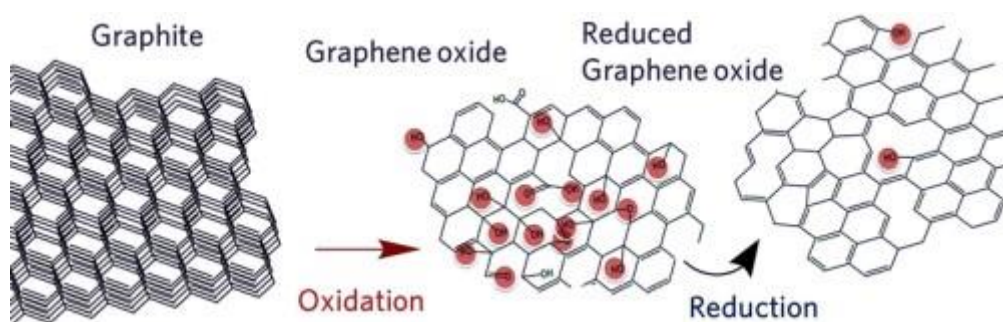




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας καινοτόμων ανθρακούχων υλικών για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων στην υδατική φάση



Μεταπτυχιακή Διπλωματική Διατριβή

Πελλούμπη Ενέϊντα

Εξεταστική Επιτροπή:

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης (Επιβλέπων)

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Καθηγητής Κωνσταντίνος Κομνίτσας

Χανιά, 2017

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	5
A.1. Εισαγωγή στον άνθρακα.....	5
A.2. Γραφένιο.....	7
A.3. Σύνθεση του γραφενίου.....	9
A.4. Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου.....	12
A.5. Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου.....	13
A.6. Ιδιότητες του γραφενίου.....	14
A.7. Εφαρμογές του γραφενίου.....	14
A.8. Προσρόφηση.....	16
A.9. Ισόθερμες προσρόφησης.....	18
A.10. Κινητική της προσρόφησης.....	20
A.11. Διαταράκτες της ενδοκρινούς λειτουργίας.....	22
A.11.1. Το ενδοκρινικό σύστημα.....	22
A.11.2. Οιστρογόνα.....	23
A.11.3. Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs).....	24
A.11.4. 17α-Αιθυνυλ-οιστραδιόλη – EE2.....	25
A.11.5. Δισφαινόλη Α (Bisphenol-A, BPA).....	26
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	29
B.1. Χημικά αντιδραστήρια και πειραματικός εξοπλισμός.....	29
B.2. Σύνθεση οξειδίου του γραφίτη (GO).....	30
B.3. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου.....	33
B.4. Αναγωγή υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου.....	34
B.5. Πειράματα προσρόφησης.....	36
B.6. Αναλυτικές μέθοδοι.....	36
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	37
Γ.1. Προσρόφηση σε οξείδιο του γραφίτη.....	37
Γ.2. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	40
Γ.3. Προσρόφηση σε δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	42
Γ.4. Μοντελοποίηση των κινητικών δεδομένων.....	46
Γ.4.1. Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.....	47
Γ.4.2. Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.....	58
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	69
Παραπομπές.....	70

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της παρούσας εργασίας, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της άψογης αυτής συνεργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και Κωνσταντίνο Κομνίτσα, για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Κατερίνα Δρόσου και την Κωνσταντίνα Τυροβολά για τη βοήθεια τους σε όλη τη διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων, για τις γνώσεις που μου μετέφεραν για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων, για τις υποδείξεις τους καθώς και για την άριστη συνεργασία που είχαμε.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στην οικογένειά μου η οποία με τη στήριξη της όλη αυτή τη διάρκεια μου έδωσε δύναμη να ανταπεξέλθω σε όλες τις δυσκολίες που συνάντησα. Τέλος, ευχαριστώ τους φίλους μου αλλά και όλους όσοι με τον δικό τους τρόπο βοήθησαν στο να συνεχίσω τις μεταπτυχιακές μου σπουδές και να καταφέρω να τις φέρω εις πέρας.

Περίληψη

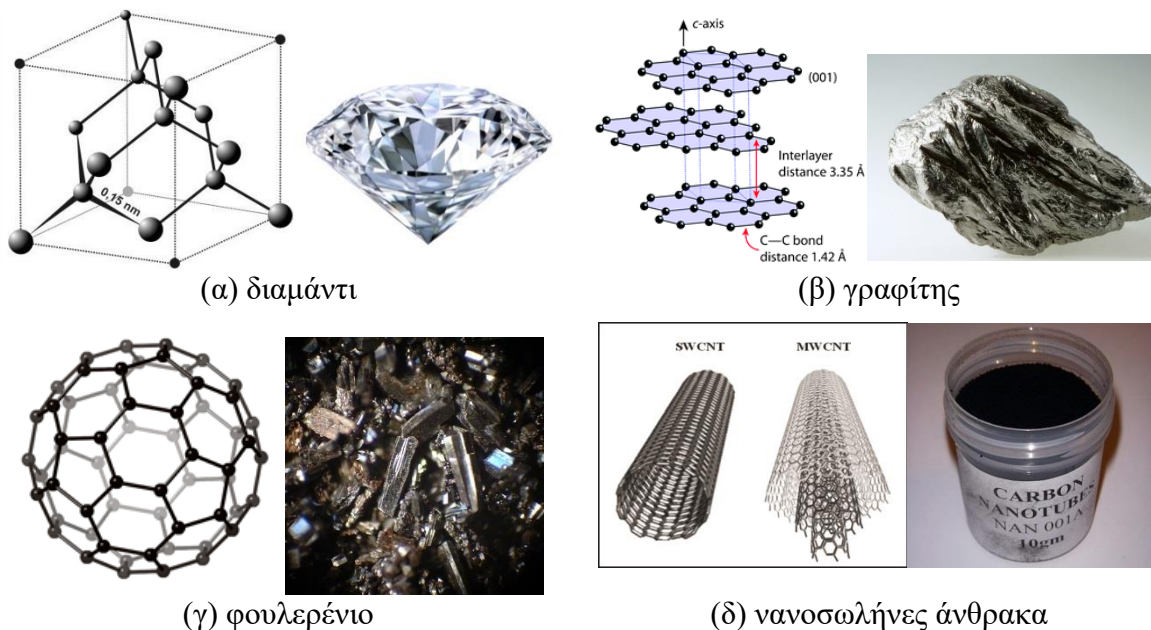
Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία είχε ως στόχο την παρασκευή προσροφητών προερχόμενων είτε από οξειδίο του γραφενίου είτε από αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, καθώς επίσης και τη μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από την υδατική φάση. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να βελτιστοποιηθεί η διεργασία παρασκευής τόσο του οξειδίου του γραφίτη όσο και της φωτοχημικής του αναγωγής υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας για την παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα τριών διαφορετικών δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη καθώς και τεσσάρων διαφορετικών δειγμάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου ως προς την απομάκρυνση δύο οργανικών ρύπων από την υδατική φάση, συγκεκριμένα της συνθετικής ορμόνης 17α-αιθυνυλ-οιστραδιόλη (17α-ethynylestradiol, εφεξής, συντομογραφικά θα αναφέρεται ως EE2) και του πλαστικοποιητή bisphenol A (εφεξής, συντομογραφικά θα αναφέρεται ως BPA).

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές μορφές οξειδίου του γραφίτη. Μετά από συνεχή πειράματα, επιλέχθηκε το οξείδιο του γραφίτη που παρουσίαζε τη βέλτιστη απομάκρυνση των υπό μελέτη ρύπων. Σε επόμενο στάδιο, αφού έγινε η επιλογή του βέλτιστου οξειδίου του γραφίτη για τις επικρατούσες συνθήκες και ρύπους, παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου με απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπεριώδους. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου (GO) υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας UV-C για διάφορα χρονικά διαστήματα. Έπειτα, τα τέσσερα δείγματα που προήλθαν από αναγωγές του οξειδίου του γραφενίου φυγοκεντρήθηκαν και το ίζημα ξηράνθηκε σε κατάλληλη διάταξη υπό κενό. Οι αναγμένες πλέον μορφές του οξειδίου του γραφενίου (RGO) χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές για τον έλεγχο της απομάκρυνσης των ουσιών EE2 και BPA από υδατικά διαλύματα.

Τέλος, επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης χρησιμοποιώντας δύο κινητικά μοντέλα, συγκεκριμένα το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Η προσομοίωση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τόσο τη γραμμική όσο και τη μη γραμμική μορφή των δύο κινητικών μοντέλων. Σε γενικές γραμμές, βρέθηκε ότι η μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοίασε σχετικά ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης.

της ξηρής απόσταξης των λιθανθράκων, ή όπως ο ξυλάνθρακας ο οποίος προκύπτει μέσω της ξηρής απόσταξης ξύλων.

Το διαμάντι (Σχήμα Α.2) αποτελείται από διαυγείς κρυστάλλους οι οποίοι δημιουργήθηκαν στα έγκατα της γης κάτω από πολύ υψηλή πίεση και θερμοκρασία και μετά από πολλά στάδια παραγωγής. Το διαμάντι έχει την ιδιότητα ότι δεν τήκεται αλλά μπορεί να καεί προς διοξείδιο του άνθρακα και είναι το σκληρότερο γνωστό ορυκτό.



Σχήμα Α.2. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: (α) διαμάντι, (β) γραφίτης, (γ) φουλερένιο και (δ) νανοσωλήνες άνθρακα.

Από την άλλη, ο γραφίτης αποτελεί μια άλλη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα που υπάρχει ευρέως στη φύση. Τήκεται πολύ δύσκολα σε θερμοκρασία περίπου 4000 °C και είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Εκτός από τις γνωστές μορφές άνθρακα που έχουν αναφερθεί, τις τελευταίες δεκαετίες έχουν ανακαλυφθεί και δύο επιπλέον αλλοτροπικές μορφές του, συγκεκριμένα τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν απρόσμενα κατά τη διάρκεια φασματοσκοπικών πειραμάτων με λέιζερ στο πανεπιστήμιο Rice των Η.Π.Α. το 1985 από τους Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto και Richard E. Smalley (Kroto et al., 1985). Οι επιστήμονες αυτοί το 1996 τιμήθηκαν για την ανακάλυψή τους με το βραβείο Nobel Χημείας (<http://www.nobelprize.org>). Τα φουλερένια αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές σχήμα με μερικές δεκάδες άτομα άνθρακα (συνήθως 60). Τα μόρια αυτά ονομάστηκαν buckyball ή buckminster fullerene από το όνομα του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller που είχε κατασκευάσει παρόμοιες δομές σε στέγες κτηρίων. Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι το C₆₀ το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τα

οποία και διατάσσονται σε 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Σχηματικά μοιάζουν με μία μπάλα ποδοσφαίρου (Σχήμα Α.2).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) είναι μια άλλη αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία, οι οποίοι ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima (Iijima 1991). Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μακριά, λεπτά σωληνωτά δίκτυα των οποίων τα τοιχώματα απαρτίζονται από άτομα άνθρακα που έχουν εξαγωνική δομή, κλειστά σε τουλάχιστον το ένα άκρο τους με κατάλληλη ημισφαιρική δομή (Σχήμα Α.2). Τα άκρα κλείνονται από ημισφαιρικά φουλερένια, τα οποία καθαρίζουν και τη διάμετρο του νανοσωλήνα άνθρακα. Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι νανοσωλήνων άνθρακα:

- I. οι μονο-τοιχωματικοί (Single-Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs), που αποτελούνται από ένα φύλλο γραφενίου (graphene) τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-5 μm με καθορισμένη διεύθυνση
- II. οι δι-τοιχωματικοί (Double-Wall Carbon Nanotubes-DWCNTs), που περιλαμβάνουν δύο φύλλα γραφενίου (DWCNTs)
- III. οι πολυ-τοιχωματικοί (Multi-Wall Carbon Nanotubes- MWCNTs), που αποτελούνται από μια σειρά από φύλλα γραφενίου (3-30 ομοκεντρικά γραφιτικά φύλλα), τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 nm.

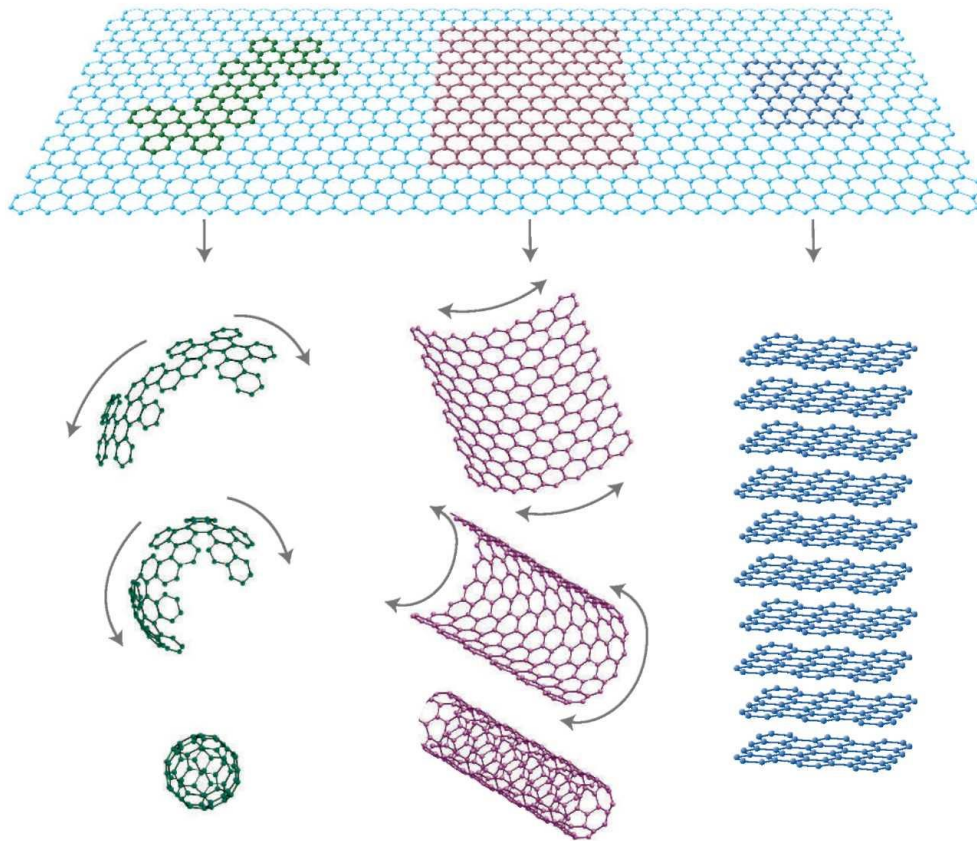
Το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον για τους CNTs επικεντρώνεται στην εξερεύνηση της δομής τους και στους νόμους που τη διέπουν, αλλά και στις πιθανές μελλοντικές εφαρμογές τους. Οι πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες αυτών των δομών είναι τα ηλεκτρικά-ηλεκτρονικά, μηχανικά και χημικά χαρακτηριστικά τους, τα οποία ανοίγουν το δρόμο για πληθώρα μελλοντικών χρήσεων τους (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).

A.2. Γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο κρυσταλλικό υλικό, το οποίο αποτελείται από άτομα άνθρακα τα οποία έχουν υβριδισμό sp^2 και διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από συμπυκνωμένους εξαμελής δακτυλίους, όπως φαίνεται στο Σχήμα Α.3. Το γραφένιο απομονώθηκε για πρώτη φορά το 2004 από τους Geim και Novoselov (Novoselov et al., 2004), οι οποίοι τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Φυσικής το 2010 (<http://www.nobelprize.org>).

Αρχικά, η απομόνωση του γραφενίου έγινε με μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004). Πλέον, έχει βρεθεί ένας πολύ μεγάλος αριθμός μεθόδων παρασκευής ή/και απομόνωσης του γραφενίου με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (Huang et al., 2012; Singh et al. 2011). Το γραφένιο παρουσιάζει

αξιοσημείωτες μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας και εκτιμάται ότι ενδεχομένως θα μπορέσει να βρει πρακτικές εφαρμογές σε διάφορες κατηγορίες υλικών (Ferrari et al., 2015).



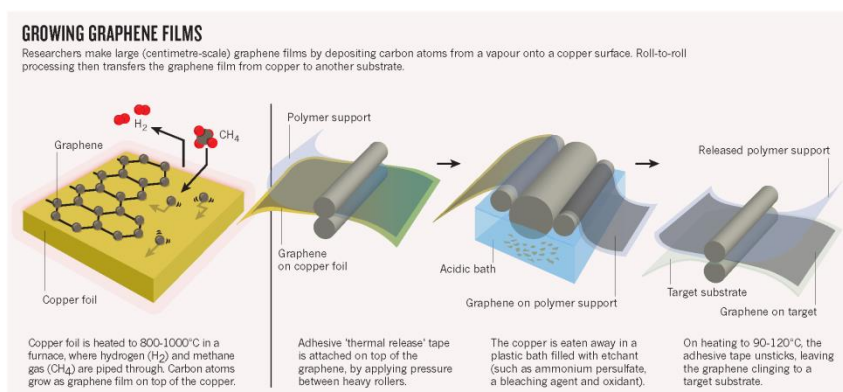
Σχήμα Α.3. Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό αποτελούμενο από εξαμελής συμπτυκνωμένους δακτυλίους ατόμων άνθρακα, από το οποίο προέρχονται τα σφαιρικά φουλαρένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς η τρισδιάστατη δομή του γραφίτη (Geim and Novoselov, 2007).

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

A.3. Σύνθεση του γραφενίου

Την τελευταία δεκαετία έχουν γίνει πάρα πολύ μεγάλες προσπάθειες για την ανάπτυξη διαφόρων συνθετικών μεθόδων παρασκευής του γραφενίου και των παραγώγων του (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες γενικές κατηγορίες: (1) σε μεθόδους οι οποίες ξεκινούν από πρόδρομες ενώσεις (στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται συχνά ως τεχνικές σύνθεσης από τη βάση προς στην κορυφή, «bottom-up») και (2) σύνθεση από υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (συχνά αναφέρονται ως «top-down») (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011).

Η πρώτη γενική κατηγορία μεθόδων (τεχνικές bottom-up) βασίζεται στην παραγωγή του γραφενίου από κατάλληλα σχεδιασμένες πρόδρομες ενώσεις οι οποίες αντιδρούν χημικά μεταξύ τους προς σχηματισμό των ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα τα οποία αποτελούν το διδιάστατο πλέγμα του γραφενίου (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Η πιο διαδεδομένη και αποτελεσματική τεχνική η οποία ανήκει στην κατηγορία αυτή, η οποία χρησιμοποιείται κατά κόρο στην παρασκευή του γραφενίου, είναι η χημική εναπόθεση από την αέρια φάση (chemical vapour deposition, CVD). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις μεθάνιο, CH_4 , και υδρογόνο, H_2 , τα οποία διαβιβάζονται σε κατάλληλες συνθήκες (υψηλή θερμοκρασία και καθορισμένη πίεση) σε σωλήνες οι οποίοι περιέχουν φύλλα διαφόρων μετάλλων, συνήθως χαλκού, καθώς επίσης και ρουθηνίου και νικελίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γραφενίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Στη συνέχεια το φύλλο του μετάλλου απομακρύνεται με διαλυτοποίηση σε κατάλληλα διαλύματα οξέος (συνήθως νιτρικού οξέος) και έτσι προκύπτουν ελεύθερα φύλλα γραφενίου. Η διεργασία αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα A.4 (Bae et al. 2010).



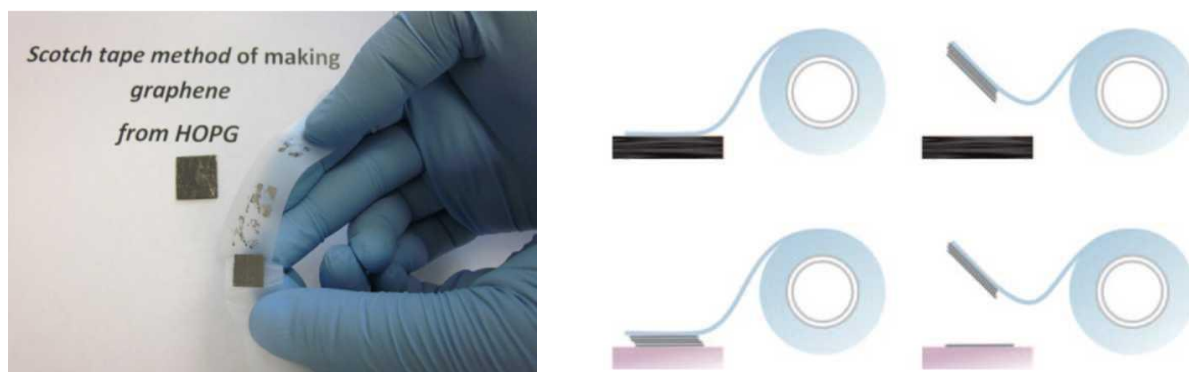
Σχήμα A.4. Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής γραφενίου με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης από την αέρια φάση (chemical vapor deposition, CVD) (Bae et al. 2010).

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή έχουν παρασκευαστεί φύλλα γραφενίου πάρα πολύς καλής ποιότητας και σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, της τάξης των μερικών εκατοστών (Li et al., 2009, Bae et

al. 2010). Εκτός από την τεχνική CVD, για την παρασκευή φύλλων γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες αντίστοιχες τεχνικές, όπως η σύνθεση ξεκινώντας με πρώτη ύλη το καρβίδιο του πυριτίου (silicon carbide, SiC), καθώς επίσης και η σύνθεση από κατάλληλες οργανικές πρόδρομες ενώσεις (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011, Chen et al, 2012).

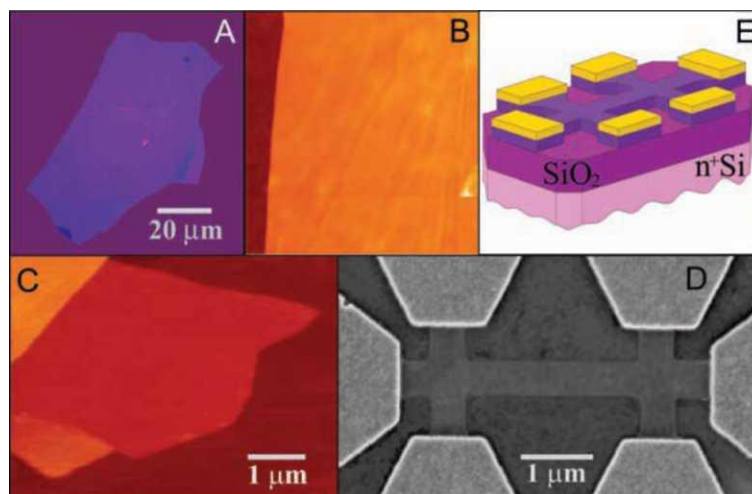
Στην κατηγορία των τεχνικών σύνθεσης οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (τεχνικές top-down), η παρασκευή του γραφενίου γίνεται μέσω απολέπισης (exfoliation) του γραφίτη (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Στη γενική αυτή κατηγορία ανήκουν διάφορες επιμέρους τεχνικές, όπως η μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) με τη χρήση κολλητικής ταινίας (scotch tape method) (Novoselov et al., 2004), η άλεση του γραφίτη με ανοξείδωτες σφαίρες (ball-milling) (León et al. 2011), καθώς και η απολέπιση του γραφίτη προς γραφένιο στην υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008).

Όπως αναφέρθηκε ήδη, η απομόνωση του γραφενίου με μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (scotch tape method) ήταν η πρώτη μέθοδος απομόνωσης του γραφενίου η οποία εφαρμόστηκε το 2004 από τους Geim και Novoselov (Novoselov et al., 2004). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, τα φύλλα γραφενίου παρασκευάστηκαν με μηχανική απολέπιση (επαναλαμβανόμενο «ξεφλούδισμα» (peeling)) συνθετικού δείγματος γραφίτη (highly oriented pyrolytic graphite) με τη χρήση κολλητικής ταινίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα A.5.



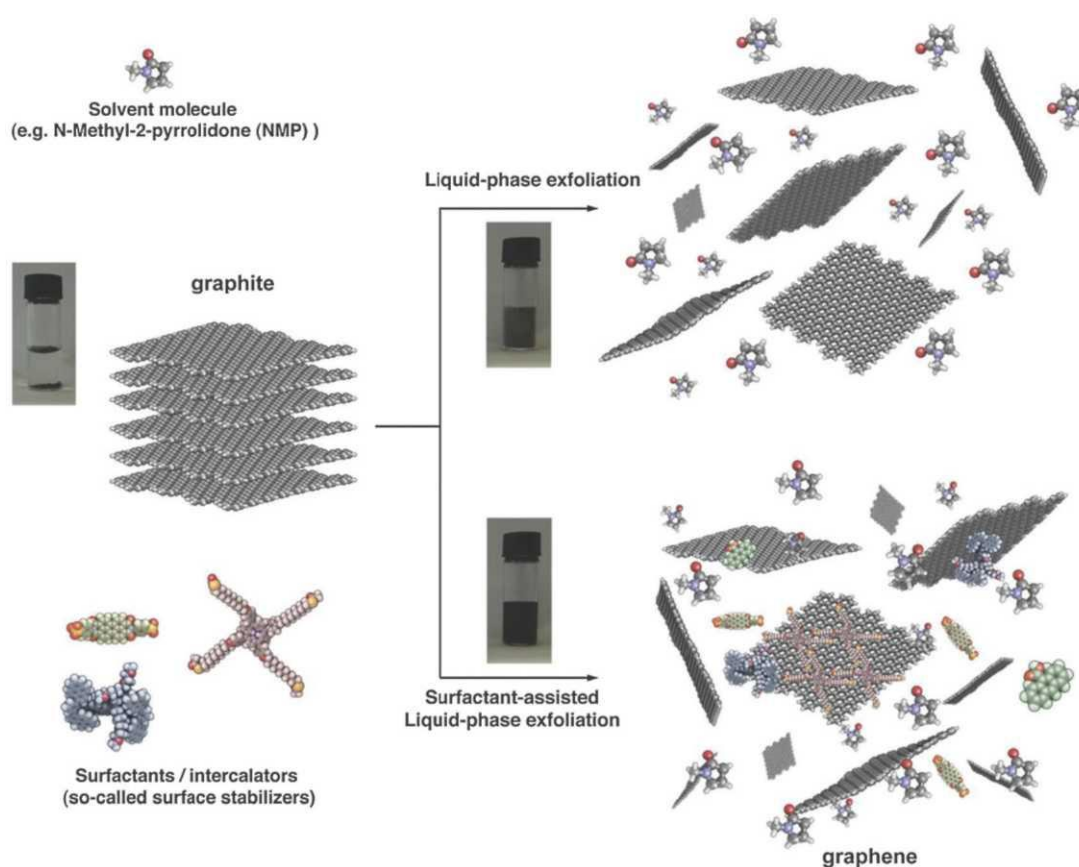
Σχήμα A.5. Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004, Singh et al. 2011, Novoselov, 2011).

Παρά τη φαινομενική απλότητα της μεθόδου, η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε με ιδιαίτερη επιτυχία για την παρασκευή φύλλων γραφενίου με μέγεθος μέχρι 10 μm . Τα φύλλα αυτά του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή μικρο-διατάξεων (micro-devices) για τη μελέτη της αγωγιμότητας του γραφενίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα A.6 (Novoselov et al., 2004).



Σχήμα A.6. Εικόνες φύλλων γραφενίου καθώς και μικρο-διατάξεων (micro-devices) για τη μελέτη της αγωγιμότητας του γραφενίου (Novoselov et al., 2004).

Επιπλέον, ο γραφίτης μπορεί να υποστεί απολέπιση στην υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) με τη χρήση κατάλληλων διαλυτών ή/και επιφανειοδραστικών ουσιών υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων, όπως φαίνεται στο Σχήμα A.7 (Ciesielski and Samori, 2014).

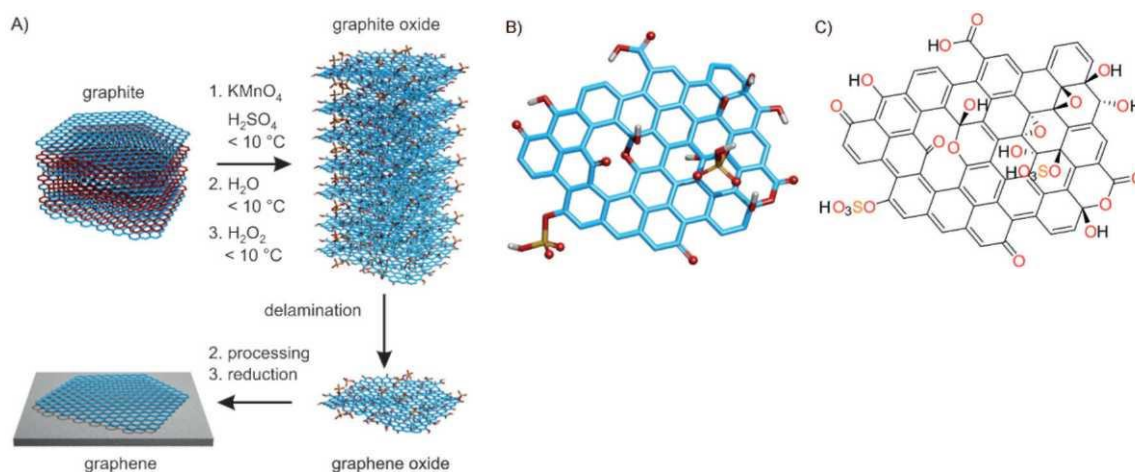


Σχήμα A.7. Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας απολέπισης του γραφίτη προς γραφένιο στην υγρή φάση σε κατάλληλους οργανικούς διαλύτες ή παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών (Ciesielski and Samori, 2014).

Η απολέπιση στην υγρή φάση συνήθως περιλαμβάνει τρία βασικά βήματα: (1) διασπορά του γραφίτη σε ένα κατάλληλο διαλύτη, (2) απολέπιση υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων και (3) καθαρισμό (Ciesielski and Samori, 2014). Τα φύλλα του γραφενίου μπορούν να παραχθούν με απολέπιση χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών σε κατάλληλους οργανικούς διαλύτες υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων. Οι διαλύτες οι οποίοι είναι κατάλληλοι για να σχηματίσουν σταθερά αιωρήματα είναι εκείνοι οι οποίοι μειώνουν την διεπιφανειακή τάση (interfacial tension) μεταξύ του διαλύτη και των φύλλων του γραφενίου. Τέτοιοι διαλύτες έχει βρεθεί ότι είναι διάφοροι οργανικοί διαλύτες, όπως η N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), το N,N-dimethylformamide (DMF), και το ortho-dichlorobenzene (o-DCB) (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008). Η ακτινοβολία υπερήχων προκαλεί την εμφάνιση διατμητικών δυνάμεων (shear forces) οι οποίες συνεισφέρουν στο να υπερνικηθούν οι δεσμοί τύπου van der Waals οι οποίοι συγκρατούν ενωμένες τις στοιβάδες του γραφενίου στη δομή του γραφίτη. Με αυτό τον τρόπο καταστρέφεται η τρισδιάστατη δομή του γραφίτη και ελευθερώνονται τα φύλλα του γραφενίου στο διάλυμα, τα οποία σταθεροποιούνται από τον οργανικό διαλύτη, σχηματίζοντας έτσι σταθερά κolloειδή αιωρήματα. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική και έχει εφαρμοστεί με μεγάλη επιτυχία στην παρασκευή σταθερών αιωρημάτων γραφενίου στους παραπάνω ουρανικούς διαλύτες (Ciesielski and Samori, 2014, Hernandez et al. 2008).

A.4. Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide) προκύπτει με οξείδωση του γραφίτη από ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως το υπερμαγγανικό κάλλιο, KMnO_4 , και το χλωρικό κάλιο, KClO_3 , σε διάλυμα ισχυρού οξέος, συνήθως θειικού οξέος, φωσφορικού οξέος, ή νιτρικού οξέος, ή σε μίγματα αυτών (Eigler and Hirsch, 2014, Dreyer et al., 2010). Κατά την οξείδωση του γραφίτη σχηματίζονται διάφορες οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες, όπως υδροξύλια, εποξείδια, καρβονύλια και καρβοξύλια, οι οποίες συνδέονται στις δύο πλευρές των δισδιάστατων πλεγμάτων του γραφενίου τα οποία αποτελούν το γραφίτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα A.8. Το οξείδιο του γραφίτη διατηρεί την τρισδιάστατη δομή του γραφίτη, αλλά η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το γραφίτη λόγω της παρεμβολής των ατόμων οξυγόνου μεταξύ των επιπέδων. Τα οξειδωμένα πλέγματα του γραφενίου συγκρατούνται μεταξύ τους κυρίως με δεσμούς υδρογόνου, αλλά και με άλλου είδους διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου van der Waals. Το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO) προκύπτει με αποκόλληση των οξειδωμένων πλεγμάτων του οξειδίου του γραφίτη, η οποία συνήθως γίνεται υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων τόσο σε υδατικά όσο και σε οργανικά διαλύματα (Eigler and Hirsch, 2014, Dreyer et al., 2010).



Σχήμα A.8. (A): Σύνθεση οξειδίου του γραφίτη με οξείδωση του γραφίτη, ακολουθούμενη από αποκόλληση των στοιβάδων προς σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Το γραφένιο σχηματίζεται κατόπιν αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση κατάλληλων χημικών αντιδραστηρίων. (B) και (C): Δομή του οξειδίου του γραφενίου (Eigler and Hirsch, 2014).

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

A.5. Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου

Η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου προς σχηματισμό αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO) είναι μία εξαιρετικά ζωτικής σημασίας διεργασία, δεδομένου ότι ασκεί μεγάλη επίδραση στην ποιότητα του τελικού παραγόμενου προϊόντος, και επομένως καθορίζει κατά πόσο το παραγόμενο RGO προσεγγίζει από την άποψη της δομής το καθαρό γραφένιο.

Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς αναγμένο οξείδιο του γραφένιο (reduced graphene oxide) με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (Chua and Pumera, 2014, Eigler and Hirsch,

2014, Singh et al. 2011, Dreyer et al., 2010). Η απλούστερη μέθοδος είναι η θερμική αναγωγή, η οποία όμως απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες και προκαλεί θραύση του ανθρακικού σκελετού του παραγόμενου προϊόντος. Εναλλακτικά, έχει βρεθεί ένας μεγάλος αριθμός χημικών αντιδραστηρίων τα οποία έχουν εφαρμοστεί με ιδιαίτερη επιτυχία στην αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου προς γραφένιο (Chua and Pumera, 2014, Eigler and Hirsch, 2014, Singh et al. 2011, Dreyer et al., 2010). Επίσης, τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η φωτοχημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (Zhang et al., 2013).

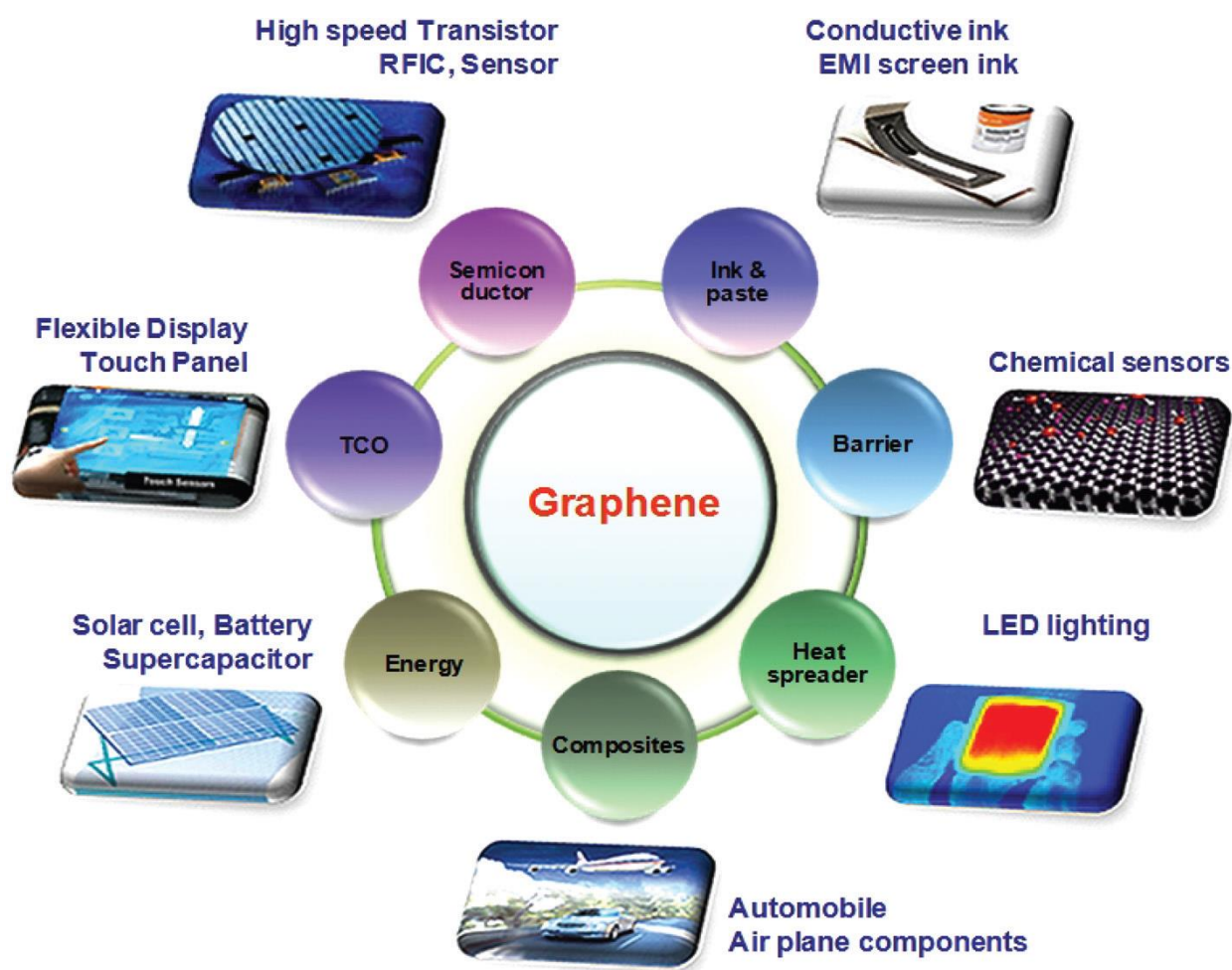
A.6. Ιδιότητες του γραφενίου

Το γραφένιο παρουσιάζει μια σειρά από αξιοσημείωτες και μοναδικές ιδιότητες οι οποίες το καθιστούν ως το πλέον σημαντικό υλικό το οποίο έχει ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια. Το γραφένιο παρουσιάζει, μεταξύ άλλων, εξαιρετικά μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Αξίζει να σημειωθεί σε ότι αφορά την ηλεκτρική του αγωγιμότητα ότι τα ηλεκτρόνια είναι σε θέση να διατρέξουν το γραφένιο ευκολότερα απ' ότι ακόμη και το χαλκό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω του φύλλου του γραφενίου σαν να μην φέρουν καμία μάζα, με ταχύτητα η οποία είναι όσο περίπου το ένα εκατοστό της ταχύτητας του φωτός. Το γραφένιο παρουσιάζει επίσης εξαιρετικά μεγάλη μηχανική αντοχή, όντας το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί σε μικροκλίμακα. Έχει βρεθεί ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Επίσης, το γραφένιο αποτελεί ένα σχεδόν διαφανές υλικό το οποίο απορροφά περίπου το 2,3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μήκων κύματος, από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Επιπλέον, το γραφένιο έχει εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια. Επιπρόσθετα, τόσο το γραφένιο όσο και τα παράγωγά του έχουν μια εξαιρετικά πλούσια χημεία, η οποία επιτρέπει την εισαγωγή διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων στα φύλλα του γραφενίου, καθιστώντας έτσι δυνατή τη σύνθεση ενός πάρα πολύ μεγάλου αριθμού παραγώγων του, τόσο με ανόργανα όσο και με οργανικά μόρια (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011).

A.7. Εφαρμογές του γραφενίου

Όλες οι παραπάνω εξαιρετικές και αξιοσημείωτες ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με πολλές και ποικίλες δυνητικές εφαρμογές, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα A.9 (Ferrari et al., 2015). Με βάση τα παραπάνω, το γραφένιο και τα υλικά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταξύ άλλων, σε διάφορες ηλεκτρονικές και οπτικές διατάξεις, σε αισθητήρες για την ανίχνευση διαφόρων χημικών ουσιών, σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις, ως υλικά για την μετατροπή και την αποθήκευση ενέργειας, ως πρόσθετα υλικά σε πολυμερή και κεραμικά, καθώς και σε διάφορες βιο-ιατρικές εφαρμογές (Ferrari et al., 2015).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και οι δυνητικές περιβαλλοντικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του. Μεταξύ αυτών, εξέχουσα θέση κατέχουν οι εξής δύο: (1) η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από το νερό και τα υγρά απόβλητα (Shen et al., 2015, Yu et al., 2015) και (2) η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του ως υλικά για την κατασκευή μεμβρανών διήθησης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Goh and Ismail, 2015, Hegab and Zou, 2015, Huang et al., 2014).



Σχήμα Α.9. Δυνητικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του (Ferrari et al., 2015).

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου ως προς την απομάκρυνση δύο οργανικών ρύπων, συγκεκριμένα της 17 α -ethynylestradiol (εφεξής συντομογραφικά θα αναφέρεται ως EE2), καθώς και της bisphenol A (εφεξής συντομογραφικά θα αναφέρεται ως BPA) από υδατικά διαλύματα. Ως εκ τούτου, παρακάτω θα αναφερθούν μερικές βασικές εισαγωγικές

έννοιες σχετικά με τη διεργασία της προσρόφησης για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από την υδατική φάση.

A.8. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια φυσικοχημική διεργασία η οποία χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το νερό και τα υγρά απόβλητα (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014). Η προσρόφηση μιας ουσίας γίνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, ή στερεού-αέριου μέσω φυσικών ή χημικών ελκτικών δυνάμεων. Η χημική ουσία η οποία προσροφάται ή συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια συνήθως ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate), ενώ το στερεό προσροφητικό υλικό στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιείται η προσρόφηση, συνήθως ονομάζεται προσροφητής (adsorbent). Η διαδικασία της προσρόφησης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωση της ουσίας, καθώς και η φύση τόσο του προσροφητή όσο και της προσροφημένης ουσίας (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014).

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014):

- Φυσική προσρόφηση: η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση: Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες διαμοριακές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις μεταξύ δίπολων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.
- Ηλεκτροστατική προσρόφηση: στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

Η διεργασία της προσρόφησης θεωρείται ότι πραγματοποιείται σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια (Λέκκας 2005):

- i. μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού,
- ii. διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας,
- iii. μεταφορά μέσα στους πόρους και
- iv. προσρόφηση (ή ρόφηση)

Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα τις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου. Η διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου. Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού, που θα προσροφηθεί, διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Τέλος, η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης (Λέκκας 2005).

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακρο-πόρους, μεσο-πόρους, μικρο-πόρους και υπο-μικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσο-πόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικρο-πόρων και των υπο-μικροπόρων και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο.

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014):

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

Για τα περισσότερα συστήματα που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Επειδή η διαφοροποίηση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι δύσκολη, ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη κατακράτηση του οργανικού υλικού στο προσροφητικό μέσο. Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμική δηλαδή άποψη, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας.

Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση

είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση.

Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού έχει καλυφθεί πλήρως. Η θεωρητική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με τις ισόθερμες προσρόφησης, όπως περιγράφεται στη συνέχεια (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014).

A.9. Ισόθερμες προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά, την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας αποτελούν η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, η πολικότητα και ο βαθμός κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014). Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφημένη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα. Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

όπου:

- q_e είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την επίτευξη της ισορροπίας, εκφρασμένη σε mmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου
- C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας, μετρημένη σε mmol/L
- C_e είναι η τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας μετά την επίτευξη ισορροπίας, μετρημένη σε mmol/L
- V είναι ο όγκος του διαλύματος, μετρημένος σε L
- m είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού, μετρημένη σε g

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο, που υπολογίστηκε από την παραπάνω εξίσωση, χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich, Langmuir και από τους Brunauer, Emmet and Teller (ισόθερμη BET) (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014). Από αυτές τις τρεις εξισώσεις, η ισόθερμη του Freundlich χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η ισόθερμη Freundlich προέκυψε εμπειρικά το 1912 και ορίζεται ως εξής:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

όπου:

- q_e είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, εκφρασμένη σε mmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου
- K_f είναι ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (mmol προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού/mmol προσροφημένης ουσίας)^{1/n}
- C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mmol/L)
- $1/n$ είναι η παράμετρος έντασης του Freundlich

Με βάση την τιμή $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

- ✓ Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- ✓ Αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική
- ✓ Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- ✓ Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $\log q_e$ ως προς $\log C_e$, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Η διασπορά των τιμών του παράγοντα χωρητικότητας Freundlich είναι εξαιρετικά μεγάλη για τις διαφορετικές ενώσεις (π.χ. 14000 για το PCB έως $6,8 \times 10^{-5}$ για την N-διμεθυλονιτροζαμίνη). Λόγω του εύρους της διασποράς, ο παράγοντας χωρητικότητας του Freundlich πρέπει να προσδιορίζεται για κάθε νέα ένωση (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014).

Η ισόθερμη του Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως εξής (Λέκκας 2005, Crittenden et al., 2012, Tchobanoglous et al., 2014):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

όπου:

- q_e είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, εκφρασμένη σε mmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου
- q_m είναι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού εκφρασμένη σε (mmol/g)
- K_L είναι η σταθερά προσρόφησης του Langmuir, εκφρασμένη σε L/mmol
- C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την
- προσρόφηση (mmol/L)

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι:

- ✓ υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και
- ✓ η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή

Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική.

Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir δεν σημαίνει ότι οι προηγούμενες υποθέσεις ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα που μελετάται, διότι οι αποκλίσεις από τις υποθέσεις μπορεί να αλληλοαναιρούνται. Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του C_e/q_e ως προς C_e χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

A.10. Κινητική της προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας η οποία έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό κατά τη χρονική στιγμή t , εκφρασμένη ως mmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού (q_t) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V$$

όπου:

- q_t είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) κατά τη χρονική στιγμή t , εκφρασμένη σε mmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου
- C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας, μετρημένη σε mmol/L
- C_t είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας κατά τη χρονική στιγμή t , μετρημένη σε mmol/L
- V είναι ο όγκος του διαλύματος, μετρημένος σε L
- m είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού, μετρημένη σε g

Για την ερμηνεία των κινητικών δεδομένων των πειραμάτων προσρόφησης διαλείποντος έργου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα κινητικά μοντέλα, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Πιο συγκεκριμένα, το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα τέλη του 19^{ου} αιώνα από τον Lagergren για την περιγραφή της προσρόφησης του οξαλικού και του μηλονικού οξέος σε ενεργό άνθρακα (Ho and McKay, 1998, Plazinski et al., 2009, Qiu et al., 2009) και από τότε έχει εφαρμοστεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης πολλών συστήματα στερεού-υγρού (Ho and McKay, 1998, Plazinski et al., 2009, Qiu et al., 2009). Η διαφορική μορφή του κινητικού μοντέλου προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης έχει την ακόλουθη μορφή (Ho and McKay, 1998, Plazinski et al., 2009, Qiu et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

όπου k_1 είναι η σταθερά ψευδο-πρώτης τάξης, μετρημένη σε h^{-1} . Ολοκληρώνοντας την παραπάνω διαφορική εξίσωση παίρνουμε:

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

Η παραπάνω εξίσωση είναι η γραμμική μορφή της κινητικής εξίσωσης του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης. Η μη γραμμική μορφή δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Επίσης, το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης δίνεται από την ακόλουθη διαφορική εξίσωση (Ho and McKay, 1998, Plazinski et al., 2009, Qiu et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

όπου k_2 είναι η σταθερά ψευδο-δεύτερης τάξης ($g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$). Ολοκληρώνοντας την παραπάνω διαφορική εξίσωση παίρνουμε:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. Στη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται 4 διαφορετικές γραμμικές εξισώσεις του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης (El-Khaiary et al., 2010), από τις οποίες η πιο συνηθισμένη είναι η ακόλουθη εξίσωση (Ho and McKay, 1998, Plazinski et al., 2009, Qiu et al., 2009, El-Khaiary et al., 2010):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Επιπλέον, η αρχική ταχύτητα της προσρόφησης h , εκφρασμένη ως $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ μπορεί να προσδιοριστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

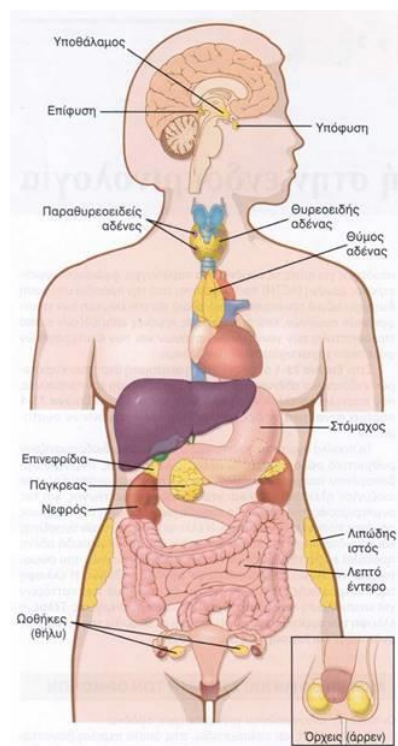
$$h = k_2 q_e^2$$

A.11. Διαταράκτες της ενδοκρινούς λειτουργίας

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται το ενδοκρινές σύστημα του ανθρώπου, καθώς και η δράση των οιστρογόνων. Εν συνεχεία, θα εξηγηθεί ο μηχανισμός με τον οποίο διάφορες χημικές ουσίες παρεμποδίζουν και διαταράσσουν την ομαλή λειτουργία του ενδοκρινούς συστήματος, δρώντας ως διαταράκτες της ενδοκρινούς λειτουργίας (εφεξής, οι ουσίες αυτές συντομογραφικά θα αναφέρονται ως endocrine disrupting compounds, EDCs). Τέλος, γίνεται αναφορά στην τεχνητή ορμόνη 17 α -ethynylestradiol (εφεξής, συντομογραφικά θα αναφέρεται ως EE2), καθώς και στον πλαστικοποιητή bisphenol A (εφεξής, συντομογραφικά θα αναφέρεται ως BPA) οι οποίες αποτέλεσαν τους οργανικούς ρύπους που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των διαφόρων δειγμάτων οξειδίων του γραφίτη και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου.

A.11.1. Το ενδοκρινικό σύστημα

Οι πολλαπλές λειτουργίες των κυττάρων, των ιστών και των οργάνων του ανθρωπίνου σώματος συντονίζονται με διάφορα συστήματα επικοινωνίας, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγεται και το ενδοκρινικό σύστημα (Guyton and Hall, 2016). Το ενδοκρινικό σύστημα είναι ένα σύστημα αποτελούμενο από διάφορους αδένες, όπως είναι μεταξύ άλλων η επίφυση, η υπόφυση, ο θυροειδής, τα επινεφρίδια, οι ωοθήκες και οι όρχεις (Σχήμα A.10). Οι αδένες αυτοί επιτρέπουν την απελευθέρωση σημαντικών εξω-κυτταρικών μορίων, τα οποία είναι ευρέως γνωστά με το όνομα ορμόνες. Οι ενδοκρινείς ορμόνες απελευθερώνονται από αδένες ή εξειδικευμένα κύτταρα προς την κυκλοφορία και επηρεάζουν τη λειτουργία των κυττάρων που βρίσκονται σε άλλες περιοχές του σώματος.



Σχήμα A.10. Ανατομικές θέσεις των κυριότερων ενδοκρινών αδένων του σώματος (Guyton and Hall, 2016).

Οι ενδοκρινείς ορμόνες μεταφέρονται με το κυκλοφορικό σύστημα στα κύτταρα όλου του σώματος όπου και συνδέονται με ειδικούς υποδοχείς και προκαλούν την έναρξη πολλών αντιδράσεων. Η ορμόνη δεσμεύεται στον υποδοχέα όπως ένα κλειδί ταιριάζει με μια κλειδαριά. Τα ποικίλα ορμονικά συστήματα του ανθρώπινου σώματος, διαδραματίζουν ρυθμιστικό ρόλο σε σχεδόν όλες τις λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένου του μεταβολισμού, της αύξησης και ανάπτυξης, του ισοζυγίου ηλεκτρολυτών και νερού, της αναπαραγωγής, και της συμπεριφοράς του ατόμου (Guyton and Hall, 2016).

A.11.2. Οιστρογόνα

Τα οιστρογόνα είναι μια ομάδα στεροειδών ορμονών οι οποίες αποτελούν τις κύριες γυναικείες ορμόνες (Guyton and Hall, 2016). Ως φαρμακευτικά σκευάσματα, βρίσκονται σε αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Όπως όλες οι στεροειδείς ορμόνες, έτσι και τα οιστρογόνα γρήγορα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και μέσα στο κύτταρο αλληλεπιδρούν με τους οιστρογόνους υποδοχείς.

Οι τύποι των οιστρογόνων που υπάρχουν είναι τα στεροειδή και τα μη-στεροειδή. Στα στεροειδή ανήκουν τα τρία κύρια φυσικά οιστρογόνα που υπάρχουν στις γυναίκες, τα οποία είναι η οιστρόνη (E1), η οιστραδιόλη (E2) και η οιστριόλη (E3). Η οιστραδιόλη είναι η επικρατούσα

μορφή οιστρογόνου στις μη εγκυμονούσες γυναίκες, η οιστρονή παράγεται κατά την διάρκεια της εμμηνόπαυσης και η οιστριόλη είναι το κύριο οιστρογόνο κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης.

Επίσης, διάφορες συνθετικές μη-στεροειδής ουσίες έχει βρεθεί ότι εμφανίζουν οιστρογονική δραστηριότητα, όπως διάφορες συνθετικές χημικές ουσίες γνωστές ως ξένο-οιστρογόνα, καθώς επίσης και διάφορα φυτικά προϊόντα με οιστρογονική δραστηριότητα γνωστά ως φυτο-οιστρογόνα.

A.11.3. Ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs)

Πρόσφατα, έχουν ανιχνευτεί στο περιβάλλον διάφορες κατηγορίες οργανικών ρύπων οι οποίοι προκαλούν βλάβες στην υγεία των ανθρώπων και των θηλαστικών (πουλιά και ψάρια) (Luo et al., 2014, Richardson and Ternes, 2014, Richardson and Kimura, 2016). Μεταξύ των οργανικών αυτών ρύπων, εξέχουσα θέση κατέχουν οι λεγόμενοι ενδοκρινικοί διαταράκτες (endocrine disrupting compounds, EDCs) (Gore et al., 2015). Οι EDCs είναι εξωγενείς ουσίες οι οποίες δρουν όπως οι ορμόνες στο ενδοκρινικό σύστημα και διαταράσσουν την φυσιολογική λειτουργία των ενδογενών ορμονών (Gore et al., 2015). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες προκαλούν βιολογικές επιδράσεις στα θηλαστικά, όπως ερμαφρόδιτα ψάρια, ανωμαλίες στην αναπαραγωγή των ερπετών, ερμαφρόδιτες πολικές αρκούδες και μείωση στη γονιμότητα των πουλιών, των ψαριών και των θηλαστικών (Bhandari et al., 2015). Το γεγονός αυτό αυξάνει τις ανησυχίες ότι η έκθεση σε συγκεντρώσεις χαμηλού επιπέδου των EDCs μπορεί να προκαλέσει παρόμοια φαινόμενα και στους ανθρώπους (Gore et al., 2015).

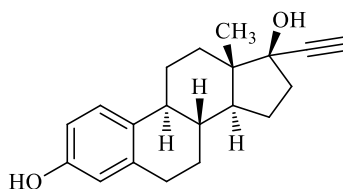
Οι EDCs περιλαμβάνουν διάφορες ενώσεις όπως μεταξύ άλλων, φυσικά και συνθετικά οιστρογόνα, πλαστικοποιητές, μικροβιοκτόνα, φυτοφάρμακα, πολυ-χλωριωμένα διαφαινύλια, διοξίνες, απορρυπαντικά και εστέρες του φθαλικού οξέος (Luo et al., 2014, Richardson and Ternes, 2014, Gore et al., 2015, Richardson and Kimura, 2016). Έχει αναφερθεί ότι η έκθεση ενός οργανισμού στις ενώσεις αυτές, ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει διάφορες δυσλειτουργίες στο ενδοκρινικό σύστημα. Οι ενδογενείς ορμόνες υπάρχουν στο ανθρώπινο σώμα σε σχετικά μικρές συγκεντρώσεις και η έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξωγενών και ορμονικά ενεργών ουσιών μπορεί να παρεμποδίσει την σωστή λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος του ανθρώπινου σώματος. Για το λόγο αυτό, ένας ενδοκρινικός διαταράκτης έχει τη δυνατότητα να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις σε πολύ χαμηλότερες δόσεις από μια τοξική ουσία που δρα μέσα από ένα διαφορετικό μηχανισμό. Οι επιπτώσεις στην υγεία που αποδίδονται στα EDCs περιλαμβάνουν μια σειρά αναπαραγωγικών προβλημάτων που είναι τα εξής: μειωμένη γονιμότητα και μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων, ανωμαλίες στην λειτουργία των αρσενικών και γυναικείων αναπαραγωγικών οργάνων, ασύμμετρα αναλογία αρσενικών/θηλυκών χαρακτηριστικών φύλου, απώλεια εμβρύων, εμμηνορροϊκά προβλήματα, αλλαγές στα επίπεδα ορμονών, πρόωμη

εφηβεία, προβλήματα στον εγκέφαλο και στην συμπεριφορά και εμφάνιση διαφόρων καρκίνων στους όρχεις και στους μαστούς (Giulivo et al., 2015, Gore et al., 2015, Sifakis et al., 2017).

Τα τελευταία χρόνια, σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις διαφόρων EDCs έχουν βρεθεί στο υδατικό περιβάλλον, όπως σε νερά ποταμών, λιμνών αλλά και στη θάλασσα (Luo et al., 2014, Richardson and Ternes, 2014, Gore et al., 2015, Richardson and Kimura, 2016). Η κύρια οδός μέσω της οποίας οι ενώσεις αυτές καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον είναι μέσω των εκροών των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων στους διάφορους φυσικούς αποδέκτες. Αυτό συμβαίνει επειδή οι συμβατικές τεχνικές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων οι οποίες εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αποβλήτων δεν έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά τα EDCs, με αποτέλεσμα να καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον. Κατά συνέπεια, είναι απολύτως αναγκαία η εύρεση αποτελεσματικών μεθόδων επεξεργασίας για την απομάκρυνση των EDCs, καθώς και άλλων οργανικών ρύπων, από το υδατικό περιβάλλον.

A.11.4. 17α-Αιθυνυλ-οιστραδιόλη – EE2

Η 17α-αιθυνυλ-οιστραδιόλη (17α-ethynylestradiol, EE2) είναι ένα συνθετικό οιστρογόνο το οποίο είναι παράγωγο της οιστραδιόλης. Θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο και εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια του στόματος, καθώς χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις νέες συνταγές παρασκευής του αντισυλληπτικού χαπιού. Ο χημικός τύπος της EE2 είναι $C_{20}H_{24}O_2$, ενώ η χημική της δομή δίνεται στο παρακάτω Σχήμα A.11.



17α-ethynylestradiol (EE2)

Σχήμα A.11. Χημική δομή της 17α-αιθυνυλ-οιστραδιόλης (17α-ethynylestradiol, EE2).

Αν και η οιστραδιόλη απορροφάται αμέσως όταν λαμβάνεται στοματικά, το ίδιο γρήγορα αδρανοποιείται από το συκώτι. Η προσθήκη μιας αιθινυλο-ομάδας στο στεροειδές, αποδείχθηκε ότι εξασφαλίζει ένα οιστρογόνο το οποίο είναι πολύ πιο ανθεκτικό στο να διασπάται και προετοίμασε το δρόμο για την ανάπτυξη των αντισυλληπτικών χαπιών. Η EE2 απορροφάται στο λεπτό έντερο και φτάνει σε όριο αιχμής 2 ώρες μετά. Στη συνέχεια υποβάλλεται σε εκτεταμένο μεταβολισμό στο συκώτι. Η EE2 και τα προϊόντα μεταβολισμού της εκκρίνονται μαζί με τη χολή. Λόγω του φαινομένου της έντερο-ηπατικής κυκλοφορίας, παρατηρείται μια δεύτερη κορυφή αρκετές ώρες μετά. Μεγάλες αποκλίσεις υπάρχουν στην συνολική διαδικασία απορρόφησης η οποία μπορεί να τροποποιηθεί από φάρμακα (π.χ. αντιβιοτικά) που επηρεάζουν την έντερο-ηπατική κυκλοφορία ή

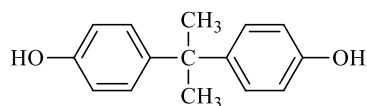
τα ένζυμα του συκωτιού. Σ' αυτή την κυκλοφορία η EE2 είναι σχεδόν πλήρως δεσμευμένη σε αλβουμίνη του πλάσματος. Μεταβολίζεται με υδροξύλωση του αρωματικού δακτυλίου και εκκρίνεται με τα περιττώματα και τα ούρα. Η EE2 είναι ορμονικά δραστική ενεργοποιώντας τον οιστρογενή υποδοχέα και έτσι είναι ένα οιστρογόνο και απελευθερώνεται στο περιβάλλον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σαν ξένο-οιστρογόνο από τα ούρα και τα περιττώματα των γυναικών που έχουν πάρει το αντισυλληπτικό χάπι.

Αξίζει να αναφερθεί ότι παρόλο που στο βιολογικό καθαρισμό αλλά και στα νερά ποταμών και λιμνών η EE2 υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L), μπορεί να προκαλέσει βλαβερές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό (Aris et al., 2015). Εκτός από τις ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, τη μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και την αύξηση των καρκίνων στους όρχεις και στο μαστό που προκαλεί όταν δρα ως EDC, υπάρχουν και οι παρακάτω επιπτώσεις που ενδέχεται να προκληθούν. Οι επιπτώσεις αυτές περιλαμβάνουν πόνους στην ουροδόχο κύστη, κόκκινο ή θολό χρώμα στα ούρα, πόνους σε όλο το κορμί, βήχα και βλέννα, μείωση της ποσότητας των ούρων, δύσκολη και οδυνηρή ούρηση, ξήρανση του λαιμού, πόνο στα αυτιά, υπερβολικά αέρια στο στομάχι ή στο έντερο, αίσθημα φόβου, θυμού ή λύπης, συχνή ανάγκη για ούρηση, γενικό αίσθημα αδιαθεσίας και τέλος πονοκέφαλο πολύ δυνατό και παρατεταμένο.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με την απόφαση 2015/495/EU της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η EE2, καθώς και άλλοι οργανικοί ρύποι, έχει συμπεριληφθεί στον κατάλογο επιτήρησης (watch list) των ουσιών για την παρακολούθηση σε επίπεδο Ένωσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, σύμφωνα με την οδηγία 2008/105/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (http://eur-lex.europa.eu/eli/dec_impl/2015/495/oj). Παρά το ότι επί του παρόντος δεν υπάρχουν θεσπισμένα όρια ως προς τις ανώτερες επιτρεπτές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον για τους διάφορους μικρο-ρύπους, ενδέχεται στο προσεχές μέλλον να θεσπιστούν ανώτερα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων για κάποιες από τις ενώσεις οι οποίες περιέχονται στον κατάλογο επιτήρησης (watch list), συμπεριλαμβανομένης και της EE2 (Barbosa et al., 2016).

A.11.5. Δισφαινόλη Α (Bisphenol-A, BPA)

Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων δισφαινολών (bisphenols) αποτελείται από δύο φαινολικούς δακτύλιους που ενώνονται με ένα γεφυρωμένο άτομο άνθρακα (Σχήμα A.12). Υδροξυλιωμένες δισφαινόλες με την ομάδα του υδροξυλίου (OH) στη θέση πάρα- (π.χ. δισφαινόλη Α, BPA) και με γωνιακή διαμόρφωση είναι κατάλληλες για δεσμούς υδρογόνου με την πλευρά του αποδέκτη του υποδοχέα του οιστρογόνου.



bisphenol A (BPA)

Σχήμα Α.12. Χημική δομή της BPA

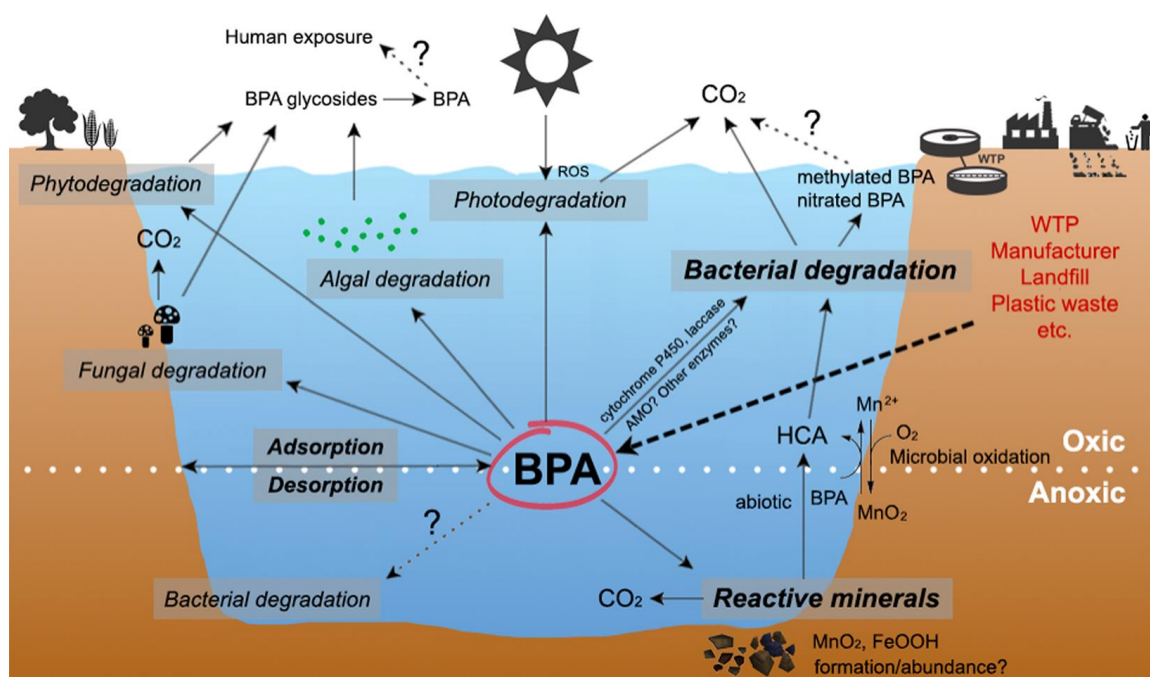
Η χαμηλή τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης–νερού ($\log K_{ow}$) υποδηλώνει λιποφιλικότητα της συγκεκριμένης ένωσης και την τάση της να προσδένεται σε στερεές φάσεις στα υδατικά οικοσυστήματα. Επομένως, με μία τιμή $\log K_{ow} = 3,5$ είναι πιθανή η προσρόφηση σε ιζήματα και για το λόγο αυτό η BPA έχει ανιχνευτεί σε διάφορα ιζήματα (Birkett and Lester, 2003). Η BPA εμφανίζει επίσης μέτρια υδατοδιαλυτότητα και χαμηλή πτητικότητα, ενώ είναι σχεδόν απίθανο να υποστεί υδρόλυση και φωτόλυση. Η οιστρογενής δραστηριότητα των υδροξυλιωμένων δισφαινολών επηρεάζεται από το μέγεθος και τη χημική φύση των υποκαταστατών στο κεντρικό γεφυρωμένο άτομο του άνθρακα με την πιο ενεργή ένωση να περιέχει δύο πρόπυλο αλυσίδες στο γεφυρωμένο άνθρακα (Birkett and Lester, 2003).

Η BPA παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά διάφορες χρήσεις της BPA (Birkett and Lester, 2003, Im and Löffler, 2016):

- Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών ως μονομερές για την παραγωγή διαφόρων πολυμερών, όπως πολυ-ανθρακικών πλαστικών και εποξειδικών ρητινών. Τα πλαστικά που παράγονται χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων και ποτών όπως, για παράδειγμα, στην εσωτερική επένδυση των μεταλλικών κονσερβών φαγητού, τα καπάκια μπουκαλιών και τους αγωγούς ύδρευσης.
- Χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων προϊόντων βιομηχανικής χρήσης, όπως επιβραδυντών φλόγας.
- Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε θερμαντικό χαρτί, σε χρώματα και στην οδοντιατρική.
- Χρησιμοποιείται επίσης ως αντιοξειδωτικό μέσο σε πλαστικά.

Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 30% της παγκόσμιας παραγωγής BPA γίνεται στην Ευρωπαϊκή ένωση (Fromme et al., 2002). Η παγκόσμια ζήτηση της BPA ξεπέρασε τα 6,5 εκατομμύρια τόνους το 2012 και προβλέπεται να αυξηθεί με ετήσιο ρυθμό 4,6% από το 2013 έως το 2019 (Im and Löffler, 2016). Αποτελέσματα από διάφορες έρευνες έχουν δείξει ότι η BPA που εμπεριέχεται ως εσωτερική επένδυση σε κονσέρβες φαγητού, μπορεί να περάσει στο φαγητό και κατά συνέπεια αυτό να αποκτήσει οιστρογενή δράση (Birkett and Lester, 2003). Λόγω της συχνής και ευρείας χρήσης της BPA, αλλά και λόγω της απόρριψης διαφόρων προϊόντων τα οποία την περιέχουν, η απελευθέρωση της ουσίας στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας για την παρασκευή των διαφόρων προϊόντων που περιέχουν

BPA, αλλά και από διαρροή της από τα τελικά προϊόντα που την περιέχουν, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα A.13 (Im and Löffler, 2016).



Σχήμα A.13. Σημαντικότερες πηγές απόρριψης της BPA στο περιβάλλον, καθώς και διεργασίες μετασχηματισμού της στο περιβάλλον (Im and Löffler, 2016).

Ως σημαντική πηγή ρύπανσης μπορούν επίσης να θεωρηθούν και τα διασταλλάγματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων με μέσες συγκεντρώσεις να ανέρχονται στα μερικές δεκάδες $\mu\text{g/L}$ (Yamamoto et al., 2001). Οι βιομηχανικές πηγές, όμως, θεωρείται πως είναι η κύρια πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος από BPA (Birkett and Lester, 2003, Im and Löffler, 2016). Όταν η BPA βρεθεί στο περιβάλλον λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης και μετασχηματισμού της, όπως φαίνεται συνοπτικά στο Σχήμα A.13 (Im and Löffler, 2016). Οι χρόνοι ημιζωής της BPA κυμαίνονται από 1 έως 180 ημέρες για το έδαφος, από 0,74 έως 7,4 ώρες για την ατμόσφαιρα, από 3 έως 360 μέρες για τα υπόγεια νερά και από 1 έως 150 ημέρες για τα επιφανειακά νερά (Birkett and Lester, 2003).

Ως αποτέλεσμα της συνεχούς και έντονης απόρριψης της στο περιβάλλον, τα τελευταία χρόνια η BPA έχει ανιχνευτεί πάρα πολύ συχνά σε διάφορα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, καθώς επίσης και σε διάφορα εδάφη και ιζήματα (Bhandari et al., 2015, Im and Löffler, 2016). Επιπλέον, υπάρχουν αυξανόμενες ενδείξεις από διάφορες επιδημιολογικές μελέτες ότι η BPA μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την ανθρώπινη υγεία (Rochester, 2013, Bhandari et al., 2015, Sifakis et al., 2017). Πράγματι, η BPA δρα ως ενδοκρινικός διαταράκτης και έχει αποδειχθεί ότι είναι επιβλαβής τόσο σε *in vitro* όσο και σε *in vivo* μελέτες. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η BPA επιδρά μεταξύ άλλων στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη, καθώς και στο μεταβολισμό του ανθρώπου (Rochester, 2013, Bhandari et al., 2015, Sifakis et al., 2017).

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1. Χημικά αντιδραστήρια και πειραματικός εξοπλισμός

Για την διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη προς σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- graphite powder, synthetic, ~325mesh, 99,9995%, αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar
- Sulphuric acid (H_2SO_4), >99,99%, αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- potassium permanganate (KMnO_4), 99+%, ACS Reagent, αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- sodium nitrate (NaNO_3), $\geq 99\%$, αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- hydrogen peroxide solution (H_2O_2), 30%, αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- hydrochloric acid (HCl), 36-38%, αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- barium chloride (BaCl_2), αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- phosphorus pentoxide (P_2O_5), $\geq 98,0\%$ ACS Reagent, αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich

Για τα πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των τριών μορφών οξειδίου του γραφενίου και των αναγμένων μορφών του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια τα οποία αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma Aldrich (οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων αυτών δίνονται στο παρακάτω Σχήμα B.1):

- 17 α -Ethinylestradiol (EE2), >98%, χημικός τύπος: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$, μοριακή μάζα: 296,40 g/mol, CAS Number: 57-63-6
- Bisphenol A (BPA), +99%, χημικός τύπος: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, μοριακή μάζα: 228,29 g/mol, CAS Number: 80-05-7

Η προετοιμασία των υδατικών διαλυμάτων έγινε σε υπερκάθαρο νερό (Ultrapure Water, UPW, pH = 5,5 και ηλεκτρική αντίσταση 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, στους 25 °C), το οποίο παρασκευάστηκε με τη συσκευή Simplicity UV, της εταιρείας Merck-Millipore. Το υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιήθηκε και ως διαλύτης για την κινητή φάση στην HPLC, καθώς και για το πλύσιμο των σκευών που χρησιμοποιήθηκαν. Ο οργανικός διαλύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων με την HPLC ήταν το ακετονιτρίλιο (acetonitrile), το οποίο αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

Ο πειραματικός εξοπλισμός ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν ο ακόλουθος:

- Ζυγός ακριβείας SBC 21 της εταιρείας SCALTEC
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Συσκευή ανάδευσης
- Συσκευή υπερήχων (Elma Ultrasonic Cleaner S30 -2.75L)
- Πεχάμετρο Mettler Toledo, MP 225
- Φυγοκεντρική συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf
- Φυγόκεντρος Sigma 4-16K
- Υγρός χρωματογράφος υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC (Waters Alliance 2695 HPLC system), με ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector)
- Φούρνος της εταιρείας BINDER
- Ξηραντήρας

B.2. Σύνθεση οξειδίου του γραφίτη (GO)

Για τη σύνθεση του οξειδίου του γραφίτη ακολουθήθηκαν διάφορες παραλλαγές της μεθόδου των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958). Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν 3 δείγματα οξειδίου του γραφίτη τα οποία ονομάστηκαν GO#1, GO#2 και GO#3, ακολουθώντας τις μεθοδολογίες που περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

• Σύνθεση του GO#1

Σε 500 mL πυκνού διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4) προστέθηκαν 10 g γραφίτη και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα για 12 h. Εν συνεχεία, προστέθηκαν σταδιακά 5 g NaNO_3 , ούτως ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές μίγμα. Η προσθήκη του NaNO_3 έγινε σε παγόλουτρο ($\theta = 0\text{ }^\circ\text{C}$) και υπό συνεχή ανάδευση. Η οξείδωση του γραφίτη πραγματοποιήθηκε με την αργή προσθήκη 30 g KMnO_4 . Η προσθήκη του οξειδωτικού έγινε αργά και υπό συνεχή ανάδευση ενώ το μίγμα της αντίδρασης ήταν τοποθετημένο σε παγόλουτρο και η θερμοκρασία του μίγματος ήταν μικρότερη από τους $5\text{ }^\circ\text{C}$. Αξίζει να τονιστεί ότι η διεργασία οξείδωσης του γραφίτη είναι ισχυρά εξώθερμη και για αυτό το λόγο το μίγμα της αντίδρασης είχε τοποθετηθεί σε παγόλουτρο. Η προσθήκη του οξειδωτικού κράτησε περίπου 2 ώρες και μετά το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, το σκεύος που περιείχε το μίγμα της αντίδρασης αφαιρέθηκε από το παγόλουτρο και αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 2 ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτών των δύο ωρών ανάδευσης, η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ανήλθε στους περίπου $36 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ και σχηματίστηκε μία παχύρευστη καφέ-πράσινη πάστα.

Μετά από αυτήν την ανάδευση των 2 ωρών, προστέθηκε υπερκάθαρο νερό στο μίγμα της αντίδρασης ακολουθώντας την εξής διαδικασία: σε παγοκύστες είχε τοποθετηθεί 1,5 L υπερκάθαρου νερού και τα παγάκια τα οποία προέκυψαν τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως όγκου 2 L. Στη συνέχεια, το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε αργά και υπό συνεχή ανάδευση στο δοχείο το οποίο περιείχε τα παγάκια του απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, εξουδετερώθηκε η περίσσεια του υπερμαγγανικού καλίου με την προσθήκη περίπου 50 mL πυκνού υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 , περιεκτικότητας 30% w/w. Η προσθήκη του διαλύματος H_2O_2 έγινε αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Παρατηρήθηκε ότι εκλύθηκαν φυσαλίδες σε όλο τον όγκο του διαλύματος λόγω του σχηματισμού αερίου οξυγόνου κατά την εξουδετέρωση του KMnO_4 από το H_2O_2 . Επίσης παρατηρήθηκε ότι κατά την προσθήκη του H_2O_2 , το χρώμα του διαλύματος έγινε κίτρινο-πορτοκαλί. Η προσθήκη του διαλύματος H_2O_2 διήρκησε μέχρι να σταματήσει ο σχηματισμός φυσαλίδων οξυγόνου, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι ολοκληρώθηκε η εξουδετέρωση του KMnO_4 . Το μίγμα της αντίδρασης το οποίο προέκυψε αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 1 ώρα.

Το οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε από την παραπάνω διεργασία, διαχωρίστηκε από το μίγμα της αντίδρασης με διήθηση υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε χωνί τύπου Büchner. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να διηθηθεί όλο το βράδυ για την πλήρη αποστράγγιση του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα της αντίδρασης. Την επόμενη μέρα είχε σχηματιστεί πάνω στο φίλτρο ένα σχετικά υδαρές στερεό με τη μορφή πάστας, το οποίο αντιστοιχεί στο ακατέργαστο οξείδιο του γραφίτη. Το ακατέργαστο αυτό οξείδιο του γραφίτη, αφαιρέθηκε προσεκτικά από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2 L. Στη συνέχεια προστέθηκε 1 L απιονισμένου νερού και το μίγμα αναδεύτηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για μία ημέρα. Στη συνέχεια το αιώρημα το οποίο προέκυψε, διηθήθηκε εκ νέου υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner με τη χρήση διηθητικού χαρτιού. Η δεύτερη αυτή διήθηση διήρκησε περίπου 3 ημέρες. Μετά το τέλος της δεύτερης αυτής διήθησης, το οξείδιο του γραφίτη αφαιρέθηκε εκ νέου από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2 L μαζί με 1 L αραιού υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl , περιεκτικότητας 3,6% w/w (το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με αραιώση 1/10 του πυκνού διαλύματος HCl) και το προκύπτον αιώρημα αναδεύτηκε για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Έπειτα, ακολούθησε διήθηση του μίγματος σε χωνί Büchner η οποία ολοκληρώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Η διαδικασία αυτή πλύσης με αραιό υδροχλωρικό οξύ και στη συνέχεια διήθηση σε χωνί Büchner επαναλήφθηκε συνολικά 4 φορές. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την προσθήκη του νερού στο οξείδιο του γραφίτη παρατηρείται διόγκωση του στερεού με αποτέλεσμα η διήθησή του να διαρκεί πάρα πολύ (περίπου 3 ημέρες), ενώ με την προσθήκη αραιού

διαλύματος HCl δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη διόγκωση με αποτέλεσμα η διήθηση να ολοκληρώνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 2 ώρες).

Στη συνέχεια, έγινε πλύση του οξειδίου του γραφίτη με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH, με pH 10. Το οξείδιο του γραφίτη τοποθετήθηκε σε 1 L διαλύματος υπερκάθαρου νερού και προστέθηκαν σταγόνες πυκνού διαλύματος NaOH μέχρι το pH να γίνει περίπου 10. Το αιώρημα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε για μία ημέρα και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα HCl μέχρι το pH να γίνει περίπου 1 και το αιώρημα διηθήθηκε εκ νέου μετά από μία ημέρα επιπλέον ανάδευση. Τέλος, ακολούθησαν δύο επιπλέον πλύσεις του οξειδίου του γραφίτη με υπερκάθαρο νερό. Στις 2 αυτές τελευταίες πλύσεις με υπερκάθαρο νερό ο διαχωρισμός του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα έγινε με φυγοκέντρηση στις 4.000 στροφές το λεπτό για 45 λεπτά. Κάθε φορά συλλέχθηκε το στερεό το οποίο πρόκυπτε από τη φυγοκέντρηση, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε. Η διαδικασία αυτή προτιμήθηκε μια και όπως αναφέρθηκε η διήθηση του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφίτη διαρκεί περίπου 3 ημέρες.

Το τελικό οξείδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε μετά τις πλύσεις τοποθετήθηκε σε πορσελάνινες κάψες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού. Το οξείδιο του γραφίτη αφέθηκε να ξηρανθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ημέρες μέχρι να διαπιστωθεί ότι η μάζα του παρέμενε αμετάβλητη.

• Σύνθεση του GO#2

Το δείγμα GO#2 παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των Hummers και Offeman (Hummers and Offeman, 1958) η οποία τροποποιήθηκε όπως περιγράφεται από τους Dimiev και Tour (Dimiev and Tour, 2014). Πιο συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως όγκου 1 L προστέθηκαν 500 mL πυκνού θειικού οξέος καθαρότητας 97% (H₂SO₄) και 10 g γραφίτη ο οποίος είχε αγοραστεί από την εταιρεία Bay Carbon (SP-1 Graphite Powder, High Purity). Το μίγμα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλο το βράδυ. Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, έτσι ώστε η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης να είναι κάτω από 5 °C και προστέθηκαν 40 g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄) αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Η διάρκεια της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου διήρκεσε περίπου 1,5 ώρα. Σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης, η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ήταν μεταξύ 3 °C έως 4 °C και το χρώμα του διαλύματος ήταν σκούρο πράσινο-κυπαρισσί. Μετά το τέλος της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου, αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μετά από 1 ώρα ανάδευσης, η θερμοκρασία του μίγματος είχε ανέβει στους 32 °C. Η ανάδευση συνεχίστηκε και παρατηρήθηκε η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης σε τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά από περίπου 15 min επιπλέον ανάδευση, η θερμοκρασία είχε ανέλθει

στους 40 °C. Τότε το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε σε παγόλουτρο, έτσι ώστε η θερμοκρασία του διαλύματος να μην υπερβεί τους 40 °C. Η ανάδευση συνεχίστηκε, και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε συνολικά περίπου 4 ώρες μετά την αφαίρεση του παγόλουτρου. Το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είχε γίνει σκούρο καφέ-πράσινο. Με το πέρας των περίπου 4 ωρών συνολικής ανάδευσης του μίγματος της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε προσθήκη υπερκάθαρου νερού και H₂O₂, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στη σύνθεση του δείγματος GO#1. Στη συνέχεια, το στερεό δείγμα συλλέχθηκε, πλύθηκε και ξηράνθηκε, ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία όπως περιγράφηκε αναλυτικά στη σύνθεση του δείγματος GO#1.

- **Σύνθεση του GO#3**

Το δείγμα GO#3 παρασκευάστηκε ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία η οποία εφαρμόστηκε για τη σύνθεση του δείγματος GO#2 στην οποία έγινε η εξής ελαφρά τροποποίηση. Μετά το τέλος της προσθήκης του KMnO₄ αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και το μίγμα αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, αλλά χωρίς κανένα έλεγχο αυτής.

Παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ανήλθε περίπου στους 41,5 °C μετά από περίπου 1,5 ώρα ανάδευσης, και στη συνέχεια η θερμοκρασία άρχισε να μειώνεται σταδιακά. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αντίδραση οξειδωσης του γραφίτη από KMnO₄ είναι εξώθερμη αντίδραση (Dimiev and Tour, 2014), οπότε η συνεχής άνοδος της θερμοκρασίας την πρώτη 1,5 ώρα δείχνει ότι η αντίδραση οξειδωσης χρειάζεται περίπου 1,5 ώρα για να ολοκληρωθεί. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, η θερμοκρασία του διαλύματος άρχισε να μειώνεται αργά και να πλησιάζει προς τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (περίπου 20 °C). Με βάση τα παραπάνω, το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε σε ανάδευση συνολικά για περίπου 3 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε η περαιτέρω κατεργασία του δείγματος GO#3 ακριβώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω για το δείγμα GO#2.

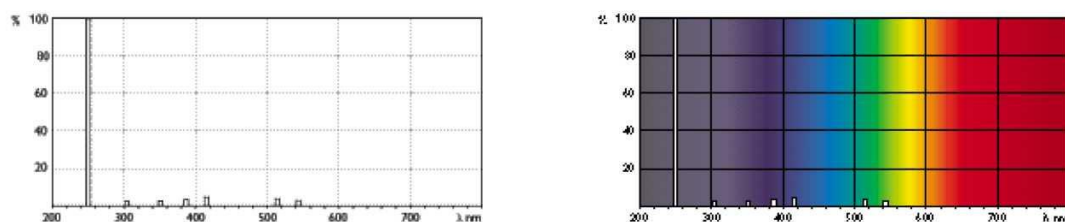
B.3. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου

Για την παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου, δηλαδή για την απολέπιση (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου σε υδατικά διαλύματα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε 1 L υπερκάθαρου νερού τοποθετήθηκαν περίπου 500 mg οξειδίου του γραφίτη και το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz (Elmasonic S30 ultrasonic bath). Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα περίπου 3 mL, γινόταν αραίωση του δείγματος έτσι ώστε η απορρόφησή του να είναι κάτω από 2 και καταγράφονταν το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε μήκη κύματος από 200-800 nm.

Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας της απολέπισης, ακολουθεί απομάκρυνση των βαρύτερων σωματιδίων οξειδίου του γραφίτη τα οποία δεν έχουν αποκολληθεί, με φυγοκέντρηση στις 4.000 στροφές το λεπτό για περίπου 15 λεπτά. Μετά τη φυγοκέντρηση, συλλέγεται το υπερκείμενο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου για να ακολουθήσει στη συνέχεια η διαδικασία της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου, ενώ τα στερεά τα οποία κατακάθονται στον πυθμένα των φιαλών φυγοκέντρησης απορρίπτονται.

B.4. Αναγωγή υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου

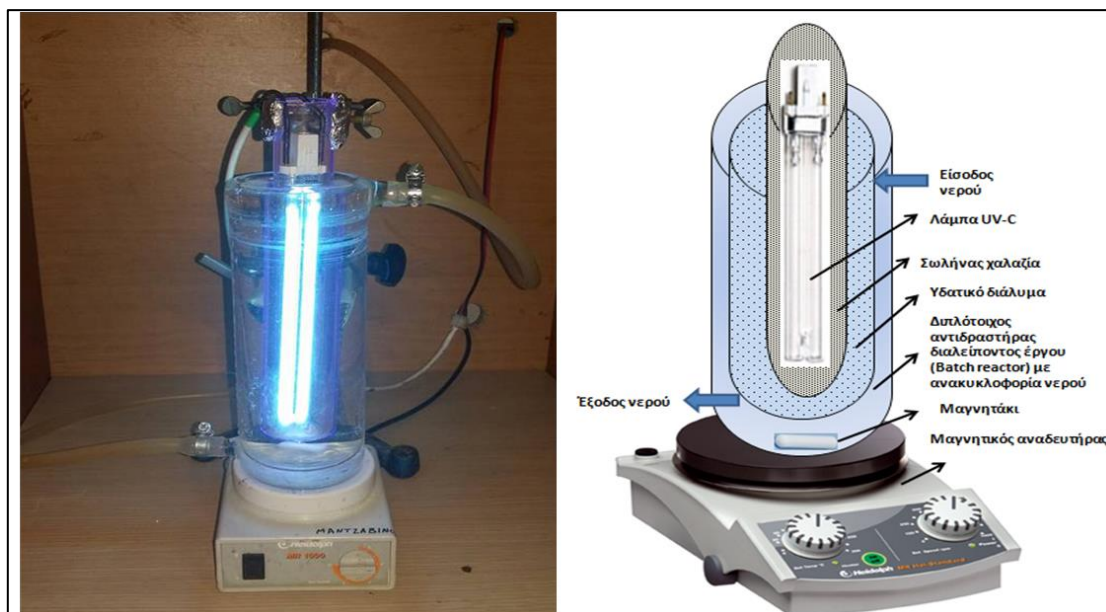
Η αναγωγή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου το οποίο προήλθε από το δείγμα GO#1 πραγματοποιήθηκε υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C) με μήκος κύματος 254 nm χωρίς την προσθήκη κάποιου επιπλέον αναγωγικού χημικού αντιδραστηρίου. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε λάμπα υδραργύρου χαμηλής πίεσης (Philips TUV, PL-S, G23), ισχύος 11 W, η οποία εκπέμπει υπεριώδη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κυρίως στα 254 nm, δηλαδή στη UV-C περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Στην παρακάτω Εικόνα B.1 φαίνεται το φάσμα εκπομπής της λάμπας, όπως δίνεται από τον κατασκευαστή της.



Εικόνα B.1. Φάσμα εκπομπής της λάμπας υπεριώδους ακτινοβολίας (Philips TUV, PL-S, G23, ισχύος 11 W)

Τα πειράματα φωτοχημικής αναγωγής έλαβαν χώρα σε εργαστηριακό φωτοχημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) και χωρητικότητας 450 mL, ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα B.2. Ο εργαστηριακός αυτός αντιδραστήρας αποτελείται από τα εξής δύο γυάλινα δοχεία: (i) ένα εσωτερικό γυάλινο κυλινδρικό δοχείο κατασκευασμένο από χαλαζία (μήκος: 250 mm, εξωτερική διάμετρος: 36 mm), εντός του οποίου τοποθετείται η λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας, και (ii) ένα εξωτερικό διπλότοιχο γυάλινο κυλινδρικό δοχείο αντίδρασης (μήκος: 230 mm, εσωτερική διάμετρος: 63 mm, χωρητικότητα: 500 mL). Το μίγμα της αντίδρασης τοποθετείται στο εξωτερικό γυάλινο κυλινδρικό δοχείο αντίδρασης και το εσωτερικό κυλινδρικό δοχείο το οποίο περιέχει τη λάμπα UV-C βυθίζεται ομοαξονικά μέσα στο μίγμα της αντίδρασης. Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο (20 – 25 °C) ο αντιδραστήρας διέθετε διπλό τοίχωμα, μέσω του οποίου γινόταν κυκλοφορία νερού βρύσης. Αξίζει να τονιστεί ότι αυτή η γεωμετρία του αντιδραστήρα είναι ιδανική για την πλήρη εκμετάλλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία

εκπέμπεται από την λάμπα. Για τη διατήρηση της χημικής ομοιογένειας του διαλύματος εντός του αντιδραστήρα, το μίγμα της αντίδρασης αναδευόταν συνεχώς με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Για λόγους ασφαλείας, ο αντιδραστήρας ήταν τοποθετημένος σε κλειστό, ξύλινο κουτί και καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων επικαλυπτόταν με αλουμινοχάρτο.



Εικόνα B.2. Εργαστηριακός φωτοχημικός αντιδραστήρας διαλείποντος έργου

Τα πειράματα φωτοχημικής αναγωγής των υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας της εξής μεθοδολογία. Αρχικά, στο υδατικό αιώρημα προστέθηκαν σταγόνες πυκνού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου, KOH, συγκέντρωσης 5 mol/L ώστε το pH του αιωρήματος να γίνει περίπου 10. Στη συνέχεια, το αιώρημα τοποθετήθηκε στο φωτοχημικό αντιδραστήρα και ακτινοβολήθηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα υπό συνεχή ανάδευση. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα και γινόταν μέτρηση του φάσματος απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού.

Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, παρασκευάστηκαν 4 διαφορετικά δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO), τα οποία είχαν ακτινοβοληθεί για 7 h, 9 h, 26 h και 53 h, αντίστοιχα. Τα δείγματα αυτά ονομάστηκαν RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53. Μετά την ολοκλήρωση της ακτινοβολήσης ακολούθησε φυγοκέντρηση του μίγματος στις 12.100 rpm για 3 ώρες περίπου έως ότου διαχωριστεί το ίζημα από το υπερκείμενο υγρό. Στη συνέχεια ακολούθησε πλύση του ιζήματος με υπερκάθαρο νερό έως ότου το pH του αιωρήματος γίνει περίπου 4 και το ίζημα ξηράνθηκε σε θάλαμο υπό κενό έως ότου σταθεροποιηθεί η μάζα του.

B.5. Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα διαλείποντος έργου χωρητικότητας 500 mL υπό συνεχή ανάδευση, χρησιμοποιώντας μία ράβδο μαγνητικής ανάδευσης και έναν αναδευτήρα. Ο αντιδραστήρας ήταν ένα γυάλινο δοχείο το οποίο είχε διπλά τοιχώματα εντός των οποίων κυκλοφορούσε νερό μέσω ενός συστήματος επανακυκλοφορίας και ελέγχου της θερμοκρασίας, για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του μίγματος στους 25 °C.

Σε ένα τυπικό πείραμα προσρόφησης, στον αντιδραστήρα προστέθηκαν 300 mL του υδατικού διαλύματος του οργανικού ρύπου, και στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα η κατάλληλη ποσότητα του προσροφητικού υλικού. Ο αντιδραστήρας είχε καλυφθεί με αλουμινόχαρτο, ούτως ώστε να μην επηρεαστεί η διεργασία της προσρόφησης από την ακτινοβολία του φωτός, καθώς και από διάφορους άλλους εξωτερικούς παράγοντες. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν περίπου 2 mL δείγματος το οποίο φυγοκεντρούνταν αμέσως στις 13200 rpm για 15 λεπτά για την απομάκρυνση της αιωρούμενης ποσότητας του προσροφητικού υλικού. Στη συνέχεια, στο υπερκείμενο διάλυμα γινόταν μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης του εκάστοτε οργανικού ρύπου με την τεχνική της HPLC. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των επαναληπτικών πειραμάτων.

B.6. Αναλυτικές μέθοδοι

Για το διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ουσιών EE2 και BPA χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography, HPLC). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα διαχωρισμού υγρής χρωματογραφίας του οίκου Waters (Waters Alliance 2695 HPLC system) το οποίο ήταν συνδεδεμένο με έναν ανιχνευτή φθορισμού (Fluorescence detector). Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Luna C18 της εταιρείας Phenomenex με διαστάσεις 250 mm × 4.6 mm και μέγεθος σωματιδίων 5 μm, στην οποία είχε συνδεθεί η προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων 4 × 3 mm, επίσης της εταιρείας Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30 °C και ο όγκος εισαγωγής του μίγματος ήταν 100 μL. Η κινητή φάση ήταν ένα ισοκρατικό μίγμα το οποίο αποτελούταν από υπερκάθαρο νερό και ακετονιτρίλιο σε αναλογία 35/65 %v/v και είχε ροή 1 mL/min. Τέλος, και για τις δύο ουσίες, το μήκος κύματος διέγερσης στον ανιχνευτή φθορισμού ήταν 280 nm, ενώ το μήκος κύματος ανίχνευσης ήταν 305 nm.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1. Προσρόφηση σε οξείδιο του γραφίτη

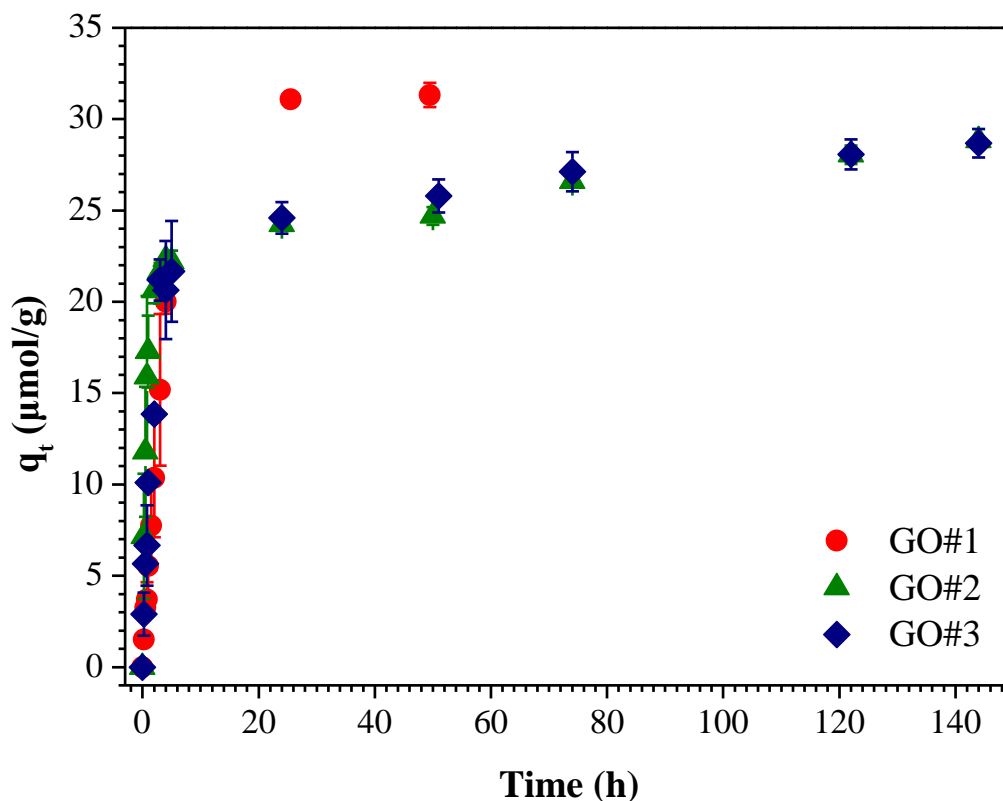
Αρχικά μελετήθηκε η προσρόφηση της EE2 σε υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφίτη. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε ένα διάλυμα της EE2 σε υπερκάθαρο νερό, αρχικής συγκέντρωσης 0,984 mg/L (3,32 μmol/L). Σε 300 mL του παραπάνω διαλύματος προστέθηκαν 30 mg οξειδίου του γραφίτη και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C. Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα τρία διαφορετικά δείγματα οξειδίου του γραφίτη GO#1, GO#2 και GO#3 τα οποία συντέθηκαν όπως περιγράφεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν δείγμα και μετά την απομάκρυνση του προσροφητικού υλικού γινόταν μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης της EE2. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η ποσότητα της EE2 η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V$$

όπου:

- q_t είναι η συγκέντρωση της EE2 στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, μετρημένη σε μmol EE2 ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού (μmol/g)
- C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της EE2, μετρημένη σε μmol/L
- C_t είναι η συγκέντρωση της EE2 την χρονική στιγμή t , μετρημένη σε μmol/L
- V είναι ο όγκος του διαλύματος, μετρημένος σε L
- m είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού, μετρημένη σε g

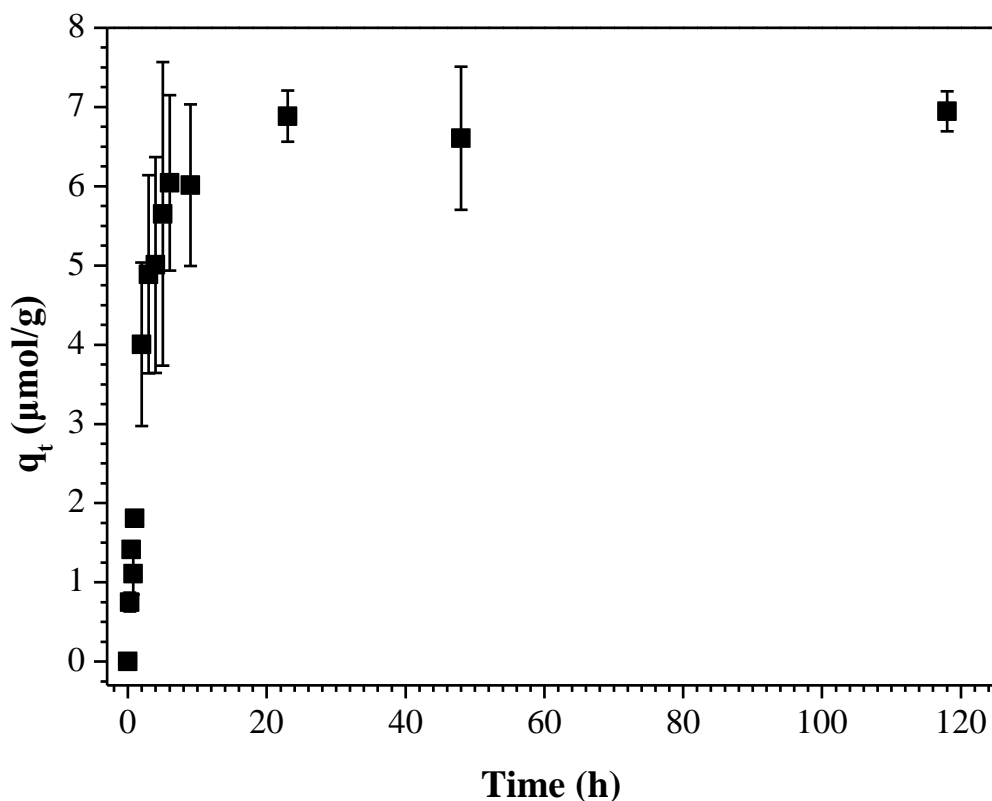
Σε όλες τις περιπτώσεις τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των επαναληπτικών πειραμάτων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.1. Όπως φαίνεται, όλα τα δείγματα οξειδίου του γραφενίου προσροφούν την EE2 σχετικά ικανοποιητικά. Επιπλέον, η προσρόφηση της EE2 στην επιφάνεια των διαφόρων δειγμάτων αρχικά προχωράει σχετικά γρήγορα ενώ στη συνέχεια επιβραδύνεται, ενώ απαιτούνται αρκετές ώρες για την επίτευξη ισορροπίας. Το δείγμα οξειδίου του γραφίτη το οποίο έδωσε τη μεγαλύτερη προσρόφηση ήταν το GO#1, στο οποίο η συγκέντρωση της EE2 στην επιφάνειά του ήταν 31,3 μmol/g μετά από 50 ώρες προσρόφηση σε θερμοκρασία 25 °C. Στα δείγματα GO#2 και GO#3 η προσρόφηση ήταν σχετικά πιο αργή και λιγότερο αποδοτική και βρέθηκε ότι μετά από 144 ώρες ανάδευση σε θερμοκρασία 25 °C η συγκέντρωση της EE2 στην επιφάνεια των δειγμάτων GO#2 και GO#3 ήταν 28,8 μmol/g και 28,7 μmol/g, αντίστοιχα.



Σχήμα Γ.1. Προσρόφηση της EE2 σε διάφορα δείγματα οξειδίου του γραφίτη (graphite oxide, GO) σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: $[EE2]_0 = 0,984 \text{ mg/L}$ ($3,32 \text{ μmol/L}$), $[GO] = 100 \text{ mg/L}$.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, όλα τα περαιτέρω πειράματα προσρόφησης, καθώς και τα πειράματα φωτοχημικής αναγωγής υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου, πραγματοποιήθηκαν με το δείγμα GO#1.

Σε περαιτέρω πειράματα προσρόφησης, μελετήθηκε η προσρόφηση της BPA σε υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφίτη του δείγματος GO#1. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε ένα διάλυμα της BPA σε υπερκάθαρο νερό, αρχικής συγκέντρωσης $0,82 \text{ mg/L}$ ($3,6 \text{ μmol/L}$) και σε 300 mL του παραπάνω διαλύματος προστέθηκαν 30 mg οξειδίου του γραφίτη του δείγματος GO#1 και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονταν δείγμα και μετά την απομάκρυνση του προσροφητικού υλικού γινόταν μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης της BPA και στη συνέχεια, υπολογίστηκε η ποσότητα της BPA η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού με βάση την εξίσωση Γ.1. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.2.

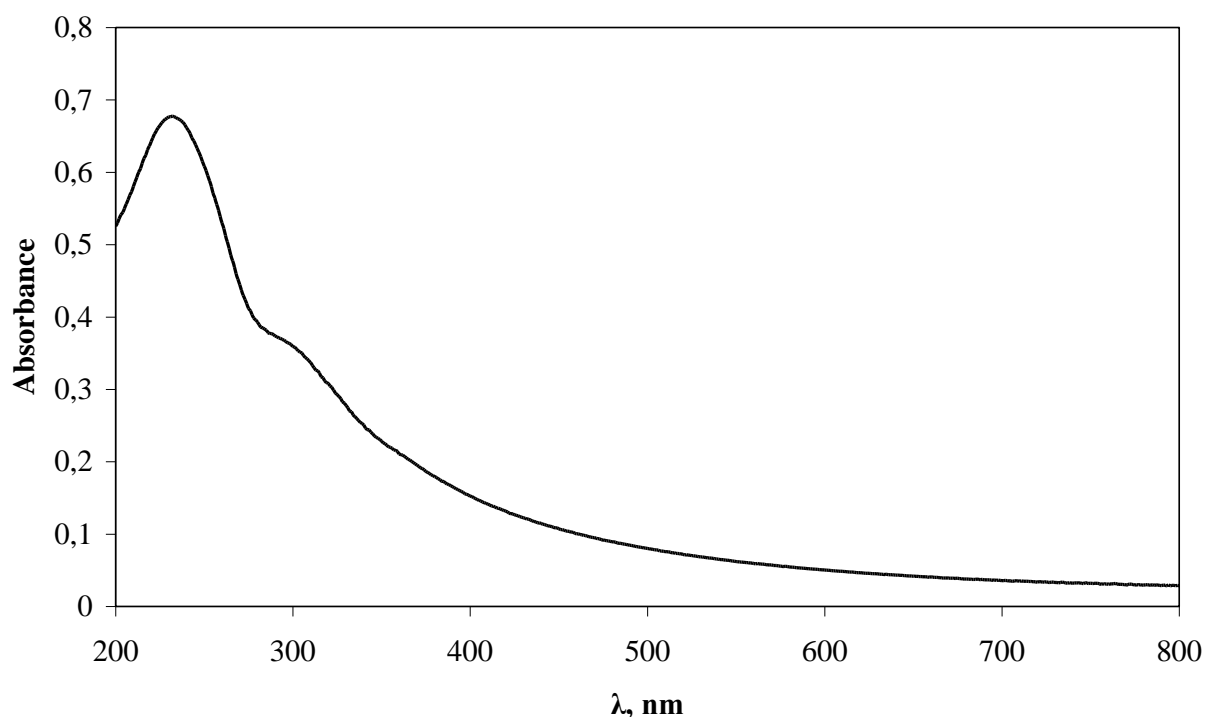


Σχήμα 7.2. Προσρόφηση της BPA στο οξειδίου του γραφίτη το οποίο προήλθε από το δείγμα GO#1 σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: $[BPA]_0 = 0,82 \text{ mg/L}$ ($3,6 \text{ } \mu\text{mol/L}$), $[GO] = 100 \text{ mg/L}$.

Όπως φαίνεται, η προσρόφηση της BPA στην επιφάνεια του GO#1 εμφανίζει αρκετά παρεμφερή εικόνα σε σχέση με την προσρόφηση της EE2. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή βρέθηκε ότι η συγκέντρωση της BPA στην επιφάνεια του GO#1 ήταν $6,95 \text{ } \mu\text{mol/g}$ μετά από 118 ώρες προσρόφηση σε θερμοκρασία $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, δηλαδή σημαντικά μικρότερη (συγκεκριμένα, περίπου το 1/5) σε σύγκριση με την EE2. Αξίζει να τονιστεί ότι και στις δύο περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις του GO#1 ήταν ίδιες (συγκεκριμένα 100 mg/L), ενώ και οι αρχικές συγκεντρώσεις των ουσιών, εκφρασμένες σε mmol/L , ήταν σχεδόν ταυτόσημες (συγκεκριμένα $3,4 \text{ } \mu\text{mol/L}$ για την EE2 και $3,6 \text{ } \mu\text{mol/L}$ για την BPA). Προφανώς, στην περίπτωση της BPA, οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μορίου της BPA και του οξειδίου του γραφίτη είναι λιγότερο ισχυρές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της EE2 και του GO#1, γεγονός το οποίο οδηγεί σε μικρότερη προσροφητική ικανότητα.

Γ.2. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου

Στη συνέχεια, ξεκινώντας από το δείγμα GO#1, παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO) ακολουθώντας την εξής μεθοδολογία. Αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου τα οποία προέρχονταν από το δείγμα GO#1 με ακτινοβολία υδατικού αιωρήματος του GO#1 σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz (Elmasonic S30 ultrasonic bath). Κατά την ακτινοβολία αυτή του οξειδίου του γραφίτη με ακτινοβολία υπερήχων λαμβάνει χώρα απολέπιση (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου το οποίο βρίσκεται με τη μορφή υδατικού αιωρήματος. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα και καταγράφονταν το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε μήκη κύματος από 200-800 nm. Στο παρακάτω Σχήμα Γ.3 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης ενός υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου.



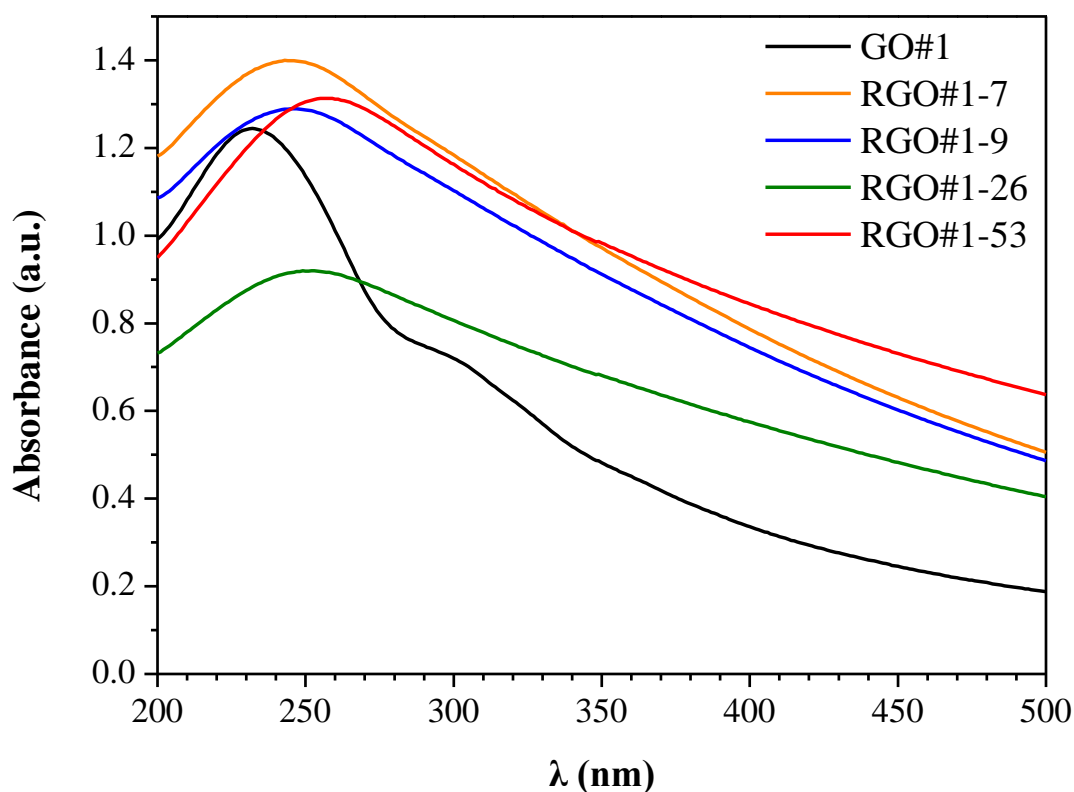
Σχήμα Γ.3. Φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού ενός υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.3, το φάσμα απορρόφησης του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει μία μέγιστη κορυφή η οποία εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου 232 nm, καθώς και ένα ώμο (shoulder) ο οποίος εμφανίζεται περίπου στα 300 nm. Η μορφή αυτή του φάσματος είναι χαρακτηριστική των υδατικών αιωρημάτων του οξειδίου του γραφενίου, ενώ το μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται η μέγιστη απορρόφηση κυμαίνεται μεταξύ περίπου 215 nm έως 230 nm και εξαρτάται από το βαθμό οξείδωσης του δείγματος.

Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος επεξεργασίας του δείγματος υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων, τόσο αυξάνεται και η απορρόφηση του διαλύματος. Όταν ολοκληρωθεί η διεργασία της απολέπισης (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου τότε η απορρόφηση του διαλύματος πρακτικά δεν μεταβάλλεται. Βρέθηκε ότι υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες, απαιτήθηκαν περίπου 12 h ακτινοβολήσης του δείγματος στο λουτρό υπερήχων για την ολοκλήρωση της διεργασίας της απολέπισης. Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας της απολέπισης, ακολουθεί απομάκρυνση των βαρύτερων σωματιδίων οξειδίου του γραφίτη με φυγοκέντρηση και το υπερκείμενο αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου συλλέγεται ώστε να κατεργαστεί περαιτέρω με αναγωγή.

Στη συνέχεια, η αναγωγή των υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-C) με μήκος κύματος 254 nm χωρίς την προσθήκη κάποιου επιπλέον αναγωγικού χημικού αντιδραστηρίου. Αρχικά, προστέθηκαν στο υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου σταγόνες πυκνού διαλύματος KOH ώστε το pH του αιωρήματος να γίνει περίπου 10, μια και έχει βρεθεί ότι η φωτοχημική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου ευνοείται σε αλκαλικές συνθήκες. Έπειτα, το αιώρημα τοποθετήθηκε στο φωτοχημικό αντιδραστήρα και ακτινοβολήθηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα υπό συνεχή ανάδευση. Σε τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα και γινόταν μέτρηση του φάσματος απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού. Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, παρασκευάστηκαν 4 διαφορετικά δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO), τα οποία είχαν ακτινοβοληθεί για 7 h, 9 h, 26 h και 53 h, αντίστοιχα. Τα φάσματα απορρόφησης τόσο του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου όσο και των διαφόρων δειγμάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO) φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.4.

Όπως φαίνεται, κατά την ακτινοβολήση του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος 254 nm η μορφή του φάσματος απορρόφησης μεταβάλλεται. Συγκεκριμένα, ο ώμος (shoulder) ο οποίος εμφανίζεται περίπου στα 300 nm στο φάσμα απορρόφησης του οξειδίου του γραφενίου χάνεται, ενώ το μήκος κύματος στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο της απορρόφησης (λ_{\max}) μετατοπίζεται από τα 232 nm στο φάσμα απορρόφησης του οξειδίου του γραφενίου σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στα φάσματα απορρόφησης των δειγμάτων του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.1. Οι παραπάνω αλλαγές είναι ενδεικτικές της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου προς αναγμένο οξείδιο του γραφενίου.



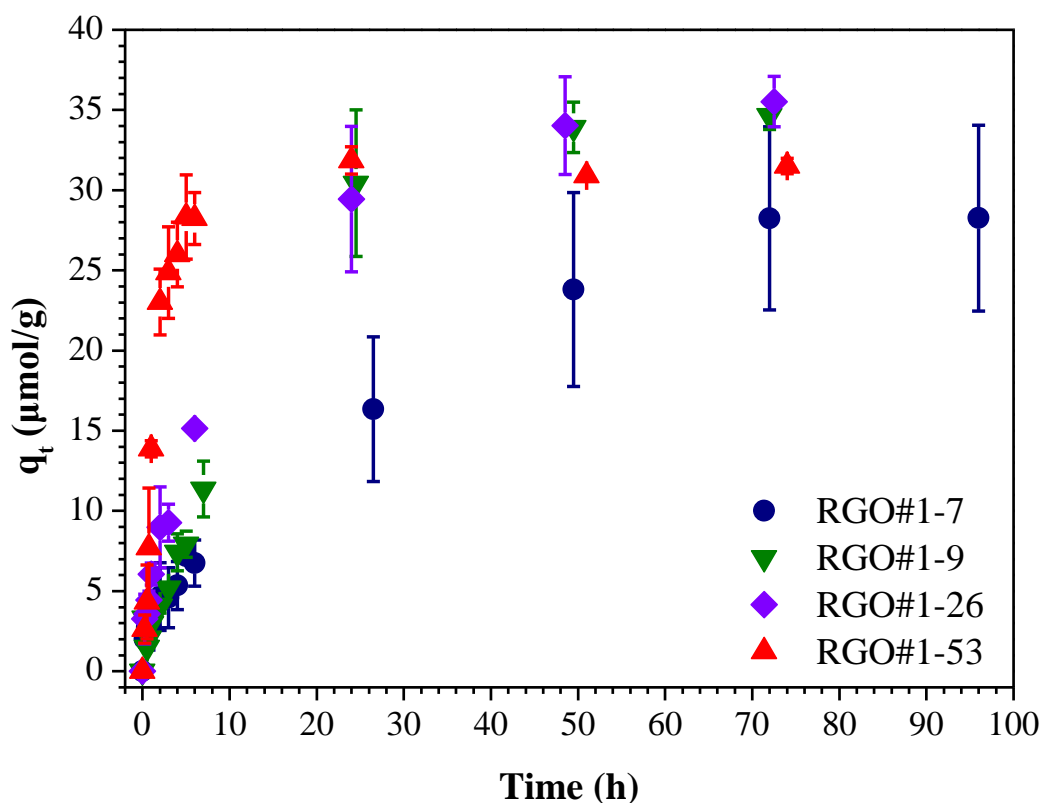
Σχήμα Γ.4. Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (GO) και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO).

Πίνακας Γ.1. Μετατόπιση του μήκους κύματος στο οποίο εμφανίζεται το μέγιστο της απορρόφησης (λ_{\max}) στο οξύδιο του γραφενίου (GO) και στα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO).

Δείγμα	λ_{\max} (nm)
GO#1	232
RGO#1-7	244
RGO#1-9	247
RGO#1-26	249
RGO#1-53	256

Γ.3. Προσρόφηση σε δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου

Στο επόμενο στάδιο της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε η προσρόφηση της EE2 σε υδατικά αιωρήματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Για το σκοπό αυτό, σε 300 mL υδατικού διαλύματος EE2 αρχικής συγκέντρωσης 1,0 mg/L (3,4 $\mu\text{mol/L}$) προστέθηκαν 30 mg των δειγμάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου τα οποία παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα Γ.2, και κάθε φορά το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.5.

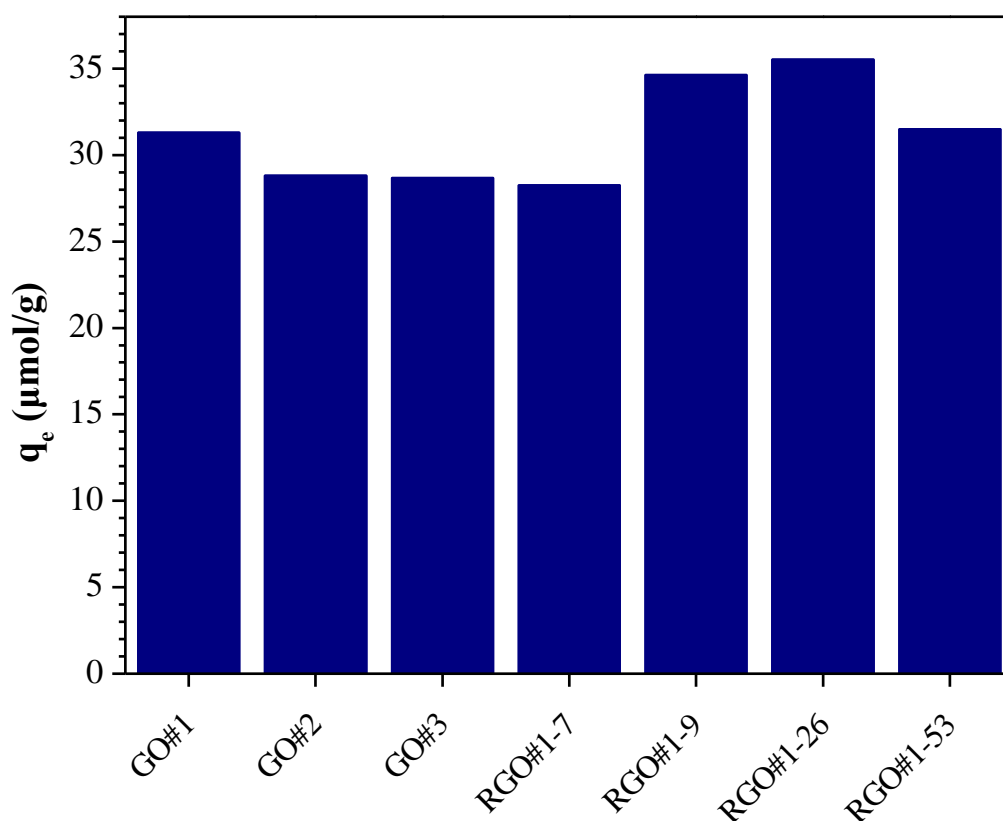


Σχήμα Γ.5. Προσρόφηση της EE2 σε διάφορα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO) σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: $[EE2]_0 = 1,0 \text{ mg/L}$ ($3,4 \text{ } \mu\text{mol/L}$), $[RGO] = 100 \text{ mg/L}$.

Επιπλέον, στον Πίνακα Γ.2 φαίνονται οι συγκεντρώσεις ισορροπίας της EE2 στην επιφάνεια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού, q_e , εκφρασμένες σε $\mu\text{mol/g}$, ενώ στο Σχήμα Γ.6 φαίνεται η αντίστοιχη γραφική παράσταση.

Πίνακας Γ.2. Συγκεντρώσεις ισορροπίας της EE2 στην επιφάνεια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού, q_e , εκφρασμένες σε $\mu\text{mol/g}$.

Δείγμα	q_e ($\mu\text{mol/g}$)
GO#1	31,3
GO#2	28,8
GO#3	28,7
RGO#1-7	28,3
RGO#1-9	34,6
RGO#1-26	35,5
RGO#1-53	31,5

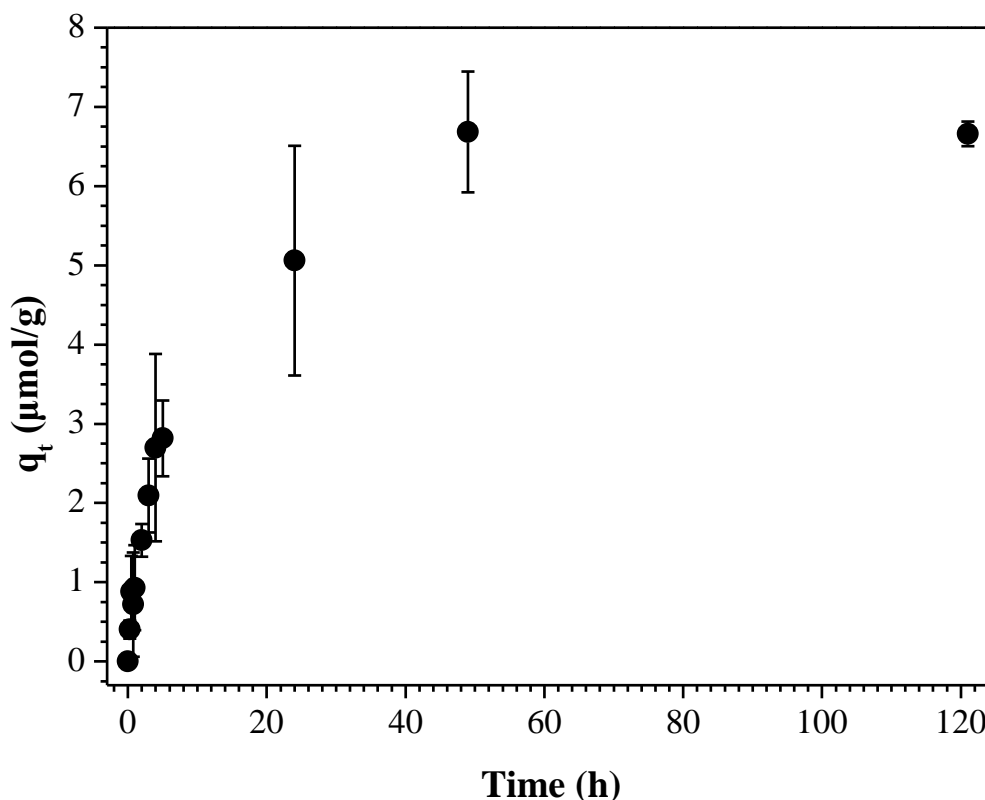


Σχήμα Γ.6. Συγκεντρώσεις ισορροπίας της EE2 στην επιφάνεια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού, q_e , εκφρασμένες σε $\mu\text{mol/g}$.

Όπως φαίνεται, η προσρόφηση της EE2 στα διάφορα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου ήταν ελαφρώς αυξημένη σε σύγκριση με την προσρόφηση στα δείγματα οξειδίου του γραφίτη, χωρίς όμως να παρουσιάζει πολύ έντονες διαφοροποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα, η προσρόφηση της EE2 στο δείγμα RGO#1-7 ήταν $28,3 \mu\text{mol/g}$ μετά από 96 ώρες προσρόφηση σε θερμοκρασία 25°C , ενώ στα δείγματα RGO τα οποία προέκυψαν μετά από 9 και 26 ώρες ακτινοβολήση η συγκέντρωση της EE2 στην επιφάνεια του καταλύτη αυξήθηκε στα $34,6 \mu\text{mol/g}$ και $35,5 \mu\text{mol/g}$, αντίστοιχα. Περαιτέρω αύξηση του χρόνου ακτινοβολήσης κατά την παρασκευή του δείγματος RGO#1-53 οδήγησε σε ελαφρά μείωση της προσροφητικής ικανότητας του εν λόγω υλικού στα $31,5 \mu\text{mol/g}$. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη προς αναγμένο οξύδιο του γραφενίου οδηγεί σε σχετικά καλύτερη προσροφητική ικανότητα ως προς την απομάκρυνση της EE2 από υδατικά διαλύματα, χωρίς όμως να οδηγεί σε δραστικά αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το αρχικό οξύδιο του γραφίτη.

Σε περαιτέρω πειράματα, μελετήθηκε η προσρόφηση της BPA σε υδατικά αιωρήματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου του δείγματος RGO#1-56. Για το σκοπό αυτό, σε 300 mL

υδατικού διαλύματος της BPA αρχικής συγκέντρωσης 0,81 mg/L (3,5 $\mu\text{mol/L}$) προστέθηκαν 30 mg αναγμένου οξειδίου του γραφενίου του δείγματος RGO#1-56 και το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα Γ.7.



Σχήμα Γ.7. Προσρόφηση της BPA στο αναγμένο οξείδιο του γραφενίου το οποίο προήλθε από το δείγμα RGO#1-56 σε υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: $[\text{BPA}]_0 = 0,81 \text{ mg/L}$ (3,5 $\mu\text{mol/L}$), $[\text{RGO\#1-56}] = 100 \text{ mg/L}$.

Όπως φαίνεται, και στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση της BPA στην επιφάνεια του RGO#1-56 δεν διαφοροποιείται σημαντικά σε σχέση με την προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του GO#1. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι μετά από 121 ώρες προσρόφηση στους 25 °C, η συγκέντρωση της BPA στην επιφάνεια του RGO#1-56 ήταν 6,66 $\mu\text{mol/g}$, δηλαδή ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη προσρόφηση στην επιφάνεια του GO#1 (6,95 $\mu\text{mol/g}$). Ως εκ τούτου, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη δεν επιφέρει σημαντική μεταβολή ως προς την προσροφητική ικανότητα του δείγματος για την απομάκρυνση της BPA από υδατικά διαλύματα.

Γ.4. Μοντελοποίηση των κινητικών δεδομένων

Στο επόμενο στάδιο της παρούσας εργασίας επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των κινητικών πειραματικών δεδομένων της διεργασίας της προσρόφησης της EE2 και της BPA στα δείγματα οξειδίου του γραφίτη και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου σε υδατικά διαλύματα. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο κινητικά μοντέλα προσρόφησης, συγκεκριμένα το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι εξισώσεις των κινητικών αυτών μοντέλων δίνονται στην ενότητα Α.10.

Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για να βρεθούν οι τιμές των σταθερών q_e , k_1 και k_2 των κινητικών μοντέλων. Η πρώτη προσέγγιση περιλαμβάνει τη χρήση των γραμμικών εξισώσεων των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, δηλαδή των εξισώσεων $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ και $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, για το κινητικό

μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης κατασκευάζεται γραφική παράσταση του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t και με γραμμική παλινδρόμηση προκύπτει η κλίση της ευθείας που είναι η σταθερά k_1 , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με το $\ln q_e$. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή για το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης έχει ένα πάρα πολύ σημαντικό μειονέκτημα. Για την κατασκευή της γραφικής παράστασης του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t θα πρέπει να είναι γνωστή η πειραματική τιμή του q_e , δηλαδή η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, ενώ στη συνέχεια η τιμή αυτή υπολογίζεται θεωρητικά από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας που προκύπτει. Το μειονέκτημα αυτό συχνά οδηγεί σε ασυμφωνία της πειραματικής τιμής του q_e με την θεωρητικά υπολογιζόμενη και ως εκ τούτου σε αδυναμία του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης να προσομοιάσει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται η γραμμική εξίσωση του μοντέλου.

Η ίδια προσέγγιση ακολουθείται και για το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Συγκεκριμένα, κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t και με γραμμική παλινδρόμηση προκύπτει η κλίση της ευθείας η οποία ισούται με $1/q_e$, ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με $1/k_2 q_e^2$. Ως εκ τούτου, από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζονται οι σταθερές k_2 και q_e .

Όπως είναι γνωστό, η γραμμική παλινδρόμηση είναι μια σχετικά απλή τεχνική, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί πάρα πολύ εύκολα χρησιμοποιώντας διάφορα ευρέως διαδεδομένα λογισμικά, όπως για παράδειγμα το Microsoft Excel και το Origin. Ωστόσο, η γραμμική παλινδρόμηση έχει διάφορους περιορισμούς, όπως το γεγονός ότι η μετατροπή των δεδομένων που απαιτούνται για την γραμμικοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε τροποποιήσεις ως προς το πειραματικό σφάλμα και στην εισαγωγή του πειραματικού σφάλματος στην ανεξάρτητη μεταβλητή (Ho et al., 2006, El-Khaiary et al., 2010, Tseng et al., 2014). Οι περιορισμοί αυτοί συχνά οδηγούν σε διαφορές

μεταξύ των γραμμικών και των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων των μοντέλων προσρόφησης ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης ως προς τις τιμές των παραμέτρων οι οποίες υπολογίζονται κατά την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων (Ho et al., 2006, El-Khaiary et al., 2010, Tseng et al., 2014). Ως εκ τούτου, έχει προταθεί ότι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων και ο υπολογισμός των παραμέτρων προσρόφησης θα πρέπει να πραγματοποιούνται με μη γραμμική παλινδρόμηση των μη γραμμικών εξισώσεων των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, δηλαδή των εξισώσεων $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ και

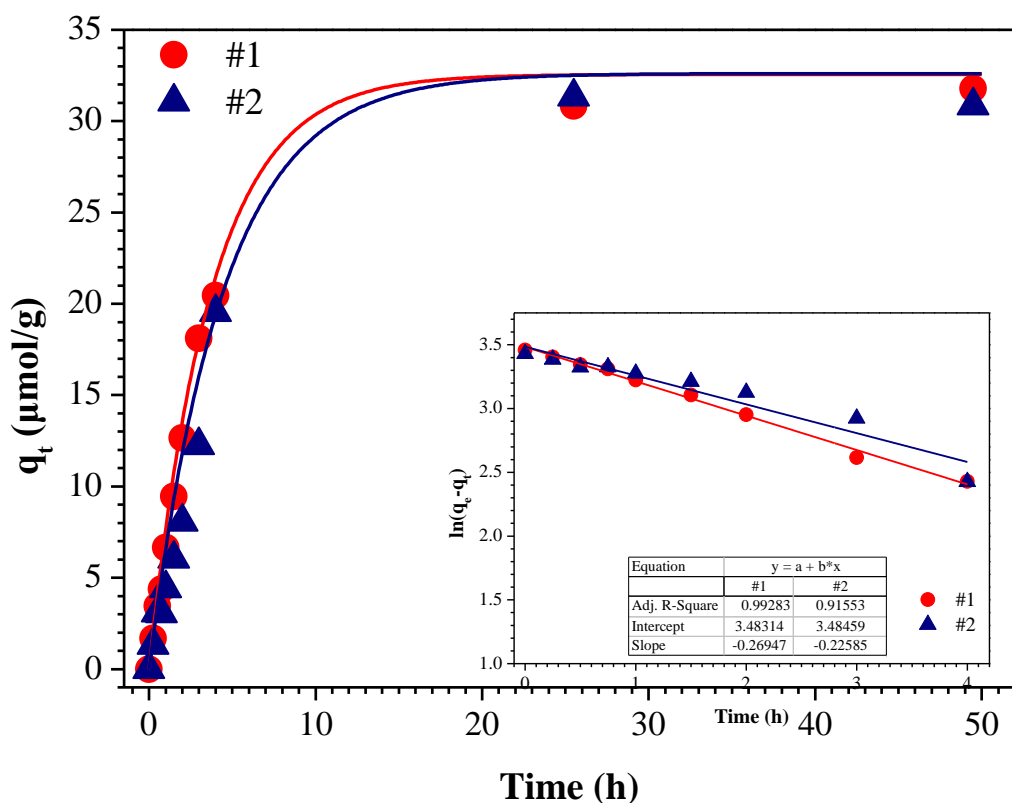
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \text{ αντίστοιχα, επειδή η μέθοδος αυτή είναι λιγότερο ευαίσθητη σε πειραματικά}$$

σφάλματα (Ho et al., 2006, El-Khaiary et al., 2010, Tseng et al., 2014).

Με βάση τα παραπάνω, στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των κινητικών πειραματικών δεδομένων της διεργασίας της προσρόφησης της EE2 και της BPA στα δείγματα οξειδίου του γραφίτη και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου σε υδατικά διαλύματα με τη χρήση τόσο των γραμμικών όσο και των μη γραμμικών μοντέλων της κινητικής προσρόφησης ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης

Γ.4.1. Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Αρχικά επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης (εφεξής, συντομογραφικά θα αναφέρεται ως linear PFO), δηλαδή της εξίσωσης $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$. Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t και με γραμμική παλινδρόμηση προέκυψε η κλίση της ευθείας (η οποία ισούται με τη σταθερά k_1) και η τεταγμένη επί την αρχή (η οποία ισούται με το $\ln q_e$). Στη συνέχεια, με βάση τις τιμές της σταθεράς k_1 και της συγκέντρωσης ισορροπίας q_e οι οποίες προέκυψαν για κάθε σειρά πειραμάτων, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη με βάση την εξίσωση $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$. Τα αποτελέσματα των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 φαίνονται στο Σχήμα Γ.8, ενώ στον Πίνακα Γ.3 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων k_1 και q_e όπως προέκυψαν από τα δύο επαναληπτικά πειράματα προσρόφησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.8, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , ήταν σχετικά ικανοποιητικές, γεγονός που δείχνει τη σχετικά καλή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το εν λόγω κινητικό μοντέλο. Επίσης, η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης ισορροπίας q_e , όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (32,6 $\mu\text{mol/g}$) είναι σχετικά κοντά με τη μέση τιμή των αντίστοιχων πειραματικών τιμών (31,3 $\mu\text{mol/g}$).



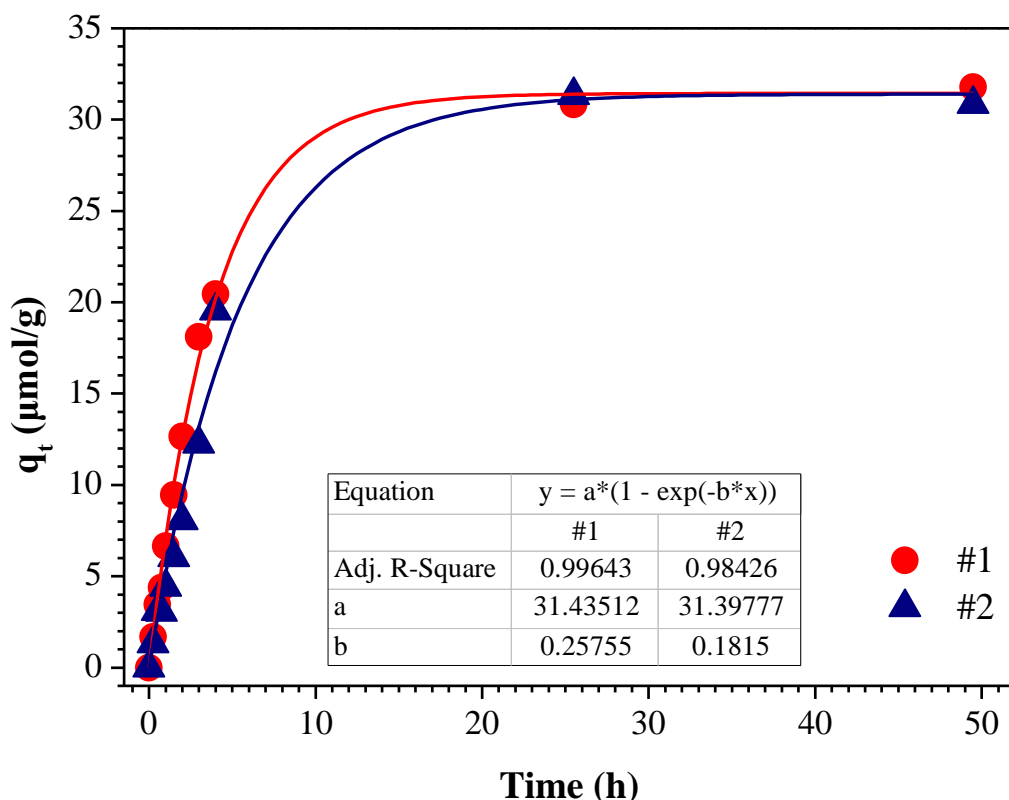
Σχήμα Γ.8. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης. Στο ένθετο δίνεται η γραφική παράσταση του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t .

Πίνακας Γ.3. Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης για την προσρόφηση της EE2 στα δείγματα GO#1, GO#2 και GO#3.

Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Δείγμα GO#1	Δείγμα GO#2	Δείγμα GO#3
Linear PFO	k_1 (h^{-1})	0,248	-	-
Nonlinear PFO		0,220	1,275	0,412
Linear PFO	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	32,6	-	-
Nonlinear PFO		31,4	25,0	26,7

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης (εφεξής, συντομογραφικά θα ονομάζεται nonlinear PFO), δηλαδή της εξίσωσης $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$.

Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά δεδομένα εισήχθησαν στο λογισμικό Origin Pro 8 και χρησιμοποιώντας την εκθετική εξίσωση $y = a(1 - e^{-bx})$ (η εξίσωση αυτή στο λογισμικό αναφέρεται ως εξίσωση Box-Lucas1) με μη-γραμμική παλινδρόμηση υπολογίστηκαν εκ νέου οι παράμετροι k_1 και q_e . Τα αποτελέσματα των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 φαίνονται στο Σχήμα Γ.9, ενώ στον Πίνακα Γ.3 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων k_1 και q_e .

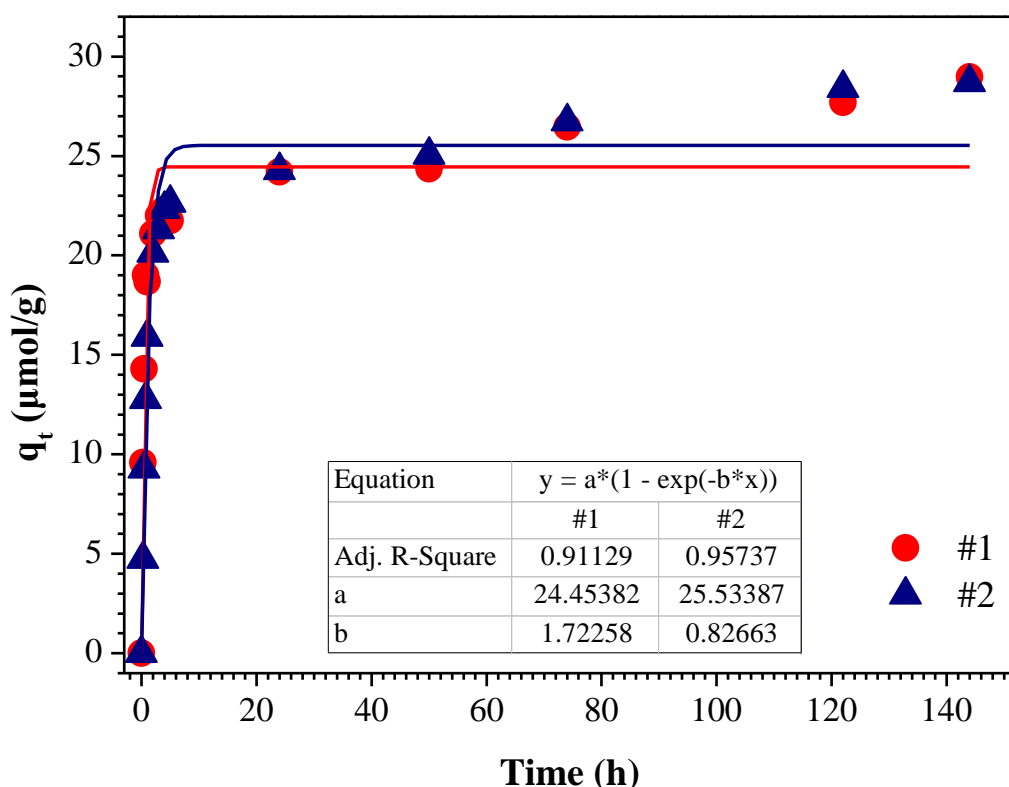


Σχήμα Γ.9. Κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 χρησιμοποιώντας τη μη-γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

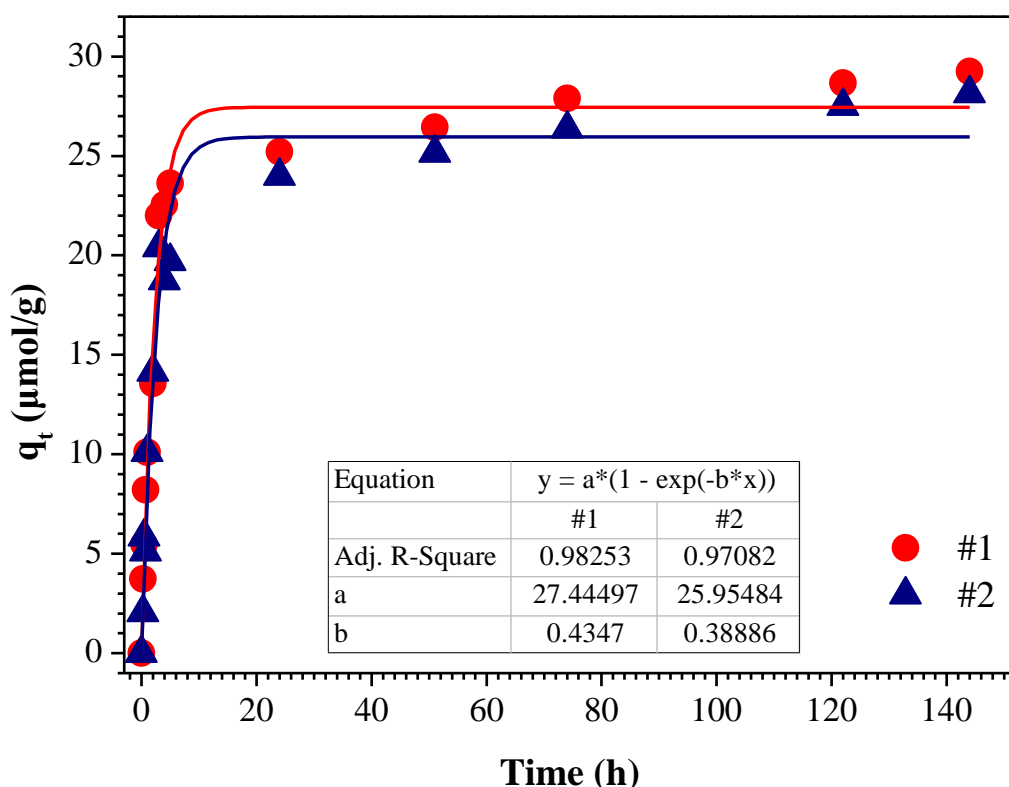
Όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.9, και στην περίπτωση αυτή της μη γραμμικής παλινδρόμησης, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , ήταν αρκετά ικανοποιητικές και μάλιστα υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές του γραμμικού μοντέλου, γεγονός το οποίο δείχνει την αρκετά καλή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το εν λόγω μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης. Επιπλέον, όπως φαίνεται στον Πίνακα Γ.3, οι τιμές των παραμέτρων k_1 και q_e όπως αυτές υπολογίστηκαν με βάση τις δύο μεθοδολογίες που περιγράφηκαν αναλυτικά παραπάνω δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, q_e , όπως

αυτή υπολογίστηκε με το μη γραμμικό μοντέλο της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης βρέθηκε ίση με 31,4 $\mu\text{mol/g}$ και είναι πάρα πολύ κοντά (σχεδόν ταυτόσημη) με την πειραματική τιμή των 31,3 $\mu\text{mol/g}$.

Ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία η οποία περιγράφηκε αναλυτικά παραπάνω, επιχειρήθηκε η κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα GO#2 και GO#3 και ο υπολογισμός των παραμέτρων k_1 και q_e , τόσο με το γραμμικό όσο και με το μη γραμμικό μοντέλο της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης. Ωστόσο, στις περιπτώσεις αυτές διαπιστώθηκε ότι δεν ήταν δυνατή η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης για τα δείγματα GO#2 και GO#3, μια και στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t τα πειραματικά δεδομένα δεν εμφάνιζαν ικανοποιητική γραμμικότητα. Η προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων με το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης για τα δείγματα GO#2 και GO#3 φαίνεται στα Σχήματα Γ.10 και Γ.11, αντίστοιχα, ενώ οι τιμές των παραμέτρων k_1 και q_e δίνονται στον Πίνακα Γ.3.



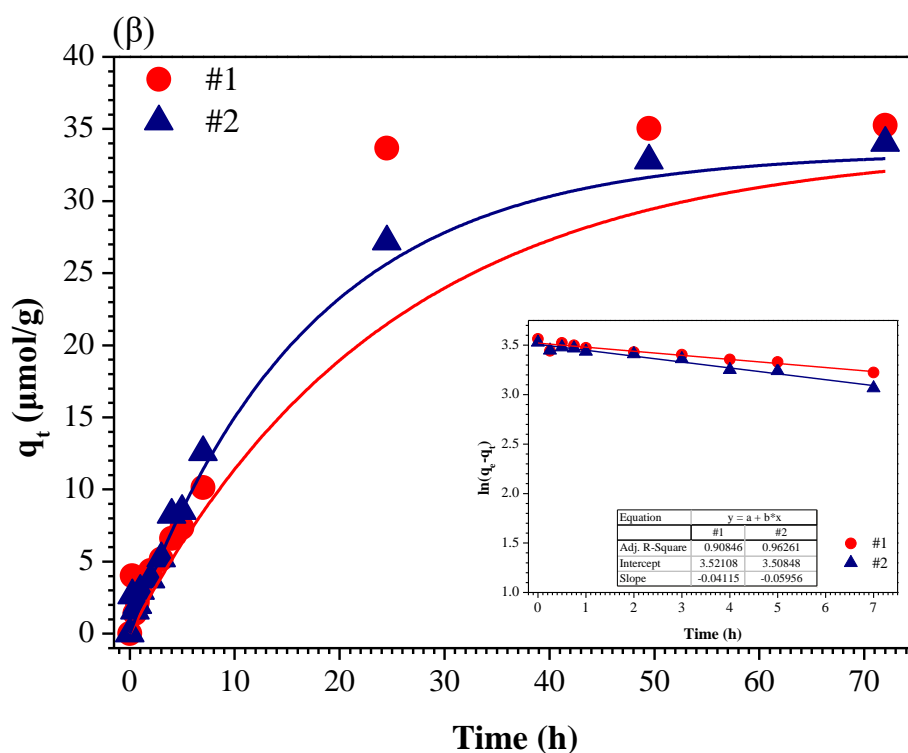
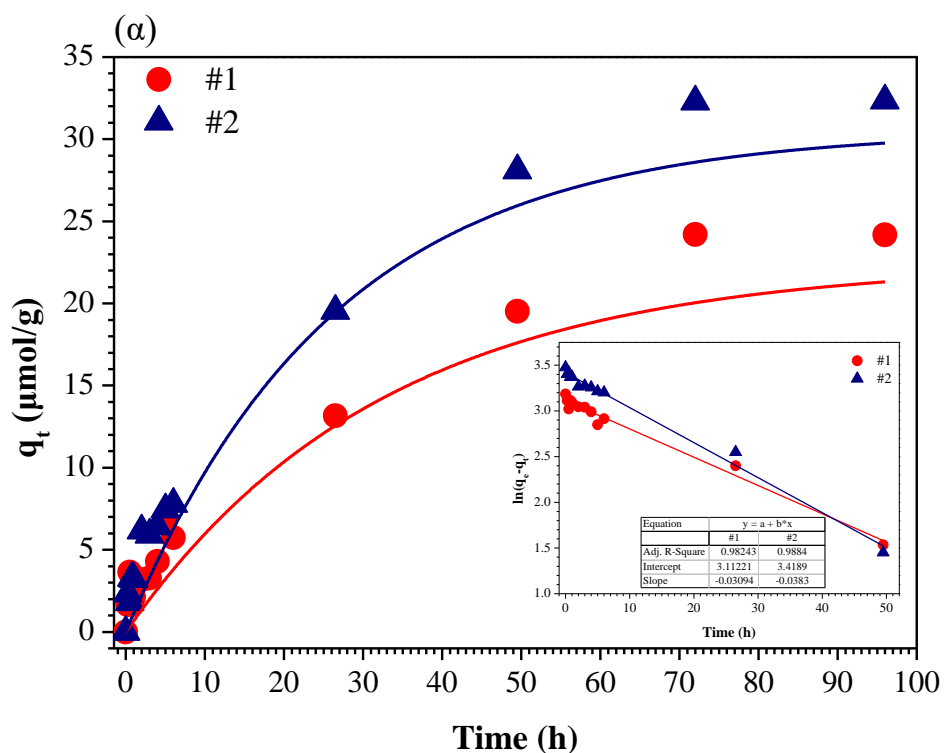
Σχήμα Γ.10. Κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#2 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.



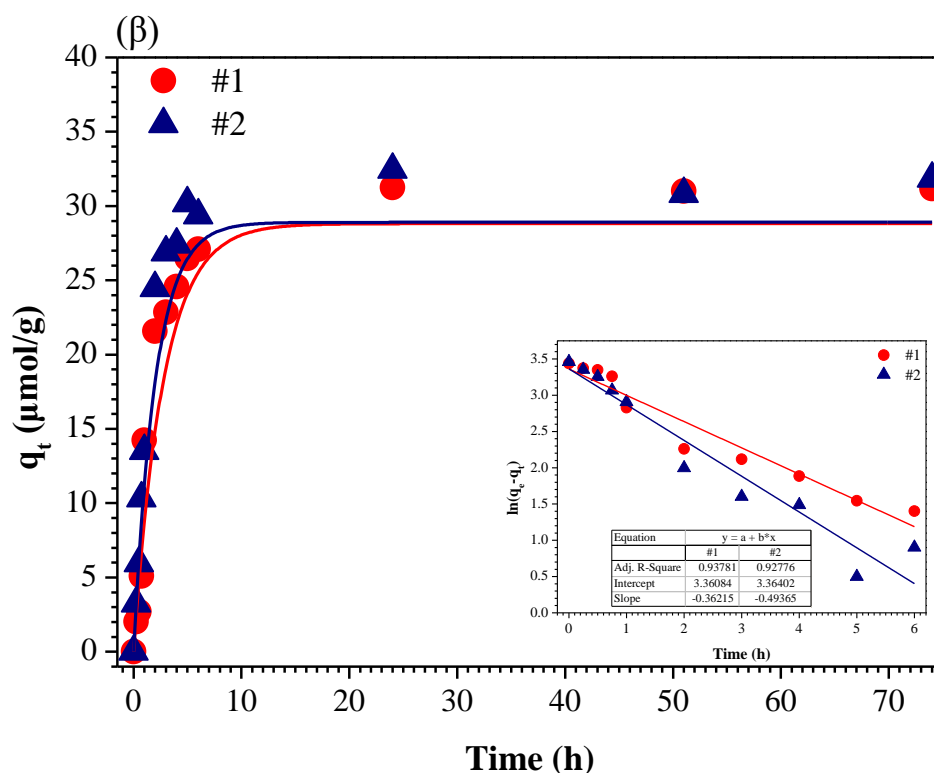
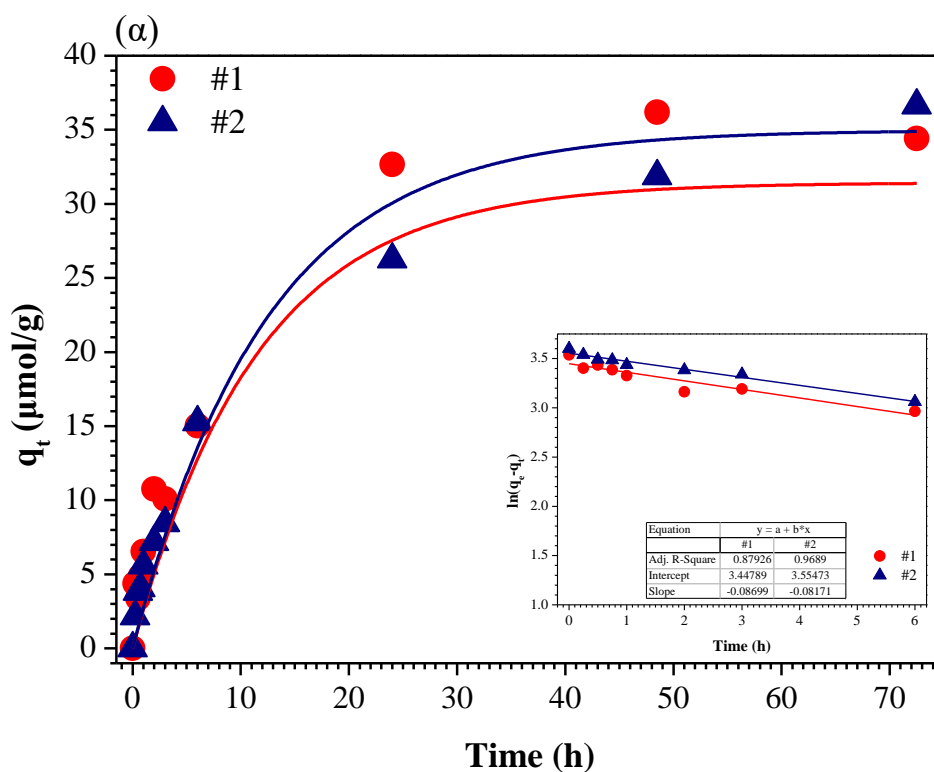
Σχήμα Γ.11. Κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#3 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

Όπως φαίνεται, η προσομοίωση των αποτελεσμάτων δεν είναι αρκετά ικανοποιητική, ιδιαίτερα στο δείγμα GO#2, αφού οι συντελεστές συσχέτισης δεν είναι αρκετά υψηλοί και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές της συγκέντρωσης της EE2 στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, q_e , απέχουν σχετικά πολύ από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

Επειτα, ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα διάφορα δείγματα RGO χρησιμοποιώντας τη γραμμική και τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης. Τα αποτελέσματα για το γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης δίνονται στα Σχήματα Γ.12 και Γ.13, καθώς και στον Πίνακα Γ.4. Όπως φαίνεται στα ένθετα των σχημάτων Γ.12 και Γ.13, σε όλες τις περιπτώσεις του εκάστοτε γραμμικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης, οι συντελεστές συσχέτισης δεν ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικοί. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας q_e , όπως αυτές υπολογίζονται θεωρητικά από το εκάστοτε γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης δεν προσέγγιζαν σε ικανοποιητικό βαθμό τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, όπως αυτές δίνονται στον Πίνακα Γ.2 και φαίνονται στο Σχήμα Γ.6



Σχήμα Γ.12. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-7 και (β) RGO#1-9 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης. Στα ένθετα δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t .



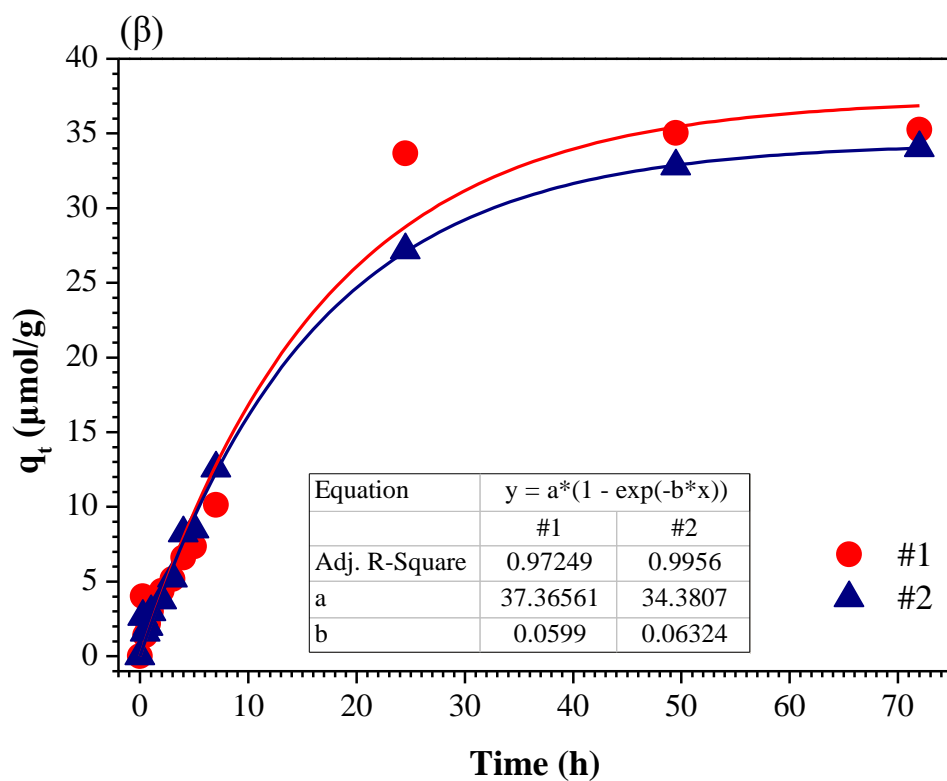
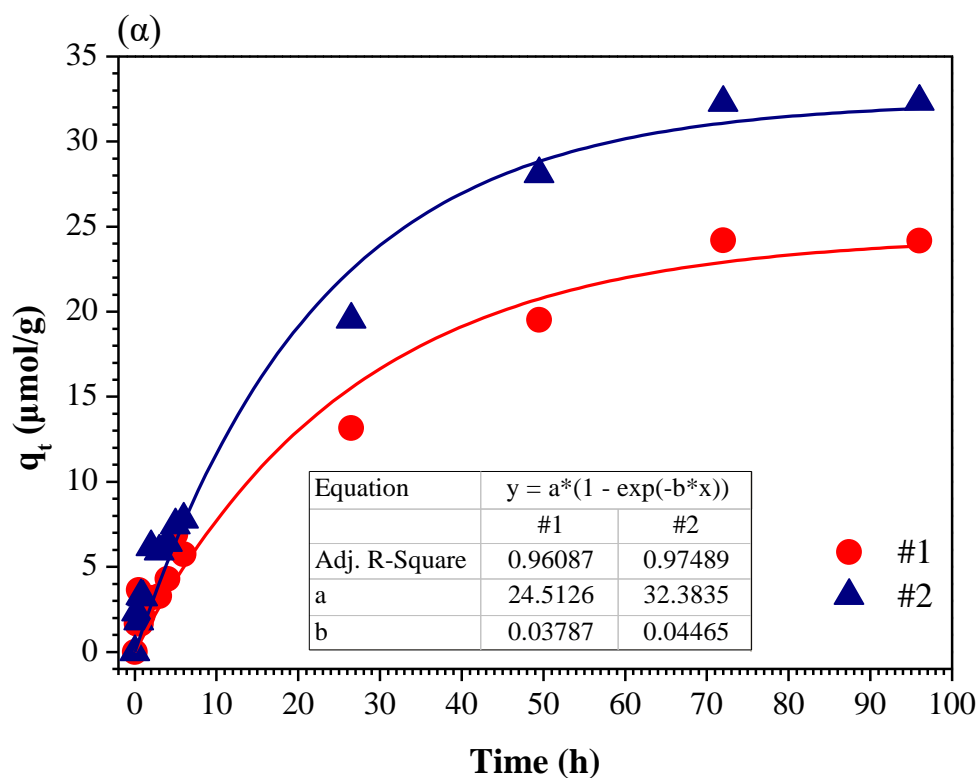
Σχήμα Γ.13. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-26 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης. Στα ένθετα δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου t .

Πίνακας Γ.4. Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης για την προσρόφηση της EE2 στα δείγματα RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53.

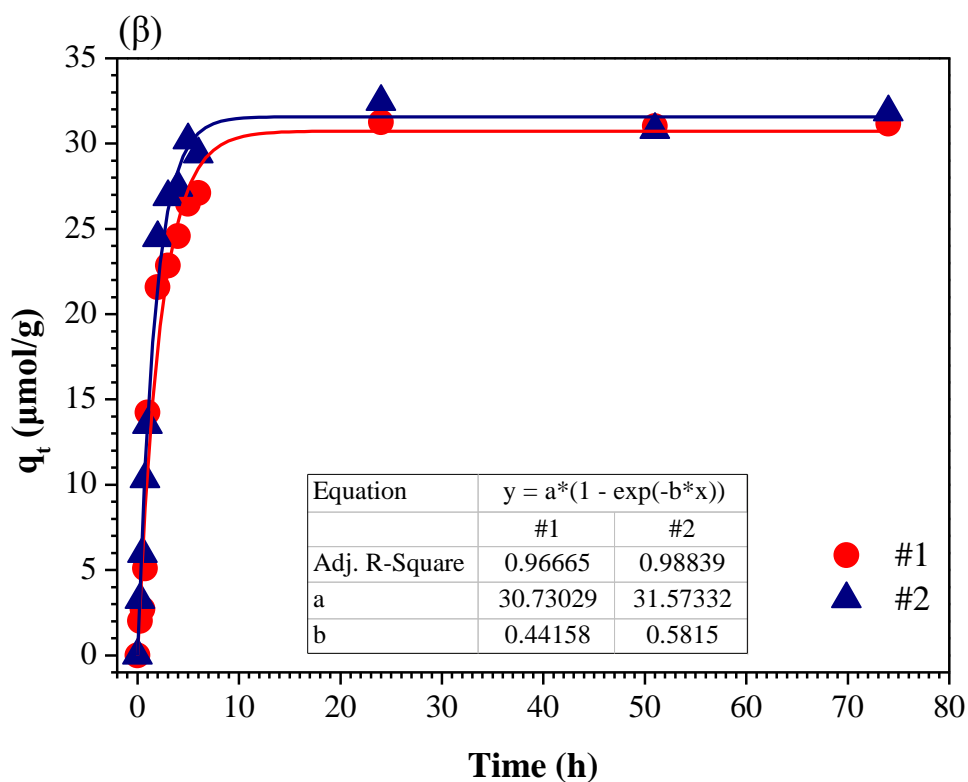
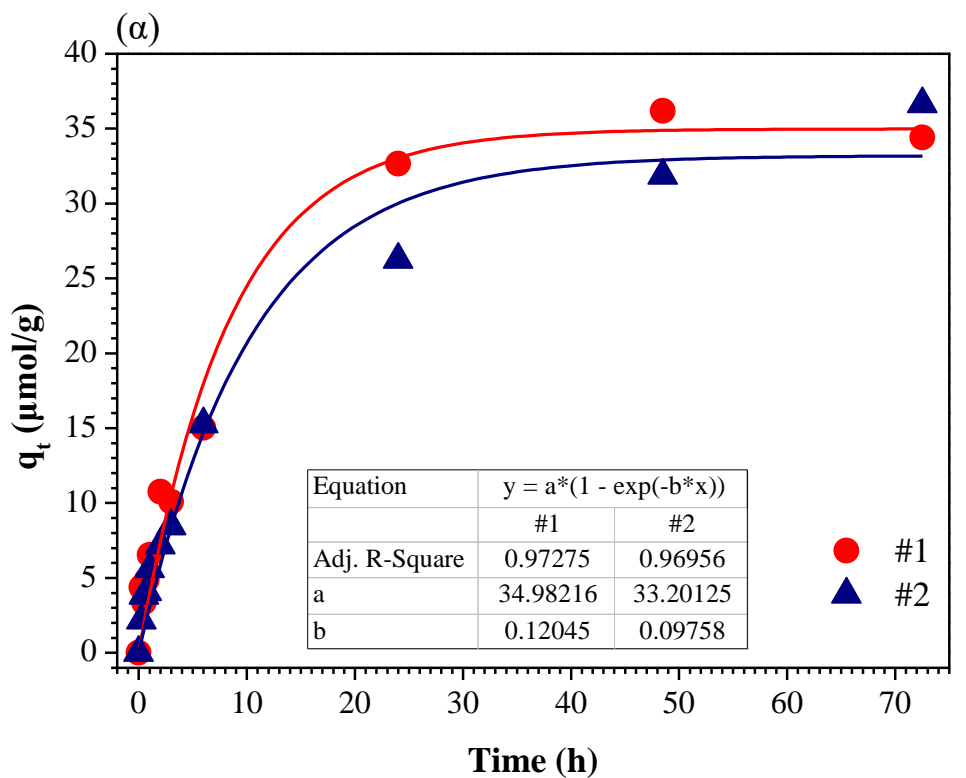
Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Δείγμα			
		RGO#1-7	RGO#1-9	RGO#1-26	RGO#1-53
Linear PFO	k_1 (h^{-1})	0,0346	0,050	0,084	0,428
Nonlinear PFO		0,041	0,062	0,109	0,512
Linear PFO	q_e ($\mu\text{mol/g}$)	26,5	33,6	33,2	28,9
Nonlinear PFO		28,4	35,9	34,1	31,2

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης και τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα Γ.14 και Γ.15, ενώ οι τιμές των αντίστοιχων κινητικών παραμέτρων δίνονται στον Πίνακα Γ.4. Όπως φαίνεται, σε όλες τις περιπτώσεις, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , ήταν σχετικά υψηλές, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι και στις περιπτώσεις αυτές η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης ήταν αρκετά ικανοποιητική. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας q_e , όπως αυτές υπολογίζονται θεωρητικά από το εκάστοτε μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ήταν σχετικά κοντά με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, όπως αυτές δίνονται στον Πίνακα Γ.2 και φαίνονται στο Σχήμα Γ.6. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης περιγράφει σχετικά ικανοποιητικά την προσρόφηση της EE2 στην επιφάνεια των υλικών RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53.

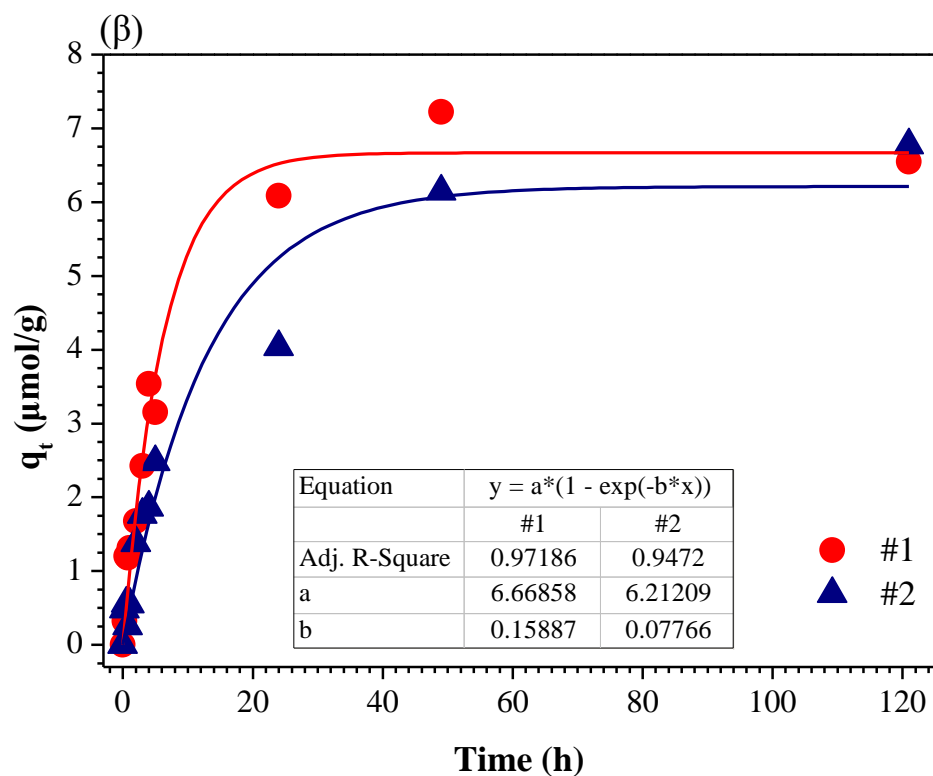
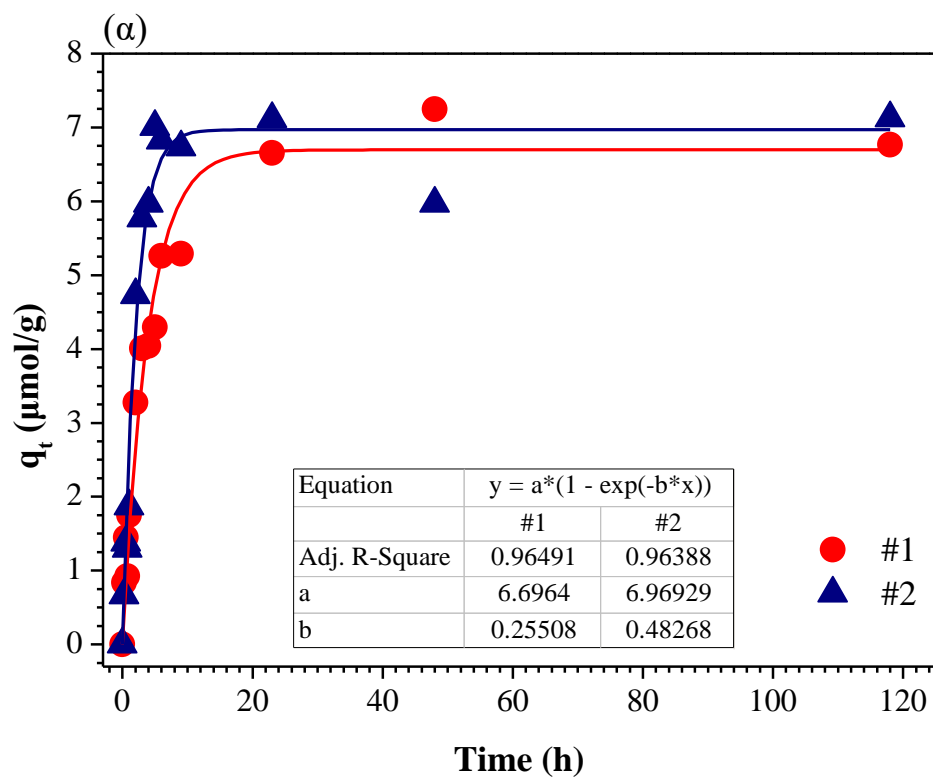
Ακολούθως, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της BPA στα δείγματα GO#1 και RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη γραμμική και τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης. Διαπιστώθηκε ότι και στις περιπτώσεις αυτές, το γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, μια και στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσεως του χρόνου t τα πειραματικά δεδομένα δεν εμφάνιζαν ικανοποιητική γραμμικότητα. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο Σχήμα Γ.15, το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης προσομοίωσε τα πειραματικά αποτελέσματα σχετικά ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , ήταν σχετικά ικανοποιητικές ενώ οι μέσες τιμές της συγκέντρωσης της BPA στο εκάστοτε προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, q_e , όπως αυτές υπολογίστηκαν με το μη γραμμικό μοντέλο της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης ήταν 6,83 και 6,44 $\mu\text{mol/g}$ για το GO#1 και RGO#1-53, αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές ήταν 6,95 και 6,66 $\mu\text{mol/g}$. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης περιγράφει σχετικά ικανοποιητικά την προσρόφηση της BPA στα δείγματα GO#1 και RGO#1-53.



Σχήμα Γ.14. Κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-7 και (β) RGO#1-9 χρησιμοποιώντας τη μη-γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.



Σχήμα Γ.14. Κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-26 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη μη-γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.



Σχήμα Γ.15. Κινητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της BPA στα δείγματα (α) GO#1 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

Γ.4.2. Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα GO#1, GO#2, GO#3, RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53, καθώς επίσης και της BPA στα δείγματα GO#1 και RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης (εφεξής, συντομογραφικά θα αναφέρεται ως linear PSO), δηλαδή της εξίσωσης $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε περίπτωση,

κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t και με γραμμική παλινδρόμηση προέκυψε η κλίση της ευθείας (η οποία ισούται με $1/q_e$) και η τεταγμένη επί την αρχή (η οποία ισούται με $1/k_2 q_e^2$). Στη συνέχεια, με βάση τις τιμές της σταθεράς k_2 και της συγκέντρωσης ισορροπίας q_e οι οποίες προέκυψαν για κάθε σειρά πειραμάτων, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη με βάση την εξίσωση $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα

Σχήματα Γ.16 έως Γ.19 για την EE2 και στο Σχήμα Γ.20 για την BPA. Επίσης, στους Πίνακες Γ.5 και Γ.6 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων k_2 και q_e για την EE2, ενώ στον Πίνακα Γ.7 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές για την BPA.

Πίνακας Γ.5. Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση της EE2 στα δείγματα GO#1, GO#2 και GO#3.

Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Δείγμα GO#1	Δείγμα GO#2	Δείγμα GO#3
Linear PSO	k_2 (g·μmol ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,00593	0,0194	0,0142
Nonlinear PSO		0,00666	0,0695	0,0208
Linear PSO	q_e (μmol/g)	35,2	28,5	28,7
Nonlinear PSO		35,6	26,5	28,1

Πίνακας Γ.6. Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση της EE2 στα δείγματα RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53.

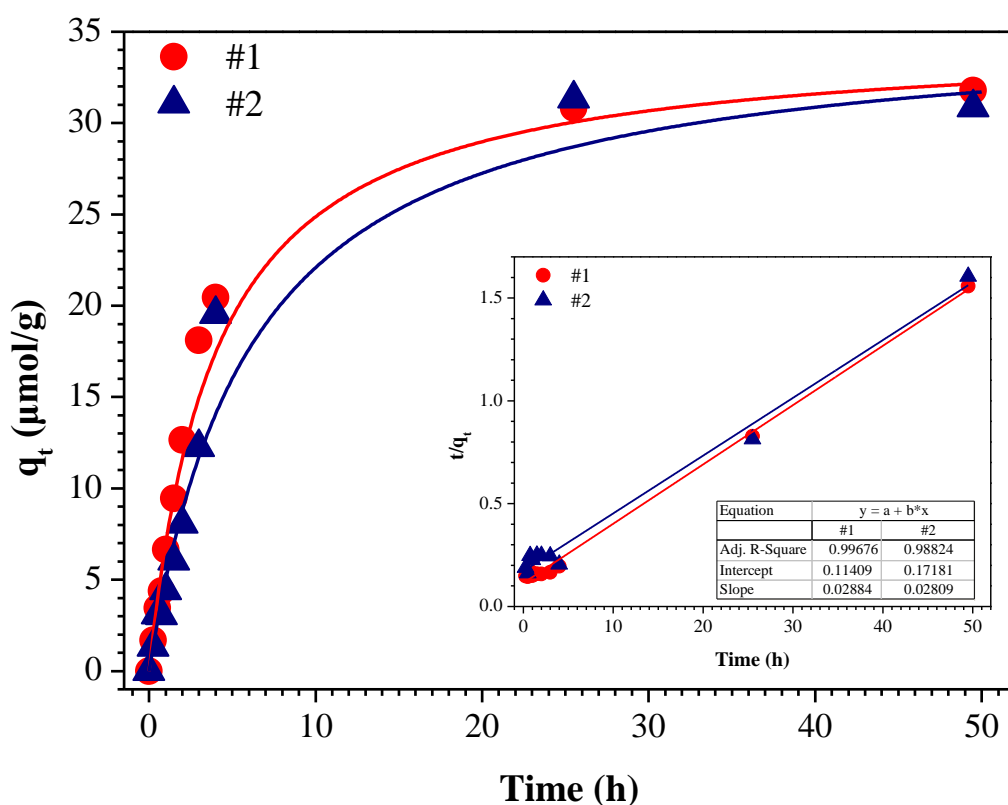
Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Δείγμα RGO#1-7	Δείγμα RGO#1-9	Δείγμα RGO#1-26	Δείγμα RGO#1-53
Linear PSO	k_2 (g·μmol ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,00220	0,00145	0,00419	0,0213
Nonlinear PSO		0,00121	0,00117	0,00307	0,0202
Linear PSO	q_e (μmol/g)	32,0	43,5	38,3	32,3
Nonlinear PSO		35,4	46,2	39,6	34,0

Όπως φαίνεται στα Σχήματα Γ.16 έως Γ.20, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , ήταν σε γενικές γραμμές αρκετά καλές, και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές του γραμμικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

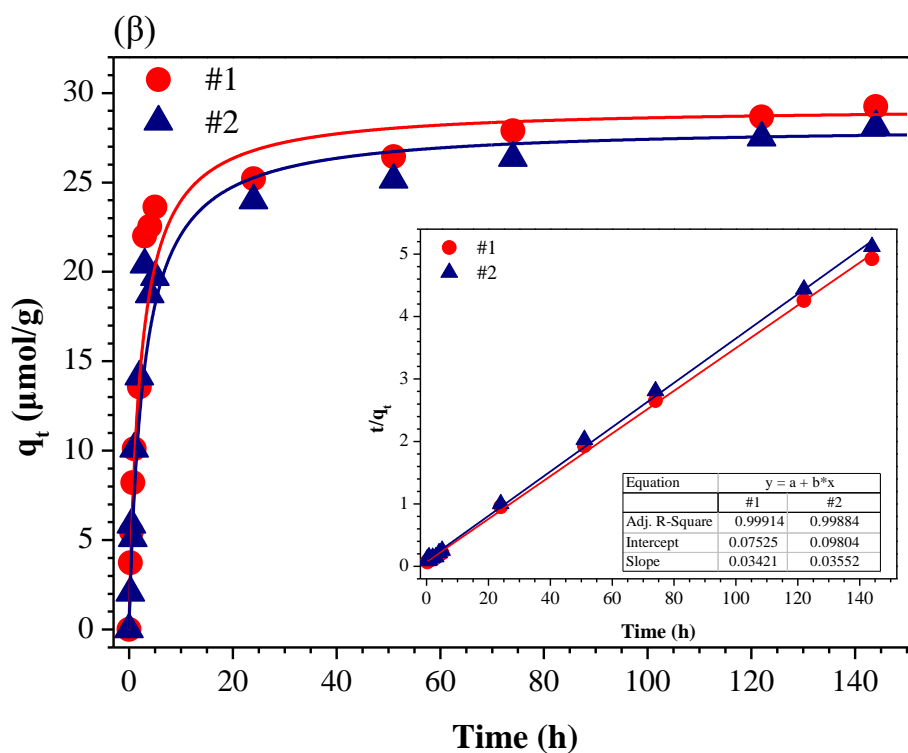
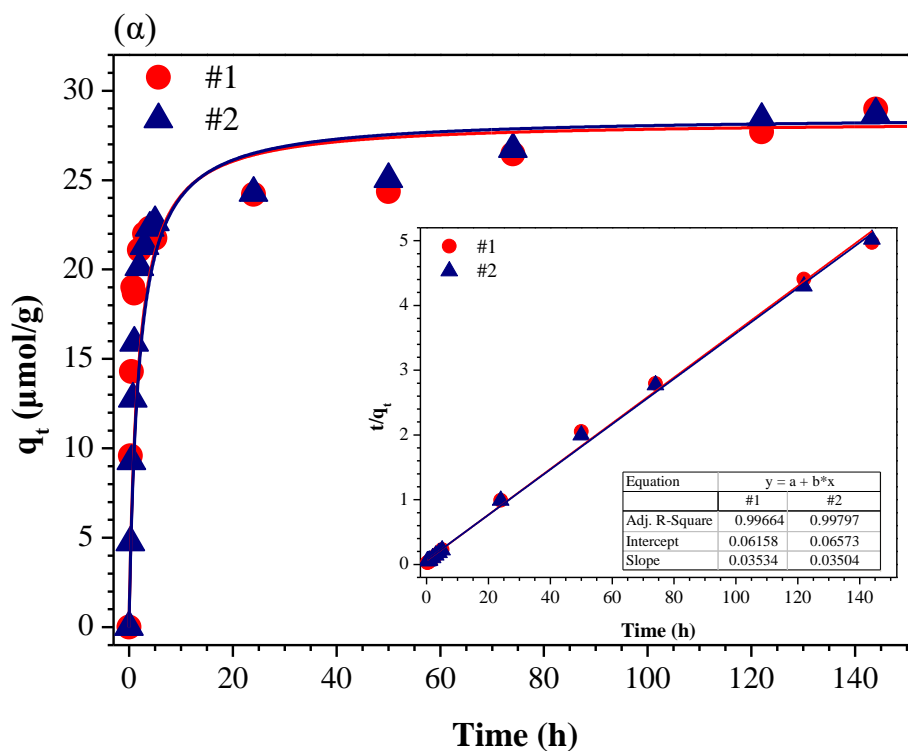
Πίνακας Γ.7. Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση της BPA στα δείγματα GO#1 και RGO#1-53.

Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Δείγμα	
		GO#1	RGO#1-53
Linear PSO	k_2 (g·μmol ⁻¹ ·h ⁻¹)	0,0714	0,0240
Nonlinear PSO		0,0669	0,0191
Linear PSO	q_e (μmol/g)	7,0	7,1
Nonlinear PSO		7,5	7,3

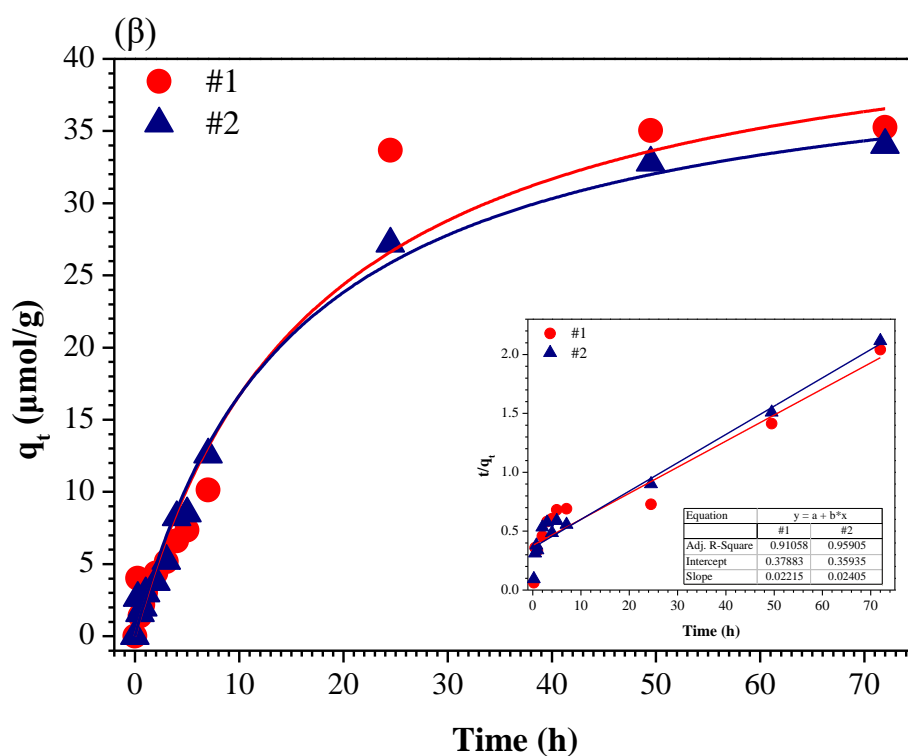
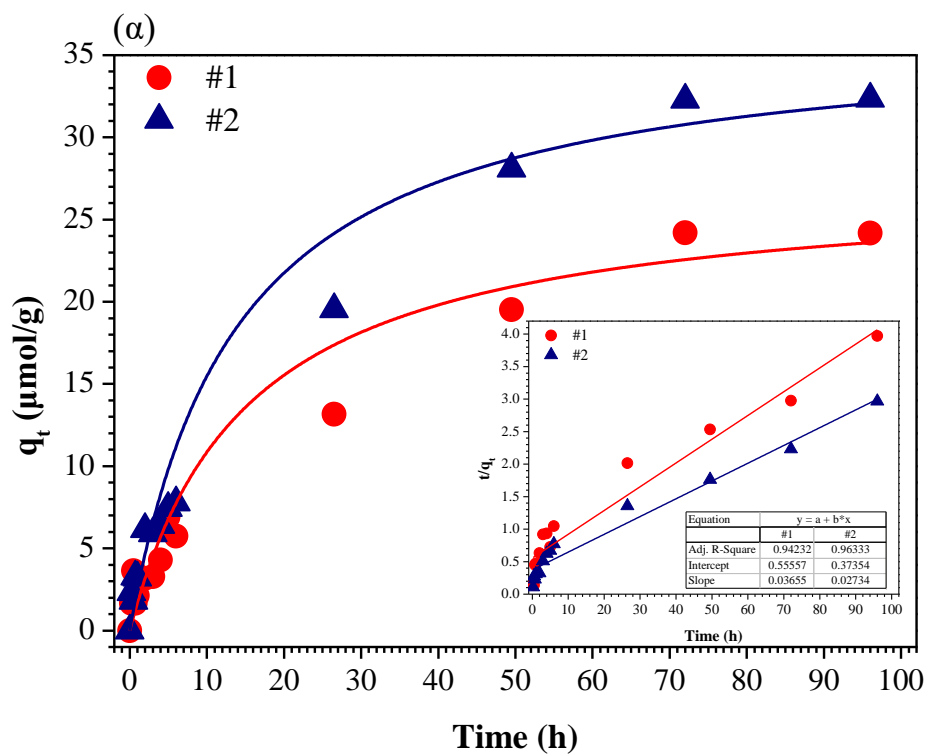
Επίσης, σε κάθε περίπτωση, η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης ισορροπίας q_e , όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ήταν αρκετά κοντά με την εκάστοτε πειραματική τιμή. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε γενικές γραμμές το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοιάζει αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης και των δύο ουσιών στα διάφορα δείγματα GO και RGO.



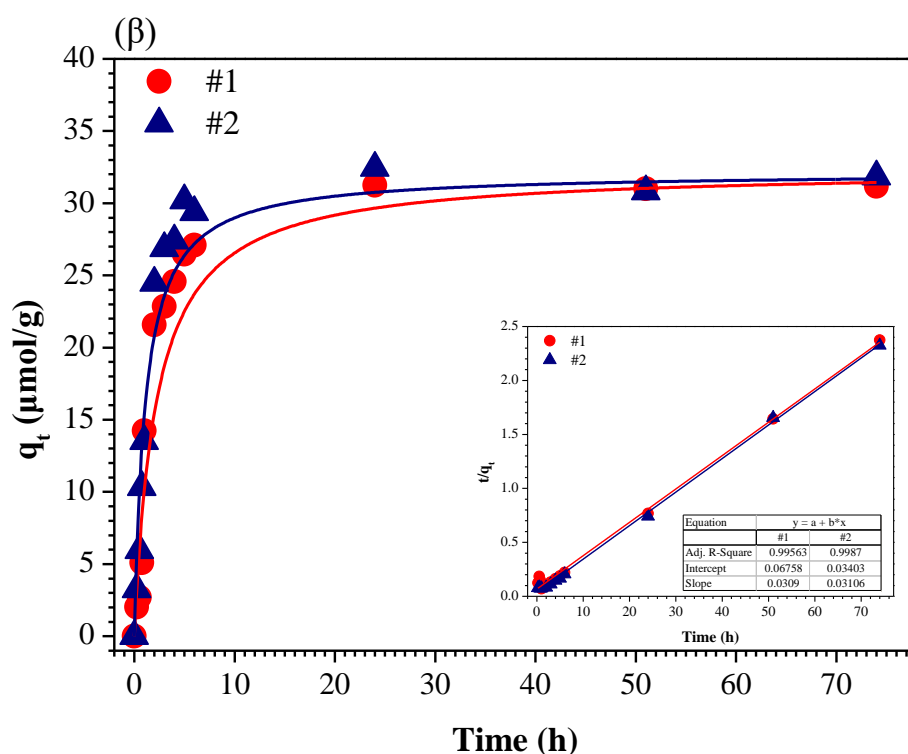
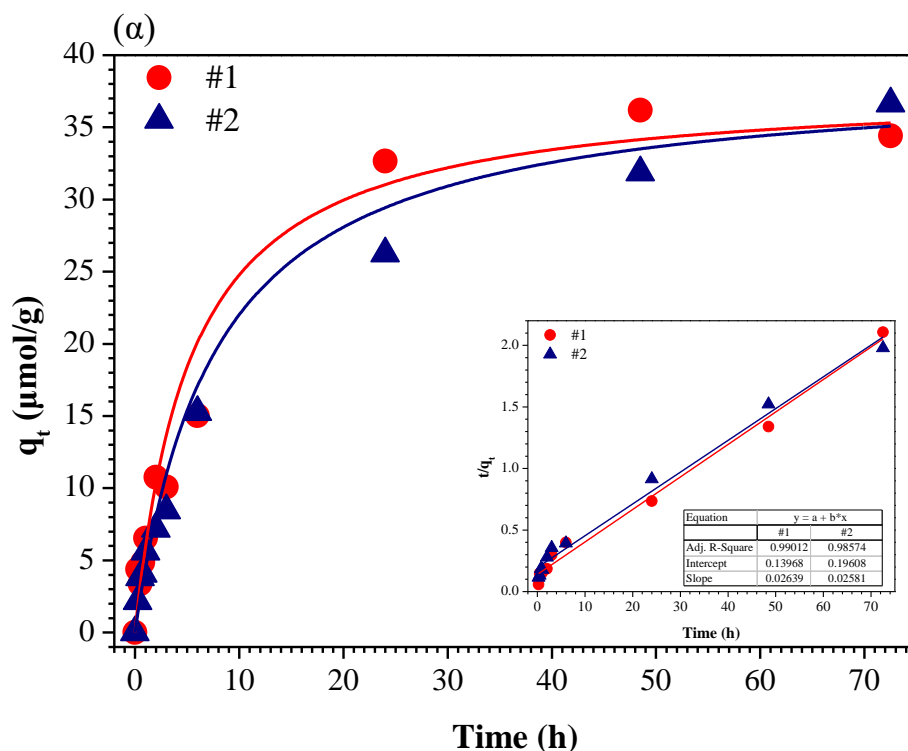
Σχήμα Γ.16. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στο δείγμα GO#1 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. Στο ένθετο δίνεται η γραφική παράσταση του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t .



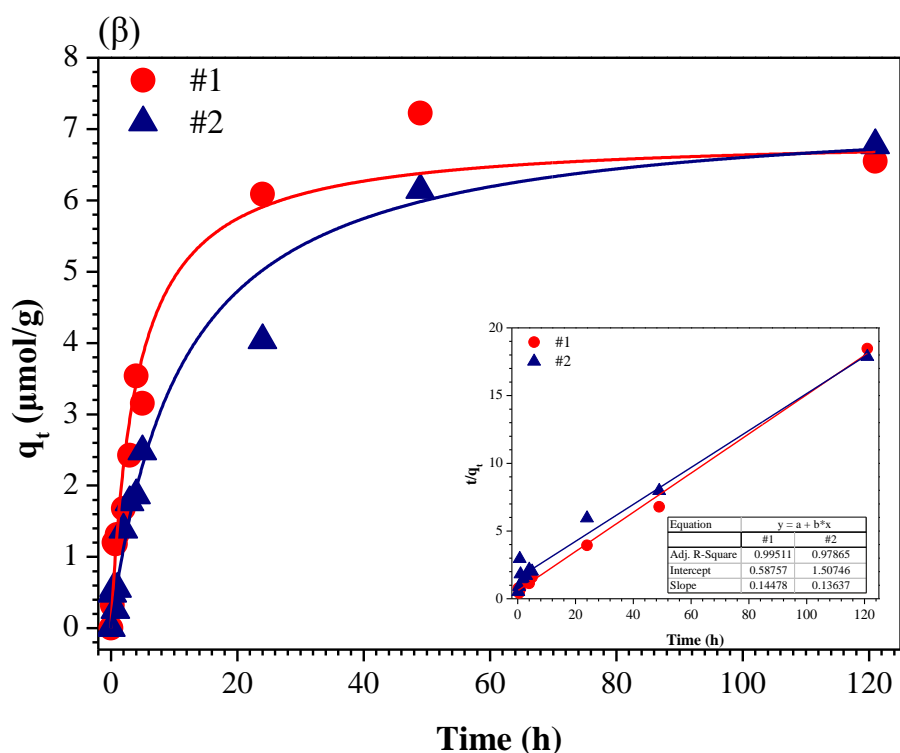
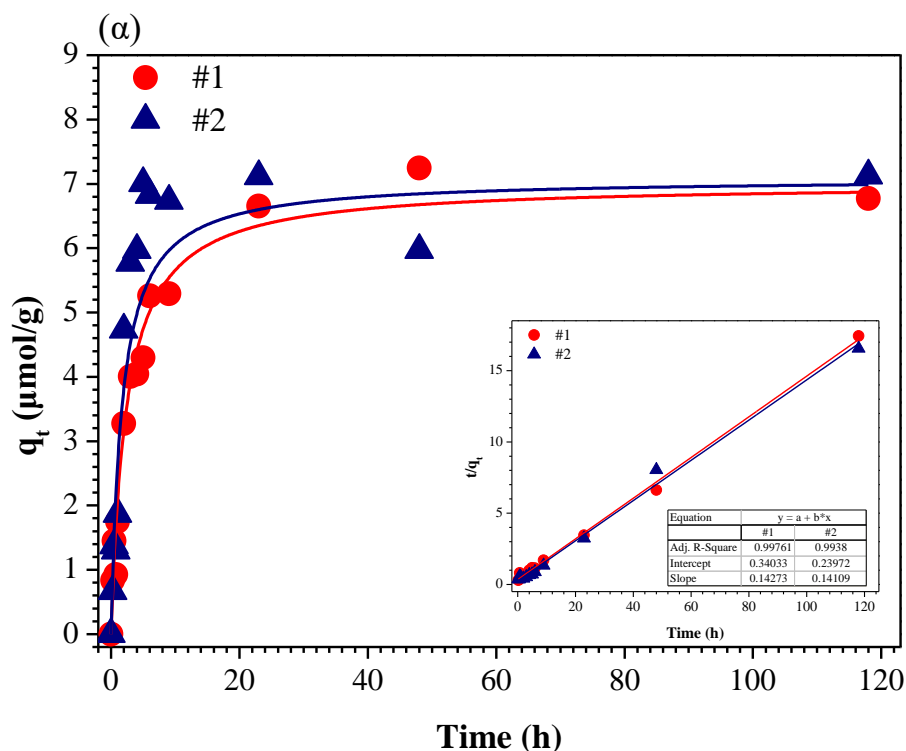
Σχήμα Γ.17. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) GO#2 και (β) GO#3 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. Στα ένθετα δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t .



Σχήμα Γ.18. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-7 και (β) RGO#1-9 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. Στα ένθετα δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t .



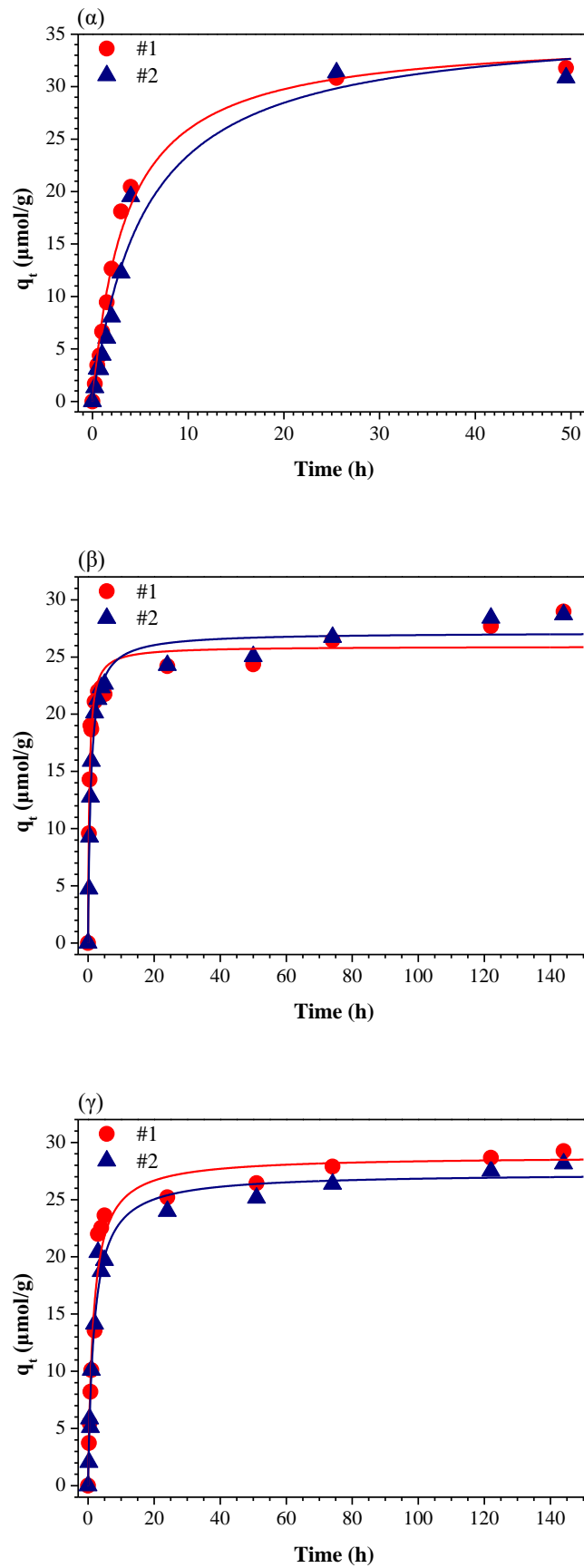
Σχήμα Γ.19. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-26 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. Στα ένθετα δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t .



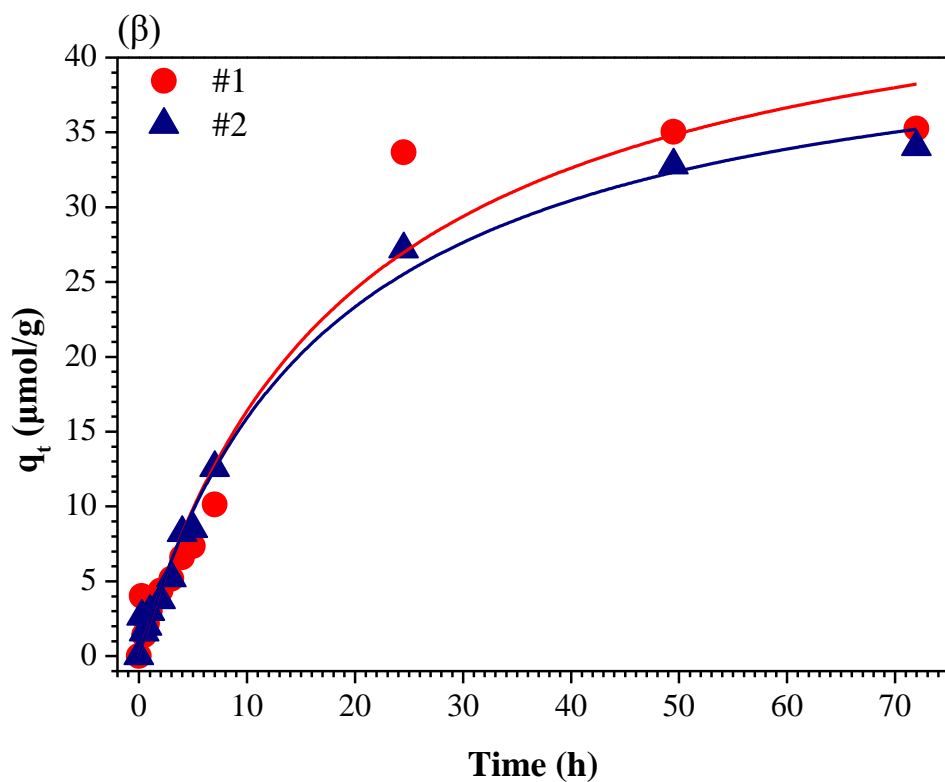
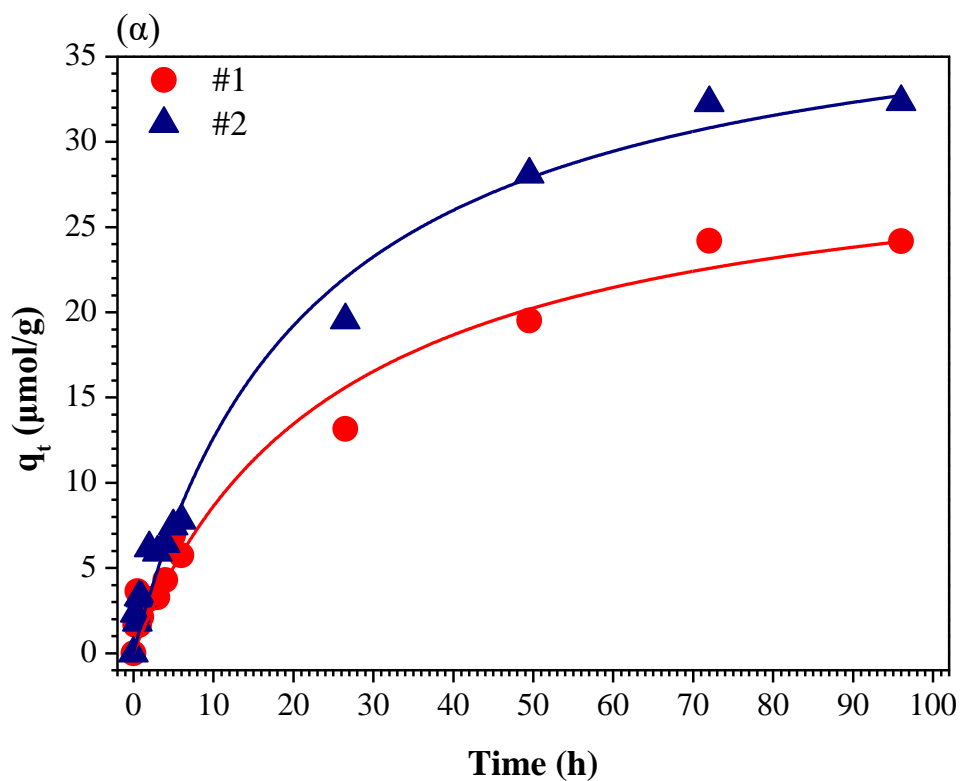
Σχήμα Γ.20. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της BPA στα δείγματα (α) GO#1 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης. Στα ένθετα δίνονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις του t/q_t συναρτήσει του χρόνου t .

Τέλος, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα GO#1, GO#2, GO#3, RGO#1-7, RGO#1-9, RGO#1-26 και RGO#1-53, καθώς επίσης και της BPA στα δείγματα GO#1 και RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, δηλαδή της εξίσωσης $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$. Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης εισήχθησαν στο λογισμικό SigmaPlot 11.0 και χρησιμοποιώντας την εξίσωση $y = \frac{ax}{1 + bx}$ (η εξίσωση αυτή στο λογισμικό SigmaPlot αναφέρεται ως modified hyperbola I) με μη γραμμική παλινδρόμηση υπολογίστηκαν οι τιμές a και b της παραπάνω εξίσωσης. Όπως φαίνεται συγκρίνοντας τις δύο εξισώσεις, ισχύει ότι $a = q_e^2 k_2$ και $b = q_e k_2$. Στη συνέχεια, από τις τιμές των παραμέτρων a και b υπολογίστηκαν εκ νέου οι τιμές των παραμέτρων k_2 και q_e για όλα τα δείγματα που προαναφέρθηκαν. Έπειτα, με βάση τις τιμές των παραμέτρων k_2 και q_e οι οποίες προέκυψαν για κάθε σειρά πειραμάτων, κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη με βάση την εξίσωση $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα Γ.21 έως Γ.23 για την EE2 και στο Σχήμα Γ.24 για την BPA. Επίσης, στους Πίνακες Γ.5 και Γ.6 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων k_2 και q_e για την EE2, ενώ στον Πίνακα Γ.7 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές για την BPA.

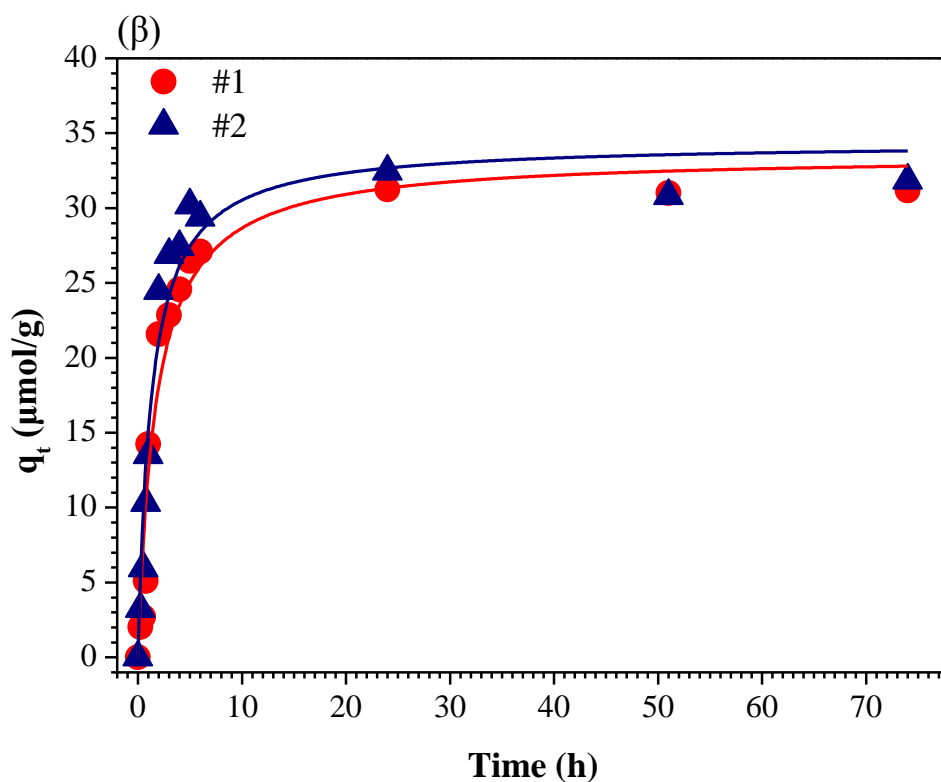
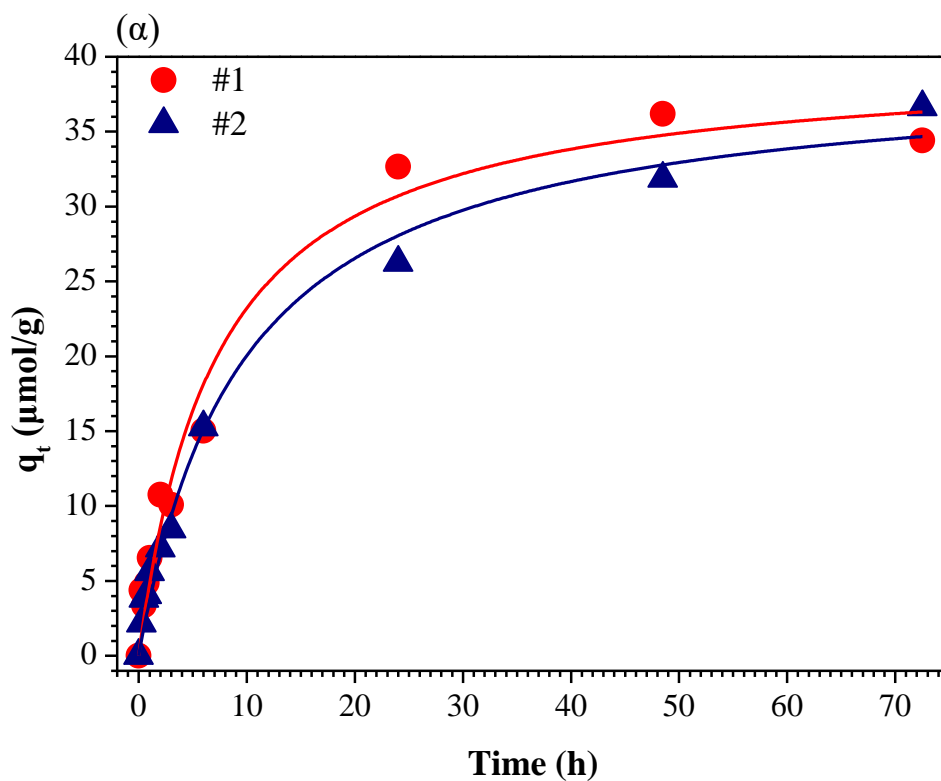
Αξίζει να τονιστεί ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής συσχέτισης, R^2 , κυμάνθηκε κατά κανόνα από 0,97 έως 0,99. Οι τιμές αυτές κρίνονται αρκετά ικανοποιητικές, αν ληφθεί υπόψη ότι οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης μη γραμμικών εξισώσεων είναι κατά κανόνα μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης γραμμικών εξισώσεων (Ho et al., 2006, El-Khaiary et al., 2010, Tseng et al., 2014). Επίσης, όπως φαίνεται στα Σχήματα Γ.21 έως Γ.24, καθώς και στους Πίνακες Γ.2 και Γ.5 έως Γ.7, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης ισορροπίας q_e , όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση το μη γραμμικό κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ήταν αρκετά κοντά με την εκάστοτε πειραματική τιμή. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε γενικές γραμμές το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης στη μη γραμμική του μορφή προσομοιάζει αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης των ουσιών EE2 και BPA στα διάφορα δείγματα GO και RGO.



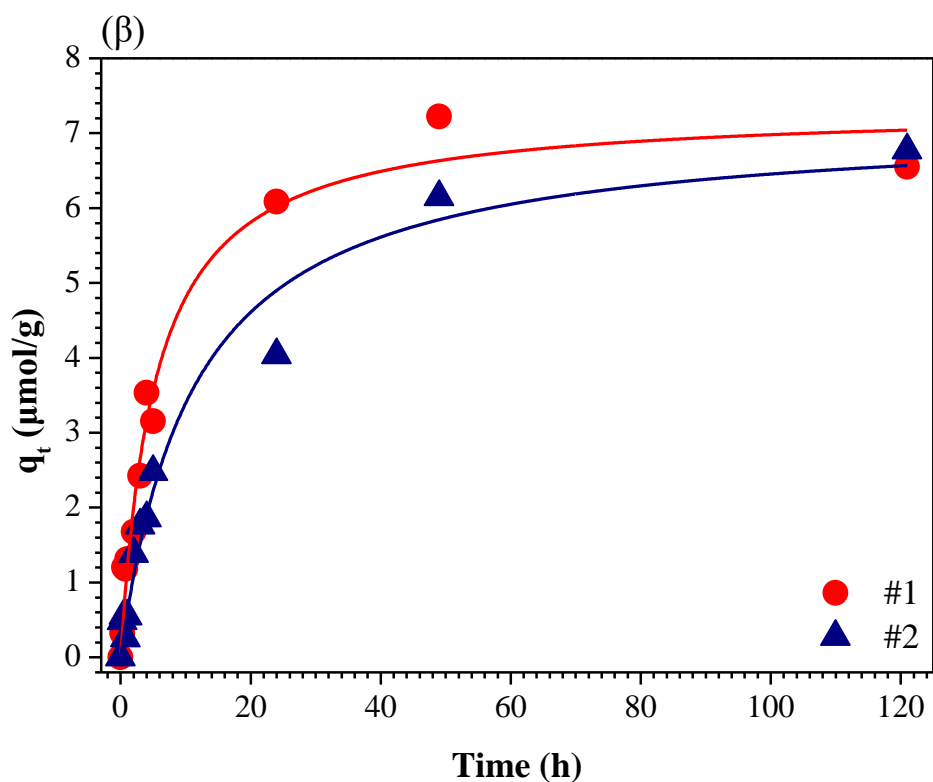
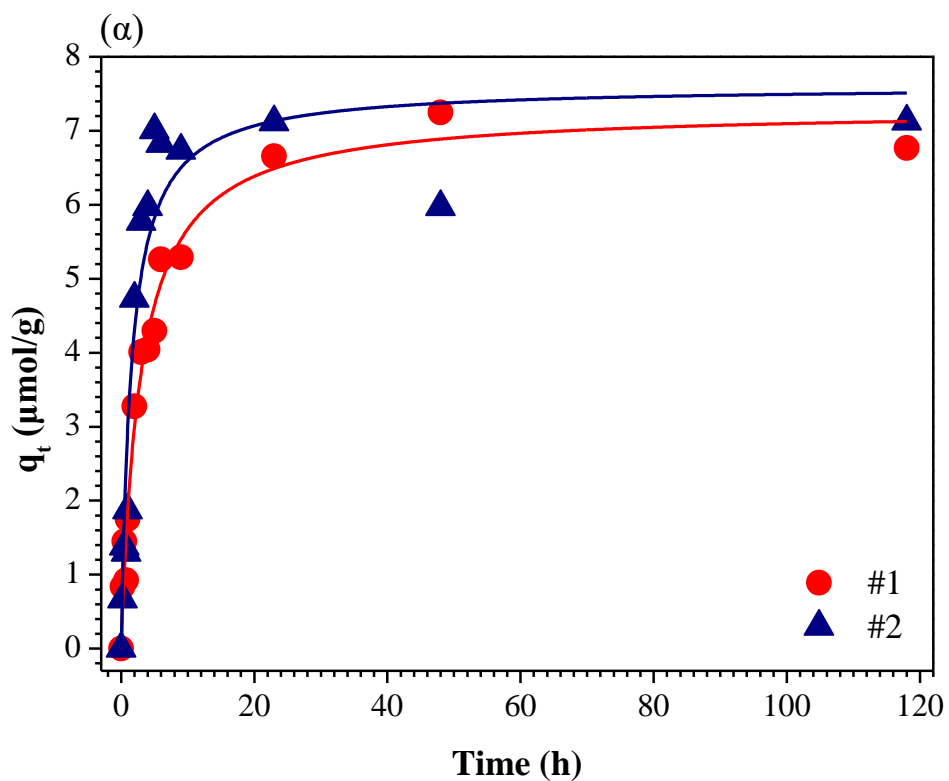
Σχήμα Γ.21. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) GO#1, (β) GO#2 και (γ) GO#3 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.



Σχήμα Γ.22. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-7 και (β) RGO#1-9 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.



Σχήμα Γ.23. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της EE2 στα δείγματα (α) RGO#1-26 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.



Σχήμα Γ.24. Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης της BPA στα δείγματα (α) GO#1 και (β) RGO#1-53 χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.

Α. Συμπεράσματα-Μελλοντική Έρευνα

Τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Τα διάφορα δείγματα οξειδίου του γραφίτη (graphite oxide, GO), καθώς και αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (reduced graphene oxide, RGO), προσροφούν τόσο την EE2 όσο και την BPA. Ωστόσο, η προσρόφηση της EE2 στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών είναι πιο αποτελεσματική σε σύγκριση με την προσρόφηση της BPA, γεγονός το οποίο αποδίδεται στην ύπαρξη ισχυρότερων ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μορίου της EE2 και της επιφάνειας των προσροφητικών υλικών σε σύγκριση με τις αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ της BPA και της επιφάνειας των προσροφητικών υλικών.
- Η προσρόφηση της EE2 στα διάφορα δείγματα RGO ήταν ελαφρώς υψηλότερη σε σύγκριση με την προσρόφηση της ουσίας στα διάφορα δείγματα GO. Το δείγμα το οποίο εμφάνισε τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν εκείνο το οποίο προέκυψε μετά από 26 ώρες ακτινοβολίας υδατικού αιωρήματος του δείγματος GO#1 υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος 254 nm, δηλαδή το δείγμα με κωδικό RGO#1-26.
- Τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφουν σχετικά ικανοποιητικά την προσρόφηση της EE2 και της BPA στα διάφορα δείγματα GO και RGO.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μη-γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοίωσε αρκετά ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης των ουσιών EE2 και BPA στα διάφορα δείγματα GO και RGO.

Επιπλέον, σε ότι αφορά την μελλοντική έρευνα προτείνονται τα ακόλουθα:

- Λεπτομερής χαρακτηρισμός των παραπάνω προσροφητικών υλικών με διάφορες τεχνικές μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη δομή και την προσροφητική τους ικανότητα.
- Θερμοδυναμική μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των παραπάνω προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση των ουσιών EE2 και BPA σε υδατικά διαλύματα.
- Σύνθεση δειγμάτων RGO με άλλες μεθόδους αναγωγής και σύγκριση της προσροφητικής τους ικανότητας για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από την υδατική φάση.
- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων GO και RGO ως προς την απομάκρυνση διαφόρων οργανικών ρύπων με ποικίλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, από την υδατική φάση.

Παραπομπές

Ξενόγλωσσες παραπομπές

- Aris A.Z., Shamsuddin A.S., Praveena S.M., 2015. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International* 69, 104–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.04.011>
- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* 5, 574–478. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- Barbosa M.O., Moreira N.F.F., Ribeiro A.R., Pereira M.F.R., Silva A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research* 94, 257–279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Bhandari R.K., Deem S.L., Holliday D.K., Jandegian C.M., Kassotis C.D., Nagel S.C., Tillitt D.E., vom Saal F.S., Rosenfeld, C.S., 2015. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. *General and Comparative Endocrinology* 214, 195–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ygcen.2014.09.014>
- Birkett J.W., Lester J.N., 2003. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, IWA Publishing, London, UK.
- Brown T.E., LeMay H.E.H., Bursten B.E., Murphy C., Woodward P., Stoltzfus M.E., 2015. *Chemistry: The Central Science*. 13th Edition, Pearson, New Jersey, USA.
- Chen L., Hernandez Y., Feng X.L., Müllen K., 2012. From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 51, 7640–7654. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201201084>
- Chua C.K., Pumera M., 2014. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews* 43, 291–312. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60303B>
- Ciesielski A., Samori P., 2014. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews* 43, 381–398. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60217F>
- Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglou G., 2012. *MWH's Water Treatment Principles and Design*, 3rd Edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- Dimiev A.M., Tour J.M., 2014. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* 8, 3060–3068. <http://dx.doi.org/10.1021/nn500606a>
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 39, 228–240. <http://dx.doi.org/10.1039/B917103G>

- Eigler S., Hirsch A., 2014. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition* 53, 7720–7738. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201402780>
- El-Khaiary M.I., Malash G.F., Ho Y.-S., 2010. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modelling adsorption systems. *Desalination* 257, 93–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.041>
- Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov K.S., Roche S., Bøggild P. et al., 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* 7, 4598–4810. <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- Fromme H., Kuchler T., Otto T., Pilz K., Muller J. and Wenzel A., 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water research* 36(6), 1429-1438. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00367-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00367-0)
- Geim A.K., Novoselov K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183–191. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- Giulivo M., Alda M.L., Capri E., Barceló D., 2015. Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research* 151, 251–264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.011>
- Goh K., Setiawan L., Wei L., Si R., Fane A.G., Wang R., Chen Y., 2015. Graphene oxide as effective selective barriers on a hollow fiber membrane for water treatment process. *Journal of Membrane Science* 474, 244–253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.057>
- Gore A.C., Chappell V.A., Fenton S.E., Flaws J.A., Nadal A., Prins G.S., Toppari J., Zoeller R.T., 2015. EDC-2: The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine-Disrupting Chemicals. *Endocrine Reviews* 36(6), E1-E150. <http://dx.doi.org/10.1210/er.2015-1010>
- Guyton A.C., Hall J.E., 2016. Ιατρική Φυσιολογία, 13^η έκδοση, Επιμέλεια Ελληνικής έκδοσης: Μ. Κουτσιλιέρης, Γ. Ανωγειαννάκης, Γ. Βαϊόπουλος, Α. Ευαγγέλου, Μ. Αλμπάνη, Κ. Καλλαράς, Δ. Κιόρτσας, Ν. Τεντολούρης, Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου, Μεταμόρφωση, Αττικής.
- Hegab H.M., Zou L., 2015. Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification. *Journal of Membrane Science* 484, 95–106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.011>
- Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., et al., 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* 3, 563–568. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.215>

- Ho Y.S., McKay G., 1998. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76 (4), 332–340. <http://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho Y.-S., 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research* 40, 116–125. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>
- Huang X., Qi X., Freddy Boey F., Zhang H., 2012. Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews* 41, 666–686. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15078B>
- Huang H., Ying Y., Peng X., 2014. Graphene oxide nanosheet: an emerging star material for novel separation membranes. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 13772–13782. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA02359E>
- Hummers Jr. W.S., Offeman R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80, 1339–1339. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Iijima S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58. <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>
- Im J., Löffler F.E., 2016. Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments. *Environ. Sci. Technol.* 50 (16), 8403–8416. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b00877>
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., 1985. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162–163. <http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>
- León V., Quintana M., Herrero M.A., Fierro J.L.G., de la Hoz A., Prato M., Vázquez E., 2011. Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine. *Chemical Communications* 47, 10936–10938. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC14595A>
- Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff RS. 2009. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labelling. *Nano Letters* 9, 4268–4272. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902515k>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 473–474, 619–641. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Mukhopadhyay P. and Gupta R.K., 2012. Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666–669. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>
- Novoselov K.S., 2011. Graphene: Materials in the Flatland (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* 50, 6986–7002. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201101502>

- Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A. 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152, 2–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>
- Qiu H., Lv L., Pan B.-C., Zhang Q.-J., Zhang W.-M., Zhang, Q.-X., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* 10 (5) 716–724. <http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Richardson S.D., Kimura S.Y., 2016. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 88 (1), 546–582. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04493>
- Richardson S.D., Ternes T.A., 2014. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 86 (6), 2813–2848. <http://dx.doi.org/10.1021/ac500508t>
- Rochester J.R., 2013. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology* 42, 132–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>
- Shen Y., Fang Q., Chen B., 2015. Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection. *Environmental Science and Technology* 49, 67–84. <http://dx.doi.org/10.1021/es504421y>
- Sifakis S., Androutsopoulos V.P., Tsatsakis A.M., Demetrios A. Spandidos D.A., 2017. Human exposure to endocrine disrupting chemicals: effects on the male and female reproductive systems. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 51, 56–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2017.02.024>
- Singh V., Joungh D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 56, 1178–1271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>
- Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F.L., 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. Singapore, McGraw Hill, 5th Edition.
- Tseng R.-L., Wu P.-H., Wu F.-C., Juang R.-S., 2014. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chemical Engineering Journal* 237, 153–161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.013>
- Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H. and Nakasuagi O., 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42(4), 415–48. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00079-5)
- Yu J.-G., Yu L.-Y., Yang H., Liu Q., Chen X.-H., Jiang X.-Y., Chen X.-Q., Jiao F.-P., 2015. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, pre-concentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. *Science of the Total Environment* 502, 70–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.077>

Zhang Y.-L., Guo L., Xia H., Chen Q.-D., Feng J., Sun H.-B., 2013. Photoreduction of Graphene Oxides: Methods, Properties, and Applications. *Advanced Optical Materials* 2, 10–28.
<http://dx.doi.org/10.1002/adom.201300317>

Παραπομπές στα Ελληνικά

Λέκκας, Δ. Θ. 2005. Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.