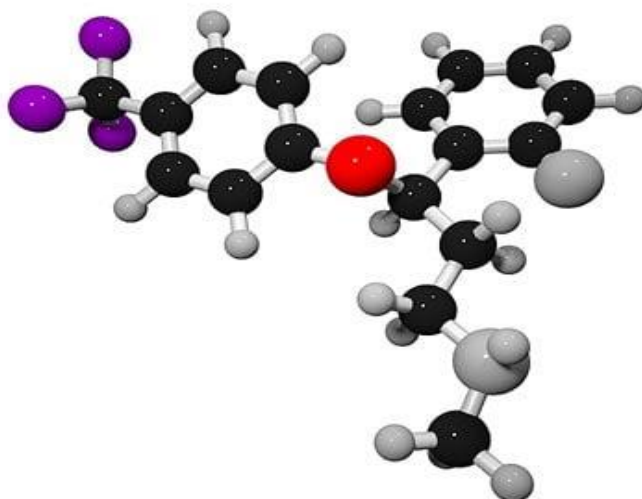




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΤΗΝ ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΟΥΣΕΙΝ ΜΑΡΙΑ – ΓΕΩΡΓΙΑ



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Νικόλαος Ξεκκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Δρ. Τυροβολά Κωνσταντίνα, ΕΔΙΠ

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, Επίκουρη Καθηγήτρια

Περίληψη

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, είχε ως στόχο την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ανθρακούχων προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από την υδατική φάση. Πιο αναλυτικά, έγινε διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου RGO#1, για την απομάκρυνση της αντικαταθλιπτικής ουσίας Fluoxetine.

Παράλληλα, διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς και η υδατική μήτρα, στην προσρόφηση της αντικαταθλιπτικής ουσίας.

Η προσρόφηση της Fluoxetine στα δείγματα αναγμένου οξειδίου του γραφενίου RGO#1, μελετήθηκε με τα μοντέλα Langmuir (συντελεστής συσχέτισης $R^2=0.99$) και Freundlich (συντελεστής συσχέτισης $R^2=0.92$). Η μέγιστη συγκέντρωση της Fluoxetine στην επιφάνεια του στερεού RGO#1, στους 40°C είχε την μεγαλύτερη τιμή 0,581 $\mu\text{mol/mg}$, σε σχέση με τις τιμές των θερμοκρασιών 10°C και 25°C, οι οποίες ήταν 0,378 $\mu\text{mol/mg}$ και 0,483 $\mu\text{mol/mg}$ αντίστοιχα. Επιπλέον, η αύξηση του pH επηρεάζει θετικά την προσρόφηση. Επίσης, η προσροφητική ικανότητα της Fluoxetine σε RGO#1 μειώνεται παρουσία λυμάτων.

Τέλος, έγινε θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης της Fluoxetine σε RGO#1, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η θερμοδυναμική μελέτη, έδειξε ότι η προσρόφηση της Fluoxetine είναι μια αυθόρμητη και ενδόθερμη διαδικασία. Επίσης, το θετικό πρόσημο της πρότυπης εντροπίας ΔS^0 υποδεικνύει ότι η Fluoxetine έχει συγγένεια με το ανθρακούχο προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.

Abstract:

The main purpose of this thesis was to study the adsorption capacity of carbon adsorbents in order to remove organic pollutants from the aqueous phase. Specifically the adsorption capacity of reduced graphene oxide RGO#1 was investigated to remove the antidepressant Fluoxetine.

Furthermore, the effect of various factors such as temperature, pH, ionic strength and the presence of wastewater was investigated on the adsorption of the antidepressant on RGO#1.

The adsorption of Fluoxetine on RGO # 1 was studied with the Langmuir model (correlation coefficient $R^2 = 0.99$) and Freundlich model (correlation coefficient $R^2 = 0.92$), at three different temperatures. The adsorption capacity at 40°C had the highest value 0,581 $\mu\text{mol/mg}$, compared with the values of temperatures of 10°C and 25°C, which were 0.378 $\mu\text{mol/mg}$ and 0.483 $\mu\text{mol/mg}$, respectively. In addition, the increase in pH positively affects adsorption. The adsorption capacity on RGO#1 was reduced in the presence of synthetic wastewater.

Finally, a thermodynamic study of adsorption on RGO#1 was carried out at three different temperatures. In conclusion; the thermodynamic study indicated that the adsorption reaction was a spontaneous and endothermic process. In addition, the standard entropy ΔS^0 indicated that Fluoxetine had an affinity for the material RGO#1 that was used in the particular thesis.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας-Μικρορύπανσης της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης ,κατά την διάρκεια του Ακαδημαϊκού έτους 2018-2019.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Ξεκουκουλωτάκη Νίκο, για την άψογη συνεργασία και την καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ, στην κ. Τυροβολά Κωνσταντίνα για την πολύτιμη βοήθειά της τόσο για την διεκπεραίωση των πειραμάτων στο εργαστήριο και την συγγραφή της διπλωματικής, όσο και για την στήριξη της ψυχολογικά.

Ακόμα, θέλω να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή για την συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τις συμφοιτήτριες και φίλες μου, Έλενα Βαλκάνου και Φρόσω Κοσσυβάκη για την στήριξη τους, την άψογη συνεργασία και την ανιδιοτελή βοήθεια τους, στο εργαστήριο κατά την περάτωση των διπλωματικών μας εργασιών.

Τέλος, θα ήθελα να δώσω ένα θερμό ευχαριστώ, στη οικογένεια μου , και στους φίλους μου, για τη τεράστια υποστήριξή τους και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν στην διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	ii
Abstract	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Ευχαριστίες.....	ii
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	6
Κεφάλαιο 2. Οργανικοί ρύποι.....	7
2.1 Γενικά.....	7
2.2 Φαρμακευτικές ουσίες.....	7
2.2.1 Γενικά.....	7
2.2.2 Τύχη των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον.....	7
2.2.3 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον.....	8
2.2.4. Τα αντικαταθλιπτικά.....	10
2.2.4.1 Γενικά.....	10
2.3 Fluoxetine (Φλουοξετίνη).....	14
Κεφάλαιο 3. Προσρόφηση.....	17
3.1 Γενικά.....	17
3.2 Προσρόφηση.....	17
3.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση.....	19
3.2.1.1 Θερμοκρασία.....	19
3.2.1.3 Ιοντική ισχύς.....	20
z^2 : το φορτίο του ιόντος.....	20
3.2.2 Μαθηματική έκφραση Προσρόφησης.....	21
3.3.1 Ισόθερμος Freundlich.....	22
3.3.2 Ισόθερμος Langmuir.....	22
3.4 Προσροφητικά υλικά με βάση το γραφένιο.....	23
3.4.1 Γενικά.....	23
3.4.2 Γραφένιο.....	24
3.4.2.1. Γενικά.....	24
3.4.2.2 Ορισμός Γραφενίου.....	25
3.4.2.3 Προσροφητικά υλικά με Γραφένιο.....	26
3.5 Προσρόφηση της Fluoxetine.....	27
Κεφάλαιο 4: Μεθοδολογία.....	29
4.1 Αντιδραστήρια και πειραματικός εξοπλισμός.....	29

4.2 Πειράματα Προσρόφησης.....	29
4.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων.....	29
4.2.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση.....	30
4.2.2.2. Επίδραση του pH στην προσρόφηση.	30
4.2.2.3. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση.	31
4.2.2 Πειράματα προσρόφησης.....	31
4.3 Μέθοδοι ανάλυσης και μέτρησης.....	32
4.4 Προγράμματα Υπολογιστή.....	33
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και συζήτηση	34
5.1 Επίδραση Θερμοκρασίας.....	34
5.1.1 Ισόθερμες Προσρόφησης με αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1	34
5.1.2 Θερμοδυναμική μελέτη προσρόφησης με αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1	40
5.2 Επίδραση pH	43
5.3 Επίδραση Ιοντικής Ισχύς.....	44
5.4. Επίδραση υδατικής μήτρας.	45
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα	46
Βιβλιογραφία.....	47
Ξένη Βιβλιογραφία	47
Ελληνική Βιβλιογραφία.....	52

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Η βιολογία, ορίζει ως περιβάλλον το σύνολο κλιματικών, κοινωνικών, εδαφικών και βιοτικών παραγόντων. Οι παράγοντες όπως, το φως, ο αέρας, το έδαφος, το νερό κ.α., μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη και την επιβίωση των οργανισμών. Οι αλληλεπιδράσεις του περιβάλλοντος με τους οργανισμούς, σε συνδυασμό με τις τεχνολογικές εξελίξεις ανέδειξαν την επιστήμη των μηχανικών περιβάλλοντος, οι οποίοι προσπαθούν να αναπτύξουν τεχνολογικές λύσεις για την επίλυση διάφορων περιβαλλοντικών προβλημάτων(el.wikipedia.org).

Έντονο ενδιαφέρον, παρουσιάζεται για την επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον. Παγκοσμίως έχουν ανιχνευθεί πολλά περιβαλλοντολογικά δείγματα, τα οποία περιέχουν φαρμακευτικές ουσίες. Η συνεχόμενη απελευθέρωση τους στο περιβάλλον οφείλεται στην συχνή και αυξανόμενη χρήση τους από την ιατρική.

Αναλυτικότερα, το 1976 ανιχνεύτηκε κλοφιμπρικό οξύ (clofibric acid) σε απόβλητα στις Ηνωμένες Πολιτείες σε συγκεντρώσεις από 0.8 μg έως 2 μg/L (Karl Fent et.al., 2006). Έπιπλέον, τα τελευταία χρόνια, επιστήμονες έχουν εντοπίσει μικρές συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών στο πόσιμο νερό, καθώς και στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα (Doerr-MacEwen et.al., 2006).

Οι περισσότερες χημικές ουσίες άμεσα ή έμμεσα καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία, 80 με 100 είδη φαρμακευτικών ουσιών αλλά και τα προϊόντα του μεταβολισμού τους ανιχνεύονται σε λύματα, ποταμούς, κλειστές θάλασσες, σε υπόγεια ύδατα, και στο πόσιμο νερό(Hans Sanderson et.al., 2004, Fent et.al., 2006). Η τοξικολογική αξιολόγηση των επιπτώσεων, των σύνθετων και μη χημικών ουσιών, έχει μεγάλη σημασία διότι το νερό καλύπτει το 71% της επιφάνειας της γης και διαβιούν σε αυτό μεγάλο ποσοστό φυτών και ζώων.

Οι φαρμακευτικές ουσίες εξαιτίας της φύσης τους, είναι βιολογικά ενεργές και συχνά κατασκευασμένες έτσι ώστε να παραμένουν αμετάβλητες όταν εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα. Η σταθερότητα αυτή μπορεί να επιφέρει περιβαλλοντικά προβλήματα διότι οι ουσίες εξακολουθούν να υπάρχουν και έξω από το ανθρώπινο σώμα. Αναλυτικότερα, ο βαθμός κατά τον οποίο μια φαρμακευτική ουσία μεταφέρεται μέσα στο περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από την προσροφητική συμπεριφορά της ουσίας στα εδάφη καθώς και από τον συντελεστή απορρόφησης νερού/εδάφους, ο οποίος ποικίλει ευρύτατα ανάλογα με τη φαρμακευτική ουσία.

Συμπερασματικά, οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον μπορεί να διασπαστούν από τη δράση βιολογικών οργανισμών. Το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των φαρμακευτικών προϊόντων μπορεί να μειωθεί με διάφορους τρόπους και ανάλογα με τις χημικές, βιολογικές και κλιματολογικές συνθήκες, γεγονός το οποίο καθιστά περισσότερο πολύπλοκο το πρόβλημα, απαιτώντας ατομικές λύσεις, χωριστά για κάθε μία φαρμακευτική χημική ένωση (www.in.gr).

Κεφάλαιο 2. Οργανικοί ρύποι

2.1 Γενικά

Φαρμακευτικές ουσίες και άλλες ουσίες φυσικές ή χημικές όπως φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και στεροειδείς ορμόνες, γλυκαντικές ουσίες προϊόντα προσωπικής φροντίδας κ.α. ανήκουν στους οργανικούς ρύπους. Οι φαρμακευτικές ουσίες στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα αλλά και στο πόσιμο νερό βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις (Nora A. Doerr-MacEwen et.al., 2006), που ποικίλλουν από ng/L σε µg/L.

Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, οι προσπάθειες για την ανίχνευση και την ανάλυση τους καθώς και η απομάκρυνση τους από το περιβάλλον βρίσκουν μεγάλη δυσκολία. Ενώ, παράλληλα αποτελούν μεγάλη πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα (Luo et.al., 2014).

2.2 Φαρμακευτικές ουσίες

2.2.1 Γενικά

Τα φάρμακα αποτελούν δραστικές χημικές ουσίες, πολύπλοκων μορίων τα οποία μπορούν να μεταβάλλουν τις ιδιότητες ενός βιολογικού υποστρώματος μέσω διαφόρων φυσικοχημικών και βιολογικών ιδιοτήτων. Τα φάρμακα ταξινομούνται με βάση τη χημική τους δομή και την δραστηριότητα τους. Στο περιβάλλον μπορεί να βρίσκονται με την μορφή ουδέτερου ιόντος, ανιόντος, κατιόντος ή και σε διπολική μορφή, αλλά συχνά έχουν και βασικές ή όξινες ιδιότητες. (Μ.Μαρσέλος, 2006)

2.2.2 Τύχη των φαρμακευτικών προϊόντων στο περιβάλλον

Τα τελευταία χρόνια, η κατανάλωση των φαρμάκων αυξάνεται ραγδαία. Οι πωλήσεις τους προκαλούν μεγάλη αβεβαιότητα, ώστε να μπορέσουν να έχουν μια εκτίμηση για την κατανάλωση τους (Patel et.al., 2019). Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, στον τομέα της ιατρικής χρησιμοποιούνται περίπου 3000 διαφορετικές φαρμακευτικές ουσίες, όπως τα αντιφλεγμονώδη, τα αναλγητικά φάρμακα, τα αντισυλληπτικά, τα αντιβιοτικά κ.α.

Σε χώρες όπως, η Αγγλία, η Γερμανία και η Αυστρία, οι ποσότητες των φαρμακευτικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται, είναι μεγαλύτερες των 100 τόνων κάθε χρόνο (Stuart J.Khan et.al., 2004). Για το έτος 2001 στην Γερμανία, χρησιμοποιήθηκαν 836 τόνοι μη-στεροειδών φαρμακευτικών προϊόντων, όπως, ακετυλοσαλικυλικό οξύ/ acetylsalicylic acid, ASA, 622 τόνοι παρακεταμόλη/ paracetamol, 345 τόνοι Ιβουπροφαίνη/ Ibuprofen, 86 τόνοι Δικλοφενάκη/Dictofenae, 517 τόνοι από το αντιδιαβητικό Μετφορμίνη /Metformin, 88 τόνοι από το αντιεπιληπτικό Καρβαμαζεπίνη /Carbamazepine καθώς και 35 τόνοι στην Αγγλία από την ουσία Ναπροξένη/ Naproxen τα οποία είναι μερικά από τα ευρέως πιο χρησιμοποιημένα φαρμακευτικά προϊόντα. (Frank Sacher et.al., 2001)

Η είσοδος των φαρμακευτικών προϊόντων και των μεταβολιτών τους στα ύδατα μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Είτε μέσω των απόβλητων, τα οποία δεν επεξεργάζονται κατάλληλα, με αποτέλεσμα, να συσσωρεύονται στα υπόγεια ύδατα, υπολείμματα πολλών τοξικών οργανικών στοιχείων, όπως φαρμακευτικά προϊόντα,

είτε μέσω των υγρών και στερεών αποβλήτων που εξέρχονται από τις εγκαταστάσεις βιομηχανιών. Επιπλέον, πηγή ρύπανσης των υδάτων από φαρμακευτικές ουσίες, είναι και η έκπλυση ενεργούς ιλύος από τις Μονάδες Επεξεργασίας Λυμάτων, που χρησιμοποιείται για λιπάνσεις καλλιεργούμενων εκτάσεων. Η κατάληξη των φαρμακευτικών ουσιών, αφού τα λύματα έχουν περάσει από την βιολογική επεξεργασία μπορεί να είναι μια από τις ακόλουθες περιπτώσεις. Μια περίπτωση, είναι οι φαρμακευτικές ουσίες, απλά να βιοαποδομούνται, ενώ μια άλλη περίπτωση, είναι, οι φαρμακευτικές ουσίες ή οι μεταβολίτες τους να έχουν ανθεκτικότητα στη βιοαποδόμηση και ανάλογα, με την υδροφοβικότητά τους, είτε να προσροφώνται στην ιλύ και παραμένουν στην υδατική φάση, είτε δεν προσροφώνται στην ιλύ και διέρχονται ανέπαφες μέσα από τις μονάδες βιολογικού καθαρισμού καταλήγοντας στα υδάτινα συστήματα(Paul Kay et.al., 2005).

2.2.3 Επίδραση των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Οι φαρμακευτικές ουσίες στο περιβάλλον μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της ανθεκτικότητας των βακτηρίων και να επηρεάσουν τους ενδοκρινικούς διαταράκτες που επιδρούν στην λειτουργία των ορμονών στους οργανισμούς (www.apothesis.eap.gr). Υπάρχουν ενδείξεις, πως οι διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine disrupting chemicals, EDC) συνδέονται με διαταραχές στην αναπαραγωγική υγεία των ανθρώπων, όπως η μείωση της ανδρικής γονιμότητας, οι συγγενείς ανωμαλίες του μαστού και του καρκίνου των όρχεων. Επιπλέον, υπάρχουν αυξήσεις στις ασθένειες που έχουν σχέση με το ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών.



Εικόνα 2.2.3.1. Πηγές που αυξάνουν τις Διαταραχές στο Ενδοκρινικό σύστημα.
(www.healthandenvironment.org)

Οι EDCs κατατάσσονται ανάλογα με την προέλευση τους είτε σε ανθρωπογενής είτε, σε φυσικές, που ανιχνεύονται στις εκροές των λυμάτων. Παραδείγματα κοινών πηγών EDCs στο περιβάλλον αποτελούν, οι βιομηχανικές χημικές ουσίες όπως, τα ζιζανιοκτόνα, τα φάρμακα, οι επιβραδυντές φλόγας που περιέχουν βρώμιο, και οι

φθαλικές ενώσεις όπως, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) και Polychlorinated biphenyl (PCBs), μη βιολογικά προϊόντα, οικιακά συσκευασμένα προϊόντα που πιθανόν απορροφούν EDCs, ακόμα και προϊόντα με βάση την σόγια που περιέχουν φυτό-οιστρογόνα, τα οποία είναι χημικά που παράγονται από φυτά που μιμούνται τα οιστρογόνα (www.hormone.org). Όπως, φαίνεται και στην εικόνα 2.2.3.1.

Τα τελευταία χρόνια, γίνονται ποικίλες έρευνες, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης των φαρμάκων και ιδιαίτερα, των αντικαταθλιπτικών τα οποία, χρησιμοποιούνται για περισσότερες ασθένειες σε σχέση με το παρελθόν. Για την διερεύνηση των ουσιών, σε διεθνές υπόβαθρο, χρησιμοποιούνται πληροφορίες από διαφορετικές χώρες. Η συμβολή της ενόργανης χημικής ανάλυσης, είναι ιδιαίτερα σημαντική με τις νέες αναλυτικές τεχνικές, όπως είναι η υγρή χρωματογραφία και η φασματογραφία μάζας (HPLC-MS-MS) (Anastasia Nikolaou et.al., 2007).

Σε μια υδατική μήτρα υπάρχει πιθανότητα να ανιχνευτούν χημικές ενώσεις που μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή. Βέβαια, κύρια ανησυχία είναι, η απελευθέρωση των ενώσεων από μια σημειακή πηγή, οι οποίες εμφανίζονται ως μείγματα, αλλά και η συνεχής και σταθερή απελευθέρωση τους, στο περιβάλλον (Pfluge, Dietrich, 2001). Οι μολυσματικές ουσίες, αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο, ο οποίος εκτιμάται, με βάση την βιοσυσσώρευση, την τοξικότητα και την ανθεκτικότητα.

Βιοσυσσώρευση

Τα φαρμακευτικά προϊόντα, ανιχνεύονται στο περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Κάποια από αυτά και οι μεταβολίτες τους είναι βιολογικά δραστικά και μπορούν να επηρεάσουν τους μη στοχευμένους υδρόβιους οργανισμούς.

Σημαντικός αριθμός μελετών, έχουν εξετάσει την επίδραση των ουσιών αυτών σε μη στοχευμένους οργανισμούς, κυρίως στα ψάρια. Μελέτη που έγινε, για την βιοσυσσώρευση του αντιεπιληπτικού φαρμάκου carbamazepine (CBZ) σε φύκια *Pseudokirchneriella subcapitata* και στο καρκινοειδές *Thamnocephalus platyurus* παρουσίασε συντελεστές βιοσυσσώρευσης 2,2 και 12,6 αντίστοιχα.

Συντελεστές βιοσυσσώρευσης μετρήθηκαν επίσης και για την καφεΐνη, την διφαινυδραμίνη, την διλτραζέμη, την καρβαμαζεπίνη και την ιβουπροφαίνη με τιμές: 2,0, 16, 1,4 και 28 αντίστοιχα. Επιπλέον, παρουσιάστηκε η συσσώρευση της φλουοξετίνης σε σαλιγκάρια με συντελεστή βιοσυσσώρευσης 3000 (Ebele et al., 2017).

Τοξικότητα

Τα φαρμακευτικά προϊόντα, αποτελούν κύρια ανησυχία, λόγω των τοξικών επιπτώσεων που δημιουργούν στο περιβάλλον. Η βιολογική τους δραστηριότητα μεγιστοποιείται σε εξαιρετικά χαμηλά συγκεντρώσεις, γεγονός που κάνει την απομάκρυνση τους ακόμα πιο αναγκαία (Ebele et.al., 2017).

Ο κίνδυνος των οικοτοξικολογικών επιπτώσεων, αυξάνεται λόγω της δράσης των φαρμακευτικών ουσιών, διότι έχουν την ικανότητα να διατηρούν τις χημικές ουσίες τους και σε μη στοχευμένους οργανισμούς.

Επιπλέον, οι φαρμακευτικές ουσίες στο υδάτινο περιβάλλον, έχουν την ικανότητά να παρεμβαίνουν στο ενδοκρινικό σύστημα για την πρόκληση ανεπιθύμητων ενεργειών ή τη διαταραχή της ομοιόστασης. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) όρισε, ορισμένους ενδοκρινικούς διαταράκτες (ED) ως

εξωγενείς ουσίες ή ως μείγμα που μεταβάλλει τη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος.

Ανθεκτικότητα

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των φαρμακευτικών ουσιών αποτελούν, κατασταλτικό παράγοντα για τις μεθόδους απομάκρυνσης τους από το νερό. Η αδυναμία πλήρους απομάκρυνσης των χημικών ουσιών αποτελεί κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς και τη δημόσια υγεία.

Η εκτεταμένη χρήση τους παγκοσμίως, σε συνδυασμό με την κλιμάκωση της εισαγωγής νέων φαρμακευτικών προϊόντων στην αγορά, συνέβαλλε σημαντικά στην παρουσία αυτών και των ενεργών μεταβολιτών τους, στο υδάτινο περιβάλλον (Ebele et.al., 2017).

2.2.4. Τα αντικαταθλιπτικά

2.2.4.1 Γενικά

Η κατάθλιψη αποτελεί μια συχνή ψυχική ασθένεια, η οποία μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με ψυχοθεραπεία, είτε με τη χορήγηση αντικαταθλιπτικών φαρμάκων. Τα συμπτώματα που μπορεί να έχει ο ασθενής, είναι, θλίψη, κακή διάθεση, έντονη απώλεια ενδιαφέροντος ή ευχαρίστησης, διαταραχές στην όρεξη με επακόλουθο αλλαγή στο βάρος. Επίσης, συχνά εμφανίζουν, κόπωση, διέγερση ή επιβράδυνση των κινήσεων, αδυναμία συγκέντρωσης ή λήψης αποφάσεων, αίσθημα αναξιοτήτας, αβάσιμες σκέψεις ενοχής ακόμα, και επαναλαμβανόμενες σκέψεις θανάτου και αυτοκτονικές τάσεις. Γενικά, ένα επεισόδιο κατάθλιψης μπορεί να κρατήσει από 6 μέχρι 8 μήνες.

Κύριο παράγοντα για την ασθένεια αυτή, αποτελεί η χημική ανισορροπία ουσιών στον εγκέφαλο, οι ανισορροπίες αυτές, ονομάζονται νευροδιαβιβαστές. Τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση της κατάθλιψης, ονομάζονται αντικαταθλιπτικά και έχουν την δυνατότητα, να προκαλέσουν ανεπιθύμητες παρενέργειες, οι οποίες ίσως να μιμούνται την κατάθλιψη (medicalpq.gr).

Η κατάθλιψη επηρεάζει, περίπου 40 εκατομμύρια ανθρώπους ή το 4,3% του πληθυσμού, βάση δεδομένων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO). Παρά το μεγάλο ποσοστό που πλήττεται από κατάθλιψη, έρευνες δείχνουν πως, 3 στους 4 ασθενείς κατάθλιψης, δεν λαμβάνουν την κατάλληλη θεραπεία. Η κατάθλιψη, αποτελεί την βασική αιτία θανάτων, με τον αριθμό θανάτων να φτάνει τους 128.000. Η Ευρωπαϊκή Ένωση λόγω, της χαμένης παραγωγικότητας από άτομα που πάσχουν από κατάθλιψη, έχει οικονομικές απώλειες που εκτιμώνται πάνω από 70 δισεκατομμύρια ευρώ ετησίως (<http://www.euro.who.int>).

Τα άτομα που πάσχουν από ψυχικές ασθένειες, δεν έχουν την ευκαιρία να έχουν μια κατάλληλη θεραπεία για να μπορέσουν να ζήσουν υγιή και να έχουν μια παραγωγική ζωή, λόγω, της μειωμένης υποστήριξης, από τα άτομα που τα περιβάλλουν. Τελευταίες εκτιμήσεις της WHO, έδειξαν ότι πάνω από 300 εκατομμύρια άνθρωποι ζουν με κατάθλιψη, δηλαδή υπάρχει πάνω από 18% αύξηση ανάμεσα στο 2005 και 2015 (OECD (Health at a glance)2017). Πρόσφατα, ανιχνεύτηκαν, πολλές κατηγορίες φαρμάκων, ορμονών και άλλων οργανικών μολυσματικών αποβλήτων, όπως οι SSRI's, σε υδατικά ρεύματα των Η.Π.Α.(Kolpin

et al. 2002),εκτός της Fluvoxamine (Lamas et al. 2004; Metcalfe et al. 2003; Weigel et al. 2004).

2.2.4.2 Κατηγορίες αντικαταθλιπτικών

Αντικαταθλιπτικά ονομάζονται τα φάρμακα που χρησιμοποιούνται για την θεραπεία οποιουδήποτε τύπου καταθλιπτικής διαταραχής, όπως είναι η διαταραχή κρίσεων πανικού, η ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή, η νευρική ανορεξία, η βουλιμία, τα σύνδρομα χρόνιου πόνου (drugbank.ca). Τα αντικαταθλιπτικά δίνουν εμφανή αποτελέσματα από τους πρώτους 2 με 4 μήνες (medicalrq.gr).

Γενικά, τα φάρμακα αυτά επαναφέρουν την ισορροπία των νευρομεταβιβαστών στον εγκέφαλο, ανεβάζοντας τα επίπεδα της σεροτονίνης, της νοραδρεναλίνης και της ντοπαμίνης στις εγκεφαλικές νευρικές συνάψεις. Υπάρχουν διάφορα είδη αντικαταθλιπτικών φαρμάκων, τα οποία κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το μηχανισμό τους

Γενικά διακρίνονται στις εξής κατηγορίες ανάλογα με την δράση και την δομή τους (Santoke et al., 2012):

- Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης-νορεπινεφρίνης (SSNRIs).

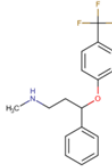
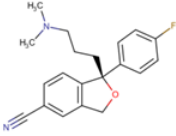
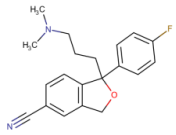
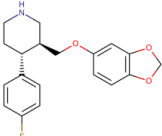
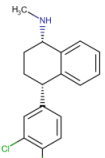
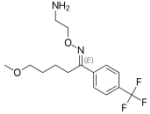
Οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης- νορεπινεφρίνης, αυξάνουν τα επίπεδα της σεροτονίνης(SERT) και της νορεπινεφρίνης(NET) στον εγκέφαλο, με αποτέλεσμα να εμποδίζει ή να καθυστερεί την επαναπρόσληψη τους από τα νεύρα. Ο νευροδιαβιβαστής SERT βοηθάει στην καλή διάθεση, στην κοινωνική συμπεριφορά καθώς και στην ρύθμιση του ύπνου, ενώ ο νευροδιαβιβαστής NET ρυθμίζει τα συναισθήματα και την σκέψη, καθώς επίσης, βοηθάει και στην ανάκτηση της μνήμης. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα τους στην νευρική σύναψη, οι πληροφορίες μεταδίδονται καλύτερα από το ένα νεύρο στο άλλο. Ονομαστικά οι ουσίες είναι, Milnacipran, Levomilnacipran, Duloxetine, Desvenlafaxine και Venlafaxine. (Katzung,2018)

Οι SSNRIs, δεσμεύουν τη σεροτονίνη (SERT) και τη νορεπινεφρίνη (NET), όπως συμβαίνει και με τα TCAs. Τα SSNRIs δεν έχουν μεγάλη έλξη για άλλους υποδοχείς, όπως έχουν τα TCAs. Ενώ ακόμα, έχουν ευρύτερη χρήση λόγω της υψηλής αντικαταθλιπτικής τους δράσης, σε σχέση με τα SSRIs τα οποία δρουν μόνο σε έναν νευροδιαβιβαστή (www.drugs.com, Katzung,2018).

- Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης (SSRIs)

Αποτελούν την νέα γενιά φαρμάκων, στα οποία ανήκουν η Φλουοξετίνη, η Φλουβοξαμίνη, η Παροξετίνη, η Σερτραλίνη, και η Σιταλοπράμη, τα οποία θεωρούνται αρκετά λιπόφιλα. Υπάρχουν διάφοροι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης όπως φαίνονται στο Πίνακα 2.2.4.1.

Πίνακας 2.2.4.1. Χημική δομή και ονομασία των SSRIs (Katzung, 2018)

Όνομα	Χημική δομή	Κοινή εμπορική ονομασία
Fluoxetine		Prozac
Escitalopram		Lexapro
Citalopram		Celexa
Paroxetine		Paxil
Sertaline		Zoloft
Fluvoxamine		Luvox

Ο βασικός στόχος τους είναι η αναστολή του μεταφορέα σεροτονίνης (SERT). Ο όρος "εκλεκτικοί" αναφέρεται στην ικανότητα του φαρμάκου να επηρεάζει σχεδόν αποκλειστικά την σεροτονίνη και όχι άλλους νευροδιαβιβαστές. Οι SSRIs (Selective Serotonin Reuptake Inhibitors), μπορούν να δράσουν σε διάφορες ασθένειες, λόγω της εύκολης και φτηνής χρήσης τους αλλά και των μειωμένων παρενεργειών σε περίπτωση υπερδοσολογίας (Katzung, 2018, Brunton et.al., 2011).

- Τρικυκλικά (TriCyclic Antidepressants-TCA)

Η κατηγορία αυτή, διαθέτει το λιγότερο ευνοϊκό προφίλ παρενεργειών σε σχέση με τα πιο σύγχρονα αντικαταθλιπτικά. Το όνομα τους δόθηκε λόγω του τρικυκλικού (ιμινοδιβενζύλικου) πυρήνα τους. Πριν την ανακάλυψη των SSRIs, ήταν η κυρίαρχη κατηγορία αντικαταθλιπτικών. Η συνταγογράφηση τους γίνεται πλέον, σπάνια σε ασθενείς, εξαιτίας των ανεπιθύμητων παρενεργειών που μπορεί να προκαλέσουν, αν αλληλεπιδράσουν με άλλα φάρμακα, ενώ η υπερδοσολογία τους μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο. Ακόμα, μπορεί να γίνουν σημαντικές αλλαγές στα φαρμακολογικά προφίλ και των εννέα TCAs λόγω των ανεπαίσθητων χημικών διαφορών τους. Οι ονομασίες των εννέα ουσιών αυτών είναι, Trimipramine, Nortriptyline, Protriptyline, Imipramine, Clomipramine, Doxepin, Desipramine, Amitriptyline, Amoxapine (Katzung,2018, Brunton et.al., 2011).

- Ετεροκυκλικά/ Τετρακυκλικά και μονοκυκλικά (Tetracyclic and Unicyclic Antidepressants, TUAs)

Στην κατηγορία αυτή κατατάσσονται τα αντικαταθλιπτικά, που έχουν διάφορες χημικές δομές, ενώ ταυτόχρονα τα χαρακτηριστικά τους δεν μπορούν να ενταχθούν σε κάποια άλλη κατηγορία. Κάποια από τα αντικαταθλιπτικά αυτά είναι, Maprotiline, Vilazodone, Mirtazapine, Amoxapine και Bupropion. (Katzung,2018)

- Αναστολείς της Μονοαμικής Οξειδάσης (MonoAmine Oxidase Inhibitors MAOIs).

Η κατηγορία των αντικαταθλιπτικών αυτών εισήχθη το 1950. Οι MAOIs αναστέλλουν την διάσπαση των νευροδιαβιβαστών όπως, της σεροτονίνης (SERT), της νορεπινεφρίνης (NET) και της ντοπαμίνης (DOP) μέσω ενός ενζύμου που ονομάζεται μονοαμινοοξειδάση. Λειτουργούν, όπως και τα περισσότερα αντικαταθλιπτικά, επηρεάζοντας τα αγγεία του εγκεφάλου που είναι υπεύθυνα για την κατάθλιψη. Οι MAOIs μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την θεραπεία της νόσου Parkinson. Η χρήση των MAOIs απαιτεί περιορισμένη δίαιτα και προσοχή στην χρήση άλλων φαρμάκων. Τα αντικαταθλιπτικά που έχουν εγκριθεί από την υπηρεσία τροφίμων και φαρμάκων (FDA) για την θεραπεία της κατάθλιψης, εκτός της Moclobemide είναι τα εξής: Selegiline, Phenelzine, Isocarboxazid. (Katzung, 2018, www.mayoclinic.org).

- Ανταγωνιστές 5-HT₂ (5-HT)

Στην κατηγορία αυτή κατατάσσονται οι ουσίες, που είναι δομικά συγγενής και εμποδίζουν την υπομονάδα των υποδοχέων της σεροτονίνης (SERT), με μικρές επιδράσεις σε μεταφορείς αμίνης. Η Τραζοδόνη (Trazodone), αποτελούσε το πιο συχνό αντικαταθλιπτικό, έως ότου, αντικαταστάθηκε από τις SSRIs (pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, Katzung, 2018). Οι ουσίες αυτές είναι οι ακόλουθες, Trazodone, Vortioxetine, Nefazodone. (Katzung, 2018)

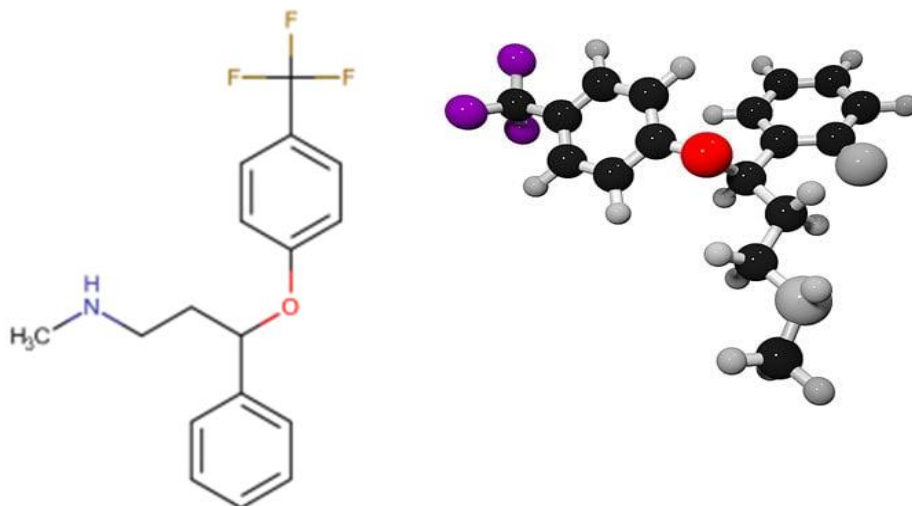
2.3 Fluoxetine (Φλουοξετίνη)

Η Φλουοξετίνη (fluoxetine hydrochloride) είναι μία ουσία που κατατάσσεται στους εκλεκτικούς αναστολείς της επαναπρόσληψης της σεροτονίνης (SSRIs) (www.drugs.com). Η Φλουοξετίνη, αποτελεί την πρώτη ουσία στην κατηγορία των SSRIs (DrugBank), ανακαλύφθηκε το 1972, ενώ άρχισε να συνταγογραφείται το 1986. Περιλαμβάνεται στο φαρμακευτικό προϊόν Prozac και στην Ελλάδα, κυκλοφορεί με την ονομασία Ladose (www.tanea.gr). Χαρακτηρίζεται ως το "χάπι της ευτυχίας" και αποτελεί το πιο διαδεδομένο αντικαταθλιπτικό, καθώς, έχει δοθεί σε εκατομμύρια ανθρώπους στον κόσμο και ειδικά στην Αμερική. Το 2010 ήταν το τρίτο πιο συνταγογραφούμενο αντικαταθλιπτικό μετά την σερτραλίνη και την σιταλοπράμη.

Γενικά, η Φλουοξετίνη, επηρεάζει τις χημικές ουσίες στον εγκέφαλο που μπορεί να είναι ανισορροπημένες (Drugs.gr). Αποτελεί την πιο ανορεξική και διεγερτική SSRI. Συνταγογραφείται κυρίως σε ασθενείς, με μείζονα κατάθλιψη (MDD), με μέτρια έως σοβαρή νευρική βουλιμία, σε ασθενείς, με ιδεοψυχαναγκαστική διαταραχή (OCD), με προεμμηνορρυσιακή δυσμορφική διαταραχή (PMDD). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με την ολανζαπίνη σε άτομα με διαταραχή πανικού με ή χωρίς αγοραφοβία και με διπολική κατάθλιψη (www.DrugBank.ca).

Λαμβάνεται από το στόμα και απορροφάται σχεδόν πλήρως. Οι παρενέργειες που μπορεί να υπάρξουν, εμφανίζονται κατά τις δυο πρώτες εβδομάδες και είναι μειωμένες σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται στα τρικυκλικά αντικαταθλιπτικά.

Ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) της, είναι περίπου 1 με 4 ημέρες (Gram, 1994, Benfield et.al., 1986). Ο κίνδυνος της ουσίας να διασκορπιστεί στα περιβαλλοντικά ύδατα, είναι αρκετά μεγάλος λόγω της υψηλής κατανάλωσης της. Το γεγονός αυτό, αποτελεί την προσρόφηση της φλουοξετίνης, τόσο από τα υδατικά δείγματα όσο και από τα ανθρώπινα ούρα, ουσιαστικής ανάγκης (Asma Barati et.al., 2017)



Εικόνα 2.1 3D και 2D απεικόνιση Fluoxetine (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>)

Η Φλουοξετίνη έχει τις εξής φυσικοχημικές ιδιότητες όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.1.(pubchem.ncbi.nlm.nih.gov):

Πίνακας 2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες Fluoxetine.

Χημική ονομασία	Fluoxetine Hydrochloride
Χημικός τύπος	C ₁₇ H ₁₉ ClF ₃ NO
CasNumber	56296-78-7
IUPAC	N-methyl-3-phenyl-3-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]propan-1-amine;hydrochloride
Σχετική μοριακή μάζα	345.8 g/mol
Σημείο τήξεως	158.4-158.9 °C (HSDB)
Διαλυτότητα	14 mg/mL in H ₂ O (HSDB)
pKa	10.05(Tina Kosjek et.al, 2010)(Jeong-Wook Kwon et.al.2008), (Vosskog et al., 2006)

Το υδάτινο περιβάλλον ρυπαίνεται από τα φαρμακευτικά προϊόντα του ανθρώπου λόγω των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων που δεν τις απομακρύνουν πλήρως. Παγκοσμίως, τα φαρμακευτικά προϊόντα βρίσκονται στα νοσοκομειακά απόβλητα σε συγκεντρώσεις 4-180 ng/L, στις εισροές και εκροές των λυμάτων σε ποσότητες <0,12-39,732 ng/L και στα επιφανειακά ύδατα με συγκεντρώσεις <0,16-8000 ng/L. Στη Νορβηγία, οι SSRIs ποσοτικοποιήθηκαν στο θαλάσσιο νερό σε επίπεδα που κυμαίνονται από <0,16 έως 1,4 ng/L. Ακόμα έχουν γίνει έρευνες για να ποσοτικοποιηθούν οι SSRIs σε παράκτιες περιοχές του Ατλαντικού. (Silva Liliana J.G. et.al., 2017).

Πιο συγκεκριμένα, η φλουοξετίνη κατέλαβε την 34η θέση μεταξύ των 200 καλύτερων συνταγών που χορηγήθηκαν κατά τη διάρκεια του 2003 στις Ηνωμένες Πολιτείες. Το 2008, το Prozac ήταν το αντικαταθλιπτικό φάρμακο με τις καλύτερες πωλήσεις που έλαβαν 40 εκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως. Το 2010, πάνω από 24,4 εκατομμύρια συνταγές συνταγογραφήθηκαν με αποτέλεσμα η Fluoxetine να αποτελεί το τρίτο πιο συνταγογραφούμενο αντικαταθλιπτικό στις Η.Π.Α ,ενώ, το 2011, 6 εκατομμύρια συνταγές (περίπου το 14% των αντικαταθλιπτικών) παραδόθηκαν στο Ηνωμένο Βασίλειο.(Nuria Me´ndez et.al.,2015)

Η Φλουοξετίνη μπορεί να βρεθεί σε διάφορες συγκεντρώσεις σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει. Αναλυτικότερα, στην εργασία των Paíga et al. (2016) ανιχνεύτηκε η Φλουοξετίνη σε ποταμό της Πορτογαλίας, όπου οι συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 2.01 έως 19.5 ng / L, ενώ σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων κυμαίνονταν από 5.20 έως 34 ng / L.

Σε πολλές χώρες έχουν ανιχνευθεί αντικαταθλιπτικά σε λύματα αλλά και σε υδάτινους αποδέκτες του Καναδά και των ΗΠΑ. Διάφορα αντικαταθλιπτικά έχουν επίσης ανιχνευθεί σε λύματα των ποταμών σε χώρες, συμπεριλαμβανομένου του Ηνωμένου Βασιλείου, της Ισπανίας, της Σουηδίας και της Ιαπωνίας. Επιπλέον, σε έρευνα που έχει γίνει έχει δείξει πως η Φλουοξετίνη βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 5-170 ng/L (Joanne L.Parrottet.al., 2019).

Οι Benotti και Brownawell (2007) ανέφεραν στο άρθρο τους πως στις εκβολές του κόλπου της Τζαμάικας, κοντά στη Νέα Υόρκη, η Φλουοξετίνη βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 560-600 ng/L

Κεφάλαιο 3. Προσρόφηση

3.1 Γενικά

Η ρόφηση (sorption) κατηγοριοποιείται στις διεργασίες της απορρόφησης (absorption), της προσρόφησης (adsorption) και της ανταλλαγής (exchange). Η προσρόφηση, βασίζεται κυρίως στο διαχωρισμό μιγμάτων (κυρίως αραιών), μέσω της ιδιότητας των προσροφητών. Οι προσροφητές είναι πορώδη στερεά σώματα, που έχουν την ικανότητα να προσροφούν επιλεκτικά στην επιφάνεια τους, φυσικά ή χημικά, διάφορα συστατικά του μίγματος.

Η κύρια διαφορά των τριών ροφήσεων, είναι πως στις δύο πρώτες οι εξισώσεις που τις περιγράφουν χρησιμοποιούν την συγκέντρωση μιας μόνο χημικής ουσίας αγνοώντας την επίδραση άλλων διαλυμένων ουσιών στο νερό, ενώ στην ιοντική ανταλλαγή οι εξισώσεις λαμβάνουν υπόψη τους όλα τα ιόντα που ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων ιοντοανταλλαγής (eclass.upatras.gr).

Η ουσία, δηλαδή ο ρύπος, που συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate) ή προσροφούμενη ουσία, και η φάση, στερεή, υγρή, ή, αέρια, πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής (adsorbent) (Ali et.al.,2012).

3.2 Προσρόφηση

Η προσρόφηση (adsorption) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες, βασιζόμενη στην επιφανειακή ενέργεια. Ο μηχανισμός της προσρόφησης βασίζεται, στην δυνατότητα του να απομακρύνει θρεπτικά συστατικά μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησης τους στην επιφάνεια είτε στερεού-υγρού, είτε στερεού-αερίου. Το γεγονός αυτό, κρίνει την προσρόφηση, μια διεργασία σημαντική για την ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδατικών όγκων.

Η προσρόφηση βρίσκει εφαρμογή στις παρακάτω περιπτώσεις (eclass.upatras):

- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό με απόσμηση. (<100 ppm)
- Συγκέντρωση και ανάκτηση διαλυτών, όπως, το βενζόλιο, η αιθανόλη, το φρέον, σε βιομηχανίες ημιαγωγών, σε χημικές βιομηχανίες κτλ.
- Εκπλήρωση των απαιτήσεων σε εκπομπές VOC, σε κάθε οργανική ουσία με M.B>45, για συγκεντρώσεις από 10 μέχρι 10000 ppm.
- Απομάκρυνση ατμών υδραργύρου.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.
- Αποχλωρίωση του νερού.
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Ο τρόπος που θα προσροφηθούν οι ουσίες, επηρεάζεται από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια ή στα άτομα ή στα ιόντα της προσροφημένης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητή. Οι κατηγορίες προσρόφησης διακρίνονται σε φυσική και χημική προσρόφηση, καθώς και την εναλλαγή ιόντων,

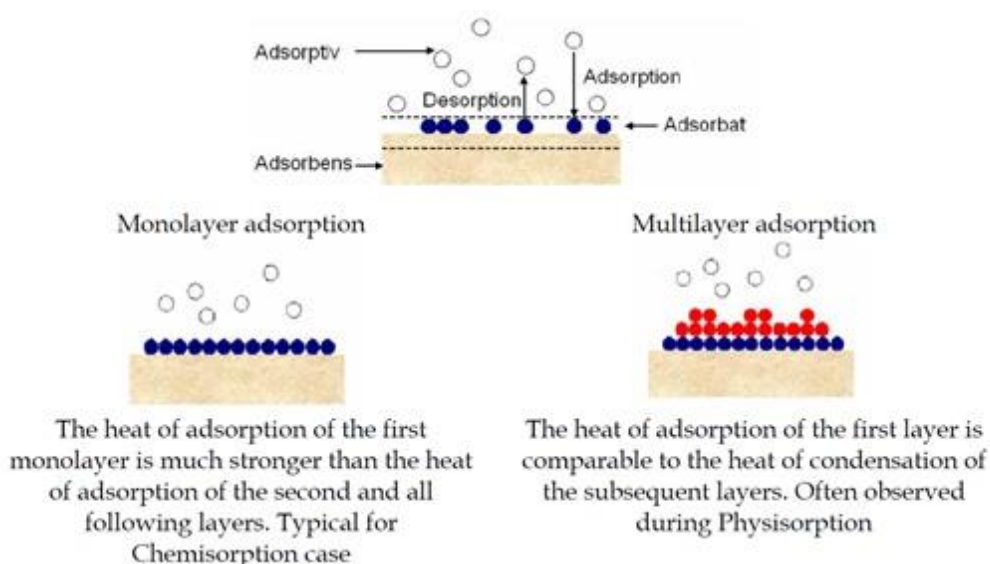
δηλαδή διαχωρίζονται, ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων (Χρυσικόπουλος, 2013, eclass.upatras).

❖ **Φυσική προσρόφηση:** Τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσονται με την επιφάνεια του στερεού, ασθενείς δυνάμεις συγκράτησης, τύπου Van Der Waals. Τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης, χωρίς να έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, δηλαδή είναι πολυστιβαδικά.

Εκρόφηση (Desorption), ονομάζουμε την διεργασία, στην οποία, όταν η συγκέντρωσή των προσροφημένων ρύπων στο νερό μειωθεί, αυτοί επιστρέφουν στην υδατική τους φάση. Όταν ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό προσρόφησης επικρατούν συνθήκες ισορροπίας. Στην ισορροπία, το προσροφητικό μέσο θεωρείται εξαντλημένο, διότι δεν μπορεί να προσροφήσει άλλους ρύπους. Η φυσική προσρόφηση, μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια διεργασία μη εξειδικευμένη και πλήρως αναστρέψιμη.

❖ **Χημική προσρόφηση:** Τα προσροφημένα μόρια συνδέονται πάνω στην επιφάνεια του στερεού με δυνάμεις χημικού δεσμού (ομοιοπολικός δεσμός), με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ ρύπων και επιφάνειας προσροφητών. Οι χημικοί δεσμοί που αναπτύσσονται, οφείλονται στις ανακατατάξεις των ηλεκτρονίων του συστήματος, ενώ επιπλέον, σχηματίζεται ένα χημικό συστατικό, το οποίο αποτελείται από ένα στερεό υλικό και ένα στρώμα προσροφημένης ουσίας. Τα μόρια διαθέτουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης, δηλαδή είναι μονοστρωματικά. Η χημική προσρόφηση, χαρακτηρίζεται ως μη αναστρέψιμη, εκτός αν υπάρξει αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του προσροφητή.

❖ **Εναλλαγή ιόντων:** Η προσρόφηση οφείλεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις, μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας του προσροφητή. Συγκεκριμένα, ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή με περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητή με ίδιο συνολικό φορτίο ή σθένος.



Εικόνα 3.2.1. Παρουσίαση τυπικής διαδικασίας προσρόφησης. (Christmann, 2010)

Η διεργασία της προσρόφησης διακρίνεται στα εξής 4 στάδια (Crittenden, 2012):

- ❖ **Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού:** Γίνεται μετακίνηση του οργανικού υλικού μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο. Πραγματοποιείται με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του προσροφητικού υλικού.
- ❖ **Μεταφορά μέσω διάχυσης στην επιφανειακή στοιβάδα:** Γίνεται μεταφορά με διάχυση του οργανικού υλικού (προσροφητικού), μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος από τον κύριο όγκο του υγρού με κατεύθυνση, την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- ❖ **Μεταφορά μέσω πόρων:** Πραγματοποιείται μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, σε συνδυασμό με μοριακή διάχυση, είτε μέσω του υγρού, είτε μέσω διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητή.
- ❖ **Προσρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Τελικά, γίνεται σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης. Λαμβάνει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή.

Συμπερασματικά, αν η κυρίαρχη μέθοδος της προσρόφησης είναι η φυσική προσρόφηση, τότε, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνει είναι η μεταφορά με διάχυση, δηλαδή θα ρυθμίζει και το βαθμό μεταφοράς, διότι ο ρυθμός της είναι μικρός. Αντίθετα, αν η κύρια μέθοδος είναι αυτή της χημικής προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης είναι ρυθμιστικό. Ισορροπία επιτυγχάνεται, όταν ο ρυθμός της προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό της εκρόφησης.

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Crittenden, 2012):

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

3.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση.

Η προσρόφηση εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωση της ουσίας, η φάση του προσροφητή και της προσροφημένης ουσίας (Crittenden, 2012). Η παρούσα διπλωματική μελέτησε τρεις παραμέτρους τη θερμοκρασία, το pH και την ιοντική ισχύ.

3.2.1.1 Θερμοκρασία

Στην διεργασία της προσρόφησης η θερμοκρασία αποτελεί κατασταλτικό παράγοντα ή καταλυτικό παράγοντα σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, διότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, ενώ η μείωση ευνοεί την εξώθερμη αντίδραση

Για δεδομένη θερμοκρασία η προσρόφηση μιας ουσίας και η ποσότητα που θα ροφηθεί εξαρτάται άμεσα από το είδος του προσροφητικού που χρησιμοποιείται.

Τέλος, η τάση με την οποία προσροφούνται οι διάφορες ουσίες είναι αντίστροφη της πτητικότητάς τους (Γίτας Αλέξανδρος, 2019).

3.2.1.2. pH

Η κλίμακα του pH δημιουργήθηκε το 1909 από το Δανό χημικό Σέρενσεν (Sören Peter Lauritz Sørensen).

Η ενεργός οξύτητα (pH) εκφράζει την συγκέντρωση των κατιόντων υδροξυλίων (H_3O^+) σε ένα υδατικό διάλυμα. Συγκεκριμένα, είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξυλίων στο διάλυμα. Αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας. Η μέτρηση του μπορεί να γίνει, με τη χρήση δεικτών και τη χρήση πεχάμετρου.

Η προσρόφηση επηρεάζεται από το pH διότι, μεταβάλλει το βαθμό ιοντισμού της ουσίας που προσροφάται και τις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Επηρεάζεται, η επιφανειακή χημεία του προσροφητικού και η υπάρχουσα μορφή του αναλυτή (Asma Barati et.al., 2017).

Το νερό και τα λύματα, περιέχουν ουσίες με διαφορετικές προσροφητικές ικανότητες. Κάθε ουσία ανταγωνίζεται τις άλλες ουσίες, ώστε να προσροφηθεί αυτή, δικαιολογώντας, το αποτέλεσμα, σε ένα μείγμα ουσιών. Το υλικό μπορεί να προσροφήσει πολύ λιγότερη ποσότητα μιας ουσίας, σε σχέση με την ποσότητα που θα προσροφούσε αν η ουσία βρισκόταν μόνη της στο διάλυμα (Sawyer et.al., 2003).

3.2.1.3 Ιοντική ισχύς

Όταν, στα διαλύματα περιέχονται ιόντα, δημιουργείται γύρω τους μία ιοντική ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα την μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης των ιόντων. Αυτό, επιτυγχάνεται διότι, τα ιόντα, έχουν την τάση να προσελκύουν ιόντα αντίθετου φορτίου ή μόρια διαλύτη.

Η ιοντική ατμόσφαιρα, εκφράζεται, με την ιοντική ισχύ (μ). Η ιοντική ισχύς, αποτελεί το μέτρο της συνεισφοράς του κάθε ιόντος ανάλογα με το φορτίο του. Εάν η ιοντική ισχύς είναι παρά πολύ μικρή, τότε η συγκέντρωση των ιόντων (ενεργότητα) τείνει να είναι ίση με την θεωρητική. Ο τύπος που δίνει την ιοντική ισχύ είναι:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (3.1)$$

Όπου,

c_i : η συγκέντρωση κάθε ιόντος

z_i^2 : το φορτίο του ιόντος

3.2.2 Μαθηματική έκφραση Προσρόφησης

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (3.2)$$

Όπου,

- q_t : η συγκέντρωση της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, εκφρασμένη σε μmol ουσίας ανά g προσροφητικού υλικού ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
- C_0 : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας, εκφρασμένη σε ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_t : η συγκέντρωση της ουσίας σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t , εκφρασμένη σε ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- V : ο όγκος του διαλύματος εκφρασμένη σε (L)
- m : η μάζα του προσροφητικού υλικού σε (g)

Οι ισόθερμες καμπύλες περιγράφουν την διεργασία της προσρόφησης, παρέχοντας την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό εάν είναι αέριο, ως συνάρτηση της πίεσής του, ενώ αν είναι υγρό ως συνάρτηση της συγκέντρωσής του, με σταθερή θερμοκρασία. Η μετατροπή της προσροφημένης ουσίας, σε ποσοστό γίνεται με την βοήθεια της μάζας του προσροφητικού υλικού. Η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων γίνεται μέσω εξισώσεων, ώστε να μπορεί κατανοηθεί και να ερμηνευθεί η διαδικασία.

Για την κατανόηση της διεργασίας της προσρόφησης, πρέπει να μελετηθεί η ισορροπία και ο ρυθμός προσέγγισης στην ισορροπία. Ο ρυθμός προσέγγισης εξαρτάται, από την ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού. Τα μόρια, επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως, το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστό-δυναμικές συνθήκες.

Τα πειραματικά δεδομένα συσχετίζονται με τα προβλεπόμενα δεδομένα, με βάση τον υπολογισμό συντελεστών συσχέτισης (εγγύτητα τιμών R^2 στο 1), από μοντέλα τιμών. Μία σχετικά υψηλή τιμή του R^2 , υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς το μηχανισμό της προσρόφησης. (Crittenden et.al., 2012)

3.3 Εξισώσεις ισόθερμων

Η συμπεριφορά ενός προσροφητικού μέσου σε σχέση με μια ουσία που θέλει να διαχωριστεί, παρουσιάζεται σε μια ισόθερμη καμπύλη, με δεδομένη θερμοκρασία. Οι ισόθερμες περιγράφουν την ποσότητα ουσίας που προσροφάται στο υλικό προσρόφησης ανά μονάδα μάζας του, έχοντας, δεδομένη θερμοκρασία, μερική πίεση ή συγκέντρωση στην περίπτωση των αερίων και των υγρών, αντίστοιχα (Crittenden et.al., 2012).

Ισόθερμη προσρόφησης καλείται, 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), έχοντας συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία. Οι μαθηματικές σχέσεις συσχέτισης που

χρησιμοποιούνται συχνά είναι οι ισόθερμες Freundlich και Langmuir. Η ισόθερμη προσρόφησης (adsorption isotherm), παρουσιάζει τη μέγιστη φόρτιση του προσροφητικού που είναι δυνατό να υπάρξει για συγκεκριμένο σύστημα ρευστού-προσροφητικού και δεδομένες συνθήκες (Crittenden et.al., 2012).

3.3.1 Ισόθερμος Freundlich

Η εξίσωση που αναγράφεται παρακάτω περιγράφει την ισόθερμη Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Υπάρχει και η γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (μmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου)

K_F : ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (μmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου) (L νερού/ μmol προσροφημένης ουσίας) ^{$1/n$}

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, ($\mu\text{mol} \cdot L^{-1}$)

$1/n$: η παράμετρος έντασης του Freundlich προσρόφησης

- Όταν το n είναι μεγάλο, το $\frac{1}{n}$ γίνεται μικρό. Ελέγχοντας, την εξίσωση φαίνεται, ότι το q_e γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης. Η ισόθερμη καμπύλη γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση μη αντιστρεπτή.
- Όταν το $\frac{1}{n}$ είναι μεγάλο, ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το q_e εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του C_e .

Η τιμή του q_e αυξάνει καθώς αυξάνει η C_e , εάν το q_e αποκτήσει, την τιμή κορεσμού, αυξάνοντας την τιμή του C_e δεν μεταβάλλεται η τιμή του q_e .

Η σταθερά K_F δείχνει τη δυναμικότητα του προσροφητικού, για τη συγκεκριμένη ουσία. Η παραπάνω εξίσωση δεν ισχύει για οποιαδήποτε τιμή του C_e .

3.3.2 Ισόθερμος Langmuir

Το μοντέλο αυτό, περιγράφει ποσοτικά την περίπτωση μονοστιβαδικής ρόφησης πάνω σε στερεές, καθορισμένων ενεργών κέντρων, επιφάνειες. Οι παραδοχές που πρέπει να υπάρχουν είναι:

- Όλες οι θέσεις να είναι ενεργειακά ισοδύναμες, για την ρόφηση στο προσροφητικό υλικό
- Να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων
- Να υπάρχει ίδιος μηχανισμός ρόφησης για όλα τα μόρια και τα σύμπλοκα
- Η έκταση της ρόφησης να είναι αυστηρά μονοστιβαδική, σε κατάσταση ισορροπίας

- Η θερμότητα ρόφησης (ΔH), να είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή να υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια προσροφητικού υλικού

Η εξίσωση που αναγράφεται παρακάτω, αναπτύχθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.5)$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (μmol προσροφημένης ουσίας ανά g προσροφητικού μέσου)

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού (μmol·g⁻¹)

K_L : η σταθερά προσρόφησης του Langmuir, εκφρασμένη σε L·μmol⁻¹

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (μmol·L⁻¹).

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{ή} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3.6)$$

3.4 Προσροφητικά υλικά με βάση το γραφένιο

3.4.1 Γενικά

Για να επιτευχτεί αύξηση της συσσώρευσης της ουσίας, ανά μονάδα επιφάνειας προσροφητικού υλικού, γίνεται χρήση πορώδων υλικών με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Η μεγάλη επιφάνεια τους αποτελεί και τη βασική παράμετρο η οποία προκαλεί μεγάλη προσροφητική ικανότητα στα πορώδη υλικά. Μικροί πόροι, δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων και χαρακτηρίζονται από τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη, εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας), σε σχέση με την εξωτερική ειδική επιφάνεια. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται διότι, υπάρχουν διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα, ή στην πολικότητα που προκαλούν στην επιφάνεια σε σύγκριση με άλλα μόρια.

Η διάκριση των προσροφητών γίνεται σε δυο κατηγορίες τους φυσικούς και τους συνθετικούς.

- Οι φυσικοί προσροφητές είναι το κάρβουνο, η άργιλος, τα αργιλικά ορυκτά, οι ζεόλιθοι και τα μεταλλεύματα
- Οι συνθετικοί προέρχονται από αγροτικά, βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα, πολυμερικά προσροφητικά και λυματολάσπη

Το κάθε προσροφητικό υλικό χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένο πορώδες, συγκεκριμένη δομή πόρων και προσροφητική επιφάνεια.

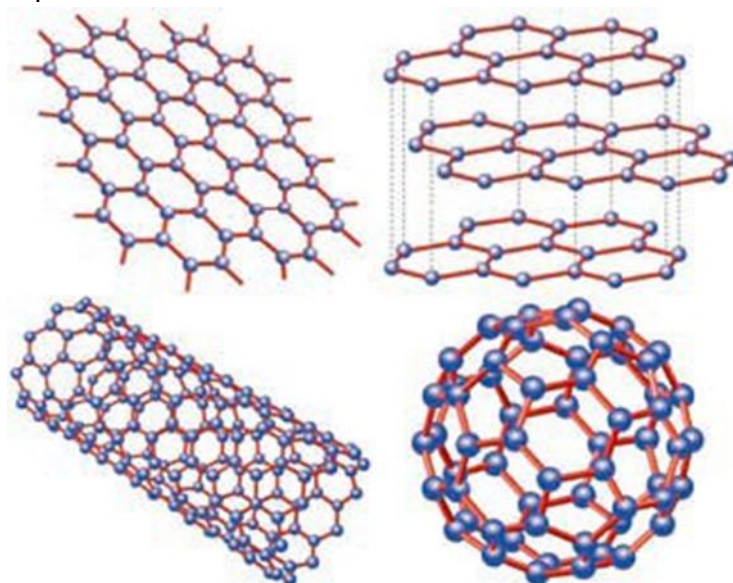
3.4.2 Γραφένιο

3.4.2.1. Γενικά

Στον επιστημονικό κλάδο ο μηχανισμός της προσρόφησης κατέχει υψηλό ενδιαφέρον διότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών συγκρατώντας τα, στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων. Συνεπώς, η προσρόφηση βοηθάει, στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδατικών όγκων.

Οι οργανικοί ρύποι χαρακτηρίζονται από χρόνια τοξικότητα και καρκινογόνο φύση. Τα χαρακτηριστικά αυτά τους κατατάσσουν στις κύριες πηγές ρύπανσης των υδάτων και του εδάφους. Η προσρόφηση λόγω, της ανεκτικότητας, της καθολικής φύσης της και της εύκολης λειτουργία της αποτελεί κατάλληλη μέθοδος για την απομάκρυνση των διαλυτών και αδιάλυτων οργανικών ρύπων, σε ποσοστό 99,9%.

Επιπλέον, η διεργασία της προσρόφησης, χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση, της οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό, των τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα, της οσμής και της γεύσης από το πόσιμο νερό, των ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια, για τον αποχρωματισμό νερού ή υγρών τροφίμων και για την αποχλωρίωση νερού. Ακόμα, βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή масκών ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.



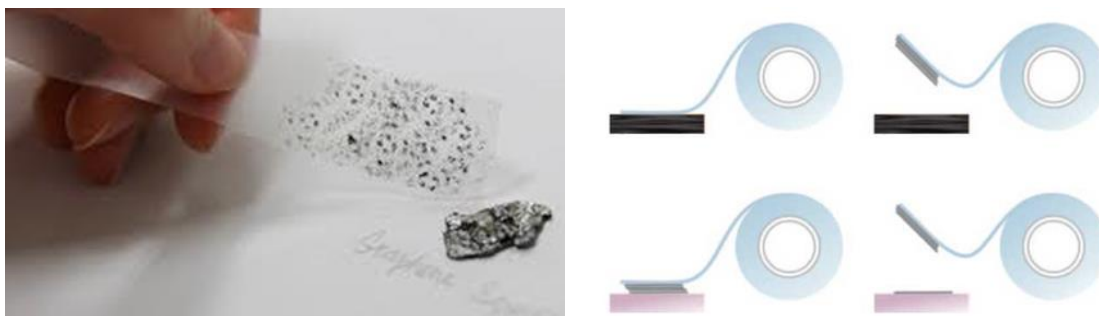
Εικόνα 3.4.2. Το γραφένιο (πάνω αριστερά). Ο γραφίτης (πάνω δεξιά), αποτελεί, μια στοίβα από στρώματα γραφενίου. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σε μορφή κυλινδρικού ρολού (κάτω αριστερά). Τα φουλερένια (C60), μόρια αποτελούμενα από τυλιγμένο (Castro Neto et.al., 2006a)

Τα προσροφητικά υλικά με βάση τον άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου του ενεργού άνθρακα, των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), του φουλλερενίου (C60), του οξειδίου του γραφενίου (GO) και του γραφενίου, έχουν αποδειχτεί ως πολύ αποτελεσματικά για τη σύλληψη πολλών ρύπων στο νερό (Zhang Hiew B.Y. et al., 2018, Wang S.et al., 2013, Smith S.C. and Rodrigues, 2015, Khan et.al., 2017).

3.4.2.2 Ορισμός Γραφενίου

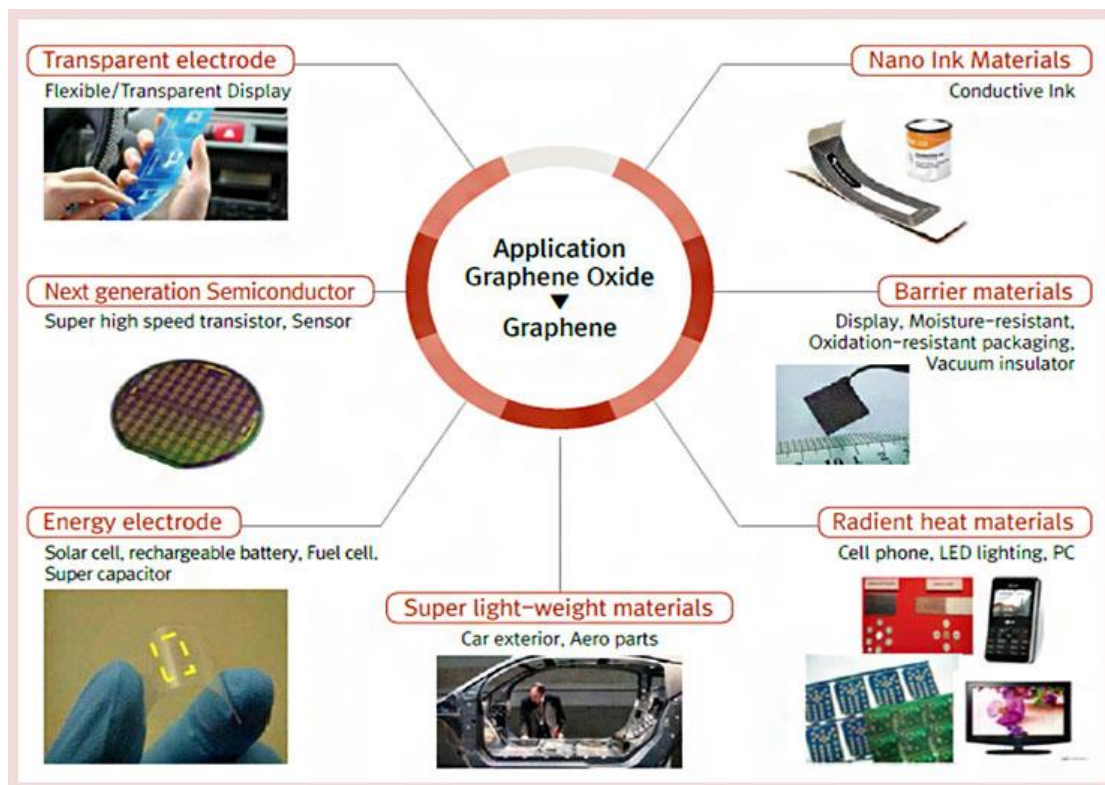
Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο νανοϋλικό. Αποτελείται από ένα πλέγμα sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και είναι διατεταγμένο στο χώρο σε εξαγωνική κρυσταλλική δομή, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4.2. Απομονώθηκε για πρώτη φορά το 2004, από τους Geim και Novoselov (Novoselov et.al., 2004), οι οποίοι τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel Φυσικής για το 2010 (<http://www.nobelprize.org>).

Το γραφένιο παράχθηκε, με μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation) του γραφίτη χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία (Novoselov et.al., 2004). Σήμερα, έχει αυξηθεί ο αριθμός των μεθόδων παρασκευής ή/και απομόνωσης του, κάνοντας χρήση διαφόρων τεχνικών λόγω, των πολλών ιδιοτήτων που διαθέτει (Perreault et.al., 2015).



Εικόνα 3.2.4.1.1. Μηχανική απολέπιση γραφενίου.

Οι αξιοσημείωτες μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες, που διαθέτει, προσελκύουν το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας, ενώ ακόμα, εκτιμάται ότι ενδεχομένως να βρει πρακτικές εφαρμογές σε πολλές κατηγορίες υλικών (Ferrari et.al., 2015, Perreault et.al., 2015).



Εικόνα 3.4.2.2. Χρήσεις Γραφενίου. (www.daejoo.co.kr)

Η δομή του γραφενίου σχηματίζεται με τις εξής αλληλεπιδράσεις:

Τα $2s$ ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά, σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται, τρεις σ δεσμοί. Στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου, ενώνουν τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες.

Τα ηλεκτρόνια στα $2p_z$ τροχιακά, τα οποία είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, σχηματίζουν π ομοιοπολικούς δεσμούς και το ηλεκτρονιακό νέφος κατανέμεται στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά, χαρακτηρίζονται ως, απεντοπισμένα (delocalized), διότι είναι ασθενώς συνδεδεμένα με τον πυρήνα των ατόμων του άνθρακα (Geim & Novoselov, 2007).

3.4.2.3 Προσροφητικά υλικά με Γραφένιο

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) και τα τρισδιάστατα παράγωγά του, έχουν αποδειχθεί ότι απορροφούν αποτελεσματικά τα βαρέα μέταλλα. Παράγοντες, που μπορούν να επηρεάσουν την πρόσληψη των βαρέων μετάλλων, αποτελούν η συγκέντρωσή τους, ο τρόπος σύνθεσης του GO, το pH και τη θερμοκρασία διεργασίας.

Οι δομές του GO και των τρισδιάστατων παραγώγων του, αποτελούν κατάλληλα προσροφητικά για την απομάκρυνση διαφόρων χρωστικών, που παρουσιάζουν μεγάλες ικανότητες απορρόφησης. Το GO έχει ισχυρή επίδραση προσρόφησης σε διαφορετικά βαρέα μέταλλα λόγω της ύπαρξης δραστικών λειτουργικών ομάδων οξειδίου που περιλαμβάνουν ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου. Η προσρόφηση του GO, εξαρτάται από, την ηλεκτραρνητικότητα των βαρέων μετάλλων, όσο

υψηλότερη η ηλεκτραρνητικότητα τους, τόσο πιο ισχυρή η δύναμη έλξης μεταξύ της κατιονικής και της ανιονικής επιφάνειας του GO (Zhang Hiew B.Y. et.al., 2018).

Έντονο ενδιαφέρον έχει αποκτήσει η μελέτη, φαρμακευτικών ουσιών (PhAs) στο περιβάλλον και η προσρόφηση τους με οξείδιο του γραφενίου και νανοϋλικά με βάση το οξείδιο του γραφενίου. Το ποσοστό απομάκρυνσης των PhAs εξαρτάται από, τον τύπο του προσροφητή και τις φυσικοχημικές δομές τους.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου το GO και τα παράγωγά του, παρουσιάζουν εξαιρετικές ικανότητες απορρόφησης στα PhAs έχοντας έτσι σημαντικό ρόλο στην εκκαθάριση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι ικανότητες τους βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ισχυρής επιφάνειας και των p-p δεσμών αλληλεπίδρασης (Khan et.al., 2017, Cai et.al., 2018).

3.5 Προσρόφηση της Fluoxetine

Η προσρόφηση της Fluoxetine με ενεργό άνθρακα (AC) δεν έχει το επιθυμητό ποσοστό απομάκρυνσης λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους και της μεγάλης διαλυτότητας της ουσίας. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε η προσρόφηση της, ήταν σχετικά σταθερή με χρόνο ημιζωής 66 ημέρες (Cartel et.al., 2014).

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την ανάπτυξη μιας μεθόδου η οποία θα διαχωρίζει την Fluoxetine, έγινε χρήση προσροφητικού υλικού, με μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIPs). Τα MIPs (Molecularly Imprinted Polymer) δημιουργήθηκαν με πολυμερισμό συγκαταβύθισης σε μίγμα Χιτοζάνης/Οξειδίου του γραφενίου, διότι με το μίγμα αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης.

Η ποσότητα της προσροφημένης Fluoxetine με προσροφητικό υλικό Χιτοζάνης/Οξειδίου του γραφενίου, αυξάνεται σταδιακά σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση μέχρι να φτάσει στο όριο της. Σύμφωνα, με αποτελέσματα της μελέτης, η καταλληλότερη ποσότητα προσροφητικό υλικού, είναι ίση με, 20mg. Τέλος, ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις του αναλυτή χρειάζονται 6 ώρες ώστε η προσρόφηση να έχει ολοκληρωθεί (Asma Barati et.al., 2017).

Έρευνες που έχουν γίνει για την διαδικασία της προσρόφησης στην Fluoxetine, έχουν χρησιμοποιηθεί προσροφητικά με διαφορετικά πολλαπλασιασμένους νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs). Οι λειτουργικοί MWCNTs έχουν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης της Fluoxetine από τους αρχικούς που είχαν κατασκευάσει. Υπάρχουν νανοσωλήνες με ρίζα COOH- και νανοσωλήνες με ρίζα OH-, χωρίς βέβαια να διαφέρουν σημαντικά.

Η ισορροπία προσρόφησης της Fluoxetine επιτυγχάνεται εντός 24 ωρών με προσροφητικά υλικά MWCNTs. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώθηκε και από τον συντελεστή προσρόφησης των ισόθερμων απορρόφησης που παρουσιάζονται στην μελέτη. Οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου των MWCNTs, προκαλούν υψηλή διασπορά σε υδατικά διαλύματα, αυξάνοντας έτσι, τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, βοήθησαν στην κατανόηση της τοξικής αλληλεπίδρασης σε υδρόβιους οργανισμούς (Apul, Karanfil, 2015, Yu et.al., 2012). Η ικανότητα προσρόφησης των MWCNTs, αποτελεί μια δύσκολη επίτευξη και στο μέλλον θα μπορούσε να έχει καλύτερη εξέλιξη (Zhenhua Yan et.al., 2018).

Επιπλέον, ένα ακόμα προσροφητικό υλικό, το οποίο θεωρείται και οικονομικό είναι τα βιοεξανθρακώματα (biochar). Έχουν υψηλή απόδοση προσρόφησης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων (Ahmed et.al., 2016,

Oliveira et.al., 2017, Rosales et.al., 2017). Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά βιοεξανθρακώματα, τα οποία παράγονται από δάση αλλά και από απορρίμματα γεωργικών προϊόντων, από κλάδεμα δασικών δένδρων, οπωρώνων και αμπελώνων. Συνήθως, οι τύποι των αποβλήτων αυτών, χαρακτηρίζονται από τη βιοδραστικότητα τους (Moreira et al., 2017, 2018). Τα προσροφητικά υλικά από βιοεξανθρακώματα υλικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη αποτελεσματικότητα για την προσρόφηση της Fluoxetine. Η προσρόφηση της κυμαίνεται από 2,21 έως 6,41 mg/g. Επιπλέον, η κινητική της προσρόφησης διαρκεί σχεδόν 15 λεπτά. Τέλος, το βιοεξανθράκωμα από ευκάλυπτο κρίθηκε ως το πιο αποτελεσματικό προσροφητικό (Maria João Fernandes et.al.2019).

Κεφάλαιο 4: Μεθοδολογία

4.1 Αντιδραστήρια και πειραματικός εξοπλισμός

Η αντικαταθλιπτική ουσία, που χρησιμοποιήθηκε, για τα πειράματα προσρόφησης ονομάζεται, Fluoxetine (Φλουοξετίνη). Οι προσροφήσεις που πραγματοποιήθηκαν, έγιναν για να κρίνουν, την αποτελεσματικότητα του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου τα οποία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από τον (Μουστάκης Γεώργιος, Νοέμβριος 2018). Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε, ήταν το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1, με ασκορβικό οξύ ($C_6H_8O_6$). (Μουστάκης Γεώργιος, Νοέμβριος 2018)

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με την βοήθεια των εξής:

- Ακετονιτρίλιο (C_2H_3N), οργανικός διαλύτης
- Υπερκάθαρο Νερό (Ultrapure Water-UPW)
- KH_2PO_4 , δισόξινο φωσφορικό Κάλιο
- Na_2HPO_4 , όξινοφωσφορικό Νάτριο

Ο πειραματικός εξοπλισμός, που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα, ήταν:

- Ζυγός ακριβείας AUW220D της εταιρείας SHIMADZU
- Μαγνητικός αναδευτήρας stir SB161 της εταιρείας STUART
- Δονούμενη Τράπεζα (shacked table) KS 260 B της εταιρείας IKA
- Πεχάμετρο Mettler Toledo, MP 225
- Θερμοστατούμενος θάλαμος της εταιρείας WTW TS-606
- Φυγοκεντρική συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf
- Φούρνος της εταιρείας BINDER
- Ξηραντήρας
- Συσκευή Απιονισμένου νερού της εταιρείας Elix 5, Millipore
- Συσκευή Υπερκάθαρου νερού της εταιρείας Simplicity UV, Millipore, pH= 5,5 και ηλεκτρικής αντίστασης $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, στους 25°C
- Υγρός Χρωματογράφος Υψηλής Πίεσης (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC)

4.2 Πειράματα Προσρόφησης

4.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Αρχικά, παρασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης (calibration curve) για την αντικαταθλιπτική ουσία Fluoxetine. Πιο συγκεκριμένα, η καμπύλη, κατασκευάστηκε από την ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων της ουσίας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας, 100 mg/L , διαλύθηκε με την χρήση μικρής ποσότητας ακετονιτρίλιου, ώστε να είναι πιο εύκολη η διάλυση της. Έπειτα, οι αραιώσεις των διαλυμάτων, πραγματοποιούνταν με προσθήκη υπερκάθαρου νερού.

Στην συνέχεια, παρασκευάστηκαν διαλύματα για τα πειράματα προσρόφησης ώστε να παρατηρηθεί πως επηρεάζουν διάφοροι παράμετροι την προσρόφηση. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η θερμοκρασία, το pH και η ιοντική ισχύς.

4.2.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα για τα πειράματα της προσρόφησης σε σταθερό pH=7. Συγκεκριμένα, το σταθερό pH του διαλύματος (Phosphate Buffer) ρυθμίστηκε με συγκέντρωση φωσφορικών 10 mM (η παρασκευή αυτού γινόταν με ανάμιξη 78mL δισόξινου φωσφορικού καλίου 0,2 M (KH_2PO_4) και 122mL όξινου φωσφορικού νάτριου 0,2 M (Na_2HPO_4)). Η ποσότητα της ουσίας ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Η ουσία με αρχική συγκέντρωση $50 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, διαλυόταν σε ογκομετρική φιάλη των 4L και τοποθετούνταν σε μαγνητικό αναδευτήρα, για 1ώρα και 30λεπτά, μέχρι η ουσία να διαλυθεί, πλήρως. Στην συνέχεια, γίνονταν οι απαραίτητες αραιώσεις, σύμφωνα με τον νόμο της αραιώσης, $c_1V_1=c_2V_2$, για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας το αρχικό stock της ουσίας και το ρυθμιστικό διάλυμα με pH ίσο με 7. Επιλέχθηκαν 10 διαφορετικές συγκεντρώσεις της ουσίας, αναλυτικότερα, $5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $8 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $10 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $15 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $20 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $25 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $30 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $35 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $40 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$, $50 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$.

4.2.2.2. Επίδραση του pH στην προσρόφηση.

Σε αυτό τον κύκλο πειραμάτων, η αρχική συγκέντρωση της φαρμακευτικής ουσίας fluoxetine ήταν $25 \mu\text{mol/L}$, με σταθερή θερμοκρασία 25°C . Η ρύθμιση του pH του διαλύματος ρυθμιζόταν με συγκέντρωση φωσφορικών. Η παρασκευή αυτών γινόταν με ανάμιξη, 0.2M όξινου φωσφορικού HPO_4^{2-} και 0.2M δισόξινου φωσφορικού H_2PO_4^- , ανάλογα με την τιμή του pH, που έπρεπε να παρασκευαστεί, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2.1. Τοποθετούνταν σε ογκομετρική φιάλη των 50 ml με αραιώση σε 1L και έπειτα γινόταν προσθήκη την ουσίας 25μM.

Πίνακας 4.2.1. Ποσότητες φωσφορικών ουσιών

pH	HPO_4^{2-} (mL)	H_3PO_4 (mL)	H_2PO_4^- (mL)	Na_3PO_4 (g/L)
4	-	065	49.35	-
5	0.5	-	49.5	-
6	6.15	-	43.85	-
7	30.5	-	19.5	-
8	47.35	-	2.65	-
9	49.95	-	0.05	-
10	-	-	-	1,6394

4.2.2.3. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση.

Στην τελευταία παράμετρο που μελετήθηκε, παρασκευάστηκαν διαλύματα για τα πειράματα της προσρόφησης, με σταθερό pH=7. Πιο αναλυτικά, το σταθερό pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με συγκέντρωση φωσφορικών 10 mM (η οποία γινόταν με ανάμιξη 19,5mL δισόξινου φωσφορικού καλίου 0,2 M (KH_2PO_4) και 30,5mL όξινου φωσφορικού νατρίου 0,2 M (Na_2HPO_4) σε ογκομετρική φιάλη του 1 L. Στην συνέχεια, γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας, χλωριούχου νατρίου (sodium chloride) (NaCl) ανάλογα με την τιμή της ιοντικής ισχύος που έπρεπε να επιτευχθεί, όπως φαίνεται στο πινάκα 4.2.3. Η ολοκλήρωση του διαλύματος γινόταν με προσθήκη της ουσίας με συγκέντρωση 25μM.

Πίνακας 4.2.3. Μάζα χλωριούχου νατρίου

Συνολική συγκέντρωση αλάτων (M)	NaCl (g)
0.01	0
0.03	1.169
0.06	2.922
0.11	5.844
0.21	11.688
0.31	17.532
0.51	29.220

4.2.2 Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης, πραγματοποιήθηκαν σε ένα θερμοστατούμενο θάλαμο (WTW TS-606) και στις τρεις περιπτώσεις των διαφορετικών παραμέτρων. Όταν μελετήθηκε η θερμοκρασία, ο θάλαμος άλλαζε θερμοκρασία 10 °C, 25 °C και 40 °C , ανάλογα με το πείραμα, ενώ, στο pH και στην ιοντική ισχύ, παρέμενε σταθερή στους 25°C, με συνεχόμενη ανάδευση 320 rpm σε δονούμενη τράπεζα (KS 260 B IKA) και στις 3 περιπτώσεις.

Για την καλύτερη επαναληψιμότητα των πειραμάτων, η διαδικασία πραγματοποιήθηκε τουλάχιστον 3 φορές. Ταυτόχρονα με τις φιάλες των διαλυμάτων, για κάθε πείραμα, γινόταν τοποθέτηση στο θερμοστατούμενο θάλαμο, από ένα διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης χωρίς προσροφητή, ώστε να ελεγχθεί αν επηρεάζεται η συγκέντρωση του διαλύματος κάτω από αυτές τις συνθήκες.

Σε φιάλες των 250mL, προστίθενται 200mL υδατικού διαλύματος του οργανικού ρύπου και αμέσως μετά η κατάλληλη ποσότητα του προσροφητικού υλικού (5mg/200mL). Το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν το RGO#1 (Μουστάκης Γεώργιος, Νοέμβριος 2018). Σε κάθε λήψη δείγματος, 2ml από την κάθε κωνική φιάλη, τοποθετούνταν σε κωνικά φιαλίδια Eppendorf. Έπειτα, γίνονταν φυγοκεντρήσεις, για 15min στις 13000 rpm, ώστε το διάλυμα, το οποίο θα αναλυθεί από την HPLC, να είναι απαλλαγμένο από το οξείδιο του γραφενίου και να γίνει μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης της Fluoxetine.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα, σε υδατική μήτρα συνθετικών λυμάτων. Η παρασκευή 1L της υδατικής μήτρας, πραγματοποιήθηκε με συνταγή από την βιβλιογραφία (OECD, 2001), όπως φαίνεται στον πίνακα Πίνακας 4.2.4.

Πίνακας 4.2.4. Συνταγή συνθετικών λυμάτων

Species	CAS No	mg/L	g
Peptone	73049-73-7	32	0,03200
Meat extract	68990-09-0	22	0,02200
Urea	57-13-6	6	0,00600

Τα παραπάνω συστατικά αναδεύτηκαν μέχρι να ομογενοποιηθούν και στην συνέχεια διαλύθηκαν σε εμφιαλωμένο νερό (στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε Samaria). Έπειτα, προστέθηκαν 25μM Fluoxetine και στην συνέχεια, αναδεύονταν μαζί με το προσροφητικό υλικό για 24 ώρες στο θερμοστατούμενο θάλαμο. Τα δείγματα, αναλύθηκαν στην HPLC.

4.3 Μέθοδοι ανάλυσης και μέτρησης

Η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των φαρμακευτικών ουσιών, έγινε με τη χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης –High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Waters. (Alliance 2695), όπου συνδέεται με ανιχνευτή 996 PDA (Photodiode Array Detector) Waters 996.

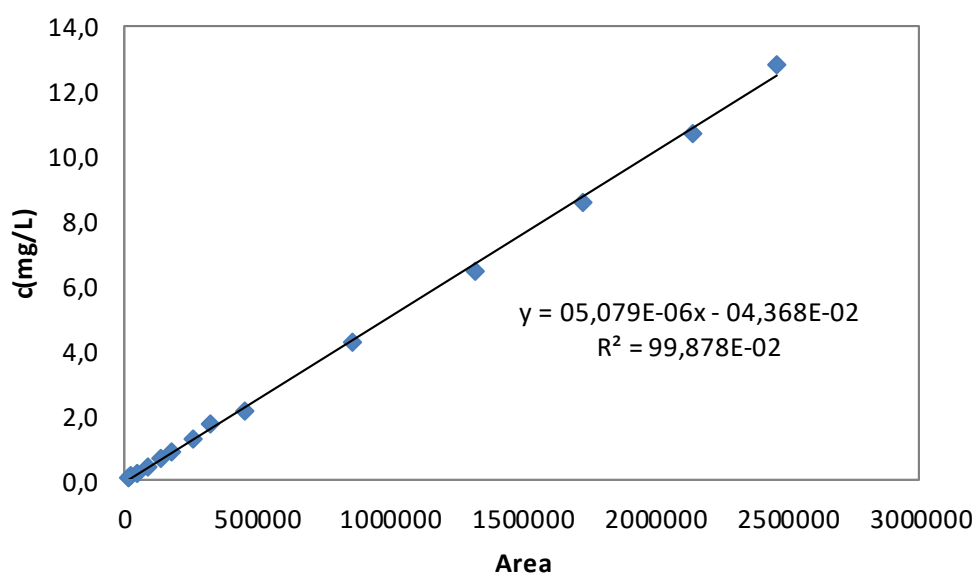
Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος, πραγματοποιήθηκε στην αναλυτική στήλη Zorbax Bonus-RP της εταιρείας Agilent με διαστάσεις 4,6 × 150 mm με μέγεθος σωματιδίων, 5μm στην οποία είχε συνδεθεί προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων 4x3 mm της ίδιας εταιρείας. Η στήλη, θερμοστατήθηκε στους 40°C, ενώ ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 100 μL. Η ροή ήταν, 1 mL/min και η διάρκεια της εκάστοτε ανάλυσης, ήταν 10 min.

Η σύσταση της κινητής φάσης, αποτελούσαν από μίγμα φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (phosphate buffer) συγκέντρωσης 10mM με pH=2.8 και ακετονιτρίλιο (Acetonitrile), όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.3.1.

Πίνακας 4.3.1: Μέθοδος ανάλυσης ουσιών HPLC.

	Χρόνος	Ροή	Ρυθμιστικό Διάλυμα 10 mM pH=2.8(%)	Ακετονιτρίλιο (%)
1	0,01	1,00	90,0	10,0
2	0,50	1,00	90,0	10,0
3	8,00	1,00	10,0	90,0
4	8,10	1,00	90,0	10,0
5	10,0	1,00	90,0	10,0

Στο παρακάτω διάγραμμα, παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης της Fluoxetine.



Διάγραμμα 3.1: Καμπύλη βαθμονόμησης της fluoxetine

4.4 Προγράμματα Υπολογιστή

Για την επεξεργασία και την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Microsoft Excel 2010.

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Επίδραση Θερμοκρασίας

5.1.1 Ισόθερμες Προσρόφησης με αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1

Αρχικά μελετήθηκε η προσρόφηση της Fluoxetine σε θερμοκρασία 10°C, 25°C και 40°C σε υδατικά αιωρήματα RGO#1. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν, διαλύματα με την Fluoxetine σε 9 διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υπερκάθαρο νερό. Σε 200 mL του κάθε διαλύματος προστέθηκαν 5 mg του προσροφητικού υλικού. Τα μίγματα τοποθετήθηκαν στο θερμοστατούμενο θάλαμο καθώς αναδεύοντουσαν για 24 ώρες κάθε φορά με αλλαγή της θερμοκρασίας. Με το πέρας των 24 ωρών, όπου το χρονικό διάστημα αυτό αποτελεί το χρόνο ισορροπίας (Βαλκάνου Έλενα, Ιούλιος 2019), λαμβάνονταν δείγμα από το οποίο απομακρυνόταν το προσροφητικό υλικό με φυγοκέντρηση. Μετά την αφαίρεση αυτού γινόταν η μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης της Fluoxetine.

Στην συνέχεια υπολογίστηκε η ποσότητα της ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού. Για την καλύτερη κατανόηση των πειραμάτων παρατίθενται πάλι οι εξισώσεις (3.2, 3.4, 3.5) του κεφαλαίου 3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (5.1)$$

Όπου:

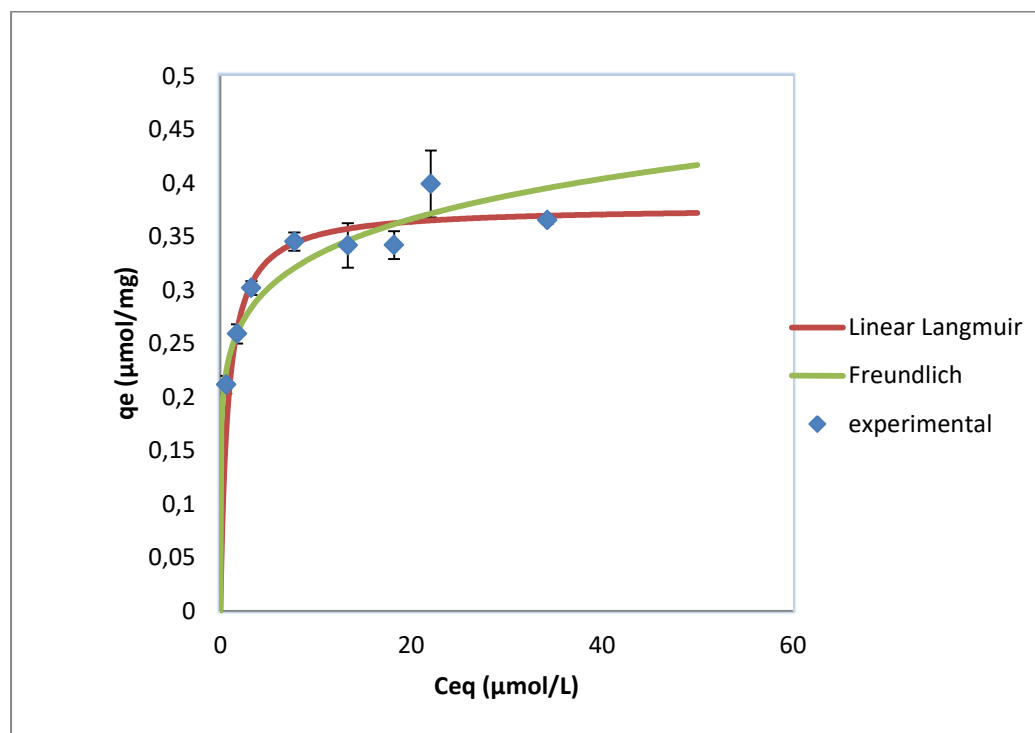
- q_t : η συγκέντρωση της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, εκφρασμένη σε μmol ουσίας ανά g προσροφητικού υλικού ($\mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1}$)
- C_0 : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας, εκφρασμένη σε ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- C_t : η συγκέντρωση της ουσίας σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t , εκφρασμένη σε ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- V : ο όγκος του διαλύματος εκφρασμένη σε (L)
- m : η μάζα του προσροφητικού υλικού σε (mg)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν σε όλες τις περιπτώσεις. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των επαναληπτικών πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα με χρήση των μοντέλων Langmuir και Freundlich παρατίθενται στα παρακάτω διαγράμματα 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 για την αντικαταθλιπτική ουσία.

Θερμοκρασία 10°C

Οι αρχικές ποσότητες της fluoxetine στα δείγματα ήταν 5 $\mu\text{mol/L}$, 8 $\mu\text{mol/L}$, 10 $\mu\text{mol/L}$, 15 $\mu\text{mol/L}$, 20 $\mu\text{mol/L}$, 25 $\mu\text{mol/L}$, 30 $\mu\text{mol/L}$, 40 $\mu\text{mol/L}$, 50 $\mu\text{mol/L}$, ενώ η ποσότητα του προσροφητή ήταν περίπου 5 mg (η ακριβής ποσότητα λαμβανόταν υπόψη κάθε φορά στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της προσροφόμενης ουσίας q_t). Με την μέγιστη προσρόφηση να ισούται με $q_m=0,399 \mu\text{mol/mg}$.

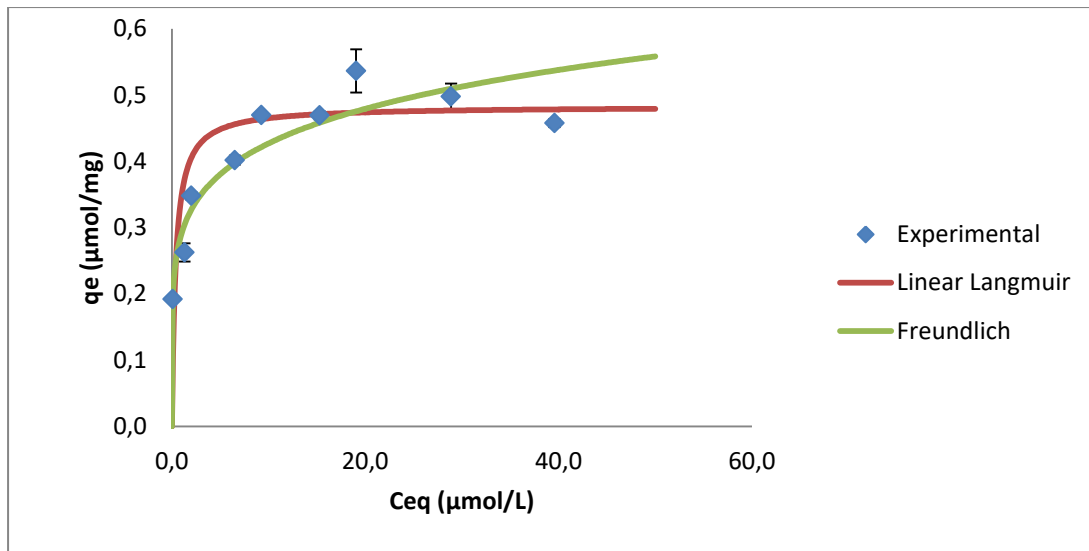


Διάγραμμα 5.1. Ισόθερμες προσρόφησης της Fluoxetine με αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1 σε θερμοκρασία 10°C και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.1, από τα πειραματικά δεδομένα, το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 40%, μετά από 24 ώρες προσρόφησης σε θερμοκρασία 10 °C. Καθώς, επίσης παρατηρείται πως το μοντέλο Langmuir προσομοιάζεται καλύτερα με στα πειραματικά δεδομένα.

Θερμοκρασία 25°C

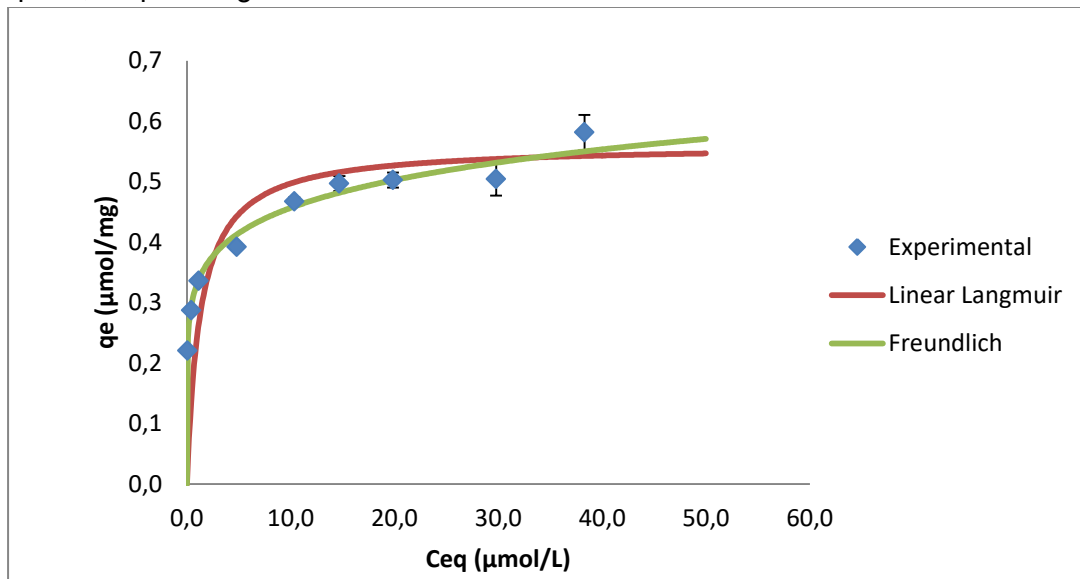
Στο διάγραμμα 5.2, παρουσιάζεται το διάγραμμα των ισόθερμων καμπυλών της Fluoxetine σε θερμοκρασία 25°C. Ομοίως με προηγουμένως, οι αρχικές ποσότητες της fluoxetine στα δείγματα ήταν 5 $\mu\text{mol/L}$, 8 $\mu\text{mol/L}$, 10 $\mu\text{mol/L}$, 15 $\mu\text{mol/L}$, 20 $\mu\text{mol/L}$, 25 $\mu\text{mol/L}$, 30 $\mu\text{mol/L}$, 40 $\mu\text{mol/L}$ και 50 $\mu\text{mol/L}$, ενώ η ποσότητα του προσροφητή ήταν περίπου 5 mg. Έπειτα, από 24 ώρες το ποσοστό απομάκρυνσης έφτασε στο 54%. Καθώς και η μέγιστη προσρόφηση να ισούται με $q_m=0,536 \mu\text{mol/mg}$.



Διάγραμμα 5.2. Ισόθερμες προσρόφησης της Fluoxetine με αναγμένο οξύ του γραφενίου RGO#1 σε θερμοκρασία 25°C και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich.

Θερμοκρασία 40°C

Το ποσοστό απομάκρυνσης της Fluoxetine σε προσροφητικό υλικό RGO#1, σε θερμοκρασία 40°C είναι 58% και η μέγιστη προσρόφηση να ισούται με $q_m=0,581\mu\text{mol/mg}$.



Διάγραμμα 5.3. Ισόθερμες προσρόφησης της Fluoxetine με αναγμένο οξύ του γραφενίου RGO#1 σε θερμοκρασία 40°C και διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich.

Το συμπέρασμα από τα παραπάνω αποτελέσματα, και κυρίως από το q_m είναι ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης της αντικαταθλιπτικής ουσίας, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση της Fluoxetine ευνοείται περισσότερο σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς η μεγαλύτερη προσρόφηση q_e ισούται με $0,581\mu\text{mol/mg}$ σε θερμοκρασία 40 °C.

5.1.2. Μοντελοποίηση με χρήση της εξίσωσης Langmuir

Το μοντέλο Langmuir, χρησιμοποιείται όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε μία ομογενή επιφάνεια με μονοστρωματική κάλυψη της, και χωρίς κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων ουσιών. Η εξίσωση του μοντέλου Langmuir είναι η ακόλουθη (Zhu et.al., 2012):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.2)$$

όπου

q_e : η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (μmol προσροφημένης ουσίας ανά mg προσροφητικού μέσου)

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού (μmol·mg⁻¹)

K_L : η σταθερά προσρόφησης του Langmuir, εκφρασμένη σε L·μmol⁻¹

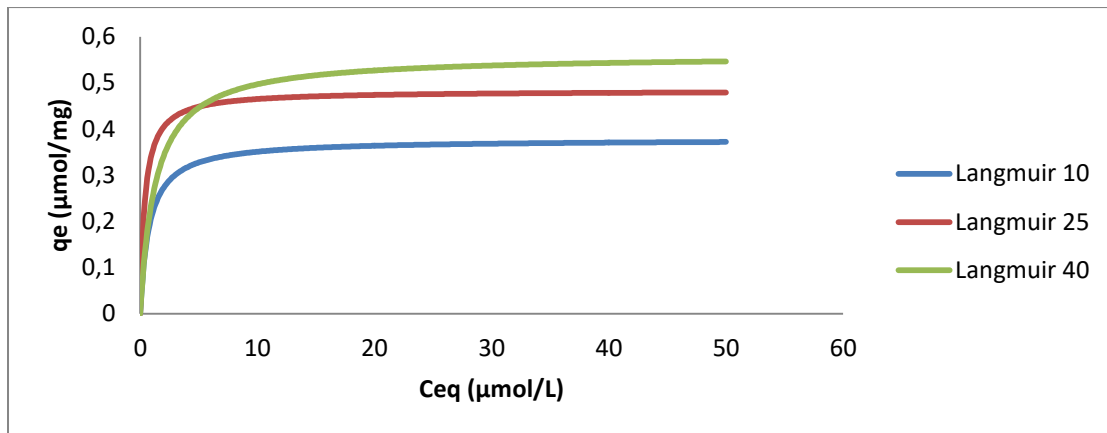
C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (μmol·L⁻¹).

Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του C_e/q_e ως προς C_e χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir, δηλαδή την εξίσωση (5.3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (5.3)$$

Από την ευθεία $\frac{C_e}{q_e}$ συναρτήσει του C_e υπολογίζεται η κλίση της ευθείας που ισούται με τον όρο $\frac{1}{q_m}$ και η τεταγμένη επί την αρχή που ισούται με τον όρο $\frac{1}{q_m K_L}$ (Zhu et al., 2012). Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται οι τιμές των q_m και K_L . Οι τιμές q_e του μοντέλου Langmuir βρέθηκαν μέσω της εξίσωσης (5.2) χρησιμοποιώντας τις τιμές των q_m και K_L , που υπολογίσαμε, με βήμα για τις τιμές C_e 0.1 μmol/L.

Συγκεντρώνοντας όλα τα δεδομένα των παραπάνω αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκε το Διάγραμμα 5.4., όπου φαίνεται το μοντέλο Langmuir στις τρεις θερμοκρασίες του πειράματος. Παρατηρώντας, το παρακάτω διάγραμμα, η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του RGO#1.



Διάγραμμα 5.4. Ισόθερμες προσρόφησης της Fluoxetine με αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1 σε τρεις θερμοκρασίες (5 mg RGO#1 και σε διάρκεια 24 ώρες) χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir.

5.1.3. Μοντελοποίηση με χρήση της εξίσωσης Freundlich

Το μοντέλο Freundlich είναι ένα εμπειρικό μοντέλο που βασίζεται στην πολυστρωματική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για το μοντέλο Freundlich είναι η ακόλουθη (Zhu et al., 2012):

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (5.4)$$

Όπου

q_e : η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (μmol προσροφημένης ουσίας ανά mg προσροφητικού μέσου)

K_F : ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (μmol προσροφημένης ουσίας ανά mg προσροφητικού μέσου)($\text{L νερού}/\mu\text{mol}$ προσροφημένης ουσίας) $^{1/n}$

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

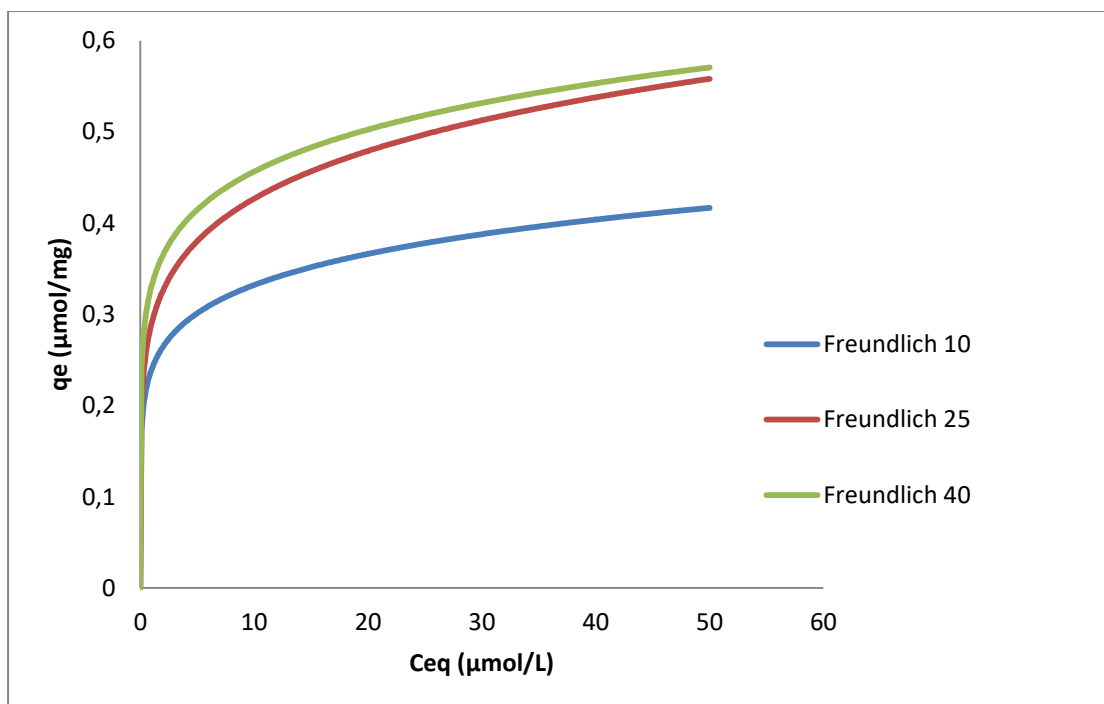
$1/n$: η παράμετρος έντασης του Freundlich

Από την εξίσωση της ευθείας (5.4) του $\ln q_e$ ως προς $\ln C_e$, υπολογίζεται η κλίση της ευθείας που ισούται με τον όρο $1/n$ και η τεταγμένη επί την αρχή που ισούται με τον όρο $\ln K_F$. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται οι τιμές των n και K_F (Zhu et al., 2012):

Οι τιμές q_e του μοντέλου Freundlich βρέθηκαν μέσω της εξίσωσης (5.5) χρησιμοποιώντας τις τιμές των n και K_F , που υπολογίσαμε, με βήμα για τις τιμές C_e $0.1 \mu\text{mol/L}$.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.5)$$

Συγκεντρώνοντας όλα τα δεδομένα των παραπάνω αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκε το Διάγραμμα 5.5, όπου φαίνεται το μοντέλο Freundlich στις τρεις θερμοκρασίες του πειράματος.



Διάγραμμα 5.5. Ισόθερμες προσρόφησης της Fluoxetine με αναγμένο οξύδιο του γραφενίου RGO#1 σε τρεις θερμοκρασίες (5 mg RGO#1 και σε διάρκεια 24 ώρες) χρησιμοποιώντας το μοντέλο Freundlich.

Πίνακας 5.1. Παράμετροι Ισόθερμων για την προσρόφηση της Fluoxetine.

T(K)	T(C)	Langmuir			Freundlich		
		q_m ($\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$)	R^2	$K_F(\frac{\mu\text{mol}}{g}(\frac{\text{L}}{\mu\text{mol}})^{1/n})$	n	R^2
283	10	0,378	1,308	0,994	0,240	7,097	0,908
298	25	0,483	2,584	0,992	0,291	6,002	0,915
313	40	0,561	0,782	0,989	0,332	0,332	0,986

Παρατηρώντας τις σχετικές παραμέτρους και στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που παρατίθεται στον Πίνακα 5.1. Με βάση, την σύγκριση των τιμών του συντελεστή συσχέτισης R^2 , το μοντέλο Langmuir με τιμές που προσεγγίζουν το 0,99 και για τις τρεις θερμοκρασίες παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης σε σχέση με το μοντέλο Freundlich όπου τείνει κατά προσέγγιση και για τις τρεις θερμοκρασίες τιμή ίση με 0,92. Συμπεραίνουμε, ότι η προσρόφηση της Fluoxetine σε αναγμένο οξύδιο του γραφενίου RGO#1 πραγματοποιείται μονοστιβαδικά, όπως παρουσιάζει και η θεωρία του μοντέλου Langmuir (Zhu et.al. 2012, Xin Yang et.al. 2011) και όχι με το μοντέλο Freundlich, διότι δεν προβλέπει της ισορροπία της ουσίας στο διάλυμα, καθώς το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει πολλαπλές στρώσεις προσρόφησης στην προσροφητική επιφάνεια. (Po-Hsiang Chang et.al. 2014)

5.1.2 Θερμοδυναμική μελέτη προσρόφησης με αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1

Οι θερμοδυναμικές παράμετροι παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για ενεργειακές μεταβολές που πραγματοποιούνται στο σύστημα κατά την προσρόφηση. Η θερμοδυναμική μελέτη της προσρόφησης της Fluoxetine σε RGO#1, πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα Fluoxetine, με αρχικές συγκεντρώσεις 5 $\mu\text{mol/L}$, 8 $\mu\text{mol/L}$, 10 $\mu\text{mol/L}$, 15 $\mu\text{mol/L}$, 20 $\mu\text{mol/L}$, 25 $\mu\text{mol/L}$, 30 $\mu\text{mol/L}$, 40 $\mu\text{mol/L}$, 50 $\mu\text{mol/L}$, παρουσία RGO#1, αρχικής συγκέντρωσης 5mg σε 200 mL, στους 10°C, 25°C και 40°C, σε υπερκάθαρο νερό.

Η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ή ενέργειας Gibbs), ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (Zhu et.al. 2012):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^0 \quad (5.6)$$

Όπου

R : η σταθερά των αερίων ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T : η απόλυτη θερμοκρασία (K) και K_d είναι η σταθερά ισορροπίας (κατανομής) της προσρόφησης

Η τιμή της σταθεράς K_d υπολογίστηκε από την Εξίσωση 5.7 (Zhu et.al. 2012):

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (5.7)$$

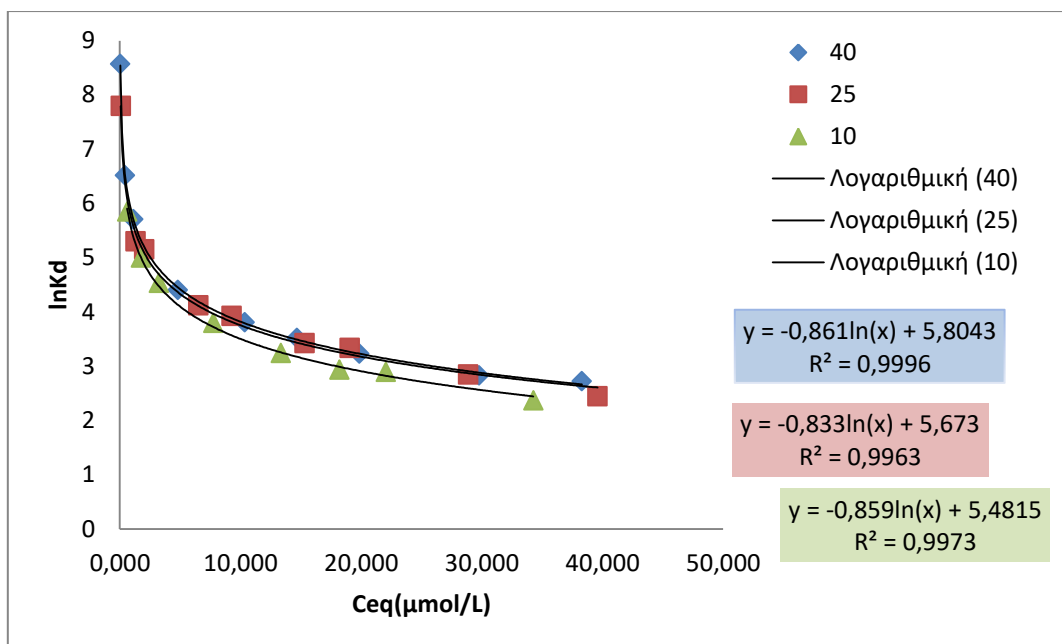
Όπου,

C_0 : η αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα ($\mu\text{mol/L}$)

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την φυγοκέντρωση ($\mu\text{mol/L}$)

Η σταθερά ισορροπίας προσρόφησης K^0 μπορεί να υπολογιστεί με γραφική παράσταση του $\ln K_d$ έναντι του C_e , τείνοντας το C_e στο μηδέν. Η τιμή της τεταγμένης επί της αρχής αντιστοιχεί στην τιμή του $\ln K^0$

Από το παρακάτω διάγραμμα και με βάση την μεθοδολογία από την εργασία των (Zhu et.al. 2012), βρίσκουμε ότι τα $\ln K^0$ στις θερμοκρασίες των 10°C 25°C 40°C είναι 5.4815, 5.673 και 5.8043, αντίστοιχα, όπως φαίνονται και στον Πίνακα 5.2. Έχοντας την τιμή του $\ln K^0$ υπολογίστηκαν οι τιμές του ΔG° , οι οποίες έχουν αρνητική τιμή και για τις τρεις θερμοκρασίες του πειράματος και παρατίθενται στο Πίνακα 5.2.



Διάγραμμα 5.6. $\ln K_d$ ως προς C_e στην θερμοκρασίες.

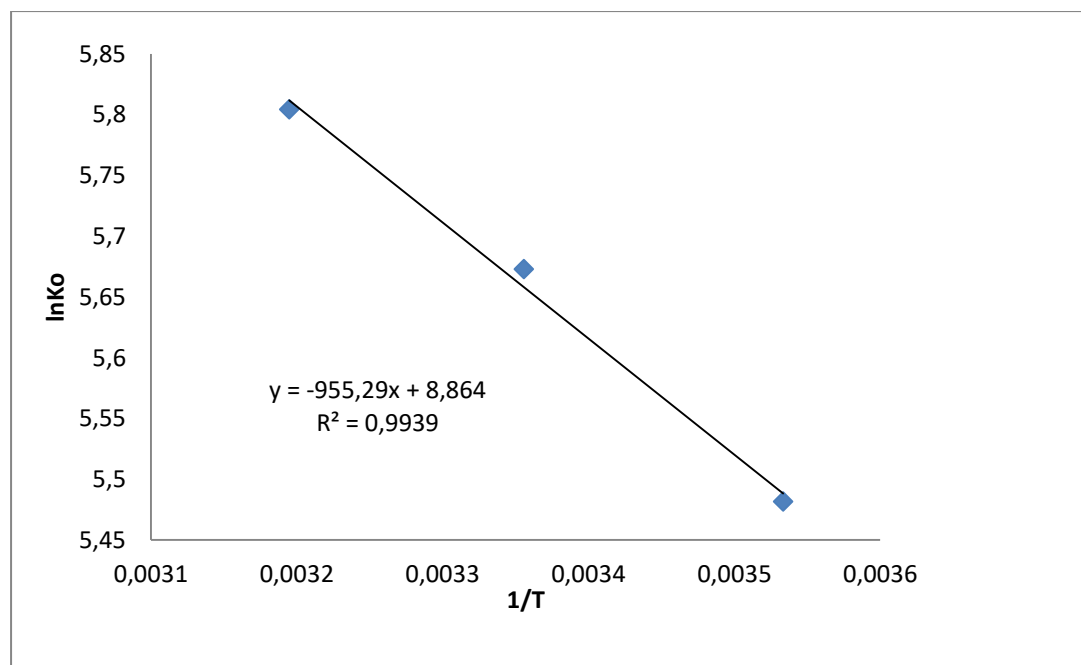
Οι τιμές της αρνητικής πρότυπης ελεύθερης ενέργειας (ΔG^0) είναι αρνητικές σε όλες τις θερμοκρασίες που έγιναν όλα τα πειράματα (283-313K). Η αρνητική πρότυπη ελεύθερη ενέργεια (ΔG^0), δείχνει ότι η προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1 είναι μια αυθόρμητη διαδικασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 283 K στους 313 K τόσο πιο αρνητική είναι η τιμή της ΔG^0 με τις τιμές της να κυμαίνονται $-13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ έως $-15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ο υπολογισμός της πρότυπης μεταβολής της ενθαλπίας, ΔH^0 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) και η πρότυπη μεταβολή της εντροπίας, ΔS^0 , ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) υπολογίζονται από την γνωστή εξίσωση Van't Hoff (εξίσωση 5.8):

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5.8)$$

όπου, από την ευθεία $\ln K^0$ ως προς $1/T$, προκύπτει ότι η κλίση της εξίσωσης ισούται με $\frac{\Delta H^0}{R}$ και η τεταγμένη της ευθείας ισούται με $\frac{\Delta S^0}{R}$.

Στο παρακάτω διάγραμμα 5.7 γίνεται προσομοίωση των δεδομένων με την εξίσωση Van't Hoff. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται οι τιμές του $\ln K^0$ ως προς τις τιμές του $1/T$ ώστε να γίνει υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων ΔH^0 και ΔS^0 , οι οποίες έχουν θετικό πρόσημο και φαίνονται στον Πίνακα 5.2.



Διάγραμμα 5.7. Προσομοίωση δεδομένων με την εξίσωση Van't Hoff.

Συμπεραίνουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1.

Η θετική τιμή της ΔH^0 υποδεικνύει ότι η διεργασία της προσρόφησης της Fluoxetine σε RGO#1 είναι ενδόθερμη, πράγμα που αποδεικνύεται και από το Διάγραμμα 5.4.

Επιπλέον, η θετική τιμή της πρότυπης μεταβολής της εντροπίας, ΔS^0 , δείχνει ότι πραγματοποιείται αύξηση της αταξίας στην διεπιφάνεια ρύπου-προσροφητή κατά την διάρκεια της προσρόφησης (Sugashini Sivaraju et.al.,2012) και πιθανόν να πραγματοποιούνται αλλαγές στην δομή της επιφάνειας του προσροφητή και του προσροφούμενου μορίου της Fluoxetine. (Svetlana Lyubchik et.al.,2011, Saha et.al., 2011). Αυτό μπορεί να συμβαίνει επειδή η κινητικότητα της Fluoxetine αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, θετική τιμή της ΔS^0 δείχνει ότι υπάρχει συγγένεια της Fluoxetine και του προσροφητικού υλικού RGO#1(Xiangke Wang et.al, 2011) και μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Svetlana Lyubchik et.al.,2011)

Πίνακας 5.2. Θερμοδυναμικές παράμετροι της Fluoxetine σε RGO#1.

Θερμοδυναμικές παράμετροι	T(K)		
	283	298	313
$\ln K^0$	5,482	5,673	5,804
ΔG^0 (kJ/mol)	-12,897	-13,348	-15,104
ΔH^0 (kJ/mol)		7,942	
ΔS^0 (kJ/mol·K)		0,074	

Προηγούμενη μελέτη που έγινε στο εργαστήριο, παρουσίασε ότι η προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1 προσομοιώνεται από το μη γραμμικό κινητικό μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης(Έλενα Βακλάνου, 2019).

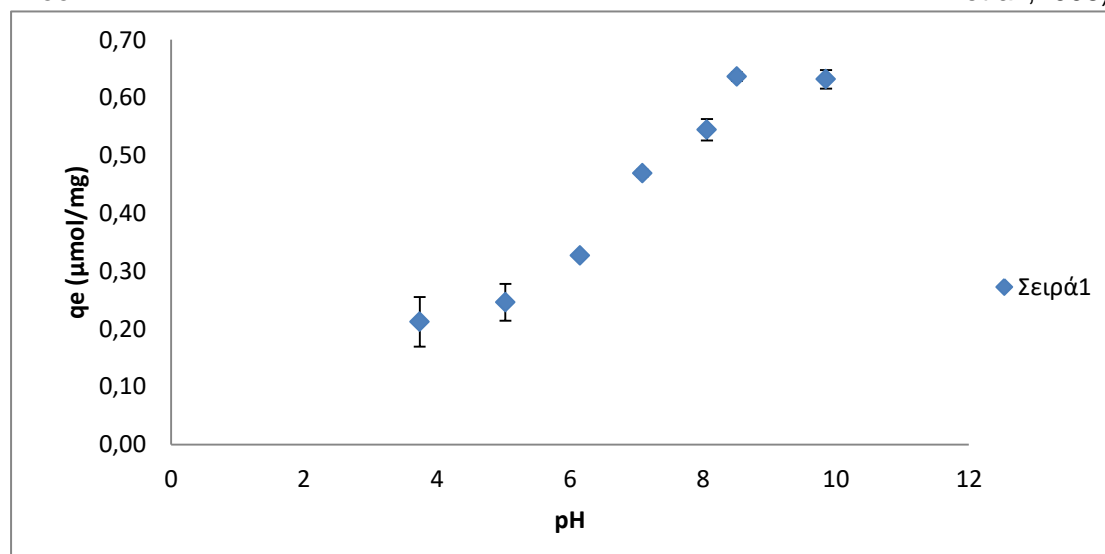
5.2 Επίδραση pH

Το pH του διαλύματος μπορεί να αλλάξει το καθαρό φορτίο του προσροφητικού υλικού και της προσροφημένης ουσίας, πράγμα το οποίο το καθιστά έναν από τους βασικότερους παράγοντες για το προσδιορισμό των προσροφητικών ιδιοτήτων του προσροφητή(Zhu et.al, 2012). Το Διάγραμμα 5.6. δείχνει την επίδραση του pH του διαλύματος στην προσρόφηση της Fluoxetine σε αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1. Τα πειράματα, πραγματοποιήθηκαν σε pH 4,0-10,0. Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα φωσφορικών αλάτων, συγκέντρωσης 10 mmol·L⁻¹. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3. Επίδραση του pH στην προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1.

pH	q _e (μmol·mg ⁻¹)
3.74	0.21
5.03	0.25
6.15	0.33
7.09	0.47
8.06	0.54
8.51	0.64
9.85	0.63

Όλες οι SSRIs είναι οργανικές βάσεις με pK_a>9 (fluoxetine pK_a =10.05 (Vosskog et al. 2006)), οι οποίες είναι κατιονικά φορτισμένες σε περιβαλλοντικά pH (Jeong-et.al.,2008).



Διάγραμμα 5.8. Επίδραση pH του διαλύματος (5 mg RGO#1, 25μM Fluoxetine), προσρόφηση σε 24ώρες και θερμοκρασία 25°C

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, όταν αυξάνεται η τιμή του pH αυξάνεται και η προσρόφηση της ουσίας, πιθανότατα λόγω των αλληλεπιδράσεων του προσροφητή με την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Συμπερασματικά, το pH έχει θετική επίδραση στην προσρόφηση της Fluoxetine με RGO#1, για πιο λεπτομερή εξήγηση θα πρέπει να γίνει έλεγχος του σημείου μηδενικού φορτίου.

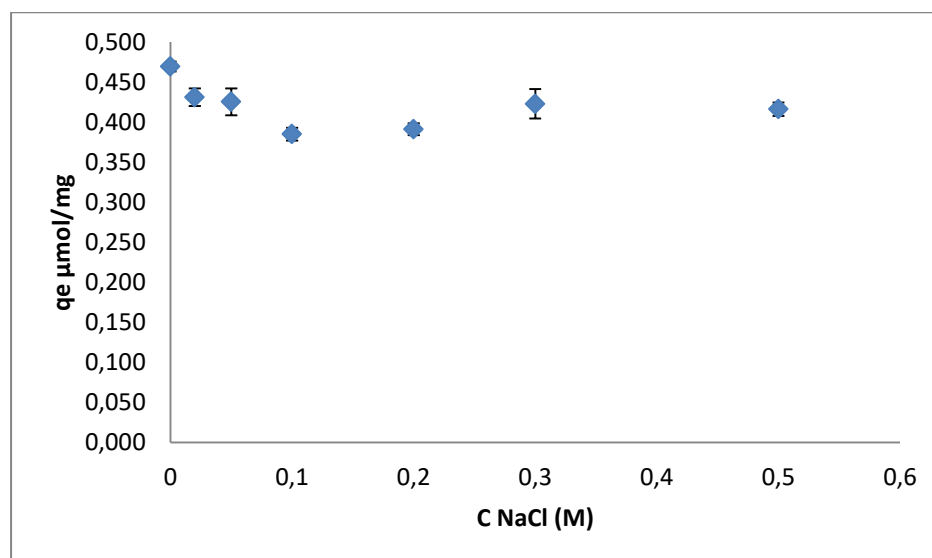
5.3 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος

Η ιοντική ισχύς, μπορεί να επηρεάσει τις ηλεκτροστατικές και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της προσροφητικής ουσίας και του στερεού προσροφητή οι οποίες μπορεί να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές. (Mohammad B. A. et.al., 2014). Ο έλεγχος της ιοντικής ισχύος στην προσρόφησης της Fluoxetine σε RGO#1, έγινε με αρχική συγκέντρωση της Fluoxetine 25 μM στους 25°C, συγκέντρωση RGO#1 ίση με 5mg, ενώ έγινε προσθήκη NaCl συγκέντρωσης 0,0 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) έως 0,5 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Ο χρόνος προσρόφησης ήταν 24 ώρες. Τα αποτελέσματα βρίσκονται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1.

NaCl ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_e(\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1})$
0	0.469
0.02	0.431
0.05	0.425
0.1	0.385
0.2	0.391
0.3	0.423
0.5	0.416

Η συγκέντρωση του άλατος NaCl αυξήθηκε από 0,0 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) έως 0,5 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ενώ η προσρόφηση από τη επιφάνεια του RGO#1 μειώθηκε ελάχιστα όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.9.



Διάγραμμα 5.9. Επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος (5 mg RGO#1, 25 μM Fluoxetine), προσρόφηση σε 24ώρες και θερμοκρασία 25°C

Παρατηρείται, πως η προσροφητική ικανότητα του RGO#1 μειώνεται, με την παρουσία του άλατος. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας του RGO#1 μπορεί να οφείλεται στην παρουσία Na^+ , όπου δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της Fluoxetine για τα ενεργά κέντρα του RGO#1.

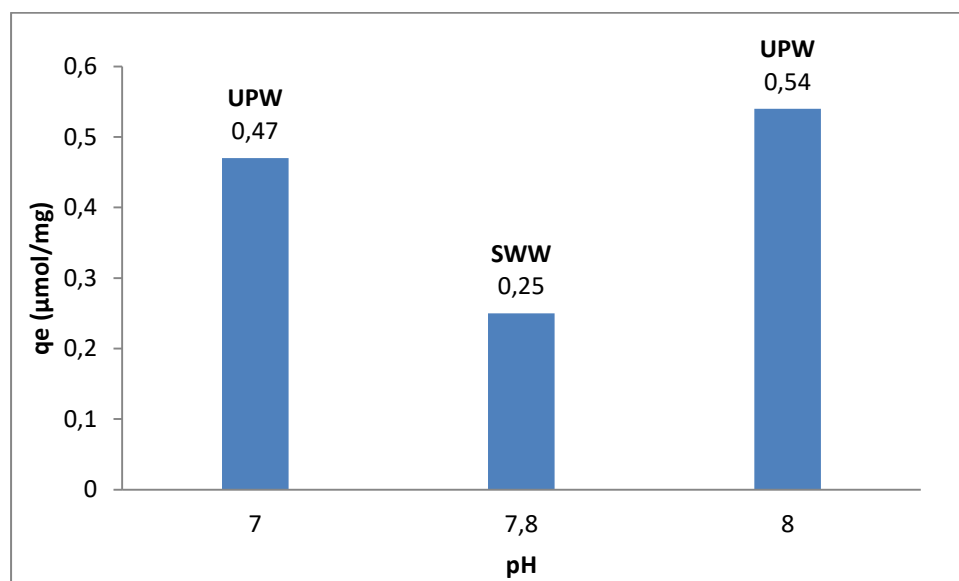
5.4. Επίδραση υδατικής μήτρας.

Τέλος, στο εργαστήριο μελετήθηκε με ποιόν τρόπο επηρεάζουν τα λύματα στην προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος.

Πίνακας 5.5. Επίδραση υδατικής μήτρας στην προσρόφηση της Fluoxetine σε RGO#1.

pH	$q_e(\mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1})$
7	0.47
7.8	0.25
8	0.54

Όπως παρατηρείται η προσροφητική ικανότητα του RGO#1 μειώνεται με την παρουσία της υδατικής μήτρας. Αναλυτικότερα, η προσροφητική ικανότητα σε κατάσταση ισορροπίας σε υπερκάθαρο διάλυμα (UPW-Ultrapure Water) με $\text{pH}=7$ και $\text{pH}=8$, ισούται με $0,47 \mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}$ και $0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}$ ενώ, για SWW- Sythetic Waste Water βρέθηκε ίση με $0,25 \mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}$



Διάγραμμα 5.10. Επίδραση υδατικής μήτρας του διαλύματος.

Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι τα συστατικά της υδατικής μήτρας, ενδεχομένως να δρουν ανταγωνιστικά ως προς τα μόρια της Fluoxetine για τα ενεργά κέντρα του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου (RGO#1). Συγκεκριμένα, τα άλατα και η αυξημένη συγκέντρωση οργανικού φορτίου στο SWW καταλαμβάνουν τις θέσεις που προορίζονταν για την Fluoxetine.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και μελλοντική έρευνα

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

- Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση της Fluoxetine σε αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1, ελέγχθηκε με την χρήση των μοντέλων Langmuir και Freundlich, όπου το μοντέλο Langmuir έδωσε καλύτερα αποτελέσματα για την μελέτη της προσρόφησης. Έτσι, η προσρόφηση πραγματοποιείται μονοστιβαδικά, ενώ επίσης όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε ακόμα πιο αποδοτική προσρόφηση της ουσίας.
- Η θερμοδυναμική μελέτη, για την προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του αναγμένου οξειδίου του γραφενίου, έδειξε τον αυθορμητισμό της διαδικασίας, δεδομένου ότι οι τιμές του ΔG^0 είναι αρνητικές. Η θετική τιμή του ΔH^0 μας δείχνει ότι η προσρόφηση είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και τέλος η θετική τιμή του ΔS^0 αποδεικνύει ότι υπάρχει μεγάλη αταξία στην διεπιφάνεια ρύπου-προσροφητή κατά την διάρκεια της προσρόφησης, καθώς και ότι υπάρχει συγγένεια μεταξύ της Fluoxetine και του RGO#1.
- Το pH επηρεάζει θετικά την προσρόφηση της αντικαταθλιπτικής ουσίας.
- Οι δραστικές θέσεις της Fluoxetine επηρεάζονται αρνητικά με την παρουσία του άλατος. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας του RGO#1 μπορεί να οφείλεται στην παρουσία Na^+ .
- Η υδατική μήτρα επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση της Fluoxetine σε αναγμένο οξείδιο του γραφενίου με ασκορβικό οξύ, διότι τα συστατικά της μήτρας καλύπτουν τις διαθέσιμες θέσεις της ουσίας.
- Το αναγμένο οξείδιο του γραφενίου RGO#1, χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την απομάκρυνση της Fluoxetine από τα υδατικά διαλύματα.

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

- Λεπτομερής χαρακτηρισμός του προσροφητικού υλικού με διάφορες τεχνικές μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη δομή και την προσροφητική του ικανότητα.
- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων RGO#1 ως προς την απομάκρυνση διαφόρων οργανικών ρύπων από την υδατική φάση.
- Σύνθεση άλλων προσροφητικών δειγμάτων με σκοπό την προσρόφηση της συγκεκριμένης αντικαταθλιπτικής ουσίας άλλα και άλλων ουσιών για σύγκριση της δραστηρότητας τους.

Βιβλιογραφία

Ξένη Βιβλιογραφία

- Ali I., Asim M., Khan T.A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113, 170-183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>
- Anastasia Nikolaou, Sureyya Meric, Despo Fatta, 2007. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1225-1234. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>
- Antonio Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno Miguel Peres, 2006, *Physics World* 19,33. ISSN 0953-8585
- Asma Barati, Elahe Kazemi, Shayessteh Dadfarnia, Ali Mohammad, Haji Shabani, 2017. Synthesis/characterization of molecular imprinted polymer based on magnetic chitosan/graphene oxide for selective separation/preconcentration of fluoxetine from environmental and biological samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 46, 212-221. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.033>
- Benotti Mark J., Bruce J. Brownawell, 2007. Distributions of Pharmaceuticals in an Urban Estuary during both Dry- and Wet-Weather Conditions. *Environmental Science & Technology*, 41, 16, 5795-5802. <https://doi.org/10.1021/es0629965>
- Benfield, P., Heel, R. C., Lewis S. P., 1986. Fluoxetine: A review of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy in depressive illness. *Drugs* 32, 481–508 <https://doi.org/10.2165/00003495-198632060-00002>
- Cai Z., Dwivedi A.D., Lee W.-N., Zhao X., Liu W., Sillanpää M., Zhao D., Huang C.-H., Fu J., 2018. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: development and future trends. *Environmental Science: Nano* 5, 27-47. <https://doi.org/10.1039/c7en00644f>
- Carter L.J., Garman C.D., Ryan J., Dowle A., Bergstrom E., Thomas Oates J., Boxall A.B.A., 2014. Fate and uptake of pharmaceuticals in soil-earthworm systems, *Environmental Science and Technology* 48 100, 5955-5963. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es500567w>
- Chao-Yin Kuo, Chung-Hsin Wu, Jane-Yii Wu, 2008, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes :Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 327 308–315 DOI:10.1016/j.jcis.2008.08.038.
- Crittenden J.C., Trussell R. R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G., 2012. Principles and Design, Third Edition: Principles and Design, Third Edition. MWH's Water Treatment. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118131473>

- Doerr-MacEwen, Nora A, Haight, Murray.E , 2006. Expert Stakeholders' Views on the Management of Human Pharmaceuticals in the Environment. *Environmental Management* 38, 5 853-866. <https://doi.org/10.1007/s00267-005-0306-z>
- Ebele A.J., Abdallah M.A.-E., Harrad S. 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* 3, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Ferrari A.C. Bonaccorso F., Fal'ko V., Novoselov S.K., et al., 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* 7, 4598-4810. <https://doi.org/10.1039/C4NR01600A>
- Frank Sacher, Frank Thomas Lange, Heinz-Jürgen Brauch, IrisBlankenhorn, 2001. Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany 199–210. *Journal of Chromatography A* 938. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01266-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01266-3)
- Jeong-Wook, Kwon,E Kevin L. Armbrust, 2008. Aqueous Solubility, n-Octanol–Water Partition Coefficient, and Sorption of Five Selective Serotonin Reuptake Inhibitors to Sediments and Soils. *Bulletin environmental contamination and toxicology* 81:128–135. DOI 10.1007/s00128-008-9401-1
- Joanne L.Parrott, Chris D.Metcalf, 2019. Assessing the effects of environmentally relevant concentrations of antidepressant mixtures to fathead minnows exposed over a full life cycle. *Science of The Total Environment*, Volume 648, 1227-1236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.237>
- Jing Xu, Li Wang, Yongfa Zhu,2012, Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption, American Chemical Society, Langmuir, <https://doi.org/10.1021/la301476p>
- Geim A.K., Novoselov K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials* 6, 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Gram, L., F., 1994. Fluoxetine. *New England Journal Medicine* 331, 1354–1361. <https://doi.org/10.1056/NEJM199411173312008>
- Hans Sanderson, David JJohnson,Tamar Reitsman, Richard A Brain, Christian JWilson Keith R Solomon, 2004. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 39, 158-183 55. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2003.12.006>
- Karl Fent, Anna A. Weston, Daniel Caminada, 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76, 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Katzung B.G., Trevor A.J., 2018. Basic & Clinical Pharmacology. 14th Edition, McGraw-Hill. ISBN 978-1-259-64115-2
- Khan A., Wang J., Li J., Wang X., Chen Z., Alsaedi A., Hayat T., Chen Y., Wang X., 2017. The role of graphene oxide and graphene oxide- based nanomaterials in the

- removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 7938–7958. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8388-8>
- Maria João Fernandes, Manuela M. Moreira Paula Paíga, Diogo Dias, Maria Bernardo, Manuela Carvalho, Nuno Lapa, Isabel Fonseca, Simone Morais, Sónia Figueiredo, Cristina Delerue-Matos, 2019. Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of fluoxetine. *Bioresource Technology* 292, 121973. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121973>
- Mohamad Abdel Salam, Lateefa A., Al-Khateeb, Sitah Almotiry, 2014. Adsorption of pharmaceutical pollutants into graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal* 248, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>
- Mohammad Boshir Ahmed, John L. Zhou, Huu H. Ngo, Wenshan Guo, Mengfang Chen, 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource Technology* 214, 836–851 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.057>
- Moreira, M.M., Barroso, M.F., Boeykens, A., Withouck, H., Morais, S., Delerue-Matos, C., 2017. Valorization of apple tree wood residues by polyphenols extraction: comparison between conventional and microwave-assisted extraction. *Industrial Crops Products* 104, 210–220. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.038>
- Moreira, M.M., Barroso, M.F., Porto, J.V., Ramalhosa, M.J., Švarc-Gajić, J., Estevinho, L., Morais, S., Delerue-Matos, C., 2018. Potential of Portuguese vine shoot wastes as natural resources of bioactive compounds. *Science of the Total Environment* 634, 831–842. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.035>
- Nuria Méndez • Carlos Barata, 2015. Effects of the antidepressant fluoxetine in spiked-sediments on developmental and reproductive features of the polychaetes *Capitella teleta* and *Capitella* sp. A. *Ecotoxicology* 24:106–118. DOI [10.1007/s10646-014-1362-z](https://doi.org/10.1007/s10646-014-1362-z)
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306 (5696), 666-669 <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Oliveira, F.R., Patel, A.K., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., Khanal, S.K., 2017. Environmental application of biochar: current status and perspectives. *Bioresource Technology* 246, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>
- Onur Guven Apul, Tanju Karanfil, 2015. Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: a critical review. *Water Research* 68, 34–55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.032>
- Paíga, P., Santos, L., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J., Delerue-Matos, C., Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): sources, fate and seasonal variation, the *Science of the Total Environment*, 573, 164–177
[doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.08.089](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.089)

- Patel M., Kumar R., Kishor K., Mlsna T., Pittman C.U., Mohan D., 2019. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews* 119 (6), 3510-367. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
- Paul Kay, Paul A. Blackwell, Alistair B.A. Boxall, 2005. A lysimeter experiment to investigate the leaching of veterinary antibiotics through a clay soil and comparison with field data. *Environmental Pollution* 134, 333-341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.021>
- Perreault F., Fonseca de Fariaa A., Elimelech M., 2015. Environmental applications of graphene-based Nanomaterials. *Chemical Society Reviews* 44, 5861-5896. <https://doi.org/10.1039/c5cs00021a>
- Pfluger P., Dietrich D.R., 2001. Effects on Pharmaceuticals in the Environment: an Overview and Principle Considerations. *Pharmaceuticals in the Environment* 2, 11-17. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04634-0_2
- Po-Hsiang Chang, Wei-Teh Jiang, Zhaohui Li, Chung-Yih Kuo, Jiin-Shuh Jean, Wan-Ru Chen, Guocheng Lv, 2014. Mechanism of amitriptyline adsorption on Ca-montmorillonite(SAz-2). *Journal of Hazardous Materials* 277 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.004>
- Rosales, E., Meijide, J., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2017. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: from batch assays to continuous-flow systems. *Bioresource Technology* 246, 176–192. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.084>.
- Saha, P. & Chowdhury S. (2011). *Insight into Adsorption Thermodynamics*, InTech, ISBN:978-953-307-544-0, Vienna, Austria
- Sarah M.R.Wille, Kristof E.Maudens, Carlos H.Van Peteghem, Willy E.E. Lambert, 2005. Development of a solid phase extraction for 13 'new' generation antidepressants and their active metabolites for gas chromatographic–mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*. 1098, 19-29. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.059>
- Santoke H., Songa W., Cooper W.J., Peake B.M., 2012. Advanced oxidation treatment and photochemical fate of selected antidepressant pharmaceuticals in solutions of Suwannee River humic acid, *Journal of Hazardous Materials* 217-218, 382-390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.049>
- Sawyer C., McCarty P., Parkin G., *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill, Fifth Edition, New York, 2003. ISBN-13: 978-0072480665
- Silva Liliana J.G., André M.P.T.Pereira, Helena Rodrigues, Leonor M.Meisel, Celeste M.Lino, AngelinaPena, 2017. SSRIs antidepressants in marine mussels from Atlantic coastal areas and human risk assessment. *Science of The Total Environment* Volumes 603–604, 118-125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.076>

- Smith S.C., Rodrigues D.F., 2015, Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications, Carbon 91, 122-143 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.043>
- Stuart J.Khan, Jerry E.Ongerth, 2004. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. Chemosphere 54, 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.07.001>
- Svetlana Lyubchik, Andrey Lyubchik, Olena Lygina, Sergiy Lyubchik, Isabel Fonseca, 2011. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons. Materials Science. DOI: 10.5772/19514
- Sugashini Sivaraju, S. Gopalakrishnan, 2012. Studies on the Performance of Protonated cross linked Chitosan Beads (PCCB) for Chromium Removal. Research Journal of Chemical Sciences. Vol. 2(6), 55-59 ISSN 2231-606X
- TinaKosjek, EsterHeath, 2010. Tools for evaluating selective serotonin re-uptake inhibitor residues as environmental contaminants. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 29, 832-847. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.04.012>
- Vasskog T, Berger U, Samuelsen P-J, Kallenborn R, Jensen E, 2006. Selective serotonin reuptake inhibitors in sewage influents and effluents from Tromsø, Norway. J Chromatography A 1115:187–195. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.02.091
- Wang S., Sun H., Ang H.M., Tadé M.O., 2013. Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. Chemical Engineering Journal 226, 336–347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>
- WHO Policy Perspectives on Medicines, 2002. Promoting rational use of medicines: core components (τελευταία επίσκεψη 06/09/2019). <http://archives.who.int/tbs/rational/h3011e.pdf>
- World Health Organization-WHO, 2017. Depression and Other Common Mental Disorders, Global Health Estimates (τελευταία επίσκεψη 06/07/2019). <https://www.afro.who.int/sites/default/files/2017-05/WHO-MSD-MER-2017.2-eng.pdf>
- Xiangke Wang, Guixia Zhao, Jiaying Li, 2011. Kinetic and Thermodynamic Study of 1-Naphthol Adsorption from Aqueous Solution to Sulfonated Graphene Nanosheets. Chemical Engineering Journal 173(1):185-190. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.072
- Xin Yang, Shubing Yang, Shitong Yang, Jun Hu, Xiaoli Tan, Xiangke Wang, 2011. Effect of pH, ionic strength and temperature on sorption of Pb(II) on NKF-6 zeolite studied by batch technique. Chemical Engineering Journal 168 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.039>
- Yongfa Zhu, Jing Xu, Li Wang, 2012. Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption. Langmuir 2012, 28, 22, 8418-8425 <https://doi.org/10.1021/la301476p>
- Yu, F., Ma, J., Wu, Y.Q., 2012. Adsorption of toluene, ethylbenzene and xylene isomers on multi-walled carbon nanotubes oxidized by different concentration of NaOCl. Frontiers of Environmental Science and Engineering 6, 320–329. <https://doi.org/10.1007/s11783-011-0340-4>

Zhang Hiew B.Y., Lee L.Y., Lee X.J. Thangalazhy-Gopakumar S., Gan S., Lim S.S., Pan G.-T., Yang T.C.-K., Chiu W.S., Khiew P.S., 2018. Review on synthesis of 3D grapheme-based configurations and their adsorption performance for hazardous water pollutants. *Process Safety and Environmental Protection* 116, 262–286. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.010>

Zhenhua Yan, Hongwei Sun, Runren Jiang, Huike Dong, Haohan Yang, Jianchao Liu, Guanghua Lu, Yong Ji, 2018. Accumulation, metabolite and active defence system responses of fluoxetine in zebrafish embryos: Influence of multiwalled carbon nanotubes with different functional groups. *Aquatic Toxicology* 205, 204-212. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.10.018>

<http://www.nobelprize.org> (τελευταία επίσκεψη 06/09/2019)

<https://www.drugs.com/fluoxetine.html> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<https://www.drugs.com/drug-class/ssnri-antidepressants.html> (τελευταία επίσκεψη 03/09/2019)

<https://www.mayoclinic.org/diseases-conditions/depression/in-depth/maois/art-20043992> (τελευταία επίσκεψη 03/09/2019)

<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+56296-78-7> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<https://www.drugbank.ca/drugs/DB00472> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/62857#section=Other-Experimental-Properties> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<http://www.drugbank.ca/drugs/DB00472> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<https://www.graphene.manchester.ac.uk/> (τελευταία επίσκεψη 05/09/2019)

<http://www.euro.who.int> (τελευταία επίσκεψη 05/09/2019)

<https://www.healthandenvironment.org/environmental-health/environmental-risks/chemical-environment-overview/edcs#headno1>. (τελευταία επίσκεψη 13/09/2019)

<http://www.daejoo.co.kr/sub2/sub09.asp?ch=9> (τελευταία επίσκεψη 13/09/2019)

<https://www.hormone.org/your-health-and-hormones/endocrine-disrupting-chemicals-edcs> (τελευταία επίσκεψη 12/02/2020)

Ελληνική Βιβλιογραφία

Χρυσικόπουλος Κ.Β., 2013. Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού, νερού και λυμάτων. Τζιόλα, κεφάλαιο 10 ISBN-10: 9604183966

Ζαχαράκη Σταυρούλα, Σεπτέμβριος 2018, 'Αντικαταθλιπτικές ουσίες στο περιβάλλον: ύπαρξη, κίνδυνοι και μέθοδοι απομάκρυνσης με έμφαση στις Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης.

Βακλάνου Έλενα, Ιούλιος 2019. Απομάκρυνση αντικαταθλιπτικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα με ανθρακούχα προσροφητικά υλικά.

Μουστάκης Γεώργιος, Νοέμβριος 2018. Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και αναγωγή του με διάφορα αναγωγικά αντιδραστήρια

Μ.Μαρσέλος, 2006. Συνοπτική φαρμακολογία, τόμος 1.
http://anamorfosi.uoi.gr/latrikh/edumaterial/11/Synoptikh_farmakologia_tomos_1.pdf

Γιτάς Αλέξανδρος, Οκτώβριος 2019. Πειραματική ανάλυση της απόδοσης στρώματος SILICA GEL στην προσρόφηση υγρασίας και επίδρασης στην ροή στο εσωτερικό αεραγωγού.http://ikee.lib.auth.gr/record/306377/files/%CE%94%CE%99%CE%A0%CE%9B%CE%A9%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%99%CE%9A%CE%97%20%CE%95%CE%A1%CE%93%CE%91%CE%A3%CE%99%CE%91.teliko_final5.pdf

<https://www.in.gr/2011/06/06/plus/afieromata/farmaka-sto-periballon-apotelesmata-imeridas-toy-eyrwpaikoy-organismoy-periballontos/> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<https://www.tanea.gr/2008/02/27/world/ta-xapia-den-fernoyn-eytyxia/> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019)

<https://eclass.upatras.gr> (τελευταία επίσκεψη 02/09/2019))

<https://el.wikipedia.org> (τελευταία επίσκεψη 03/09/2019))

<https://medicalpq.gr> (τελευταία επίσκεψη 05/09/2019))