληλη περιστροφή έδινε την δυνατότητα στα σωματίδια των αιωρημάτων να αλληλεπιδρούν με την άμμο και μεταξύ τους.

5.3 Πειράματα διαλείποντος έργου

Καμπύλες βαθμονόμησης μοντμοριλλονίτη (STx-1b): Οι καμπύλες βαθμονόμησης γίνονται με σκοπό να παραχθεί μία γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης καθώς αυτές οι δύο ποσότητες είναι ανάλογες σύμφωνα με τον νόμο Beer -Lambert. Αρχικά για να γίνει σωστά η διαδικασία οφείλουμε να γνωρίσουμε τις συγκεντρώσεις σύμφωνα για τις οποίες το φωτόμετρο θα υπολογίσει την εκάστοτε απορρόφηση. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάζεται αιώρημα μοντμοριλλονίτη 150 ppm προσθέτοντας στερεό αργλικό ποσότητας 0,015g σε 100ml PBS συγκεκριμένης χημικής σύστασης. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αιώρησης του αργλικού στο λουτρό υπερήχων, τοποθετούνται, σε 7 δοκιμαστικούς σωλήνες, συγκεκριμένα ml από το ίδιο PBS χωρίς να εμπεριέχει αργλικό ούτως ώστε, μετά την πρόσθεση του αιωρήματος 150ppm στους δοκιμαστικούς σωλήνες να προκύψουν οι εξής συγκεντρώσεις: 10, 25 , 50, 75, 100, 125 και 150ppm. Τα ml που προστίθενται στους δοκιμαστικούς σωλήνες είναι 14, 12,5, 10, 7,5, 5, 2,5, και 0 αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 30 λεπτών όπως προαναφέρθηκε προσθέτουμε στους 7 δοκιμαστικούς σωλήνες το πυκνό αιώρημα των 150ppm. Η ποσότητα που προστίθεται είναι τέτοια ώστε όλοι οι σωλήνες να εμπεριέχουν ακριβώς 15ml. Μετά την προσθήκη του αιωρήματος και την ανακίνηση των σωλήνων ώστε να επέλθει ισορροπία του αιωρήματος σε ολόκληρο τον όγκο των 15ml, γίνεται η μέτρηση των δειγμάτων τα οποία προστίθενται σε ειδική κυψελίδα χαλαζία (5ml) για την ένδειξη της απορρόφησης σε μήκος κύματος $\lambda=280\text{nm}$. Φυσικά πριν την έναρξη της διαδικασίας γίνεται μηδενισμός του οργάνου με την χρήση του PBS σαν τυφλό δείγμα. Για κάθε διαφορετική χημική σύσταση του PBS είναι απαραίτητη η δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης για να είναι εφικτή η αναγνώριση της συγκέντρωσης σύμφωνα με τις διαφορές τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται στα διάφορα πειράματα.

Καμπύλες βαθμονόμησης για το οξειδίου του γραφενίου GO: Με την ίδια διαδικασία προκύπτουν η καμπύλες βαθμονόμησης για το GO. Παρασκευάζεται αιώρημα 20 ppm GO προσθέτοντας λεπτά φύλλα οξειδίου του γραφενίου, ποσότητας 0,003g σε 150 ml PBS συγκεκριμένης χημικής σύστασης. Οι ποσότητες των ml του PBS που προστίθενται κατά την διάρκεια της ηχοβόλωσης του GO στο λουτρό υπερήχων είναι: 19, 18, 15, 7,5, 10, 5 και 0 έτσι ώστε, με την προσθήκη του αιωρήματος του GO ποσότητας τέτοιας ώστε τα vial να εμπεριέχουν 20ml, να προκύπτουν οι αντίστοιχες αραιώσεις: 1, 2, 5, 7,5, 10, 15, 20ppm. Δοκιμαστικός σωλήνας προστίθεται με το συγκεκριμένο PBS για τον μηδενισμό του φωτόμετρου όπως προαναφέρθηκε για τις καμπύλες βαθμονόμησης του αργλικού.

1^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

Κυρίως Πειράματα διαλείποντος έργου για τον μοντμοριλλονίτη:

Η κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι μία σειρά πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch) στα οποία λαμβάνονται δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα (5, 10, 20, 30 λεπτών και 1, 2, 3, 4 ωρών). Τα δείγματα αυτά λαμβάνονται από 3 διαφορετικές ομάδες με σκοπό τον υπολογισμό των απαραίτητων παραμέτρων και τιμών για την εύρεση της προσροφημένης ποσότητας του αργιλικού στην άμμο. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει 8 δοκιμαστικούς σωλήνες εκ των οποίων ο καθένας εμπεριέχει Χαλαζιακή άμμο (Quartz Sand) ποσότητας $14 \pm 0,01\text{g}$ και το ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) 14ml χωρίς την ύπαρξη του αργιλικού σε μορφή αιωρήματος. Η δεύτερη ομάδα, στην οποία συμβαίνει και το κυρίως πείραμα προσρόφησης του αργιλικού στην άμμο, περιλαμβάνει ομοίως 8 δοκιμαστικούς σωλήνες στους οποίους εμπεριέχεται ομοίως 14 γάμμου όπως και στην πρώτη ομάδα και 14 ml ρυθμιστικού διαλύματος στο οποίο έχει εκχωρηθεί απαραίτητη ποσότητα αργιλικού έτσι ώστε να έχουμε το απαιτούμενο αιώρημα (STx-1b) συγκέντρωσης 100ppm. Η διαδικασία παρασκευής του αιωρήματος πραγματοποιείται συλλέγοντας 300ml ρυθμιστικού διαλύματος σε κωνική φιάλη των 500 ml και προσθέτοντας σε αυτή 0,030g από το καθαρισμένο αργιλικό. Στην συνέχεια το μείγμα τοποθετείται στο λουτρό υπέρηχων όπου και ήχο-βολείται για 30 λεπτά. Μετά από μερικές αναδεύσεις κατά την διάρκεια των 30 λεπτών με σκοπό τη διευκόλυνση της διάσπασης των μεγαλύτερων μερών του αργιλικού, το αιώρημα βρίσκεται σε μια σχετικά σταθερή κατάσταση όπου και θεωρούμε ότι σε όλο του τον όγκο έχει σταθερή συγκέντρωση (100ppm). Η τρίτη και τελική ομάδα αποτελείται και αυτή από 8 δοκιμαστικούς σωλήνες στους οποίους εκχωρείται ξεχωριστά στον καθένα 20 ml από το παρασκευασμένο αιώρημα, με σκοπό την μέτρηση της απορρόφησης σε κάθε ένα από τα χρονικά διαστήματα ώστε αντιστοιχώντας την εκάστοτε τιμή με την συγκέντρωση (μέσω των καμπυλών βαθμονόμησης) να αναγνωρίζεται πως μεταβάλλεται η συγκέντρωση του αιωρήματος C_i κατά την διάρκεια του πειράματος σε σχέση με την αρχική θεωρητική συγκέντρωση 100ppm. Η τιμή της συγκέντρωσης C_i είναι αναγκαία για τους υπολογισμούς που θα πραγματοποιηθούν.

Τα πειράματα γίνονται 2 φορές με το ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα το οποίο έχει συγκεκριμένη τιμή ιοντικής ισχύος, pH και θερμοκρασία. Οι 2 φορές πραγματοποιούνται με διαφορετικές κινητικές συνθήκες (στατικό, δυναμικό) έτσι ώστε να παρατηρηθεί τυχόν διαφορά στην προσρόφηση του αργιλικού πάνω στην άμμο. Επίσης διαφορετικά ρυθμιστικά διαλύματα χρησιμοποιούνται, ώστε να πραγματοποιηθούν περισσότερα πειράματα σε στατικές και δυναμικές συνθήκες, με σκοπό να παρατηρηθεί κατά πόσο επηρεάζονται τα αποτελέσματα αλλάζοντας την χημική σύσταση του ρυθμιστικού διαλύματος.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται στον πίνακα 5.3 η πειραματική διάταξη της 1^{ης} κατηγορίας διαλείποντος έργου:

1η ΔΙΑΤΑΞΗ			
Χρόνος, t (min)	1 ^η ομάδα	2 ^η ομάδα	3 ^η ομάδα
5	Vialsμε PBS και άμμο	Vialsμε STx-1b και άμμο	Vialsμε STx-1b
10	-//-	-//-	-//-
20	-//-	-//-	-//-
30	-//-	-//-	-//-
60	-//-	-//-	-//-
120	-//-	-//-	-//-
180	-//-	-//-	-//-
260	-//-	-//-	-//-

Πίνακας 5.3: Διάταξη πειράματος για την μελέτη προσρόφησης του STx-1b στην άμμο

2^η ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ

Κυρίως Πειράματα διαλείποντος έργου για το οξύδιο του γραφενίου: Τα πειράματα για το γραφένιο διαχωρίζονται σε δύο διαφορετικές διατάξεις.

Η πρώτη διάταξη αποτελείται από 2 διαφορετικές ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται 8 δοκιμαστικούς σωλήνες στους οποίους προστίθενται 20ml αιωρήματος GO. Η παρασκευή του αιωρήματος GO γίνεται με όμοιο τρόπο όπως και με το μοντμοριλλονίτη. Όμως στην περίπτωση αυτήν προστίθενται 0,0015g φύλλωνGO, τα οποία αγοράστηκαν από την εταιρία Sigma Aldrich, σε 300ml PBS. Έτσι η συγκέντρωση του παραγόμενου αιωρήματος είναι 5ppm. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από επίσης 8 δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι εμπεριέχουν 14g± 0,01g χαλαζιακής άμμου και 14 ml αιωρήματος GO 5ppm. Τα παραγόμενα κολλοειδή εξαιτίας της άμμου μετρούνται σε άλλη κατηγορία πειραμάτων (πειράματα από τα κύρια πειράματα για τα οποία γίνεται στην συνέχεια περισσότερη ανάλυση. Έπειτα την εκάστοτε χρονική στιγμή, τα δείγματα της πρώτης και της δεύτερης ομάδας, συλλέγονται από το υπερκείμενο των δοκιμαστικών σωλήνων και τοποθετούνται σε πλαστικά φιαλίδια των 2ml καθώς, για την πρώτη ομάδα, γίνεται διπλή δειγματοληψία σε ίδια πλαστικά φιαλίδια με σκοπό, η δεύτερη σειρά των δειγματοληψιών, να τοποθετηθεί στην φυγόκεντρο στα 3500 rpm για 30 λεπτά όπως εκτελέστηκε και από τους (Zhao et al. -2015). Τα δείγματα που συλλέγονται από την δεύτερη ομάδα (Vialμε άμμο) περνούν επίσης από τη διαδικασία της φυγόκεντρου. Μετά το πέρας της διαδικασίας συλλέγεται προσεκτικά το υπερκείμενο (περίπου 1,5ml) και τοποθετείται σε μία νέα σειρά πλαστικών φιαλιδίων με σκοπό την αποφυγή επ-αναίωρησης μικροποσότητας νανοσωματιδίων, από το δημιουργημένο

ίζημα το οποίο έχει καθιζάνει, και θα δημιουργούσε πιθανόν σφάλματα στις μετρήσεις. Επομένως μετράται η συγκέντρωση των αιωρημάτων GO μετά την διαδικασία της φυγοκέντρωσης και χωρίς αυτή, σε μήκος κύματος $\lambda=231$ όπως έγινε και από τους (Liu et al., 2013). Η διαδικασία αυτή γίνεται με σκοπό την εύρεση της διαφοράς των απορροφήσεων αυτών έτσι ώστε να μπορεί να βρεθεί η συγκέντρωση του GO που τυχόν απομακρύνεται κατά την διαδικασία της φυγοκέντρωσης, στοιχείο το οποίο θα είναι χρήσιμο για τις δύο αυτές διατάξεις της 2^{ης} κατηγορίας. Με τα αποτελέσματα απορρόφησης που λαμβάνονται, από το φωτόμετρο, για κάθε χρονική στιγμή, προκύπτει η προσρόφηση ή μη του GO στην άμμο.

Η δεύτερη διάταξη περιλαμβάνει επίσης 2 ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από 8 δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι εμπεριέχουν παρασκευασμένο αιώρημα 10 ml GO συγκέντρωσης (10ppm) και παρασκευασμένο αιώρημα 10ml μοντοριλλονίτη συγκέντρωσης (200ppm). Επομένως οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων, την στιγμή που αναμιγνύονται με ίσους όγκους μεταξύ τους, υποδιπλασιάζονται σε 5 και 100ppm αντιστοίχως. Έτσι οι συγκεντρώσεις, για τις οποίες γίνονται τα κινητικά πειράματα, θα είναι όμοιες από κατηγορία σε κατηγορία για να μην υπάρχει λάθος προσδιορισμός των ποσοτήτων που καταλήγουν στην στερεά και την υδατική φάση καθώς οι τιμές των απορροφήσεων της 1^{ης} διάταξης (A_{GO}) χρησιμοποιούνται και για τη 2^η διάταξη όπως θα διατυπωθεί στη συνέχεια. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται εξίσου από 8 δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι εμπεριέχουν 7ml αιώρημα GO (10ppm), αιώρημα 7ml μοντοριλλονίτη (200ppm) και 14 g άμμου. Ομοίως με την πρώτη ομάδα οι συγκεντρώσεις των αιωρημάτων μετά την ανάμιξή τους κατέληξαν στο μισό της αρχικής τους συγκέντρωσης. Το υπερκείμενο αιώρημα, για τις γνωστές χρονικές στιγμές, και από τις δύο αυτές ομάδες, συλλέγεται σε πλαστικά φιαλίδια των 2ml τα οποία τοποθετούνται για φυγοκέντρωση, στα 3500rpm για 30 λεπτά όπως έγινε και με την 1^η διάταξη της 2^{ης} κατηγορίας, ώστε να διαχωριστεί, το υπερκείμενο στα Vial, STx-1b από τα νάνο-σωματίδια του GO που δεν έχουν υποστεί προσρόφηση συμπαρασύροντας, τα προσροφημένα σε αυτό, νάνο-σωματίδια του GO. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται σύμφωνα με τους (Zhao et al., 2015) και η μέτρηση της απορρόφησης γίνεται στα 231 nm (Liu et al., 2013). Όπως και στην 1^η διάταξη, από τα φιαλίδια που εξέρχονται από την συσκευή της φυγοκέντρου, αφαιρείται το υπερκείμενο (περίπου 1,5ml) το οποίο στην συνέχεια τοποθετείται στη νέα σειρά φιαλιδίων. Με τις πειραματικές μετρήσεις που λαμβάνονται από το φωτόμετρο, τις μετρήσεις από την 1^η διάταξη και τις μετρήσεις από τα πρόσθετα πειράματα λαμβάνονται οι τιμές που θα καθοδηγήσουν στην προσρόφηση ή μη του GO στο STx-1b, του GO στην άμμο και στο STx-1b καθώς επίσης και στο GO στην άμμο παρουσία του STx-1b. Απαραίτητη είναι η θεώρηση πως η ποσότητα του GO που απομακρύνθηκε από τα φιαλίδια της πρώτης διάταξης είναι ίδια με την ποσότητα του GO που απομακρύνθηκε από την ομάδα με το GO και το STx-1b (Sotirelis, Chrysikopoulos 2016).

Τα πειράματα τα οποία περιλαμβάνουν το γραφένιο γίνονται για συγκεκριμένες συνθήκες υδατικού διαλύματος για τις οποίες είτε υπάρχει ένδειξη προσρόφησης του μοντμοριλλονίτη στην άμμο είτε όχι. Επειδή όμως η μελέτη αυτή έχει σκοπό να εξετάζει κατά πόσο η παρουσία του αργιλικού μοντμοριλλονίτη επηρεάζει την προσρόφηση του γραφενίου στην άμμο, τα πειράματα που θα εκτελεστούν θα γίνουν σε μονάχα δυναμικές συνθήκες, καθώς σε αυτές είναι πιο έντονη η επιρροή του ενός αιωρήματος στο άλλο εξαιτίας της μεγαλύτερης κινητικότητας και των ενδεχομένων συγκρούσεων που αναπτύσσουν τα σωματίδια μεταξύ τους όπως επίσης σε μερικές από αυτές τις συνθήκες είχαμε ουσιαστική προσρόφηση του STx-1b στην άμμο.

Στον πίνακα (5.3.1) παρουσιάζονται οι δύο διατάξεις της 2^{ης} κατηγορίας πειραμάτων διαλείποντος έργου:

	1 ^η ΔΙΑΤΑΞΗ		2 ^η ΔΙΑΤΑΞΗ	
Χρόνος, t (min)	1 ^η ομάδα	2 ^η ομάδα	1 ^η ομάδα	1 ^η ομάδα
5	Vials με GO	Vials με GO και άμμο	Vials με GO και STx-1b	Vials με GO, STx-1b και άμμο
10	-/-	-/-	-/-	-/-
20	-/-	-/-	-/-	-/-
30	-/-	-/-	-/-	-/-
60	-/-	-/-	-/-	-/-
120	-/-	-/-	-/-	-/-
180	-/-	-/-	-/-	-/-
260	-/-	-/-	-/-	-/-

Πίνακας 5.3.1: Διατάξεις πειραμάτων διαλείποντος έργου 2^{ης} κατηγορίας.

5.4 Πρόσθετα κινητικά πειράματα.

Όπως προαναφέρθηκε, πρόσθετα πειράματα ήταν απαραίτητα για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων απορρόφησης της 2^{ης} κατηγορίας πειραμάτων. Ο σκοπός ήταν η εύρεση της απορρόφησης, η οποία μετρούνταν στο υπερκείμενο των δειγμάτων στις χρονικές στιγμές των δειγματοληψιών, και οφείλονταν στα παραγόμενα κολλοειδή της άμμου και στην ποσότητα του STx-1b τα οποία δεν απομακρύνονταν πλήρως μετά την διαδικασία της φυγόκεντρου. Για την αποφυγή των σφαλμάτων αυτών εκτελέστηκαν δυναμικά πειράματα για όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες, σε 8 δοκιμαστικούς σωλήνες (Vial) με 20ml αιωρήματος STx-1b συγκέντρωσης 100rpm στο κάθε ένα από αυτά. Η φυγοκέντριση ήταν ακριβώς η ίδια 3.500 rpm για 30λεπτά, και απαραίτητη είναι η θεώρηση πως το υπερκείμενο δείγμα που θα μετρηθεί θα

δείξει απορρόφηση ίδια με εκείνη των κυρίων πειραμάτων εξαιτίας του STx-1b και των κολλοειδών της άμμου. Τα αποτελέσματα έδειξαν μικρή απορρόφηση του STx-1b της τάξεως 0,020 στο υπερκείμενο των δειγμάτων για κάθε χρονική στιγμή. Αυτό σημαίνει πως το STx-1b σε ένα μικρό αλλά σημαντικό του ποσοστό παρέμενε στο υπερκείμενο του δείγματος ($A_{\text{STx-1b; Supernatant}}$). Ομοίως συνέβη και με την άμμο η οποία ανά 14 gr τοποθετούνταν σε επίσης 8 Vial τα οποία θα εμπεριείχαν στη συνέχεια 14ml ρυθμιστικού διαλύματος και εξετάστηκε η απορρόφηση, μετά από φυγοκέντρηση, του υπερκείμενου των δειγμάτων σε κάθε χρονική στιγμή για κάθε χημική σύσταση του ρυθμιστικού διαλύματος (PBS) ($A_{\text{Sand; Supernatant}}$). Να σημειωθεί ότι όλες αυτές οι μετρήσεις έγιναν σε μήκος κύματος $\lambda=231\text{nm}$. Παρόλο που το αργλικό (STx-1b) και τα κολλοειδή της άμμου συνηθίζονται να μετρούνται σε μήκος κύματος $\lambda=280\text{nm}$, η τιμή για την οποία θέλουμε να απαλείψουμε τα συγκεκριμένα σφάλματα αναφέρεται στο GO το οποίο μετράτε στα $\lambda=231\text{nm}$. (Liu et al., 2013).

5.5 Πειράματα στην θέση ισορροπίας (ισόθερμα) :

Για τις συνθήκες στις οποίες παρατηρείται προσρόφηση για τις παραπάνω κατηγορίες κινητικών πειραμάτων, εκτελούνται όμοια πειράματα διαλείποντος έργου σε 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις αιωρημάτων και σε συγκεκριμένο χρόνο π.χ.: 3h για τον οποίο γνωρίζουμε ότι το σύστημα έχει επέλθει σε ισορροπία, πάντοτε στην ίδια θερμοκρασία $T=25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$. Ο σκοπός είναι ο χαρακτηρισμός της ρόφησης ως φυσική ή χημική αναλόγως σε πιο από τα ισόθερμα γραμμικά μοντέλα (Freundlich ή Lagmuir) αντίστοιχα, γίνεται καλύτερη η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων. Στα συγκεκριμένα πειράματα επιλέγονται 5 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις για τις οποίες υπάρχουν 2 ομάδες Vial. Η πρώτη εμπεριέχει 20ml αιωρήματος καθώς η δεύτερη εμπεριέχει 14ml αιωρήματος της ίδιας συγκέντρωσης και $14\text{g}\pm 0,01\text{g}$ άμμου. Οι ενδείξεις των C_{eq} και C^*_{eq} για τις διάφορες συγκεντρώσεις των αιωρημάτων απεικονίζονται γραφικά σύμφωνα με το εκάστοτε μοντέλο ισοθερμικής προσρόφησης και προκύπτει πιο από αυτά είναι το καταλληλότερο. Επιπλέον έγινε και ισόθερμο πείραμα για την προσρόφηση του οξειδίου του γραφενίου με προσροφητή το STx-1b χωρίς την άμμο.

Στους πίνακες (5.5), (5.5.1) και (5.5.2) παρουσιάζεται το σύνολο των κυρίως πειραμάτων που εκτελέστηκαν καθώς και οι διαφορετικές συνθήκες στις οποίες εκτελέστηκαν.

Διαλείποντος Έργου Στατικά: (έγιναν μόνο με το STx-1b.)

pH	Is (mM)	T (C°)	C (συγκέντρωση) (ppm)
7	2	25	100
4	2	25	100
10	2	25	100
7	6	25	100
7	20	25	100

Πίνακας 5.5: Σύνολο στατικών πειραμάτων για το STx-1b σε άμμο.

Διαλείποντος Έργου Δυναμικά:

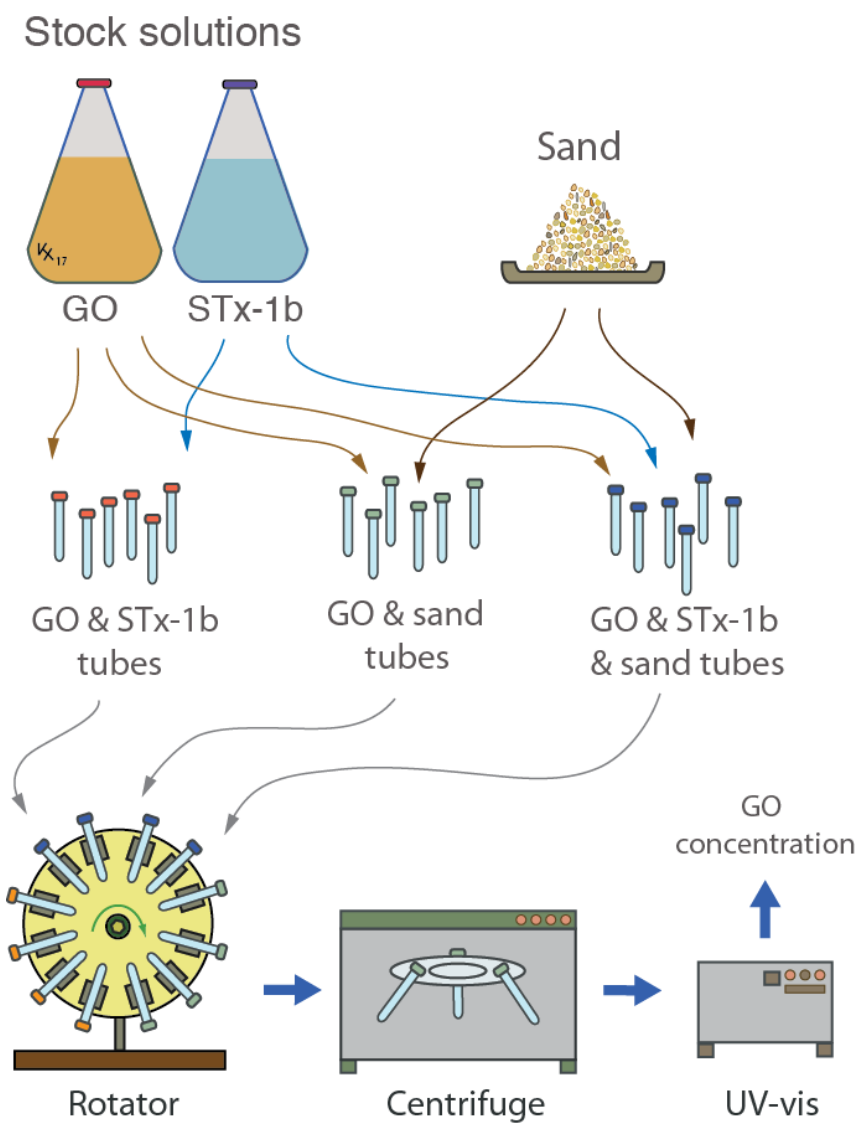
pH	Is (mM)	T (C°)	C (συγκέντρωση) (ppm)
7	2	25	(STx-1b)=100
4	2	25	(STx-1b)=100
10	2	25	(STx-1b)=100
7	6	25	(STx-1b)=100
7	20	25	(STx-1b)=100
7	2	25	(GO)=5
4	2	25	(GO)=5
10	2	25	(GO)=5
7	20	25	(GO)=5
7	2	25	(STx-1b)=100&(GO)=5
4	2	25	(STx-1b)=100&(GO)=5
10	2	25	(STx-1b)=100&(GO)=5
7	20	25	(STx-1b)=100&(GO)=5

Πίνακας 5.5.1: Σύνολο Δυναμικών πειραμάτων για το STx-1b σε άμμο, το GO σε άμμο χωρίς και με την παρουσία κολλοειδών STx-1b.

Τα ισόθερμα πειράματα εκτελέστηκαν σε συνθήκες που τα κινητικά πειράματα έδωσαν την πληροφορία προσρόφησης.

pH	Is (mM)	T (C°)	C (συγκεντρώσεις) (ppm)
7	2	25	(STx-1b σε άμμο): 25, 50, 100, 125, 150
7	2	25	(GO σε άμμο): 2,5,7,10,15,20
7	2	25	(GO σε STx-1b) 2,5,7,10,15,20

Πίνακας 5.5.2: Σύνολο Ισόθερμων Πειραμάτων



Εικόνα 5.5.3: Γραφική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τα πειράματα της 2^{ης} κατηγορίας.

5.6 Εξισώσεις και μαθηματική επεξεργασία:

5.6.1 Μαθηματική Ανάλυση 1^{ης} κατηγορίας πειραμάτων (STx-1b - Sand).

Μετά το πέρας του πειράματος έχοντας λάβει τα αποτελέσματα απορροφήσεων από τα δείγματα των τριών ομάδων που προαναφέρθηκαν γίνονται οι εξής υπολογισμοί:

$$DA = A_{STx-1b} - (A_{STx-1b;sand} - A_{sand;PBS}) \quad (5.6)$$

Όπου:

- A_{STx-1b} : είναι οι ενδείξεις των απορροφήσεων για την ομάδα που εμπεριέχει μόνο αιώρημα αργιλικού για τα διάφορα χρονικά διαστήματα.
- $A_{STx-1b;sand}$: είναι οι ενδείξεις των απορροφήσεων για την δεύτερη ομάδα όπως και στην παραπάνω περίπτωση.
- $A_{sand;PBS}$: είναι οι ενδείξεις των απορροφήσεων για την ομάδα που εμπεριέχει άμμο και PBS.

Η σχέση 5.6 περιέχει δύο αφαιρέσεις εκ των οποίων η πρώτη, είναι η διόρθωση που πραγματοποιείται και αφορά τα αιωρούμενα τις άμμου που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα της απορρόφησης, κυρίως στα δυναμικά πειράματα. Έτσι αφαιρώντας από την ένδειξη της απορρόφησης του αιωρήματος, που εμπεριεχόταν η άμμος, την ένδειξη της απορρόφησης των αιωρούμενων στερεών που παράχθηκαν από την άμμο χωρίς το αιώρημα, προκύπτει η τιμή της απορρόφησης που αντιστοιχεί στην συγκέντρωση μόνο του STx-1b. Αφαιρώντας την τιμή αυτή που μόλις προέκυψε από τις ενδείξεις των απορροφήσεων των vial που εμπεριέχουν μόνο το αιώρημα του αργιλικού προκύπτει η τελική τιμή απορρόφησης. Όπως είναι φυσικό εάν η τιμή της απορρόφησης που αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του STx-1b για τα Vial με την άμμο, μετά την αφαίρεση της απορρόφησης με τα κολλοειδή της άμμου, μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή, είναι μεγαλύτερη από την ένδειξη της απορρόφησης για το αιώρημα μόνο, στην αντίστοιχη χρονική στιγμή, καταλήγουμε στο συμπέρασμα της μηδενικής προσρόφησης του STx-1b πάνω στην άμμο. Αλλιώς όπως παρατηρούμε και από την σχέση (5.6) εάν το $DA > 0$ τότε θεωρούμε πως υπάρχει προσρόφηση και μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία έχει προηγηθεί, προκύπτει η τιμή της συγκέντρωσης που έχει προσροφηθεί στην άμμο σε μονάδες (M/L³) (**Chrysikopoulos, 2013**). [C_{ΠΡΟΣΡ.} (M/L³)].

Για την εύρεση της συγκέντρωσης του προσροφημένου, στην στερεά φάση, αργιλικού (**Chrysikopoulos, 2013**) [$C_t^* \text{ (mg}_{STx-1b} / g_{sand})$] γίνεται χρήση της εξίσωσης (5.6.1):

$$(εάν \textit{DA} > 0 \text{ τότε } \textit{DA} \xrightarrow{\text{μέσω καμπύλης βαθμονόμησης}} C_{ΠΡΟΣΡ.(STx-1b)})$$

$$C_{t(STx-1b;sand)}^* = C_{ΠΡΟΣΡ.(STx-1b)} \cdot \frac{0,014L}{g_{sand}} \quad (5.6.1)$$

Εφόσον είναι γνωστή η αρχική συγκέντρωση στο παραγόμενο αιώρημα (C_i) είναι δυνατό να παράγουμε και την δεύτερη σχέση (5.6.1) η οποία αναφέρεται στην συγκέντρωση του αργιλικού στην υδατική φάση (**Chrysikopoulos- 2013**). Δηλαδή η συγκέντρωση η οποία δεν έχει προσροφηθεί στην άμμο, [$C_{(STx-1b)}$ (M/L³) ή ppm]:

$$C_{(STx-1b;sand)} = C_{i(STx-1b)} - C_{ΠΡΟΣΡ.(STx-1b)} \quad (5.6.2)$$

5.6.2 Μαθηματική Ανάλυση 2^{ης} κατηγορίας πειραμάτων (GO-Sand) & (GO-STx-1b-SAND).

Αρχικά, όπως αναφέρθηκε και στην μέθοδο της εκτέλεσης των πειραμάτων της 2^{ης} κατηγορίας γίνεται διπλή δειγματοληψία από την 1^η ομάδα για την 1^η διάταξη με σκοπό την εύρεση της ποσότητας του GO που φυγοκεντρείται. Μετά από τα 30 λεπτά φυγοκέντρισης στα 3.500rpm, είναι φυσικό μία ποσότητα GO να έχει καταβυθιστεί στον πυθμένα του φιαλιδίου και έτσι να παύει να υπάρχει στο υπερκείμενο (1,5ml) το οποίο οδεύεται προς μέτρηση στο φωτόμετρο. Αφαιρώντας λοιπόν τις ενδείξεις των απορροφήσεων $A_{GO,centrif.}$ από τις ενδείξεις απορροφήσεων των δειγμάτων τα οποία δεν υπέστη φυγοκέντρωση A_{GO} (τα οποία αντιπροσωπεύουν επίσης την μεταβαλλόμενη συγκέντρωση του οξειδίου του γραφενίου C_{iGO}), προκύπτει μία τιμή απορρόφησης η οποία αντιστοιχεί μέσω της κατάλληλης καμπύλης βαθμονόμησης στην συγκέντρωση του γραφενίου που υπέστη φυγοκέντρωση και δεν ήταν πλέον στο υπερκείμενο 1,5ml του φιαλιδίου. Η μαθηματική σχέση είναι η εξής:

$$A_{GO,σφαλμα} = A_{GO} - A_{GO,centrif.} \quad (5.6.2.1)$$

Η τιμή $A_{GO,σφαλμα}$ είναι χρήσιμη για τους επόμενους υπολογισμούς της 1^{ης} και της 2^{ης} διάταξης πειραμάτων με την άμμο το STx-1b και το οξείδιο του γραφενίου.

Η τιμή $A_{GO,σφαλμα}$ προστίθεται στην απορρόφηση της 2^{ης} ομάδας (GO και άμμος) αφού έχει πρώτα αφαιρεθεί από αυτή, η απορρόφηση που προκύπτει από την διεξαγωγή των πρόσθετων πειραμάτων για την άμμο στα $\lambda=231nm$ για την αντίστοιχη υδατική συνθήκη και χρονική στιγμή. Το αποτέλεσμα των πράξεων αφαιρείται από την απορρόφηση που αντιστοιχεί στα δείγματα GO τα οποία δεν πέρασαν από την φυγόκεντρο. Η σχέση 5.6.2.2 περιγράφει την διαδικασία αυτή.

$$DA' = A_{GO} - [(A_{GO,sandCentrif.} - A_{sand,PBScentrif.}) + A_{GO,σφαλμα}] \quad (5.6.2.2)$$

Όπου:

- A_{GO} : είναι οι ενδείξεις των απορροφήσεων για την ομάδα που εμπεριέχει μόνο αιώρημα οξειδίου γραφενίου για τα διάφορα χρονικά διαστήματα.
- $A_{GO,sandCentrif.}$: είναι οι ενδείξεις των απορροφήσεων για την δεύτερη ομάδα (GO-Sand) που πέρασαν από την φυγόκεντρο.
- $A_{sand,PBSCentrif.}$: είναι οι ενδείξεις των απορροφήσεων από τα πρόσθετα κινητικά πειράματα που αφορούν την άμμο.

$$(εάν DA' > 0 \text{ τότε } DA' \xrightarrow{\text{μέσω καμπύλης βαθμονόμησης}} C_{ΠΡΟΣΡ.(GO,sand)})$$

Στη συνέχεια από τις σχέσεις 5.6.2.3 και 5.6.2.4 οι οποίες είναι αντίστοιχες με τις σχέσεις 5.6.1 και 5.6.2 της πρώτης κατηγορίας προκύπτουν οι συγκεντρώσεις του GO [C_t^* (mg_{GO}/g_{sand})] στην στερεά και [C_t (GO) (M/L³)] στην υδατική φάση (Chrysikopoulos, 2013).

$$C_t^* (GO; sand) = C_{ΠΡΟΣΡ.(GO; sand)} \cdot \frac{0,014L}{g_{sand}} \quad (5.6.2.3)$$

$$C_t (GO; sand) = C_{i(GO)} - C_{ΠΡΟΣΡ.(GO; sand)} \quad (5.6.2.4)$$

Λαμβάνοντας τις πειραματικές μετρήσεις των απορροφήσεων από τα φυγοκεντρίμενα δείγματα, της ομάδας με το αιώρημα των δύο σωματιδίων, γίνεται πρόσθεση της αντίστοιχης τιμής σε χρόνο και συνθήκες ($A_{GO, \Sigma \phi \acute{\alpha} \lambda \mu \alpha}$) και αφαιρείτε η αντίστοιχη επίσης τιμή ($A_{STx-1b; Supernatant}$). Το αποτέλεσμα αυτής της προσθαφαίρεσης αφαιρείτε από την αντίστοιχη απορρόφηση από της 1^{ης} ομάδας νια της 1^{ης} διάταξης που εμπεριείχε μόνο το αιώρημα του GO, και εφόσον το σύνολο των παραπάνω αφαιρέσεων είναι θετικό σημαίνει πως υπάρχει προσρόφηση πάνω στο STx-1b και το αποτέλεσμα της απορρόφησης αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του προσροφημένου GO πάνω στο STx-1b ($C_{ΠΡΟΣΡ.(GO; STx-1b)}$ σε (M/L³) (σχέση 5.6.3).

$$DA'' = A_{GO} - [(A_{GO; STx-1b \text{ centrif.}} + A_{GO, \Sigma \phi \acute{\alpha} \lambda \mu \alpha}) - A_{STx-1b; Supertant.}] \quad (5.6.3)$$

$$(εάν DA'' > 0 \text{ τότε } DA'' \xrightarrow{\text{μέσω καμπύλης βαθμονόμησης}} C_{ΠΡΟΣΡ.(GO; STx-1b)})$$

Αντίστοιχα με τις σχέσεις 5.6.2.3 και 5.6.2.4 η σχέση 5.6.4 και 5.6.5 χρησιμοποιούνται για την εύρεση της συγκέντρωσης του GO που έχει προσροφηθεί στα κολλοειδή STx-1b [C_t^* (mg_{GO}/g_{STx-1b})] και η συγκέντρωση του GO [C_t (GO; STx-1b) (M/L³)] το οποίο έμεινε ελεύθερο στην υδατική φάση (Chrysikopoulos, 2013).

$$C^*_{t(GO;STx-1b)} = C_{ΠΡΟΣΡ.(GO;STx-1b)} \cdot \frac{0,020L}{g_{STx-1b}} \quad (5.6.4)$$

$$C_t(GO;STx-1b) = C_{i(GO)} - C_{ΠΡΟΣΡ.(GO;STx-1b)} \quad (5.6.5)$$

Πρέπει να επισημανθεί πως η προσρόφηση του GO στα κολλοειδή STx-1b δεν θεωρείται προσρόφηση της ουσίας στην στερεή φάση καθώς τα κολλοειδή του STx-1b είναι και αυτά αιωρούμενα μέσα στους δοκιμαστικούς σωλήνες. Παρόλο που η μονάδες του συγκεκριμένου μεγέθους [C^*_t (mg_{GO}/g_{STx-1b})] θυμίζουν τις μονάδες των συγκεντρώσεων των κολλοειδών STx-1b στην άμμο και του GO στην άμμο, δεν υπάρχει ταύτιση των όρων: προσρόφηση των νάνο-σωματιδίων στο STx-1b με την προσρόφηση των νάνο-σωματιδίων στη στερεά φάση.

Στην απορρόφηση που προκύπτει από την 2^η ομάδα vial της 2^{ης} διάταξης τα οποία εμπεριέχουν GO, STx-1b και άμμο προστίθεται η τιμή $A_{GO,Σφαλμα}$ και αφαιρούνται οι αντίστοιχες απορροφήσεις ($A_{STx-1b;Supernatant}$) και ($A_{Sand; Supernatant}$). Έπειτα μετά την αφαίρεση του αποτελέσματος από την ένδειξη A_{GO} προκύπτει η συγκέντρωση του GO που είναι προσροφημένη στην άμμο και στο STx-1b. (Chrysikopoulos, 2013) $C_{(GO;STx-1b;sand)}(M/L^3)$.

$$DA''' = A_{GO} - [(A_{(GO;STx-1b;sand.centrif.)} + A_{GO,Σφαλμα}) - A_{STx-1b;Supernatant} - A_{Sand;Supernatant.}] \quad (5.6.6)$$

$$(εάν DA''' > 0 \text{ τότε } (A_{(GO;STx-1b;sand)} \xRightarrow{\text{μέσω καμπ. βαθμ.}} C_{ΠΡΟΣΡ.(GO;STx-1b;sand)})$$

Η συγκέντρωση του προσροφημένου GO, [C^*_t (mg_{GO} / g_{sand+STx-1b})] στο σύνολο, (Sand + STx-1b), (Chrysikopoulos, 2013) δίνεται από την σχέση (5.6.7) και η συγκέντρωση του ελεύθερου GO στην υδατική φάση από την σχέση (5.6.8)

$$C^*_{t(GO;STx-1b;sand)} = C_{ΠΡΟΣΡ.(GO;STx-1b;sand)} \cdot \frac{0,014L}{g_{STx-1b} + g_{Sand}} \quad (5.6.7)$$

$$C_t(GO;STx-1b;sand) = C_{i(GO)} - C_{ΠΡΟΣΡ.(GO;STx-1b+sand)} \quad (5.6.8)$$

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για την συγκέντρωση [C^*_t (mg_{GO}/g_{STx-1b})] έτσι και η συγκέντρωση [C^*_t (mg_{GO} / g_{sand+STx-1b})] δεν είναι συγκέντρωση ουσίας στην στερεά φάση καθώς το υπερκείμενο STx-1b το οποίο έχει προσροφήσει επιπλέον νάνο-σωματίδια GO δεν έχει προσροφηθεί ολόκληρο στην άμμο επομένως βρίσκεται στην υδατική φάση.

Για την εύρεση της συγκέντρωσης του GO στην στερεά φάση, παρουσία των κολλοειδών STx-1b, δηλαδή της συγκέντρωσης των νάνο-σωματιδίων που είναι προσροφημένα στην άμμο και στα κολλοειδή STx-1b, τα οποία με την σειρά τους έχουν προσροφηθεί στην άμμο, πρέπει να γίνει κατανοητό πως στα Vial της δεύτερης ομάδας της 2^{ης} διάταξης, με τα δύο αιωρήματα (GO-STx-1b) και την άμμο, εφόσον υπάρχει προσρόφηση σε όλες τις κατευθύνσεις, το αναμενόμενο είναι πως η τελική διαφορά των απορροφήσεων τους DA'' είναι μικρότερη από εκείνη των (DA'') της πρώτης ομάδας (GO-STx-1b) χωρίς άμμο διότι το GO δεν θα έχει τον επιπλέον προσροφητή όπου στην δεύτερη ομάδα είναι η άμμος. Ουσιαστικά η διαφορά τους θα δίνει την τιμή της απορρόφησης που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση του GO στην στερεά φάση δηλαδή στην άμμο και σε κολλοειδή STx-1b, τα οποία έχουν προσροφηθεί στο σώμα της άμμου. Η διαφορά των συγκεντρώσεων του GO στο σύνολο της προσρόφησης του και στην προσρόφηση στην στερεά φάση παρουσία του STx-1b παρουσιάζεται και στα σχήματα 6.2.3.1 και 6.2.3.2.

Από την σχέση 5.6.9 προκύπτει η απορρόφηση του GO στην στερεά φάση η οποία μέσω της καμπύλης βαθμονόμησης δίνει την συγκέντρωση της εξίσωσης 5.6.10

$$DA'' - DA''' = DA_{IV} \quad (5.6.9)$$

$$C_{t'}^{*'}(GO;STx-1b;sand) = C'_{ΠΡΟΣΡ}(GO;STx-1b;sand) \cdot \frac{0,014L}{g_{Sand}^{*}} \quad (5.6.10)$$

*Η σχέση 5.6.10 έχει ως μάζα προσροφητή την μάζα της άμμου καθώς η μάζα του αργλικού είναι αμελητέα εφόσον προκύπτει συγκέντρωση στην στερεά φάση.

Με τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τις πειραματικές διατάξεις των 2 κατηγοριών είναι εφικτή η γραφική παράσταση των συγκεντρώσεων στην στερεά φάση συναρτήσει του χρόνου για το STx-1b στην άμμο και για το GO στην άμμο και αντίστοιχα για το GO στο STx-1b. Όπως επίσης η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης του προσροφημένου GO στο σύνολο της άμμου και του STx-1b καθώς επίσης η συγκέντρωση του GO στην στερεά φάση παρουσία του STx-1b. Επιπλέον με τα ισόθερμα πειράματα γίνεται και η συσχέτιση μεταξύ των ποσοτήτων C_{eq}^{*} και C_{eq} για τις 3 αυτές περιπτώσεις (STx-1b-Sand, GO-Sand&GO-STx-1b) σύμφωνα με τις σχέσεις των C_t^{*} και C_t αντίστοιχα, με σκοπό την προσομοίωση των αποτελεσμάτων σε γραμμική μορφή έτσι ώστε να χαρακτηριστεί η εκάστοτε προσρόφηση ως φυσική τύπου Freundlich (πολυστρωματική) ή ως χημική τύπου Lagmuir (μονοστρωματική). Επίσης λαμβάνοντας υπόψη τον λόγο C_i/C_0 για κάθε περίπτωση είναι δυνατή η απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εκάστοτε αιωρήματος καθώς επίσης κατά πόσο το αιώρημα είναι σταθερό στις διάφορες αυτές συνθήκες. Το αιώρημα του GO εξαιτίας των μεγάλων απωστικών δυνάμεων μεταξύ των νανοσωματιδίων διακρίνεται από την μεγάλη σταθερότητά του (Gregory, 2006;

Chowdhury et al., 2013) ομοίως σταθερό αλλά όχι στον ίδιο βαθμό είναι αιώρημα του STx-1b όμως ένα αιώρημα δεν γίνεται να έχει ποτέ σταθερή συγκέντρωση για αυτό και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον οι συγκεκριμένες γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου. Επιπλέον λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές των C_t^* για τις πειραματικές διατάξεις της 2^{ης} κατηγορίας δηλαδή τις συγκεντρώσεις: $C_{t(GO;sand)}^*$ και $C_{t(GO;STx-1b;sand)}^*$ και απεικονίζοντας τις στο ίδιο γράφημα συναρτήσει του χρόνου προκύπτει η ουσιαστική διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων των νανοσωματιδίων που έχουν προσροφηθεί μόνο στην άμμο και στο σύνολο της άμμου και του STx-1b. Όμοια γραφική απεικόνιση είναι εφικτή για την διαφορά των προσροφήσεων του GO πάνω στην άμμο παρουσία και μη του STx-1b.

5.7 Αξιοποίηση μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης για τα κινητικά πειράματα.

Οι εξισώσεις που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να γίνει ο υπολογισμός των εκάστοτε συγκεντρώσεων από τις τελικές διαφορές των σχετικών απορροφήσεων κάθε περίπτωσης. Στη συνέχεια οι τιμές των συγκεντρώσεων από τα πειράματα τα οποία παρουσίαζαν προσρόφηση, αξιοποιήθηκαν και επεξεργάστηκαν μέσω του προγράμματος μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων Colloid Fit (**Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016**), το οποίο έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” (**Doherty et al., 1994**) Το συγκεκριμένο πρόγραμμα έχει περιγράψει με επιτυχία την κινητική προσκόλλησης των *Bacillus subtilis* σε νάνο-σωλήνες άνθρακα (**Upadhyayula et al., 2009**), των *P. Putida* σε καολινίτη (**Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011**), του GO σε άμμο (**Sotirelis Chrysikopoulos, 2015**) και του GO σε καολινίτη (**Sotirelis Chrysikopoulos, 2016**). Σύμφωνα με το Colloid Fit έγινε η προσαρμογή των παραμέτρων της ψευδό-δεύτερης τάξης (k_{p2} και C_{eq}^*) για κάθε περίπτωση ξεχωριστά.

Η εξίσωση του μοντέλου της ψευδό-δεύτερης τάξης μπορεί εκτός της μορφή της (4.2.1.4) να γραφτεί και ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p2} \cdot (C_{eq}^* - C_t^*)^2 \quad (5.7)$$

όπου:

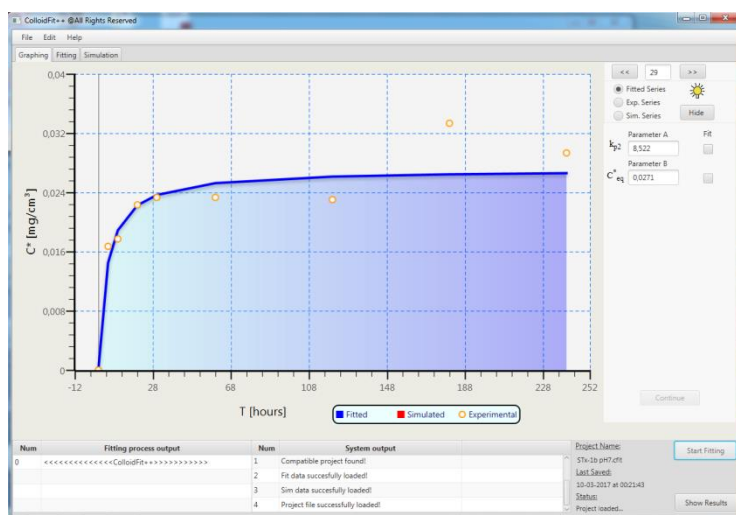
t = ο χρόνος σε (min), C_t^* = η προσροφημένη συγκέντρωση σε χρόνο της εκάστοτε ουσίας στην άμμο, (GO, STx-1b) σε [mg GO/g sand] και [mg STx-1b /g sand] αντίστοιχα. Για την προσρόφηση του GO σε κολλοειδή STx-1bη μεταβλητή μετριέται σε μονάδες [mg GO/ g STx-1b], k_{p2} = η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης του μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης σε [g sand/ (mg (GO) · min)] ή [g sand/ (mg (STx-1b) · min)] αν η ουσία που μελετάτε είναι το GO ή το STx-1b αντίστοιχα και σε [g STx-1b/ (mg (GO) · min)] εάν ο προσροφητής είναι τα κολλοειδή STx-1b και η προσροφημένη ουσία το GO. Αντίστοιχα η μεταβλητή C_{eq}^* περιγράφει την συγκέντρωση της προσροφημένης ποσότητας στον αντίστοιχο προσροφητή στη θέση ισορροπίας. Εφόσον διαχωριστούν οι μεταβλητές C , t και ολοκληρωθούν και τα δύο μέλη προκύπτει η εξίσωση:

$$C_t^* = \frac{(C_{eq}^*)^2 \cdot k_{p2} \cdot t}{1 + (C_{eq}^* \cdot k_{p2} \cdot t)} \quad (5.8)$$

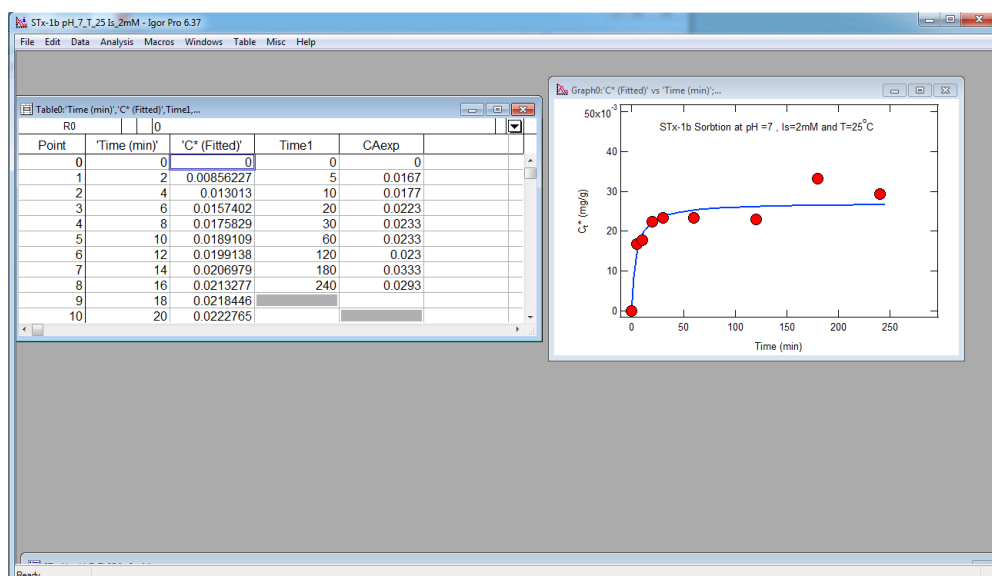
Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (5.8) είναι:

$$\frac{1}{C_t^*} = \frac{1}{(C_{eq}^*)^2 \cdot k_{p2}} + \frac{t}{C_{eq}^*} \quad (5.9)$$

Στη συνέχεια μετά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων στο Colloid-Fit όλα τα γραφήματα προσροφήσεων, καμπυλών βαθμονόμησης και ισοθερμικών γραμμικών μοντέλων, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό “IGOR-Pro” της εταιρίας (WaveMetrics Inc.) Τα δύο προαναφερθέντα προγράμματα απεικονίζονται στο προγραμματιστικό τους περιβάλλον για την περίπτωση της προσρόφησης των κολλοειδών STx-1b σε άμμο για pH=7, Is=2mM και T=25 °C στις εικόνες (5.7.1) και (5.7.2).



Εικόνα (5.7.1): Απεικόνιση του προγράμματος Colloid-Fit για την προσομοίωση των πειραματικών μετρήσεων για (STx-1b onto Sand at pH=7, Is=2 mM and T=25 °C).



Εικόνα 5.7.2: Απεικόνιση της γραφικής παράστασης του μοντέλου της ψευδό-δεύτερης τάξης και των πειραματικών μετρήσεων στο προγραμματιστικό περιβάλλον του IGOR-pro για (STx-1b onto Sand at pH=7, Is=2 mM and T=25 °C).

Στην εικόνα 5.7.2 στο αριστερό παράθυρο του προγράμματος, οι δύο πρώτες στήλες αντιπροσωπεύουν τις τιμές (t , C^*_t) του μοντέλου που παράχθηκε από το πρόγραμμα Colloid-Fit (μπλε γραμμή στο γράφημα) ενώ οι επόμενες 2 στήλες αντιπροσωπεύουν τις πειραματικές μετρήσεις (κόκκινοι κύκλοι στο γράφημα).

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

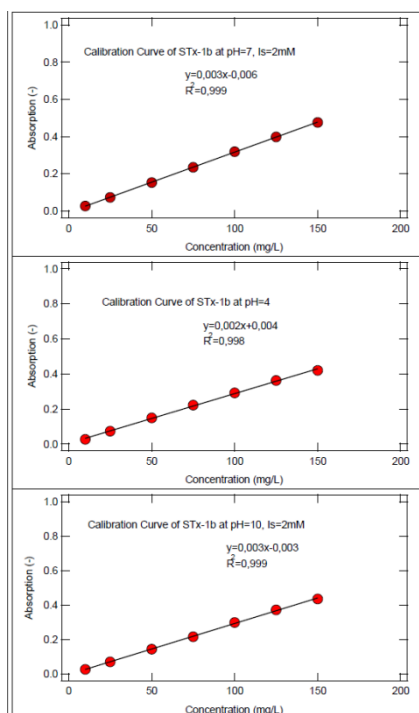
6.1 Καμπύλες βαθμονόμησης

Τα πρώτα γραφήματα που παράχθηκαν ήταν εκείνα των καμπυλών βαθμονόμησης για το STx-1b για κάθε συνθήκη ξεχωριστά. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές των απορροφήσεων του αιωρήματος STx-1b για κάθε μία από τις διαφορετικές συνθήκες σε όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η θερμοκρασία σε όλες τις συνθήκες είναι σταθερή ίση με 25 °C.

Συγκέντρωση STx-1b (ppm)	pH=7, Is=2mM	pH=4, Is=2mM	pH=10, Is=2mM	pH=7, Is=6mM	pH=7, Is=20mM
10	0,027	0,027	0,026	0,026	0,028
25	0,073	0,073	0,070	0,063	0,069
50	0,153	0,149	0,144	0,128	0,140
75	0,235	0,222	0,216	0,192	0,209
100	0,319	0,292	0,299	0,259	0,278
125	0,398	0,363	0,372	0,322	0,342
150	0,476	0,420	0,436	0,389	0,407

Πίνακας 6.1.1: Απορροφήσεις του αιωρήματος STx-1b σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

Με βάση των δεδομένων του πίνακα 6.1.1 έγιναν τα γραφήματα των καμπυλών βαθμονόμησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1.1



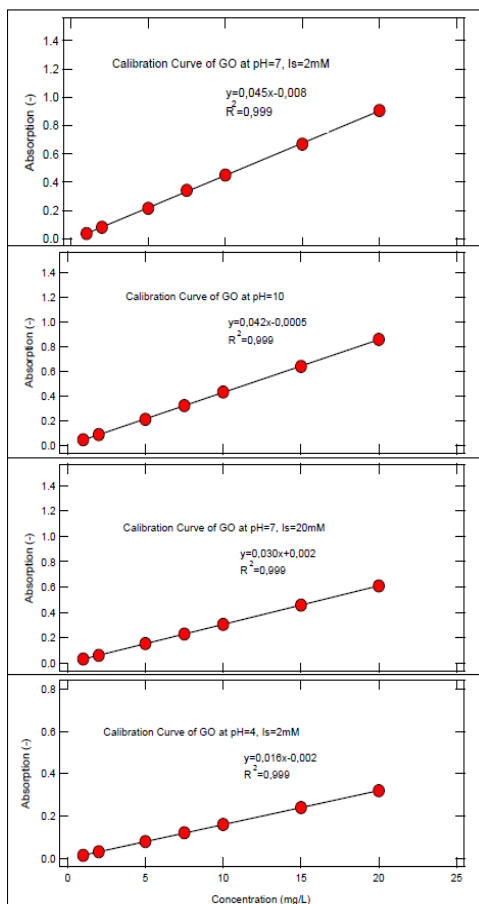
Σχήμα 6.1.1: Καμπύλες βαθμονόμησης STx-1b για pH=7, pH=4 και pH=10 με $I_s=2\text{mM}$ και $T=25^\circ\text{C}$. Οι υπόλοιπες παρατίθενται στο παράρτημα στο σχήμα 9.3.

Ομοίως παράχθηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για το GO σύμφωνα με τον πίνακα 6.1.2.

Συγκέντρωση GO (ppm)	pH=7, $I_s=2\text{mM}$	pH=4, $I_s=2\text{mM}$	pH=10, $I_s=2\text{mM}$	pH=7, $I_s=20\text{mM}$
1	0,037	0,013	0,044	0,033
2	0,081	0,03	0,086	0,062
5	0,215	0,078	0,21	0,155
7,5	0,342	0,12	0,321	0,23
10	0,450	0,159	0,432	0,306
15	0,668	0,239	0,64	0,458
20	0,906	0,319	0,859	0,609

Πίνακας 6.1.2: Απορροφήσεις του GO στις διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε μία από τις εξεταζόμενες συνθήκες

Στο σχήμα 6.1.2 παρουσιάζονται οι διαφορετικές καμπύλες για το GO σύμφωνα με τις τιμές του πίνακα 6.1.2.



Σχήμα6.1.2: Καμπύλες βαθμονόμησης GO στις διάφορες πειραματικές συνθήκες.

Το συμπέρασμα το οποίο προκύπτει παρατηρώντας τα συγκεκριμένα γραφήματα, και στις δύο κατηγορίες αιωρημάτων, είναι πως το GO και το STx-1b διακρίνονται από αρκετά μεγάλη σταθερότητα το οποίο φαίνεται από τιμή R^2 των ευθειών συναρτήσεων των σημείων, η οποία είναι αρκετά κοντά στη μονάδα. Φυσικά η τέλεια ευθεία είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί ακόμα και με τόση σταθερότητα των αιωρημάτων καθώς πειραματικά σφάλματα συμβαίνουν ίσως σε όλα τα στάδια μιας πειραματικής διαδικασίας.

6.2 Καμπύλες προσρόφησης

6.2.1 Προσρόφηση μοντμοριλλονίτη (STx-1b)

Τα πειράματα προσρόφησης του αργλικού ως προς το χρόνο με προσροφητή την άμμο δεν επέφεραν αποτελέσματα στα στατικά πειράματα. Οι ενδείξεις των απορροφήσεων ήταν τέτοιες έτσι ώστε η τελική διαφορά της απορρόφησης να παρουσιάζει αρνητικό πρόσημο (εξαιτίας σφαλμάτων) καθώς επίσης πολύ μικρές τιμές απορροφήσεων οι οποίες αντιστοιχούσαν σε ποσοστό προσρόφησης από 0,5% έως 3,5%. Το συνολικό αποτέλεσμα ήταν μη κατάλληλο έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει προσομοίωση των αποτελεσμάτων για προσρόφηση στην χαλαζιακή άμμο. Σχετικός πίνακας παρουσιάζεται στο παράρτημα στο τέλος της εργασίας.

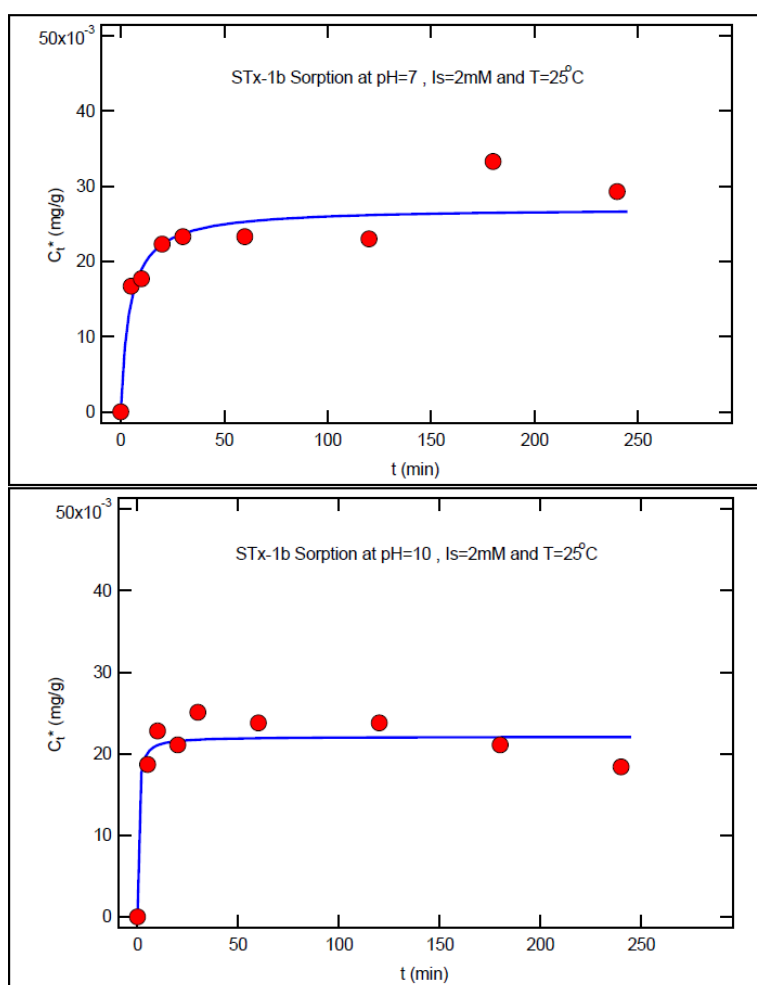
Αντιθέτως στα δυναμικά πειράματα υπήρχαν ενδείξεις προσρόφησης σε 2 από τις εξεταζόμενες συνθήκες: pH=7, $I_s = 2\text{mM}$ και pH=10 και $I_s = 2\text{mM}$ ενώ στις υπόλοιπες τα αποτελέσματα παρουσίαζαν μηδενική και ελάχιστη προσρόφηση. Η αστάθεια της συγκέντρωσης του αιωρήματος είναι πιθανός λόγος για την συμπεριφορά αυτή καθώς όταν το αιώρημα δεν είναι σταθερό, δηλαδή οι αποστάσεις των κολλοειδών STx-1b δεν διατηρούνται σταθερές υπάρχει πιθανή συσσωμάτωση που καθιστά πιο δύσκολη την προσρόφηση τους στην άμμο. Στα γραφήματα C_i/C_0 φαίνεται η μη σταθερότητα των κολλοειδών STx-1b για τις διαφορές συνθήκες διερεύνησης.

Τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των κολλοειδών STx-1b στη στερεά φάση (άμμος) συναρτήσει του χρόνου, που προέκυψαν από την σχέση (5.6.1), παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.1.

t (χρόνος) [min]	C_t^* (pH=7, $I_s=2\text{mM}$, $T=25^\circ\text{C}$)	C_t^* (pH=10, $I_s=2\text{mM}$, $T=25^\circ\text{C}$)
5	0,0172	0,0187
10	0,0182	0,0228
20	0,0225	0,0211
30	0,0234	0,0251
60	0,0234	0,0238
120	0,0231	0,0211
180	0,0327	0,0218
240	0,0290	0,0184

Πίνακας 6.2.1: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* των κολλοειδή STx-1b συναρτήσει του χρόνου.

Τα παραπάνω αποτελέσματα παραστάθηκαν γραφικά όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 6.2:



Σχήμα (6.2) :Γραφήματα Συγκέντρωσης C^*_t του STx-1bσυναρτήσεως του χρόνου για pH=7 και pH=10 με Is=2mM και T =25°C.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 6.2 και στις 2 περιπτώσεις υπάρχει ικανοποιητική μοντελοποίηση των πειραματικών μετρήσεων με την εξίσωση της ψευδό - δεύτερης τάξης. Ωστόσο φαίνεται, πως για pH=10, το σύστημα έρχεται σε ισορροπία μόλις από τις πρώτες μετρήσεις 10 - 20 λεπτά ενώ για pH=7 μετά το πέρας της μίας ώρας παρατηρείται το φαινόμενο αυτό. Τα ποσοστά προσρόφησης και για τις δύο αυτές περιπτώσεις δεν ξεπερνούν το 33%. Αυτό σημαίνει πως περισσότερη από την μισή ποσότητα των κολλοειδών STx-1b (66%) βρίσκεται στην υδατική φάση μετά το πέρας της ισορροπίας. Το φορτίο των κολλοειδώνSTx-1b όπως και των περισσότερων αργιλικών είναι αρνητικό όπως έχει υποδειχθεί σε άλλες έρευνες (Takahiro Yoshida*, Masaya Suzuki, 2008), για αυτό και η προσρόφηση χαρακτηρίζεται μικρή καθώς η άμμος έχει και εκείνη αρνητικό φορτίο, επομένως οι δυνάμεις μεταξύ άμμου και STx-1b κατά κύριο λόγο χαρακτηρίζονται ως απωστικές.

Οι παράμετροι της κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης k_{p2} και C^*_{eq} για τις προσροφήσεις αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.2.

Πειραματικές Συνθήκες			C^*_{eq} [mg STx-1b/ g sand]	k_{p2} [g sand/ (mg STx-1b·min)]
pH	Is (mM)	T (°C)		
7	2	25	0,0271	8,52
10	2	25	0,0233	44,32

Πίνακας 6.2.2: Προσαρμοσμένες παράμετροι των μοντέλων ψευδό-δεύτερης τάξης για τις προσροφήσεις STx-1b στην άμμο.

Οι παράμετροι k_{p2} για τις δύο παραπάνω συνθήκες προσρόφησης είναι της ίδιας τάξεως, όμως παρότι υπάρχει μικρή διαφορά στην παράμετρο C^*_{eq} , η διαφορά των k_{p2} είναι αισθητή διότι στην πρώτη περίπτωση που υπάρχει ελαφρώς περισσότερη προσρόφηση του STx-1b στην άμμο, η παράμετρος k_{p2} είναι αρκετά μικρότερη από την k_{p2} της δεύτερης περίπτωσης.

6.2.2 Προσρόφηση οξειδίου του γραφενίου (GO) και Έτερο-συσσωμάτωση.

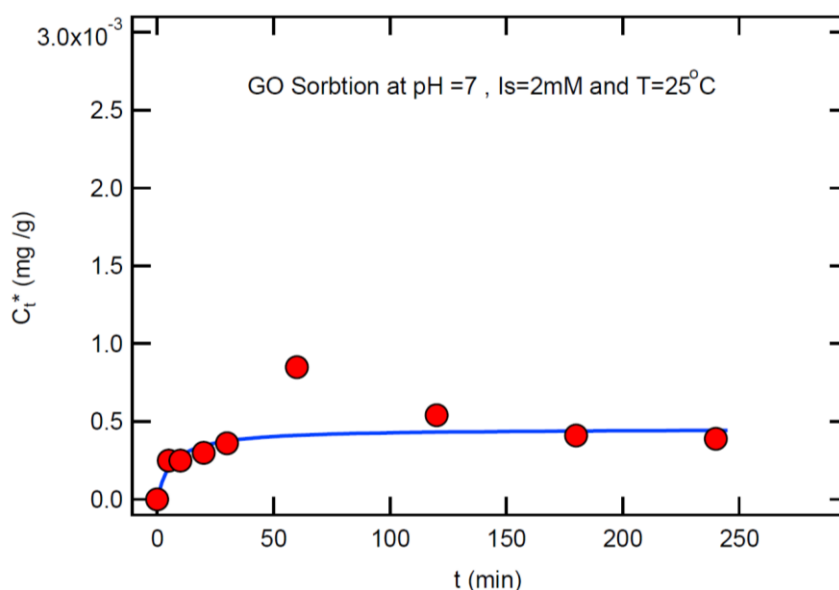
Όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.5.1 το σύνολο των πειραμάτων τα οποία εμπειρεύσαν GO ήταν μονάχα δυναμικά. Αυτό συνέβη διότι από τα στατικά πειράματα της πρώτης κατηγορίας με το STx-1b δεν προέκυψε κανένα αποτέλεσμα προσρόφησης το οποίο θα μπορούσε να προσομοιωθεί και να συσχετισθεί με μια αντίδραση που να έχει φυσική σημασία. Επομένως το STx-1b δεν κατέληγε στην στερεά φάση (άμμος) έτσι ώστε, εάν προσροφούσε νάνο-σωματίδια GO, να εξεταζόταν η πιθανή παραπάνω ρόφηση του GO στην άμμο παρουσία του STx-1b. Για τις εξεταζόμενες συνθήκες παρατηρήθηκε ελάχιστη έως και μηδενική προσρόφηση του GO στην άμμο. Ο κύριος λόγος είναι, όπως προαναφέρθηκε, το αρνητικό φορτίο των σωματιδίων του γραφενίου (**Gregory, 2006; Chowdhury et al., 2013**) το οποίο συναρτήσει του αρνητικού φορτίου της άμμο παράγει κυρίως απωστικές δυνάμεις. Επίσης τα πειραματικά σφάλματα κατά την όλη διαδικασία επηρέαζαν τις μετρήσεις σε μεγάλο βαθμό. Τα πειραματικά σφάλματα κυρίως στην 2^η κατηγορία πειραμάτων εξαρτιόνταν από το πόσο σταθερά ήταν τα αιωρήματα GO στις εκάστοτε συνθήκες όπως επίσης τα κολλοειδή STx-1b και τα παραγόμενα κολλοειδή της άμμου. Από τις γραφικές παραστάσεις C_t/C_0 για το GO προκύπτει ότι στις ουδέτερες συνθήκες pH=7, $I_s=2\text{mM}$ τα νάνο-σωματίδια GO ήταν περισσότερο σταθερά από τις υπόλοιπες συνθήκες (βλέπε σχήμα (9,1) και (9.2) του παραρτήματος)

Ως εκ τούτου για pH=7, $I_s=2\text{mM}$ και $T=25^\circ\text{C}$ υπήρχε ελάχιστη προσρόφηση της τάξεως έως και 7% στην άμμο όταν το σύστημα είχε φτάσει σε ισορροπία. Οι τιμές των συγκεντρώσεων που προέκυψαν συναρτήσει του χρόνου μέσω της σχέσης (5.6.2.3) παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.3.

t (χρόνος) [min]	C_t^* (pH=7, $I_s=2\text{mM}$, $T=25^\circ\text{C}$)
5	0,00025
10	0,00025
20	0,00030
30	0,00036
60	0,00085
120	0,00054
180	0,00041
240	0,00039

Πίνακας 6.2.3: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα 6.2.3 έχουμε το σχήμα 6.2.2 που περιγράφει την προσρόφηση του GO στην άμμο.



Σχήμα (6.2.2):Γράφημα προσροφημένης συγκέντρωσης C_t^* του GO συναρτήσει του χρόνου για pH=7, Is=2mM και T =25°C.

Οι παράμετροι της κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης, για την προσρόφηση αυτή, σύμφωνα με το λογισμικό Colloid-Fit, προσαρμόστηκαν ως εξής:

$$C_{eq}^* = 4,46 \cdot 10^{-4} (\text{mg GO} / \text{g sand})$$

$$k_{p2} = 364,75 \text{ g sand} / (\text{mg GO} \cdot \text{min})$$

Εξαιτίας της πολύ μικρής προσρόφησης του GO στην άμμο σε σχέση με την προσρόφηση του STx-1b, η παράμετρος k_{p2} είναι πολύ μεγαλύτερη διότι όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.7 η τιμή της παραμέτρου είναι αντιστρόφως ανάλογη σε σχέση με την παράμετρο C_{eq}^* η οποία εκφράζει την συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στην άμμο όταν το σύστημα έχει έρθει σε ισορροπία.

Από την 2^η κατηγορία πειραμάτων της δεύτερης διάταξης, όπως προαναφέρθηκε, έγινε η διερεύνηση της προσρόφησης του GO πάνω στα κolloειδή STx-1b. Όπως και για την 1^η διάταξη, η προσρόφηση παρατηρήθηκε μόνο στις ουδέτερες χημικές

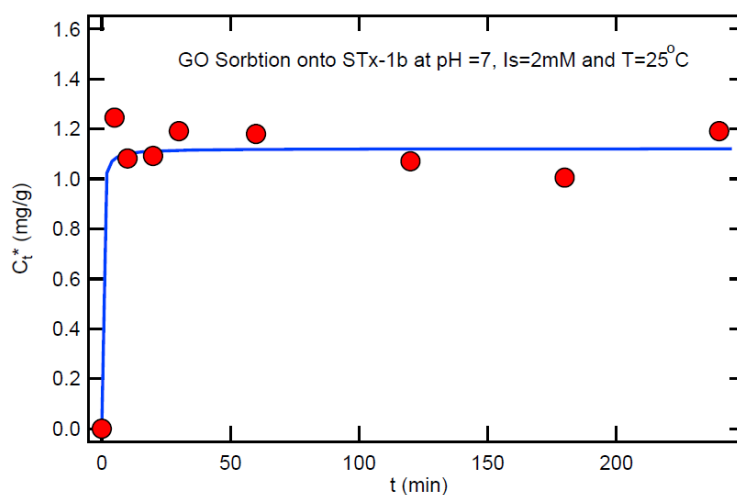
συνθήκες $pH=7$, $Is=2mM$ και $T=25^{\circ}C$. Στον πίνακα 8.2 του παραρτήματος παρουσιάζονται οι αρνητικές τιμές των απορροφήσεων που προέκυψαν μετά την αφαίρεση των υπολοίπων απορροφήσεων σύμφωνα με τις εξισώσεις της παραγράφου (5.6.2) και (5.6.3)

Οι συγκεντρώσεις για την έτερο-συσσωμάτωση του GO στο STx-1b προέκυψαν από την σχέση 5.6.4 και αναγράφονται στον πίνακα (6.2.3.1).

t (χρόνος) [min]	C_t^* ($pH=7, Is=2mM, T=25^{\circ}C$)
5	1,245652
10	1,081214
20	1,092177
30	1,190840
60	1,179877
120	1,070252
180	1,004477
240	1,190840

Πίνακας 6.2.3.1: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε κολλοειδή STx-1b συναρτήσει του χρόνου.

Από τα δεδομένα του πίνακα 6.2.3.1 προκύπτει το σχήμα 6.2.3 που περιγράφει την κινητική προσκόλλησης του GO στο STx-1b.



Σχήμα (6.2.3): Γράφημα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε κολλοειδή STx-1b συναρτήσει του χρόνου για $pH=7$, $Is=2mM$ και $T=25^{\circ}C$.

Οι παράμετροι της κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης προσαρμόστηκαν ως εξής:

$$C^*_{eq} = 1,121(\text{mg GO} / \text{g sand})$$

$$k_{p2} = 4,945 \text{ g sand} / (\text{mg GO} \cdot \text{min})$$

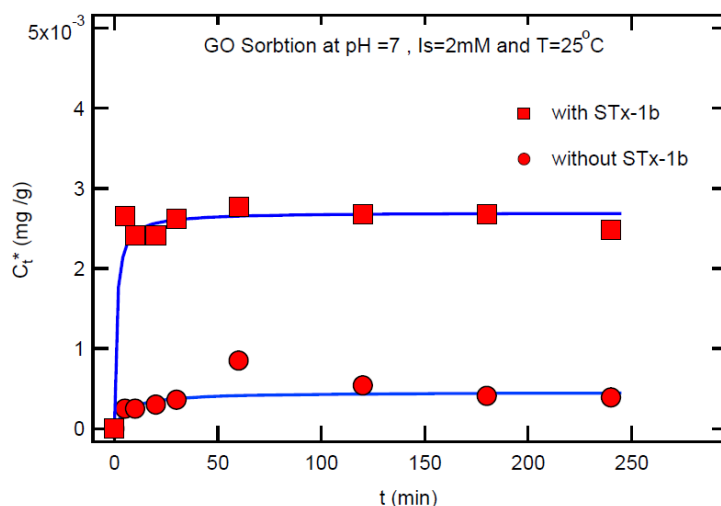
Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες προσροφήσεις οι τιμές C^*_i είναι αρκετά μεγαλύτερες. Αυτό συμβαίνει διότι ο προσροφητής είναι τα κολλοειδή STx-1b τα οποία έχουν πολύ μικρότερη μάζα σε σχέση με αυτή της άμμου, μόλις 0,04g. Επιπλέον αυτό που κάνει την συγκεκριμένη προσρόφηση να ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες είναι το ποσοστό προσρόφησης για το GO πάνω στο STx-1b το οποίο προσεγγίζει το 50% με μέγιστη ποσοστιαία προσρόφηση από τις πρώτες μετρήσεις ίση με 49,8 %. Το γεγονός αυτό συναρτήσει με την ελάχιστη μάζα του STx-1b έχει ως αποτέλεσμα την γρηγορότερη εξάντληση του STx-1b ως προσροφητή σε σχέση με αυτή της άμμου. Επίσης ανάλογη συμπεριφορά έχει και η σταθερά k_{p2} η οποία είναι πιο μικρή σε σχέση με τις προηγούμενες σταθερές για τον ίδιο ακριβώς λόγο. Ακόμη από το γράφημα προκύπτει η πληροφορία της γρήγορης έτερο-συσσωμάτωσης από τα πρώτα μόλις λεπτά όπως και στην περίπτωση του STx-1b σε άμμο για pH=10. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενη μελέτη προσρόφησης του GO σε κολλοειδή αργιλικού, συγκεκριμένα στον καολινίτη: (**Sotirelis , Chrysikopoulos 2016**). Το φαινόμενα αυτά συσχετίζονται με την συνεχή αλληλεπίδραση των δύο αιωρημάτων των οποίων τα σωματίδια βρίσκονται σε συνεχή σύγκρουση μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα αυτών των συγκρούσεων είναι η απότομη προσρόφηση του ενός πάνω στο άλλο.

Εφόσον τα αποτελέσματα της έτερο-συσσωμάτωσης έδειξαν προσρόφηση του GO στο STx-1b και καθώς επίσης το GO, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.2.2, παρουσιάζει προσρόφηση στην άμμο, από την σχέση 5.6.7, σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις των απορροφήσεων, προκύπτουν οι συγκεντρώσεις GO που έχει προσροφηθεί στην άμμο και στα κολλοειδή STx-1b. Οι συγκεντρώσεις αναγράφονται στον πίνακα (6.2.3.2).

t (χρόνος) [min]	C_t^* (pH=7, Is=2mM, T=25°C)
5	0,00266
10	0,00242
20	0,00242
30	0,00262
60	0,00277
120	0,00268
180	0,00268
240	0,00248

Πίνακας 6.2.3.2: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε κολλοειδή STx-1b και στην άμμο συναρτήσει του χρόνου.

Από τα δεδομένα του πίνακα 6.2.3.2 προκύπτει η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης C_t^* του GO σε STx-1b και άμμο. Στο σχήμα 6.2.3.1 παρουσιάζεται η συγκεκριμένη γραφική παράσταση η οποία έχει τετράγωνα ως σημεία.



Σχήμα (6.2.3.1): Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης GO σε άμμο και STx-1b (τετράγωνα σύμβολα) και ενσωματωμένη η γραφική παράσταση του σχήματος 6.2.2 (κυκλικά σύμβολα).

Οι σταθερές της κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης είναι συγκρίσιμες με τις σταθερές της προσρόφησης του GO στην άμμο και όπως ήταν αναμενόμενο από την επιπλέον προσρόφηση του GO στο STx-1b οι σταθερές προσαρμόζονται ως εξής:

$$C_{eq}^* = 0,0027 \text{ (mg GO / g sand+STx-1b)}$$

$$k_{p2} = 284,08 \text{ (g sand+STx-1b) / (mg GO} \cdot \text{min)}$$

Από το σχήμα 6.2.3.1 είναι εμφανές πως η ρόφηση και στα δύο προσροφητικά μέσα είναι πενταπλάσια σε σχέση με την 1^η περίπτωση (GO σε άμμο). Επίσης το ποσοστό της προσρόφησης σε αυτή την περίπτωση είναι το μέγιστο παρατηρούμενο ακόμα μεγαλύτερο από την περίπτωση (GO-STx-1b), με τις ποσοστιαίες τιμές να ξεπερνούν το 50% το οποίο είναι λογικό καθώς έχουμε την επιπλέον προσρόφηση του GO στην άμμο. Αυτό που έχει ενδιαφέρον είναι η μικρή διαφορά των ποσοστών στις δύο

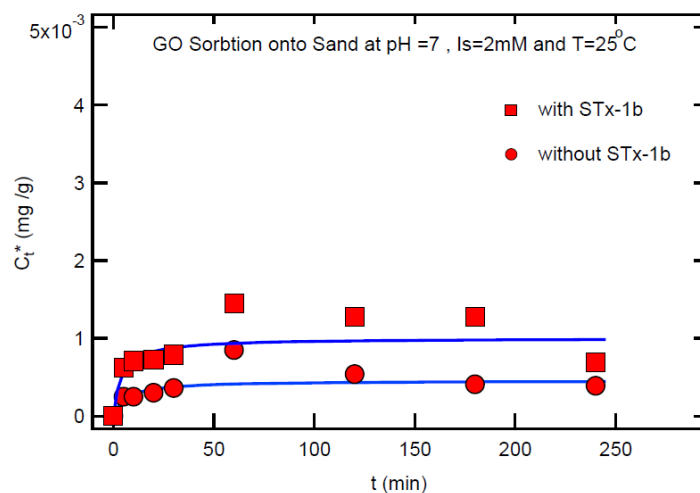
αυτές κατηγορίες πειραμάτων το οποίο ανάγεται στο εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό προσρόφησης του GO στην άμμο όπως παρατηρήθηκε στην παράγραφο 6.2.2.

Τέλος έγινε η εξέταση της προσρόφησης των GO πάνω στην άμμο και στα κολλοειδή STx-1b τα οποία είχαν προσροφηθεί επίσης πάνω στην άμμο. Δηλαδή παρατηρήθηκε η συγκέντρωση του GO στη στερεά φάση παρουσία του STx-1b.

Από την σχέση 5.6.10 προκύπτει ο πίνακας 6.2.3.3 και στη συνέχεια το σχήμα 6.2.3.2 που αφορούν την συγκέντρωση του GO για την περίπτωση αυτή.

t (χρόνος) [min]	C_t^* (pH=7, Is=2mM, T=25°C)
5	0,00266
10	0,00242
20	0,00242
30	0,00262
60	0,00277
120	0,00268
180	0,00268
240	0,00248

Πίνακας 6.2.3.3: Αποτελέσματα συγκέντρωσης C_t^* του GO σε προσροφημένα στην άμμο κολλοειδή STx-1b και στην άμμο συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα (6.2.3.2): Γραφική απεικόνιση της συγκέντρωσης GO σε άμμο και σε STx-1b τα οποία έχουν προσροφηθεί στην άμμο (τετράγωνα σύμβολα) και ενσωματωμένη η γραφική παράσταση του σχήματος 6.2.2 (κυκλικά σύμβολα).

Οι σταθερές της κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης προσαρμόστηκαν στις ακόλουθες τιμές.

$$C^*_{eq} = 0,0010 \text{ (mg GO / g sand)}$$

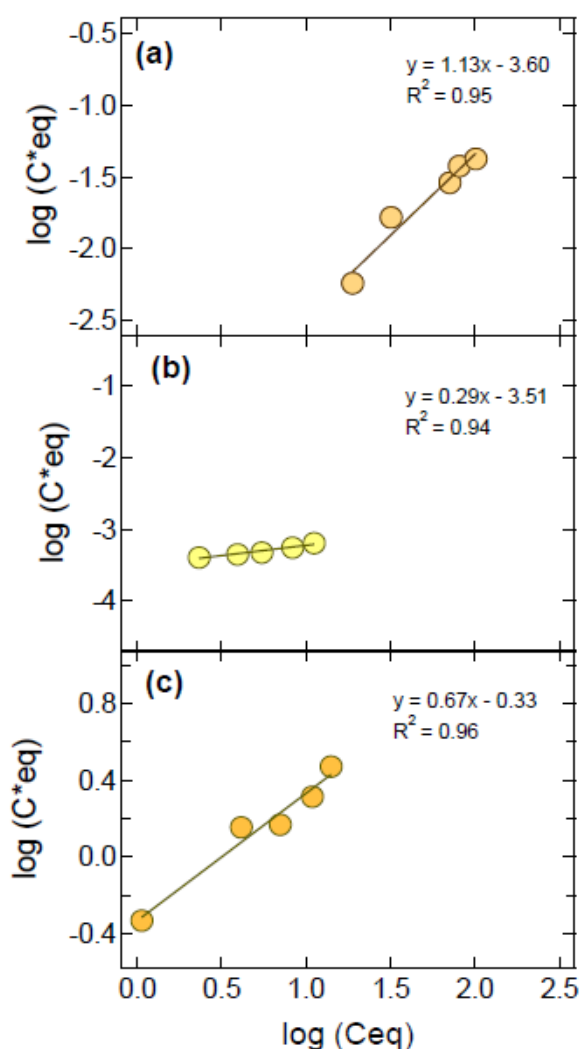
$$k_{p2} = 307,21 \text{ (g sand) / (mg GO} \cdot \text{min)}$$

Το συμπέρασμα που προκύπτει από το τελευταίο γράφημα καθώς και από όλα τα προηγούμενα είναι πως η προσρόφηση του GO στην άμμο είναι εφικτή σε πολύ μικρά ποσοστά εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που χαρακτηρίζει τα νάνο-σωματίδια (**Gregory, 2006; Chowdhury et al., 2013**). Σε αντίθεση με το φαινόμενο αυτό, η προσρόφηση του GO στα κολλοειδή STx-1b είναι πολύ μεγαλύτερη κατά 40% εξαιτίας της συνεχής αλληλεπίδρασης των σωματιδίων μεταξύ τους καθώς και την όμοια κινητικότητα που παρουσιάζουν μέσα στους δοκιμαστικούς σωλήνες, η οποία καθιστά ομαλή την οποιαδήποτε σύγκρουση (GO-STx-1b) σε σχέση με τις συγκρούσεις (GO-sand). Συναρτήσει της μικρής αλλά αρκετής προσρόφησης των κολλοειδών STx-1b στην άμμο, της τάξεως 30%, η συνολική προσρόφηση του GO που καταλήγει στην άμμο και στα κολλοειδή STx-1b τα οποία βρίσκονται στην στερεά φάση ξεπερνά κατά πολύ μικρό ποσοστό 1% την προσρόφηση που έχει το GO στην άμμο. Επομένως παρουσία του αργιλικού δεν αποτελεί σημαντικό ρόλο για την προσρόφηση των νάνο-σωματιδίων στην άμμο όπως φαίνεται και στο σχήμα (6.2.3.2).

6.3 Ισόθερμα πειράματα στην θέση ισορροπίας

Οι πειραματικές διατάξεις για τα ισόθερμα πειράματα δεν διέφεραν σε σχέση με τα κινητικά. Τα πειράματα ήταν διαλείποντος έργου σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Οι δειγματοληψίες έγιναν μία φορά μετά το πέρας των τριών ωρών, πληροφορία η οποία προέκυψε από τα κινητικά πειράματα συναρτήσει του χρόνου τα οποία έδειξαν πως οι εξεταζόμενες προσροφήσεις είχαν φτάσει στην ισορροπία κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Από τις σχέσεις των συγκεντρώσεων σε στερεά και υδατική φάση προέκυψαν οι γραφικές παραστάσεις του σχήματος (6.3.1) οι οποίες προσομοιάζονται μέσω του ισόθερμου μοντέλου του Freundlich για φυσική προσρόφηση.



Σχήμα (6.3.1): Γραφική απεικόνιση των γραμμικών ισόθερμων καμπύλων τύπου Freundlich για τις προσροφήσεις (a): του STx-1b σε άμμο, (b) του GO σε άμμο και (c) του GO σε κολλοειδή STx-1b.

Οι παράμετροι των γραμμικών ισόθερμων τύπου Freundlich καθώς και η τιμή των R^2 που προέκυψε από αυτές αναγράφονται στο πίνακα (6.3).

Αλληλεπιδρώντα στοιχεία	m (-)	$K_f [L^m/(g) \cdot (mg)^{m-1}]$	R^2
STx-1b & άμμος	1,1	$2,53 \cdot 10^{-4}$	0,952
GO & άμμος	0,3	$3,08 \cdot 10^{-4}$	0,943
GO & STx-1b	0,67	$4,66 \cdot 10^{-1}$	0,961

Πίνακας 6.3: Παράμετροι των γραμμικών ισόθερμων τύπου Freundlich για τις διάφορες περιπτώσεις προσρόφησης (GO-STx-1b-Sand)

Από το σχήμα 6.3.1 φαίνεται πως τα πειραματικά δεδομένα προσομοιάζονται ικανοποιητικά μέσω του γραμμικού μοντέλου του Freundlich εξίσωση (4.1.2) η οποία προϋποθέτει φυσική προσρόφηση μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητή. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα των γραμμικών ισόθερμων καμπυλών συμφωνούν με τα συμπεράσματα της προηγούμενης παραγράφου. Όπως είναι εμφανές για τις προσροφήσεις GO- STx-1b και STx-1b - άμμος, όσο αυξάνει η συγκέντρωση στην υδατική φάση αυξάνει και η συγκέντρωση στην στερεά φάση. Από την κλίση του γραφήματος (a) προκύπτει ότι η τάση προσρόφησης του STx-1b στην άμμο είναι μεγαλύτερη από τις άλλες δύο κατηγορίες. Η τάση προσρόφησης των GO στα κολλοειδή STx-1b γράφημα (c) δεν είναι η ίδια με την προσρόφηση της πρώτης περίπτωσης αλλά υπάρχει επαρκής αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης των ελεύθερων νάνο-σωματιδίων και των προσροφημένων στα κολλοειδή STx-1b. Τέλος όπως ήταν φυσικό και από τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων η προσρόφηση του GO στην άμμο δεν είναι ευνοϊκή. Η πληροφορία δίνεται και μέσω του γραφήματος (b) το οποίο έχει την μικρότερη κλίση από τις άλλες δύο περιπτώσεις, το οποίο σημαίνει πως η συγκέντρωση του GO στην στερεά φάση έχει την τάση να είναι ανεξάρτητη από εκείνη στην υδατική φάση.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων έδειξε τα εξής:

- ❖ Η προσρόφηση του GO στην άμμο δεν είναι ευνοϊκή εξαιτίας του αρνητικού φορτίου των σωματιδίων με αποτέλεσμα να απωθούνται από την στερεά φάση.
- ❖ Τα κολλοειδή του αργλικού έχουν την τάση προσρόφησης στην άμμο σε σημαντικό βαθμό σε υδατικές συνθήκες για pH 7 και 10 με ιοντική ισχύ 2mM και θερμοκρασία $T=25^{\circ}\text{C}$ φαινόμενο το οποίο δεν παρατηρείται για όξινο pH=4 και σε τιμές ιοντικής ισχύος 6 και 20mM.
- ❖ Η παρουσία του κολλοειδών του αργλικού ενισχύει ελάχιστα το φαινόμενο της προσρόφησης των νάνο-σωματιδίων καθώς προσροφημένα νάνο-σωματίδια GO μεταφέρονται μέσω των κολλοειδών του αργλικού στη στερεά φάση.
- ❖ Το μεγάλο ποσοστό των νάνο-σωματιδίων που παραμένει στην υδατική φάση χωρίζεται σχεδόν κατά το ήμισυ, σε ελεύθερα νάνο-σωματίδια που δεν έχουν προσροφηθεί σε κανέναν από τους υπάρχοντες προσροφητές αλλά μπορεί να έχουν συσσωματωθεί μεταξύ τους και στα νάνο-σωματίδια που έχουν προσροφηθεί στα κολλοειδή του αργλικού.
- ❖ Τα παραγόμενα αιωρήματα GO και STx-1b δεν διακρίνονταν από την ίδια σταθερότητα σε όλες τις υδατικές συνθήκες.
- ❖ Η κινητική προσκόλλησης των σωματιδίων στις διάφορες περιπτώσεις προσρόφησης μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το μοντέλο ψευδo-δεύτερης τάξης.
- ❖ Η προσρόφηση που συμβαίνει σε αυτά τα πεδία χαρακτηρίζεται ως φυσική κυρίως από ασθενής ελκτικές δυνάμεις Van der Waals επομένως μπορεί να χαρακτηριστεί και ως πολυστρωματική καθώς μοντέλο ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich προσομοιάζει τα δεδομένα σε ικανοποιητικό βαθμό.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

Στο συγκεκριμένο πεδίο δεν υπάρχει συγκεκριμένο όριο για τις επιπλέον έρευνες που μπορούν να υπάρξουν για την επιπλέον κατανόηση των συμπεριφορών του GO και του αργιλικού στο υπέδαφος. Οι κυριότερες προτάσεις από αυτές είναι:

- Χρήση της χαλαζιακής άμμου στα πειράματα διαλείποντος έργου με διαφορετική κοκκομετρία για την παρατήρηση τυχόν αλλαγών στις προσροφήσεις των κολλοειδών STx-1b και των νάνο-σωματιδίων GO.
- Μετρήσεις ζ-δυναμικού και αεροδυναμικής διαμέτρου (dp) των κολλοειδών μοντμοριλλονίτη και των νάνο-σωματιδίων GO με σκοπό την διεξαγωγή ενεργειακών προφίλ DLVO και ΧDLVO που θα παρουσιάζουν την μεταξύ τους αλληλεπίδραση συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις διάφορες υδατικές συνθήκες.
- Διεξαγωγή πειραμάτων στήλης για την παρατήρηση της συμπεριφοράς του GO μεταξύ της άμμου και του μοντμοριλλονίτη στις διάφορες πειραματικές συνθήκες.
- Επιπλέον πειράματα διαλείποντος έργου για μεγάλα χρονικά διαστήματα ούτως ώστε να παρατηρηθούν τυχόν φαινόμενα εκρόφησης των νάνο-σωματιδίων από την στερεά φάση και η τυχόν αποκόλληση τους από τα κολλοειδή του μοντμοριλλονίτη.
- Διεξαγωγή online μετρήσεων οι οποίες δεν θα έχουν χρονικά σφάλματα μεταξύ των δειγματοληψιών και των μετρήσεων των απορροφήσεων, του ζ-δυναμικού και αεροδυναμικής διαμέτρου.
- Χρήση της φυγόκεντρου σε διαφορετικές στροφές και για διαφορετικό χρονικό διάστημα με σκοπό την ομαλότερη και ορθότερη καταγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Διεξαγωγή των παραπάνω πειραματικών διατάξεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες για την παρατήρηση της συμπεριφοράς μεταξύ άμμου, GO και μοντμοριλλονίτη.
- Μελέτη της συσσωμάτωσης των κολλοειδών μοντμοριλλονίτη για τις διάφορες υδατικές συνθήκες συναρτήσει της ιοντικής ισχύος μετρώντας την αλλαγή της αεροδυναμικής διαμέτρου συναρτήσει του χρόνου.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

Brodie BC (1859) On the atomic weight of graphite. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 149:249–259

Boukhvalov DW, Katsnelson MI (2008) Modeling of graphite oxide. *J Am Chem Soc* 130:10697–10701

Chang, Y.L., Yang, S.T., Liu, J.H., Dong, E., Wang, Y.W., Cao, A.N., Liu, Y.F., Wang, H.F., 2011. In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells. *Toxicol. Lett.* 200 (3), 201e210.

Chen, D., Feng, H., Li, J., 2012. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.* 112 (11), 6027e6053.

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/es400483

Chrysikopoulos, C.V., Katzourakis, V.E., 2015. Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resources Research.* 51, 4668–4683, DOI 10.1002/2014WR016094

Doherty, J., Brebber, L., Whyte, P., 1994. PEST: Model-Independent Parameter Estimation, Watermark Computing, Brisbane, Australia.

Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 39:228–240.

Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., 2008. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* 3 (5), 270e274.

Elzinga EJ, Sparks D. J Colloid Interface Sci 1999;213:506 Spall, A. J. B. (1971) Adsorptive Materials: In *Materials and Technology*, Vol 2, T. J. W. Van Thoor, K Dijkhoff, J. H. Fearon, C. J. Van Oss, H. G. Roeberson and E. G. Stanford, ed., Longman, London, 185-206

Fan W, Jiang XH, Lu Y, Huo MX, Lin SS, Geng Z. 2015. Effects of surfactants on graphene oxide nanoparticles transport in saturated porous media. J Environ Sci 35:12–19.

Fan W, Jiang XH, Yang W, Geng Z, Huo MX, Liu ZM, Zhou H. 2015. Transport of graphene oxide in saturated porous media: Effect of cation composition in mixed Na-Ca electrolyte systems. Sci Total Environ 511:509–515.

Feriancikova L, Xu SP. 2012. Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs. J Hazard Mater 235: 194–200. SunYY, GaoB, BradfordSA, WuL, ChenH, ShiXQ, WuJC. 2015.

Gregory, J., 2006. Particles in Water: Properties and Processes, CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A.

G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Res. 18 (1984) 1501–1507.

Gurunathan, S., Han, J.W., Eppakayala, V., Kim, J.H., 2013. Biocompatibility of microbially reduced graphene oxide in primary mouse embryonic fibroblast cells. Colloids Surfaces Bbiointerfaces 105, 58e66.

He JZ, Li CC, Wang DJ, Zhou DM. 2015. Biofilms and extracellular polymeric substances mediate the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated porous media. J Hazard Mater 300:467–474.

Hummers WS, Offeman RE (1958) Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc 80:1339

Hennig C, Reich T, Dahn R, Scheidegger AM. Radiochim Acta 2002;90:653.

Jean-Pierre Simonin / Chemical Engineering Journal 300 (2016) 254–263

K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta / Advances in Colloid and Interface Science 140 (2008) 114–131

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.

Lanphere JD, Luth CJ, Walker SL. 2013. Effects of solution chemistry on the transport of graphene oxide in saturated porous media. Environ Sci Technol 47:4255–4261.

Lanphere JD, Rogers B, Luth C, Bolster CH, Walker SL. 2014. Stability and transport of graphene oxide nanoparticles in groundwater and surface water. Environ Eng Sci 31:350–359.

Liu L, Gao B, Wu L, Morales VL, Yang LY, Zhou ZH, Wang H. 2013. Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media. Chem Eng J 229:444–449.

Loveland, J.P., Ryan, J.N., Amy, G.L., and Harvey, R.W., Colloids and Surfaces A., 107, 205–221, 1996.

Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM (2010) Improved synthesis of graphene oxide. ACS Nano 4:4806–4814

Marshall CE. Z Kristallogr 1935;91:433.

Pinnavaia TJ. Science 1983;220:365

Qi ZC, Zhang LL, Chen W. 2014. Transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sandy soil. Environ Sci Process Impacts 16:2268–2277.

Qi ZC, Hou L, Zhu DQ, Ji R, Chen W. 2014. Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil. Environ Sci Technol 48:10136–10144.

Qi ZC, Zhang LL, Wang F, Hou L, Chen W. 2014. Factors controlling transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sand columns. Environ Toxicol Chem 33:998–1004.

Robertson, R. H. S. (1986) *Fuller's Earth - A History*: Volturna Press, Hythe, Kent, UK, 421 pp.

S.Y. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar 24 (1898) 1–39.

Soman, A, Qiu, Y and Chan Li, Q 2008, '*HPLC–UV Method Development and Validation for the Determination of Low Level Formaldehyde in a Drug Substance*', Journal of Chromatographic Science, Vol. 46.

Sotirelis, N.P., Chrysikopoulos, C.V., 2015. Interaction between graphene oxide nanoparticles and quartz sand. Environ. Sci. Technol. 94(22), 13413-13421, DOI 10.1021/acs.est.5b03496

Takahiro Yoshida, Masaya Suzuki Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 325 (2008) 115–119

T. Gosset, J.-L. Trancart, D.R. Thévenot, Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics, Water Res. 20 (1986) 21–26.

Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size. Water Res 68:24–33.

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.

van Olphen H. An introduction to clay colloid chemistry. Wiley Interscience 1977; 187.

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

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.

Wang, K., Ruan, J., Song, H., Zhang, J.L., Wo, Y., Guo, S.W., Cui, D.X., 2011. Biocompatibility of graphene oxide. Nanoscale Res. Lett. 6.

Wang K, Ruan J, Song H, Zhang JL, Wo Y, Guo SW, Cui DX (2013) Biocompatibility of graphene oxide. *Nanoscale Res Lett* 8(1):393

Xia TJ, Fortner JD, Zhu DQ, Qi ZC, Chen W. 2015. Transport of sulfidereduced graphene oxide in saturated quartz sand: Cation-dependent retention mechanisms. *Environ Sci Technol* 49:11468– 11475.

Xu, S.P., Liao, Q. and Sayers, J.E., *Environ. Sci. Technol.*, 42, 771–778, 2008.

Y. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.

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.

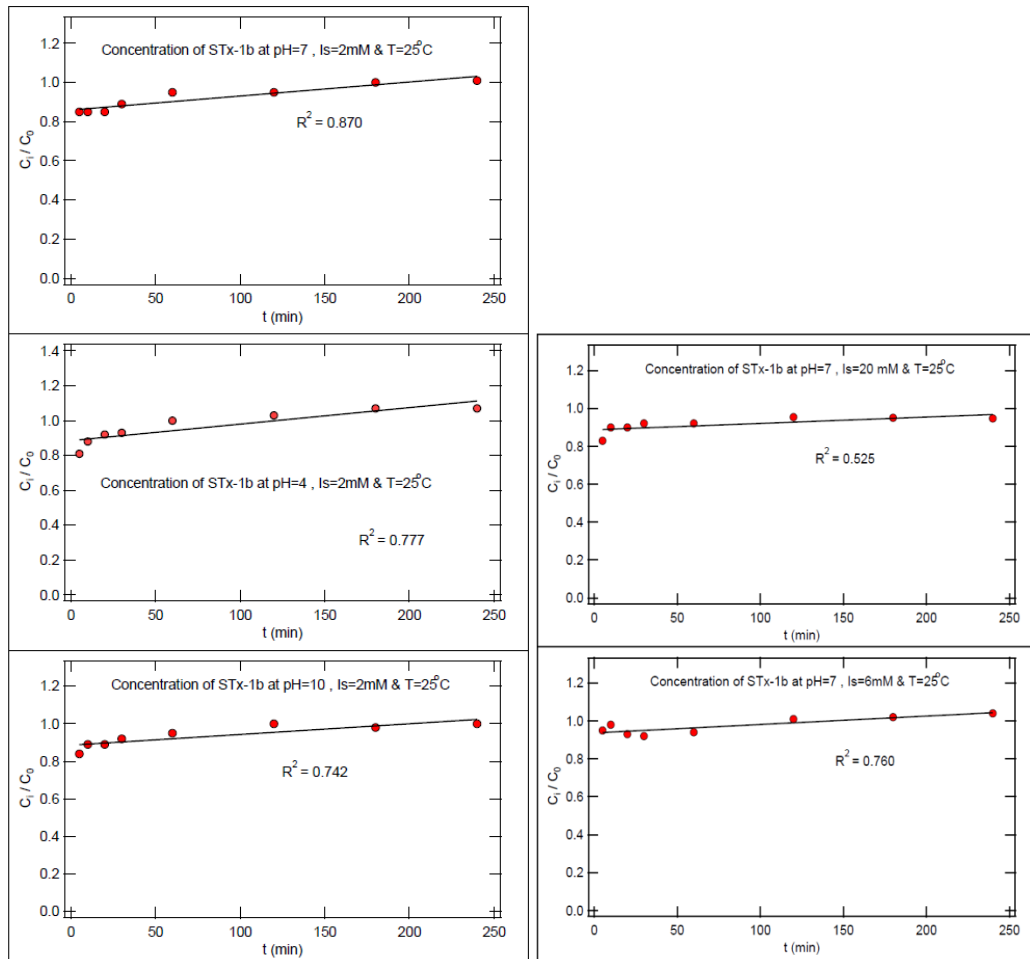
Zhao, J., Liu, L., Fen, L. *Graphene oxide : Physics and Applications* (2015). Library of Congress Control Number: 2014954227

Διαμαντόπουλος, Ευάγγελος. 2004. «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων». Πανεπιστημιακές Παραδόσεις: Πολυτεχνείο Κρήτης.

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

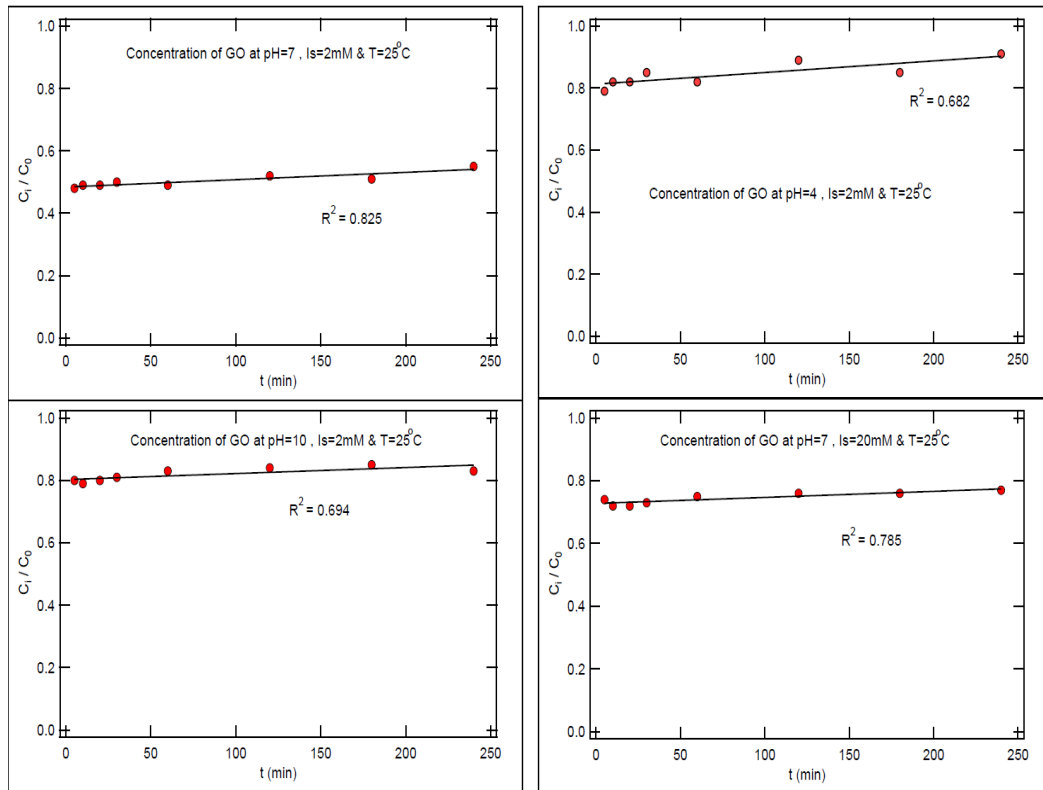
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι : Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για STx-1b σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.



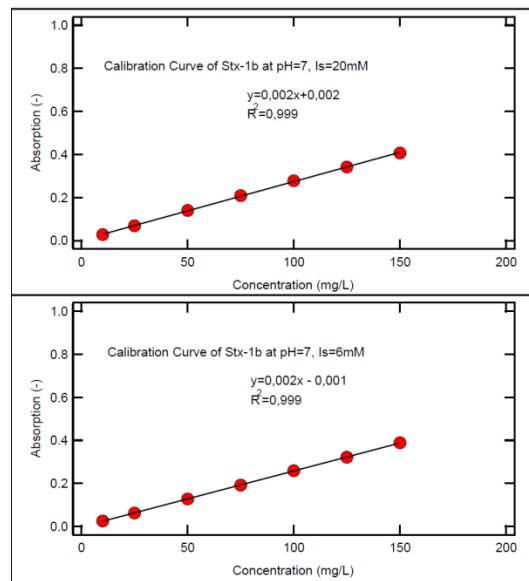
Σχήμα (9.1): Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης (C_i/C_0) των κολλοειδών STx-1b στα κινητικά πειράματα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II : Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης του GO σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα (9.2): Γραφική απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης (C_i/C_0) των νάνο-σωματιδίων GO στα κινητικά πειράματα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: Καμπύλες βαθμονομήσεις του STx-1b για pH = 7 με ιοντική ισχύ 6 και 20mM:



Σχήμα (9.3): Γραφική απεικόνιση των καμπυλών βαθμονόμησης του STx-1b για 6mM και 20mM με pH=7 και T=25°C.