

Μελέτη της αλληλεπίδρασης του οξειδίου του γραφενίου με την άμμο

Σωτηρέλης Νικόλαος
Ιούλιος 2014

Εξεταστική επιτροπή:

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος (επιβλέπων)

Χρυσικόπουλος Κωνσταντίνος(επιβλέπων)

Καρατζάς Γεώργιος



Πολυτεχνείο
Κρήτης



Περίληψη Εργασίας-Εισαγωγικό Σημείωμα

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2013-2014 στη Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή Νικόλαου Ξεκουκουλωτάκη και των καθηγητών Κωνσταντίνου Χρυσικόπουλου Γεώργιου Καρατζά. Κατατίθεται από τον Σωτηρέλη Νικόλαο στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των εκπαιδευτικών του υποχρεώσεων για την κατοχύρωση προπτυχιακού διπλώματος πενταετούς φοίτησης.

Στη παρούσα εργασία αρχικά κάνουμε μια εισαγωγή στο πρόβλημα της ρύπανσης των υπόγειων εδαφών από «νάνο-ρύπους». Στη συνέχεια γίνεται μια βιβλιογραφική αναφορά στο οξειδίο του γραφενίου, το φαινόμενο της ρόφησης και τα κολλοειδή συστήματα. Έπειτα, παραθέτουμε κάποιες πληροφορίες για τη συμπεριφορά του οξειδίου του γραφενίου από προηγούμενες έρευνες. Έπειτα παραθέτουμε την πειραματική διαδικασία, τον εξοπλισμό και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έχουμε κάνει σε διάφορες συνθήκες. Τέλος, εξάγουμε κάποια συμπεράσματα από τα πειράματα που κάναμε και προτείνουμε κάποιες κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής τον επίκουρο Καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο και τον Καθηγητή Γεώργιο Καρατζά, για τη προθυμία τους να ασχοληθούν με αυτό το ζήτημα και να μου αφιερώσουν χρόνο στα πλαίσια της εκπόνησης αυτής της εργασίας. Τους δύο πρώτους οφείλω να τους ευχαριστήσω και για την αμέριστη βοήθεια σε όλη μου την πορεία έως τώρα.
- Την υποψήφια διδάκτορα Θεοδοσία Φουντούλη για την πολύ καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου.
- Τις υποψήφιες διδακτορικές φοιτήτριες Κατερίνα Δρόσου και Χριστίνα Μπρέμπου για τη βοήθεια τους και την πολύ καλή συνεργασία στο εργαστήριο.
- Τις εργαζόμενες στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης έργων Sagu Maria-Liliana και Στέλλα Βουτσαδάκη για τη καλή συνεργασία κατά την διεκπεραίωση των πειραμάτων.
- Την οικογένεια μου για την ψυχολογική και οικονομική στήριξη όλα αυτά τα χρόνια.
- Τον Στάθη και τον Γιώργο για τις κατευθύνσεις και τις συμβουλές που μου έδωσαν.
- Όλους αυτούς που θεωρώ φίλους και συντρόφους τα τελευταία χρόνια.
- Την Αλίκη για την υπομονή της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή-Σκοπός	9
2. Οξείδιο του Γραφενίου.....	10
2.1. Εισαγωγή-Ιστορικά Στοιχεία	10
2.1.1. Γενικά για τον άνθρακα	10
2.1.2. Γνωστά Είδη Άνθρακα	10
2.1.3. Ιστορική αναδρομή των τεχνητών αλλότροπων μορφών του άνθρακα.....	11
2.1.4. Τεχνητές αλλότροπες μορφές του άνθρακα	12
2.1.5. Οξείδιο του γραφίτη.....	13
2.1.6. Γραφένιο και Οξείδιο του γραφενίου	14
2.2. Δομή-Ιδιότητες.....	16
2.2.1. Δομή	16
2.2.2. Ιδιότητες.....	21
2.3. Μέθοδοι Παραγωγής	22
2.4. Χρήσεις.....	23
2.5. Επίδραση στον Άνθρωπο	24
3. Προσρόφηση	25
3.1. Βασικές αρχές της προσρόφησης	25
3.2. Ισορροπία Προσρόφησης	28
3.2.1. Γραμμική Ισόθερμη	29
3.2.2. Ισόθερμη Freundlich.....	30
3.2.3. Ισόθερμη Langmuir.....	32
3.3. Κινητική Προσρόφησης.....	34
3.3.1. Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.....	34
3.3.2. Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης	35
3.3.2. Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης (Weber-Morris)	36
4. Κολλοειδή Συστήματα.....	37
4.1. Εισαγωγή.....	37
4.2. Μηχανισμοί προσρόφησης των κολλοειδών.....	38
4.3. Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών	39
4.4. Σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων	41
4.4.1. Εισαγωγή.....	41
4.4.2. Θεωρία DLVO	41
4.4.3. Εκτεταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO)	46

5.	Η Συμπεριφορά-Σταθερότητα του GO σε Πορώδη Μέσα	47
6.	Πειραματικό Μέρος.....	48
6.1.	Υλικά και Μέθοδοι	48
6.1.1.	Πειραματική Διαδικασία.....	48
6.1.2.	GO.....	49
6.1.3.	Άμμος	50
6.1.4.	Φασματοφωτομετρία UV-VIS.....	51
6.1.5.	Πειραματικός Εξοπλισμός.....	53
6.2.	Πειραματικά Αποτελέσματα.....	56
6.2.1.	Καμπύλες Βαθμονόμησης.....	56
6.2.2.	Ισόθερμα Πειράματα.....	58
6.2.3.	Κινητικά Πειράματα	60
7.	Συμπεράσματα και Προτάσεις.....	71
8.	Βιβλιογραφία.....	73

1. Εισαγωγή-Σκοπός

Με τη ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και τις ριζικές βελτιώσεις στη παραγωγή των μηχανικών νανοϋλικών (MNM=manufacturednanomaterials) οι μελλοντικές επιπτώσεις της νανοτεχνολογίας αναμένεται να είναι αρκετά μεγάλες.Πρόσφατα, ένας από τους τομείς της νανοτεχνολογίας που έχει αποκτήσει σημαντική προσοχή λόγω των εμπορικών, ηλεκτρονικών και ιατρικών εφαρμογών του, είναι ο τομέας των νανοσωματιδίων με βάση των άνθρακα (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα, φουλερένια (C60), γραφένιο,οξείδιο του γραφενίου (GO).Ίσως το πιο δημοφιλές υλικό από άνθρακα,που έχει αποκτήσει μεγάλη δυναμική μετά από την ανακάλυψή του το 2004, είναι το μονοστρωματικόγραφένιο. Αν και υπήρχε πρότερη γνώση για το γραφένιο, αυτός ο ενθουσιασμός οφείλεται στις μοναδικές ιδιότητες του μονοστρωματικού γραφενίου (π.χ. εξαιρετική αντοχή, ευελιξία, μικρό μέγεθος, καλή αγωγιμότητα), οι οποίες το καθιστούν πρόσφορο για χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές, βελτιώνοντας την ταχύτητα και την απόδοσή τους(Lanphere, Luth and Walker 2013).

Ενώ υπάρχουν πολλές εφαρμογές και χρήσεις του GO, η συμπεριφορά του στο περιβάλλον και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτού, ξεκίνησαν να μελετώνται συστηματικά τα τελευταία δύο χρόνια. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι το pH και, κυρίως, η ιοντική ισχύ παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του GO(και όχι μόνο πχ Ti₂O) σε ένα υδατικό διάλυμα αλλά και στην σχέση του μεκάποιο πορώδες μέσο (π.χ. στήλη με χαλαζιακή άμμο)(Lanphere, Luth and Walker 2013)(Feriancikova and Xu 2012).

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι να μελετήσειτην αλληλεπίδραση του GOμε τη χαλαζιακή άμμο υπό διάφορες συνθήκες (pH, ιοντική ισχύ, θερμοκρασία) χωρίς, όμως, την επίδραση κάποιας ροής.

2. Οξείδιο του Γραφενίου

2.1. Εισαγωγή-Ιστορικά Στοιχεία

2.1.1. Γενικά για τον άνθρακα

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου ($2p$) και του χαμηλότερου ενεργειακού επιπέδου ($2s$) στον άνθρακα είναι μικρή- συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών- οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η «μίξη» των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα ανθρακικό άτομο (Satto, Dresselhaus and Dresselhaus 1998).

Ο sp^n υβριδισμός, προκύπτει από το συνδυασμό ενός $2s$ ηλεκτρονίου με $n = 1, 2, 3$ $2p$ ηλεκτρόνια. Στον sp υβριδισμό, δύο σ δεσμοί, σχηματίζουν μία μονοδιάστατη διαμόρφωση αλυσίδας, γνωστή ως «καρβύνη». Ένα τρισδιάστατο υλικό σχηματίζεται ενώνοντας καρβυνικές αλυσίδες. Στον sp^3 υβριδισμό, τέσσερις σ δεσμοί ορίζουν ένα κανονικό τετράεδρο και επαρκούν ώστε να σχηματίσουν μία τρισδιάστατη δομή. Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί, ότι στην sp^2 υβριδικοποίηση τα ενωμένα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν μία επίπεδη δομή (Ξεκουκουλωτάκης 2012-2013).

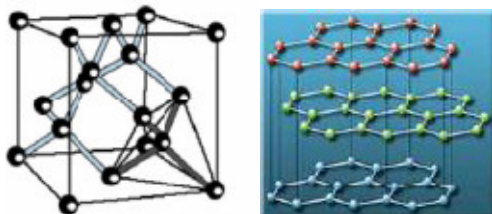
2.1.2. Γνωστά Είδη Άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ευρύτατα διαδεδομένος στη φύση με διάφορες μορφές. Οι μορφές του άνθρακα που απαντώνται στη φύση είναι ο άμορφος άνθρακας και οι κρυσταλλικές του μορφές, το διαμάντι και ο γραφίτης. Ο άμορφος άνθρακας βρίσκεται στη φύση ως γαιάνθρακας. Ουσιαστικά είναι ορυκτοί άνθρακες που δημιουργήθηκαν από την αργή απανθράκωση των φυτικών οργανισμών. Επίσης, μπορούν να κατασκευαστούν και τεχνητά άνθρακες όπως το ΚΟΚ που αποτελεί το υπόλειμμα της ξηρής απόσταξης των λιθανθράκων ή τον ξυλάνθρακα τον οποίο παίρνουμε με ξηρή απόσταξη ξύλων (<http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon> n.d.).

Το διαμάντι, το σκληρότερο γνωστό ορυκτό, αποτελείται από διαυγείς κρυστάλλους και είναι το τελικό προϊόν μιας μακράς πολυεπίπεδης διαδικασίας που λαμβάνει χώρα στα

έγκατα της γης κάτω από ιδιαίτερες συνθήκες, υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, το διαμάντι δεν «τήκεται», αλλά καίγεται σχηματίζοντας οξείδιο του άνθρακα.

Ο γραφίτης αποτελεί μια άλλη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα που υπάρχει στη φύση. Είναι εξαιρετικά δύστηκτος (~4000 °C) και είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.



(α) (β)

Σχήμα 2.1: Δομή (α) διαμαντιού, (β) γραφίτη (Volmer 1913).

2.1.3. Ιστορική αναδρομή των τεχνητών αλλότροπων μορφών του άνθρακα

Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και βρίσκεται στην κορυφή της τέταρτης Ομάδας. Αποτελεί βασικό στοιχείο της ζωής καθώς και της οργανικής χημείας. Επίσης ο άνθρακας είναι το μόνο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα που εμφανίζει αλλότροπες μορφές, στις οποίες τα άτομα είναι συνδεδεμένα με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Αυτές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι, οι ανθρακικές ίνες, τα 14 φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες είναι φυσικά αλλότροπα, ενώ οι υπόλοιπες παράγονται στο εργαστήριο. Η νεότερη ιστορία των ινών άνθρακα διαμορφώθηκε από την ανάγκη για την ύπαρξη υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες από τον 19ο αιώνα και έκτοτε και, πιο ιδιαίτερα, μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο.

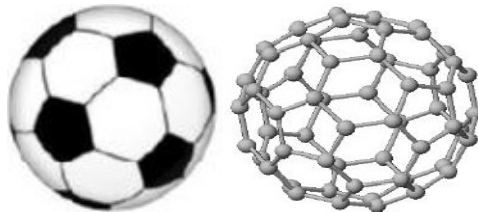
Η πρώτη ανθρακική ίνα (carbon fiber) φτιάχτηκε από τον Τόμας Α. Έντισον που στόχευε στη δημιουργία ενός λεπτού σύρματος για την κατασκευή ενός νέου μοντέλου ηλεκτρικού λαμπτήρα. Ειδικώς επιλεγμένες λεπτές ίνες από μπαμπού, προερχόμενα από το Κίτο της Ιαπωνίας, χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργήσουν ένα σπειροειδές πηνίο που στη συνέχεια πυρολύθηκε, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός ανθρακικού αντιστάτη, ο οποίος θερμαινόμενος μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως νέο μοντέλο του ηλεκτρικού λαμπτήρα (Edison 1892). Ανάλογες μελέτες πάνω στην παραγωγή ανθρακικών νημάτων έγιναν από τους Schutzenberger et al. (Schutzenberger 1890). Οι εργασίες τους επικεντρώθηκαν στη μελέτη ανάπτυξης ανθρακικών νημάτων μέσω χημικής εναπόθεσης ατμού.

Η δεύτερη περίοδος έντονης έρευνας στην ανάπτυξη λειτουργικών ανθρακικών ινών πραγματοποιήθηκε στα μέσα του εικοστού αιώνα, από τις ανάγκες της αεροναυπηγικής βιομηχανίας για σύρματα ανθεκτικά, με υψηλές αντοχές και ελαφριά, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή σύνθετων υλικών χαμηλού βάρους με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα τέλη των δεκαετιών του '50 και του '60 ήταν μία περίοδος εντατικής δραστηριότητας για πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Ερευνητικές προσπάθειες για την ανάπτυξη σύνθετων ανθρακικών υλικών (bulk synthetic carbon

materials) με ιδιότητες που συγκρίνονται με αυτές του μονοκρυσταλλικού γραφίτη, οδήγησαν στην ανάπτυξη του πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) το 1962 από τον Ubbelohde και τους συνεργάτες του (Moore, Ubbelohde and Young 1962)(Ubbelohde and Blackman 1962). Έκτοτε, ο HOPG αποτελεί σημείο αναφοράς στο χαρακτηρισμό των ανθρακικών νημάτων. Εξαιτίας της ανάγκης πολλών εφαρμογών για σύνθεση ανθρακικών νημάτων υψηλότερης κρυσταλλικότητας σε περισσότερο ελεγχόμενες συνθήκες, αναπτύχθηκε η τεχνική καταλυτικής χημικής εναπόθεσης από ατμό (catalytic chemical vapor deposition) (G. G. Tibbetts 1983)(G. G. Tibbetts 1984) δημιουργώντας την επιστημονική βάση για την κατανόηση του μηχανισμού και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ανθρακικών νημάτων, τα οποία αναπτύχθηκαν με εναπόθεση από ατμό, στις αρχές της δεκαετίας του '70 (Koyama 1972)(Endo, Koyama and Hishiyama 1976).

2.1.4. Τεχνητές αλλότροπες μορφές του άνθρακα

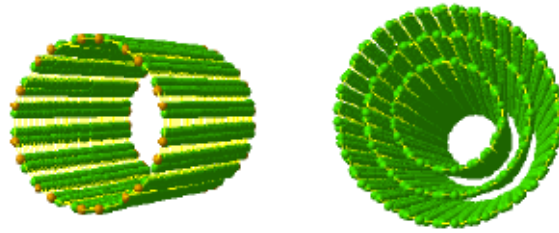
Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν απρόσμενα κατά τη διάρκεια πειραμάτων με λέιζερ φασματοσκοπικών μελετών στο πανεπιστήμιο Riceto Σεπτέμβριο 1985. Αποτελούνται από ένα σφαιρικό ή ελλειψοειδές ή κυλινδρικό σχήμα με δεκάδες άτομα άνθρακα. Πήρε το όνομα του από τον αρχιτέκτονα Buckminster Fuller, ο οποίος σχεδίασε τέτοιους θόλους γαιοδεσιακής μορφής που βασίζονται σε εξάγωνα και πεντάγωνα. Το φουλερένιο C_{60} είναι ένα μόριο που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που διατάσσονται ως 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Το σχήμα τους είναι όμοιο με αυτό μιας μπάλας ποδοσφαίρου.



(α)(β)

Σχήμα 2.2: Δομή (α) μπάλας ποδοσφαίρου, (β) φουλερένιου (<http://www.fkf.mpg.de/andersen/fullerene/intro.html> n.d.).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν νηματοειδής μορφές άνθρακα και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες α) του σωλήνες μονού τοιχώματος (SingleWallNanotubesMWNT) και β) τους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (MultiWallNanotubesMWNT). Η δομή των SWNT αποτελείται από ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε ένα ενιαίο κύλινδρο, ενώ οι MWNT αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους φύλλων γραφενίου. Επίσης είναι δυνατόν οι παραγόμενοι νανοσωλήνες να είναι κλειστοί από το ένα ή και από τα δύο άκρα.



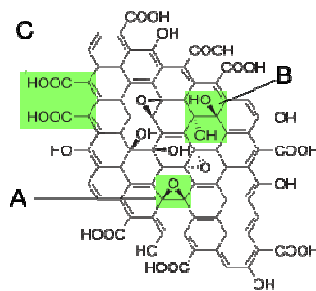
(α)(β)

Σχήμα 2.3: νανοσωλήνες (α) SWNT, (β) MWNT(http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube n.d.).

2.1.5. Οξείδιο του γραφίτη

Το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ένωση άνθρακα, οξυγόνου και υδρογόνου σε μεταβλητές αναλογίες, που λαμβάνεται μετά από μια κατεργασία του γραφίτη, με ισχυρά οξειδωτικά. Ο μέγιστος οξειδωμένος κύριος όγκος του προϊόντος είναι ένα κίτρινο στερεό με αναλογία C:O 2:1 με 2:9, που διατηρεί τη στρωματοποιημένη δομή του γραφίτη, αλλά με μια πολύ μεγαλύτερη και ακανόνιστη απόσταση (Hummers and Offeman 1958).

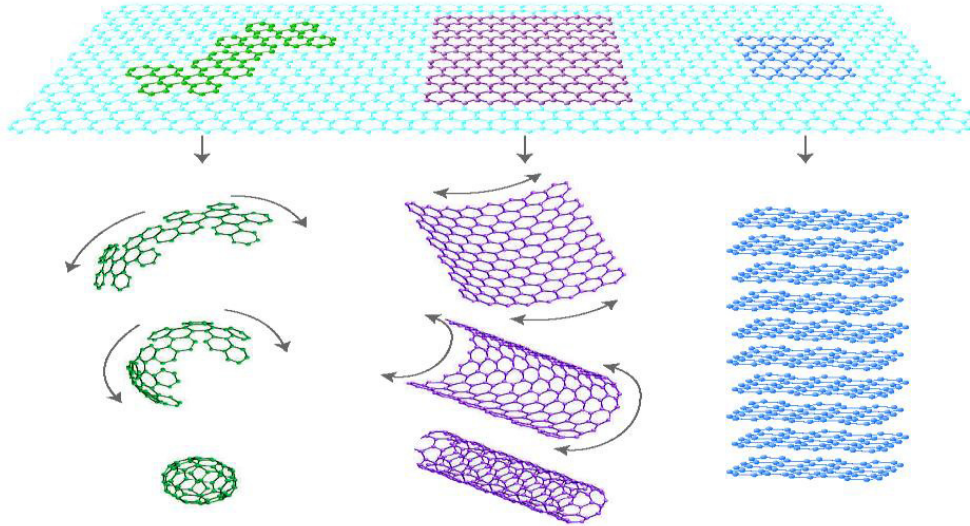
Ο κύριος όγκος του υλικού διασπείρεται σε αλκαλικά διαλύματα για να δώσει μονομοριακά φύλλα, που είναι γνωστά ως οξείδιο του γραφενίου κατ'αναλογία με το γραφένιο, που έχει τη μορφή μονοστρωματικού γραφίτη (Dreyer, Park, et al., 2010).



Σχήμα 2.4: Δομή που προτάθηκε το 1998 (He, et al. 1998), με τις λειτουργικές ομάδες. A: Εποξειδικές γέφυρες, B: ομάδες υδροξυλίου, C: ζεύγη καρβοξυλικών ομάδων.

2.1.6. Γραφένιο και Οξείδιο του γραφενίου

Το γραφένιο αποτελεί μία επίπεδη αλλότροπη μορφή του άνθρακα, όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Επίσης μπορούμε να το θεωρήσουμε ως τη βασική συστατική μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι άλλες αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Όπως βλέπουμε και στο σχήμα 2.5 τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνουμε έναν νανοσωλήνα άνθρακα, ενώ στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου σχηματίζεται η δομή του γραφίτη.



Σχήμα 2.5: Οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα (Jessen 2011).

Οι αναδιπλώσεις που παρατηρούνται στο γραφένιο προσδίδουν κέρδος όσον αφορά στην ελαστική ενέργεια αλλά καταστέλλουν τις θερμικές δονήσεις. Εκτός από την θερμοδυναμική ισορροπία οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι αποδείχθηκαν πως αποτελούν και υλικά εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας. Η ποιότητα αυτή του εξαγωνικού πλέγματος μπορεί να παρατηρηθεί κατά την κίνηση των φορέων φορτίου, που στο γραφένιο δύναται να «ταξιδέψουν» για πολύ μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Η ισχυρή φύση του δεσμού μεταξύ των ανθρακικών ατόμων επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη εξαρθρώσεων και άλλων ατελειών, οι οποίες αδυνατούν να αναπτυχθούν ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Geim και Novoselov 2007).

Στο γραφένιο, τα $2s$ ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ σχηματίζοντας τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, ενώ το 'ηλεκτρονικό νέφος' κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου (Wong and Akinwande 2011).

Μετά την ανακάλυψή του το 2004, η οποία απέφερε στους A. Geim και K. Novoselontο βραβείο νόμπελ, το γραφένιο έχει επιδράσει σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας λόγω των αξιοσημείωτων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Αυτές περιλαμβάνουν μια υψηλή ειδική επιφάνεια (θεωρητικώς 2630 m²/g για γραφένιο single-layer) αξιοσημείωτες ηλεκτρονικές ιδιότητες και δυνατότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων, άνευ προηγουμένου ευκαμψία και στεγανότητα, μεγάλη μηχανική ισχύ και άριστη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Ένας συγκεκριμένος κλάδοςόσο αναφορά την έρευνα του γραφενίου ασχολείται με το οξειδίο του γραφενίου (GO). Το GO μπορεί να θεωρηθεί ως πρόδρομος για τη σύνθεση γραφενίου είτε με χημικές είτε με θερμικές αναγωγικές διαδικασίες. Το GO αποτελείται από ένα μονό στρώμα οξειδίου του γραφίτη. Ενώ ο γραφίτης είναι ένα τρισδιάστατο υλικό με βάση τον άνθρακα που αποτελείται από εκατομμύρια στρώματα γραφενίου, το οξειδίο του γραφίτη είναι λίγο διαφορετικό. Από την οξείδωση του γραφίτη χρησιμοποιώντας ισχυρά οξειδωτικά, οι οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες, εισάγονται στη δομή του γραφίτη και έτσι επεκτείνεται όχι μόνο ο διαχωρισμός των στρωμάτων, αλλά επίσης καθιστά το υλικό υδρόφιλο (που σημαίνει ότι μπορούν να διασπείρονται στο νερό). Αυτή η ιδιότητα επιτρέπει στο οξειδίο του γραφίτη να απολεπιστεί σε νερό ή συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιώντας μια κατεργασία με υπερήχους, παράγοντας τελικά μονό ή λίγο- στρωματικό γραφένιο, που είναι γνωστό ως οξειδίο του γραφενίου (GO). Η κύρια διαφορά μεταξύ του οξειδίου του γραφίτη και του οξειδίου του γραφενίου είναι, ως εκ τούτου, ο αριθμός των στρωμάτων. Ενώ το οξειδίο του γραφίτη είναι ένα πολυστρωματικό σύστημα, σε μια διασπορά οξειδίου του γραφενίου μπορούν να βρεθούν λίγο-στρωματικές νιφάδες και μονο-στρωματικές νιφάδες (http://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.U1faP_l3tgk n.d.).

Ως εκ τούτου, οι οξυγονωμένες ομάδες ευθύνονται για τις διαφορές μεταξύ GO και καθαρού γραφενίου. Σε σύγκριση με το καθαρό γραφένιο οι ομοιοπολικές οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες του GO μπορούν πράγματι να οδηγήσουν σε αξιοσημείωτες ατέλειες στη δομή του. Ακολούθως προκύπτει κάποια απώλεια στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία ενδεχομένως περιορίζει την άμεση εφαρμογή του GO σε ηλεκτρικά ενεργά υλικά και συσκευές. Από την άλλη πλευρά, η παρουσία αυτών των λειτουργικών ομάδων μπορεί επίσης να παρέχει πλεονεκτήματα για χρήσεις του GO σε πολλές άλλες εφαρμογές, για τους λόγους που ακολουθούν. Πρώτον, οι πολικές δραστικές ομάδες οξυγόνου του GO το καθιστούν το έντονα υδρόφιλο, δίνοντας στο GO καλή διασπορά σε πολλούς διαλύτες και ιδιαίτερα στο νερό. Αυτό είναι σημαντικό για την επεξεργασία του και την περαιτέρω παραγωγή του.

Παρά το γεγονός ότι η μοναδική συγγενική φύση των μεταφορών φορτίου και φαινομένων της συμπυκνωμένης ύλης που παρατηρούνται στο καθαρό γραφένιο απουσιάζουν από το GO, η προσβασιμότητα του, η ευκολία σύνθεσης του, η λειτουργικότητα των διαλυμάτων του και οι πολύπλευρες ιδιότητές του καθιστούν ελκυστικό για τη βασική έρευνα, καθώς και για διάφορες εφαρμογές (Chen, Feng and Li 2012).

2.2. Δομή-Ιδιότητες

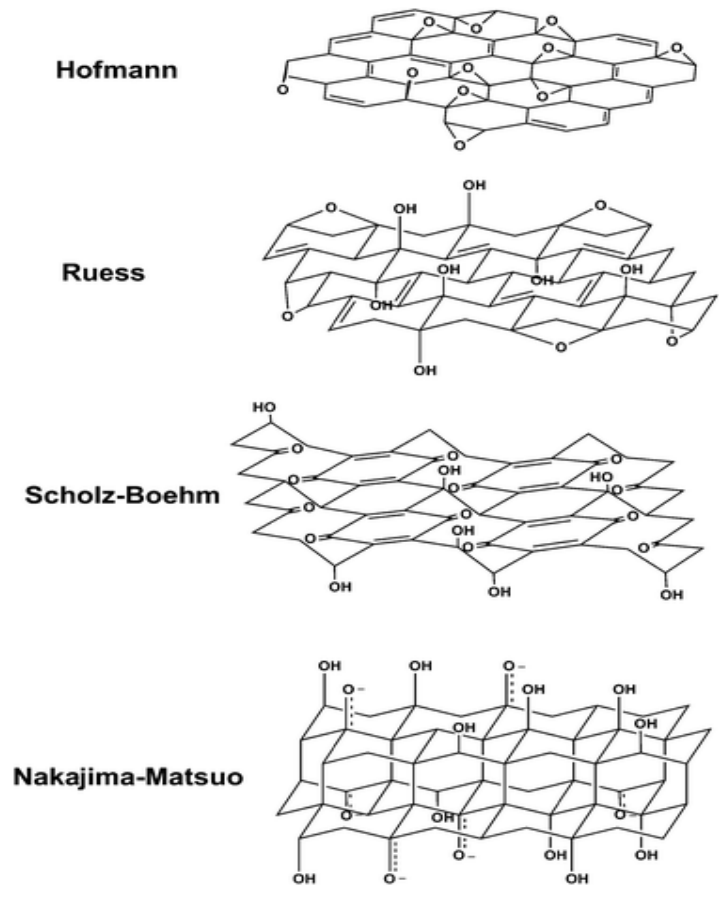
Κάνοντας μια απλή προσέγγιση, το GO μπορεί να θεωρηθεί ως σύσταση απόμειονωμένα φύλλα γραφενίου, με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου οι οποίες βρίσκονται πάνω στη κύρια επιφάνεια αλλά και στις άκρες. Εντούτοις, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η ακριβής ατομική και ηλεκτρονική δομή του GO παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος άγνωστη. Σημαντικές λεπτομέρειες για τη GO δομή, όπως τα πιθανά επικρατέστερα δομικά μοτίβα, είναι ακόμα υπό έρευνα. Προκειμένου να παραχθούν οι σωστές πληροφορίες για τις θεμελιώδεις ιδιότητες του GO, για τη τύχη του στο περιβάλλον σε αλληλεπίδραση με άλλα υλικά, και για να απελευθερωθεί το δυναμικό των εφαρμογών του, είναι κρίσιμο και σκόπιμο να ερευνηθούν οι ατομικές λεπτομέρειες της δομής του GO σε βάθος.

2.2.1. Δομή

Η ακριβής χημική δομή του GO αποτελεί αντικείμενο συζήτησης όλα αυτά τα χρόνια. Ακόμη και σήμερα δεν είναι ξεκάθαρο ποιο μοντέλο δομής είναι το καταλληλότερο. Υπάρχουν πολλοί λόγοι που συμβαίνει αυτό, αλλά ο κυριότερος είναι η πολυπλοκότητα του υλικού (αν λάβουμε υπόψη ότι δείγμα από δείγμα διαφέρει) λόγω της μη στοιχειομετρικής ατομικής σύνθεσής του και της έλλειψης ακριβών αναλυτικών τεχνικών για τον χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών (ή μείγματα υλικών). Παρά τα εμπόδια αυτά, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει προς την κατανόηση της δομής του GO.

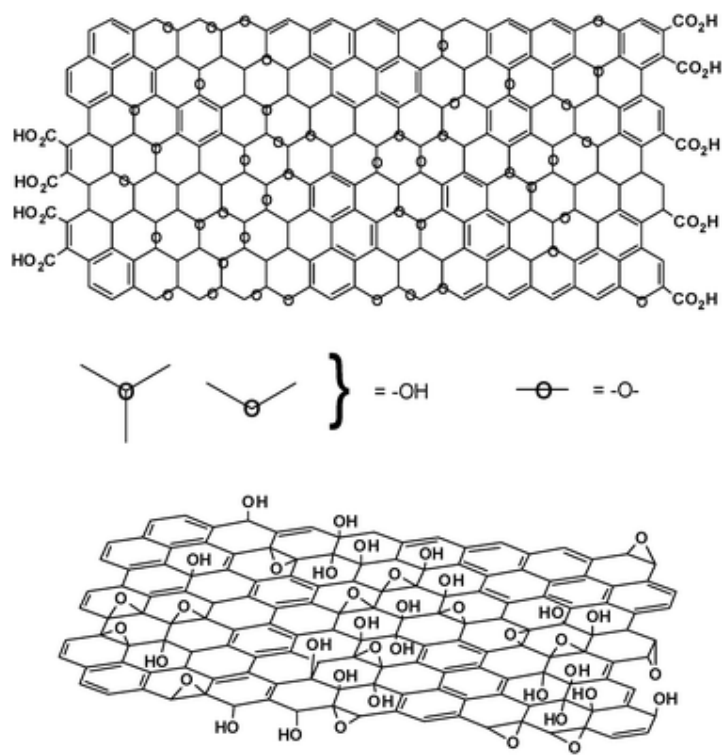
Πολλά από τα πρώτα δομικά μοντέλα του GO πρότειναν πλέγματα τα οποία αποτελούνται από διακριτά επαναλαμβανόμενες μονάδες. Το δομικό μοντέλο των Hofmann και Holst (βλέπε Σχήμα 2.6) αποτελείται από εποξειδικές ομάδες εξαπλωμένες σε όλη τη βασική επιφάνεια του γραφίτη, με μια καθαρή μοριακή φόρμουλα C_2O (Holst and Hofmann 1939). Το μοντέλο του Ruess προτείνει μια παραλλαγή αυτού του μοντέλου (το 1946) η οποία ενσωματώνει ομάδες υδροξυλίου στη βασική επιφάνεια, λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα σε υδρογόνο του GO (Ruess 1946). Το μοντέλο Ruess του αλλάζει επίσης τη δομή της βασικής επιφάνειας σε sp^3 υβριδοποιημένο σύστημα, παρά το sp^2 υβριδοποιημένο μοντέλο του Hofmann και Holst. Τα στρώματα άνθρακα δεν ήταν στην πραγματικότητα επίπεδα, αλλά "ζαρωμένα". Οιοξυγονωμένες ομάδες, υδροξυλίου και οι αιθερικές γέφυρες, ήταν τυχαία κατανεμημένες επάνω στην επιφάνεια του ανθρακικού σκελετού μεταξύ των ατόμων άνθρακος 1 και 3. Αργότερα, προκειμένου να εξηγήσουν τις όξινες ιδιότητες του οξειδίου του γραφίτη, ο Hofmann και οι συνεργάτες του (Clauss, et al. 1957) ενσωμάτωσαν μια ενολ-τύπου και κετο-τύπου δομή στο μοντέλο τους, η οποία περιείχε επίσης υδροξύλια και γέφυρες αιθέρα στις θέσεις 1 και 3. Το 1969, οι Scholz και Boehm προτείνουν ένα μοντέλο όπου έχουν αφαιρεθεί τελείως τις ομάδες εποξειδίου και τις αιθερικές ομάδες, αντικαθιστώντας τις με κάποια κουνουριδή είδη σε μια κυματοειδή σπονδυλική στήλη (Boehm, Scholz and P. 1969). Ένα άλλο αξιοσημείωτο μοντέλο είναι το αυτό που κατασκεύασαν οι Nakajima και Matsuo το οποίο στηρίχθηκε στην υπόθεση ενός πλαισίου πλέγματος που μοιάζει με πολύ -(διανθρακικό μονοφθόριο), $(C_2F)_n$, το οποίο σχηματίζει μια γραφίτηκη παρεμβολική ένωση (GIC) σταδίου 2 (T. Nakajima, Mabuchi και Hagiwara 1988). Οι Nakajima και Matsuo συνέβαλαν επίσης στην κατανόηση της χημικής φύσης του GO

προτείνοντας ένα σταδιακό μηχανισμό διαμόρφωσης μέσω τριών από τα πιο κοινά πρωτόκολλα οξείδωσης (Matsuo and Nakajima 1994).



Σχήμα 2.6 :Παλαιότερα δομικά μοντέλα του GO (T. Szabo 2006).

Τα πιο πρόσφατα δομικά μοντέλα του GO απέρριψαν το μοντέλο του πλέγματος και έχουν επικεντρωθεί σε μη στοιχειομετρικές, άμορφες εναλλακτικές. Σίγουρα το πιο γνωστό μοντέλο είναι του Lerf και Klinowski (βλέπε Σχήμα 2.7). Ο Anton Lerf και ο Jacek Klinowski έχουν κάνει διάφορες δημοσιεύσεις σχετικά με την δομή και συμπεριφορά της ενυδάτωσης του GO, και αυτές είναι οι πιο ευρέως γνωστές στη σύγχρονη βιβλιογραφία. Στις αρχικές μελέτες που έγιναν από το Lerf και τους συνεργάτες του χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματοσκοπίας στερεάς κατάστασης και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) για το χαρακτηρισμό του υλικού (Lerf, Klinowski, et al. 1996). Αυτή ήταν μια πρωτοποριακή μέθοδος για το συγκεκριμένο τομέα, καθώς τα προηγούμενα μοντέλα βασιζόντουσαν κυρίως σε μελέτες στοιχειακής σύνθεσης, αντιδραστικότητας και διάθλασης ακτίνων-Χ. Παρασκευάζοντας μία σειρά παραγώγων του GO, ο Lerf ήταν επίσης σε θέση να απομονώσει δομικά χαρακτηριστικά με βάση την αντιδραστικότητα του υλικού (Lerf, He, et al. 1998).

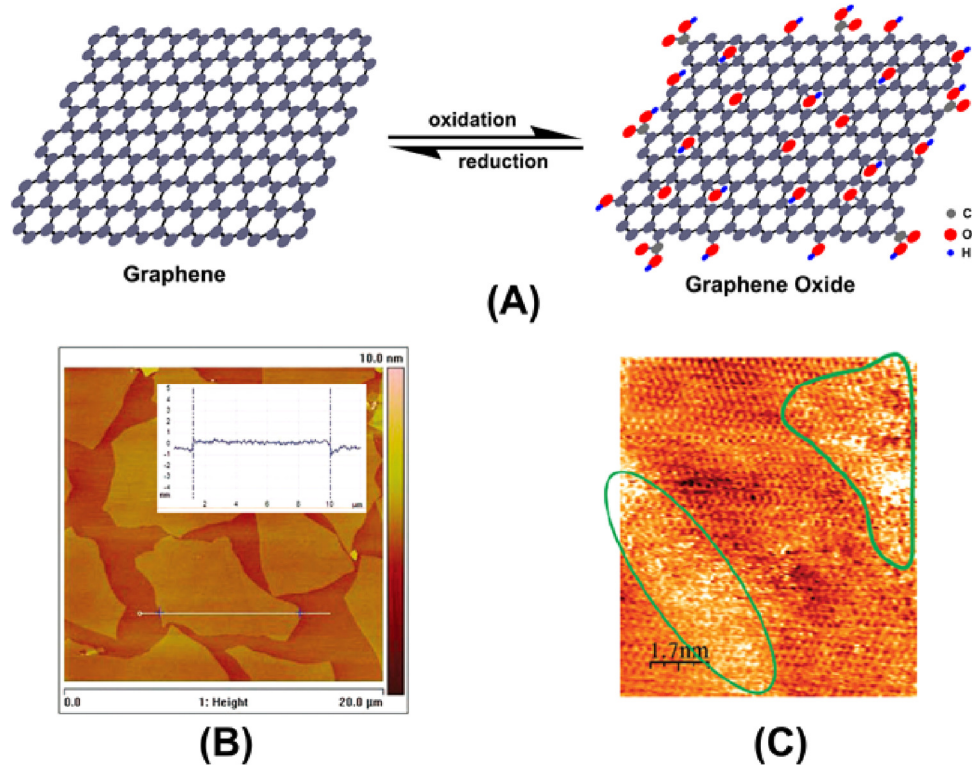


Σχήμα 2.7: Παραλλαγές του μοντέλου Lerf -Klinowski λαμβάνοντας υπόψη ασάφεια σχετικά με την παρουσία (πάνω σχήμα (Lerf, He, et al. 1998)) ή απουσία (κάτω σχήμα (He, Klinowski, et al. 1998)) καρβοξυλικών οξέων στην περιφέρεια του κυρίως πλαισίου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα μοντέλα, ο Szabo και συνεργάτες του (Szabó, et al. 2006) πρότειναν πρόσφατα ένα νέο δομικό μοντέλο το οποίο περιλαμβάνει ένα δίκτυο άνθρακα που αποτελείται από δύο είδη περιοχών: (i) trans-συνδεδεμένα ανάκλιτρα κυκλοεξανίου και (ii) ταινίες από επίπεδα εξάγωνα με C = C διπλούς δεσμούς καθώς και λειτουργικές ομάδες όπως τριτοταγές OH, 1,3-αιθέρας, κετόνες, κινόνες, και φαινόλες (αρωματική διόλη). Ακόμη πιο πρόσφατα, ο Dreyer και συνεργάτες του (Dreyer, Park, et al. 2010) αξιολόγησαν-επαναξέτασαν τις διαρθρωτικές αναλογίες και τις διαφορές μεταξύ των παραπάνω δομικών μοντέλων του οξειδίου του γραφίτη.

Ενώ οι μελέτες που αναφέρονται παραπάνω περιγράφουν πολλά από τα θεμελιώδη δομικά χαρακτηριστικά του οξειδίου του γραφίτη, είναι σαφές ότι μια καλύτερη εικόνα της λεπτής δομής του GO είναι απαραίτητη. Μια διαφορά από ένα ιδανικό φύλλο γραφενίου, το οποίο αποτελείται μόνο από τριγωνικά συνδεδεμένα sp^2 άτομα άνθρακα (Lui, και συν. 2009), είναι το ότι το GO φύλλο αποτελείται από ένα δίκτυο άνθρακα, που έχει σαν βάση εξαγωνικούς δακτυλίους, έχοντας και sp^2 - υβριδικά άτομα άνθρακα (σε μεγάλο βαθμό) και (εν μέρει) sp^3 - υβριδικούς άνθρακες που φέρουν λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (Σχήμα 2.8 A) (Szabó, et al. 2006) (Elias, et al. 2009). Στο GO, τα άτομα άνθρακα που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (όπως υδροξύλιο, εποξειδικές, και καρβοξυλικές ομάδες) είναι sp^3 υβριδοποιημένα. Αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως οξειδωμένες περιοχές, και διαταράζουν το sp^2 συζευγμένο δίκτυο του πλέγματος του φύλλου γραφενίου. Το τελευταίο μπορεί να θεωρηθεί ως μη οξειδωμένη περιοχή (Gómez-Navarro, Weitz, et al. 2007) (Eda, et al. 2010). Αυτά τα sp^3 υβριδικά συμπλέγματα άνθρακα είναι ομοιόμορφα αλλά τυχαία τοποθετημένα είτε πάνω είτε κάτω από το στρώμα του γραφενίου (Schnierr, et al. 2006). Προκειμένου να διερευνηθεί δομή

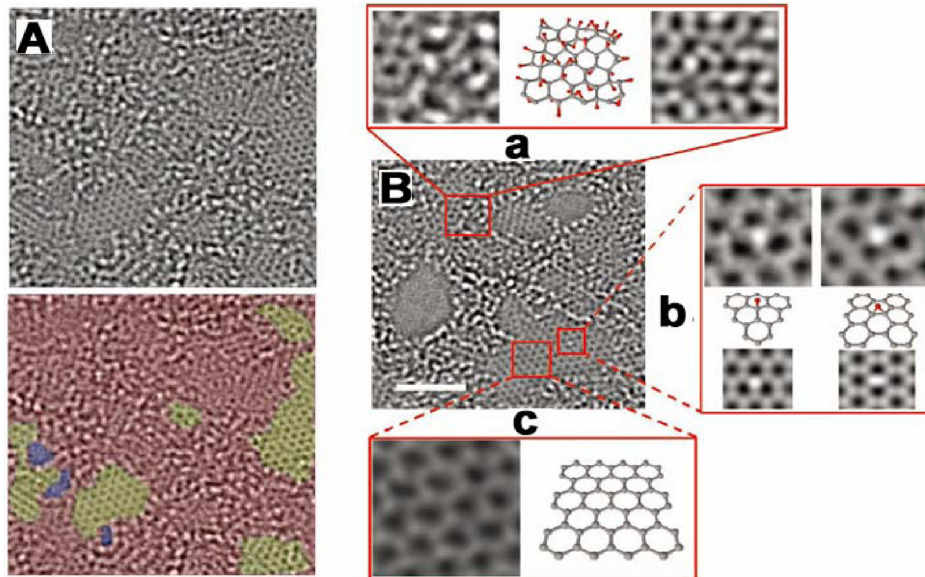
του GO σε περισσότερο βάθος, διάφορες μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα, η τεχνική μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), δίνει άμεσα το εμφανές πάχος του GO μόνης στρώσης (περίπου 1 nm, το σχήμα 2.8B), καθώς και τον αριθμό των στρωμάτων. Από την άλλη πλευρά, το αγώγιμο AFM αποκαλύπτει τις ηλεκτρικές ανωμαλίες του GO. Επίσης, η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (STM) έχει χρησιμοποιηθεί για να εξεταστούν τα δομικά χαρακτηριστικά των φύλλων του GO.



Σχήμα 2.8: (A) Σχήμα του δομικού πρότυπου του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου (GO), δείχνοντας ότι το γραφένιο αποτελείται μόνο από τριγωνικά συνδεδεμένα sp^2 άτομα άνθρακα ενώ το GO αποτελείται από ένα μερικώς σπασμένο δίκτυο sp^2 -άνθρακα με φαινολικές ομάδες, υδροξυλικές και ομάδες εποξειδίου επί του βασικού στρώματος και ομάδες καρβοξυλικού οξέος στα άκρα. (B) AFM εικόνα ενός φύλλου GO. Το φαινομενικό πάχος ενός μοναδικού φύλλου είναι περίπου 1 nm (Cote, Kim and Huang 2008) (Gómez-Navarro, Weitz, et al. 2007) (C) STM εικόνα ενός μονοστρωματικού GO σε ιδιαίτερα προσανατολισμένο πυρολυτικού υπόστρωμα γραφίτη (HOPG) (Gómez-Navarro, Weitz, et al. 2007). Με πράσινο περίγραμμα σημειώνονται οι οξειδωμένες περιοχές.

Πρόσφατα, η άμεση απεικόνιση των ατόμων πλέγματος και τοπογραφικών λαττωμάτων στο μονοστρωματικό GO έχει επιτευχθεί χρησιμοποιώντας υψηλής ευκρίνειας μικροσκοπία ηλεκτρονίων μετάδοσης (HRTEM) (Erickson, et al. 2010). Αυτή είναι μια σημαντική ανακάλυψη για την εξερεύνηση της δομής του GO. Μέσω της HRTEM, οι Erickson et al. προσδιόρισαν τα ειδικά χαρακτηριστικά, σε ατομική κλίμακα, της μονοστιβάδας του GO, η οποία αποτελείται από τρεις μεγάλες περιοχές: τρύπες, γραφιτικές περιοχές, και υψηλής αντίθεσης διαταραγμένες περιοχές με ποσοστά κατά προσέγγιση από 2%, 16% και 82% του συνολικού εμβαδού, αντίστοιχα (βλέπε Σχήμα 2.9). Οι συγγραφείς πρότειναν ότι οι τρύπες στο GO σχηματίζονται λόγω της απελευθέρωσης CO και CO₂ κατά τη διάρκεια επιθετικής οξείδωσης και της απολέπισης του φύλλου GO. Επίσης, πρότειναν ότι οι γραφιτικές περιοχές προέρχονται από την ατελή οξείδωση του βασικού στρώματος με

τη διατηρημένη κυψελώδη δομή του γραφενίου, ενώ οι διαταραγμένες περιοχές του βασικού στρώματος είναι μια περιοχή με υψηλή πυκνότητα σε λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. Αυτές αποτελούνται από υδροξύλια, (1,2) εποξικά, και καρβονύλια, με κάθε άνθρακα πιθανότατα να οξειδώνεται χωρίς κάποια σειρά μεταξύ των λειτουργικών ομάδων. Επιπλέον, προτάθηκαν πιθανές ατομικές δομές για τις διαταραγμένες λειτουργικές ομάδες. Οι Gomez –Navarro et al. (Gómez-Navarro, Meyer, et al. 2010) χρησιμοποίησαν μια παραλλαγμένη-διορθωμένη HRTEM για να διαλευκάνουν περαιτέρω τις τοπολογικές ατέλειες στο GO. Αυτές περιλαμβάνουν τις κυριότερες συστάδες πενταγώνων και επταγώνων, όπως καθώς και τις στρεβλώσεις στο πλαίσιο και την τάση στο περιβάλλον πλέγμα.



Σχήμα 2.9: (A) διορθωμένη εικόνα TEM μίας μονοστιβάδας GO. Στο κάτω μέρος, οι οπές υποδεικνύονται σε μπλε, χρώμα, οι γραφιτικές περιοχές σε κίτρινο και το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει τις διαταραγμένες περιοχές με λειτουργικές ομάδες οξυγόνου. (B) Μια άλλη διορθωμένη TEM εικόνα μιας μονοστιβάδας GO για λεπτομερή εξέταση της κατασκευής. Η κλίμακα είναι 2 nm. Η εικόνα **a** δείχνει, από αριστερά προς τα δεξιά, ένα 1 nm² οξειδωμένης περιοχής του υλικού, μετά μια προτεινόμενη πιθανή ατομική δομή αυτής της περιοχής με άτομα άνθρακα με γκρι και οξυγόνο με κόκκινο και, τέλος, ο μέσος όρος μιας προσομοιωμένης TEM εικόνας της προτεινόμενης δομής. Η εικόνα **b** επικεντρώνεται στην λευκή κηλίδα που φαίνεται στη γραφιτική περιοχή. Αυτό το σημείο μετακινείται κατά μήκος της γραφιτικής περιοχής, αλλά έμεινε στάσιμο για τρία πλαίσια (6 s) σε μία θέση υδροξυλίου (αριστερό τμήμα της εικόνας β) και για επτά πλαίσια (14 s) σε μία (1,2)-εποξειδική θέση (δεξιό τμήμα της εικόνας b). Οι μορφές μπάλας- και-ραβδιού κάτω από τις εικόνες του μικροσκοπίου αντιπροσωπεύουν την προτεινόμενη ατομική δομή για αυτές τις λειτουργικές ομάδες. Η προσομοίωση της εικόνας TEM για την προτεινόμενη δομή συμφωνεί καλά με τα δεδομένα της TEM. Η εικόνα **c** δείχνει μια περιοχή 1 nm² γραφίτη και την ατομική δομή της περιοχής αυτής (Erickson, et al. 2010) (Gómez-Navarro, Meyer, et al. 2010).

2.2.2. Ιδιότητες

Λόγω της ειδικής 2D δομής του και της ύπαρξης διαφόρων οξυγονωμένων λειτουργικών ομάδων, το GO έχει κάποιες πολύ καλές ιδιότητες. Αυτές περιλαμβάνουν ηλεκτρονικές, οπτικές, θερμικές, μηχανικές, και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, καθώς και χημική αντιδραστικότητα. Σε αυτή την εργασία θα αναφερθούμε εν συντομία στις ηλεκτρονικές, οπτικές, και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, καθώς και στην χημική αντιδραστικότητα του GO.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες όπως η αγωγιμότητα των φύλλων GO εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική και ατομική δομή τους. Ακριβέστερα, θα εξαρτηθεί από το βαθμό δομικής διαταραχής που προκύπτει από την παρουσία ενός σημαντικού κλάσματος άνθρακα sp^3 . Σε γενικές γραμμές, τα «όπως - συντίθενται» GO φιλμ μονώνονται με ένα ενεργειακό χάσμα στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατάστασης και εμφανίζουν αντίσταση φύλλου (R_s) σε τιμές περίπου $10^{12} \Omega \text{ sq}^{-1}$ ή και μεγαλύτερες. Η εγγενής μονωτική φύση του GO σχετίζεται με την ποσότητα των sp^3 δεσμών C- O. Αυτό με τη σειρά του αντιπροσωπεύει τα εμπόδια στη μεταφορά (Mattevi, et al. 2009), που οδηγεί στην απουσία ή διατάραξη των διηθημένων οδών μεταξύ των συμπλεγμάτων sp^2 άνθρακα, τα οποία επιτρέπουν τη μεταφορά φορέων (Eda, et al. 2010). Ωστόσο, η αναγωγή του GO (δηλαδή, η σταδιακή απομάκρυνση του οξυγόνου) χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από χημικές και θερμικές επεξεργασίες, διευκολύνει τη μεταφορά του φορτίου μπορεί να οδηγήσει σε μια μείωση της R_s κατά αρκετές τάξεις μεγέθους και ως εκ τούτου να μετατρέψει το υλικό σε ένα ημιαγωγό και τελικά σε ένα "γραφενικό" ημιμέταλλο (Chen, Feng and Li 2012).

Εκτός από αυτές τις ηλεκτρονικές ιδιότητες, το GO επιδεικνύει επίσης μοναδικές οπτικές ιδιότητες όπως αποδεικνύεται από την πρόσφατη επίδειξη της φωτοφωταύγειας (PL) από το GO (Loh, et al. 2010). Αυτή η φωταύγεια προκύπτει σε ένα εύρος από το εγγύς-UV-προς-μπλε ορατό (VIS) στο εγγύς υπέρυθρο (IR) μήκος κύματος. Αυτή η ιδιότητα θα μπορούσε να αποδειχθεί χρήσιμοι για βιοαισθητήρες, ετικέτες φθορισμού και οπτοηλεκτρονικές χρήσεις. Αυτά τα χαρακτηριστικά σχετικά με τη PL προέρχονται από τον ανασυνδυασμό ζευγών ηλεκτρονίου-οπής (e^-h^+), βρίσκονται εντός μιας μικρής συστάδας άνθρακα sp^2 ενσωματωμένα μέσα σε μια μήτρα sp^3 . Επιπλέον το GO διαθέτει ειδικά υπερτάχιστα οπτικά δυναμικά και μη γραμμικές οπτικές (NLO) ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να αποδειχθούν χρήσιμες για απίθανές εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Στο GO, διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν δύο καθεστώτα NLO (sp^2 και sp^3 περιοχές) με διαφορετικά υπερτάχιστα οπτικά δυναμικά.

Πρόσφατα, έχει υπάρξει μεγάλο ενδιαφέρον για τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του GO σε σχέση με ηλεκτρόδια. Λόγω της καλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων και των μοναδικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του, όπως το μονο-ατομικό πάχος και η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το GO μπορεί να φιλοξενήσει ενεργά είδη και να διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων (ET) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Zuo, et al. 2010). Το GO έχει επίσης εξαιρετικές ηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι το GO παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροχημική χωρητικότητα με εξαιρετικό κύκλο επιδόσεων και ως εκ τούτου έχει τη δυνατότητα εφαρμογής στους υπερπυκνωτές.

Λόγω της παρουσίας σε μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων οξυγόνου και δομικών ελαττωμάτων, το GO παρουσιάζει αυξημένη χημική δραστηριότητα σε σύγκριση με το

καθαρό γραφένιο. Μια από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις του GO είναι η αναγωγή του. Το GO μπορεί να αναχθεί σε γραφένιο με διάφορες προσεγγίσεις. Ένα άλλο σημαντικό σημείο είναι η χημική αντιδραστικότητα του GO, δηλαδή η τάση που έχει για χημική ενεργοποίηση. Αυτό συνεπάγεται προσθήκη άλλων ομάδων στο GO χρησιμοποιώντας διάφορες χημικές αντιδράσεις. Είναι γνωστό ότι το GO έχει χημικά αντιδραστικές λειτουργικές ομάδες οξυγόνου, όπως καρβοξυλικό οξύ, επόξυ ομάδες και ομάδες υδροξυλίου. Έτσι, μια ιδανική προσέγγιση για τη χημική ενεργοποίηση θα χρησιμοποιούσε ορθογώνιες αντιδράσεις αυτών των ομάδων για να ενεργοποιήσει επιλεκτικά κάποιες ομάδες πάνω στις ομάδες οξυγόνου (Dreyer, et al. 2010).

2.3. Μέθοδοι Παραγωγής

Παρά τη σχετική καινοτομία του γραφενίου ως υλικό με μεγάλο ενδιαφέρον και προοπτικές, το GO έχει μια ιστορία που εκτείνεται πίσω πολλές δεκαετίες σε μερικές από τις πρώτες μελέτες που αφορούν τη χημεία του γραφίτη (Stumpp, Boehm and E. 2007), (Schafheutl, J. Prakt. Chem 1840), (Schafheutl, Phil. Mag 1840). Η πρώτη, πολύ γνωστή μελέτη έγινε το 1859, όταν ο Βρετανός χημικός B.C Brodie ερευνήσε τη δομή του γραφίτη από τη διερεύνηση της αντιδραστικότητας των νιφάδων γραφίτη. Μία από τις αντιδράσεις που εκτέλεσε ήταν η προσθήκη «χλωρικής ποτάσας» (χλωρικό κάλιο, KClO_3) σε εναιώρημα γραφίτη με ατμίζον νιτρικό οξύ (HNO_3). Ο Brodie διαπίστωσε ότι το προκύπτον υλικό αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής μάζας της νιφάδας του γραφίτη. Απομόνωσε κρυστάλλους του υλικού, αλλά οι ιδιότητες των κρυστάλλων του κρυσταλλικού πλέγματος δεν ήταν σε θέση να μετρηθούν μέσω αντανάκλαστικής γωνιομετρίας. Διαδοχικές οξειδωτικές κατεργασίες οδήγησαν σε περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο, φτάνοντας σε ένα όριο μετά από τέσσερις αντιδράσεις. Οι C : H : O σύνθεση προσδιορίστηκε ότι είναι 61.04 : 1.85 : 37.11 και ο καθαρός μοριακός τύπος $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$. Ο Brodie ανακάλυψε ότι το υλικό αυτό μπορεί να διασπαρθεί σε καθαρό ή βασικό νερό, αλλά όχι σε όξινα μέσα, που τον οδήγησε στο να του δοθεί η ονομασία «γραφικό οξύ». Μετά από θέρμανση σε μια θερμοκρασία 220°C , η C : H : O σύνθεση αυτού του υλικού άλλαξε σε 80,13 : 0,58 : 19,29 ($\text{C}_{5.51}\text{H}_{0.48}\text{O}_{1.00}$), σε συνδυασμό με την απώλεια ενός ανθρακικού οξέος και «ανθρακικού οξειδίου» (Brodie 1859).

Σχεδόν 40 χρόνια μετά τη πρωτοποριακή ανακάλυψη του Brodie, την ικανότητα οξείδωσης του γραφίτη, ο L. Staudenmaier βελτίωσε τη KClO_3 - ατμίζον HNO_3 προετοιμασία του Brodie μέσω προσθήκης του χλωρικού σε πολλαπλά δείγματα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (επίσης, πρόσθεσε πυκνόθειικό οξύ, για να αυξηθεί η οξύτητα του μίγματος). Αυτή η μικρή αλλαγή στη διαδικασία κατέληξε σε μια συνολικής έκτασης οξείδωση παρόμοια με τη νοξείδωση πολλαπλής προσέγγισης του Brodie (C : O ~ 2 : 1), αλλά εκτελείται πιο πρακτικά σε ένα ενιαίο δοχείο αντίδρασης (Staudenmaier 1898).

Σχεδόν 60 χρόνια μετά το Staudenmaier, οι Hummers και Offeman ανέπτυξαν μια εναλλακτική μέθοδο οξείδωσης μέσω αντίδρασης του γραφίτη με ένα μείγμα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και πυκνού θειικού οξέος (H_2SO_4), και πάλι, επιτυγχάνοντας παρόμοια επίπεδα οξείδωσης (Hummers and Offeman 1958). Αν άλλοι έχουν αναπτύξει ελαφρώς τροποποιημένες μεθόδους, αυτές οι τρεις μέθοδοι περιλαμβάνουν τις κύριες διαδρομές για τη παραγωγή GO.

2.4. Χρήσεις

Το GO βρίσκει εφαρμογή κυρίως στην κατασκευή διαφανών αγώγιμων μεμβρανών. Είναι δυνατόν να εναποτεθεί φιλμ GO σε οποιοδήποτε υπόστρωμα και στη συνέχεια να μετατραπεί σε έναν αγωγό. Αυτές οι επικαλύψεις μπορούν να χρησιμοποιούνται σε ηλιακά κύτταρα, ευέλικτα ηλεκτρονικά, χημικούς αισθητήρες, συσκευές υγρού κρυστάλλου, και ως αντικαταστάτης ενόσινιδίου κασσιτέρου - οξείδιου (ITO). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το ITO είναι το παρόν υλικό της επιλογής για συσκευές με οθόνη αφής.

Το GO μπορεί να συνδυαστεί εύκολα με μια σειρά πολυμερών, σχηματίζοντας νανοσύνθετα, και σε μεγάλο βαθμό να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά, όπως την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας, τη θερμική σταθερότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αρχικού πολυμερούς. Νιφάδες GO σε στερεά κατάσταση μπορούν να επικολληθούν μεταξύ τους σχηματίζοντας εξαιρετικά σταθερές και λεπτές δομές που μοιάζουν με χαρτί και μπορούν να είναι τσαλακωμένες, διπλωμένες και τεντωμένες. Τέτοια φιλμ GO βρίσκουν εφαρμογές σε αγωγούς ζιόντων, σε εφαρμογές αποθήκευσης υδρογόνου, και σε μεμβράνες νανοδιήθησης.

Το GO και αναγμένες μορφές του έχουν πολύ μεγάλη περιοχή επιφάνειας. Αυτό το μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας επιτρέπει σε αυτά τα υλικά να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ηλεκτροδίων σε διπλά στρώματα πυκνωτές και μπαταρίες, καθώς και σε ηλιακά κύτταρα και σε κύτταρα καυσίμου. Η κατασκευή GO μπορεί να γίνει εύκολα σε μεγάλες ποσότητες σε σύγκριση με άλλα υλικά γραφενίου, και ως εκ τούτου, μπορεί σύντομα να χρησιμοποιηθεί για ενεργειακούς σκοπούς. Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου μπορεί στο μέλλον να βρει εφαρμογή στην αποθήκευση καυσίμου υδρογόνου στα υβριδικά αυτοκίνητα.

Επίσης το GO έχει ανακαλυφθεί ότι είναι φωσφορίζον και ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιοαισθητήρες, βοηθώντας στην εξεύρεση θεραπείας για τον καρκίνο, μέσω της έγκαιρης ανίχνευσης της νόσου. Το GO έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε βιοαισθητήρες φθορισμού, προκειμένου να ανιχνεύσει τις πρωτεΐνες και το DNA, με την υπόσχεση της καλύτερης διάγνωσης του HIV. Επιπροσθέτως, το GO δοκιμάζεται σαν ένας φορέας φαρμάκου. Είναι καλύτερο σε σχέση με πολλά άλλα αντικαρκινικά φάρμακα, δεδομένου ότι δεν στοχεύει υγιή κύτταρα, μόνον όγκους, και έχει χαμηλή τοξικότητα (στην οποία θα αναφερθούμε παρακάτω).

Η ανάπτυξη των *E. Coli* βακτηρίων μπορεί να μειωθεί όταν διαταράσσεται από GO. Δεδομένου ότι η κατασκευή του GO είναι φθηνή, μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες όταν οι εφαρμογές του γίνουν εμπορικές. Αυτό θα επιτρέψει περισσότερες ευκαιρίες για την ανάπτυξη αντιβακτηριακών υλικών και μπορεί να βοηθήσει στην επούλωση των πληγών από την καταστροφή των βακτηρίων. Τέτοια υλικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε ένα λεπτό χαρτί που χρησιμοποιείται για τη συσκευασία κρέατων, η οποία θα είναι περισσότερο υγιεινή από τις σημερινές τεχνικές συσκευασίας.

Τέλος το GO μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως ένα επιφανειοδραστικό, με τρόπο με αυτού του σαπουνιού του σαμπουάν που μπορεί να κάνει ένα λεκέ να διασπείρεται στο νερό. Αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας παράγων για διασπορά των

αδιάλυτων υλικών, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2934> n.d.).

2.5. Επίδραση στον Άνθρωπο

Επί του παρόντος, περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με την in vitro και in vivo τοξικότητα του γραφενίου είναι διαθέσιμες. Φαίνεται να είναι τοξικό για ποντίκια, διεγείρει οξειδωτικό στρες σε A549 κύτταρα και έχει δείξει αιμολυτική δραστηριότητα σε ανθρώπινα ερυθρά κύτταρα και ινοβλάστες δέρματος (Duch, et al. 2011) (Chang, et al. 2011) (Liao, et al. 2011). Ωστόσο, για μια πιο ολοκληρωμένη θεώρηση, χρειάζονται περισσότερες και πιο διευρημένες μελέτες.

Η τοξικότητα του γραφενίου εξαρτάται από την επιφάνεια του γραφίτη (τη χημική δομή ή τη φύση των λειτουργικών ομάδων πάνω σε αυτό), το μέγεθος, τον αριθμό των στρωμάτων, τον τύπο των κυττάρων, την οδό χορήγησης (για in vivo πειράματα), τη δόση, το χρόνο έκθεσης, και τη μέθοδο σύνθεσης (Seabra, et al. 2014).

Τα μικρά και υδρόφιλα νανοϋλικά γραφενίου (ειδικότερα, εκείνα που είναι καλυμμένα με βιοσυμβατά μόρια) τείνουν να σχηματίζουν μια σταθερή διασπορά κolloειδούς, αποφεύγοντας τη συσσωμάτωση με τα κύτταρα στο αίμα (Seabra, et al. 2014).

Η τρέχουσα βιβλιογραφία προτείνει ότι η δημιουργία δραστικών ειδών οξυγόνου στα κύτταρα-στόχους είναι ο πιο σημαντικός μηχανισμός κυτταροτοξικότητας του γραφενίου (Seabra, et al. 2014).

3. Προσρόφηση

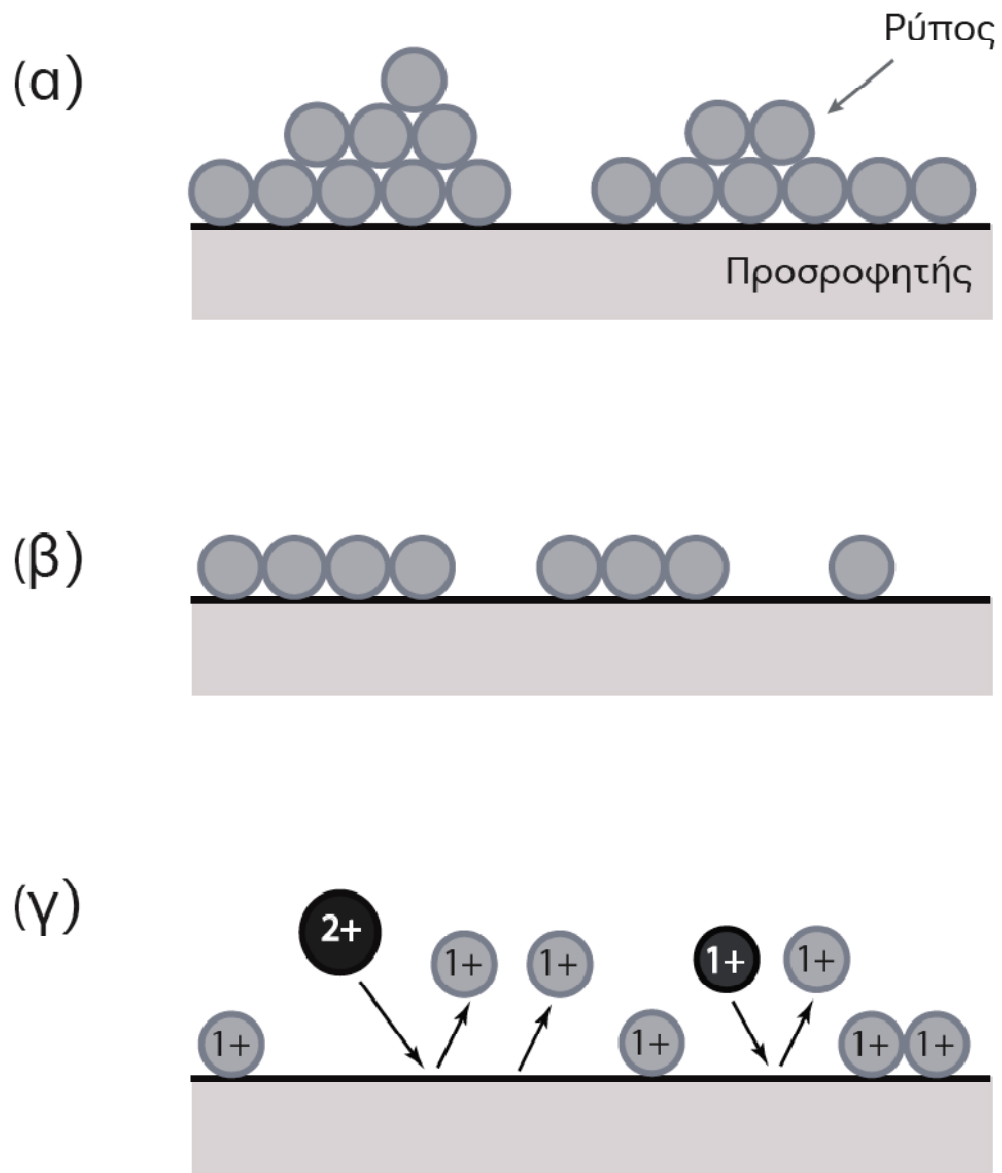
3.1. Βασικές αρχές της προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων (Stumm 1992).

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται, για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού – υγρού και στερεού – αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού (Τεχνολογίας π.δ.). Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent) (Λέκκας 1996).

Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής (Λέκκας 1996):

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



Σχήμα 3.1: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μόνο μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ιδίου ηλεκτρικού φορτίου(Χρυσικόπουλος 2013).

Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔΗ)	χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	υψηλή, > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

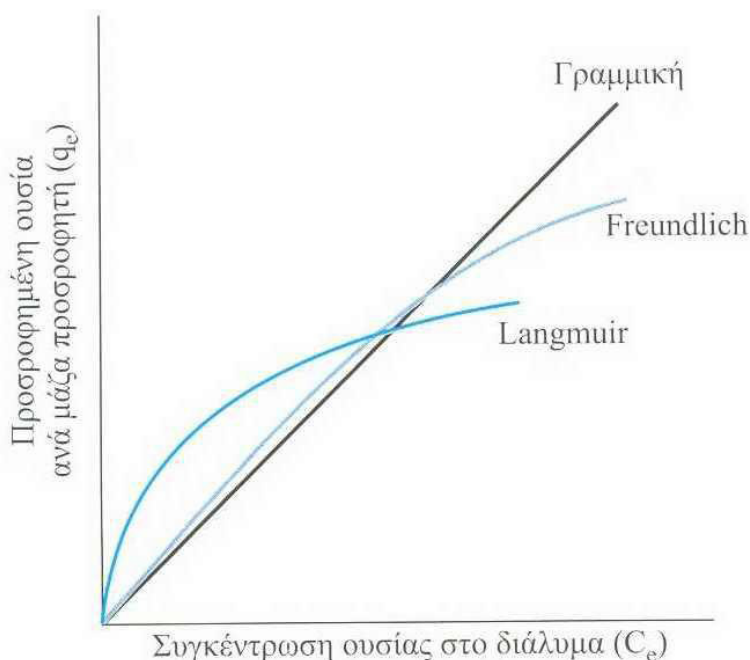
Πίνακας 3.1: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης (Βλαχογιάννη και Βαλαβανίδης 2010).

3.2. Ισορροπία Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος (Διαμαντόπουλος 2004). Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, πιο σημαντικές από τις οποίες είναι :

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

Στο σχήμα 3.2 φαίνεται η γραφική απεικόνιση αυτών των ισόθερμων.



Σχήμα 3.2 : Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη 2005).

3.2.1. Γραμμική Ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής :

$$q_e = K_d * C_e \quad (3.1)$$

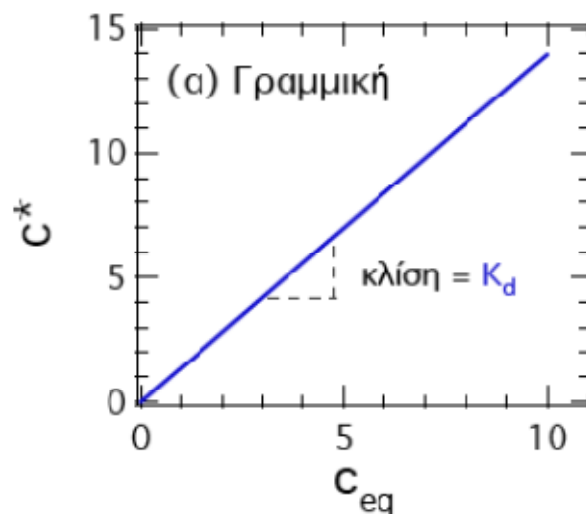
όπου :

q_e ή C^* = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

K_d = ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L^3]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Έτσι, μια γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα (Γιδαράκος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση - Επεξεργασία - Διάθεση» 2006).



Σχήμα 3.3: Ισοθερμική γραμμική προσρόφηση με $K_d=1,6$ L/g (Χρυσικόπουλος 2013).

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d μπορεί να προσδιοριστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα.

3.2.2. Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος (Γιδαράκος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση - Επεξεργασία - Διάθεση» 2006). Είναι μια εκθετική εξίσωση και ως εκ τούτου βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση, μπορεί να λάβει χώρα «άπειρη» προσρόφηση. Η εξίσωση εφαρμόζεται ευρέως σε ετερογενή συστήματα, καθώς επίσης και σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων (Λέκκας 1996).

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή :

$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

όπου :

q_e ή C^* = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

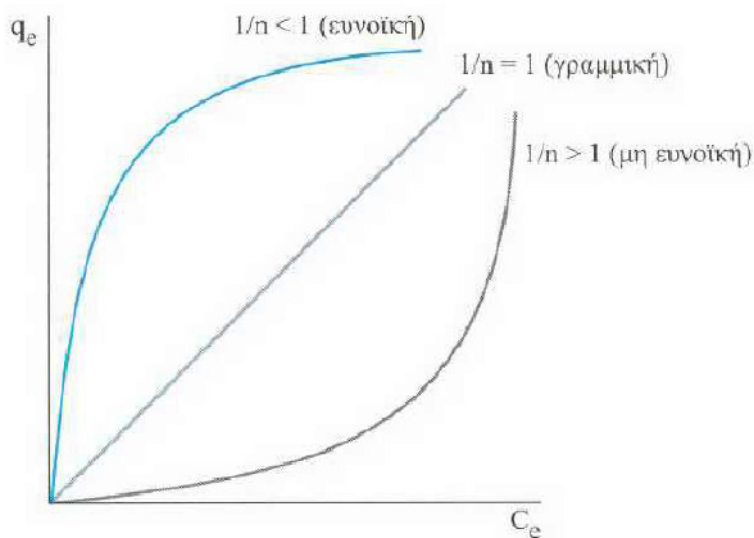
C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

K ή K_f = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί, (προσροφητική ικανότητα) [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]

$1/n$ ή $1/n_f$ ή m = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (Σχήμα 3.4) :

- αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (σε αυτήν την περίπτωση το K ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

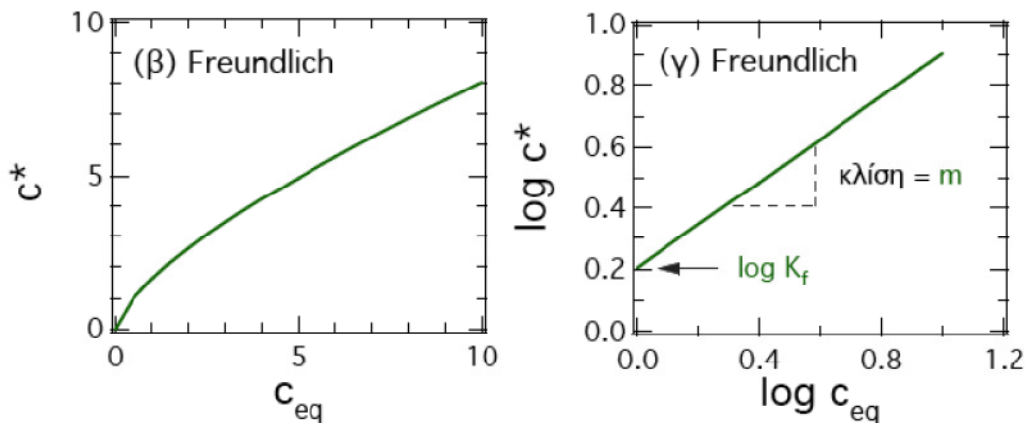


Σχήμα 3.4 : Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ (Γιδαράκος και Αίβαλιώτη 2005).

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich προκύπτει με λογαρίθμηση της εξίσωσης :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.3)$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση (Γιδαράκος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση - Επεξεργασία - Διάθεση» 2006).



Σχήμα 3.5: Ισοθερμικές προσροφήσεις: τύπου Freundlich με $K_f=1,6$ (L/g)^m και $m=0,7$ (Χρυσικόπουλος 2013).

3.2.3. Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στις παρακάτω παραδοχές (Διαμαντόπουλος 2004) (Λέκκας 1996)(Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας Α.Π.Θ):

- οι ουσίες προσροφώνται σε έναν σταθερό αριθμό σαφώς καθορισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή
- η προσρόφηση περιορίζεται σε ένα μόνο επίπεδο ή στοιβάδα (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας)
- η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του
- όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης σε όλες τις θέσεις είναι ίδια και ανεξάρτητη από την παρουσία προσροφημένων ουσιών σε γειτονικές θέσεις (επιφανειακή κάλυψη)
- δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων
- η θερμότητα προσρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές γιαετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς. Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση (Λέκκας 1996):

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.4)$$

όπου :

q_e ή C^* = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

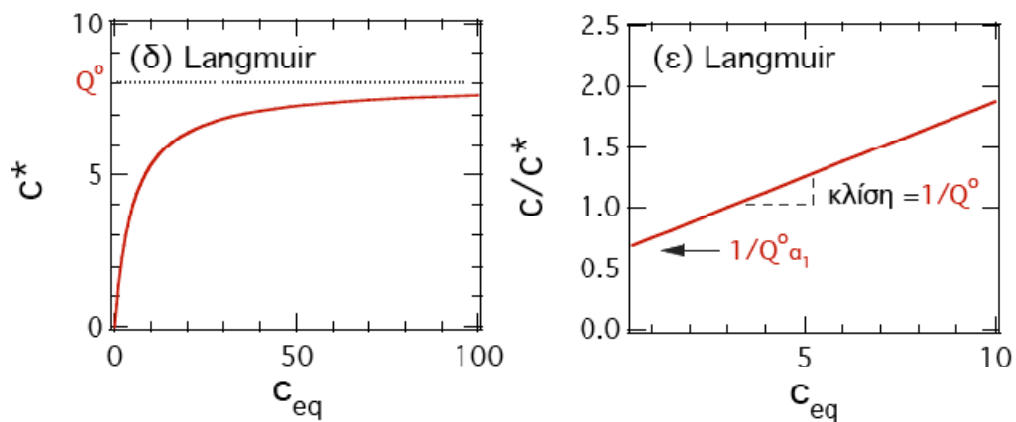
Q ή Q_m = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που εκφράζει την μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ουσίας [M/M]

b ή K_L = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή [L³/M]

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατόν να γίνει γραμμική με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (3.5)$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $\frac{1}{Q}$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $\frac{1}{Q \cdot b}$ είναι η τεταγμένη της ευθείας.



Σχήμα 3.6: Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Langmuir με $Q^0=8$ mg/g και $\alpha_1=0,2$ L/mg (Χρυσικόπουλος 2013).

3.3. Κινητική Προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα και η προσρόφηση κάποιες φορές είναι αντιστρέψιμη. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή με το χρόνο (Διαμαντόπουλος 2004).

Τις τελευταίες δεκαετίες, πολλά μαθηματικά μοντέλα έχουν προταθεί για να περιγράψουν δεδομένα προσρόφησης, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως μοντέλα προσρόφησης λόγω αντίδρασης και μοντέλα προσρόφησης λόγω διάχυσης. Και τα δύο είδη μοντέλων εφαρμόζονται για να περιγράψουν τη κινητική της προσρόφησης, ωστόσο έχουν διαφορετικό χαρακτήρα. Τα μοντέλα προσρόφησης λόγω διάχυσης είναι πάντα κατασκευασμένα με βάσει τρία διαδοχικά βήματα (Lazaridis και Asouhidou 2003):

- διάχυση σε όλη την υγρή μεμβράνη που περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητή, δηλαδή διάχυση μέσω φιλμ
- διάχυση στο υγρό που περιέχεται στους πόρους και / ή κατά μήκος των τοιχωμάτων των πόρων, η οποία είναι η λεγόμενη εσωτερική διάχυση ή ενδο-σωματιδίων διάχυση
- προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ προσροφούμενου υλικού και δραστικών θέσεων

Ωστόσο, τα μοντέλα αντίδρασης λόγω προσρόφησης προέρχονται από τη κινητική χημικής αντίδρασης και βασίζονται στην όλη διαδικασία της προσρόφησης χωρίς να ληφθούν υπόψη αυτά τα βήματα που αναφέρονται παραπάνω.

Για την εξέταση του βήματος που δυνητικά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης σε αυτή την εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τρία κινητικά μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως, τα δύο (το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης) είναι μοντέλα λόγω αντίδρασης και το τρίτο μοντέλο (διασωματιδιακής διάχυσης-Weber-Morris model) είναι μοντέλο λόγω διάχυσης (QIU, et al. 2009) (Lagergren 1898) (Ho 1998) (Weber και Morris 1963).

3.3.1. Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren, συνήθως εκφράζεται ως εξής (Lagergren 1898) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad (3.6)$$

όπου :

q_e και q_t = οι ποσότητες μετάλλου που έχουν προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t , αντίστοιχα [M/M]

k_{p1} = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης [T^{-1}]

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες $q_t = 0$ για $t=0$ και $q_e = q_t$ για $t = t$, η εξίσωση γίνεται :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{p1}t}) \quad (3.7)$$

από λογαρίθμηση προκύπτει :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303} t \quad (3.8)$$

3.3.2. Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Η εξίσωση του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής (Ho 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad (3.9)$$

Μετά από ολοκλήρωση για τις οριακές συνθήκες η εξίσωση γίνεται :

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_e^2) + (t/q_e)} \quad (3.10)$$

ή αλλιώς :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.11)$$

όπου :

k_{p2} = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σεκατάσταση ισορροπίας [$M/(M \cdot T)$]

$k_{p2} * q_e^2$ = ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης [$M/(M \cdot T)$]

Συνήθως, η εφαρμοσιμότητα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του

σταδίου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή (QIU, et al. 2009).

3.3.2. Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης (Weber-Morris)

Ο μηχανισμός προσρόφησης μιας ουσίας, σε ένα προσροφητικό υλικό, αποτελείται από 3 κυρίως στάδια: διάχυση μέσω της διεπιφάνειας, διάχυση μέσω των πόρων και διασωματιδιακή διάχυση, με το πιο αργό στάδιο να ελέγχει την διεργασία. Γενικά, σε διεργασίες διαλείποντος έργου, τα ρυθμιστικά στάδια είναι συνήθως η διάχυση μέσω των πόρων και η διασωματιδιακή διάχυση, ενώ σε διεργασίες συνεχούς ροής, το ρυθμιστικό στάδιο είναι πιθανότερο να είναι η διάχυση στην διεπιφάνεια.

Η πιθανότητα επηρεασμού της προσρόφησης από την αντίσταση της διασωματιδιακής διάχυσης, εξετάζεται με τη χρήση του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης (Alkan, Demirbaş και Doğan 2007) :

$$q_t = k_{int}t^{1/2}$$

Όπου k_{int} , είναι η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η σχέση μεταξύ q_t και $t^{1/2}$, φανερώνει την ύπαρξη ενός ή περισσότερων ρυθμιστικών σταδίων στην προσρόφηση. Η απόκλιση των ευθειών από τα πειραματικά σημεία ή ο σχηματισμός περισσότερων ευθειών υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορών στον ρυθμό της προσρόφησης στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας, καθώς επίσης και ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ρυθμιστικό στάδιο (QIU, et al. 2009).

4. Κολλοειδή Συστήματα

4.1. Εισαγωγή

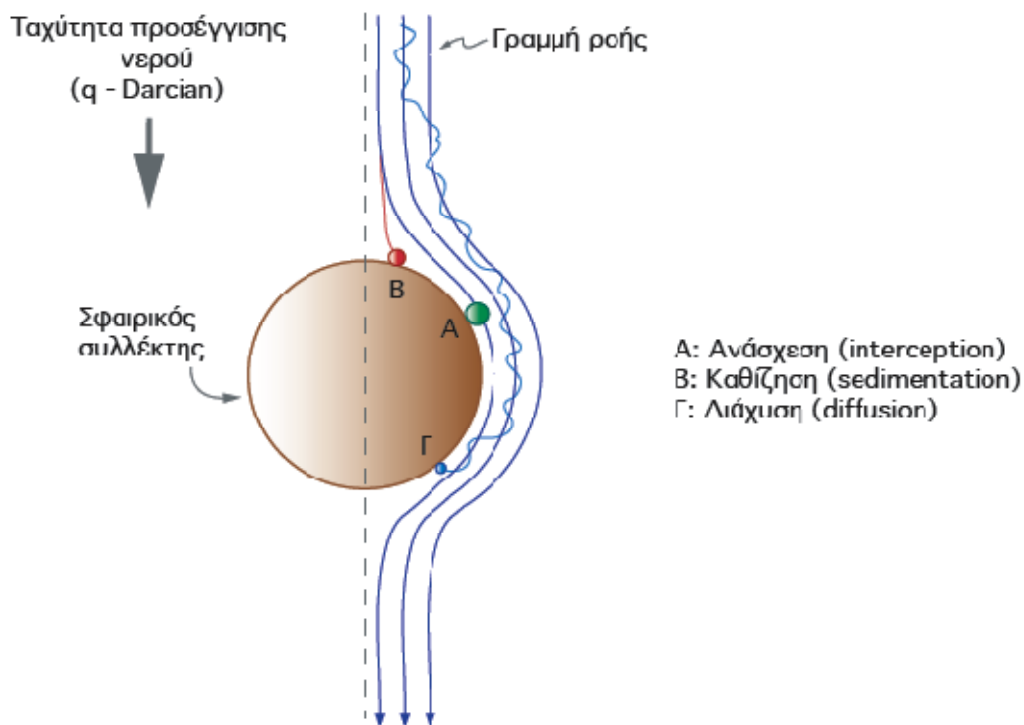
Τον όρο κολλοειδές τον επέλεξε ο ThomasGrahamτο 1861 για να περιγράψει συστήματα που παρουσιάζουν μικρούς ρυθμούς διάχυσης μέσω πορώδων μεμβρανών. Η ετυμολογία της λέξης είναι : *κόλλα + είδος*. Δηλαδή, κολλοειδές είναι αυτό που μοιάζει με κόλλα, αν και ο όρος ήταν σε μεγάλο βαθμό κατάλληλος για να περιγράψει όλα τα συστήματα που, κατά παράδοση, αποκαλούμε κολλοειδή συστήματα (Παναγιώτου 1998).

Κολλοειδή συστήματα είναι η κατηγορία των υλικών μεταξύ των καθαρών συστατικώνκαι των μοριακά διασπαρμένων συστημάτων, στα οποία, αν και ένα συστατικό είναι μικροδιασπαρμένο σε ένα άλλο δεν πλησιάζει τα αντίστοιχα των μοριακών μιγμάτων. Τα κολλοειδή συστήματα αποτελούνται από μια *διασπαρμένη* ή *ασυνεχή φάση* σε μια κατάσταση λεπτού διαμερισμού, η οποία είναι κατανεμημένη ομοιόμορφα σε ένα *μέσο διασποράς* ή *συνεχή φάση*. Τόσο η συνεχής όσο και η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέρια (Παναγιώτου 1998).

Οι ιδιότητες κολλοειδούς χαρακτήρα εμφανίζονται όταν οι διαστάσεις της διασπαρμένης φάσης είναι μεταξύ 1 και 1000nm.Αυτά τα όρια δεν είναι απόλυτα, δεδομένου ότι σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. γαλακτώματα) τα διασπαρμένα σωματίδια είναι μεγαλύτερων διαστάσεων. Όταν οι διαστάσεις της διασπαρμένης φάσης είναι μικρότερες του 1 nm, τότε η κολλοειδής συμπεριφορά, ουσιαστικά, ταυτίζεται με εκείνη των μοριακών διαλυμάτων. Επίσης τα κολλοειδή συστήματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη τάση τους να διαλύονται σε ένα διαλύτη και τη σταθερότητα τους. Στα *λυόφοβα* και στα *λυόφιλα* κολλοειδή. Τα λυόφοβα σχηματίζουν μικροετερογενή συστήματα ένα τα λυόφιλα σχηματίζουν πραγματικά διαλύματα και είναι σταθερά (Παναγιώτου 1998).

4.2. Μηχανισμοί προσρόφησης των κολλοειδών

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις των Yao et al. (1971), τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να αφαιρεθούν από το νερό με τους μηχανισμούς: ανάσχεσης (σταμάτημα, interception), καθίζησης (sedimentation) και διάχυσης (diffusion). Το Σχήμα 4.1 παρουσιάζει τους μηχανισμούς μεταφοράς (ανάσχεση, καθίζηση και διάχυση) αιωρούμενων στερεών από το νερό πάνω σε ιδανικό σφαιρικό συλλέκτη. Ανάσχεση αιωρούμενων στερεών σε συλλέκτης (π.χ. πληρωτικό υλικό στήλης, στερεό σκελετό πορώδους μέσου) παρατηρείται όταν τα στερεά βρίσκονται σε γραμμές ροής πολύ κοντά στην επιφάνεια του συλλέκτη, ώστε να προκύψει σύγκρουση μεταξύ αιωρούμενων στερεών και συλλέκτη. Ο βαθμός ανάσχεσης αυξάνει με το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών. Ο μηχανισμός της καθίζησης βασίζεται στη βαρύτητα και είναι ουσιαστικός μόνον όταν η ταχύτητα καταβύθισης των αιωρούμενων στερεών είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ταχύτητα διήθησης του νερού στην κλίση. Η μεταφορά μικρών αιωρούμενων στερεών ($< 1 \mu\text{m}$) ελέγχεται από το μηχανισμό της διάχυσης, ο οποίος βασίζεται στη θερμική κίνηση Brown (Yao, Habibian and O'Melia 1971).

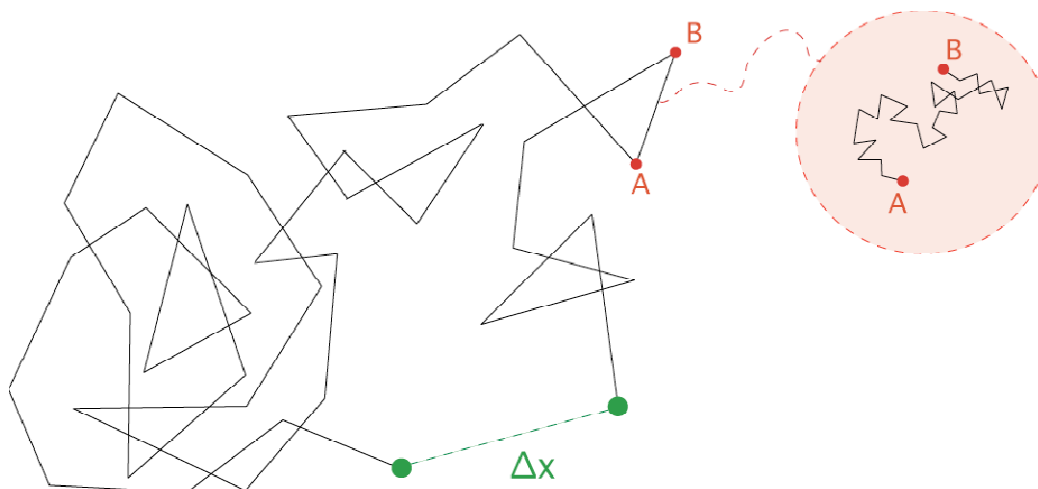


Σχήμα 4.1: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη (Χρυσικόπουλος 2013).

4.3. Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών

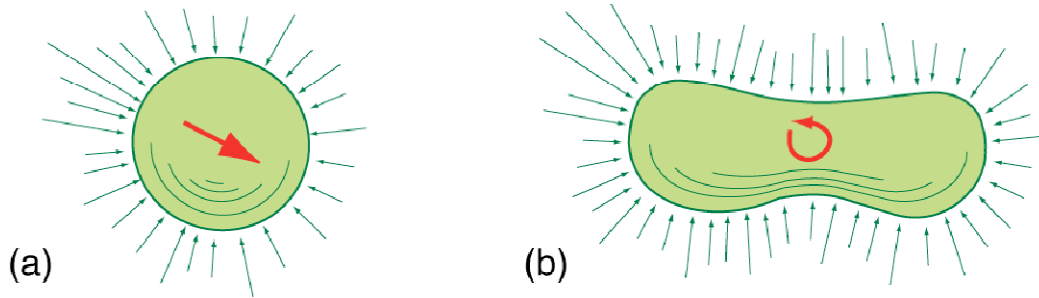
Οι δυνάμεις που επιδρούν μεταξύ των κολλοειδών είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικού τύπου, van der Waals και θερμικής κίνησης Brown. Οι δυνάμεις βαρύτητας είναι πολύ μικρές, γιατί η μάζα των κολλοειδών σωματιδίων είναι πολύ μικρή και ως εκ τούτου θεωρούνται αμελητέες (Χρυσικόπουλος 2013).

Το 1827, ο βοτανολόγος Robert Brown παρατήρησε πρώτος την άτακτη zig-zag κίνηση σκόνης γύρω στο νερό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1 οι κινήσεις του κολλοειδούς είναι άτακτες (zig-zag) και οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στην επιφάνεια του κολλοειδούς είναι ανάλογες της συχνότητας των συγκρούσεων και της ταχύτητας των συγκρουόμενων μορίων του μέσου διασποράς (Παναγιώτου 1998). Όσο πιο πυκνό είναι το μέσο διασποράς τόσο πιο συχνές είναι οι συγκρούσεις. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αλληπάλληλες συγκρούσεις των μορίων του μέσου διασποράς στην επιφάνεια του κολλοειδούς ασκούνά πάσα στιγμή πολλαπλές δυνάμεις οι οποίες δεν είναι εξισορροπημένες.



Σχήμα 4.2: Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κολλοειδούς σωματιδίου. Απεικονίζονται τα διαδοχικά βήματα του σωματιδίου μετά από κάθε ένα χρονικό διάστημα Δt , καθώς επίσης και η συνολική μετατόπιση του σωματιδίου, Δx , μετά από πολλούς βηματισμούς. Κάθε βήμα χρονικού διαστήματος Δt , για παράδειγμα το βήμα από το σημείο A στο σημείο B, αποτελείται από μια σειρά άτακτων μικρότερων βημάτων τα οποία πραγματοποιούνται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα $\Delta t'$ (δηλαδή $\Delta t \gg \Delta t'$). Επομένως όσο πιο μικρή είναι η χρονική κλίμακα τόσο λεπτομερέστερα απεικονίζεται η τυχαία θερμική κίνηση του σωματιδίου (Χρυσικόπουλος 2013).

Η συνισταμένη δύναμη μεταβάλλεται τυχαία και απρόβλεπτα γιατί παρόλο που η μέση πυκνότητα ενός υγρού μέσου διασποράς παραμένει σταθερά, σε μικροσκοπική κλίμακα διαρκώς μεταβάλλεται, οδηγώντας το αιωρούμενο σωματίδιο σε άτακτες κινήσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2 η συνισταμένη δύναμη οδηγεί ένα σφαιρικό σωματίδιο σε μια απλή μεταφορά εντός του μέσου διασποράς και ένα επίμηκες (μη σφαιρικό) σωματίδιο σε συνδυασμό μεταφοράς με περιστροφική κίνηση (Χρυσικόπουλος 2013).



Σχήμα 4.3: Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια(α) σφαιρικού σωματιδίου οδηγεί σε γραμμική μεταφορά του σωματιδίου και (β) επιμήκους σωματιδίου οδηγεί σε μεταφορά με περιστροφή του σωματιδίου (Χρυσικόπουλος 2013).

Οι δυνάμεις van der Waals είναι ένας γενικός όρος ο οποίος περιλαμβάνει τις ασθενείς ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις: (α) διπόλου-διπόλου, (β) διπόλου εξ επαγωγής και (γ) London. Οι δυνάμεις αυτές φέρουν το όνομα του Ολλανδού φυσικού J.D. vander Waals (1837-1923) ο οποίος τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1910, γιατί εξήγησε τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων εξαιτίας των διαμοριακών δυνάμεων και διατύπωσε την καταστατική εξίσωση των μη ιδανικών αερίων. Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου προκύπτουν από την τάση των πολικών μορίων (μόρια με ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου) να ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου. Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου εξ επαγωγής προκύπτουν όταν το ηλεκτρικό πεδίο ενός διπόλου επιδρά σ' ένα δευτερογενικό άτομο με αποτέλεσμα να προκαλέσει πόλωση από επαγωγή. Οι ασθενείς δυνάμεις London, που είναι γνωστές και ως δυνάμεις διασποράς, προκύπτουν από τα στιγμιαία δίπολα που δημιουργούνται σε όλα τα μόρια λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων γύρω από τους πυρήνες με αποτέλεσμα τη στιγμιαία ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δεσμοί Van der Waals καθορίζουν αν μια ουσία θα είναι υγρή ή αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εάν μια ουσία που αποτελείται από πολικά μόρια αναμένεται να είναι υγρή (π.χ. H_2O) ενώ μια ουσία που αποτελείται από μη πολικά μόρια να είναι αέρια (π.χ. H_2) (Χρυσικόπουλος 2013).

4.4. Σταθερότητα των κolloειδών συστημάτων

4.4.1. Εισαγωγή

Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των κolloειδών είναι η τάση για συσσωμάτωση των εν διασπορά σωματιδίων. Λόγω της θερμικής κίνησης σε ένα ρευστό μέσο διασποράς, τα σωματίδια συγκρούονται συχνά μεταξύ τους. Η σταθερότητα του κolloειδούς εξαρτάται από τη φύση της διασωματιδιακής αλληλεπίδρασης κατ' αυτές τις συγκρούσεις (Παναγιώτου 1998).

Η κύρια αιτία συσσωμάτωσης στα κolloειδή είναι οι ελκτικές δυνάμεις vanderWaals μεταξύ των σωματιδίων. Η αντίθετη τάση, δηλαδή η σταθερότητα των κolloειδών διασπορών, είναι συνέπεια των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ηλεκτροκινητικών μονάδων ή έλξης από τα μόρια του διαλύτη. Η έλξη υποβοηθάει τη σταθερότητα, δεδομένου ότι η αποδιαλύτωση των σωματιδίων κατά τη συσσωμάτωση τους συνεπάγεται αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος (Παναγιώτου 1998). Η ποσοτική περιγραφή της σταθερότητας και της συσσωμάτωσης γίνεται με βάση τη κλασική θεωρία DLVO και την εκτεταμένη DLVO για τις οποίες θα μιλήσουμε παρακάτω.

4.4.2. Θεωρία DLVO

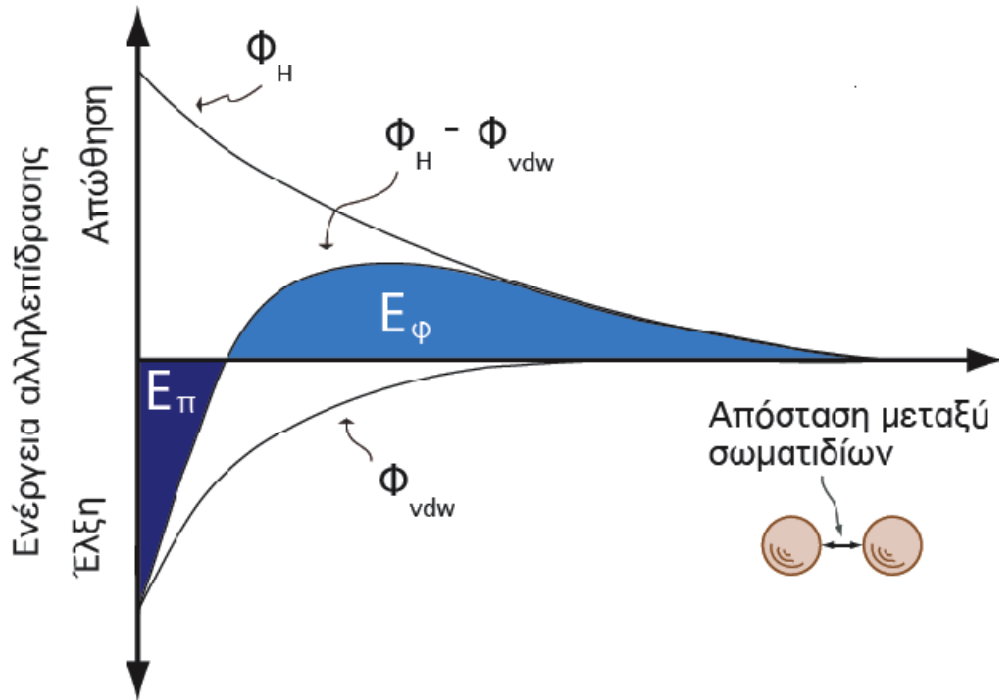
Μια από τις σημαντικότερες θεωρίες της Φυσικοχημείας είναι και η θεωρία DLVO για τη σταθερότητα των κolloειδών. Δεν είναι υπερβολή να πούμε ότι η θεωρία DLVO αποτελεί τον ακρογωνιαίο λίθο της επιστήμης των κolloειδών μια και άλλαξε τον χαρακτήρα της: από συλλογή κανόνων (κανόνας Schulze- Hardy) σε μία θεωρητικά θεμελιωμένη και συγκροτημένη επιστήμη (Παναγιώτου 1998).

Οι Ρώσοι Derjaguin και Landau και οι Ολλανδοί Verwey και Overbeek έχουν παρουσιάσει, ανεξάρτητα οι μὲν από τους δε, μια ποσοτική θεωρία για τη σταθερότητα των κolloειδών, η οποία στηρίζεται στη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας, που λαμβάνει χώρα καθώς δύο κolloειδή σωματίδια προσεγγίζουν μεταξύ τους. Στην ολική αυτή ενέργεια υπάρχουν δύο συμβολές: μια ηλεκτροστατική (συνήθως) άπωση λόγω της επικάλυψης των διάχυτων διπλοστοιβάδων και μια διασωματιδιακή (συνήθως) έλξη λόγω διαμοριακών δυνάμεων van der Waals. Η θεωρία DLVO εξετάζει την σταθερότητα των κolloειδών με βάση ακριβώς την καμπύλη της ολικής αυτής δυναμικής ενέργειας με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων. Αναλυτικοί θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν γίνει για δύο κλασικές περιπτώσεις με παρόμοια συμπεράσματα (Παναγιώτου 1998):

1. δύο παράλληλες φορτισμένες πλάκες (επίπεδες επιφάνειες) απείρου εμβαδού και πάχους και
2. δύο φορτισμένες σφαίρες.

Σύμφωνα με την θεωρία DLVO (Derjaquin, Landau, Verwey και Overbeek) οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης και δυνάμεις έλξης van der Waals, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4.4 (Weber 1972).

Στο διάγραμμα της ενεργειακής αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων σε συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, φαίνεται ότι η αντίσταση των κολλοειδών στη συσσωμάτωση ορίζεται από το ύψος του ενεργειακού φραγμού, E_{ϕ} . Εάν η κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να ξεπεραστεί ο ενεργειακός φραγμός και να ελαττωθεί η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων στα όρια της ενεργειακής παγίδας, E_{π} , τότε είναι δυνατή η συσσωμάτωση των σωματιδίων (Χρυσικόπουλος 2013).



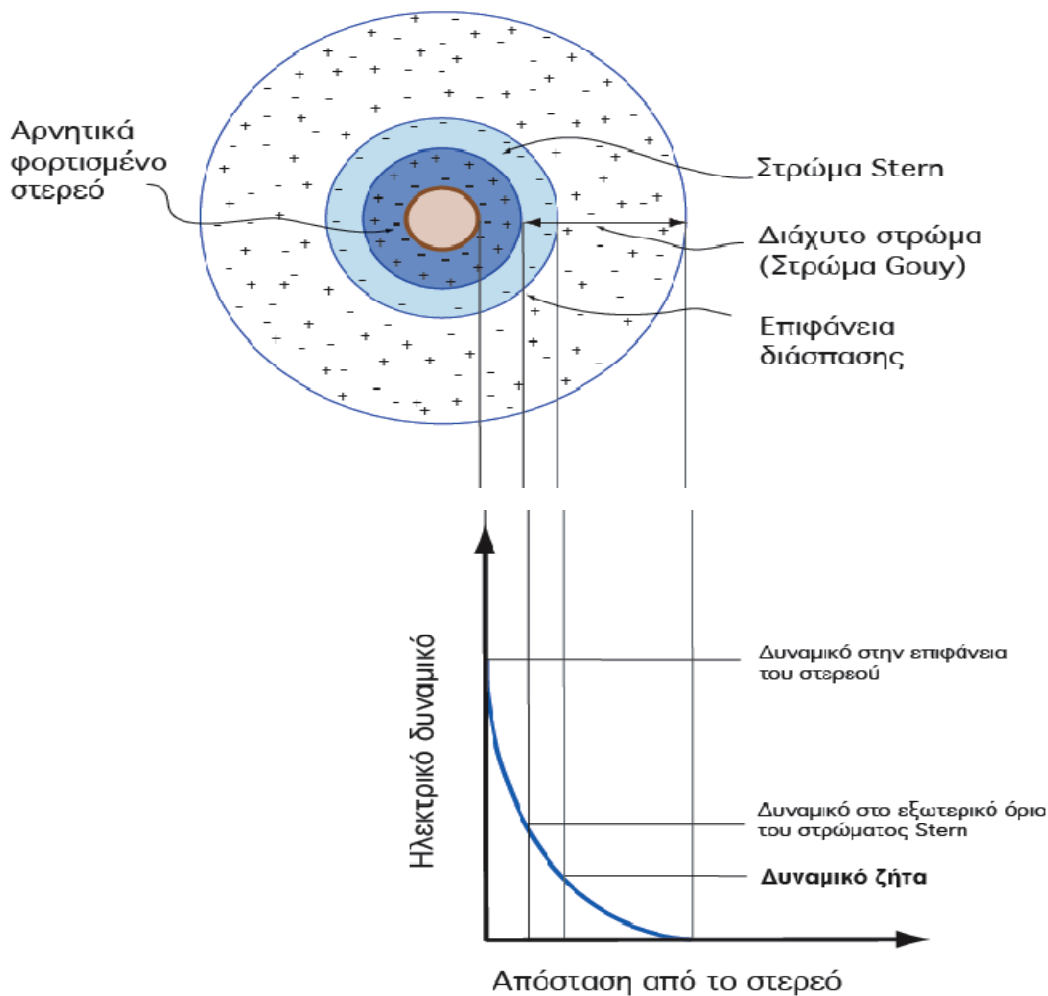
Σχήμα 4.4: Σχηματική παράσταση ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων (Φ_H είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης και Φ_{vdw} είναι η ενέργεια εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων van der Waals) (Χρυσικόπουλος 2013).

Σε φυσικά νερά τα κολλοειδή σωματίδια είναι αρνητικά φορτισμένα και η επιφάνεια τους έλκει διάφορα θετικά ιόντα, που σχηματίζουν ένα στρώμα θετικών ιόντων, το οποίο ονομάζεται στοιβάδα ή στρώμα Stern. Μια δεύτερη στοιβάδα ιόντων, το διάχυτο στρώμα ή στρώμα Gouy, περιβάλλει τη στοιβάδα Stern. Το διάχυτο στρώμα αποτελείται από δύο μέρη: το εσωτερικό και το εξωτερικό. Το εσωτερικό μέρος είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το ηλεκτρικό πεδίο του κολλοειδούς σωματιδίου. Το εξωτερικό μέρος είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το κολλοειδές σωματίδιο και συνήθως δεν συμπαράσύρεται μαζί με τις κινήσεις του σωματιδίου στο νερό. Το όριο μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού μέρους του διάχυτου στρώματος ορίζεται από την επιφάνεια διάσπασης, της οποίας το ηλεκτρικό

δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ζήτα. Στο Σχήμα 4.5 απεικονίζεται ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο, το στρώμα Stern, το διάχυτο στρώμα, και ένα διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού (Χρυσικόπουλος 2013).

Η θεωρία DLVO υποστηρίζει την ύπαρξη δύο στοιβάδων (Stern και διάχυτο στρώμα), δηλαδή ένα διπλό στρώμα περιβάλλει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια. Επίσης, η θεωρία DLVO αποδεικνύει ότι τα εξωτερικά όρια του κολλοειδούς σωματιδίου είναι στην επιφάνεια διάσπασης με ένα καθαρό αρνητικό φορτίο, το δυναμικό ζήτα (Χρυσικόπουλος 2013).

Τα κροκιδωτικά εξουδετερώνουν τα φορτία στο διάχυτο στρώμα με αποτέλεσμα την μείωση του πάχους του διπλού στρώματος. Ως εκ τούτου, τα κολλοειδή σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να πλησιάζουν μεταξύ τους περισσότερο. Επίσης, είναι δυνατόν να κροκιδωτικά να προσροφηθούν στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του κολλοειδούς και να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Έτσι, τα κολλοειδή σωματίδια δεν απωθούνται από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και μπορούν να ελαττώσουν την απόσταση μεταξύ τους στα όρια της ενεργειακής παγίδας, όπου είναι δυνατή η συσσωμάτωσή τους (Χρυσικόπουλος 2013).



Σχήμα 4.5: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα (Χρυσικόπουλος 2013).

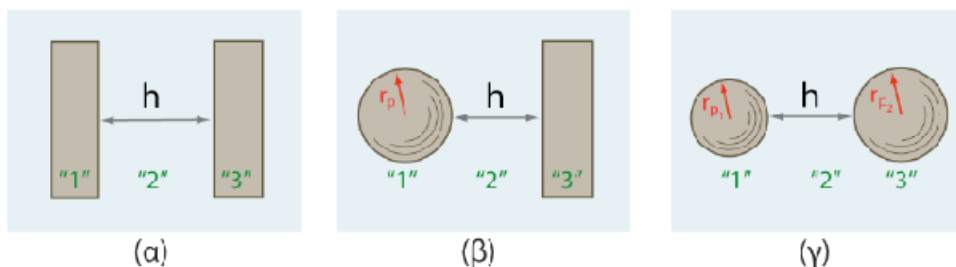
Το δυναμικό ζήτα, ζ [volts] μπορεί να υπολογιστεί στο εργαστήριο με το zetameter, ένα όργανο το οποίο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility), U_E [$m^2/V \cdot s$], σε δυναμικό ζήτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski (Giese and Van Oss 2002).

Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων είναι το αλγεβρικό άθροισμα της ενέργειας van der Waals και της ενέργειας που οφείλεται στην παρουσία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Ο γενικός χαρακτήρας της προκύπτουσας καμπύλης δυναμικής ενέργειας ως προς την απόσταση μπορεί να συναχθεί από τις ιδιότητες των δύο σωματιδίων που αλληλεπιδρούν. Για την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων του ίδιου υλικού, η απωστική ενέργεια λόγω της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας είναι, κατά προσέγγιση, μία εκθετική συνάρτηση της διασωματιδιακής απόστασης με μία εμβέλεια της τάξης του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, $1/\kappa$, ενώ η ελκτική ενέργεια van der Waals μειώνεται με το αντίστροφο της διασωματιδιακής απόστασης υψωμένης σε μια δύναμη. Σε πολύ μικρές αποστάσεις λόγω επικάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών υπερισχύει η απωστική ενέργεια (άπωση Born). Σε λίγο μεγαλύτερες αποστάσεις υπερισχύει η ελκτική ενέργεια van der Waals. Σε ενδιάμεσες καταστάσεις μπορεί να υπερισχύει πάλι η ηλεκτροστατική άπωση λόγω των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις υπερισχύει και πάλι η ελκτική ενέργεια van der Waals (Συγγούνα 2012).

Σύμφωνα με τη θεωρία DLVO η συνολική ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού (interface potential energy) μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας σε απόσταση h [m], ή αντίστοιχα μεταξύ δύο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σε απόσταση h [m], ισούται με το άθροισμα των ενεργειών των διεπιφανειακών δυναμικών van der Waals, Φ_{vdw} , διπλού στρώματος (double layer), Φ_{dl} και Born, Φ_{Born} (Loveland, et al. 1996):

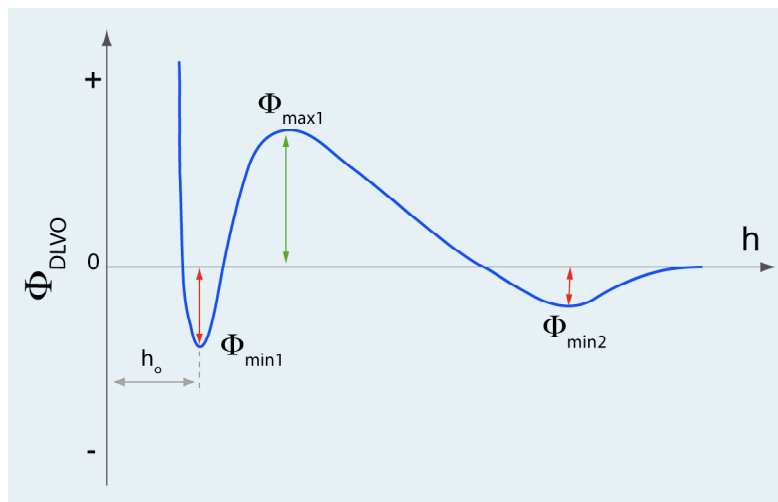
$$\Phi_{DLVO}(h) = \Phi_{vdw}(h) + \Phi_{dl}(h) + \Phi_{Born}(h) \quad (4.1)$$

Οι μαθηματικοί τύποι που εκφράζουν τις ενέργειες των διεπιφανειακών δυναμικών αλλάζουν ανάλογα με το σχήμα των σωματιδίων που εξετάζουμε.



Σχήμα 4.6: Σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ (α) δύο επίπεδων επιφανειών με απόσταση διαχωρισμού h , (β) ενός σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας και (γ) δύο σφαιρικών σωματιδίων. Οι αριθμοί "1" και "3" υποδηλώνουν τα δύο μικροσκοπικά σωματίδια/επιφάνειες και "2" το μέσο διασποράς (Χρυσικόπουλος 2013).

Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζει ένα βαθύ πρωτοταγές ελάχιστο Φ_{min1} το οποίο εμφανίζεται σε πολύ μικρές αποστάσεις και ένα μέγιστο απωστικής ενέργειας Φ_{max} (ενεργειακό φράγμα προσκόλλησης-αποκόλλησης) όπου ανείναι μεγάλο σε σχέση με τη θερμική ενέργεια $k_B T$ των σωματιδίων, το σύστημα αναμένεται να είναι σταθερό, δηλαδή να ανθίσταται στη συσσωμάτωση και προσκόλληστων κολλοειδών. Το ενεργειακό φράγμα εξαρτάται από το μέγεθος του επιφανειακού δυναμικού Ψ (ή ζ) και από την εμβέλεια των απωστικών δυνάμεων (δηλαδή του λόγου $1/\kappa$). Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της καμπύλης συνολικής δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων του κολλοειδούς είναι η παρουσία ενός δευτεροταγούς ελαχίστου Φ_{min2} σε σχετικά μεγάλες διασωματιδιακές αποστάσεις. Αν το ελάχιστο αυτό παρουσιάζει ένα μέτριο βάθος σε σχέση με την θερμική ενέργεια $k_B T$, θα πρέπει να οδηγεί σε μια εύκολα αντιστρέψιμη προσκόλληση ή θρόμβωση των κολλοειδών (Συγγούνα 2012).



Σχήμα 4.7: Σχεδιάγραμμα της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων. Επίσης, απεικονίζεται το πρωτοταγές ελάχιστο, $\Phi_{min1} < 0$, το ενεργειακό φράγμα, $\Phi_{max1} > 0$, το δευτεροταγές ελάχιστο, $\Phi_{min2} < 0$, και το σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, $h = h_0$ (σημείο “επαφής”) (Χρυσικόπουλος 2013).

4.4.3. Εκτεταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO)

Η κλασική θεωρία DLVO δεν ήταν πάντα επιτυχής στην περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων (van Oss, Acid-base interracial interactions in aqueous media 1993). Η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της θεωρίας αποδίδεται συνήθως σε πρόσθετες ενέργειες, όπως: πίεση ενυδάτωσης, δυνάμεις δεσμού υδρογόνου, υδρόφοβες επιδράσεις, πίεση αποσύνδεσης και δυνάμεις οξέος-βάσεως κατά Lewis (Israelachvili 1992)(van Oss, 1994)(Swanton 1995)(Grasso and Bergendahl 1999). Αυτές οι δυνάμεις είναι ελκτικές ή απωστικές και είναι γνωστό να είναι ευαίσθητες στην προσρόφηση των ιόντων ή μορίων στη διεπιφάνεια. Οι μη-DLVO μικρής εμβέλειας απωστικές δυνάμεις έχουν ονομαστεί δυνάμεις ενυδάτωσης, ενώ οι μεγαλύτερου βεληνεκούς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ υδρόφοβων φορέων θεωρούνται υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Ο van Oss (1993), υπολόγισε τις μη DLVO δυνάμεις που προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις οξέος- βάσεως κατά Lewis δότη ηλεκτρονίων - δέκτη ηλεκτρονίων μεταξύ των επιφανειών, των προσροφημένων ειδών, και του διαλύτη. Η ενσωμάτωση των πρόσθετων ενεργειών αλληλεπίδρασης στο απλό μοντέλο DLVO είναι σήμερα γνωστή ως εκτεταμένη-DLVO ή XDLVO θεωρία.

Σύμφωνα με την θεωρία XDLVO η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο αιωρούμενων σωματιδίων ισούται με το άθροισμα της ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού που προβλέπει η κλασική θεωρία DLVO, Φ_{DLVO} , και της ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού που προκύπτει από δυνάμεις οξέος-βάσεως κατά Lewis (Lewis acidbase interaction energy), Φ_{AB} (Grasso and Bergendahl 1999):

$$\Phi_{XDLVO}(h) = \Phi_{DLVO}(h) + \Phi_{AB}(h) \quad (4.2)$$

Η ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού Φ_{AB} φθίνει εκθετικά με την απόσταση διαχωρισμού, h , των σωματιδίων (van Oss 1994).

5. Η Συμπεριφορά-Σταθερότητα του GO σε Πορώδη Μέσα

Η μέχρι τώρα η έρευνα(Lanphere, Luth and Walker 2013)(Feriancikova and Xu 2012)(Liu, et al. 2013) πάνω στο συγκεκριμένο θέμα έχει δείξει γενικά ότι τα σωματίδια του GO μεταφέρονται με ευκολία σε πορώδη μέσα (χαλαζιακή-πυριτική άμμος).Επίσης, επιδεικνύουν μεγάλη κολλοειδή σταθερότητα και μεγάλη κινητικότητα σε κορεσμένα και ακόρεστα μέσα.

Το pH (5-9) δεν επιδρά στη μεταφορά και τη συγκράτηση του GO.Αντιθέτως η ιοντική ισχύ παίζει πολύ σημαντικό ρόλοστην εναπόθεση-συγκράτηση και επαναιώρηση του GO. Για συγκεντρώσεις ιοντικής ισχύς μεγαλύτερες από 10^{-3} - 10^{-2} mM (NaCl,KCl) έχουμε συγκράτηση των σωματιδίων του GOαπό την άμμο.Με την μείωση της ιοντικής ισχύς τα σωματίδια αυτά επαναιωρούνται.

Η δυνάμεις που επικρατούν ανάμεσα στο GO και την άμμο είναι κυρίως απωστικές (και τα δύο αρνητικά φορτισμένα,αλληλεπίδραση κυρίως οξέως-βάσης).Η θεωρία DLVO και η εκτεταμένη θεωρία DLVO περιγράφουν ικανοποιητικά τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων του GO μεταξύ τους και σε αλληλεπίδραση με την άμμο.

Για συγκεντρώσεις ίσες και μεγαλύτερες από 10^{-3} - 10^{-2} mM (NaCl,KCl) έχουμε εμφάνιση ενός δευτεροταγούς ενεργειακού ελάχιστου (GO-GO,GO-άμμου)το οποίο βαθαίνει με την αύξηση της ιοντικής ισχύς. Αυτό είναι που προκαλεί την συγκράτηση των σωματιδίων GO από την άμμο.

Στην εργασία αυτή εξετάζουμε αυτή καθαυτή τη προσρόφηση των σωματιδίων του GOμε την άμμο χωρίς την επίδρασηκάποιας ροής,μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου (στατικού και δυναμικού τύπου).Επίσης, εξετάζουμε την επίδραση της χημείας του διαλύματος και της θερμοκρασίας στα πειράματα προσρόφησης που κάναμε.

6. Πειραματικό Μέρος

6.1. Υλικά και Μέθοδοι

6.1.1. Πειραματική Διαδικασία

Η συμπεριφορά προσρόφησης του GO στην άμμο μελετήθηκε σε δύο διαφορετικές ελεγχόμενες θερμοκρασίες (10 και 25 °C) με pH≈7, σε τρία διαλύματα με διαφορετικά pH το κάθε ένα (4, 7, 10) και σε τρία διαλύματα με διαφορετική ιοντική ισχύ το κάθε ένα (1.35mM, 6.35mM, 21.35mM) υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες διαλείποντος έργου.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων περιγράφεται παρακάτω.

1. Παρασκευάστηκε ένα πολύ χαμηλής ιοντικής ισχύος διάλυμα phosphate buffered solution (PBS) συγκέντρωσης 0.001 M με τη προσθήκη 0.077 gr/L KH_2PO_4 και 0.078 gr/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε υπερκάρθαρo νερό (18.2 MΩ cm)
2. Το διάλυμα για pH=4 παρασκευάστηκε ύστερα από τη προσθήκη φωσφορικού οξέως (H_2PO_4) στο PBS, ενώ το διάλυμα για pH=10 παρασκευάστηκε ύστερα από τη προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH) στο PBS. Τα διαλύματα με την διαφορετική ιοντική ισχύ παρασκευάστηκαν προσθέτοντας στο PBS συγκεκριμένη ποσότητα χλωριούχου νατρίου (NaCl). Η ρύθμιση για τον ακριβή προσδιορισμό του pH σε όλα τα διαλύματα έγινε είτε με HCl είτε με NaOH αναλόγως τη περίπτωση.
3. Στη συνέχεια παρασκευάστηκε το αιώρημα του GO. Αρχικά ζυγίσαμε μια συγκεκριμένη ποσότητα GO (2.5-3.5 mg) και στη συνέχεια το τοποθετήσαμε σε ένα ποτήρι ζέσεως των 250 mL (10-13 mg/L συγκέντρωση GO) μαζί με 250 mL το διάλυμα κάθε πειράματος. Έπειτα το ποτήρι ζέσεως μπήκε σε μια λεκάνη με υπέρηχους για τουλάχιστον 2 h (Liu, et al. 2013) μέχρι να δημιουργηθεί μια ομοιογενής διασπορά.
4. Για κάθε ένα από τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν με τα διαλύματα από το δεύτερο βήμα, έγιναν καμπύλες αναφοράς μέσω φασματοφωτόμετρου προκειμένου να εξαχθεί η σχέση απορρόφησης - συγκέντρωσης του GO στο αιώρημα.
5. Πριν από κάθε πείραμα μετρίοταν η απορρόφηση του αρχικού αιωρήματος που παρασκευάστηκε μέσω φασματοφωτόμετρου.
6. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 24 δοκιμαστικοί σωλήνες των 20 mL τύπου Pyrex glass screw-captubes (Fisher Scientific). Στους 8 προστέθηκαν 14 gr άμμου και 14 mL αιωρήματος GO (με αναλογία άμμου και αιωρήματος, 1:1), σε άλλους 8 αντί για το αιώρημα GO προστέθηκε νερό, ενώ στους υπόλοιπους 8 δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκε μόνο το αιώρημα του GO και χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς. Πριν προστεθεί το αιώρημα του GO πραγματοποιήθηκε καθαρισμός και στέγνωμα σε φούρνο των δοκιμαστικών σωλήνων στους 80°C για 1-2 μέρες. Γεμίσαμε πλήρως τους δοκιμαστικούς σωλήνες προσθέτοντας το αιώρημα του GO ώστε να αποφευχθεί ο εγκλωβισμός αέρα που μπορεί να προκαλέσει πρόσθετη συγκράτηση και στη συνέχεια περιστράφηκαν από το ένα άκρο στα άλλο, για να

επιτραπεί στην άμμο να αναμιχθεί με το διάλυμα PBS που περιείχε τα σωματίδια του GO.

7. Τα πειράματα στους 25 °C έγιναν στο πάγκο του εργαστηρίου ενώ τα πειράματα στους 10 °C έγιναν σε ειδικό ψυγείο (incubator). Τα στατικά παρέμειναν ακούνητα καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων, ενώ τα δυναμικά περιστρέφονταν καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων.
8. Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 4 ώρες. Οι λήψεις δειγμάτων έγιναν στα 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 λεπτά. Το δείγμα μεταφέρθηκε σε καθαρούς δοκιμαστικούς σωλήνες μέσω μιας πιπέτας.
9. Στη συνέχεια έγινε μέτρηση της απορρόφησης κάθε δείγματος (GO, νερού, δείγμα αναφοράς) με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού.

6.1.2. GO

Ο γραφίτης (SP-1 high purity graphite powder) που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή του GO αγοράστηκε από τη Bay Carbon Inc. Αρχικά ο γραφίτης οξειδώθηκε με τη μέθοδο του Hummer (W.S. Hummers 1958) και τη συνέχεια ακολούθησε το στάδιο του exfoliation.

Στάδιο exfoliation:

a) 2h ultrasound treatment:

Για το δείγμα HGO-WWLC ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

- 1) Σε ογκομετρική του 1L διαλύεται 1gr HGO-WWLC (δηλαδή Hummers Graphite Oxide-Water Wash, Low Centrifuge) και το τοποθετούμε στους υπέρηχους για 2h (ultrapure H₂O).
- 2) Στην συνέχεια το αιώρημα φυγοκεντρείται για 5min στις 2000rpm (x 5 φορές) και συλλέγεται τόσο το ίζημα όσο και το υπερκείμενο. Το ίζημα που θα συλλεχθεί από αυτή την φυγοκέντριση ξηραίνεται στους 70°C. Το δείγμα που θα προκύψει έχει την ονομασία **iHGO-WWLC-2ULC** (~644mg). (Δηλαδή ίζημα από την φυγοκέντριση του exfoliated HGO, σε χαμηλή ταχύτητα, που έχει πλυθεί με H₂O). Το υπερκείμενο θα φυλλαχθεί για το μετέπειτα στάδιο επεξεργασίας (δηλαδή High Speed Centrifuge, ~13500rpm ή 20000 rcf). Για το υπερκείμενο έχουμε πάρει τα φάσματα UV/VIS.

b) Μελέτη του χρόνου επεξεργασίας με υπέρηχους: 10h ultrasound treatment (συνολικά):

Για το δείγμα HGO-WWLC ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

- 1) Σε ογκομετρική του 1L διαλύεται 1gr HGO-WWLC και το τοποθετούμε στους υπέρηχους για 2h (ultrapure H₂O), δηλαδή ακολουθούμε την ίδια διαδικασία με προηγουμένως με την διαφορά.
- 2) Το αιώρημα φυγοκεντρείται για 5min στις 2000rpm (x 4 φορές) και συλλέγεται τόσο το ίζημα όσο και το υπερκείμενο. Το ίζημα** που θα συλλεχθεί από αυτή την φυγοκέντριση δεν ξηραίνεται αλλά το διαλύουμε πάλι σε νέο νερό και το αφήνουμε για

άλλες 2h στους υπέρηχους και ούτω καθεξής. Το υπερκείμενο από κάθε δίσωρο φυγοκέντρησης συλλέγεται και λαμβάνεται φάσμα απορρόφησης UV/VIS

Ημερομηνία	UV/VIS αρχείο
11/9	2hultra(αραίωση 1/5)
12/9	4hultra(αραίωση 1/5)
12/9	6hultra(αραίωση 1/5)
13/9	8hultra(αραίωση 1/5)
13/9	10hultra(αραίωση 1/5)

** Στο σημείο αυτό και λαμβάνοντας υπόψη το προηγούμενο δείγμα (iHGO-WWLC-2ULC (~644mg), θεωρούμε ότι το ίζημα που έμεινε αποτελεί περίπου το 60% της αρχικής ποσότητας οξειδίου που έχουμε προσθέσει στο νερό. Επομένως με βάση αυτή την παραδοχή, σε κάθε δίσωρο επεξεργασίας μευτέρηχους θα προστίθεται τόσο νερό τόσο ώστε η συγκέντρωση να παραμένει σταθερή δηλαδή στο 1g/L.

- 3) Η διαδικασία μετά από συνολικά 10h επεξεργασίας στους υπέρηχους σταματάει. Το αιώρημα φυγοκεντρείται στις 2000rpm (x 4) για 5min και το ίζημα συλλέγεται και ξηραίνεται για 1 ημέρα στους 70°C (Δείγμα **HGO-10hultrasound**, 380mg από τα συνολικά 1000mg που είχαμε προσθέσει).
- 4) Στην συνέχεια τα πέντε υπερκείμενα φυγοκεντρώνται στους 2000rcf τόσο ώστε η απορρόφηση να πέσει στα 0.2-0.4 (στα υπερκείμενα που η απορρόφηση ήταν μικρή, δηλαδή εκείνα των 6h και των 8h χρειάζεται περίπου μία ώρα για την απομάκρυνση των αιωρούμενων). Τα πέντε διαφορετικά ιζήματα που θα προκύψουν ξηραίνονται στους 70°C και είναι τα iHGO-2hultrasound, iHGO-4hultrasound, iHGO-6hultrasound, iHGO-8hultrasound, iHGO-10hultrasound.

6.1.3. Άμμος

Μεσόκοκκη χαλαζιακή άμμος(0.425-0.600 mm ή κόσκινο No 40)χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό στους δοκιμαστικούς σωλήνες. Η άμμος αγοράστηκε από τον κατασκευαστή (Filcom Filterzand & Grind) και κοσκινίστηκε στο επιθυμητό μέγεθος. Οσυντελεστής ομοιομορφίας, $Cu=d_{60}/d_{10}$, υπολογίστηκε να είναι $Cu=1.21$. Η χημική σύσταση της άμμου όπως αναφερόταν από τον κατασκευαστή ήταν: 96.2% SiO_2 , 0.15% Na_2O , 0.11% CaO , 0.02% MgO , 1.75% Al_2O_3 , 0.78% K_2O , 0.06% SO_3 και 0.46% Fe_2O_3 , 0.03% P_2O_5 , 0.02% BaO , και 0.01% Mn_3O_4 (Filcom Filterzand & Grind). Η περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (% TOC), που μετριέται με τη μέθοδο Walkley-Black (δηλ., χημική οξείδωση του οργανικού μέρους) (Black 1965) και βρέθηκε ίση μεκαι $0.1 \pm 0.1\%$ και για τη μεσόκοκκηάμμο. Πριν από κάθε πείραμα, η άμμος καθαριζόταν με 0.1 M HNO_3 (70%) για 3h για την αφαίρεση των επιφανειακών προσμίξεων (π.χ., υδροξείδια σιδήρου), ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό, και εμβαπτιζόταν σε 0.1 M $NaOH$ για 3h για την απομάκρυνση φυσικών αργλικών σωματιδίων, και ξεπλενόταν πάλι με απιονισμένο νερό. Η αναλογία άμμου-υγρού ήταν για κάθε 300 γραμμάρια άμμου 800 ml υγρού(Loveland, et al.

1996). Μετά από τα βήματα καθαρισμού, η άμμος ξηραίνεται σε φούρνο στους ~ 80 °C, και έπειτα αποθηκεύεται σε ένα αεροστεγές κλεισμένο δοχείο μέχρι τη χρήση της στα πειράματα.

6.1.4. Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Φασματοφωτομετρία είναι η τεχνική στην οποία χρησιμοποιείται φως για τη μέτρηση της συγκέντρωσης χημικών ουσιών. Φως από μια πηγή συνεχούς ακτινοβολίας διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα, ο οποίος επιλέγει ένα μικρό εύρος μηκών κύματος από την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Αυτό το «μονοχρωματικό» φως περνά από δείγμα πάχους b και η ισχύς της ακτινοβολίας του εξερχόμενου φωτός μετريέται.

Για τη φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους, ένα υγρό δείγμα τοποθετείται συνήθως σε ένα δοχείο που το ονομάζουμε κυψελίδα, το οποίο έχει επίπεδες επιφάνειες από χαλαζία. Το απλό γυαλί είναι κατάλληλο για φασματοφωτομετρία ορατού, αλλά όχι για υπεριώδους, δεδομένου ότι απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι συνηθισμένες κυψελίδες έχουν πάχος 1,000 cm και πωλούνται σε ζεύγη, ένα για το δείγμα και ένα για το λευκό (αναφορά).

Η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δεν μετρείται άμεσα. Αντιθέτως, η ισχύς της ακτινοβολίας που διαπερνά την κυψελίδα αναφοράς, η οποία περιέχει καθαρό διαλύτη (ή ένα λευκό δείγμα), ορίζεται ως P_0 . Η ισχύς της ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή μέσω του δείγματος είναι η ποσότητα P . Γνωρίζοντας τόσο την P όσο και την P_0 , μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές των A (Απορρόφηση). Η κυψελίδα αναφοράς διορθώνει αποκλίσεις λόγω ανάκλασης, σκέδασης και απορρόφησης από την κυψελίδα ή τον διαλύτη.

Κατά την καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης, πρώτα καταγράφεται το φάσμα υποβάθρου με ένα διάλυμα αναφοράς (καθαρός διαλύτης ή λευκό δείγμα) και στις δύο κυψελίδες. Εάν το όργανο ήταν τέλειο, η απορρόφηση του διαλύματος αναφοράς θα ήταν 0 σε όλα τα μήκη κύματος. Στον μη τέλειο κόσμο μας, το φάσμα υποβάθρου παρουσιάζει μικρή θετική ή και αρνητική απορρόφηση. Το φάσμα υποβάθρου αφαιρείται από το φάσμα απορρόφησης του δείγματος, οπότε λαμβάνεται το πραγματικό φάσμα απορρόφησης.

Για φασματοφωτομετρικές αναλύσεις επιλέγεται το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης για δύο λόγους:

- 1) Η ευαισθησία της ανάλυσης είναι μέγιστη στη μέγιστη απορρόφηση (δηλαδή, εκεί λαμβάνεται η μέγιστη απόκριση για συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλυτή).
- 2) Η καμπύλη είναι σχετικά επίπεδη στο μέγιστο και έτσι η διαφοροποίηση στην απορρόφηση είναι μικρή, σε περίπτωση που ο μονοχρωμάτορας διολισθήσει λίγο, ή εάν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα αλλάξει λίγο. Ο νόμος του Beer ισχύει όταν η απορρόφηση είναι σταθερή σε όλο το εύρος μηκών κύματος που έχει επιλεγεί.

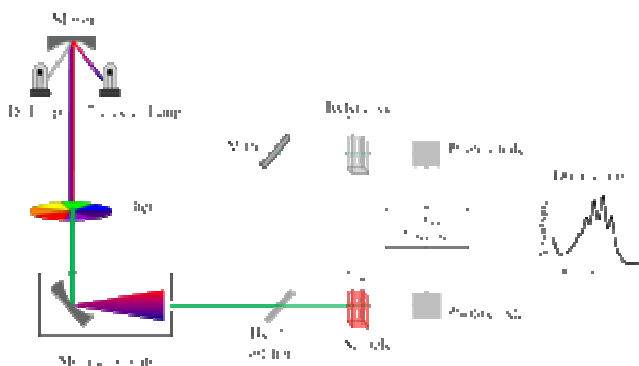
Τα φασματοφωτόμετρα εμφανίζουν μεγαλύτερη ακρίβεια στα ενδιάμεσα επίπεδα απορρόφησης. Εάν διαπερνά το δείγμα πολύ λίγο φως (υψηλή απορρόφηση), η ένταση είναι δύσκολο να μετρηθεί. Εάν περνά πάρα πολύ φως (χαμηλή απορρόφηση), είναι δύσκολο να διαφοροποιηθεί η απορρόφηση του δείγματος από εκείνη του λευκού. Είναι επιθυμητό να ρυθμίζεται η συγκέντρωση του δείγματος ώστε η απορρόφηση να

βρίσκεται σε ενδιάμεσες τιμές. Τα όργανα πρέπει να είναι οπτικά στεγανά, ώστε να αποφεύγεται η παράσιτη ακτινοβολία, η οποία οδηγεί σε εσφαλμένες μετρήσεις.

Όσο λιγότερος ο θόρυβος τόσο μικρότερη συγκέντρωση του αναλυτή μπορεί να ανιχνευθεί.

Ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος πρέπει να μένει καλυμμένος, για να αποφευχθεί η σκόνη, η οποία σκεδάζει το φως και αυξάνει τη φαινομενική απορρόφηση του δείγματος. Η διήθηση του τελικού διαλύματος, μέσω ενός φίλτρου μικρών πόρων, είναι συνήθως απαραίτητη για ακριβείς μετρήσεις. Οι κυψελίδες πρέπει να πιάνονται με ειδικό ύφασμα, για την αποφυγή εναπόθεσης αποτυπωμάτων στα παράθυρα (τα αποτυπώματα σκεδάζουν και απορροφούν το φως). Γενικά, οι κυψελίδες πρέπει να διατηρούνται σχολαστικά καθαρές.

Μικρή διαφοροποίηση μεταξύ της κυψελίδας του δείγματος και της κυψελίδας του λευκού, στις οποίες ουσιαστικά δεν έχουμε έλεγχο, οδηγεί σε συστηματικά σφάλματα στη φασματοφωτομετρία. Για μέγιστη ακρίβεια, οι κυψελίδες πρέπει να τοποθετούνται στο όργανο με τον ίδιο πάντα τρόπο. Τυχαιά σφάλματα στην απορρόφηση παρουσιάζονται από μικρές διαφοροποιήσεις στην τοποθέτηση της κυψελίδας στην υποδοχή της, ή λόγω περιστροφής μιας επίπεδης κυψελίδας κατά, ή λόγω περιστροφής μιας κυκλικής κυψελίδας (Harris 2007).

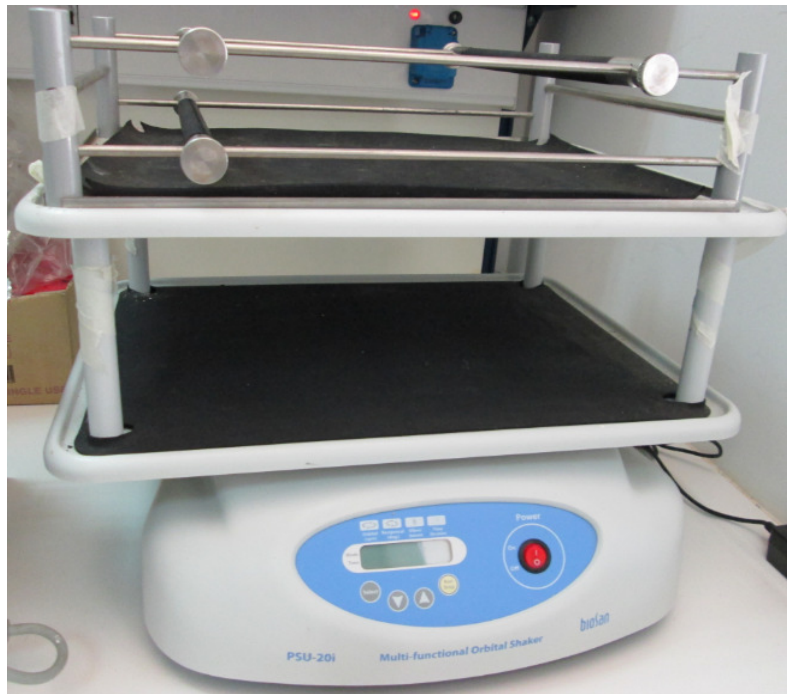


Σχήμα 6.1: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας UV-VIS φασματοφωτόμετρου (http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet-visible_spectroscopy n.d.).

Για να αποφύγουμε τυχόν σφάλματα κατά τη μέτρηση της απορρόφησης, λόγω αιωρούμενων σωματιδίων τα οποία προέρχονται από την άμμο, μετρήσαμε και την απορρόφηση ενός δείγματος το οποίο είχε μόνο διαλύτη και άμμο και την απορρόφηση αυτή την αφαιρούσαμε από την απορρόφηση του δείγματος με GO για κάθε χρονική στιγμή και σε κάθε πείραμα.

6.1.5. Πειραματικός Εξοπλισμός

Για το καθαρισμό της άμμου χρησιμοποιήθηκε ένα μεγάλο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 10 λίτρων, το οποίο αναδεύτηκε με έναν αναδευτήρα τύπου Multi-functionalorbitalshakerPSU 20ίτης Biosan(βλέπε Εικόνα 6.1).



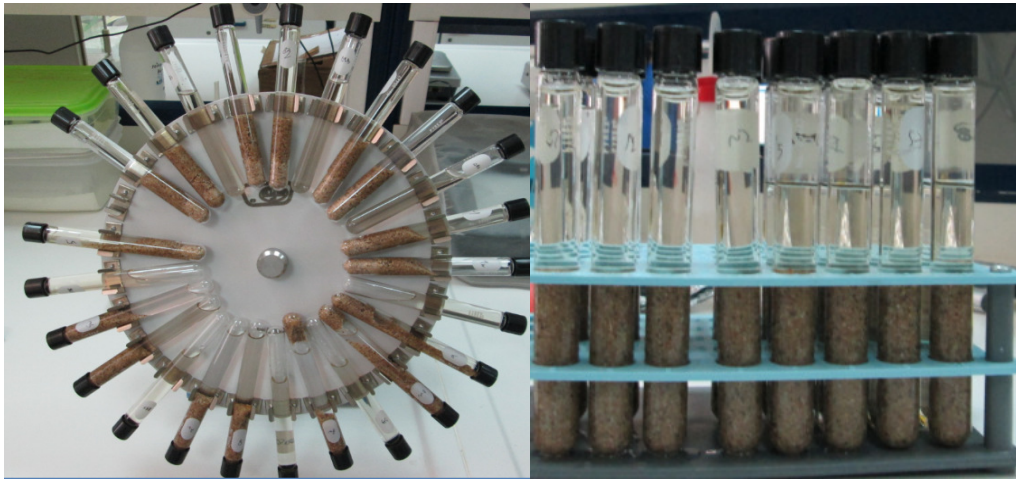
Εικόνα 6.1:Αναδευτήρας

Το pH των διαφόρων διαλυμάτων μετρήσαν με ένα πεχάμετρο τύπου MP225 pHmeterτης MettltreToledo (Εικόνα 6.2).



Εικόνα 6.2: Όργανο μέτρησης pH.

Για το δυναμικά πειράματα χρησιμοποιήθηκε ένας αναδευτήρας τύπου orbitrotator J.PSelecta ενώ για τα στατικά πειράματα ένα απλό stand για δοκιμαστικούς σωλήνες (Εικόνες 6.3 -6.4).



Εικόνες 6.3 και 6.4: Δυναμικό πείραμα (αριστερά), στατικό πείραμα (δεξιά).

Τα πειράματα στη θερμοκρασία των 10⁰ C έγιναν σε θάλαμο θερμοστάτησης τύπου TS 606/2-1της WTW (εικόνα 6.5). Μέσα στο θάλαμο υπάρχουν πρίζες για παροχή ρεύματος και η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται ηλεκτρονικά.



Εικόνα 6.5: Θάλαμος θερμοστάτης.

Η απορρόφηση του ΓΟμετριόταν με φασματοφωτόμετρο ορατού-υπέρυθρου τύπου Cary 400 ΒΙΟΥV-Visiblespectrophotometer της Varian (Εικόνα 6.6). Οι κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από χαλαζία.



Εικόνα 6.6: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού.

Η λεκάνη υπέρηχων που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των αιωρημάτων ήταν το μοντέλο USR 3 της julabo (βλέπε Εικόνα 6.7).



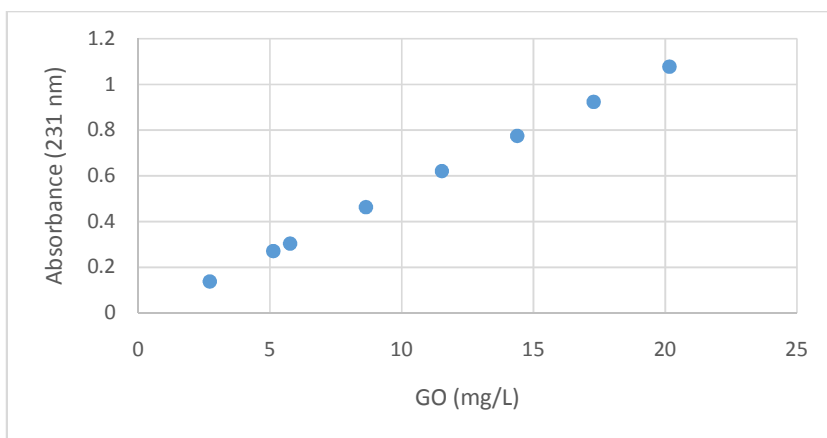
Εικόνα 6.7: Λεκάνη υπέρηχων.

6.2. Πειραματικά Αποτελέσματα

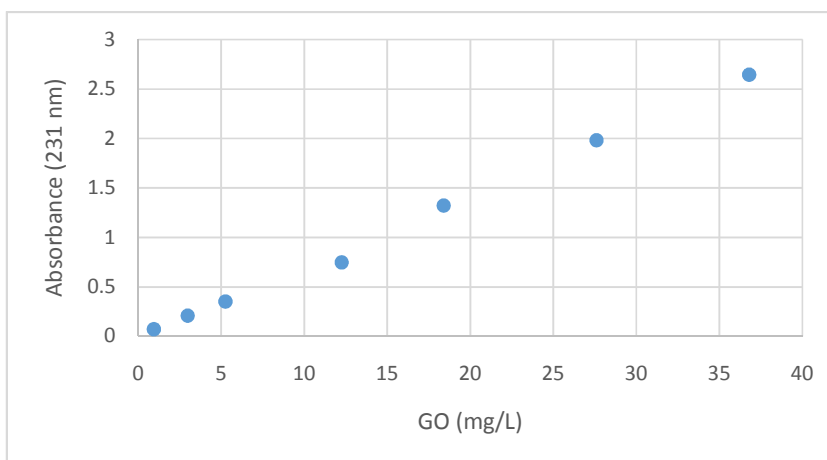
Όλα τα διαγράμματα κατασκευάστηκαν στο λογισμικό Excel του Microsoft Office 2013. Οι προσομοιώσεις του κινητικού μοντέλου έγιναν μέσω της εφαρμογής solver στο Excel η οποία χρησιμοποιεί τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για τη βέλτιστη προσομοίωση.

6.2.1. Καμπύλες Βαθμονόμησης

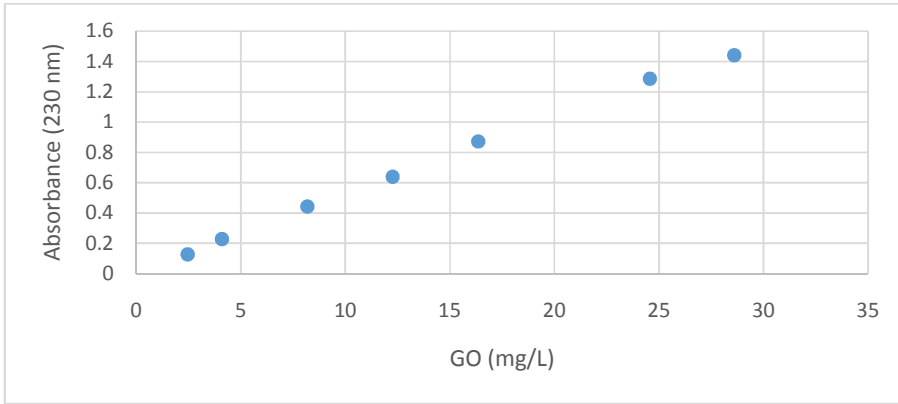
Πριν από κάθε πείραμα κατασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε διαφορετικό διάλυμα με σκοπό να διαπιστωθεί η σχέση απορρόφησης-συγκέντρωσης. Η σχέση αυτή όπως φαίνεται και στα διαγράμματα (6.1-6.5) παρακάτω είναι γραμμική με $R^2 > 0.99$ για όλα τα διαγράμματα.



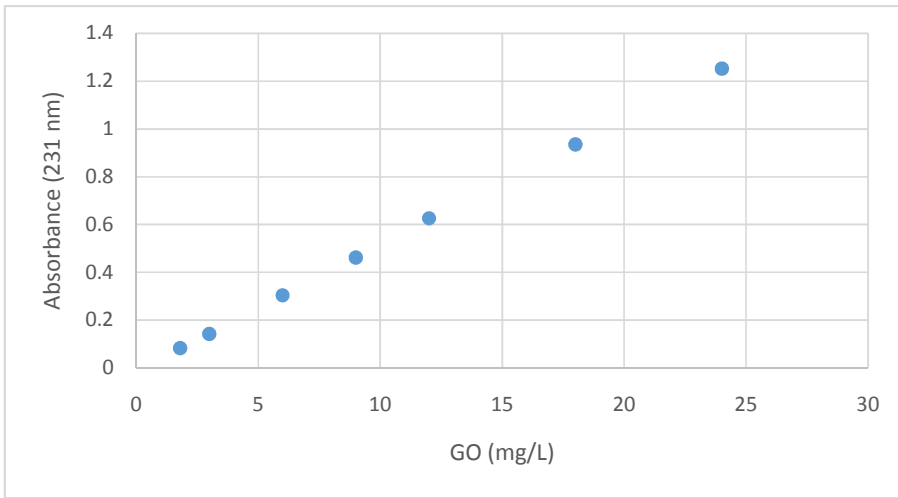
Διάγραμμα 6.1: Καμπύλη βαθμονόμησης για το διάλυμα με pH=7.2 και ιοντική ισχύ IS=1.35mM.



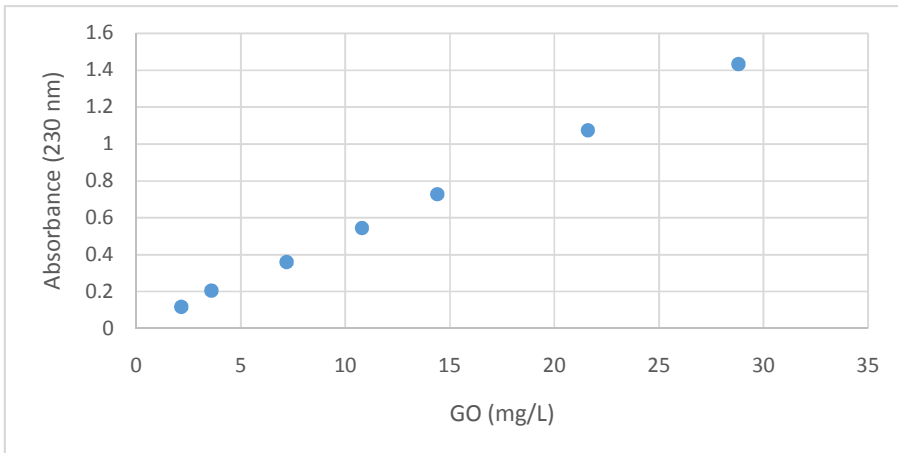
Διάγραμμα 6.2: Καμπύλη βαθμονόμησης για το διάλυμα με pH=4 και ιοντική ισχύ IS=1.35 mM.



Διάγραμμα 6.3: Καμπύλη βαθμονόμησης για το διάλυμα με pH=10.1 και ιοντική ισχύ IS=1.35 mM.



Διάγραμμα 6.4: Καμπύλη βαθμονόμησης για το διάλυμα με pH=7.05 και ιοντική ισχύ IS=6.35 mM.

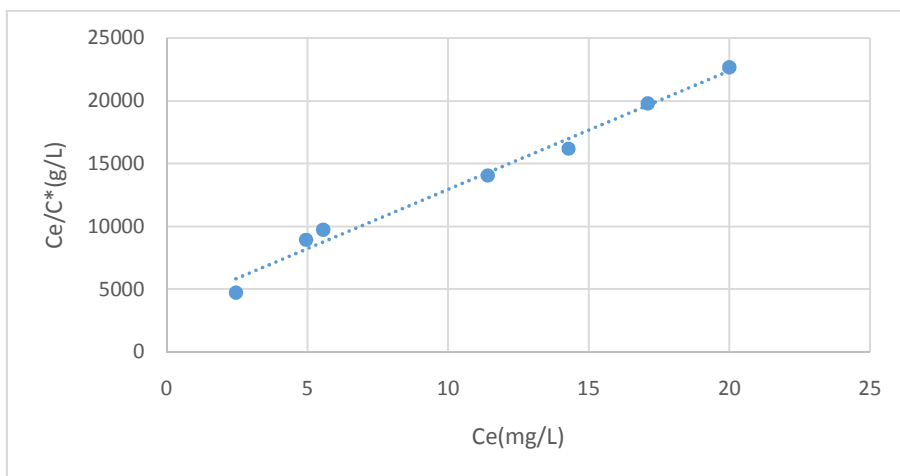


Διάγραμμα 6.4: Καμπύλη βαθμονόμησης για το διάλυμα με pH=7.08 και ιοντική ισχύ IS=21.35 mM.

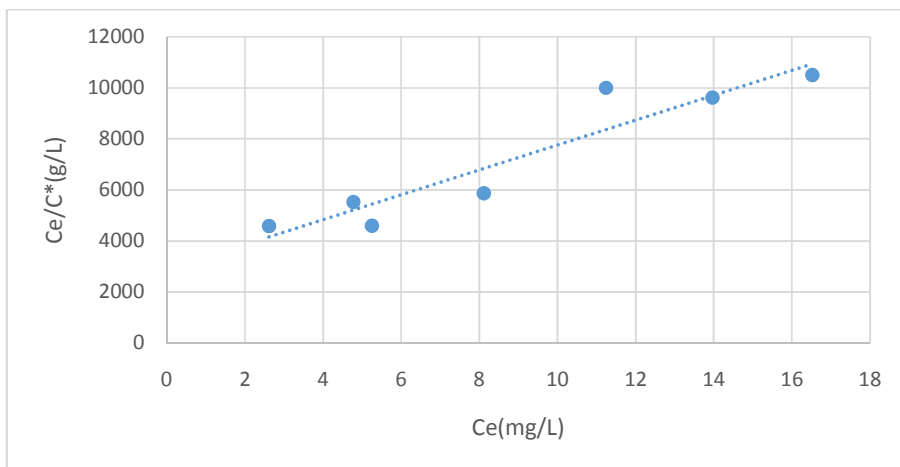
6.2.2. Ισόθερμα Πειράματα

Δύο διπλά (στατικό και δυναμικό) ισόθερμα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για τις θερμοκρασίες 25⁰C και 11±1⁰C με σκοπό να προσδιοριστεί ο τύπος της προσρόφησης μεταξύ των σωματιδίων του ΓΟ και των σωματιδίων της άμμου. Δοκιμάστηκαν και τα τρία μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης και το καταλληλότερο ήταν του Langmuir (Διαγράμματα 6.5-6.8).

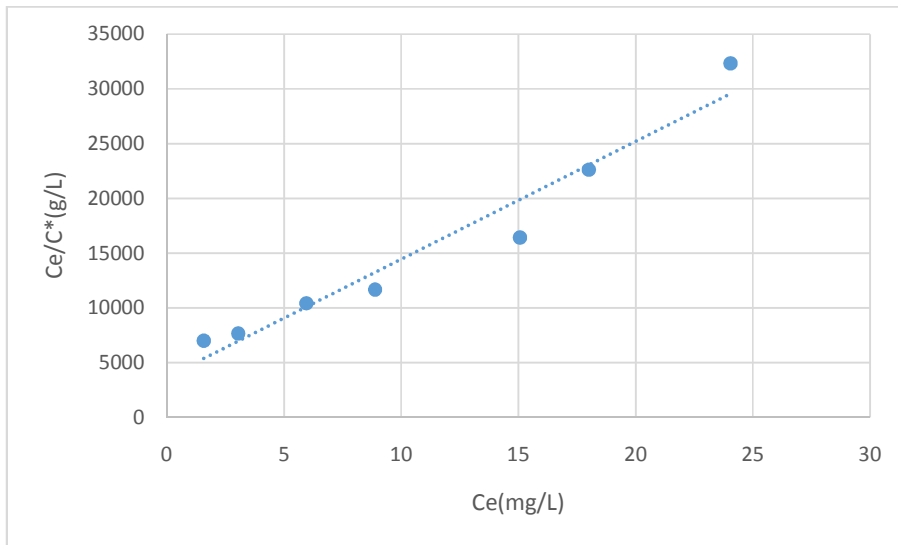
Αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι μονοστρωματική και υπάρχει ένα ανώτατο όριο σωματιδίων ΓΟ που μπορούν να προσροφηθούν στην άμμο. Η προσρόφηση στη συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται λόγω κάποιων ασθενών ηλεκτρικών δυνάμεων (τα σωματίδια ΓΟ και άμμου είναι αρνητικά φορτισμένα (Lanphere, Luth and Walker 2013)) και για αυτό το λόγο το ποσοστό της προσρόφησης είναι πολύ μικρό.



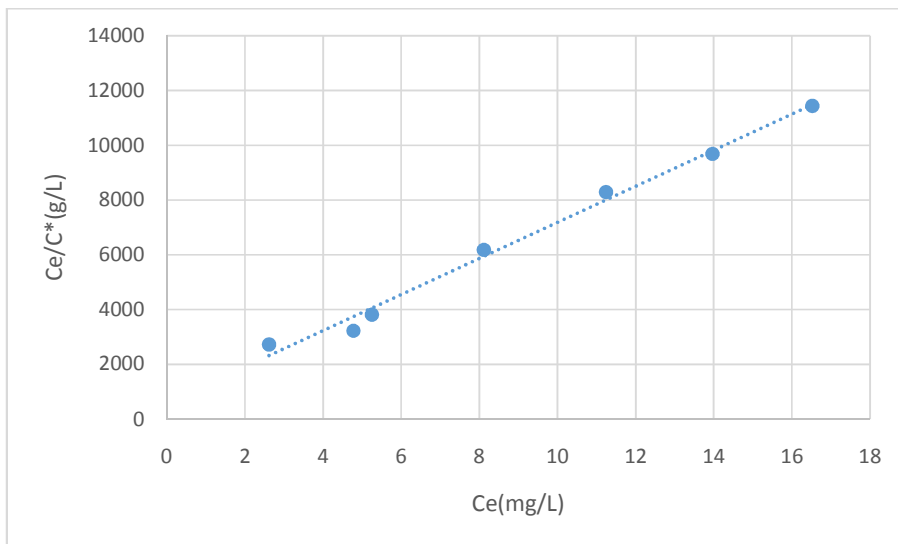
Διάγραμμα 6.5: Ισόθερμη καμπύλη στατικού πειράματος στο 25⁰C με $R^2 = 0.9854$. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφόμενης ουσίας είναι $Q_0 = 0.00106$ mg/g και η σταθερά $\alpha_1 = 0.269$ L³/mg.



Διάγραμμα 6.6: Ισόθερμη καμπύλη δυναμικού πειράματος στο 25⁰C με $R^2 = 0.8875$. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφόμενης ουσίας είναι $Q_0 = 0.00205$ mg/g και η σταθερά $\alpha_1 = 0.169$ L³/mg.



Διάγραμμα 6.7: Ισόθερμη καμπύλη στατικού πειράματος στου 11 ± 1 °C με $R^2 = 0.9498$. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφόμενης ουσίας είναι $Q_0 = 0.00093$ (mg/g) και η σταθερά $\alpha_1 = 0.292 \text{ L}^3/\text{mg}$.



Διάγραμμα 6.8: Ισόθερμη καμπύλη δυναμικού πειράματος στου 11 ± 1 °C με $R^2 = 0.9908$. Η μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφόμενης ουσίας είναι $Q_0 = 0.00152$ (mg/g) και η σταθερά $\alpha_1 = 1.093 \text{ L}^3/\text{mg}$.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι το μέγεθος της προσρόφησης είναι μεγαλύτερο για τα δυναμικά πειράματα από ότι για τα στατικά. Λόγω της ανάδευσης, ο αριθμός των προσιτών/ευνοϊκών για προσκόλληση-σύνδεση περιοχών είναι πολύ υψηλότερος στα δυναμικά από ότι στα στατικά πειράματα. Η ανάδευση βελτιώνει την επαφή των σωματιδίων με το υγρό και μειώνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας (Moore, et al. 1981). Επομένως, οι ρυθμοί προσκόλλησης είναι χαμηλότεροι για τις στατικές συνθήκες.

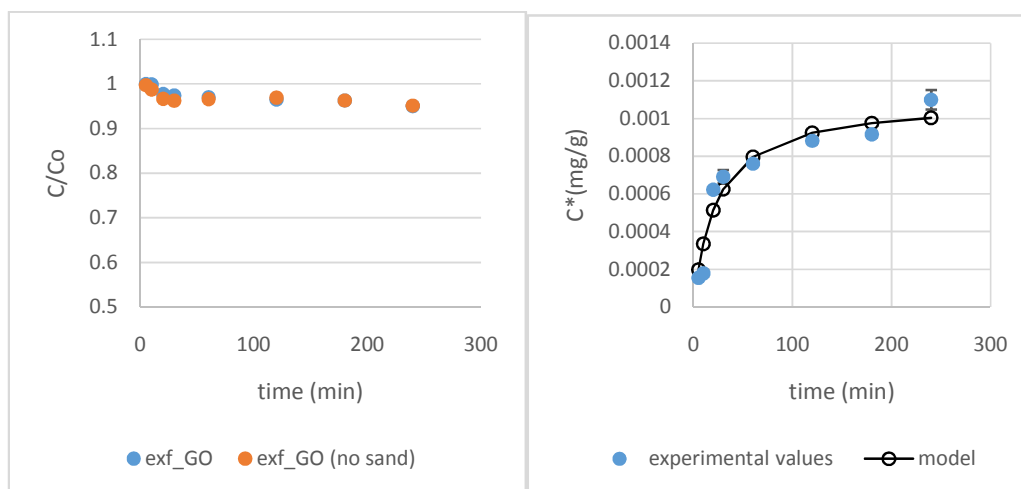
Επίσης για υψηλότερες θερμοκρασίες η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει γιατί με την αύξηση της θερμοκρασίας η θερμική κίνηση Brown των αιωρούμενων σωματιδίων αυξάνεται και έτσι αυξάνονται και οι συγκρούσεις των σωματιδίων αυτών μεταξύ τους αλλά και με την άμμο. Άρα αυξάνεται και η πιθανότητα συγκόλλησης τους.

6.2.3. Κινητικά Πειράματα

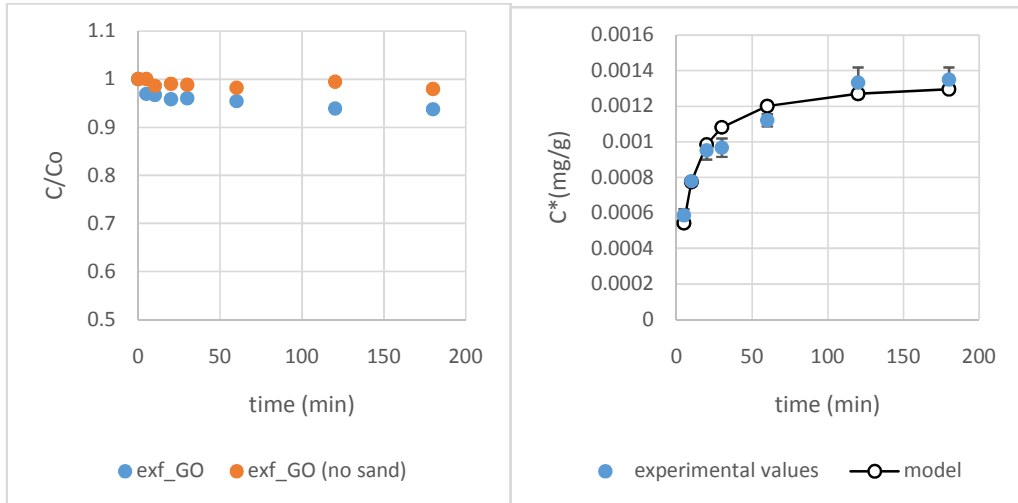
Για το προσδιορισμό της κινητικής της προσρόφησης έγιναν 6 διπλά (δυναμικό –στατικό) πειράματα. Ο χρόνος διάρκειας του κάθε πειράματος ήταν 4 ώρες και οι αρχικές συγκεντρώσεις του αιωρήματος του GO ήταν 8-14 ppm. Το μοντέλο κινητικής που επιλέξαμε μετά από δοκιμές ήταν αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης ($R^2 > 0.9$ για κάθε περίπτωση), το οποίο προσομοιώνει ικανοποιητικά τη προσρόφηση των σωματιδίων του GO στην άμμο. Παρακάτω θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα των πειραμάτων για κάθε εξεταζόμενη παράμετρο ξεχωριστά. Για κάθε περίπτωση κατασκευάστηκαν δυο διαφορετικά διαγράμματα. Στο ένα διάγραμμα παρουσιάζεται το ποσοστό συγκεντρώσεων του GOC/C_0 που συγκρατήθηκε στο δείγμα με άμμο και χωρίς άμμο σε σχέση με το χρόνο. Στο άλλο διάγραμμα παρουσιάζεται η συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας C^* ως προς το χρόνο.

6.2.3.1. Η επίδραση του pH

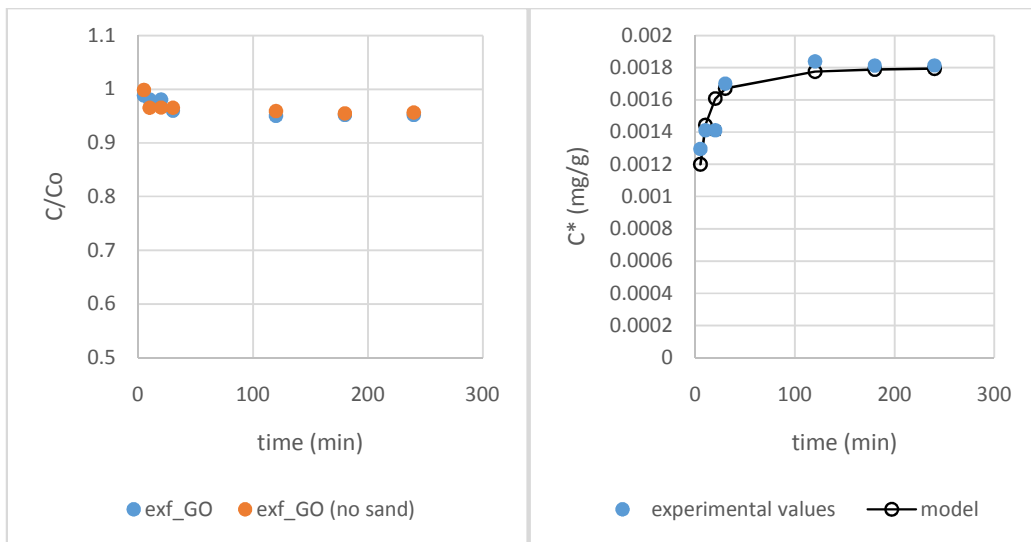
Τρία διπλά (δυναμικό –στατικό) πειράματα έγιναν με σκοπό να εξετάσουμε την επίδραση του pH στη προσρόφηση. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν pH 4, 7.2 και 10.1.



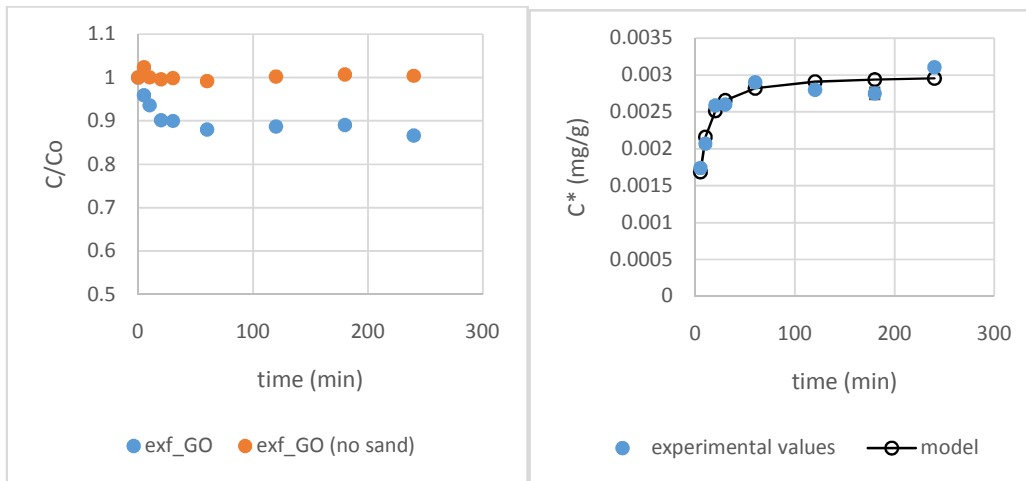
Διαγράμματα 6.9 (αριστερά) και 6.10 (δεξιά): Στατικό πείραμα για pH=7.2 σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$ και με $IS=1.3$ mM. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 11.58 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $a_e=0.0011$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=39.87$ (g/mg*min).



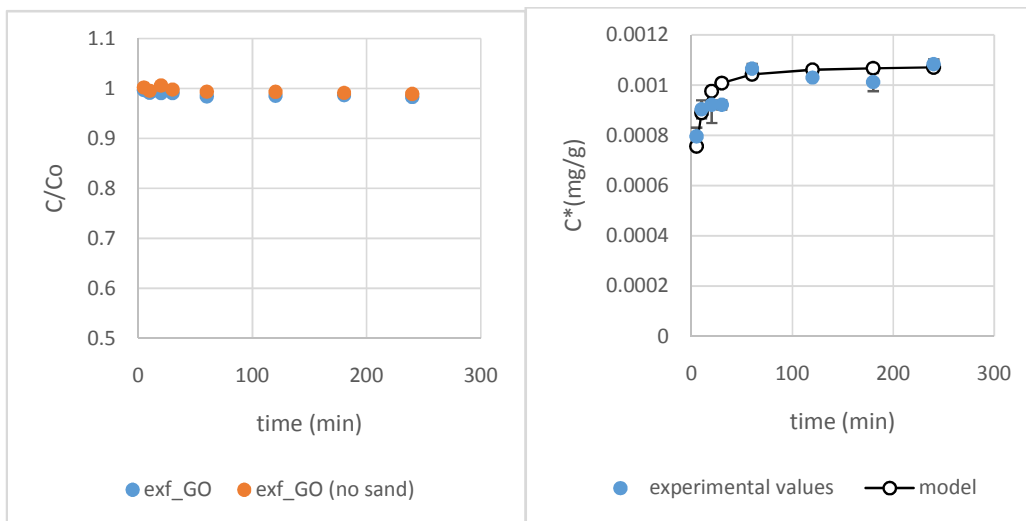
Διαγράμματα 6.11 (αριστερά) **και 6.12** (δεξιά): Δυναμικό πείραμα για $pH=7.2$ σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και με $IS=1.3$ mM. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 10.7 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.00135$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=99.92$ (g/mg*min).



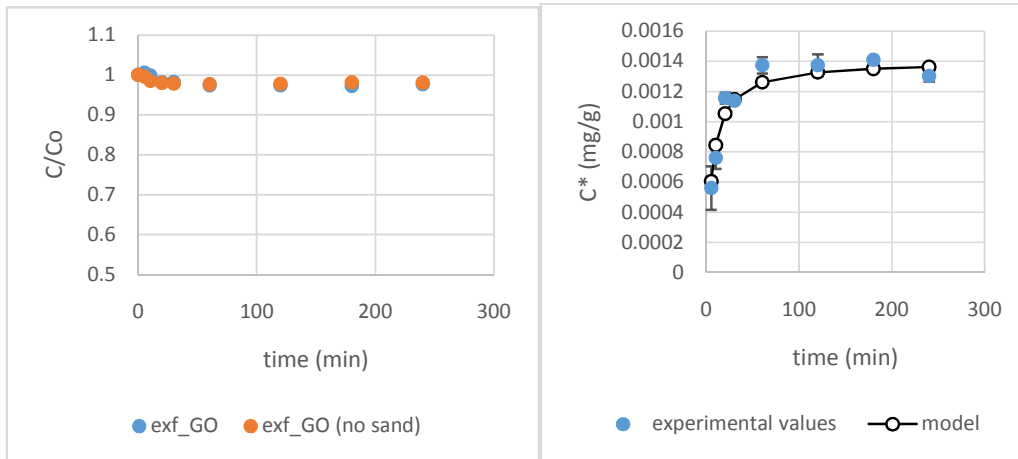
Διαγράμματα 6.13 (αριστερά) **και 6.14** (δεξιά): Στατικό πείραμα για $pH=4$ σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και με $IS=1.3$ mM. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 8.37 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.0018$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=215,297$ (g/mg*min).



Διαγράμματα 6.15 (αριστερά) και 6.16 (δεξιά): Δυναμικό πείραμα για $pH=4$ σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και με $IS=1.3$ mM. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 9 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.003$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=85,39$ (g/mg*min).

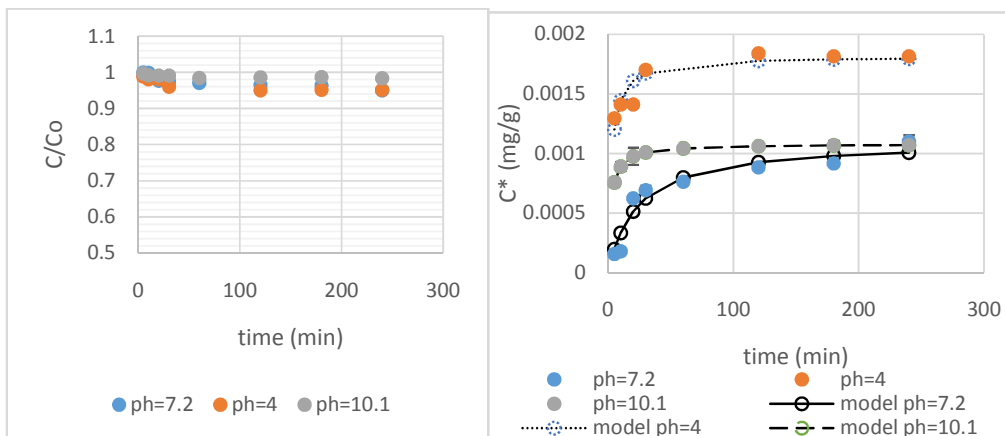


Διαγράμματα 6.17 (αριστερά) και 6.18 (δεξιά): Στατικό πείραμα για $pH=10.1$ σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και με $IS=1.3$ mM. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 12.07 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.00108$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=432.722$ (g/mg*min).

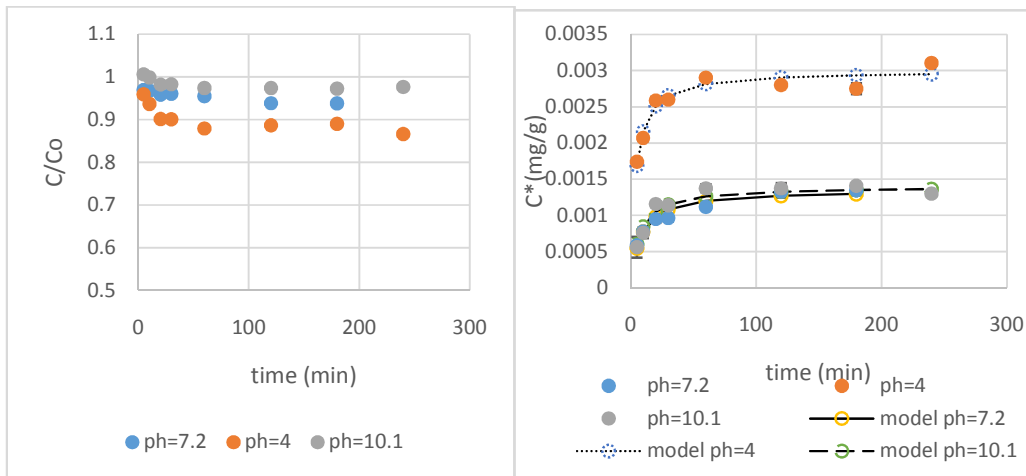


Διαγράμματα 6.19 (αριστερά) και **6.20** (δεξιά): Δυναμικό πείραμα για $pH=10.1$ σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$ και με $IS=1.3$ mM. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 14.1 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $a_e=0.0014$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=108.36$ (g/mg*min).

Συγκεντρωτικά έχουμε τα παρακάτω διαγράμματα:



Διαγράμματα 6.21 (αριστερά) και **6.22** (δεξιά): Στατικά πειράματα για κάθε διαφορετική τιμή του pH .



Διαγράμματα 6.23 (αριστερά) και **6.24** (δεξιά): Δυναμικά πειράματα για κάθε διαφορετική τιμή του pH.

Από τα παραπάνω διαγράμματα (6.9-6.24) αυτά που συμπεραίνουμε είναι ότι το pH επηρεάζει πολύ λίγο την προσρόφηση των σωματιδίων του GO στην άμμο. Για ουδέτερες τιμές του pH (pH=7.2) η μέγιστη προσρόφηση (δυναμικό πείραμα) φτάνει περίπου το 6.5 % της αρχικής συγκέντρωσης. Για βασικές τιμές του pH (pH=10.1) η μέγιστη προσρόφηση (δυναμικό πείραμα) φτάνει περίπου το 3.5 % της αρχικής συγκέντρωσης. Επειδή τα σωματίδια του GO είναι αρνητικά φορτισμένα γίνονται πιο υδρόφιλα σε βασικό pH και έτσι έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Για όξινο pH (pH=4) η μέγιστη προσρόφηση (δυναμικό πείραμα) φτάνει περίπου το 13.5 % της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό συμβαίνει διότι το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων του GO (λόγο κυρίως καρβοξυλικών ομάδων στη επιφάνεια του) είναι κοντά σε αυτή τη τιμή του pH και έτσι δημιουργούνται ευνοϊκότερες συνθήκες (αλλαγή φορτίου) για συσσωμάτωση με την άμμο (Lanphere, Luth and Walker 2013).

Επίσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η προσρόφηση στα δυναμικά πειράματα ήταν μεγαλύτερη από ότι στα στατικά. Η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν μεγαλύτερη στα στατικά πειράματα από ότι στα δυναμικά. Άρα ο χρόνος για να έρθει σε ισορροπία το σύστημα ήταν μικρότερος. Αυτό γινόταν γιατί στα στατικά πειράματα τα σωματίδια του GO που ερχόντουσαν σε επαφή με την άμμο ή μεταξύ τους ήταν πολύ λιγότερα.

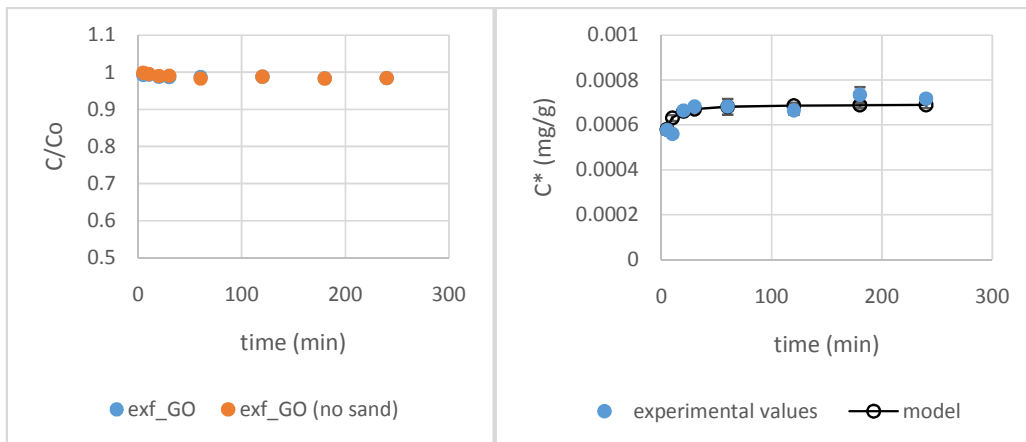
Ακόμα παρατηρήσαμε ότι σε όλα τα στατικά πειράματα, αλλά και στο δυναμικό, για pH=10, η συγκέντρωση του δείγματος χωρίς άμμο είναι σχεδόν ίδια με τη συγκέντρωση του δείγματος με άμμο. Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι σε αυτά τα πειράματα δεν έχουμε προσρόφηση αλλά μια μικρή καθίζηση των σωματιδίων του GO λόγω βαρύτητας.

Επίσης η διαφορά του μεγέθους της προσρόφησης μεταξύ των στατικών πειραμάτων είναι πολύ μικρή. Αυτό μας υποδεικνύει ότι η συσσωμάτωση των σωματιδίων του GO μεταξύ τους είναι πολύ μικρή και σταθερή στις αλλαγές του pH.

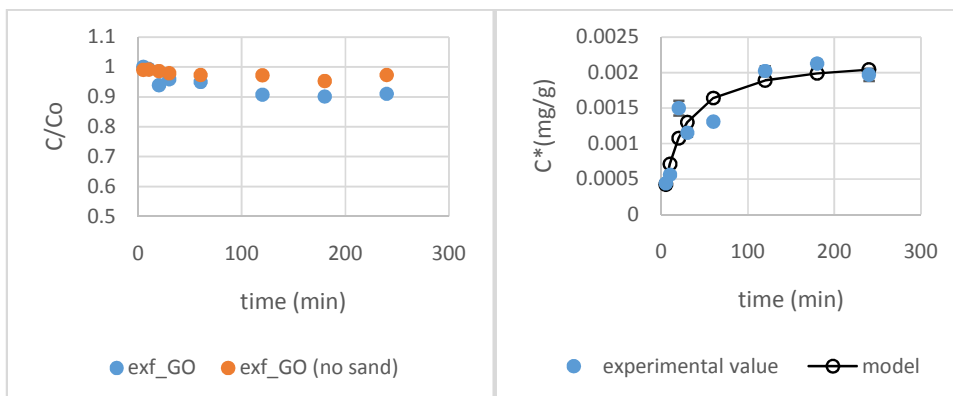
6.2.3.2. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος

Τρία διπλά (δυναμικό –στατικό)πείράματα έγιναν με σκοπό να εξετάσουμε την επίδραση της ιοντικής ισχύς στη προσρόφηση. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν $pH \approx 7$ και ιοντική ισχύ του κάθε αιωρήματος ήταν 1.3 mM, 6.3 mM, 21,3 mM.Το πρώτο αιώρημα περιείχε μόνο τοPBSδιάλυμα.Στα άλλα αιωρήματα προστέθηκε NaClσυγκέντρωσης 5mMκαι 20 mMαντίστοιχα.

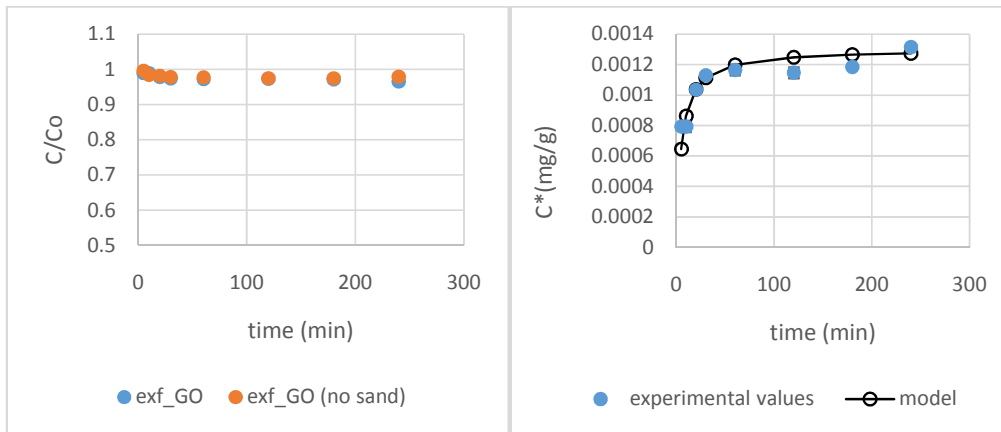
Για το αιώρημα με $IS=1.3$ Mμβλέπε τα διαγράμματα 6.9-6.12.



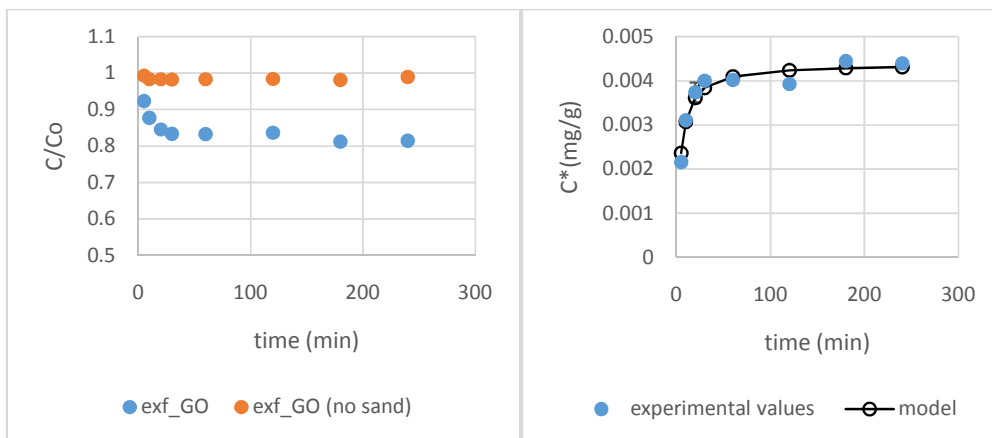
Διαγράμματα 6.25 (αριστερά) και 6.26 (δεξιά): Στατικό πείραμα με $IS=6.3$ mMγια $pH=6.99$ σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$. Η αρχική συγκέντρωση GOστο αιώρημα ήταν 10.3 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.00069$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=1497$ (g/mg*min).



Διαγράμματα 6.27 (αριστερά) και 6.28 (δεξιά): Δυναμικό πείραμα με $IS=6.3$ mMγια $pH=7.01$ σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$. Η αρχική συγκέντρωση GOστο αιώρημα ήταν 9.1 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.0022$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=21.17$ (g/mg*min).

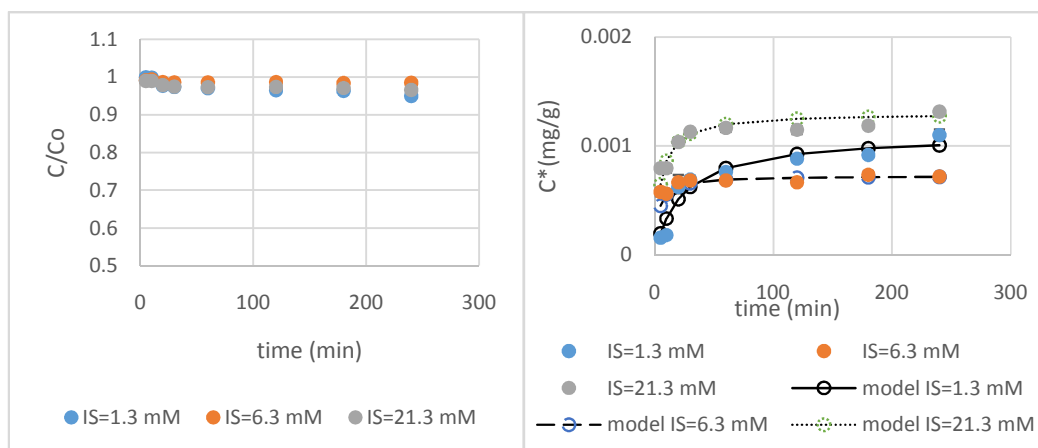


Διαγράμματα 6.29 (αριστερά) και 6.30 (δεξιά): Στατικό πείραμα με $IS=21.3$ mM για $pH=7.08$ σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 12.1 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $a_e=0.0013$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=151.6$ (g/mg*min).

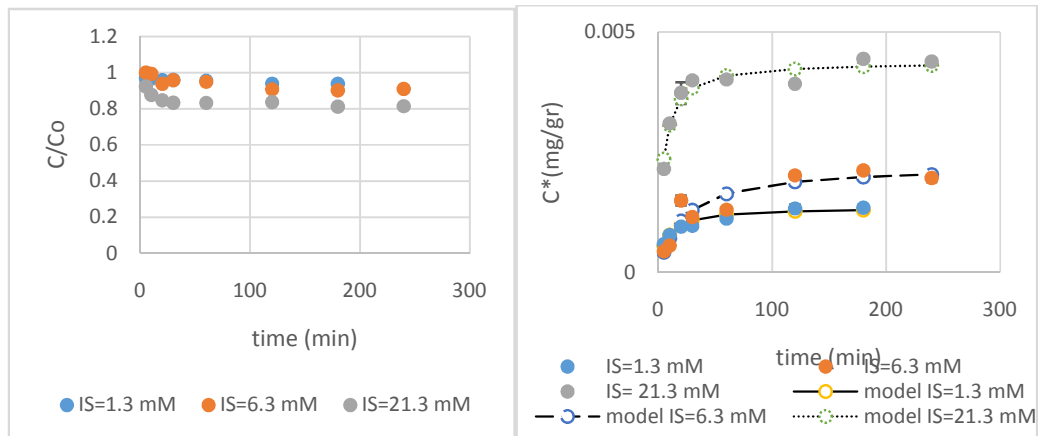


Διαγράμματα 6.29 (αριστερά) και 6.30 (δεξιά): Δυναμικό πείραμα με $IS=21.3$ mM για $pH=7.08$ σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 11.6 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $a_e=0.0044$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=53.1$ (g/mg*min).

Συγκεντρωτικά έχουμε τα παρακάτω διαγράμματα:



Διαγράμματα 6.31 (αριστερά) και **6.32** (δεξιά): Στατικά πειράματα για κάθε διαφορετική τιμή της ιοντικής ισχύος.



Διαγράμματα 6.33 (αριστερά) και **6.34** (δεξιά): Δυναμικά πειράματα για κάθε διαφορετική τιμή της ιοντικής ισχύος.

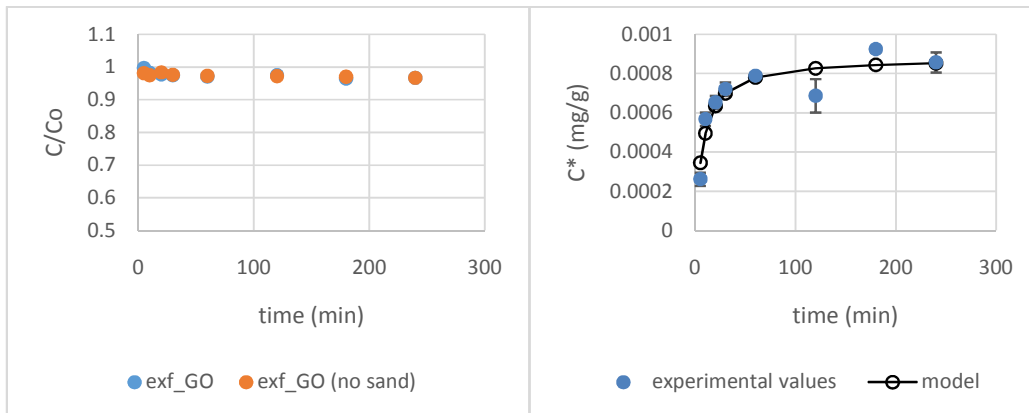
Από τα παραπάνω διαγράμματα (6.25-6.34), όπως ήταν αναμενόμενο από παλαιότερες εργασίες (Lanphere, Luth and Walker 2013) (Feriancikona and Xu 2012) (Liu, et al. 2013) φαίνεται ότι η ιοντική ισχύς επηρεάζει περισσότερο τη προσρόφηση των σωματιδίων του GO στην άμμο από ότι το pH. Τα δυναμικά πειράματα μας δείχνουν ότι όσο αυξάνεται η ιοντική ισχύς αυξάνεται και η προσρόφηση των σωματιδίων του GO στην άμμο. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος δημιουργεί αύξηση του ζ δυναμικού η οποία προκαλεί μείωση του διπλού στρώματος και έτσι τα σωματίδια του GO έρχονται ευκολότερα σε επαφή με την άμμο και προσκολλούνται ευκολότερα (Lanphere, Luth and Walker 2013) (Feriancikona and Xu 2012) (Liu, et al. 2013).

Στα στατικά πειράματα δεν παρατηρούμε σχεδόν καμία διαφορά στη προσρόφηση σε σχέση με την ιοντική ισχύ. Αντιθέτως, για IS=1.3 mM φαίνεται ότι η προσρόφηση είναι λίγο μεγαλύτερη (ποσοστιαία) από ότι στις άλλες συγκεντρώσεις. Αυτές οι συγκεντρώσεις ιοντικής ισχύος από ότι φαίνεται δεν επηρεάζουν την συσσωμάτωση των σωματιδίων του GO μεταξύ τους. Ουσιαστικά όπως και πριν έχουμε μια μικρή ποσότητα καθίζησης λόγω βαρυτικών δυνάμεων.

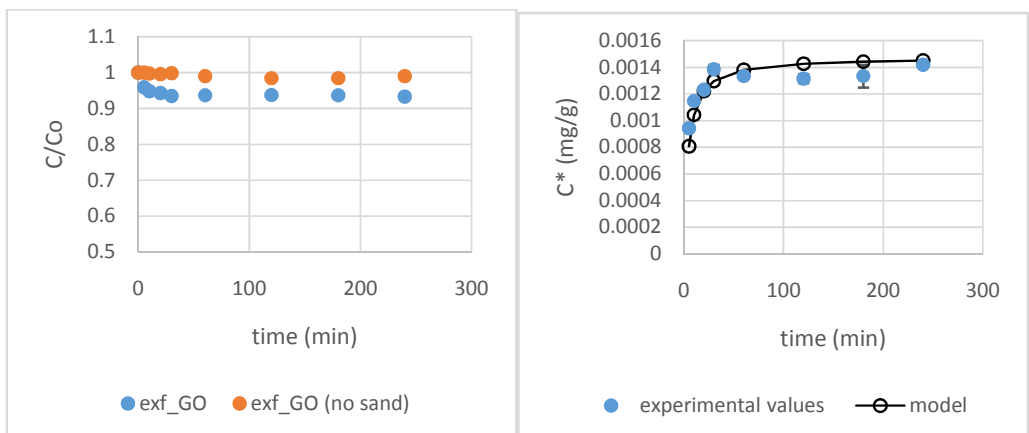
6.2.3.3. Η επίδραση της θερμοκρασίας

Δύο διπλά (δυναμικό –στατικό)πειράματα έγιναν με σκοπό να εξετάσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στη προσρόφηση. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν $pH \approx 7$ και ιοντική ισχύ του κάθε αιωρήματος ήταν 1.3 mM. Οι θερμοκρασίες των πειραμάτων ήταν $25^{\circ}C$ και $11 \pm 1^{\circ}C$.

Για το πείραμα στους $25^{\circ}C$ βλέπε τα διαγράμματα 6.9-6.12.

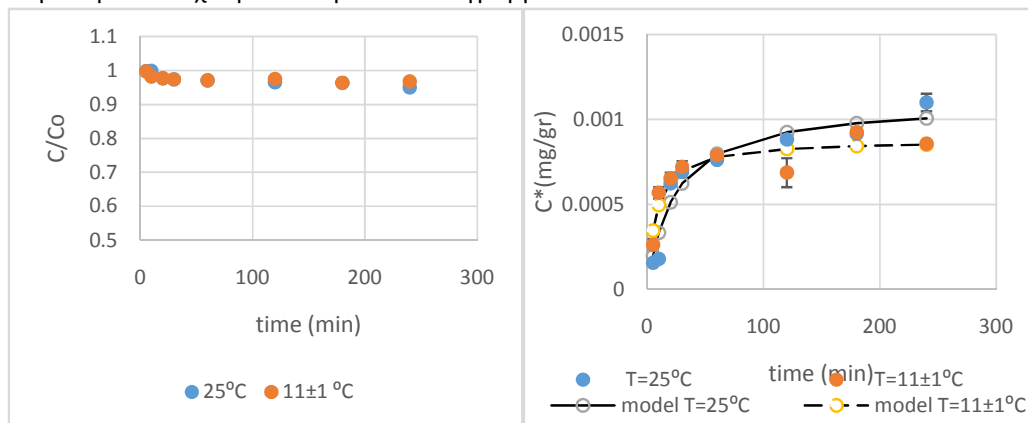


Διαγράμματα 6.35 (αριστερά) και 6.36 (δεξιά): Στατικό πείραμα σε θερμοκρασία $11 \pm 1^{\circ}C$ με $IS=1.3$ mM και $pH=6.99$. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 11.33 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.00088$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=146$ (g/mg*min).

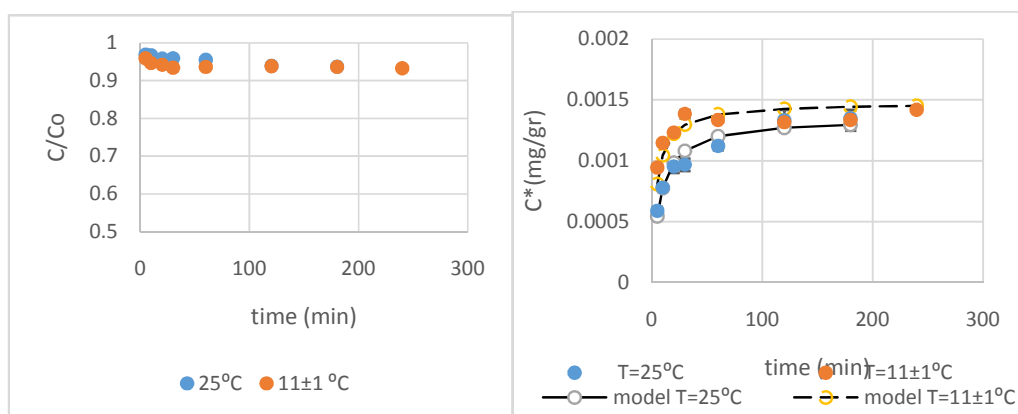


Διαγράμματα 6.37 (αριστερά) και 6.38 (δεξιά): Δυναμικό πείραμα σε θερμοκρασία $11 \pm 1^{\circ}C$ με $IS=1.3$ mM και $pH=6.99$. Η αρχική συγκέντρωση GO στο αιώρημα ήταν 10 mg/L και η συγκέντρωση ισορροπίας ήταν $q_e=0.00147$ (mg/g). Η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ήταν $k_{p2}=163.1$ (g/mg*min).

Συγκεντρωτικά έχουμε τα παρακάτω διαγράμματα:



Διαγράμματα 6.39 (αριστερά) και **6.40** (δεξιά): Στατικά πειράματα σε κάθε θερμοκρασία.



Διαγράμματα 6.41 (αριστερά) και **6.42** (δεξιά): Δυναμικά πειράματα σε κάθε θερμοκρασία.

Από τα παραπάνω διαγράμματα (6.35-6.42) παρατηρούμε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας, σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, στη προσρόφηση είναι πολύ μικρή. Για τα στατικά πειράματα σε κανονική θερμοκρασία η προσρόφηση (συσσωμάτωση των σωματιδίων του GO σε αυτή τη περίπτωση) είναι λίγο μεγαλύτερη λόγω της μεγαλύτερης κινητικής ενέργειας των σωματιδίων στη θερμοκρασία των 25°C . Στα πειράματα με ανάδευση η διαφορά είναι σχεδόν μηδενική με την προσρόφηση στη χαμηλότερη θερμοκρασία να φαίνεται ότι είναι ταχύτερη. Άρα για να επηρεάσει η θερμοκρασία τη προσρόφηση των σωματιδίων του GO στην άμμο θα πρέπει να είναι αρκετά μικρότερη από τους $11\pm 1^\circ\text{C}$.

6.2.3.4. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα από κάθε πείραμα που έγινε. Επίσης παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων, οι οποίες υπολογίστηκαν μέσω της προσομοίωσης του μοντέλου της ψευδο-δεύτερης τάξης.

	IS = 1.3 Mm				IS = 6.3 mM	IS=21.3mM
	pH=7.3, T=25°C	pH=4, T=25°C	pH=10.1, T=25°C	pH=6.99, T=11±1°C	pH=7±0.01, T=25°C	pH=7.08, T=25°C
Στατικά Πειράματα						
C_0 (mg/L)	11,58	8,37	12,07	11,33	10,3	12,1
$(C_0-C_e)/C_0$ (%)	5	4,9	1,7	3,2	1,5	3,5
q_e (mg/g)	0,0011	0,0018	0,00108	0,00088	0,00069	0,0013
K_{p2} (g/mg*min)	39,32	215,29	432,72	146,03	1497	151,55
Δυναμικά Πειράματα						
C_0 (mg/L)	10,7	9	14,1	10	9,1	11,6
$(C_0-C_e)/C_0$ (%)	6,2	13,4	2,4	6,8	9	19
q_e (mg/g)	0,00135	0,003	0,0014	0,00148	0,0022	0,0043
K_{p2} (g/mg*min)	99,92	85,39	108,36	163,11	21,17	53,10

Πίνακας 6.1: Ηαρχική συγκέντρωση C_0 (mg/L), το ποσοστό συγκράτησης σωματιδίων GO $(C_0-C_e)/C_0$ (%), ημάζα προσροφούμενης ουσίας ανά μάζα προσροφητή q_e (mg/g) και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας με k_{p2} (g/mg*min) για κάθε πείραμα.

Αυτό που είναι φανερό από τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι, ότι η διασπορά των σωματιδίων του GO είναι πολύ σταθερή υπό πολλές διαφορετικές συνθήκες και αυτό φαίνεται από τα μικρά ποσοστά προσρόφησης.

Από το παραπάνω πίνακα παρατηρούμε επίσης, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης το έχουμε για δυναμικές συνθήκες με μεγάλη ιοντική ισχύ και για δυναμικές συνθήκες με όξινο pH. Αντιθέτως το μικρότερο ποσοστό προσρόφησης το έχουμε για στατικές συνθήκες με μικρή ιοντική ισχύ και για βασικό pH και στα δύο είδη πειραμάτων.

Ακόμα παρατηρούμε ότι για τα πειράματα όπου η προσρόφηση ήταν μικρή, η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης ήταν μεγάλη. Αυτό οφείλεται στο ότι η αντίδραση έγινε πολύ γρήγορα και δεν είχε μεγάλη έκταση. Δηλαδή το σύστημα είχε έρθει σε ισορροπία πολύ γρήγορα.

7. Συμπεράσματα και Προτάσεις

Από τα πειράματα που έγιναν για την εκπόνηση αυτής της εργασίας, αλλά και από προηγούμενες εργασίες (Lanphere, Luth and Walker 2013) (Feriancikova and Xu 2012) (Liu, et al. 2013), τα συμπεράσματα που βγαίνουν είναι τα εξής:

- Τα σωματίδια του GO επιδεικνύουν μεγάλη κολλοειδή σταθερότητα.
- Οι δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων του GO και των σωματιδίων της άμμου είναι απωστικές γιατί και τα δύο σωματίδια έχουν αρνητικό φορτίο.
- Το ισόθερμο μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τη προσρόφηση είναι αυτό του Langmuir. Αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση των σωματιδίων του GO στην άμμο είναι μονοστρωματική και έχει ένα ανώτατο όριο.
- Η προσομοίωση της κινητικής της προσρόφησης έγινε με το μοντέλο της ψευδο-δευτέρας τάξης, το οποίο προσομοίωνε ικανοποιητικά τη προσρόφηση.
- Στα στατικά πειράματα η προσρόφηση (είχαμε κυρίως καθίζηση λόγω βαρυτικών δυνάμεων) ήταν 2-3 φορές μικρότερη από ότι στα δυναμικά. Λόγω της ανάδευσης, ο αριθμός των προσιτών/ευνοϊκών για προσκόλληση-σύνδεση περιοχών είναι πολύ υψηλότερος στα δυναμικά από ότι στα στατικά πειράματα. Η ανάδευση βελτιώνει την επαφή των σωματιδίων με το υγρό και μειώνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας (Moore, et al. 1981). Επομένως, οι ρυθμοί προσκόλλησης είναι χαμηλότεροι για τις στατικές συνθήκες.
- Η επίδραση του pH στη προσρόφηση ήταν πάρα πολύ μικρή. Μόνο στα πειράματα για pH=4 είχαμε μια αύξηση της προσρόφησης επειδή το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων του GO (λόγω κυρίως καρβοξυλικών ομάδων στη επιφάνεια του) είναι κοντά σε αυτή τη τιμή του pH με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ευνοϊκότερες συνθήκες (αλλαγή φορτίου) για συσσωμάτωση με την άμμο.
- Η επίδραση της ιοντικής ισχύς είναι μεγάλη. Για αιώρημα με ιοντική ισχύ 21.3 mM προσροφήθηκε ποσότητα ίση περίπου με το 20% της αρχικής ποσότητας. Από παλαιότερες έρευνες ξέρουμε ότι με την αύξηση της ιοντικής ισχύος το μέγεθος της προσρόφησης μεγαλώνει εκθετικά και ο λόγος είναι η μείωση του διπλού στρώματος σύμφωνα με τη θεωρία DLVO. Αυτό δημιουργεί μεγαλύτερες πιθανότητες συσσωμάτωσης των σωματιδίων του GO με τα σωματίδια της άμμο αλλά και μεταξύ τους.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύς ξέρουμε από παλαιότερα αποτελέσματα ερευνών ότι δημιουργεί ένα δευτεροταγές ελάχιστο, στο διάγραμμα δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων GO και σωματιδίων άμμου, το οποίο βαθιάει με την αύξηση της ιοντικής ισχύς. Άρα μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση αυτή είναι αντιστρέψιμη μειώνοντας την ιοντική ισχύ.
- Η επίδραση της θερμοκρασίας ήταν και αυτή ελάχιστη. Αυτό που είναι αναμενόμενο ήταν να μειωθεί η προσρόφηση, λόγω μείωσης της κίνησης Brown αλλά και της ταχύτητας κατά την ανάδευση (αύξηση ιξώδους), παρόλα αυτά από το δυναμικό πείραμα στους 11 ± 1 °C τίποτα τέτοιο δεν φάνηκε. Η προσρόφηση ήταν στα ίδια επίπεδα.

Από τα παραπάνω μπορούμε να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα και για τη μεταφορά των σωματιδίων του GO σε πορώδη μέσα από χαλαζιακή άμμο. Αυτό που διαπιστώνουμε είναι ότι τα σωματίδια του GO μπορούν να μεταφέρονται εύκολα στο υπέδαφος αφού το pH δεν παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο και η ιοντική ισχύ στα υπόγεια ύδατα υπό κανονικές συνθήκες είναι συνήθως μικρότερη από αυτή στα πειράματα που έγιναν. Αντιθέτως, για περιοχές με αυξημένη ιοντική ισχύ θα έχουμε συσσώρευση του GO στο περιβάλλον η οποία όμως μπορεί να αντιστραφεί π.χ. μετά από μια βροχή (μείωση συγκέντρωση της ιοντικής ισχύς στα ύδατα) (Lanphere, Luth and Walker 2013).

Η μελλοντική έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί και σε άλλους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη συγκράτηση και την μεταφορά των σωματιδίων του GO στο υπέδαφος όπως το μέγεθος των σωματιδίων, το είδος του πορώδους μέσου, το μέγεθος των πόρων, το μέγεθος της ταχύτητας. Ακόμα, θα μπορούσε να μελετηθεί η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του GO σε σχέση και με άλλα κολλοειδή (αργιλικά κολλοειδή, βιοκολλοειδή) που υπάρχουν στο υπέδαφος.

Επίσης είναι σημαντικό να μελετηθεί η συμπεριφορά στο υπέδαφος, συγγενικών υλικών με βάση το γραφένιο (συζεύγματα οξειδίου του γραφένιου, γραφένιο, φουλερένια) αλλά και νανοσωματιδίων παρόμοιου τύπου (οξείδια μετάλλου) τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες παραγωγικές διεργασίες.

8. Βιβλιογραφία

- Alkan, M., Ö. Demirbaş, και M. Doğan. 2007. «Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite.» *Microporous and Mesoporous Materials*, 388-396.
- Black, C.A. 1965. *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Madison: American Society of Agronomy.
- Boehm, W., Scholz, and H. P. 1969. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 327–340.
- Brodie, B. C. 1859. *Philos. Trans.*, 249–259.
- Chang, Y. L., S. T. Yang, J. H. Liu, E. Dong, Y. W. Wang, A. N. Cao, Y. F. Liu, and H. F. Wang. 2011. "In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells." *Toxicol. Lett*, 201-210.
- Chen, Da, Hongbin Feng, and Jinghong Li. 2012. "Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical."
- Clauss, A., R. Plass, H. P. Boehm, and Hofmann. 1957. *U. Z. Anorg. Allg Chem*, 205.
- Cote, L. J., F. Kim, and J. X. Huang. 2008. *J. Am. Chem. Soc.*
- Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski, and R. S Ruoff. 2010. "The chemistry of graphene oxide." *Chemical Society Reviews*, 228–240.
- Duch, M. C., G. R. S. Budinger, Y. T. Liang, S. Soberanes, D. Urich, S. E. Chiarella, L. A. Campochiaro, et al. 2011. "Minimizing oxidation and stable nanoscale dispersion improves the biocompatibility of graphene in the lung." *Nano Letters*, 5201-5207.
- Eda, G., Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen, and M. Chhowalla. 2010. *Adv. Mater.*
- Edison, T.A. 1892. USA Ευρεσιτεχνία 470, 925.
- Elias, D. C., R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, et al. 2009. *Science*.
- Endo, M., T. Koyama, και Y. Hishiyama. 1976. «Structural Improvement of Carbon Fibers Prepared from Benzene.» *Jap. J. Appl. Phys.*, 2073.
- Erickson, K., R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl. 2010. *Adv. Mater.*
- Feriancikova, Lucia, and Shangping Xu. 2012. "Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs." *Journal of Hazardous Materials*, 194-200.
- Geim, A. K., και K. S. Novoselov. 2007. «The Rise of Graphene.» *Nature Materials*, 183 - 191.
- Giese, R. F., and C. Van Oss. 2002. *Colloid and surface properties of clays and related minerals*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Gómez-Navarro, C., J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, και U Kaiser. 2010. *Nano Lett*, 1144.

- Gómez-Navarro, C., R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern. 2007. *Nano Lett.*
- Grasso, και J. Bergendahl. 1999. «"Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics".» *AIChE Journal*.
- Harris, Daniel.C. 2007. *Quantitative Chemical Analysis*. 7th. China Lake, California: W. H. Freeman and Company.
- He, H., J. Klinowski, M. Forster, and A Lerf. 1998. "'A new structural model for graphite oxide'." *Chemical Physics Letters*, 53–56.
- Ho, Y.S. 1998. «The Kinetics of Sorption of Basic Dyes From Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat.» *Can J. Chem. Eng.*
- Holst, U., και Hofmann. 1939. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.B*, 754–771.
- n.d. <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>.
- n.d. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.
- n.d. http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet-visible_spectroscopy.
- n.d. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2934>.
- n.d. <http://www.fkf.mpg.de/andersen/fullerene/intro.html>.
- n.d. http://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.U1faP_l3tgk.
- Hummers, W. S., and R. E. Offeman. 1958. "Preparation of Graphitic Oxide." *Journal of the American Chemical Society*, 1339–1339.
- Israelachvili, J.N. 1992. *"Intermolecular and Surface Forces"*. London: Academic Press.
- Jessen, B. 2011. *Graphene: Fabrication and Characterization*. Technical University of Denmark.
- Koyama, T. 1972. «Formation of Carbon fibers from benzene.» *Carbon*.
- Lagergren, S. 1898. *About the Theory of So- Called Adsorption of Soluble Substances*. Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens.
- Lanphere, J.D., J.C. Luth, and S.L. Walker. 2013. "Effects of Solution Chemistry on the Transport of Graphene Oxide in Saturated Porous Media." *Environmental Science and Technology*, 4255-4261.
- Lazaridis, N.K., και D.D Asouhidou. 2003. «Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite.» *Water Research*.
- Lerf, A., H. He, M. Forster, and J. Klinowski. 1998. *J. Phys. Chem. B*, 4477–4482.
- Lerf, A., J. Klinowski, H. He, and T. Riedl. 1996. *J. Phys. Chem*, 19954–19958.
- Liao, K. H., Y. S. Lin, C. W. Macosko, and C. L. Haynes. 2011. "Cytotoxicity of graphene oxide and graphene in human erythrocytes and skin fibroblasts." *Appl. Mater. Interfaces*, 2607-2615.

- Liu, Lin, Bin Gao, Lei Wub, Verónica L. Morales, Liuyan Yang, Zuhao Zhou, and Hao Wang. 2013. "Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media." *Chemical Engineering Journal*, 444-449.
- Loh, K. P., Q. L. Bao, G. Eda, και M Chhowalla. 2010. « . » *Nat. Chem.*
- Loveland, J. P., Ryan J. N., G. L. Amy, and R. W. Harvey. 1996. "The reversibility of virus attachment to mineral surfaces." *Colloids and Surfaces A*, 205-221.
- Lui, C. H., L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, και Heinz T. F. 2009. *Nature*.
- Matsuo, T., και Nakajima. 1994. *Carbon*, 469–475.
- Mattevi, C., G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, και Chhowalla. 2009. «M. Adv. Funct. Mater.» 2577.
- Moore, A. W., A. R. Ubbelohde, και D. A. Young. 1962. «An induction furnace for operations up to 3400° C using well oriented graphite.» *Brit. J. Appl. Phys*, 393.
- Moore, R.S., D.H. Taylor, L.S. Sturman, M.M. Reddy, and G.W. Fuhs. 1981. ""Poliovirus adsorption by 34 minerals and soils." *Applied and Environmental*, 963–975.
- QIU, Hui, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG, και Quan-xing ZHANG. 2009. «Critical review in adsorption kinetic models.» *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*.
- Ruess, G. 1946. *Monatsh. Chem*, 381–417.
- Satto, R., G. Dresselhaus, και M. S. Dresselhaus. 1998. «Physical Properties of Carbon.»
- Schafheutl, C. 1840. *J. Prakt. Chem*, 129–157.
- . 1840. *Phil. Mag*, 570–590.
- Schniepp, H. C., J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. HerreraAlonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, and I. A. Aksay. 2006. *J. Phys. Chem. B*, 8535.
- Schutzenberger, P. Schutzenberger and L. 1890. *Compt. Rend Europeuτεχνία* 111, 774.
- Seabra, Amedea B., PaulaAmauri J., Renata de Lima, Oswaldo L. Alves, and Nelson Durán. 2014. "Nanotoxicity of Graphene and Graphene Oxide." *Chem. Res. Toxicol.*, 159–168.
- Staudenmaier, L. 1898. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 1481–1487.
- Stumm, W. 1992. *Chemistry of the solid-water interface*. New York: John Wiley&Sons.
- Stumpp, H., P. Boehm, και E. 2007. *Carbon*, 1381–1383.
- Swanton, S.W. 1995. «Modelling colloid transport in groundwater: The prediction of colloid stability and retention behaviour.» *Advances in Colloid and Interface Science*, 129-208.
- Szabó, T., O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y.Petridis, D. Sanakis, and I. Dékány. 2006. *Chem. Mater.*
- T. Nakajima, A. Mabuchi, και R. Hagiwara. 1988. *Carbon*, 357–361.

- T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany. 2006. *Chem. Mater*, 2740–2749.
- Tibbetts, G G. 1983. «Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes.» *Appl. Phys. Lett.*
- Tibbetts, G. G. 1984. «Why are Carbon Filaments Tubular.» *J. Crystal Growth*, 632–638.
- Ubbelohde, και L. C. F. Blackman. 1962. «Stress Recrystallization of Graphite.» *Proc. Roy. Soc.*, 20-32.
- van Oss, C.J. 1993. «Acid-base interracial interactions in aqueous media.» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-49.
- van Oss, C.J. 1994. *Interfacial Forces in Aqueous Media*. New York: Marcel Dekker.
- Volmer, M. 1913. *Annales Physik*, 775.
- W.S. Hummers, R.E. Offeman. 1958. *Preparation of graphitic oxide*. J. Am. Chem. Soc.
- Weber, W. J. 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. New York: Wiley Interscience.
- Weber, W.J., και J.C. Morris. 1963. «Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.» *J. Sanit. Eng. Div.*
- Wong, H.-S. Philip, and Deji Akinwande. 2011. "Carbon nanotube and graphene Device physics."
- Yao, K.-M., M. T. Habibian, και C. R O'Melia. 1971. «"Water and waste water filtration: Concepts and applications".» *Environmental Science and Technology*, 1105-1112.
- Zuo, X. L., S. J. He, D. Li, C. Peng, Q. Huang, S. P. Song, και C. H. Fan. 2010. *Langmuir*.
- Βλαχογιάννη, Θ., και Αθ. Βαλαβανίδης. 2010. *Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδροβίους οργανισμούς*. Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Γιδαράκος, Ευάγγελος. 2006. «*Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση - Επεξεργασία - Διάθεση*». Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ.
- Γιδαράκος, Ευάγγελος, και Μαρία Αϊβαλιώτη. 2005. «*Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους*». Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ.
- Διαμαντόπουλος, Ευάγγελος. 2004. «*Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων*». Πανεπιστημιακές Παραδόσεις: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας. n.d. «*Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού*». Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
- Λέκκας, Δ. Θ. 1996. «*Διαχείριση Υδατικών Πόρων*.» Στο *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι*. Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη.
- Ξεκουκουλωτάκης, Νικόλαος. 2012-2013. «*Περιβαλλοντική Χημεία*.» *Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης*.
- Παναγιώτου, Κ. 1998. «*Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα*». Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη.

Συγγούνα, Βασιλική Η. 2012. *ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΒΙΟΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ*. ΠΑΤΡΑ:
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ, ΤΜΗΜΑ ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.

Τεχνολογίας, Εργαστήριο Χημικής. n.d. «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού».» Τμήμα
Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

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