

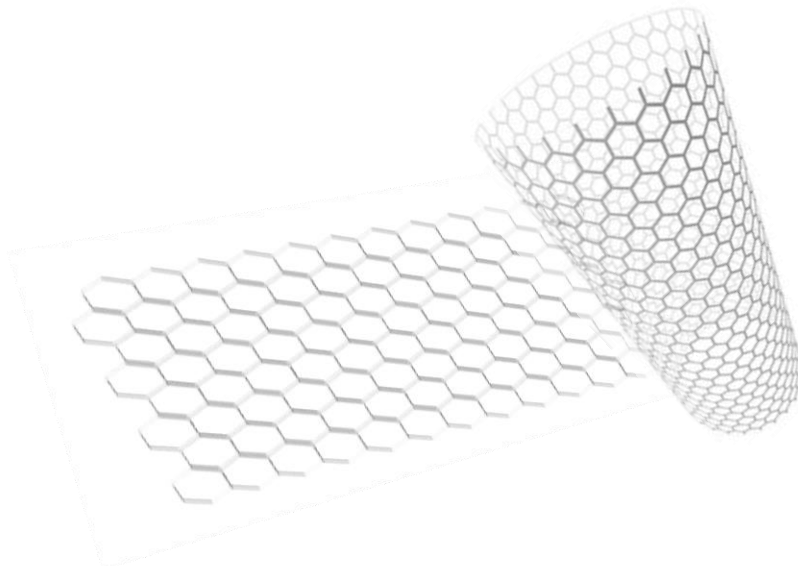


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ,
ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ, ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών άνθρακα για χρήση σε εφαρμογές κατεργασίας υδάτων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΑΠΟΣΤΟΛΟΠΟΥΛΟΥ-ΚΑΛΚΑΒΟΥΡΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ

Επιβλέπων καθηγητής:

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2020

Πρόλογος

Βρίσκομαι στην ευχάριστη θέση να προλογίζω την διπλωματική μου εργασία, η οποία ήταν απαραίτητη για την ολοκλήρωση των σπουδών μου, σηματοδοτεί την αποφοίτηση μου από την Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και βασίζεται στην ερευνητική προσπάθεια που πραγματοποίησα το τελευταίο έτος. Το παρόν σύγγραμμα εκπονήθηκε στον τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά ευγνωμοσύνη μου για όσους συνέβαλαν στην πραγμάτωση της εργασίας αυτής. Συγκεκριμένα, στον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα επιστημονικό πεδίο για το οποίο ενδιαφέρομαι ιδιαίτερος και μου προσέφερε την υποστήριξη του καθ' όλη τη πορεία της ερευνητικής μου αυτής πορείας.

Οφείλω πολλές ευχαριστίες στην μεταδιδακτορική συνεργάτη μου, κυρία Αφροδίτη Ντζιούνη, της οποίας οι συμβουλές, η υποστήριξη και η καθημερινή της αρωγή ήταν καταλυτικής σημασίας για την εξέλιξη της διπλωματικής μου εργασίας σε όλα τα στάδια της. Ταυτόχρονα θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο ο οποίος με φιλοξένησε στο εργαστήριο του και με βοήθησε σε οποιοδήποτε πρόβλημα προέκυψε.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κυρία Λαμπρινή - Αρετή Τσακανίκα , μέλος ΕΔΙΠ στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής για τις μετρήσεις φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS) αλλά και τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Κωνσταντόπουλο για τις αναλύσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM – EDX).

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υπόλοιπους συνεργάτες μου στο εργαστήριο καθώς μου προσέφεραν τη βοήθεια τους οποιαδήποτε στιγμή τη χρειαζόμουν και δημιούργησαν ένα ευχάριστο και εύθυμο κλίμα συνεργασίας σε όλη τη διάρκεια της θητείας μου στο εργαστήριο, την οικογένεια μου, τους φίλους μου και την Χριστίνα για τη συμπαράσταση και την υποστήριξη τους.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και τροποποίηση συγκεκριμένων νανοϋβριδικών υλικών με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους που αφορούν στην προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και συγκεκριμένα καδμίου Cd^{2+} και μόλυβδου Pb^{2+} . Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και οξειδίο του γραφενίου (GO) χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες της παρούσας μελέτης, και υπέστησαν επιφανειακές τροποποιήσεις αλλά και ανάμιξη μεταξύ τους με σκοπό κοινές συνθέσεις με πιθανές νέες διευρυμένες ιδιότητες. Αρχικά, δοκιμάστηκε η απλή οξείδωση νανοσωλήνων άνθρακα με διαλυτοθερμική επεξεργασία ή με χρήση φούρνου μικροκυμάτων. Σε δεύτερο χρόνο πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη πάνω στα τοιχώματα των CNTs και GO διαμέσου μιας σύνθετης διαλυτοθερμικής μεθόδου ενώ σε τρίτο στάδιο διερευνήθηκε η πρόσδεση θειούχων λειτουργικών ομάδων στα παραπάνω δύο νανοϋλικά άνθρακα. Τα παραχθέντα υλικά από όλες τις διαδικασίες οδηγήθηκαν σε χαρακτηρισμό με 6 διαφορετικές μεθόδους και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), Ανάλυση ενέργειας διασπειρόμενων ακτίνων X (EDX), Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και Φασματοσκοπία Raman. Όσον αφορά στη ροφητική ικανότητα των υλικών που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) όπου φάνηκε ποια από τα δείγματα των υλικών που παρασκευάστηκαν έχουν προοπτικές για προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Από τα αποτελέσματα φαίνεται πως τα διακοσμημένα με μαγνητίτη CNTs και GO παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες αποδόσεις (γύρω στο 40% και 43% αντίστοιχα) στη προσρόφηση μόλυβδου ενώ ταυτόχρονα οι θειούχες λειτουργικές ομάδες στο GO φαίνεται να ευνοούν τη προσρόφηση καδμίου (απόδοση 39% περίπου). Τέλος ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον έδειξε και η μέθοδος οξείδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων αφού ήταν πλήρως αποδοτική και σημαντικά συντομότερη από την συμβατική μέθοδο.

Abstract

The aim of this thesis is the synthesis and modification of specific nanohybrid materials in order to improve their adsorption capacity on heavy metal ions suspended in aqueous solutions and specifically cadmium (Cd^{2+}) and Lead (Pb^{2+}). Carbon nanotubes (CNTs) and graphene oxide (GO) were used as the raw materials of this study and the key points were the surface functionalizations and the possible preparation of mixtures of the two nanomaterials in order to make a common synthesis. Firstly, oxidation of carbon nanotubes was conducted with either by a solvothermal method or by a non-conventional method using a microwave oven. Furthermore, magnetite nanoparticles were synthesized as surface modification on both CNTs and GO by self-assembly. The final functionalization which was investigated was the sulfurization of CNTs and GO. The samples produced from the above methods were characterized by six different characterization techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX), Fourier Transformation Infrared Spectrometry (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD) and Raman Spectrometry. The results obtained via Atomic Adsorption Spectrometry (AAS) showed which of the synthesized nanohybrids had the potential to be used as water purifiers adsorbing cadmium and lead. The best results for lead adsorption were obtained by magnetite decorated- CNTs, GO and their mixture (around 40% efficiency for all three options). Moreover, for cadmium adsorption the best results were obtained by sulfurized GO (around 39% efficiency). Finally, all characterizations have shown that the microwave oxidation of CNTs had notable efficiency and shorter duration compared to the conventional method offering the potential to prepare high-performance nanohybrids.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract	4
Εισαγωγή	7
A. Θεωρητικό μέρος	8
A.1 Μόλυνση των υδάτων	9
A.1.1 Κύριοι μολυντές	9
A.1.2 Πηγές μόλυνσης	10
A.1.3 Κυριότερες ουσίες υψηλής επικινδυνότητας	13
A.2 Υπάρχουσες τεχνολογίες εξυγίανσης υδάτων	17
A.3 Νανοϋλικά σε κατεργασίες υδάτων.....	18
A.4 Νανოსωλήνες άνθρακα και οξείδιο του γραφενίου.....	19
A.4.1 Νανοςωλήνες άνθρακα – Carbon Nanotubes (CNTs)	19
A.4.2 Γραφένιο (Graphene) - Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide GO).....	22
A.5 Μηχανισμοί προσρόφησης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα	25
A.6 Επιφανειακές τροποποιήσεις νανοϋλικών	28
A.7 Σύνθετα νανοϋλικά μαγνητικού πυρήνα – Μαγνητίτης	31
B. Πειραματικό μέρος	34
B.1 Σύνθεση νανοςωλήνων άνθρακα και οξειδίου του γραφενίου	35
B.2 Οξείδωση νανοςωλήνων άνθρακα	35
B.2.1 Προ-επεξεργασία	35
B.2.2 Με χρήση μείγματος πυκνών οξέων	36
B.2.3 Με χρήση φούρνου μικροκυμάτων	36
B.3 Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών άνθρακα	37
B.3.1 Τροποποιήσεις με μαγνητίτη (Fe_3O_4) – Διαλυτοθερμική μέθοδος (Solvothermal method)	37
B.3.2 Τροποποιήσεις με S.....	39
Γ. Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων	45
Γ.1 Σύνθεση τροποποιημένων νανοϋλικών άνθρακα	46
Γ.2 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικό διάλυμα	56
Δ. Συμπεράσματα.....	64
Επίλογος	68
Βιβλιογραφία	69

Επεξηγήσεις συντομογραφιών

CNTs: Νανοσωλήνες άνθρακα (πολυφλοϊκοί)

GO: Οξειδίο του γραφενίου

rGO: Ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου

CNTs(M): Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα με τη μέθοδο του φούρνου μικροκυμάτων (βλ. σελίδα 36)

GO-Fe₃O₄: Οξειδίο του γραφενίου διακοσμημένο με μαγνητίτη (βλ. σελίδα 37)

CNTs(M)-Fe₃O₄: Νανοσωλήνες άνθρακα (οξειδωμένοι με τη μέθοδο του φούρνου μικροκυμάτων) διακοσμημένοι με μαγνητίτη (βλ. σελίδα 37)

GO-CNTs(M)-Fe₃O₄: Ισοβαρές μείγμα οξειδίου του γραφενίου και οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα (οξειδωμένων με τη μέθοδο του φούρνου μικροκυμάτων) διακοσμημένο με μαγνητίτη (βλ. σελίδα 37)

GO-CNTs-Fe₃O₄: Ισοβαρές μείγμα οξειδίου του γραφενίου και οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα (οξειδωμένων με τη συμβατική μέθοδο) διακοσμημένο με μαγνητίτη (βλ. σελίδα 37)

CNTs(M)-S: Νανοσωλήνες άνθρακα οξειδωμένων με τη μέθοδο του φούρνου μικροκυμάτων και κατεργασμένων με θείο (βλ. σελίδα 39)

CNTs-S: Νανοσωλήνες άνθρακα οξειδωμένων με τη συμβατική μέθοδο και κατεργασμένων με θείο (βλ. σελίδα 39)

SRGO: Ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου (rGO) κατεργασμένο με θείο (βλ. σελίδα 39)

Εισαγωγή

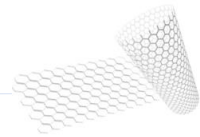
Η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών έχει συμβάλει καταλυτικά στην διαμόρφωση της καθημερινής ζωής των ανθρώπων σε μεγάλο μέρος του πλανήτη ενώ παράλληλα έχει δημιουργήσει καινοτόμα επιστημονικά πεδία που χαίρουν ενδελεχούς έρευνας από πληθώρα επιστημόνων παγκοσμίως. Ταυτόχρονα όμως, η εξέλιξη του τρόπου ζωής έχει επιφέρει και διευρύνει προβλήματα που παλαιότερα δεν ήταν μείζονος σημασίας. Ένα εξ αυτών είναι η μόλυνση των υδάτινων κοιτοτήτων του πλανήτη που μας φιλοξενεί η οποία προκαλεί επιπλοκές ζωτικής σημασίας για κάθε έμβιο είδος στη γη. Οι υπάρχουσες τεχνολογίες εξυγίανσης υδάτων έχουν δώσει το νεύμα εδώ και δεκαετίες, για την πορεία που πρέπει να ακολουθείται ώστε να διατηρείται βιώσιμο και φιλόξενο το φυσικό περιβάλλον. Πάντοτε όμως υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης και εκσυγχρονισμού, είτε αυτά αφορούν στην αποδοτικότητα είτε στην βιωσιμότητα, είτε στην οικονομική ελάφρυνση.

Η παραπάνω κατάσταση σε συνδυασμό με το φόβητρο της κλιματικής αλλαγής που καιροφυλακτεί, δημιουργεί μια ανθρωπιστική και επιστημονική κινητοποίηση με σκοπό τη συμβολή στην καθολική και πολυπαραγοντική προσπάθεια που πρέπει να γίνει για την προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και της υγείας μας, η οποία είναι άρρηκτα συνυφασμένη με αυτό. Συνδυάζοντας το γνωστικό αντικείμενο του Χημικού Μηχανικού και της επιστήμης και τεχνικής των νανοϋλικών μαζί με το παραπάνω κίνητρο είναι σαφές πως μπορούν να διενεργηθούν γόνιμες και αποτελεσματικές προσπάθειες σε πρόσφορα επιστημονικά πεδία που θα συμβάλλουν στην αντιμετώπιση πολλών από τα υπάρχοντα προβλήματα. Έτσι, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πρόκειται να παρουσιαστεί μια ενδελεχής μελέτη που πηγάζει και βρίσκει το κίνητρο της από τον παραπάνω συλλογισμό, παίρνοντας τη σκυτάλη από προηγούμενες παρόμοιες ερευνητικές εργασίες και προσπαθώντας να παραθέσει χρήσιμα δεδομένα για μελλοντικές.

Έως σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που αφορούν στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση διαφόρων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των νανοσωλήνων άνθρακα και του οξειδίου του γραφενίου στα οποία εστιάζεται η παρούσα εργασία όμως δεν υπάρχουν ακόμα σαφή συμπεράσματα που να αφορούν στην αποδοτικότητα, την επιλεκτικότητα και την βιωσιμότητα τους.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση καινοτόμων νανοϋβριδικών υλικών που θα φέρνουν εις πέρας αποτελεσματική κατεργασία υδάτων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Βασικές επιδιώξεις είναι η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα και του οξειδίου του γραφενίου ώστε να ευνοούνται συγκεκριμένοι μηχανισμοί προσρόφησης βαρέων μετάλλων, η ανάμιξη των δύο βασικών μας υλικών (CNTs και GO) με στόχο κάποια κοινή τροποποίηση των δύο με προϊόν ένα καινοτόμο νανοϋβριδικό υλικό με υψηλή επιλεκτικότητα και αποτελεσματικότητα για απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και σίγουρα η εξασφάλιση φιλικών προς το περιβάλλον τελικών προσροφητικών νανοϋλικών.

A. Θεωρητικό μέρος



A.1 Μόλυνση των υδάτων

Το νερό αποτελεί πηγή ζωής για κάθε έμβιο οργανισμό του πλανήτη μας. Περίπου το 70% της επιφάνειας της γης είναι καλυμμένο με νερό και θα μπορούσε να καλύπτει όλες τις ανάγκες του ανθρώπου είτε αυτές αφορούν τις προσωπικές και οικιακές ανάγκες του καθενός είτε τις ανάγκες σε βιομηχανική κλίμακα. Παρόλα αυτά, η ανισοκατανομή του ύδατος στις διάφορες περιοχές του πλανήτη αλλά και η εκτενής μόλυνση του από ανθρωπογενείς κυρίως παράγοντες δημιουργεί προβλήματα. Ταυτόχρονα, η αύξηση του πληθυσμού της γης, η οποία αναμένεται μεγάλη τα επόμενα χρόνια, οδηγεί σε ακόμα περισσότερα προβλήματα που αφορούν στη σωστή διαχείριση των υδάτινων πόρων του πλανήτη μας. Παγκοσμίως, περίπου το 87% των ανθρώπων έχουν πρόσβαση σε νερό που έχει υποστεί κατεργασία εξυγίανσης, ενώ στις πόλεις αυτό το ποσοστό είναι ακόμα μεγαλύτερο.¹

Η δραματική αύξηση της βιομηχανικής δραστηριότητας και η περαιτέρω ανάπτυξη της γεωργίας οδήγησαν στην κατακόρυφη άνοδο των απαιτήσεων για νερό αλλά και στην εξάπλωση μολυσματικών ουσιών σε όλες τις πιθανές πηγές νερού για τον άνθρωπο. Πιο συγκεκριμένα, η άρδευση αποτελεί τον κυριότερο καταναλωτή νερού παγκοσμίως και συνήθως την ακολουθεί η βιομηχανική δραστηριότητα, ενώ η οικιακή χρήση συμμετέχει με μικρότερο ποσοστό στο ισοζύγιο κατανάλωσης ύδατος. Ταυτόχρονα, οι ανανεώσιμες πηγές νερού εξαντλούνται με μεγάλη ταχύτητα σε όλο τον κόσμο και πλέον οι ανεπτυγμένες χώρες όπως οι ευρωπαϊκές και οι ΗΠΑ βρίσκονται στα πρόθυρα της πλήρους απώλειας τέτοιων πηγών. Σαφές παράδειγμα αποτελούν τα υπόγεια ύδατα τα οποία εκτιμάται ότι συνιστούν το 25% του συνολικού αφαιρούμενου από την φύση νερού για χρήσεις από τον άνθρωπο αλλά ο ρυθμός με τον οποίο η φύση αποκαθιστά αυτό το νερό είναι πολύ μικρός.^{2,3}

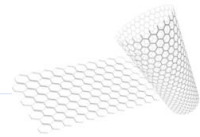
Ο άνθρωπος πλέον αξιοποιεί όλες τις πιθανές πηγές νερού που μας προσφέρει ο πλανήτης για διαφορετικές διεργασίες. Συγκεκριμένα, τα επιφανειακά νερά που αναφέρθηκαν νωρίτερα περιλαμβάνουν ωκεανούς, λίμνες και ποτάμια είναι η πρωταρχική πηγή νερού. Τα υπόγεια ύδατα είναι εξίσου σημαντικά καθώς συχνά τροφοδοτούν την προηγούμενη κατηγορία υδάτινων κοιλοτήτων και χρησιμοποιούνται και άμεσα από τον άνθρωπο. Συνεπώς, η μόλυνση των υπόγειων υδάτων συνιστά πολύ σημαντικό πρόβλημα αφού αναπαράγεται μέσω των φυσικών διεργασιών και παίρνει μεγάλες διαστάσεις¹⁻³.

A.1.1 Κύριοι μολυντές

Οι κυριότερες ουσίες που ευθύνονται για την μόλυνση του πόσιμου νερού μπορούν να διαχωριστούν σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:⁴

α) Φυσικοί μολυντές είναι ουσίες που επηρεάζουν την όψη ή/και τις φυσικές ιδιότητες του νερού. Παράδειγμα τέτοιου είδους ρύπανσης αποτελούν ιζήματα οργανικών ουσιών που μπορούν να εντοπιστούν διαλυμένα ή στον πυθμένα λιμνών, ποταμών η ρυακιών.

β) Χημικοί μολυντές μπορεί να είναι χημικά στοιχεία ή ενώσεις τους που βρέθηκαν στο νερό μέσω φυσικών διεργασιών ή εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας. Παραδείγματα τέτοιων ουσιών περιλαμβάνουν βαρέα μέταλλα, άλατα, άζωτο, τοξίνες που προέρχονται από βακτήρια, ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Compounds POP's) κ.α.



γ) Βιολογικοί μολυντές είναι οργανισμοί που περιέχονται στο νερό. Τέτοιοι οργανισμοί μπορεί να είναι μικρόβια, βακτήρια, ιοί, πρωτόζωα και παράσιτα.

δ) Ραδιολογικοί μολυντές είναι χημικά στοιχεία με άνισο αριθμό πρωτονίων και νετρονίων, δηλαδή χημικά ισότοπα τα οποία εκπέμπουν ιονίζουσα ακτινοβολία έχοντας συνήθως πολύ μεγάλους χρόνους ημιζωής. Τέτοια παραδείγματα είναι το κέσιο-137, το ουράνιο-235, το πλουτώνιο-239 κ.α.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα εστιάσουμε στην δεύτερη κατηγορία μολυντών, δηλαδή στους χημικούς μολυντές και συγκεκριμένα στα βαρέα μέταλλα.

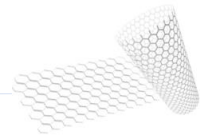
A.1.2 Πηγές μόλυνσης

- Σημειακές πηγές (Point sources)

Τέτοιου είδους εστίες μόλυνσης έχουν συγκεκριμένη προέλευση η οποία μπορεί να εντοπισθεί και να ελεγχθεί. Σε ορισμένες χώρες, αποτελούν την βασική πηγή μόλυνσης των υδάτων και προκαλούν τον θάνατο σε περισσότερους από 2 εκατομμύρια ανθρώπους ετησίως. Βιομηχανικά απόβλητα, διαρροές από εγκαταστάσεις καθαρισμού οικιακών απορριμμάτων, ραδιενεργά απόβλητα αλλά και διαρροές από αγωγούς μεταφοράς χημικών ή αποβλήτων είναι κάποια παραδείγματα⁵.

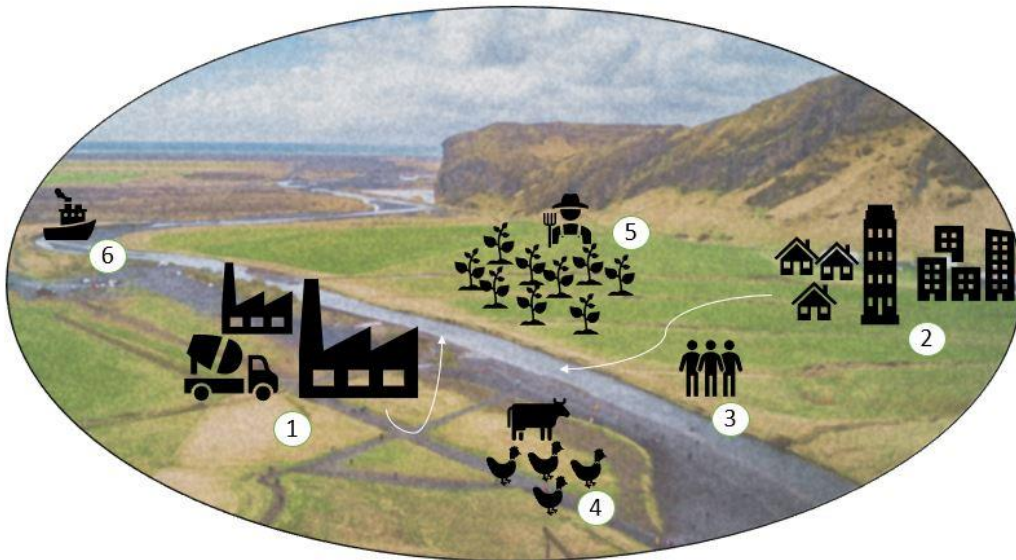
Ένας από τους κυριότερους παράγοντες μόλυνσης των υδάτων είναι η βιομηχανική δραστηριότητα. Περίπου το 25% της μόλυνσης των υδάτων προκαλείται από τις βιομηχανίες και παρόλα αυτά έχουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Ρύποι και απόβλητα τα οποία δεν έχουν υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία ή ακόμα και καθόλου επεξεργασία καταλήγουν στο περιβάλλον και κατ' επέκταση στο νερό, άμεσα ή έμμεσα. Ακόμα λοιπόν κι αν η απόρριψη των αποβλήτων δεν γίνεται απευθείας στη θάλασσα σε κάποιο ποτάμι ή λίμνη, οι εκπεμπόμενοι αέριοι ρύποι που διαχέονται στην ατμόσφαιρα είναι ικανοί μέσω μηχανισμών όπως η όξινη βροχή να οδηγήσουν σε μόλυνση των υδάτων. Στο παρελθόν, τέτοιου είδους βιομηχανική μόλυνση ήταν εκτενής αφού δεν υπήρχαν αυστηροί κανονισμοί προστασίας του περιβάλλοντος ή αν υπήρχαν, συχνά αμελούνταν. Σήμερα η κατάσταση στις ευρωπαϊκές χώρες για παράδειγμα, είναι καλύτερη, αλλά η μόλυνση συνεχίζει να επεκτείνεται με ραγδαίους ρυθμούς^{3,6}.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα στην ελληνική κοινότητα αποτελεί η μόλυνση του Ασωπού ποταμού στην Βοιωτία, όπου ως το 1969 συνιστούσε μια καθαρή πηγή νερού. Έκτοτε, η ανεξέλεγκτη βιομηχανική δραστηριότητα οδήγησε σε μόλυνση πολύ μεγάλων διαστάσεων στον υδροφόρο ορίζοντα της γύρω περιοχής, τον ποταμό Ασωπό αλλά και τον νότιο ευβοϊκό κόλπο στον οποίο εκρέει ο ποταμός. Οι υψηλές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}) που εντοπίστηκαν ύστερα από χημικές αναλύσεις το 2004 έφεραν στο φως την περιβαλλοντική καταστροφή που είχε διαδραματιστεί με αποτέλεσμα το 2010 η πολιτεία να λάβει μέτρα, απαγορεύοντας τη χρήση εξασθενούς χρωμίου στην παραγωγική διαδικασία των βιομηχανιών και προσπαθώντας να ελέγξει πλέον αποτελεσματικά την τήρηση των κανονισμών περί ταφής και εκπομπής των αποβλήτων. Παρ' όλα αυτά η ρύπανση της ευρύτερης περιοχής αποτελεί σημαντικό πρόβλημα έως σήμερα.⁷



Περίπου το 75-80% της μόλυνσης των υδάτων προκαλείται από τα οικιακά απόβλητα. Όπως είναι γνωστό, πλέον σε κάθε ανεπτυγμένη κοινότητα τα απόβλητα μιας πόλης κατεργάζονται με χημικές διεργασίες και απορρίπτονται στη θάλασσα ή σε κάποιο φυσικό δίκτυο υδάτων. Παρόλα αυτά, προβλήματα όπως η ανεπαρκής κατεργασία τους, οι διαρροές κατά την διεργασία ή μεταφορά, ή ακόμα και η έλλειψη οποιασδήποτε κατεργασίας, οδηγούν στην συσσώρευση επικίνδυνων ουσιών (παθογόνοι μικροοργανισμοί αλλά και χημικές ουσίες) στις υδάτινες κοιλότητες ή και στον υδροφόρο ορίζοντα³.

Ακόμη, κατά την εξόρυξη ουσιών όπως χαλκός, χρυσός, άνθρακας και πολλών άλλων ουσιών απαραίτητων για τις ανθρώπινες κοινωνίες, η ρύπανση του περιβάλλοντος συνιστά σημαντικό πρόβλημα. Κατά την διαδικασία εξόρυξης οποιουδήποτε ορυκτού ή μεταλλεύματος, η χρήση νερού είναι απαραίτητη σε κάποια στάδια της διεργασίας. Αυτό οδηγεί σε μόλυνση κυρίως με βαρέα μέταλλα (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu , Cr^{6+} κ.α) και οξέα^{8,9}. Επιπρόσθετα, κατά την εξόρυξη κατά βάση θειούχων πετρωμάτων και κατά την πρώτη τους επαφή με την ατμόσφαιρα ή το νερό, δημιουργείται θειικό οξύ που ρυπαίνει άμεσα το νερό είτε έμμεσα με την βροχή και οδηγεί σε εκτενή μόλυνση των υδάτινων κοιλοτήτων του πλανήτη μας (Acid Mine Drainage, AMD)^{9,10}.

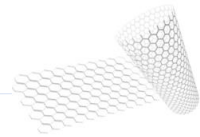


Εικόνα 1: Αναπαράσταση των πηγών μόλυνσης των υδάτινων πόρων του πλανήτη. 1: Βιομηχανική δραστηριότητα, 2: Απόβλητα πόλης, 3: Άμεση απόρριψη σκουπιδιών, 4: Κτηνοτροφία, 5: Γεωργία, 6: Μεταφορά αγαθών – καυσίμων. 1,2: Σημειακές πηγές μόλυνσης

- Μη-σημειακές πηγές (Non-point sources)

Η προέλευση τέτοιου είδους εστιών μόλυνσης προέρχεται από την διάχυση πολλών διαφορετικών μολυντών σε υδάτινες κοιλότητες. Συνεπώς, ο έλεγχος τους και ο προσδιορισμός των υπαιτιών είναι σημαντικά δυσκολότερος. Οι μη-σημειακές εστιές αποτελούν τον πρωταρχικό παράγοντα μόλυνσης στις πιο ανεπτυγμένες χώρες, όπου ο έλεγχος και η αποκατάσταση σημειακών πηγών μόλυνσης λειτουργούν αποτελεσματικά⁵.

Συχνό φαινόμενο είναι η απόρριψη σκουπιδιών στην θάλασσα, σε ποτάμια ή λίμνες (marine dumping) με τη μορφή χαρτιών, πλαστικών, φαγητών η και περισσότερο επεξεργασμένων



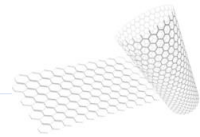
προϊόντων που περιέχουν πληθώρα μολυντών για το περιβάλλον. Τέτοιου είδους απορρίμματα μπορεί επίσης να καταλήξουν σε κάποια υδάτινη κοιλότητα εξαιτίας του ανέμου ή της βροχής και να επιφέρουν γενικευμένο πρόβλημα στην εκάστοτε περιοχή. Τα πλαστικά, βαρέα μέταλλα ή χημικά που καταλήγουν έτσι στο νερό, μπορεί να χρειάζονται από 2-3 εβδομάδες έως και 200 χρόνια έως ότου αποσυντεθούν πλήρως. Ακόμη, χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) που δεν πληρούν της προϋποθέσεις λειτουργίας εντείνουν το πρόβλημα της ρύπανσης, διαχέοντας μολυσματικές ουσίες στο υπέδαφος ή παρασέρνοντας μολυντές εξαιτίας καιρικών φαινομένων¹¹.

Σκευάσματα όπως τα λιπαντικά και τα παρασιτοκτόνα, χρησιμοποιούνται από τους αγρότες ώστε να προστατευτούν οι καλλιέργειες τους από έντομα και βακτήρια. Είναι απαραίτητα ώστε οι σοδειές να μπορούν να θρέψουν τον ταχέως αυξανόμενο πληθυσμό της γης αλλά ταυτόχρονα είναι έντονα μολυσματικά. Ο συνδυασμός τους με βρόχινο νερό οδηγεί σε σχηματισμό τοξικών, για τον άνθρωπο και τα ζώα, ουσιών και σταδιακά οδηγούνται είτε σε υδάτινες κοιλότητες, είτε στον υδροφόρο ορίζοντα μολύνοντας τον. Η ανεξέλεγκτη χρήση και η χρήση μη επιτρεπόμενων ουσιών επιδεινώνει την κατάσταση και συχνά οδηγεί στο φαινόμενο του ευτροφισμού λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης θρεπτικών συστατικών στο νερό. Το αποτέλεσμα του ευτροφισμού είναι θανατηφόρο για ένα υδάτινο περιβάλλον αφού δημιουργεί συνθήκες έλλειψης οξυγόνου σκοτώνοντας πληθώρα έμβιων οργανισμών και σπάζοντας την τροφική αλυσίδα δημιουργώντας τεράστια προβλήματα σε ένα οικοσύστημα⁹.

Ταυτόχρονα, τα τελευταία 50-100 χρόνια και εξαιτίας της αυξημένης αστικοποίησης, η αποψίλωση των δασών εξελίσσεται με μεγαλύτερες διαστάσεις και δημιουργεί διάβρωση του εδάφους, κάνοντας τα υπόγεια ύδατα πιο ευάλωτα σε μολυντές. Οι αυξημένες ανάγκες για μαζική ανοικοδόμηση κτηρίων οδηγεί σε δημιουργία αυξημένων αναγκών για υλικά, κατά συνέπεια παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας απορριμμάτων, κάποια από τα οποία αποβάλλονται άμεσα στο περιβάλλον. Η ανάγκη για μεγαλύτερης κλίμακας κατεργασίες αποβλήτων κλιμακώνεται αλλά συχνά δίχως αντίκρισμα. Συνδυαστικά λοιπόν, η αστικοποίηση συντελεί σημαντικά στην ρύπανση των υδάτων εφόσον δεν πραγματοποιείται υπό τις σωστές συνθήκες³.

Συχνό φαινόμενο είναι η ακούσια διαρροή πετρελαιοειδών κατά την μεταφορά τους, με καταστροφικές συνέπειες. Πετρελαιοκηλίδες στη θάλασσα και διαρροές κατά τη μεταφορά πετρελαιοειδών είναι ικανές να καταστρέψουν τελείως θαλάσσια οικοσυστήματα ανάλογα με την έκταση τους, την μορφολογία της περιοχής και την ποσότητα και τοξικότητα των ουσιών που διαρρέουν. Παρόλα αυτά σε περιπτώσεις που έχουν παρατηρηθεί υπάρχει δυνατότητα περιορισμού της μόλυνσης που προκαλείται από ένα τέτοιο ατύχημα εξαιτίας του ότι το πετρέλαιο είναι αδιάλυτο στο νερό και δημιουργεί ένα παχύ στρώμα χωρίς να διαχέεται.^{9,12}

Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου καταλήγει στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού μπορεί να οδηγήσει στον θάνατο πολλών υδρόβιων οργανισμών και να καταστρέψει σε μεγάλο βαθμό υδάτινα οικοσυστήματα. Για παράδειγμα, αυτό ακριβώς προκαλεί η υπερθέρμανση του πλανήτη στους κοραλλιογενείς υφάλους δημιουργώντας έναν μηχανισμό αποβολής χρήσιμων για τα κοράλλια μικροοργανισμών (coral bleaching). Κατά συνέπεια, προκαλείται σοβαρή ζημιά στους υφάλους αυτούς οπότε και σε όλους τους οργανισμούς που εξαρτώνται από τους κοραλλιογενείς υφάλους για να ζήσουν. Οι νεκροί πλέον οργανισμοί αποτελούν επικίνδυνο και μολυσματικό αντικείμενο μέσα στα υδάτινα οικοσυστήματα¹.



A.1.3 Κυριότερες ουσίες υψηλής επικινδυνότητας

Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν οι κυριότεροι μολυντές των υδάτων και οι επιπτώσεις τους στον άνθρωπο και στο περιβάλλον και θα γίνει αναφορά κυρίως στις ουσίες υψηλής επικινδυνότητας για τις οποίες υπάρχει η ερευνάται αποτελεσματική κατεργασία με χρήση νανοϋλικών.

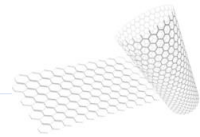
i. Παθογόνοι μικροοργανισμοί (ιοί, παράσιτα, πρωτόζωα, βακτήρια) -Pathogens

Μολυσμένα ύδατα που περιέχουν παθογόνους μικροοργανισμούς μεταφέρουν ασθένειες απευθείας στον άνθρωπο. Πολλές από αυτές, διαδίδονται στην συνέχεια μεταξύ των ανθρώπων δημιουργώντας επιδημίες και σκοτώνοντας πληθώρα ανθρώπων κυρίως σε αναπτυσσόμενες χώρες. Βακτήρια όπως το Cholerae, Escherichia Coli, Campylobacter jejuni, Shigella και Salmonella που πιθανόν βρίσκονται στο μη κατεργασμένο νερό μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρό διαρροϊκό σύνδρομο, υψηλό πυρετό, ναυτία ή και θάνατο μέσω κάποιας σοβαρής ασθένειας. Σοβαρές ιογενείς ασθένειες όπως η ηπατίτιδα, η πολιομυελίτιδα και η γαστρεντερίτιδα προκαλούνται από διαφορετικούς ιούς οι οποίοι επιβιώνουν σε μολυσμένο νερό ενώ υπάρχουν και ιοί όπως αυτός της εγκεφαλίτιδας που μεταφέρονται από μολυσμένα κουνούπια των οποίων τα αυγά εκκολάπτονται σε μολυσμένα ύδατα. Παρασιτικές ασθένειες που μεταδίδονται από πρωτόζωα όπως το Giardia ή το Cryptosporidium, δηλαδή οργανισμούς ανθεκτικούς στις κλασσικές μεθόδους καθαρισμού του νερού όπως στη χλωρίωση, μπορούν να προκαλέσουν εξίσου σημαντικές ασθένειες με τις προαναφερόμενες. Αξιοσημείωτο είναι ότι ακόμα και παράσιτα όπως το Toxoplasma έχουν δημιουργήσει μικρού μεγέθους επιδημίες στο παρελθόν εξαιτίας της μετάδοσης του από το νερό ^{1,3}. Τέλος, τέτοιου είδους παθογόνοι μικροοργανισμοί διαταράσσουν και την τροφική αλυσίδα αφού έχουν εξίσου σοβαρές επιπτώσεις και τη χλωρίδα και την πανίδα.

Οι περισσότερες από τις παραπάνω ασθένειες του ανθρώπου μπορούν στην εποχή μας να αποφευχθούν διαθέτοντας τους κατάλληλους πόρους. Για τις περισσότερες ιογενείς ασθένειες υπάρχουν εμβόλια, για τα βακτήρια υπάρχουν αντιβιοτικά και για τα παράσιτα είναι απαραίτητη η κατάλληλη αντιμικροβιακή κατεργασία των υδάτων. Συνολικά λοιπόν, ένα οργανωμένο και αποδοτικό σύστημα καθαρισμού μολυσμένου ύδατος μπορεί να εξαλείψει τον κίνδυνο των παθογόνων μικροοργανισμών, κάτι όμως που συνήθως δεν υπάρχει σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, οδηγώντας στον θάνατο πληθώρα ανθρώπων ^{1,3}.

ii. Οργανικές ενώσεις - Organic Compounds

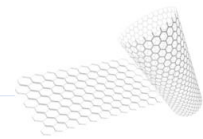
Η ποικιλία χημικών μολυντών στο νερό αλλά και η χημική τους πολυπλοκότητα δυσχεραίνουν την κατηγοριοποίηση τους ως προς την επικινδυνότητα, την προέλευση και την ανίχνευση τους σε μολυσμένα ύδατα. Πολλές τέτοιες ουσίες αλλάζουν τη μορφή τους, είτε αυξάνοντας την επικινδυνότητα τους είτε μειώνοντας την, εξαιτίας των συνθηκών που επικρατούν στο εκάστοτε υδάτινο περιβάλλον οι οποίες συμβάλλουν ή ανθίστανται στην τάση μιας ουσίας να αντιδράσει περαιτέρω προς νέα προϊόντα. Η μελέτη της βιο-μετατροπής και της βιο-αποικοδόμησης πολύπλοκων οργανικών ουσιών στο φυσικό περιβάλλον βοηθά σημαντικά στην εξάλειψη τους κατά την κατεργασία των υδάτων ^{3,9}.



- **POPs:** Είναι ίσως οι επικινδυνότερες οργανικές ουσίες που συσσωρεύονται σε υδάτινα περιβάλλοντα καθώς είναι ανθεκτικές ουσίες στο φυσικό περιβάλλον και δεν εξαφανίζονται μέσω της βιο-αποικοδόμησης. Λόγω αυτού διασπείρονται παγκοσμίως και βιο-συσσωρεύονται διαμέσου της τροφικής αλυσίδας αποτελώντας τοξικούς μολυντές για τον άνθρωπο και τα ζώα. Ο αντίκτυπος τους στους έμβιους οργανισμούς ποικίλει, δημιουργώντας προβλήματα στο αναπαραγωγικό, το ενδοκρινικό και στο ανοσοποιητικό σύστημα αλλά και προκαλώντας καρκίνο, διαβήτη και δυσλειτουργίες στον θυροειδή αδένα ή ακόμα και θάνατο. Στην κατηγορία των POPs περιλαμβάνονται κυρίως έντονα χλωριωμένες ουσίες όπως το διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο (DDT), πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), πολυχλωριωμένες διοξίνες αλλά και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs). Η έρευνα για την κατηγοριοποίηση και τον εντοπισμό των POPs είναι αδιάκοπη βάζοντας όλο και περισσότερες τέτοιες ουσίες στη λίστα.^{3,9}
- **Παρασιτοκτόνα:** Περιέχουν ουσίες όπως DDT, τριανζίνες, χλωροακετανιλίδια και λινδάνιο και αποτελούν πολύ σημαντικό πρόβλημα ακόμα και στις πιο ανεπτυγμένες χώρες λόγω της δυσκολίας εντοπισμού της πηγής της μόλυνσης αλλά και του περιορισμού της. Η τοξικότητα των παρασιτοκτόνων δημιουργεί παρόμοιες συνέπειες με αυτές των POPs με την διαφορά ότι δεν βιο-συσσωρεύονται όλες οι τοξίνες που περιέχουν σε πολύ μεγάλο βαθμό.^{3,9}
- **Οξέα, κυανίδια κ.α. :** Ενώσεις όπως το θειικό οξύ (H_2SO_4) ή το υδροκυάνιο (HCN) ή και άλλα κυανίδια που αποτελούν κατά κύριο λόγο απόβλητα ορυχείων και χημικών βιομηχανιών εμφανίζουν υψηλή νευροτοξικότητα στους έμβιους οργανισμούς και είναι επίσης ουσίες υψηλής επικινδυνότητας. Αζωτούχες οργανικές ενώσεις κατηγοριοποιούνται επίσης ως επικίνδυνες αφού έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν καρκίνο και άλλες ασθένειες μεταξύ των οποίων το σύνδρομο blue baby.^{3,9}
- **Πετρελαιοειδή:** Αργό ή διυλισμένο πετρέλαιο που με κάποιον τρόπο οδηγείται σε υδάτινες κοιλότητες δύναται να νεκρώνει το υδρόβιο περιβάλλον το οποίο επηρεάζει και να καταστρέφει πλήρως τους υδροβιότοπους που επηρεάζει.⁹

iii. Φάρμακα – Pharmaceuticals

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τεράστιο πλήθος χημικών ενώσεων, φυσικών και συνθετικών, που διαρκώς διευρύνεται εξαιτίας της μαζικής παραγωγής νέων φαρμακευτικών ειδών κάθε χρόνο. Λόγω της βιοενεργής φύσης τους αποτελούν πιθανή αιτία πρόκλησης μη επιθυμητών παρενεργειών στον άνθρωπο και στο περιβάλλον εάν συσσωρευτούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Παραδόξως, λόγω της φύσης τους αυτής έχει παρατηρηθεί πως η συγκέντρωσή τους είναι επικίνδυνη μόνο σε αστικά απόβλητα καθώς όσα συνεχίζουν τον κύκλο ζωής τους στις υδάτινες κοιλότητες του πλανήτη παρατηρούνται σε πολύ μικρές



συγκεντρώσεις της τάξης των νανογραμμαρίων ανά λίτρο οπότε μπορούν να εντοπισθούν μόνο με αναλυτικές μεθόδους. Στην περίπτωση των αστικών αποβλήτων, οι φαρμακευτικές ουσίες αφαιρούνται ή μετατρέπονται σε λιγότερο επικίνδυνες ουσίες μέσα από διαδικασίες απορρόφησης ή βιο-αποικοδόμησης.⁹

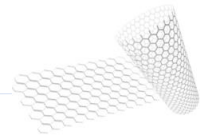
iv. Βαρέα μέταλλα – Heavy metals

Παρόλο που δεν υπάρχει ακριβής ορισμός για τα βαρέα μέταλλα, η βιβλιογραφία τα ορίζει ως στοιχεία της φύσης με μεγάλο ατομικό βάρος και πυκνότητα 5 περίπου φορές μεγαλύτερη του νερού. Της φορές υπάρχουν ίχνη βαρέων μετάλλων σε ύδατα που δεν έχουν μολυνθεί από της ανθρώπινες δραστηριότητες της οι συγκεντρώσεις της συνήθως δεν προκαλούν προβλήματα παρόλο που κάποια βαρέα μέταλλα είναι τοξικά και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Βαρέα μέταλλα της το κοβάλτιο (Co), ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), ο σίδηρος (Fe), το Νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), το σελήνιο (Se) κ.α. , αποτελούν βασικά συστατικά που συμμετέχουν σε βιοχημικές διεργασίες στη φύση. Ταυτόχρονα, είναι υπεύθυνα για πληθώρα επιπλοκών στην υγεία του ανθρώπου κυρίως επειδή δεν μεταβολίζονται ούτε αποβάλλονται από τον ανθρώπινο οργανισμό προκαλώντας ασθένειες όπως ο καρκίνος¹³.

Αύξηση της συγκέντρωσης τους εξαιτίας εξωγενούς ρύπανσης αποδεικνύεται καταστροφική. Φυσικά φαινόμενα της η αποσάθρωση του εδάφους ή οι ηφαιστειακές εκρήξεις έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να συμβάλλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα φυσικά ύδατα. Πολλές φορές όμως, η ίδια η γεωλογική σύσταση πετρωμάτων και υπόγειων υδάτων συμβάλλει στην φυσική μόλυνση από βαρέα μέταλλα όπως το αρσενικό (As), το σελήνιο (Se) ή το ουράνιο (U). Το αρσενικό για παράδειγμα έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί συστηματικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και ταυτόχρονα είναι και έντονα καρκινογόνο. Γενικευμένο πρόβλημα φυσικής μόλυνσης από αρσενικό (Geogenic Contamination) απασχολεί πολλές χώρες όπως η Ινδία, το Μπαγκλαντές, η Χιλή, το Μεξικό, οι ΗΠΑ αλλά και χώρες της ανατολικής Ευρώπης που χρησιμοποιούν για ύδρευση υπόγεια ύδατα με συγκεντρώσεις αρσενικού υψηλότερες από τις αποδεκτές από τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας (Πίνακας 1). Συνθήκες όπως το υψηλό pH ευνοούν την συσσώρευση του αρσενικού και δεδομένης της έντονης τοξικότητας του για τον άνθρωπο είναι απαραίτητες οι τεχνολογίες μικρής ή μεγάλης κλίμακας για την εξυγίανση υδάτων που το περιέχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις^{9,13}.

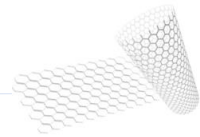
Πίνακας 1: Προτεινόμενες μέγιστες συγκεντρώσεις των πιο επιβλαβών βαρέων μετάλλων σε πόσιμα ύδατα (2020) σύμφωνα με τον διεθνή οργανισμό υγείας (WHO) και οι χρονολογίες καθορισμού τους¹³

Μέταλλο	Προτεινόμενο όριο του WHO (mg/L)
Μόλυβδος (Pb)	0.01 (2016)
Χρώμιο (Cr)	0.05 (1993)
Αρσενικό (Pb)	0.01 (2011)
Κάδμιο (Cd)	0.003 (2003)
Υδράργυρος (Hg)	0.006 (2004)
Χαλκός (Cu)	2 (2003)
Νικέλιο (Ni)	0.07 (2004)



Σημειακές και μη-σημειακές, ανθρωπογενείς πηγές μόλυνσης των υδάτων, της η βιομηχανική δραστηριότητα που αφορά κυρίως: επεξεργασίες μετάλλων, καύση άνθρακα και πετρελαιοειδών, πυρηνικοί σταθμοί παραγωγής ενέργειας, γραμμές ρεύματος υψηλής τάσης, παραγωγή πλαστικών, υφασμάτων, χαρτιού κ.α. Επιπρόσθετα, οι εξορύξεις, η άμεση απόρριψη σκουπιδιών, τα απόβλητα πόλης, η γεωργία μέσω της χρήσης λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων, η διάβρωση μεταλλικών κατασκευών κ.α. συντελούν στην συσσώρευση τοξικών βαρέων μετάλλων της υδάτινες κοιλότητες της γης¹³.

Οι ακριβείς επιπτώσεις των περισσότερων βαρέων μετάλλων στην υγεία του ανθρώπου αποτελούν αντικείμενο έρευνας μέχρι σήμερα αφού παράγοντες όπως η διαλυτότητα του μετάλλου, ο βαθμός οξείδωσης του και πολλοί άλλοι περιπλέκουν τις αναλύσεις όμως η τοξικότητα τους παραμένει αδιαμφησβήτητη. Ακόμα και μέταλλα που δεν ανήκουν στην πρώτη κατηγορία επικινδυνότητας από τον WHO εξαιτίας του ότι συνήθως δεν εντοπίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στο νερό μπορούν να προκαλέσουν μεγάλα προβλήματα. Ο σίδηρος για παράδειγμα, έχει αποδειχτεί πως προσβάλλει τα βράγχια στο αναπνευστικό σύστημα των ψαριών οδηγώντας τα πολλές φορές σε θάνατο προσβάλλοντας έτσι την φυσική ροή της τροφικής αλυσίδας και δημιουργώντας γενικευμένα προβλήματα στο περιβάλλον.^{3,9,13}



A.2 Υπάρχουσες τεχνολογίες εξυγίανσης υδάτων

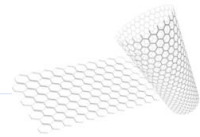
Οι τεχνολογίες κατεργασίας υδάτων για απομάκρυνση μολυσματικών ουσιών έχουν εξελιχθεί ραγδαία και μπορούν να αντιμετωπίσουν τους περισσότερους μολυντές που βρίσκονται στο φυσικό και ανθρωπογενές περιβάλλον. Διεργασίες με υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας και άλλες απλούστερες χρησιμοποιούνται σε κάθε στάδιο της επεξεργασίας μολυσμένων υδάτων και συνήθως λαμβάνουν χώρα όλες σε σειρά, σε ειδικές εγκαταστάσεις καθαρισμού νερού είτε αφορά βιομηχανικά απόβλητα είτε απόβλητα πόλης.

Όσον αφορά στα βαρέα μέταλλα, υπάρχει επίσης πληθώρα μεθόδων απομάκρυνσης τους από υδάτινους όγκους και κάθε φορά χρησιμοποιείται η πιο συμφέρουσα μέθοδος με βάση το οικονομικό υπόβαθρο και τη συγκέντρωση του μεταλλικού κατιόντος στο μολυσμένο νερό. Οι βασικές (συμβατικές) μέθοδοι εξυγίανσης υδάτων από βαρέα μέταλλα είναι οι: Ιοντική εναλλαγή, προσρόφηση, χημική κατακρήμνιση, φιλτράρισμα με χρήση μεμβρανών, ηλεκτροδιάλυση, φωτοκατάλυση, κροκίδωση και επίπλευση.

Κάθε μία από τις μεθόδους αυτές παρουσιάζει μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα έναντι των άλλων. Για παράδειγμα, η ηλεκτροδιάλυση, η επίπλευση και η ιοντική εναλλαγή παρέχουν αρκετά μεγάλες αποδόσεις στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αλλά συνοδεύονται από πολύ υψηλό λειτουργικό και πάγιο κόστος. Ο διαχωρισμός με χρήση μεμβρανών παρέχει υψηλή επιλεκτικότητα και μπορεί να επιτευχθεί σε μικρές εγκαταστάσεις, όμως ταυτόχρονα έχει επίσης υψηλό κόστος λειτουργίας εξαιτίας της συνεχής απαίτησης καθαρισμού των μεμβρανών και εξαιτίας της πολυπλοκότητας της διεργασίας. Η κροκίδωση μπορεί επίσης να συμβάλλει στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όμως δεν είναι ικανή να αποδώσει ικανοποιητικά χωρίς κάποια από τις υπόλοιπες διεργασίες και για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται συμπληρωματικά.

Η προσρόφηση από την άλλη πλευρά προσφέρει κάποια πολύ βασικά πλεονεκτήματα όπως τις απλές λειτουργικές συνθήκες, την γρήγορη ταχύτητα, την δυνατότητα λειτουργίας έναντι μεγάλου μολυσματικού φορτίου, την δυνατότητα λειτουργίας σε μεγάλο εύρος pH και σίγουρα το χαμηλό κόστος στις περισσότερες περιπτώσεις. Οι βασικές δυσκολίες που δημιουργεί η προσρόφηση είναι η πρώτον η δημιουργία αποβλήτων, ακόμα κι αν υπάρχει δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ροφητικού υλικού και δεύτερον η χαμηλή επιλεκτικότητα της διεργασίας.

Η προσρόφηση έχει αποδειχθεί πως είναι μια οικονομική και αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση διάφορων μολυσματικών ουσιών, μεταξύ των οποίων και τα βαρέα μέταλλα. Το βασικό σημείο όμως που καθορίζει την απόδοση της, είναι το ροφητικό υλικό το οποίο σε μεγάλο βαθμό ρυθμίζει το κόστος, την επιλεκτικότητα, την αποτελεσματικότητα και το πόσο οικολογική είναι η διεργασία. Ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι, η χιτοζάνη, μορφές βιομάζας και πολλά άλλα υλικά χρησιμοποιούνται ή διερευνάται η πιθανή χρήση τους σε διεργασίες προσρόφησης. Το κοινό τους σημείο είναι η πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια, απαραίτητη ιδιότητα ενός ροφητικού υλικού. Στην συνέχεια η χημική τους συγγένεια με τα βαρέα μέταλλα, το επιφανειακό τους φορτίο και άλλοι παράγοντες που θα αναλυθούν στη συνέχεια, καθορίζουν ποιος προσροφητής θα δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα.^{14,15}



A.3 Νανοϋλικά σε κατεργασίες υδάτων

Η νανοτεχνολογία έχει συμβάλλει τα τελευταία χρόνια σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών και επιστημονικών πεδίων. Εφαρμογές της που αφορούν την εξυγίανση υδάτων έχουν έρθει στο ερευνητικό προσκήνιο με σκοπό την εύρεση νανοϋλικών τα οποία επιφέρουν πιο αποδοτικό και πιο φτηνό καθαρισμό μολυσμένου νερού. Οι ιδιότητες της απορρόφησης, της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας και της αντιβακτηριδιακής δράσης που διαθέτουν ορισμένα νανοϋλικά, τα καθιστούν ως πολλά υποσχόμενα εργαλεία με σκοπό την απορρύπανση του νερού από κάθε πιθανό είδος μολυσματικής ουσίας. Ανάλογα με την φύση του υλικού αλλά και τις τροποποιήσεις στις οποίες υφίσταται, διαφορετικά νανοϋλικά λειτουργούν αποτελεσματικά στην απομάκρυνση πληθώρας μολυντών όπως οργανικές ουσίες, βακτήρια, μικρόβια και κυρίως βαρέα μέταλλα¹⁶⁻¹⁸. Μπορούμε να διαχωρίσουμε τα νανοϋλικά σε τρεις βασικές κατηγορίες:

i. Ανθρακούχα νανοϋλικά (Carbon based)

Είναι υλικά που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα μεταξύ των οποίων είναι οι μονοφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs), οι πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs), τα φουλερένια, το γραφένιο και τα παράγωγα τους. Χαρακτηριστικό τους είναι η πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια γεγονός που καθιστά τέτοια υλικά ιδανικά για προσρόφηση μολυσματικών ουσιών. Παράλληλα, η εξωτερικές επιφάνειες τέτοιων υλικών μπορούν να τροποποιηθούν προσθέτοντας λειτουργικές ομάδες που βελτιώνουν τις χημικές, ηλεκτρικές ή άλλες ιδιότητες του εκάστοτε νανοϋλικού^{16,17}.

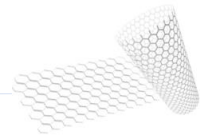
ii. Μέταλλα και οξειδία μετάλλων (Metal and metal oxide)

Είναι υλικά που αποτελούνται από 1,2 ή και 3 διαφορετικά μέταλλα και τα οξείδια τους με χαρακτηριστικά παραδείγματα το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2), τον άργυρο (Ag) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). Η απορρόφηση (absorption), η χημική αποσύνθεση (chemical degradation), η φωτοαποσύνθεση (photodegradation) και η χημική απολύμανση (disinfection) είναι μερικοί μηχανισμοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δράση τέτοιων υλικών^{16,19}.

iii. Σύνθετα νανοϋλικά μαγνητικού πυρήνα (Magnetic core composite nano particles MPs)

Τέτοια υλικά παρασκευάζονται από μαγνητικά μεταλλικά στοιχεία όπως ο σίδηρος (Fe), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co) ή τα οξείδια τους, συνδυάζοντας τα με ένα κέλυφος οργανικού πολυμερούς ή επιφανειοδραστικών ουσιών ή ακόμα και ανόργανων υλικών όπως το πυρίτιο (Si). Έτσι εξασφαλίζεται η χημική ευστάθεια και ρυθμίζονται ιδιότητες όπως η διαλυτότητα ή οι ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις¹⁶.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται σε δύο βασικά νανοϋλικά και τις τροποποιήσεις τους, με ελπιδοφόρες εφαρμογές στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων, τα οποία αναλύονται στην επόμενη παράγραφο.



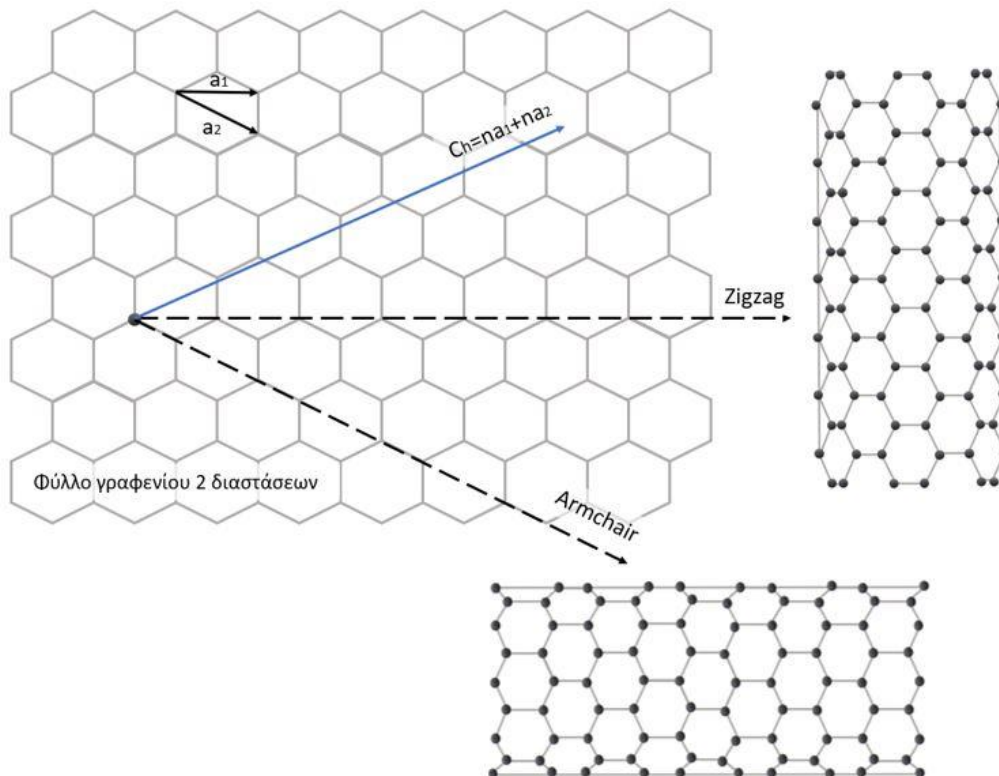
A.4 Νανοσωλήνες άνθρακα και οξείδιο του γραφενίου

A.4.1 Νανοσωλήνες άνθρακα – Carbon Nanotubes (CNTs)

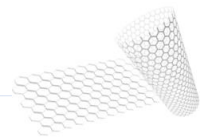
Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) αποτελούν μία από τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα όπως το διαμάντι, ο γραφίτης και τα φουλερένια. Η ανακάλυψη τους πραγματοποιήθηκε, από τον Ιάπωνα Sumio Iijima το 1991, λίγο μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985 και τελικά επισφραγίστηκε το 1993 όπου οι Iijima και Ichihashi δημοσίευσαν στο περιοδικό Nature την πρώτη ολοκληρωμένη μελέτη για σύνθεση μονοφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα^{17,20} ταυτόχρονα με μια αντίστοιχη δημοσίευση την ίδια περίοδο από την ομάδα του Bethune.²¹

- **Δομή**

Όσον αφορά στην δομή τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο γύρω από συγκεκριμένο άξονα σε σωληνοειδές (κυλινδρικό) σχήμα, κλειστό στα δύο άκρα της δομής. Η διάμετρος τους είναι της τάξης του ενός νανομέτρου (1nm) ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει έως και λίγα μικρόμετρα (μm). Μονοφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) είναι αυτοί που αποτελούνται από ένα και μοναδικό τυλιγμένο γραφιτικό φύλλο ενώ πολυφλοϊκοί (MWCNTs) αυτοί που από αποτελούνται από 2 ή περισσότερα. Στους πολυφλοϊκούς νανοσωλήνες, η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών τοιχωμάτων είναι περίπου 0,35 nm και η διάμετρος τους συνήθως είναι μικρότερη των 100nm. Όταν οι νανοσωλήνες ομαδοποιούνται σχηματίζονται συστοιχίες νανοσωλήνων (nanotubes bundles).^{15,22,23}



Εικόνα 2: Απεικόνιση της δομής των νανοσωλήνων άνθρακα ανάλογα με την διεύθυνση του χειρικού διανύσματος



Σε ένα στρώμα γραφίτη μπορούμε να περιγράψουμε τις τρεις πιθανές δομές CNTs ανάλογα με την αναδίπλωση που υφίσταται το πρώτο. Πάνω στο γραφιτικό φύλλο θεωρούμε και το χειρικό διάνυσμα (chiral vector) με τέτοιο τρόπο ώστε η αρχή και το τέλος του να συμπίπτουν. Το χειρικό διάνυσμα $C_h = a_1n + a_2m$ είναι ο γραμμικός συνδυασμός των μοναδιαίων διανυσμάτων a_1 και a_2 στο γραφιτικό επίπεδο. Οι ακέραιοι δείκτες m, n καθορίζουν τη δομή η οποία μπορεί να είναι “armchair” ($m=n$), “zigzag” ($m=0$) ή “chiral” ($m \neq n$).^{15,23}

- **Σύνθεση**

Οι πιο σημαντικές τεχνικές παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι εξής.^{22,23}

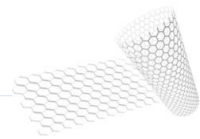
1. Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (Arc Discharge Method)
2. Φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση laser (Laser Ablation)
3. Καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (CCVD)

Το προϊόν που λαμβάνεται από τις τρεις αυτές μεθόδους μπορεί να είναι είτε MWCNTs είτε SWCNTs ανάλογα με τις συνθήκες που διεξάγεται η μέθοδος. Οι δύο πρώτες μέθοδοι ήταν ευρέως χρησιμοποιούμενες παλαιότερα όμως η CCVD (μέθοδος 3) εμφανίζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο. Πραγματοποιείται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες δίνει τη δυνατότητα καλύτερου ελέγχου της δομής των τελικών προϊόντων (μέγεθος, διάμετρος, προσανατολισμός), αλλά και η καθαρότητα είναι υψηλότερη.^{22,23}

Κατά την μέθοδο 1, μια διαφορά δυναμικού συνεχούς ρεύματος εφαρμόζεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων γραφίτη που βρίσκονται υπό ψύξη με νερό, σε περιβάλλον αδρανούς αερίου (συνήθως He). Η άνοδος περιέχει μεταλλικό καταλύτη ενώ η κάθοδος είναι καθαρός γραφίτης. Με το πέρασμα της διαδικασίας οι νανοσωλήνες παραλαμβάνονται από την κάθοδο σε μορφή αιθάλης. Η μέθοδος χρησιμοποιείται και για την παραγωγή φουλερενίων.²²

Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου 2 είναι παρόμοια με την προηγούμενη με την διαφορά ότι χρησιμοποιείται μία ράβδος γραφίτη εμπλουτισμένη με μεταλλικό καταλύτη και η απαιτούμενη ενέργεια παρέχεται από laser που βομβαρδίζει την ράβδο. Η μέθοδος φωτοδιάσπασης με laser δίνει υψηλής ποιότητας και καθαρότητας SWCNTs όμως οι ρυθμιζόμενες παράμετροι για το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι πολυάριθμες, συμπεριλαμβανομένων της συχνότητας, του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, της μέγιστης ενέργειας που χτυπά την ράβδο κ.α.²²

Η μέθοδος 3 είναι η πιο βασική υποκατηγορία της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ενώ υπάρχουν και παραπλήσιες τεχνικές που βασίζονται στην ίδια σύλληψη. Στην καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών που είναι η κοινώς αποδεκτή μέθοδος, αφού εξασφαλιστούν αδρανείς συνθήκες (συνήθως με χρήση He), ένας ελαφρύς υδρογονάνθρακας (όπως αιθάνιο ή μεθάνιο) που εισέρχεται στον αντιδραστήρα σε υψηλή θερμοκρασία, μετασχηματίζεται με την βοήθεια μεταλλικού καταλύτη (Fe, Co, Ni) σε νανοσωλήνες άνθρακα. Σε όλους τους προτεινόμενους μηχανισμούς για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων στην CCVD, η κοκκομετρία και το σχήμα των καταλυτικών σωματιδίων είναι παράγοντες κομβικής σημασίας για την τελική δομή των αναπτυσσόμενων νανοσωλήνων.^{22,23}



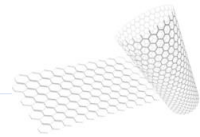
- **Ιδιότητες**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν βρει εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς εξαιτίας των εντυπωσιακών ιδιοτήτων τους. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να έχουν είτε μεταλλική ηλεκτρική συμπεριφορά είτε ημιαγώγιμη, ανάλογα με τους συντελεστές (m,n) του χειρικού διανύσματος οπότε και ανάλογα με την δομή τους. Το ρεύμα μεταφέρεται μέσω των ελεύθερων ηλεκτρονίων των ανθράκων του πλέγματος (1 ελεύθερο e^- σε κάθε άνθρακα) και μόνο στην διεύθυνση του άξονα του νανοσωλήνα. Έχει καταγραφεί πειραματικά ότι οι SWCNTs με μεταλλική συμπεριφορά μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης του 10^9 A/cm², αριθμός πολύ μεγαλύτερος ακόμα και από τα μεταλλικά υλικά. Οι θερμική τους αγωγιμότητα είναι εξίσου εντυπωσιακή αφού πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι ξεπερνά τα 3000W/mK σε θερμοκρασία δωματίου. Η θερμική αγωγιμότητα του διαμαντιού κυμαίνεται από 2000-2200 W/mk και είναι περίπου 5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού αλλά παρόλα αυτά οι νανοσωλήνες δίνουν εξαιρετικά υψηλότερες τιμές, ακολουθώντας μια γραμμική συνάρτηση μεταξύ θερμοκρασίας και αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των λίγων βαθμών Kelvin. Όσον αφορά τις μηχανικές αντοχές των νανοσωλήνων μελέτες εκτιμούν πως το μέτρο ελαστικότητας των MWCNTs ξεπερνά τα 100-200GPa και των SWCNTs εκτιμάται πως είναι ελαφρώς μεγαλύτερο. Οι νανοσωλήνες γενικότερα εμφανίζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ευκαμψία στην διεύθυνση του άξονα τους, ενώ είναι δύσκαμπτοι στην κάθετη διεύθυνση γεγονός που οφείλεται στο sp^2 υβριδισμό των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα ενώ ταυτόχρονα έχουν πολύ μικρή πυκνότητα της τάξης των 2.69 g/cm³.²⁴

Τα τελευταία και βασικότερα χαρακτηριστικά, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η ειδική επιφάνεια που παίρνει τιμές από 50 έως 1300 m²/g ανάλογα με την δομή και την μέθοδο σύνθεσης τους, αλλά και η κατανομή των πόρων μέσα στο υλικό. Η τεράστια αναλογία ενεργής επιφάνειας προς όγκο και το υψηλό πορώδες καθιστούν το υλικό αυτό εξαιρετικό για προσρόφηση μολυσματικών ουσιών όπως βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα με μεγαλύτερη αποδοτικότητα σε σχέση με απορροφητικά υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας που έχουν την ίδια χρήση. Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει πως αυτή η πολύ μεγάλη απορροφητικότητα τέτοιων υλικών εξαρτάται από διαφορετικούς παράγοντες όπως το ροφούμενο μέσο, το pH, η θερμοκρασία και η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του νανοσωλήνα που θα αναλυθεί στην επόμενη ενότητα (A5). Παρόλο που παράγοντες όπως η προσθήκη λειτουργικών ομάδων, οδηγούν σε μείωση της ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων, συνολικά βελτιώνουν την αποδοτικότητα αφού αυξάνουν τη χημική συνάφεια του απορροφητή και του ροφούμενου μέσου και πυροδοτούν περίπλοκους μηχανισμούς προσρόφησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις η ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων των καθαρών νανοσωλήνων είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με αυτή των επιφανειακά τροποποιημένων.^{15,17}

Ενδεικτικά παραδείγματα της απόδοσης των καθαρών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα από την βιβλιογραφία μας δίνουν ενδεικτικές μέγιστες τιμές προσρόφησης μόλυβδου (Pb²⁺): 37.59 mg/g σε pH=6²⁵, προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου (Cr⁶⁺): 20.56 mg/g σε pH=7.5²⁶, προσρόφησης καδμίου (Cd²⁺): 1.29 mg/g ,σε pH=6, συγκέντρωση 5 ppm και 1 mg προσροφητή²⁷ και προσρόφησης υδραργύρου (Hg²⁺): 7.09 mg/g σε pH=6²⁸.

Εξαιτίας της ενδιαφέρουσας δομής και ιδιοτήτων των CNTs για χρήση σε τέτοιες διεργασίες, αντικείμενο μελέτης έχει αποτελέσει και η πιθανή τοξικότητα των νανοσωλήνων. Σε ένα πιθανό ενδεχόμενο μαζικής παραγωγής τους και ευρείας χρήσης τους σε κατεργασίες



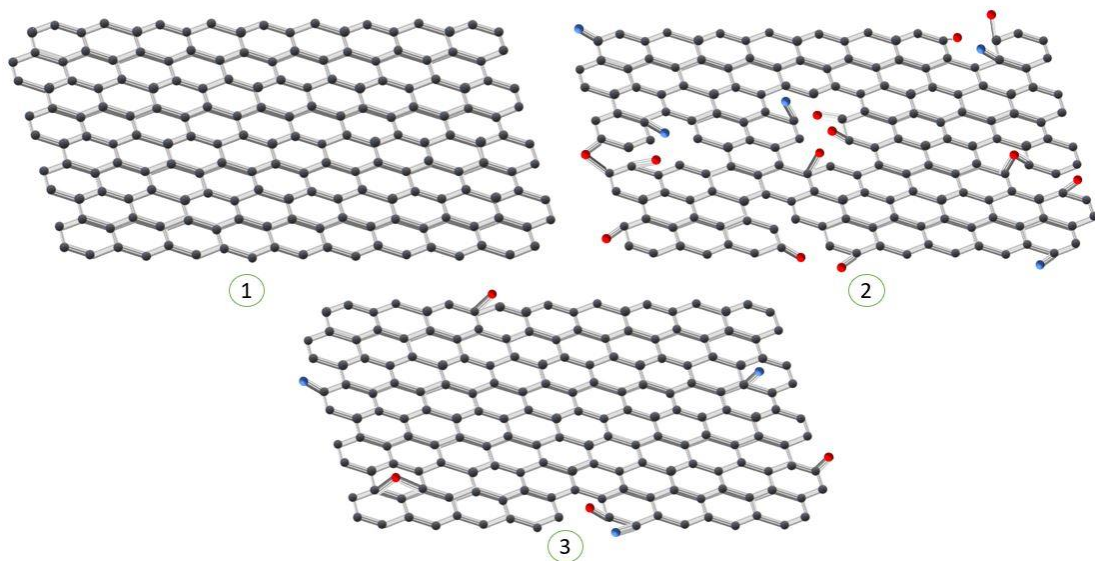
υδάτων, παραδοκεί ο κίνδυνος της διαφυγής τους στο περιβάλλον. Γενικότερα οι CNTs μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικά προβλήματα σε περίπτωση εισπνοής τους από τον άνθρωπο εξαιτίας του μεγέθους τους, της βιοσυσώρευσης και ανθεκτικότητας τους. Για τον ίδιο λόγο είναι ικανοί να διακόψουν μεταβολικές διαδικασίες μικροβίων σε περίπτωση διαφυγής τους σε στάδια περεταίρω κατεργασίας υδάτων. Παρόλα αυτά οι ακριβείς επιπτώσεις τους δεν είναι σαφείς έως σήμερα και είναι σίγουρο πως εξαρτάται από την ακριβή δομή τους, τη διαλυτότητα τους στο νερό, τις ακαθαρσίες που περιέχουν και από άλλους παράγοντες.¹⁵

A.4.2 Γραφένιο (Graphene) - Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide GO)

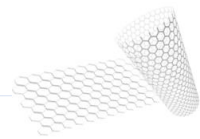
Το γραφένιο είναι μια εξωτική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο άλλων μορφών του άνθρακα όπως του γραφίτη, των νανοσωλήνων και των φουλερενίων. Έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πάρα πολλούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας εξαιτίας των μοναδικών οπτικών, ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του. Παρόλο που η επιστημονική κοινότητα ήξερε πως το μονοστρωματικό δισδιάστατο πλέγμα άνθρακα (γραφένιο) υπήρχε, η ανακάλυψη του έγινε το 2004 από τους καθηγητές Andre Geim και Kostya Novoselov στο πανεπιστήμιο του Manchester, οι οποίοι απομόνωσαν για πρώτη φορά ένα φύλλο γραφενίου και βραβεύτηκαν με το βραβείο Nobel φυσικής 2010. Το οξείδιο του γραφενίου συνιστά την οξειδωμένη μορφή του γραφενίου και επίσης εφαρμογή σε ένα ευρύ πεδίο των τεχνολογικών και επιστημονικών κλάδων όπως θα αναλυθεί εκτενώς στην συνέχεια^{29,30}.

- **Δομή**

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο (2D) υλικό με πάχος ενός ατόμου άνθρακα και αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα σε sp^2 υβριδισμό, ενωμένα μεταξύ τους δημιουργώντας εξάγωνα πάνω στο ίδιο επίπεδο όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1. Πολλά στρώματα γραφενίου συνδεδεμένα ως προς τον κατακόρυφο άξονα μεταξύ τους διαμορφώνουν τον γραφίτη ενώ μονοστρωματικό γραφένιο τυλιγμένο σε σωληνοειδή μορφή τους μονοφλοϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα³¹.



Εικόνα 3: Αναπαράσταση της δομής του γραφενίου (1), του οξειδίου του γραφενίου – GO (2) και του του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου - rGO (3)



Το γραφένιο έχει την ιδιότητα να «επισκευάζει» τυχόν ατέλειες στο πλέγμα του παρουσία ουσιών που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις άνθρακα όπως οι υδρογονάνθρακες³². Το οξειδίο του γραφενίου έχει όπως αναμένεται σχεδόν ίδια δομή με το γραφένιο με την διαφορά ότι διαθέτει οξυγονούχες ομάδες (όπως υδροξύλια, καρβονύλια) στην βασική του δομή αλλά και ίχνη κετονικών, εστερικών, καρβονυλικών και άλλων ομάδων στα άκρα του, που του προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες.^{33,29}

- **Σύνθεση**

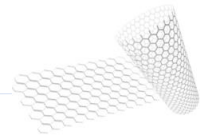
Οι βασικές μέθοδοι παραγωγής γραφενίου είναι οι εξής:²⁹

1. Μηχανική αποφύλλωση (Mechanical exfoliation)
2. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition)
3. Παραγωγή με οξείδωση γραφίτη (Chemically derived graphene or Chemical exfoliation)

Οι μέθοδος 1 βασίζεται στη χρήση κολλητικής ταινίας για την αποκόλληση μονοστρωματικού ή πολυστρωματικού γραφενίου από τον γραφίτη, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη (κολλητική ταινία) από το δείγμα μέσω κάποιας χημικής μεθόδου. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές της μεθόδου αυτής, με αποτελεσματικότερη την μικρομηχανική αποφύλλωση (micromechanical exfoliation) η οποία έχει σαν προϊόν γραφένιο υψηλής ποιότητας με καλές δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες αφού επωφελείται από την υψηλή ποιότητα του αρχικού κρυσταλλικού γραφίτη.

Η μέθοδος 2 βασίζεται στην ίδια διαδικασία που αναλύθηκε νωρίτερα για τους νανοσωλήνες άνθρακα όμως με διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται μεταλλικός καταλύτης και το γραφένιο που παραλαμβάνεται έχει άμεση συσχέτιση με το μέγεθος των κόκκων του καταλύτη. Μέσω της CVD η παραγωγή γραφενίου σε ευρεία κλίμακα είναι εφικτή.

Η μέθοδος 3 αποτελεί ουσιαστικά τη μέθοδο παραγωγής του οξειδίου του γραφενίου και κατ'επέκταση του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) που έχει παρόμοια δομή με το γραφένιο. Γραφίτης υπόκειται σε επεξεργασία με πυκνά οξέα (θειικό, νιτρικό) και παραλαμβάνεται το οξείδιο του γραφίτη (μέθοδος Hummers). Το οξείδιο του γραφίτη αποτελείται από άνθρακες με sp^3 υβριδισμό με έντονη παρουσία οξυγονούχων ομάδων (υδροξύλικές ομάδες και οξυγόνα με την απουσία καρβοξυλικών ομάδων και καρβονυλίων που υπάρχουν στους sp^2 υβριδισμένους άνθρακες). Το γεγονός αυτό καθιστά το οξείδιο του γραφίτη έντονα υδρόφιλη ένωση και συνεπώς είναι εύκολη η διάλυση (αποφύλλωση) της με υπερήχους στο νερό ώστε να παραληφθεί μονοστρωματικό ή με λίγα στρώματα οξείδιο του γραφενίου (GO). Στην συνέχεια εφόσον απαιτείται η παραγωγή γραφενίου, γίνεται αναγωγή (reduction) του GO χρησιμοποιώντας ατμούς υδράζινης ή βοροϋδρικό νάτριο ή πλάσμα υδρογόνου. Η τροποποίηση με διμέθυλο-υδραζίνη που χρησιμοποιείται συνήθως δημιουργεί δύσκολες πειραματικές συνθήκες λόγω της τοξικότητας της και πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Το τελικό προϊόν είναι ένα μείγμα γραφενίου-GO και χαρακτηρίζεται ως rGO (reduced graphene oxide), αφού δεν διαθέτει σε όλη του την έκταση την δομή και τις ιδιότητες του γραφενίου που περιεγράφηκε νωρίτερα.²⁹



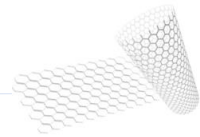
- **Ιδιότητες**

Το γραφένιο λόγω των εντυπωσιακών ιδιοτήτων του, συνιστά αντικείμενο εντατικής έρευνας στην παγκόσμια επιστημονική κοινότητα από την ανακάλυψη του ως και σήμερα με σκοπό να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών. Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, το γραφένιο παρουσιάζει συμπεριφορά ημιαγωγού ή μονωτή και διαθέτει αρκετά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα rGO, αλλά και αυτά που εμφανίζουν ατέλειες γενικότερα, έχουν πολύ καλές ιδιότητες τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET). Ταυτόχρονα, η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου αγγίζει έως και τα $5 \cdot 10^3$ Wm/K σε θερμοκρασία δωματίου δηλαδή ακόμα μεγαλύτερη από αυτή των νανοσωλήνων άνθρακα. Τέλος, το γραφένιο αλλά και το οξειδίο του γραφενίου εμφανίζουν τιμές μέτρου ελαστικότητας κοντινές σε αυτή του γραφίτη περίπου στα 0.5 με 1 TPa. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ευκολία παραγωγής και εισαγωγής του GO μέσα σε άλλα υλικά δημιουργούν πιθανές ευκαιρίες χρήσης του GO για μηχανική ενίσχυση άλλων υλικών.^{29,30}

Οι επιφανειακές ιδιότητες του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου είναι αυτές που τα καθιστούν ως ιδανικούς προσροφητές ουσιών, στην περίπτωση μας από υδατικά διαλύματα. Αρχικά και τα δύο υλικά εμφανίζουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων υλικών και αυτό είναι ότι μπορούν να προσροφούν άλλες ουσίες και στις δύο πλευρές του πλέγματος εφόσον μιλάμε για μονοστρωματικά υλικά, σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες που δεν μπορούν να προσροφήσουν ουσίες στην εσωτερική πλευρά των τοιχωμάτων τους. Το παραπάνω γεγονός σε συνδυασμό με την πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια η οποία λαμβάνει θεωρητικές τιμές περίπου στα $850 \text{ m}^2/\text{g}$, δημιουργούν σημείο-κλειδί στις αυξημένες αποδόσεις προσρόφησης. Όμως από άποψη περαιτέρω ιδιοτήτων το οξειδίο του γραφενίου υπερτερεί του καθαρού γραφενίου αφού ένα απορροφητικό υλικό για κατεργασίες υδάτων αξιολογείται με βάση τις επιπτώσεις του στο περιβάλλον, την δυνατότητα δημιουργίας διεργασιών μεγαλύτερης κλίμακας και κυρίως το κόστος. Από αυτή την οπτική, το GO εμφανίζει καλύτερες προοπτικές εφαρμογής αφού το κόστος παραγωγής του μέσω χημικής αποφύλλωσης του γραφίτη είναι αρκετά χαμηλό. Ένα άλλο πλεονέκτημα του GO έναντι των CNTs και άλλων υλικών είναι ότι η κύρια και οικονομικότερη μέθοδος παραγωγής του δεν περιλαμβάνει χρήση καταλυτών ή άλλων ουσιών που εμφανίζονται στο τελικό προϊόν έστω και σε μικρές συγκεντρώσεις. Κατ'επέκταση, το GO διαθέτει πληθώρα οξυγονούχων ομάδων που εξασφαλίζουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα, την αρνητική επιφανειακή του φόρτιση και την αντιδραστικότητα του υλικού σε αντίθεση με το γραφένιο και τα CNTs που απαιτούν περαιτέρω κατεργασίες με οξέα για να αποκτήσουν αυτές τις ιδιότητες.¹⁷

Το τελευταίο ίσως αποτελεί το βασικότερο αποτέλεσμα του GO αφού οι οξυγονούχες ομάδες είναι πιθανότατα η λειτουργική ομάδα που ευθύνεται για την προσρόφηση ιόντων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Το GO χάρη στην έντονα αρνητική επιφανειακή του φόρτιση εξαιτίας της δομής του που ομοιάζει σε αυτή του γραφενίου αλλά και χάρη στις επιφανειακές λειτουργικές του ομάδες, δύναται να απορροφά βαρέα μέταλλα μέσω μηχανισμών ιοντικής εναλλαγής όπως θα αναλυθεί στην ενότητα Α6.¹⁷

Ενδεικτικά παραδείγματα της απόδοσης των καθαρού, μη τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου από την βιβλιογραφία μας δίνουν ενδεικτικές μέγιστες τιμές προσρόφησης μόλυβδου είναι 250 mg/g σε $\text{pH}=6$, συγκέντρωσης 25 ppm και 20 mg προσροφητή³⁴, προσρόφησης καδμίου 83.8 mg/g σε $\text{pH}=5.7$, συγκέντρωση 200 ppm και 20 mg προσροφητή³⁵, προσρόφησης χαλκού 117.5 mg/g σε $\text{pH}=5.4$ ³⁶ και ψευδαργύρου 246 mg/g σε $\text{pH}=7$ ³⁷. Οι



τιμές αυτές σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των καθαρών CNTs είναι φανερά μεγαλύτερες γεγονός που οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη οξυγονούχων ομάδων όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια.

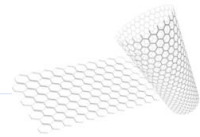
Τέλος, ένας πιθανός ανασταλτικός παράγοντας για τη χρήση του GO ή του γραφενίου σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας είναι η πιθανή τοξικότητα του. Ο τομέας του κύκλου ζωής του γραφενίου δεν έχει ακόμη διερευνηθεί πλήρως και δεν υπάρχει πλήρως διαμορφωμένη άποψη για τους μηχανισμούς δράσης των παραγώγων του γραφενίου εάν αυτά διαφύγουν στο φυσικό περιβάλλον. Συνεπώς είναι πολύ σημαντική η μελέτη των ρίσκων στην ανθρώπινη υγεία και στην αποφυγή επιπλοκών στο περιβάλλον ώστε να γνωρίζουμε ποιες μορφές των παραγώγων του γραφενίου μπορούν να χρησιμοποιούνται με ασφάλεια ³⁸.

A.5 Μηχανισμοί προσρόφησης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο μολυντής που εξετάζεται είναι τα βαρέα μέταλλα και είναι απαραίτητη η μελέτη των βασικών μηχανισμών που πραγματοποιούνται κατά την προσρόφηση τους από ανθρακούχα νανοϋλικά όπως τα CNTs και το GO ώστε να καταλήξουμε σε κατάλληλες επιφανειακές τροποποιήσεις για να βελτιστοποιηθεί η απόδοση των υλικών μας. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι περίπλοκοι και πέρα από τα προσροφητικά υλικά και των μολυντή υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες που καθορίζουν ποιος είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης. Τέτοιοι παράγοντες είναι οι επιφανειακές τροποποιήσεις, το pH, θερμοκρασία και άλλοι. Η θερμοκρασία για παράδειγμα έχει σημαντική επίδραση στην πορεία της προσρόφησης αφού αύξηση της συνεπάγεται μεγαλύτερη κινητικότητα μορίων και ιόντων στο διάλυμα, οπότε και διευκόλυνση της διάχυσης. Οι βασικότεροι προτεινόμενοι μηχανισμοί προσρόφησης είναι η φυσική προσρόφηση (φυσιορόφηση) και η χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) μέσα από διεργασίες όπως ιοντική εναλλαγή, ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, επιφανειακή σύμπλεξη και την κατακρήμνιση. ^{15,39}

i. Φυσική προσρόφηση (Physical adsorption)

Η διαδικασία αυτή βασίζεται στην διάχυση βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια του νανοϋλικού και η εναπόθεση του σε αυτό χωρίς την ύπαρξη χημικών δεσμών να το συγκρατούν. Για τον λόγο αυτό, αυτός ο τύπος φυσιορόφησης συνιστά έναν αρκετά ασθενή μηχανισμό όμως λαμβάνει χώρα πάντοτε έστω και σε μικρό βαθμό. Το μέγεθος των πόρων του νανοϋλικού μπορεί να επηρεάσει δραματικά την φυσική προσρόφηση αφού η ύπαρξη μικροπορώδους υλικού μεταφράζεται σαν αυξημένη ειδική επιφάνεια άρα σε περισσότερα ενεργά κέντρα για προσρόφηση μέσω διάχυσης, ενώ η ύπαρξη ενός μεσοπορώδους υλικού υποβοηθά την διάχυση οδηγώντας σε βελτίωση της κινητικής της προσρόφησης και καταλήγει σε μια ταχύτερη διαδικασία. Είναι σαφές πως η φυσική προσρόφηση μπορεί να ενισχυθεί με την συνύπαρξη άλλων μηχανισμών όπως η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση όπως συμβαίνει και σε πραγματικές συνθήκες. Ταυτόχρονα, η μορφολογία του υλικού έχει σημαντική επίδραση στην φυσική προσρόφηση όταν αφορά σε υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα. Για παράδειγμα, η ύπαρξη κλειστών ή ανοιχτών άκρων στους νανοσωλήνες άνθρακα επηρεάζει δραστικά τον μηχανισμό αυτό αφού σε CNTs με κλειστά άκρα είναι αδύνατο για κάποιο βαρύ μέταλλο να εισέλθει στην εσωτερική πλευρά του νανοσωλήνα. ^{15,39}

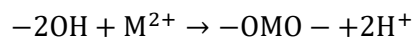
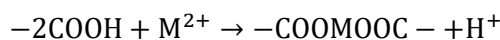
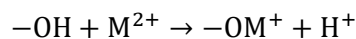
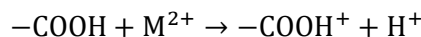


ii. Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση (Electrostatic Interaction)

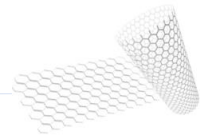
Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση είναι ένας δεύτερος κλάδος της φυσιορόφησης αφού δεν περιλαμβάνει την παρουσία χημικών δεσμών και παρατηρείται μεταξύ αρνητικά φορτισμένων επιφανειών ενός υλικού και ενός κατιόντος κάποιου βαρέος μετάλλου σε υδατικά διαλύματα. Είναι σαφές ότι το pH του διαλύματος στην περίπτωση αυτή διαδραματίζει πρωτεύοντα ρόλο στην πορεία της διαδικασίας. Το ισοηλεκτρικό σημείο των CNTs για παράδειγμα ή του GO είναι ένα στοιχείο κομβικής σημασίας στον μηχανισμό αυτό. Σε τιμές μεγαλύτερες του, κι εφόσον η επιφάνεια του νανοϋλικού έχει κατεργαστεί κατάλληλα και διαθέτει αρνητική φόρτιση, η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση συνιστά κινητήριο δύναμη της έλξης των θετικά φορτισμένων βαρέων μετάλλων. Παρόλα αυτά εξαιτίας του γεγονότος ότι η επιφανειακή φόρτιση πολλών νανοϋλικών παρουσιάζει διακυμάνσεις, ο μηχανισμός αυτός θεωρείται σχετικά ασθενής και μπορεί να ενισχυθεί με την παρουσία επιφανειακών ομάδων που δημιουργούν φόρτιση του υλικού.^{15,39,40}

iii. Ιοντική εναλλαγή (Ion exchange)

Η ιοντική εναλλαγή αποτελεί έναν μηχανισμό χημειορόφησης και δημιουργεί ίσως την σημαντικότερη επίδραση στην διαδικασία προσρόφησης βαρέων μετάλλων που μολύνουν υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιείται σε υλικά τα οποία διαθέτουν υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια τους τα οποία είναι σε θέση να δώσουν πρωτόνια (δηλαδή κατιόντα υδρογόνου). Πρακτικά γίνεται μια υποκατάσταση των υδρογόνων που διαθέτουν οι προαναφερθείσες οξυγονούχες ομάδες από το μεταλλικό στοιχείο και έτσι ο μολυντής αιχμαλωτίζεται με χημικούς δεσμούς από το προσροφητικό υλικό. Όπως και στη προηγούμενη περίπτωση της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, καθίσταται και τώρα σαφές πως το pH είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του παρόντος μηχανισμού αφού ένα έντονα όξινο περιβάλλον διαθέτει περισσότερα ελεύθερα πρωτόνια (H^+) για να συμμετέχουν στη διαδικασία. Επίσης πρέπει να αναφερθεί πως η ίδια η διαδικασία οδηγεί σε μεταβολή του pH του διαλύματος όσο ιόντα μετάλλου αντικαθιστούν τα υδρογόνα στις λειτουργικές ομάδες του υλικού. Ο δείκτης CEC (Cation exchange capacity) εκφράζει την ποσότητα που μπορεί ένα υλικό να προσροφήσει με αυτόν τον μηχανισμό και περιγράφει την έκταση και την απόδοση της προσρόφησης όταν η ιοντική εναλλαγή είναι ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης. Συνοπτικά, έχει προταθεί πως ο μηχανισμός της ιοντικής εναλλαγής εκφράζεται στα εξής στάδια:^{39,40}

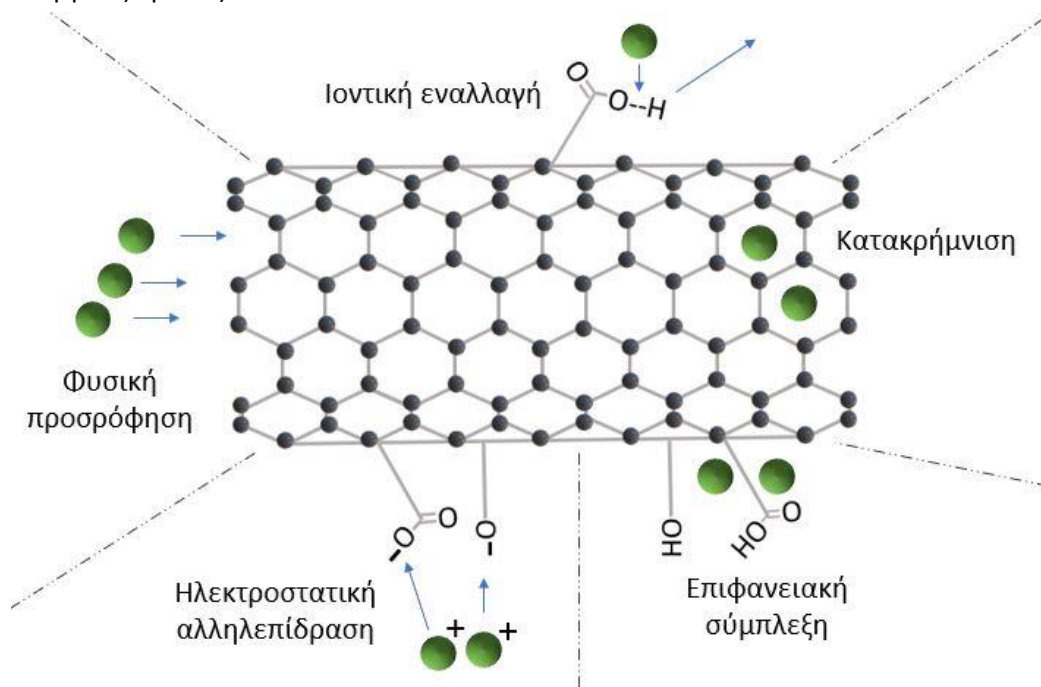


Όπου M^{2+} κατιόν υποθετικού δισθενούς βαρέος μετάλλου



iv. Επιφανειακή σύμπλεξη (Surface complexation)

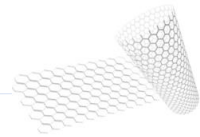
Η επιφανειακή σύμπλεξη αφορά κυρίως υλικά που έχουν υποστεί επιφανειακές τροποποιήσεις και έχουν αποκτήσει χημική συνάφεια με το αντίστοιχο βαρύ μέταλλο που πρόκειται να προσροφήσουν. Τέτοια υλικά, όταν αλληλοεπιδρούν με το μεταλλικό μολυντή δημιουργούν ισχυρά συμπλέγματα και αιχμαλωτίζουν ισχυρά το μέταλλο με χημικούς δεσμούς (χημειορόφηση). Καρβοξυλικές, φαινολικές, λακτονικές και άλλες ομάδες έχει παρατηρηθεί να ακολουθούν τον συγκεκριμένο μηχανισμό ο οποίος εμφανίζει και υψηλότερη επιλεκτικότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους που έχουν αναφερθεί. Συνιστά έναν αρκετά σημαντικό προσροφητικό μηχανισμό με μεγάλη επίδραση σε πολλούς συνδυασμούς απορροφητικών υλικών με βαρέα μέταλλα. Η επιφανειακή σύμπλεξη μπορεί να πραγματοποιείται ανεξάρτητα και συμπληρωματικά σε σχέση με άλλους μηχανισμούς είτε στην κύρια δομή του υλικού είτε στα περατωτικά όρια του που ενδέχεται να διαθέτουν λειτουργικές ομάδες.^{39,40}



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών προσρόφησης μονοσθενούς βαρέος μετάλλου από έναν οξειδωμένο νανοσωλήνα άνθρακα. Πράσινες σφαίρες: ιόντα τυχαίου μονοσθενούς μετάλλου

v. Κατακρήμνιση (Precipitation)

Η κατακρήμνιση περιλαμβάνει τον σχηματισμό στερεού κατά την προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικό διάλυμα. Με την απουσία επιφανειακών λειτουργικών ομάδων πολλά νανοϋλικά ευνοούν τον σχηματισμό αλάτων του αντίστοιχου βαρέος μετάλλου τα οποία επικάθονται στην επιφάνεια του προσροφητή. Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζει ταχύτερες κινητικές απ'ότι πολλοί από τους προηγούμενους σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Οι επιφανειακές ομάδες βέβαια μπορούν κι εδώ να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο αφού η ύπαρξη τους προάγει την δραστηριοποίηση άλλων μηχανισμών που συνδυάζονται με την κατακρήμνιση και έτσι βελτιώνουν την κινητική της προσρόφησης αλλά και την χωρητικότητα του προσροφητή σε μολυσματικές ουσίες.³⁹



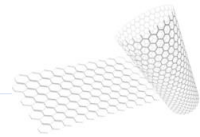
A.6 Επιφανειακές τροποποιήσεις νανοϋλικών

Τα ανθρακούχα νανοϋλικά ως προσροφητές συχνά εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά από συμβατικούς προσροφητές όπως οι ζεόλιθοι, η χιτοζάνη, τα πολυμερή, η τιτανία και πολλά άλλα, όμως η χρήση τους μπορεί να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο. Οι ιδιότητες των νανοϋλικών αυτών μπορούν να διαφοροποιηθούν με σκοπό την αποδοτικότερη χρήση τους στις εφαρμογές που προορίζονται. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί επηρεάζοντας την δομή τους προσθέτοντας επιφανειακές λειτουργικές ομάδες όπως ήδη έχει αναφερθεί παραπάνω. Κομβικής σημασίας είναι το γεγονός ότι ουσίες όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν έναν ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα εξαιτίας της δομής τους, κάτι που μπορεί να αλλάξει με τη τοποθέτηση λειτουργικών ομάδων στα εξωτερικά τοιχώματά τους. Για παράδειγμα, οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες ενωμένες στη βασική δομή με ομοιοπολικούς δεσμούς εντείνουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα του υλικού αφού είναι πολικές όπως και ο διαλύτης που είναι το νερό, με αποτέλεσμα την αποφυγή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων του προσροφητή που συμβαίνει σε αντίθετη περίπτωση.^{41,17}

Η κατηγοριοποίηση των τροποποιήσεων αυτών μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους ώστε να βρεθεί η βέλτιστη επιφανειακή λειτουργική ομάδα που θα οδηγήσει στα ευνοϊκότερα πειραματικά αποτελέσματα με βάση την ήδη υπάρχουσα επιστημονική γνώση στο θέμα. Ο πιο εύκολος τρόπος κατηγοριοποίησης έγκειται στην διαφοροποίηση τους με βάση το κυριότερο νέο στοιχείο που αποκτά θέση στον προσροφητή. Τέτοια χημικά στοιχεία είναι κατά κύριο λόγο το οξυγόνο, το άζωτο και το θείο, ομαδοποιώντας έτσι όλες τις υπόλοιπες τροποποιήσεις σε μια ευρύτερη τελευταία κατηγορία με πολλές διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που απαιτούν μελέτη και πειραματική δοκιμή κάθε μια ξεχωριστά για να ληφθούν ειδικότερα συμπεράσματα που αφορούν στην αποδοτικότητα τους σε διεργασίες προσρόφησης βαρέων μετάλλων.^{17,39,14}

A.6.1 Τροποποίηση με οξυγόνο (O₂) – Οξείδωση

Η οξείδωση της επιφάνειας νανοϋλικών, όπως για παράδειγμα οι νανοσωλήνες άνθρακα, συνιστά την απλούστερη μέθοδο επιφανειακής τροποποίησης και αποσκοπεί στην εισαγωγή οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων (υδροξύλια, καρβοξύλια, καρβονύλια, εποξείδια) στην επιφάνεια του υλικού. Η οξείδωση τέτοιων υλικών γίνεται με τη χρήση μειγμάτων πυκνών ανόργανων οξέων και καθορίζοντας τις συνθήκες της διεργασίας μπορεί να γίνει τοποθέτηση συγκεκριμένων οξυγονούχων ομάδων και να ελεγχθεί το ποσό των οξυγονούχων ομάδων που εισάγονται με σχετική ακρίβεια. Η οξείδωση σε υλικά σαν τα CNTs μπορεί να βλάψει την δομή τους, δημιουργώντας αρνητικό αντίκτυπο στο πορώδες και στην ειδική επιφάνεια, που αποτελούν κάποιους από τους σημαντικότερους παράγοντες για επιτυχή και αποτελεσματική προσρόφηση βαρέων μετάλλων. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα μπορεί είτε να μην επηρεάζει καθόλου αρνητικά την συνολική διαδικασία εφόσον οι λειτουργικές ομάδες ενεργοποιούν ισχυρούς μηχανισμούς προσέλκυσης των μεταλλικών μολυντών, είτε να δημιουργεί αρνητικά και θετικά αποτελέσματα στην πορεία της διαδικασίας μη προσφέροντας ουσιαστική αρωγή στην διεργασία. Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να ακολουθηθεί διαφορετική διαδικασία οξείδωσης πέρα από την συμβατική διαλυτοθερμική μέθοδο, όπως κατεργασία με πλάσμα οξυγόνου, ή με χρήση μικροκυμάτων και ισχυρών οξειδωτικών μέσων ή κι άλλες προηγμένες μέθοδοι που αναλύονται στην διεθνή βιβλιογραφία.



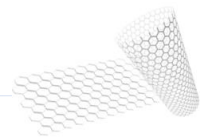
Συνολικά, οι οξυγονούχες ομάδες βελτιώνουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα του νανοϋλικού εξαιτίας του ότι είναι πολικές όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα και κατά συνέπεια έχουν χημική συγγένεια με τον διαλύτη. Ταυτόχρονα μπορούν να προάγουν ισχυρούς μηχανισμούς προσρόφησης όπως η ιοντική εναλλαγή αφού έχουν την δυνατότητα να δώσουν πρωτόνιο (H^+) και να αιχμαλωτίσουν το μεταλλικό κατιόν. Μπορούν επίσης να δημιουργήσουν επιφανειακή φόρτιση στο εκάστοτε νανοϋλικό όπως συμβαίνει στην περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου. Η αρνητική επιφανειακή φόρτιση του ενισχύει την ηλεκτροστατική δύναμη προσελκύνοντας θετικά ιόντα μετάλλων συμβάλλοντας δραστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Ακόμη, οι ομάδες αυτές μπορούν να δράσουν ως υποδοχείς πιο περίπλοκων ενώσεων για περισσότερο σύνθετες επιφανειακές τροποποιήσεις που υπάγονται στην τέταρτη κατηγορία. Η επιφανειακή οξύτητα που δίνουν τέτοιου είδους λειτουργικές ομάδες είναι κομβικής σημασίας για υλικά όπως τα CNTs των οποίων η ικανότητα προσρόφησης σε πληθώρα βαρέων μετάλλων αυξάνεται δραματικά με την προσθήκη τους.³⁹⁻⁴²

Ενδεικτικό παράδειγμα της βελτιωμένης προσρόφησης βαρέων μετάλλων εξαιτίας οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα, από την βιβλιογραφία, παρουσιάζουν μέγιστες τιμές προσρόφησης μόλυβδου (Pb^{2+}) από οξειδωμένα CNTs περίπου στα 85 mg/g σε pH=5, διάλυμα 50 ppm και 25mg προσροφητή, δηλαδή τιμή πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή των ακατέργαστων CNTs⁴³. Αντίστοιχα σε προσρόφηση υδραργύρου (Hg^{2+}), πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα κατεργασμένοι με υδροξυλικές ομάδες (MWCNTs-OH) απέδωσαν οι μέγιστες τιμές προσρόφησης οι οποίες άγγιζαν τα 90mg/g σε pH=4.3⁴⁴. Οι τιμές αυτές προέκυψαν με ανάλυση της καμπύλης προσρόφησης με χρήση ατομικής απορρόφησης και στην συνέχεια προσαρμογή στο κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης.

A.6.2 Τροποποίηση με άζωτο (N_2) - Νίτρωση

Η επιφανειακές τροποποιήσεις με άζωτο έχουν σκοπό την εισαγωγή λειτουργικών ομάδων που περιέχουν άζωτο στην επιφάνεια ενός υλικού (π.χ. $-NH_2$, $-NH$, $-C-N$, $-C=N$ κ.α.). Κάτι τέτοιο μπορεί να επιτευχθεί όταν ένα ανθρακούχο νανοϋλικό οδηγείται προς αντίδραση με ενώσεις όμως οι αμίνες, η αμμωνία ή η ουρία και δημιουργεί, όπως και στην περίπτωση των οξυγονούχων ομάδων, πολικό χαρακτήρα στο υλικό. Η νίτρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση νιτρικού οξέος που αντιδρά με θειικό οξύ και απελευθερώνει το κατιόν NO_2^+ το οποίο είναι τρομερά αντιδραστικό και προσδένεται στο επεξεργασμένο ανθρακικό πλέγμα. Η διαδικασία της νίτρωσης πραγματοποιείται συνήθως αφού πρώτα έχει επέλθει οξείδωση ώστε καρβοξυλικές ομάδες να έχουν ήδη προσδεθεί στη βάση του υλικού και λειτουργήσουν ως βάσεις με τη σειρά τους για την εισαγωγή των αμινομάδων. Η συνολική διαδικασία επιδρά πάλι στην ειδική επιφάνεια και πιθανόν και στο πορώδες του υλικού όπως αναλύθηκε στην περίπτωση της οξείδωσης. Ουσιαστικά, η αζωτούχες ομάδες λειτουργούν στον προσροφητικό μηχανισμό ως συνεισφορά στις ήδη υπάρχουσες οξυγονούχες και αυτές που παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο είναι οι $-NH_2$ και $-NH$.³⁹

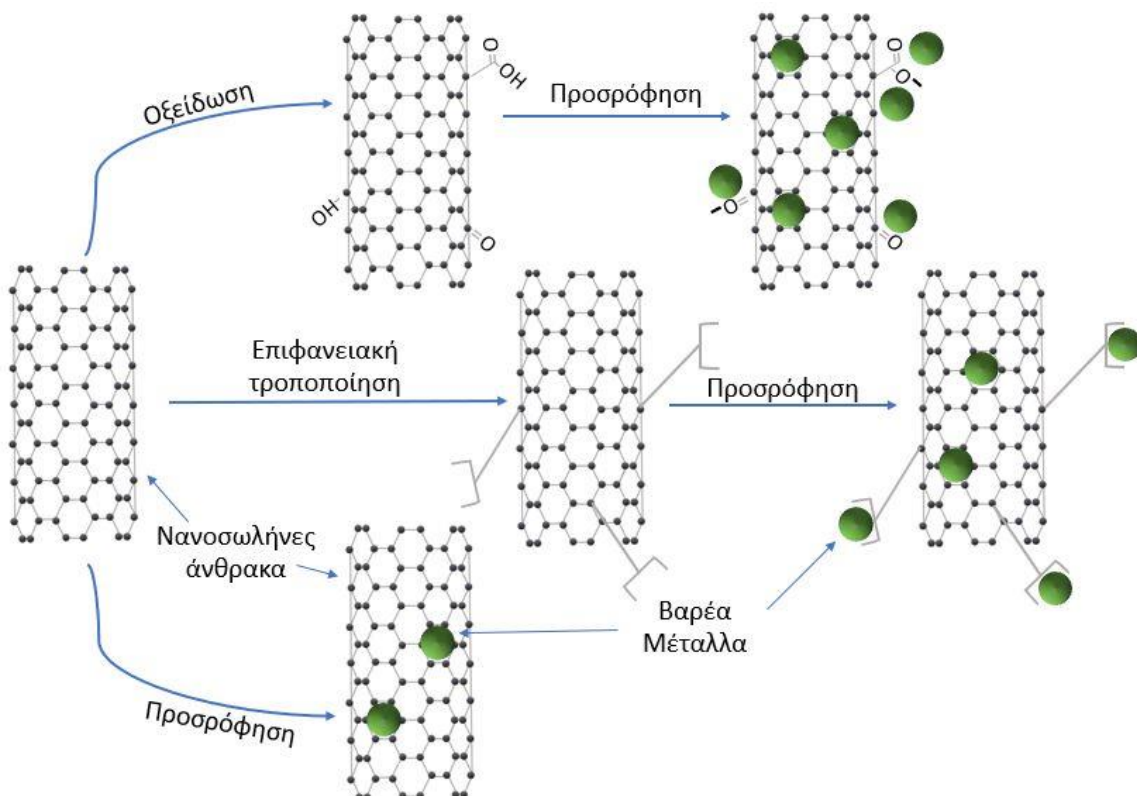
Για παράδειγμα, τροποποίηση του GO με τρυπτοφάνη ($C_{11}H_{12}N_2O_2$ με οξυγονούχες και αζωτούχες λειτουργικές ομάδες) με σκοπό την προσρόφηση χαλκού (Cu^{2+}) έδωσε μέγιστες τιμές προσρόφησης περίπου στα 588 mg/g και 222 mg/g για προσρόφηση μόλυβδου (Pb^{2+})⁴⁵, ενώ GO με λειτουργικές ομάδες C=N και C-N για προσρόφηση νικελίου (Ni^{+2}) είχε μέγιστες τιμές περίπου στα 169 mg/g, ενώ για κάδμιο (Cd^{2+}) μέγιστη τιμή 253 mg/g⁴⁶.



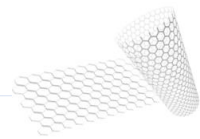
A.6.3 Τροποποίηση με θείο (S) - Θείωση

Αντίστοιχα με τις προηγούμενες περιπτώσεις, κατά την θείωση προστίθενται θειούχες ομάδες (π.χ. -C-S, -C=S, -S=O) πάνω στην επιφάνεια του εκάστοτε νανοϋλικού. Η θείωση πραγματοποιείται με αντιδραστήρια όπως το καθαρό στοιχειακό θείο, με υδρόθειο, διοξείδιο του θείου ή και άλλες ενώσεις ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες. Σε προσροφητές όπως ο ενεργός άνθρακας η θείωση συμβαίνει συχνά για την βελτίωση της απόδοσης του, όμως το ίδιο μπορεί να γίνει και σε υλικά όπως τα CNTs και το GO. Η διαδικασία αυτή μπορεί να δημιουργήσει αρκετές ομάδες που περιέχουν θείο ώστε το κατά βάρος θείο στο συνολικό υλικό να ξεπερνάει το 30% ανάλογα με την πορεία που θα ακολουθηθεί στις αντιδράσεις προσθήκης S. Δεν είναι σαφές ακόμα το αποτέλεσμα που έχουν τέτοιες μετατροπές στην ειδική επιφάνεια και στο πορώδες αφού έχουν καταγραφεί περιπτώσεις αύξησης και μείωσης αυτών των ιδιοτήτων. Εικάζεται ότι μια μείωση τους οφείλεται σε άτομα θείου τα οποία μπλοκάρουν εσωτερικά τους πόρους του υλικού λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους.³⁹

Παραδείγματα της επίδρασης που έχουν θειούχες ομάδες στην απόδοση της προσρόφησης φαίνονται σε κατεργασμένους CNTs με διθειοκαρβαμικές ομάδες (κυρίως ομάδες C=S) με μέγιστες τιμές προσρόφησης 202 mg/g σε κάδμιο και 101 mg/g σε χαλκό με συγκέντρωση υλικού 10 ppm και 5 mg προσροφητικού υλικού⁴⁷. Αντίστοιχα, τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου με χιτοζάνη και σουλφίδια (κυρίως ομάδες S-H) δίνει μέγιστες τιμές προσρόφησης 226 mg/g για τον μόλυβδο και 117 mg/g για κάδμιο σε συγκέντρωση 20 ppm και ποσότητα προσροφητή 15mg³⁶. Οι τιμές αυτές προέκυψαν με ανάλυση της καμπύλης προσρόφησης με χρήση ατομικής απορρόφησης και στην συνέχεια προσαρμογή στο κινητικό μοντέλο Langmuir ψευδοπρώτης τάξης.



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της συμβολής των λειτουργικών ομάδων στην διαδικασία της προσρόφησης



A.6.4 Άλλες τροποποιήσεις

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πληθώρα διαφορετικών λειτουργικών ομάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση των επιφανειακών ιδιοτήτων των υλικών ή και για την μετατροπή της δομής τους σε μεγάλο βαθμό. Σκοπός είναι η μελέτη διαφόρων νανοσύνθετων υλικών που θα είναι σε θέση να ενεργοποιήσουν δραστικότερους μηχανισμούς προσρόφησης χωρίς να επηρεάζουν τις ευνοϊκές ιδιότητες του βασικού υλικού. Αυτό μπορεί να γίνει είτε αυξάνοντας την χημική συγγένεια κάποιου νανοϋλικού με τον μολυντή κάτι που συνήθως συμβαίνει στην προσρόφηση οργανικών μολυντών, είτε αυξάνοντας τη διαλυτότητα των προσροφητών στο νερό, είτε επηρεάζοντας άλλες λειτουργίες του υλικού και δημιουργώντας φαινόμενα που θα διευκολύνουν την όλη διαδικασία όπως επιφανειακά φαινόμενα ή μαγνητικές ιδιότητες.^{39,48}

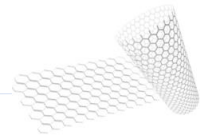
Στο σημείο αυτό γίνεται μια αναφορά στα μαγνητικά νανοϋλικά και συγκεκριμένα στα νανοσύνθετα υλικά που προκύπτουν με τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα και οξειδίου του γραφενίου με μαγνητίτη τα οποία έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας χάρη στις μαγνητικές, επιφανειακές και άλλες ιδιότητες τους που τα καθιστούν υποψήφια για προσρόφηση βαρέων μετάλλων.

A.7 Σύνθετα νανοϋλικά μαγνητικού πυρήνα – Μαγνητίτης

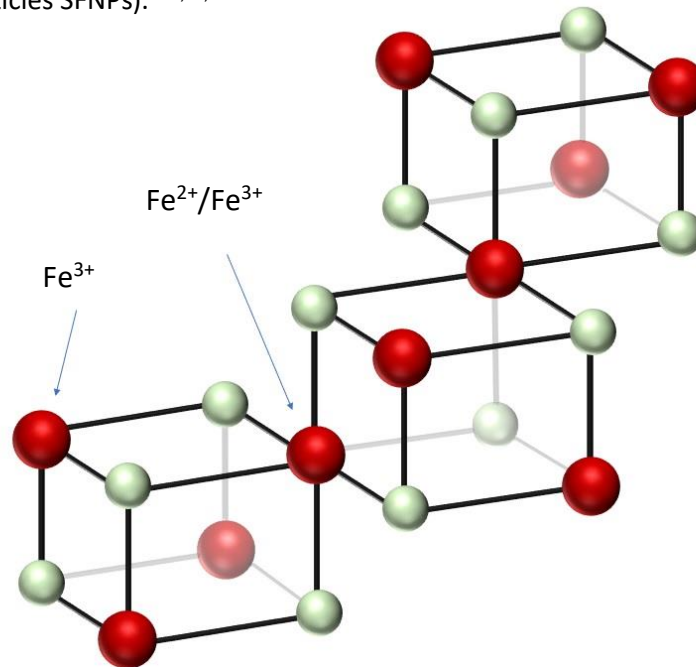
Τα μαγνητικά νανοϋβριδικά υλικά αποτελούν την τρίτη κατηγορία νανοϋλικών με βάση τον διαχωρισμό που έγινε στην ενότητα (Α3). Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει πληθώρα διαφορετικών υλικών με παρόμοιες ιδιότητες και εφαρμογές σε πολλούς επιστημονικούς και τεχνολογικούς κλάδους με σημαντικότερο την βιοιατρική. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια (Magnetic Nanoparticles MNPs) γενικότερα εμφανίζουν το πλεονέκτημα του αυξημένου μέρους επιφανειακών ατόμων σε σύγκριση με τα υπόλοιπα νανοϋλικά, τις υπερπαραμαγνητικές, φερρομαγνητικές ή φερριμαγνητικές ιδιότητες, υδρόφιλο χαρακτήρα εξαιτίας των πολικών ομάδων στις επιφάνειες τους και άλλες χρήσιμες επιφανειακές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4) μεταξύ άλλων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας σε εφαρμογές κατεργασίας υδάτων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων εξαιτίας του σχετικά μικρού κόστους παρασκευής τους και της δυνατότητας διαχωρισμού και απομάκρυνσης των μολυσματικών ουσιών με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, χάρη στις υπερπαραμαγνητικές ιδιότητες τους.^{16,49}

- **Δομή Fe_3O_4**

Ο μαγνητίτης ανήκει στην κατηγορία των σπινέλων φερριτών (Spinel Ferrites) και πιο συγκεκριμένα, στην οικογένεια των οξειδίων του σιδήρου και απαντάται σαν ορυκτό στο φυσικό περιβάλλον. Ο χημικός τύπος των ουσιών αυτών έχει την μορφή MFe_2O_4 όπου Μ είναι συνήθως κάποιο δισθενές μέταλλο. Δεδομένου ότι ο μαγνητίτης αποτελείται από δισθενή και τρισθενή σίδηρο, ο ακριβής χημικός του τύπος συνοψίζεται ως $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-}$ και ακολουθεί την κρυσταλλική δομή των σπινέλων φερριτών (Spinel space group) όπου τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα (FCC) και τα ιόντα σιδήρου καταλαμβάνουν ενδιάμεσες θέσεις και σχηματίζουν τετράεδρα ή οκτάεδρα όπως φαίνεται



στην εικόνα 6. Ο μαγνητίτης μπορεί να σχηματίζει κρυσταλλικά πλέγματα μέχρι και στο μήκος των μερικών χιλιοστών αλλά και νανοσωματίδια της τάξης των λίγων νανομέτρων (Spinel Ferrite nanoparticles SFNPs).^{16,49,50}



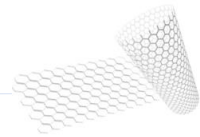
Εικόνα 6: Αναπαράσταση ενός μέρους της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος του μαγνητίτη. Πράσινο: άτομα οξυγόνου, Κόκκινο: άτομα σιδήρου

- **Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe_3O_4**

Η σύνθεση τέτοιου είδους νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους για πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Πιο συνήθης και εύκολη είναι η μέθοδος συκατακρήμνισης (Co-precipitation) διαφορετικών αλάτων σιδήρου που περιέχουν δισθενή και τρισθενή σίδηρο σε κάποιο υδατικό μέσο. Με βάση αυτή την αρχή, παραλαμβάνονται νανοσωματίδια σιδήρου με διαμέτρους έως και 100nm και ο έλεγχος του μεγέθους τους είναι σχετικά ακριβής. Άλλες μέθοδοι παρασκευής περιλαμβάνουν τεχνικές Sol-gel, θερμόλυση πρόδρομων ενώσεων του μαγνητίτη, τη διαδικασία σύνθεσης αντίστροφων μικκυλίων με τεχνολογία μικρογαλακτωμάτων αλλά και υδροθερμικές ή διαλυτοθερμικές αντιδράσεις και πολλές άλλες μεθόδους⁵¹. Γενικότερα, η σύνθεση υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων συνιστά απαιτητική διαδικασία εξαιτίας της κολλοειδούς φύσης των σωματιδίων αυτών. Στην περίπτωση των υδροθερμικών ή διαλυτοθερμικών αντιδράσεων που αναφέρθηκαν η βασική διαφορά με τις άλλες μεθόδους είναι ότι σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μόνο άλατα του δισθενή σιδήρου και η ποιότητα αλλά και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που παραλαμβάνονται ρυθμίζονται διαμέσου των συνθηκών της αντίδρασης και της πορείας της πυρηνοποίησης και της αύξησης του μεγέθους των κόκκων. Επίσης, τροποποιήσεις στις μεθόδους αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό νανοϋβριδικών υλικών διαμέσου μιας σύνθεσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη ως διακόσμηση στην επιφάνεια κάποιου διαφορετικού νανοϋλικού βασιζόμενες σε μια διεργασία αυτοσυναρμογής του μαγνητίτη πάνω στο άλλο υλικό.^{49,51,52}

- **Βασικές ιδιότητες νανοσωματιδίων Fe_3O_4**

Τέτοιου είδους νανοσωματίδια διαθέτουν μια αρκετά μεγάλη αναλογία ελεύθερης επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους γεγονός ευνοϊκό σε διαδικασίες προσρόφησης. Ταυτόχρονα, έχουν συνήθως υπέρπαραμαγνητικές μαγνητικές ιδιότητες όπως αναφέρθηκε



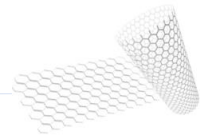
ήδη γεγονός που διευκολύνει σημαντικά την πιθανή χρήση τους μολυσματικών ουσιών διαμέσου κατεργασιών προσρόφησης γεγονός που έγκειται στην μη ενεργοβόρα απομάκρυνση τους από τον διαλύτη στο τέλος της διαδικασίας, η οποία μπορεί να γίνει με την χρήση ενός απλού μαγνήτη. Όπως και οι υπόλοιποι σπινέλιοι φερριτές, έτσι και ο μαγνητίτης θεωρείται μη τοξικό υλικό και είναι χημικά και μηχανικά ευσταθής. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των SFNPs γενικότερα, όσον αφορά την προσρόφηση μεταλλικών μολυντών από το νερό, είναι η εμφυής χημική συγγένεια που παρουσιάζουν με τα βαρέα μέταλλα σε σύγκριση με τις ανθρακούχες νανοδομές. Στον αντίποδα, τα ελεύθερα νανοσωματίδια μαγνητίτη είναι ευάλωτα στην οξειδωση από τον αέρα και έχουν τάσεις συσσωμάτωσης παρουσία υδατικού διαλύτη.⁴⁹⁻⁵¹

Για παράδειγμα τροποποιημένη νανοσωλήνες άνθρακα που υπέστησαν προσθήκη σιδήρου στην δομή τους έδωσαν μέγιστες τιμές προσρόφησης έως και 250 mg/g σε πεντασθενές αρσενικό As^{5+} μετά από χρόνο επαφής 1 ώρα.⁵³

Με βάση τις παραπάνω ιδιότητες των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, η βέλτιστη χρήση τους σε κατεργασίες υδάτων θα μπορούσε να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας τα ως επιφανειακή διακόσμηση σε ανθρακούχα νανοϋλικά. Θα ήταν θεμιτή η παρασκευή ενός τέτοιου νανοϋβριδικού υλικού με πολύπλοκη δομή και βελτιωμένες-συνδυασμένες ιδιότητες. Η διαδικασία παρασκευής τέτοιων υλικών παραπέμπουν σε παραλλαγές των διαδικασιών που ήδη αναφέρθηκαν για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Σε μια τέτοια σύνθεση διαδραματίζει βασικό ρόλο το μέγεθος των παραγόμενων σωματιδίων μαγνητίτη αλλά και η πολυδιασπορά τους στην επιφάνεια του υλικού που αποτελεί την μήτρα. Ο μαγνητίτης μπορεί να αποτελέσει επιφανειακή τροποποίηση σε υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα ή το οξείδιο του γραφενίου με σκοπό την καθολική βελτιστοποίηση ιδιοτήτων όπως η επιλεκτικότητα στην προσρόφηση, οι μαγνητικές ιδιότητες που συμβάλλουν στην απομάκρυνση των μολυντών κατά το πέρας της διαδικασίας, η ειδική επιφάνεια και η πολικότητα. Ένα τέτοιο νανοϋλικό αναμένεται να έχει αυξημένη ειδική επιφάνεια, χημική συγγένεια με μεταλλικούς μολυντές αλλά και υπέρπαράμαγνητικές ιδιότητες. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πόσο σημαντική επίδραση έχει το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων Fe_3O_4 στο τελικό υλικό, αφού εάν η διάμετρος των σωματιδίων υπερβαίνει τα 30nm, η αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας πιθανόν να μην είναι η αναμενόμενη και οι ιδιότητες του υλικού πιθανόν να είναι φερρομαγνητικές και όχι υπέρπαράμαγνητικές δηλαδή να παραμένει μόνιμα μαγνητισμένο μετά από την προσθήκη και αφαίρεση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.^{16,20,49-51}

Τέλος, ίσως το σημαντικότερο πλεονέκτημα που χαρακτηρίζει ανθρακούχα νανοϋλικά, όπως τα CNTs ή το GO, διακοσμημένα με μαγνητίτη σε κατεργασίες υδάτων είναι η δυνατότητα πλήρους απομάκρυνσης τους στο τέλος της διαδικασίας της προσρόφησης με χαμηλό ενεργειακό κόστος ακόμα και σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας. Όπως αναλύθηκε στην ενότητα (A4) η πιθανή τοξικότητα και ο κύκλος ζωής του οξειδίου του γραφενίου ή των νανοσωλήνων άνθρακα στο φυσικό περιβάλλον δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως, αφήνοντας ενδεχόμενες βλαβερές συνέπειες στον άνθρωπο ή στο περιβάλλον. Επομένως ένα υλικό που διαθέτει τις ιδιότητες τους και μάλιστα βελτιωμένες, συνδυασμένες με χαμηλό κόστος πλήρους ανάκτησης του, φαντάζει ιδανικό για απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα.^{40,49-51}

Β. Πειραματικό μέρος



B.1 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα και οξειδίου του γραφενίου

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναπτύχθηκαν με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) με τη μέθοδο αιωρούμενου καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, μίγμα καμφοράς-φερροκενίου χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των CNTs σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (Ar) και θερμοκρασία ανάπτυξης τους 700°C.

Το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε με χημική διεργασία, μέσω της οξείδωσης γραφίτη, με χρήση ισχυρών οξειδωτικών αντιδραστηρίων ακολουθώντας την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Το GO παραλήφθηκε υπό την μορφή υμενίου, λειοτριβήθηκε και μετά από κοσκίνιση, παραλήφθηκε το κλάσμα < 250μm το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των υβριδικών δομών άνθρακα.

B.2 Οξείδωση νανοσωλήνων άνθρακα

B.2.1 Προ-επεξεργασία

Αρχικά οι νανοσωλήνες άνθρακα υπέστησαν προ-κατεργασία απομάκρυνσης άμορφου άνθρακα και προσμίξεων (κυρίως σιδήρου) που παρέμειναν από την διεργασία παρασκευής των CNTs. Ο άμορφος άνθρακας απομακρύνθηκε με τοποθέτηση του δείγματος στον φούρνο σε θερμοκρασία 400 °C για 12 ώρες. Από τα αρχικά 6.11g νανοσωλήνων άνθρακα απέμειναν τα 5.98g συνεπώς τα υπόλοιπα ήταν άμορφος άνθρακας που κάηκε. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκχύλιση Soxlet για την απομάκρυνση του εναπομείναντος σιδήρου όπου χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης 250 ml υδροχλωρικού οξέος 3M. Η τελική ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα μετά τις παραπάνω προ-κατεργασίες είναι ίση με 5.74 g.



Εικόνα 7: Διάταξη εκχύλισης Soxlet



B.2.2 Με χρήση μείγματος πυκνών οξέων

Για την οξείδωση 5 g νανοσωλήνων άνθρακα παρασκευάστηκε μείγμα πυκνών οξέων. Από μείγμα θειικού οξέος (H_2SO_4) 9M και νιτρικού οξέος (HNO_3) 9M σε αναλογία 3:1 κατ' όγκο, 320 ml τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη μαζί με τα 5 g CNTs. Η θερμοκρασία της φιάλης διατηρήθηκε στους 70-80 °C για 4 ώρες με συνεχή ανάδευση του διαλύματος και στην συνέχεια το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση και χωρίς θέρμανση για περίπου 15 ώρες. Η παραλαβή των οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα έγινε με φυγοκέντρηση και συνεχή έλεγχο του pH. Μετά την απομάκρυνση των οξέων έγιναν επαναλαμβανόμενες φυγοκεντρήσεις ενώ το δείγμα ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό έως ότου το pH έγινε ουδέτερο.



Εικόνα 8: Διάταξη οξείδωσης νανοσωλήνων άνθρακα με μείγμα θειικού και νιτρικού οξέος

B.2.3 Με χρήση φούρνου μικροκυμάτων

Σε αυτήν τη διαδικασία οξείδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: 0.5 g ακαθάριστων νανοσωλήνων άνθρακα, 0.5 g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και 10 ml θειικού οξέος (H_2SO_4). Τα τρία αντιδραστήρια τοποθετήθηκαν σε ειδικό δοχείο Teflon και εισήχθησαν σε οικιακό φούρνο μικροκυμάτων για περίπου 5 λεπτά σε ισχύ 400 watt. Το υγρό μέρος του μείγματος εξατμίστηκε σχεδόν καθολικά και στην συνέχεια στο δείγμα προστέθηκε υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου με σκοπό την δέσμευση του μαγγανίου. Το δείγμα αφέθηκε στην κατάσταση αυτή για μερικές ώρες και στην συνέχεια ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και οδηγήθηκε σε διαδοχικές φυγοκεντρήσεις με ταυτόχρονο έλεγχο του pH έως ότου αυτό έγινε ίσο με 7.



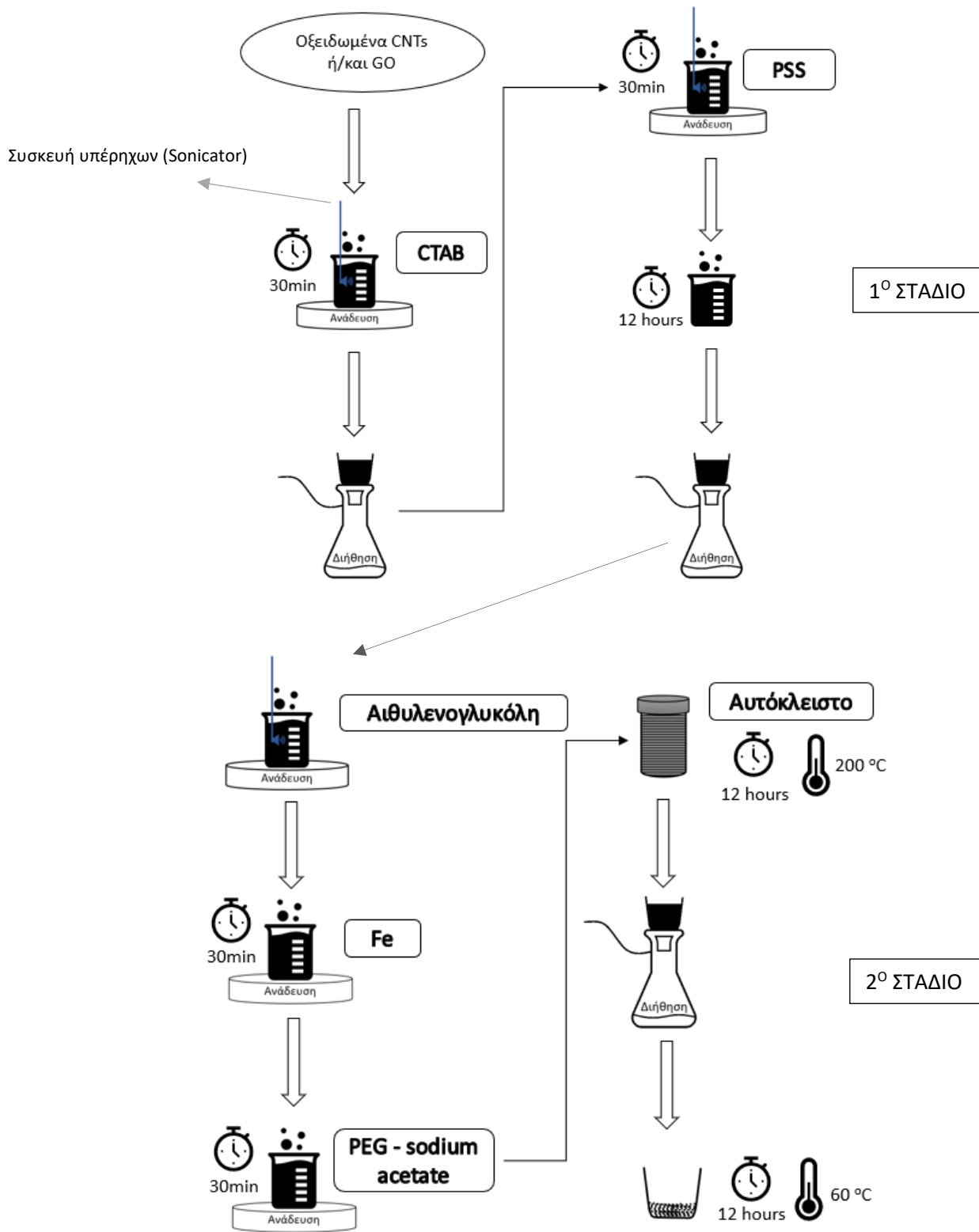
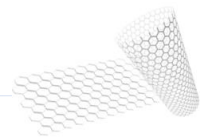
B.3 Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών άνθρακα

B.3.1 Τροποποιήσεις με μαγνητίτη (Fe_3O_4) – Διαλυτοθερμική μέθοδος (Solvothermal method)

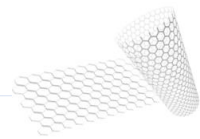
Για την διακόσμηση των νανοσωλήνων άνθρακα, του οξειδίου του γραφενίου και των μειγμάτων τους με μαγνητίτη ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: 60 mg νανοϋλικού (30 mg οξειδωμένα CNTs και 30 GO είτε 60 mg μόνο από το ένα υλικό) οδηγείται σε γουδί και τρίβεται με σκοπό την ομογενοποίηση του. Στην συνέχεια σε ποτήρι ζέσεως τοποθετούνται 40 ml CTAB 1% w/v (Centrimonium bromide) μαζί με τα 60 mg του δείγματος που θα διακοσμηθεί. Το διάλυμα αναδεύεται για 30 λεπτά με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων (sonicator). Το κατεργασμένο στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό σε ηθμό GOOCH (βαθμό πορώδους 5) με την βοήθεια υδραντλίας. Με το πέρας της διήθησης το διάλυμα ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και συνεχίστηκε η διήθηση μέχρι παραλαβής του στερεού. Στην συνέχεια, προστέθηκαν σταδιακά στον ηθμό 40 ml PSS 1% w/v (polystyrenium sulfonate) για βέλτιστη παραλαβή του στερεού δείγματος και οδηγήθηκαν όλα μαζί σε ποτήρι ζέσεως όπου ξεκίνησε ανάδευση για 30 λεπτά με ταυτόχρονη χρήση υπερήχων. Το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 12 ώρες και μετά οδηγήθηκε και πάλι σε διήθηση υπό κενό μέχρι παραλαβής του στερεού προϊόντος. Το στερεό παραλήφθηκε με την βοήθεια 40 ml διαλύματος αιθυλενογλυκόλης και εφαρμόστηκαν υπέρηχοι για περίπου 40 λεπτά έως ότου το διάλυμα απέκτησε και πάλι μεγάλη διασπορά του στερεού. Ξεκίνησε ανάδευση του διαλύματος για 30 λεπτά με ταυτόχρονη προσθήκη 0.2 g (ή 0.1 στις επόμενες συνθέσεις) χλωριούχου σιδήρου III ($\text{Cl}_3\text{FeH}_{12}\text{O}_6$). Μετά το πέρας της μισής ώρας προστέθηκαν 1 g PEG και 3.6 g Sodium acetate και συνεχίστηκε η ανάδευση για 30 λεπτά. Τέλος το διάλυμα οδηγήθηκε σε αυτόκλειστο, σφραγίστηκε και αφέθηκε σε φούρνο στους 200 °C για 12 ώρες ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Το τελικό προϊόν παρελήφθη με διήθηση υπό κενό ή φυγοκέντρηση και με ξέπλυμα με αιθανόλη μετά το οποίο αφέθηκε στο πυριατήριο στους 60 °C για ακόμα 24 ώρες ώστε να στεγνώσει.



Εικόνα 9: Από αριστερά προς τα δεξιά: Αυτόκλειστο χωρητικότητας 120ml, Αυτόκλειστο με μανδύα θέρμανσης, Ηθμός GOOCH με CNTs και GO σε διάλυμα PSS 1%, Διήθηση υπό κενό

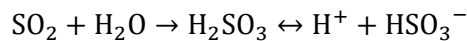
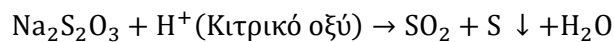


Εικόνα 10: Διαγράμμα ροής για την διαδικασία διακόσμησης CNTs και GO με μαγνητίτη



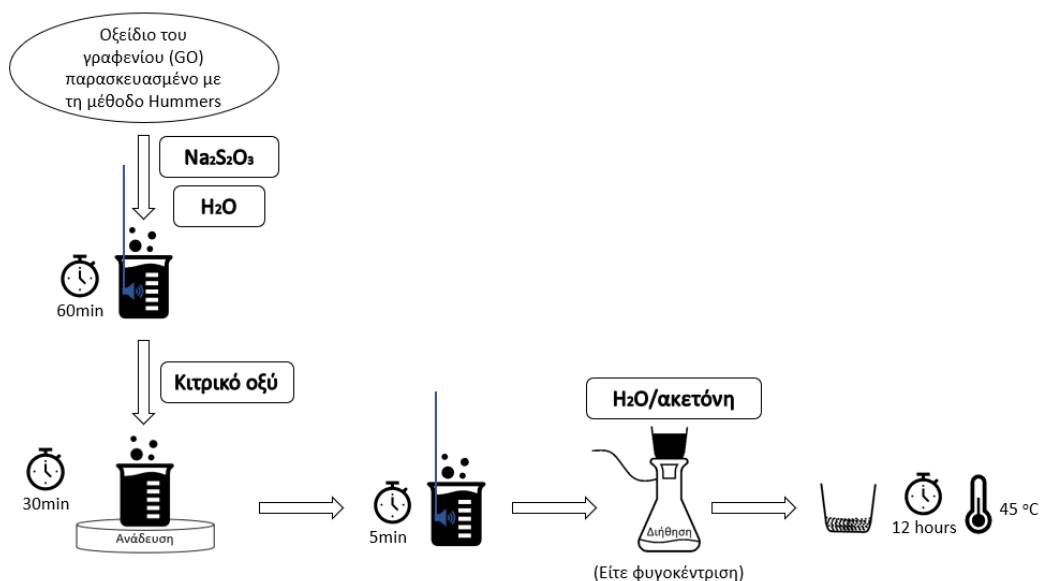
B.3.2 Τροποποιήσεις με θείο (S)

Νανοςωλήνες άνθρακα και οξείδιο του γραφενίου υπέστησαν κατεργασία με σκοπό την διακόσμηση των επιφανειών τους με θειούχες ομάδες. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν παρεμφερής και στις δύο περιπτώσεις και χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (θειοθειϊκό νάτριο), κιτρικό οξύ και απιονισμένο νερό. Σε ένα ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 100mg οξειδίου του γραφενίου, 185mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ και διαλύθηκαν σε 144ml νερού. Στη συνέχεια το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε στον sonicator για 1 ώρα όπου με τη βοήθεια υπερήχων το διάλυμα απέκτησε υψηλή διασπορά. Μετά το πέρας της 1 ώρας, προστέθηκαν 1.40g κιτρικού οξέος διαλυμένα σε νερό ώστε να ξεκινήσει η παρακάτω αντίδραση και το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε στον απαγωγό υπό ανάδευση για περίπου 30 λεπτά όπου η αντίδραση έφτασε σε ισορροπία.

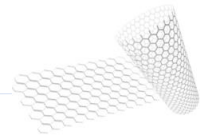


Έπειτα, οδηγήθηκε και πάλι στο sonicator για 5 λεπτά με σκοπό την ολοκλήρωση της αντίδρασης και στην συνέχεια με φυγοκέντρηση παραλήφθηκε το τελικό προϊόν που ήταν ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου διακοσμημένο με νανοςωματίδια θείου. Το παραλαμβανόμενο στερεό ξεπλύθηκε με νερό και ακετόνη και φυγοκεντρήθηκε, ενώ στο τέλος αφέθηκε στους 50 °C για να στεγνώσει.

Για τους νανοςωλήνες άνθρακα η διαδικασία που εφαρμόστηκε ήταν η ίδια, με διαφορά ότι η αρχική χρήση υπερήχων στο διάλυμα ήταν για 30 λεπτά περίπου αντί της 1 ώρας και ότι η αντίδραση αφέθηκε για 45 λεπτά έως ότου φτάσει στην ισορροπία.



Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής προσθήκης θειούχων λειτουργικών ομάδων σε GO

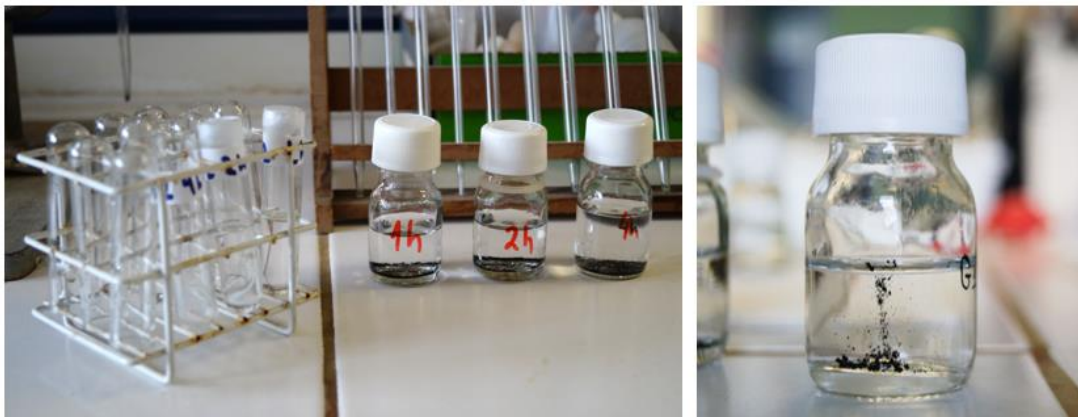


B.4 Δοκιμές προσρόφησης βαρέων μετάλλων

Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ροφητικής ικανότητας των υλικών που παρασκευάστηκαν σε υδατικά διαλύματα μολύβδου και καδμίου.

B.4.1 Μόλυβδος Pb^{2+}

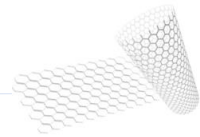
Παρασκευάστηκε διάλυμα μολύβδου 1L συγκέντρωσης 25 ppm με αραιώση αρχικού διαλύματος 25 ml από αμπούλα μολύβδου συγκέντρωσης 1000 ppm. Ζυγίστηκαν 3 φορές 10 mg από κάθε νανούλικό άνθρακα που παρασκευάστηκε και τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια. Σε κάθε φιαλίδιο τοποθετήθηκαν με χρήση σιφώνιου 20 ml Pb^{2+} (25 ppm) και καταγράφηκε η ώρα έναρξης της διαδικασίας. Κάθε φιαλίδιο ανακινήθηκε ελαφρά ακριβώς μετά την προσθήκη του διαλύματος μολύβδου και στην συνέχεια αφέθηκε σε ηρεμία έως την στιγμή της δειγματοληψίας. Οι δειγματοληψίες έγιναν με σιφώνιο των 5 ml σε 1,2 και 4 ώρες για κάθε υλικό και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι σφραγίστηκαν με parafilm. Τέλος τα δείγματα αραιώθηκαν και οδηγήθηκαν στην ατομική απορρόφηση για να γίνουν οι μετρήσεις της τελικής συγκέντρωσης τους.



Εικόνα 12: Φωτογραφίες από την διαδικασία προσρόφησης που εκτελέστηκε στο εργαστήριο για το κάδμιο και τον μολύβδο. Αριστερά: Δοκιμαστικοί σωλήνες αποθήκευσης των δειγμάτων και δοχεία προσρόφησης. Δεξιά: Δοχείο που λαμβάνει χώρα προσρόφηση μολύβδου από $GO-Fe_3O_4$

B.4.2 Κάδμιο Cd^{2+}

Παρασκευάστηκε διάλυμα καδμίου 1L συγκέντρωσης 50 ppm με αραιώση αρχικού διαλύματος από αμπούλα καδμίου συγκέντρωσης 10000 ppm. Παρασκευάστηκε επίσης διάλυμα 200 ml συγκέντρωσης 25 ppm με αραιώση του διαλύματος των 50 ppm για συμπληρωματικές μετρήσεις. Ζυγίστηκαν 3 φορές 10 mg από κάθε νανούλικό που παρασκευάστηκε και τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια. Σε κάθε φιαλίδιο τοποθετήθηκαν με χρήση σιφώνιου 20 ml Cd^{2+} (50 ppm) και καταγράφηκε η ώρα έναρξης της διαδικασίας. Κάθε φιαλίδιο ανακινήθηκε ελαφρά ακριβώς μετά την προσθήκη του καδμίου και στην συνέχεια αφέθηκε σε ηρεμία έως την στιγμή της δειγματοληψίας. Οι δειγματοληψίες έγιναν με σιφώνιο των 10 ml σε 15, 30 και 60 λεπτά για κάθε νανούλικό και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι σφραγίστηκαν με parafilm. Τέλος τα δείγματα αραιώθηκαν και οδηγήθηκαν στην ατομική απορρόφηση για να γίνουν οι μετρήσεις της τελικής συγκέντρωσης τους.

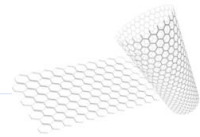


B.5 Μέθοδοι ανάλυσης και χαρακτηρισμού

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών που χρησιμοποιούνται για το οξειδίο του γραφενίου και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), η περίθλαση ακτίνων X (XRD) και η φασματοσκοπία Raman αποτελούν μεθόδους χαρακτηρισμού νανοϋλικών και μας αποφέρουν επαρκείς πληροφορίες για τις ιδιότητες, τη μορφολογία, τη σύσταση και την τοπολογία του υλικού και θα περιγράψουν οι βασικές αρχές λειτουργίας τους σε αυτό το κεφάλαιο. Θα γίνει επίσης αναφορά στην ποροσιμετρία αζώτου, στην κυκλική βολταμετρία αλλά και στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS) η οποία είναι πολύ χρήσιμη για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας αλλά δεν αποτελεί μέθοδο χαρακτηρισμού νανοϋλικών.⁵⁴

B.5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – Scanning Electron Microscopy (SEM) και Ανάλυση ενέργειας διασπειρόμενων ακτίνων X – Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)

Το SEM είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και διαφέρει από ένα οπτικό μικροσκόπιο στην αρχή λειτουργίας. Στο οπτικό μικροσκόπιο, δέσμες φωτονίων που προσκρούουν στο δείγμα και ανακλώνται δημιουργούν την εικόνα που προβάλλεται ενώ στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιούνται δέσμες ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας που εκπέμπονται από ένα σύρμα βολφραμίου, οι οποίες προσπίπτουν στο δείγμα και αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος δημιουργώντας διάφορα σήματα τα οποία στην συνέχεια ανιχνεύονται από ειδικούς αισθητήρες. Τα σήματα αυτά μπορεί να είναι δέσμες φωτονίων, δευτερευόντων ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ή ακτίνων X. Οι δέσμες ηλεκτρονίων σκανάρουν το δείγμα σε συγκεκριμένα σημεία τα οποία συνδυάζονται με το ανιχνευόμενο σήμα και δημιουργούν μια εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η δυνατότητα μεγέθυνσης της προβαλλόμενης εικόνας είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του οπτικού μικροσκοπίου αφού μπορεί να αγγίξει ακόμα και τις 500.000 φορές. Ταυτόχρονα, η μέγιστη διακριτική ικανότητα που μπορεί να αποδώσει το SEM αγγίζει περίπου το 1nm και δίνει τη δυνατότητα απεικόνισης της τοπογραφίας της επιφάνειας του δείγματος, της μορφολογίας και ακόμα και της κρυσταλλογραφίας του υλικού ή του προσανατολισμού των κόκκων. Επίσης όταν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι εφοπλισμένο με αισθητήρες που εντοπίζουν τις χαρακτηριστικές ακτίνες X που παράγονται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα, μας δίνει δυνατότητα εκτίμησης της σύστασης του δείγματος (Energy Dispersive X-ray Analysis EDX). Για τους λόγους αυτούς το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού ενός υλικού και κυρίως ενός νανοϋλικού δίνοντας τις απαραίτητες πληροφορίες για μια προκαταρκτική ανάλυση σχεδόν όλων των πτυχών ενός νέου δείγματος.

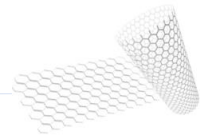


B.5.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier – Fourier transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Το FT-IR συνιστά μια τεχνική καταγραφής του υπέρυθρου φάσματος που απορροφάται από ένα υλικό. Η βασική αρχή λειτουργίας στηρίζεται στο γεγονός ότι κάθε υλικό όταν εκτεθεί σε υπέρυθρη ακτινοβολία απορροφά ένα ποσοστό αυτής της ακτινοβολίας και τα μόρια του διεγείρονται σε μία κατάσταση αυξημένης ενέργειας και δονήσεων. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προκαλεί αυτή την μεταβολή είναι συνάρτηση της διαφοράς ενέργειας των δύο δονητικών καταστάσεων και συνεπώς είναι χαρακτηριστικό της εκάστοτε μοριακής δομής και των χημικών δεσμών της. Ο στόχος μια τέτοιας τεχνικής έγκειται στην μέτρηση του ποσού της ακτινοβολίας που απορροφά το δείγμα σε κάθε εφαρμοζόμενο μήκος κύματος. Αντί όμως να χρησιμοποιούνται μονοχρωματικές δέσμες ακτινοβολίας σε διάφορα μήκη κύματος, στο FT-IR χρησιμοποιούνται δέσμες υπέρυθρου φωτός πολλών διαφορετικών μηκών κύματος κάθε στιγμή και εναλλάσσονται οι συνδυασμοί τους καταγράφοντας κάθε φορά την απορροφώμενη ακτινοβολία. Αυτό συμβαίνει χάρη στο συμβολόμετρο Μίκελσον που περιέχεται στο FT-IR, το οποίο αποτελεί την πηγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Αυτό με την σειρά του αποτελείται από μία διάταξη καθρεφτών ένας από τους οποίους μετατοπίζεται συνεχώς. Με τον τρόπο αυτό, περιοδικά οι ακτινοβολίες κάθε μήκους κύματος μηδενίζονται κάποια στιγμή, εξαιτίας του φαινομένου της αποσβεστικής συμβολής. Τέλος, η επεξεργασία αυτών των πολύπλοκων και πεπλεγμένων σημάτων που εντοπίζουν οι ανιχνευτές κάθε στιγμή αποκωδικοποιούνται με χρήση ενός αλγορίθμου που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier ο οποίος συσχετίζει την εκτροπή του καθρέφτη από την αρχική του θέση, με τους κυματάριθμους και κατ' επέκταση με το μήκος κύματος. Συνεπώς οι πληροφορίες που συλλέγονται με την χρήση του FT-IR αφορούν στην μοριακή δομή του δείγματος εντοπίζοντας ουσιαστικά χημικούς δεσμούς μορίων μέσω των συχνοτήτων (μηκών κύματος) δόνησής τους.

B.5.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X – X-Ray Powder Diffraction (XRD)

Η τεχνική XRD συνιστά μια μη καταστρεπτική τεχνική χαρακτηρισμού υλικών και το θεμελιώδες εργαλείο εξακρίβωσης της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού (εφόσον αυτή υπάρχει και δεν είναι άμορφο), των χημικών δεσμών και των ατελειών του κρυστάλλου αυτού. Η ανάλυση αυτή βασίζεται στη περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, με μήκος κύματος της τάξης των νανομέτρων, στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος του εν λόγω δείγματος. Οι δέσμες ακτίνων X οδηγούνται προς το δείγμα και περιθλώνται όταν έρχονται σε επαφή με το υλικό. Εξαιτίας αποσβεστικής και ενισχυτικής συμβολής, δημιουργούνται μοτίβα αυξημένης ή μειωμένης έντασης ακτινοβολίας τα οποία χαρτογραφούνται από το XRD με οδηγό τις γωνίες περίθλασης (2θ). Για το απλούστερο πιθανό δείγμα, με εφαρμογή του νόμου του Bragg ($n\lambda = 2d\sin(\theta)$) είναι εύκολο να βρεθεί η απόσταση d που είναι χαρακτηριστική για κάθε κρυσταλλική ένωση. Με τον τρόπο αυτό βγαίνουν συμπεράσματα για την δομή των ατόμων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα σε κλίμακες από 1 έως 100 nm.



B.5.4 Φασματοσκοπία Raman – Raman Spectrometry

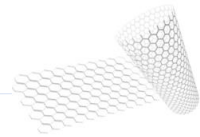
Η φασματοσκοπία Raman είναι μία φυσική μέθοδος ανάλυσης που βασίζεται στην σκέδαση φωτονίων σε ένα εύρος φάσματος από το εγγύς υπέρυθρο ως και το εγγύς υπεριώδες. Η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με το υπό μελέτη δοκίμιο επιτρέπει την διερεύνηση των δονητικών φασμάτων των μορίων από το οποίο αποτελείται, και την ποιοτική ταυτοποίηση αλλά και την ποσοτική μέτρηση των μορίων που υπάρχουν το δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, η προσπίπτουσα ακτινοβολία διεγείρει τα μόρια σε μία ανώτερη ενεργειακά κατάσταση, με αυτά να επιστρέφουν μέσω έκλυσης ακτινοβολίας σε μία κατάσταση με ενέργεια είτε μεγαλύτερη από την αρχική τους κατάσταση (Stokes scattering), είτε με μικρότερη από την αρχική τους κατάσταση (anti-Stokes scattering). Καθώς τα μόρια «προτιμούν» τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, οι κορυφές στο φασματογράφημα που αντιστοιχούν σε σκέδαση anti-Stokes τείνουν να έχουν μεγαλύτερη ένταση. Η φασματοσκοπία Raman μας δίνει πληροφορίες για το αναλυτικό δομικό αποτύπωμα των μορίων που εξετάζονται μέσα από την ανίχνευση των δονητικών τους φασμάτων.

B.5.5 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης – Atomic Adsorption Spectrometry (AAS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών στοιχείων που περιέχονται δείγμα και βασίζεται στην απορρόφηση της ορατής ακτινοβολίας από τα ελεύθερα άτομα σε αέρια φάση. Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατό να μετρηθεί η ακριβής συγκέντρωση ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε ένα προς-εξέταση δείγμα. Η μέτρηση αυτή γίνεται συνήθως σε μορφή υγρού διαλύματος και άλλες σε στερεά φάση με πιο περίπλοκη διαδικασία. Απαραίτητη είναι η παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων (blanks) των προς-ανίχνευση στοιχείων, πριν τη χρήση της ατομικής απορρόφησης ώστε η συσκευή να είναι σε θέση να συσχετίσει το φάσμα απορρόφησης που προκύπτει από κάθε στοιχείο όταν αυτό ακτινοβολείται.

B.5.6 Κυκλική βολταμετρία – Cyclic Voltametry (CV) - (Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός)

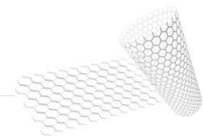
Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μια ηλεκτροχημική μέθοδο χαρακτηρισμού η οποία μετράει το ρεύμα που αναπτύσσεται σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια και το ηλεκτρόδιο εργασίας αξιολογείται, τη στιγμή που το ηλεκτρόδιο αναφοράς παραμένει σε σταθερό δυναμικό. Η κυκλική βολταμετρία πραγματοποιείται εναλλάσσοντας το δυναμικό του κυκλώματος με συγκεκριμένο ρυθμό και μεταξύ δύο σταθερών τιμών δυναμικού. Κατά τη διαδικασία αυτή και μετρώντας το επαγόμενο ρεύμα που δημιουργείται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων δίνονται πληροφορίες που αφορούν στον ρυθμό οξειδωσης και αναγωγής των ηλεκτροδίων. Αυτό συμβαίνει με τον υπολογισμό της ειδικής χωρητικότητας του κάθε ηλεκτροδίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική χωρητικότητα ενός παρασκευασμένου ηλεκτροδίου τόσο η συμπεριφορά του κυκλώματος προσομοιάζει τη συμπεριφορά ενός πυκνωτή.



B.5.7 Ποροσιμετρία προσρόφησης αζώτου – Nitrogen adsorption measurements

Η ποροσιμετρία αζώτου χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας με χρήση της μεθόδου BET αλλά και για την εύρεση της κατανομής των πόρων στα εκάστοτε υλικά. Η ποροσιμετρία αζώτου χρησιμοποιείται για υλικά με μικροπόρους της τάξης των νανομέτρων. Το προς ανάλυση και χωρίς υγρασία δείγμα αρχικά ψύχεται στους $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) που είναι η θερμοκρασία ζέσεως του αζώτου. Στην συνέχεια πραγματοποιείται φυσική προσρόφηση και εκρόφηση με μικρή μεταβολή της σχετικής πίεσης. Τα δεδομένα καταγράφονται και παρουσιάζονται στα διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης από τα οποία λαμβάνονται χρήσιμα δεδομένα. Η ειδική επιφάνεια BET υπολογίζεται χρησιμοποιώντας ένα ή περισσότερα σημεία των ισόθερμων καμπυλών και με βάση την εξίσωση BET, από την οποία εξάγεται ο όγκος αερίου που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός μονοστρώματος στην επιφάνεια του δείγματος. Στην συνέχεια, υπολογίζεται η ακριβής ειδική επιφάνεια γνωρίζοντας το μέγεθος και τον αριθμό των μορίων που έχουν προσροφηθεί στο δείγμα.

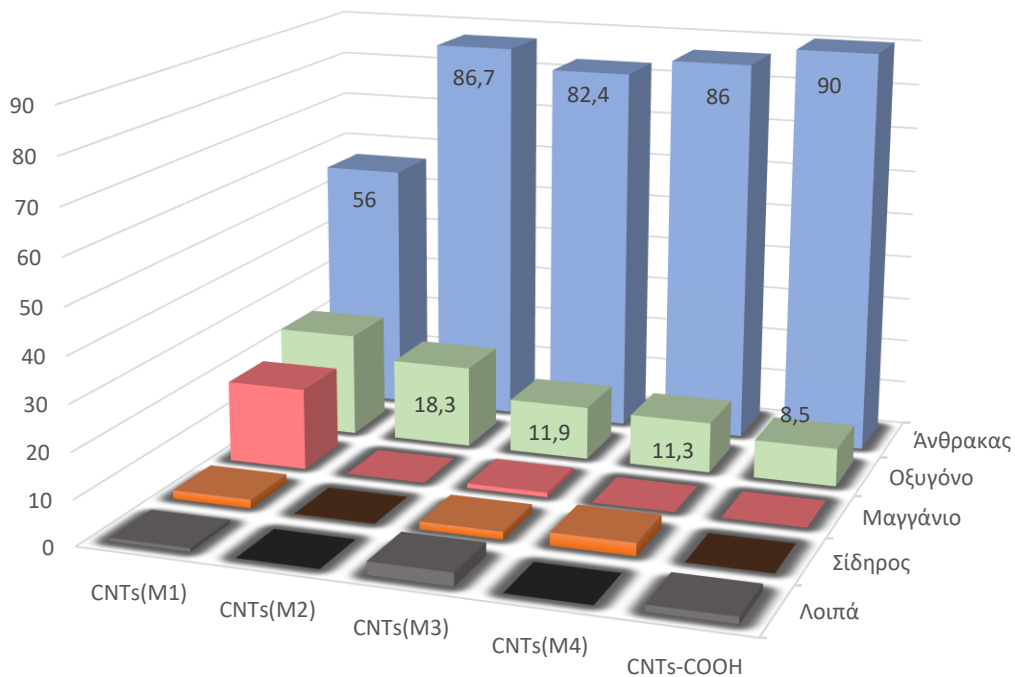
Γ. Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων



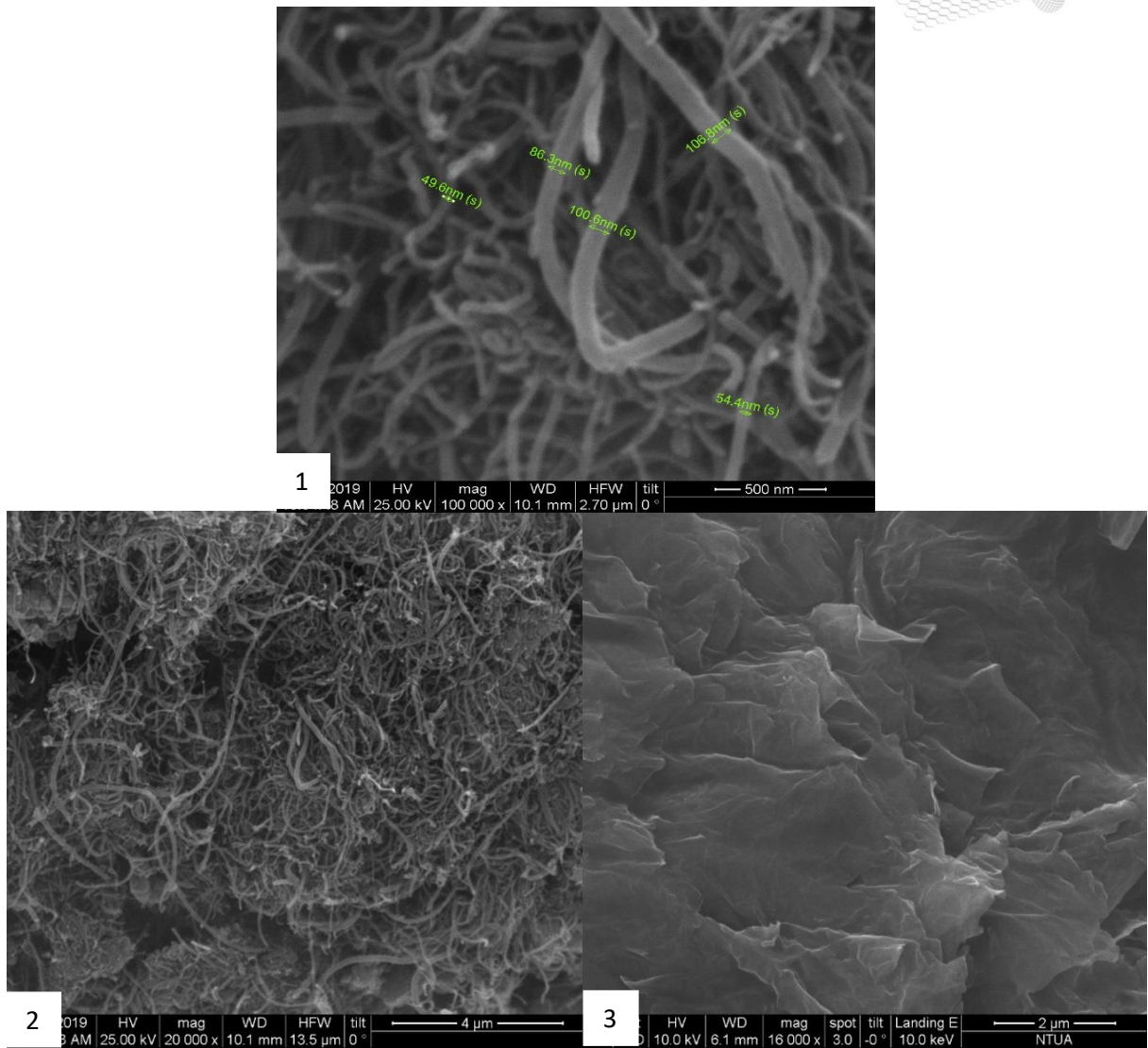
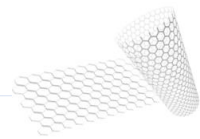
Γ.1 Σύνθεση τροποποιημένων νανοϋλικών άνθρακα

Γ.1.1 Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα

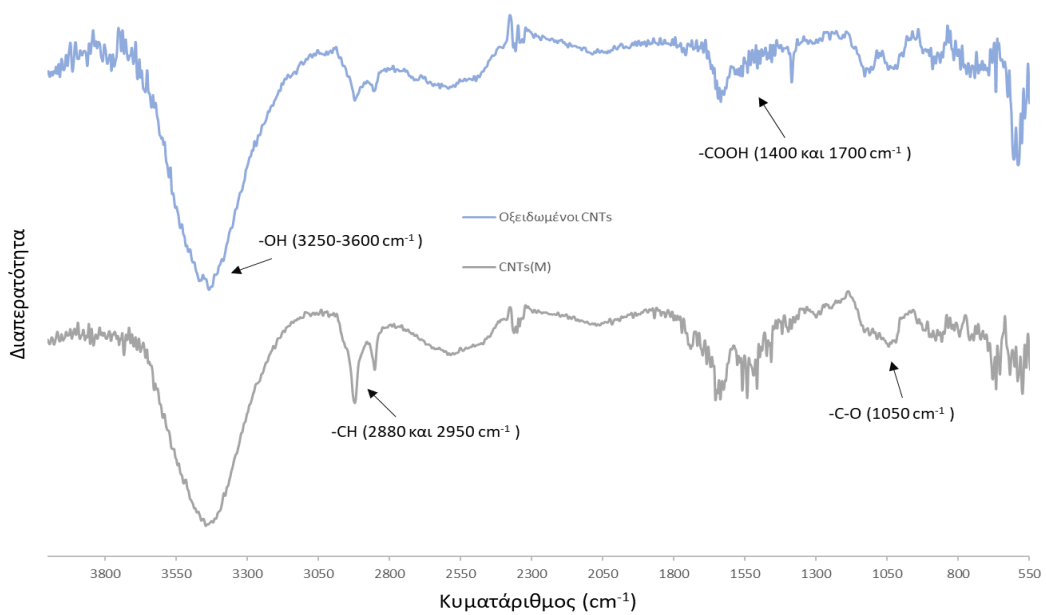
Οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα παρήχθησαν με δύο διαφορετικές μεθόδους, οι οποίες αξιολογήθηκαν με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού του τελικού υλικού και δόθηκε περισσότερο έμφαση ενδιαφέρον στην επιβεβαίωση της επιτυχίας της μεθόδου οξείδωσης με τη βοήθεια φούρνου μικροκυμάτων. Η προκαταρκτική αξιολόγηση των δειγμάτων που προέκυψαν με την κατεργασία στον φούρνο μικροκυμάτων έγινε με χρήση SEM και EDX. Όπως φαίνεται γράφημα 1 για τα τέσσερα δείγματα που εξετάστηκαν στο EDX φαίνεται το ποσοστό του οξυγόνου να είναι αρκετά ικανοποιητικό και η οξείδωση να έχει επιτευχθεί με πλήρη επιτυχία. Στο πρώτο δείγμα M1 που παρασκευάστηκε η ποσότητα του μαγγανίου άγγιξε το 25% καθώς δεν είχε εξουδετερωθεί και είχε απομείνει εξαιτίας του υπερμαγγανικού καλίου συμμετείχε στη διαδικασία οξείδωσης. Στα υπόλοιπα δείγματα είναι εμφανής η επαναληψιμότητα της διαδικασίας αφού τα επιμέρους ποσοστά που εμφανίζονται είναι σχεδόν σταθερά. Η ύπαρξη σιδήρου σε ποσοστά της τάξης του 1% σε όλα τα δείγματα είναι αναμενόμενη αφού αποτελεί τον καταλύτη στην αρχική διαδικασία παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι υπόλοιπες προσμίξεις που εμφανίστηκαν στα φάσματα EDX αφορούν κυρίως χαλκό ο οποίος είναι αναμενόμενο να παρουσιάζεται στο EDX εξαιτίας του υποστρώματος που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη ανάλυση και αποτελείται από χαλκό.



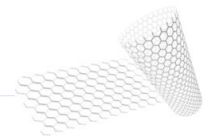
Γράφημα 1: Συγκεντρωτικό γράφημα αναλύσεων EDX για τα δείγματα οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα



Εικόνα 13: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM. 1) Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα σε μεγέθυνση x100000, 2) Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα σε μεγέθυνση x20000, 3) Οξείδιο του γραφενίου σε μεγέθυνση x16000



Διάγραμμα 1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα αναλύσεων FT-IR για τους οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα με τις δύο διαφορετικές μεθόδους

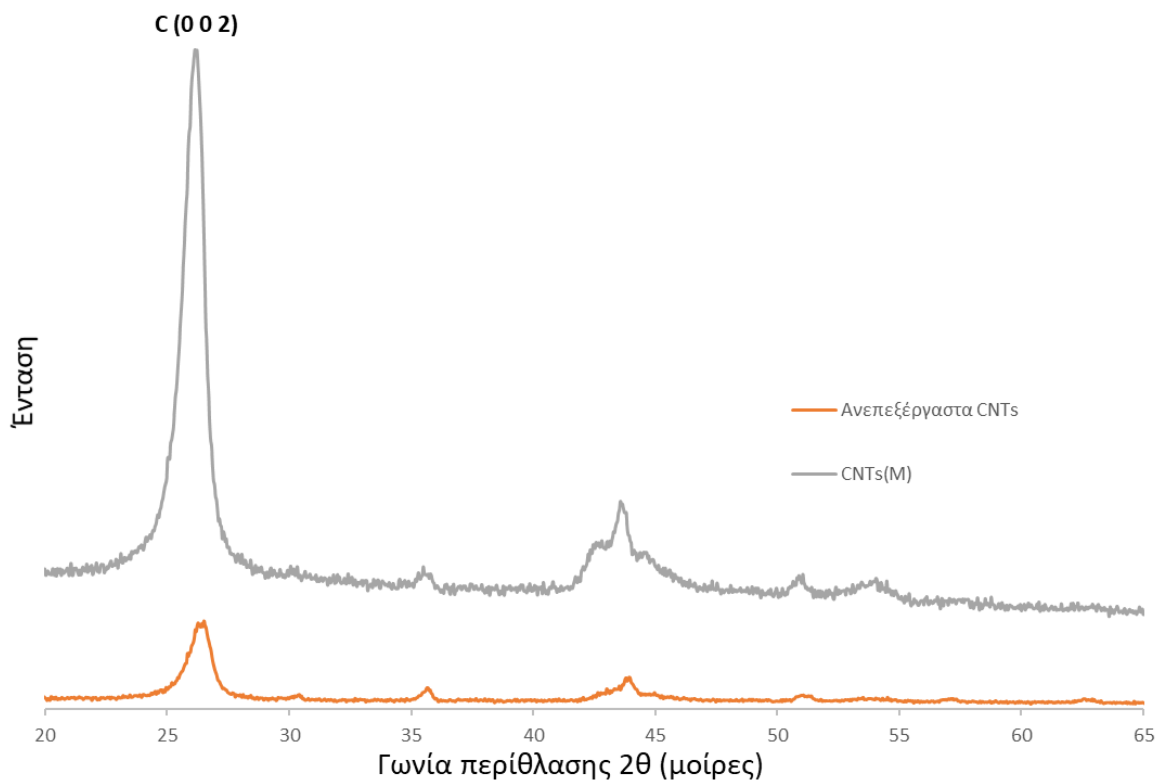


Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι εμφανής η σωληνοειδής δομή των νανοσωλήνων άνθρακα και η φυλλώδης δομή του οξειδίου του γραφενίου. Η μέση διάμετρος των οξειδωμένων νανοσωλήνων μετρήθηκε περίπου 79 nm.

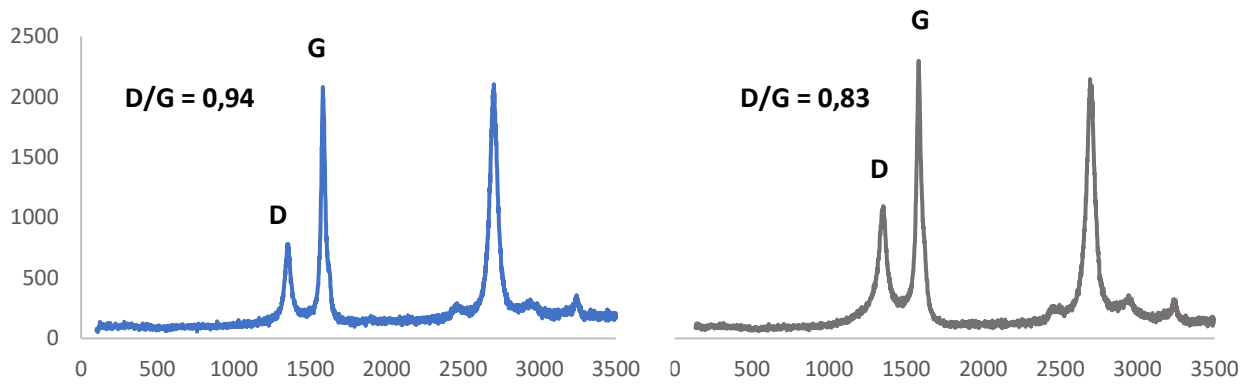
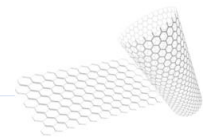
Στην εικόνα 13 φαίνονται οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου είναι εμφανής η σωληνοειδής δομή των νανοσωλήνων άνθρακα και η φυλλώδης δομή του οξειδίου του γραφενίου. Η μέση διάμετρος των οξειδωμένων νανοσωλήνων μετρήθηκε περίπου 79 nm.

Στην συνέχεια τα δείγματα CNTs(M) και οι απλοί οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα εξετάστηκαν με τη βοήθεια φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και προέκυψε το διάγραμμα 1. Τα δύο φάσματα FT-IR δείχνουν αρκετά παρόμοια και δικαιολογούν την επιτυχημένη οξείδωση εξαιτίας: της κορυφή των υδροξυλομάδων -OH (3250 έως 3600 cm^{-1}) και τις δονήσεις που εμφανίζονται στο διάστημα 1300 με 1700 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται συνολικά στις καρβοξυλικές ομάδες -COOH. Συγκεκριμένα στα 1700 cm^{-1} περίπου εμφανίζεται η κορυφή για τον δεσμό -C=O και στα 1400 cm^{-1} η κορυφή για τον δεσμό -C-O. Επίσης οι δύο κορυφές στα 2900 cm^{-1} αποδίδονται στην ύπαρξη δεσμών -CH. Τέλος η ήπια κορυφή στα 1050 cm^{-1} επίσης αποδίδεται στον δεσμό -C-O-C και είναι ορατή στο διάγραμμα CNTs(M).

Με την βοήθεια της περίθλασης ακτίνων X (XRD) εξετάστηκαν τα δείγματα CNTs(M) και συγκρίθηκαν με τους ακατέργαστους νανοσωλήνες άνθρακα. Από το διάγραμμα 2 φαίνεται πως η κορυφή που αναπαριστά το επίπεδο κρυσταλλικό επίπεδο (0 0 2) που κρυσταλλώνεται ο άνθρακας είναι αρκετά πιο έντονη και αιχμηρή. Η οξείδωση με τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων οδήγησε σε αύξηση της κρυσταλλικότητας του δείγματος και βελτίωση της μορφής των νανοσωλήνων μέσω απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα. Άρα αυτή η μέθοδος οξείδωσης δεν ήταν καταστροφική ως προς τη δομή των CNTs.



Διάγραμμα 2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ανάλυσης XRD για τους ακατέργαστους νανοσωλήνες άνθρακα σε σχέση με τους οξειδωμένους με χρήση φούρνου μικροκυμάτων

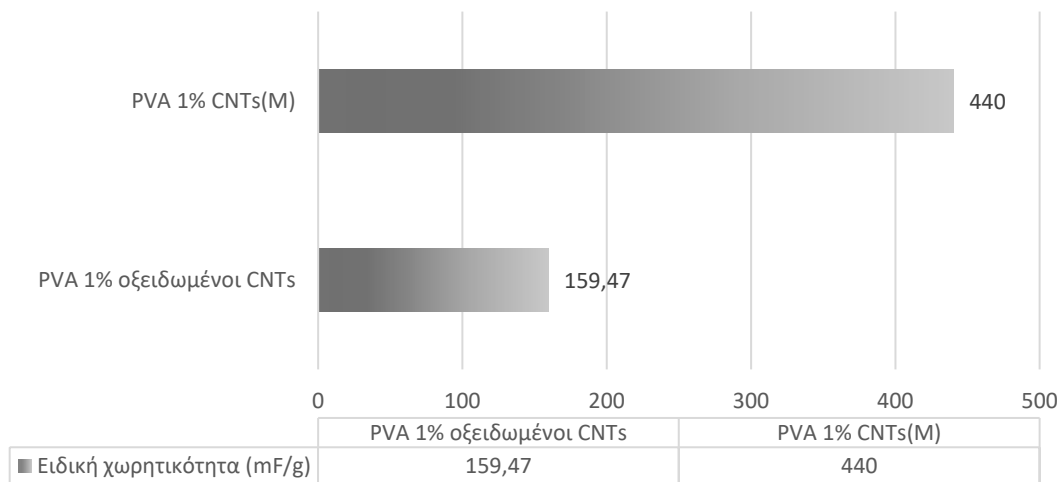


Διάγραμμα 3: Φάσμα Raman για τους CNTs(Microwave)

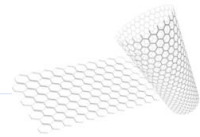
Διάγραμμα 4: Φάσμα Raman για τους ακατέργαστους CNTs

Από τα διαγράμματα 3,4 που απεικονίζουν τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman παρατηρείται ότι οι κορυφές D και G που εμφανίζονται στα ανθρακούχα νανοϋλικά είναι παρούσες. Η σύγκριση των εμβαδών που εσωκλείονται στις κορυφές αυτές δίνει τον λόγο D/G ο οποίος εκφράζει την παρουσία δυσμορφιών σε σχέση με την ιδανική δομή των νανοσωλήνων. Όσο υψηλότερος είναι ο λόγος τόσο περισσότερες αποκλίσεις από την ιδανικότητα υπάρχουν. Χρησιμοποιώντας ειδικό λογισμικό υπολογίστηκαν οι δυο λόγοι και φάνηκε πως μετά την οξείδωση των CNTs ο λόγος αυξήθηκε από 0,83 σε 0,94 κάτι που αποδίδεται στη προσθήκη οξυγονούχων ομάδων που παρεμβάλλονται στη δομή του νανοσωλήνα και σηματοδοτούν την επιτυχή οξείδωση του δείγματος.

Στην συνέχεια, οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs(M) και οι συμβατικά οξειδωμένοι CNTs) ενσωματώθηκαν σε σύνθετα ηλεκτρόδια και εκτιμήθηκε η επίδραση των CNTs στην ειδική χωρητικότητα των ηλεκτροδίων μέσω κυκλικής βολταμετρίας σε κελί τριών ηλεκτροδίων σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 1000 ppm. Το πρωτόκολλο για την κατασκευή των ηλεκτροδίων έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο και συνοπτικά μπορεί να περιγράψει ως εξής: Σε υδατικό διάλυμα PVA 3% w/w προστίθενται 350mg CNTs και 70mg ενεργού άνθρακα. Μετά την ομογενοποίηση του, το μίγμα μεταφέρεται πάνω σε φύλλο γραφίτη εντός μήτρας από teflon με διαστάσεις 10 x 10 cm για την παρασκευή σύνθετου ηλεκτροδίου άνθρακα με τη μέθοδο της χύτευσης.

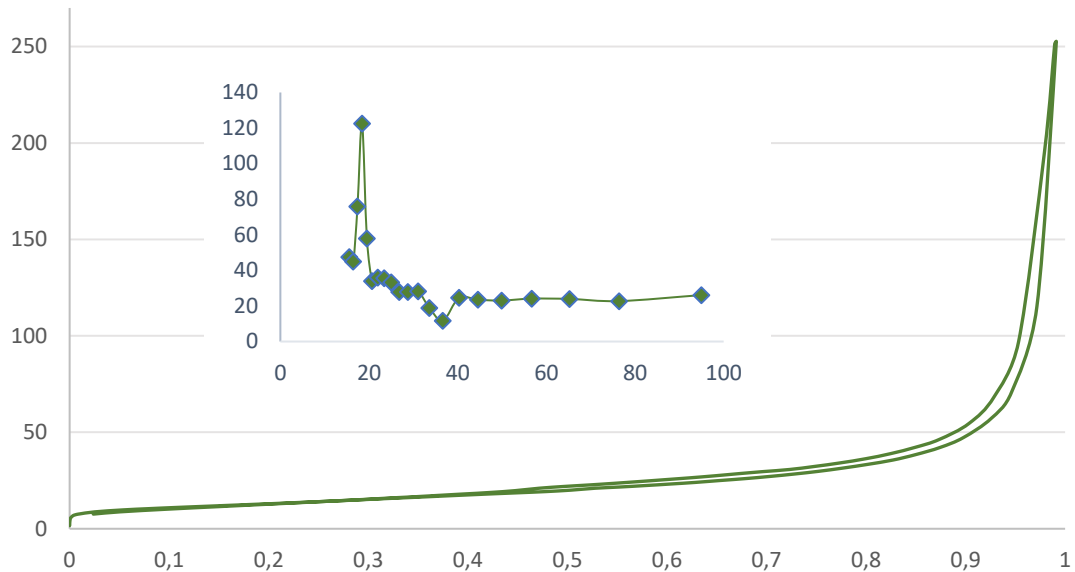


Γράφημα 2: Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για ηλεκτρόδια PVA 1% CNTs(M) και PVA 1% οξειδωμένων CNTs με τη συμβατική μέθοδο

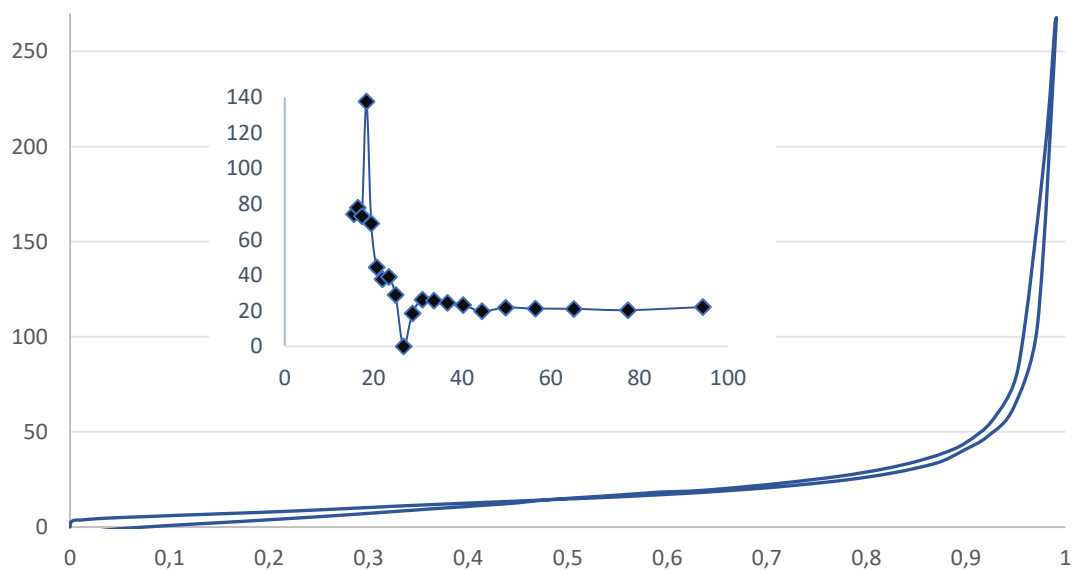


Για ρυθμό σάρωσης 0,01V/s, προκύπτει ότι το ηλεκτρόδιο που περιέχει τους νανοσωλήνες CNTs(M), εμφανίζει μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα από το ηλεκτρόδιο των CNTs που υπέστησαν κατεργασία με μείγμα οξέων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ειδική επιφάνεια των CNTs(M) που κατεργάστηκαν με χρήση φούρνου μικροκυμάτων. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο γράφημα 2.

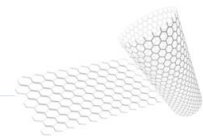
Τέλος, η ειδική επιφάνεια (BET) μελετήθηκε με την χρήση ποροσιμετρίας αζώτου στους -196 °C όπως φαίνεται στα διαγράμματα 5,6. Τα δείγματα πριν τη μέτρηση ποροσιμετρίας αζώτου, απαερώθηκαν στους 100 °C για 10 ώρες. Η ειδική επιφάνεια των CNTs που δεν έχουν υποστεί κατεργασία προσδιορίστηκε στα 35,44 cm³/g ενώ η ειδική επιφάνεια των CNTs(M) αυξήθηκε και έλαβε τιμή 47,83 cm³/g.



Διάγραμμα 5: Κατανομή μεγέθους πόρων και ισόθερμη καμπύλη ποροσιμετρίας αζώτου για τους CNTs(M)

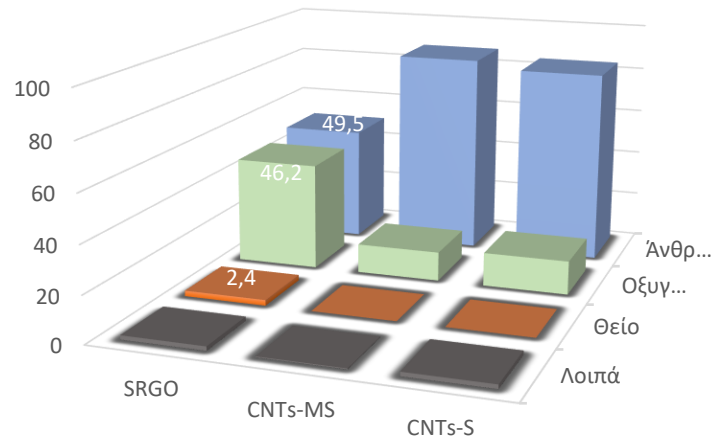


Διάγραμμα 6: Κατανομή μεγέθους πόρων και ισόθερμη καμπύλη ποροσιμετρίας αζώτου για τους ακατεργαστους CNTs



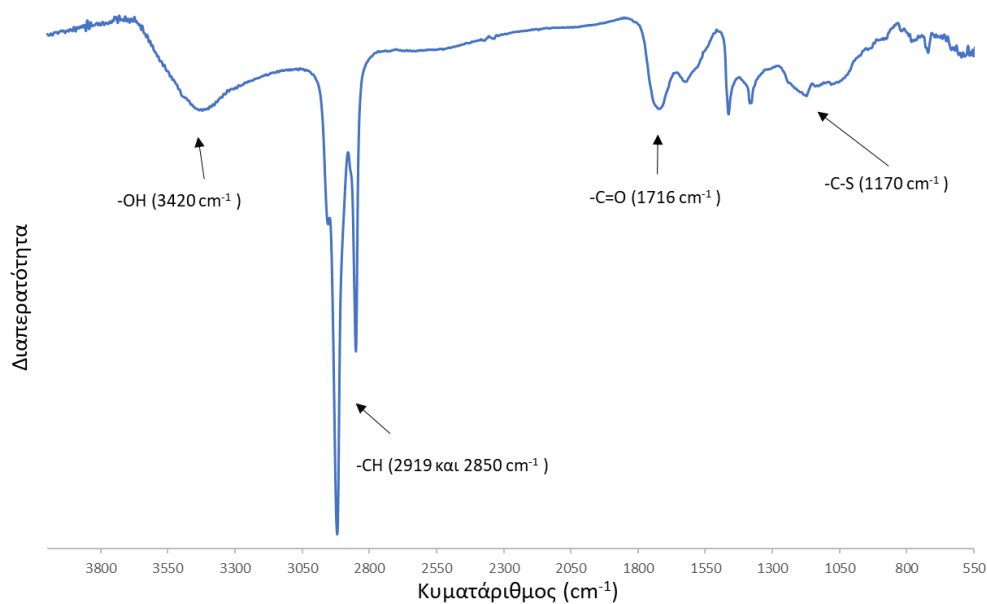
Γ.1.2 Νανοϋβριδικά υλικά με θείο

Τα θειομένα νανοϋλικά που παρασκευάστηκαν οδηγήθηκαν και αυτά για προκαταρκτική εκτίμηση της σύστασης τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Τα φάσματα EDX (γράφημα 3) που παρελήφθησαν κάνουν σαφή την επιτυχία του δείγματος SRGO και την αποτυχία της θείωσης των νανοςωλήνων άνθρακα με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Το κατεργασμένο με θείο GO δείχνει στο φάσμα EDX ποσοστά οξυγόνου γύρω στο 45% και θείου 2,5%.

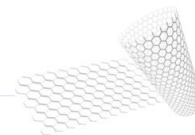


Γράφημα 3: Συγκεντρωτικό γράφημα αναλύσεων EDX για τα δείγματα που υπέστησαν κατεργασία με θείο

Το δείγμα SRGO εξετάστηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στο φάσμα FT-IR που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 7 αποδίδονται οι δονήσεις στα 3400 cm^{-1} στους δεσμούς -OH, οι έντονες κορυφές στα 2919 και 2850 cm^{-1} που αντιστοιχούν στον δεσμό -CH, προτείνουν την ύπαρξη πολυφαινολικών ομάδων στο υλικό, πιθανότατα εξαιτίας της παρουσίας τους στο κιτρικό οξύ. Οι δονήσεις στα 1730 cm^{-1} αποδίδονται σε οξυγονούχες ομάδες -C=O, και στα 1480 cm^{-1} σε ομάδες -C-O-C. Τέλος η κορυφή στα 1170 cm^{-1} αποδίδεται στον δεσμό άνθρακα-θείου (-C-S).

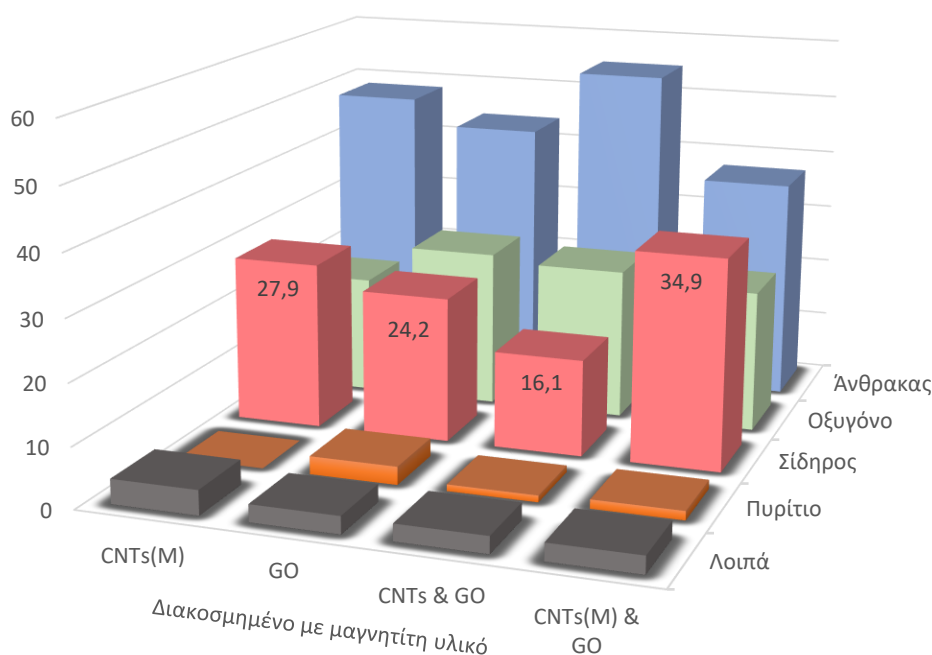


Διάγραμμα 7: Φάσμα FT-IR για το υλικό SRGO



Γ.1.3 Νανοϋβριδικά υλικά με μαγνητίτη

Στην περίπτωση των διακοσμημένων με μαγνητίτη νανοϋβριδικών υλικών, η ανάλυση EDX έδειξε υψηλά ποσοστά σιδήρου και οξυγόνου σε όλα τα δείγματα. Ταυτόχρονα σε όλες σχεδόν τις μετρήσεις εμφανίστηκε στο φάσμα EDX πυρίτιο και ακόμα κάποια στοιχεία όπως θείο σε πολύ μικρά ποσοστά. Το θείο θα μπορούσε να είναι υπόλειμμα της κατεργασίας με θειικό οξύ ενώ το πυρίτιο αποδίδεται σε υπολείμματα από τον διηθητικό ηθμό GOOCH. Τα δεδομένα απεικονίζονται στο γράφημα 4 και στον πίνακα 2.

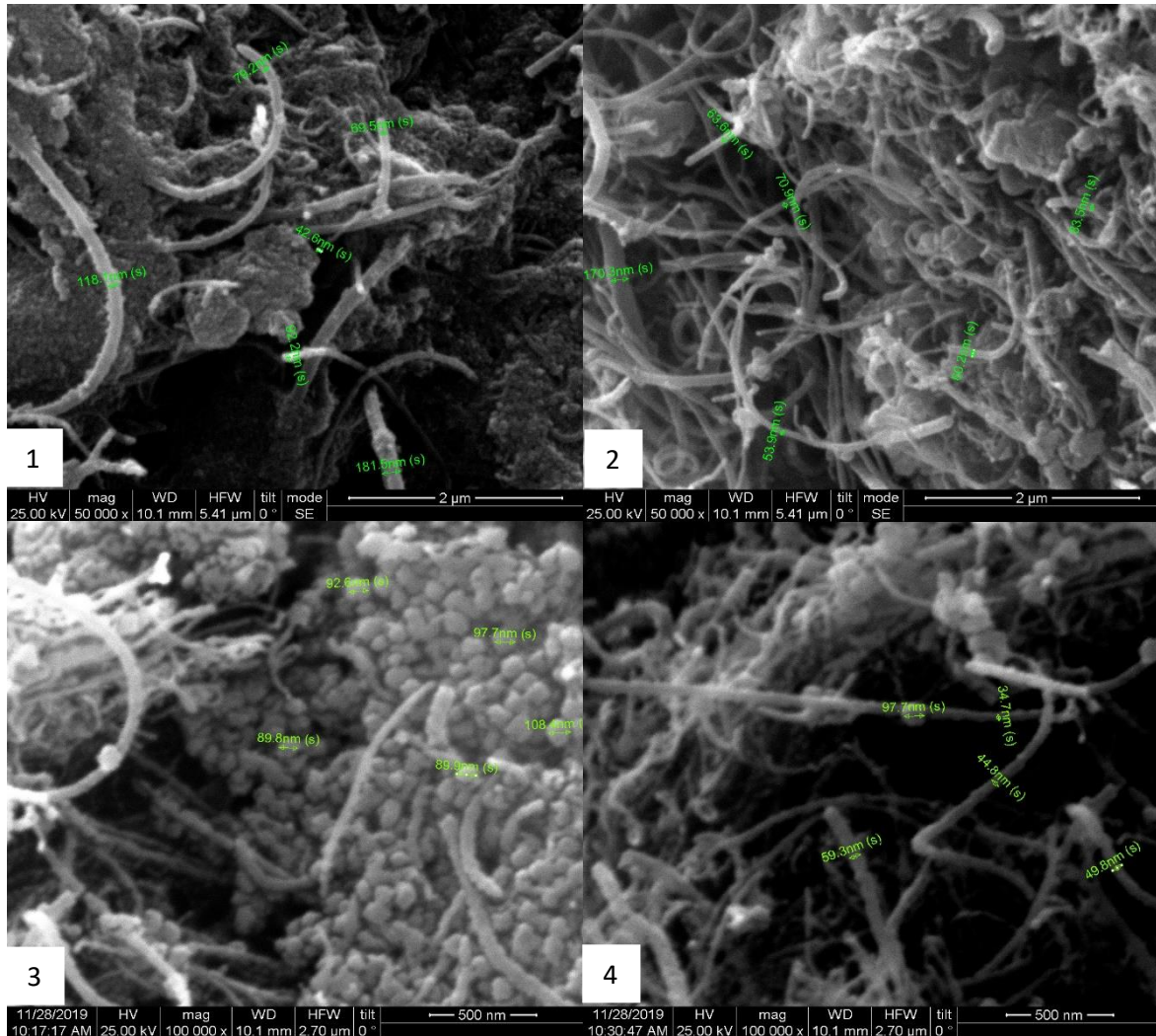
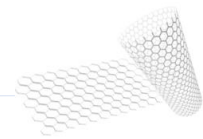


Γράφημα 4: Συγκεντρωτικό γράφημα ανάλυσης EDX για τα διακοσμημένα με μαγνητίτη νανοϋλικά. Απεικονίζονται ενδεικτικά οι εκτιμήσεις της σύστασης τους

Όπως αποδείχτηκε στην ενότητα Γ1.1 η οξείδωση των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων ήταν περισσότερο επιτυχημένη από ότι των συμβατικά οξειδωμένων νανοσωλήνων. Ταυτόχρονα, το οξείδιο του γραφενίου λόγω δομής διαθέτει ούτως η άλλως πληθώρα οξυγονούχων ομάδων. Οπότε τα νανοϋλικά που είχαν ως βάση CNTs(M) ή και GO αναμένεται να έχουν δεσμεύσει περισσότερο σίδηρο κάτι που είναι ευδιάκριτο στις αναλύσεις EDX και αποδεικνύεται και από τις αναλύσεις FT-IR στα παραπάνω δείγματα.

Πίνακας 2: Δεδομένα ανάλυσης EDX για τα διακοσμημένα με μαγνητίτη νανοϋλικά. Απαριθμούνται ενδεικτικά οι εκτιμήσεις της σύστασης τους

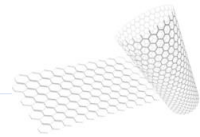
Ανάλυση EDX	CNTs(M)	GO	CNTs & GO	CNTs(M) & GO
Άνθρακας	48,2	43,7	54,7	37,1
Οξυγόνο	19,8	26,3	25,2	23,6
Σίδηρος	27,9	24,2	16,1	34,9
Πυρίτιο	0	3	1,1	1,5
Λοιπά	4,1	2,9	2,8	2,9



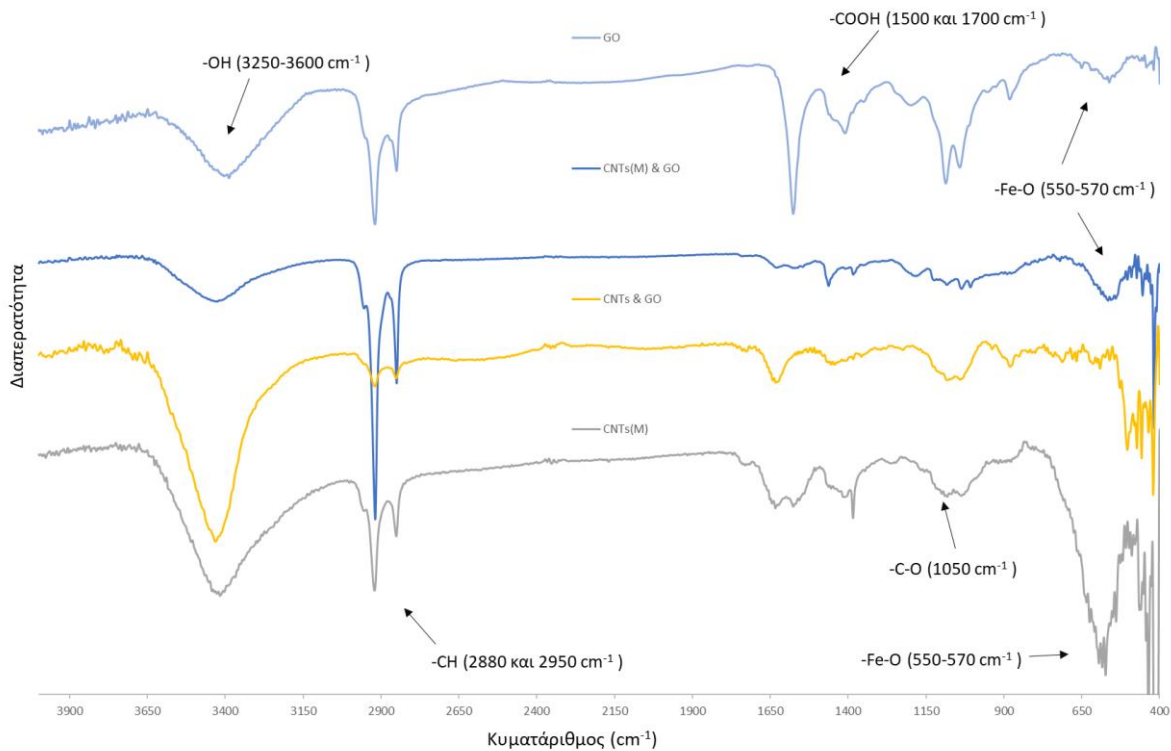
Εικόνα 14: Εικόνες από το ηλεκτρονιοακό μικροσκόπιο (SEM). 1) CNTs και GO διακοσμημένα με μαγνητίτη σε μεγέθυνση x50000, 2) CNTs διακοσμημένα με μαγνητίτη σε μεγέθυνση x50000, 3,4) CNTs διακοσμημένα με μαγνητίτη σε μεγέθυνση x100000

Οι κατεργασμένοι CNTs με μαγνητίτη φαίνεται να έχουν εκτιμώμενη διάμετρο 98 nm στα υλικά που περιέχουν και GO ενώ η εκτιμώμενη διάμετρος στους απλούς CNTs με μαγνητίτη φαίνεται να είναι μικρότερη, περίπου 70 nm. Ταυτόχρονα σε όλες τις εικόνες είμαι εμφανής η ύπαρξη σφαιρικών δομών μαγνητίτη με μέση εκτιμώμενη διάμετρο 95 nm και όπως διακρίνεται στις περισσότερες εικόνες και κυρίως στην 14.3, τα νανοσωματίδια μαγνητίτη είναι προσαρμοσμένα στα τοιχώματα των νανοσωληνών άνθρακα. Στην εικόνα 14.1 κάποιες από τις σκουρόχρωμες περιοχές μεταξύ των ευδιάκριτων νανοσωληνών αποδίδονται στην ύπαρξη φύλλων GO αλλά και σφαιρικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη, τα οποία είναι δυσκολότερο να παρατηρηθούν στο συγκεκριμένο νανοϋβριδικό υλικό.

Από την ανάλυση FT-IR (διάγραμμα 8) είναι ορατές σε όλα τα δείγματα οι κορυφές των καρβοξυλομάδων μεταξύ 1500 και 1700 cm^{-1} και συγκεκριμένα στα 1700 cm^{-1} περίπου εμφανίζεται η κορυφή για τον δεσμό -C=O και στα 1500 cm^{-1} περίπου, η κορυφή για τον δεσμό -C-O . Στο δείγμα CNTs & GO η κορυφές των καρβοξυλομάδων είναι αρκετά ασθενείς σε σύγκριση με τα υπόλοιπα γεγονός που ενισχύει τα αποτελέσματα του EDX που δείχνουν τον λιγότερο προσκολλημένο σίδηρο στο συγκεκριμένο δείγμα. Ταυτόχρονα η απλωμένη κορυφή με κέντρο στα 3400 cm^{-1} αποδίδεται στις υδροξυλομάδες ενώ η επίσης εμφανής σε όλα τα διαγράμματα στα 1050 cm^{-1} υποδεικνύει δεσμό -C-O . Περίπου στα $550\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ είναι

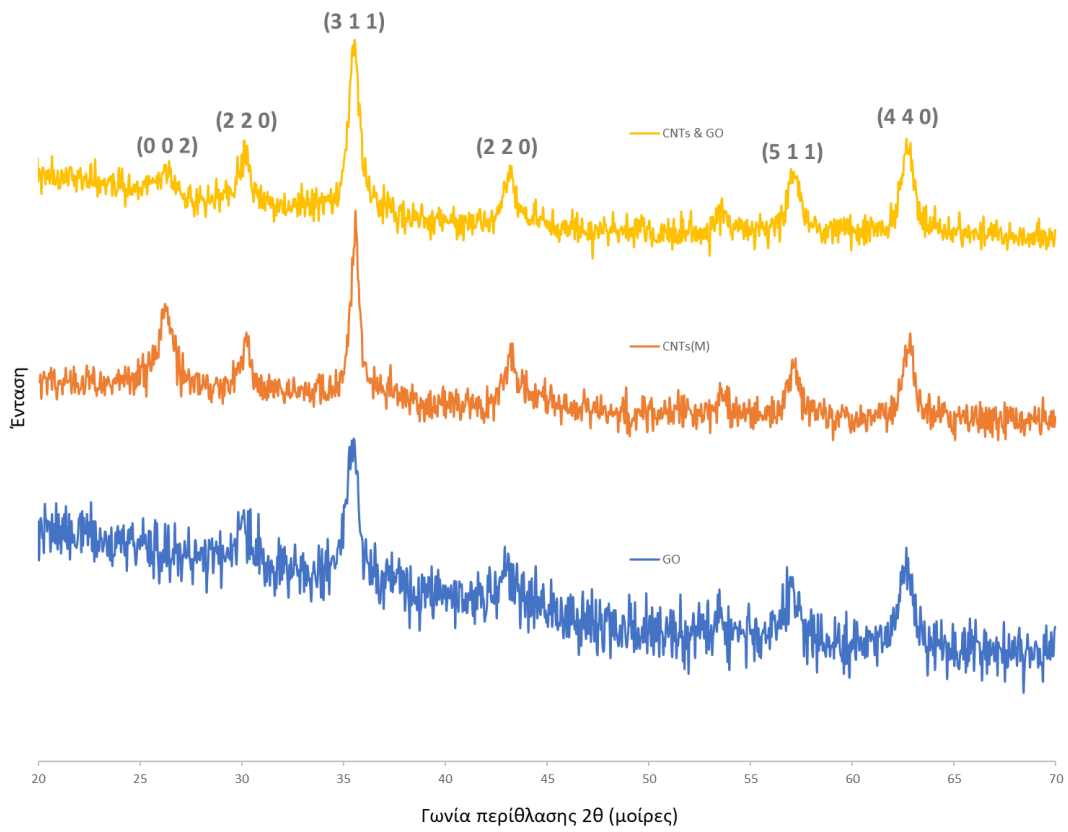
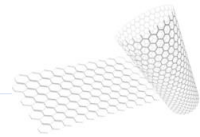


ορατή στα τρία από τα τέσσερα διαγράμματα μια κορυφή που αποδίδεται στον δεσμό Fe-O και είναι αρκετά έντονη μόνο στο διάγραμμα των CNTs(M). Πρέπει βέβαια να σημειωθεί πως στη ζώνη κάτω από τα 600 cm^{-1} εντοπίζονται σχεδόν πάντα πολλές διακυμάνσεις στα φάσματα υπερώου οπότε και τα συμπεράσματα είναι λιγότερο ασφαλή. Τέλος, η κορυφή του δεσμού -CH είναι επίσης ορατή σε όλες τις αναλύσεις.

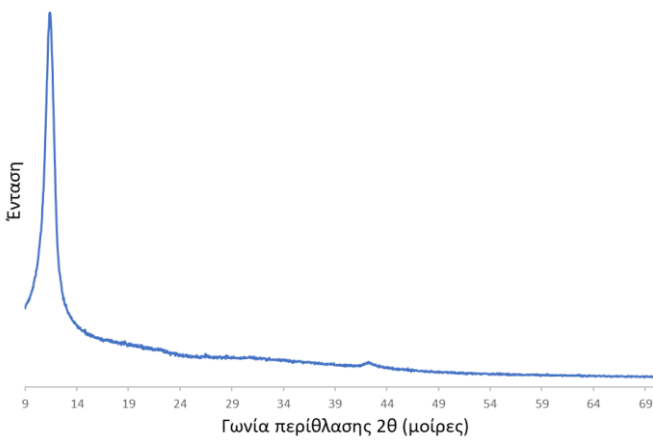


Διάγραμμα 8: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ανάλυσης FT-IR για τα διακοσμημένα με μαγνητίτη νανοϋλικά

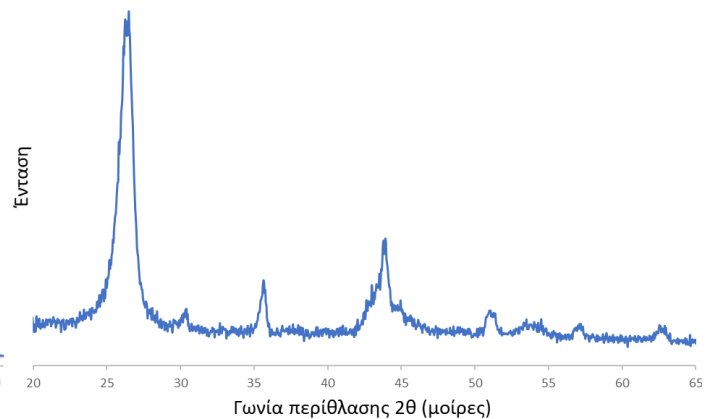
Οι τελευταίοι χαρακτηρισμοί που έλαβαν χώρα για τα συγκεκριμένα δείγματα ήταν με χρήση του XRD (διάγραμμα 9) και επιβεβαίωσαν την παρουσία δεσμευμένου μαγνητίτη σε όλα τα δείγματα, αφού στα διαγράμματα είναι εμφανής οι κορυφές που δίνουν τα επίπεδα κρυστάλλωσης του μαγνητίτη. Συγκεκριμένα, ο καθαρός μαγνητίτης (Fe_3O_4) που κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα (FCC) παρουσιάζει κορυφές για τιμές της γωνίας περίθλασης 2θ περίπου στις 30° , 35° , 43° , 57° και 63° και αντιπροσωπεύουν τα επίπεδα κρυστάλλωσης (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1), (4 4 0) αντίστοιχα. Οι 5 κορυφές αυτές εντοπίζονται και στα 3 παρακάτω διαγράμματα και είναι εμφανής οπότε και οι συνθέσεις επιτυχημένες. Παρατηρείται ότι στο δείγμα CNTs(M) και ελαφρώς και στο δείγμα CNTs & GO εμφανίζεται έντονη κορυφή στις 26° περίπου και αντιστοιχεί στο επίπεδο (0 0 2) που κρυσταλλώνεται ο γραφίτης. Αυτή αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή των νανοσωλήνων άνθρακα. Για τον λόγο αυτό η κορυφή αυτή δεν υπάρχει καθόλου στο φάσμα XRD του διακοσμημένου με μαγνητίτη GO. Ταυτόχρονα οι έντονες και καλοσηματισμένες κορυφές κυρίως στα CNTs(M) και στο CNTs & GO επιδεικνύουν υψηλή κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Συμπερασματικά σε όλα τα δείγματα, η παρουσία μαγνητίτη υποδηλώνει τη προσκόλληση και σύνθεση του μαγνητίτη στα τοιχώματα είτε των νανοσωλήνων είτε στα φύλλα του οξειδίου του γραφενίου, είτε και στα δύο ταυτόχρονα.



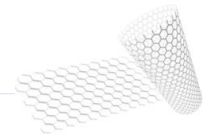
Διάγραμμα 9: Φάσματα XRD για τα δείγματα CNTs & GO, CNTs(M) και GO διακοσμημένα με μαγνητίτη



Διάγραμμα 10: Φάσμα XRD για το ανεπεξέργαστο οξείδιο του γραφενίου



Διάγραμμα 11: Φάσμα XRD για τους ακατέργαστους νανοσωλήνες άνθρακα



Γ.2 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικό διάλυμα

Οι πίνακες που ακολουθούν ήταν αποτέλεσμα μετρήσεων φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης στα ήδη παρασκευασμένα δείγματα και διαλύματα που δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο.

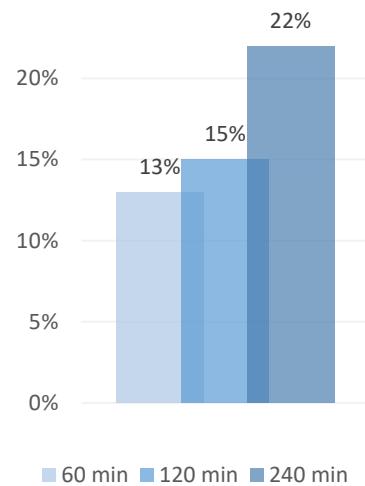
Γ.2.1 Μόλυβδος (Pb^{2+})

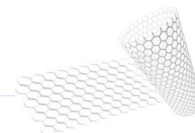
Πίνακας 3: Τιμές προσρόφησης μολύβδου από οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
CNTs(M)	60	25	21,7	13%	5,6
CNTs(M)	120	25	21,1	15%	6,6
CNTs(M)	240	25	19,4	22%	9,6

Γράφημα 5: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Pb^{2+} (25 ppm) από CNTs (M)

Σύμφωνα με τον πίνακα 3, οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα που παρήχθησαν από την διαδικασία η οποία περιλάμβανε τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων προσρόφησαν τον μόλυβδο αρχικής συγκέντρωσης 21,4 ppm με σχετική επιτυχία. Η μέγιστη προσρόφηση άγγιξε το 22% και τα 9,6 mg μολύβδου ανά γραμμάριο δείγματος. Η απόδοση αυτή επιτεύχθηκε στις 4 ώρες ενώ το pH του δείγματος ήταν σταθερά κοντά στο 7 και η θερμοκρασία περίπου στους 20 βαθμούς κελσίου. Τα CNTs (M) δεν φαίνεται να άρχισαν να εκροφούν μόλυβδο που είχαν προσροφήσει, έως και τις 4 ώρες όπως παρατηρήθηκε σε άλλα δείγματα.

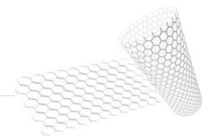
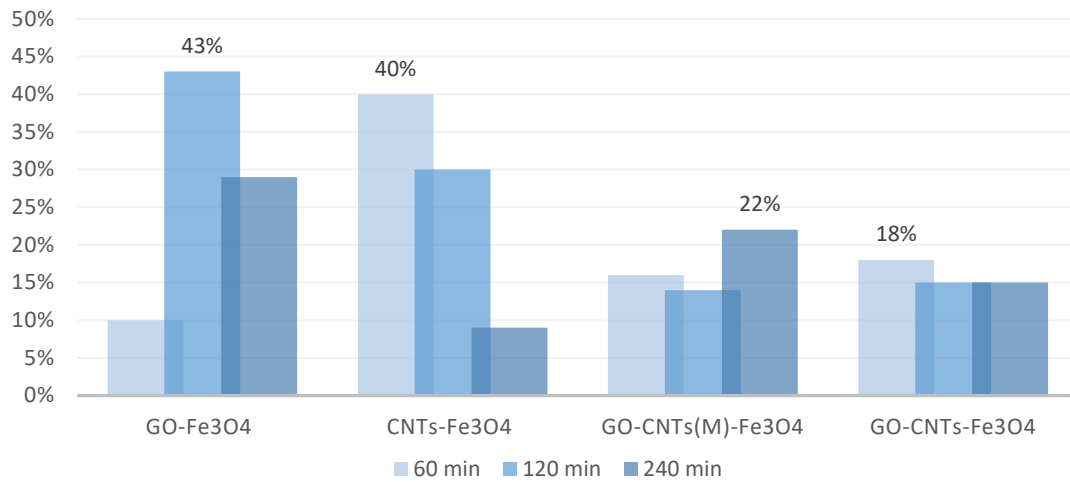




Πίνακας 4: Τιμές προσρόφησης μολύβδου από νανοϋλικά διακοσμημένα με μαγνητίτη

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
GO-Fe ₃ O ₄ (2)	60	25	22,5	10%	4,2
GO-Fe ₃ O ₄ (2)	120	25	14,1	43%	18,6
GO-Fe ₃ O ₄ (2)	240	25	17,9	29%	12,2
CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	60	25	14,9	40%	17,2
CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	120	25	17,4	30%	13,0
CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	240	25	22,8	9%	3,8
GO-CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	60	25	20,9	16%	7,0
GO-CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	120	25	21,6	14%	5,8
GO-CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	240	25	19,4	22%	9,6
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	60	25	20,6	18%	7,6
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	120	25	21,1	15%	6,6
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	240	25	21,1	15%	6,6

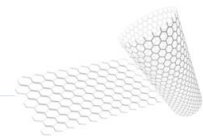
Όπως απεικονίζεται στον πίνακα 4 αλλά και στο γράφημα 6, οι μεγαλύτερες αποδόσεις προσρόφησης μολύβδου επιτεύχθηκαν με νανοϋβριδικά υλικά οξειδίου του γραφενίου – μαγνητίτη και νανοσωλήνων άνθρακα – μαγνητίτη. Οι αποδόσεις αυτές άγγιξαν το 43% και 40% αντίστοιχα ενώ οι προσροφήσεις από ποσοτική σκοπιά, έφτασαν στα 18,6 και 17,2 mg μολύβδου ανά g δείγματος αντίστοιχα. Ταυτόχρονα, η κινητική της προσρόφησης του CNTs-Fe₃O₄ και σε λιγότερο βαθμό του GO-Fe₃O₄ φάνηκε να είναι αρκετά ταχεία καθώς το υλικό έπιασε την μέγιστη απόδοση του στο μικρότερο χρονικό διάστημα που εξετάστηκε, δηλαδή στα 60 λεπτά για το CNTs-Fe₃O₄ και στα 120 λεπτά για το GO-Fe₃O₄. Η κοινή σύνθεση με βάση τα CNTs, GO και Fe₃O₄ που οδήγησε στο νανοϋβριδικό υλικό GO-CNTs-Fe₃O₄ και στο GO-CNTs(M)-Fe₃O₄ φαίνεται να επηρέασε αρνητικά την απόδοση της προσρόφησης αφού οι μέγιστες αποδόσεις έπεσαν περίπου στα μισά από ότι στα εκάστοτε νανοϋλικά που αναφέρθηκαν.

Γράφημα 6: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Pb^{2+} (25 ppm) από νανοϋλικά διακοσμημένα με μαγνητίτη

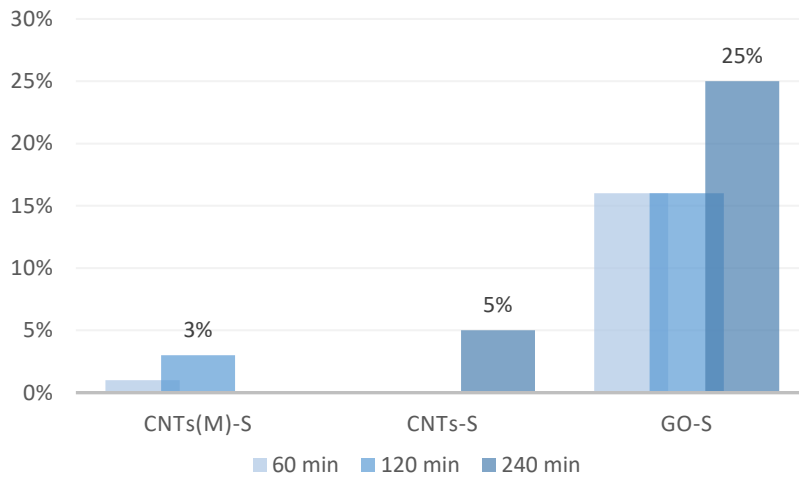
Όσον αφορά στα τροποποιημένα με θείο νανοϋλικά, είναι εμφανές ότι δεν κατάφεραν να ανταγωνιστούν αυτά με τον μαγνητίτη, στη προσρόφηση μολύβδου, αφού η μέγιστη απόδοση παρατηρείται στο SRGO και είναι 25% ή 10,6 mg/g δηλαδή πολύ μικρότερη απ' ότι πριν. Στη περίπτωση των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα οι αποδόσεις είναι σχεδόν μηδενικές ανεξαρτήτως του χρόνου ή της διαδικασίας οξείδωσης των CNTs που είχε προηγηθεί.

Πίνακας 5: Τιμές προσρόφησης μολύβδου από νανοϋλικά διακοσμημένα με θείο

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
CNTs(M)-S	30	25	24,8	1%	0,4
CNTs(M)-S	60	25	24,4	3%	1,2
CNTs(M)-S	120	25	25	0%	0
CNTs-S	30	25	25	0%	0
CNTs-S	60	25	25	0%	0,2
CNTs-S	120	25	23,8	5%	2,2
SRGO	30	25	21,3	16%	6,8
SRGO	60	25	21,4	16%	6,8
SRGO	120	25	19,3	25%	10,6



Γράφημα 7: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Pb²⁺ (25 ppm) από νανοϋλικά διακοσμημένα με θείο

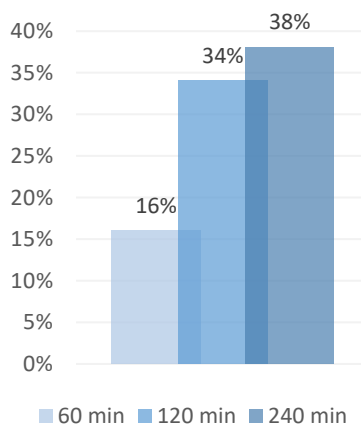


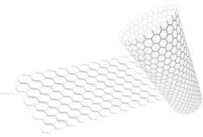
Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές προσρόφησης μολύβδου από το ακατέργαστο (μη τροποποιημένο) οξείδιο του γραφενίου και απεικονίζονται στον πίνακα 6 και στο γράφημα 8. Από τα δεδομένα φαίνεται πως το GO παρουσιάζει χωρίς καμία τροποποίηση αρκετά καλές αποδόσεις προσρόφησης μολύβδου, όμως η κατεργασία με μαγνητίτη φαίνεται να έδωσε ακόμα καλύτερη απόδοση και ταχύτερη κινητική αφού η μέγιστη προσροφητικότητα ανά μονάδα χρόνου παρατηρήθηκε στις 2 έναντι των 4 ωρών.

Πίνακας 6: Τιμές προσρόφησης μολύβδου από ακατέργαστο οξείδιο του γραφενίου

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
GO	60	25	21	16%	6,4
GO	120	25	16,5	34%	13,6
GO	240	25	15,5	38%	15,2

Γράφημα 8: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Pb²⁺ (25 ppm) από ακατέργαστο GO

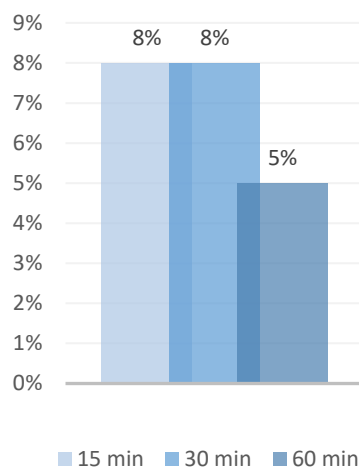
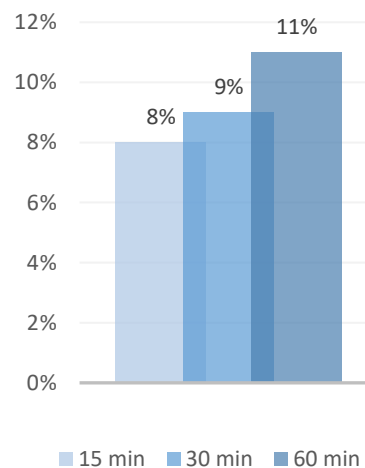


Γ.2.2 Κάδμιο (Cd^{2+})

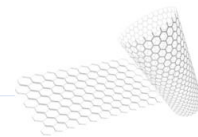
Πίνακας 7: Τιμές προσρόφησης καδμίου από οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
CNTs(M)	15	50	46,1	8%	7,7
CNTs(M)	30	50	45,9	8%	8,2
CNTs(M)	60	50	47,6	5%	5,0
CNTs(M)	15	25	23,0	8%	3,8
CNTs(M)	30	25	22,7	9%	4,3
CNTs(M)	60	25	22,2	11%	5,3

Στην περίπτωση του καδμίου, οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική ικανότητα σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 7 και στα γραφήματα 9,10 δείχνουν πως η ποσοστιαία προσρόφηση δεν μεταβλήθηκε σημαντικά με την αραιώση του αρχικού διαλύματος. Υπήρξε βέβαια μια μικρή αύξηση των ποσοστών ενώ ταυτόχρονα μειώθηκε η ανά γραμμάριο προσρόφηση των νανοσωλήνων πηγαίνοντας από την πυκνή στην αραιή αρχική συγκέντρωση.

Γράφημα 9: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Cd^{2+} (50 ppm) από CNTs (M)Γράφημα 10: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Cd^{2+} (25 ppm) από CNTs (M)

Τα διακοσμημένα με μαγνητίτη νανοϋλικά που εξετάστηκαν ως προς τη προσρόφηση καδμίου δεν πλησίασαν στις αποδόσεις που επιτευχθήκαν για τον μόλυβδο. Παρόλα αυτά τα υλικά CNTs- Fe_3O_4 και GO-CNTs- Fe_3O_4 έφτασαν αποδόσεις περίπου στο 10% και προσρόφηση της τάξης του 9 mg/g και 10,4 mg/g αντίστοιχα. Αξιόλογες επιδόσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά έδωσε και το GO- Fe_3O_4 (1) που άγγιξε το 8%. Για το νανοϋβριδικό υλικό GO-CNTs- Fe_3O_4

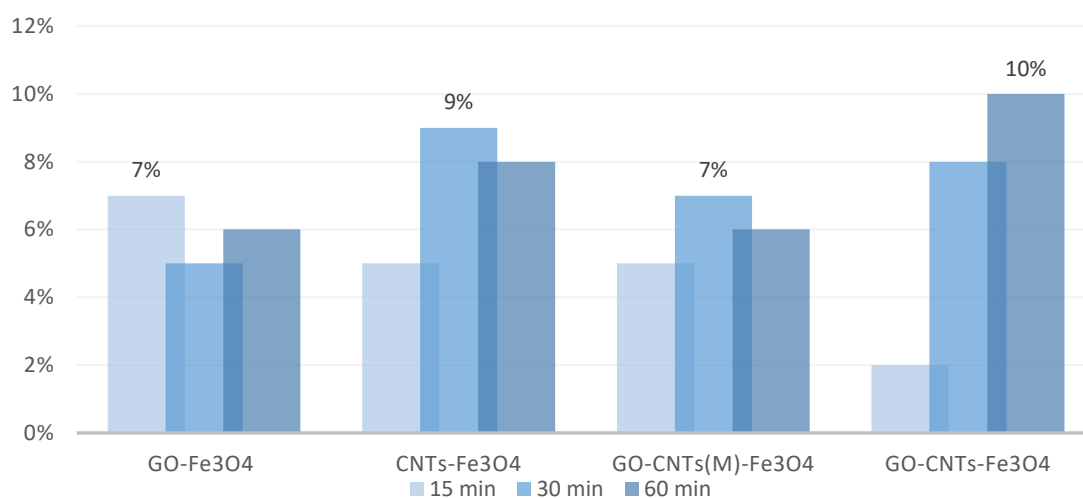


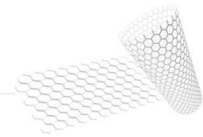
εξαιτίας της αξιόλογης επίδοσης του, ελέγχθηκε και η απόδοση του σε διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης (23,7 ppm από 50,2 ppm αρχικά). Εκεί φάνηκε πως στο συγκεκριμένο υβρίδιο νανοσωλήνων άνθρακα και οξειδίου του γραφενίου διακοσμημένου με μαγνητίτη ευνοείται η προσρόφηση σχετικά πυκνών διαλυμάτων

Πίνακας 8: Τιμές προσρόφησης καδμίου από νανοϋλικά διακοσμημένα με μαγνητίτη

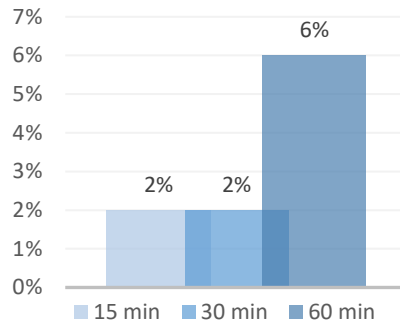
ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
GO-Fe ₃ O ₄	15	50	46,7	7%	6,6
GO-Fe ₃ O ₄	30	50	47,6	5%	4,9
GO-Fe ₃ O ₄	60	50	47,0	6%	6,1
CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	15	50	47,3	5%	5,5
CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	30	50	45,5	9%	9,0
CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	60	50	45,8	8%	8,5
GO-CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	15	50	47,7	5%	4,6
GO-CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	30	50	46,3	7%	7,4
GO-CNTs(M)-Fe ₃ O ₄	60	50	47,1	6%	5,8
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	15	50	49,0	2%	2,1
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	30	50	46,1	8%	7,8
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	60	50	44,8	10%	10,4
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	15	25	24,6	2%	0,9
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	30	25	24,4	2%	1,0
GO-CNTs-Fe ₃ O ₄	60	25	23,4	6%	3,0

Γράφημα 11: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Cd²⁺ (50 ppm) από νανοϋλικά διακοσμημένα με μαγνητίτη





Γράφημα 12: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Cd^{2+} (25 ppm) από GO-CNTs- Fe_3O_4

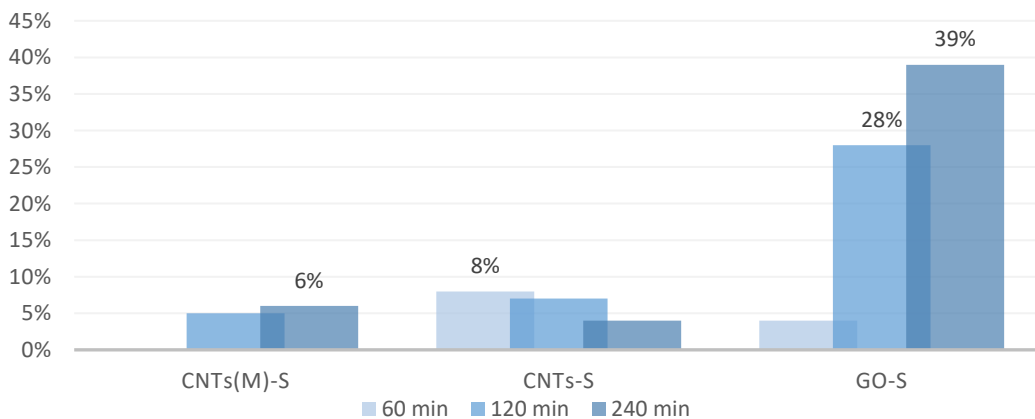


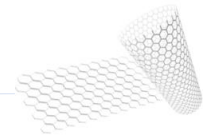
Πίνακας 9: Τιμές προσρόφησης καδμίου από νανοϋλικά διακοσμημένα με θείο

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
CNTs(M)-S	30	25	25	0%	0
CNTs(M)-S	60	25	23,8	5%	2,3
CNTs(M)-S	120	25	23,5	6%	2,9
CNTs-S	30	25	22,9	8%	4,1
CNTs-S	60	25	23,4	7%	3,2
CNTs-S	120	25	24,1	4%	1,8
SRGO	30	25	23,9	4%	2,1
SRGO	60	25	18,0	28%	13,6
SRGO	120	25	15,2	39%	19,0

Τέλος, σύμφωνα με τον πίνακα 9 και το γράφημα 13, ένα από τα διακοσμημένα με θείο νανοϋλικά και συγκεκριμένα το SRGO φαίνεται να έδωσε αρκετά αξιόλογες αποδόσεις προσρόφησης καδμίου (39% ή 19 mg/g) στα 24,4 ppm οι οποίες είναι υπερδιπλάσιες από την

Γράφημα 13: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Cd^{2+} (25 ppm) από νανοϋλικά διακοσμημένα με θείο





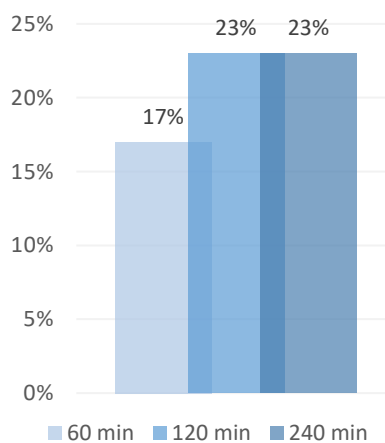
πλειοψηφία των υλικών που δοκιμάστηκαν. Η παρουσία των λειτουργικών ομάδων θείου φαίνεται να ήταν καταλυτική για το οξείδιο του γραφενίου ενώ οι κατεργασμένοι με θείο νανοσωληνες άνθρακα εμφάνισαν και πάλι αδυναμία προσρόφησης του συγκεκριμένου βαρέος μετάλλου.

Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές προσρόφησης καδμίου από το ακατέργαστο (μη τροποποιημένο) οξείδιο του γραφενίου και απεικονίζονται στον πίνακα 10 και στο γράφημα 14. Από τα δεδομένα φαίνεται πως οι επιφανειακές τροποποιήσεις με θείο βελτίωσαν σημαντικά της προσροφητικότητας του GO σε κάδμιο αφού η απόδοση σχεδόν διπλασιάστηκε. Ταυτόχρονα όμως, το διακοσμημένο με μαγνητίτη GO έδειξε μικρότερες αποδόσεις από το ακατέργαστο GO στη περίπτωση του καδμίου με τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

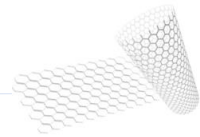
Πίνακας 10: Τιμές προσρόφησης καδμίου από ακατέργαστο οξείδιο του γραφενίου

ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗΣ	ΧΡΟΝΟΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ %	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (mg/g)
GO	15	25	20,7	17%	10,0
GO	30	25	19,3	23%	13,2
GO	60	25	19,3	23%	13,3

Γράφημα 14: Χρονική εξέλιξη προσρόφησης Cd^{2+} (25 ppm) από ακατέργαστο GO



Δ. Συμπεράσματα



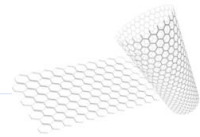
Δ. Συμπεράσματα

Τα ανθρακούχα νανοϋλικά αποτελούν μοναδικά υλικά με ποικιλόμορφες ιδιότητες και πολλαπλές προοπτικές για χρησιμοποίηση τους σε διάφορους τομείς της σύγχρονης τεχνολογίας. Συγκεκριμένα οι νανοσωλήνες άνθρακα αλλά και το οξείδιο του γραφενίου, χάρη στη μοναδική τους δομή συνιστούν ιδανική βάση για περαιτέρω επεξεργασία ανάλογα με τον σκοπό που πρέπει να επιτευχθεί. Οι συνθέσεις και τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία στέφθηκαν με επιτυχία στη πλειοψηφία. Κάποιες από τις μεθόδους υπερίσχυσαν έναντι άλλων εξαιτίας της ευκολίας στη πραγματοποίηση ή εξαιτίας της αποτελεσματικότητάς τους. Με γνώμονα και βασικό σκοπό την παρασκευή νανοϋβριδικών προσροφητικών υλικών, για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα εξετάστηκε η επιτυχία της εκάστοτε τροποποίησης.

Η μεγάλη ειδική επιφάνεια των CNTs και GO είναι το πρώτο και σημαντικότερο στοιχείο που έπαιξε ρόλο στην ύπαρξη ροφητικής ικανότητας. Ταυτόχρονα, η παρουσία οξυγονούχων ομάδων στα CNTs και το GO αποτέλεσε τη δεύτερη και πιο βασική προϋπόθεση για την πραγματοποίηση των τροποποιήσεων και την επιτυχία της προσρόφησης. Τα υλικά με τις περισσότερες οξυγονούχες ομάδες ήταν περισσότερο προσροφητικά διότι πιθανότατα ενεργοποιούν πληθώρα μηχανισμών προσρόφησης, πέρα από την φυσική προσρόφηση λόγω διάχυσης. Για παράδειγμα, η δημιουργία ενός επιφανειακού φορτίου στα ανθρακούχα νανοϋλικά έδειξε να επισπεύδει τη διαδικασία της προσρόφησης μέσω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης.

Η οξείδωση των νανοσωλήνων άνθρακα έγινε με δύο διαφορετικές μεθόδους από τις οποίες η μία ξεχώρισε λόγω της αποτελεσματικότητας και της ταχύτητας της. Η διαδικασία που περιλάμβανε τη χρήση φούρνου μικροκυμάτων είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη παρουσία οξυγονούχων ομάδων στα τελικά υλικά από την συμβατική μέθοδο. Η επαναληψιμότητα της διαδικασίας έδειξε να επιβεβαιώνεται και τελικά οι CNTs(M) ήταν καλύτεροι προσροφητές από τους απλούς οξειδωμένους CNTs (στις ίδιες συνθήκες), είχαν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και αποτέλεσαν καλύτερο υπόστρωμα για την προσαρμογή του μαγνητίτη στο επόμενο στάδιο. Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια αποδείχτηκε με την χρήση κυκλικής βολταμετρίας όπου τα κατασκευασμένα ηλεκτρόδια με CNTs(M) παρουσίασαν υπερδιπλάσια ειδική χωρητικότητα από τα αντίστοιχα με τους απλούς οξειδωμένους CNTs. Ταυτόχρονα η CV, έδειξε την δυνατότητα χρήσης τέτοιων ηλεκτροδίων για εφαρμογές σε διεργασίες αφαλάτωσης mCDI όπου γίνεται απιονισμός του νερού εφαρμόζοντας ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ πορωδών ηλεκτροδίων άνθρακα.

Η καλύτερη προσαρμογή του μαγνητίτη στα CNTs(M) συνέβη κυρίως εξαιτίας της ύπαρξης υψηλής συγκέντρωσης οξυγονούχων ομάδων η οποία είναι υψίστης σημασίας για τη πρόσδεση του μαγνητίτη. Στο GO η πρόσδεση του μαγνητίτη ήταν επίσης επιτυχημένη χάρη στην ήδη υπάρχουσα ποσότητα οξυγονούχων ομάδων. Η αυτοσυναρμολόγηση του μαγνητίτη πάνω στα ανθρακούχα νανοϋλικά αποτέλεσε την πιο σύνθετη πειραματική διαδικασία που δοκιμάστηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Τα τελικά υλικά έδειξαν να έχουν αρκετά αξιόλογες ροφητικές ικανότητες. Συγκεκριμένα τα CNTs(M) – Fe₃O₄ (που είχαν ως βάση τα οξειδωμένα με την μέθοδο των μικροκυμάτων CNTs), και το GO - Fe₃O₄ ήταν τα δύο πιο αποτελεσματικά υλικά με αποδόσεις προσρόφησης περίπου 40 και 43% αντίστοιχα στον μόλυβδο. Αυτό ήταν αρκετά αναμενόμενο αφού τα CNTs(M) και το GO που αποτέλεσαν τις βάσεις των δύο συνθέσεων, ήταν τα δύο υλικά με τις περισσότερες οξυγονούχες ομάδες,



οπότε επιτεύχθηκε η καλύτερη δυνατή προσαρμολότητα του μαγνητίτη και τελικά πιθανότατα ενεργοποιήθηκαν περισσότεροι δυνατοί μηχανισμοί προσρόφησης. Η φυσική προσρόφηση και η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση έπαιξαν και σε αυτή τη περίπτωση σημαντικό ρόλο, όμως πιθανότατα η χημική συγγένεια του μαγνητίτη με τα προσροφούμενα βαρέα μέταλλα βοήθησε στη χημική σύμπλεξη ή στην κατακρήμνιση των μολυντών πάνω στην επιφάνεια των προσροφητών.

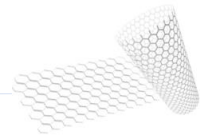
Με την λογική αυτή, θα αναμενόταν και η κοινή σύνθεση CNTs(M) και GO με αυτοσυναρμολότητα μαγνητίτη να δώσει παρόμοια ροφητική ικανότητα. Όμως κάτι τέτοιο δεν επαληθεύτηκε πειραματικά αφού η προσρόφηση μολύβδου με το υλικό CNTs(M)-GO-Fe₃O₄ είχε την μισή απόδοση από τα δύο προηγούμενα (22% περίπου). Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί με το γεγονός ότι η συνύπαρξη των δύο διαφορετικής δομής υλικών δημιούργησε μηχανισμούς φυσικής ή και χημικής παρεμπόδισης της προσρόφησης εξαιτίας της υψηλότερης πολυπλοκότητας του. Βέβαια είναι πιθανό, το υλικό αυτό να είχε καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη επιλεκτικότητα σε πολυστοιχειακή προσρόφηση δηλαδή, σε περίπτωση συνύπαρξης διαφορετικών μεταλλικών μολυντών στο ίδιο διάλυμα, γεγονός που δεν εξετάστηκε στη παρούσα εργασία, όμως χρήζει επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των μαγνητικών ανθρακούχων νανοϋλικών έδειξε να είναι η μαγνητικές τους ιδιότητες. Όλα τα διακοσμημένα με μαγνητίτη υλικά ήταν πιο εύκολο να καθοδηγηθούν και να αφαιρεθούν από ένα υδατικό διάλυμα, μόνο με τη χρήση ενός απλού μαγνήτη. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να είναι αρκετά σημαντικό σε μια ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία βιομηχανικού επιπέδου καθώς μπορεί να αποφευχθεί πλήρως η εκροή προσροφητικών υλικών μαζί με το κατεργασμένο υδατικό διάλυμα στο περιβάλλον.

Από τα κατεργασμένα με θείο νανοϋλικά που παρασκευάστηκαν, το υλικό SRGO έδωσε τις καλύτερες με διαφορά αποδόσεις στη προσρόφηση καδμίου με μέγιστη το 39%. Συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα υλικά που δοκιμάστηκαν στη προσρόφηση καδμίου η τιμή αυτή ήταν αρκετά μεγαλύτερη και χρήζει ενδελεχούς επιστημονικής διερεύνησης αφού φάνηκε να είναι τόσο επιτυχημένος νανοπροσροφητής, δεδομένου της ευκολίας στην παρασκευή του.

Τέλος, για την συνολική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων στη προσρόφηση βαρέων μετάλλων έγινε σύγκριση των αποδόσεων των νανοϋβριδικών υλικών με αυτές του ακατέργαστου οξειδίου του γραφενίου. Κάτι τέτοιο δεν ήταν απαραίτητο για τους CNTs αφού δίχως επιφανειακές τροποποιήσεις και οξυγονούχες ομάδες εμφανίζουν πολύ χαμηλή προσροφητικότητα. Παρατηρήθηκε ότι το GO χωρίς καμία επιφανειακή τροποποίηση παρουσίασε αξιόλογες αποδόσεις στη προσρόφηση μολύβδου, οι οποίες βελτιώθηκαν με τη προσθήκη μαγνητίτη. Ο μαγνητίτης έδειξε να βελτίωσε την κινητική της προσρόφησης αλλά και ελαφρώς την απόδοση προσρόφησης μολύβδου. Στην περίπτωση του καδμίου, η κατεργασία με τελικό προϊόν το SRGO παρουσίασε επίσης αρκετά μεγαλύτερες αποδόσεις σε σχέση με το ακατέργαστο GO όμως στη περίπτωση αυτή ο μαγνητίτης έδειξε να μην ευνοεί τη προσρόφηση.

Η σύγκριση των δεδομένων προσρόφησης που εξήχθησαν σε σχέση με αυτά της βιβλιογραφίας δεν είναι εφικτό να είναι ολοκληρωμένη καθώς δεν μελετήθηκαν όλες οι πιθανές συνθήκες προσρόφησης (συγκέντρωση, pH, θερμοκρασία, ποσότητα προσροφητή) και δεν χαραχτηκαν οι καμπύλες προσρόφησης. Ταυτόχρονα, στις βιβλιογραφικές τιμές που αναφέρονται στο θεωρητικό μέρος έχει γίνει προσαρμογή στο κινητικό μοντέλο Langmuir και έχει προσδιοριστεί η μέγιστη τιμή προσρόφησης Q_{max} κάτι που ήταν αδύνατο να



πραγματοποιηθεί στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης, οι πειραματικές συνθήκες της προσρόφησης βασίστηκαν στη βιβλιογραφία με σκοπό την εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων που αφορούν στις προοπτικές των παρασκευασμένων προσροφητών και είναι σαφές πως είναι απαραίτητη η αναλυτική μελέτη της καμπύλης προσρόφησης του κάθε υλικού για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Τέλος, σε όλες τις βιβλιογραφικές τιμές που αναφέρονται, η προσρόφηση έλαβε χώρα με συνεχή ανάδευση του προσροφητικού υλικού και φιλτράρισμα του, στο πέρας της διαδικασίας ώστε το υπολειπόμενο διάλυμα να χαρακτηριστεί με ατομική απορρόφηση, σε αντίθεση με την πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας. Κατά συνέπεια, οι αποκλίσεις μιας τάξης μεγέθους που εμφανίζονται μεταξύ πολλών βιβλιογραφικών τιμών και τιμών που παρουσιάζονται στη παρούσα εργασία είναι αναμενόμενες για όλους τους παραπάνω λόγους και δεν αποτελούν ενδείξεις αποτυχίας των εκάστοτε υλικών.

Σύνοψη μελλοντικών προοπτικών

1. Μελέτη της καμπύλης προσρόφησης του κάθε υλικού που εμφάνισε αυξημένη προσροφητικότητα και εύρεση του Q_{max}
2. Μελέτη της επιλεκτικότητας του συνδυασμένου νανοϋβριδικού υλικού **GO-CNTs- Fe_3O_4**
3. Ανάπτυξη **ηλεκτροδίων** άνθρακα με CNTs για χρήση σε ηλεκτροχημικές διεργασίες επεξεργασίας νερού, όπως η mCDI (συστήματα χωρητικού απιονισμού)
4. Δοκιμή των προσροφητικών υλικών σε διαλύματα **βαρέων μετάλλων** πέραν των Pb^{2+} και Cd^{2+}
5. Ανάπτυξη της διεργασίας παραγωγής των CNTs(Microwave) για οξείδωση των νανοσωλήνων άνθρακα ανεξαρτήτως της εφαρμογής του τελικού υλικού

Επίλογος

Στη παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν νανοϋβριδικά υλικά με διαφορετικούς τρόπους που είτε έχουν επαναληφθεί είτε όχι. Οι βασικές καινοτομίες ήταν:

α) η μέθοδος οξειδωσης των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση φούρνου μικροκυμάτων που έδειξε να παρέχει υλικά υψηλής ποιότητας και

β) η ταυτόχρονη σύνθεση μαγνητίτη σαν επιφανειακή τροποποίηση σε δύο υλικά διαφορετικής δομής και ιδιοτήτων (CNTs και GO)

Η μέθοδος (α) απέδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα και φαίνεται να ήταν πιο επιτυχημένη από τη συμβατική μέθοδο. Η σύνθεση (β) βοήθησε στο να εξαχθούν αξιόλογα συμπεράσματα και σίγουρα απαιτεί περισσότερη διερεύνηση όσον αφορά στην επιτυχημένη εφαρμογή των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Όμως τα πρώτα δείγματα γραφής έδειξαν αρκετά αξιόλογες πιθανότητες επιτυχίας ενός τέτοιου εγχειρήματος. Εδώ πρέπει να αναφερθεί πως τα συμπεράσματα της εργασίας αυτής μπορούν να είναι χρήσιμα στο γενικότερο ερευνητικό πεδίο της νανοτεχνολογίας και όχι μόνο στις εφαρμογές κατεργασίας υδάτων.

Κλείνοντας όμως είναι σημαντικό να τονιστεί πως πέρα από τα επιστημονικά συμπεράσματα και την συνεχή προσπάθεια βελτίωσης των υπάρχουσών τεχνολογιών, η πρόληψη και ο έλεγχος της ρύπανσης των υδάτινων κοιλοτήτων του πλανήτη θα ήταν ένα σημαντικό βήμα αντιμετώπισης του προβλήματος έτσι ώστε η επιστημονική συνεισφορά που αφορά στην επανόρθωση ενός ήδη γενομένου λάθους να είναι επικουρική.

Η παρούσα διπλωματική εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Ερευνητικού προγράμματος «Ανάπτυξη Καινοτόμων Ηλεκτροχημικών Διεργασιών Επεξεργασίας Νερού με τη Συνδυαστική Χρήση Ηλεκτροδίων από Νανοάνθρακες και Αγωγή Πολυμερή» - ΝΑΝΟΠΟΛ της δράσης Ενιαία Δράση Κρατικών Ενισχύσεων Έρευνας, Τεχνολογικής Ανάπτυξης & Καινοτομίας «ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ» του Ε.Π. «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ)», ΕΣΠΑ 2014 – 2020.

Βιβλιογραφία

1. Dore, M. H. *Global Drinking Water Management and Conservation. Global Drinking Water Management and Conservation* (2015). doi:10.1007/978-3-319-11032-5.
2. Beniah Obinna, I. & Ebere, *Enyoh Christian. A review: Water pollution by heavy metal and organic pollutants: Brief review of sources, effects and progress on remediation with aquatic plants. *Anal. Methods Environ. Chem. J.* 5–38 (2019) doi:10.24200/amecj.v2.i03.66.
3. Koshal, R. K. Water pollution and human health. *Water. Air. Soil Pollut.* **5**, 289–297 (1976).
4. Tansel, B. New Technologies for Water and Wastewater Treatment: A Survey of Recent Patents. *Recent Patents Chem. Eng.* **1**, 17–26 (2012).
5. G, K. The Effects of Water Pollution Around the World. <https://sciencing.com/effects-water-pollution-around-world-6456.html> (2019).
6. United States Environmental Protection Agency. Effects-Acid-Rain @ Wwww.Epa.Gov. <https://www.epa.gov/acidrain/effects-acid-rain> (2019).
7. Koundouri, P. Papandreou, N. Chapter 2: Introducing the Case study, the Asopos River Basin in Greece. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689–1699 (2013).
8. Florea, R. M., Stoica, A. I., Baiulescu, G. E. & Capotă, P. Water pollution in gold mining industry: A case study in Roșia Montană district, Romania. *Environ. Geol.* **48**, 1132–1136 (2005).
9. Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U. & Wehrli, B. Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **35**, 109–136 (2010).
10. Akcil, A. & Koldas, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* **14**, 1139–1145 (2006).
11. King, J. Landfill Pollution & Water Pollution. <https://sciencing.com/landfill-pollution-water-pollution-15895.html> (2020).
12. Yousefi, N., Lu, X., Elimelech, M. & Tufenkji, N. Environmental performance of graphene-based 3D macrostructures. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 107–119 (2019).
13. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. & Sutton, D. J. Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. *Mol. Clin. Environ. Toxicol.* **101**, 133–164 (2012).
14. Xu, J. *et al.* A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. *Chemosphere* **195**, 351–364 (2018).
15. Abbas, A. *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes : Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* **157**, 141–161 (2016).
16. Adeleye, A. S. *et al.* Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chem. Eng. J.* **286**, 640–662 (2016).
17. Santhosh, C. *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: A review.

- Chem. Eng. J.* **306**, 1116–1137 (2016).
18. Ghasemzadeh, G. *et al.* Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation. *Front. Environ. Sci. Eng.* **8**, 471–482 (2014).
 19. Li, Q. *et al.* Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Res.* **42**, 4591–4602 (2008).
 20. Επιστημών, Τ. Ι. Χ. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοϋβριδικών υλικών Fe @ νανοσωλήνων άνθρακα - μαγνητίτη. (2017).
 21. Kiang, C. H. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
 22. Prasek, J. *et al.* Methods for carbon nanotubes synthesis - Review. *J. Mater. Chem.* **21**, 15872–15884 (2011).
 23. Χαριτίδης, Κ. *Νανοδομές Νανοϋλικά*. (Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2018).
 24. Попов, V. N. Carbon nanotubes: Properties and application. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **43**, 61–102 (2004).
 25. Chen, C., Hu, J., Shao, D., Li, J. & Wang, X. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube / iron oxide magnetic composites for Ni (II) and Sr (II). **164**, 923–928 (2009).
 26. Di, Z., Li, Y., Luan, Z. & Liang, J. Adsorption of Chromium (VI) Ions from Water by Carbon Nanotubes. 467–474 (2004) doi:10.1260/0263617042879537.
 27. Marinkovi, A. D., Coli, M., Risti, M. Đ., Vukovi, G. D. & Peri, A. A. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **157**, 238–248 (2010).
 28. Gupta, A., Vidyarthi, S. R., Sankararamkrishnan, N. & Morris, W. Enhanced sorption of mercury from compact fluorescent bulbs and contaminated water streams using functionalized multiwalled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **274**, 132–144 (2014).
 29. Singh, V. *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178–1271 (2011).
 30. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon N. Y.* **48**, 2127–2150 (2010).
 31. Yang, G., Li, L., Lee, W. B. & Ng, M. C. Structure of graphene and its disorders: a review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19**, 613–648 (2018).
 32. Zan, R., Ramasse, Q. M., Bangert, U. & Novoselov, K. S. Graphene rekknits its holes. *Nano Lett.* **12**, 3936–3940 (2012).
 33. Mkhoyan, K. A. *et al.* Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Lett.* **9**, 1058–1063 (2009).
 34. Yari, M. *et al.* Kinetics of the adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *J. Mol. Liq.* **209**, 50–57 (2015).
 35. Tan, P. *et al.* Adsorption of Cu 2 + , Cd 2 + and Ni 2 + from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. **297**, 251–260 (2015).

36. Li, X. *et al.* Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfhydryl-functionalized graphene oxide composites. *J. Colloid Interface Sci.* **448**, 389–397 (2015).
37. Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Huang, H. & Zeng, G. Applied Surface Science Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution. **279**, 432–440 (2013).
38. Hu, X. & Zhou, Q. Health and ecosystem risks of graphene. *Chem. Rev.* **113**, 3815–3835 (2013).
39. Yang, X. *et al.* Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chem. Eng. J.* **366**, 608–621 (2019).
40. Mallakpour, S. & Khadem, E. *8 - Carbon Nanotubes for Heavy Metals Removal. Composite Nanoadsorbents* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-814132-8.00009-5.
41. Wepasnick, K. A. *et al.* Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon N. Y.* **49**, 24–36 (2011).
42. Bian, Y. *et al.* Effect of the oxygen-containing functional group of graphene oxide on the aqueous cadmium ions removal. *Appl. Surf. Sci.* **329**, 269–275 (2015).
43. Wang, H. J., Zhou, A. L., Peng, F., Yu, H. & Chen, L. F. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution. *Mater. Sci. Eng. A* **466**, 201–206 (2007).
44. Chen, P. H., Hsu, C. F., Tsai, D. D. W., Lu, Y. M. & Huang, W. J. Adsorption of mercury from water by modified multi-walled carbon nanotubes: Adsorption behaviour and interference resistance by coexisting anions. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **35**, 1935–1944 (2014).
45. Tan, M., Liu, X., Li, W. & Li, H. Enhancing Sorption Capacities for Copper (II) and Lead (II) under Weakly Acidic Conditions by L - Tryptophan-Functionalized Graphene Oxide. 1469–1475 (2015) doi:10.1021/acs.jced.5b00015.
46. Zare-dorabei, R., Moazen, S., Barzin, A. & Tadjarodi, A. Ultrasonics Sonochemistry Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2, 2 0 - dipyridylamine : Central composite design optimiza. *Ultrason. - Sonochemistry* **32**, 265–276 (2016).
47. Li, Q., Yu, J., Zhou, F. & Jiang, X. Synthesis and characterization of dithiocarbamate carbon nanotubes for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **482**, 306–314 (2015).
48. Dalali, N., Habibizadeh, M., Rostamizadeh, K. & Nakisa, S. Synthesis of magnetite multi-walled carbon nanotubes composite and its application for removal of basic dyes from aqueous solutions. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **9**, 552–561 (2014).
49. Alves, A. K. *Nanomaterials for Eco-friendly Applications.*
50. Namdeo, M. Magnetite Nanoparticles as Effective Adsorbent for Water Purification-A Review. *Adv. Recycl. Waste Manag.* **02**, (2018).
51. Luciano Carlos, Fernando S. Garcia Einshlag, Monica C. Gonzalez, D. O. M. Applications og Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal removal from Wastewater.

- IntechOpen* 13 (2012) doi:10.1016/j.colsurfa.2011.12.014.
52. Liu, S., Ma, C., Ma, M. & Xu, F. 12 - *Magnetic Nanocomposite Adsorbents. Composite Nanoadsorbents* (Elsevier Inc., 2019). doi:10.1016/B978-0-12-814132-8.00013-7.
 53. Alijani, H. & Shariatnia, Z. Effective aqueous arsenic removal using zero valent iron doped MWCNT synthesized by in situ CVD method using natural α -Fe₂O₃ as a precursor. *Chemosphere* **171**, 502–511 (2017).
 54. Μαρία Όξενκιουν, Πετροπούλου, Κ. Ε. *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι*. (Εκδόσεις Συμμετρία, 2006).