



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας

Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση

Διπλωματική Εργασία

**Προσδιορισμός β-Αναστολέων σε Υδατικά Περιβαλλοντικά
Δείγματα με την Τεχνική Εκχύλισης Στερεάς Φάσης σε Διασπορά
με Χρήση Νέων Ροφητικών Υλικών Αερογέλης Γραφενίου**

Ανδρονίκη Ράππη

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Δήμητρα Λαμπροπούλου

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

**Προσδιορισμός β-Αναστολέων σε Υδατικά Περιβαλλοντικά
Δείγματα με την Τεχνική Εκχύλισης Στερεάς Φάσης σε Διασπορά
με Χρήση Νέων Ροφητικών Υλικών Αερογέλης Γραφενίου**

Ανδρονίκη Ράππη

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Δήμητρα Λαμπροπούλου

Δρ. Κωνσταντίνος Τσιαφούλης

«Καθηγήτρια Τμήμα Χημείας ΑΠΘ,

«ΕΔΙΠ, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΣΕΠ ΕΑΠ»

ΣΕΠ, ΕΑΠ»

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

*"σε όλους όσους με ενέπνευσαν και με υποστήριξαν
να συνεχίσω στο δρόμο της γνώσης"*

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου προς τα άτομα που συνέβαλαν με τον μοναδικό τους τρόπο στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος, του Τμήματος Χημείας. Σε αυτό το σημείο, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια Δήμητρα Λαμπροπούλου για την άψογη συνεργασία, τη συνεχή καθοδήγηση, την υποστήριξη, τις συμβουλές και την ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της πειραματικής εργασίας. Θέλω επίσης να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου προς τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής: τον Συν-Επιβλέποντα Καθηγητή Δρ. Κωνσταντίνο Τσιαφούλη, ΕΔΙΠ στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και τον Καθηγητή Κυριακό Μπουρίκα στη Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου, για τις χρήσιμες συμβουλές τους στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Ελένη Ευγενίδου για τη βοήθεια, την υποστήριξη και τις δημιουργικές συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας μου, καθώς και τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Κύζα από το Τμήμα Χημείας ΔΙΠΑΕ στο Εργαστήριο Ήφαιστος, για την πολύτιμη βοήθειά του στη σύνθεση και στο χαρακτηρισμό των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Κλείνοντας, θέλω να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη προς την οικογένειά μου για την αδιάκοπη ηθική τους στήριξη σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω σε ένα ξεχωριστό άτομο που είχε απέραντη πίστη σε εμένα και με βοήθησε να φτάσω στο τέλος αυτού του ταξιδιού με την αμέριστη στήριξη που μου προσέφερε συνεχώς.

Ανδρονίκη Ράπτη

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη και η επικύρωση μιας μεθόδου μικροεκχύλισης με χρήση νέων ροφητικών υλικών αερογέλης γραφενίου για τον προσδιορισμό β-αναστολέων (atenolol, pindolol, bisoprolol, propranolol, metoprolol, timolol) σε υγρά λύματα και υδατικά δείγματα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των υλικών αερογέλης γραφενίου και στη συνέχεια, ακολούθησε η εφαρμογή τους ως ροφητικά υλικά για την εκχύλιση των ενώσεων στόχων. Επιλέχθηκαν οι παραπάνω ουσίες λόγω της ετήσιας κατανάλωσης τους αλλά και της παρουσίας τους σε διαφορετικά περιβαλλοντικά υποστρώματα. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδοσης της αναλυτικής μεθοδολογίας και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τα στάδια της εκχύλισης με χρήση συστήματος υγρής χρωματογραφίας φασματομετρίας μάζας. Όλες οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 65-97%. Τα όρια ανίχνευσης και τα όρια ποσοτικού προσδιορισμού της προτεινόμενης μεθόδου κυμάνθηκαν μεταξύ από 0.04 έως 0.22 $\mu\text{g/L}$ και από 0.125 έως 0.72 $\mu\text{g/L}$ για όλα τα υποστρώματα, αντίστοιχα. Η γραμμικότητα ήταν ικανοποιητική, με τους συντελεστές προσδιορισμού να κυμαίνονται από 0,99 έως 0,999, ενώ η σχετική τυπική απόκλιση για την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου κυμάνθηκε μεταξύ 4,4% έως 13,7%, και από 4,6% έως 12,2%, αντίστοιχα. Μετά την επικύρωση της μεθόδου, η βέλτιστη μεθοδολογία συγκρίθηκε με την εκχύλιση της στερεάς φάσης (solid phase extraction) και εφαρμόστηκε σε πραγματικά δείγματα όπως πόσιμο νερό, νερό λίμνης, νερό ποταμού, νερό θαλάσσης και δείγματα που προέρχονταν από την Εγκατάσταση της Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της Θεσσαλονίκης, στη Σίνδο. Τα αποτελέσματα και η σύγκριση μεταξύ των δύο τεχνικών καταδεικνύει ότι η dSPE με χρήση του υλικού γραφενίου αερογέλης αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνική εκχύλισης για τον προσδιορισμό των β-αναστολέων σε διάφορα υδατικά περιβαλλοντικά υποστρώματα.

Λέξεις – Κλειδιά

Αερογέλη, Γραφένιο, β-αναστολείς, Επικύρωση, Εκχύλιση στερεάς φάσης σε διασπορά, Υγρά λύματα, Ύδατα

Determination of beta-blockers in aqueous environmental samples by using Dispersive Solid Phase Extraction Technique with new graphene aerogel sorbent materials

Androniki Rapti

Abstract

The purpose of this diploma thesis was the development and validation of a microextraction method using new graphene aerogel sorbent materials for the determination of beta-blockers (atenolol, pindolol, bisoprolol, propranolol, metoprolol, timolol) in wastewater and aqueous samples. Initially, the synthesis and characterization of graphene aerogel materials was carried out and then followed by their application as sorbent materials for the extraction of target compounds. The above substances were selected due to their annual consumption and their presence in different environmental substrates. A study of the performance of the analytical methodology and the optimization of the parameters affecting the extraction stages were carried out using a liquid chromatography system of mass spectrometry. All recoveries ranged between 65-97%. The limits of detection and the limits of quantification of the proposed method ranged between 0.04 to 0.22 $\mu\text{g/L}$ and from 0.125 to 0.72 $\mu\text{g/L}$ for all substrates, respectively. The linearity was satisfactory, with the coefficients of determination ranging from 0.99 to 0.999, while the relative standard deviation for repeatability and reproducibility of the method ranged between 4.4% to 13.7%, and from 4.6% to 12.2%, respectively. After the validation of the method, the optimal methodology was compared with solid phase extraction and applied to real samples such as drinking water, lake water, river water, sea water and samples from the Wastewater Treatment Plant (WWTP) of Thessaloniki, in Sindos. The results and comparison between the two techniques demonstrate that dSPE using graphene aerogel material is a promising

alternative extraction technique for the determination of beta-blockers in various aqueous environmental substrates.

Keywords

Aerogels, Graphene, beta-blockers, Validation, Dispersive solid phase extraction, Wastewaters, Waters

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- Azzouz A., Kailasa S.K., Lee S.S., J. Rascón A., Ballesteros E., Zhang M., Kim K.-H, Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples (2018) TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 108, pp. 347 - 369, Cited 230 times. DOI: 10.1016/j.trac.2018.08.009
- Benner, J., Ternes, T.A., 2009a. Ozonation of metoprolol: Elucidation of oxidation pathways and major oxidation products. Environ. Sci. Technol. 43, 5472e5480.
- Benner, J., Ternes, T.A., 2009b. Ozonation of propranolol: Formation of oxidation products. Environ. Sci. Technol. 43, 5086e5093.
- Cao, N., Lyu, Q., Li, J., Wang, Y., Yang, B., Szunerits, S., Boukherroub, R., 2017. Facile synthesis of fluorinated polydopamine/chitosan/reduced graphene oxide composite aerogel for efficient oil/water separation. Chem. Eng. J. 326, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.117>
- Chaturvedi P., Shukla P., Giri B.S., Chowdhary P., Chandra R., Gupta P., Pandey A. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants (2021) Environmental Research, 194, art. no. 110664 DOI: 10.1016/j.envres.2020.110664
- Cleuvers M. Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment (2005) Chemosphere, 59 (2), pp. 199 - 205, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.090
- Cleuvers, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicol. Lett. 142, 185e194.
- Cleuvers, M., 2005. Initial risk assessment for three beta-blockers found in the aquatic environment. Chemosphere 59, 199e205.

- Czech, B., Rubinowska, K., 2013. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water. *Adsorption* 19, 619e630.
- da Silva, B.F., Jelic, A., Lopez-Serna, R., Mozeto, A.A., Petrovic, M., Barcelo, D., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere* 85, 1331e1339.
- El-Sawy, A.M., Abdo, M.H., Darweesh, M.A., Salahuddin, N.A., 2023. Electrospinning of PANI/GO nanocomposite and PANI/CS blend for high removal efficiency of Ni (II) from aqueous solution. *J. Mol. Struct.* 1272, 134217.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134217>
- Fono, L.J., Sedlak, D.L., 2005. Use of the chiral pharmaceutical propranolol to identify sewage discharges into surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9244e9252.
- Gogoi A., Mazumder P., Tyagi V.K., Tushara Chaminda G.G., An A.K., Kumar M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review (2018) *Groundwater for Sustainable Development*, 6, pp. 169 – 180. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009
- Gong, Y., Yu, Y., Kang, H., Chen, X., Liu, H., Zhang, Y., Sun, Y., Song, H., 2019. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide/Chitosan Composite Aerogels with High Mechanical Performance. *Polymers* 11, 777.
<https://doi.org/10.3390/polym11050777>
- Gros, M., Petrovic, M., Barcelo, D., 2006. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70, 678e690.
- Gros, M., Pizzolato, T.M., Petrovic, M., de Alda, M.J., Barcelo, D., 2008. Trace level determination of beta-blockers in waste waters by highly selective molecularly imprinted polymers extraction followed by liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1189, 374e384.
- Gros, M., Rodriguez-Mozaz, S., Barcelo, D., 2012. Fast and comprehensive multi-

- residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1248, 104e121.
- Huggett, D., Khan, I., Foran, C., Schlenk, D., 2003. Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent. *Environ. Pollut.* 121, 199e205.
- Huggett, D.B., Brooks, B.W., Peterson, B., Foran, C.M., Schlenk, D., 2002. Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (b-blockers) on aquatic organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 229e235
- Huo, J.-B., Yu, G., 2023. Poly(vinyl) Alcohol-Assisted Fabrication of Magnetic Reduced Graphene Oxide Aerogels and their Adsorption Performance for Cd(II) and Pb(II). *Water. Air. Soil Pollut.* 234, 231. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06247-2>
- Jalili V., Barkhordari A., Heidari M. The role of aerogel-based sorbents in microextraction techniques (2019) *Microchemical Journal*, 147, pp. 948 - 954, DOI: 10.1016/j.microc.2019.04.028
- Khan N.A., López-Maldonado E.A., Majumder A., Singh S., Varshney R., López J.R., Méndez P.F., Ramamurthy P.C., Khan M.A., Khan A.H., Mubarak N.M., Amhad W., Shamshuddin S.Z.M., Aljundi I.H. A state-of-art-review on emerging contaminants: Environmental chemistry, health effect, and modern treatment methods, (2023) *Chemosphere*, 344, art. no. 140264, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140264
- Khan, M.U.A., Yaqoob, Z., Ansari, M.N.M., Razak, S.I.A., Raza, M.A., Sajjad, A., Haider, S., Busra, F.M., 2021. Chitosan/Poly Vinyl Alcohol/Graphene Oxide Based pH-Responsive Composite Hydrogel Films: Drug Release, Anti-Microbial and Cell Viability Studies. *Polymers* 13, 3124. <https://doi.org/10.3390/polym13183124>
- Kharissova O.V., H.R. Dias, B.I. Kharisov, Magnetic adsorbents based on micro-and nano-structured materials, *RSC Adv.* 5 (2015) 6695–6719.
- Kistler S.S., Coherent expanded-aerogels, *J. Phys. Chem.* 36 (2002) 52–64.

- Kotova A.A., D. Thiebaut, J. Vial, A. Tissot, C. Serre, Metal-organic frameworks as stationary phases for chromatography and solid phase extraction: a review, *Coord. Chem. Rev.* 455 (2022), 214364.
- Kumar M., Sridharan S., Sawarkar A.D., Shakeel A., Anerao P., Mannina G., Sharma P., Pandey A. Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): A comprehensive review, (2023) *Science of the Total Environment*, 859, art. no. 160031, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.160031
- Kumar R., Qureshi M., Vishwakarma D.K., Al-Ansari N., Kuriqi A., Elbeltagi A., Saraswat A. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies, (2022) *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, art. no. 100219. DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100219
- Liu, Y., Song, R., Zhang, X., Zhang, D., 2020. Enhanced antimicrobial activity and pH-responsive sustained release of chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibrous membrane loading with allicin. *Int. J. Biol. Macromol.* 161, 1405–1413. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.051>
- Mahpishanian S., H. Sereshti, Three-dimensional graphene aerogel-supported iron oxide nanoparticles as an efficient adsorbent for magnetic solid phase extraction of organophosphorus pesticide residues in fruit juices followed by gas chromatographic determination, *J. Chromatogr. A* 1443 (2016) 43–53.
- Maszkowska J., Stolte S., Kumirska J., Łukaszewicz P., Mioduszevska K., Puckowski A., Caban M., Wagil M., Stepnowski P., Białk-Bielińska A. Beta-blockers in the environment: Part I. Mobility and hydrolysis study (2014) *Science of the Total Environment*, 493, pp. 1112 - 1121, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.023
- Maszkowska J., Stolte S., Kumirska J., Łukaszewicz P., Mioduszevska K., Puckowski A., Caban M., Wagil M., Stepnowski P., Białk-Bielińska A. Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study (2014) *Science of the Total Environment*, 493, pp. 1122 - 1126, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.039
- Morin-Crini N., Lichtfouse E., Liu G., Balaram V., Ribeiro A.R.L., Lu Z., Stock F., Carmona E., Teixeira M.R., Picos-Corrales L.A., Moreno-Piraján J.C., Giraldo L., Li C., Pandey A.,

- Hocquet D., Torri G., Crini G. Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review, (2022) *Environmental Chemistry Letters*, 20 (4), pp. 2311 – 2338, DOI: 10.1007/s10311-022-01447-4
- Mukhopadhyay A., Duttagupta S., Mukherjee A., Emerging organic contaminants in global community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation, (2022) *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (3), art. no. 107560 DOI: 10.1016/j.jece.2022.107560
- Nasiri, M., Ahmadzadeh, H., & Amiri, A. (2020). Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 123, 115772. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115772>
- Nassar G., Daou E., Najjar R., Bassil M., Habchi R. A review on the current research on graphene-based aerogels and their applications (2021) *Carbon Trends*, 4, Cited 29 times. DOI: 10.1016/j.cartre.2021.100065
- Ngoc, M.N.T., Ngoc, D.T., Quynh, H.N.T., Hong, N.N., Vinh, P.V., Bich, Q.T.T., Van-Pham, D.-T., Hong, T.D.V., 2021. Fabrication electrospun GO/CS/PVA nanofibers and their application in dye-sensitized solar cells. *Vietnam J. Catal. Adsorpt.* 10, 107–113. <https://doi.org/10.51316/jca.2021.076>
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V, Grigorieva, I. V. Firsov A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669.
- Papageorgiou, M., Kosma, C., Lambropoulou, D., 2016. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in central Greece. *Sci. Total Environ.* 543, 547e569.
- Peng J., Y. He, C. Zhou, S. Su, B. Lai, The carbon nanotubes-based materials and their applications for organic pollutant removal: a critical review, *Chin. Chem. Lett.* 32 (2021) 1626–1636.
- Peng S., Huang Y., Ouyang S., Huang J., Shi Y., Tong Y.-J., Zhao X., Li N., Zheng J., Zheng J., Gong X., Xu J., Zhu F., Ouyang G., Efficient solid phase microextraction of organic

- pollutants based on graphene oxide/chitosan aerogel, (2022) *Analytica Chimica Acta*, 1195, art. no. 339462, DOI: 10.1016/j.aca.2022.339462
- Pradhan B., Chand S., Chand S., Rout P.R., Naik S.K. Emerging groundwater contaminants: A comprehensive review on their health hazards and remediation technologies (2023) *Groundwater for Sustainable Development*, 20, art. no. 100868. DOI: 10.1016/j.gsd.2022.100868
- Ruan, Y., Wu, R., Lam, J.C.W., Zhang, K., Lam, P.K.S., 2019. Seasonal occurrence and fate of chiral pharmaceuticals in different sewage treatment systems in Hong Kong: Mass balance, enantiomeric profiling, and risk assessment. *Water Res.* 149, 607e616.
- Ruiz, S., Tamayo, J.A., Delgado Ospina, J., Navia Porras, D.P., Valencia Zapata, M.E., Mina Hernandez, J.H., Valencia, C.H., Zuluaga, F., Grande Tovar, C.D., 2019. Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications. *Biomolecules* 9, 109.
<https://doi.org/10.3390/biom9030109>
- Santos, L.H., Araújo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Hazard Mater.* 175, 45e95.
- Shakerian F., K.-H. Kim, E. Kwon, J.E. Szulejko, P. Kumar, S. Dadfarnia, A.M. H. Shabani, Advanced polymeric materials: synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions, *Trends Anal. Chem.* 83 (2016) 55–69.
- Sun M., Li C., Feng J., Sun H., Sun M., Feng Y., Ji X., Han S., Feng J., Development of aerogels in solid-phase extraction and microextraction, (2022) *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 146, art. no. 116497, DOI: 10.1016/j.trac.2021.116497
- Sun P., Y. Gao, C. Xu, Y. Lian, Determination of six organophosphorus pesticides in water samples by three-dimensional graphene aerogel-based solid-phase extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry, *RSC Adv.* 8 (2018) 10277–10283.

- Venkataprasanna, K.S., Prakash, J., Vignesh, S., Bharath, G., Venkatesan, M., Banat, F., Sahabudeen, S., Ramachandran, S., Devanand Venkatasubbu, G., 2020. Fabrication of Chitosan/PVA/GO/CuO patch for potential wound healing application. *Int. J. Biol. Macromol.* 143, 744–762. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.029>
- Wang, Y., Tian, M., Qu, L., Zhu, S., Sun, Y., Han, G., 2015. Enhanced Thermal, UV Blocking and Dye Absorptive Properties of Chitosan/poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Fibers. *Fibers Polym.* 16, 2011–2020. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-5279-9>
- Xu, J., Sun, H., Zhang, Y., Alder, A.C., 2019. Occurrence and enantiomer profiles of beta-blockers in wastewater and a receiving water body and adjacent soil in Tianjin, China. *Sci. Total Environ.* 650, 1122e1130.
- Xu, Y., Chen, X., Yuan, Z., Ni, B.-J., 2018. Modeling of pharmaceutical biotransformation by enriched nitrifying culture under different metabolic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2835e2843.
- Xu, Y., Radjenovic, J., Yuan, Z., Ni, B.-J., 2017a. Biodegradation of atenolol by an enriched nitrifying sludge: Products and pathways. *Chem. Eng. J.* 312, 351e359.
- Xu, Y., Yuan, Z., Ni, B.J., 2016. Biotransformation of pharmaceuticals by ammonia oxidizing bacteria in wastewater treatment processes. *Sci. Total Environ.* 566e567, 796e805.
- Xuwei, C. Z. Xu, W. Xiaofeng, W. Jianhua, Graphene/carbon nanotube aerogel with ultra-high adsorption capacity for the isolation of hemoglobin, *Chem. J. Chin. Univ.* 36 (2015) 1498–1504.
- Yang L., Q. Han, S. Sun, M. Ding, Evaluation of graphene aerogel monolith-based solid-phase extraction for the separation of pyrethroids from water samples, *Chromatographia* 80 (2017) 1781–1787.
- Yang, S., Zhang, X., Zhang, D., 2019. Electrospun Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Nanofibrous Membrane with Ciprofloxacin Antibiotic Drug for Potential Wound Dressing Application. *Int. J. Mol. Sci.* 20, 4395. <https://doi.org/10.3390/ijms20184395>

- Yi M., Sheng Q., Sui Q., Lu H. β -blockers in the environment: Distribution, transformation, and ecotoxicity (2020) *Environmental Pollution*, 266, art. no. 115269, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115269
- Ying, Y., Wu, Y., Huang, J., 2020. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide films and studies on their antibiofilm formation activity. *J. Biomed. Mater. Res. A* 108, 2015–2022. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36961>
- Zahmatkesh S., Bokhari A., Karimian M., Zahra M.M.A., Sillanpää M., Panchal H., Alrubaie A.J., Rezakhani Y. A comprehensive review of various approaches for treatment of tertiary wastewater with emerging contaminants: what do we know? (2022) *Environmental Monitoring and Assessment*, 194 (12), art. no. 884 DOI: 10.1007/s10661-022-10503-z
- Zhang H., Shen N., Li Y., Hu C., Yuan P. Source, transport, and toxicity of emerging contaminants in aquatic environments: A review on recent studies (2023) *Environmental science and pollution research international*, 30 (58), pp. 121420 – 121437. DOI: 10.1007/s11356-023-30869-y
- Zhang X., Q. Liang, Q. Han, W. Wan, M. Ding, Metal–organic frameworks@ graphene hybrid aerogels for solid-phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs and selective enrichment of proteins, *Analyst* 141 (2016) 4219–4226.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.