



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## **Απομάκρυνση αντικαταθλιπτικών ουσιών από υδατικές μήτρες με καινοτόμα προσροφητικά υλικά**

Διπλωματική Εργασία  
Θεοδωρίδης Θεόδωρος



### Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Γεντεκάκης Ιωάννης, Καθηγητής

Κομνίτσας Κώστας, Καθηγητής

Χανιά, Ιούλιος 2021

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, κ. Ξεκουκουλωτάκη Νίκο, για την συνεργασία μας και την καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια της έρευνας και της συγγραφής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεντεκάκη Ιωάννη και τον κ. Κομνίτσα Κώστα για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ακόμη ευχαριστώ θερμά την κα. Κωνσταντίνα Τυροβολά για την πολύτιμη βοήθεια της κατά την διάρκεια της συγγραφής της εργασίας όσο και για την ψυχολογική υποστήριξη. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλους τους συγγενείς και φίλους που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν αληθινά.

## Περίληψη

Στις μέρες μας ο άνθρωπος καταναλώνει υψηλές ποσότητες αντικαταθλιπτικών φαρμάκων για να καταφέρει να ανταπεξέλθει με τις δυσκολίες και τα άγχη της μοντέρνας ζωής. Οι αντικαταθλιπτικές αυτές ουσίες καταλήγουν στο υδατικό περιβάλλον. Η ρύπανση που προκαλείται από αυτές τις ουσίες θεωρείται πλέον ως μείζον περιβαλλοντικό πρόβλημα, για το οποίο πρέπει να βρεθεί λύση. Μία πιθανή λύση είναι η απομάκρυνση των αντικαταθλιπτικών ουσιών από τα αστικά λύματα, πριν καταφέρουν να φτάσουν στα υδατικά οικοσυστήματα. Η απομάκρυνση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση της προσρόφησης.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας των τελευταίων δέκα ετών σχετικά με την απομάκρυνση των αντικαταθλιπτικών φαρμάκων από υδατικές μήτρες, μέσω της προσρόφησης σε προσροφητικά υλικά. Οι εργασίες διαχωρίστηκαν με βάση τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Οι δυο βασικές κατηγορίες προσροφητικών υλικών ήταν τα ανθρακούχα και τα μη ανθρακούχα προσροφητικά υλικά. Στα ανθρακούχα προσροφητικά υλικά ανήκουν τα εμπορικά διαθέσιμα δείγματα (G)AC, υλικά που προέρχονται από PMS, συνθετικά προσροφητικά υλικά προερχόμενα από διάφορα βιολογικής προέλευσης υλικά και άλλα. Ενώ στα μη ανθρακούχα ανήκουν, τα μαγνητικά υλικά, πηλοί και ζεόλιθοι, νανο-προσροφητικά υλικά και άλλα.

Ο σκοπός της εργασίας είναι η παρουσίαση των πειραματικών μεθόδων, προσροφητικών υλικών και αποτελεσμάτων των εργασιών – δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τη προσρόφηση αντικαταθλιπτικών ουσιών. Επίσης γίνεται αναφορά στην ύπαρξη των αντικαταθλιπτικών ουσιών στο περιβάλλον, καθώς επίσης και στους τρόπους με τους οποίους οι ουσίες αυτές επηρεάζουν τα υδατικά οικοσυστήματα.

### Λέξεις – Κλειδιά

Αντικαταθλιπτικά, Παρουσία αντικαταθλιπτικών, Προσρόφηση, Ανθρακούχα και μη ανθρακούχα προσροφητικά υλικά

## Abstract

Nowadays, people consume high amounts of antidepressant products to cope with the difficulties and stresses of modern life. These antidepressants end up in the aqueous environment. Pollution caused by these substances is now regarded as a major environmental problem, for which a solution must be found. One possible solution is to remove antidepressants from urban wastewater, before they manage to reach aquatic ecosystems. This removal can be achieved by using adsorption.

This thesis deals with the review of the literature, of the last ten years, on the removal of antidepressant products from aqueous matrices, through adsorption to various adsorbent materials. The two main categories of adsorbents were carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents. Carbon adsorbents include commercially available samples (G)AC, materials derived from PMS, synthetic adsorbents derived from various biological materials and others. While non-

carbonates include, magnetic materials, clay and zeolites, Nano-adsorbing materials and others.

The purpose of the work is the presentation of experimental methods, adsorbing materials, and results of work – publications related to the adsorption of antidepressant substances. Reference is also made to the existence of antidepressants in the environment, as well as to the ways in which these substances affect aquatic ecosystems.

**Keywords**

Antidepressants, presence of antidepressants, adsorption, carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents

## Συντομογραφίες:

Πίνακας i: Συντομογραφίες Αντικαταθλιπτικών Ενώσεων

Όνομα Ένωσης	Συντομογραφία
Venlafaxine	Ven
Amitriptyline	Ami
Clomipramine	Clo
Doxepin	Dox
Imipramine	Imi
Nortriptyline	Nor
Fluoxetine	Fxt
Paroxetine	Par
Oxazepam	Oxz
Carbamazepine	Cbz
Desmethylvenlafaxine	Odv
Citalopram	Cit
Bupropion	Bup
Ibuprofen	Ibu
Caffeine	Caf
Amoxicillin	Amox

## Ακρωνύμια:

Πίνακας ii: Ακρωνύμια

Αγγλικός Όρος	Ελληνική Μετάφραση	Συντομογραφία
Wastewater Treatment Plant	Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων	WWTP
Activated Carbon	Ενεργός Άνθρακας	AC
Granular Activated Carbon	Κοκκώδης ενεργός άνθρακας	GAC
Alternative Activated Carbon	Εναλλακτικός Ενεργός Άνθρακας	AAC
Empty bed contact time	Κενός χρόνος επαφών κλινών	EBCT
Pharmaceutical and personal care products	Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας	PPCPs
Spent Coffee Grounds	Πεταμένοι Κόκκοι Καφέ	SCG
Iron Oxide Nanoparticles	Νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου	IONP
pH point zero charge	pH μηδενικού φορτίου	pH <sub>pzc</sub>
Powdered Activated Carbon	Κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας	PAC
Pharmaceuticals and personal care products	Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας	PPCPs

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	2
Περίληψη .....	3
Abstract .....	3
Συνομογραφίες: .....	5
Ακρωνύμια: .....	5
Περιεχόμενα .....	6
Κατάλογος Πινάκων .....	7
Κεφάλαιο 1. Μικρορόποι στο Περιβάλλον.....	8
1.1 Φαρμακευτικές ουσίες .....	8
1.2 Αντικαταθλιπτικές Ουσίες .....	10
1.3 Παρουσία Αντικαταθλιπτικών στο Περιβάλλον .....	18
1.4 Επιδράσεις Αντικαταθλιπτικών στο Περιβάλλον .....	20
2.1 Ισορροπία Προσρόφησης.....	23
2.2 Μοντέλο Langmuir.....	24
2.3 Μοντέλο Freundlich.....	24
2.4 Ισόθερμος BET .....	25
2.5 Κινητική της Προσρόφησης.....	25
2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση .....	27
2.7 Προσροφητικά υλικά.....	28
Κεφάλαιο 3 Προσρόφηση Αντικαταθλιπτικών Φαρμάκων Ανά κατηγορία Προσροφητικού Υλικού.....	30
3.1 Ανθρακούχα Προσροφητικά Υλικά.....	30
3.1.1 Προσρόφηση σε εμπορικά διαθέσιμα δείγματα (G)AC.....	30
3.1.2 Προσρόφηση σε προσροφητικά Υλικά (Αναφέρονται είτε ως AC ή biochar) που προέρχονται από πρωτοβάθμια ιλύ (PMS) .....	35
3.1.3 Προσρόφηση σε συνθετικά προσροφητικά υλικά προερχόμενα από διάφορα βιολογικής προέλευσης υλικά, τα οποία ονομάζονται είτε AC είτε Biochar.....	45
3.2 Μη ανθρακούχα Προσροφητικά Υλικά.....	53
3.2.1 Προσρόφηση σε μαγνητικά προσροφητικά υλικά .....	53
3.2.2 Προσρόφηση σε πηλούς και ζεόλιθους.....	54
3.2.3 Προσρόφηση σε διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά .....	611
Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα: .....	64
Βιβλιογραφία .....	65

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Ονομασία και Χημική Δομή των SSRIs (Katzung, 2018).....	11
Πίνακας 1.2: Ονομασία και Χημική Δομή των SNRIs (Katzung B.G.,2018) .....	12
Πίνακας 1.3: Ονομασία και Χημική Δομή των TCAs (Katzung., 2018) .....	13
Πίνακας 1.4: Ονομασία και Χημική Δομή των 5-HT (Katzung B.G.,2018).....	15
Πίνακας 1.5: Ονομασία και Χημική Δομή των Τετρακυκλικών και μονοκυκλικών (Katzung, 2018) .....	16
Πίνακας 1.6: Ονομασία και Χημική Δομή των MAOIs (Katzung B.G.,2018).....	17
Πίνακας 1.7: Συγκεντρώσεις Αντικαταθλιπτικών ουσιών (Castillo-Zacarias et al., 2021) .....	18
Πίνακας 3.1: Εμπορικά διαθέσιμα δείγματα (G)AC ως κύριο προσροφητικό υλικό .....	30
Πίνακας 3.2: Προσροφητικά Υλικά (Αναφέρονται είτε ως AC ή biochar) που προέρχονται από πρωτοβάθμια ιλύ (PMS) .....	35
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα προσρόφησης της Par .....	43
Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα προσρόφησης της Ven.....	43
Πίνακας 3.5: Συνθετικά προσροφητικά υλικά προερχόμενα από διάφορα βιολογικής προέλευσης υλικά, τα οποία ονομάζονται είτε AC είτε Biochar .....	45
Πίνακας 3.6: Διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά.....	49
Πίνακας 3.7: Μαγνητικά Προσροφητικά Υλικά .....	53
Πίνακας 3.8: Πηλοί και Ζεόλιθοι .....	54
Πίνακας 3.9: Διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά.....	61

## Κεφάλαιο 1. Μικρορύποι στο Περιβάλλον

Οι επεμβάσεις του ανθρώπου στο περιβάλλον προκαλούν πολλά σημαντικά προβλήματα. Η αυξημένη χρήση χημικών ενώσεων και προϊόντων από τον άνθρωπο καθώς και η απόρριψη τους στο περιβάλλον, αποτελούν πηγή μόλυνσης στα υδάτινα οικοσυστήματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη μείωση της ποιότητας των υδάτων και την μείωση των υδάτινων αποθεμάτων ([UNEP, 2010](#), Zaharaki, 2018).

Ένα μεγάλο κομμάτι της ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων προέρχεται από τους μικρορύπους. Οι ρύποι αυτοί δεν διασπώνται με ευκολία, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στους οργανισμούς και στα οικοσυστήματα. ([Golovko et al., 2014](#), Valkanou, 2019). Εμφανίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ( $\text{ng L}^{-1}$ -  $\text{mg L}^{-1}$ ), γεγονός που καθιστά την ανίχνευση και την απομάκρυνση τους δύσκολη. Πρέπει να σημειωθεί πως οι ρύποι αυτοί, μπορούν να εμφανιστούν σε όλες τις κατηγορίες υδάτων οι οποίες περιλαμβάνουν το πόσιμο νερό καθώς και τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα ([Luo et.al., 2014](#), Ntoutzidis, 2017).

### 1.1 Φαρμακευτικές ουσίες

Στους προαναφερθέντες μικρορύπους περιλαμβάνονται και οι φαρμακευτικές ουσίες. Οι ουσίες αυτές είναι δραστικές χημικές ενώσεις με διαφορετικές λειτουργίες. Τα μοριακά βάρη των φαρμακευτικών ουσιών βρίσκονται μεταξύ των 200 και  $1000 \text{ g mol}^{-1}$  και οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι βασικές ή όξινες. Επίσης τα συγκεκριμένα μόρια εμφανίζονται στο περιβάλλον με θετική, αρνητική και ουδέτερη φόρτιση ([Ávila and Garcia, 2015](#), Zaharaki, 2018).

Υπάρχουν τρεις παράγοντες που επηρεάζουν τη κατάληξη ενός φαρμάκου στο περιβάλλον. Αυτοί είναι οι εξής: 1) η ποσότητα της ουσίας, 2) η φαρμακοκινητική συμπεριφορά των ουσιών και 3) ο ρυθμός αποικοδόμησης των ενώσεων ([Rúa-Gómez and Püttmann, 2012](#)). Κατά κύριο λόγο, τα φαρμακευτικά προϊόντα εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω των λυμάτων WWTPs, ως αποτέλεσμα της ανεπάρκειας των μεθόδων επεξεργασίας απομάκρυνσης. Επίσης, αυτές οι ενώσεις μπορούν να φτάσουν σε υδάτινα και χερσαία περιβάλλοντα όχι μόνο λόγω της χρήσης τους ως ανθρώπινων θεραπευτικών ουσιών αλλά και λόγω της χρήσης τους σε κτηνιατρικές θεραπείες, απελευθέρωση από τις βιομηχανίες παραγωγής, χρήση επεξεργασμένων λυμάτων στην άρδευση, και λανθασμένη χρήση στα νοικοκυριά. Στις μέρες μας, τα φαρμακευτικά προϊόντα ανιχνεύονται στα ύδατα (μεταξύ άλλων και στο πόσιμο νερό) και στο έδαφος. Για αυτό το λόγο πρέπει να γίνει ανίχνευση, επεξεργασία και απομάκρυνση των φαρμακευτικών ουσιών στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) ([Calisto and Esteves, 2009](#), Zorntou, 2015).

Οι επιδράσεις των φαρμακευτικών προϊόντων διαφέρουν μεταξύ τους. Οι ουσίες αυτές παρασκευάζονται με σκοπό την εξουδετέρωση προβλημάτων της ανθρώπινης υγείας. Για αυτό το λόγο έχουν έντονες επιδράσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτό ισχύει και για τους οργανισμούς ενός οικοσυστήματος καθώς επίσης και για το ίδιο το οικοσύστημα. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα, τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες σχετικά με τις τοξικές επιδράσεις των φαρμακευτικών ουσιών στο περιβάλλον. Στις αναλύσεις αυτές γίνεται αξιολόγηση του περιβαλλοντικού κινδύνου σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία. Πιο



συγκεκριμένα, γίνεται εκτίμηση της προβλεπόμενης περιβαλλοντικής συγκέντρωσης στα ύδατα. Στη περίπτωση που η συγκέντρωση είναι κάτω από 10 ng/L, η ένωση θεωρείται ακίνδυνη για το περιβάλλον. Εάν όμως η συγκέντρωση υπερβεί αυτό το νούμερο, μία δεύτερη μελέτη θα διεξαχθεί με σκοπό την ανάλυση των επιδράσεων της ουσίας στο περιβάλλον ([Minguez et al., 2014](#), Zaharaki, 2018).

Μία σοβαρή επίπτωση των φαρμακευτικών ουσιών είναι οι διαταραχές που προκαλούν στο ενδοκρινικό σύστημα των ανθρώπων καθώς και της πανίδας ενός οικοσυστήματος. Όσον αφορά τον άνθρωπο, οι φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνες για προβλήματα όπως μείωση της γονιμότητας των ανδρών και για καρκίνους τόσο σε άνδρες, όσο και σε γυναίκες (Ntoutzidis, 2017).

Ακόμη, ο περιβαλλοντικός κίνδυνος μπορεί να εκτιμηθεί με τρία κριτήρια. Την βιοσυσσώρευση, τη ανθεκτικότητα και την τοξικότητα.

### **Βιοσυσσώρευση:**

Τα φαρμακευτικά προϊόντα συνήθως ανιχνεύονται σε μικρές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ύδατα. Όμως πολλά από αυτά, καθώς και οι μεταβολίτες τους παρουσιάζουν υψηλή μεταβολική δράση και έχουν την ικανότητα να επηρεάσουν υδρόβιους, μη-στοχευμένους οργανισμούς. Πολλές μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με τις επιδράσεις των φαρμακευτικών ουσιών σε μη-στοχευμένους οργανισμούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εργασία [Ebele et al. 2017](#), η οποία υπολόγισε τη βιοσυσσώρευση του φαρμάκου Carbamazepine σε φύκια δύο ειδών με συντελεστές βιοσυσσώρευσης 2,2 και 12,6. Στην ίδια εργασία υπολογίστηκαν οι συντελεστές και άλλες ουσίες. Μία από αυτές ήταν η Fluoxetine, η οποία είχε συντελεστή βιοσυσσώρευσης ίσο με 3000.

### **Ανθεκτικότητα:**

Η παρουσία πολλών φαρμακευτικών προϊόντων στο πόσιμο νερό δείχνει πως οι συμβατικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των υδάτων αδυνατούν να τις αφαιρέσουν με υψηλή αποδοτικότητα. Αυτό οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες των φαρμακευτικών ουσιών. Η αδυναμία ολικής απομάκρυνσης των ουσιών από τα ύδατα σε συνδυασμό με τη συνεχή χρήση φαρμακευτικών προϊόντων σε παγκόσμιο επίπεδο αποτελεί σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης των υδατικών οικοσυστημάτων. Επίσης οι φαρμακευτικές ουσίες παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυνατότητα όσον αφορά την επιμονή τους στο περιβάλλον εξαιτίας της συνεχούς χρήσης τους από τους ανθρώπους ([Ebele et al. 2017](#), Valkanou, 2019).

### **Τοξικότητα:**

Οι φαρμακευτικές ουσίες απειλούν το περιβάλλον με τις τοξικές τους επιπτώσεις σε αυτό. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η βιολογική τους δραστηριότητα αυξάνεται. Αυτό καθιστά την απομάκρυνση τους από το περιβάλλον δύσκολη, αλλά και αναγκαία. Έρευνες έχουν δείξει πως η διατήρηση των χημικών ουσιών σε ένα είδος, αυξάνει τη φαρμακολογική δράση σε μη-στοχευμένους οργανισμούς. Έτσι, αυξάνεται ο κίνδυνος οικοτοξικολογικών επιπτώσεων. Επίσης, οι μελέτες έχουν δείξει πως η τοξικότητα των

φαρμάκων ποικίλει ανάλογα με διάφορους παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν: 1) τον οργανισμό που έχει εκτεθεί, 2) το χρόνο έκθεσης, 3) το περιβάλλον και 4) τη συγκέντρωση της ουσίας που ρυπαίνει το οικοσύστημα ([Ebele et al. 2017](#), Valkanou, 2019).

## **1.2 Αντικαταθλιπτικές Ουσίες**

Η κατάθλιψη είναι μια διαταραχή, η οποία έχει ως κύρια συμπτώματα την θλίψη και την έλλειψη ενδιαφέροντος για δραστηριότητες. Μπορεί να καταπολεμηθεί με τη χρήση φαρμάκων, καθώς και μέσω τη ψυχολογίας (Valkanou, 2019). Τα αντικαταθλιπτικά φάρμακα χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση της κατάθλιψης και άλλων διαταραχών (άγχους, διατροφής κλπ). Τα τελευταία χρόνια δυστυχώς, η χρήση αντικαταθλιπτικών φαρμάκων έχει αυξηθεί δραματικά είτε ως φάρμακα κατά της κατάθλιψης, είτε ως συμπληρωματικά φάρμακα άλλων παθήσεων.

Οι αντικαταθλιπτικές ουσίες χωρίζονται σε επτά κατηγορίες: 1) Τρικυκλικά (TriCyclic Antidepressants – TCA), 2) Αναστολείς της μονοαμικής οξειδάσης (MonoAmine Oxidase Inhibitors – MAOIs), 3) Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης, 4) Αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης – νορεπινεφρίνης (Serotonin – Norepinephrine Reuptake Inhibitors: SNRIs), 5) Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης - νορεπινεφρίνης (SSNRIs), 6) Ανταγωνιστές 5-HT<sub>2</sub> (5-HT), 7) Τετρακυκλικά και μονοκυκλικά (Tetracyclic and Unicyclic Antidepressants, TUsAs). Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται με βάση τη δομή και τον τρόπο δράσης των φαρμάκων ((Katzung, 2018, Zaharaki, 2018).

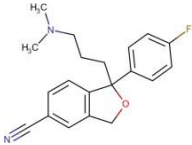
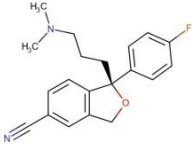
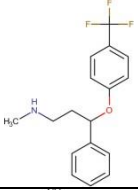
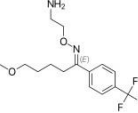
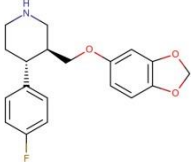
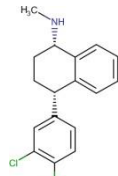
### **Εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης (SSRIs)**

Οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης είναι συνθετικά οργανικά χημικά, οι οποίοι σχεδιάστηκαν με συγκεκριμένο φαρμακευτικό σκοπό. Για αυτό το λόγο απαιτούν χημική σταθερότητα. Σκοπός τους είναι η αναστολή της σεροτονίνης, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της σεροτονινεργικής νευροδιαβίβασης.

Οι αναστολείς δρουν ρυθμίζοντας τα επίπεδα του νευροδιαβιβαστή σεροτονίνης. Η σεροτονίνη απαντάται σε πολλούς μηχανισμούς, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται οι ορμονικοί και νευρικοί μηχανισμοί. Ενώ ένα ένζυμο μεταφέρει τη σεροτονίνη από το συναπτικό χώρο στον προ-συναπτικό, οι SSRIs αναστέλλουν αυτό το ένζυμο και αυξάνουν τα επίπεδα σεροτονίνης στο μετασυναπτικό χώρο. Οι αναστολείς αυτοί συνήθως δρουν στο ανθρώπινο συκώτι με υψηλή απόδοση (μεταβολισμός 98%) ([Kosjek, 2010](#)). Οι αναστολείς αυτοί περιλαμβάνουν τις εξής ουσίες: Citalopram, Escitalopram, Fluoxetine, Fluvoxamine, Paroxetine και Sertraline.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι SSRIs επηρεάζουν τη βιολογική δραστηριότητα των υδρόβιων οργανισμών και μπορεί να οδηγήσουν σε υπογεννητικότητα και σε προβλήματα ανάπτυξης του εμβρύου ([Silva et al., 2012](#)).

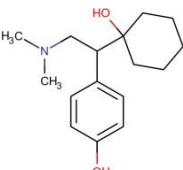
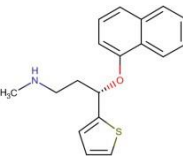
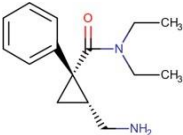
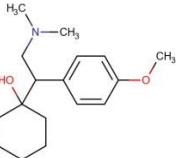
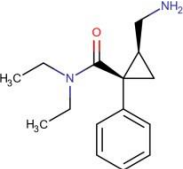
Πίνακας 1.1: Ονομασία και Χημική Δομή των SSRIs (Katzung, 2018)

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

### Αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης – νορεπινεφρίνης (Serotonin – Norepinephrine Reuptake Inhibitors: SNRIs)

Οι αναστολείς αυτοί λειτουργούν όπως και οι SSRIs, με τη διαφορά ότι αναστέλλουν την επαναπρόσληψη της σεροτονίνης και της νορεπινεφρίνης. Περιλαμβάνουν τις εξής ουσίες: Desvenlafaxine, Duloxetine, Levomilnacipran, Milnacipran και τη Venlafaxine. Η Desvenlafaxine και η Venlafaxine είναι δικυκλικές ενώσεις, και η Duloxetine έχει τρεις δακτυλίους. Επίσης η Milnacipran αποτελείται από δακτύλιο κυκλοπροπανίου.

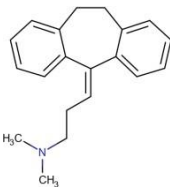
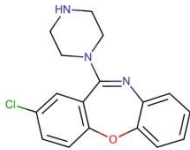
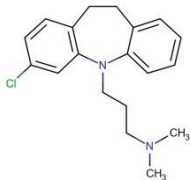
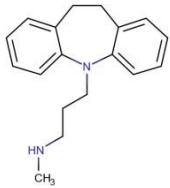
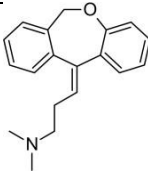
Πίνακας 1.2: Ονομασία και Χημική Δομή των SNRIs (Katzung B.G.,2018)

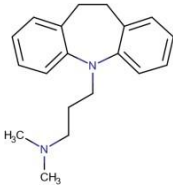
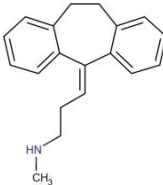
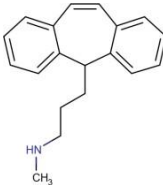
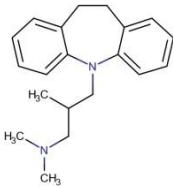
Όνομα	Χημική δομή	Κοινή εμπορική ονομασία
Desvenlafaxine		Pristiq
Duloxetine		Cymbalta
Levomilnacipran		Fetzima
Venlafaxine		Effexor
Milnacipran		Savella

### Τρικυκλικά (TriCyclic Antidepressants – TCA)

Τα τρικυκλικά αντικαταθλιπτικά φάρμακα ήταν η βασική κατηγορία αντικαταθλιπτικών φαρμάκων. Αυτό άλλαξε με την είσοδο των SSRIs. Στις μέρες μας τα τρικυκλικά φάρμακα συνταγογραφούνται με μεγάλη δυσκολία, λόγω της επικινδυνότητάς τους (υπερβολική δόση μπορεί να οδηγήσει σε θάνατο). Πρέπει να σημειωθεί πως τα φάρμακα αυτά μοιράζονται ένα κοινό χαρακτηριστικό. Όλα έχουν ένα τρικυκλικό πυρήνα (ιμινοδιβενζύλιο). Τέλος, τα τρικυκλικά αντικαταθλιπτικά φάρμακα περιλαμβάνουν τις εξής ουσίες: Amitriptyline, Amoxapine, Clomipramine, Desipramine, Doxepin, Imipramine, Nortriptyline, Protriptyline και Trimipramine.

*Πίνακας 1.3: Ονομασία και Χημική Δομή των TCAs (Katzung., 2018)*

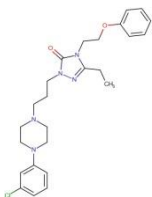
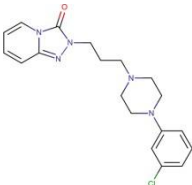
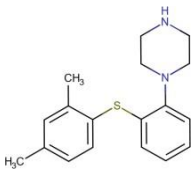
Όνομα	Χημική δομή	Κοινή εμπορική ονομασία
Amitriptyline		Elavil
Amoxapine		Asendin
Clomipramine		Anafranil
Desipramine		Norpramin
Doxepin		Sinequan

Imipramine		Tofranil
Nortriptyline		Pamelor
Protriptyline		Vivactil
Trimipramine		Surmontil

### Ανταγωνιστές 5-HT<sub>2</sub> (5-HT)

Οι ανταγωνιστές του υποδοχέα 5-HT<sub>2</sub> περιλαμβάνουν τα Nefazodone, Trazodone, και Vortioxetine. Τα φάρμακα αυτά επηρεάζουν λίγο τους υποδοχείς σεροτονίνης, επιδρώντας στους μεταφορείς αμίνης.

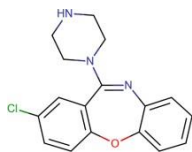
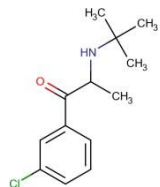
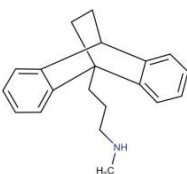
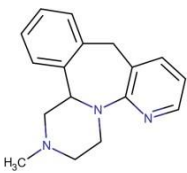
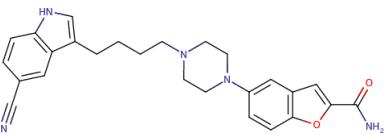
*Πίνακας 1.4: Ονομασία και Χημική Δομή των 5-HT (Katzung B.G., 2018)*

Όνομα	Χημική δομή	Κοινή εμπορική ονομασία
Nefazodone		Serzone
Trazodone		Desyrel
Vortioxetine		Trintellix

### Τετρακυκλικά και μονοκυκλικά αντικαταθλιπτικά

Τα τετρακυκλικά και μονοκυκλικά αντικαταθλιπτικά φάρμακα περιλαμβάνουν τις εξής ουσίες: Amoxapine, Bupropion, Maprotiline, Mirtazapine και Vilazodone. Πιο συγκεκριμένα, το Bupropion αναστέλλει την επαναπρόσληψη της ντοπαμίνης και της νοραδρεναλίνης, και τα Mirtazapine, Amoxapine και Maprotiline έχουν τετρακυκλική δομή.

*Πίνακας 1.5: Ονομασία και Χημική Δομή των Τετρακυκλικών και μονοκυκλικών (Katzung, 2018)*

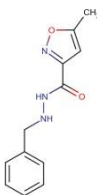
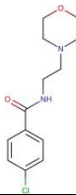
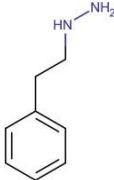
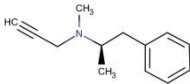
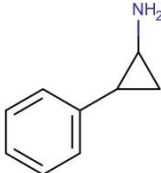
Όνομα	Χημική δομή	Κοινή εμπορική ονομασία
Amoxapine		Asendin
Bupropion		Wellbutrin
Maprotiline		Ludiomil
Mirtazapine		Remeron
Vilazodone		Viibryd



### Αναστολείς Μονοαμινοξειδάσης

Οι αναστολείς μονοαμινοξειδάσης αποτελούν τη πρώτη κατηγορία αντικαταθλιπτικών φαρμάκων και περιλαμβάνουν: το Isocarboxazid, Moclobemide, Phenelzine, Selegiline, και Tranylcypromine. Δυστυχώς είναι πολύ τοξικά για τον άνθρωπο και για αυτό το λόγο δεν συνταγογραφούνται πλέον (Zaharaki, 2018). Η κατηγορία αυτή αναστέλλει τη λειτουργία της μονοαμινοξειδάσης. Αυτό έχει ως συνέπεια την αναστολή της σεροτονίνης, της ντοπαμίνης και της νορεπινεφρίνης.

Πίνακας 1.6: Ονομασία και Χημική Δομή των MAOIs (Katzung B.G.,2018)

Όνομα	Χημική δομή	Κοινή εμπορική ονομασία
Isocarboxazid		Marplan
Moclobemide		Aurorix
Phenelzine		Nardil
Selegiline		Eldepryl
Tranylcypromine		Parnate

### 1.3 Παρουσία Αντικαταθλιπτικών στο Περιβάλλον

Η αδυναμία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων να απομακρύνουν ρυπαντικές αντικαταθλιπτικές ουσίες από τα λύματα και η συνεχής εισαγωγή των ενώσεων αυτών στο περιβάλλον έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών στο περιβάλλον. Η παρουσία των αντικαταθλιπτικών προϊόντων στο περιβάλλον επηρεάζει τη ποιότητα των υδάτων και ως εκ τούτου τη ποιότητα του πόσιμου νερού. Η ρύπανση του πόσιμου νερού μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την υγεία όλων των οικοσυστημάτων καθώς και την υγεία των ανθρώπων. Τα τελευταία χρόνια έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες σχετικά με τη παρουσία και τις συγκεντρώσεις των αντικαταθλιπτικών φαρμάκων στα υδάτινα οικοσυστήματα. Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται οι συγκεντρώσεις των αντικαταθλιπτικών ουσιών σε διαφορετικές υδατικές μήτρες και χώρες (Luo et al., 2014).

Πίνακας 1.7: Συγκεντρώσεις Αντικαταθλιπτικών ουσιών (Castillo-Zacarias et al., 2021)

Psychiatric drug	Location	Source	Concentration (ng L <sup>-1</sup> )
<b>Selective serotonin reuptake inhibitor (SSRI)</b>			
Fluoxetine	Costa Rica	WWTP	Εισροή: <600 Εκροή: ~100
	Brazil	Santos Bay	0.58
	Canada	WWTP "B"	Εισροή: 16 Εκροή: 8.6
		WWTP "L"	Εισροή: 20 Εκροή: 9.8
		WWTP "A"	Εισροή: 26 Εκροή: 20
		WWTP "W"	Εισροή: 18 Εκροή: 11
		WWTP "N"	Εισροή: 9 Εκροή: 7.6
Sertraline	USA	WWTP	Εκροή: 3
	Canada	WWTP "B"	Εισροή: 12 Εκροή: 8.1
		WWTP "L"	Εισροή: 26 Εκροή: 14
		WWTP "A"	Εισροή: 23 Εκροή: 16
Citalopram	Czech Republic	Blanice River	24
	Canada	WWTP "B"	Εισροή: 326 Εκροή: 223
		WWTP "L"	Εισροή: 302 Εκροή: 219
		WWTP "A"	Εισροή: 216

			Εκροή: 208
		WWTP “W”	Εισροή: 144
			Εκροή: 208
		WWTP “N”	Εισροή: 136
			Εκροή: 131
<b>Serotonin-norepinephrine reuptake inhibitor (SNRI)</b>			
Venlafaxine	China	Beiyun River	22.9
	Portugal	Leça River	641
	South Africa	Jukskei River	0.2–4
	Portugal	Lis River	159
		WWTP 1	Εισροή: 39.4
			Εκροή: 327
		WWTP 2	Εισροή: 66.7
			Εκροή: 374
	USA	WWTP 1	Εκροή: 220
		WWTP 2	Εκροή: 210
	Canada	WWTP	Εκροή: 1000
Duloxetine	Portugal	WWTP	Εισροή: 95.5
			Εκροή: 79.6
<b>Tricyclic antidepressant (TCA)</b>			
Clomipramine	China	Huangpu River	3.2
Imipramine	Spain	WWTP	Εκροή: 3
	China	WWTP	Εκροή: 10.9
Amitriptyline	UK	River Taff	0.5–21
	France	Spring water	1.4
	Canada	WWTP	Εκροή: 21
		Lawrence River	3.7
	Spain	WWTP	Εκροή: 900
	Saudi Arabia	WWTP 1	Εκροή: 34
		WWTP 2	Εκροή: 12
		WWTP 3	Εκροή: 365
		WWTP 4	Εκροή: 33
Doxepin	Australia	Danube River	Εκροή: 33
	Greece	WWTP	Εισροή και Εκροή: up to 500
	Germany	WWTP	Εισροή: 71.6

			Εκροή: 78.1
Nortriptyline	UK	WWTP	Εισροή: 106–2090
			Εκροή: 66–207
		WWTP	Εκροή: 47.8
	UK	WWTP	Εισροή: 8.3
<b>Monoamine oxidase inhibitor (MAOI)</b>			
Phenelzine	Greece	WWTP	Εισροή: 36
			Εκροή: 11

#### 1.4 Επιδράσεις Αντικαταθλιπτικών στο Περιβάλλον

Τα φαρμακευτικά προϊόντα που καταλήγουν στα υδατικά οικοσυστήματα ενδέχεται να έχουν αρνητικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς, ακόμα και αν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα συγκεκριμένα προϊόντα προέρχονται κυρίως από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και έχουν τοξικές επιπτώσεις σε πολλά στάδια της τροφικής αλυσίδας ενός υδάτινου οικοσυστήματος. Δηλαδή, μπορούν να επηρεάσουν τα διάφορα είδη πλανκτόν καθώς και τους ανώτερους οργανισμούς όπως τα ψάρια ([Kosjek, 2010](#)). Στη παρούσα εργασία μελετώνται οι αντικαταθλιπτικές ουσίες που καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα, καθώς τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η κατανάλωση αυτών των ουσιών, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στα οικοσυστήματα.

Οι περισσότεροι τύποι αντικαταθλιπτικών φαρμάκων λειτουργούν με στόχο την απόκλιση ή αναστολή επαναπρόσληψης της σεροτονίνης. Σε οργανισμούς όπως τα ψάρια η σεροτονίνη αποτελεί ρυθμιστικό παράγοντα διαφόρων φυσιολογικών διεργασιών και σε άλλους όπως τα ασπόνδυλα η σεροτονίνη επηρεάζει πολλές βιολογικές διεργασίες όπως την αναπαραγωγή. Επομένως, είναι λογικό οι οργανισμοί των υδάτινων οικοσυστημάτων να επηρεάζονται από τις αντικαταθλιπτικές ουσίες, όταν έρχονται σε επαφή με αυτές ([Calisto et al., 2009](#), [Kosjek, 2010](#)). Ένα άλλο κοινό των αντικαταθλιπτικών ενώσεων είναι η ύπαρξη μίας αμινοομάδας, η οποία επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις με τις κυτταρικές μεμβράνες. Αυτό συμβαίνει κυρίως στα άλγη. Επίσης η συγκεκριμένη ομάδα αμίνης επηρεάζει ιδιότητες όπως την αλκαλικότητα ([Minguez et al., 2018](#), [Zaharaki, 2018](#)). Οι κύριες κατηγορίες οργανισμών που επηρεάζονται από τις αντικαταθλιπτικές ουσίες είναι τα άλγη, τα ασπόνδυλα, τα σπονδυλωτά, καθώς επίσης και το έδαφος και τα φυτά.

#### Άλγη

Τα αντικαταθλιπτικά φάρμακα συσσωρεύονται στα άλγη ενός οικοσυστήματος, και προκαλούν προβλήματα. Οι πιο τοξικές και επικίνδυνες αντικαταθλιπτικές ουσίες, όσον αφορά τα άλγη, είναι τα SSRIs. Τα άλγη αποτελούν τη βάση των υδατικών οικοσυστημάτων, επομένως όταν επηρεάζονται από την μακροχρόνια επαφή τους με τα αντικαταθλιπτικά προϊόντα, είναι λογικό να επηρεάσουν στη συνέχεια και άλλα

στάδια της τροφικής αλυσίδας. Πολλές εργασίες απέδειξαν πως τα SSRIs αναστέλλουν την ανάπτυξη των αλγών ([Minguez et al., 2018](#)). Η αναστολή της ανάπτυξης οδηγεί σε αύξηση της τοξικότητας από τις επιδράσεις των ενώσεων. Τέλος, ακόμα και αν οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι μικρές, οι επιδράσεις τους στα άλγη μπορεί να είναι πολύ σημαντικές καθώς οι ουσίες αυτές έχουν τη τάση να «συνεργάζονται» και να συσσωρεύονται στους οργανισμούς.

### **Ασπόνδυλα**

Τα ασπόνδυλα έχουν και αυτά τη τάση να βιοσυσσωρεύουν ρυπαντικές ουσίες. Έχει αποδειχθεί πως όταν οι συγκεντρώσεις αυτών των ρυπαντικών ουσιών είναι ψηλές η ταχύτητα απόκρισης του ανοσοποιητικού μειώνεται. Επομένως, μέσω των ασπόνδυλων μπορούμε να παρακολουθούμε τα επίπεδα ρύπανσης ενός οικοσυστήματος. Τα ασπόνδυλα που επηρεάζονται περισσότερο από τις αντικαταθλιπτικές ουσίες είναι τα μαλάκια και τα καρκινοειδή. Στη περίπτωση των μαλακίων τα αντικαταθλιπτικά προϊόντα επηρεάζουν την αναπαραγωγή τους, ενώ στη περίπτωση των καρκινοειδών επηρεάζουν τη συμπεριφορά και αναπαραγωγή των καραβίδων, και αμφίποδων ([Sehonova et al., 2018](#), [Fong and Ford, 2014](#)).

### **Σπονδυλωτά**

Τα ψάρια επηρεάζονται έντονα από τις αντικαταθλιπτικές ουσίες στα ύδατα. Πιο συγκεκριμένα η έκθεση τους σε SSRIs έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης της σεροτονίνης στους οργανισμούς. Τα αυξημένα επίπεδα της σεροτονίνης μπορούν να οδηγήσουν σε υποξία και στη συνέχεια σε θάνατο. Το κάθε ψάρι βέβαια θα αντιδράσει διαφορετικά στο κάθε αντικαταθλιπτικό. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν την αλλαγή της συμπεριφοράς θήρευσης και αλληλεπίδρασης με ψάρια του ίδιου είδους. Σημαντικό ρόλο παίζει ο χρόνος έκθεσης και η συγκέντρωση της ουσίας στο νερό ([Sehonova et al., 2018](#), Zaharaki, 2018, [Weinberger II & Klaper, 2014](#)).

### **Φυτά και Έδαφος**

Μέσω των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων τα φαρμακευτικά και πιο συγκεκριμένα τα αντικαταθλιπτικά προϊόντα καταλήγουν στο έδαφος και στον υδροφόρο ορίζοντα. Οι ουσίες αυτές μπορούν να επηρεάσουν το pH του εδάφους και των υδάτων, και στη συνέχεια να καταναλωθούν από φυτά και μικροοργανισμούς του εδάφους. Επίσης, με την άρδευση οι ουσίες καταλήγουν στο έδαφος και τις καλλιέργειες. Η συσσώρευση στα φυτά οδηγεί στην είσοδο των ουσιών αυτών στις τροφικές αλυσίδες χερσαίων και υδάτινων οικοσυστημάτων. Προφανώς η μόλυνση των εδαφών και η συσσώρευση των αντικαταθλιπτικών ουσιών στα φυτά εξαρτάται από τη δόση της κάθε ουσίας όπως και από το χρόνο έκθεσης στο περιβάλλον. Αν γίνει καλύτερος καθαρισμός των υδάτων στις WWTP θα μειωθούν οι συγκεντρώσεις των αντικαταθλιπτικών ουσιών στο περιβάλλον. Ένας αρκετά αποτελεσματικός τρόπος απομάκρυνσης τους είναι η προσρόφηση, η οποία θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

## Κεφάλαιο 2. Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης και μεταφοράς μίας ουσίας (ενός ρύπου) από ένα ρευστό στη διεπιφάνεια ενός υλικού. Στόχος της διεργασίας αυτής είναι η απομάκρυνση της ουσίας. Λόγω της συνεχούς αύξησης των ρύπων στα ύδατα, η χρήση της προσρόφησης έχει αυξηθεί ραγδαία μέσα στα τελευταία χρόνια. Η διεργασία της προσρόφησης βασίζεται σε δύο στελέχη, το προσρόφημα και το προσροφητικό μέσο. Η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια του προσροφητικού μέσου, το οποίο μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση.

Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι η προσρόφηση διαφέρει από την απορρόφηση. Πιο συγκεκριμένα, στην απορρόφηση τα μόρια της ουσίας εισέρχονται (συσσωρεύονται) ομοιόμορφα ανάμεσα στο μόρια του υλικού, διαφορετικής φάσης, που απορροφά. Με αυτό το τρόπο δημιουργείται ένα διάλυμα των δύο ουσιών.

Τα κύρια προσροφητικά υλικά είναι ο κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας (PAC) και ο κοκκώδεις ενεργός άνθρακας (GAC). Ο PAC προστίθεται απευθείας στο νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλά στάδια της επεξεργασίας των υδάτων σε μία εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού. Στη συνέχεια ο άνθρακας απομακρύνεται από τα ύδατα με τη χρήση φίλτρων. Αντιθέτως ο GAC προστίθεται στα ύδατα μετά τη διήθηση και πριν την απολύμανση, και λειτουργεί με βάση τη μέθοδο σταθερής κλίνης με συνεχή ροή. Η διεργασία της προσρόφησης έχει τρεις μορφές, τη χημική προσρόφηση, τη φυσική προσρόφηση και την εναλλαγή ιόντων.

### Φυσική Προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση είναι μία γρήγορη διεργασία και προκαλείται από διάφορους μηχανισμούς σύνδεσης, όπως είναι οι δεσμοί Van der Waals. Επίσης η φυσική προσρόφηση είναι μία διεργασία πλήρως αναστρέψιμη. Δηλαδή, οι προσροφημένοι ρύποι επιστρέφουν στην υγρή τους φάση όταν η συγκέντρωσή τους στα ύδατα μειωθεί. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η φυσική προσρόφηση αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο απομάκρυνσης ουσιών σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού (Crittenden et al., 2012).

### Χημική Προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση είναι περισσότερο εξειδικευμένη από τη φυσική προσρόφηση, διότι η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τη προσροφητική ουσία στην προσροφούμενη. Με αυτό το τρόπο, δημιουργείται ένας χημικός δεσμός με την επιφάνεια της ουσίας. Λόγω της ύπαρξης του δεσμού, η χημική προσρόφηση είναι μη αναστρέψιμη. Επίσης, η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Δηλαδή η διεργασία σταματά όταν η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου γεμίσει με μόρια της προσροφούμενης ουσίας. Τόσο η φυσική προσρόφηση, όσο και η χημική είναι εξώθερμες διεργασίες (Crittenden et al., 2012).

### Εναλλαγή Ιόντων

Τέλος, η εναλλαγή ιόντων βασίζεται στην δημιουργία ηλεκτροστατικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας του εκάστοτε προσροφητικού μέσου. Στη διεργασία αυτή, ένα ιόν

παίρνει τη θέση ενός ή περισσότερων ιόντων στην διεπιφάνεια του προσροφητικού μέσου (Crittenden et al., 2012).

## 2.1 Ισορροπία Προσρόφησης

Στη προσρόφηση ουσιών σε μία διεπιφάνεια ενός προσροφητικού μέσου, υπάρχει ένα όριο όσον αφορά τη συγκέντρωση της ουσίας πάνω σε αυτή τη διεπιφάνεια. Για να επιτευχθεί περαιτέρω προσρόφηση πρέπει πρώτα να γίνει αποδέσμευση μορίων που έχουν ήδη προσροφηθεί. Με αυτό το τρόπο επιτυγχάνεται μία ισορροπία στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Αυτή είναι η ισορροπία της προσρόφησης. Η ισορροπία αυτή επέρχεται μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα επαφής της ουσίας και του προσροφητή.

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

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / m \quad (2.1)$$

Όπου:

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

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

$V$ : ο όγκος του διαλύματος (L)

$m$ : η μάζα του προσροφητή (g)

Η παραπάνω σχέση ισορροπίας εκφράζεται με ισόθερμο. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι καμπύλες που περιγράφουν τη διεργασία. Δείχνουν τη ποσότητα του προσροφητή ανά μονάδα μάζας της ουσίας που προσροφάται, για μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Υπάρχουν τρία μοντέλα ισόθερμων. Η ισόθερμη Langmuir, Freundlich και BET.

## 2.2 Μοντέλο Langmuir

Το μοντέλο Langmuir χρησιμοποιείται κυρίως σε περιπτώσεις χημικής προσρόφησης με μία μόνο ουσία.

$$q_e = QbC_e / (1 + bC_e) \quad (2.2)$$

Όπου

$q_{\max}$ : σταθερά που είναι η μέγιστη τιμή του  $q_e$ , όταν αυξάνεται το  $C_e$ . Αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, mole/kg.

$b$ : σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος των δεσμών προσρόφησης

Το μοντέλο βασίζεται στις εξής παραδοχές:

A) Ύπαρξη σταθερού αριθμού θέσεων προσρόφησης στη διεπιφάνεια του προσροφητικού μέσου

B) Όταν επέλθει η ισορροπία, θα σχηματίζεται μόνο μία στρώση προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.

Γ) Η διεπιφάνεια του προσροφητικού μέσου πρέπει να είναι ομοιογενής και οι θέσεις προσρόφησης πρέπει να είναι ενεργειακά ισοδύναμες. Δηλαδή, όλα τα σημεία προσρόφησης πρέπει να έχουν την ίδια θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H$

Δ) Δεν πρέπει να υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

## 2.3 Μοντέλο Freundlich

Η εξίσωση Langmuir δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε προσροφητικά μέσα με ετερογενή διεπιφάνεια. Για αυτό το λόγο δημιουργήθηκε το εμπειρικό μοντέλο του Freundlich. Το μοντέλο αυτό έχει γίνει το πιο κοινό μοντέλο ισόθερμων σε εφαρμογές περιβαλλοντικής μηχανικής.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (2.3)$$

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)<sup>1/n</sup>



Ce: 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 προσρόφηση

Όταν το n ισούται με 1 η εξίσωση του μοντέλου Freundlich γίνεται γραμμική. Αυτό σημαίνει πως όλες οι θέσεις προσρόφησης δείχνουν την ίδια προτίμηση για τη προσροφητική ουσία. Στη περίπτωση που το n είναι μεγαλύτερο του 1 οι θέσεις προσρόφησης δείχνουν μειωμένη προτίμηση για το προσρόφημα, καθώς αυξάνεται ο βαθμός προσρόφησης ((Crittenden et al., 2012)).

## 2.4 Ισόθερμος BET

Η ισόθερμος BET δημιουργήθηκε από τους Brunauer, Emmett, και Teller. Αποτελεί συνέχεια του μοντέλου Freundlich και χρησιμοποιείται σε πολυστρωματικές προσροφήσεις. Το μοντέλο αυτό βασίζεται στη παραδοχή ότι υπάρχει συσσώρευση των στρωμάτων πάνω στη διεπιφάνεια του προσροφητικού μέσου και ότι σε κάθε στρώμα γίνεται εφαρμογή του μοντέλου Langmuir. Το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται κυρίως σε αέρια ρευστά και όχι τόσο σε υγρά ((Crittenden et al., 2012)).

$$\frac{qe}{Q} = \frac{B \cdot Ce}{(Cs - Ce) \left[ 1 + (B - 1) \cdot \left( \frac{Ce}{Cs} \right) \right]} \quad (2.4)$$

Όπου:

Q, B σταθερές που υπολογίζονται πειραματικά

Cs: Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος

## 2.5 Κινητική της Προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν το μέγιστο βαθμό της ικανότητας προσρόφησης του κάθε προσροφητικού μέσου. Στις συσκευές όπου γίνεται η προσρόφηση δεν επιτυγχάνεται η ισορροπία της προσρόφησης. Για να επιτευχθεί πρέπει να περάσουν μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για να γίνει σχεδιασμός των συστημάτων προσρόφησης πρέπει πρώτα να γίνει η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης.

Η προσρόφηση οργανικών ενώσεων ακολουθεί τα εξής στάδια:

1<sup>ο</sup> Στάδιο: Μεταφορά των μορίων που έχουν προσροφηθεί από το διάλυμα

2<sup>ο</sup> Στάδιο: Μεταφορά των ίδιων μορίων διαμέσου του στρώματος που υπάρχει πάνω από την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου

3<sup>ο</sup> Στάδιο: Διάχυση διαμέσου των πόρων (για πορώδη προσροφητικά)

4<sup>ο</sup> Στάδιο: Προσρόφηση των μορίων στην ενεργή διεπιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Δημιουργούνται δεσμοί προσρόφησης

### Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης (Ho and McKay, 1998b,2000)

Η εξίσωση της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης περιγράφει τη προσρόφηση του οξαλικού και του μηλονικού οξέος σε ενεργό άνθρακα.

$$\frac{dq_t}{dt} = kp_1 * (q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Όπου:

$q_e, q_t$  : οι ποσότητες του προσροφήματος τη στιγμή της ισορροπίας και τη στιγμή  $t$  αντίστοιχα με μονάδες μέτρησης [  $\mu mol\ g$  ]

$t$  : ο χρόνος επαφής εκφρασμένος σε h

$kp_1$  : η σταθερά ψευδο-πρώτης τάξης  $h^{-1}$

Εάν θέσουμε το  $q_t$  ίσο με 0 και τη χρονική στιγμή  $t$  ίση με 0 και ολοκληρώσουμε την εξίσωση, τότε η εξίσωση θα πάρει γραμμική μορφή.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kp_1 * t \quad (2.6)$$

### Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης ( Ho and McKay, 1998b,1999)

$$\frac{Dq_t}{Dt} = kp_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.7)$$

Όπου:

$kp_2$  : σταθερά ταχύτητας της προσρόφησης (  $g/\mu mol \cdot h$  )

$q_e$  : είναι η ποσότητα του ρύπου που έχει απορροφηθεί σε ισορροπία ( $\mu mol/g$  )

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση και θέτοντας  $q_t = 0$  και  $t=0$ , η εξίσωση παίρνει την εξής μορφή:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kp_2 * t \quad (2.8)$$

## 2.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση

Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν τη προσρόφηση. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς τους παράγοντες είναι οι εξής: 1) Θερμοκρασία, 2) pH, 3) Ιοντική ισχύς, 4) Συγκέντρωση της ουσίας, 5) Χρόνος παραμονής. Παρακάτω θα αναλυθούν οι τρεις πρώτοι παράγοντες.

### Θερμοκρασία

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θερμοκρασία παίζει μεγάλο ρόλο στη διεργασία της προσρόφησης. Πιο αναλυτικά, η μείωση της θερμοκρασίας βοηθάει την εξώθερμη αντίδραση, ενώ η αύξηση της βοηθάει την ενδόθερμη. Η θερμοκρασία επηρεάζει το προσροφητικό μέσο και κατ' επέκταση τη προσρόφηση της ουσίας σε αυτό καθώς και τη ποσότητα της ουσίας που θα προσροφηθεί.

### pH

Το pH επηρεάζει τη φόρτιση του προσροφητικού μέσου. Ο ενεργός άνθρακας τείνει να έχει αρνητικό φορτίο σε ουδέτερο pH και ουδέτερο φορτίο σε όξινα pH (4-5). Η μείωση του pH αυξάνει τη προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα. Επίσης το pH επηρεάζει το βαθμό ιοντισμού της προσροφούμενης ουσίας, καθώς και τις ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Σύμφωνα με [Asma Barati et.al., 2017](#) το pH επηρεάζει την επιφανειακή χημεία του προσροφητικού μέσου και τη μορφή του αναλυτή.

### Ιοντική Ισχύς

Στη περίπτωση που υπάρχουν ιόντα σε ένα διάλυμα, δημιουργείται γύρω τους μία ιοντική ατμόσφαιρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των ιόντων, καθώς αυτά τείνουν να έλκονται με ιόντα ή μόρια διαλύτη με αντίθετη φόρτιση.

Η ιοντική ισχύς ( $\mu$ ) εκφράζει την ιοντική ατμόσφαιρα. Υπολογίζει τη συνεισφορά των ιόντων ανάλογα με το φορτίο τους. Στη περίπτωση που η ιοντική ισχύς είναι πολύ μικρή, η συγκέντρωση των ιόντων θεωρείται ίση με τη θεωρητική τιμή.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i * z_i^2 \quad (2.9)$$

Όπου:

$c_i$ : η συγκέντρωση κάθε ιόντος

$z_i^2$ : το φορτίο του ιόντος

## 2.7 Προσροφητικά υλικά

Ως προσροφητικά υλικά ορίζουμε τα υλικά με μεγάλο πορώδες και με θέσεις (για προσρόφηση) στην επιφάνειά τους. Τρεις παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη προσροφητική ικανότητα ενός υλικού. Η ειδική επιφάνεια του υλικού, το μέγεθος και κατανομή των πόρων και η πολικότητα των προσροφημάτων. Με τον όρο ειδική επιφάνεια εννοούμε την επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων, ανά μονάδα όγκου ή μάζας. Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα, έχουν ειδική επιφάνεια η οποία κυμαίνεται μεταξύ 300-1000 m<sup>2</sup>/g.

Τα προσροφητικά υλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα φυσικά και στα συνθετικά. Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν υλικά όπως οι ζεόλιθοι, το κάρβουνο, η άργιλος και άλλα μέταλλα, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν υλικά που προέρχονται από οικιακά, βιομηχανικά και αγροτικά απόβλητα.

### Ενεργός Άνθρακας (Activated Carbon)

Ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο κοινό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού. Πέρα από φαρμακευτικές ουσίες ο ενεργός άνθρακας μπορεί να απομακρύνει τοξικά και καρκινογόνα μέταλλα όπως το κάδμιο, το μόλυβδο και ιόντα υδραργύρου (Mohammad-Khah et al., 2009). Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από οποιοδήποτε υλικό μεγάλης περιεκτικότητας άνθρακα. Τέτοια υλικά είναι η βιομάζα, ο λιγνίτης και ο άνθρακας. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση του άνθρακα από τη βιομάζα ξεκινάει με την απανθράκωση της βιομάζας σε ξηρή ατμόσφαιρα (300-500 °C). Μέσω της απανθράκωσης επιτυγχάνεται η εξάλειψη πτητικών υλών. Η εξάλειψη αυτή οδηγεί στη δημιουργία του βιο-εξανθρακώματος (biochar). Πρέπει να σημειωθεί πως υπάρχει και το υδρο-εξανθράκωμα (hydrochar) το οποίο προέρχεται από την υδροθερμική απανθράκωση ([Wong et al., 2018](#)).

Στη συνέχεια ο άνθρακας περνάει στο στάδιο της ενεργοποίησης. Υπάρχουν δύο μέθοδοι ενεργοποίησης: η φυσική και η χημική ενεργοποίηση. Η φυσική ενεργοποίηση συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση αδρανών αερίων ή με ατμό. Τα αέρια αυτά περνάνε μέσα από το δείγμα σε μεγάλες θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 700-900 °C. Στη περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης, γίνεται χρήση χημικών ενεργοποιητών. Στη συνέχεια γίνεται θέρμανση του μείγματος στους 300-500 °C και πλύση του υλικού με σκοπό την ουδετεροποίηση του pH του. Το χημικό που ενεργοποιεί τον άνθρακα μπορεί να είναι είτε οξύ είτε βάση. Ένα από τα πιο κοινά χημικά είναι το KOH. Το χημικό αυτό αντιδρά με τον άνθρακα και δημιουργεί μεγάλους μικροπόρους στα προσροφητικά υλικά. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το όξινο χημικό H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Το χημικό αυτό προκαλεί υδρόλυση της γλυκοζιτικής σύνδεσης στους πολυσακχαρίτες της κυτταρίνης και επιτρέπει τη τον έλεγχο της αντίδρασης του οξέος με την απανθρακωμένη βιομάζα. Η χημική ενεργοποίηση είναι πιο ακριβή από τη φυσική αλλά χρειάζεται χαμηλότερη θερμοκρασία ενεργοποίησης, επομένως μειώνει την κατανάλωση ενέργειας ([Wong et al., 2018](#)). Οι δύο πιο κοινές μορφές του ενεργού άνθρακα είναι ο PAC και ο GAC.

### **Powdered Activated Carbon (PAC)**

Ο PAC είναι ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης και είναι αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό στην επεξεργασία μη βιοδιασπώμενων ρύπων. Τα μόρια αυτού του ενεργού άνθρακα έχουν μέγεθος μεταξύ 20 και 50μm. Ο PAC χρησιμοποιείται κυρίως για την επεξεργασία ενώσεων γεύσης και οσμής. Ένα πλεονέκτημα αυτού του τύπου ενεργού άνθρακα είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί περιοδικά σε συμβατικές εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού. Επίσης ένα άλλο θετικό είναι ότι κατά τη χρήση του πρέπει να υπάρχει συνεχόμενη παροχή καθαρού αέρα.

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση του PAC είναι οι εξής: ο τύπος του PAC, η δόση του PAC, στάδιο ροής στο οποίο προστέθηκε ο PAC, η παρουσία ανταγωνιστικών ενώσεων και ο χρόνος επαφής. Το καταλληλότερο στάδιο ροής για τη προσθήκη του PAC είναι λίγο πριν τη κροκίδωση ή τη διήθηση. Επίσης έχει αποδειχθεί πως η μεγαλύτερη δόση PAC και ο μεγαλύτερος χρόνος επαφής οδηγούν σε μεγαλύτερη απομάκρυνση οργανικών ρύπων. Ακόμη, ο ενεργός άνθρακας που προέρχεται από ανακυκλωμένα υλικά είναι πιο αποδοτικός από τον PAC που προέρχεται από άλλου είδους υλικά. Ένα σημαντικό μειονέκτημα του PAC είναι ότι η επανενεργοποίηση του είναι πολύ δύσκολη. Αυτό το μειονέκτημα καθιστά την ανάκτηση του άνθρακα από την ιλύ μη πρακτική. Γενικά, η χρήση του PAC σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού έχει φέρει καλά αποτελέσματα και για αυτό το λόγο αποτελεί μια μέθοδο με ευρεία χρήση (Crittenden et al., 2012).

### **Granular Activated Carbon (GAC)**

Ο GAC είναι άνθρακας υπό μορφή κόκκων, με μέγεθος που κυμαίνεται από 0,5 έως 3 mm. Μπορεί να απομακρύνει τοξικές οργανικές ενώσεις που βρίσκονται σε επιφανειακά ύδατα. Επίσης όπως και ο PAC, έτσι και ο GAC απομακρύνει ενώσεις οσμής και γεύσης. Σε αντίθεση με τον PAC, ο GAC μπορεί να επανενεργοποιηθεί μετά τη χρήση του. Επίσης χρησιμοποιεί μικρότερη ποσότητα άνθρακα ανά όγκο νερού από τον PAC.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο χρόνος επαφής του PAC επηρεάζει τη προσροφητική του ικανότητα. Το ίδιο ισχύει και για τον GAC. Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος επαφής του GAC με την ουσία τόσο μικρότερα είναι τα ποσοστά απομάκρυνσης. Όμως, η αποδοτικότητα του GAC μπορεί να μειωθεί εάν περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα, καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο κορεσμού του διαλύματος. Πρέπει να σημειωθεί πως ο GAC χρησιμοποιείται μόνο σε σταθερές κλίνες λόγω του μεγέθους των κόκκων του. Γενικότερα, οι ερευνητές προτιμούν τον GAC από τον PAC λόγω του γεγονότος ότι χρειάζονται μικρότερες ποσότητες GAC για τη συνεχή απομάκρυνση ρύπων (Crittenden et al., 2012).

## Κεφάλαιο 3 Προσρόφηση Αντικαταθλιπτικών Φαρμάκων Ανά κατηγορία Προσροφητικού Υλικού

### 3.1 Ανθρακούχα Προσροφητικά Υλικά

#### 3.1.1 Προσρόφηση σε εμπορικά διαθέσιμα δείγματα (G)AC

Στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί συνοψίζονται οι εργασίες που χρησιμοποίησαν ως προσροφητικό υλικό εμπορικά διαθέσιμους (G)AC. Επίσης αναφέρονται συνοπτικά και τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Πίνακας 3.1: Εμπορικά διαθέσιμα δείγματα (G)AC ως κύριο προσροφητικό υλικό

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
Venlafaxine (Εργαστήριο: 100 mg L <sup>-1</sup> Εισροή: 54 - 336 ng L <sup>-1</sup> Εκροή: 22 - 176 ng L <sup>-1</sup> )	Τέσσερα διαφορετικά WWTPs	PAC/GAC  PAC-MEM  GAC-columns PAC-in-MBR PAC-in-floc Και εμπορικά διαθέσιμος άνθρακας	Πειράματα Προσρόφησης Διαλείποντος Έργου Εργαστηριακής Κλίμακας WWTP-A PAC-MEM: 67% GAC columns: >90 % WWTP-B PAC-in-MBR: 85% WWTP-C PAC-adsorption: >88% WWTP-D PAC-in-floc: 87%	<a href="#">Rua-Gomez et al. (2012)</a>
Amitriptyline, Desipramine, Clomipramine, Imipramine (0 - 200 mg/L)	Επεξεργασμένο Νερό	Εμπορικά διαθέσιμος AC	Η προσροφητική ικανότητα του AC για τις κατιονικές φαρμακευτικές ουσίες κυμαίνεται μεταξύ 51.8 ~ 384.7 mg/ g, και η προσροφητική του συγγένεια κυμαίνεται μεταξύ 0.037 ~ 0.650 L/mg.	<a href="#">Zhao et al. (2018)</a>
Amitriptyline hydrochloride (1 mg L <sup>-1</sup> , εκτός από την ΑΗ στα PAC πειράματα, που ήταν 5 mg L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων EC's)	Υπερκάθαρο Νερό (Ισπανία)	Εμπορικά διαθέσιμα PAC και GAC	PAC 230.5 ± 13.7 mg/g GAC 178.2 ± 3.5 mg/g Ο PAC έδειξε υψηλότερη προσροφητική αποδοτικότητα (10-20 φορές) στην ικανότητα και στη ταχύτητα της προσρόφησης	<a href="#">Real et al. (2017)</a>
Nortriptyline (1 μM ) (μεταξύ άλλων PPCPs)	WW (wastewater) και DS (απιονισμένο νερό με άλατα)	PAC/Υπερδιήθηση Υβριδική διαδικασία	Η Nortriptyline προσροφήθηκε λιγότερο από ότι ήταν αναμενόμενο με βάση το log K <sub>ow</sub> , αλλά περισσότερο από ότι αναμενόταν λόγω του log D Ποσοστό απομάκρυνσης 40% με UF Ολική Απομάκρυνση με PAC/UF	<a href="#">Rodriguez et al. (2016)</a>
Amitriptyline, clomipramine, Doxepin (0.25 mg/ml)	Νερό	Σουλφονωμένο πολυστυρόλιο νατρίου και AC	Το q <sub>max</sub> της amitriptyline ήταν 0.055 mg/mg στον AC και 0.574 mg/mg στο SPS, το q <sub>max</sub> της clomipramine ήταν 0.053 mg/mg στον AC και 0.572 mg/mg στο SPS, και το q <sub>max</sub> της doxepin ήταν 0.045 mg/mg στον AC και 0.556 mg/mg στο SPS.	<a href="#">Jamshidzadeh et al. (2014)</a>
Fluoxetine (1 και 40 μg·L <sup>-1</sup> )	Wwtp	Βιολογικά φίλτρα άμμου και GAC	Υψηλή προσρόφηση στον GAC αλλά χαμηλή έως και μηδενική στην άμμο Fxt ανάκτηση 70-80%	<a href="#">Paredes et al. (2016)</a>

Στην εργασία των [Rua-Gomez et al. \(2012\)](#) μελετάται η απομάκρυνση της Ven και του μεταβολίτη της Odv μεταξύ άλλων φαρμακευτικών ουσιών με χρήση κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα και οζονισμού. Ως υδατική μήτρα επιλέχθηκε

η εκροή από τέσσερις διαφορετικές εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού. Οι άνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμοι.

Στη πρώτη εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού (WWTP-A) η προσρόφηση συνδυάστηκε με φιλτράρισμα μέσω μεμβράνης (PAC-MEM) με στήλες συνεχούς ροής οι οποίες ήταν γεμάτες με GAC. Στη δεύτερη εγκατάσταση (WWTP -B)) γίνεται χρήση βιοαντιδραστήρα μεμβράνης (PAC-in-MBR). Στη τρίτη εγκατάσταση (WWTP -C) έγινε ο πρώτος οζονισμός, και στην συνέχεια ακολούθησε η προσρόφηση στον PAC (PAC-adsorption), η οποία έγινε σε τρεις αντιδραστήρες ανάδευσης. Τέλος στη τέταρτη εγκατάσταση (WWTP-D) προστίθεται PAC σε ένα από τα 28 φίλτρα της μονάδας κροκίδωσης (PAC-in-floc). Οι συγκεντρώσεις της ουσίας είναι: 1) στο εργαστήριο 100 mg L<sup>-1</sup> 2) στο εισερχόμενο νερό 54 to 336 ng L<sup>-1</sup> και 3) στην εκροή 22 to 176 ng L<sup>-1</sup>. Πριν από τα πειράματα τα δείγματα των ενεργών ανθράκων απαερώθηκαν στο κενό στους 120 °C για όλη τη νύχτα. Στη συνέχεια διαφορετικές ποσότητες ενεργού άνθρακα αναμείχθηκαν σε 200ml διαλυμάτων της κάθε ουσίας. Λόγω της μεγάλης προσροφητικής ικανότητας των ενεργών ανθράκων χρησιμοποιήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις των ρύπων στα πειράματα διαλείποντος έργου. Έπειτα, τα διαλύματα ανακινήθηκαν για 72 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία και μετά υπολογίστηκε το ποσό των ουσιών που προσροφήθηκε. Ταυτόχρονα έγιναν και τυφλά πειράματα.

Τα αποτελέσματα είναι τα εξής: WWTP-A PAC-MEM: 67% GAC columns: >90 %, WWTP-B PAC-in-MBR: 85%, WWTP-C PAC-adsorption: >88%, WWTP-D PAC-in-floc: 87%.

Λόγω της αλκαλικής φύσης της Ven και των αμινο-ομάδων που υπάρχουν σε αυτή, αναμένονται να δημιουργηθούν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων της Ven και των ανθράκων. Ωστόσο, λόγω της υδρόφοβης φύσης των χρησιμοποιούμενων ενεργών ανθράκων, σε ουδέτερες συνθήκες η επιφάνεια τους αναμένεται να είναι ουδέτερη ή ελαφρώς θετικά φορτισμένη, για την οποία οι ελκτικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ρύπων και των ενεργών ανθράκων δεν αναμένονται να είναι η κύρια κινητήρια δύναμη που ελέγχει την πρόσληψη στους WWTP A,B και C. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης έδειξαν πως η προσρόφηση βασίζεται σε τρεις παράγοντες: ι)στη συγγένεια των ρύπων με το διάλυμα, ιι) στη δομή των ρύπων και ιιι) στο μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Στην εργασία των [Zhao et al. \(2018\)](#) γίνεται μελέτη της προσρόφησης κατιονικών φαρμακευτικών ουσιών, σε ενεργοποιημένο άνθρακα. Επίσης γίνεται πειραματικός προσδιορισμός και χρήση του μοντέλου ποσοτικών σχέσεων δομής-δράσης (Quantitative structure–activity relationship, QSAR) για τη μελέτη των αλληλοεπιδράσεων της προσρόφησης. Ως υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό. Οι ουσίες που μελετήθηκαν είναι οι εξής: Ami, Desipramine, Clo και Imi και είχαν αρχικές συγκεντρώσεις από 0 έως 200 mg/L. Ο ενεργός άνθρακας είναι εμπορικά διαθέσιμος και είχε ειδική επιφάνεια (Sbet) ίση με 592.1 m<sup>2</sup>/g. Η μεθοδολογία των πειραμάτων ήταν η εξής: 0,015g προσροφητικού υλικού αναμείχθηκαν με 30ml σε κωνικές φιάλες των 50 ml. Ο όγκος ήταν 30 ml και το pH (6.5 ± 0.2) ήταν ελεγχόμενο έτσι ώστε να ιονιστούν θετικά οι φαρμακευτικές ουσίες. Στη συνέχεια τα δοχεία ανακινήθηκαν στους 120rpm, στους 25 °C για 24 ώρες. Στις ουσίες με χαμηλές συγκεντρώσεις, ο όγκος αυξήθηκε στα 90 ml έτσι ώστε να μπορεί



να επιτευχθεί η ανίχνευση στην υγρή χρωματογραφία. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το προσροφητικό μέσο είχε ικανότητα προσρόφησης από 51,8 – 384,7 mg/g. Πιο συγκεκριμένα προσροφήθηκαν 206.5 mg/g Clo, 162.4 mg/g Imi, 132.2 mg/g Desipramine και 181.0 mg/g Ami.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μοντελοποιήθηκαν με το μοντέλο Langmuir και προσδιορίστηκαν οι σταθερές (b) και (qm). Στη συνέχεια, το μοντέλο QSAR βοήθησε στη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων προσρόφησης. Οι υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις είναι αυτές που επηρεάζουν περισσότερο την προσρόφηση. Επίσης οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ COO<sup>-</sup> και κατιονικών φαρμακευτικών ουσιών παίζουν σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό της προσρόφησης.

Τα γραμμικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία έδειξαν πως οι μεταβλητές που επηρεάζουν τη προσρόφηση των ουσιών είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (log P), η πολική ειδική επιφάνεια και το μοριακό βάρος.

Στη εργασία των [Real et al. \(2017\)](#) μελετήθηκε η προσρόφηση αναδυόμενων ρύπων σε PAC και GAC. Ως υδατικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν: υπερκάθαρο νερό (pH=7), επιφανειακό νερό και οι εκροές από δύο WWTP της Ισπανίας (pH=3-9). Σε αυτά τα πειράματα η Ami είχε αρχική συγκέντρωση 1 mg/L, εκτός από τα πειράματα προσρόφησης σε PAC όπου είχε αρχική συγκέντρωση ίση με 5mg/L. Τα πειράματα διεξήχθησαν με τον εξής τρόπο. Οι ρύποι διαλύθηκαν σε υπερκάθαρο νερό με pH 7. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες και αναμίχθηκαν με τα προσροφητικά υλικά (10-400 mg/L). Έπειτα οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε ανακινούμενο λουτρό νερού, όπου η θερμοκρασία ήταν ελεγχόμενη. Όταν επιτεύχθηκε η ισορροπία (24 ώρες για το PAC, 6-8 μέρες για το GAC), τα διαλύματα διηθήθηκαν σε φίλτρα κυτταρίνης νιτρικού άλατος για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός. Τα υπολείμματα των ρύπων αναλύθηκαν με χρήση HPLC. Οι άνθρακες ήταν εμπορικά διαθέσιμοι. Επίσης πρέπει να προστεθεί ότι τα δεδομένα ισοθερμικής ισορροπίας προσαρμόστηκαν από τα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Το μοντέλο του Langmuir αποδείχθηκε ότι είναι καλύτερο για τα συγκεκριμένα πειράματα. Για τη μοντελοποίηση της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης. Τα αποτελέσματα ήταν τα εξής: 1) PAC 321.4 mg/g 2) GAC 211.5 mg/g. Επίσης υπολογίστηκαν τα ποσοστά απομάκρυνσης της Ami. Τα ποσοστά αυτά ήταν τα εξής: 69,4% στο πρώτο πείραμα και 42,3% στο δεύτερο.

Η αύξηση της δόσης του PAC οδήγησε σε βελτίωση των κινητικών της προσρόφησης, με αυξανόμενα επίπεδα απομάκρυνσης των αναδυόμενων ρύπων. Αντιθέτως, το pH δεν προκάλεσε σημαντικά αποτελέσματα. Η προσρόφηση στο PAC έχει αποδειχθεί ως μια αποτελεσματική τεχνολογία για την απομάκρυνση τόσο των μικρο-ρύπων όσο και της διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM) από τις μήτρες νερού.

Ο PAC έδειξε μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα καθώς και ταχύτητα προσρόφησης.

Η εργασία των [Rodriguez et al. \(2016\)](#) μελετά την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από λύματα με χρήση PAC και υπερδιήθησης. Ως υδατικές μήτρες



χρησιμοποιήθηκαν λύματα από WWTP και απιονισμένο νερό με άλατα. Η Nor είχε αρχική συγκέντρωση ίση με 1  $\mu\text{M}$ . Πρέπει να σημειωθεί πως οι PAC που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμοι. Τα πειράματα διαλείποντος έργου έγιναν σε δύο πειραματικές συσκευές. Πριν από την προσθήκη του στα διαλύματα, το PAC εμποτίστηκε όλη τη νύχτα σε υπερκάθαρο νερό για να γίνει η πλήρης διαβροχή των πόρων. Όλοι οι αντιδραστήρες έτρεξαν τα πειράματα κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, οι οποίες ήταν: μίξη στις 200rpm, όγκος νερού ίσος με 500 ml και θερμοκρασία μεταξύ 19 και 21 °C. Χρησιμοποιήθηκε μικρή συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού έτσι ώστε να παρατηρηθούν οι διαφορές στη προσρόφηση των ουσιών και να γίνει διερεύνηση των δεδομένων της προσρόφησης. Στη συνέχεια λήφθηκαν δείγματα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, τα οποία διηθήθηκαν σε φίλτρο από ίνες γυαλιού με πόρους 0,7  $\mu\text{m}$ . Τέλος αναλύθηκαν τα διηθημένα δείγματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως στο απιονισμένο νερό προσροφήθηκε το 40% της ουσίας με υπερδιήθηση (UF), ενώ στα λύματα προσροφήθηκε περίπου το 100% της ουσίας από την υβριδική διεργασία προσρόφησης και υπερδιήθησης (PAC/UF).

Η προσροφητικότητα της θετικά φορτισμένης ουσίας οφείλεται στην υψηλή αρωματικότητα της, η οποία προάγει την προσρόφηση μέσω του σχηματισμού δεσμών π-π, τη μερική θωράκιση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων από τα ιόντα του περιβάλλοντος νερού και τις τοπικές ελκτικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται με τις όξινες ομάδες PAC. Η εργασία αυτή έδειξε πως η υβριδική διεργασία PAC/UF αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για τον έλεγχο των φαρμακευτικών ουσιών σε εκροές λυμάτων.

Στην εργασία των [Paredes et al. \(2016\)](#) μελετήθηκε η βιοδιήθηση οργανικών μικρο-ρύπων σε άμμο και σε κοκκώδες ενεργό άνθρακα. Μελετήθηκαν 18 ρύποι από τους οποίους μας αφορά περισσότερο η Fxt (με αρχική συγκέντρωση 1 μέχρι 40  $\mu\text{g/L}$ ). Ως υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκαν (δύο συνθετικά δευτερεύοντα λύματα από το βιολογικό καθαρισμό) τα ύδατα από τη δευτεροβάθμια ιλύ ενός βιολογικού καθαρισμού.

Έλαβαν χώρα τρία πειράματα διάρκειας περίπου 100 ημερών. Τα πρώτα δύο σχεδιάστηκαν για να μελετήσουν την επήρεια της δευτεροβάθμιας ιλύος (από την αερόβια και τη αναερόβια διεργασία), ενώ το τρίτο μελέτησε το EBCT. Στα πειράματα 1 και 2 χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αντιδραστήρες στήλης με ολικό όγκο 4.6 λίτρα. Ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας και άμμος χρησιμοποιήθηκαν ως φίλτρα σε συνδυασμό με ένα δικτυωτό πλέγμα τοποθετημένο στα 20 εκατοστά από τον πυθμένα των αντιδραστήρων. Οι δύο αντιδραστήρες λειτούργησαν αβιοτικά, ενώ οι άλλοι δυο λειτούργησαν με βιολογική δραστηριότητα. Στη συνέχεια, τα βιοφίλτρα (ACB, SB) ήρθαν σε επαφή με την ενεργό ιλύ. Η αρχική βιομάζα στα βιοφίλτρα, η οποία υπολογίστηκε γύρω στα 5 g VSS/L αερίστηκε μέσω των διαχυτών αέρα. Σε αντίθεση, στα φίλτρα ACF, SF δεν υπήρξε επαφή με την ενεργό ιλύ και δεν υπήρξε αερισμός. Στη συνέχεια δύο αναστολείς βιολογικής διαδικασίας προστέθηκαν στα φίλτρα για να αποφευχθεί η αύξηση της βιομάζας. Με αυτό το τρόπο η προσρόφηση έγινε ο βασικός μηχανισμός της απομάκρυνσης.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν πως η άμμος έχει ελάχιστη/ μηδενική προσροφητική ικανότητα σε αντίθεση με τον άνθρακα, ο οποίος απομάκρυνε το 70-80% της Fxt.

Στη περίπτωση της Fxt όσον αφορά το φίλτρο από άμμο ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η βιομετατροπή, ενώ τόσο η βιομετατροπή όσο και η προσρόφηση εμφανίστηκαν σε βιοφίλτρο άνθρακα.

### 3.1.2 Προσρόφηση σε προσροφητικά υλικά (Αναφέρονται είτε ως AC ή biochar) που προέρχονται από πρωτοβάθμια ιλύ (PMS)

Στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που χρησιμοποίησαν ενεργούς άνθρακες και βιοεξανθρακώματα που προέρχονται από πρωτοβάθμια ιλύ.

*Πίνακας 3.2: Προσροφητικά Υλικά (Αναφέρονται είτε ως AC ή biochar) που προέρχονται από πρωτοβάθμια ιλύ (PMS)*

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
Citalopram (5 mg L <sup>-1</sup> )	Νερό	AC (ή biochar) που παρασκευάστηκε από PMS	Κινητικά πειράματα και πειράματα εξισορρόπησης διαλείποντος έργου Οι πιο γρήγορες κινητικές και η υψηλότερη προσροφητική ικανότητα λήφθηκαν από τη πυρόλυση πρωτοβάθμιας ιλύος στους 800 C και στα 150 min PS315-150: 5.3mg/g PS600-10: 4 mg/g PS800-10: 7.1 mg/g PS800-150: 16.3 mg/g BS315-150 0.18mm: 0.57 mg/g BS600-10 0.5mm: 0.38 mg/g BS800-10 0.5mm: 0.42 mg/g BS800-10 0.18mm: 0.6 mg/g PBFG4: 0.69 mg/g	<a href="#">Calisto et al. (2014)</a>
Paroxetine και venlafaxine (5 mg L <sup>-1</sup> )  (μεταξύ άλλων φαρμακευτικών ουσιών)	Υπερκάθαρο νερό	Εμπορικά διαθέσιμος AC (PBFG4) Και ένας μη ενεργοποιημένος άνθρακας από PMS (PS800-150)	Πειράματα διαλείποντος έργου Paroxetine: PBFG4: 85 mg g <sup>-1</sup> PS800-150: 26 mg g <sup>-1</sup> Venlafaxine: PBFG4: 43 mg g <sup>-1</sup> PS800-150: 7.6 mg g <sup>-1</sup> Ο PS800-150 παρουσίασε χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα, αλλά είχε πιο γρήγορες κινητικές προσρόφησης	<a href="#">Calisto et al. (2015)</a>
Paroxetine (20 μmol L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων ψυχιατρικών φαρμακευτικών ουσιών)	Υπερκάθαρο νερό	Εμπορικά διαθέσιμος AC Και ένας μη ενεργός άνθρακας από PMS	Ο εμπορικά διαθέσιμος άνθρακας παρουσίασε υψηλότερες προσροφητικές ικανότητες (μεταξύ 272 ± 10 και 493 ± 12 mmol g <sup>-1</sup> ) από τον PS800-150-HCl ( μεταξύ 64 ± 2 και 74 ± 1 mmol g <sup>-1</sup> ).	<a href="#">Calisto et al. ( 2017)</a>

Paroxetine (5 mg L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων φαρμακευτικών ουσιών)	Εκροή WWTP, υπερκάθαρο νερό	AC που παράχθηκε από PMS Και ένας εμπορικά διαθέσιμος AC	qm Par 287 ± 9 από υπερκάθαρο νερό και 407 ± 14 mg g <sup>-1</sup> από λύματα	<a href="#">Silva et al. (2019)</a>
Paroxetine (5 mg L <sup>-1</sup> )	Υπερκάθαρο νερό Δείγματα από λύματα συλλέχθηκαν μεταξύ του Μαΐου 2017 και του Σεπτεμβρίου 2018 από τοπικό WWTP	GAC από πρωτοβάθμια ιλύ PMS Και AL (ammonium lignosulfonate) Και ένας εμπορικά διαθέσιμος GAC	Προσρόφηση της Par: (υπερκάθαρο νερό) 20-37 mg/g (WWTP εκροή) 15-25 mg/g  Αν και ο GACN και ο PSA-PA έχουν αντίστοιχη ειδική επιφάνεια (SBET) (629 and 671 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> , αντίστοιχως), ο PSA-PA είχε χαμηλότερες μέγιστες προσροφητικές ικανότητες (qm) από τον GACN (6 ± 1–44 ± 5 mg g <sup>-1</sup> and 49 ± 6–106 ± 40 mg g <sup>-1</sup> , αντίστοιχως).	<a href="#">Jaria et al. (2019)a</a>

Paroxetine (5 mg L <sup>-1</sup> )	Wwtps	AC από PMS, και ένας εμπορικά διαθέσιμος AC	Παράχθηκαν δεκαέξι ACs, Επιλέχθηκαν τέσσερα από αυτά με βάση την υψηλή τους ικανότητα να απομακρύνουν από νερό τις ουσίες που μελετά η εργασία  Η υψηλότερη θερμοκρασία (800 °C) και ο υψηλότερος λόγος πρόδρομος/ενεργοποιητή (1:1) έδειξαν πως η SBET κυμαίνεται μεταξύ 1380 and 1630 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> και το ποσοστό της προσρόφησης είναι 78%, χρησιμοποιώντας μόνο 0.015 mg L <sup>-1</sup> του AC.	<a href="#">Jaria et al. (2019)b</a>
Paroxetine (5 mg L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων φαρμακευτικών ουσιών)	Δημοτικό WWTP (pH ~ 7.3–7.7) στο οποίο γίνονται πρωτοβάθμια και βιολογική επεξεργασία των λυμάτων	GAC από PMS	Πειράματα Συνεχούς Ροής Προσρόφησης της Par: 9.8-15 mg/g  Η αρχική έκλυση της Par από το PSA-PA packed bed είναι σχεδόν άμεση	<a href="#">Jaria et al. (2019)c</a>
Venlafaxine, Paroxetine (5 mg L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων φαρμακευτικών ουσιών)	Διαφορετικές Μητρες: (Υπερκάθαρο νερό, υπερκάθαρο νερό με pH 7.6, και εκροή από δημοτικό WWTP) (Aveiro, Πορτογαλία)	Εναλλακτικός AC από PMS	Venlafaxine Τιμές προσρόφησης σε: AC: 26-39%. AC-NH2: 22-70% AC-APTES: 23% AC-MPTMS: 12-40% AC-COP: 5-15%  Paroxetine Τιμές προσρόφησης σε: AC: 80-95% AC-NH2: 70-90% AC-APTES: 13-45% AC-MPTMS: 70-97% AC-COP: 62-75% Δόση του AC: 25 mg·L <sup>-1</sup>	<a href="#">Jaria et al. (2020)d</a>

Η ομάδα της [Calisto et al. \(2014\)](#) μελέτησε την απομάκρυνση της Citalopram (5mg/L) από νερό με χρήση προσροφητικών υλικών που ήταν προϊόντα πυρόλυσης ιλύος που προήλθε από πρωτοβάθμια και βιολογική επεξεργασία από εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού. Πρέπει να σημειωθεί πως το συγκεκριμένο εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού χρησιμοποιεί μόνο αποκλειστικά ξύλο από ευκάλυπτο.

Οι ιλύες πυρολύθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Η τελική πυρόλυση έγινε κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup>. Έτσι παράχθηκαν τα εξής προσροφητικά υλικά: 1) PS315-150 και BS315-150, 2) PS600-10 και BS600-10, 3) PS800-10 και BS800-10, 4) PS800-150,

όπου το PS αντιστοιχεί στη πρωτοβάθμια ιλύ, το BS στη βιολογική ιλύ, το πρώτο νούμερο στην θερμοκρασία και το δεύτερο νούμερο αντιστοιχεί στο χρόνο παραμονής στο φούρνο ύστερα από την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι, η πυρόλυση των δύο ιλύων οδήγησε στην απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων και στη παραγωγή αρωματικών δομών.

Από τις δύο ιλύες που μελετήθηκαν, μόνο η πρωτοβάθμια ιλύς κατάφερε να παράξει biochar με μεγάλη επιφάνεια. Στην επιφάνεια αυτή εντοπίστηκαν υπολειπόμενες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, οι οποίες είναι πολύ σημαντικές και παίζουν καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση της Citalopram.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διαλείποντος έργου η ουσία ήρθε σε επαφή με το προσροφητικό υλικό σε σωλήνες πολυπροπυλενίου 15 ή 45 ml. Στη συνέχεια ανακινήθηκαν στους 50 rpm, κάτω από ελεγχόμενη θερμοκρασία (25°C). Κάθε πείραμα περιλάμβανε ένα «τυφλό» στο οποίο το διάλυμα της ουσίας ανακινήθηκε χωρίς τη παρουσία του προσροφητικού υλικού.

Παρατηρήθηκε πως η ισορροπία προσρόφησης επιτεύχθηκε πιο γρήγορα από τα προσροφητικά υλικά που παρήχθησαν κάτω από υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους. Αυτό ισχύει περισσότερο για τα προσροφητικά υλικά που προήλθαν από τη πρωτοβάθμια ιλύ με τα οποία επιτεύχθηκε ισορροπία από 10 έως 120 λεπτά (equilibrium times). Μελετώντας τα αποτελέσματα παρατηρούμε πως το PS800-150, το οποίο απομάκρυνε 16.3 mg/g ουσίας, είχε τη καλύτερη προσροφητική ικανότητα και τον πιο μικρό χρόνο ισορροπίας (10 λεπτά). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό είχε τη μεγαλύτερη επιφάνεια καθώς και το μεγαλύτερο μικροπορώδη όγκο. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί πως για την μοντελοποίηση της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Freundlich, Langmuir, καθώς και ο συνδυασμός των δύο. Στη συνέχεια της μελέτης αποδείχτηκε πως ο συνδυασμός των δύο δεν αποτελούσε καλή επιλογή. Τελικώς, παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο Freundlich παρουσίασε καλύτερο συσχετισμό με τα εργαστηριακά ( $r^2$  κυμαίνεται μεταξύ 0.9357 και 0.9967) αποτελέσματα από ότι το μοντέλο Langmuir.

Τέλος η χρήση των πυρολυμένων υλικών που προήλθαν από τη πρωτοβάθμια και βιολογική ιλύ, στην απομάκρυνση της Citalopram, έδειξε πως τα προσροφητικά υλικά (από τη πρωτοβάθμια ιλύ) είναι τα πιο αποδοτικά. Γεγονός που φαίνεται και από το χαρακτηρισμό των υλικών.

Οι [Calisto et al. \(2015\)](#), λαμβάνοντας υπόψιν την παραπάνω μελέτη ([Calisto et al. \(2014\)](#)), διερεύνησε τη προσρόφηση φαρμακευτικών ουσιών από ύδατα χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμο ενεργό άνθρακα και μη ενεργοποιημένο άνθρακα. Ο μη ενεργοποιημένος άνθρακας προέρχεται από πυρόλυση ιλύος από πρωτοβάθμια εξεργασία από εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού. Ανάμεσα στις ουσίες που μελετήθηκαν, ήταν η Ven ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) και η Par ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Τα πειράματα έγιναν σε υπερκάθαρο νερό. Οι δύο άνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 1) ο εμπορικά διαθέσιμος ενεργός άνθρακας και 2) ο μη ενεργοποιημένος άνθρακας (PS800-150 ([Calisto et al., 2014](#))). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στη παρούσα εργασία είναι η ίδια που η ομάδα χρησιμοποίησε στην ([Calisto et al. \(2014\)](#)). Η διαφορά είναι πως μετά την ανακίνηση, το περιεχόμενο των σωλήνων διηθήθηκε μέσα από Millipore 0.22μm PVDF φίλτρα και στη συνέχεια αναλύθηκε.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο εμπορικά διαθέσιμος ενεργός άνθρακας (PBF4) απομάκρυνε 85 mg/g της Par ενώ το PS800-150 απομάκρυνε 26mg/g. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης της Ven είναι στο PS800-150: 7.6 mg g<sup>-1</sup> και στο PBF4: 43 mg g<sup>-1</sup>. Μελετώντας τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε πως ενώ το PS800-150 παρουσίασε μικρότερη προσροφητική ικανότητα, οι κινητικές της προσρόφησης ήταν γρηγορότερες (η ισορροπία επιτεύχθηκε σχεδόν στιγμιαία). Επίσης η κινητική της προσρόφησης περιγράφεται με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι, και τα δύο μοντέλα των Freundlich και Langmuir κατάφεραν να περιγράψουν με σαφήνεια την ισορροπία της προσρόφησης, με το πρώτο να παρουσιάζει λίγο υψηλότερους συντελεστές συσχετισμού.

Λαμβάνοντας υπόψιν την χημική δομή των υπό μελέτη ουσιών η εργασία της Calisto et al. (2015) μπόρεσε να αποσαφηνίσει ότι η πορώδης δομή του προσροφητικού υλικού, καθώς και το pH παίζουν σημαντικό ρόλο στη προσρόφηση των φαρμακευτικών ουσιών. Επίσης η Par έχει ένα άτομο φθορίου το οποίο είναι ηλεκτραρνητικό αλογόνο. Η ύπαρξη του φθορίου δυναμώνει τους δεσμούς υδρογόνου με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητικού μέσου PS800-150.

Επίσης, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να παίξουν σημαντικό ρόλο στη προσρόφηση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως, όταν η Par έρχεται σε επαφή με το PS800-150 (σε pH 10.5), βρίσκεται σε κατιονική μορφή, ενώ η Ven βρίσκεται σε ουδέτερη. Όσον αφορά την επαφή της Par και της Ven με το PBF4 (σε pH 7), και οι δύο ουσίες βρίσκονται σε κατιονική μορφή. Γενικά, φαίνεται πως οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν την προσρόφηση. Το pH μηδενικού φορτίου (pH<sub>pzc</sub>) του PS800-150 είναι 10,5. Αυτό δείχνει πως οι κύριες λειτουργικές ομάδες είναι αποπρωτονισμένες και αρνητικά φορτισμένες αιτιολογώντας έτσι την υψηλή προσρόφηση των ουσιών σε κατιοντική μορφή. Το ίδιο δεν παρατηρήθηκε στα πειράματα με το PBF4, γεγονός που μάλλον δείχνει ότι η μικροπορώδης δομή αυτού του προσροφητικού παίζει σημαντικό ρόλο στην προσροφητική του ικανότητα. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έδειξαν πως η προσρόφηση στο PS800-150 επηρεάζεται περισσότερο από τη χημεία της επιφάνειας, ενώ στο PBF4 επηρεάζεται από το μέγεθος της επιφάνειας.

Η ομάδα [Calisto et al. \(2017\)](#) διερεύνησε την παράλληλη προσρόφηση μίας και πολλών φαρμακευτικών ουσιών με χρήση εναλλακτικών και εμπορικών ανθράκων. Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν δύο κονιοποιημένοι άνθρακες , ο ένας ήταν ο εμπορικά διαθέσιμος ενεργός άνθρακας (PBF4) και ο άλλος ήταν ένας μη ενεργοποιημένος άνθρακας (PS800-150) ([Calisto et al., 2014](#)).

Οι φαρμακευτικές ουσίες που μελετήθηκαν ήταν η Par, Cbz και η Oxz. Από τις παραπάνω η φαρμακευτική ουσία που μας ενδιαφέρει είναι η αντικαταθλιπτική Par, η οποία είχε αρχική συγκέντρωση ίση με 20 μmol L<sup>-1</sup>. Τα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: 1) απλή προσρόφηση μιας ουσίας, 2) προσρόφηση δύο ουσιών (Cbz+Par, Cbz+Oxz και Oxz+Par) και 3) προσρόφηση πολλαπλών ουσιών (Cbz+Par+Oxz).

Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν δύο κονιοποιημένοι άνθρακες , ο ένας ήταν εμπορικά διαθέσιμος ενεργός άνθρακας (PBF4) και ο άλλος ήταν ένας μη ενεργοποιημένος άνθρακας (PS800-150) ([Calisto et al., 2014](#)). Η πειραματική



διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με αυτή της εργασίας [Calisto et al., 2014](#). Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν πως ο ενεργός άνθρακας (PBF4) είχε μεγαλύτερη μέγιστη προσροφητική ικανότητα ( $272 \pm 10 \text{ mmol g}^{-1}$ ) και χρόνο ισορροπίας (120 λεπτά) από τον μη ενεργοποιημένο άνθρακα ( $64 \pm 2 \text{ mmol g}^{-1}$ , 5 λεπτά). Πιο συγκεκριμένα, και στα δύο προσροφητικά υλικά η Cbz προσροφάται περισσότερο, στη συνέχεια η OHz και τέλος η Par. Η Par δεν επηρεάστηκε από την παρουσία των άλλων ουσιών στις προσροφήσεις πολλαπλών ουσιών. Βέβαια παρατηρήθηκε ότι η Par είχε χαμηλότερο συντελεστή συγγένειας Langmuir ( $K_L$ ) στην περίπτωση προσρόφησης πολλαπλών ουσιών.

Πρέπει να σημειωθεί ότι και για τους δύο άνθρακες, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα κάθε ουσίας ελαττώθηκε στα συστήματα πολλαπλής προσρόφησης. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των ουσιών. Και για τους δύο άνθρακες, οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης κάθε φαρμακευτικού προϊόντος μειώθηκαν στα συστήματα πολλαπλών ουσιών, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη ανταγωνισμού μεταξύ αυτών των φαρμακευτικών προϊόντων. Ωστόσο, η μείωση των επιμέρους μέγιστων ικανοτήτων προσρόφησης μεταξύ συστημάτων μίας και πολλών ουσιών δεν ήταν σε καμία περίπτωση μεγαλύτερη από 50%.

Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση είναι το μη-ανταγωνιστικό και το μερικώς-ανταγωνιστικό μοντέλο του Langmuir.

( το μη-ανταγωνιστικό μοντέλο έχει τον εξής τύπο:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i} + K_{L,j} b_i C_{e,i} C_{e,j}}{1 + K_{L,i} C_{e,i} + K_{L,j} C_{e,j} + (K_{L,j} b_i + K_{L,j} b_j) C_{e,i} C_{e,j}} \quad \text{Εξίσωση (3.1)}$$

Σύμφωνα με το μοντέλο του Langmuir, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ουσιών. Το μοντέλο κατάφερε να περιγράψει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα των ανθράκων αλλά απέτυχε στο να προβλέψει τους συντελεστές συγγένειας. Πρέπει να σημειωθεί πως το μοντέλο Freundlich ταιριάζει καλύτερα με το PBF4. Επιπλέον, παρά τις παρατηρούμενες μειώσεις στις ατομικές μέγιστες ικανότητες προσρόφησης για συστήματα πολλαπλών ουσιών, η ανάλυση των συνολικών μέγιστων ικανοτήτων προσρόφησης και για τα δύο προσροφητικά, αποκάλυψε ότι η συνολική ποσότητα του(των) φαρμάκου (-ων) που προσροφάται (-ονται) και από τους δύο άνθρακες είναι σταθερά υψηλότερη για τα δυαδικά και τα τριμερή μείγματα απ' ό,τι για τα μεμονωμένα διαλύματα.

Η εργασία των [Silva et al. \(2019\)](#) μελετά τη προσρόφηση φαρμακευτικών ουσιών από βιολογικά επεξεργασμένα ύδατα. Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας, ο οποίος παράχθηκε από εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού. Σαν υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκε νερό από μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων, καθώς και υπερκάθαρο νερό. Η παραγωγή του άνθρακα έγινε σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολούθησαν στην εργασία [Jaria et al. \(2018\)](#). Η φαρμακευτική ουσία που μας ενδιαφέρει σε αυτή την εργασία είναι η Par (αρχική συγκέντρωση  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ακολουθήθηκε η πειραματική μεθοδολογία της εργασίας [Calisto et al., 2014](#). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η προσρόφηση της ουσίας σε υπερκάθαρο νερό ήταν  $287 \pm 9 \text{ mg/g}$  ενώ στα νερά του WWTP ήταν  $407 \pm 14 \text{ mg/g}$ . Το pH των υδάτων έπαιξε καθοριστικό ρόλο καθώς επηρέασε τις επιφανειακές ηλεκτροστατικές



αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ουσίας και του άνθρακα. Η Par είναι θετικά φορτισμένη στις υδατικές μήτρες. Επιπλέον, στη παρουσία ενός ατόμου φθορίου, το οποίο είναι ηλεκτροαρνητικό, οφείλεται η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ ουσίας και AAC.

Η εργασία αυτή απέδειξε πως το παρόν προσροφητικό υλικό αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη επιλογή για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από τριτογενή/τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων.

Η ομάδα των [Jaria et al. \(2019a\)](#) διερεύνησε τη παραγωγή πολύ αποδοτικών ενεργών ανθράκων για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από νερό χρησιμοποιώντας ξανά τον άνθρακα της εργασίας [Calisto et al., 2014](#). Χρησιμοποιήθηκε ένα παραγοντικό μοντέλο τεσσάρων παραγόντων (θερμοκρασία πυρόλυσης, χρόνος παραμονής, αναλογία πρόδρομου/ενεργού παράγοντα και τύπος του παράγοντα ενεργοποίησης) για τη παραγωγή του ενεργού άνθρακα με χρήση πρωτοβάθμιας ιλύος PMS. Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση για την επίδραση των παραπάνω παραγόντων στην απόδοση παραγωγής, στο ποσοστό απομάκρυνσης, στην ειδική επιφάνεια ( $S_{\text{BET}}$ ) και στον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Στην εργασία αυτή μελετώνται τρεις ουσίες από τις οποίες μας ενδιαφέρει περισσότερο η Par. Ακολουθήθηκε η πειραματική μεθοδολογία της εργασίας [Calisto et al., 2014](#). Με τη διαφορά ότι μετά τη διήθηση πραγματοποιείται ποσοτικοποίηση με χρήση UV-vis στα 200 nm. Όλες οι μήτρες αναλύθηκαν και στη συνέχεια έγιναν τα πειράματα με τον εμπορικά διαθέσιμο άνθρακα, για σύγκριση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο την ειδική επιφάνεια και τα ποσοστά της προσρόφησης είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης και η αναλογία πρόδρομου/ενεργού παράγοντα. Για παράδειγμα, η μέγιστη θερμοκρασία πυρόλυσης ( $800^{\circ}\text{C}$ ) και η υψηλότερη αναλογία πρόδρομου/ενεργού παράγοντα (1:1), είχαν ως αποτέλεσμα η ειδική επιφάνεια να κυμαίνεται μεταξύ  $1380$  και  $1630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  και η απομάκρυνση των ουσιών να έχει ποσοστό ίσο με 78%.

Τέλος, ο λόγος για τον οποίον το παραγοντικό μοντέλο ήταν ικανό να επιλέξει τις καλύτερες συνθήκες παραγωγής του ενεργού άνθρακα, ήταν η χρήση της πρωτοβάθμιας ιλύος ως πρόδρομο υλικό.

Επίσης, η εργασία των [Jaria et al. \(2019b\)](#) ασχολήθηκε με τη παραγωγή GAC για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη πρωτοβάθμια ιλύ από εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού και ως συνδετικό μέσο το λιγνοσουλφονικό αμμώνιο (PSA-PA). Το λιγνοσουλφονικό αμμώνιο είναι παραπροϊόν της παρασκευής πολτού κυτταρίνης. Η συγκεκριμένη μελέτη ερεύνησε την απομάκρυνση των φαρμακευτικών ρύπων, στους οποίους συμπεριλαμβανόταν και η Par, σε πειράματα διαλείποντος έργου σε αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης και χρησιμοποίησε υπερκάθαρο νερό και εκροή από μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων. Ακόμη, παρατηρήθηκε πως η ομάδα ακολούθησε την πειραματική μεθοδολογία της εργασίας [Calisto et al., 2014](#).

Σύμφωνα με το μοντέλο του Langmuir, στο προσροφητικό υλικό PSA-PA προσροφήθηκαν  $31 \pm 6\text{ mg/g}$  της ουσίας όταν τα πειράματα έγιναν με υπερκάθαρο νερό και  $34 \pm 9\text{ mg/g}$  όταν χρησιμοποιήθηκε εκροή από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού. Μελετώντας τη προσρόφηση στο δεύτερο (εμπορικά διαθέσιμο) προσροφητικό υλικό (GACN), παρατηρήθηκε πως στα πειράματα με υπερκάθαρο

νερό προσροφήθηκαν  $64 \pm 12$  mg/g της Par, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε η εκροή προσροφήθηκαν  $106 \pm 40$  mg/g της ουσίας.

Επειδή η Par έχει θετικό φορτίο και στις δύο υδατικές μήτρες, η προσρόφηση της επηρεάζεται έντονα από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης πρέπει να τονιστεί πως η Par διαθέτει υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης / νερού (Log Kow) το οποίο επηρεάζει θετικά τη προσρόφηση στις μη-πολικές επιφάνειες των ενεργών ανθράκων [Jaria et al. \(2019b\)](#).

Η παρούσα εργασία αποτελεί το επόμενο βήμα στην χρήση πρωτοβάθμιας ιλύος για τη παραγωγή GAC ως προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών.

Παράλληλα, η ομάδα των [Jaria et al. \(2019c\)](#) μελέτησε την αποδοτικότητα του προσροφητικού υλικού (PSA-PA, που παρασκευάστηκε στην παραπάνω εργασία των [Jaria et al. \(2019b\)](#)), στην απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών σε στήλες σταθερής κλίνης με συνεχή ροή νερού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δύο διαφορετικές μήτρες (νερό υπερκάθαρο και εκροή λυμάτων από βιολογικό καθαρισμό) και σε διαφορετικές τιμές ροής υδάτων. Το μοντέλο που προσομοιάζει καλύτερα τα αποτελέσματα είναι το μοντέλο του Yan ([Yan et al., 2001](#)). Τα πειράματα σταθερής κλίνης έδειξαν πως το προσροφητικό υλικό δρα με διαφορετικό τρόπο στη προσρόφηση της κάθε ουσίας. Επίσης η προσροφητική ικανότητα του υλικού είναι υψηλότερη στη περίπτωση της Par σε σχέση με τις άλλες ουσίες. Όλα τα πειράματα σταθερής κλίνης έγιναν στη γυάλινη στήλη (13cm, 2,5cm) σε σταθερή θερμοκρασία (25 °C). Πριν από κάθε πείραμα γινόταν εξισορρόπηση του συστήματος για 24 ώρες, με χρήση απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια τα δείγματα αναλύθηκαν όσον αφορά την αγωγιμότητα τους και τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC). Μετά από 24 ώρες εξισορρόπησης, οι τιμές αγωγιμότητας και TOC έδειξαν τη σταθερότητα των λυμάτων. Ακόμη, τα αποτελέσματα έδειξαν πως ταυτόχρονα με τη προσρόφηση, συνέβη και βιοαποδόμηση της Par όταν η μήτρα προερχόταν από την εκροή λυμάτων από βιολογικό καθαρισμό. Γεγονός που οδήγησε σε περεταίρω μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας ([Metcalf and Eddy, 2003](#)). Η υπόθεση αυτή είναι βιώσιμη για την ουσία από τη στιγμή που η ουσία μπορεί να αποσυντεθεί από αυτόχθονες μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην ενεργό ιλύ και στα ιζήματα των εκβολών των ποταμών ([Duarte et al., 2019](#)). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων υπολογίστηκαν με χρήση του μοντέλου Thomas. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, στο απλό διάλυμα προσροφήθηκαν  $16.1 \pm 1.1$  mg g<sup>-1</sup> Par, ενώ στο τριμερές διάλυμα προσροφήθηκαν  $14.3 \pm 0.7$  mg g<sup>-1</sup> της ουσίας.

Η εργασία αυτή αποτελεί σημαντική συνεισφορά στο πεδίο της, επειδή δεν έχουν γίνει πολλές αντίστοιχες μελέτες σχετικές με την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών σε GAC, από βιομηχανικά απόβλητα με χρήση πειραμάτων σταθερής κλίνης.

Επίσης η εργασία των [Jaria et al. \(2020\)](#) μελετά την επίδραση της δραστικοποίησης (functionalization) της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα (ο οποίος προέρχεται από πρωτοβάθμια ιλύ από εργοστάσιο παραγωγής χαρτιού) στην προσρόφηση

φαρμακευτικών ουσιών από νερά. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες τροποποίησης της επιφάνειας με προσθήκη συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων στον ενεργό άνθρακα: άμινο-ομάδων (AC-NH<sub>2</sub> και AC-APTES), σουλφονικών ομάδων (AC-MPTMS), και ομοιοπολικού οργανικού πολυμερούς (AC-COP). Οι υδατικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: 1) υπερκάθαρο νερό με pH=5.5-6.0, 2) υπερκάθαρο νερό με ρυθμισμένο pH=7,6 και 3) εκροή από μία εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού στο Aveiro της Πορτογαλίας. Οι ουσίες που μας ενδιαφέρουν είναι η Par με αρχική συγκέντρωση 5 mg·L<sup>-1</sup> και η Ven με την ίδια αρχική συγκέντρωση. Πρέπει να επισημανθεί πως ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με αυτή της εργασίας [Calisto et al. \(2014\)](#).

Η απομάκρυνση της Par λόγω της προσρόφησης στα πέντε υλικά κυμαίνεται:

*Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα προσρόφησης της Par*

Προσροφητικό υλικό	Προσρόφηση
AC	80-95%
AC-NH <sub>2</sub>	70-90%
AC-APTES	13-45%
ACMPTMS	70-97%
AC-COP	62-75%

Ενώ η απομάκρυνση της Ven κυμαίνεται:

*Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα προσρόφησης της Ven*

Προσροφητικό υλικό	Προσρόφηση
AC	26-39%
AC-NH <sub>2</sub>	22-70%
AC-APTES	23%
ACMPTMS	12-40%
AC-COP	5-15%

Παρόλο που η παραπάνω τροποποίηση της επιφάνειας δεν ενίσχυσε την προσρόφηση όλων των φαρμακευτικών ουσιών που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία, ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποτελεί η επιλεκτικότητα της Par και της Ven στο υλικό AC-NH<sub>2</sub>. Η Par διατηρεί θετικό φορτίο σε όλες τις μήτρες. Αυτό σημαίνει πως στο υπερκάθαρο νερό εμφανίζονται π-cation αλληλεπιδράσεις, ενώ στο νερό με pH 7.6 εμφανίζονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις οφείλονται στο γεγονός ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται έχουν αρνητικό φορτίο σε τέτοια pH. Επίσης, η Par περιέχει ένα άτομο φθορίου το οποίο είναι πολύ ηλεκτροστατικό, με αποτέλεσμα να σχηματίζει πολύ εύκολα δεσμούς υδρογόνου με τον ενεργό άνθρακα. Αυτό μπορεί να εξηγεί τις διαφορές στη

προσρόφηση της Ven, η οποία ενώ είναι θετικά φορτισμένη σε όλες τις μήτρες, προσροφάται λιγότερο.

Αν και η δραστηκοποίηση δεν οδήγησε σε βελτιστοποίηση της προσρόφησης, αύξησε την εκλεκτικότητα των φαρμακευτικών ουσιών.

### 3.1.3 Προσρόφηση σε συνθετικά προσροφητικά υλικά προερχόμενα από διάφορα βιολογικής προέλευσης υλικά, τα οποία ονομάζονται είτε AC είτε Biochar

Στον πίνακα 3.5 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που χρησιμοποίησαν συνθετικά προσροφητικά υλικά προερχόμενα από διάφορα βιολογικής προέλευσης υλικά.

*Πίνακας 3.5: Συνθετικά προσροφητικά υλικά προερχόμενα από διάφορα βιολογικής προέλευσης υλικά, τα οποία ονομάζονται είτε AC είτε Biochar*

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
Fluoxetine (30.2 ng L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων CEC)	Λύματα τριτοβάθμιας επεξεργασίας (Reno, Nevada, USA) Χρησιμοποιούνταν για άρδευση	Biochar (χημικά ενεργοποιημένο με KOH) από Pinon Pine Juniper ξύλο και ένας εμπορικά διαθέσιμος GAC	Συνεχούς ροής πειράματα προσρόφησης εργαστηριακής κλίμακας. Η Fluoxetine απομακρύνθηκε τελείως από τη στήλη και στις δύο περιπτώσεις προσροφητικού υλικού. (δεν υπολογίστηκε η προσροφητική ικανότητα των υλικών).  Ο GAC είχε υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης.	<a href="#">Yanala et al. (2020)</a>
Fluoxetine (5 mg/L)	Wwtp και επιφανειακά ύδατα	Biochar, από αλεσμένους κόκκους καφέ (SCG), φλοιό πεύκου και λύματα φελλού Ένας εμπορικά διαθέσιμος GAC Και εμπορικά διαθέσιμοι συνθετικοί ζεόλιθοι	πειράματα διαλείποντος έργου και εργαστηριακής κλίμακας  Τιμές Προσρόφησης: GAC: 42.9-48.1 mg/g Ζεόλιθος 13X: 8.91-10 mg/g Ζεόλιθος 4A: 9.7-10.96 mg/g Φλοιός πεύκου: 5.05-5.28 mg/g Λύματα Φελλού: 4.56-4.99 mg/g SCG: 5.48-5.65 mg/g  Η μέγιστη απομάκρυνση της fluoxetine, για όλα τα προσροφητικά υλικά, επιτεύχθηκε σε υψηλά pH (7 και 9).	<a href="#">Silva et al. (2020)</a>
Fluoxetine (20 mg/L)	Wwtp	Biochars από δασικά και αγροτικά απόβλητα	Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που επιτεύχθηκε ήταν 6.41 mg/g (biochar Ευκαλύπτου)  Η απομάκρυνση που πέτυχαν τα biochars κυμαίνεται μεταξύ 36% για τα υπολείμματα πεύκου και 100% για τα υπολείμματα ευκαλύπτου.	<a href="#">Fernandes et al (2019)</a>
Fluoxetine (0.5 and 1 g/L )	Υδατικό Διάλυμα	Οι άνθρακες προέρχονται από κλαδιά αμυγδαλιάς (ATP) και ενεργοποιήθηκαν με χρήση ατμού και CO <sub>2</sub> σε θερμοκρασίες μεταξύ 650–950°C.	Η μέγιστες προσροφητικές ικανότητες κυμαίνονται μεταξύ 110 και 224 mg g <sup>-1</sup> .	<a href="#">Roman et al. (2012)</a>

Στην εργασία των [Yanala et al. \(2020\)](#), εξερευνάται η χρήση του biochar για απομάκρυνση μικρο-ρύπων από επεξεργασμένο νερό που προέρχεται από εκροή βιολογικού καθαρισμού και χρησιμοποιείται για άρδευση. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε στο Reno, Nevada, USA. Επειδή οι αναδυόμενοι ρύποι και τα PPCPs δεν μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα κατά την επεξεργασία των λυμάτων,

η εργασία συνιστά τη χρήση του biochar ως ένα προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση αυτών των ουσιών. Μελετήθηκαν δέκα διαφορετικοί ρύποι. Σε αυτούς συγκαταλέγεται και η Fxt, η οποία είναι ρύπος που αφορά και τη παρούσα εργασία (αρχική συγκέντρωση  $30.2 \text{ ng L}^{-1}$ ).

Το biochar, το οποίο ενεργοποιήθηκε χημικά με χρήση KOH ([Sophia and Lima, 2018](#)), κατασκευάστηκε από Pinyon Pine Juniper ξύλο ([Schmidt, 2013](#)). Επίσης σαν δεύτερο προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικά διαθέσιμος GAC. Το biochar συνήθως είναι προϊόν της πυρόλυσης. Τα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας έγιναν σε τρεις φάσεις. Η φάση I περιελάμβανε δοκιμές για την απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) από επεξεργασμένα λύματα με προσρόφηση σε φυσικό biochar. Στη φάση II, η χημική ενεργοποίηση του biochar πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μια ισχυρή βάση, KOH, για να σχηματίσει KOH-biochar η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του TOC με προσρόφηση. Το TOC χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο για τις αναδυόμενες ουσίες (CECs) στη φάση I και II. Οι δοκιμές για την απομάκρυνση των ενώσεων CEC από επεξεργασμένα λύματα χρησιμοποιώντας KOH-biochar και GAC πραγματοποιήθηκαν στη φάση III των πειραμάτων.

Στα πειράματα, το biochar αλέσθηκε και πέρασε από κόσκινο. 25 g κοσκινισμένου biochar μεταξύ 0 mm, 5mm και 0,6 mm και 15 g μεταξύ 1mm και 1,16 mm κόσκινα τοποθετήθηκαν στη στήλη πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) διαμέτρου 3,5 cm και μήκους 50 cm. Δείγματα λυμάτων από στήλες PVC συλλέχθηκαν σε κωνικές φιάλες 1 λίτρου. Πριν από τη συλλογή, 50 mg ασκορβικού οξέος και 1 g αζιδίου νατρίου προστέθηκαν σε κωνικές φιάλες για να απομακρυνθεί το υπολειμματικό χλώριο και να αποφευχθεί η μικροβιακή δραστηριότητα. Τα συλλεγόμενα δείγματα αποθηκεύτηκαν αμέσως στο σκοτάδι στους  $4^\circ\text{C}$  και εκχυλίστηκαν εντός 14 ημερών. Μετά τη λήξη των πειραμάτων παρατηρήθηκε πως η Fxt είχε απομακρυνθεί τελείως από τις στήλες κατά τη προσρόφηση στο biochar και στο GAC.

Δυστυχώς η προσροφητική ικανότητα του υλικού δεν μπορούσε να υπολογιστεί, γιατί ο χρόνος των πειραμάτων ήταν πολύ μικρός. Πρέπει να σημειωθεί πως ο GAC παρουσίασε υψηλότερους ρυθμούς απομάκρυνσης σε σχέση με το biochar.

Ο μηχανισμός απομάκρυνσης της Fxt οφείλεται στο γεγονός ότι η Fxt περιέχει ομάδες αμίνης καθώς και δύο αρωματικούς δακτυλίους οι οποίοι διευκολύνουν π-π αλληλεπιδράσεις ([Chen et al., 2017](#)). Επίσης η Fxt δρα σαν ομάδα-δέκτης ηλεκτρονίων. Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι οι δακτύλιοι βενζολίου που υπάρχουν στο biochar και στο GAC μπορούν να δράσουν σαν ομάδα-δότης ηλεκτρονίων. Ακόμα, οι ομάδες αμίνων που προσκολλώνται στον αρωματικό δακτύλιο δρουν ως ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων. Τέλος, η πιθανότητα δημιουργίας π-π αλληλεπιδράσεων σε δεσμούς υδρογόνου μελετήθηκε από άλλους ερευνητές ([Chen et al., 2017](#)).

Η εργασία απέδειξε πως το biochar αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση CEC ουσιών από ύδατα και με αυτό το τρόπο να μειώσει τη πρόσληψη τους από φυτά.

Στην εργασία των [Silva et al. \(2020\)](#) μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα βιοπροσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση της Fxt από υδατικές μήτρες. Στη συνέχεια έγινε σύγκριση μεταξύ αυτών των υλικών με κλασικά πιο εμπορικά

προσροφητικά υλικά. Οι υδατικές αυτές μήτρες αποτελούνται από επιφανειακά νερά και από νερά ενός βιολογικού καθαρισμού της Πορτογαλίας.

Τα εμπορικά προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν ήταν ένας GAC και δύο συνθετικοί ζεόλιθοι, ενώ τα βιοπροσροφητικά υλικά ήταν SCG τα οποία περιλαμβάνουν: υπολείμματα καφέ και απόβλητα φλοιού πεύκου και φελλού. Ο φελλός συλλέχθηκε από τοπικά εστιατόρια, ο φλοιός πεύκου από κάποιο δάσος και ο καφές από τοπικές καφετέριες.

Σε κωνικές φιάλες τοποθετήθηκε το προσροφητικό υλικό και ήρθε σε επαφή με το διάλυμα της ουσίας. Στη συνέχεια οι φιάλες, τοποθετήθηκαν σε επωαστήρα για 48 ώρες σε θερμοκρασία 25 °C. Ύστερα έγινε διήθηση και μείγμα τοποθετήθηκε σε UHPLC. Η αρχική συγκέντρωση της Fxt ήταν 5 mg/L. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας η μέγιστη προσρόφηση της ουσίας έγινε σε pH 7-9. Το κάθε υλικό είχε διαφορετική προσροφητική ικανότητα: 1) GAC (233.5 mg/g), 2) zeolite 13x (32.11 mg/g) 3) zeolite 4A (21.86 mg/g) 4) pine bark (6.53 mg/g) 5) cork waste (4.74 mg/g) και 6) SCG (14.31 mg/g).

Οι διαφορές μεταξύ των τιμών στα διαφορετικά pH οφείλονται στην ύπαρξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του φορτίου της επιφάνειας του προσροφητικού και του φορτίου των μορίων της Fxt.

Αυτή η εργασία καταδεικνύει ότι η μετατροπή των αποβλήτων σε προσροφητικά υλικά έχει διπλό περιβαλλοντικό όφελος τόσο για τη βελτίωση της διαχείρισης των αποβλήτων όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος

Στην εργασία των [Fernandes et al \(2019\)](#) εκτιμήθηκε η δυνατότητα απομάκρυνσης της Fxt από υδατικά διαλύματα με biochars τα οποία προέρχονται από δασικά και αγροτικά απόβλητα.

Λύματα βιομάζας πυρολύθηκαν και παρήγαγαν δώδεκα διαφορετικά biochars. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν δασικά και αγροτικά απόβλητα είναι για την εύρεση φτηνών εναλλακτικών για προσροφητικά μέσα. Προκαταρκτικές μελέτες προσρόφησης διεξήχθησαν στα δώδεκα διαφορετικά biochars με τοποθέτηση 0,25 g από κάθε biochar σε 25 mL διαλύματος που περιείχε 20 mg / L Fxt σε κωνικές φιάλες. Στη συνέχεια τα δοχεία αυτά αναμειχθηκαν με μαγνητικό αναδευτήρα στα 400 rpm για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, το υπερκείμενο του διαλύματος φυγοκεντρίστηκε στις 14,500rpm για δέκα λεπτά στους 4 °C. Τέλος το υπερκείμενο υγρό αναλύθηκε σε HPLC για να υπολογισθεί η συγκέντρωση της ουσίας. Η αρχική συγκέντρωση της Fxt ήταν 20 mg/L και η μεγαλύτερη απομάκρυνση ήταν 6,41 mg/g. Το biochar από Ευκάλυπτο ήταν το πιο αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρήθηκε πως το pH επηρεάζει το ρυθμό απομάκρυνσης της Fxt. Αυτό μάλλον οφείλεται στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του φορτίου της επιφάνειας του προσροφητικού και του φορτίου των μορίων της Fxt. Όταν το pKa της Fxt είναι 9,8 τα μόρια της προτονιόνονται αυξάνοντας με αυτό το τρόπο το θετικό φορτίο τους, ενώ ταυτόχρονα κατεβαίνει το pH.

Η παρούσα εργασία απέδειξε πως τα biochars από δασικά και αγροτικά λύματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποτελεσματική απομάκρυνση της ουσίας. Επίσης, τα πειράματα προσρόφησης έδειξαν πως το biochar ευκαλύπτου



συγκεκριμένα, αποτελεί φτηνό και αποτελεσματικό ανανεώσιμο προσροφητικό υλικό.

Στην εργασία των [Roman et al. \(2012\)](#) μελετήθηκε η προσρόφηση της Fxt σε ενεργούς άνθρακες από υδατικά διαλύματα. Οι άνθρακες αυτοί προέρχονται από κλαδιά αμυγδαλιάς (ATP) και ενεργοποιήθηκαν με χρήση ατμού και CO<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες μεταξύ 650–950°C. Επίσης έγινε εμποτισμός κάποιων δειγμάτων με TEDA (triethylenediamine ).

Ο προσδιορισμός της Fxt έγινε με UV προσρόφηση στα 274 nm. Για να υπολογισθεί ο χρόνος ισορροπίας δημιουργήθηκαν αιωρήματα προσροφητικού υλικού (0,15g) με 0,05L διαλύματος Fxt συγκέντρωσης 1g/L. Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν σε κινούμενο θερμοστατικό λουτρό στους 25 °C και μετρήθηκε η υπολειμματική συγκέντρωση της Fxt σε διαφορετικούς χρόνους. Η κινητική μελέτη έδειξε πως η ισορροπία επιτεύχθηκε μετά από 200 λεπτά (συνολικός χρόνος ανακίνησης: 420 λεπτά). Τα πειράματα διαλείποντος έργου έγιναν σε κωνικές φιάλες, τα οποία τοποθετήθηκαν στο λουτρό για 420 λεπτά στους 25 °C. Τέλος 10 ml της ουσίας αναμείχθηκαν με διάφορες ποσότητες του προσροφητικού υλικού σε μη προσαρμοσμένο pH (6-7). Η Fxt, είχε αρχικές συγκεντρώσεις 0,5 και 1 g/L. Οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των υλικών κυμαίνονται μεταξύ 110 and 224 mg g<sup>-1</sup>. Η μεγαλύτερη προσρόφηση q= 224.361 mg/g (κατά Langmuir) επιτεύχθηκε από το προσροφητικό υλικό που είχε ενεργοποιηθεί σε θερμοκρασία 650 °C και σε χρόνο 60 λεπτά.

Τα πειράματα προσρόφησης της Fxt έδειξαν πως στους μη εμποτισμένους άνθρακες τα χαρακτηριστικά της υφής της επιφάνειας έπαιξαν σημαντικό ρόλο. Όσον αφορά τους εμποτισμένους ενεργούς άνθρακες, οι ηλεκτροστατικές και οι χημικές αλληλεπιδράσεις έπαιξαν το πιο σημαντικό ρόλο.



### 3.1.4 Προσρόφηση σε διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά:

Στον πίνακα 3.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που χρησιμοποίησαν διάφορα προσροφητικά υλικά (εκτός των παραπάνω κατηγοριών).

Πίνακας 3.6: Διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
Fluoxetine (10.2 $\mu\text{g/L}$ ) (μεταξύ άλλων μικρορύπων)	Φυσικά Ύδατα	MPAC ως εναλλακτική επιλογή αντί του συμβατικού PAC (με βάση το κάρβουνο)	Προρόφηση σε : PAC 30.2 $\text{mg}/(\mu\text{g min})$ MPAC 10%: 16 $\text{mg}/(\mu\text{g min})$ MPAC 38%: 2.97 $\text{mg}/(\mu\text{g min})$ MPAC 54%: 1.28 $\text{mg}/(\mu\text{g min})$  Ο MPAC με IONP κλάσμα μάζας 10% είχε υψηλότερες προσροφητικές ικανότητες και τα αποτελέσματα δεν είχαν έντονες διαφορές με τον PAC όταν ο κορεσμός μαγνητισμού ήταν αρκετά ψηλός για διαχωρισμό	<a href="#">Lompe et al. (2018)</a>
Amitriptyline (1000 $\text{mg L}^{-1}$ ) (μεταξύ άλλων μορίων)	Υδατικό Διάλυμα	Φωσφορούχο βιοπολυμερές παρασκευασμένο από κυτταρίνη	Προσρόφηση: 46.95 $\text{mg/g}$ Η υψηλότερη προσροφητική ικανότητα του υλικού επιτεύχθηκε σε pH 3.0 (RhB) και 7.0 (Ami) και ο χρόνος εξισορρόπησης επιτεύχθηκε στα 65 (RhB) και 150 λεπτά (Ami) Η PCel έχει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα για την RhB σε pH 3.0 και για την Ami σε pH 7.0	<a href="#">Silva et al. (2020)</a>
Amitriptyline (1000 $\text{mg L}^{-1}$ )	-	Φωσφορούχο βιοπολυμερές παρασκευασμένο από κυτταρίνη	Παρατηρήθηκε αύξηση 102.72% στην προσροφητική ικανότητα της ουσίας, μετά την φωσφορική αντίδραση Η PC είχε μέγιστη απομάκρυνση 40.98% $\pm$ 0.31% ασε pH 7. Μέγιστη απομάκρυνση $q_e = 10.11 \pm 0.85 \text{ mg g}^{-1}$	<a href="#">Bezerra et al. (2016)</a>
Fluoxetine (100 $\text{mg/L}$ ) (μεταξύ άλλων επίμονων ρύπων)	Λύματα	διφασικά υλικά (απατίτη/άνθρακα) που παρασκευάστηκαν από πυρολυμένα κόκκαλα ψαριού	Υψηλή προσροφητική ικανότητα 55.87 $\text{mg/g}$ με το μοντέλο Langmuir 12.53 $(\text{mg/g})/(\text{L/mg})^n$ με το μοντέλο Freundlich Το δείγμα G απομάκρυνε το 60% της ουσίας Χαμηλή προσρόφηση είχαν τα δείγματα A-C Οι πυρολυμένες, σε υψηλές θερμοκρασίες, σκόνες είχαν πολύ υψηλότερη προσροφητική ικανότητα	<a href="#">Piccirillo et al (2017)</a>

Η ερευνητική ομάδα των [Lompe et al. \(2018\)](#) μελέτησε την απομάκρυνση ρύπων με χρήση φρέσκων και αποικισμένων μαγνητικών κονιοποιημένων ενεργών ανθράκων.

Οι υδατικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν νερό βρύσης και νερό από ποτάμι. Ένας PAC με βάση το γαιάνθρακα χρησιμοποιήθηκε για τη παραγωγή του MPAC (Magnetic Powdered Activated Carbon). Το MPAC ετοιμάστηκε με τη διαδικασία της αλκαλικής συγκαταβύθισης ([Oliveira et al. \(2002\)](#)). Στα

πειράματα έγινε σύγκριση μεταξύ κανονικού PAC, καθαρού μαγεμίτη και MPAC με κλάσματα μάζας μαγεμίτη. Τρία MPAC που περιείχαν κλάσματα μάζας IONP 10%, 38% και 54% μαγεμίτη IONP καθώς και καθαρό IONP παρασκευάστηκαν και συγκρίθηκαν μέσω ισόθερμων προσρόφησης και κινητικών μελετών με ορμόνες, φαρμακευτικά προϊόντα και φυτοφάρμακα. Το IONP αποτελείται κυρίως από μαγεμίτη. Η Fxt είναι η ουσία που μας ενδιαφέρει στην παρούσα εργασία. Η αρχική της συγκέντρωση ήταν 10.2  $\mu\text{g/L}$ . Οι ισόθερμες προσρόφησης τόσο για τα μη αποικισμένα όσο και για τα αποικισμένα προσροφητικά υλικά πραγματοποιήθηκαν τοποθετώντας τα υλικά σε δοχεία με διάλυμα 200 ml. Έπειτα τα δοχεία σκεπάστηκαν με αλουμινόχαρτο και παραφίλμ. Στη συνέχεια, ανακινήθηκαν στις 250 rpm για 12 με 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε όλα τα πειράματα προστέθηκαν 500  $\mu\text{g/L}$  από το κάθε μικρορύπο και επτά δόσεις προσροφητικού υλικού. Στα δοχεία με μη αποικισμένα προσροφητικά υλικά έγιναν κινητικά τεστ σύμφωνα με τη τεχνική bottle-point. Στα τεστ αυτά χρησιμοποιήθηκαν 10  $\text{mg/L}$  προσροφητικού υλικού και με αρχική συγκέντρωση 10  $\mu\text{g/L}$  σε 125 ml φιάλων ορού. Μετά, στα δοχεία τοποθετήθηκαν 100 ml εμβολιασμένης υδατικής μήτρας και ανακινήθηκαν στις 200 rpm. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 5 γραμμάρια προσροφητικού υλικού στα διαλύματα και λήφθηκαν δείγματα.

Τα πειράματα είχαν τα εξής αποτελέσματα προσρόφησης: 1) PAC 30.2  $\text{mg}/(\mu\text{g min})$  2) MPAC 10%: 16  $\text{mg}/(\mu\text{g min})$  3) MPAC 38%: 2.97  $\text{mg}/(\mu\text{g min})$  4) MPAC 54%: 1.28  $\text{mg}/(\mu\text{g min})$ . Ο MPAC 10% είχε την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα.

Σύμφωνα με τους Gu et al. (1994) τα τμήματα υδροξυλίου που βρίσκονται σε οξειδία σιδήρου μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με ομάδες οργανικών μικρορύπων.

Η εργασία αυτή απέδειξε πως, αποικισμένα προσροφητικά υλικά μπορούν να απομακρύνουν πάνω από το 80% μίας ουσίας, σε χρόνο επαφής 5 λεπτών. Σύμφωνα με τη παρούσα εργασία ο MPAC αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό στην μεικτή διαδικασία προσρόφησης/βιοδιάσπασης.

Η ομάδα των Silva et al. (2020) μελέτησε τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικών ρύπων και ενός φωσφορούχου βιοπολυμερούς. Το βιοπολυμερές προέρχεται από τη κυτταρίνη. Ένας από τους οργανικούς ρύπους που μελετήθηκαν είναι η Ami.

Για τη παραγωγή της κυτταρίνης ακολουθήθηκε η μεθοδολογία των Luneva et al., 2015, Oshima et al., 2011 και Kokol et al., 2015. Συνοπτικά, 1.85 g ουρίας (( $\text{NH}_2$ ) $_2\text{CO}$ ) θερμάνθηκε σε  $413 \pm 5 \text{ K}$ , και, στη συνέχεια, 1.00 g μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης (Cel), 3.78 mL φωσφορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) και 22.7 g τριφωσφορικό νάτριο (STPP) προστέθηκαν στο σύστημα. Το σύστημα αναδεύτηκε για 60 λεπτά στα  $423 \pm 5 \text{ K}$ . Στο τέλος της αντίδρασης, το εναιώρημα φυγοκεντρήθηκε στις 3500 rpm για 5 λεπτά και το υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε. Το στερεό στη συνέχεια πλύθηκε με ακετόνη και απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε κλίβανο στα 353 K για 12 ώρες. Η φωσφορική κυτταρίνη (PCel) βρέθηκε ότι να είναι αδιάλυτη στο νερό. Τα πειράματα προσρόφησης εστίασαν στις αλλαγές στο pH, το χρόνο, τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και στην ιοντική ισχύ. Χρησιμοποιήθηκαν 0.02 γραμμάρια προσροφητικού υλικού, τα οποία ήρθαν σε επαφή με 20 ml της ουσίας. Συνθήκες: η αρχική συγκέντρωση Ami 1000  $\text{mg/L}$ , χρόνος ισορροπίας 150 λεπτά, στροφές ανάμιξης 140 rpm.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν πως προσροφήθηκαν 46.95 mg/g της ουσίας. Επίσης παρατηρήθηκε πως η προσροφητική ικανότητα της κυτταρίνης αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH του διαλύματος. Η μέγιστη προσρόφηση του υλικού παρατηρήθηκε όταν το pH ήταν 7. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ της Ami και της PCl είναι ο βαθμός στον οποίον διίσταται η ουσία μέσα στο διάλυμα και η ηλεκτρική φόρτιση της επιφάνειας της κυτταρίνης (Silva et al., 2018, S.Silva et al., 2018, Bezerra et al., 2017). Όσον αφορά το δεύτερο, η ουσία έχει θετικό φορτίο, ενώ το προσροφητικό υλικό αρνητικό.

Η μελέτη της ιοντικής ισχύς έδειξε πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αλατιού, τόσο μειώνεται το ποσό της ουσίας που προσροφάται. Αυτό δείχνει πως η προσρόφηση της Ami επηρεάζεται από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

Στη μελέτη των [Bezerra et al. \(2016\)](#) διερευνήθηκε η χρήση φωσφορούχας κυτταρίνης ως αποδοτικό βιολογικό υλικό για την απομάκρυνση της Ami.

Η φωσφορούχος κυτταρίνη παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας 6.0 g καθαρής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης που αντέδρασε με 23.3 g τριμεταφωσφορικού νατρίου σε θερμοκρασία 393 K για 4 h και χωρίς ρύθμιση του pH (περίπου  $6.4 \pm 0.1$ ). Ακολούθως, το βιοϋλικό φυγοκεντρήθηκε στις 3500 rpm για 5 λεπτά, το υπερκείμενο απομακρύνθηκε και το βιοϋλικό πλύθηκε με απιονισμένο νερό. Τέλος, το βιοϋλικό ξηράνθηκε για 12 ώρες σε θερμοκρασία 353 K. Το τροποποιημένο βιοϋλικό είναι μια σκόνη αδιάλυτη και ονομάστηκε PC. (S.Silva et al., 2013). Τα πειράματα της προσρόφησης έγιναν με τον εξής τρόπο: 20mg προσροφητικού υλικού ήρθαν σε επαφή με 20 ml διαλύματος. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν διάφορες συγκεντρώσεις της ουσίας. Έπειτα, τα διαλύματα αυτά ανακινήθηκαν σε θερμοκρασίες 298 K, 308 K, 318 K. Στη συνέχεια, έγινε ο διαχωρισμός του υπερκείμενου με φυγοκέντριση στις 3500 rpm για 5 λεπτά και η τελική συγκέντρωση υπολογίστηκε μέσω της UV/vis. Πολλοί παράγοντες λήφθηκαν υπόψη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων: ιοντική ισχύς, pH και χρόνος εξισορρόπησης. Τα τελικά αποτελέσματα αναλύθηκαν μέσω των μοντέλων Langmuir, Freundlich, και Temkin. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν πως η προσρόφηση της ουσίας αυξήθηκε κατά 102,72% λόγω της μετατροπής της κυτταρίνης σε φωσφορούχα κυτταρίνη. Σε pH 7 απομακρύνθηκε το  $40,98\% \pm 0,31\%$ , και η μέγιστη ποσότητα που προσροφήθηκε ήταν  $10.11 \pm 0.85 \text{ mg g}^{-1}$ .

Στα pH 2-7 η ουσία είναι πρωτονιωμένη και η αλληλεπίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ τη θετικά φορτισμένη ουσία και την αρνητικά φορτισμένη μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (C), είναι ηλεκτροστατική. Η αύξηση της ποσότητας που προσροφάται συνδέεται άμεσα με την αύξηση του pH. Σε pH 5 παρατηρείται ένας «ανταγωνισμός» μεταξύ των ιόντων  $\text{H}^+$  και των μορίων της Ami. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς προκαλούνται υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ουσίας.

Η χρήση βιολογικών προϊόντων και φωσφορικών βιολογικών προϊόντων στη προσρόφηση ήταν αποτελεσματική. Η παρουσία του φωσφόρου οδήγησε σε αυξημένη προσρόφηση της ουσίας στην φωσφορική κυτταρίνη. Επίσης η μελέτη της ιοντικής ισχύς έδειξε πως η αύξηση της συγκέντρωσης του αλατιού μείωσε τη προσρόφησή της Ami.

Στην εργασία των [Piccirillo et al \(2017\)](#) διερευνώνται διφασικά υλικά (απατίτη/άνθρακα) για προσρόφηση επίμονων ρύπων και βαρέων μετάλλων. Τα διφασικά αυτά υλικά κατασκευάστηκαν από κόκκαλα ψαριού που είχαν υποστεί πυρόλυση.

Χρησιμοποιήθηκαν κόκκαλα από μπακαλιάρο. Αυτά τα κόκκαλα πυρολύθηκαν και στη συνέχεια μετατράπηκαν σε σκόνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία πυρόλυσης είχε σημαντική επίδραση στα χαρακτηριστικά των υλικών: μέχρι 800 °C, ο ανθρακικός απατίτης ήταν το κύριο συστατικό, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες ο οξυαπατίτης ήταν η κυρίαρχη φάση. Ο γραφίτης ανιχνεύθηκε επίσης. Ο γραφίτης αποτέλεσε το κύριο προσροφητικό υλικό. Η ουσία που μας αφορά είναι η Fxt, η οποία έχει σαν αρχική συγκέντρωση τα 100mg/L. Ως υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό. Τα πειράματα προσρόφησης ακολούθησαν την εξής μεθοδολογία: 0.01 γραμμάρια πυρολυμένης σκόνης αναμείχθηκαν με διαλύματα Fxt των 5 ml. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε τρυβλία διαμέτρου 5 εκατοστών και ανακινήθηκαν στις 70 rpm, στους 30 °C. Έπειτα τα διαλύματα φυγοκεντρήθηκαν στις 14500 rpm ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός ([Moreira et al. 2014](#)) και το υπερκείμενο αναλύθηκε. Τέλος, σε κάποια πειράματα η ομάδα αύξησε το pH (8) με χρήση Tris-HCl buffer (10 mM) για να μελετήσει την επίδραση του pH στη προσρόφηση (μέσα σε 5 ώρες).

Τα δείγματα που λήφθηκαν πυρολύθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα πυρολύθηκε σε θερμοκρασία 200 °C, το B σε θερμοκρασία 400 °C, το C σε θερμοκρασία 600°C, το D στους 700 °C, το E στους 800 °C, το F στους 900 °C και τέλος το G στους 1000 °C. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως στο δείγμα A προσροφήθηκαν περίπου 0.2 mg/g, στο B περίπου 1.8 mg/g, στο C 2.3 mg/g, στο D 18 mg/g, στο E 34 mg/g, στο F 36 mg/g και τέλος στο G προσροφήθηκαν περίπου 60 mg/g της Fxt στο προσροφητικό υλικό.

Ο υψηλότερος ρυθμός απομάκρυνσης που καταγράφηκε για το FXT μπορεί να οφείλεται σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις που δημιουργήθηκαν μεταξύ του μορίου και του γραφίτη. Τέτοιες αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά περίπλοκες και περιλαμβάνουν ηλεκτροστατικές και δυνάμεις Van der Waals, καθώς και αλληλεπιδράσεις π-π μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του γραφίτη και του οργανικού μορίου. Η μελέτη έδειξε πως ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας ψαριού μπορεί να μετατραπεί μέσω της πυρόλυσης σε προσροφητικό υλικό υψηλής απόδοσης. Το προσροφητικό υλικό ήταν πολύ αποτελεσματικό τόσο στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όσο και στην απομάκρυνση επίμονων οργανικών ρύπων.

## 3.2 Μη ανθρακούχα Προσροφητικά Υλικά

### 3.2.1 Προσρόφηση σε μαγνητικά προσροφητικά υλικά

Στον πίνακα 3.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που χρησιμοποίησαν μαγνητικά προσροφητικά υλικά.

Πίνακας 3.7: Μαγνητικά Προσροφητικά Υλικά

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
Bupropion (80 μg mL <sup>-1</sup> )	Μολυσμένα ύδατα	MMPPy	24.72 mg g <sup>-1</sup>  pH=4	<a href="#">Pires et al. (2019)</a>

Στόχος της εργασίας των [Pires et al. \(2019\)](#) είναι η σύνθεση μαγνητικού μεσοπορώδους πολυπυρολίου (MMPPy) για την απομάκρυνση όξινων, ουδέτερων και βασικών φαρμακευτικών ουσιών από ρυπασμένα ύδατα. Η ουσία που μας ενδιαφέρει είναι το Bur το οποίο είχε αρχική συγκέντρωση ίση με 80 μg/ml. Η σύνθεση του MMPPy υλοποιήθηκε σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν η σύνθεση του Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, στο δεύτερο στάδιο παρασκευάστηκε το Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> και στο τρίτο παρασκευάστηκε το πολυπυρόλιο.

Το pH επηρέασε την προσροφητική ικανότητα του Bur. Σε pH 4, η ποσότητα του Bur που προσροφήθηκε ήταν περίπου 68% και αυξήθηκε σε 90% σε pH 7. Όταν το pH έφτασε το 10 η προσροφητική ικανότητα του υλικού έπεσε στο 79%. Η υψηλότερη απόδοση προσρόφησης σε pH 7 μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε αυτό το pH η επιφάνεια του MMPPy είναι αρνητικά φορτισμένη, pH > pH<sub>PZC</sub>. Όσον αφορά το Bur, η κυρίαρχη μορφή στο pH 7 είναι κατιονική (Chemicalize 2019). Λόγω της κατιονικής μορφής, μπορεί να υπάρξουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ υλικού και Bur σε pH 7, έτσι εμφανίζεται υψηλότερο ποσοστό προσροφημένης ουσίας. Μέσω της μελέτης της επίδρασης του pH, ήταν δυνατόν να εκτιμηθεί ποιο pH παρέχει καλύτερη αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση αυτών των ουσιών σε υδατικό διάλυμα.

Τα δεδομένα προσρόφησης όλων των αναλυτών θα μπορούσαν να ερμηνευθούν καλά από το κινητικό μοντέλο ψευδο δεύτερης τάξης και το μοντέλο dual-site Langmuir-Freundlich. Η προσροφητική ικανότητα που ελήφθησαν από το μοντέλο Langmuir-Freundlich dual-site ήταν 24.72 mg/g για το Bur.

Η εργασία αυτή έδειξε πως η προσρόφηση του Bur δεν έγινε «αυτόματα» και γρήγορα. Επίσης το προσροφητικό υλικό που μελετήθηκε έχει υψηλή προσροφητική ικανότητα και μπορεί να λειτουργήσει καλά τόσο με όξινες όσο και με βασικές ουσίες.

### 3.2.2 Προσρόφηση σε πηλούς και ζεόλιθους

Στον πίνακα 3.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που χρησιμοποίησαν ως προσροφητικά υλικά πηλούς και ζεόλιθους.

Πίνακας 3.8: Πηλοί και Ζεόλιθοι

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
<p>Citalopram -Venlafaxine (μεταξύ άλλων μικρορύπων)</p> <p>Citalopram:</p> <p>Εμπλουτισμένα Ύδατα, Εμπλουτισμένα Επιφανειακά Ύδατα: 7.7μg/L (το ίδιο ισχύει και για τον ζεόλιθο)</p> <p>Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή: 8.2 μg/L</p> <p>Venlafaxine: Εμπλουτισμένα Ύδατα, Εμπλουτισμένα Επιφανειακά Ύδατα: 7.3μg/L (το ίδιο ισχύει και για τον ζεόλιθο)</p> <p>Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή: 7.8μg/L</p> <p>(Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή(Ζεόλιθο): 12 μg/L)</p>	<p>Απεσταγμένα Ύδατα, Επιφανειακά Ύδατα και WWTP εκροή</p>	<p>Εμπορικά διαθέσιμος Ζεόλιθος</p>	<p>Citalopram: Μη επεξεργασμένο Φίλτρο: 84% Απομάκρυνση</p> <p>Εμπλουτισμένα Επιφανειακά Ύδατα Απομάκρυνση: 75%</p> <p>Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή: 82%</p> <p>Ζεόλιθος Φίλτρο: 1) Εμπλουτισμένα Ύδατα: 26% 2) Εμπλουτισμένα Επιφανειακά Ύδατα: 16% 3) Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή: 34%</p> <p>Venlafaxine:</p> <p>Εμπλουτισμένα Ύδατα: 81%</p> <p>Εμπλουτισμένα Επιφανειακά Ύδατα: 64%</p> <p>Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή: 72%</p> <p>Ζεόλιθος Φίλτρο: 1) Εμπλουτισμένα Ύδατα: 11% 2) Εμπλουτισμένα Επιφανειακά Ύδατα: -1% 3) Εμπλουτισμένα WWTP Εκροή: 17%</p>	<p><a href="#">Konig et al.(2020)</a></p>

Imipramine (0-100 mg/L) (μεταξύ άλλων PPCPs)	Επεξεργασμένα Ύδατα	Εμπορικά διαθέσιμος πηλός σμηκτίτη (Μοντμοριλονίτης, MMT)  Zr-PILC	Πειράματα διαλείποντος έργου  Η προσροφητική ικανότητα του πηλού αυξήθηκε 238-2078% για διάφορα PPCPs.  Η στηλοποίηση με Zr αύξησε την προσροφητική ικανότητα για τέσσερα PPCPs. AMOX, IMI, PCM, και DIF-S, κατά 560%, 300%, 238% και 2078%, αντίστοιχα  Langmuir: 1) 298K: 45.18 mg·g <sup>-1</sup> 2) 308K: 46.69 mg·g <sup>-1</sup> 3) 318K: 54.91 mg·g <sup>-1</sup>	<a href="#">Chauhan et al. (2020)a</a>
Imipramine (100 mg/L) (μεταξύ άλλων φαρμακευτικών ουσιών)	Ύδατα και Λύματα	Φυσικός πηλός MMT με Ti-PILC	Πειράματα Διαλείποντος έργου  Imi > Amox με 59.8 και 7.7 mg g <sup>-1</sup>  Langmuir: 1) 298K: 81.01 mg·g <sup>-1</sup> 2) 308K: 85.56 mg·g <sup>-1</sup> 3) 318K: 91.51 mg·g <sup>-1</sup>	<a href="#">Chauhan et al. (2020)b</a>
Imipramine (100 mg L <sup>-1</sup> ) (Μεταξύ άλλων PPCPs)	Μολυσμένα Ύδατα	μικροπορώδες Al-PILC από τοπικά διαθέσιμο σμηκτίτη πηλό (μοντμοριλονίτης, MMT)	Al-PILC απομάκρυνε 332% περισσότερη Imi σε σύγκριση με το φυσικό πηλό 59.8 mg g <sup>-1</sup>	<a href="#">Chauhan et al. (2019)c</a>
Amitriptyline (1.59 mM)	Λύματα	παλυγορσκήτης πηλό (PFI-1)  10% σμηκτίτη	Langmuir, Freundlich  Πειράματα διαλείποντος έργου  Προσροφητική ικανότητα: 0.168 mmol g <sup>-1</sup> σε pH 6-7	<a href="#">Tsai et al. (2016)</a>
Venlafaxine (100 -15,000 μg L <sup>-1</sup> )	Λύματα	Φυσικός βερμικουλίτης και τρεις τροποποιημένες μορφές του («εκτεταμένη», βασική και επεξεργασμένη με βάση/οξύ)  (Πηλός)	Πειράματα διαλείποντος έργου  Η επεξεργασμένη με βάση, φυσική και εκτεταμένη μορφή του πηλού παρουσίασαν μέγιστες προσροφητικές ικανότητες 6.3 ± 0.5, 5.8 ± 0.7, 3.9 ± 0.2 mg g <sup>-1</sup> , αντίστοιχα  Ενώ η επεξεργασμένη με βάση/οξύ παρουσίασε 33 ± 4 mg g <sup>-1</sup>	<a href="#">Silva et al. (2018)</a>



Amitriptyline (400 mg/L)	Υδατικό Περιβάλλον	Ca-montmorillonite (Ασβεστούχος Μοντμοριλλονίτης - SAz-2)	Πειράματα διαλείποντος έργου  330mg/g  Η μέγιστη Ami προσρόφηση στον SAz-2 ήταν 330 mg/g ή 1.05 mmol/g σε pH 6–7. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από τη προσρόφηση της ουσίας σε ACs. (118 mg/g)  Langmuir μοντέλο.	<a href="#">Chang et al. (2014)</a>
--------------------------	--------------------	--	---	-------------------------------------

Η εργασία των [Konig et al.\(2020\)](#) μελετά τη προσρόφηση μικρορύπων από ύδατα. Ως προσροφητικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα από 3-D printed πορώδεις κεραμικά υποστρώματα, τα οποία παρασκευάστηκαν με χρήση εμπορικά διαθέσιμου ζεόλιθου. Οι ουσίες που μελετήθηκαν ήταν η Cit και η Ven. Η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης σε αυτά τα φίλτρα εξετάστηκε από την απομάκρυνση των ουσιών σε τρεις διαφορετικές υδατικές μήτρες (απιονισμένο νερό, επιφανειακό νερό, και εκροή από WWTP).

Στο απιονισμένο νερό και στα επιφανειακά ύδατα η συγκέντρωση της Cit ήταν 7.7 µg/L, ενώ στην εκροή του WWTP ήταν 8.2 µg/L. Αντιστοίχως, η Ven στο απιονισμένο νερό και στα επιφανειακά ύδατα είχε συγκέντρωση 7.3 µg/L και στην εκροή του WWTP είχε αρχική συγκέντρωση ίση με 7.8 µg/L.

Η προσροφητική ικανότητα των φίλτρων μετρήθηκε με τη χρήση πειραματικού εξοπλισμού. Το συγκεκριμένο μηχάνημα περιλαμβάνει μία κεντρική σωλήνα με θέσεις για φίλτρα, μία περισταλτική αντλία και μία φιάλη των 250 ml. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων η ροή ήταν 1.4 l/h και το κάθε φίλτρο εξετάστηκε για 4.5 ώρες. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα το μη επεξεργασμένο φίλτρο απομάκρυνε το 82% της Cit και το 72% της Ven από τη εκροή του WWTP, το 75% Cit και το 64% Ven από επιφανειακά ύδατα και το 84% Cit και 81% Ven από απιονισμένο νερό. Ενώ το επεξεργασμένο φίλτρο απομάκρυνε το 34% της Cit και το 17% της Ven από την εκροή WWTP, το 16% Cit και το -1% Ven από τα επιφανειακά ύδατα και τέλος το 26% Cit και το 11% Ven από απιονισμένο νερό.

Τα φυσικά φίλτρα ζεόλιθου έδειξαν καλή ειδική ικανότητα προσρόφησης για metoprolol, cit, ven και clarithromycin, ενώ τα επιφανειακά τροποποιημένα φίλτρα ζεόλιθου (SMZ) προσροφούν καλύτερα hydrochlorothiazide, diclofenac, candesartan, mecorprop και irbesartan.

Η εργασία των [Chauhan et al. \(2020\)a](#) μελετά τη προσροφητική ικανότητα του φυσικού πηλού με παρεμβολή στηλών Ζικρονίου στη στρωματοποιημένη νανοδομή του. Ο πηλός που χρησιμοποιήθηκε ήταν μοντμοριλλονίτης ο οποίος τροποποιήθηκε



με χρήση ανόργανων πολυκατιόντων. Τα πολυκατιόντα ζirkονίου τετραμερούς τύπου  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$  ενσωματώθηκαν στο χώρο των ενδιάμεσων στρωμάτων, ο οποίος αργότερα άλλαξε σε στήλες  $ZrO_2$  μετά από θέρμανση.

Η ουσία που μελετήθηκε είναι η Imi (με αρχική συγκέντρωση 0-100 mg/L). Τα προσροφητικά πειράματα ήταν διαλείποντος έργου και έγιναν ως εξής. Τα διαλύματα των φαρμακευτικών ουσιών αραιώθηκαν με Millipore νερό και σε αυτά προστέθηκαν δείγματα του προσροφητικού υλικού. Έπειτα, έγινε ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα και διήθηση μέσω ενός φίλτρου σύριγγας. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των ουσιών μετρήθηκαν σε HPLC με VWD-UV ανιχνευτή.

Η προσροφητική ικανότητα του πηλού αυξήθηκε κατά 300%. Το ζirkόνιο αύξησε περεταίρω την προσροφητική ικανότητα του πηλού για διάφορες ουσίες, μια από τις οποίες είναι και η Imi (238%). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως στους 298K προσροφήθηκαν 45.18 mg/g, στους 300K 46.69 mg/g και στους 318K προσροφήθηκαν τα 54.91 mg/g.

Η Imi, η οποία είναι βασική ουσία, προσροφήθηκε πολύ λίγο στα χαμηλά pH. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αμινομάδες είναι πρωτονιωμένες. Η θετικά φορτισμένη ουσία αλληλοεπιδρά σε πολύ μικρό βαθμό με τη θετικά φορτισμένη επιφάνεια του πηλού, για αυτό το λόγο σε χαμηλά pH η προσρόφηση της ουσίας είναι χαμηλή. Η προσρόφηση αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH (μέχρι να φτάσει στο 5, μετά σταθεροποιείται). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη ασθενών Van der Waals αλληλεπιδράσεων.

Η ομάδα των [Chauhan et al. \(2019\)b](#) μελέτησε την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από ρυπασμένα ύδατα με χρήση υποστυλωμένου με αλουμίνιο πηλό (Al-PILC). Μεταξύ άλλων η ουσία που μελετήθηκε είναι η Imi.

Ο αρχικός πηλός, ο οποίος προέρχεται από μοντμοριλονίτη, πλύθηκε με απιονισμένο νερό και αναμείχθηκε με 1 M NaCl. Στη συνέχεια το μείγμα ξηράθηκε στους 373K. Η υποστύλωση επιτεύχθηκε όταν 0.2 M NaOH αναμείχθηκαν με 0.2 M  $AlCl_3$  και το μείγμα αυτό υδρολύθηκε με  $OH/Al_3^+$  σε αναλογία 2 προς 1. Το διάλυμα αυτό φυγοκεντρήθηκε και στη συνέχεια ξηράθηκε στους 373K. Το τελικό προϊόν παράχθηκε μετά από θέρμανση του υλικού στους 773K υπό τη παρουσία αέρα για 4 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 10 K ανά λεπτό. Η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του υλικού έγινε με πειράματα διαλείποντος έργου. Πιο συγκεκριμένα, οι ουσίες διαλύθηκαν με υπερκάθαρο νερό και η αρχική τους συγκέντρωση ήταν ίση με 100 mg/L. Τέλος, η τελική ανάλυση έγινε σε HPLC.

Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης αυτών των φαρμάκων συγκρίθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου επαφής (0-180 λεπτά), του pH (2-12), της αρχικής συγκέντρωσης (0-100 mg L<sup>-1</sup>) και της θερμοκρασίας (298-318 K). Το Al-PILC προσροφά 332% περισσότερο Imi και 681% περισσότερο amoxicillin σε σύγκριση με τον φυσικό πηλό και οι μέγιστες ποσότητες προσρόφησης στο Al-PILC ακολουθούν τη σειρά Imi > Amox με 59.8 και 7.7 mg g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα.

Η κινητική της προσρόφησης της Imi ακολουθεί το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Επίσης οι όξινες «θέσεις» του προσροφητικού υλικού αλληλοεπιδρούν με τις αμινομάδες της ουσίας. Ακόμη πρέπει να προστεθεί ότι το  $pH_{ZPC}$  του υλικού είναι 6.5 και το Al-PILC παρουσιάζει μεγαλύτερη έλξη με την ουσία, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Το pH επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη προσρόφηση της ουσίας. Όσο ανεβαίνει το pH ανεβαίνουν και τα ποσοστά προσρόφησης.

Η εργασία απέδειξε πως το συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση PPCPs. Απλώς, τα μόρια πρέπει να διαθέτουν αρκετές λειτουργικές ομάδες που να μπορούν να γίνουν δότες ηλεκτρονίων.

Η εργασία των [Chauhan et al. \(2020\)c](#) διερευνά την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από λύματα τα οποία προέρχονται από εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού. Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιήθηκε φυσικός πηλός από μοντμοριλονίτη ο οποίος ήταν υποστρωμένος με πυρίτιο. Ανάμεσα στις ουσίες που μελετήθηκαν ήταν και η Imi (με αρχική συγκέντρωση ίση με 100 mg/L).

Η παρασκευή του προσροφητικού υλικού έγινε με βάση την μεθοδολογία της εργασίας Lin et al., 1993. Συνοπτικά, πολυκατιόντα πυριτίου αναμείχθηκαν με γλυκερόλη και στη συνέχεια προστέθηκαν στον πηλό. Έπειτα ο πηλός φυγοκεντρήθηκε, πλύθηκε και ξηράθηκε. Το μοντέλο Langmuir μελετήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (298, 308, 318). Στα πειράματα προσρόφησης 0,005 g ουσίας προστέθηκαν σε 50 ml προσροφητικού υλικού, μέσα σε κωνικές φιάλες. Τέλος το υπερκείμενο διαχωρίστηκε με χρήση φίλτρου μεμβράνης και έγινε ανάλυση των συγκεντρώσεων των ουσιών. Πρέπει να σημειωθεί πως τα πειράματα που έγιναν, ήταν πειράματα διαλείποντος έργου και έφεραν τα εξής αποτελέσματα. Στους 298 K προσροφήθηκαν  $81.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , στους 308K τα  $85.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  και τέλος στους 318K τα  $91.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  της ουσίας.

Η προσρόφηση της ουσίας μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη ηλεκτροθετικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Πιο συγκεκριμένα η Imi, διαθέτει δύο φαινολοδακτυλίους και δύο αμινομάδες. Επίσης το μόριο αζώτου, το οποίο είναι βασικό, μπορεί να «διευθύνει» τις αλληλεπιδράσεις. Ακόμη, το π-ηλεκτρόνιο των φαινολομάδων μπορεί να αυξήσει τις αλληλεπιδράσεις με όξινα (ηλεκτροθετικά) μόρια. Το μικρότερο μέγεθος καθώς επίσης και η υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων του μορίου της Imi, εξηγούν την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης.

Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν πως το συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά φαρμακευτικές ουσίες από ύδατα. Ειδικά μετά την τροποποίηση του υλικού με μοντμοριλλονίτη, η προσροφητική ικανότητα αυξήθηκε.

Η εργασία των [Tsai et al. \(2016\)](#) μελετά την απομάκρυνση της Ami από λύματα με χρήση πολυγορσκήτη πηλού. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το PFI-1 το οποίο αποτελείται από 80% πηλό, 10% σμεκτίτη, 7% κουάρτς, 2% άστριο και 1% λοιπά

στοιχεία (Chipera et al., 2001). Η Ami που χρησιμοποιήθηκε είχε αρχική συγκέντρωση ίση με 1,59 mM.

Η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε είναι η εξής. 0,1 g πολυγορσκήτη πηλού και 20 ml Ami αναμείχθηκαν σε δοχεία φυγοκέντρωσης. Τα μείγματα ανακινήθηκαν αντίστροφα στις 150 rpm για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν στις 8000 rpm για δέκα λεπτά. Τέλος το υπερκείμενο διηθήθηκε σε φίλτρα των 0.22  $\mu\text{m}$  και η συγκέντρωση της ουσίας υπολογίστηκε με τη μέθοδο UV-Vis. Στα πειράματα διαλείποντος έργου χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα Langmuir και Freundlich, με αποτέλεσμα να προσροφηθούν 0.168 mmol  $\text{g}^{-1}$  της ουσίας, σε pH 6-7.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ουσία σχημάτισε μία ισχυρή αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του πηλού (μέσω κατιονικής ανταλλαγής). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η πρωτονιωμένη ουσία αλληλοεπίδρασε με τους σπασμένους δεσμούς Si-O-Si στην εξωτερική επιφάνεια του πηλού.

Η εργασία απέδειξε πως ο πηλός αυτός μπορεί να δράσει ως αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το προσροφητικό υλικό λειτουργεί καλύτερα όταν οι ουσίες βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Στην εργασία των [Silva et al. \(2018\)](#) διερευνήθηκε η απομάκρυνση της Ven από λύματα με χρήση προσροφητικών υλικών, που προέρχονται από βερμικουλίτη. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ακατέργαστος βερμικουλίτης και τρεις τροποποιημένες μορφές του (θερμικά εκτεταμένος, ακατέργαστος βερμικουλίτης επεξεργασμένος με βάση (WNaOH) και ενεργοποιημένος με οξύ/βάση). Η συγκέντρωση της Ven κυμαίνεται μεταξύ 100 και 15000  $\mu\text{g/L}$ .

Τα πειράματα που έλαβαν χώρα ήταν πειράματα διαλείποντος έργου και έγιναν ως εξής. Τόσο στα κινητικά, όσο και στα πειράματα εξισορρόπησης η ουσία αναμείχθηκε με τα προσροφητικά υλικά και στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκαν. Τέλος, οι συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν σε HPLC-FLD. Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό. Παρατηρήθηκε πως η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε στον βασικό ( $6.3 \pm 0.5 \text{ mg g}^{-1}$ ), τον ακατέργαστο ( $5.8 \pm 0.7 \text{ mg g}^{-1}$ ) και τον εκτεταμένο βερμικουλίτη ( $3.9 \pm 0.2 \text{ mg g}^{-1}$ ) ήταν μικρότερη από τη ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε στον ενεργοποιημένο πηλό ( $33 \pm 4 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε αύξηση του pH. Αυτή η αύξηση οφείλεται στην προσρόφηση των κατιόντων υδρογόνου στα προσροφητικά υλικά. Ακόμη, παρατηρήθηκε πως το τελικό pH ήταν μικρότερο από το pKa της Ven, άρα το μόριο της ουσίας ήταν πρωτονιομένο, γεγονός που ενίσχυσε την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

Πρέπει να σημειωθεί πως η ενεργοποίηση του βερμικουλίτη με οξύ-βάση αύξησε την προσροφητική του ικανότητα. Η ενεργοποίηση αυτή καθιστά τον βερμικουλίτη αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ουσιών από ύδατα.

Στην εργασία των [Chang et al. \(2014\)](#) διερευνήθηκε η απομάκρυνση Ami από υδατικό περιβάλλον, με χρήση Ca-μοντμοριλλονίτη (SAz-2) (με Ca ως το κύριο κατιόν ανταλλαγής) σε πειράματα διαλείποντος έργου κάτω από διάφορες φυσικοχημικές

συνθήκες. Πρέπει να σημειωθεί πως ο μοντμοριλλονίτης ήταν εμπορικά διαθέσιμος και πως η ουσία είχε αρχική συγκέντρωση 400mg/L.

Τα μίγματα ανακινήθηκαν σε έναν αναδευτήρα στις 150 rpm για 24 ώρες για όλα τα πειράματα εκτός από τα πειράματα των κινητικών μελετών. Μετά την εξισορρόπηση, τα μίγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 5000 rpm για 5 λεπτά και τα υπερκείμενα διήλθαν μέσω φίλτρων 0.22 μm πριν αναλυθούν με UHPLC και χρωματογραφία ιόντων. Τέλος τα υπερκείμενα διηθήθηκαν (φίλτρα 0.22μm) και αναλύθηκαν σε UHPLC και σε ιοντική χρωματογραφία. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η μέγιστη ποσότητα Ami που προσροφήθηκε στον SAz-2 ήταν 330 mg/g ή 1.05 mmol/g σε pH 6 με 7. Το ποσό αυτό είναι μεγαλύτερο κατά 118 mg/g από τη προσρόφηση της ουσίας σε ενεργό άνθρακα.

Λόγω της αύξησης του  $pH > pK_a$  η ουσία είναι ουδέτερα φορτισμένη. Η αύξηση όμως της προσρόφησης της ουσίας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το pH δεν επηρεάζει τόσο έντονα την προσρόφηση της Ami (Nabais et al., 2012 ). Αυτό σημαίνει πως η αμινοομάδα αλληλοεπιδρά με το βασικό περιβάλλον του προσροφητικού μέσου όταν το pH είναι μεγαλύτερο από το  $pK_a$ . Επίσης παρατηρήθηκε η ύπαρξη ηλεκτροστατικών και υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ της ουσίας και του προσροφητικού υλικού. Η ανταλλαγή κατιόντων ήταν ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης σε SAz-2.

Τα πειράματα έδειξαν πως η προσρόφηση επηρεάστηκε λιγότερο από pH και περισσότερο από την ιοντική ισχύ.

### 3.2.3 Προσρόφηση σε διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά

Στον πίνακα 3.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι εργασίες που χρησιμοποίησαν διάφορα μη ανθρακούχα προσροφητικά υλικά (εκτός των παραπάνω κατηγοριών).

Πίνακας 3.9: Διάφορα άλλα προσροφητικά υλικά

Χημική Ένωση (Αρχική συγκέντρωση)	Υδατική Μήτρα (Τοποθεσία)	Προσροφητικό Υλικό	Αποτελέσματα	Παραπομπή
Fluoxetine (500 ng L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων μικρορύπων)	Συνθετικά επιφανειακά ύδατα, φιλτραρισμένα ύδατα και οξονισμένα ύδατα	Πολυμερικές ρητίνες (TPX 4500, SR 5500, MN 250, PAD700, KW 8Plus)	Πειράματα διαλείποντος έργου  85-97%  Langmuir για SR 5500: 3333.1 ± 42.6	<a href="#">Haddad et al. 2019</a>
Amitriptyline, Doxerpin, Clomipramine, Imipramine, Nortriptyline (36 μmol L <sup>-1</sup> )	Υδατική Μήτρα	διασταυρωμένα οργανικά λειτουργικά πολυμερή poly(AA-co-EGDMA) και poly(MA-co-EGDMA) (από ακρυλικό οξύ (AA) και μεθακρυλικό οξύ (MA))	poly(AA-co-EGDMA): 415 μmol g <sup>-1</sup> (Dox), 524 μmol g <sup>-1</sup> (Nor), 517 μmol g <sup>-1</sup> (Imi), 537 μmol g <sup>-1</sup> (Ami) e 460 μmol g <sup>-1</sup> (Clo)  poly(MA-co-EGDMA): 182 μmol g <sup>-1</sup> (Dox), 140 μmol g <sup>-1</sup> (Nor), 164 μmol g <sup>-1</sup> (Imi), 209 μmol g <sup>-1</sup> (Ami) e 114 μmol g <sup>-1</sup> (Clo).	<a href="#">Midori de Oliveira et al. (2019)</a>
Imipramine (50 mg L <sup>-1</sup> ) (μεταξύ άλλων μικρορύπων)	Λύματα	Βιολογικής προέλευσης chitosan-EDTA-β-cyclodextrin (CS-ED-CD) τριπλής λειτουργίας προσροφητικό μέσο που προήλθε από βιολογικά υλικά	Πειράματα διαλείποντος έργου  0.149 mmol g <sup>-1</sup>	<a href="#">Zhao et al. (2017)</a>
Doxerpin (0.4 ppm) (μεταξύ άλλων ρύπων)	Υδάτινες πηγές	Ηλεκτρόδιο 1-hexadecylamine-copper(II)-amine functionalized indium-tin-oxide  indium-tin-oxide (ITO)	Πειράματα διαλείποντος έργου  10.5% σε pH 6 και 43% σε pH 10  Doxerpin, έχει pKa μεταξύ 8 και 10	<a href="#">Lin et al. (2016)</a>

Η ομάδα των [Haddad et al. 2019](#) μελέτησε την προσρόφηση μικρορύπων, που βρίσκονται σε επιφανειακά νερά, σε πολυμερικές ρητίνες. Ως υδατικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά επιφανειακά ύδατα, φιλτραρισμένο νερό και οξονισμένο νερό. Μεταξύ των μικρορύπων που μελετήθηκαν βρίσκεται και η Fxt με αρχική συγκέντρωση 500 ng/L. Τέλος, ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμες πολυμερικές ρητίνες (TPX 4500, SR 5500, MN 250, PAD700, KW 8Plus). Τα πειράματα έγιναν σε τρεις φάσεις. Στη πρώτη φάση, αναδείχθηκε η καλύτερη ρητίνη καθώς και η δόση της. Τα πειράματα προσρόφησης έγιναν στη δεύτερη φάση, όπου οι ρητίνες με τη καλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές δόσεις. Τέλος, στη τρίτη φάση των πειραμάτων ερευνήθηκε η επίδραση των υδατικών μητρών στην ικανότητα απομάκρυνσης των υλικών.

Τα πειράματα διαλείποντος έργου, τα οποία χρησιμοποίησαν μοντέλα Freundlich και Langmuir, έδωσαν τα εξής αποτελέσματα. Τα προσροφητικά υλικά SR 5500 και PAD700 απομάκρυναν το 85% της ουσίας, ενώ τα MN250 και KW 8Plus απομάκρυναν περίπου το 97%. Επίσης πρέπει να σημειωθεί πως το υλικό TPX 4500 δεν κατάφερε να απομακρύνει καθόλου την ουσία.

Η προσρόφηση της ουσίας στις ρητίνες οφείλεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλοεπιδράσεις ([Worch, 2012](#)). Παρόλα αυτά, ουσίες που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους προσροφούνται σε πολυμερικές ρητίνες χωρίς τη χρήση ηλεκτροστατικών αλληλοεπιδράσεων ([Indarawis 2013](#), [Schwarzenbach et al. 2002](#)). Οι μη ηλεκτροστατικές αλληλοεπιδράσεις περιλαμβάνουν ελκτικές δυνάμεις όπως υδρόφοβους δεσμούς, δεσμούς Van der Waals καθώς και γενικότερες υδρόφοβες και ιονικές αλληλοεπιδράσεις ([Moreno-Castilla 2004](#)).

Παρατηρήθηκε ότι, η αύξηση της δόσης της ρητίνης καθώς και η αύξηση του χρόνου επαφής βελτίωσαν την ικανότητα προσρόφησης του υλικού. Δύο υδρόφοβες πολυμερείς ρητίνες μπορούν αποτελεσματικά να προσροφήσουν άνω των 80% των μικρορύπων μέσα σε 30 λεπτά όταν η συγκέντρωση ρητίνης ήταν υψηλότερη από 2.5 mL L<sup>-1</sup>.

Η ομάδα των [De Oliveira et al. \(2019\)](#) διερεύνησε την προσρόφηση, τρικυκλικών αντικαταθλιπτικών ουσιών σε σταυροσυνδεδεμένα (cross-linked) οργανικά πολυμερή με χρήση υπολογιστικής προσομοίωσης. Οι ουσίες που μελετήθηκαν είναι οι εξής: Ami, Clo, Dox, Imi, και Nor. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν τα poly(AA-co-EGDMA) και poly(MA-co-EGDMA) τα οποία έχουν ως βάση το ακρυλικό οξύ και το μεθακρυλικό οξύ αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία της εργασίας ([Pecanha et al., 2013](#)). Όσον αφορά τα πειράματα προσρόφησης, η αρχική συγκέντρωση των ουσιών ήταν ίση με 36 μmol L<sup>-1</sup>. Στα πειράματα αυτά έγινε μηχανική ανάδευση 40.0 mL διαλύματος το οποίο περιέχει 144 μmol L<sup>-1</sup> αντικαταθλιπτικό σε pH 7.0 με 10.0 mg πολυμερούς. Τα διαλύματα ουσιών και προσροφητικών υλικών φυγοκεντρήθηκαν για δέκα λεπτά και στη συνέχεια το υπερκείμενο διηθήθηκε σε φίλτρα σύριγγας 0,45 μm. Η μέτρηση των συγκεντρώσεων έγινε με φασματοφωτόμετρο.

Τα πειράματα της προσρόφησης είχαν ως αποτέλεσμα τη προσρόφηση 415 μmol/g Dox, 524 μmol/g Nor, 517 μmol/g Imi, 537 μmol/g Ami, και 460 μmol/g Clo στον poly(AA-co-EGDMA) καθώς και τη προσρόφηση 182 μmol/g Dox, 140 μmol/g Nor, 164 μmol/g Imi, 209 μmol/g Ami και 114 μmol/g Clo στο poly(MA-co-EGDMA). Ο χρόνος ισορροπίας της προσροφητικής διαδικασίας μεταξύ των στερεών και υγρών φάσεων διεξήχθη στα προσροφητικά υλικά αξιολογώντας την ατομική προσρόφηση των αναλυτών in batch, αναδεύοντας μηχανικά 40.0 mL διαλύματος που περιέχει 144 μmol L<sup>-1</sup> αντικαταθλιπτικού σε pH 7.0 με 10.0 mg πολυμερούς.

Το poly(AA-co-EGDMA) παρουσίασε μικρότερη επιφάνεια, όγκο και μέγεθος πόρων από το poly(MA-co-EGDMA). Αυτά τα αποτελέσματα οφείλονται στο ότι υπάρχουν διαφορές στη διασύνδεση των πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα το poly(AA-co-EGDMA) απέκτησε ένα υδρόφοβο δίκτυο, το οποίο καθιστά τη προσρόφηση δυσκολότερη.

Στην εργασία των [Zhao et al. \(2017\)](#) έγινε σύνθεση ενός τριλειτουργικού chitosan-EDTA-β-cyclodextrin πολυμερούς με σκοπό την ταυτόχρονη απομάκρυνση μετάλλων



και οργανικών μικρορύπων. Ως υδατική μήτρα χρησιμοποιήθηκαν λύματα, στα οποία εντοπίστηκε η ουσία Imi. Το πολυμερές συντέθηκε με βάση τη μεθοδολογία των εργασιών [Repo et al. \(2010\)](#) και [Zhao et al. \(2015\)](#). Τα πειράματα προσρόφησης έγιναν ως εξής. 10 mg προσροφητικού υλικού αναμείχθηκαν με διαλύματα ρύπων 10 ml. Ο διαχωρισμός επιτεύχθηκε με χρήση φίλτρου σύριγγας 0.45  $\mu\text{m}$  και οι τελικές συγκεντρώσεις υπολογίστηκαν με φασματομετρία UV-vis. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαλείποντος έργου έδειξαν πως το 0.149 mmol/g της Imi προσροφήθηκαν στο τριλειτουργικό πολυμερές.

Οι ακινητοποιημένες κοιλότητες cyclodextrin (CD) απομονώνουν τα μόρια της «επιλεγμένης» οργανικής ένωσης μέσω αλληλεπίδρασης συμπερίληψης ξενιστή-επισκέπτη. Τα μοριακά μεγέθη των περισσότερο μελετημένων οργανικών ρύπων είναι κατάλληλα για κοιλότητα  $\beta$ -CD με εσωτερική διάμετρο 0.78 nm. Αισθητά, το πλήρες μέγεθος της Imi ( $0.94 \times 0.97 \times 0.58$  nm) είναι κάπως μεγαλύτερο από την εσωτερική διάμετρο της κοιλότητας  $\beta$ -CD. Έτσι, είναι πιθανό οι αρωματικοί δακτύλιοι μορίων Imi να ενσωματώθηκαν σε κοιλότητες CD και τα υπόλοιπα διακλαδισμένα τμήματα να παρέμειναν έξω. Αυτό θα μπορούσε επίσης να εξηγήσει γιατί η Imi εμφάνισε σχετικά χαμηλότερη ικανότητα ρόφησης από άλλες ενώσεις.

Τέλος η εργασία των [Lin et al. \(2016\)](#) μελέτησε τη προσρόφηση της Dox (με συκέντρωση 0.4 ppm) σε 1-hexadecylamine-copper(II)-amine δραστικοποιημένου indium-tin-oxide (ITO) ηλεκτροδίου (ITO-APTES-Cu<sup>2+</sup>-HDA). Πρέπει να σημειωθεί πως η σύνθεση του προσροφητικού υλικού περιγράφεται αναλυτικά στη παρούσα εργασία. Το πείραμα διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου σε αναδευτήρα για περίοδο 6 h. Η συκέντρωση των υδρόφοβων ειδών σε διάλυμα προσδιορίστηκε με HPLC με ανιχνευτή PDA. Τα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου έδειξαν πως σε pH 6 απομακρύνθηκε το 10.5% της ουσίας, ενώ σε pH 10 απομακρύνθηκε το 43%.

Επίσης παρατηρήθηκε πως το προσροφητικό υλικό είχε υδρόφοβη επιφάνεια και σε συνδυασμό με ηλεκτροστατικές,  $\pi$ - $\pi$  και όξινο/βασικές αλληλοεπιδράσεις επηρέασε τη προσροφητική του ικανότητα. Το ITO ηλεκτρόδιο έχει την ικανότητα να «συγκεντρώνει» υδρόφοβους ρύπους από υδατικά περιβάλλοντα. Το επιτυγχάνει αυτό με τη χρήση ενός ηλεκτροχημικού διακόπτη. Επίσης δίνει τη δυνατότητα επανάληψης της σειράς των πειραμάτων (προσρόφηση/εκρόφηση/αναγέννηση).

## Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα:

Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μία ανασκόπηση της βιβλιογραφίας των τελευταίων δέκα ετών (2010 έως 2020), σχετικά με τη προσρόφηση των αντικαταθλιπτικών ουσιών που βρίσκονται στο περιβάλλον. Για την έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκε η ιστοσελίδα Scopus. Σε αυτή, με χρήση λέξεων κλειδιά (όνομα ουσίας, προσρόφηση) βρέθηκε ένας μεγάλος αριθμός εργασιών και δημοσιεύσεων. Οι εργασίες αυτές είχαν σαν κύριο θέμα τις διεργασίες προσρόφησης των αντικαταθλιπτικών ουσιών σε προσροφητικά υλικά και τη σύνθεση αυτών των υλικών στη περίπτωση που τα προσροφητικά υλικά δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμα. Επίσης στις εργασίες αυτές έγινε αναφορά των επιπτώσεων που έχουν οι αντικαταθλιπτικές ουσίες στο περιβάλλον, στον άνθρωπο και στους οργανισμούς των υδάτινων οικοσυστημάτων. Σύμφωνα με αυτές τις εργασίες τα πιο κοινά είδη αντικαταθλιπτικών ουσιών στο περιβάλλον είναι τα SSRIs, έπειτα ακολουθούν τα SSNRIs, τα TCAs, τα TUAs και οι 5HT2 Ανταγωνιστές.

Στη συνέχεια έγινε επιλογή των πιο σχετικών εργασιών όσον αφορά τη διεργασία της προσρόφησης. Δηλαδή επιλέχθηκαν εργασίες και δημοσιεύσεις που χρησιμοποίησαν ως κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης αντικαταθλιπτικών ουσιών τη προσρόφηση. Έπειτα έγινε διαχωρισμός των εργασιών αναλόγως με το αν το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανθρακούχο ή μη.

Σύμφωνα με την έρευνα που διεξάχθηκε οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο είναι η Amitriptyline, Venlafaxine και Fluoxetine. Αυτές οι ουσίες απαντώνται περισσότερο στα υδατικά οικοσυστήματα λόγω της εκτενούς χρήσης τους από τον άνθρωπο. Ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν κυρίως GAC, PAC, ενεργοί άνθρακες, εξανθρακώματα, υλικά που προήλθαν από πρωτοβάθμιες ιλύες εργοστασίων παραγωγής χαρτιού, μαγνητικά προσροφητικά υλικά, πηλοί και ζεόλιθοι. Πρέπει να σημειωθεί πως οι GAC παρουσίασαν πολύ υψηλές προσροφητικές αποδόσεις. Επίσης στις εργασίες αυτές έγινε έντονη χρήση των μοντέλων Langmuir και Freundlich.

Η συμπεριφορά της προσρόφησης επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία, την ιοντική ισχύ και το pH. Τόσο οι υδρόφοβες όσο και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διέπουν κυρίως τον μηχανισμό προσρόφησης των αντικαταθλιπτικών ουσιών σε προσροφητικά υλικά.



## Βιβλιογραφία

- Ahmadi, M., Madrakian, T., & Afkhami, A. (2015). Solid phase extraction of doxorubicin using molecularly imprinted polymer coated magnetite nanospheres prior to its spectrofluorometric determination. *New Journal of Chemistry*, 39(1), 163–171.  
<https://doi.org/10.1039/c4nj01402b>
- Ávila, C., & García, J. (2015). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Environment and Their Removal from Wastewater through Constructed Wetlands. *Persistent Organic Pollutants (POPs): Analytical Techniques, Environmental Fate and Biological Effects*, 195–244.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63299-9.00006-5>
- Barati, A., Kazemi, E., Dadfarnia, S., & Haji Shabani, A. M. (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>
- Bezerra, R. D., Morais, A. I., Osajima, J. A., Nunes, L. C., & Silva Filho, E. C. (2016). Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 362–375.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.063>
- Calisto, V., & Esteves, V. I. (2009). Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere*, 77(10), 1257–1274.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.021>
- Calisto, V., Ferreira, C. I., Oliveira, J. A., Otero, M., & Esteves, V. I. (2015). Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *Journal of Environmental Management*, 152, 83–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.019>
- Calisto, V., Ferreira, C. I., Santos, S. M., Gil, M. V., Otero, M., & Esteves, V. I. (2014). Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on

the removal of citalopram from water. *Bioresource Technology*, 166, 335–344.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.047>

Calisto, V., Jaria, G., Silva, C. P., Ferreira, C. I., Otero, M., & Esteves, V. I. (2017). Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. *Journal of Environmental Management*, 192, 15–24.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.029>

Castillo-Zacarías, C., Barocio, M. E., Hidalgo-Vázquez, E., Sosa-Hernández, J. E., Parra-Arroyo, L., López-Pacheco, I. Y., Barceló, D., Iqbal, H. N., & Parra-Saldívar, R. (2021). Antidepressant drugs as emerging contaminants: Occurrence in urban and non-urban waters and analytical methods for their detection. *Science of The Total Environment*, 757, 143722.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143722>

Chang, P. H., Jiang, W. T., Li, Z., Kuo, C. Y., Jean, J. S., Chen, W. R., & Lv, G. (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>

Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water by adsorption on aluminum pillared clay. *Journal of Porous Materials*, 27(2), 383–393.

<https://doi.org/10.1007/s10934-019-00817-8>

Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020a). Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120686.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120686>

Chauhan, M., Saini, V. K., & Suthar, S. (2020b). Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122832.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>

- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). MWH's Water Treatment: Principles and Design (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Corcoran, E., Nellemann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D., & Savelli, H. (2010). Sick water? The Central Role of Wastewater Management in Sustainable Development.  
<http://www.grida.no/publications/rr/sickwater/>
- D. S. Bezerra, R., C. Leal, R., S. Da Silva, M., I. S. Morais, A., H. C. Marques, T., A. Osajima, J., B. Meneguim, A., da S. Barud, H., & C. Da Silva Filho, E. (2017). Direct Modification of Microcrystalline Cellulose with Ethylenediamine for Use as Adsorbent for Removal Amitriptyline Drug from Environment. *Molecules*, 22(11), 2039.  
<https://doi.org/10.3390/molecules22112039>
- de Oliveira, F. M., da Costa, M. F., Nascentes, C. C., & Teixeira Tarley, C. R. (2019). Design of high-performance adsorption cross-linked organic functional polymers towards tricyclic antidepressants using computational simulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102849.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102849>
- de Sousa, D. N. R., Insa, S., Mozeto, A. A., Petrovic, M., Chaves, T. F., & Fadini, P. S. (2018). Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. *Chemosphere*, 205, 137–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.085>
- Duarte, P., Almeida, C. M. R., Fernandes, J. P., Morais, D., Lino, M., Gomes, C. R., Carvalho, M. F., & Mucha, A. P. (2019). Bioremediation of bezafibrate and paroxetine by microorganisms from estuarine sediment and activated sludge of an associated wastewater treatment plant. *Science of The Total Environment*, 655, 796–806.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.285>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment.

<https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

Eddy, M., & Tchobanoglous, G. (1978). Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse (2nd ed.). McGraw-Hill.

Fernandes, M. J., Moreira, M. M., Paíga, P., Dias, D., Bernardo, M., Carvalho, M., Lapa, N., Fonseca, I., Morais, S., Figueiredo, S., & Delerue-Matos, C. (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>

Fong, P. P., & Ford, A. T. (2014). The biological effects of antidepressants on the molluscs and crustaceans: A review. *Aquatic Toxicology*, 151, 4–13. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.12.003>

Golovko, O., Kumar, V., Fedorova, G., Randak, T., & Grabic, R. (2014). Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. *Chemosphere*, 111, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.132>

Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., & Lofrano, G. (2012). Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. *SpringerBriefs in Molecular Science*, 15–37. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-3916-1_2)

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., & McCarthy, J. F. (1994). Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 28(1), 38–46. <https://doi.org/10.1021/es00050a007>

Haddad, M., Oie, C., Vo Duy, S., Sauvé, S., & Barbeau, B. (2019). Adsorption of micropollutants present in surface waters onto polymeric resins: Impact of resin type and water matrix on performance. *Science of The Total Environment*, 660, 1449–1458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.247>

- Ho, Y., & McKay, G. (1999). A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, 25(3–4), 171–193.  
[https://doi.org/10.1016/s0921-3449\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/s0921-3449(98)00053-6)
- Indarawis, K. A., & Boyer, T. H. (2013). Superposition of anion and cation exchange for removal of natural water ions. *Separation and Purification Technology*, 118, 112–119.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.06.044>
- Jaria, G., Calisto, V., Silva, C. P., Gil, M. V., Otero, M., & Esteves, V. I. (2019). Fixed-bed performance of a waste-derived granular activated carbon for the removal of micropollutants from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*, 683, 699–708.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.198>
- Jaria, G., Lourenço, M. A., Silva, C. P., Ferreira, P., Otero, M., Calisto, V., & Esteves, V. I. (2020). Effect of the surface functionalization of a waste-derived activated carbon on pharmaceuticals' adsorption from water. *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112098.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112098>
- Jaria, G., Silva, C. P., Oliveira, J. A., Santos, S. M., Gil, M. V., Otero, M., Calisto, V., & Esteves, V. I. (2019). Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 370, 212–218.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.053>
- Jaworska, A., & Malek, K. (2014). A comparison between adsorption mechanism of tricyclic antidepressants on silver nanoparticles and binding modes on receptors. Surface-enhanced Raman spectroscopy studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 431, 117–124.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.060>
- Jiang, N., Shang, R., Heijman, S. G., & Rietveld, L. C. (2018a). High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. *Water*

- Research, 144, 145–161.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
- Jiang, N., Shang, R., Heijman, S. G., & Rietveld, L. C. (2018b). High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. *Water Research*, 144, 145–161.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
- Katzung, B. (2017). *Basic and Clinical Pharmacology 14th Edition (14th ed.)*. McGraw-Hill Education / Medical.
- König, R., Spaggiari, M., Santoliquido, O., Principi, P., Bianchi, G., & Ortona, A. (2020). Micropollutant adsorption from water with engineered porous ceramic architectures produced by additive manufacturing and coated with natural zeolite. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120500.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120500>
- Kosjek, T., & Heath, E. (2010). Tools for evaluating selective serotonin re-uptake inhibitor residues as environmental contaminants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(8), 832–847.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.04.012>
- Lin, G. R., Biechele-Speziale, J., Ernst, E., Burris, S., Conte, E. D., Dow, W. P., Lee, R. H., & Suen, S. Y. (2016). Trap and release of bisphenol-A, 2-naphthol, and doxepin using a 1-hexadecylamine-copper(II)-amine functionalized indium-tin-oxide electrode. *Chemical Engineering Journal*, 295, 245–253.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.053>
- Lin, J. T., Jong, S. J., & Cheng, S. (1993). A new method for preparing microporous titanium pillared clays. *Microporous Materials*, 1(4), 287–290.  
[https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80072-3](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80072-3)
- Lompe, K. M., Vo Duy, S., Peldszus, S., Sauvé, S., & Barbeau, B. (2018). Removal of micropollutants by fresh and colonized magnetic powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 360, 349–355.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.072>

- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473–474, 619–641.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Minguez, L., Bureau, R., & Halm-Lemeille, M. P. (2018). Joint effects of nine antidepressants on *Raphidocelis subcapitata* and *Skeletonema marinoi*: A matter of amine functional groups. *Aquatic Toxicology*, 196, 117–123.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.01.015>
- Minguez, L., Farcy, E., Ballandonne, C., Lepailleur, A., Serpentine, A., Lebel, J. M., Bureau, R., & Halm-Lemeille, M. P. (2014). Acute toxicity of 8 antidepressants: What are their modes of action? *Chemosphere*, 108, 314–319.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.057>
- Mohammad-Khah, A., & Ansari, R. (2009, January 1). Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications: A review article. ResearchGate.  
[https://www.researchgate.net/publication/238694753\\_Activated\\_Charcoal\\_Preparation\\_characterization\\_and\\_Applications\\_A\\_review\\_article](https://www.researchgate.net/publication/238694753_Activated_Charcoal_Preparation_characterization_and_Applications_A_review_article)
- Moreira, I. S., Ribeiro, A. R., Afonso, C. M., Tiritan, M. E., & Castro, P. M. (2014). Enantioselective biodegradation of fluoxetine by the bacterial strain *Labrys portucalensis* F11. *Chemosphere*, 111, 103–111.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.022>
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
- Nabais, J. V., Ledesma, B., & Laginhas, C. (2012). Removal of Amitriptyline from Aqueous Media Using Activated Carbons. *Adsorption Science & Technology*, 30(3), 255–263.  
<https://doi.org/10.1260/0263-6174.30.3.255>
- Oliveira, L. C., Rios, R., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., & Lago, R. M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in

water. Carbon, 40(12), 2177–2183.

[https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00076-3](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00076-3)

Paredes, L., Fernandez-Fontaina, E., Lema, J., Omil, F., & Carballa, M. (2016). Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems. *Science of The Total Environment*, 551–552, 640–648.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.008>

PEÇANHA, B., DIAS, L., SPINELLI, E., & MURI, E. F. (2013a). Polímeros de Impressão Molecular Obtidos Através de Polimerização por Precipitação e sua Aplicação na Técnica de Extração em Fase Sólida. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 23(4), 509–513.

<https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.055>

PEÇANHA, B., DIAS, L., SPINELLI, E., & MURI, E. F. (2013b). Polímeros de Impressão Molecular Obtidos Através de Polimerização por Precipitação e sua Aplicação na Técnica de Extração em Fase Sólida. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 23(4), 509–513.

<https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.055>

Piccirillo, C., Moreira, I., Novais, R., Fernandes, A., Pullar, R., & Castro, P. (2017). Biphasic apatite-carbon materials derived from pyrolysed fish bones for effective adsorption of persistent pollutants and heavy metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4884–4894.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.010>

Pires, B. C., Dutra, F. V. A., & Borges, K. B. (2019). Synthesis of mesoporous magnetic polypyrrole and its application in studies of removal of acidic, neutral, and basic pharmaceuticals from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(6), 6488–6504.

<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07207-2>

Real, F. J., Benitez, F. J., Acero, J. L., & Casas, F. (2017). Adsorption of selected emerging contaminants onto PAC and GAC: Equilibrium isotherms, kinetics, and effect of the water matrix. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(8),



727–734.

<https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1301751>

Repo, E., Warchol, J. K., Kurniawan, T. A., & Sillanpää, M. E. (2010). Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 161(1–2), 73–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.030>

Rodriguez, E., Campinas, M., Acero, J. L., & Rosa, M. J. (2016). Investigating PPCP Removal from Wastewater by Powdered Activated Carbon/Ultrafiltration. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(6).  
<https://doi.org/10.1007/s11270-016-2870-7>

Román, S., Nabais, J. M. V., González, J. F., González-García, C. M., & Ortiz, A. L. (2012). Study of the Contributions of Non-Specific and Specific Interactions during Fluoxetine Adsorption onto Activated Carbons. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 40(7), 698–705.  
<https://doi.org/10.1002/clen.201100009>

Rúa-Gómez, P. C., Guedez, A. A., Ania, C. O., & Püttmann, W. (2012). Upgrading of Wastewater Treatment Plants Through the Use of Unconventional Treatment Technologies: Removal of Lidocaine, Tramadol, Venlafaxine and Their Metabolites. *Water*, 4(3), 650–669.  
<https://doi.org/10.3390/w4030650>

Rúa-Gómez, P. C., & Püttmann, W. (2013). Degradation of lidocaine, tramadol, venlafaxine and the metabolites O-desmethyltramadol and O-desmethylvenlafaxine in surface waters. *Chemosphere*, 90(6), 1952–1959.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.039>

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2016). *Environmental Organic Chemistry* (3rd ed.). Wiley.

Sehonova, P., Svobodova, Z., Dolezelova, P., Vosmerova, P., & Faggio, C. (2018). Effects of waterborne antidepressants on non-target animals living in the aquatic environment: A review. *Science of The Total Environment*, 631–632, 789–794.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.076>

- Silva, A., Martinho, S., Stawiński, W., Węgrzyn, A., Figueiredo, S., Santos, L. H. M. L. M., & Freitas, O. (2018). Application of vermiculite-derived sustainable adsorbents for removal of venlafaxine. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 17066–17076.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1869-6>
- Silva, B., Martins, M., Rosca, M., Rocha, V., Lago, A., Neves, I. C., & Tavares, T. (2020). Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to commercial adsorbents for the retention of fluoxetine from water. *Separation and Purification Technology*, 235, 116139.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116139>
- Silva, C. P., Jaria, G., Otero, M., Esteves, V. I., & Calisto, V. (2019). Adsorption of pharmaceuticals from biologically treated municipal wastewater using paper mill sludge-based activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(13), 13173–13184.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04823-w>
- Silva, L. J., Lino, C. M., Meisel, L. M., & Pena, A. (2012). Selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs) in the aquatic environment: An ecopharmacovigilance approach. *Science of The Total Environment*, 437, 185–195.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.021>
- Silva, L. R., Fernandes, G. M., Morales, N. U., Sobreira, M. L., Moura, R., Bertanha, M., & Yoshida, W. B. (2018). Results of One-Stage or Staged Amputations of Lower Limbs Consequent to Critical Limb Ischemia and Infection. *Annals of Vascular Surgery*, 46, 218–225.  
<https://doi.org/10.1016/j.avsg.2017.06.144>
- Silva, L. S., Ferreira, F. J., Silva, M. S., Citó, A. M., Meneguín, A. B., Sábio, R. M., Barud, H. S., Bezerra, R. D., Osajima, J. A., & Silva Filho, E. C. (2018). Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 1282–1295.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.034>

- Silva, L. S., Lima, L. C., Silva, F. C., Matos, J. M. E., Santos, M. R. M., Santos Júnior, L. S., Sousa, K. S., & da Silva Filho, E. C. (2013). Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. *Chemical Engineering Journal*, 218, 89–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.118>
- Silva, M. S., Silva, L. S., Ferreira, F. J., Bezerra, R. D., Marques, T. M., Meneguim, A. B., Barud, H. S., Osajima, J. A., & Silva Filho, E. C. (2020). Study of interactions between organic contaminants and a new phosphated biopolymer derived from cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146, 668–677.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.121>
- Tsai, Y. L., Chang, P. H., Gao, Z. Y., Xu, X. Y., Chen, Y. H., Wang, Z. H., Chen, X. Y., Yang, Z. Y., Wang, T. H., Jean, J. S., Li, Z., & Jiang, W. T. (2016). Amitriptyline removal using palygorskite clay. *Chemosphere*, 155, 292–299.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.062>
- Weinberger, J., & Klaper, R. (2014). Environmental concentrations of the selective serotonin reuptake inhibitor fluoxetine impact specific behaviors involved in reproduction, feeding and predator avoidance in the fish *Pimephales promelas* (fathead minnow). *Aquatic Toxicology*, 151, 77–83.  
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.10.012>
- Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I. M., & Hassan, O. (2018). Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *Journal of Cleaner Production*, 175, 361–375.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>
- Yan, G., Viraraghavan, T., & Chen, M. (2001). A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1), 25–43.  
<https://doi.org/10.1260/0263617011493953>
- Yanala, S. R., & Pagilla, K. R. (2020a). Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation use. *Chemosphere*, 251, 126403.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126403>

- Yanala, S. R., & Pagilla, K. R. (2020b). Use of biochar to produce reclaimed water for irrigation use. *Chemosphere*, 251, 126403.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126403>
- Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Chen, L., Kalliola, S., Tang, J., Iakovleva, E., Tam, K. C., & Sillanpää, M. (2017). One-pot synthesis of trifunctional chitosan-EDTA- $\beta$ -cyclodextrin polymer for simultaneous removal of metals and organic micropollutants. *Scientific Reports*, 7(1).  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16222-7>
- Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Meng, Y., Jafari, S., & Sillanpää, M. (2015). EDTA-Cross-Linked  $\beta$ -Cyclodextrin: An Environmentally Friendly Bifunctional Adsorbent for Simultaneous Adsorption of Metals and Cationic Dyes. *Environmental Science & Technology*, 49(17), 10570–10580.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02227>
- Zhao, Y., Choi, J. W., Bediako, J. K., Song, M. H., Lin, S., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2018). Adsorptive interaction of cationic pharmaceuticals on activated charcoal: Experimental determination and QSAR modelling. *Journal of Hazardous Materials*, 360, 529–535.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.039>