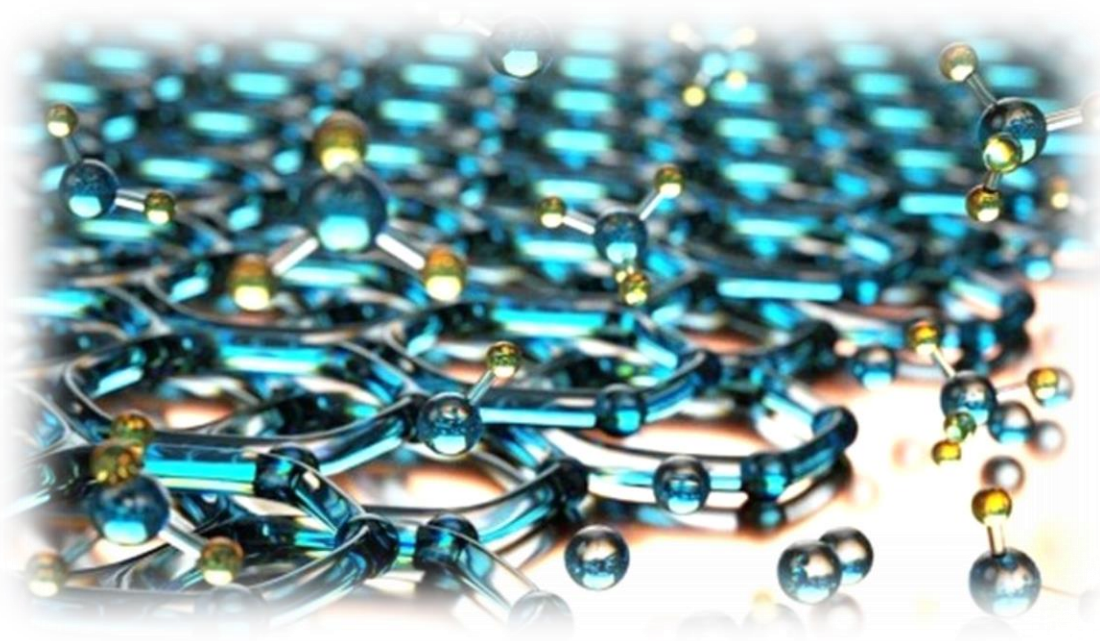




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Σύνθεση προσροφητικών υλικών με βάση το γραφένιο για την  
απομάκρυνση οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα**



ΝΤΟΥΖΙΔΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ-ΜΑΡΙΟΣ

**Εξεταστική επιτροπή**

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος, Επίκ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, Επίκ. Καθηγήτρια

Τυροβολά Κωνσταντίνα, Ε.ΔΙ.Π.

Χανιά, Σεπτέμβριος 2017

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας – Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου και καθηγητή μου, κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, για την άψογη συνεργασία μας και καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και κατά τη διάρκεια της συγγραφής, για την επιλογή του θέματος της διπλωματικής μου εργασίας και για την παραχώρηση του εργαστηρίου για την διεκπεραίωση των πειραμάτων.

Ευχαριστώ θερμά την Κωνσταντίνα Τυροβολά για την πολύτιμη βοήθεια της κατά την διάρκεια των πειραμάτων και για την άψογη λειτουργία του εργαστηρίου. Επίσης ευχαριστώ πολύ την Κατερίνα Δρόσου για τις υποδείξεις της και τη βοήθειά της σε διάφορες πειραματικές διαδικασίες και την κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για τη υποστήριξή τους και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά το φαινόμενο της προσρόφησης, χρησιμοποιώντας ως προσροφητή το γραφένιο, και συγκεκριμένα στην αναγμένη του μορφή (RGO). Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στην σύνθεση του RGO και στην βελτίωση των διεργασιών στα επιμέρους στάδια. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν η Σιταλοπράμη, η Φλουοξετίνη και η Σερτραλίνη, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των εκλεκτικών αγωνιστών υποδοχέων της σεροτονίνης.

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου με αναγωγή με ασκορβικό οξύ ή κοινώς βιταμίνη C. Το οξύ του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή προέκυψε με απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων. Το τελευταίο, με τη σειρά του, είχε παρασκευασθεί από την οξείδωση καθαρού γραφίτη με υπερμαγγανικό κάλλιο ( $\text{KMnO}_4$ ), σύμφωνα με τη μέθοδο του Hummers και Hoffman. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με ενεργό άνθρακα (Powdered Activated Carbon) για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με ένα εμπορικά διαθέσιμο και συμβατικό προσροφητή.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν απέβλεπαν στην μέτρηση της συγκέντρωσης των ουσιών πριν και μετά την προσρόφηση, και την εφαρμογή των μοντέλων για την κινητική και ισόθερμη μελέτη ισορροπίας του φαινομένου στους  $25^\circ\text{C}$ .

Τα αποτελέσματα, τα οποία προέκυψαν, καταγράφονται και παρατίθενται στην εργασία και δείχνουν μια αρκετά ικανοποιητική απόδοση προσρόφησης του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου, παρόμοια, αλλά ελαφρώς χαμηλότερη με αυτή του ενεργού άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το μέσο όρο των επαναληπτικών πειραμάτων που έγιναν για την κινητική μελέτη, η τελική προσροφημένη μάζα ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή ( $q_e$ ) είναι για το RGO  $209.6\mu\text{mol/g}$ ,  $128.8\mu\text{mol/g}$ ,  $89.2\mu\text{mol/g}$  για τις σερτραλίνη, φλουοξετίνη και σιταλοπράμη αντίστοιχα, και για τον ενεργό άνθρακα  $253.3\mu\text{mol/g}$ ,  $163.6\mu\text{mol/g}$ ,  $113.6\mu\text{mol/g}$ . Όπως φαίνεται, η πιο αποτελεσματική προσρόφηση ήταν της σερτραλίνης, με πάνω από διπλάσια τιμή από αυτή της σιταλοπράμης, και στις δύο περιπτώσεις. Η ισορροπία επέρχεται σε 2-3 ώρες, και στις δυο περιπτώσεις. Επίσης, το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο του Langmuir προσεγγίζουν ακριβέστατα τα πειραματικά δεδομένα.

## Abstract

This particular dissertation examines the process of adsorption, using graphene, and specifically in the reduced form (RGO-Reduced Graphene Oxide). High importance was given to the synthesis of RGO and in the improvement of the individual processes. The substances that was examined was Sertraline, Fluoxetine and Citalopram, which belong to SSRI class, or selective serotonin reuptake inhibitors.

For this purpose, various samples of reduced graphene oxide were synthesized with reduction with ascorbic acid (or vitamin C) was examined. The graphene oxide, that was used for the reduction, occurred from the exfoliation of graphite oxide, which had prepared from the oxidation of pure graphite with potassium permanganate, according with Hummers' and Hoffman' method. Also, was conducted experiments with powdered activated carbon for comparison against a conventional and commercially available adsorbent.

The experiments that took place, was aiming to the measurement of the concentration of the three substances before and after the adsorption, and to the application of various models for the kinetic and adsorption isotherms investigation.

The results, that are documented in this project, shows a very promising and satisfactory adsorption performance, similar with that of activated carbon, but only a bit less. More specifically, according with the average of the double experiments that was conducted for the kinetic research, the final adsorbed mass per gram of adsorbent ( $q_e$ ) is for RGO 209.6 $\mu\text{mol/g}$ , 128.8 $\mu\text{mol/g}$ , 89.2 $\mu\text{mol/g}$  for Sertraline, Fluoxetine, Citalopram respectively, and in the case of activated carbon is 253.3 $\mu\text{mol/g}$ , 163.6 $\mu\text{mol/g}$ , 113.6 $\mu\text{mol/g}$ . It seems that the most efficient was the adsorption of Sertraline, with over the double the adsorption of Citalopram, in both cases. The balance is getting achieved after 2-3 hours in both situations. Furthermore, the pseudo-second kinetic model and the Langmuir equation approach very accurately the experimental data.

## Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	6
2. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ .....	8
2.1 Γενικά .....	8
2.2 Φαρμακευτικές ουσίες .....	8
2.2.1 Γενικά.....	8
2.2.2 Πηγές και τύχη των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον .....	9
2.2.3 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών .....	11
2.2.4. Τα αντικαταθλιπτικά .....	13
3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ .....	17
3.1. Ρόφηση.....	17
3.2. Θεωρία προσρόφησης .....	17
3.3. Εξισώσεις ισόθερμων.....	21
Ισόθερμος Langmuir .....	21
Ισόθερμος Freundlich .....	22
3.4. Εξισώσεις κινητικής.....	23
Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.....	23
Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης .....	24
3.5. Προσροφητικά υλικά .....	24
3.5.1. Ενεργός Άνθρακας.....	25
4. ΓΡΑΦΕΝΙΟ .....	26
4.1. Εισαγωγή στον άνθρακα .....	26
4.2. Ιστορική αναδρομή .....	29
4.3. Γενικά .....	30
4.4. Ιδιότητες.....	32
4.5. Σύνθεση του γραφενίου.....	34
4.6. Οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου .....	38
4.7. Αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου .....	40

4.8. Εφαρμογές του γραφενίου .....	40
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	43
5.1. Υλικά και αντιδραστήρια.....	43
5.2. Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου.....	45
5.3. Παρασκευή υδατικών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου .....	51
5.4. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με ασκορβικό οξύ .....	52
5.5.1. Πειραματική διάταξη.....	54
5.5.2. Παρασκευή διαλυμάτων .....	54
5.6. Πειράματα προσρόφησης.....	55
Γραφένιο (RGO) .....	55
Ενεργός Άνθρακας .....	55
5.7. Μέθοδοι ανάλυσης και μέτρησης .....	56
HPLC.....	56
Προγράμματα υπολογιστή .....	56
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	57
6.1. Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα .....	57
6.2. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου .....	59
6.3. Προσρόφηση σε δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) .....	61
6.4. Μοντελοποίηση των κινητικών δεδομένων .....	63
6.4.1. Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης.....	65
6.4.2. Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης .....	69
6.5. Ισόθερμες προσρόφησης.....	73
6.5.1. Ισόθερμος Langmuir .....	73
6.5.2. Ισόθερμος Freundlich .....	77
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	81
Παραπομπές .....	82

## 1. Εισαγωγή

Περιβάλλον είναι ό,τι μας περιβάλλει, δηλαδή τα άψυχα συστατικά, οι ζωντανοί οργανισμοί, αλλά και οι αλληλεπιδράσεις, οι σχέσεις και οι συμπεριφορές τους, δηλαδή το σύνολο των βιοτικών και αβιοτικών δομών και σχέσεων. Η εξάντληση των υδατικών αποθεμάτων, η υφαλμύρυνση των παράκτιων υδροφορέων, η εξαφάνιση των υγροτόπων, η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, η υποβάθμιση των προστατευόμενων περιοχών, η καταστροφή της βιοποικιλότητας, η καταπάτηση των δασικών εκτάσεων και η ερημοποίηση των εύφορων περιοχών, αποτελούν τις κυριότερες ενδείξεις μιας προϊούσας καταστροφής που είναι υπεύθυνη για την απώλεια ενός από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της χώρας.

Η μελέτη της τάσης να παραμένουν αναλλοίωτες και της επίδρασης των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον παρουσιάζει τα τελευταία έτη αυξανόμενο ενδιαφέρον. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει ότι 80-100 είδη φαρμακευτικών ουσιών και των προϊόντων μεταβολισμού τους έχουν ανιχνευθεί σε λύματα, ποταμούς, κλειστές θάλασσες, σε υπόγεια ύδατα, καθώς και στο πόσιμο νερό. Οι περισσότερες χημικές ουσίες άμεσα ή έμμεσα καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα. Δεδομένου ότι το νερό καλύπτει το 71% της επιφάνειας της γης και έχει μια μεγάλη ποικιλία φυτών και ζώων να διαβιούν σε αυτό, η τοξικολογική αξιολόγηση των επιπτώσεων των σύνθετων και μη χημικών ουσιών είναι ουσιαστικής σημασίας για την ανθρωπότητα. Οι δοκιμές τοξικότητας χρησιμεύουν στην εκτίμηση των επιπτώσεων των χημικών μιγμάτων σε διάφορους οργανισμούς.

Από τη στιγμή κατά την οποία τα φάρμακα ελευθερωθούν στο περιβάλλον, μεταφέρονται και κατανέμονται σε αέρα, νερό, έδαφος ή ιζήματα ανάλογα με την επίδραση μιας σειράς παραγόντων, όπως είναι τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Ο βαθμός κατά τον οποίο μια φαρμακευτική ουσία μεταφέρεται μέσα στο περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από την προσροφητική συμπεριφορά της ουσίας στα εδάφη και από τον συντελεστή απορρόφησης νερού/εδάφους, ο οποίος ποικίλει ευρύτατα ανάλογα με τη φαρμακευτική ουσία. Επίσης, οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον μπορεί να διασπαστούν από τη δράση βιολογικών οργανισμών. Με αβιοτικές αντιδράσεις

μειώνοντας την ισχύ τους, αλλά δημιουργώντας και κάποια προϊόντα διάσπασης με τοξικότητα παρόμοια με εκείνη της μητρικής ένωσης.

Τέλος, η αποδόμηση των φαρμάκων διαφέρει σημαντικά ανάλογα και με τις χημικές, βιολογικές και κλιματολογικές συνθήκες, γεγονός το οποίο καθιστά περισσότερο πολύπλοκο το πρόβλημα το οποίο απαιτεί ατομικές λύσεις χωριστά για κάθε μία φαρμακευτική χημική ένωση.



## 2. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

### 2.1 Γενικά

Οι οργανικοί ρύποι περιλαμβάνουν φαρμακευτικές ουσίες, βιομηχανικές χημικές ουσίες, στεροειδείς ορμόνες, και φυτοφάρμακα. Μεταξύ άλλων η παρουσία των παραπάνω ρύπων στο νερό είναι πολύ συνηθισμένη και μάλιστα σε μικρές συγκεντρώσεις που ποικίλλουν από ng/L σε µg/L. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς και η ποικιλία των ρύπων αυτών κάνουν ακόμα πιο δύσκολο το έργο της ανίχνευσής τους στο περιβάλλον και τις διαδικασίες ανάλυσής τους. Γι' αυτό το λόγο και η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα υγρά απόβλητα, το επιφανειακό, το πόσιμο και το υπόγειο νερό αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα (Luo et.al., 2014).

### 2.2 Φαρμακευτικές ουσίες

#### 2.2.1 Γενικά

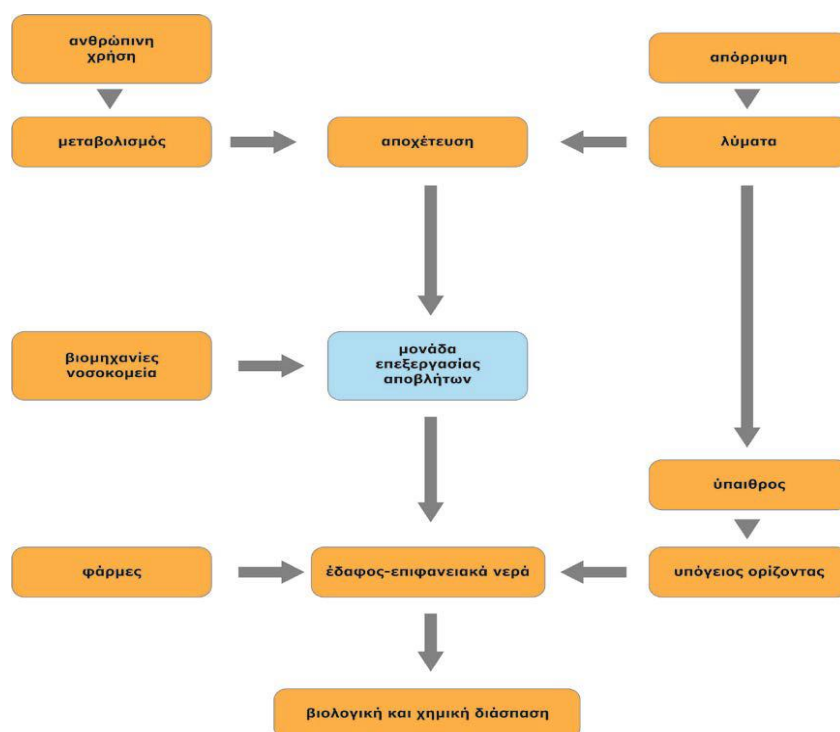
Τα φάρμακα είναι δραστικές χημικές ενώσεις πολύπλοκων μορίων με διάφορες λειτουργίες, δράσεις, φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται για τις ειδικές βιολογικές τους δράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από την ιονική τους φύση και το μοριακό τους βάρος που κυμαίνεται από 300-1000. Στο περιβάλλον, το μόριό τους μπορεί να βρίσκεται σε μορφή ουδέτερου ιόντος, ανιόντος, κατιόντος ή και σε διπολική μορφή, αλλά συχνά έχουν και βασικές ή όξινες ιδιότητες. Τα φάρμακα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη χημική τους δομή και με το αποτέλεσμα της δράσης τους. Συνήθως, Ταξινομούνται σύμφωνα με τη θεραπευτική τους ιδιότητα (π.χ. αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη, αντιϊσταμινικά κ.λπ.), αλλά και σύμφωνα με τη χημική τους δομή ανάλογα με τις υποομάδες των δραστικών ουσιών. Στα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ενσωματώνονται διάφορα ενισχυτικά και σε κάποιες περιπτώσεις χρωστικές ουσίες, συστατικά τα οποία είναι μικρότερης σημασίας για το περιβάλλον. Τα φάρμακα και οι μεταβολίτες τους εισέρχονται στα απόβλητα, στη συνέχεια διέρχονται από τις Εγκαταστάσεις Βιολογικού Καθαρισμού και εάν εκεί δεν αδρανοποιηθούν και απομακρυνθούν, εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον φθάνοντας μέχρι και το πόσιμο νερό.

### 2.2.2 Πηγές και τύχη των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλη αύξηση στην κατανάλωση φαρμάκων, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαρκώς αυξανόμενη τάση, ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες χώρες και να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε επεξεργασμένα απόβλητα και επιφανειακά νερά, που αποτελούν τους τελικούς αποδέκτες των φαρμακευτικών ουσιών, πράγμα που δείχνει ότι η παρούσα τεχνολογία είναι ακατάλληλη και ανεπαρκής για την πλήρη αποδόμηση και απομάκρυνσή τους.

Σε Αγγλία, Γερμανία, Αυστρία ορισμένα φαρμακευτικά προϊόντα χρησιμοποιούνται σε ποσότητες άνω των 100 τόνων το έτος [Moldovan 2006; Jones et al 2002; Huschek et al 2004; Khan and Ongerth 2004]. Ορισμένα παραδείγματα των περισσότερο χρησιμοποιούμενων φαρμακευτικών ενώσεων περιλαμβάνουν τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα, συμπεριλαμβανομένων των acetylsalicylic acid (π.χ. 836 τόνους στη Γερμανία το 2001), paracetamol (622 τόνους στη Γερμανία το 2001), ibuprofen (345 τόνους στη Γερμανία το 2001, naproxen (35 τόνοι στην Αγγλία το 2000) και diclofenac (86 τόνους στη Γερμανία το 2001), του αντιδιαβητικού metformin (517 τόνους στη Γερμανία το 2001), και του αντιεπιληπτικού carbamazepine (8 τόνοι στη Γερμανία 2001). Όπως φαίνεται στην εικόνα 1, τα φαρμακευτικά προϊόντα και οι μεταβολίτες μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον κυρίως μέσω της απέκκρισης και της διάθεσής τους στα λύματα. Λόγω της ελλειπούς επεξεργασίας των λυμάτων τα κατάλοιπα πολλών τοξικών οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων και φαρμακευτικών προϊόντων, εντοπίζονται και σε επιφανειακά ύδατα [Moldovan 2006; Giger et al 2003; Rizzo et al 2005; Pavlogeorgatos et al 2006; Mok et al 2006]. Τα υγρά απόβλητα των νοσοκομείων και των δήμων αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές ανθρωπογενών φαρμακευτικών ουσιών, αλλά επίσης και τα βιομηχανικά λύματα, τα αγροτικά εκπλύματα και η απόρριψη αχρησιμοποίητων φαρμάκων στο περιβάλλον (εικόνα 1). Η εφαρμογή στα αγροκτήματα και στις υδατοκαλλιέργειες αποτελούν επίσης την κύρια πηγή κτηνοτροφικών φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον [Fent et al 2006; Kay et al 2005; Johnson et al 2006].

Άλλη πηγή ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων από φαρμακευτικές ουσίες είναι και η έκπλυση ανενεργού ιλύος από τις Μ.Ε.Λ., που χρησιμοποιείται για λιπάνσεις καλλιεργούμενων εκτάσεων. Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους 1) δεν επιτυγχάνεται πλήρης αποδόμηση των ουσιών κατά τη δευτεροβάθμια επεξεργασία και 2) στις Μ.Ε.Λ. δεν περιλαμβάνονται στάδια για την απομάκρυνση τέτοιων προϊόντων. Άρα, η επεξεργασία που έγινε είναι αναποτελεσματική και όλες αυτές οι ουσίες καταλήγουν αυτούσιες στο υδάτινο περιβάλλον. Επίσης, ως πηγή των φαρμακευτικών ουσιών θεωρούνται τα υγρά και τα στερεά απόβλητα από τις εγκαταστάσεις συναφών βιομηχανιών.



**Εικόνα 2.1.** Η εισαγωγή των φαρμακευτικών προϊόντων και των μεταβολιτών τους στο περιβάλλον.

Η πιθανή κατάληξη των ουσιών αυτών, εφόσον τα λύματα τυγχάνουν βιολογικής επεξεργασίας, όπως συμβαίνει άλλωστε με όλες τις ξеноβιοτικές ουσίες, μπορεί να εμπίπτει σε μια από τις ακόλουθες περιπτώσεις: • Οι φαρμακευτικές ουσίες ή μεταβολίτες τους βιοαποδομούνται. • Οι φαρμακευτικές ουσίες ή οι μεταβολίτες τους είναι ανθεκτικές ενώσεις στη βιοπαδόμηση και ανάλογα με την υδροφοβικότητά τους, προσροφούνται στην ιλύ ή παραμένουν στην υδατική φάση. Οι ουσίες που δεν προσροφούνται στην ιλύ διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού και καταλήγουν στα υδάτινα συστήματα. • Οι φαρμακευτικές ουσίες στην περίπτωση που παραμένουν

προσροφημένες στην ιλύ, εάν η ιλύς χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό, μπορούν να διασκορπιστούν στους αγρούς κατά την εφαρμογή της ιλύος και να ρυπαίνουν το έδαφος. Οι ουσίες δε που εμφανίζουν κινητικότητα μπορεί να καταλήξουν στα υπόγεια νερά ή στα επιφανειακά ύδατα. Οι λοιπές δεσμεύονται στο έδαφος. Τα περισσότερα φάρμακα σχεδιάζονται να είναι ανθεκτικά ώστε, αφ' ενός μεν να διατηρούν τη χημική τους ακεραιότητα προκειμένου να επιτελέσουν το θεραπευτικό τους σκοπό, αφ' ετέρου δε να έχουν βιολογική δράση. Με δεδομένη την ανθεκτικότητά τους, η συνεχής εκπομπή τους στο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία τους για σημαντικό χρονικό διάστημα, προξενώντας πιθανότατα σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις τόσο στα υδάτινα όσο και εδαφικά οικοσυστήματα. Η άμεση ή έμμεση επαναχρησιμοποίηση των υδάτων έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση των ανθεκτικών αυτών ουσιών σε μεγαλύτερες ακόμη συγκεντρώσεις.

### **2.2.3 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών**

Οι χημικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον μπορεί να έχουν επιπτώσεις στο ενδοκρινικό σύστημα οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων. Η συχνότητα των ασθενειών που σχετίζονται με το ενδοκρινικό σύστημα, αλλά και οι δυσμενείς επιπτώσεις στην άγρια πανίδα αυξάνεται, και υπάρχουν ενδείξεις ότι οι διαταραχές στην αναπαραγωγική υγεία των ανθρώπων, όπως η μείωση της ανδρικής γονιμότητας, οι συγγενείς ανωμαλίες του μαστού και του καρκίνου των όρχεων, θα μπορούσαν να συνδεθούν με την έκθεση σε χημικές ουσίες που προκαλούν διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine disrupting chemicals, EDC) [2]. Οι περισσότερες EDCs που ανιχνεύονται στο περιβάλλον είναι συνθετικές οργανικές χημικές ουσίες, όπως διατασικά, ζιζανιοκτόνα, φάρμακα, επιβραδυντές φλόγας που περιέχουν βρώμιο, φθαλικές ενώσεις, PAHs, PCBs, κ.ά.) ανθρωπογενούς προέλευσης, αν και ορισμένες είναι φυσικής προέλευσης. Τόσο οι ανθρωπογενείς, όσο και οι φυσικές EDCs είναι πανταχού παρούσες στο υδάτινο περιβάλλον στα σημεία εκροής των λυμάτων, γεγονός που εγείρει ανησυχίες σχετικά με την έκθεση της άγριας πανίδας και των ανθρώπων στις ενώσεις αυτές.

Αν και οι δράσεις αυτές των φαρμάκων στον άνθρωπο και τα ζώα έχουν μελετηθεί και διερευνώνται συνεχώς για την ασφάλειά τους με τοξικολογικές έρευνες, οι πιθανές

περιβαλλοντικές έρευνες, οι πιθανές περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις τόσο κατά τη βιομηχανική τους παραγωγή όσο και μετά τη χρήση τους δεν είναι απόλυτα σαφείς και διευκρινισμένες. Γι' αυτό, τα τελευταία χρόνια το θέμα αυτό έχει γίνει πρώτης προτεραιότητας και μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος, αν και μερικά από τα αποτελέσματα για ορισμένες κατηγορίες χημικών ενώσεων, ιδιαίτερα κάποιων ανθελμινθικών και αντιβιοτικών, είναι αρκετά γνωστά. Όμως, υπάρχουν και πολλές άλλες ομάδες φαρμακευτικών ουσιών, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν δραστικά τους οργανισμούς του περιβάλλοντος.

Το γεγονός αυτό γίνεται ακόμα πιο πολύπλοκο, γιατί κάποιες φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς καταστάσεις σε βακτήρια και ζώα σε συγκεντρώσεις κατά πολύ χαμηλότερες από εκείνες που συνήθως χρησιμοποιούνται στις πειραματικές δοκιμές ασφάλειας και αποτελεσματικότητας. Ακόμα, τα προϊόντα της αποδόμησης, του μεταβολισμού, αλλά και ο συνδυασμός τους με άλλες βιολογικά δραστικές ουσίες ενδέχεται να προκαλέσουν απρόβλεπτες περιβαλλοντικές διαταραχές. Αν και είναι αρκετά ασφαλές να θεωρήσουμε ότι οι ουσίες αυτές ουσιαστικά δεν είναι βλαβερές για τον άνθρωπο, πρόσφατα έχει αρχίσει η έρευνα για να διαπιστωθεί εάν και πώς επηρεάζουν τους οργανισμούς στο περιβάλλον και τι σημαίνει αυτό για την περιβαλλοντική υγεία και την υγεία μας. Τα φάρμακα έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον εδώ και δεκαετίες, αλλά οι ερευνητές μόλις πρόσφατα άρχισαν να προσδιορίζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους σε αυτό.

Αν και οι έρευνες αυτές γενικά βασίζονται σε πληροφορίες οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε χώρα, εξακολουθούν να μας εφοδιάζουν με τα απαραίτητα στοιχεία για εκείνες τις ουσίες που θα πρέπει να διερευνηθούν σε διεθνές επίπεδο. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμβολή της ενόργανης χημικής ανάλυσης με τις νέες αναλυτικές τεχνικές, όπως είναι η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματογραφία μάζας (HPLC-MS-MS)[2].

#### 2.2.4. Τα αντικαταθλιπτικά

Τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στην θεραπεία οποιουδήποτε τύπου καταθλιπτικής διαταραχής είναι τα αντικαταθλιπτικά. Τα φάρμακα αυτά χρησιμοποιούνται όμως και για την αντιμετώπιση άλλων καταστάσεων όπως οι αγχώδεις διαταραχές (διαταραχή κρίσεων πανικού, ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή), οι διαταραχές διατροφής (νευρική ανορεξία, βουλιμία), τα σύνδρομα χρόνιου πόνου, η διακοπή του καπνίσματος, ο αλκοολισμός κ.ά. Η κατανάλωση αντικαταθλιπτικών έχει αυξηθεί κατακόρυφα τα τελευταία χρόνια

Υπάρχουν πολλών ειδών αντικαταθλιπτικά φάρμακα. Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργούν διαφέρει από φάρμακο σε φάρμακο, αλλά σε γενικές γραμμές τα φάρμακα αυτά επαναφέρουν την ισορροπία των νευρομεταβιβαστών στον εγκέφαλο, ανεβάζοντας τα επίπεδα της σεροτονίνης, νοραδρεναλίνης και ντοπαμίνης στις εγκεφαλικές νευρικές συνάψεις. Χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

**α. Τρικυκλικά** (TriCyclic Antidepressants – TCA), με λιγότερο ευνοϊκό προφίλ παρενεργειών σε σχέση με τα πιο σύγχρονα αντικαταθλιπτικά, στα οποία ανήκουν οι αμιτριπτυλίνη, χλωριμιπραμίνη, δοσουλεπίνη, δοθιεπίνη, ιμιπραμίνη, λοφεπραμίνη, νορτριπτυλίνη, τριμιπραμίνη, τραζοδόνη και δοξεπίνη.

**β. Αναστολείς της μονοαμικής οξειδάσης** (MonoAmine Oxidase Inhibitors – MAOIs), οι οποίες αναστέλλουν την διάσπαση των νευροδιαβιβαστών από ένα ένζυμο που ονομάζεται μονοαμινοοξειδάση και ανήκουν οι φαινελζίνη, τρανκυλπρομίνη, ισοκαρβοξαζίδη και μοκλοβεμίδη.

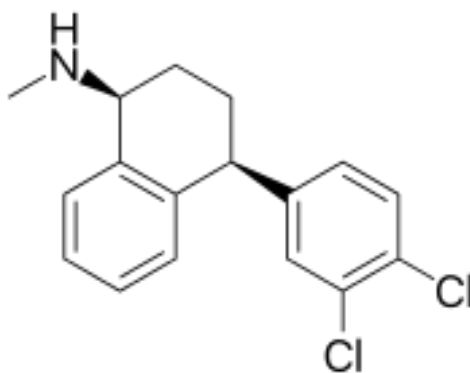
**γ. Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης** (Selective Serotonin Reuptake Inhibitors - SSRIs), η νέα γενιά φαρμάκων με τις λιγότερες παρενέργειες και στα οποία ανήκουν οι φλουοξετίνη, φλουβοξαμίνη, παροξετίνη, σερτραλίνη, και σιταλοπράμη.

Οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης της σεροτονίνης έκαναν την εμφάνισή τους την δεκαετία του 1980. Η αποτελεσματικότητα, η ασφάλεια και η καλή ανοχή τα έχουν καταστήσει φάρμακα πρώτης επιλογής μεταξύ των αντικαταθλιπτικών: λόγω των λιγότερων παρενεργειών, υπάρχουν λιγότερες πιθανότητες οι ασθενείς να διακόψουν πρώιμα την αγωγή. Η κύρια ένδειξη των SSRI είναι η μείζων κατάθλιψη. Χρησιμοποιούνται όμως επίσης με επιτυχία και σε άλλες διαταραχές όπως οι διαταραχές διατροφής και οι

αγχώδεις διαταραχές. Δρουν σταματώντας την επαναπρόσληψη του νευροδιαβιβαστή σεροτονίνη από το κύτταρο που την ελευθέρωσε, συνεπώς αυξάνοντας την ποσότητα της ελεύθερης σεροτονίνης στην σύναψη. Ο όρος "εκλεκτικοί" (ή "επιλεκτικοί") αναφέρεται στην ικανότητα του φαρμάκου να επηρεάζει σχεδόν αποκλειστικά την σεροτονίνη και όχι άλλους νευροδιαβιβαστές.

## Σερτραλίνη

Η σερτραλίνη (sertraline hydrochloride) βγήκε στο εμπόριο το 1991 με την εμπορική ονομασία Zoloft. Το 2013 ήταν το πιο συνταγογραφούμενο αντικαταθλιπτικό και η δεύτερη πιο συνταγογραφούμενη ψυχιατρική θεραπεία στις Ηνωμένες Πολιτείες, με πάνω από 41 εκ. συνταγογραφήσεις. Μέχρι το 2002 απευθυνόταν μόνο για ενήλικες αλλά σήμερα συνταγογραφείται ακόμη και σε παιδιά. Η σερτραλίνη είναι κυρίως εκλεκτικός αναστολέας επαναπρόσληψης σεροτονίνης και εν μέρη της ντοπαμίνης αλλά με πολύ μικρότερη δέσμευση. Η κατοχύρωση του φαρμάκου έληξε το 2003 και πλέον είναι διαθέσιμο παγκοσμίως με πολλές εμπορικές ονομασίες σε γενόσημη μορφή. Το μόριο της σερτραλίνης είναι ένα παράγωγο τετραυδροναφθαλεναμίνης, που περιέχει μία δευτεροταγή αμινομάδα ως βασική περιοχή και η οποία μπορεί εύκολα να οξειδωθεί.

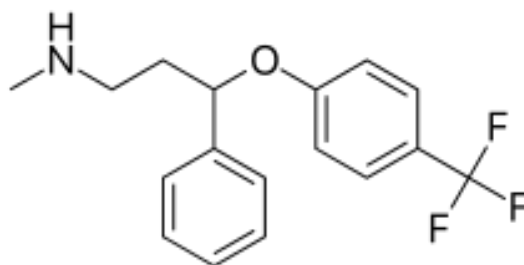


**Εικόνα 2.2.** Δυσδιάστατη απεικόνιση του μορίου της σιταλοπράμης

## Φλουοξετίνη

Η φλουοξετίνη (fluoxetine hydrochloride) είναι η δραστική ουσία του Prozac (στην Ελλάδα κυκλοφορεί με την ονομασία Ladose). Ανακαλύφθηκε το 1972 και άρχισε να

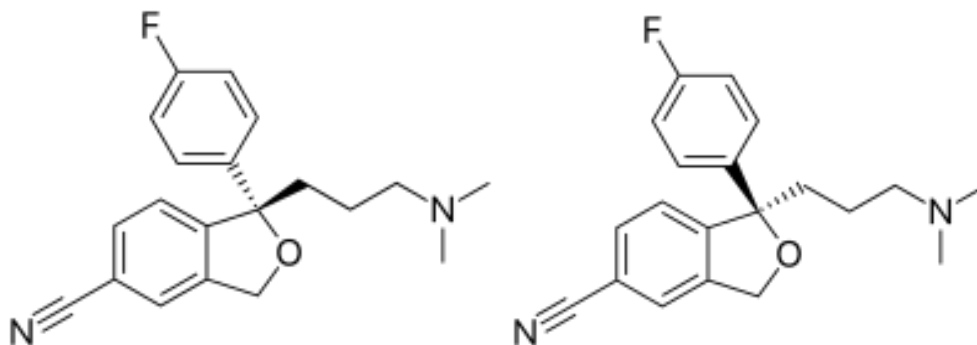
συνταγογραφείται το 1986. Έχει ονομαστεί το "χάπι της ευτυχίας" και έχει συνταγογραφηθεί σε εκατομμύρια ανθρώπους στον κόσμο (ειδικά στην Αμερική). Παραμένει το πιο διαδεδομένο αντικαταθλιπτικό. Το 2010 ήταν το τρίτο πιο συνταγογραφούμενο αντικαταθλιπτικό μετά την σερτραλίνη και την σιταλοπράμη.



**Εικόνα 2.3.** Δυσδιάστατη απεικόνιση του μορίου της φλουοξετίνης

### Σιταλοπράμη

Η σιταλοπράμη (citalopram hydrobromide) είναι ένα δικυκλικό παράγωγο του φθαλενίου με αντικαταθλιπτική δράση. Ανήκει στους SSRIs και είναι η δραστική ουσία του αντικαταθλιπτικού Celexa (Cipraned για Ελλάδα. Το μόριο βρίσκεται σε δύο εναντιομερές και αναφέρονται ως S-(+)-citalopram R-(-)-citalopram, αλλά μόνο το S-(+) εναντιομερές έχει την επιθυμητή αντικαταθλιπτική δράση. Η σιταλοπράμη πωλείται σαν ρακεμικό δείγμα, με αναλογία εναντιομερών 1:1, και σαν άλας υδροβρωμίου καθιστώντας το υδατοδιαλυτό. Η κατοχύρωση του έληξε το 2003, επιτρέποντας σε άλλες εταιρίες τη παραγωγή του σε γενόσημα φάρμακα.



**Εικόνα 2.4.** Δυσδιάστατη απεικόνιση των εναντιομερών του μορίου της φλουοξετίνης



**Πίνακας 2.1.** Φυσικοχημικές ιδιότητες της σερτραλίνης, της φλουοξετίνης και της σιταλοπράμης.

Χημική ονομασία	<b>Sertraline Hydrochloride</b>	<b>Fluoxetine Hydrochloride</b>	<b>Citalopram Hydrobromide</b>
Χημικός τύπος	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N*HCl	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> NO*HCl	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> FN <sub>2</sub> O*HBr
CasNumber	79559-97-0	56296-78-7	59729-32-7
IUPAC	(1S,4S)-4-(3,4-dichlorophenyl)-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-amine; hydrochloride	N-methyl-3-phenyl-3-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]propan-1-amine;hydrochloride	1-[3-(dimethylamino)propyl]-1-(4-fluorophenyl)-3H-2-benzofuran-5-carbonitrile; hydrobromide
Σχετική μοριακή μάζα	342.69 g/mol	345.79 g/mol	405.30 g/mol
Σημείο τήξεως	245°C	158 °C	182 °C
Διαλυτότητα	3 mg/mL in H <sub>2</sub> O	4 mg/ml in H <sub>2</sub> O	4 mg/mL water
pKa	9.48	8.7	9.78

### 3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

#### 3.1. Ρόφηση

Η ρόφηση αναφέρεται στις διεργασίες που είναι γνωστές ως απορρόφηση (absorption) και προσρόφηση (adsorption), ενώ χρησιμοποιείται για να περιγράψει και την ιοντοανταλλαγή (ion-exchange). Προσρόφηση είναι η διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην επιφάνεια ενός στερεού., ενώ η απορρόφηση είναι μία φυσική διεργασία αερίου – υγρού στην οποία η ουσία σε ένα αέριο μίγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό).

Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών, υγρών και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών. Στο διαφασικό σύστημα ρευστών-στερεών η διαχωριστική επιφάνεια αποτελεί ιδιαίτερη φάση και όχι μια οριακή γεωμετρική επιφάνεια, όπου οι φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες της κάθε φάσης μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των δύο ομοιογενών φάσεων. Η ουσία που συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεά φάση πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής (adsorbent). Το αντίθετο της προσρόφησης είναι η εκρόφηση.

#### 3.2. Θεωρία προσρόφησης

Η προσρόφηση (adsorption) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησης τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδατικών όγκων.

Η προσρόφηση εφαρμόζεται στις παρακάτω περιπτώσεις :

- Απομάκρυνση της οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε μια επιφάνεια οφείλεται στη δράση των δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια, άτομα ή ιόντα της προσροφούμενης ουσίας και την επιφάνεια του προσροφητή. Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων αυτών διακρίνονται δύο σημαντικές κατηγορίες προσρόφησης: η φυσική και η χημική προσρόφηση.

- **Φυσική προσρόφηση:** Η προσρόφηση αυτή χαρακτηρίζεται από σχετικά ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως τύπου Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, ως και ηλεκτροστατικές δυνάμεις πολώσεως.
- **Χημική προσρόφηση:** Στην προσρόφηση αυτού του τύπου, η φύση των δυνάμεων είναι χημική (συνήθως ομοιοπολικοί δεσμοί). Εμφανίζονται ανακατατάξεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος με αποτέλεσμα την ανάπτυξη χημικών δεσμών και το σχηματισμό ενός χημικού συστατικού που συνίσταται από το στερεό υλικό και από ένα στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Ωστόσο, η χημική προσρόφηση διακρίνεται από τη χημική αντίδραση, αφού περιορίζεται στην επιφάνεια του προσροφητή.

- Πίνακας 1. Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔΗ)	Χαμηλή, <2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	Υψηλή, >2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος θερμοκρασίας	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	Ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	Απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- **Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμορυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης, έχει επιτευχθεί ισορροπία.

Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται σε mol ανά g προσροφητή υπολογίζεται από την εξίσωση :

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

Όπου  $C_0$ : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα (mol/L)

$C_e$ : η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα όταν αυτό έχει έρθει σε ισορροπία (mol/L)

$V$ : ο όγκος του διαλύματος (L)

$m$ : η μάζα του προσροφητή (g)

Η προσρόφηση συνήθως περιγράφεται μέσα από τις ισόθερμες, δηλαδή, η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό ως συνάρτηση της πίεσής του (εάν αέριο) ή της συγκέντρωσής του (εάν υγρό) σε σταθερή θερμοκρασία. Η προσροφημένη ποσότητα σχεδόν πάντα κανονικοποιείται από τη μάζα του προσροφητικού υλικού επιτρέποντας τη σύγκριση των διαφορετικών υλικών. Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με κάποιες εξισώσεις ώστε να κατανοηθεί και να ερμηνευθεί η διαδικασία.

Για την κατανόηση του φαινομένου της προσρόφησης εκτός από τη μελέτη της ισορροπίας είναι απαραίτητη και η μελέτη του ρυθμού προσέγγισης στην ισορροπία, ο οποίος ρυθμίζεται από την ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού. Η μεταφορά των μορίων επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστοδυναμικές συνθήκες.

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων από τα μοντέλα τιμών έγινε υπολογίζοντας τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης (εγγύτητα τιμών  $R^2$  στο 1). Μια σχετικά υψηλή τιμή του  $R^2$  υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς το μηχανισμό της προσρόφησης.

### 3.3. Εξισώσεις ισόθερμων

Για τις συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή ( $q_e$ ), και της συγκέντρωσης της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα ( $C_e$ ), ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μαθηματικές σχέσεις συσχέτισης των δύο αυτών μεγεθών είναι οι ισόθερμες Freundlich και Langmuir.

#### Ισόθερμος Langmuir

Οι προϋποθέσεις για την παραγωγή της εν λόγω ισόθερμης είναι οι παρακάτω:

- ❖ Υπάρχει σταθερός αριθμός θέσεων ρόφησης στο προσροφητικό υλικό.
- ❖ Σε κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μία μόνο στοιβάδα προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό υλικό (χημειορόφηση).
- ❖ Η θερμότητα ρόφησης ( $\Delta H$ ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια προσροφητικού υλικού.
- ❖ Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλοεπιδρούν.

Η εξίσωση αυτή αναπτύχθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες, και είναι η εξής[20]:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Όπου  $b$ , σταθερά ισορροπίας Langmuir ( $L \cdot g^{-1}$ )

$q_e$ , χωρητικότητα προσρόφησης ( $mg/g$ )

$q_m$ , μέγιστη χωρητικότητα προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή

$C_e$ , συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία ( $mg/L$ )

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{ή} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

### Ισόθερμος Freundlich

Η εξίσωση για την ισόθερμη Freundlich είναι η εξής[21]:

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

Η γραμμικοποιημένη μορφή της είναι:

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

Όπου  $K$ , σταθερά προσροφητικής ικανότητας

$n$ , σταθερά προσρόφησης

$q_e$ , προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή

$C_e$ , συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας

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

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

### 3.4. Εξισώσεις κινητικής

Η ισορροπία που περιγράφεται από τις παραπάνω ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντοτε στις συσκευές προσρόφησης, διότι οι ισόθερμες δείχνουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα. Η ισορροπία όμως μπορεί να επέλθει μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι για έναν πλήρη σχεδιασμό συστήματος προσρόφησης, πρέπει να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μερικοί από αυτούς είναι οι ρευστοδυναμικές συνθήκες και το μέγεθος των κόκκων του άνθρακα. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωράει πιο αργά. Έτσι υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης (Διαμαντόπουλος, 2007). Για τη μελέτη της κινητικής, δύο είναι τα συμβατικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το φαινόμενο: η ψευδώς πρώτης και ψευδώς δεύτερης τάξης.

#### Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής :

$$\frac{d_p}{d_t} = k_1(q_e - q_t)$$

Εάν στην παραπάνω εξίσωση τεθεί  $q_t = 0$  σε χρόνο  $t = 0$  και  $q_t = q_t$  στη χρονική στιγμή  $t$ , η γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής :

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t$$

Η μη γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής (Tseng et.al., 2014):

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



### Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{d_p}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης:

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

Μη γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (Tseng et.al., 2014):

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

### 3.5. Προσροφητικά υλικά

Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Η σημαντικότερη παράμετρος για μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι η εσωτερική επιφάνεια στα πορώδη υλικά. Επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500-1000m<sup>2</sup>/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα, ή στην πολικότητα προκαλούν την ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων.

Οι προσροφητές διακρίνονται σε φυσικούς και συνθετικούς. Φυσικοί προσροφητές είναι το κάρβουνο, η άργιλος, τα αργιλικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι και μεταλλεύματα ενώ συνθετικοί προέρχονται από βιομηχανικά, αγροτικά και οικιακά απόβλητα, λυματολάσπη και πολυμερικά προσροφητικά. Κάθε προσροφητικό υλικό χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένο πορώδες, δομή πόρων και προσροφητική επιφάνεια. Τα χαρακτηριστικά υλικά, που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού, είναι ο ενεργός άνθρακας οι προσροφητικές ρητίνες, το ενεργό διοξείδιο του αργιλίου.

### **3.5.1. Ενεργός Άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος προσροφητής για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων στην επεξεργασία του νερού (πόσιμο νερό, επιφανειακά ύδατα, βιομηχανία) και χρησιμοποιείται κυρίως για να απομακρύνει ανεπιθύμητες οσμές, γεύση και χρώμα, καθώς και οργανικές ουσίες από τα αστικά και τα βιομηχανικά απόβλητα. Πηγή παραγωγής του ενεργού άνθρακα είναι οποιοδήποτε υλικό διαθέτει μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα, όπως ο λιγνίτης, η βιομάζα και ο άνθρακας. Η διεργασία της ενεργοποίησης γίνεται με δύο τρόπους: είτε με την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας (σε κλίβανο), είτε με χημική επεξεργασία. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας παράγεται από την άλεση των πρώτων υλών, προσθέτοντας ένα κατάλληλο συνδετικό υλικό για να αποκτήσει σκληρότητα. Στη συνέχεια συμπιέζεται εκ νέου και συνθλίβεται στο σωστό μέγεθος. Ο άνθρακας ενεργοποιείται από θερμική αποσύνθεση σε φούρνο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (υγρασία) και θερμοκρασία. Αυτή η διαδικασία παράγει ένα προϊόν με μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου. Πιο συγκεκριμένα, ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει επιφάνεια από 500 μέχρι 1500. Ο ενεργός άνθρακας έχει την ικανότητα να προσροφά στην επιφάνειά του οργανικές ουσίες, χρωστικές ουσίες (που προέρχονται από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών), πάσης φύσεως οσμές (που προέρχονται από αέρια ή και την αποσύνθεση οργανικών ουσιών), αέρια, χλώριο κτλ.

## 4. ΓΡΑΦΕΝΙΟ

### 4.1. Εισαγωγή στον άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με σύμβολο C (Carbon) και ατομικό αριθμό 6 ( $Z=6$ ). Είναι το πρώτο στοιχείο της 14ης ομάδας του περιοδικού πίνακα και δρα σχεδόν πάντα ως τετρασθενές στοιχείο σχηματίζοντας 4 ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς. Ο άνθρακας είναι ένα από τα λίγα στοιχεία τα οποία είναι γνωστά από την αρχαιότητα. Στη φύση ο άνθρακας βρίσκεται σε: **α)** στον φλοιό της γης ως γαιάνθρακας, κρυσταλλικός άνθρακας, ανθρακικά άλατα, πετρέλαιο και φυσικό αέριο, **β)** στην επιφάνεια της Γης ως οργανικές ενώσεις έμβριων συστημάτων και συνθετικές-τεχνητές οργανικές ενώσεις, **γ)** στην ατμόσφαιρα ως  $\text{CO}_2$ , CO και βιοαέριο. Όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα Α.1, ο άνθρακας είναι ένα από τα λίγα στοιχεία τα οποία είναι γνωστά από την αρχαιότητα.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	[113]	Fl	[115]	Lv	[117]	[118]
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Ancient Times

(9 elements)

Middle Ages–1700

(6 elements)

1735–1843

(42 elements)

1843–1886

(18 elements)

1894–1918

(11 elements)

1923–1961

(17 elements)

1965–

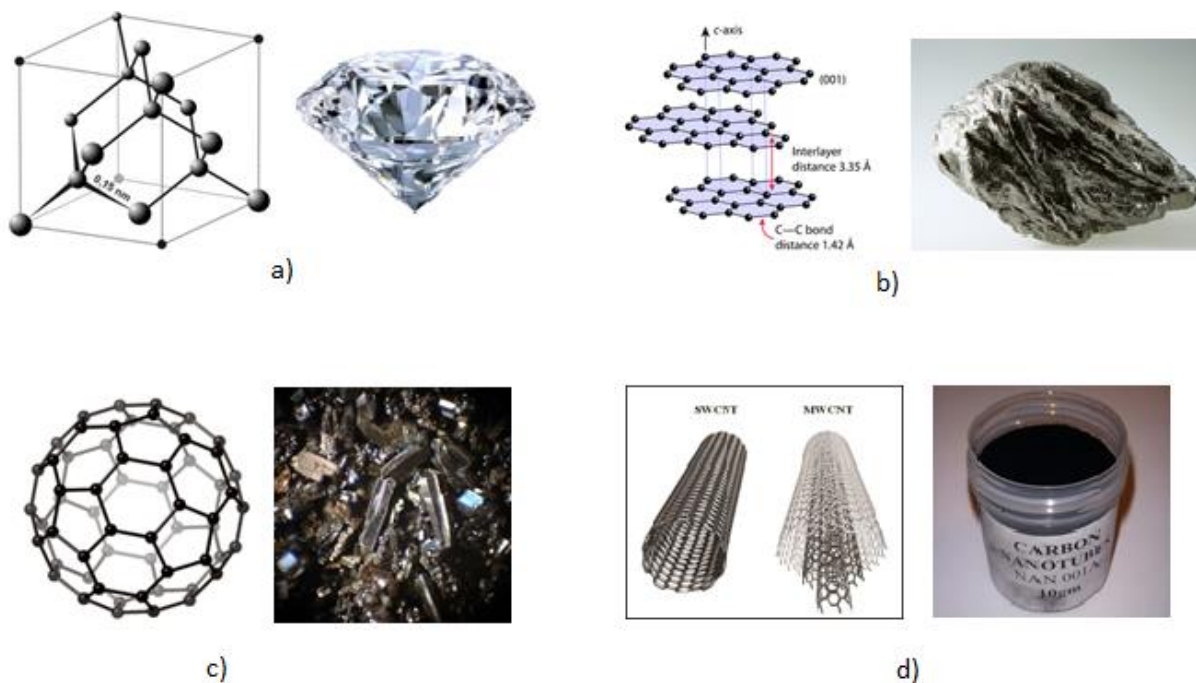
(15 elements)

**Εικόνα 4.1.** Ανακάλυψη των στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (Brown et al., 2013).

Η ηλεκτρονική διάταξη της βασικής κατάστασης του άνθρακα είναι η εξής:  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . Το  $1s^2$  τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα προς τον πυρήνα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $2s^2$  και  $2p^2$  ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα  $2s$  τροχιακά, συγκεκριμένα στα  $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$  τροχιακά, τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών χημικών δεσμών.

#### 4.1.1. Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Μία από τις πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες του άνθρακα είναι το γεγονός ότι σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα να προκύπτουν διάφορες δομές, οι οποίες ονομάζονται αλλοτροπικές μορφές. Οι τέσσερις βασικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (Mukhopadhyay and Gupta, 2012).



**Εικόνα 4.2.** Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: α) Διαμάντι, β) Γραφίτης, γ) Φουλερένιο  
δ) Νανοσωλήνες άνθρακα

**Το διαμάντι** 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. Το διαμάντι αποτελεί το πιο σκληρό ορυκτό που βρίσκεται στη φύση, ιδιότητα η οποία το κάνει ιδανικό για βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η χρήση του για κοπή άλλων υλικών.

**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. Ο γραφίτης πήρε το όνομα του το 1789 από το αρχαίο Ελληνικό ρήμα "γράφω", λόγω της χρήσης του στα μολύβια. Σε αντίθεση με το διαμάντι, ο γραφίτης είναι ηλεκτρικός αγωγός. Κάθε άτομο άνθρακα στον κρύσταλλο του δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (τα ηλεκτρόνια αυτά είναι εντοπισμένα στο χώρο μεταξύ των ατόμων). Το τέταρτο ηλεκτρόνιο του κάθε ατόμου, που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ενός π-δεσμού, είναι απεντοπισμένο και μπορεί να κινείται ελεύθερα κατά μήκος του επιπέδου. Ακριβώς σε αυτά τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια οφείλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο γραφίτης άγει ηλεκτρισμό σε αποκλειστικά παράλληλη προς τα επίπεδα των ατόμων κατεύθυνση.

**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. 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 C<sub>60</sub> 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 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 τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-5  $\mu\text{m}$  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).

## 4.2. Ιστορική αναδρομή

Ο όρος γραφένιο αναφέρθηκε πρώτη φορά από τον Boehm et al, το 1986 για να περιγράψει μονά φύλλα γραφίτη. Ο όρος χρησιμοποιήθηκε επίσης στις πρώτες περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς και για την κρυσταλλική αύξηση του γραφενίου και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Μεγαλύτερα μόρια ή φύλλα γραφενίου (έτσι ώστε να μπορούν να θεωρηθούν ως πραγματικά απομονωμένοι 2D κρύσταλλοι) δεν μπορούσαν να δημιουργηθούν. Το 2004, ο Ander Geim και ο Koatya Novoselov από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν κρυσταλλίτες από ακατέργαστο γραφίτη με χρήση κολλητικής ταινίας.

Μέχρι το 2004 οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι θεωρούνταν θερμοδυναμικά ασταθείς και ότι δεν μπορούσαν να υπάρξουν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Έτσι, η επιτυχής

απομόνωση και ο χαρακτηρισμός του μηχανικώς αποφλοιωμένου μονοστρωματικού γραφενίου από τους ερευνητές του Πανεπιστημίου του Manchester θεωρείται ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα της εποχής μας.

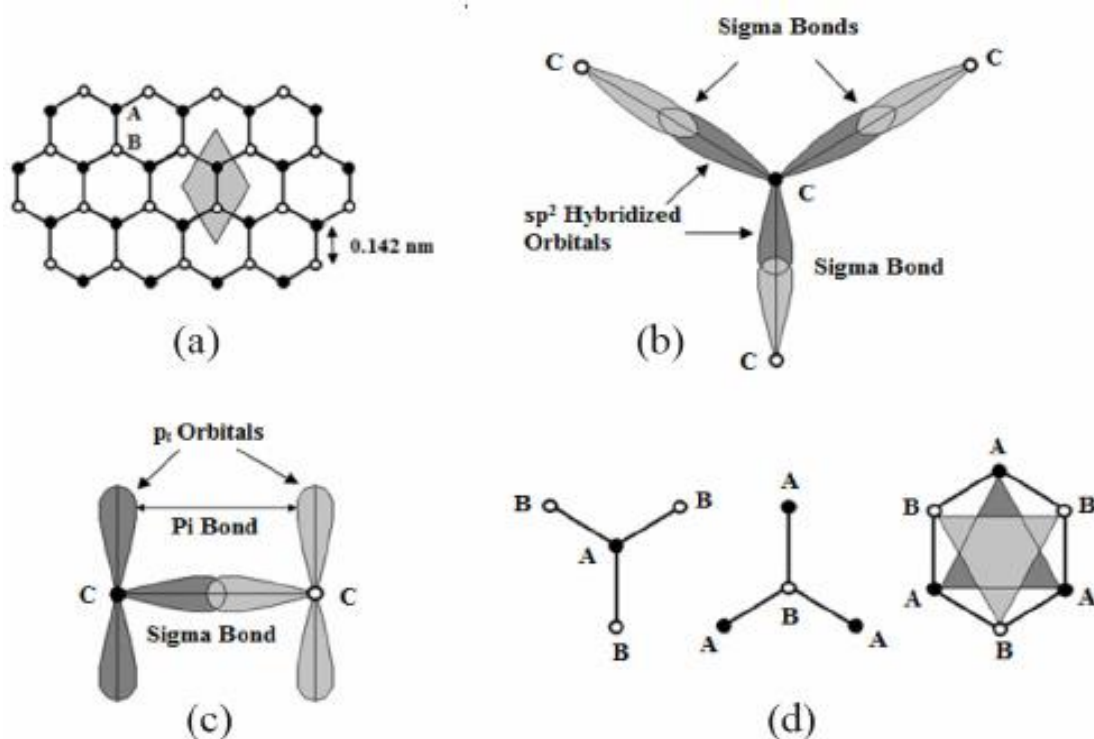
#### 4.3. Γενικά

Το γραφένιο είναι ένα κρυσταλλικό αλλότροπο του άνθρακα με ιδιότητες δύο διαστάσεων. Είναι ένα πλέγμα από συμπυκνωμένους εξαμελής δακτυλίους ατόμων άνθρακα, τα οποία έχουν  $sp^2$  υβριδισμό και διατάσσονται στο χώρο σχηματίζοντας ένα μονοατομικό, θεωρητικά δισδιάστατο, πλέγμα.

Τα άτομα του γραφενίου απέχουν μεταξύ τους  $1,42 \text{ \AA}$  ή  $0.142 \text{ nm}$ . Κάθε άτομο άνθρακα έχει διαθέσιμους τέσσερις δεσμούς. Σχηματίζει τρεις ισχυρούς δεσμούς  $\sigma$  στο επίπεδο με άλλα τρία άτομα τριγύρω του, και έναν ασθενή δεσμό  $\pi$  εκτός επιπέδου. Τα στρώματα έχουν απόσταση  $0.335 \text{ nm}$  το οποίο αντανακλά στην ασθενή σύνδεση τους με δυνάμεις Van der Waals. 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  $\sigma$  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  $2p_z$  ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους  $\pi$  δεσμούς, και το 'ηλεκτρονικό νέφος' κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα (delocalized), και είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου (Geim and Novoselov, 2007).

Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, επειδή οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους συμπίπτουν με τα Dirac-points. Τα Dirac-points είναι έξι σημεία στο χώρο των  $k$ , στην άκρη της ζώνης Brillouin, σύνολα των τριών σημείων. Τα δύο σύνολα είναι τα  $K$  και  $K'$ . Αυτά τα σύνολα δίνουν στο γραφένιο τον εκφυλισμό  $g_v=2$ .





**Εικόνα 4.3.** Η δομή του γραφενίου. **(a)** Κυψελοειδές πλέγμα των ατόμων άνθρακα, οι μαύρες και οι άσπρες κουκίδες παρουσιάζουν τα άτομα του άνθρακα σε δύο διαφορετικά σημεία συμβολιζόμενα αντίστοιχα ως A και B, η σκιασμένη περιοχή υποδεικνύει ένα στοιχειώδες κελί. **(b)** Δεσμοί  $sp^2$  υβριδισμένων τροχιακών ατόμων άνθρακα συμμετρικά καταναμημένα στο μοριακό επίπεδο σε γωνία  $120^\circ$ , σχηματίζοντας τρεις σ-δεσμούς με κάποια από τα τρία πιο κοντινά άτομα γύρω του, **(c)** Τροχιακά των υπολοίπων ηλεκτρονίων καταναμημένα αντίστοιχα στο μοριακό επίπεδο, σχηματίζοντας π-δεσμούς με ένα από τα πιο κοντινά άτομα, αντιστοιχίζοντας συνολικά τέσσερις δεσμούς σε κάθε άτομο άνθρακα. **(d)** Δύο διαφορετικοί προσανατολισμοί A και B της διάταξης των ατόμων άνθρακα στις περιοχές του πλέγματος, το κυψελοειδές πλέγμα μπορεί να παρομοιαστεί ως δύο αλληλοδιεισδύοντα τριγωνικά πλέγματα των A και B ατόμων άνθρακα.



#### 4.4. Ιδιότητες

Το γραφένιο έχει χαρακτηριστεί ως ένα νέο θαυματουργό υλικό. Το πρωτοφανές χαρακτηριστικό είναι ότι ενσωματώνει όλες αυτές τις εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές, μηχανικές ιδιότητες σε ένα υλικό. Κανένα άλλο υλικό δεν μπορεί να το ανταγωνιστεί σε αυτό το θέμα.

##### Μηχανικές

Το γραφένιο έχει πάχος μόνο 0.34 nm, παρ' όλα αυτά έχει εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες. Η δύναμη θραύσης του γραφενίου φθάνει τα 130 GPa, εκατό φορές περισσότερη από το ατσάλι. Συνεπώς είναι το δυνατότερο υλικό στο κόσμο. Με ένα απλό υπολογισμό ξέρουμε ότι ένα τέλειο, σε ατομικό επίπεδο, κομμάτι γραφενίου ενός τετραγωνικού μέτρου θα μπορούσε να αντέξει βάρος τεσσάρων κιλών. Επίσης είναι πολύ ελαστικό, έως και 20% του αρχικού του μήκους και εντελώς ευλύγιστο, λόγω του πολύ μικρού ατομικού πάχους.

##### Ηλεκτρικές

Το γραφένιο είναι ημιμέταλλο, το οποίο σημαίνει ότι δεν είναι μέταλλο αλλά συμπεριφέρεται λίγο ή πολύ σαν μέταλλο και συνεπώς είναι αγωγός. Στο πλέγμα του γραφενίου, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται με πολύ μικρό διασκορπισμό, και συνεπώς, μπορούν να επιταχυνθούν εύκολα σε μεγάλη ταχύτητα, υψηλότερη απ' όλα τα γνωστά υλικά. Συγκρίνοντας το γραφένιο με τον χαλκό, ο οποίος είναι από τους καλύτερους αγωγούς, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι 35% υψηλότερη.

Οι φορείς του φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις όπως  $n=10^{13} \text{ cm}^{-2}$  και η ευκινησία τους ( $\mu$ ) μπορεί να υπερβεί τα  $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η ευκινησία στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω της σκέδασης προσμείξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά ίσως ακόμα και μέχρι περίπου  $100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Η κινητικότητα παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ( $n > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ).

## Χημικές ιδιότητες

Το γραφένιο χημικά είναι σχετικά σταθερό. Οι  $sp^2$  δεσμοί στο γραφένιο είναι από τους πιο ισχυρούς στη φύση. Η ενέργεια δεσμού είναι 607 kJ/mole, ενώ του διαμαντιού 347 kJ/mole. Δεν αλλοιώνεται εύκολα από οξέα και βάσεις, αν και ισχυρά οξέα και βάσεις μπορούν τα μεταβάλουν τις ιδιότητές του σε κάποιο βαθμό. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι μάλλον σταθερό με το οξυγόνο, αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες, γύρω στους 700 βαθμούς, καίγεται και μετατρέπεται σε  $CO_2$ . Η επιφάνεια του γραφενίου είναι σχετικά εύκολο να τροποποιηθεί με λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και άζωτο, που σημαίνει ότι οι χημικές του ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν.

## Θερμικές

Η θερμική αγωγιμότητα του μονοστρωματικού γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι 3000-5000  $Wm^{-1}K^{-1}$  (Zhang et al, 2011). Η εγγενής θερμική αγωγιμότητά του είναι υψηλότερη απ' όλα τα υλικά, ακόμη και από αυτή του διαμαντιού. Φαίνεται ότι η θερμική αγωγιμότητα είναι ισοτροπική κατά το θεμελιώδες επίπεδο το οποίο σημαίνει ότι είναι ίδια σε κάθε κατεύθυνση.

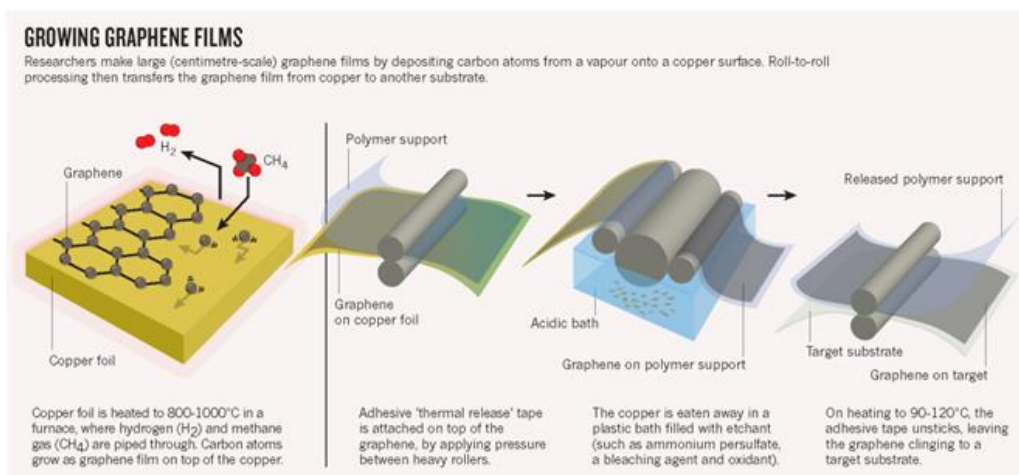
## Οπτικές

Από τη καθημερινή μας εμπειρία, ξέρουμε ότι οι περισσότεροι αγωγοί όπως τα μέταλλα είναι αδιαφανείς. Αυτό συμβαίνει διότι οι αγωγοί έχουν ένα screening effect, κάνοντάς το αδύνατο για τα φωτόνια να περάσουν από μέσα. Αλλά το γραφένιο είναι η εξαίρεση. Είναι από τους λίγους διαφανείς αγωγούς. Θεωρητικά, ένα τέλειο στρώμα γραφενίου έχει πάχος μόλις ενός ατόμου και το κάθε στρώμα απορροφά μόνο 2,3% από το προσπίπτον φως. Μία ακόμη εκπληκτική ιδιότητα είναι ότι η διαφάνειά του είναι σχεδόν ανεξάρτητη του μήκους κύματος του φωτός. Είναι διαφανές από το υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες.

#### 4.5. 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 κόρον 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,  $\text{CH}_4$ , και υδρογόνο,  $\text{H}_2$ , 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 Εικόνα 4.4 (Bae et al. 2010).

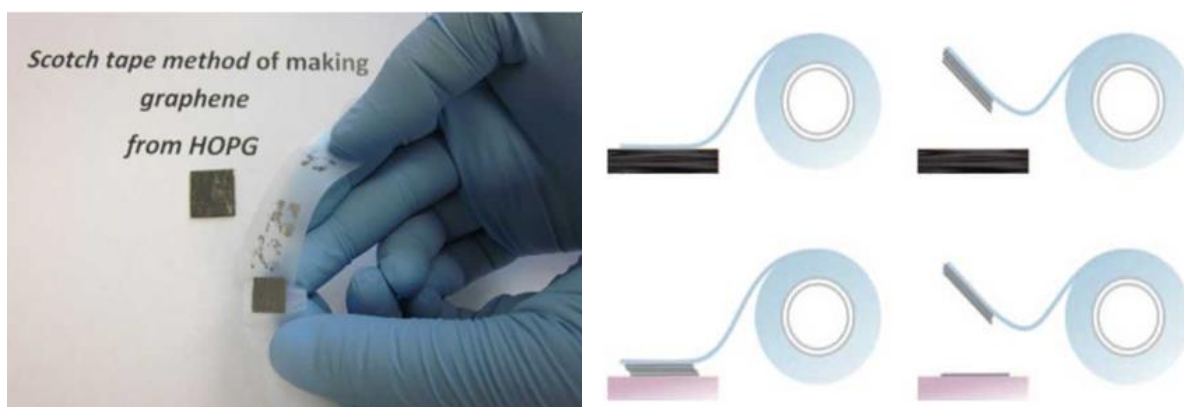
Σύμφωνα με την τεχνική αυτή έχουν παρασκευαστεί φύλλα γραφενίου πάρα πολύς καλής ποιότητας και σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, της τάξης των μερικών εκατοστών (Li et al., 2009, Bae et al. 2010). Εκτός από την τεχνική CVD, για την παρασκευή φύλλων γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες αντίστοιχες τεχνικές, όπως η σύνθεση ξεκινώντας με πρώτη ύλη το καρβίδιο του πυριτίου (silicon carbide,  $\text{SiC}$ ), καθώς επίσης και η σύνθεση από κατάλληλες οργανικές πρόδρομες ενώσεις (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011, Chen et al, 2012).



**Εικόνα 4.4.** Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής γραφενίου με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης από την αέρια φάση (chemical vapor deposition, CVD) (Bae et al. 2010).

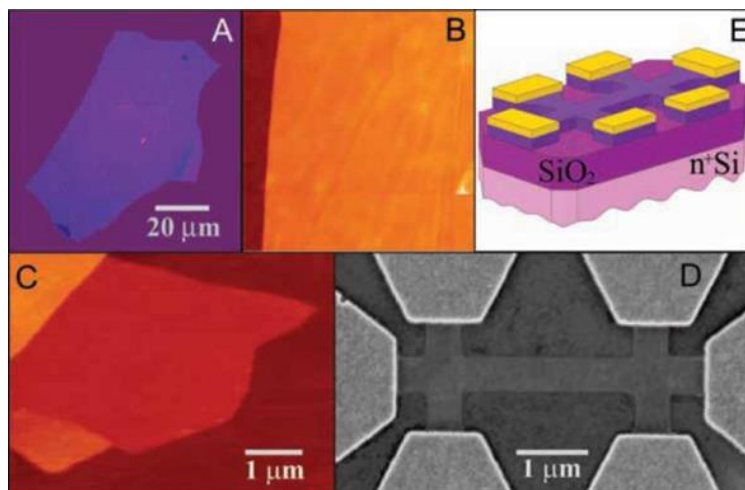
Στην κατηγορία των τεχνικών σύνθεσης οι οποίες χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες υλικά τα οποία περιέχουν ήδη τη δομή του γραφενίου (τεχνικές top-down), η παρασκευή του γραφενίου γίνεται μέσω απολέπισης (exfoliation) του γραφίτη (Huang et al., 2012, Singh et al. 2011). Στη γενική αυτή κατηγορία ανήκουν διάφορες 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 ανοξειδωτες 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 στην Εικόνα 4.5.



**Εικόνα 4.5.** Μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Novoselov et al., 2004, Singh et al. 2011, Novoselov, 2011).

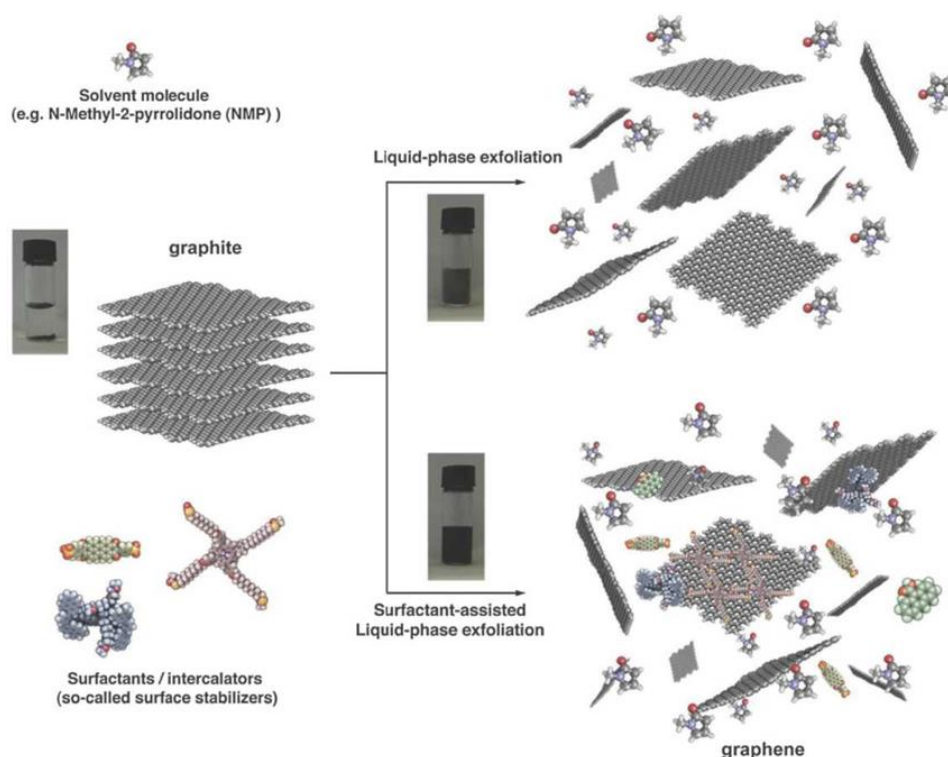
Παρά τη φαινομενική απλότητα της μεθόδου, η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε με ιδιαίτερη επιτυχία για την παρασκευή φύλλων γραφενίου με μέγεθος μέχρι 10  $\mu\text{m}$ . Τα φύλλα αυτά του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή μικρο-διατάξεων (micro-devices) για τη μελέτη της αγωγιμότητας του γραφενίου,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



**Εικόνα 4.6.** 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 4.7 (Ciesielski and Samori, 2014).



**Εικόνα 4.7.** 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



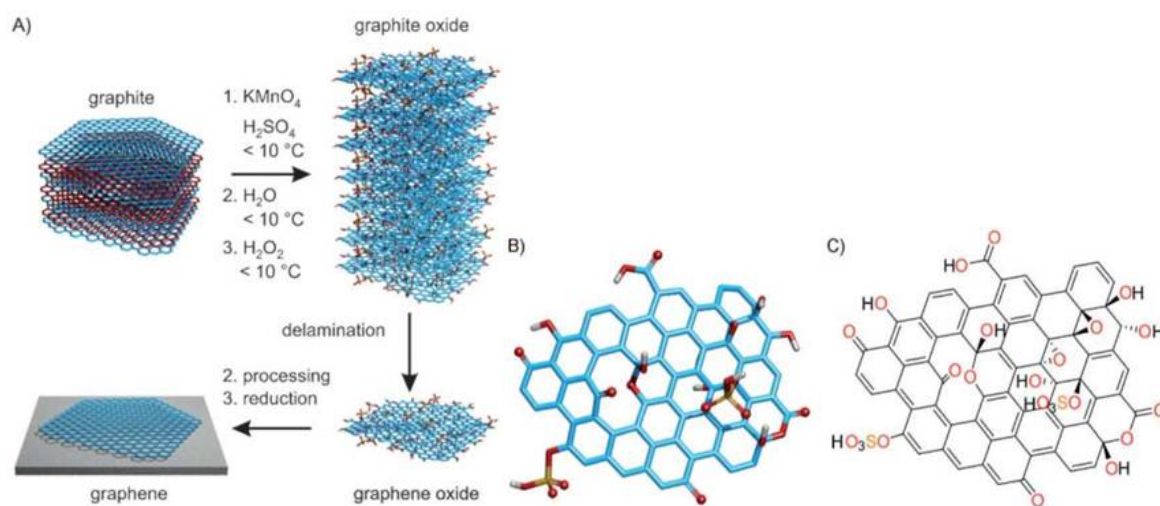
forces) οι οποίες συνεισφέρουν στο να υπερνικηθούν οι δεσμοί τύπου van der Waals οι οποίοι συγκρατούν ενωμένες τις στοιβάδες του γραφενίου στη δομή του γραφίτη. Με αυτό τον τρόπο καταστρέφεται η τρισδιάστατη δομή του γραφίτη και ελευθερώνονται τα φύλλα του γραφενίου στο διάλυμα, τα οποία σταθεροποιούνται από τον οργανικό διαλύτη, σχηματίζοντας έτσι σταθερά κολλοειδή 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).

#### **4.6. 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,  $\text{KMnO}_4$ , και το χλωρικό κάλιο,  $\text{KClO}_3$ , 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 Α.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).

Λόγω της παρουσίας των διαφόρων οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων, το οξείδιο του γραφενίου είναι αρκετά υδρόφιλο και μπορεί εύκολα να σχηματίσει κολλοειδή αιωρήματα στο νερό τα οποία είναι πάρα πολύ σταθερά για πολύ μεγάλα χρονικά διαστήματα. Αξίζει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το οξείδιο του γραφενίου δεν έχει

σταθερή και καθορισμένη δομή. Κατά συνέπεια η δομή του δεν είναι επακριβώς γνωστή. Έχει βρεθεί ότι η δομή του εξαρτάται σε τεράστιο βαθμό από τις ακριβείς συνθήκες παρασκευής του, δηλαδή τη φύση του οξειδωτικού αντιδραστηρίου και τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται εντατική έρευνα για την εύρεση του ακριβούς μηχανισμού οξείδωσης του γραφίτη προς οξείδιο του γραφίτη, καθώς και για την επίδραση των διαφόρων συνθηκών της αντίδρασης στη δομή του παραγόμενου προϊόντος. Το όλο θέμα εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και επί του παρόντος βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση (Eigler and Hirsch, 2014, Dimiev and Tour, 2014).



**Σχήμα 4.8.** (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).



#### 4.7. 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.

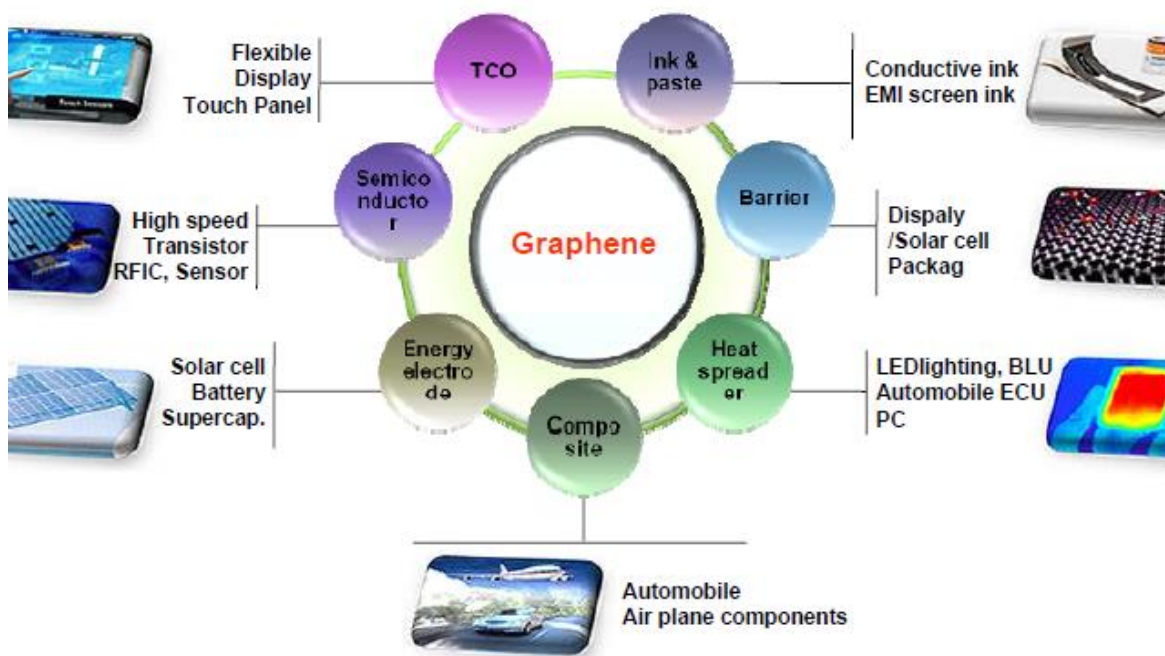
Το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αναχθεί προς αναγμένο οξείδιο του γραφένιο (reduced graphene oxide) με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (Chua and Pumera, 2014, Eigler and Hirsch, 2014, Singh et al. 2011, Dreyer et al., 2010). Η απλούστερη μέθοδος είναι η θερμική αναγωγή, η οποία όμως απαιτεί ιδιαίτερα υψηλές 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).

#### 4.8. Εφαρμογές του γραφενίου

Όπως πολλά άλλα νανοϋλικά, το γραφένιο είναι ένας σημαντικός τομέας για τις θεμελιώδεις επιστήμες όπως η κβαντική φυσική, η ηλεκτροδυναμική όπου η θεωρία της σχετικότητας παίζει ρόλο, κλπ. 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).

Ο αριθμός των πατεντών, το πρώτο βήμα για τη μετατροπή μιας ουσίας που βρίσκεται ακόμα στο εργαστήριο, σε κέρδος, δείχνει έναν πολύ έντονο παγκόσμιο ανταγωνισμό.

Σύμφωνα με το CambridgeIP έχουν κατατεθεί 7.351 πατέντες με επίκεντρο το γραφένιο τα τελευταία χρόνια. Επιχειρήσεις κυρίως από χώρες της Ασίας, κατοχυρώνουν από το 2007 ακόμα δικαιώματα ευρεσιτεχνίας πάνω σε διάφορες εφαρμογές του γραφενίου, ενώ το 2012 το ενδιαφέρον εντάθηκε.



**Εικόνα 4.9 .** Δυνητικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του (Ferrari et al., 2015).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και οι δυνητικές περιβαλλοντικές εφαρμογές του γραφενίου και των παραγώγων του. Μεταξύ αυτών, εξέχουσα θέση κατέχει η χρήση του γραφενίου και των παραγώγων του: (1) 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), (2) ως υλικά για την παρασκευή καταλυτών για διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, και (3) ως υλικά για την κατασκευή μεμβρανών διήθησης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων (Goh and Ismail, 2015, Mahmoud et al., 2015, Hegab and Zou, 2015, Huang et al., 2014). Η πρώτη εφαρμογή, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα αναλυθεί περαιτέρω στο Κεφάλαιο 5.

Αυτό που είναι μοναδικό είναι επίσης ότι το γραφένιο αποδεικνύει το μεγάλο δυναμικό του σε εφαρμογές ήδη σε αυτό το πρώιμο στάδιο. Αυτό συμβαίνει μάλλον διότι είναι 2-διάστατο το οποίο είναι ευκολότερο να επεξεργαστεί σε σύγκριση με τα 1- και 0-διάστατα νανοϋλικά. Δεδομένου ότι το γραφένιο παρασκευάζεται από άνθρακα, στο μέλλον το κόστος μπορεί να είναι πολύ χαμηλό.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι διαδικασίες παρασκευής των υλικών που ακολουθήθηκαν, η πειραματική διάταξη και τα πειράματα που έγιναν, τα αντιδραστήρια, και οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης των δειγμάτων.

### 5.1. Υλικά και αντιδραστήρια

Τα υλικά και οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα είναι:

- Γραφίτης – Bay Carbon SP1 Graphite powder, High Purity
- Ενεργός Άνθρακας – Norit Activated Carbon,
- NORIT W35 (Powdered activated carbon-PAC)
- NORIT GAC1240W, (Granular Activated Carbon-GAC)
- Σερτραλίνη – Tokyo Chemical Industry, Sertraline Hydrochloride, >98%
- Φλουοξετίνη – Tokyo Chemical Industry, Fluoxetine Hydrochloride, >98%
- Σιταλοπράμη – Tokyo Chemical Industry, Citalopram Hydrobromide, >98%
- Υπερμαγγανικό κάλιο – Sigma-Aldrich, Potassium permanganate, low in mercury, 99+%, ACS reagent
- Θειικό οξύ – Sigma-Aldrich, Sulfur acid, puriss. p.a. 95-97%
- Υδροχλωρικό οξύ – Sigma-Aldrich, Hydrochloric acid, puriss. p.a. ACS reagent >37%
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου – Sigma-Aldrich, PERDROGEN 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w/w
- Ασκορβικό οξύ – Riedel-de Haen, L(+)-Ascorbic acid puriss. p.a., ACS reagent
- Υδροξείδιο του νατρίου – Sigma-Aldrich, Sodium hydroxide, puriss. p.a., ACS reagent, >98%, pellets

- Διττανθρακικό νάτριο – Riedel-de Haen, Sodium Bicarbonate powder, puriss. p.a., reagent ACS
- Όξινο φωσφορικό δινάτριο – Merck, di-Sodium hydrogen phosphate dihydrate, GR for analysis (buffer)
- Δισόξινο φωσφορικό κάλιο – Merck, Potassium dihydrogen phosphate, cryst extra pure (buffer)
- Ακετονιτρίλιο – Sigma-Aldrich, HPLC grade,  $\geq 99.93\%$
- Υπερκάθαρο Νερό (Ultrapure Water-UPW), pH = 5,5 και ηλεκτρικής αντίστασης 18,2 M $\Omega$ ·cm, στους 25 °C, το οποίο προετοιμάστηκε στη συσκευή καθαρισμού νερού Simplicity UV. Η συσκευή είναι της εταιρείας Merck Millipore. Το υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των διαλυμάτων, σαν διαλύτης στην HPLC και στο πλύσιμο των ποτηριών ζέσεως

## 5.2. Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των Hummers και Hoffman (Hummers and Hoffman, 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 θεικού οξέος και 10 g γραφίτη. Το μίγμα το οποίο προέκυψε αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όλο το βράδυ (Εικόνα 5.1).



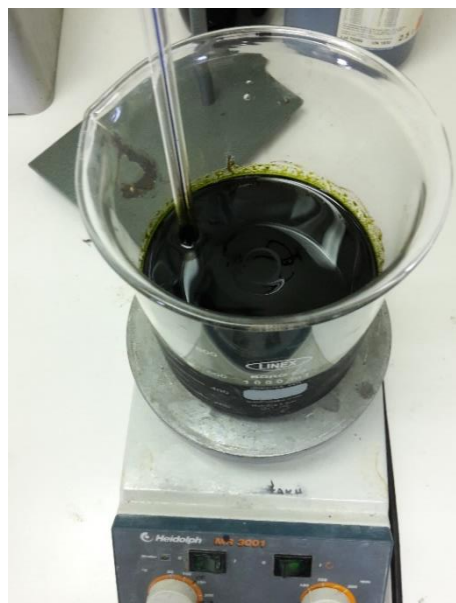
**Εικόνα 5.1.** Στην αριστερή φωτογραφία φαίνεται το μίγμα της αντίδρασης μετά την προσθήκη 10 g γραφίτη σε 0,5 L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Στη δεξιά φωτογραφία φαίνεται ο γραφίτης της εταιρείας Bay Carbon ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη.

Στη συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2, έτσι ώστε η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης να είναι κάτω από  $5^\circ\text{C}$  και προστέθηκαν 40g υπερμαγγανικού καλίου ( $\text{KMnO}_4$ ) αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Η προσθήκη του υπερμαγγανικού καλίου διήρκεσε περίπου 1 ώρα. Σε όλη τη διάρκεια της προσθήκης, η θερμοκρασία του μίγματος της αντίδρασης ήταν μεταξύ  $3^\circ\text{C}$  έως  $4^\circ\text{C}$  και το χρώμα του διαλύματος ήταν σκούρο πράσινο-κυπαρισσί.



**Εικόνα 5.2.** Στην αριστερή φωτογραφία φαίνεται το ποτήρι ζέσεως μέσα στο παγόλουτρο και στην δεξιά μετά την προσθήκη  $\text{KMnO}_4$  στο μίγμα της αντίδρασης.

Μετά το τέλος της προσθήκης του υπερμαγγανικού καλίου, αφαιρέθηκε το παγόλουτρο και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου συνολικά 4 ώρες (Εικόνα 5.3).



**Εικόνα 5.3.** Συνεχής ανάδευση του μίγματος της αντίδρασης με συνεχή παρακολούθηση της θερμοκρασίας.



Πιο αναλυτικά, 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 λεπτά επιπλέον ανάδευσης, η θερμοκρασία είχε ανέλθει στους 37 °C. Η ανάδευση συνεχίστηκε, και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύτηκε για ακόμη 3 ώρες. Το χρώμα του μίγματος της αντίδρασης είχε γίνει σκούρο καφέ-πράσινο και η θερμοκρασία είχε κατέλθει στους 22 °C, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3. Με το πέρας των 4 ωρών συνολικής ανάδευσης του μίγματος της αντίδρασης, πραγματοποιήθηκε προσθήκη υπερκάθολου νερού με την ακόλουθη διαδικασία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.4.

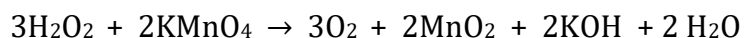
Σε παγοκύστες τοποθετήθηκε υπερκάθαρο νερό συνολικού όγκου περίπου 1300mL και οι παγοκύστες τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη έτσι ώστε να προκύψουν παγάκια υπερκάθολου νερού. Στη συνέχεια, τα παγάκια υπερκάθολου νερού που προέκυψαν μπήκαν σε στενόμακρο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 2L. Έπειτα, το μίγμα της αντίδρασης προστέθηκε στο στενόμακρο ποτήρι ζέσεως με τα παγάκια πολύ αργά και υπό συνεχή ανάδευση, έτσι ώστε η όλη διαδικασία να γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία, κοντά στους 0 °C, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.4. Στη συνέχεια, το μίγμα το οποίο προέκυψε, αφέθηκε να αναδευτεί μέχρι να λιώσει ο πάγος.



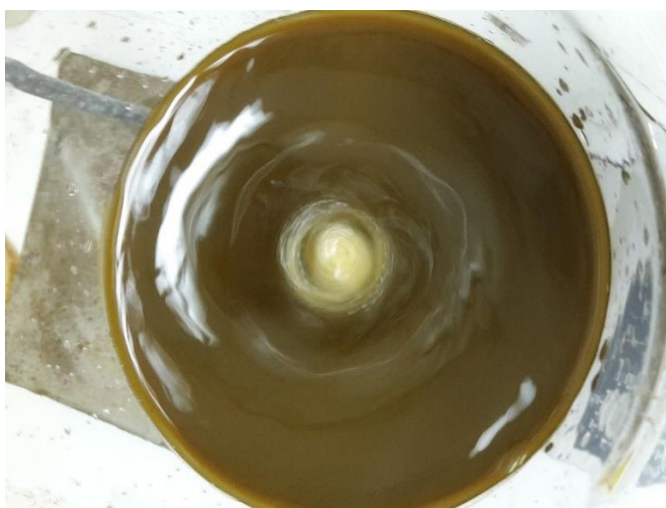
**Εικόνα 5.4.** Προσθήκη του μίγματος της αντίδρασης σε παγάκια υπερκάθολου νερού.



Στο επόμενο στάδιο, εξουδετερώθηκε η περίσσεια του υπερμαγγανικού καλίου με την προσθήκη πυκνού υδατικού διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% w/w. Η προσθήκη του διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  έγινε αργά και υπό συνεχή ανάδευση. Παρατηρήθηκε ότι εκλύθηκαν φυσαλίδες λόγω του σχηματισμού αερίου οξυγόνου κατά την εξουδετέρωση του  $\text{KMnO}_4$  από το  $\text{H}_2\text{O}_2$ , σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην αρχή προστέθηκαν 100mL πυκνού διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% w/w και παρατηρήθηκε ότι δημιουργούνται φυσαλίδες στο μίγμα της αντίδρασης λόγω της έκλυσης αερίου οξυγόνου. Μόλις σταματήσει να αφρίζει σημαίνει ότι ολοκληρώθηκε η εξουδετέρωση. Παρατηρήθηκε ότι για να σταματήσουν να δημιουργούνται φυσαλίδες χρειάστηκε επιπλέον  $\text{H}_2\text{O}_2$ , οπότε προστέθηκαν συνολικά 200mL πυκνού διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Το διάλυμα είχε ένα κίτρινο-καφέ χρώμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.5. Στη συνέχεια, το μίγμα αφέθηκε να αναδευτεί για περίπου 1 ώρα.



**Εικόνα 5.5.** Προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  στο μίγμα της αντίδρασης με σχηματισμό φυσαλίδων και αλλαγή του χρώματος σε κίτρινο – καφέ.

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 Büchner, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6.



**Εικόνα 5.6.** Διήθηση υπό κενό σε χωνί τύπου Büchner του μίγματος της αντίδρασης με χρήση διηθητικού χαρτιού για την παραλαβή του οξειδίου του γραφίτη.

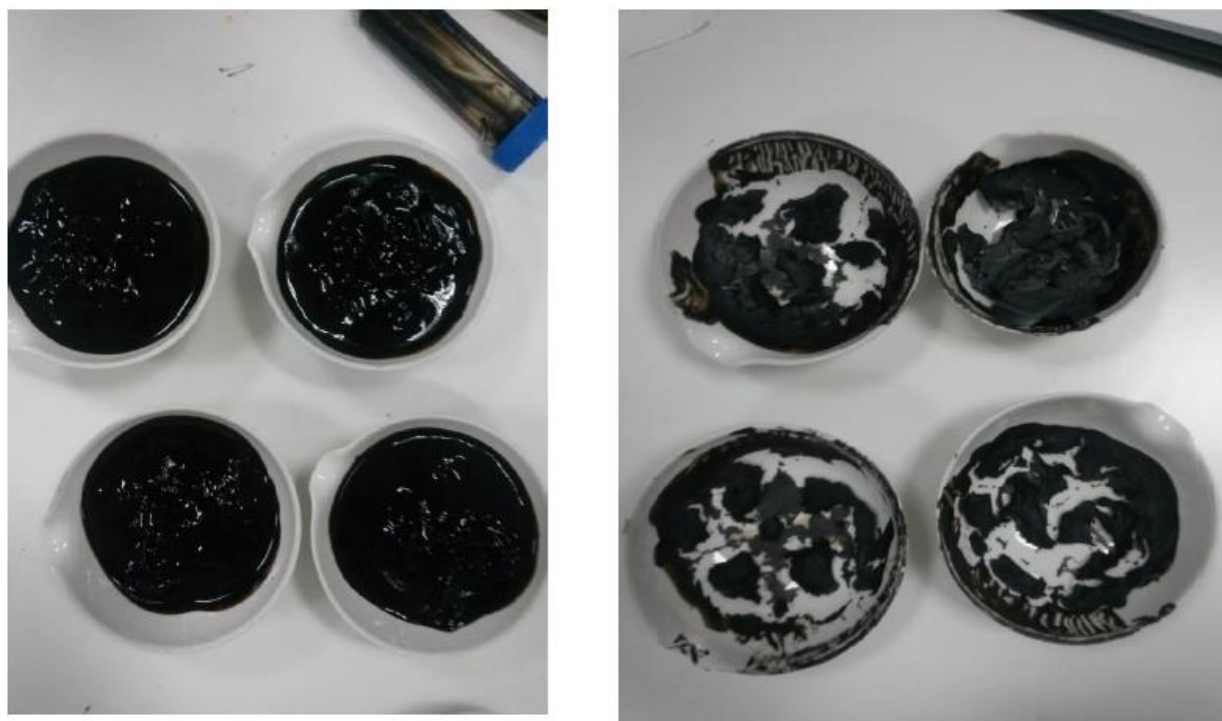
Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε να διηθηθεί όλο το βράδυ για την πλήρη αποστράγγιση του οξειδίου του γραφίτη από το διάλυμα της αντίδρασης. Μετά το τέλος της διήθησης, το οξείδιο του γραφίτη αφαιρέθηκε από το χωνί Büchner και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 2L μαζί με 1L αραιού υδατικού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl, περιεκτικότητας 3,6% w/w (το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με αραίωση 1/10 του πυκνού διαλύματος HCl). Το προκύπτον αιώρημα αναδεύτηκε για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.7.



**Εικόνα 5.7.** Ανάδευση του οξειδίου του γραφίτη με 1 L διαλύματος HCl περιεκτικότητας 3,6% w/w.

Έπειτα, ακολούθησε διήθηση του μίγματος σε χωνί Büchner, η οποία ολοκληρώθηκε σε περίπου 2 ώρες. Η διαδικασία αυτή της πλύσης με αραιό υδροχλωρικό οξύ και στη συνέχεια διήθηση σε χωνί Büchner επαναλήφθηκε συνολικά 4 φορές. Στη συνέχεια, έγινε πλύση του οξειδίου του γραφίτη με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, NaOH, με pH 10. Το οξύδιο του γραφίτη τοποθετήθηκε σε 1L διαλύματος υπερκάθαρου νερού και προστέθηκαν σταγόνες πυκνού διαλύματος NaOH μέχρι το pH να γίνει περίπου 10. Το αιώρημα, το οποίο προέκυψε, αναδεύτηκε για μία ημέρα και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα HCl μέχρι το pH να γίνει περίπου 1 και το αιώρημα διηθήθηκε εκ νέου μετά από μία ημέρα επιπλέον ανάδευση. Τέλος, ακολούθησαν 10 επιπλέον πλύσεις του οξειδίου του γραφίτη με υπερκάθαρο νερό. Στις πλύσεις αυτές 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 προέκυπτε από τη φυγοκέντρηση, ενώ το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε.

Το τελικό οξύδιο του γραφίτη το οποίο προέκυψε μετά τις πλύσεις τοποθετήθηκε σε πορσελάνινες κάψες οι οποίες τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού. Το οξύδιο του γραφίτη αφέθηκε να ξηρανθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για αρκετές ημέρες (περίπου 2 βδομάδες) μέχρι να διαπιστωθεί ότι η μάζα του παρέμενε αμετάβλητη.



**Εικόνα 5.8.** Φωτογραφίες των δειγμάτων οξειδίου του γραφίτη πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη ξήρανσή τους.

### 5.3. 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 500mL υπερκάθαρου νερού τοποθετήθηκε 1 g οξειδίου του γραφίτη (2 g/L GO) και το μίγμα τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (Elmasonic S30 ultrasonic bath) με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz . Επειδή η διεργασία μπορεί να διαρκέσει από 12 έως 18 ώρες (το μέγιστο που παρατηρήθηκε από όλες τις απολεπίσεις) και το σύνηθες είναι μέρος του νερού να εξατμιστεί λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η απορρόφηση. Για να εξαλειφθεί η πιθανότητα αυτή συμπληρώναμε με την κατάλληλη ποσότητα νερού και αναδεύαμε απαλά χωρίς να ανακινήσουμε τον πυθμένα, όπου έχει δημιουργηθεί ίζημα un-exfoliated GO.



Περίπου κάθε 2 ώρες λαμβάνονταν δείγμα και μετά από αραιώση 1/40 καταγράφονταν το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε μήκη κύματος από 200-600 nm. Όταν διαπιστωνόταν ότι η απορρόφηση πλέον δεν αυξανόταν πολύ και είχε σταθεροποιηθεί, η απολέπιση είχε τελειώσει. Το απολεπισμένο πλέον υπερκείμενο υδατικό αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου ενοποιούνταν από τα δύο ποτήρια ζέσεως σε ένα και τοποθετούνταν σε falcons των 50 ml, τα οποία στη συνέχεια φυγοκεντρούνταν στις 4000 rpm για 30 min, για την απομάκρυνση των βαρέων σωματιδίων του un-exfoliated GO. Συλλέγαμε το υπερκείμενο διάλυμα και απορρίπταμε το ίζημα.

#### **5.4. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) με ασκορβικό οξύ**

Για την αναγωγή του υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφενίου προς αναγμένο οξύτιδιο του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε ασκορβικό οξύ, ένα βιολογικό και φιλικό προς το περιβάλλον αναγωγικό. Η αναλογία γραφενίου/ασκορβικό οξύ που επιλέχθηκε για την αναγωγή ήταν 1/15.

Πιο αναλυτικά, σε κωνική φιάλη Erlenmeyer 2L προστέθηκε 1L υδατικό αιώρημα οξειδίου του γραφενίου (από το προηγούμενο βήμα) με 10g ασκορβικού οξέος. Έπειτα η φιάλη με το μίγμα τοποθετήθηκε στον μαγνητικό αναδευτήρα και αφέθηκε για 2 μέρες. Μετά προσθέσαμε ακόμα 5g ασκορβικού οξέος και αναδεύτηκε για ακόμα δύο μέρες για να σιγουρέψουμε την ολοκλήρωση της αναγωγής. Για να βεβαιωθούμε ότι η αντίδραση έχει τελειώσει, λαμβάναμε ένα δείγμα περίπου 2ml 2-3 φορές την ημέρα και μετρούσαμε το φάσμα του. Όταν διαπιστωνόταν ότι η απορρόφηση δεν έπεφτε άλλο και σταθεροποιούνταν, η αντίδραση είχε τελειώσει, όπως και συνέβαινε στις δύο μέρες. Το παραπάνω συμπέρασμα βασίζεται στο γεγονός ότι το ασκορβικό οξύ απορροφάει υπεριώδης ακτινοβολία και όσο προχωράει η αντίδραση, οξειδώνεται, και στη παραδοχή ότι, επειδή η συγκέντρωση του γραφενίου είναι πολύ μικρή στο συγκεκριμένο διάλυμα, η μέτρηση δεν επηρεάζεται.

Στη συνέχεια, το διάλυμα με το αναγμένο πλέον οξύτιδιο του γραφενίου μεταφερόταν στα falcons των 50ml για πλύσεις, έτσι φυγοκεντρούνταν για 15 mins. Το υπερκείμενο διάλυμα απορρίπτονταν προσεκτικά (ώστε να ελαχιστοποιήσουμε τις απώλειες του ιζήματος, που είναι το υλικό μας), και τα falcons ξαναγεμίζονταν με υπερκάθαρο νερό. Μετά από δέκα τέτοιες πλύσεις, το pH πήγαινε σχεδόν στο 7. Έπειτα,

τοποθετούνταν στην ψύξη στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για να παγώσουν, ώστε να μεταφερθούν για ξήρανση.

Η ξήρανση του ιζήματος έγινε με freeze drying (κρυοξηήρανση ή λυοφιλίωση) και διήρκησε περίπου 4 μέρες. Η απλή ξήρανση υπό κενό είχε σαν αποτέλεσμα την επαναστρωμάτωση (re-stacking) του υλικού μας και σε μορφή που έμοιαζε με τσόφλι αυγών, κάτι το οποίο δεν είχε προσροφητική ικανότητα.



**Εικόνα 5.9.** Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου μετά την κρυοξηήρανση.

## 5.5. Πειραματική διαδικασία προσρόφησης

### 5.5.1. Πειραματική διάταξη

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα δοχεία των 500ml με διπλό τοίχωμα, τα οποία ήταν συνδεδεμένα μέσω σωλήνα με ένα σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας (Minichiller, Haber), όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα. Το σύστημα αυτό διατηρούσε σταθερή τη θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τα δοχεία ήταν τοποθετημένα πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες ώστε να αναδεύονται σταθερά κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η απαιτούμενη ποσότητα ήταν 300ml διαλύματος και οι παράμετροι που άλλαζαν ήταν η συγκέντρωση των ουσιών ή/και του προσροφητή.



**Εικόνα 5.9.** Πειραματική διάταξη

### 5.5.2. Παρασκευή διαλυμάτων

Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν για τα πειράματα προσρόφησης οι συγκεντρώσεις των τριών ουσιών ήταν από 2,5 έως 20 ppm (αλλά πάντα η ίδια για όλες) και το pH ρυθμίστηκε στο 7. Πιο αναλυτικά, ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας η επιθυμητή ποσότητα από κάθε ουσία ξεχωριστά. Για τη ρύθμιση του pH του διαλύματος, οι

συγκεντρώσεις ήταν 0,35g/L όξινου φωσφορικού δινατρίου και 0,41g/L δισόξινου φωσφορικού καλίου. Έπειτα, όλες οι ουσίες διαλύονταν σε ογκομετρική φιάλη του 1L και τοποθετούνταν σε μαγνητικό αντιδραστήρα για 2-3 μέρες, ώστε να είμαστε σίγουροι ότι ουσίες έχουν διαλυθεί εντελώς.

## 5.6. Πειράματα προσρόφησης

### Γραφένιο (RGO)

Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία 25. Η συγκέντρωση του προσροφητή ήταν 100 mg/L ενώ άλλαζε μόνο η συγκέντρωση των ουσιών από 2,5 έως 20 ppm. Πιο συγκεκριμένα, για τη κινητική μελέτη της προσρόφησης, όπου μας ενδιαφέρει η κατασκευή της καμπύλης προσρόφησης και η εξακρίβωση του ακριβούς χρόνου τέλους της προσρόφησης, πάρθηκαν πιο συχνά και πιο πολλές μετρήσεις από 0 έως 9 ώρες. Για την θερμοδυναμική μελέτη, που μας ενδιαφέρει το τελικό αποτέλεσμα, λήφθηκαν μετρήσεις από 0 έως 6 ώρες. Λόγω ότι μέσω φυγοκέντρωση το δείγμα RGO δεν καθίζανε αποτελεσματικά, για την απομόνωσή του από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα ινών άνθρακα 0.45  $\mu\text{m}$  (Minisart GlassFiber syringe filters).

### Ενεργός Άνθρακας

Για τη σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας, και συγκεκριμένα ο Norit W35. Η συγκέντρωση των ουσιών ήταν σταθερή στα 10 ppm και μεταβάλλαμε μόνο τη συγκέντρωση προσροφητή από 25 έως 250 mg/L.

Κάθε φορά που λαμβάνονταν ένα δείγμα, 2mL περίπου, τοποθετούνταν σε κωνικά φιαλίδια Eppendorf για να φυγοκεντρηθούν για 15 mins στις 13000 rpm έτσι ώστε να καθιζήσει και να απομακρυνθεί το οξείδιο του γραφενίου ούτως ώστε να μην επηρεαστεί η μέτρηση.

Η φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε είναι η Eppendorf Microcentrifuge 5415D. Η συγκέντρωση των φαρμακευτικών ουσιών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) που θα αναπτυχθεί παρακάτω.



## 5.7. Μέθοδοι ανάλυσης και μέτρησης

### HPLC

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

Ο χρωματογράφος φέρει ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV-VIS) σειράς φωτοδιοδίων (Photodiode Array Detector) Waters 996. Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Zorbax Bonus-RP της Agilent (USA) με διαστάσεις 4,6 \* 150 mm και μέγεθος σωματιδίων 5  $\mu\text{m}$ . Η σύσταση της κινητής φάσης αποτελούταν από μίγμα 90% κατ' όγκο φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (phosphate buffer) συγκέντρωσης 5mM και 10% από ακετονιτρίλιο. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 30°C, ενώ ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 100  $\mu\text{L}$ . Η ροή ήταν 1 mL/min, η διάρκεια της εκάστοτε ανάλυσης ήταν 10 min, και ο χρόνος κατακράτησης ή έκλουσης (retention time) της ουσίας ήταν περίπου στα 4 min. Τέλος, το μήκος κύματος του ανιχνευτή ήταν από 210 έως 400nm.

### Προγράμματα υπολογιστή

Για την επεξεργασία και την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Microsoft Excel 2016 και το SigmaPlot 12.5. Για την κατασκευή όλων των γραφικών παραστάσεων, γραμμικών και μη γραμμικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, χρησιμοποιήθηκε το OriginPro 8.

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 6.1. Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα

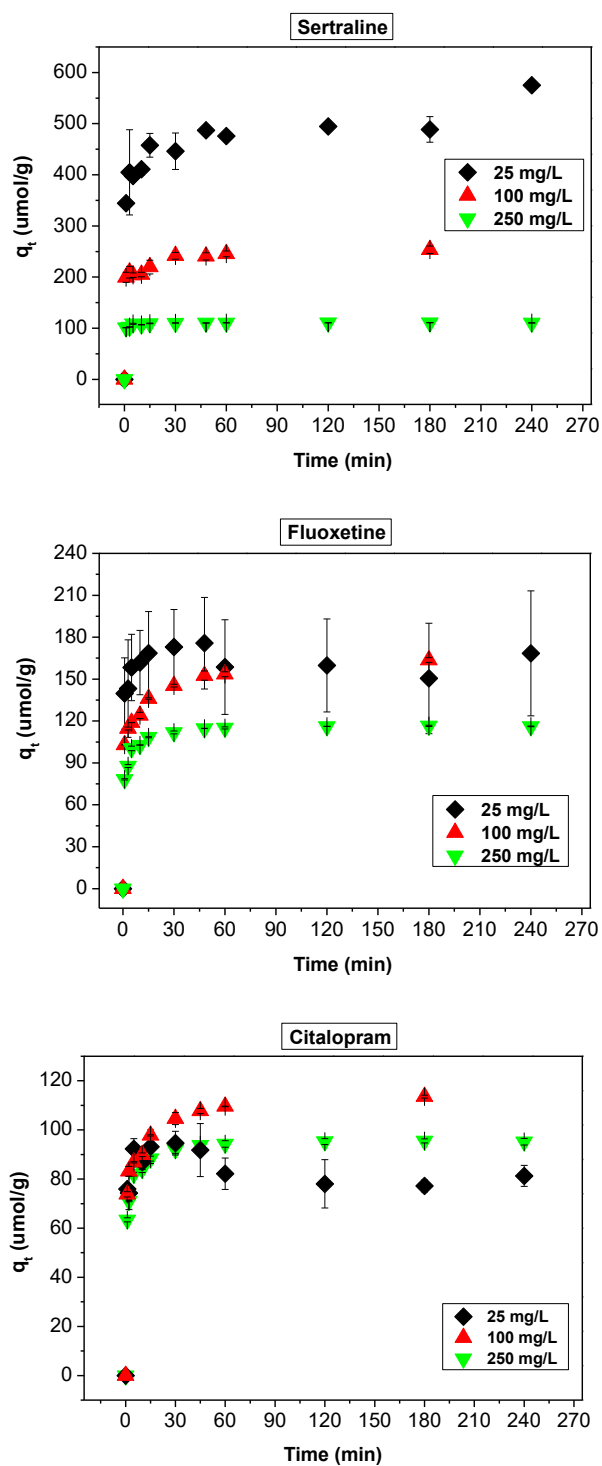
Αρχικά μελετήθηκε η προσρόφηση των τριών ουσιών σε υδατικά αιωρήματα ενεργού άνθρακα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα με τις ουσίες σε υπερκάθαρο νερό, αρχικής συγκέντρωσης 10 mg/L από τη κάθε μία. Σε 300 mL του παραπάνω διαλύματος προστέθηκαν 25, 100 και 250 mg/L ενεργού άνθρακα σε διπλά πειράματα για κάθε προαναφερθείσα συγκέντρωση προσροφητή. Τα μίγματα αναδεύτηκαν για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C και λαμβάνονταν δείγματα συστηματικά. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η ποσότητα της των ουσιών η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$$

όπου:

- $q_t$  είναι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, μετρημένη σε  $\mu\text{mol}$  ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού ( $\mu\text{mol/g}$ )
- $C_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας, μετρημένη σε  $\mu\text{mol/L}$
- $C_t$  είναι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας την χρονική στιγμή  $t$ , μετρημένη σε  $\mu\text{mol/L}$
- $V$  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 Σχήμα 6.1.

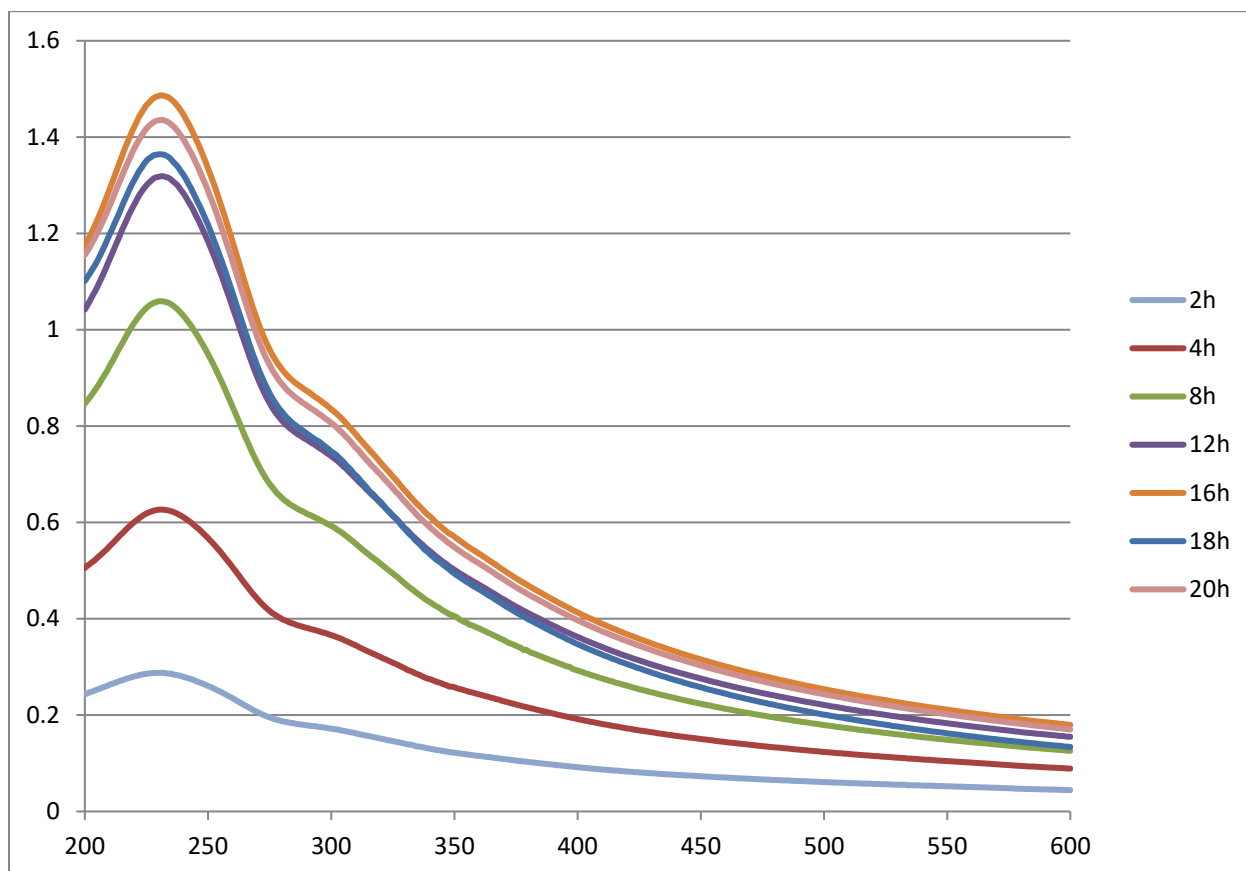


**Σχήμα 6.1.** Προσρόφηση της σερτραλίνης, φλουοξετίνης και σιταλοπράμης σε ενεργό άνθρακα σε διάφορες συγκεντρώσεις προσροφητή 25, 100 και 250 mg/L.  $[C_{\delta/\tau\omicron\varsigma}]=10\text{ppm}$

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τον ενεργό άνθρακα NORIT W35. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν περιείχαν τις τρεις ουσίες σε συγκεντρώσεις 10mg/L. Όπως φαίνεται, η μεγαλύτερη τιμή προσροφημένης μάζας ανά γραμμάριο προσροφητή ( $q_e$ ) τείνει να πραγματοποιείται σε μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή από 'τι στις μεγαλύτερες. Η προσρόφηση των 25mg/L ενεργού φαίνεται ότι δεν είναι ακριβής και έχει μεγάλες αποκλίσεις. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση του προσροφητή είναι μικρή, με αποτέλεσμα την μη ικανοποιητική προσρόφηση ( $C' = 90\% C_0$ ) και σαν συνέπεια την δημιουργία μεγάλων πειραματικών σφαλμάτων και αποκλίσεων στην λήψη των αποτελεσμάτων. Η πιο ακριβής και αποτελεσματική προσρόφηση είναι της σερτραλίνης, όπου και φαίνεται να ισχύει ο κανόνας ότι η προσροφημένη μάζα ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή είναι αντιστρόφως ανάλογη της συγκέντρωσης του προσροφητή.

## **6.2. Παρασκευή αναγμένου οξειδίου του γραφενίου**

Παρασκευάστηκαν διάφορα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) ακολουθώντας την εξής μεθοδολογία. Αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά αιωρήματα οξειδίου του γραφενίου (GO) τα οποία προέρχονταν με ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφίτη σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα λειτουργίας 37 kHz (Elmasonic S30 ultrasonic bath). Κατά την ακτινοβόληση 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 200-600 nm.



**Σχήμα 6.2.** Τα φάσματα απορρόφησης καθ' όλη τη διάρκεια απολέπισης ενός υδατικού αιωρήματος οξειδίου του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου.

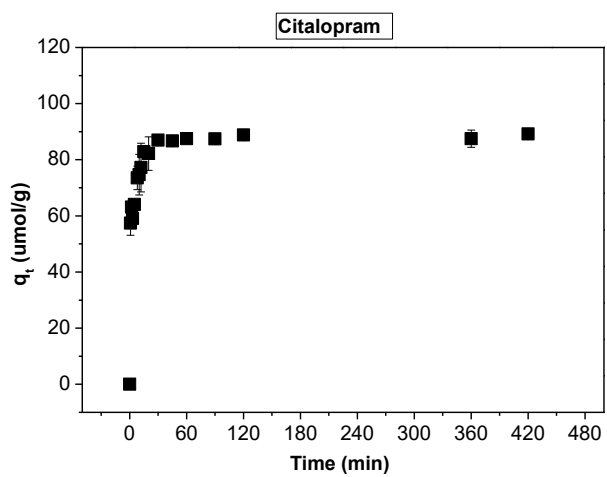
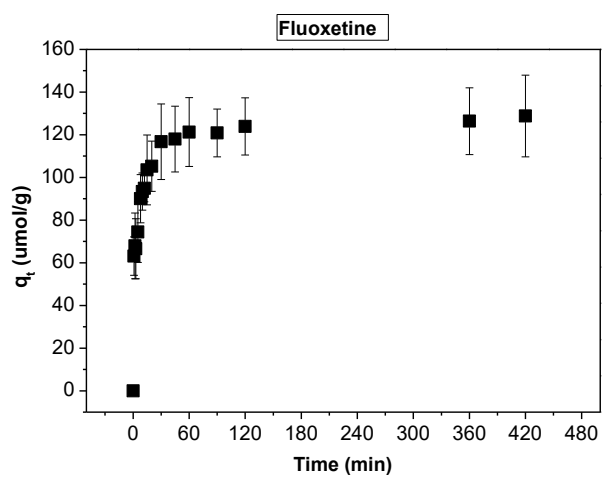
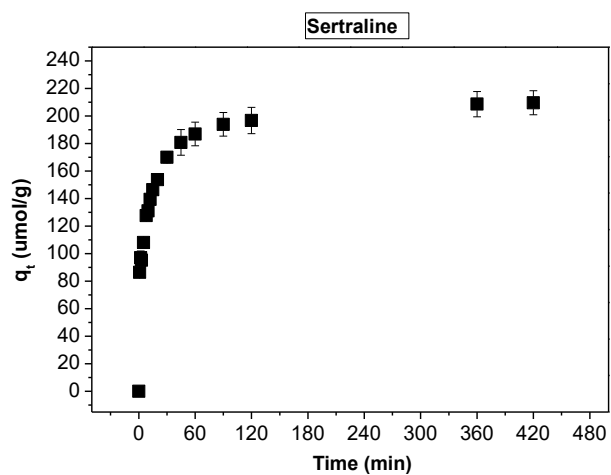
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2, το φάσμα απορρόφησης του υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει μία μέγιστη κορυφή η οποία εμφανίζεται σε μήκος κύματος περίπου 232 nm, καθώς και ένα ώμο (shoulder) ο οποίος εμφανίζεται περίπου στα 300 nm. Η μορφή αυτή του φάσματος είναι χαρακτηριστική των υδατικών αιωρημάτων 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 φυγοκέντρωση και το υπερκείμενο αιώρημα του οξειδίου του γραφενίου συλλέγεται ώστε να κατεργαστεί περαιτέρω με αναγωγή, όπως περιεγράφηκε στην ενότητα 5.4.

### **6.3. Προσρόφηση σε δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO)**

Στο επόμενο στάδιο της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε η προσρόφηση των ουσιών σε υδατικά αιωρήματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Για το σκοπό αυτό, σε 300 mL υδατικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 10ppm προστέθηκαν 100 mg των δειγμάτων αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) (τα οποία παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 5), και κάθε φορά το προκύπτον μίγμα αναδεύτηκε για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φαίνονται στο παρακάτω Σχήμα 6.3.

Όπως φαίνεται, η προσρόφηση της σερτραλίνης και της σιταλοπράμης φθάνει σε ισορροπία μετά από περίπου 7 ώρες, ενώ της σιταλοπράμης λίγο γρηγορότερα, χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις μεταξύ τους. Η υψηλότερη προσρόφηση ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή ήταν της σερτραλίνης με 210  $\mu\text{mol/g}$ , έπειτα της φλουοξετίνης με 130  $\mu\text{mol/L}$ , ενώ η λιγότερο προσροφημένη ουσία ήταν η σιταλοπράμη με 90  $\mu\text{mol/L}$ .



**Σχήμα 6.3.** Προσρόφηση της σερτραλίνης, φλουοξετίνης και σιταλοπράμης σε δείγματα RGO σε υδατικά διαλύματα. Συγκέντρωση προσροφητή=100mg/L,  $[C_{\delta/\tau\omicron\varsigma}]$ =10ppm

#### 6.4. Μοντελοποίηση των κινητικών δεδομένων

Στο επόμενο στάδιο της παρούσας εργασίας επιχειρήθηκε η μοντελοποίηση των κινητικών πειραματικών δεδομένων της διεργασίας της προσρόφησης σε διάλυμα σιταλοπράμης, φλουοξετίνης και σερτραλίνης στο δείγμα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου. Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο κινητικά μοντέλα προσρόφησης, συγκεκριμένα τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι εξισώσεις των κινητικών αυτών μοντέλων δίνονται στην ενότητα 3.4.

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 (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 (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  $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ , 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 των τριών ουσιών στα δείγματα 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.

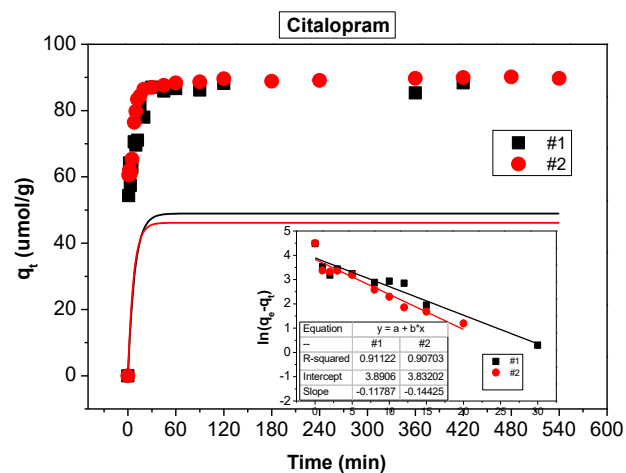
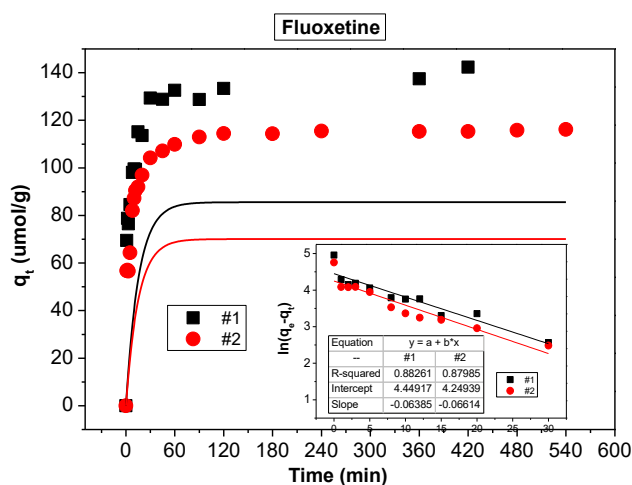
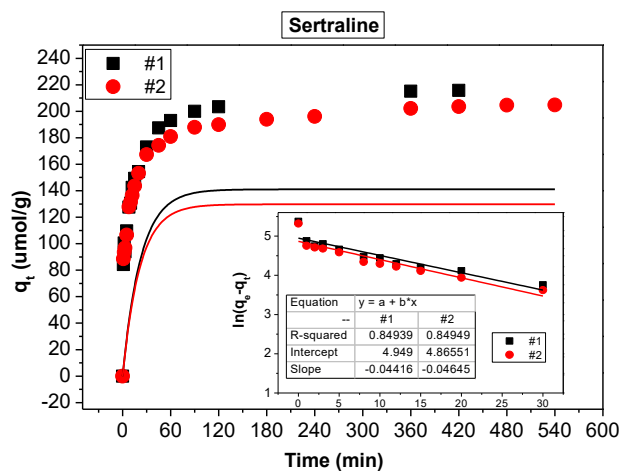
### 6.4.1. Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Αρχικά, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης της στα δείγματα RGO 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. Τα αποτελέσματα των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης φαίνονται στο Σχήμα 6.4, ενώ στον Πίνακα 6.1 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων  $k_1$  και  $q_e$  όπως προέκυψαν από τα δύο επαναληπτικά πειράματα προσρόφησης.

Όπως φαίνεται, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης,  $R^2$ , δεν ήταν αρκετά ικανοποιητικές, γεγονός που δείχνει τη κακή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το συγκεκριμένο κινητικό μοντέλο. Επίσης, η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης ισορροπίας  $q_e$ , όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης έχει μεγάλη απόκλιση από κοντά τη μέση τιμή των αντίστοιχων πειραματικών τιμών.

**Πίνακας 6.1.** Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης για την προσρόφηση των τριών ουσιών στα δείγματα RGO

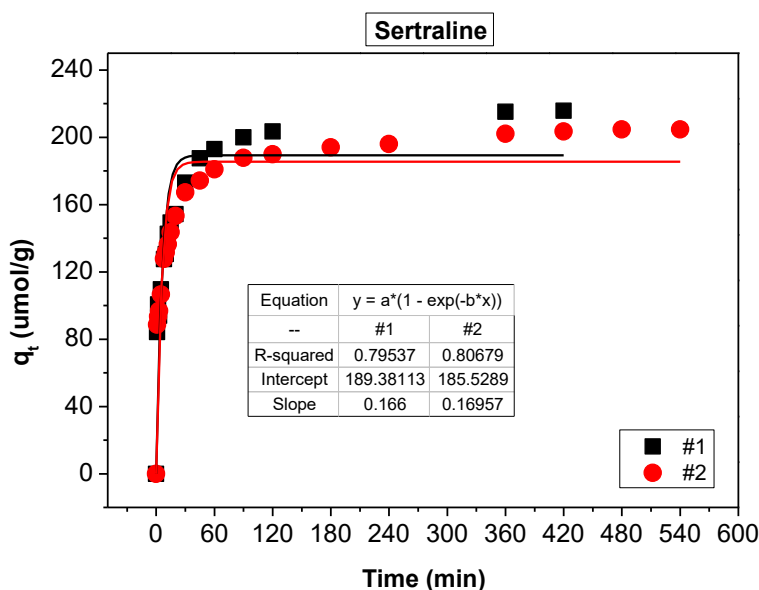
Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Ουσία		
		Σερτραλίνη	Φλουοξετίνη	Σιταλοπράμη
Linear PFO	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	0.0453	0.0650	0.131
Nonlinear PFO		0.168	0.295	0.720
Linear PFO	$q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	135.4	77.8	47.5
Nonlinear PFO		187.5	115.8	82.6
Linear PFO	$R^2$	0.8494	0.8812	0.9091
Nonlinear PFO		0.8011	0.8235	0.8486

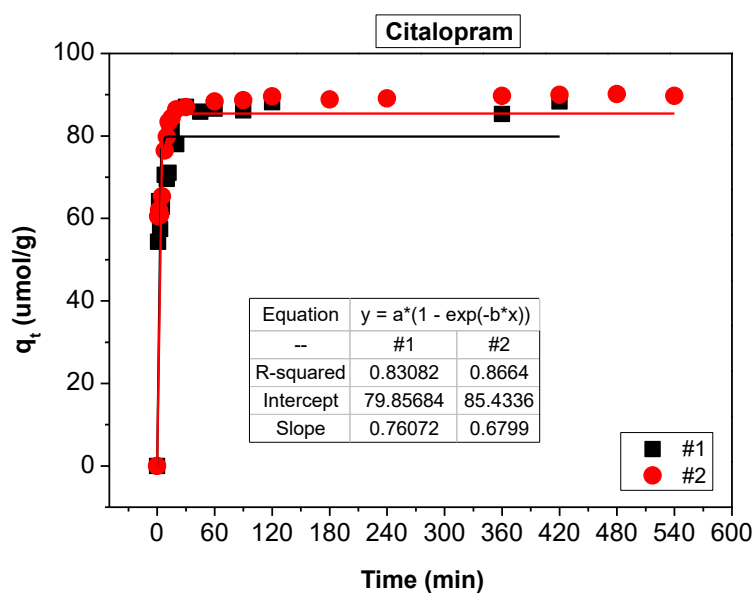
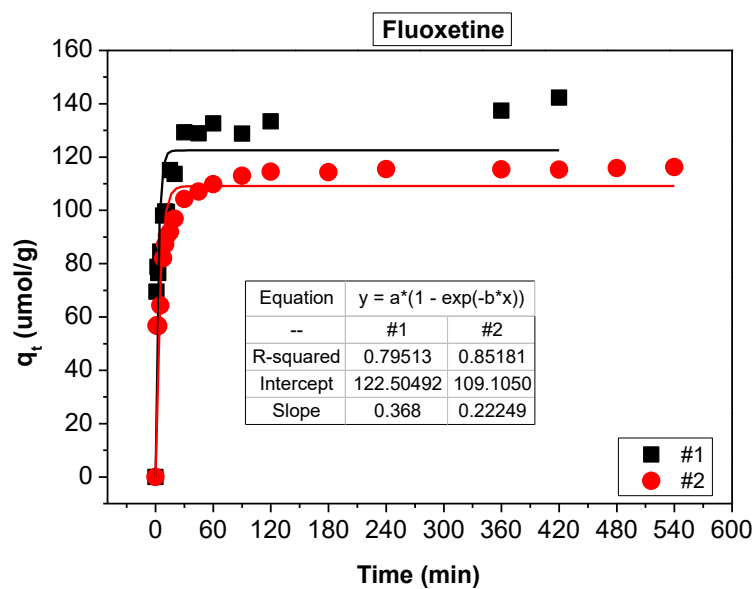


**Σχήμα 6.4.** Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης του RGO χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης (εφεξής, συντομογραφικά θα ονομάζεται nonlinear PFO), δηλαδή της εξίσωσης. Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά δεδομένα εισήχθησαν στο λογισμικό Origin Pro 8 και χρησιμοποιώντας την εκθετική εξίσωση (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 φαίνονται στο Σχήμα 6.5, ενώ στον Πίνακα 6.1 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων  $k_1$  και  $q_e$ .

Η μη γραμμική μορφή του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα πιο ικανοποιητικά από τη γραμμική της μορφή, όσον αφορά την τελική τιμή της προσροφημένης ουσίας ( $q_e$ ), αλλά ο συντελεστής συσχέτισης είναι, και σε αυτή την περίπτωση σχετικά χαμηλός.





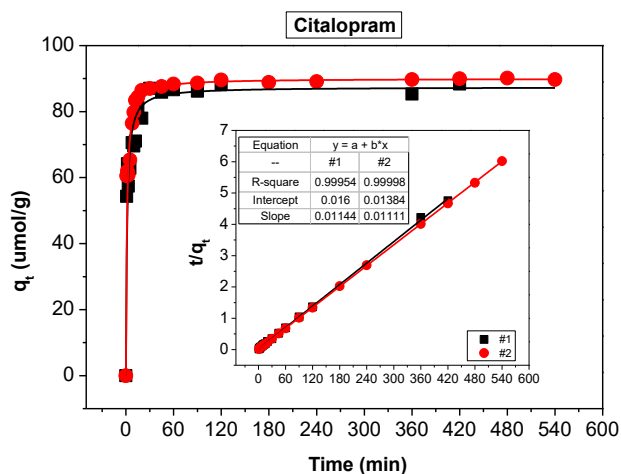
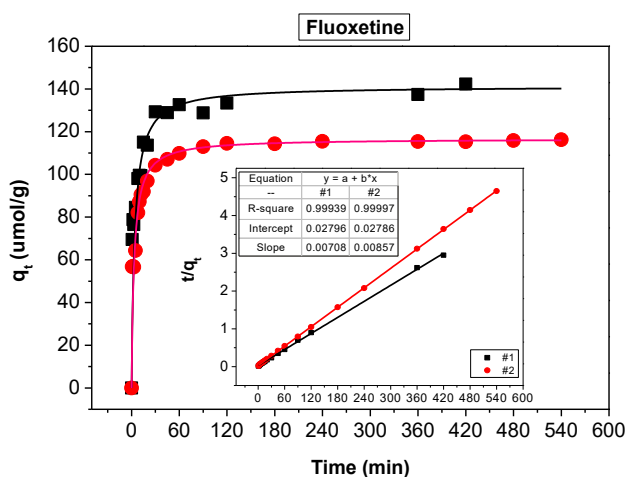
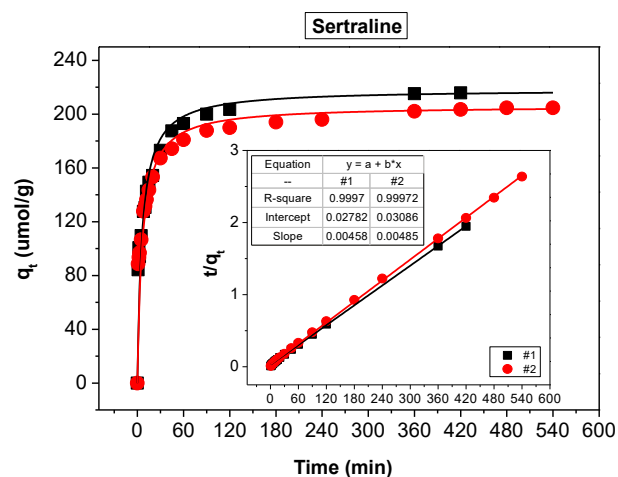
**Σχήμα 6.5.** Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης του RGO χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

### 6.4.2. Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης στα δείγματα RGO 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 στο Σχήμα 6.6 και στο Πίνακα 6.2 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων  $k_2$  και  $q_e$  για τις τρεις ουσίες.

**Πίνακας 6.2.** Κινητικές παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης της γραμμικής και μη γραμμικής μεθόδου για την προσρόφηση των τριών ουσιών στο δείγμα RGO.

Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Ουσία		
		Σερτραλίνη	Φλουοξετίνη	Σιταλοπράμη
Linear PSO	$k_2$ (g·μmol <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	0.000758	0.00221	0.00855
Nonlinear PSO		0.001450	0.00380	0.01333
Linear PSO	$q_e$ (μmol/g)	212.3	129.0	88.7
Nonlinear PSO		198.1	122.7	86.5
Linear PSO	$R^2$	0.9997	0.9997	0.9998
Nonlinear PSO		0.9237	0.9360	0.9443

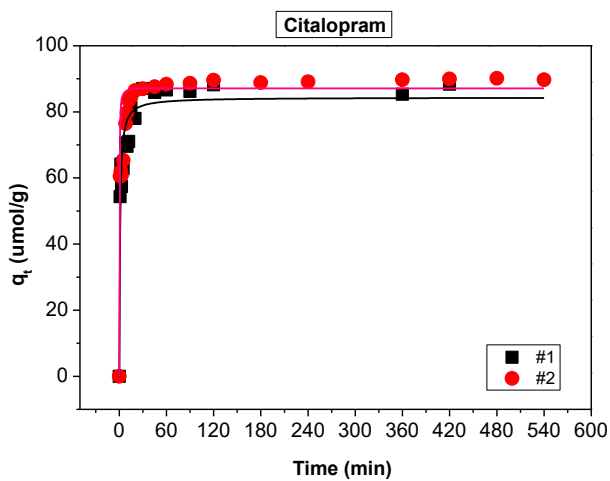
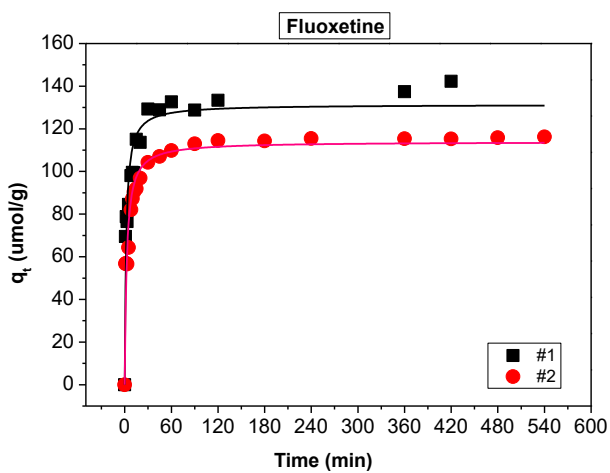
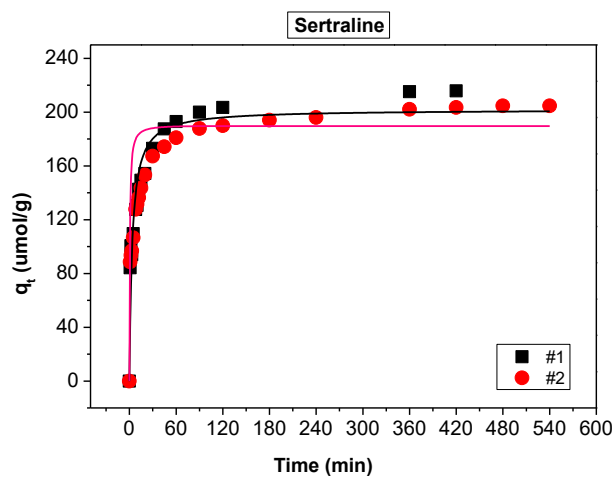


**Σχήμα 6.6.** Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης του RGO χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.

Τέλος, επιχειρήθηκε η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των τριών ουσιών στα δείγματα RGO 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 στο Σχήμα 6.7 και στο Πίνακα 6.2 δίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων  $k_2$  και  $q_e$  για τις τρεις ουσίες. Αξίζει να τονιστεί ότι το η γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης προσομοίωσε αποτελεσματικότερα τα πειραματικά δεδομένα, με συντελεστή συσχέτισης,  $R^2$ , μεγαλύτερο από 0,999.





**Σχήμα 6.7.** Κινητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης του RGO χρησιμοποιώντας τη μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.2, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης μη γραμμικών εξισώσεων είναι κατά κανόνα ελάχιστα μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης των γραμμικών εξισώσεων, αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί με αντίστοιχες μελέτες οι οποίες έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία (Ho et al., 2006, El-Khaiary et al., 2010, Tseng et al., 2014). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε γενικές γραμμές το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης στη μη γραμμική του μορφή προσομοιάζει ακριβέστατα τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης των ουσιών στο δείγμα RGO.

## 6.5. Ισόθερμες προσρόφησης

Στο στάδιο αυτό, επιχειρήθηκε η περαιτέρω διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO) μέσω πειραμάτων ισορροπίας (ισόθερμες). Τα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας επεξεργάστηκαν με τα μοντέλα των Freundlich και Langmuir στη γραμμική τους και μη γραμμική τους μορφή. Η μελέτη έγινε στους 25 °C. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν διαλύματα διάφορων συγκεντρώσεων, και πιο συγκεκριμένα 2.5, 5, 10 και 20 ppm. Σε κάθε διάλυμα, η συγκέντρωση των τριών ουσιών ήταν η ίδια μεταξύ τους. Σε 300 mL των παραπάνω διαλυμάτων προστέθηκαν 30mg RGO (100 mg/L) και τα πειράματα έγιναν διπλά για κάθε προαναφερθείσα συγκέντρωση ουσιών. Τα μίγματα αναδεύοντουσαν για 6 ώρες και έχοντας υπόψη ότι μας ενδιέφερε οι τελικές τιμές της προσρόφησης, λαμβάνονταν δείγματα λιγότερο συστηματικά απ' ότι στα κινητικά πειράματα, Για την εξαγωγή των γραφημάτων, χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των διπλών πειραμάτων για κάθε συγκέντρωση διαλύματος.

### 6.5.1. Ισόθερμος Langmuir

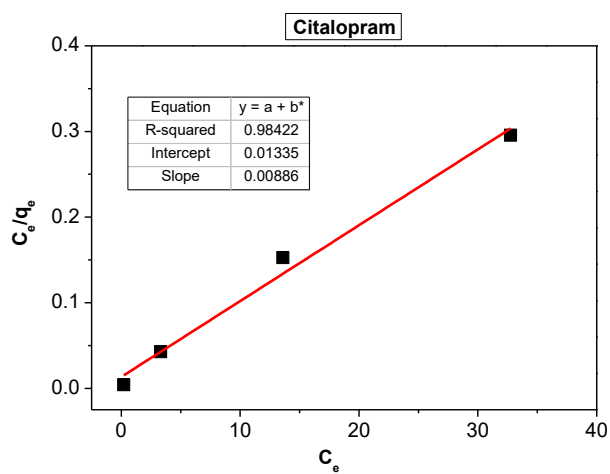
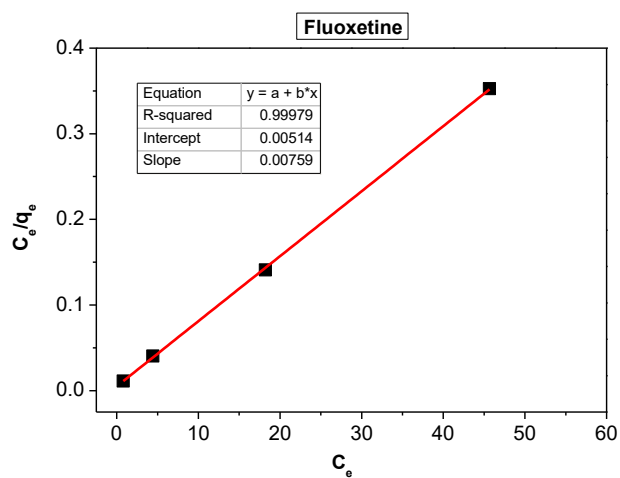
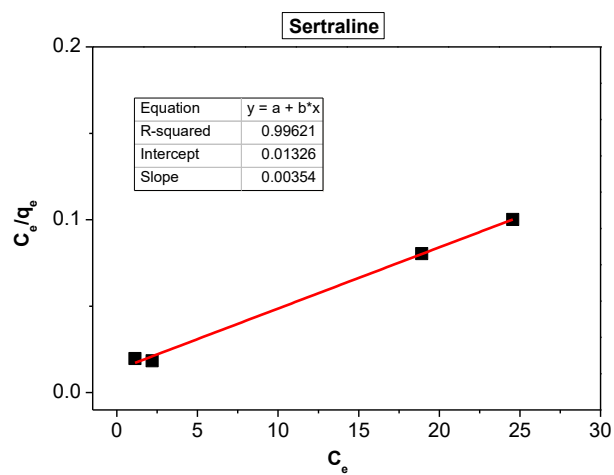
Για την εξαγωγή των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης, αρχικά χρησιμοποιήθηκε το μοντέλου Langmuir στη γραμμική του μορφή, σύμφωνα με την εξίσωση  $q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$ . Πιο συγκεκριμένα, υπολογίσθηκε ο μέσος όρος των τιμών  $C_e$  και  $q_e$  των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης για κάθε ζεύγος πειραμάτων ίδιας αρχικής συγκέντρωσης και κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση του  $C_e/q_e$  συναρτήσει της  $C_e$ . Με γραμμική παλινδρόμηση προέκυψε η κλίση της ευθείας (η οποία ισούται με

$1/q_m$ ) και η τεταγμένη επί την αρχή (η οποία ισούται με  $1/q_m K_L$ ), και έτσι προέκυψε η τιμή της  $q_m$  (μέγιστη προσροφημένη μάζα ανά γραμμάριο προσροφητή) και ο συντελεστής  $K_L$  (L/ $\mu$ mol). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.8, ενώ στον Πίνακα 6.3 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων  $q_m$  και  $K_L$ , καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  την μεθόδου. Όπως φαίνεται, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης,  $R^2$ , ήταν αρκετά ικανοποιητικές (κοντά στη μονάδα), γεγονός που δείχνει τη πολύ καλή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το εν λόγω θερμοδυναμικό μοντέλο.

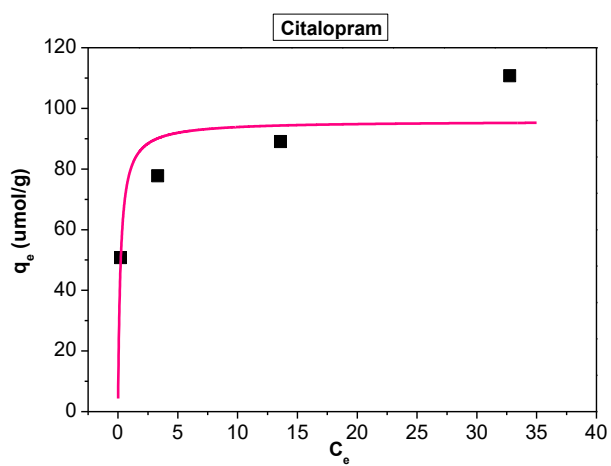
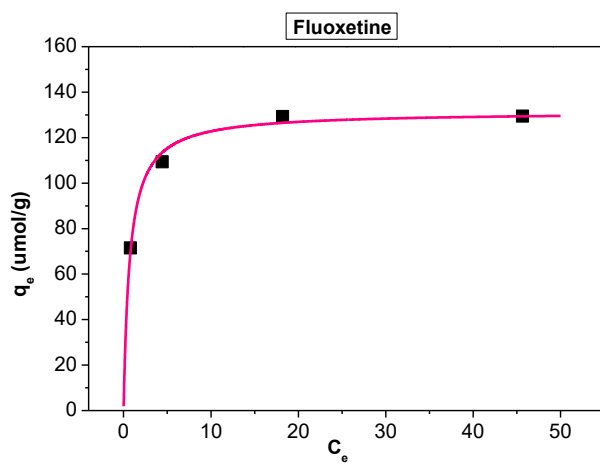
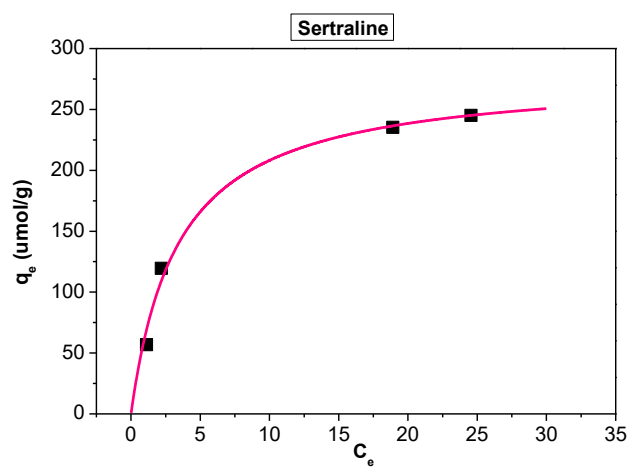
**Πίνακας 6.3.** Παράμετροι ισορροπίας των ισόθερμων καμπυλών στους 25 °C της προσρόφησης των τριών ουσιών στο δείγμα RGO σύμφωνα με το μοντέλου του Langmuir.

Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Ουσία		
		Σερτραλίνη	Φλουοξετίνη	Σιταλοπράμη
Linear Langmuir	$K_L$ ( $h^{-1}$ )	0.2670	1.4767	0.6637
Nonlinear Langmuir		0.2931	1.4334	4.7623
Linear Langmuir	$q_m$ ( $\mu$ mol/g)	282.5	131.8	112.9
Nonlinear Langmuir		279.2	131.4	95.8
Linear Langmuir	$R^2$	0.9962	0.9998	0.9842
Nonlinear Langmuir		0.9899	0.9880	0.7702

Έπειτα, έγινε η συσχέτιση με τη μη γραμμική μορφή του μοντέλου του Langmuir. Τα πειραματικά δεδομένα εισήχθησαν στο Sigmaplot, τα οποία προσομοιάστηκαν με τη μη γραμμική εξίσωση «hyperbola modified 1», και οι σταθερές  $a$  και  $b$  που εξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό της νέας καμπύλης σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση της γραμμικής μορφής. Στο τέλος προστέθηκε η γραφική παράσταση  $C_e-q_e$  για να συμπεραθεί πόσο καλά τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζονται από τη γραμμική εξίσωση Langmuir. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.9, ενώ στον Πίνακα 6.3 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων  $q_m$  και  $K_L$ , καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  την μεθόδου. Όπως φαίνεται, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης,  $R^2$ , ήταν αρκετά ικανοποιητικές, αν και μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές του γραμμικού μοντέλου, γεγονός που δείχνει τη πολύ καλή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το εν λόγω θερμοδυναμικό μοντέλο.



**Σχήμα 6.8.** Η ισόθερμες καμπύλες του Langmuir στη γραμμική τους μορφή.



**Σχήμα 6.9.** Η ισόθερμες καμπύλες του Langmuir στη μη γραμμική τους μορφή.

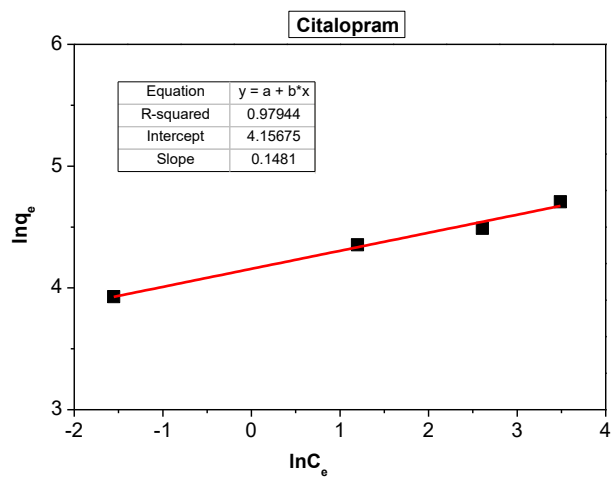
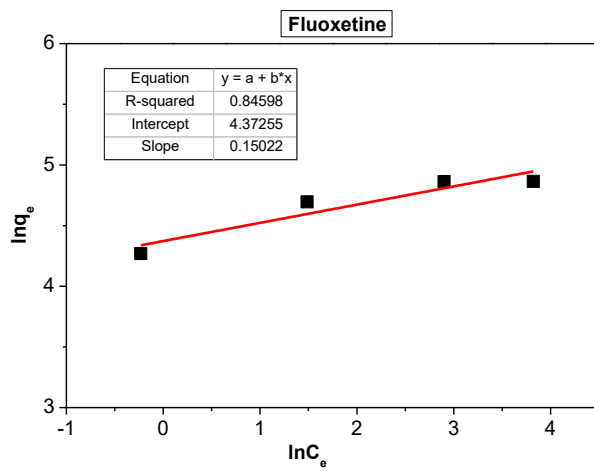
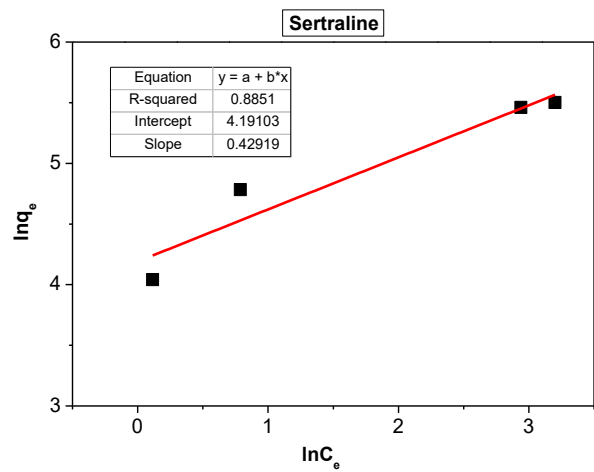
### 6.5.2. Ισόθερμος Freundlich

Στη συνέχεια, έγινε η προσομοίωση του μοντέλου Freundlich στη γραμμική του μορφή, μέσω της εξίσωσης  $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ . Πιο συγκεκριμένα, υπολογίσθηκε ο μέσος όρος των τιμών  $C_e$  και  $q_e$  των δύο επαναληπτικών πειραμάτων προσρόφησης για κάθε ζεύγος πειραμάτων ίδιας αρχικής συγκέντρωσης και κάνοντας γραφική παράσταση του  $\ln q_e$  συναρτήσει του  $\ln C_e$ , προκύπτουν οι σταθερές Freundlich και καθώς και το  $R^2$ . Με γραμμική παλινδρόμηση προέκυψε η κλίση της ευθείας (η οποία ισούται με  $1/n$ ) και η τεταγμένη επί την αρχή (η οποία ισούται με  $\ln K_F$ ). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.10, ενώ στον Πίνακα 6.4 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων  $n$  και  $K_F$ , καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  την μεθόδου.

**Πίνακας 6.4.** Παράμετροι ισορροπίας των ισόθερμων καμπυλών στους 25 °C της προσρόφησης των τριών ουσιών στο δείγμα RGO, σύμφωνα με το μοντέλο του Freundlich .

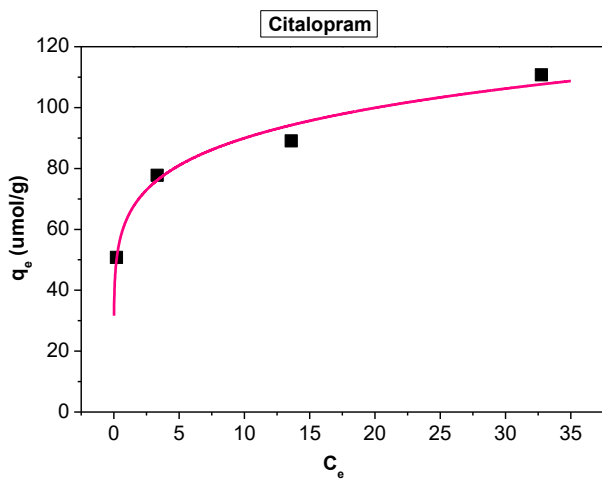
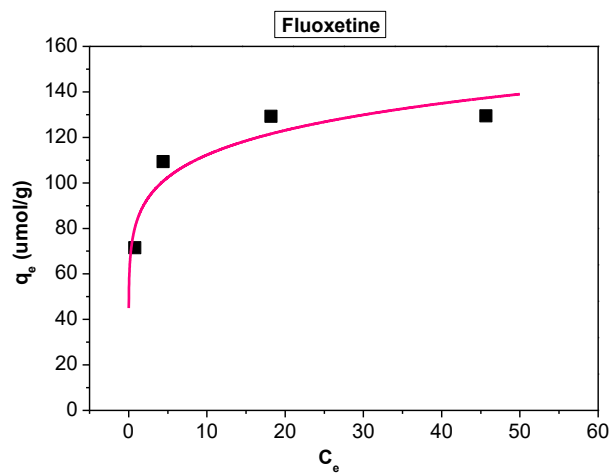
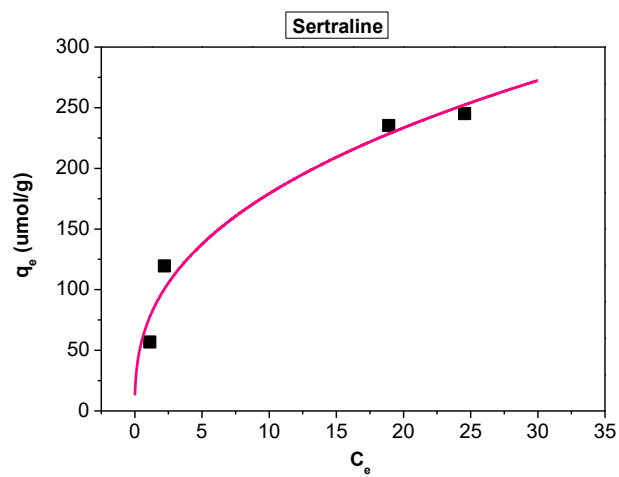
Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Ουσία		
		Σερτραλίνη	Φλουοξετίνη	Σιταλοπράμη
Linear Freundlich	$K_F$ ( $h^{-1}$ )	66.091	79.246	63.864
Nonlinear Freundlich		74.439	82.756	63.500
Linear Freundlich	$n$	2.3	6.7	6.8
Nonlinear Freundlich		2.6	7.5	6.6
Linear Freundlich	$R^2$	0.8851	0.8460	0.9794
Nonlinear Freundlich		0.9642	0.8787	0.9788

Έπειτα, έγινε η συσχέτιση με τη μη γραμμική μορφή του μοντέλου του Freundlich. Τα πειραματικά δεδομένα εισήχθησαν στο Sigmaplot, τα οποία προσομοιάσθηκαν με τη μη γραμμική εξίσωση «Power, 2 parameter», και οι σταθερές  $a$  και  $b$  που εξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό της νέας καμπύλης σύμφωνα με την εξίσωση  $q_e = K_F C_e^{1/n}$ . Στο τέλος προστέθηκε η γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 6.11 και στον Πίνακα 6.4.



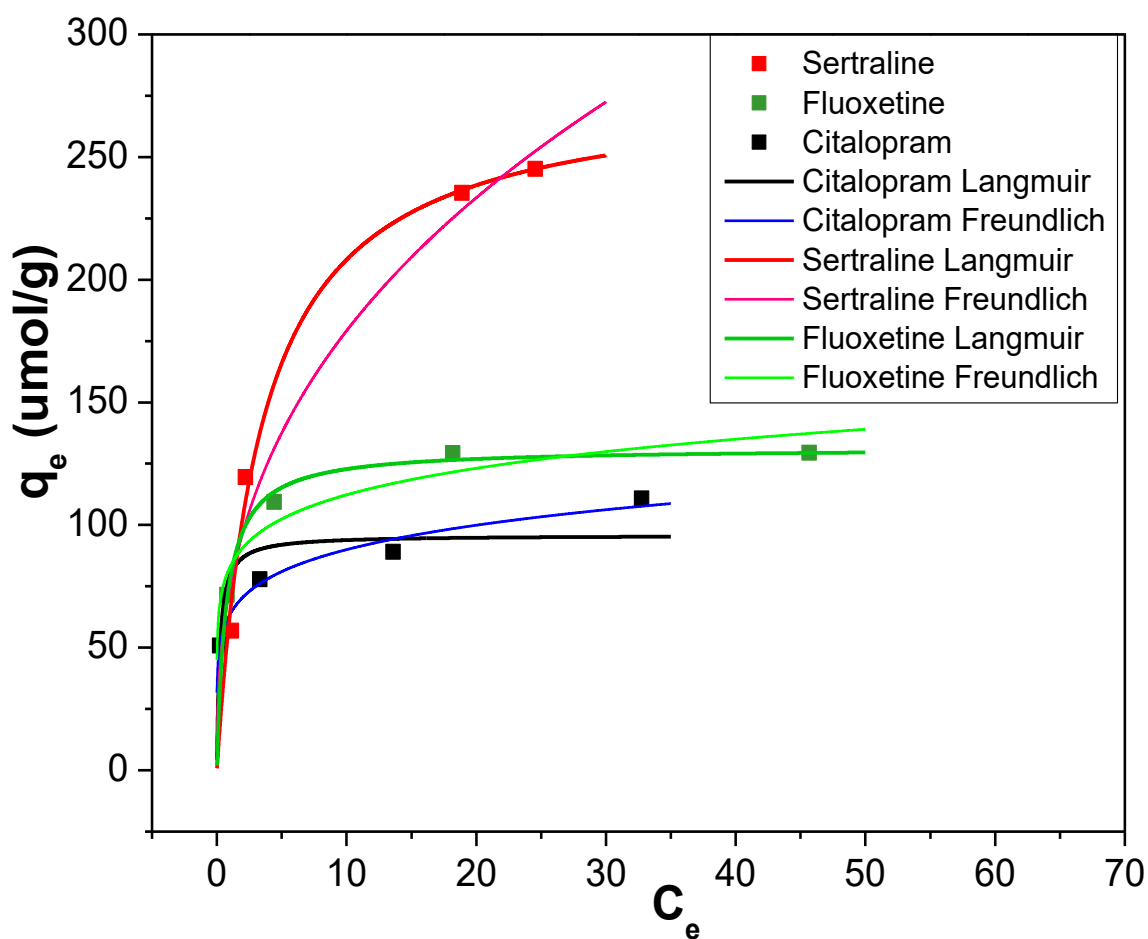
**Σχήμα 6.10.** Οι ισόθερμες καμπύλες του Freundlich στη γραμμική τους μορφή.





**Σχήμα 6.11.** Οι ισόθερμες καμπύλες του Freundlich στη μη γραμμική τους μορφή.

Από τον Πίνακα 6.4 φαίνεται ότι το μοντέλο του Langmuir ανταποκρίνεται καλύτερα από αυτό του Freundlich. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από τους συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ). Ο συντελεστής που αντιστοιχεί στην καμπύλη του Langmuir είναι μεγαλύτερος από αυτόν του Freundlich και πολύ κοντά στη μονάδα.



**Σχήμα 6.12.** Οι ισόθερμες καμπύλες του Langmuir και του Freundlich των τριών ουσιών.

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

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

- Η προσροφητική ικανότητα του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου, όσον αφορά την προσρόφηση διαλυμάτων σερτραλίνης, φλουοξετίνης και σιταλοπράμης, είναι εξαιρετική ως προς την προσρόφηση της σερτραλίνης και της φλουοξετίνης, ενώ όχι τόσο ικανοποιητική ως προς τη σιταλοπράμη.
- Η κινητική της προσρόφησης αποδίδεται καλύτερα με το γραμμικό αλλά και με το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης (2<sup>ης</sup>) τάξης.
- Ο μόνος επιτυχής τρόπος παρασκευής του RGO ήταν όταν η τελική ξήρανση έγινε με κρυοξήρανση, ώστε να αποφεύγεται η επαναστρωμάτωση (re-stacking) του υλικού.
- Το γραμμικό και το μη γραμμικό θερμοδυναμικό μοντέλο του Langmuir προσομοιάζουν πολύ καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μοντέλα του Freundlich.

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, επιγραμματικά διατυπώνονται οι ακόλουθες προτάσεις:

- Βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής του GO και του RGO
- Χρήση διαφορετικών αναγωγικών αντιδραστηρίων για την αναγωγή του GO σε RGO
- Λεπτομερής χαρακτηρισμός του υλικού
- Μελλοντικά προτείνεται να γίνει μελέτη της προσρόφησης και σε άλλες φαρμακευτικές ουσίες, ώστε να εξακριβωθεί η αποτελεσματικότητα του RGO ως προσροφητικό υλικό ως προς αυτές.
- Επίσης προτείνεται να μελετηθούν οι προσροφητικές ιδιότητες και άλλων υλικών, όπως για παράδειγμα το biochar, το οποίο προέρχεται από καύση της βιομάζας και χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό.
- Η προσρόφηση προτείνεται σαν διαδικασία απομάκρυνσης οργανικών ρύπων, αφού χρησιμοποιείται ευρέως και δεν δημιουργεί τοξικό παραπροϊόν κατά την εφαρμογή της.

## Παραπομπές

- Brausch, J.M., Connors, K.A., Brooks, B.W., Rand, G.M., 2012. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review of Recent Toxicological Studies and Considerations for Toxicity Testing. In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 218, D.M. Whitacre (ed.), Springer Science & Business Media, USA
- Calisto, V., Esteves, V.I., 2009. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. Chemosphere 77, 1257–1274
- Chawdhury S., Balasubramanian R., 2014. Recent advances in the use of graphene family nano-adsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater.
- 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>
- Drugs and environment, Tyrpenou A.E. DVM
- Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, Journal of Physical Chemistry Vol.57A, (1906) pp. 385-470.
- Huang X., Qi X., Freddy Boey F., Zhang H., 2012. Graphene-based composites. Chemical Society Reviews 41, 666–686. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15078B>
- Hummers Jr. W.S., Offeman R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide, Journal of the American Chemical Society, 80, 1339–1339
- Kyzas G. , Deliyanni E., Matis K., 2013. Graphene Oxide and its application as an adsorbent for waste water treatment.
- Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, Vol.40, (1918), pp. 1361-1403.
- 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>
- Metcalfe, C.D., Chu, S., Judt, C., Li, H., Andrews, D., 2010. Antidepressants and their metabolites in municipal wastewater and downstream exposure in an urban watershed. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 29, No. 1, 79–89.

- Mukhopadhyay P. and Gupta R.K., 2012. Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Nikolaou, A., Meric, S., Fatta, D., 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1225–1234.
- 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>
- Rashed M. N., 2013. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater
- Singh V., Joung 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>
- 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>
- Wang S., Sun H. , 2013. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene based materials. *Chemical Engineering Journal* 226, 336-347.
- Xu J. Yang S.T., Luo J., 2013. Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification. *Review Inorganic Chemistry* 2013, 33(2-3): 139-160
- 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>