



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΤΟΞΙΚΩΝ**  
**ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ**  
**ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

**ΜΕΛΠΩΜΕΝΗ ΠΡΟΔΡΟΜΟΥ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015**



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΤΟΞΙΚΩΝ  
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ  
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

**ΜΕΛΙΩΜΕΝΗ ΠΡΟΔΡΟΜΟΥ**

**Διατριβή που υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου σπουδών  
στο Πανεπιστήμιο Κύπρου**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015**

## ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

**Υποψήφια Διδάκτορας: Μελπωμένη Προδρόμου**

**Τίτλος Διατριβής: Προσρόφηση Βαρέων και Ραδιοτοξικών Μετάλλων σε Ακατέργαστα και Χημικά Τροποποιημένα Παραπροϊόντα Βιομάζας**

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και εγκρίθηκε στις ..... 2015 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

### **Εξεταστική Επιτροπή:**

1. **Ερευνητικός Σύμβουλος: Δρ. Πασχαλίδης Ιωάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου**

Υπογραφή: .....

2. **Πρόεδρος Επιτροπής: Δρ. Πινακουλάκη Ευτυχία, Επίκουρη Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου**

Υπογραφή: .....

3. **Μέλος Επιτροπής: Δρ. Θεοχάρης Χάρης, Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου**

Υπογραφή: .....

4. **Μέλος Επιτροπής: Δρ. Δέσπω Φάττα-Κάσινου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πανεπιστημίου Κύπρου-Διευθύντρια Διεθνούς Ερευνητικού Κέντρου Νερού NIREAS**

Υπογραφή: .....

5. **Μέλος Επιτροπής: Δρ. Ιωάννης Μαναριώτης, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών**

Υπογραφή: .....

## **ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

Η παρούσα Διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Αποτελεί προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που αναφέρονται ρητώς μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων και άλλων δηλώσεων. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα, στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, κατά τη χρονική περίοδο Σεπτέμβριος 2010-Μάιος 2014 (περίοδος διεξαγωγής πειραμάτων).

Οι μετρήσεις FTIR-KBr και τα πειράματα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου (BET) διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου. Μετρήσεις BET πραγματοποιήθηκαν και από την εταιρία Geochem LTD στην Ουγγαρία.

Οι μετρήσεις SEM-EDX διεξήχθησαν στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, καθώς και στο Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Παραδοσιακών Υλικών «ΛΗΔΡΑ» του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Τέλος, οι μετρήσεις φθορισμού (LFS) και οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία.

**Ημερομηνία:**

**Ονοματεπώνυμο:**

**Υπογραφή:**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η προσρόφηση βαρέων-ραδιοτοξικών μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες οργανικών στερεών-παραπροϊόντων βιομάζας στη φυσική, αλλά και στη χημικά τροποποιημένη τους μορφή. Συγκεκριμένα, στις αντιδράσεις προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν στερεά, όπως ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*, πυρηνόξυλο, το οποίο αποτελεί παραπροϊόν της ελαιουργίας, καθώς και ενεργός άνθρακας-βιοάνθρακας. Για ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας των στερεών, οι ίνες κάκτου και το πυρηνόξυλο κατεργάστηκαν με φωσφορικό οξύ και διάλυμα  $KMnO_4$  για την παρασκευή των φωσφορυλιωμένων και επικαλυμμένων με  $MnO_2$  παραγώγων, αντίστοιχα. Παράλληλα, μέρος των ινών κάκτου απανθρακώθηκαν και ενεργοποιήθηκαν με  $HNO_3$  για την παρασκευή ενεργού βιοάνθρακα. Τα στερεά αυτά εφαρμόστηκαν στην προσρόφηση  $Eu(III)$ ,  $U(VI)$ ,  $Cu(II)$  και  $Ra(II)$ , με απώτερο σκοπό την αποκατάσταση επιρρυπασμένων υδάτων από τα εν λόγω μεταλλοϊόντα.

Αρχικά, τα στερεά που προετοιμάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν με κλασικές και φασματοσκοπικές τεχνικές, με στόχο τη συλλογή πληροφοριών για την οξύτητα-βασικότητα τους, την ταυτοποίηση των ενεργών λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια τους, τη χημική σύσταση και την υφή τους, καθώς και την εσωτερική τους επιφάνεια-διάμετρο πόρων (αν υπάρχουν). Ειδικότερα, για το χαρακτηρισμό των στερεών πριν την προσρόφηση, χρησιμοποιήθηκαν οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις, φασματοσκοπίες FTIR-ATR, FTIR-KBr και Raman, ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDX) και ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου-BET. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών (μετά την προσρόφηση), με τη χρήση FTIR-ATR, Raman και LFS (μετρήσεις φθορισμού), με σκοπό τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τον τρόπο δέσμευσης των μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια των στερεών.

Το κυριότερο μέρος της παρούσας εργασίας, ασχολείται με τη διερεύνηση και την αξιολόγηση της επίδρασης διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, της ιοντικής ισχύος, της μάζας του στερεού προσροφητή, του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού και της θερμοκρασίας, στην απόδοση των αντιδράσεων προσρόφησης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τρία συστήματα προσρόφησης: 1) Προσρόφηση  $Eu(III)$ ,  $U(VI)$  και  $Cu(II)$  σε μη κατεργασμένες, φωσφορυλιωμένες και επικαλυμμένες με  $MnO_2$  ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*, 2) Προσρόφηση  $Cu(II)$  σε ενεργό άνθρακα-

βιοάνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου και 3) Προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο, φωσφορυλιωμένο και επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> πυρηνόξυλο. Η συγκέντρωση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων στο διάλυμα μετά τις αντιδράσεις προσρόφησης προσδιορίστηκε με φασματοφωτομετρία UV-Vis (για τα μέταλλα ευρωπίου και ουρανίου), ποτενσιομετρικές μετρήσεις με τη χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού (για το μέταλλο του χαλκού) και μετρήσεις άλφα ραδιενέργειας με ραδιομετρία υγρού σπινθηριστή (για το ράδιο). Σύμφωνα με την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων των συστημάτων προσρόφησης 1 και 2, η προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του pH, ενώ οι βέλτιστες τιμές pH των αντιδράσεων προσρόφησης διαφέρουν, ανάλογα με το είδος του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, τα χημικά τροποποιημένα στερεά διαθέτουν μεγαλύτερη χωρητικότητα για τα μέταλλα προσρόφησης, σε σύγκριση με τα στερεά στη φυσική-μη κατεργασμένη τους μορφή. Για τα συστήματα προσρόφησης 1 και 2 πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων που αφορούν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, στα θεωρητικά μοντέλα ισοθέρμων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich, από τα οποία το πρώτο κρίνεται ως το πιο κατάλληλο για την περιγραφή της προσροφητικής διαδικασίας. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα της επίδρασης διάφορων τιμών ιοντικής ισχύος στα εν λόγω συστήματα προσρόφησης, δείχνουν σημαντική ή μηδενική επίδραση, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής και εσωτερικής σφαίρας, αντίστοιχα. Η αξιολόγηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων των συστημάτων προσρόφησης 1 και 2, δείχνουν ότι οι εν λόγω αντιδράσεις προσρόφησης είναι αυθόρμητες και καθορίζονται κυρίως από τον εντροπικό παράγοντα, ενώ τα κινητικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι συγκεκριμένες αντιδράσεις ακολουθούν κινητική ψευδοπρώτης τάξεως, σύμφωνα με το μοντέλο Lagergren. Εν κατακλείδι, πραγματοποιείται σύγκριση των τιμών μέγιστης χωρητικότητας  $q_{\max}$  των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου και του ενεργοποιημένου στερεού για τα μέταλλα Eu(III), U(VI) και Cu(II), με αντίστοιχες τιμές στερεών προσροφητών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (ανόργανοι ζεόλιθοι, ρητίνες, βακτήρια κ.α.). Σύμφωνα με την αξιολόγηση των τιμών αυτών, φαίνεται ότι τα υπό μελέτη παραπροϊόντα βιομάζας, κυρίως στην τροποποιημένη τους μορφή, διαθέτουν σε πολλές περιπτώσεις μεγαλύτερη χωρητικότητα για τα βαρέα-ραδιοτοξικά μεταλλοϊόντα και παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων στερεών προσροφητών.

Όσον αφορά την προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο (σύστημα προσρόφησης 3), η αντίδραση αυτή επηρεάζεται επίσης σε

σημαντικό βαθμό από την τιμή του pH, ενώ η προσρόφηση του υπό μελέτη μεταλλοϊόντος στο επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> παραπροϊόν βιομάζας, δεν επηρεάζεται καθόλου από τιμές υψηλής αλατότητας και την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων ασβεστίου, που αποτελούν τα κυρίαρχα είδη στα φυσικά υδατικά συστήματα.

Με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν μέσα στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, τα παραπροϊόντα βιομάζας της παρούσας εργασίας, κυρίως στη χημικά τροποποιημένη τους μορφή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία ως προσροφητικά υλικά για την αποκατάσταση επιρρυπασμένων υδάτων και υγρών αποβλήτων.

## ABSTRACT

The present Doctoral Thesis involves fundamental research to produce new knowledge regarding the adsorption of radiotoxic and heavy metal-ions by natural organic matter and particularly biomass by-products in their non treated and chemically modified form. Specifically, for the adsorption processes, several biomass by-products have been used, such as *Opuntia Ficus Indica* cactus fibers, olive cake and activated biochar prepared from cactus fibers. In order to enhance their adsorption capacities, cactus fibers and olive cake were treated with phosphate acid and  $\text{KMnO}_4$  solution for the preparation of the phosphorylated and  $\text{MnO}_2$  coated products, respectively. Furthermore, a small amount of cactus fibers was pyrolyzed and activated with nitric acid to form activated biochar. The adsorption efficiency of the present solids regarding the removal of  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  and  $\text{Ra(II)}$  from aqueous solutions was investigated prior and after the chemical treatment/activation.

Firstly, the non treated and chemically modified materials were characterized by means of various classic and spectroscopic techniques, to obtain information about their acidity-alkalinity, the active site groups, the morphology and the specific area-pore diameter (if pores exist). Thus, for the characterization of the solids prior adsorption, acid-based titrations, FTIR-ATR spectroscopy, FTIR-KBr spectroscopy, Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX) and measurements based on the Brunauer-Emmet-Teller theory were achieved. It is note worthy, that in some instances, solid phases were characterized after metal adsorption using FTIR, Raman and LFS (Laser Fluorescence) spectroscopies. The use of these techniques gives further information on the formation of surface complexes.

The main part of the study, deals with the effect of different physicochemical parameters such as pH, initial metal concentration, ionic strength, mass of the adsorbent, temperature and time of contact between metal ion and adsorbent, on the adsorption efficiency. Three adsorption systems were investigated: 1) Adsorption of  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$  and  $\text{Cu(II)}$  on non treated, phosphorylated and  $\text{MnO}_2$  coated *Opuntia Ficus Indica* cactus fibers 2) Adsorption of  $\text{Cu(II)}$  on activated carbon (biochar), prepared from cactus fibers 3) Adsorption of  $\text{Ra(II)}$  on non treated, phosphorylated and  $\text{MnO}_2$  coated olive cake biomass. The metal ion concentration in solution was determined using UV-Vis Spectrophotometry (for  $\text{Eu(III)}$  and  $\text{U(VI)}$ ), potentiometric measurements with Ion Selective Electrode-ISE (for the metal of  $\text{Cu(II)}$ ) and liquid scintillation cocktail radiometry (for radium,  $\text{Ra(II)}$ ). Evaluation of the



experimental data obtained from 1 and 2 adsorption systems show that biosorption is strongly pH depended and the optimum pH values differ from one another. Further, the chemically treated biomass by-products present higher adsorption capacities than the non treated (or non activated) materials. Results have been analysed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms and the former is more suitable to describe the adsorption process. Experiments with varying ionic strength show significant or zero effect on adsorption, indicating the formation of outer-sphere and inner sphere complexes, respectively. Evaluation of the thermodynamic parameters show that the adsorption reactions are mainly entropy driven and the kinetics follow a pseudo-first order rate expression, described by Lagergren. Finally, the maximum adsorption capacities  $q_{\max}$  of non treated, phosphorylated,  $\text{MnO}_2$  coated cactus fibers and activated biochar for the metals of Eu(III), U(VI) and Cu(II) are compared with the adsorption capacities of other adsorbents reported in literature. The results indicate that  $\text{MnO}_2$  coated cactus fibers and activated biochar prepared from cactus fibers present significant advantages and in many cases, possess higher adsorption properties than other materials, such as inorganic zeolites, resins and bacteria.

Regarding the adsorption of Ra(II) on non treated and chemically modified olive cake (adsorption system 3), evaluation of the experimental results show that the process is also pH depended and the adsorption on  $\text{MnO}_2$  coated olive cake is not affected by changing salinity or the presence of competitive calcium ions. Generally, the biomass by-products of the present study are very effective biosorbents for radiotoxic-heavy metals, especially in their chemically treated form and can be used for the detoxification of environmentally relevant (waste)waters.

*Αφιερωμένο, στον παππού μου, στη γιαγιά μου  
και στη μητέρα μου...*

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Μετά το τέλος του δύσκολου αυτού ταξιδιού και την πραγματοποίηση ενός δημιουργικού στόχου που έθεσα στον εαυτό μου από το προπτυχιακό στάδιο των σπουδών μου, την απόκτηση διδακτορικού τίτλου, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με το δικό τους τρόπο ο καθένας, βοήθησαν σε αυτό το σημαντικό για μένα σκοπό.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητικό μου σύμβουλο και Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, ο οποίος αποδέχθηκε το 2010 την αίτηση μου για εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής στο εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας και επέδειξε εμπιστοσύνη προς το πρόσωπο μου. Ο κύριος Πασχαλίδης είχε την υπομονή και την καλή διάθεση να μου δώσει τις γνώσεις και την απαραίτητη επιστημονική καθοδήγηση, καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου στο εργαστήριο του και φεύγοντας από αυτό νιώθω γεμάτη από πολύτιμες γνώσεις που θεωρώ ότι θα αποδειχθούν χρήσιμες στα μελλοντικά μου επαγγελματικά σχέδια. Νιώθω ιδιαίτερη εκτίμηση προς το πρόσωπο του, επειδή απέδειξε ότι οι γνώσεις και η μόρφωση του δεν περιορίζονται μόνο στον Τομέα της Ραδιοαναλυτικής Χημείας, αλλά και σε πολλά άλλα πεδία της Χημείας. Αυτό όμως που θεωρώ αρκετά σημαντικό είναι το γεγονός ότι δεν αποτελεί μόνο ένα διακεκριμένο επιστήμονα, αλλά και ένα αξιοθαύμαστο άνθρωπο που ήταν πάντοτε εκεί να ακούσει ο,τιδήποτε με απασχολούσε σε θέματα της φοίτησης μου, αλλά και σε προσωπικά θέματα και ήταν έτοιμος να με βοηθήσει ή να με καθησυχάσει με τις συμβουλές του. Τον ευχαριστώ πολύ, επειδή πολλές φορές μου στάθηκε σαν πατέρα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Δρ. Χάρη Θεοχάρη και την Επίκουρη Καθηγήτρια Δρ. Ευτυχία Πινακουλάκη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στην επιτροπή αξιολόγησης της ερευνητικής μου σταδιοδρομίας, αλλά και τις πολύτιμες υποδείξεις τους για βελτίωση της παρούσας εργασίας. Ευχαριστώ ιδιαίτερα, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δρ. Δέσπω Φάττα-Κάσινου του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος-Διευθύντρια του Ερευνητικού Κέντρου Νηρέας του Πανεπιστημίου Κύπρου, καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Μαναριώτη, του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για την ευγενική τους αποδοχή να συμμετέχουν στη σύνθεση της εξεταστικής μου επιτροπής, καθώς και για το χρόνο που διέθεσαν για τη διεξαγωγή της εξέτασης για απόκτηση του διδακτορικού μου τίτλου.

Θα πρέπει επίσης, να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Michael Kumke και Δρ. Sascha Eidner από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία, για τη

βοήθεια τους σχετικά με τις μετρήσεις Raman και LFS, τη συνεργασία, αλλά και τη φιλοξενία που προσέφεραν κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εξωτερικό. Θα ήταν παράλειψη να μην ευχαριστήσω το Χαράλαμπο Παπατρύφωνος του Εργαστηρίου Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου, την Δρ. Ιωάννα Σάββα του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, καθώς και το Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Παραδοσιακών Υλικών «ΛΗΔΡΑ» του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την παραχώρηση του εργαστηριακού εξοπλισμού και την ευγενική βοήθεια που μου προσέφεραν στα θέματα χαρακτηρισμού των στερεών της παρούσας εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω στο Πανεπιστήμιο Κύπρου, όσο αφορά τη χρηματοδότηση για τη μετάβαση μου σε συνέδρια και Πανεπιστήμια του εξωτερικού. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Γραμματεία του Τμήματος Χημείας, για τη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Ευχαριστώ θερμά την ομάδα μου, την ομάδα Περιβαλλοντικής και Ραδιοαναλυτικής Χημείας και ειδικότερα ευχαριστώ την Δρ. Στέλλα Αντωνίου, η οποία με καθοδήγησε από τα πρώτα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας, την Άντρη Δημητρίου, τη Δρ. Τασούλα Κοιλιάρη και τη συνάδελφο Δρ. Μαρία Ευσταθίου, οι οποίες ήταν πάντα εκεί για οποιαδήποτε βοήθεια χρειαστώ. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ και τις διπλωματικές μου φοιτήτριες, Αντρούλλα Αντρέου και Λουκία Χατζηττοφή για την πειραματική τους συνεισφορά και την άψογη συνεργασία που επέδειξαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής τους εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω περισσότερο τη μητέρα μου, τις αδελφές μου, τον παππού μου και τη γιαγιά μου, οι οποίοι αποτελούν τους ανθρώπους που αγαπώ πολύ και με στηρίζουν με κάθε τρόπο, στην όποια μου προσπάθεια και δυσκολία. Ευχαριστώ πολύ την ξάδερφη μου Ελένη Κουράτου και την καλή μου φίλη Πηνελόπη Ιακώβου για την αγάπη και την ενθάρρυνση τους.

**ΣΑΣ ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΟΛΟΥΣ!**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<b>Σελ.</b>
Σελίδα Εγκυρότητας	i
Υπεύθυνη Δήλωση	ii
Περίληψη	iii
Abstract	vi
Αφιέρωση	viii
Ευχαριστίες	ix
Περιεχόμενα	xi
Κατάλογος Σχημάτων	xviii
Κατάλογος Πινάκων	xxx
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων	xxxii
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>3</b>
2.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	3
2.2 Μέταλλα Προσρόφησης	13
2.2.1 Ευρώπιο	13
2.2.2 Ουράνιο	15
2.2.3 Χαλκός	17
2.2.4 Ράδιο	19
2.3 Η αντίδραση της προσρόφησης	23
2.3.1 Πειραματική μέθοδος μελέτης της βιοπροσρόφησης - Πειράματα batch	24
2.3.2 Θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της αντίδρασης της προσρόφησης	25
	xi

	βαρέων και ραδιοτοξικών μεταλλοϊόντων σε διάφορες επιφάνειες	
2.3.2.1	Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης-Συντελεστής Κατανομής $K_d$	26
2.3.2.2	Ισόθερμος Langmuir	27
2.3.2.3	Ισόθερμος Freundlich	28
2.3.2.4	Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich	29
2.3.3	Παραπροϊόντα βιομάζας	30
2.3.3.1	Ίνες κάκτου του είδους <i>Opuntia Ficus Indica</i>	32
2.3.3.2	Ενεργός άνθρακας - Ενεργοποιημένος βιοάνθρακας	34
2.3.3.3	Ελαιοπυρήνας - Πυρηνόξυλο (olive cake)	37
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	40
3.1	Υλικά-Χημικά	40
3.2	Μικροεξοπλισμός και οργανολογία	41
3.3	Παρασκευή και χημική τροποποίηση προσροφητικών στερεών	44
3.3.1	Προετοιμασία και χημική τροποποίηση ινών κάκτου του είδους <i>Opuntia Ficus Indica</i>	44
3.3.2	Παρασκευή ενεργού άνθρακα/ενεργοποιημένου βιοάνθρακα (activated biochar) από ίνες κάκτου του είδους <i>Opuntia Ficus Indica</i>	45
3.3.3	Προετοιμασία και χημική τροποποίηση πυρηνόξυλου (olive cake)	45
3.4	Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προσροφητικών στερεών	47
3.4.1	Οξεοβασικές Τιτλοδοτήσεις και προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC)	47
3.4.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου με παρασκευή δισκίων KBr (FTIR-KBr)	48

3.4.3	Φασματοσκοπία Raman	49
3.4.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων Χ (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)	50
3.4.5	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller) και Μέσης Διαμέτρου Πόρων με Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου	51
3.4.6	Φασματοσκοπία Φθορισμού – Laser Fluorescence Spectroscopy (LFS)	52
3.5	Πειράματα προσρόφησης	53
3.5.1	Πειράματα προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου, φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO <sub>2</sub> -Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων με χρήση Φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους Ορατού (Ultraviolet - Visible Spectrophotometry / UV-Vis) και ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού (Ion Selective Electrode/ISE)	53
3.5.1.1	Επίδραση pH	54
3.5.1.2	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού ([Eu(III)] <sub>0</sub> ), ουρανίου ([U(VI)] <sub>0</sub> ) και χαλκού ([Cu(II)] <sub>0</sub> )	55
3.5.1.3	Επίδραση ιοντικής ισχύος	55
3.5.1.4	Επίδραση μάζας προσροφητικού στερεού	56
3.5.1.5	Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού (t <sub>επαφής</sub> )	56
3.5.1.6	Επίδραση θερμοκρασίας	57
3.5.1.7	Προσδιορισμός συγκέντρωσης Eu(III) και U(VI) με τη χρήση Φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους Ορατού (Ultraviolet - Visible Spectrophotometry/ UV-Vis)	57
3.5.1.8	Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cu(II) με τη χρήση ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού (Ion Selective Electrode/ISE)	60

3.5.2	Πειράματα προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα/ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar) παρασκευασμένο από ίνες κάκτου ( <i>Opuntia Ficus Indica</i> )	61
3.5.2.1	Επίδραση pH	61
3.5.2.2	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χαλκού [Cu(II)] <sub>0</sub> σε pH 3 και pH 6.5	62
3.5.2.3	Επίδραση ιοντικής ισχύος σε pH 3 και pH 6.5	62
3.5.2.4	Επίδραση μάζας προσροφητικού στερεού σε pH 3 και pH 6.5	62
3.5.2.5	Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου Cu(II) και προσροφητικού υλικού ( $t_{επαφής}$ ) σε pH 3 και pH 6.5	63
3.5.2.6	Επίδραση θερμοκρασίας σε pH 3 και pH 6.5	63
3.5.3	Πειράματα προσρόφησης Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο, φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με MnO <sub>2</sub>	63
3.5.3.1	Επίδραση pH	64
3.5.3.2	Επίδραση ιοντικής ισχύος	66
3.5.3.3	Επίδραση παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων Ca <sup>2+</sup>	66
3.5.4	Ηλεκτρόδιο υάλου-Βαθμονόμηση πεχαμέτρου	66
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	68
4.1	Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Προσροφητικών Υλικών	68
4.1.1	Οξεοβασικές Τιτλοδοτήσεις και προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC)	68
4.1.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου με παρασκευή δισκίων KBr (FTIR-KBr)	74
4.1.3	Φασματοσκοπία Raman	80
4.1.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων X	82



(Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)

4.1.5	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller) και Μέσης Διαμέτρου Πόρων με Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου	88
4.2	Αξιολόγηση Δεδομένων Πειραμάτων Προσρόφησης Ραδιοτοξικών και Βαρέων Μεταλλοϊόντων σε Μη Κατεργασμένα και Χημικά Τροποποιημένα Παραπροϊόντα Βιομάζας	90
4.2.1	Προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε Μη Κατεργασμένες Ύνες Κάκτου ( <i>Opuntia Ficus Indica</i> ), Φωσφορυλιωμένες Ύνες Κάκτου και Ύνες Κάκτου Επικαλυμμένες με MnO <sub>2</sub>	90
4.2.1.1	Επίδραση pH	91
4.2.1.2	Συντελεστής Κατανομής K <sub>d</sub> ως συνάρτηση του pH	98
4.2.1.3	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	101
4.2.1.4	Επίδραση ιοντικής ισχύος	108
4.2.1.5	Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού	111
4.2.1.6	Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού	113
4.2.1.7	Επίδραση θερμοκρασίας	121
4.2.1.8	Μελέτη της προσρόφησης ευρωπαϊίου, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου με Φασματοσκοπία Υπερύθρου FTIR-ATR	125
4.2.1.9	Μελέτη της προσρόφησης Eu(III) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου με μετρήσεις φθορισμού – Laser Fluorescence Spectroscopy (LFS)	128
4.2.2	Προσρόφηση ιόντων Cu(II) σε ενεργό άνθρακα/ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar) παρασκευασμένο από ίνες κάκτου <i>Opuntia Ficus Indica</i>	132

4.2.2.1	Επίδραση pH	132
4.2.2.2	Συντελεστής Κατανομής $K_d$ ως συνάρτηση του pH	134
4.2.2.3	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	136
4.2.2.4	Επίδραση ιοντικής ισχύος	139
4.2.2.5	Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού	140
4.2.2.6	Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού	141
4.2.2.7	Επίδραση θερμοκρασίας	143
4.2.2.8	Μελέτη της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου με Φασματοσκοπία Υπερύθρου FTIR-KBr και Φασματοσκοπία Raman	144
4.2.3	Αξιολόγηση αποτελεσμάτων μέγιστης χωρητικότητας ( $q_{max}$ ) της προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) στα στερεά της παρούσας εργασίας-Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας	147
4.2.4	Προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο, φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με $MnO_2$	158
4.2.4.1	Επίδραση pH	158
4.2.4.2	Συντελεστής Κατανομής $K_d$ ως συνάρτηση του pH	161
4.2.4.3	Επίδραση ιοντικής ισχύος	163
4.2.4.4	Επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών κατιόντων ασβεστίου	164
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	166
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	169
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	170
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	207
8.1	Παράρτημα Σχημάτων-Γραφημάτων Κεφαλαίου 4	208
8.2	Παράρτημα Πινάκων Κεφαλαίου 4	213

8.3	Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων-Γραφημάτων Κεφαλαίων 3 και 4	215
8.4	Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων-Γραφημάτων Παραρτήματος 8.1	236
8.5	Προσδιορισμός Σφαλμάτων	240

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σελ.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σχήμα 2.1	Ενεργές λειτουργικές ομάδες στερεών προσροφητών στην αντίδραση της βιοπροσρόφησης [Volesky, 2007]	7
Σχήμα 2.2	Διάγραμμα κατανομής ειδών του ευρωπίου σε υδατικά διαλύματα ως συνάρτηση του pH	14
Σχήμα 2.3	Διάγραμμα Eh-pH του ευρωπίου-(Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 25 °C και σε συγκέντρωση $10^{-15}$ M ευρωπίου στην παρουσία διαλυμένων χλωριούχων, νιτρικών και ανθρακικών) [Krupka, 2002]	15
Σχήμα 2.4	Διάγραμμα Eh-pH ουρανίου σε υδατικά διαλύματα [Konstantinou and Pashalidis, 2004]	17
Σχήμα 2.5	Διάγραμμα κατανομής ειδών του χαλκού σε υδατικά διαλύματα	19
Σχήμα 2.6	Σειρά διάσπασης ουρανίου $^{238}\text{U}$ [EVS, 2005]	20
Σχήμα 2.7	$\alpha$ -ραδιενεργή διάσπαση $^{226}\text{Ra}$ [w <sub>4</sub> ]	21
Σχήμα 2.8	Διάγραμμα Eh-pH του ραδίου [Takeno,2005]	22
Σχήμα 2.9	Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας [Κωνσταντίνου, 2008]	24
Σχήμα 2.10	Σχηματική απεικόνιση της βιοπροσρόφησης με τη μέθοδο batch [Vijayaraghavan and Yun, 2008]	25
Σχήμα 2.11	Γραμμική Ισόθερμος Προσρόφησης [Κωνσταντίνου, 2008]	27
Σχήμα 2.12	Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir [Κωνσταντίνου, 2008]	28
Σχήμα 2.13	Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich [Κωνσταντίνου, 2008]	29
Σχήμα 2.14	<i>Opuntia Ficus Indica</i> [w <sub>6</sub> ]	32
Σχήμα 2.15	Δομή κυτταρίνης [Barrera et al., 2006]	33

Σχήμα 2.16	Φάσμα FTIR του Ectodermis of Opuntia [Barrera et al., 2006]	33
Σχήμα 2.17	Δομή ενεργού άνθρακα [Shen et al., 2008]	35
Σχήμα 2.18	Πυρηνόξυλο-Ελαιοπυρήνας [w <sub>7</sub> ]	38

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σχήμα 3.1	α) Ίνες κάκτου του είδους Opuntia Ficus Indica, β) μη κατεργασμένες ίνες κάκτου, γ) φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, δ) επικαλυμμένες με MnO <sub>2</sub> ίνες κάκτου	44
Σχήμα 3.2	Πειραματική διαδικασία παρασκευής ενεργού άνθρακα/ενεργοποιημένου βιοάνθρακα από ίνες κάκτου του είδους Opuntia Ficus Indica	45
Σχήμα 3.3	Φυσική και χημικά κατεργασμένη μορφή πυρηνόξυλου	46
Σχήμα 3.4	Δομή συμπλόκου μετάλλου-Arsenazo(III)	58
Σχήμα 3.5	Φάσμα υπεριώδους-ορατού του συμπλόκου U(VI)-Arz(III)	59
Σχήμα 3.6	Καμπύλες βαθμονόμησης φασματοφωτομετρίας Uv-Vis για τα μεταλλοϊόντα Eu(III) και U(VI)	59
Σχήμα 3.7	Καμπύλη βαθμονόμησης εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού	60
Σχήμα 3.8	Σύστημα ανίχνευσης α-ραδιομετρίας υγρού σπινθηρισμού	64
Σχήμα 3.9	Φάσμα μέτρησης <sup>226</sup> Ra με ραδιομετρία υγρού σπινθηριστή	65
Σχήμα 3.10	Γενική δομή εκλεκτικού ηλεκτροδίου υάλου	67
Σχήμα 3.11	Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου	67

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σχήμα 4.1	Καμπύλες τιτλοδότησης μη κατεργασμένου πυρηνόξυλου (OC), φωσφορυλιωμένου πυρηνόξυλου (OC_PO <sub>4</sub> ) και πυρηνόξυλου επικαλυμμένου με οξειδίο του μαγγανίου (OC_MnO <sub>2</sub> )	69
Σχήμα 4.2	Καμπύλες τιτλοδότησης μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένων με οξειδίο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	69

Σχήμα 4.3	Όξινα καταλυόμενη υδρόλυση της κυτταρίνης [Xiang et al., 2003]	71
Σχήμα 4.4	Καμπύλες τιτλοδότησης ινών κάκτου επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου σε ιοντική ισχύ 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M	72
Σχήμα 4.5	Καμπύλες τιτλοδότησης νερού (H <sub>2</sub> O), μη ενεργού άνθρακα (C) και άνθρακα ενεργοποιημένου με HNO <sub>3</sub> (AC)	73
Σχήμα 4.6	Γενικές δομές α) πυρηνόξυλου, β) κυτταρίνης, γ) μη ενεργού άνθρακα και δ) ενεργού άνθρακα [Daley et al., 1996]	75
Σχήμα 4.7	Γενικές αντιδράσεις χημικής τροποποίησης πυρηνόξυλου και ινών κάκτου με φωσφορυλίωση και επικάλυψη με MnO <sub>2</sub> και ενεργοποίηση άνθρακα με HNO <sub>3</sub>	76
Σχήμα 4.8	Φάσματα FTIR-KBr μη κατεργασμένου πυρηνόξυλου (OC), φωσφορυλιωμένου πυρηνόξυλου (OC_PO <sub>4</sub> ) και πυρηνόξυλου επικαλυμμένου με οξείδιο του μαγγανίου (OC_MnO <sub>2</sub> )	77
Σχήμα 4.9	Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	78
Σχήμα 4.10	Φάσματα FTIR-KBr μη ενεργού άνθρακα (CF_C) και άνθρακα ενεργοποιημένου με HNO <sub>3</sub> (CF_AC)	79
Σχήμα 4.11	Φάσματα FTIR-KBr τιτλοδοτήσεων ενεργοποιημένου άνθρακα με όξινο διάλυμα (AC_acidic) και βασικό διάλυμα (AC_alkaline)	80
Σχήμα 4.12	Φάσματα Raman μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF/MnO <sub>2</sub> )	81
Σχήμα 4.13	Φάσμα Raman άνθρακα ενεργοποιημένου με HNO <sub>3</sub> (AC)	81
Σχήμα 4.14	Μικροφωτογραφίες SEM - πάνω αριστερά: μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (200 μm), πάνω δεξιά: φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (200 μm), κάτω αριστερά/κάτω δεξιά: πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με MnO <sub>2</sub> (200 μm και 50 μm)	83

Σχήμα 4.15	Μικροφωτογραφίες SEM - πάνω αριστερά: μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (200 μm), πάνω δεξιά: φωσφορυλιωμένες ίνες (200 μm), κάτω αριστερά/κάτω δεξιά: ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO <sub>2</sub> (200 μm και 100 μm)	84
Σχήμα 4.16	Μικροφωτογραφίες SEM - πάνω: άνθρακας πριν την ενεργοποίηση - πυρωμένες ίνες κάκτου (100 μm και 200 μm), κάτω: άνθρακας ενεργοποιημένος με HNO <sub>3</sub> (200 μm και 100 μm)	85
Σχήμα 4.17	Φάσμα EDX μη κατεργασμένων ινών κάκτου	86
Σχήμα 4.18	Φάσμα EDX επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (MnO <sub>2</sub> )	87
Σχήμα 4.19	Φωτογραφία EDX-mapping επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (Κόκκινο χρώμα = άνθρακας-C, πράσινο χρώμα = οξυγόνο-O, μπλε χρώμα = μαγγάνιο-Mn)	88
Σχήμα 4.20	Επίδραση pH στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )-(m=0.01 g, [Eu(III)] <sub>tot</sub> =1x10 <sup>-5</sup> mol l <sup>-1</sup> , I=0.1 mol l <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> , T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)	91
Σχήμα 4.21	Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )-(m=0.01 g, [U(VI)] <sub>tot</sub> =1x10 <sup>-5</sup> mol l <sup>-1</sup> , I=0.1 mol l <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> , T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)	91
Σχήμα 4.22	Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )-(m=0.1 g, [Cu(II)] <sub>tot</sub> =1x10 <sup>-4</sup> mol l <sup>-1</sup> , I=0.1 mol l <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> , T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)	92
Σχήμα 4.23	Συντελεστής κατανομής Eu(III) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [Eu(III)] <sub>tot</sub> =1x10 <sup>-5</sup> mol l <sup>-1</sup> , I=0.1 mol l <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> , T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)	98

- Σχήμα 4.24 Συντελεστής κατανομής U(VI) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 98
- Σχήμα 4.25 Συντελεστής κατανομής Cu(II) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 99
- Σχήμα 4.26 Συντελεστές κατανομής Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, σε σύγκριση με άλλα είδη ανόργανων και οργανικών προσροφητών 100
- Σχήμα 4.27 Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=9x10<sup>-6</sup>-9x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 101
- Σχήμα 4.28 Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=9x10<sup>-6</sup>-9x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 102
- Σχήμα 4.29 Ισόθερμος προσρόφησης Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup>-9x10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 102
- Σχήμα 4.30 Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 104



- Σχήμα 4.31 Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 105
- Σχήμα 4.32 Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 105
- Σχήμα 4.33 Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.001-1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 108
- Σχήμα 4.34 Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.001-1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 109
- Σχήμα 4.35 Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.001-1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 109
- Σχήμα 4.36 Σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας ουρανίου με επιφάνεια οξειδίου του μαγγανίου (MnO<sub>2</sub>) 111
- Σχήμα 4.37 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.005-0.2 g, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 111
- Σχήμα 4.38 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου 112

(CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.005-0.2 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

- Σχήμα 4.39 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση Cu(II) σε μη 112  
κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.005-0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)
- Σχήμα 4.40 Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες 114  
ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.04 g, V<sub>δ/τοξ</sub>=60 ml, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C)
- Σχήμα 4.41 Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες 115  
ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.04 g, V<sub>δ/τοξ</sub>=60 ml, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C)
- Σχήμα 4.42 Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες 117  
ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.04 g, V<sub>δ/τοξ</sub>=60 ml, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C)
- Σχήμα 4.43 Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε μη κατεργασμένες 119  
ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)
- Σχήμα 4.44 Κινητικές σταθερές ψευδοπρώτης τάξεως της προσρόφησης Cu(II) σε μη 120  
κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>), επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) και άλλα στερεά από βιβλιογραφικές μελέτες κινητικής αντιδράσεων

- Σχήμα 4.45 Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=10-60 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 122
- Σχήμα 4.46 Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=10-70 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 122
- Σχήμα 4.47 Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)- (pH=βέλτιστο, m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=10-70 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 123
- Σχήμα 4.48 Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων (CF) και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου (CF-PO<sub>4</sub>, CF/MnO<sub>2</sub>) πριν και μετά την προσρόφηση ευρωπίου 125
- Σχήμα 4.49 Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων (CF) και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου (CF-PO<sub>4</sub>, CF/MnO<sub>2</sub>) πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου 126
- Σχήμα 4.50 Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων (CF) και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου (CF-PO<sub>4</sub>, CF/MnO<sub>2</sub>) πριν και μετά την προσρόφηση χαλκού 127
- Σχήμα 4.51 Γενική αντίδραση συμπλοκοποίησης μετάλλου με την κυτταρίνη και απεικόνιση συμπλόκου ευρωπίου-βιοπροσροφητή 128
- Σχήμα 4.52 Φάσματα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου CF- (pH= 2.7, 6.1, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=5x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, m= 0.05 g, λ= 395 nm) 129
- Σχήμα 4.53 Φάσματα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπίου σε φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου CF\_PO<sub>4</sub> - (pH= 2.7, 6.1, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=5x10<sup>-5</sup> 129

$\text{mol l}^{-1}$ ,  $I=0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $m= 0.05 \text{ g}$ ,  $\lambda= 395 \text{ nm}$ )

- Σχήμα 4.54 Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου-( $m= 0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}= 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T= 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 24 \text{ } \omega\text{ρες}$ ) 133
- Σχήμα 4.55 Συντελεστές κατανομής Cu(II) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου-( $m= 0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}= 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T= 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 24 \text{ } \omega\text{ρες}$ ) 135
- Σχήμα 4.56 Ισόθερμος προσρόφησης Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για (α) pH= 3 και (β) pH=6.5-( $m= 0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}= 1 \times 10^{-5} \text{--} 9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T= 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 24 \text{ } \omega\text{ρες}$ ) 136
- Σχήμα 4.57 Βιβλιογραφικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας διαφόρων ειδών ενεργοποιημένου άνθρακα σε σύγκριση με τις τιμές μέγιστης χωρητικότητας ενεργοποιημένου άνθρακα παρασκευασμένου από ίνες κάκτου της παρούσας εργασίας-(AC-ενδεικτικό για Activated Carbon) 137
- Σχήμα 4.58 Ισόθερμοι προσρόφησης Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5 137
- Σχήμα 4.59 Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για (α) pH= 3 και (β) pH=6.5-( $m= 0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}= 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I= 0.001 \text{--} 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T= 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 24 \text{ } \omega\text{ρες}$ ) 139
- Σχήμα 4.60 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για (α) pH= 3 και (β) pH=6.5-( $m= 0.005 \text{--} 0.05 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}= 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T= 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 24 \text{ } \omega\text{ρες}$ ) 140
- Σχήμα 4.61 (α) Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5-( $m= 0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}= 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I= 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T= 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ )-(β) Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργοποιημένο 141

άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5

- Σχήμα 4.62 Κινητικές σταθερές ψευδοπρώτης τάξεως της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από άλλα πρωτογενή στερεά 143
- Σχήμα 4.63 Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5-(m= 0.01 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>= 5x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I= 0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T= 10-70 °C, t= 24 ώρες) 143
- Σχήμα 4.64 Φάσματα FTIR-KBr ενεργοποιημένου άνθρακα πριν (CF\_AC) και μετά από προσρόφηση χαλκού με αρχικές συγκεντρώσεις (AC\_Cu(II)\_1x10<sup>4</sup> M, 5x10<sup>-3</sup> M, 7x10<sup>-3</sup> M) 145
- Σχήμα 4.65 Φάσματα Raman ενεργοποιημένου άνθρακα πριν (AC) και μετά από προσρόφηση χαλκού (AC\_Cu(II)) 146
- Σχήμα 4.66 Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπίου σε CF, CF\_PO<sub>4</sub>, CF\_MnO<sub>2</sub>, OC\_MnO<sub>2</sub> και AC 147
- Σχήμα 4.67 Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε CF, CF\_PO<sub>4</sub>, CF\_MnO<sub>2</sub>, OC\_MnO<sub>2</sub> και AC 148
- Σχήμα 4.68 Ισόθερμος προσρόφησης χαλκού σε CF, CF\_PO<sub>4</sub>, CF\_MnO<sub>2</sub>, OC\_MnO<sub>2</sub> και AC (AC σε pH=3 και pH=6.5) 148
- Σχήμα 4.69 Επίδραση pH στην προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(m=25 mg, [Ra(II)]=1.5 Bq, I=0.00 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 159
- Σχήμα 4.70 Πιθανές αντιδράσεις της αλληλεπίδρασης Ra(II) με μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>) 161
- Σχήμα 4.71 Συντελεστές κατανομής Ra(II) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(m=25 mg, [Ra(II)]=1.5 Bq, I=0.00 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 162

°C, t= 24 ώρες)

Σχήμα 4.72 Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=25 mg, [Ra(II)]=1.5 Bq, I=0-1 mol l<sup>-1</sup> NaCl, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 163

Σχήμα 4.73 Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων Ca<sup>2+</sup> στην προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=25 mg, [Ra(II)]=1.5 Bq, I=0-3x10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup> Ca<sup>2+</sup>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες) 164

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Σχήμα 8.1 Ισόθερμος προσρόφησης μη κατεργασμένων ινών κάκτου-(m= 0.8995 g, T=105 °C, t= 17 ώρες) 208

Σχήμα 8.2 Ισόθερμος προσρόφησης ενεργοποιημένου βιοάνθρακα-(m= 0.6828 g, T=105 °C, t= 17 ώρες) 208

Σχήμα 8.3 Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 209

Σχήμα 8.4 Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 209

Σχήμα 8.5 Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 210

Σχήμα 8.6 Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) 210

Σχήμα 8.7	Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	211
Σχήμα 8.8	Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	211
Σχήμα 8.9	Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	212
Σχήμα 8.10	Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	212

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Πίνακας 2.1	Μέθοδοι χημικής ή άλλης τροποποίησης για ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας στερεών βιομάζας	8
Πίνακας 2.2	Φυσικά ισότοπα ραδίου, τρόπος διάσπασης πυρήνων, χρόνος ημιζωής και μητρικός πυρήνας [USEPA, 2004]	20
Πίνακας 2.3	Συστατικά ινών κάκτου του είδους <i>Opuntia Ficus Indica</i> (πολτού, δέρματος και καρπού) [Barrera et al., 2006]	33
Πίνακας 2.4	Παραπροϊόντα βιομάζας ως πρόδρομα στερεά παρασκευής ενεργού άνθρακα	37

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

Πίνακας 4.1	Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης ευρωπαϊού σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών	93
Πίνακας 4.2	Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών	96
Πίνακας 4.3	Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης χαλκού σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών	97
Πίνακας 4.4	Πειραματικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας $q_{max}$ μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> ) στην προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II)	103
Πίνακας 4.5	Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης ουρανίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> ) στις ισοθέρμους Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich	106



Πίνακας 4.6	Κινητικές σταθερές ψευδοπρώτης τάξεως κατά Lagergren της προσρόφησης ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	119
Πίνακας 4.7	logK <sub>d</sub> και θερμοδυναμικές σταθερές ΔH <sup>ο</sup> , ΔS <sup>ο</sup> και ΔG <sup>ο</sup> της προσρόφησης ευρωπίου, χαλκού και ουρανίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> )	123
Πίνακας 4.8	Λόγοι εντάσεων των κορυφών I <sub>617</sub> /I <sub>593</sub> ελεύθερου (ενυδατωμένου) και συμπλοκοποιημένου ευρωπίου	130
Πίνακας 4.9	Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης χαλκού σε διάφορα είδη ενεργοποιημένου άνθρακα	134
Πίνακας 4.10	Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου στις ισοθέρμους Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich σε τιμές pH= 3 και pH=6.5	138
Πίνακας 4.11	logK <sub>d</sub> και θερμοδυναμικές σταθερές ΔH <sup>ο</sup> , ΔS <sup>ο</sup> και ΔG <sup>ο</sup> της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5	144
Πίνακας 4.12	Δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας q <sub>max</sub> προσροφητικών στερεών της παρούσας εργασίας σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα q <sub>max</sub>	149

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

Πίνακας 8.1	Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης ευρωπίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> ) στις ισοθέρμους Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich	213
Πίνακας 8.2	Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης χαλκού σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF_PO <sub>4</sub> ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF_MnO <sub>2</sub> ) στις ισοθέρμους Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich	214

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>AC</b>	Activated Carbon
<b>Arz(III)</b>	Arsenazo(III)
<b>ASAP</b>	Accelerated Surface Area Porosimetry
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflectance
<b>BET</b>	Brunauer Emmet Teller
<b>C</b>	Carbon
<b>CF</b>	Cactus Fibers
<b>CF_MnO<sub>2</sub></b>	Cactus Fibers coated with MnO <sub>2</sub>
<b>CF_PO<sub>4</sub></b>	Phosphorylated Cactus Fibers
<b>DR</b>	Dubinín-Radushkevich
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infra Red
<b>I</b>	Ionic Strength
<b>IAEA</b>	International Atomic Energy Agency
<b>IARC</b>	International Agency for Research on Cancer
<b>ICRP</b>	International Commission on Radiological Protection
<b>ISE</b>	Ion Selective Electrode
<b>LFS</b>	Laser Fluorescence Spectroscopy
<b>LSC</b>	Liquid Scintillation Coctail
<b>m</b>	Mass
<b>NORM</b>	Naturally Occuring Radioactive Material
<b>OC</b>	Olive cake

<b>OC_MnO<sub>2</sub></b>	Olive cake coated with MnO <sub>2</sub>
<b>OC_PO<sub>4</sub></b>	Phosphorylated Olive Cake
<b>ppb</b>	Parts per billion
<b>PVC</b>	Polyvinyl Chloride
<b>PZC</b>	Zero Point of Charge
<b>q<sub>max</sub></b>	Μέγιστη Χωρητικότητα (mg g <sup>-1</sup> )
<b>REE</b>	Rare Earth Elements
<b>SEM-EDX</b>	Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Analysis
<b>T</b>	Temperature
<b>t</b>	Time
<b>USEPA</b>	United States Environmental Protection Agency
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet-Visible

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας και βιομηχανίας, καθώς και η αύξηση στη ζήτηση παραγωγής ενέργειας, έχουν διαχρονικά οδηγήσει στη συσσώρευση βαρέων και (ραδιο)τοξικών μετάλλων στη γεώσφαιρα, κυρίως υπό τη μορφή υγρών αποβλήτων, η οποία υπαγορεύει εκτεταμένη μελέτη και ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων για την ορθή διαχείριση τους [Karoor and Vijayaraghavan, 1997; USEPA, 1999; USEPA, 2004; Smith and Amonette, 2006]. Επιπλέον, ο προσδιορισμός των ποσοτήτων που διοχετεύονται στα περιβαλλοντικά συστήματα (π.χ. υδατόσφαιρα, βιόσφαιρα) και ειδικότερα η χημική συμπεριφορά και οι μηχανισμοί διασποράς τους στις επιμέρους περιβαλλοντικές σφαίρες είναι θεμελιώδους σημασίας για την εκτίμηση των σχετικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, αλλά και τη λήψη αποτελεσματικών μέτρων για περιορισμό της ρύπανσης. Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον των ερευνητών που ασχολούνται με την επιστήμη και την τεχνολογία απορρύπανσης υδάτων, επικεντρώνεται στην ανάπτυξη και εφαρμογή αποτελεσματικών και οικονομικών μεθόδων απορρύπανσης υγρών αποβλήτων [Demirbas, 2008; Hubbe et al., 2011; Gonen and Serin, 2012].

Όσο αφορά την αφαίρεση βαρέων/τοξικών μετάλλων από βιομηχανικά λύματα και άλλα υδατικά συστήματα, οι τεχνολογίες απορρύπανσης θα πρέπει σε γενικές γραμμές να χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, ευελιξία στην εφαρμογή, καθώς επίσης και αποτελεσματικότητα στην αφαίρεση των βλαβερών μεταλλοϊόντων, κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Μια από τις βασικότερες αντιδράσεις των ραδιονουκλιδίων και βαρέων-τοξικών μετάλλων είναι η προσρόφηση τους σε ανόργανες επιφάνειες, οργανική ύλη και διάφορα είδη νεκρής ή ζωντανής βιομάζας (βιοπροσρόφηση), η οποία παρουσιάζει μεγάλη εφαρμογή τόσο σε αξιολογήσεις περιβαλλοντικής ρύπανσης σχετικά με την αποθήκευση τοξικών ουσιών στο υπέδαφος, όσο και στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την αφαίρεση τοξικών μετάλλων από επιρρυπασμένες επιφάνειες [Veglio and Beolchini, 1997; Gupta et al., 2000; Franghanel and Neck, 2002]. Οι τεχνολογίες απορρύπανσης υδατικών συστημάτων που στηρίζονται στην προσρόφηση είναι πολύ αποτελεσματικές και σε συνδυασμό με φθηνά και προσβάσιμα προσροφητικά υλικά, πληρούν τα βασικά κριτήρια πολλά υποσχόμενων τεχνολογιών [Tsezos and Volesky, 1981; Vieira and Volesky, 2000; Vijayaraghavan and Yun, 2008; Nilanjana, 2012; Saifuddin and Dinara, 2012; Sobhanardakani et al., 2014].

Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι αντιδράσεις προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε στερεές επιφάνειες, επιδέχονται την επίδραση μιας σειράς φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως του

pH, της ιοντικής ισχύος, της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, της μάζας του προσροφητή, της θερμοκρασίας, του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-στερεού και της παρουσίας ανταγωνιστικών μεταλλοϊόντων και συμπλοκοποιητικών υποκαταστατών [Volesky, 2007]. Για το λόγο αυτό, οι σχετικές μελέτες περιλαμβάνουν κατά κανόνα τη διερεύνηση της επίδρασης των προαναφερθέντων παραμέτρων στις αντιδράσεις αυτές, με απώτερο σκοπό την εύρεση του αποδοτικότερου συστήματος προσρόφησης.

Στα πλαίσια της επιτακτικής ανάγκης για εξεύρεση πιο αποτελεσματικών επιφανειών προσρόφησης, το ενδιαφέρον των ερευνητών που ασχολούνται με τις εν λόγω μελέτες, έχει εστιασθεί τα τελευταία χρόνια στη χημική τροποποίηση των προσροφητικών στερεών με διάφορες χημικές μεθόδους, όπου έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη καινούργιων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια διαφοροποιεί και συχνά βελτιώνει τις προσροφητικές της ιδιότητες [O' Connell et al., 2008; De Hoces et al., 2010; Hubbe et al., 2011; Mustapha et al., 2014; Nurdin et al., 2015].

Σε γενικές γραμμές **στόχος** της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η κατανόηση της προσροφητικής ικανότητας ιόντων βαρέων και ραδιενεργών μετάλλων σε μη κατεργασμένα και χημικά τροποποιημένα παραπροϊόντα βιομάζας, τόσο για προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης, όσο και για κατανόηση των μηχανισμών που εμπλέκονται στις εν λόγω αντιδράσεις, ως εναλλακτικές μέθοδοι απορρύπανσης υδατικών συστημάτων. Ειδικότερα, στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής μελετάται η επίδραση πολλαπλών φυσικοχημικών παραμέτρων (π.χ. pH, αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, ιοντικής ισχύος, μάζα προσροφητικού υλικού, χρόνος επαφής μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητή, θερμοκρασία κ.λ.π.) στην προσρόφηση:

- ευρωπίου (Eu(III)), ουρανίου (U(VI)) και χαλκού (Cu(II)) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*, φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και ίνες κάκτου επικαλυμμένες με οξειδίο του μαγγανίου (MnO<sub>2</sub>)
- Cu(II) σε ενεργό άνθρακα/ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar), παρασκευασμένο από ίνες κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*) με χημική ενεργοποίηση
- ραδίου (Ra(II)) σε μη κατεργασμένο, φωσφορυλιωμένο και επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> πυρηνόξυλο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά το περιβαλλοντικό πρόβλημα των βαρέων και ραδιοτοξικών μετάλλων, καθώς και τους τρόπους αντιμετώπισης του, οι οποίοι εστιάζονται στην αντίδραση της προσρόφησης. Στη συνέχεια, ακολουθεί το θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας διατριβής, το οποίο περιέχει πληροφορίες σχετικά με τα υπό μελέτη προσροφούμενα μεταλλοϊόντα, την αντίδραση της προσρόφησης, τα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της και τα στερεά-παραπροϊόντα βιομάζας, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής για προσροφητικούς σκοπούς.

### 2.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων σε υδρόβια (και όχι μόνο) οικοσυστήματα, έχει απασχολήσει σε μεγάλο βαθμό την επιστημονική κοινότητα [Nilanjana, 2012], κυρίως στις χώρες όπου υπάρχει έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Τα βαρέα μέταλλα, τα οποία έχουν συσσωρευτεί σε αυξημένες ποσότητες στη γεώσφαιρα και στην υδρόσφαιρα, προέρχονται από διάφορες διεργασίες, όπως την εξόρυξη μεταλλευμάτων, βυρσοδεψεία, παρασκευή λιπασμάτων, χρωστικών, εντομοκτόνων, φυτοφαρμάκων, μπαταριών, καθώς και την παραγωγή χαρτιού [Kjellstrom et al., 1977; Pastircakova, 2004; Celik and Demirbas, 2005]. Τα πιο τοξικά και επιβλαβή βαρέα μεταλλοϊόντα για τον άνθρωπο και γενικότερα τους ζωντανούς οργανισμούς είναι σε μεγάλες ποσότητες, ο χαλκός (Cu), το χρώμιο (Cr), ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το αρσενικό (As), το σελήνιο (Se), το νικέλιο (Ni), και το κάδμιο (Cd) [Friberg and Elinder, 1985; Garg et al., 2007]. Τα μεταλλοϊόντα αυτά και οι ενώσεις τους, μπορούν να βρεθούν διαλυμένα σε νερά, είτε λόγω άμεσης μεταφοράς τους στην υδατική φάση, είτε μετά από διαλυτοποίηση τους από στερεά απόβλητα και να ενσωματωθούν γρήγορα και μη αντιστρεπτά στην τροφική αλυσίδα [Figueira et al., 2000]. Μερικά παραδείγματα βιομηχανικών ατυχημάτων, τα οποία οδήγησαν σε εκτεταμένη ρύπανση υδατικών συστημάτων είναι γνωστά ως ατυχήματα “Minamata” και “Itai-Itai” στην Ιαπωνία, λόγω λανθασμένων χειρισμών και διασποράς μεθυλιωμένου υδραργύρου και καδμίου. Συγκεκριμένα, χημικό εργοστάσιο στην πόλη Minamata, απέρριπτε σε κοντινό κόλπο, μαζί με τα βιομηχανικά του απόβλητα και μεθυλιωμένο υδράργυρο, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο στοιχείο να δεσμευτεί στα ψάρια του κόλπου και μέσω της τροφικής αλυσίδας να μεταφερθεί στον ανθρώπινο πληθυσμό. Η ασθένεια “Itai-Itai” εμφανίστηκε μετά από απόρριψη των αποβλήτων εξόρυξης μεταλλευμάτων σε ποταμούς της περιοχής. Το νερό των ποταμών χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς άρδευσης

καλλιεργειών ρυζιού, με αποτέλεσμα το κάδμιο να δεσμευτεί αρχικά στους φλοιούς του ρυζιού και στη συνέχεια στα ανθρώπινα οστά, μέσω της τροσικής αλυσίδας [Friberg and Elinder, 1985].

Ξεχωριστό ενδιαφέρον ως προς τη διασπορά και κατακράτηση μεταλλοιδόντων σε φυσικές επιφάνειες παρουσιάζουν και οι ακτινίδες, η χημεία των οποίων θεωρείται σύνθετη και πολύπλοκη [Runde, 2000]. Η μελέτη και η κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς των ακτινίδων όπως του ουρανίου (U), αμερικού (Am), πλουτωνίου (Pu) κλπ, θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, σε σχέση με την αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων στα στρώματα της γεώσφαιρας και τη μετανάστευση των εν λόγω ραδιονουκλιδίων μέσω υπόγειων υδροφορέων, στη βιόσφαιρα [Moulin and Ouzounian, 1992; Franghanel and Neck, 2002]. Ένας από τους σημαντικότερους ανθρωπογενείς παράγοντες, στους οποίους οφείλεται η αύξηση των συγκεντρώσεων του ουρανίου και των θυγατρικών του πυρήνων στο περιβάλλον είναι η παραγωγή πυρηνικής ενέργειας με χρήση του στοιχείου αυτού. Με τη ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, καθώς και με τη συνεχή ανάπτυξη της βιομηχανίας απαιτείται όλο και περισσότερη κατανάλωση ενέργειας. Στα πλαίσια αναζήτησης νέων πηγών ενέργειας, μια από τις εναλλακτικές λύσεις είναι και το ουράνιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πυρηνικό “καύσιμο” για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από πυρηνικούς αντιδραστήρες. Για το λόγο αυτό, εξορύσσεται, κατεργάζεται και χρησιμοποιείται παγκοσμίως σε χιλιάδες τόνους και λόγω της σχετικής ραδιοτοξικότητας του, αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα σε όλα τα στάδια του κύκλου του πυρηνικού υλικού [Bleise et al., 2003].

Ένα άλλο εξίσου τοξικό ραδιενεργό στοιχείο είναι το ράδιο (Ra), το οποίο αποτελεί θυγατρικό πυρήνα του ουρανίου. Το ράδιο προσδιορίστηκε για πρώτη φορά ως σημαντικός περιβαλλοντικός ρύπος, λόγω της επεξεργασίας του ουρανίου και της εκμετάλλευσης φυσικών ραδιενεργών στοιχείων NORM (Naturally Occuring Radioactive Material) [IAEA, 2010], το 1956 από τον Tsvoglou και τους συνεργάτες του [Tsvoglou et al, 1956], ενώ το 1959 ο οργανισμός ICRP (International Commission on Radiological Protection), καθόρισε τα ανώτατα επιτρεπτά όρια της συγκέντρωσης  $^{226}\text{Ra}$ , δέκα φορές πιο χαμηλά από οποιοδήποτε άλλο θυγατρικό στοιχείο του ουρανίου, γεγονός που φανέρωσε τη μεγάλη ραδιοτοξικότητα του Ra, καθώς και την αναγκαιότητα για ορθή διαχείριση των αποβλήτων της κατεργασίας του ουρανίου στην πυρηνική βιομηχανία [IAEA, 1984]. Το ράδιο εισέρχεται στα υπόγεια νερά με τη διάλυση υδροφόρων στερεών, όπου προσροφάται και επέρχεται ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και ελεύθερης μορφής με μεγάλη ταχύτητα. Επιπρόσθετα, ποσότητα ραδίου εισέρχεται στα υπόγεια νερά εξαιτίας της

ρύπανσης του εδάφους από τα λιπάσματα [Zikovsky, 2006]. Τα υπόγεια νερά περιέχουν σημαντικές ποσότητες ραδίου που φτάνουν τα  $\sim 38$  Bq/L, ενώ τα επιφανειακά νερά έχουν συνήθως χαμηλές ποσότητες ραδίου (0.01-0.1 Bq/L) [Lauria and Godoy, 2002].

Μετά την περίοδο όπου η πυρηνική εποχή γνώριζε μεγάλη ακμή, το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Εθνών (IAEA-International Atomic Energy Agency) ανέφερε ότι περισσότερα από 73 εκατομμύρια κυβικά μέτρα του υπεδάφους, έχει επιρρυπανθεί με ραδιενεργούς ρύπους [Smith and Amonette, 2006]. Το ερώτημα όμως δεν ήταν απλά η ποσότητα της ραδιενέργειας που υπάρχει στο έδαφος, τα φυσικά νερά και το ευρύτερο περιβάλλον, αλλά κυρίως η ποσότητα της ραδιενέργειας που μπορεί να διοχετευθεί στο βιόκοσμο (biota). Οι κυριότερες πορείες που δύναται να ακολουθήσουν τα ραδιονουκλίδια είναι η διαλυτοποίηση σε υπόγεια νερά μετά από βιομηχανικές δραστηριότητες ουρανίου, η προσρόφηση σε στερεά υποστρώματα-ιζήματα ή βιομάζα, ή η μετανάστευση σε επιφανειακά νερά π.χ. θάλασσα [IAEA, 1984].

Μετά από τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προέκυψαν από τη χρήση ή την παραγωγή τοξικών μεταλλοϊόντων υπό τη μορφή αποβλήτων, προτάθηκαν διάφορες μέθοδοι με σκοπό την αποκατάσταση των επιρρυπασμένων συστημάτων, όπως η χημική καταβύθιση (chemical precipitation), η ιονανταλλαγή (ion-exchange), η αντίστροφη όσμωση (reversed osmosis), η υπερδιήθηση (membrane ultrafiltration) και άλλες [Dursun, 2006; Wang et al., 2006; Deng et al., 2007]. Εντούτοις, οι συγκεκριμένες μέθοδοι διαθέτουν αρκετά μειονεκτήματα, αφού οι πλείστες απαιτούν εξοπλισμό υψηλού κόστους, μεγάλες ποσότητες χημικών και παράγουν μεγάλα ποσά τοξικών αποβλήτων [Malkoc et al., 2006]. Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις δεν πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις που έχουν τεθεί από τον οργανισμό EPA (Environmental Protection Agency) [Jusoha et al., 2007; Borba et al., 2008]. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην αναζήτηση άλλων πιο αποτελεσματικών μεθόδων, όπως είναι η προσρόφηση (adsorption/sorption), η οποία πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων σε οικονομικό, τεχνολογικό και περιβαλλοντικό επίπεδο [Volesky, 2007; Vijayaraghavan and Yun, 2008; Regmi et al., 2012; Zhang et al., 2014(a, b, c)].

Προσρόφηση στα υδατικά συστήματα ορίζεται ως η συσσώρευση διαλυμένων ουσιών στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρής και στερεής φάσης. Ένας πιο ειδικός ορισμός της προσρόφησης, ο οποίος δίνεται από το Volesky (2007) είναι η ικανότητα των επιφανειών, όπως βιομορίων ή βιομάζας να δεσμεύουν επιλεκτικά διάφορα είδη μεταλλοϊόντων και ενώσεων. Μερικά σημαντικά πλεονεκτήματα που διαθέτει η εν λόγω μέθοδος, τα οποία



την καθιστούν πολλά υποσχόμενη, ως προς την απορρύπανση υγρών αποβήτων είναι ο απλός σχεδιασμός της μεθόδου, το χαμηλό της κόστος και τα υψηλά ποσοστά δέσμευσης μεταλλοϊόντων χωρίς τη χρήση ιδιαίτερα τοξικών χημικών ουσιών (π.χ. χρήση παραπροϊόντων βιομάζας αγροτικής παραγωγής και πράσινων υλικών) [Annadurai et al., 2002; Acharya et al., 2009; Chowdhury et al., 2011; Robidillo et al., 2014]. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η συγκεκριμένη μέθοδος δε χρησιμοποιείται μόνο για σκοπούς περιβαλλοντικής αξιολόγησης ή αποκατάστασης επιρρυπασμένων υδατικών συστημάτων, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί και για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, όπως πλατίνας και χρυσού [Ramesh et al., 2008; Sayiner and Acarkan, 2014], με εκρόφηση του προσροφούμενου μεταλλοϊόντος.

Μετά από εκτενή μελέτη της αντίδρασης της προσρόφησης μέσα από βιβλιογραφικές αναφορές, φαίνεται ότι οι ερευνητές χρησιμοποίησαν κάθε πιθανό είδος επιφάνειας, ως προσροφητικό στερεό. Σε γενικές γραμμές, για τη δέσμευση τοξικών ή πολύτιμων μεταλλοϊόντων έχουν χρησιμοποιηθεί ανόργανες επιφάνειες-ζεόλιθοι/ορυκτά/άργυλοι [Michard et al., 1996; Shao et al., 2009; Granados-Correa et al., 2013; Kabwadza-Corner et al., 2014], μικροοργανισμοί και βακτήρια [Tsezos and Keller, 1983; Vijayaraghavan and Yun, 2008; Choi et al., 2009; Robidillo et al., 2014], οργανικά στερεά με κύριο συστατικό την κυτταρίνη, τα οποία αποτελούν κυρίως παραπροϊόντα βιομάζας αγροτικής παραγωγής [Marshall and Champagne, 1995; Pagnanelli et al., 2003; Han et al., 2006; Grimm et al., 2008; Buasri et al., 2012; Kapur and Mondal, 2014], ρητίνες [Zacaria, 2002; Marshal and Wartelle, 2006; Semnani et al., 2012; Lukashiva et al., 2014] και ενεργό άνθρακα-ενεργοποιημένο βιοάνθρακα [Saleem et al., 1992; Chen et al., 2003; Patnukao et al., 2008; Kumar et al., 2011; Yi et al., 2013; Samsuri et al., 2014].

Στις περιπτώσεις όπου γίνεται χρήση βακτηρίων ή παραπροϊόντων βιομάζας, η αντίδραση της προσρόφησης ονομάζεται βιοπροσρόφηση (bioaccumulation/biosorption), η οποία πλεονεκτεί, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις όπου το προσροφητικό στερεό έχει ως βάση τη λιγνίνη και την κυτταρίνη (lignocellulosic substrates) [Demirbas et al., 2008; Hansen et al., 2010]. Αν και η προσρόφηση στις κυτταρικές μεμβράνες ζωντανών βακτηρίων έχει μελετηθεί εκτενώς για διάφορα μεταλλοϊόντα, δεν προτιμάται λόγω σημαντικών μειονεκτημάτων, όπως η δυσκολία στη χρήση της ζωντανής βιομάζας, καθώς και το υψηλό κόστος συντήρησης της [Vijayaraghavan and Yun, 2008]. Εντούτοις, η αντίδραση της βιοπροσρόφησης σε παραπροϊόντα βιομάζας αγροτικής παραγωγής, διαθέτει χαμηλό κόστος εφαρμογής, υψηλή απόδοση ακόμα και σε πολύ αραιά διαλύματα, ελαχιστοποιεί το ποσό της απορριπτέας χημικής ή βιολογικής «λάσπης», μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την

επί τόπου (in-situ) επεξεργασία αποβλήτων, καθώς και για επανάκτηση των μετάλλων χωρίς να καταστραφεί, έχοντας έτσι τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης [Kratochvil and Volesky, 1998; Gupta et al., 2000; Ahajya et al., 2003; Sar et al., 2004]. Συνεπώς, η (βιο)προσρόφηση σε φθηνά και αποτελεσματικά στερεά, όπως είναι τα παραπροϊόντα βιομάζας αποτελεί εναλλακτική λύση στις υψηλού κόστους τεχνολογίες απορρύπανσης. Στο Σχήμα 2.1 δίνονται όλες οι πιθανές λειτουργικές ομάδες που είναι ενεργές στην αντίδραση της βιοπροσρόφησης, ως binding groups για τα προσροφούμενα βαρέα, ραδιοτοξικά ή πολύτιμα μεταλλοϊόντα, τα οποία δεσμεύονται επιλεκτικά στο οξυγόνο ή το άζωτο των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης [Volesky, 2007].

Binding group	Structural formula
Hydroxyl	-OH
Carbonyl (ketone)	>C=O
Carboxyl	$\begin{array}{c} \text{-C=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
Sulfhydryl (thiol)	-SH
Sulfonate	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{-S=O} \\    \\ \text{O} \end{array}$
Thioether	>S
Amine	-NH <sub>2</sub>
Secondary amine	>NH
Amide	$\begin{array}{c} \text{-C=O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Imine	=NH
Imidazole	$\begin{array}{c} \text{-C-N-H} \\    \quad >\text{CH} \\ \text{H-C-N} \end{array}$
Phosphonate	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{-P=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
Phosphodiester	$\begin{array}{c} >\text{P=O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$

**Σχήμα 2.1:** Ενεργές λειτουργικές ομάδες στερεών προσροφητών στην αντίδραση της βιοπροσρόφησης [Volesky, 2007]

Μερικά παραδείγματα παραπροϊόντων βιομάζας που έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση χαλκού Cu(II), χρωμίου Cr(VI), μολύβδου Pb(II), καδμίου Cd(II), υδραργύρου Hg(II), ουρανίου U(VI) και άλλων μεταλλοϊόντων είναι τα εξής: φύλλα από καφέ και τσάι [Orhan and Buyukgungor, 1993], κέλυφος φουντουκιού [Cimino et al., 2000; Dakiky et al., 2002; Demirbas, 2003], κέλυφος φυσιτικού [Johnson et al., 2002; Hashem et

al., 2005], φλοιός πεύκου [Vazquez et al., 1987; Freer et al., 1989; Vazquez et al., 1994; Vazquez et al., 2002], πριονίδια [Zarraa, 1995; Ajmal et al., 1998], φλοιός από τροπικά δέντρα [Ongbu and Iweanya, 1990], φλοιός από ινδοκάρυδο [Tan et al., 1993; Babarinde, 2002], βαμβάκι [Roberts and Rowland, 1973], φλοιός ρυζιού [Low et al., 1999], υπολείμματα μήλου [Maranon and Sastre, 1991], πυρηνόξυλο [Konstantinou and Pashalidis, 2007], φλούδα μπανάνας και πορτοκαλιού [Annadurai et al., 2002], ζαχαρότευτλα [Reddad et al., 2002] και πολλά άλλα «απόβλητα» που παράγονται από αγροτικές διεργασίες και βρίσκονται σε αφθονία.

Μετά από εκτεταμένες πειραματικές μελέτες προσρόφησης, έχει αποδειχθεί ότι τα χημικά τροποποιημένα στερεά, τα οποία χρησιμοποιούνται για σκοπούς προσρόφησης, παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα (mg μετάλλου ανά g προσροφητικού στερεού) για τα προσροφούμενα μεταλλοϊόντα, σε σύγκριση με τα στερεά στη μη κατεργασμένη τους μορφή [Wan Ngah and Hanafiah, 2008]. Η χρήση οξέων, βάσεων, οξειδωτικών μέσων, θερμότητας και οργανικών ενώσεων στην τροποποίηση των στερεών, φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα, λόγω της προσθήκης καινούργιων λειτουργικών ομάδων, ή της αύξησης της επιφάνειας προσρόφησης, ενώ στις πλείστες περιπτώσεις η δέσμευση τοξικών και πολύτιμων μετάλλων στα εν λόγω στερεά επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά [Min et al., 2004; Wankasi et al., 2006; Baral et al., 2006; Chharang and Lal, 2013; Zhang et al., 2014(a)]. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται διάφορες μέθοδοι χημικής ή άλλης τροποποίησης, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές για ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας στερεών βιομάζας.

*Πίνακας 2.1: Μέθοδοι χημικής ή άλλης τροποποίησης για ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας στερεών βιομάζας*

<b>Τροποποίηση (modification- treatment)</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
<b>Heat treatment</b>	Arica et al., 2005
	Rocha et al., 2006
<b>Alkaline treatment</b>	Kapoor et al., 1999
	Min et al., 2004

	Nasir et al., 2007
<b>Oxidation</b>	Park et al., 2003
	Argun et al., 2008
	Baccar et al., 2009
<b>Chemical derivatization:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• carboxylic</li> <li>• phosphate</li> <li>• ester</li> <li>• sulfur</li> </ul>	Granja et al., 2001
	Marshall et al., 2007
	Parab et al., 2008
	Tatsuya et al., 2008
	Garg et al., 2009
	De Hoces et al., 2010
<b>Pyrolysis (activated carbon)</b>	Tong et al., 2011
	Han et al., 2013
	Samsuri et al., 2014

Οι Martin-Lara et al., το 2008, μελέτησαν τη χημεία της επιφάνειας ελαιοπυρήνων (πυρηνόξυλου) και ελαιοπυρήνων τροποποιημένων με φωσφορικό οξύ. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας έδειξαν ότι ο ελαιοπυρήνας, ο οποίος ήταν χημικά τροποποιημένος με φωσφορικό οξύ είχε τη μέγιστη ικανότητα βιοπροσρόφησης για διάφορα βαρέα μέταλλα [Martin-Lara et al., 2008]. Σύμφωνα με τα πειράματα των De Hoces et al., το 2010, ο χημικά τροποποιημένος ελαιοπυρήνας με φωσφορικό οξύ μπορεί να αφαιρέσει αποτελεσματικά ιόντα μολύβδου από υδατικά διαλύματα [De-Hoces et al., 2010]. Επιπρόσθετα, ο Oshima και οι συνεργάτες του, σε έρευνα που διεξήγαγαν το 2008, χρησιμοποίησαν βακτηριακή κυτταρίνη, την οποία κατεργάστηκαν με φωσφορικό οξύ, με σκοπό τη χρήση της στην προσρόφηση λανθανίδων, αποδεικνύοντας ότι η συγκεκριμένη χημική τροποποίηση αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού για ορισμένα μεταλλοϊόντα [Oshima et al., 2008].

Τα μέταλλα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν μέσα στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, ως προσροφούμενα είδη είναι το ευρώπιο (Eu(III)), το ουράνιο (U(VI)), ο χαλκός (Cu(II)) και το ράδιο (Ra(II)). Αξίζει να σημειωθεί, ότι το ευρώπιο χρησιμοποιήθηκε ως χημικό ανάλογο των ραδιενεργών ακτινίδων αμερικού (Am(III)) και κιουρίου (Cm(III)), επειδή δεν είναι ραδιενεργό και διαθέτει καλές φθορισμομετρικές ιδιότητες [Bleise et al., 2003]. Επιπρόσθετα, το μεταλλοϊόν του χαλκού χρησιμοποιήθηκε και ως ανάλογο των τοξικών μετάλλων καδμίου και μολύβδου.

Παρόλο που η βιβλιογραφία για την προσρόφηση του τρισθενούς ευρωπαϊού δεν είναι τόσο εκτενής, όσο για άλλα μεταλλοϊόντα, υπάρχουν αρκετές ενδιαφέρουσες μελέτες, οι οποίες αφορούν τη δέσμευση του συγκεκριμένου μετάλλου σε διάφορες επιφάνειες. Μερικά παραδείγματα αποτελούν η προσρόφηση Eu(III) σε ανόργανα στερεά, όπως καολινίτη και τιτάνια (TiO<sub>2</sub>) [Kang and Hahn, 2004; Li et al., 2004], βακτήρια και άλγη, όπως *Pseudomonas* και *Blue-green algae* [Tan et al., 2009; Kim et al., 2011], παραπροϊόντα βιομάζας, όπως πυρηνόξυλο-olive cake [Κωνσταντίνου, 2008], εμπορικά διαθέσιμο ενεργό άνθρακα [Saleem et al., 1992] και διάφορες ιονανταλλακτικές ρητίνες [Lukashova et al., 2014]. Σύμφωνα με όλες ανεξαιρέτως τις μελέτες, το pH διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στις διεργασίες προσρόφησης. Επιπρόσθετα, η επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων που πιθανόν να υπάρχουν στο προσροφητικό σύστημα, η ιοντική ισχύς, η θερμοκρασία, η μάζα του προσροφητή, η συγκέντρωση του μετάλλου και η κινητική της αντίδρασης, παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο.

Η προσρόφηση U(VI) σε επιφάνειες ανόργανων στερεών, μικροοργανισμών και οργανικής ύλης, καθώς επίσης και η επίδραση διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων στην απόδοση της προσρόφησης έχει μελετηθεί ευρέως. Μερικά παραδείγματα είναι η προσρόφηση ιόντων ουρανίου σε κολλοειδή πυριτίου και γρανίτη [Baik and Hahn, 2001; Fan et al., 2014], ορυκτά, όπως δουνίτη και αιματίτη [Elimelech et al., 1999; Konstantinou et al., 2007] και μια σειρά από βακτηρίδια, μύκητες, άλγη και κυανοβακτήρια, όπως *Rhizopus Arrizus*, *Penicillium Chrysogenum*, *Pseudomonas* [Tsezos and Volesky, 1981; Acharya et al., 2009] κ.ά., παρουσιάζοντας εξαιρετική προσροφητική ικανότητα. Περισσότερο όμως ενδιαφέρον, παρουσιάζουν οι μελέτες προσρόφησης εξασθενούς ουρανίου σε παραπροϊόντα βιομάζας-πράσινα στερεά, κυρίως αγροτικής παραγωγής, όπως ψίχα από ινδοκάρυδο (coir pith) [Parab et al., 2005], φλούδες τροπικών φυτών [Kushwaha and Sudhakar, 2013], φλούδες από πορτοκάλι [Mahmoud, 2014], φύλλα τροπικού δέντρου banyan tree [Xia et al., 2013], καθώς και ενεργοποιημένο βιοάνθρακα παρασκευασμένο

από παραπροϊόντα βιομάζας (biochars)-apricot shell activated carbon [Kumar et al., 2011; Yi et al., 2013].

Η προσρόφηση χαλκού Cu(II) έχει μελετηθεί εκτενώς κυρίως σε παραπροϊόντα βιομάζας, όπως υπολείμματα καρότου [Nasernejad et al., 2005], ίνες από φλούδα μπανάνας [Low et al., 1995], υπολείμματα μήλου [Lee et al., 1998], φρούτα από δέντρα φοίνικα [Ho and Ofomaja, 2006], υάκινθο [Buasri et al., 2012], τσόφλι αυγού [Putra et al., 2014] και φωσφορυλιωμένο φλοιό ρυζιού [Zhang et al., 2014(a)]. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, υλικά τέτοιου τύπου παρουσιάζουν ικανοποιητική προσροφητική χωρητικότητα για το μεταλλοϊόν του χαλκού. Επιπλέον, ως προσροφητικό υλικό για το εν λόγω μέταλλο, έχει χρησιμοποιηθεί ενεργός άνθρακας από το εμπόριο, ή παρασκευασμένος μέσω ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης μιας σειράς παραπροϊόντων βιομάζας [Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008]. Μερικά παραδείγματα αποτελούν η χρήση φλούδας τροπικού φυτού (*Ceiba pentandra*) [Rao et al., 2006] και φλούδας φοίνικα [Issabayeva et al., 2010], οι οποίες έχουν κατεργαστεί με πολλαπλές μεθόδους για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, η ενεργοποίηση λάσπης λυμάτων με  $ZnCl_2$  [Wang et al., 2012], καθώς και οι σπόροι από το φυτό *Tamarindus Indica* και η ενεργοποίησή τους με φωσφορικό οξύ [Suganthi, 2012].

Όσο αφορά την προσρόφηση ραδίου  $^{226}Ra$ , η υπάρχουσα βιβλιογραφία αναφέρεται σε μελέτες δέσμευσης του ραδιοτοξικού μεταλλοϊόντος σε ορυκτά και μεταλλοξειδία [Al Attar et al. 2010; Jones et al., 2011], βακτηριακή βιομάζα [Pohl and Schimmack, 2006; Zakeri et al., 2010; Tsezos and Keller, 2011] και ξυλάνθρακα [Miro et al., 2008]. Παρόλ'αυτά, όσο αφορά την προσρόφηση ραδίου σε παραπροϊόντα βιομάζας, η σχετική βιβλιογραφική έρευνα κατέληξε μόνο σε μία μελέτη που σχετίζεται με την προσρόφηση ραδίου σε ίνες από ινδοκάρυδο (coir pith) [Laili et al., 2010]. Από την άλλη πλευρά, υπάρχουν διάφορες μελέτες σχετικά με τον άλφα ή γάμμα-ραδιομετρικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης ραδίου σε υδατικά συστήματα, μετά από προσρόφηση του σε δισκία πολυαμιδίου επικαλυμμένα με οξειδίο του μαγγανίου (στρώμα  $MnO_2$ ) ή ρητίνες επικαλυμμένες με  $MnO_2$  [Surbeck, 2000; Moon et al., 2005; Karamanis et al., 2006], υποδεικνύοντας μεγάλη εκλεκτικότητα για το ράδιο, ακόμη και στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανταγωνιστικών ιόντων (π.χ. ασβεστίου). Οι συγκεκριμένες μελέτες αποτέλεσαν αφορμή για τα πειράματα χημικής τροποποίησης των παραπροϊόντων βιομάζας (ίνες κάκτου, πυρηνόξυλο) με επίστρωση  $MnO_2$  και αποτελούν ένα από τα πρωτότυπα σημεία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η **πρωτοτυπία** της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής εστιάζεται:

- Στην παρασκευή καινούργιων προσροφητικών υλικών, κατάλληλων για προσρόφηση βαρέων και ραδιοτοξικών μεταλλοϊόντων. Ειδικότερα, βασίζεται στην παρασκευή παραπροϊόντων βιομάζας ινών κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*) και πυρηνόξυλου είτε στη φυσική, είτε στη χημικά τροποποιημένη τους μορφή.
- Στην παρασκευή ενεργού άνθρακα-ενεργοποιημένου βιοάνθρακα με απανθράκωση ινών κάκτου και χημική ενεργοποίηση με νιτρικό οξύ.
- Στη μελέτη της επίδρασης διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, I, T, κ.α.) στην προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου, φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και ίνες κάκτου επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου.
- Στη μελέτη της επίδρασης διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, I, T, κ.α.) στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο βιοάνθρακα.
- Στην προσρόφηση Ra(II) σε πυρηνόξυλο στη φυσική του μορφή, στο φωσφορυλιωμένο παράγωγο και στο επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> προϊόν.

## 2.2 Μέταλλα προσρόφησης

### 2.2.1 Ευρώπιο

Το ευρώπιο (Europium-Eu) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 63 και ατομικό βάρος  $151.96 \text{ g mol}^{-1}$ . Έχει θερμοκρασία τήξης  $822 \text{ }^\circ\text{C}$ , θερμοκρασία βρασμού  $1529 \text{ }^\circ\text{C}$  και πυκνότητα  $5,24 \text{ g cm}^{-3}$ . Το στοιχείο αυτό ανήκει στην τρίτη ομάδα του περιοδικού πίνακα, στην οικογένεια των λανθανιδίων. Η σειρά αυτή περιλαμβάνει μεταλλοϊόντα γνωστά ως σπάνιες γαίες (rare earth elements-REE) και αποτελείται από τα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58 έως 71 [Krupka, 2002]. Το ευρώπιο είναι το πιο δραστικό μέταλλο από τις λανθανίδες, οξειδώνεται σε θερμοκρασία δωματίου και αντιδρά πολύ γρήγορα με το νερό, γι' αυτό συνήθως διατηρείται μέσα σε ατμόσφαιρα αργού. Επιπλέον, σχηματίζει ελαφρά ροδόχροο οξείδιο, το  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  και άλατα, τα διαλύματα των οποίων δίνουν χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Η κύρια οξειδωτική κατάσταση του ευρωπαϊού είναι +3, αλλά μπορεί να υπάρξει και ως +2 σε περιορισμένο βαθμό, στην οποία το στοιχείο είναι αναγωγικό. Ο μη τοξικός χαρακτήρας του ευρωπαϊού σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα, το καθιστά κατάλληλο μεταλλοϊόν για πειραματικές μελέτες [ $w_1$ ], ( $w$ =ηλεκτρονική διεύθυνση-βλέπε βιβλιογραφία).

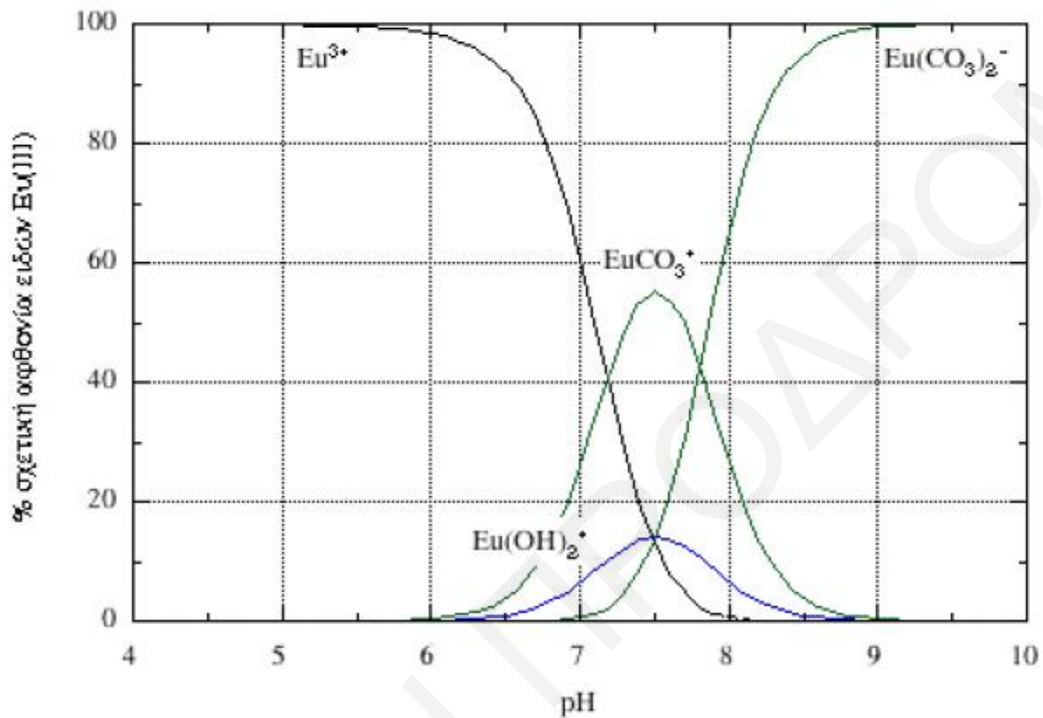
Το ευρώπιο πρωτοανιχνεύθηκε από τον Paul Emile de Lecoq Boisbaudran το 1890, ο οποίος είχε πραγματοποιήσει πειράματα με σαμάριο και γαδολίνιο, αλλά οι φασματικές γραμμές που απέκτησε, δεν αντιστοιχούσαν σε αυτά τα δύο στοιχεία. Ωστόσο, η ανακάλυψη πραγματοποιήθηκε από το Γάλλο χημικό Eugène-Anatole Demarçay το 1896, ο οποίος είχε υποψίες ότι τα δείγματα του στοιχείου σαμάριου ήταν επιρρυπασμένα με ένα άγνωστο στοιχείο, έτσι κατάφερε να απομονώσει το ευρώπιο το 1901. Όταν στις αρχές της δεκαετίας του 1960, ανακαλύφθηκε ο κόκκινος φωσφόρος, ο οποίος παράγεται με προσθήκη του ευρωπαϊού στο ορθοβαναδικό ύτριο, ήταν έτοιμος να προκαλέσει μια επανάσταση στην βιομηχανία της τηλεόρασης χρωμάτων [ $w_1$ ].

Το ευρώπιο δε βρίσκεται ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση. Εντούτοις, βρίσκεται σε μια ποικιλία μεταλλευμάτων, κυρίως bastnasite, monazite και xenotime. Τα μεταλλεύματα αυτά περιέχουν διαφορετικά μείγματα μετάλλων σπάνιων γαιών, τα οποία είναι στοιχεία από το λανθάνιο μέχρι το λουτήτιο στον περιοδικό πίνακα. Η πλειοψηφία των μετάλλων γαιών παράγεται σήμερα από την Κίνα, σε ποσότητες συνολικού ύψους 70.000 τόνων ετησίως, ενώ οι Ηνωμένες Πολιτείες παράγουν περίπου 5.000 τόνους ευρώπιο ετησίως [ $w_2$ ].

Αξίζει να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής ειδών, το οποίο δίνεται στο

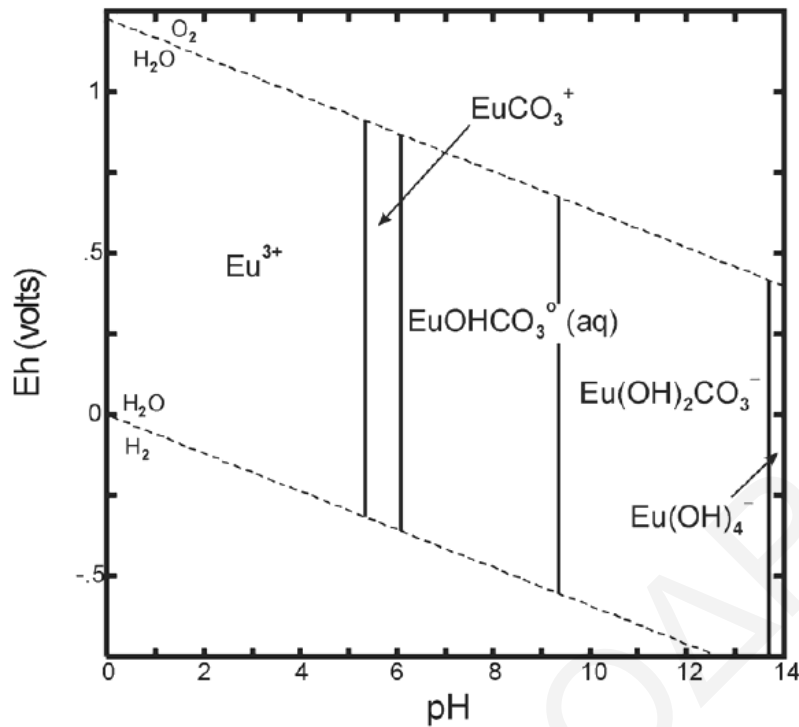


Σχήμα 2.2, το ευρώπιο παρουσιάζει απλή χημική συμπεριφορά στα υδατικά συστήματα. Συγκεκριμένα, σε pH μικρότερο του 7, που είναι το pH διεξαγωγής των πλείστων πειραμάτων, βρίσκεται κατεξοχήν υπό τη μορφή του απλού ενυδατωμένου ιόντος τρισθενούς ευρωπαϊού,  $\text{Eu(III)}$  [Krupka, 2002].



**Σχήμα 2.2:** Διάγραμμα κατανομής ειδών του ευρωπαϊού σε υδατικά διαλύματα ως συνάρτηση του pH

Οι Krupka et al. (2002), εξέτασαν την υδατική χημεία του ευρωπαϊού, η οποία είναι γενικά σύμφωνη με τις τάσεις και των άλλων REE με οξειδωτική κατάσταση III, που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με υποκαταστάτες δότες οξυγόνου, και ειδικότερα με χηλικούς υποκαταστάτες. Συγκεκριμένα, με υποκαταστάτες όπως υδροξείδια, θειικά, ανθρακικά, φωσφορικά ιόντα και ιόντα φθορίου, το ευρώπιο σχηματίζει ισχυρά σύμπλοκα, ενώ σχηματίζει ασθενή σύμπλοκα με ιόντα χλωρίου και νιτρικά ιόντα. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η υδρόλυση του  $\text{Eu(III)}$  δεν υφίσταται σε τιμές pH μικρότερες του 7. Με αύξηση του pH σε μεγαλύτερες τιμές, η υδρόλυση του  $\text{Eu(III)}$  περιλαμβάνει τα είδη:  $\text{Eu(OH)}_2^+$ ,  $\text{Eu(OH)}_3(\text{aq})$ , και  $\text{Eu(OH)}_4^-$ . Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα Eh-pH, στο οποίο διακρίνονται τα κυρίαρχα είδη του ευρωπαϊού στο εύρος pH 0-14. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, τα κυρίαρχα είδη του ευρωπαϊού σε όξινο pH είναι το τρισθενές ιόν ευρωπαϊού,  $\text{Eu}^{3+}$ . Ωστόσο, σε τιμές pH 5 έως 14, τα κύρια υδατικά είδη ευρωπαϊού είναι τα ανθρακικά σύμπλοκα.



**Σχήμα 2.3:** Διάγραμμα Eh-pH του ευρωπίου-(Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 25 °C και σε συγκέντρωση  $10^{-15}$  M ευρωπίου στην παρουσία διαλυμένων χλωριούχων, νιτρικών και ανθρακικών)[Krupka et al., 2002]

Το Eu(III) χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ως χημικό ομόλογο των τρισθενών ακτινίδων γαίων Am(III) και Cm(III), επειδή παρουσιάζει παρόμοια χημική συμπεριφορά σε υδατικά διαλύματα και έχει το πλεονέκτημα του ότι δεν είναι ραδιενεργό. Επιπλέον, παρουσιάζει πολύ καλές φασματοσκοπικές ιδιότητες.

### 2.2.2 Ουράνιο

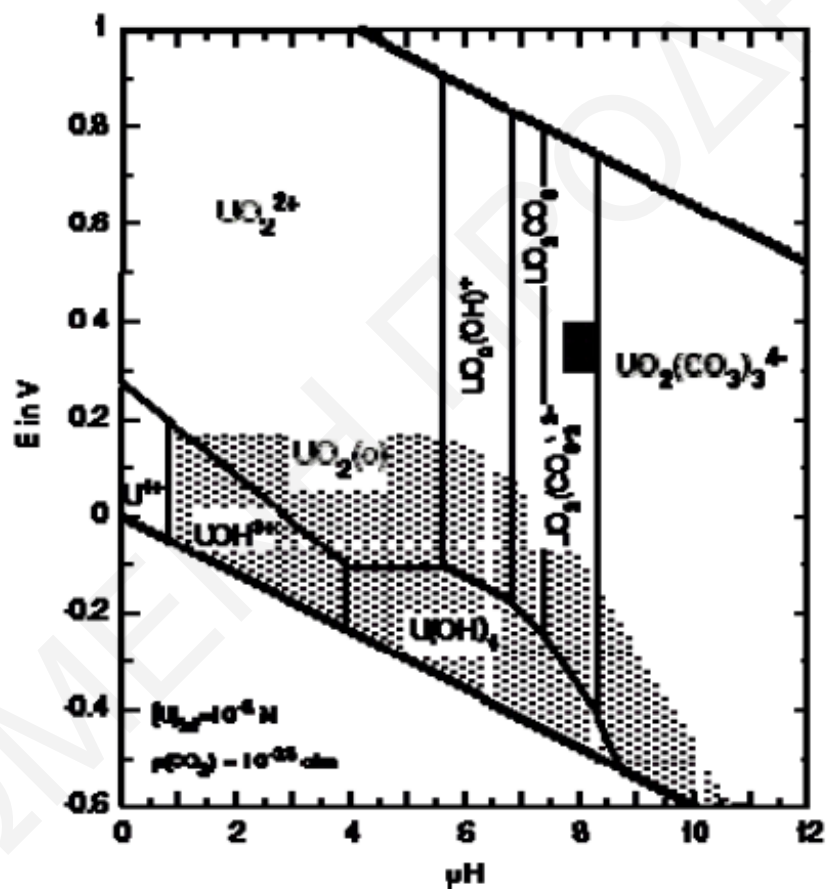
Το ουράνιο (Uranium-U) είναι ένα φυσικό, ραδιενεργό στοιχείο, το οποίο ανήκει στην ομάδα των ακτινίδων που χαρακτηρίζονται από πλήρωση της υποστοιβάδας 5f. Χαρακτηρίζεται ως το βαρύτερο από όλα τα φυσικά στοιχεία [Kalin et al., 2005], έχει ατομικό αριθμό 92, ατομικό βάρος  $238.029 \text{ g mol}^{-1}$ , σημείο τήξης  $1132.3 \text{ }^\circ\text{C}$  και σημείο βρασμού  $3818 \text{ }^\circ\text{C}$ . Το φυσικό ουράνιο αποτελεί μείγμα τριών ραδιενεργών ισοτόπων με μαζικούς αριθμούς 238, 235 και 234 με αναλογία 99.275 %, 0.72 %, και 0.0054 %, αντίστοιχα. Ανακαλύφθηκε το 1789 από το Γερμανό χημικό Martin Klaproth, ο οποίος του έδωσε το όνομα αυτό από τον πλανήτη Ουρανό που είχε ανακαλυφθεί το 1781 και απομονώθηκε σαν μέταλλο το 1841 από τον Eugene-Melchior Peligot. Το ουράνιο αποτελεί τοξικό και ραδιενεργό μέταλλο με χρόνο ημιζωής  $4.5 \times 10^9$  χρόνια. Η ραδιενεργός

του φύση ανακαλύφθηκε το 1896 από τον Γάλλο φυσικό Henri Becquerel [Μανουσάκη, 1994].

Όπως είναι γνωστό, το ουράνιο βρίσκεται τόσο σε ωκεανούς, θάλασσες, ποταμούς και λίμνες, όσο και σε διάφορα ορυκτά και εδάφη [Shawky et al., 2005]. Συγκεκριμένα, ο φλοιός της γης περιέχει περίπου  $10^{14}$  τόνους ουρανίου, ενώ οι ωκεανοί  $10^{10}$  τόνους. Οι συγκεντρώσεις του ουρανίου στο γρανίτη κυμαίνονται περίπου μεταξύ 2-20 ppm, ενώ ψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου συναντώνται σε εδάφη που σχετίζονται με φωσφορικά αποθέματα. Στον αέρα το ουράνιο υπάρχει στη μορφή σκόνης με ενεργότητα  $2 \mu\text{Bq m}^{-3}$ . Το υδατικό ουράνιο προέρχεται από το ουράνιο που διαλύεται από τα πετρώματα και το έδαφος. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του ουρανίου στους ποταμούς και τις λίμνες κυμαίνεται από 0.2-0.6 ppb. Αντιθέτως, το θαλάσσιο νερό έχει σχετικά σταθερή συγκέντρωση ουρανίου που κυμαίνεται γύρω στα 5 ppb. Η συγκέντρωση του ουρανίου στη θάλασσα, είναι σχεδόν σταθερή και ομοιόμορφη, επειδή το ποσό του στοιχείου που μεταφέρεται στη θάλασσα από τους ποταμούς και τα ατμοσφαιρικά σωματίδια, αντισταθμίζεται από τη διάχυση του ουρανίου σε ανοξικά ιζήματα και την αλληλεπίδρασή του με κολλοειδή σωματίδια, τα οποία αντιπροσωπεύουν τους κύριους μηχανισμούς απομάκρυνσης του ουρανίου από το θαλάσσιο νερό [Konstantinou and Pashalidis, 2004].

Σε υδατικά διαλύματα, το ουράνιο μπορεί να υπάρξει στις οξειδωτικές καταστάσεις III, IV, V και VI. Σε φυσικά υδατικά συστήματα όμως, ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόνο οι οξειδωτικές καταστάσεις IV και VI, καθώς το U(V) είναι ασταθές [Runde, 2000] και οξειδώνεται εύκολα σε U(VI) ή ανάγεται εύκολα σε U(IV). Συγκεκριμένα, σε ορυκτά και εδάφη σταθεροποιείται κυρίως ως U(IV) και στα υδατικά συστήματα ως U(VI). Η χημική συμπεριφορά του ουρανίου σε φυσικά υδατικά συστήματα επηρεάζεται σημαντικά από το οξειδοαναγωγικό δυναμικό Eh και το pH των συστημάτων, τα οποία καθορίζουν την πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση του ουρανίου και τα χημικά του είδη σε αυτά [Konstantinou and Pashalidis, 2004]. Αλλαγές του pH προκαλούν υδρόλυση του ουρανίου, η οποία μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα του και να οδηγήσει σε σχηματισμό απλών προϊόντων υδρόλυσης (απλά και σύνθετα σύμπλοκα) ή πολυπυρηνικών ειδών και κολλοειδών σωματιδίων (ειδικότερα σε ψηλές συγκεντρώσεις). Επιπλέον, τα ανθρακικά, τα οποία αποτελούν ένα από τους πλέον διαδεδομένους φυσικούς υποκαταστάτες στο περιβάλλον, μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό σταθερών συμπλόκων με το ουράνιο και συνεπώς σε αύξηση της διαλυτότητας του, καθώς παρουσιάζουν μεγάλη χημική συγγένεια προς το στοιχείο αυτό [Konstantinou and Pashalidis, 2004].

Στο Σχήμα 2.4 δίνεται το διάγραμμα Eh-pH του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα, στο οποίο παρουσιάζονται οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησης με ανθρακικά που καθορίζουν τη χημεία του στοιχείου. Σε χαμηλές τιμές pH, το ουράνιο υπάρχει στη μορφή του κατιόντος ουρανυλίου ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), ενώ σε υψηλότερες τιμές pH παρουσιάζεται σταθεροποίηση των ανθρακικών του ειδών [Guillaumont et al., 2003; Wazne et al., 2006]. Το ιόν του ουρανυλίου έχει χαρακτηριστική δομή διπυραμίδας και αρκετά μεγάλο μέγεθος. Γύρω από το μέταλλο μπορούν να ενωθούν 4-6 υποκαταστάτες, ώστε το ουράνιο να παρουσιάζει αριθμό σύνταξης 6-8. Οι δομές αυτές παρουσιάζουν μορφή τέτρα- πέντα ή και εξαγωνικής διπυραμίδας, με τους υποκαταστάτες στο ισημερινό επίπεδο ή εναλλακτικά πάνω και κάτω από αυτό [Σικαλίδης, 1991].



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα Eh-pH ουρανίου σε υδατικά διαλύματα [Konstantinou and Pashalidis, 2004]

### 2.2.3 Χαλκός

Ο χαλκός (Copper-Cu) ανήκει στα μέταλλα μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 29 και ατομική μάζα 63.54, ενώ πήρε το όνομα του από το νησί της Κύπρου (cuprium-cuprum). Επιπλέον, ο χαλκός είναι όλκιμο και ελατό μέταλλο, με σημείο τήξεως  $1083.4\text{ }^\circ\text{C}$  και σημείο ζέσεως  $2582\text{ }^\circ\text{C}$ . Ο χαλκός αποτελεί καλό αγωγό του

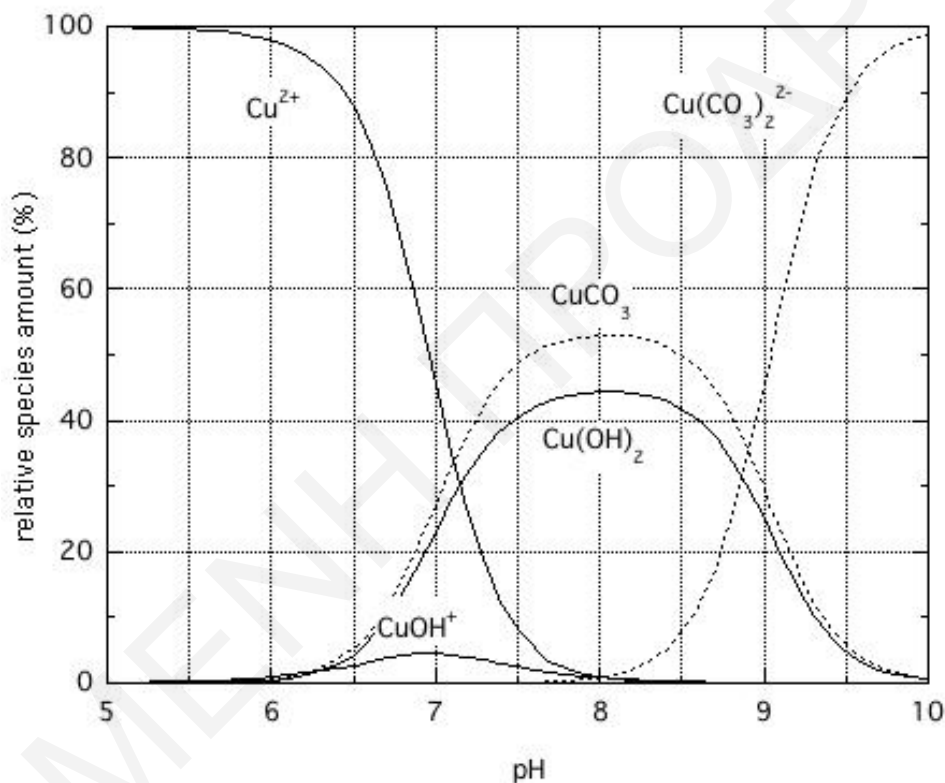
ηλεκτρισμού και της θερμότητας. Στη φύση βρίσκεται ως μίγμα δύο σταθερών ισοτόπων: του Cu-63 (69,09%) και του Cu-65 (30,91%), ενώ είναι γνωστά και τα ραδιοϊσότοπα του με μαζικούς αριθμούς 58 και 68 [ $w_3$ ].

Ο χαλκός βρίσκεται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Cu(I) και Cu(II). Στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από το οξείδιο του, που μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό προσδίδοντας του πρασινωπό χρώμα. Τα κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης, ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης, όπου τα δυο τελευταία είναι ημιπολύτιμοι λίθοι, ενώ τα κυριότερα κράματα του είναι ο ορείχαλκος και ο μπρούντζος [ $w_3$ ]. Από το μεταλλοϊόν του χαλκού προκύπτουν δύο σειρές ενώσεων, αυτές που προέρχονται από το μονοσθενή χαλκό και άλλες που προέρχονται από το δισθενή χαλκό. Στην πρώτη κατηγορία, όπου ανήκουν οι λιγότερο σταθερές ενώσεις και ενώσεις χαλκού που οξειδώνονται εύκολα, περιλαμβάνονται ο θειούχος χαλκός ( $CuS_2$ ), και το οξείδιο του χαλκού ( $Cu_2O$ ), το οποίο χρησιμοποιείται ως προστατευτικό χρώμα για τα ύφαλα μέρη των πλοίων, επειδή εμποδίζει το σχηματισμό θαλάσσιας βλάστησης. Από τις σταθερότερες ενώσεις του χαλκού είναι και το  $CuO$ , το οποίο είναι χρήσιμο στην βιομηχανία γυαλιού και σμάλτου, επειδή προσδίδει σε αυτά γαλαζοπράσινο χρώμα. Ο χαλκός διαθέτει αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα τη στρατιωτική βιομηχανία [Yang et al., 2006]. Παράλληλα, ο μεταλλικός χαλκός και το οξείδιο του χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, κυρίως οξείδωσης, ενώ ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό του γυαλιού [Yang et al., 2006].

Η ρύπανση από χαλκό προκύπτει κυρίως από την εξόρυξη και την τήξη του χαλκού, τις κατασκευές από ορείχαλκο, τις βιομηχανίες ηλεκτρόλυσης και την υπερβολική χρήση του χαλκού σε γεωργικά σκευάσματα. Ο χαλκός μαζί με το αρσενικό και τον υδράργυρο έχουν σχετικά την υψηλότερη τοξικότητα για τα θηλαστικά, ενώ η συνεχής εισπνοή χαλκού που περιέχεται σε ψεκασμούς συνδέεται με αύξηση του καρκίνου των πνευμόνων. Επίσης, η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση χαλκού στο πόσιμο νερό είναι μικρότερη από  $3000 \mu\text{g dm}^{-3}$  [Rao et al., 2006].

Ο χαλκός στο φυσικό περιβάλλον και κάτω από οξειδωτικές συνθήκες είναι σταθερός ως Cu(II) και επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χημικό ανάλογο βαρέων μεταλλοϊόντων με σπουδαία περιβαλλοντική σημασία, όπως για παράδειγμα του καδμίου Cd(II) και του μολύβδου Pb(II).

Η μελέτη του χαλκού στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έγινε λόγω του ότι κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, το μεταλλοϊόν είναι ιονισμένο ποσοτικά ( $\text{Cu(II)}$ ) και μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή του με ποτενσιομετρικές μετρήσεις. Από το διάγραμμα κατανομής ειδών του χαλκού (Σχήμα 2.5), το οποίο ισχύει για τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, φαίνεται ότι για pH μικρότερο από 6, το κυρίαρχο είδος του μετάλλου στα υδατικά διαλύματα είναι το δισθενές κατιόν  $\text{Cu}^{2+}$ . Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 6, το μεταλλοϊόν του χαλκού αρχίζει να υδρολύεται δημιουργώντας υδροξοσύμπλοκα, ενώ σε υψηλές τιμές pH σχηματίζει σύμπλοκα με ανθρακικούς υποκαταστάτες [Baes and Mesmer, 1986].



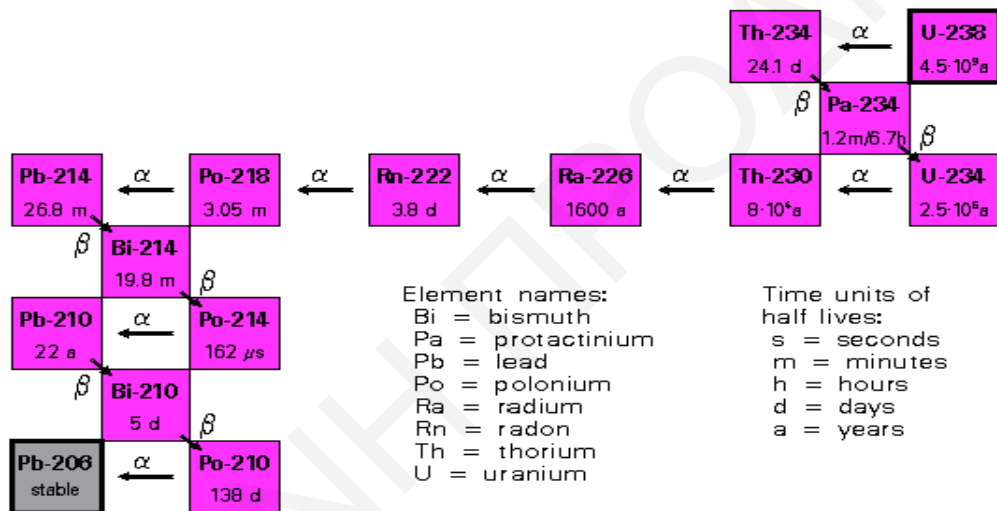
Σχήμα 2.5: Διάγραμμα κατανομής ειδών του χαλκού σε υδατικά διαλύματα

#### 2.2.4 Ράδιο

Το ράδιο (Radium-Ra) ανήκει στη δεύτερη ομάδα του περιοδικού πίνακα, τις αλκαλικές γαίες με ατομικό αριθμό 88. Ανακαλύφθηκε το 1898 από το ζεύγος Marie Sklodowska-Curie και Pierre Curie στη μορφή χλωριούχου ραδίου, το οποίο απομόνωσαν από ένα ορυκτό ουρανίου που φέρει το όνομα πισσουρανίτης. Η ανακάλυψη αυτή δημοσιεύτηκε και επικυρώθηκε πέντε μέρες αργότερα στη Γαλλική Ακαδημία Επιστημών (French Academy of Sciences). Το ράδιο απομονώθηκε στη μεταλλική του μορφή σε

μεταγενέστερο στάδιο, το 1910, επίσης από την Curie και το συνεργάτη της Andre-Louis Debierne. Λόγω της ραδιενεργής του φύσεως, χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στον τομέα της ιατρικής και φαρμακευτικής βιομηχανίας [IAEA, 1984]. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε για φθορισμό των δεικτών των ρολογιών και διάφορων οργάνων [IAEA, 2010].

Το ράδιο είναι θυγατρικό προϊόν της σειράς διάσπασης του ουρανίου (Σχήμα 2.6) [EVS, 2005], συνεπώς βρίσκεται σε όλα τα ορυκτά του ουρανίου, όπως ο καρνοτίτης και ο πισσουρανίτης. Έχουν αναφερθεί 25 διαφορετικά ισότοπα του ραδίου, από τα οποία τα μόνο τα τέσσερα συναντώνται στη φύση:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  και  $^{224}\text{Ra}$ . Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται ο τρόπος διάσπασης των πυρήνων αυτών, οι χρόνοι ημιζωής καθώς και οι μητρικοί τους πυρήνες [USEPA, 2004].

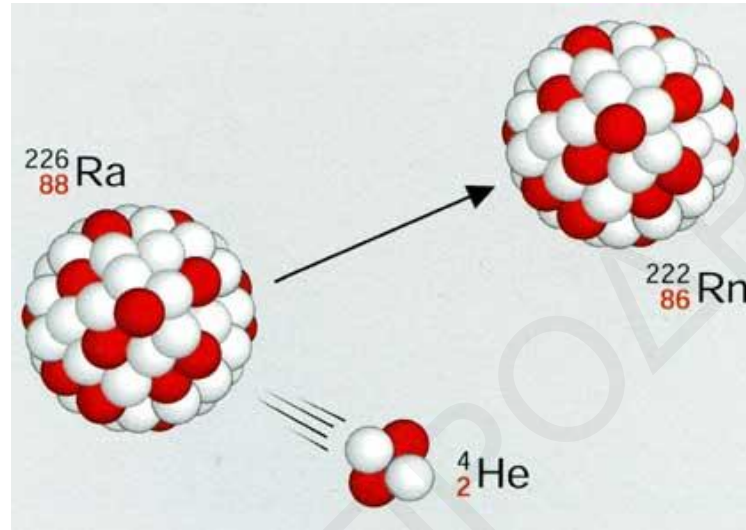


Σχήμα 2.6: Σειρά διάσπασης ουρανίου  $^{238}\text{U}$  [EVS, 2005]

Πίνακας 2.2: Φυσικά ισότοπα ραδίου, τρόπος διάσπασης πυρήνων, χρόνος ημιζωής και μητρικός πυρήνας [USEPA, 2004]

Ισότοπο	Τρόπος διάσπασης	Χρόνος Ημιζωής	Μητρικός πυρήνας
$^{223}\text{Ra}$	$\alpha, \gamma$	11.4 days	$^{235}\text{U}$
$^{224}\text{Ra}$	$\alpha, \gamma$	3.66 days	$^{232}\text{Th}$
$^{226}\text{Ra}$	$\alpha, \gamma$	1600 years	$^{238}\text{U}$
$^{228}\text{Ra}$	$\beta$	5.75 years	$^{232}\text{Th}$

Το  $^{226}\text{Ra}$ , ο πυρήνας του οποίου σχάζεται και παράγει α σωματίδια, καθώς και το αέριο στοιχείο ραδόνιο (Σχήμα 2.7) [w4], θεωρείται ένα από τα πιο σημαντικά ραδιοστοιχεία με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Η σημαντικότητά του έγκειται στο γεγονός ότι έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής, καθώς και στην αφθονία του μητρικού του πυρήνα  $^{238}\text{U}$ .

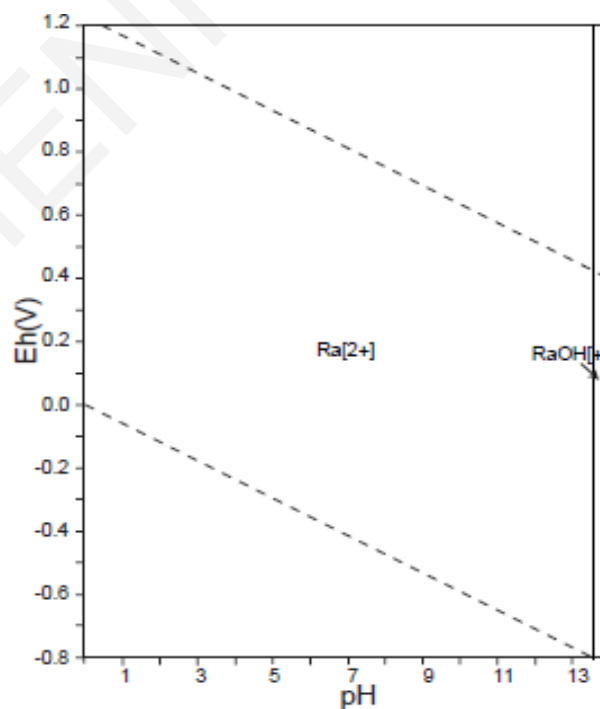


Σχήμα 2.7: α-ραδιενεργή διάσπαση  $^{226}\text{Ra}$  [w4]

Το ραδόνιο ( $^{222}\text{Rn}$ ) είναι αέριο ραδιοϊσότοπο και κατά συνέπεια μπορεί να διαφύγει από το έδαφος απ' όπου σχηματίζεται. Από τη στιγμή που παράγεται το ραδόνιο, διαφεύγει από τους πόρους και τις ρωγμές των πετρωμάτων και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα, όπου διαχέεται με μεγάλη ταχύτητα. Το ραδόνιο και τα θυγατρικά του ισότοπα μπορούν να υπεισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή. Οι ραδιολογικές επιπτώσεις στον πνευμονικό ιστό οφείλονται κυρίως στα θυγατρικά του ραδονίου, παρά στο ίδιο το ραδόνιο. Για το λόγο ότι είναι χημικά αδρανές και ο χρόνος ημιζωής του είναι σχετικά μεγάλος σε σύγκριση με το χρόνο της αναπνοής, μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό από το εισπνεόμενο ραδόνιο διασπάται μέσα στους πνεύμονες. Αντίθετα, τα τέσσερα θυγατρικά του ραδονίου ( $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  και  $^{214}\text{Po}$ ) δεν είναι αδρανή αέρια και αμέσως μετά το σχηματισμό τους προσροφώνται σε σωματίδια που όταν εισπνέονται μαζί με τον αέρα επικάθονται στο πνευμονικό επιθήλιο, προκαλώντας βλάβες στις ευαίσθητες κυψελίδες του πνεύμονα [Potter, 2011]. Η καρκινογενής δράση του ραδονίου επικυρώθηκε και από τον οργανισμό IARC (International Agency for Research on Cancer) [Smith and Amonette, 2006].



Το ράδιο υπάρχει στα φυσικά συστήματα μόνο στην οξειδωτική κατάσταση +2. Στο εύρος pH 3-10, το κυρίαρχο είδος σε φυσικά νερά είναι το ιόν  $Ra^{2+}$ , όπως φαίνεται από το διάγραμμα Eh-pH που δίνεται στο Σχήμα 2.8 [Takeno, 2005], ενώ σε νερά που περιέχουν θειικά άλατα ασβεστίου, βαρίου και στροντίου, οι συγκεντρώσεις του διαλυμένου στο υπέδαφος ραδίου επηρεάζονται αισθητά. Συγκριτικά με άλλες αλκαλικές γαίες, το ράδιο δεσμεύεται (προσροφάται) με τη μεγαλύτερη ισχύ σε μεταλλεύματα αργύλου με ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Για το λόγο αυτό, η προσρόφηση επηρεάζεται κυρίως από την ιοντική ισχύ, καθώς και την παρουσία ανταγωνιστικών ειδών-ιόντων, όπου η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί μείωση της προσρόφησης του ραδίου. Επιπρόσθετα, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι το ράδιο προσροφάται ισχυρά σε οξείδια μετάλλων (π.χ.  $MnO_2$ ) και οργανική ύλη στο υπέδαφος π.χ. χουμικά οξέα ή μικροοργανισμούς, κυρίως σε ουδέτερες ή αλκαλικές τιμές pH [USEPA, 2004]. Με βάση συγκεκριμένες μελέτες, το ράδιο σε σύγκριση με τις υπόλοιπες αλκαλικές γαίες, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγγένεια για προσρόφηση σε μεταλλεύματα αργύλου, με ιονανταλλαγή, σύμφωνα με την εξής σειρά:  $Ra^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  [Sposito, 2008]. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε από τους ερευνητές στην ιοντική ακτίνα των αλκαλικών γαίων [Davis and Kent, 1990]. Το ράδιο έχει τη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα, με αποτέλεσμα να υδρολύεται σε μικρότερο ποσοστό από τις υπόλοιπες αλκαλικές γαίες. Συνεπώς, είναι περισσότερο διαθέσιμο για προσρόφηση.



Σχήμα 2.8: Διάγραμμα Eh-pH του ραδίου [Takeno, 2005]

### 2.3 Η αντίδραση της προσρόφησης

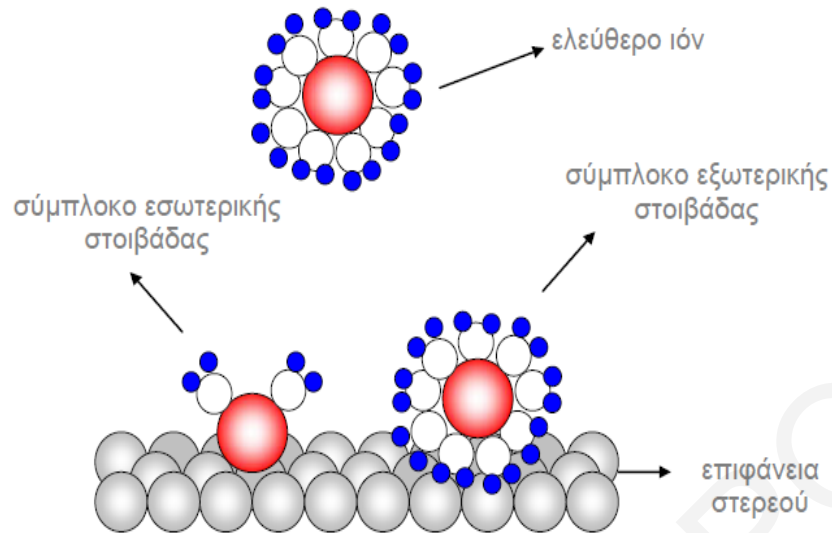
Όπως έχει προαναφερθεί, η προσρόφηση σε επιφάνειες οργανικών και ανόργανων στερεών αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης βαρέων μεταλλοειδών και ραδιονουκλιδίων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Προσρόφηση στα υδατικά συστήματα ορίζεται ως η συσσώρευση διαλυμένων ουσιών στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρής και στερεής φάσης και διακρίνεται με βάση τους μηχανισμούς ή τις δυνάμεις που την χαρακτηρίζουν σε:

**Φυσική προσρόφηση:** μη εξειδικευμένη αλληλεπίδραση, κατά την οποία οι δυνάμεις έλξης που συγκρατούν τις διαλυμένες ουσίες στην επιφάνεια του στερεού οφείλονται σε σχετικά ασθενείς, μεγάλης εμβέλειας δυνάμεις Van der Waals. Η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια πρόδρομη κατάσταση της χημικής προσρόφησης.

**Χημική προσρόφηση:** χημική αλληλεπίδραση, η οποία αποδίδεται σε χημικό δεσμό μεταξύ των διαλυμένων ειδών και ενός ή περισσοτέρων ατόμων της επιφάνειας του στερεού (δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας).

**Ηλεκτροστατική προσρόφηση:** διεργασία, κατά την οποία τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα έλκονται από την αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια (δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας) [Silbey et al, 2005].

Στα σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας το ιόν παραμένει ενυδατωμένο και δεν ενώνεται άμεσα με την επιφάνεια. Η προσρόφηση στηρίζεται σε ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικά φορτισμένου ιόντος στο διάλυμα και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας (ή αντίστροφα). Στα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας τα ιόντα δεσμεύονται άμεσα από τις επιφανειακές ομάδες. Ο δεσμός είναι γενικά ισχυρός και δεν εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι, ένα κατιόν μπορεί να προσροφηθεί σε μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια (Σχήμα 2.9).



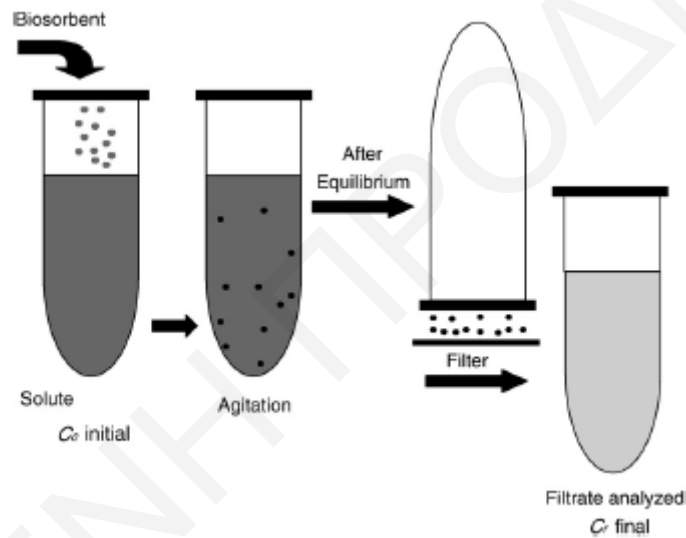
**Σχήμα 2.9:** Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας [Κωνσταντίνου, 2008]

Το φορτίο κάθε επιφάνειας καθορίζεται από την τιμή του pH, γι'αυτό άλλωστε ο παράγοντας pH θεωρείται η πιο σημαντική παράμετρος στην αντίδραση της προσρόφησης. Η τιμή του pH, στην οποία η συγκέντρωση των θετικών φορτίων ισούται με την αντίστοιχη των αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια, έχει ως αποτέλεσμα το καθαρό φορτίο στην επιφάνεια να είναι μηδέν. Η τιμή αυτή είναι χαρακτηριστική για κάθε στερεό και ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (Zero Point of Charge-PZC) [Langmuir, 1997]. Σε τιμές pH μικρότερες από το PZC, η επιφάνεια αποτελεί ισχυρό προσροφητή για ανιόντα, ενώ συμβαίνει το αντίθετο σε τιμές pH μεγαλύτερες από το PZC [USEPA, 2004].

### 2.3.1 Πειραματική μέθοδος μελέτης της βιοπροσρόφησης - Πειράματα batch

Για τη μελέτη της αντίδρασης της βιοπροσρόφησης (αλλά και της προσρόφησης), η πιο διαδεδομένη μέθοδος, η οποία χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα από πολλούς ερευνητές είναι η μέθοδος batch. Μια σχηματική απεικόνιση της μεθόδου αυτής βρίσκεται στο Σχήμα 2.10 [Vijayaraghavan and Yun, 2008]. Η πειραματική μέθοδος batch εστιάζει στη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τη βιοπροσρόφηση, οι οποίοι είναι σημαντικοί για την αξιολόγηση της πλήρους δυνατότητας προσρόφησης ενός βιολογικού υλικού. Οι παράγοντες αυτοί είναι το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς, η αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος (προσροφούμενου είδους) στο διάλυμα, η ποσότητα του βιοπροσροφητή, η θερμοκρασία και η πιθανή ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων ή ενώσεων. Έχει παρατηρηθεί ότι η επίδραση του pH είναι μείζονος σημασίας και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία της βιοπροσρόφησης.

Στη μέθοδο batch ο βιοπροσροφητής προστίθεται στο διάλυμα που περιέχει την προς προσρόφηση ουσία, δηλαδή το μέταλλο/ραδιονουκλίδιο. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση και όταν στο σύστημα αποκατασταθεί ισορροπία, πραγματοποιείται φιλτράρισμα του μείγματος. Το διάλυμα που απομένει αναλύεται περαιτέρω για εύρεση του ποσοστού του μετάλλου που έχει προσροφηθεί, αλλά και για εξέταση της επίδρασης των παραμέτρων που έχουν αναφερθεί πιο πάνω [Vijayaraghavan and Yun, 2008]. Ανάλογα με τη φύση και την τοξικότητα του μεταλλοϊόντος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι ανάλυσης της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος που προσροφάται, όπως Ατομική Φασματοσκοπία, α-Ραδιομετρία, γ-Ραδιομετρία κ.α.



*Σχήμα 2.10: Σχηματική απεικόνιση της βιοπροσρόφησης με τη μέθοδο batch [Vijayaraghavan and Yun, 2008]*

### 2.3.2 Θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της αντίδρασης της προσρόφησης βαρέων και ραδιοτοξικών μεταλλοϊόντων σε διάφορες επιφάνειες

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, υπάρχουν διάφορα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής των αντιδράσεων προσρόφησης, από τα οποία μπορούν να εξαχθούν διάφορα συμπεράσματα που αφορούν πιθανούς μηχανισμούς που εμπλέκονται στις εν λόγω αντιδράσεις. Τέτοια είναι το γραμμικό μοντέλο  $K_d$ , καθώς και τα μοντέλα ισοθέρμων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Raduskevich [Ho et al., 2002].

### 2.3.2.1 Γραμμική ισοθερμος προσρόφησης-Συντελεστής Κατανομής $K_d$

Στις μελέτες προσρόφησης, το απλούστερο μέγεθος που αποτελεί μέτρο της χημικής συγγένειας του μετάλλου για το αντίστοιχο υπόστρωμα, στο οποίο ροφείται είναι ο συντελεστής κατανομής  $K_d$ . Ο συντελεστής  $K_d$  είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού, προς τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας και εκφράζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 2.1. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος συντελεστής μεταβάλλεται σημαντικά από την επίδραση μιας σειράς φυσικοχημικών παραμέτρων όπως του pH, της ιοντικής ισχύος, της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, της μάζας του προσροφητή, της θερμοκρασίας, του χρόνου επαφής μεταξύ μεταλλοϊόντος και προσροφητικού υλικού, καθώς και της παρουσίας ανταγωνιστικών μεταλλοϊόντων και συμπλοκοποιητικών υποκαταστατών [USEPA, 1999].

$$q = K_d C_e$$

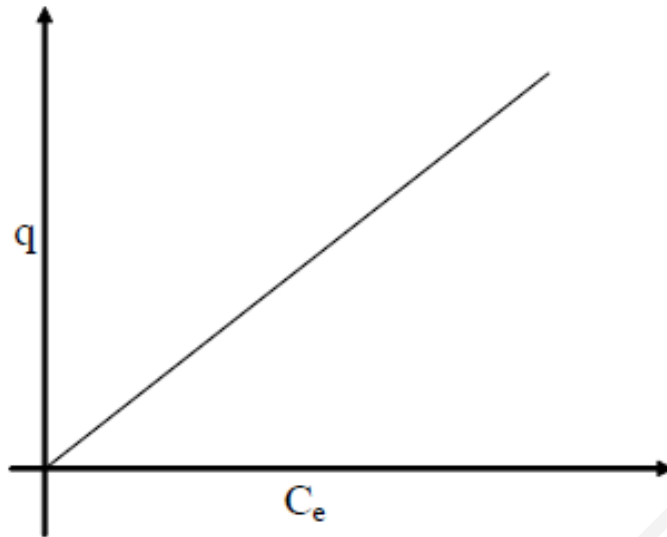
(Εξίσωση 2.1)

Όπου:

$q$ : συγκέντρωση του μετάλλου/ραδιονουκλιδίου που προσροφάται στο στερεό ( $\text{mol kg}^{-1}$ )

$C_e$ : συγκέντρωση ισορροπίας του μετάλλου/ραδιονουκλιδίου στο διάλυμα ( $\text{mol l}^{-1}$ )

Ο γραμμικός συντελεστής  $K_d$  εξαρτάται από τη φύση του προσροφημένου είδους, τις ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού και τη σύσταση του διαλύματος. Χρησιμοποιείται πολύ συχνά σε λογισμικά υπολογισμού κατανομής ειδών, αλλά και λογισμικά μοντέλων διασποράς ρύπων (π.χ. μεταλλοϊόντων). Το γεγονός ότι είναι γραμμική σταθερά και δεν εμπεριέχει άλλες μεταβλητές, εκτός από τη συγκέντρωση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων, την καθιστά απλή και εύχρηστη σε υπολογιστικούς αλγόριθμους και λογισμικά. Ο υπολογισμός των συντελεστών κατανομής  $K_d$  στις αντιδράσεις προσρόφησης, αποσκοπεί αφενός στην εξακρίβωση της χημικής συγγένειας του μεταλλοϊόντος προς την επιφάνεια στην οποία προσροφάται και αφετέρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μελέτες αξιολόγησης πιθανής περιβαλλοντικής ρύπανσης, με βάση την κατανομή τοξικών μεταλλοϊόντων στα υδατικά συστήματα και το υπέδαφος. Επιπρόσθετα, οι συντελεστές  $K_d$  υπολογίζονται και για σκοπούς σύγκρισης με τις ήδη υπάρχουσες τιμές της βιβλιογραφίας. Στο Σχήμα 2.11 δίνεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα γραμμικής ισοθέρμου προσρόφησης [USEPA, 1999].



Σχήμα 2.11: Γραμμική Ισόθερμος Προσρόφησης [Κωνσταντίνου, 2008]

### 2.3.2.2 Ισόθερμος Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την περιγραφή μονοστρωματικής προσρόφησης αερίου σε επιφάνεια στερεού. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και σε υδατικά διαλύματα ακολουθώντας ορισμένες παραδοχές. Θεωρώντας ότι η ολική συγκέντρωση διαθέσιμων θέσεων του στερεού για προσρόφηση είναι  $q_{\max}$ , η συγκέντρωση των θέσεων στις οποίες το είδος  $i$  έχει προσροφηθεί είναι  $q$  και η συγκέντρωση των μη κατειλημμένων θέσεων από το  $i$  είναι  $C_{K,\Theta}$ , η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως:

$$q = K_L C_e C_{K,\Theta} \Rightarrow K_L = \frac{q}{C_e C_{K,\Theta}} \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

Αντικαθιστώντας  $q_{\max} = q + C_{K,\Theta} \Rightarrow C_{K,\Theta} = q_{\max} - q$  έχουμε  $K_L = \frac{q}{C_e (q_{\max} - q)}$  και

λύνοντας την εξίσωση ως προς  $q$  προκύπτει η εξίσωση της ισόθερμου Langmuir:

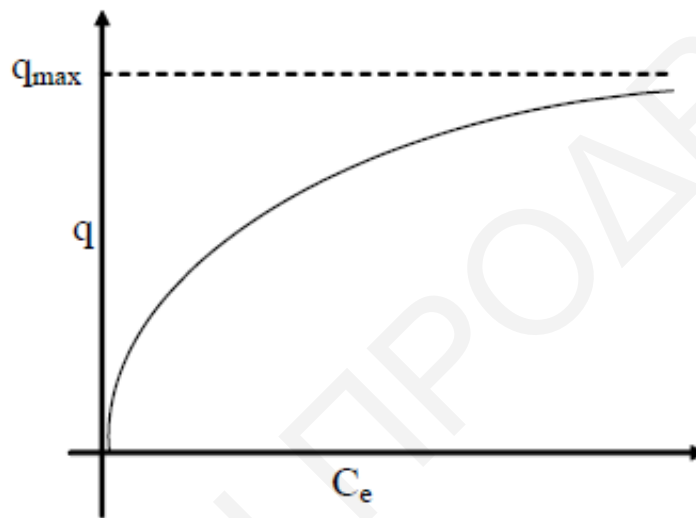
$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Εξίσωση 2.3})$$

Η ισόθερμος Langmuir μπορεί να μετασχηματιστεί σε γραμμική εξίσωση (Εξίσωση 2.4), με σκοπό την κατασκευή του γραφήματος  $1/q$  ως συνάρτηση του  $1/C_e$ , από το οποίο μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά Langmuir,  $K_L$ , καθώς και η μέγιστη χωρητικότητα του στερεού,  $q_{\max}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ). Τα μεγέθη  $K_L$  και  $q_{\max}$  υπολογίζονται από την κλίση και την

τεταγμένη επι την αρχή του γραφήματος, αντίστοιχα [Rahchamani et al., 2011] και χρησιμοποιούνται κυρίως για σκοπούς σύγκρισης [Sar and D'Souza, 2001]. Στο Σχήμα 2.12 δίνεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα της ισόθερμου προσρόφησης Langmuir, η οποία προνοεί μέγιστη κάλυψη των ενεργών κέντρων της επιφάνειας.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$$

(Εξίσωση 2.4)



Σχήμα 2.12: Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir [Κωνσταντίνου, 2008]

### 2.3.2.3 Ισόθερμος Freundlich

Η ισόθερμος Freundlich θα μπορούσε να περιγράψει ένα προσροφητικό σύστημα, στο οποίο το προσροφούμενο είδος σχηματίζει ένα μη ιδανικό στερεό διάλυμα στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή ή ένα προσροφητικό σύστημα, στο οποίο τα ενεργά κέντρα του προσροφητή χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια/ετερογένεια, όσον αφορά τη δέσμευση του προσροφημένου είδους στην επιφάνεια του στερεού. Όταν το στερεό έχει σημεία με διαφορετικές ενέργειες δεσμού για το προσροφούμενο είδος, τότε τα πρώτα μόρια/ίοντα του προσροφητή δεσμεύονται και καλύπτουν αρχικά τα σημεία με τις ισχυρότερες ενέργειες δεσμού, που αντιστοιχούν στην ευθεία περιοχή της καμπύλης. Με την πάροδο της προσρόφησης, αρχίζει η δέσμευση σε σημεία με ασθενέστερη ισχύ δεσμού που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της κλίσης της καμπύλης ισόθερμου [Aksu and Isoglu, 2006; Amini et al., 2009]. Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζεται η ισόθερμος προσρόφησης Freundlich.

Η ισόθερμος Freundlich περιγράφεται μαθηματικά από την Εξίσωση 2.5:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

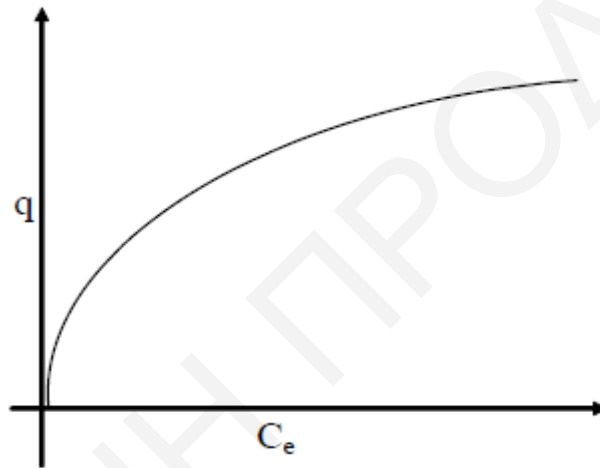
Όπου:

$K_F$ : σταθερά Freundlich, ενδεικτική της χωρητικότητας

$n$ : σταθερά ενδεικτική της έντασης της ρόφησης (για  $n > 1$  η προσρόφηση ευνοείται)

Η γραμμική μορφή της ισόθερμου Freundlich δίνεται από την Εξίσωση 2.6:

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$



Σχήμα 2.13: Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich [Κωνσταντίνου, 2008]

#### 2.3.2.4 Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich

Η ισόθερμος Dubinin-Radushkevich (DR) χρησιμοποιείται για την περιγραφή προσρόφησης σε ετερογενή επιφάνεια και δίνεται από την Εξίσωση 2.7:

$$q = q_{\max} e^{(-K'\varepsilon^2)} \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

Όπου:

$K'$ : σταθερά σχετική με την ενέργεια προσρόφησης ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )

$\varepsilon$ : δυναμικό Polanyi, το οποίο υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.8:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Εξίσωση 2.8})$$



Όπου:

R: παγκόσμια σταθερά αερίων ( $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

T: θερμοκρασία (K)

Η γραμμική μορφή της ισοθέρμου DR δίνεται από την Εξίσωση 2.9:

$$\ln q = \ln q_{\max} - K' \varepsilon^2 \quad (\text{Εξίσωση 2.9})$$

Η μέγιστη χωρητικότητα  $q_{\max}$  και η σταθερά  $K'$  υπολογίζονται από την τεταγμένη επι την αρχή και την κλίση του διαγράμματος  $\ln q$  συναρτήσεως του  $\varepsilon^2$ . Επίσης, υπάρχει και η δυνατότητα προσδιορισμού της μέσης ενέργειας της προσρόφησης  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), η οποία υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.10:

$$E = (2K')^{-1/2} \quad (\text{Εξίσωση 2.10})$$

Όταν η μέση ενέργεια της ρόφησης  $E$  παίρνει τιμές μικρότερες από  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , τότε ο επικρατών μηχανισμός της αντίδρασης είναι η φυσιορρόφηση, ενώ για τιμές της μέσης ενέργειας  $E$  που βρίσκονται στο εύρος  $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ , τότε ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι η χημειορρόφηση [Onyango et al., 2006; Kalavathy and Miranda, 2010].

### 2.3.3 Παραπροϊόντα βιομάζας

Όπως έχει προαναφερθεί, πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη χρήση παραπροϊόντων βιομάζας ως στερεά προσρόφησης, λόγω των πλεονεκτημάτων που διαθέτουν έναντι άλλων υλικών προσρόφησης [Demirbas, 2008; Buasri et al., 2012; Zhang et al., 2014(b)]. Σε γενικές γραμμές, ο όρος *βιομάζα* αναφέρεται στα προϊόντα και τα κατάλοιπα φυτικής, ζωικής και δασικής παραγωγής (φυτικές ή ζωικές ύλες, δέντρα, κλαδιά, φύλλα, ξύλα, άχυρα, χόρτα, μικροοργανισμοί), τα παραπροϊόντα που προέρχονται από τη βιομηχανική επεξεργασία αυτών (κουκούτσια, πριονίδια), αλλά και αστικά λύματα (σκουπίδια) και ζωικά απόβλητα, όπως κοπριά και άχρηστα αλιεύματα [ $w_5$ ]. Είναι ευρέως γνωστό ότι η βιομάζα αποτελεί σημαντική πηγή ενέργειας. Πληθώρα ερευνητών έχει ασχοληθεί με τη χρήση της βιομάζας ως εναλλακτική πηγής ενέργειας και η υπάρχουσα βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο θέμα είναι μεγάλη [Frandsen, 2005; Koroneos et al., 2005; Thornley, 2006]. Σε μερικές μάλιστα εγκαταλειμμένες, αλλά και γόνιμες περιοχές καλλιεργούνται

φυτά με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως βιομάζα για παραγωγή ενέργειας (ενεργειακές καλλιέργειες).

Η βιομάζα και τα παραπροϊόντα βιομάζας παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε οικονομικό, τεχνολογικό και περιβαλλοντικό επίπεδο. Η βιομάζα είναι ένα ανανεώσιμο, ανεξάντλητο υλικό και παράγεται σε όλες τις χώρες του κόσμου. Επιπλέον, το κόστος της είναι χαμηλό, μπορεί να αποτεφρωθεί και το κυριότερο, η παραγωγή και η χρήση της δε ρυπαίνουν το περιβάλλον με τοξικές ενώσεις [Robidilo et al., 2014]. Εκτός από τη χρήση της ως εναλλακτική πηγής ενέργειας, η βιομάζα χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια και για την προσρόφηση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η προέλευση της βιομάζας είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν μια βιομάζα επιλεγεί για πειράματα βιοπροσρόφησης μετάλλων. Η βιομάζα που χρησιμοποιείται κυρίως για σκοπούς προσρόφησης, μπορεί να προέρχεται από (i) βιομηχανικά απόβλητα/παραπροϊόντα, τα οποία μπορούν να ληφθούν χωρίς επιπρόσθετο κόστος (ii) οργανισμούς, οι οποίοι είναι διαθέσιμοι σε τεράστιες ποσότητες στη φύση και (iii) οργανισμούς που καλλιεργούνται ή πολλαπλασιάζονται για σκοπούς βιοπροσρόφησης [Vieira and Volesky, 2000]. Για την αφαίρεση μετάλλων από υδατικά απόβλητα μπορεί να χρησιμοποιηθούν τόσο ζωντανοί, όσο και νεκροί μικροοργανισμοί. Εντούτοις, η συντήρηση ζωντανής βιομάζας κατά τη διάρκεια βιοπροσρόφησης μετάλλων είναι αρκετά δύσκολη, επειδή χρειάζεται συνεχώς παροχή τροφής (θρεπτικού υλικού) και επειδή η τοξικότητα των μετάλλων του διαλύματος μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση των μικροοργανισμών αυτών. Από την άλλη πλευρά, με τη χρήση της νεκρής βιομάζας μπορούν να αποφευχθούν τα προβλήματα που ήδη αναφέρθηκαν και η χρησιμοποιούμενη βιομάζα μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί [Kim et al., 2005].

Συχνά, η βιομάζα χρησιμοποιείται απευθείας για προσρόφηση μεταλλοϊόντων, όμως υπάρχουν περιπτώσεις, στις οποίες απαιτείται ειδική προκατεργασία. Επομένως, εάν επιλεγεί παραπροϊόν βιομάζας, το οποίο απαιτεί κάτι τέτοιο, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το επιπρόσθετο κόστος που προκύπτει. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή ενός συγκεκριμένου είδους βιομάζας, για τη δέσμευση των μεταλλοϊόντων προσρόφησης είναι η εκλεκτικότητα για το ζητούμενο μέταλλο, καθώς και η μέγιστη χωρητικότητα που διαθέτει [Figueira et al., 2000]. Διάφορες μελέτες προσρόφησης έδειξαν ότι διαφορετικά είδη βιομάζας έχουν διαφορετική χημική συγγένεια για διαφορετικά μέταλλα, καθώς επίσης και διαφορετική χωρητικότητα δέσμευσης μετάλλων. Επομένως, μερικοί βιοπροσροφητές είναι εκλεκτικοί για ορισμένους τύπους μετάλλων και

ραδιονουκλιδίων, ενώ κάποιοι άλλοι μπορούν να δεσμεύουν περισσότερα από ένα μέταλλα [Gupta et al., 2000; Hansen et al., 2010; Kapur and Mondal, 2014].

### 2.3.3.1 Ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*

Ένα από τα παραπροϊόντα βιομάζας που έχουν χρησιμοποιηθεί στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, για την προσρόφηση βαρέων και ραδιοτοξικών μεταλλοϊόντων είναι οι ίνες κάκτου, από το είδος *Opuntia Ficus Indica* (Σχήμα 2.14). Ο κάκτος *Opuntia Ficus* αποτελεί τροπικό ή υποτροπικό φυτό που ανήκει στην οικογένεια *Cactaceae* και χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή καρπών. Λόγω της υψηλής προσαρμογής του στο απαιτητικό περιβάλλον της ερήμου, αλλά και των διάφορων εφαρμογών του, οι καρποί του *Opuntia ficus indica*, κοινώς γνωστοί ως φραγκόσυκα, είναι σημαντική πρώτη ύλη για τη βιομηχανία του Μαρόκο. Εντός της τελευταίας δεκαετίας, οι καρποί αυτοί έχουν αποτελέσει σημαντικό μέρος των καλλιεργειών στις ημι-άνυδρες εκτάσεις του Μαρόκο, όπου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον τομέα της γεωργικής επιβίωσης [Habibi, 2004].



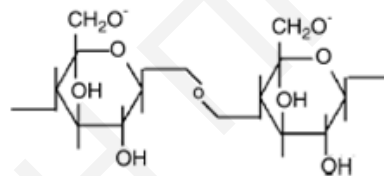
Σχήμα 2.14: *Opuntia Ficus Indica* [w<sub>6</sub>]

Περίπου 1500 είδη κάκτων είναι γένους *Opuntia* και βρίσκονται στην Ευρώπη, στις χώρες της Μεσογείου, της Αφρικής, τις νοτιοδυτικές Ηνωμένες Πολιτείες, το βόρειο Μεξικό και σε άλλες περιοχές. Πολλά είδη *Opuntia* παράγουν βρώσιμα και πολύ αρωματικά φρούτα. Τόσο τα φρούτα όσο και τα φύλλα είναι σημαντικές διατροφικές και διαιτητικές πηγές τροφίμων. Για μεγάλο χρονικό διάστημα, τα φύλλα του κάκτου του φραγκόσυκου (*nopal*) χρησιμοποιούνταν στο Μεξικό για σκοπούς θεραπείας. Ερευνητές πρότειναν την ανάγκη για βελτίωση των φυτών και γενετικές προσεγγίσεις για τη βελτίωση της σύνθεσης των ιστών του εν λόγω φυτού, με σκοπό να χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές εφαρμογές. Οι πολλαπλές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα είδη φυτών υπαγόρευαν την ανάγκη για αξιολόγηση της χημικής σύνθεσης της σάρκας, του δέρματος και των σπόρων

των βρώσιμων φραγκόσυκων [El Kossori et al., 1998]. Οι El Kossori et al., διεξήγαγαν το 1998, μελέτες με σκοπό τον προσδιορισμό της βασικής σύστασης του πολτού, του δέρματος και των σπόρων του καρπού του κάκτου *Opuntia Ficus Indica*. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 2.3, τα κύρια συστατικά των ινών του δέρματος του κάκτου είναι η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, ενώ περιέχουν και ίχνη πηκτίνης και λιγνίνης, σε πολύ χαμηλά ποσοστά. Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η δομή της κυτταρίνης, η οποία αποτελεί την κύρια δομική μονάδα των ινών κάκτου [Barrera et al., 2006].

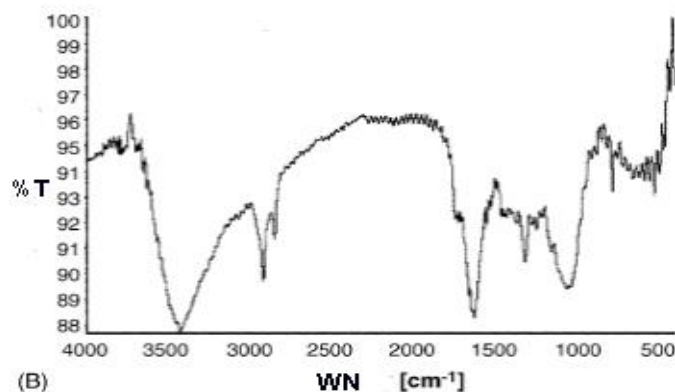
**Πίνακας 2.3:** Συστατικά ινών κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica* (πολτού, δέρματος και καρπού) [Barrera et al., 2006]

	Pulp	Skin	Seed
Hemicellulose	15.5 ± 0.45 b	20.8 ± 0.55 a	9.95 ± 0.58 c
Cellulose	14.2 ± 1.07 c	71.4 ± 1.99 b	83.2 ± 0.25 a
Pectin	70.3 ± 1.30 a	7.71 ± 1.45 b	6.69 ± 0.46 c
Lignin	0.01 ± 0.01 c	0.06 ± 0.01 b	0.19 ± 0.04 a



**Σχήμα 2.15:** Δομή κυτταρίνης [Barrera et al., 2006]

Επιπρόσθετα, οι Barrera et al., το 2006, μελέτησαν ένα άλλο είδος κάκτου, το Ectodermis of *Opuntia* ως προς τη σύσταση και τις λειτουργικές ομάδες, στις οποίες δεσμεύεται το μέταλλο του τρισθενούς χρωμίου  $Cr^{3+}$ . Στα πλαίσια των πειραμάτων αυτών λήφθηκε φάσμα FTIR, το οποίο δίνεται στο Σχήμα 2.16 και εμφανίζει μια σειρά από κορυφές απορρόφησης, υποδεικνύοντας τη πολύπλοκη φύση της εξεταζόμενης βιομάζας.



**Σχήμα 2.16:** Φάσμα FTIR του Ectodermis of *Opuntia* [Barrera et al., 2006]

Σύμφωνα με το φάσμα υπερύθρου του Σχήματος 2.16, η ευρεία κορυφή απορρόφησης, περίπου στους  $3428\text{ cm}^{-1}$  είναι ενδεικτική της παρουσίας των ομάδων  $\text{-OH}$  της κυτταρίνης. Η ισχυρή κορυφή απορρόφησης στους  $2850\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις τάσεις των αλειφατικών δεσμών  $\text{C-H}$ , ενώ οι κορυφές στους  $1623\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{C=O}$  των καρβοξυλικών ομάδων, που φαίνεται να περιέχει το είδος Ectodermis. Επιπρόσθετα, οι κορυφές που εμφανίζονται στους  $1317\text{ cm}^{-1}$  και  $1050\text{ cm}^{-1}$  αποτελούν ενδείξεις της ύπαρξης υδατανθράκων, επιβεβαιώνοντας ότι η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι οι κύριες δομικές μονάδες του στερεού. Με βάση τη συγκεκριμένη βιβλιογραφική αναφορά, το μεταλλοϊόν του χρωμίου δεσμεύεται στις υδροξυλικές ομάδες  $\text{RCH}_2\text{-OH}$  των ινών κάκτου του είδους Ectodermis.

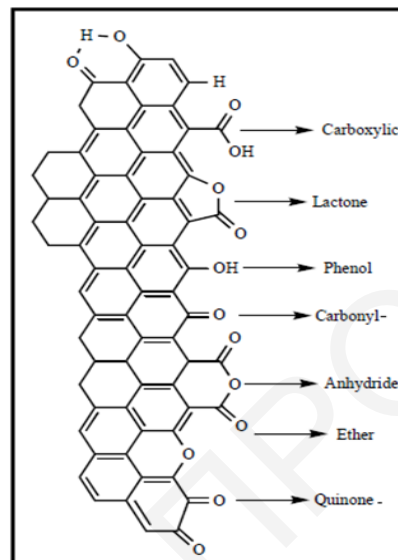
### 2.3.3.2 Ενεργός άνθρακας - Ενεργοποιημένος βιοάνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος διαθέτει πολλαπλές βιομηχανικές και καταλυτικές εφαρμογές, θεωρείται ως ένα από τα πιο διαδεδομένα προσροφητικά υλικά για την επεξεργασία και τον καθαρισμό των υδατικών συστημάτων. Το υψηλό πορώδες του υλικού με τις μακροπορώδεις και μικροπορώδεις δομές, καθιστούν το στερεό αποτελεσματικό προσροφητή για την παγίδευση χημικών ουσιών με μικρό μοριακό βάρος, όπως ιόντα μετάλλων, χρωστικές ουσίες και άλλες οργανικές ενώσεις [Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008]. Ξύλο, τύρφη, καρποί (κελύφη, κουκούτσια), διαφορετικοί τύποι άνθρακα, ασφαλτούχα απόβλητα, καφές, οστά, απόβλητα από τη χαρτοβιομηχανία και συνθετικά πολυμερή, όπως το PVC είναι μερικές από τις πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ενεργού άνθρακα [Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008; Mohammad-Khah and Anasari, 2009].

Σε γενικές γραμμές, ο ενεργός άνθρακας είναι μικροπορώδες στερεό (με διάμετρο πόρων  $<2\text{ nm}$ ), όμως εκτός των μικροπόρων, περιέχει και μεσοπόρους (με διάμετρο πόρων  $2\text{-}50\text{ nm}$ ) και μακροπόρους (με διάμετρο πόρων  $>50\text{ nm}$ ) γεγονός σημαντικό για τη διάχυση του προσροφούμενου είδους. Παράλληλα, ο κλαστικός ενεργός άνθρακας (charcoal) έχει τεράστια εσωτερική επιφάνεια ( $500\text{-}2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), η οποία ενισχύει την προσροφητική του ικανότητα [Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008].

Η ενεργοποίηση του άνθρακα μπορεί να διεξαχθεί με φυσικές ή χημικές διεργασίες. Η φυσική ενεργοποίηση διεξάγεται με διεργασίες όπως κατεργασία με πλάσμα, μικροκύματα και θερμική κατεργασία παρουσία  $\text{CO}_2$  ή ατμών, που οδηγεί γενικά σε σκόνη μεσοπορώδους ενεργού άνθρακα [Shen et al., 2008]. Αντίθετα, η χημική ενεργοποίηση στηρίζεται στη θερμική κατεργασία παρουσία φωσφορικού οξέος, νιτρικού οξέος,

αμμωνίας, χλωριούχου ψευδαργύρου, υδροξειδίου του νατρίου και υδροξειδίου του καλίου, με τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες κατεργασίας και τη σύσταση των αντιδρώντων [Shen et al., 2008; Mohammad-Khah and Ansari, 2009]. Στο Σχήμα 2.17 φαίνεται μια πιθανή δομή ενεργού άνθρακα με τις κύριες λειτουργικές ομάδες, που μπορεί να είναι καρβοξυλικές ομάδες, καρβονύλια, λακτόνες, φαινόλες, καρβοξυλικούς ανυδρίτες, αιθέρες και κινόνες [Shen et al., 2008].



Σχήμα 2.17: Δομή ενεργού άνθρακα [Shen et al., 2008]

Ο ενεργός άνθρακας βρίσκει εφαρμογή σε πολλά πεδία και τομείς. Σημαντική είναι η χρήση του σε συσκευές ελέγχου εκπομπών ατμών βενζίνης στην αυτοκινητοβιομηχανία, ενώ μπορεί να αξιοποιηθεί σε φίλτρα καθαρισμού του αέρα για απομάκρυνση των αερίων και των ατμών στη βιομηχανία περιβάλλοντος. Παράλληλα, χρησιμοποιείται σε φίλτρα τσιγάρων για την προσρόφηση ορισμένων επιβλαβών συστατικών του καπνού και ως καταλύτης ή φορέας καταλυτικά δραστικών ουσιών. Αξιοσημείωτη είναι και η χρήση του ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση βαρέων/τοξικών μεταλλοϊόντων από επιρρυπασμένα υδατικά συστήματα. Η μέθοδος της προσρόφησης για την απομάκρυνση αυτών των ιόντων είναι ουσιαστικής σημασίας για το νερό και τα λύματα που είναι επιρρυπασμένα με βαρέα δηλητηριώδη μεταλλοϊόντα. Η προσρόφηση στην περίπτωση αυτή, οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των όξινων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και των μεταλλοϊόντων. Η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος, το pH, την ιοντική ισχύ, τη θερμοκρασία, τη φύση και τη διαδικασία τροποποίησης του προσροφητικού υλικού, τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του υλικού (εμβαδόν επιφάνειας, πορώδες), καθώς και τη χημική συγγένεια μεταξύ του υλικού και

του ρύπου [Mohammad-Khah and Ansari, 2009; Lotfy et al., 2012]. Μερικά μεταλλοϊόντα, λόγω της επιδιάλυψής τους σε υδατικά διαλύματα αδυνατούν να απομακρυνθούν με τη μέθοδο της προσρόφησης σε μεγάλα ποσοστά. Ωστόσο είναι δυνατόν να αυξηθεί το ποσοστό της προσρόφησης με εμποτισμό του ενεργού άνθρακα με κατάλληλους παράγοντες χημικής σύμπλεξης ή την τροποποίηση του προσροφητή [Guo et al., 2003; Mohammad-Khah and Ansari, 2009; Suganthi, 2012].

Επιπρόσθετα, ο ενεργός άνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απομάκρυνση χρωμάτων και άλλων ρύπων, όπως αυτών που προκαλούν αφρισμό ή επιβράδυνση της κρυστάλλωσης στην επεξεργασία της ζάχαρης, καθώς και την ανάκτηση ενώσεων/ουσιών από αέρια και υδάτινα συστήματα. Μια από τις πρώτες και ιδιαίτερες εφαρμογές του ενεργού άνθρακα ήταν η χρήση του σαν προσροφητικό για τοξικά αέρια σε αντιασφυξιογόνες μάσκες κατά το Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο [Mohammad-Khah and Ansari, 2009].

Το μεγαλύτερο μειονέκτημα του κλασικού εμπορικού ενεργού άνθρακα είναι το υψηλό του κόστος, το οποίο καθιστά το υλικό μη πρακτικό για την αντιμετώπιση των υψηλών όγκων αποβλήτων που παράγονται από βιομηχανικές δραστηριότητες. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με την εξεύρεση φθηνών εναλλακτικών πηγών και την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας πρόδρομων υλικών που αφθονούν στη φύση, ή παράγονται σε μεγάλες ποσότητες ως παραπροϊόντα ή απόβλητα στη βιομηχανία, και απαιτούν ελάχιστη επεξεργασία [Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008]. Η ενεργοποίηση στερεών παραπροϊόντων βιομάζας οδηγεί στην παραγωγή ενεργοποιημένου βιοάνθρακα (activated biochar). Η χρήση γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων για την παραγωγή ενεργού άνθρακα φαίνεται να παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, τόσο από περιβαλλοντικής όσο και από οικονομικής σκοπιάς. Το μεγάλο εύρος παραπροϊόντων βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, δίνει τη δυνατότητα για κάλυψη απαίτησης μεγάλων ποσοτήτων του ενεργοποιημένου στερεού [Hernandez-Ramirez and Holmes, 2008; Wang et al., 2012]. Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται διάφορα παραπροϊόντα βιομάζας, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν από ερευνητές ως πρόδρομα υλικά, για την παρασκευή ενεργού άνθρακα και την εφαρμογή του σε αντιδράσεις προσρόφησης βαρέων μεταλλοϊόντων. Στην παρούσα εργασία για την παρασκευή ενεργοποιημένου βιοάνθρακα χρησιμοποιήθηκαν ίνες κάκτους του είδους *Opuntia Ficus Indica*.

**Πίνακας 2.4:** Παραπροϊόντα βιομάζας ως πρόδρομα στερεά παρασκευής ενεργού άνθρακα

Πρόδρομο υλικό	Μέταλλο	Βιβλιογραφία
Φλοιός ρυζιού	Βαρέα μέταλλα	Guo et al., 2003
Κέλυφος καρύδας	Βαρέα μέταλλα	Sekar et al., 2004
Κουκούτσια βερίκοκου	Βαρέα μέταλλα	Kobya et al., 2005
Πριονίδια	Βαρέα μέταλλα	Kalavathy et al., 2005
Φλούδα τροπικού δέντρου Ceiba pentandra	Cu(II), Cd(II)	Rao et al., 2006
Φλοιός δέντρου Eucalyptus camaldulensis Dehn	Cu(II)	Patnukao et al., 2008
Κέλυφος φουντουκιού	Cu(II)	Demirbas et al., 2009
Ίνες φυτού kenaf	Pb(II)	Chowdhury et al., 2011
Χημική «λάσπη»	Cu(II)	Wang et al., 2012
Γεωργικά και δασικά απόβλητα	Βαρέα μέταλλα	Lotfy et al., 2012
Διάφορα είδη φρούτων	Cu(II)	Samsuri et al., 2014

### 2.3.3.3 Ελαιοπυρήνας - Πυρηνόξυλο (olive cake)

Κατά την κατεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία, παράλληλα με το ελαιόλαδο που αποτελεί το κύριο προϊόν της ελαιουργίας, παράγεται και μία σειρά παραπροϊόντων και αποβλήτων, όπως είναι το πυρηνόξυλο (Σχήμα 2.18). Το πυρηνόξυλο αποτελείται από αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (κυρίως του κουκουτσιού), ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιοκάρπο, καθώς και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων (φυτικά υγρά), που είναι γνωστά ως “λιοζούμι”, “κατσίγαρος” ή “μούργα”. Τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων, τα οποία παράγονται κατά τη διαδικασία παραγωγής λαδιού, μετά από το φιλτράρισμα ξηραίνονται και εκχυλίζονται με εξάνιο για να εξάγουν το υφιστάμενο πυρηνέλαιο [Βλυσίδης et al., 1997]. Ο ελαιοπυρήνας περιέχει αυξημένα ποσοστά ελαιολάδου και αποτελεί πρώτη ύλη για τα πυρηνελαιουργεία. Συγκεκριμένα, περιέχει 42-54 % πυρήνα, 10-11 % φλούδα και 21-33 % σάρκα. Η περιεκτικότητα του σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 5-8 % και εξαρτάται από την τεχνολογία εξαγωγής του [Doymaz et al., 2004].





*Σχήμα 2.18: Πυρηνόξυλο-Ελαιοπυρήνας [w7]*

Οι Μεσογειακές χώρες είναι οι κατεξοχήν παραγωγοί ελαιολάδου, εφόσον το 97 % της παγκόσμιας παραγωγής συγκεντρώνεται σε αυτές, και συγκεκριμένα στην Ισπανία, Πορτογαλία, Ιταλία, Ελλάδα, Τουρκία, Τυνησία και Μαρόκο [Doymaz et al., 2004; Akgun and Doymaz, 2005]. Σύμφωνα με στατιστικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν κατά το έτος 1997, στην Ελλάδα παράγονται 250000 t/χρόνο στερεά απόβλητα από ελαιουργεία. Κατά την κατεργασία 100 kg ελιών, παράγονται 35 kg στερεού απόβλητου (ελαιοπυρήνα) και 4400 kg υγρού απόβλητου (φυτικά υγρά) [Alcaide and Nefzaoui, 1996]. Η περιοχή καλλιέργειας των ελαιόδεντρων, η ποικιλία τους και η τεχνολογία συλλογής των ελιών επηρεάζει την ποσότητα παραπροϊόντων που παράγονται μετά την επεξεργασία τους [Doymaz et al., 2004].

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, μερικές από τις χρήσεις του ελαιοπυρήνα, αποτελούν η χρήση του ως ζωοτροφή [Alcaide and Nefzaoui, 1996; Pagnanelli et al, 2002], ως βελτιωτικό εδάφους και φυσικό λίπασμα [Pagnanelli et al, 2002; Doymaz et al., 2004; Nastri et al., 2006; Delgado-Moreno et al., 2007] και ως πρώτη ύλη στην παρασκευή σαπουνιών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε λάδι [Akgun and Doymaz, 2005]. Ο ελαιοπυρήνας μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, εφόσον μειωθεί η υγρασία του στο 5%, ως εναλλακτική πηγή ενέργειας στις περιοχές όπου υπάρχει αυξημένη καλλιέργεια ελαιόδεντρων. Η χρήση του ελαιοπυρήνα ως πηγή ενέργειας είναι ιδιαίτερα σημαντική σε περιβαλλοντικό επίπεδο, επειδή ενδέχεται να μειώσει τη ρύπανση που προκαλεί και να λύσει το πρόβλημα της αποθήκευσης του [Alkhamis and Kablan, 1999; Topal et al., 2003; Demirbas, 2008].

Παρά τις διάφορες εναλλακτικές χρήσεις του ελαιοπυρήνα, το μεγαλύτερο ποσό που παράγεται κατά τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιολάδου παραμένει αχρησιμοποίητο. Αυτό οδηγεί σε σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως στις χώρες τις Μεσογείου. Τα περιβαλλοντικά αυτά προβλήματα πηγάζουν από το υψηλό οργανικό φορτίο (σάκχαρα,

πολυαλκοόλες, μονομερείς φαινόλες κ.α.) που φέρει ο ελαιοπυρήνας, καθώς και από τις πολλές και διαφορετικές δραστικές του ομάδες. Τα σάκχαρα και οι πολυαλκοόλες που υπάρχουν, ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών αφού αποτελούν πηγές άνθρακα και ενέργειας [Hafidi et al., 2005]. Από την άλλη πλευρά, λόγω της σύνθετης δομής του ελαιοπυρήνα και μέσω των χημικών δραστικών ομάδων (καρβοξυλικές, υδροξυλικές) που διαθέτει, μπορεί να δεσμεύει μεταλλοϊόντα από το ευρύτερο περιβάλλον (υπέδαφος, νερά) μέσω μηχανισμών συμπλοκοποίησης, προσρόφησης, ιον ανταλλαγής ή ακόμα και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, συνεισφέροντας με αυτό το τρόπο τόσο στη συσσώρευση και τη διασπορά μεταλλοϊόντων στη γεώσφαιρα, όσο και στην αποκατάσταση επιρρυπασμένων υδάτων [Capasso et al., 2004; Fiol et al., 2006].

Ο ελαιοπυρήνας έχει μελετηθεί ως βιοπροσροφητής για διάφορα είδη μεταλλοϊόντων. Μερικά από αυτά είναι ο Pb [Gharaibeh et al., 1998; Martinez-Garcia et al., 2006; Fiol et al., 2006], ο Cu [Pagnanelli et al, 2002; Martinez-Garcia et al., 2006; Bouzid et al., 2008], το Cd [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al, 2003; Doyurum and Celik, 2006; Al-Anber and Matouq, 2008], το Cr [Gharaibeh et al., 1998; Malkoc et al., 2006], το Ni [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al, 2003; Fiol et al., 2006], ο Zn [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al, 2003], ο Fe [Martinez-Garcia et al., 2006], το Al [Martinez-Garcia et al., 2006] και ο Hg [Pagnanelli et al, 2002; Martinez-Garcia et al., 2006].

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα υλικά-χημικά και την οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης, καθώς επίσης και τις τεχνικές προετοιμασίας, χημικής τροποποίησης και χαρακτηρισμού των στερεών προσροφητών και των επιφανειακών συμπλόκων τους με τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα. Επιπλέον, γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων σε μη κατεργασμένα και χημικά τροποποιημένα παραπροϊόντα βιομάζας, η οποία περιλαμβάνει και τις τεχνικές με τις οποίες πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφήθηκε στα στερεά μετά το πέρας της αντίδρασης.

#### 3.1 Υλικά-Χημικά

Τα υλικά και τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της διεκπεραίωσης των πειραμάτων της παρούσας εργασίας αναγράφονται παρακάτω:

- Ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica* (Λευκωσία, Λάρνακα)
- Πυρηνόξυλο-Olive cake (Ελαιοτριβείο επαρχίας Λευκωσίας)
- Άλας νιτρικού ευρωπίου,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.9 % (MB: 428.05 g mol<sup>-1</sup>, Sigma Aldrich)
- Πρότυπο διάλυμα ουρανίου, Uranium atomic absorption standard solution, <sup>238</sup>U (C: 973 μg ml<sup>-1</sup>, d: 1.01 g cm<sup>-3</sup>, Sigma Aldrich)
- Άλας ένυδρου θεϊκού χαλκού,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (MB: 249.68 g mol<sup>-1</sup>, Merck Co)
- Πρότυπο διάλυμα ραδίου, <sup>226</sup>Ra σε 2 M HNO<sub>3</sub> (25 Bq g<sup>-1</sup>, National Physical Laboratory-NPL, UK)
- Άλας υπερχλωρικού νατρίου,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MB: 140.46 g mol<sup>-1</sup>, Fluka)
- Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 2, 4, 7, 10 (Scharlau Chemie)
- Υδροχλωρικό οξύ, HCl (MB: 36.46 g mol<sup>-1</sup>, d: 1.19 g cm<sup>-3</sup>, Merck Co)
- Υπερχλωρικό οξύ, HClO<sub>4</sub> (MB: 100.46 g mol<sup>-1</sup>, d: 1.54 g cm<sup>-3</sup>, BDH Laboratory Supplies)

- Υδροξείδιο του νατρίου, NaOH (MB: 40.00 g mol<sup>-1</sup>, BDH Laboratory Supplies)
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl (MB: 58.44 g mol<sup>-1</sup>, Scharlau Chemie)
- Άλας νιτρικού ασβεστίου, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (MB: 164.088 g mol<sup>-1</sup>, Scharlau Chemie)
- Διάλυμα φωσφορικού οξέος, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85 % (MB: 98.00 g mol<sup>-1</sup>, d: 1.685 g cm<sup>-3</sup>, Sigma Aldrich)
- Άλας υπερμαγγανικού καλίου, KMnO<sub>4</sub>, 99% (MB: 158.034 g mol<sup>-1</sup>, Fisons Scientific Equipment)
- Διάλυμα νιτρικού οξέος, HNO<sub>3</sub> 65 % (MB: 63.01 g mol<sup>-1</sup>, d: 1.41 g cm<sup>-3</sup>, Scharlau Chemie)
- Άλας Arsenazo(III), 1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulphonic acid-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonicacid], C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>As<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (MB: 776.37 g mol<sup>-1</sup>, Fluka)
- Οξικό οξύ, CH<sub>3</sub>COOH, 99.8 % (MB: 60.05 g mol<sup>-1</sup>, d: 1.05 g cm<sup>-3</sup>, Scharlau Chemie)
- Υγρός Σπινθηριστής, Liquid Scintillation Cocktail - poly(ethyleneglycol)mono(4-nonylphenyl)-ether, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>SNa (Perkin Elmer Life Sciences-Wallac Scintillation Products)
- Βρωμιούχο κάλιο, KBr (MB: 119.00 g mol<sup>-1</sup>, Merck Co)
- Απιονισμένο νερό

### 3.2 Μικροεξοπλισμός και οργανολογία

Στο σημείο αυτό δίνονται τα γυαλικά, οι συσκευές και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία:

- Ποτήρια ζέσεως (50 ml, 100 ml, 250 ml, 1000 ml, 5000 ml)
- Μικροπιπέτες (10 μl, 20 μl, 50 μl, 100 μl, 200 μl, 500 μl, 1-5 ml)
- Σπάτουλες
- Δοχεία πολυαιθυλενίου PE (20 ml, 60 ml και 150 ml)
- Δοκιμαστικοί σωλήνες (10 ml)

- Ογκομετρικές φιάλες (20 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, 2000 ml)
- Κόσκινα (200  $\mu\text{m}$  και 500  $\mu\text{m}$ )
- Ξηραντήρας (CHRIST, ALPHA 1-2)
- Petri dishes
- pHμετρικό χαρτί
- Σύστημα διήθησης υπό κενό με χωνί Buchner
- Συσκευή reflux με θερμαντικό μανδύα και σφαιρική φιάλη των 500 ml (για παρασκευή ενεργού άνθρακα)
- Εκχυλιστική χοάνη
- Φούρνος
- Πλαστικές σύριγγες (1 ml και 5 ml)
- Φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.45  $\mu\text{m}$  (Sartorius Stedim Biotech GmbH)
- Πλαστικές κυψελίδες 3 ml για φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού
- Φιαλίδια Scintillation Cocktail Counter (2 ml)
- Ζυγός ακριβείας δύο και τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (KERN ABS)
- Φυγόκεντρος (Hettich EBA 3S)
- Θερμαντική πλάκα με σύστημα ανάδευσης (Fisher Scientific)
- Θερμοστάτης με σύστημα ανάδευσης - Orbital Incubator (Gallenkamp)
- Θερμόμετρο υδραργύρου
- Χρονόμετρο
- Πεχάμετρο (Hanna Instruments) με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου (SENTEK)
- Εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού – Ion Selective Electrode ISE, (SENTEK)

- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού UV-Vis (μοντέλο: UV 2401 PC Shimadzu)
- Liquid Scintillation Counter,  $\alpha$ -Ραδιομετρία Υγρού Σπινθηριστή (HIDEX)
- Φασματόμετρα Υπερύθρου, FTIR-ATR και FTIR-KBr (μοντέλα: FTIR-ATR 8900 και IR Prestige-21 Shimadzu)
- Φασματόμετρο Raman (μοντέλο: alpha300 Raman microscope WITec)
- Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Σάρωσης, SEM-EDX (μοντέλα: JSM-6610LV-εταιρίας JEOL και Vega-TS5136LS-εταιρίας Tescan)
- BET (μοντέλα: Micromeritics ASAP-2010 και Quantachrome Autosorbed Automated Gas Sorption System-Autosorb 1)
- Φασματόμετρο Φθορισμού (μοντέλο: MS257 Oriel Instruments)

### 3.3 Παρασκευή και χημική τροποποίηση προσροφητικών στερεών

#### 3.3.1 Προετοιμασία και χημική τροποποίηση ινών κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*

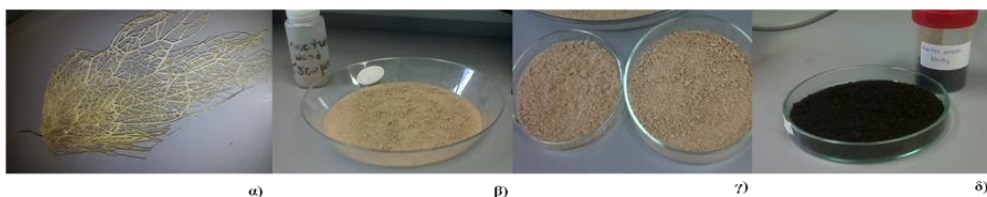
Τα φύλλα κάκτου του είδους *Opuntia ficus indica* συλλέχθηκαν από περίχωρα της Λευκωσίας, τα οποία αφέθηκαν να ξηραθούν πλήρως. Στη συνέχεια, αλέστηκαν και κοσκινίστηκαν με κόσκινο διαμέτρου πόρων μικρότερης των 500  $\mu\text{m}$ . Αφού προηγουμένως εκπλύνθηκαν με περίσσεια απιονισμένου νερού, διηθήθηκαν και ξηράθηκαν σε ξηραντήρα υπό κενό.

#### Χημική τροποποίηση ινών κάκτου με φωσφορυλίωση

Για τη χημική τροποποίηση των ινών κάκτου με φωσφορυλίωση, ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται από τους De Hoces et al. (2010). Για το σκοπό αυτό 5 g ινών κάκτου τοποθετήθηκαν σε 500 mL διαλύματος φωσφορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 1.5 M και αναδεύτηκαν με μαγνητικό αναδευτήρα για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το μίγμα διηθήθηκε υπό κενό και ξεπλύθηκε με περίσσεια απεσταγμένου νερού, έως ότου το pH να γίνει ουδέτερο (έλεγχος με pHμετρικό χαρτί). Το μίγμα τοποθετήθηκε στο ξηραντήρα για 2 μέρες, για τη λήψη του τελικού φωσφορυλιωμένου προϊόντος.

#### Χημική τροποποίηση ινών κάκτου με επικάλυψη της επιφάνειας με οξείδιο $\text{MnO}_2$

Η χημική τροποποίηση των ινών κάκτου με  $\text{KMnO}_4$  πραγματοποιήθηκε μέσω αναγωγής του  $\text{KMnO}_4$  στο αντίστοιχο οξείδιο πάνω στην επιφάνεια των ινών κάκτου, όπως περιγράφεται από τους Crespo et al. (1998) και Ayaz and De Vol (2003). Για την εν λόγω χημική κατεργασία, χρησιμοποιήθηκαν 5 g ινών κάκτου, τα οποία προστέθηκαν σε 100 mL διαλύματος  $\text{KMnO}_4$  (2% w/v) και θερμάνθηκαν για μία ώρα στους 50  $^\circ\text{C}$  (έλεγχος με θερμόμετρο υδραργύρου). Στη συνέχεια, το μίγμα διηθήθηκε υπό κενό και τοποθετήθηκε στο ξηραντήρα για 2 μέρες, για τη λήψη του τελικού σκούρου χρώματος προϊόντος. Στο Σχήμα 3.1 δίνονται φωτογραφίες των μη κατεργασμένων, φωσφορυλιωμένων και επικαλυμμένων με  $\text{MnO}_2$  ινών κάκτου.



**Σχήμα 3.1:** α) Ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*, β) μη κατεργασμένες ίνες κάκτου, γ) φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, δ) επικαλυμμένες με  $\text{MnO}_2$  ίνες κάκτου

### 3.3.2 Παρασκευή ενεργού άνθρακα/ενεργοποιημένου βιοάνθρακα (activated biochar) από ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*

Οι ίνες από τα φύλλα του κάκτου *Opuntia Ficus Indica* συλλέχθηκαν από περιοχή της Λάρνακας και αφού εκπλύνθηκαν με περίσσεια απιονισμένου νερού, αφέθηκαν να ξηραθούν στον αέρα για 24 ώρες. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε σταδιακή απανθράκωση των ινών σε φούρνο στους 200 °C για 30 λεπτά και ακολούθως στους 600 °C για 1 ώρα. Μέρος των απανθρακωμένων ινών φυλάχθηκε για πειραματικές μελέτες και το υπόλοιπο μέρος αναμίχθηκε με πυκνό νιτρικό οξύ σε σφαιρική φιάλη των 500 ml ( $\text{HNO}_3$  12 M) και αφέθηκε σε όξινο περιβάλλον για 24 ώρες. Ακολούθως, το μίγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή reflux σε θερμοκρασία 70-80 °C υπό συνεχή ανάδευση για 3 ώρες. Το ενεργοποιημένο στερεό διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύνθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο (έλεγχος με pHμετρικό χαρτί) και τοποθετήθηκε στο φούρνο για ξήρανση στους 100-110 °C, για τη λήψη του τελικού σκούρου χρώματος προϊόντος. Στο Σχήμα 3.2 δίνονται φωτογραφίες που λήφθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής του στερεού.



**Σχήμα 3.2:** Πειραματική διαδικασία παρασκευής ενεργού άνθρακα/ενεργοποιημένου βιοάνθρακα από ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*

### 3.3.3 Προετοιμασία και χημική τροποποίηση πυρηνόξυλου (olive cake)

Το πυρηνόξυλο (στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας), συλλέχθηκε από τοπικό ελαιοτριβείο. Για την παρασκευή του τελικού προϊόντος, το στερεό εκχυλίστηκε με εξάνιο για την απομάκρυνση καταλοίπων λαδιού, ξηράνθηκε στον αέρα για 24 ώρες και τελικά κοσκινίστηκε με κόσκινο διαμέτρου πόρων μικρότερης των 500 μm. Τα σωματίδια με διάμετρο πόρων 200-500 μm χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προσρόφησης, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Για τη φωσφορυλίωση και την επικάλυψη με  $\text{MnO}_2$  του στερεού, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.3.1. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται φωτογραφίες της φυσικής και της κατεργασμένης μορφής του πυρηνόξυλου.





*Σχήμα 3.3: Φυσική και χημικά κατεργασμένη μορφή πυρηνόξυλου*

### 3.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προσροφητικών στερεών

#### 3.4.1 Οξεοβασικές Τιτλοδοτήσεις και προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC)

Με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό του  $pK$  των στερεών που διαθέτουν όξινες ομάδες (φωσφορικές και καρβοξυλικές), αλλά και τον προσδιορισμό του  $pH$  των υδατικών αιωρημάτων του κάθε στερεού ξεχωριστά, διεξήχθησαν κλασικές οξεοβασικές τιτλομετρήσεις.

Μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου: 0.25 g μη κατεργασμένων ινών κάκτου αναμίχθηκαν με 15 mL απεσταγμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 25 ml. Το μίγμα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα (stirring), στην παρουσία ενός μόνιμα τοποθετημένου εκλεκτικού ηλεκτροδίου υάλου για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή του  $pH$ , η οποία γινόταν με τη βοήθεια  $pH$ μέτρου. Ακολούθως, σε ίσα περίπου χρονικά διαστήματα, γινόταν προσθήκη καθορισμένων μικροποσοτήτων υπερχλωρικού οξέως (0.1 M  $HClO_4$ ) και καταγραφή του  $pH$ , μετά από σταθεροποίηση του σε ορισμένη τιμή. Μετά το τέλος των εν λόγω μετρήσεων, παρασκευάστηκε ξανά το ίδιο μίγμα για την πραγματοποίηση της βασικής τιτλομέτρησης του στερεού. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, αλλά με προσθήκη μικροποσοτήτων υδροξειδίου του νατρίου (0.1 M  $NaOH$ ), ακριβώς όπως και στην περίπτωση της όξινης τιτλομέτρησης. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη χημικά τροποποιημένη βιομάζα.

Στην περίπτωση του επικαλυμμένου με  $MnO_2$  στερεού πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες τιτλοδοτήσεις, για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου -  $pzc$  του στερεού (point of zero charge), δηλαδή της τιμής του  $pH$  όπου η συγκέντρωση των θετικά φορτισμένων ομάδων ισούται με τη συγκέντρωση των αρνητικά φορτισμένων ομάδων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν τρεις οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (0.0 M, 0.1 M και 1.0 M). Για τη ρύθμιση της ιοντικής ισχύος στις τιμές 0.1 M και 1 M, το στερεό (0.25 g) προστέθηκε σε 15 ml υπερχλωρικού νατρίου ( $NaClO_4$ ) συγκέντρωσης 0.1 M και 1 M, αντίστοιχα. Το σημείο τομής των τριών οξεοβασικών καμπύλων αντιστοιχεί στο  $pzc$  του στερεού.

Μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο: Για τις οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις των τριών στερεών (μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο, φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο, επικαλυμμένο με  $MnO_2$ ) ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται πιο πάνω.

Ενεργός άνθρακας: Για τις οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις του ενεργοποιημένου βιοστερεού, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται πιο πάνω, όπου για την προετοιμασία των μιγμάτων ενεργού άνθρακα-νερού χρησιμοποιήθηκαν 0.05 g στερεού. Επιπλέον, για σκοπούς σύγκρισης πραγματοποιήθηκαν οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις του στερεού πριν τη χημική ενεργοποίηση (απανθρακωμένων ινών κάκτου) με τη χρήση 0.03 g στερεού, καθώς και οξεοβασικές τιτλομετρήσεις απλού υδατικού διαλύματος (15 ml).

Οι οξεοβασικές τιτλομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

### **3.4.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου με παρασκευή δισκίων KBr (FTIR-KBr)**

Η σύγχρονη φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί ένα εύχρηστο και αποτελεσματικό εργαλείο για τον ποιοτικό προσδιορισμό και την ταυτοποίηση δραστικών λειτουργικών ομάδων κάθε είδους ουσίας. Τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των διαφόρων ενώσεων, μπορούν να ερμηνευθούν θεωρώντας ότι οφείλονται σε μια ποικιλία ενεργειακών μεταβολών, οι οποίες είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη.

Για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου λήφθηκαν φάσματα FTIR-ATR, ενώ για το χαρακτηρισμό του πυρηνόξυλου στη φυσική και χημικά κατεργασμένη του μορφή, καθώς και του ενεργού άνθρακα, λήφθηκαν φάσματα FTIR με παρασκευή δισκίων KBr. Για σκοπούς σύγκρισης, λήφθηκε και το φάσμα υπερύθρου του στερεού, πριν τη χημική ενεργοποίηση του με νιτρικό οξύ. Ανάλογες μετρήσεις υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν και μετά από προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων στα εν λόγω στερεά, με απώτερο στόχο τη διερεύνηση των λειτουργικών ομάδων, οι οποίες εμπλέκονται στη δέσμευση κατά τις αντιδράσεις προσρόφησης.

Για τη λήψη των φασμάτων υπερύθρου ATR, χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο εξασθενημένης ολικής ανάκλασης εξοπλισμένο με κρύσταλλο ZnSe (PIKE Technologies). Συγκεκριμένα, περίπου 30 mg κάθε στερεού σε μορφή σκόνης τοποθετούνταν απευθείας πάνω στον κρύσταλλο και μετά από 45 σαρώσεις γινόταν η λήψη του μέσου φάσματος υπερύθρου. Τα φάσματα έχουν ληφθεί με διακριτική ικανότητα  $4 \text{ cm}^{-1}$  στην περιοχή μέσου

υπερύθρου ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ / middle IR). Αξίζει να σημειωθεί ότι, πριν από κάθε μέτρηση γινόταν λήψη του υποστρώματος (background), οι κορυφές του οποίου αντιστοιχούν σε απορροφήσεις  $\text{H}_2\text{O}$  πιθανής υγρασίας και  $\text{CO}_2$  του αέρα. Η λήψη των φασμάτων FTIR-ATR πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Για τη λήψη των φασμάτων υπέρυθρου με παρασκευή δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr), τα οποία είναι διαπερατά από την υπέρυθη ακτινοβολία ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: σε ειδικό γουδί πραγματοποιούνταν ανάμιξη περίπου 3 g ξηρής σκόνης KBr με 2-3 mg λειοτριβμένου στερεού. Το μίγμα που προέκυπτε συμπιεζόταν για 5 λεπτά κάτω από υψηλή πίεση (σε ειδική συσκευή) προς σχηματισμό ενός λεπτού καλοσχηματισμένου δισκίου KBr, το οποίο τοποθετούνταν σε τελικό στάδιο στο φασματόμετρο για τη λήψη φάσματος διακριτικής ικανότητας  $1\text{ cm}^{-1}$ , στην περιοχή  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Πριν τη μέτρηση του δείγματος γινόταν και λήψη του υποστρώματος, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η λήψη των φασμάτων FTIR-KBr πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πορωδών Υλικών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

### 3.4.3 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη του περιεχομένου πολύπλοκων βιολογικών συστημάτων. Στα πλεονεκτήματα της τεχνικής σε σχέση με τη φασματοσκοπία FTIR, περιλαμβάνεται το γεγονός ότι τα φάσματα Raman παρουσιάζουν λιγότερες κορυφές σε σχέση με τα φάσματα υπέρυθρου, συνεπώς η αλληλεπικάλυψη των κορυφών στα δείγματα είναι λιγότερο πιθανή και η παρουσία υγρασίας δεν παρεμποδίζει τη μέτρηση.

Η τεχνική Raman χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας για το χαρακτηρισμό των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου, καθώς και για το χαρακτηρισμό του ενεργοποιημένου άνθρακα. Για σκοπούς σύγκρισης, λήφθηκε και το φάσμα Raman του στερεού, πριν τη χημική ενεργοποίησή του με νιτρικό οξύ. Επιπλέον, μετρήσεις Raman διεξήχθησαν και μετά από προσρόφηση του μεταλλοϊόντος του χαλκού στο ενεργοποιημένο στερεό, με σκοπό τη διερεύνηση των λειτουργικών ομάδων, στις οποίες δεσμεύεται το μέταλλο στα πλαίσια της εν λόγω αντίδρασης.

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο σκεδασμό του φωτός όταν το δείγμα διεγείρεται με μονοχρωματική ακτινοβολία (laser). Τα φάσματα Raman μετρήθηκαν με τη χρήση του alpha 300 confocal Raman microscope, WITec, εξοπλισμένο με iCCD camera. Ο

φασματογράφος αποδίδει φασματική ανάλυση  $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ , χρησιμοποιώντας μήκος κύματος  $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ . Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία.

#### **3.4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης στερεών επιφανειών. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια (με τη μορφή μικροφωτογραφίας), όμως τα πιο συνηθισμένα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη.

Η τεχνική SEM χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ιών κάκτου, του μη κατεργασμένου και χημικά τροποποιημένου πυρηνόξυλου και του άνθρακα πριν και μετά από τη χημική του ενεργοποίηση με νιτρικό οξύ. Η τεχνική EDX πραγματοποιήθηκε μόνο στην περίπτωση των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ιών κάκτου για διαπίστωση της χημικής τροποποίησης του εν λόγω στερεού.

Για τη λήψη μικροφωτογραφιών των στερεών προσροφητών χρησιμοποιήθηκε τάση 30 kV, ρεύμα εκπομπής (emission current, EC) 112 mA και απόσταση του αντικειμενικού φακού και του δείγματος (working distance, WC) 10 mm. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν εξοπλισμένο με ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons, SE). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά υπό μορφή σκόνης σε κολλητική ταινία άνθρακα (carbon adhesive tape) και ακολούθως στον υποδοχέα αλουμινίου του οργάνου. Σε τελικό στάδιο, λήφθηκε μεγάλος αριθμός μικροφωτογραφιών (SEM) από διάφορες περιοχές των στερεών και πραγματοποιήθηκε επιπρόσθετα ανάλυση της χημικής τους σύστασης (EDX). Οι μετρήσεις SEM-EDX διεξήχθησαν στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, καθώς και στο Εργαστήριο Χαρακτηρισμού Παραδοσιακών Υλικών - ΛΗΔΡΑ του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Κύπρου.

### 3.4.5 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller) και Μέσης Διαμέτρου Πόρων με Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου

Ο προσδιορισμός της εσωτερικής επιφάνειας ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου, καθώς και του ενεργοποιημένου άνθρακα πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις φυσιορόφησης (physisorption measurements) και συγκεκριμένα με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου  $\text{N}_2$  στα υπό μελέτη στερεά.

Γνωρίζοντας το βάρος του εξεταζόμενου στερεού, τον όγκο του αερίου που προσροφάται και την πίεση ισορροπίας, η επιφάνεια των στερεών μπορεί να υπολογισθεί από τη γραμμική μορφή της εξίσωση Brunauer-Emmett-Teller (BET), [Theocharis, 1993]:

$$\frac{PV}{(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{[(V_m C)P_0]} \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

Η σταθερά  $C$  και η τιμή  $V_m$ , δηλαδή ο αριθμός των μορίων του αερίου για την κάλυψη του μονομοριακού στρώματος, μπορούν να εξαχθούν από την κλίση και την αποτέμνουσα της γραμμικής μορφής με τη βοήθεια του αυτοματοποιημένου συστήματος που είναι ενσωματωμένο στο όργανο της προσρόφησης. Από την τιμή αυτή μπορεί να υπολογισθεί το εμβαδόν της επιφάνειας BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), θεωρώντας ότι τα μόρια του αζώτου βρίσκονται σε συμπαγή συσσώρευση πάνω στην επιφάνεια και ότι το καθένα καλύπτει επιφάνεια ίση με  $0.162 \text{ nm}^2$ .

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της διαμέτρου πόρων (αν υπάρχουν) των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου,  $0.5 \text{ g}$  στερεού δείγματος τοποθετούνταν σε ειδικό σωληνάριο και στη συνέχεια σε ειδική εισδοχή της συσκευής Micromeritics ASAP 2010, για απαέρωση του δείγματος. Το δείγμα απαερωνόταν στους  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  για 24 ώρες υπό κενό ( $p=1.3 \times 10^{-6} \text{ bar}$ ), για την αφαίρεση τυχόν φυσιοροφημένων και χημειοροφημένων ουσιών (π.χ. μόρια νερού) και ενεργοποίηση της επιφάνειας. Στη συνέχεια γινόταν μεταφορά του δείγματος στο χώρο ανάλυσης, όπου ξεκινούσε η προσρόφηση αερίου αζώτου στην επιφάνεια του στερεού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου,  $77 \text{ K}$ . Οι μετρήσεις αυτές διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και των πόρων των μη κατεργασμένων ινών κάκτου και του ενεργοποιημένου άνθρακα, πραγματοποιήθηκαν ανάλογες μετρήσεις από

την εταιρεία Geochem LTD (Geological and Environmental Research, Consultancy and Service), στην Ουγγαρία με τη χρήση του οργάνου Quantachrome Autosorbed Automated Gas Sorption System. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν 0.8995 g ινών κάκτου και 0.6828 g ενεργοποιημένου στερεού, τα οποία απαερώθηκαν στους 105 °C για 17 ώρες.

#### **3.4.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού – Laser Fluorescence Spectroscopy (LFS)**

Οι τεχνικές φθορισμού είναι πολύ χρήσιμες στη μελέτη προσροφημένων ειδών και δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη συμπλοκοποίηση σε μοριακό επίπεδο. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις περιπτώσεις όπου το μεταλλοϊόν παρουσιάζει καλές φθορισμομετρικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του ευρωπαϊού (Eu(III)). Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε στατικός φθορισμός για τη μελέτη της προσρόφησης ευρωπαϊού σε μη κατεργασμένες και φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου. Η μάζα του προσροφητικού υλικού καθώς και η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος παρέμεναν σταθερές και ίσες με 0.05 g και  $5 \times 10^{-5}$  M, αντίστοιχα. Το pH των δειγμάτων κυμαινόταν από 2.7-6.1 (2.7 και 6.1 για προσρόφηση ευρωπαϊού σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου και 2.7 και 3.8 για προσρόφηση ευρωπαϊού σε φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου). Τα φάσματα εκπομπής φθορισμού λήφθηκαν με διέγερση του ευρωπαϊού στα 395 nm. Οι μετρήσεις παραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία.

### 3.5 Πειράματα προσρόφησης

Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται οι πειραματικές συνθήκες και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης πολλαπλών φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση:

- Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και ίνες κάκτου επικαλυμμένες με  $MnO_2$
- Cu(II) σε ενεργό άνθρακα/ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar), παρασκευασμένο από ίνες κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*)
- Ra(II) σε μη κατεργασμένο, φωσφορυλιωμένο και επικαλυμμένο με  $MnO_2$  πυρηνόξυλο

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των προσροφημένων μεταλλοϊόντων πάνω στην επιφάνεια των προσροφητικών στερεών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση Φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectrophotometry/UV-Vis), στην περίπτωση της προσρόφησης Eu(III) και U(VI), ενώ ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του προσροφημένου Cu(II) στα υπό μελέτη στερεά διεξήχθη με τη χρήση ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού (Ion Selective Electrode/ISE). Επιπρόσθετα, η μελέτη της προσρόφησης ραδίου σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο πραγματοποιήθηκε με τη χρήση άλφα-ραδιομετρίας Υγρού Σπινθηριστή (Liquid Scintillation Coctail/LSC).

#### **3.5.1 Πειράματα προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου, φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και ίνες κάκτου επικαλυμμένες με $MnO_2$ - Προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων με χρήση Φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectrophotometry/UV-Vis) και ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού (Ion Selective Electrode/ISE)**

Για τη μελέτη της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Batch (Κεφάλαιο 2.3.1), όπου τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου. Για τη μελέτη της επίδρασης διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων διεξήχθησαν σειρές πειραμάτων, όπου γινόταν μεταβολή της υπό μελέτη παραμέτρου, ενώ οι υπόλοιποι παράμετροι παρέμεναν σταθερές. Όλα τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν δύο φορές, κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, στους  $23 \pm 2$  °C,



εκτός από τις περιπτώσεις όπου μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας. Για την παρασκευή διαλυμάτων ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού χρησιμοποιήθηκε άλας ένυδρου νιτρικού ευρωπίου  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , πρότυπο διάλυμα ουρανίου  $^{238}\text{U}$  και άλας ένυδρου θειϊκού χαλκού  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , αντίστοιχα. Ο συνολικός όγκος των διαλυμάτων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων batch ήταν 15 mL με προσθήκη διαλύματος υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ ) συγκέντρωσης 0.1 M, το οποίο αποτελούσε τον υποστρωματικό ηλεκτρολύτη. Για διασφάλιση της αποκατάστασης της ισορροπίας, το σύστημα υγρού/στερεού παρέμενε κλειστό και υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες. Μετά το πέρας της προσρόφησης, ακολουθούσε διήθηση των διαλυμάτων προσρόφησης με φίλτρα διαμέτρου πόρων 0.45  $\mu\text{m}$  και φασματοφωτομετρικές μετρήσεις στην περίπτωση προσρόφησης ευρωπίου και ουρανίου, ενώ στην περίπτωση του μεταλλοϊόντος του χαλκού πραγματοποιούνταν ποτενσιομετρικές μετρήσεις..

Για τον προσδιορισμό της προσροφούμενης ποσότητας των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων στα στερεά, λαμβάνονταν φασματοφωτομετρικές και ποτενσιομετρικές μετρήσεις πριν και μετά από την προσθήκη των προσροφητών υλικών στα διαλύματα. Οι υπολογισμοί διεξήχθησαν με βάση την Εξίσωση 3.2:

$$C_{\text{ads}} = C_o - C_{\text{eq}} \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

Όπου:

$C_{\text{ads}}$ : η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφήθηκε στο στερεό ( $\text{mol l}^{-1}$ )

$C_o$ : η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ( $\text{mol l}^{-1}$ )

$C_{\text{eq}}$ : η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα μετά την προσρόφηση ( $\text{mol l}^{-1}$ )

Πραγματοποιήθηκαν 6 κατηγορίες πειραμάτων για κάθε μέταλλο και κάθε επιφάνεια προσρόφησης με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα, της ιοντικής ισχύος, της μάζας του προσροφητικού υλικού, του χρόνου επαφής μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητή και της θερμοκρασίας.

### 3.5.1.1 Επίδραση pH

Η μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε ίνες κάκτου πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH στα υπό μελέτη διαλύματα. Παρασκευάστηκαν διαλύματα ευρωπίου και ουρανίου συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης  $10^{-5}$  M, ιοντικής ισχύος (I) 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.01 g, ενώ για τη μελέτη της προσρόφησης του χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M

και μάζας προσροφητή 0.1 g. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με τη χρήση πεχαμέτρου και εκλεκτικού ηλεκτροδίου του υάλου στο εύρος 1-8 για το μεταλλοϊόν του ευρωπαϊού, 2-9 για το μεταλλοϊόν του ουρανίου και 1.5-8.5 για το μέταλλο του χαλκού, με προσθήκη οξέος  $\text{HClO}_4$  και βάσεως  $\text{NaOH}$ . Ακολούθως, τα διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές και ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### **3.5.1.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού ( $[\text{Eu(III)}]_0$ ), ουρανίου ( $[\text{U(VI)}]_0$ ) και χαλκού ( $[\text{Cu(II)}]_0$ )**

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση ευρωπαϊού, ουρανίου και χαλκού στην επιφάνεια των τριών στερεών, εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη διαλύματα. Η ποσότητα των προσροφητικών στερεών παρέμεινε σταθερή και ίση με 0.01 g στα πειράματα προσρόφησης ευρωπαϊού και ουρανίου και 0.1 g στα πειράματα προσρόφησης χαλκού. Το pH ρυθμίστηκε στις βέλτιστες τιμές της προσρόφησης του κάθε μεταλλοϊόντος, οι οποίες προσδιορίστηκαν από τα πειράματα επίδρασης του pH. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσρόφηση μελετήθηκε μετά από παρασκευή διαλυμάτων συνολικού όγκου 15 mL, ιοντικής ισχύος 0.1 M και αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού και ουρανίου  $9 \times 10^{-6}$  M,  $3 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $7.5 \times 10^{-5}$  M,  $9 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M,  $3 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-4}$  M,  $7 \times 10^{-4}$  M και  $9 \times 10^{-4}$  M, ενώ για τη μελέτη της προσρόφησης χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης  $1 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-3}$  M,  $3 \times 10^{-3}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $7 \times 10^{-3}$  M και  $9 \times 10^{-3}$  M. Τα διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση και στη συνέχεια μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές και ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### **3.5.1.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος**

Για τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση ευρωπαϊού, ουρανίου και χαλκού στην επιφάνεια των στερεών, παρασκευάστηκαν διαλύματα ευρωπαϊού και ουρανίου συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης  $10^{-5}$  M και μάζας προσροφητή 0.01 g, ενώ για τη μελέτη της προσρόφησης του χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M και μάζας προσροφητή 0.1 g. Η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων ρυθμίστηκε σε διάφορες τιμές με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πρότυπου διαλύματος υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ ) συγκέντρωσης 0.1 M και 1 M. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στις βέλτιστες τιμές της προσρόφησης του κάθε μεταλλοϊόντος.

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσρόφηση ευρωπίου στις ίνες κάκτου μελετήθηκε για τιμές ιοντικής ισχύος 0 M, 0.1 M, 0.5 M, 0.7 M και 1 M, ενώ για τη μελέτη της προσρόφησης ουρανίου και χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα ιοντικής ισχύος 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 0.5 M, 0.7 M και 1 M. Τα διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση και στη συνέχεια μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές και ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

#### **3.5.1.4 Επίδραση μάζας προσροφητικού στερεού**

Για την μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL και ιοντικής ισχύος  $I=0.1$  M, ενώ η αρχική συγκέντρωση ευρωπίου και ουρανίου παρέμεινε σταθερή και ίση με  $10^{-5}$  M. Στην περίπτωση του μεταλλοϊόντος του χαλκού η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων προσρόφησης παρέμεινε επίσης σταθερή ( $10^{-4}$  M). Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στις βέλτιστες τιμές της προσρόφησης του κάθε μεταλλοϊόντος. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσρόφηση ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού μελετήθηκε για τις ακόλουθες ποσότητες  $m_{\text{προσροφητή}}$ : 0.005 g, 0.007 g, 0.009 g, 0.01 g, 0.03 g, 0.05 g, 0.1 g και 0.2 g. Τα διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση και στη συνέχεια μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

#### **3.5.1.5 Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού ( $t_{\text{επαφής}}$ )**

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου επαφής μεταξύ των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων και των τριών παραπροϊόντων βιομάζας, καθώς και την εύρεση του χρόνου που απαιτείται για προσρόφηση με ποσοστά άνω του 90 %, διεξήχθησαν μελέτες κινητικής. Συγκεκριμένα, για τη μελέτη της προσρόφησης ευρωπίου και ουρανίου παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 60 mL, αρχικής συγκέντρωσης  $10^{-5}$  M, ιοντικής ισχύος 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.04 g, ενώ για τη μελέτη της προσρόφησης χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 60 mL, αρχικής συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M, ιοντικής ισχύος 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.4 g. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στις βέλτιστες τιμές της προσρόφησης του κάθε μεταλλοϊόντος. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Για τα μεταλλοϊόντα ευρωπίου και ουρανίου λαμβάνονταν φασματοφωτομετρικές μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα (κάθε 10-15 λεπτά), ξεκινώντας από το πρώτο λεπτό επαφής του μετάλλου με το στερεό. Στην περίπτωση της προσρόφησης χαλκού, το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του εν λόγω μετάλλου βρισκόταν

βυθισμένο στο διάλυμα καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν μετρήσεις του δυναμικού E (mV).

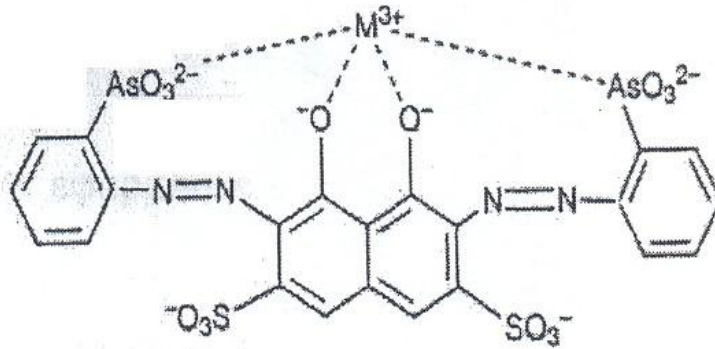
### 3.5.1.6 Επίδραση θερμοκρασίας

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση ευρωπίου και ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης  $10^{-5}$  M, ιοντικής ισχύος (I) 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.01 g, ενώ για τη μελέτη της προσρόφησης του χαλκού παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης  $10^{-4}$  M και μάζας προσροφητή 0.1 g. Η προσρόφηση των τριών μεταλλοϊόντων στα στερεά μελετήθηκε σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας: 10 °C, 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C και 70 °C. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στο θερμοστάτη σε καθορισμένη θερμοκρασία για 24 ώρες και στη συνέχεια μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές και ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### 3.5.1.7 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Eu(III) και U(VI) με τη χρήση Φασματοφωτομετρίας Υπεριώδους Ορατού (Ultraviolet-Visible Spectrophotometry/UV-Vis)

Όπως έχει προαναφερθεί, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ευρωπίου και ουρανίου που παραμένει στο διάλυμα μετά την προσρόφηση, πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά με τη χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού, για να γίνει εφικτός ο υπολογισμός της ποσότητας των μεταλλοϊόντων που προσροφήθηκε στα υπό μελέτη στερεά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος συμπλοκοποίησης του μετάλλου με τη χρωμοφόρα ένωση Arsenazo(III), (Arz(III)), η οποία παρέχει τη δυνατότητα λήψης κορυφών πολύ μεγαλύτερης έντασης.

Οι 4 ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου που διαθέτει το Arz(III), οι οποίοι σχηματίζονται μεταξύ των υδροξυλίων και της αντίστοιχης γειτονικής ομάδας των αρσενικών και των υδροξυλίων και της αντίστοιχης αζο-ομάδας σπάζουν, όταν δεσμεύεται το μεταλλοϊόν και δημιουργούνται σταθερά χηλικά σύμπλοκα, τα οποία παρουσιάζουν ταινία απορρόφησης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος στην περιοχή υπεριώδους-ορατού [Kato et al., 1994]. Στο Σχήμα 3.4 δίνεται το σύμπλοκο μετάλλου-Arsenazo(III).



**Σχήμα 3.4:** Δομή συμπλόκου μετάλλου-Arsenazo(III) [Shi et al., 1998]

Για τη διεκπεραίωση των φασματοφωτομετρικών μετρήσεων των διαλυμάτων προσρόφησης, προηγήθηκε βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου με πρότυπα διαλύματα ευρωπαϊού και ουρανίου, γνωστής συγκέντρωσης. Η διαδικασία βαθμονόμησης των συστημάτων Eu(III)–Arz(III) και U(VI)–Arz(III) αποσκοπεί στον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης ( $\epsilon$ ,  $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), σύμφωνα με το νόμο του Beer-Lambert (Εξίσωση 3.2) [Skoog et al., 2005]:

$$A = \epsilon bC$$

(Εξίσωση 3.3)

Όπου:

A: μοριακή απορρόφηση/απόσβεση

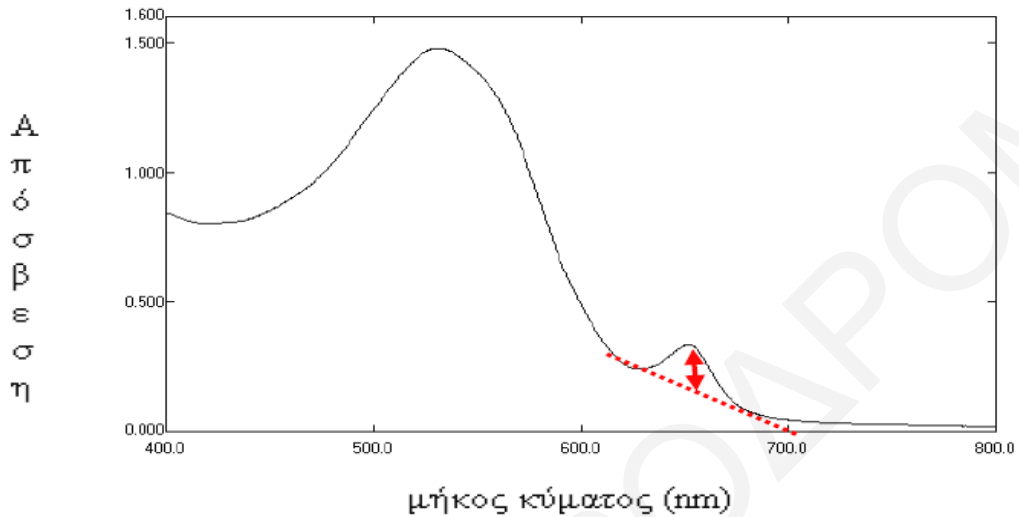
$\epsilon$ : συντελεστής μοριακής απόσβεσης ( $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

C: συγκέντρωση του αναλύτη ( $\text{mol l}^{-1}$ )

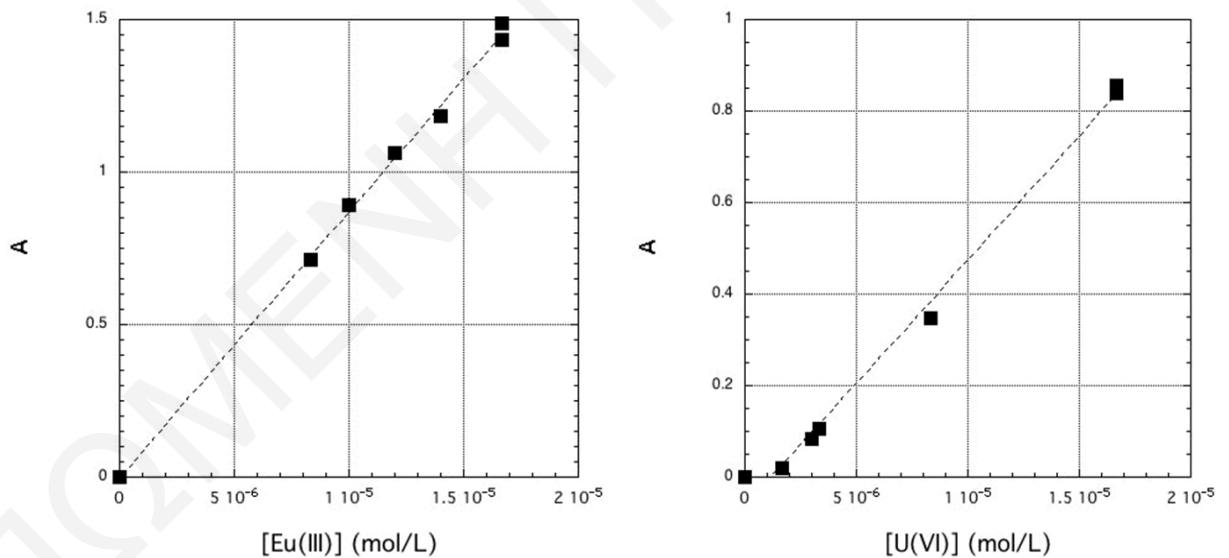
b: πάχος κυψελίδας (cm)

Κατασκευάζοντας το γράφημα της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση του μετάλλου,  $A=f(C)$ , η κλίση ισούται με το συντελεστή απόσβεσης επί το πλάτος της κυψελίδας, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούται με 1 cm. Για την κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης ευρωπαϊού και ουρανίου παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα ευρωπαϊού συγκέντρωσης  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $7 \times 10^{-5} \text{ M}$  και  $9 \times 10^{-5} \text{ M}$  και ουρανίου  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  και  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ , τα οποία αναμίχθηκαν με διάλυμα Arz(III) συγκέντρωσης  $3.86 \times 10^{-4}$  με τέτοιο τρόπο, ώστε το Arsenazo(III) να βρίσκεται σε περίσσεια. Η χρήση περίσσειας Arz(III) αποσκοπεί στη διασφάλιση της πλήρους συμπλοκοποίησης του μετάλλου με τον υποκαταστάτη και συνεπώς στη μείωση της πιθανότητας σφάλματος στον ποσοτικό προσδιορισμό. Οι

φασματοφωτομετρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μήκος κύματος 650 nm τόσο για το σύστημα  $\text{Eu(III)-Arz(III)}$ , όσο και για το σύστημα  $\text{U(VI)-Arz(III)}$ . Στο Σχήμα 3.5 δίνεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα υπεριώδους-ορατού του συστήματος  $\text{U(VI)-Arz(III)}$  και στο Σχήμα 3.6 δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης  $\text{Eu(III)}$  και  $\text{U(VI)}$ .



Σχήμα 3.5: Φάσμα υπεριώδους-ορατού του συμπλόκου  $\text{U(VI)-Arz(III)}$

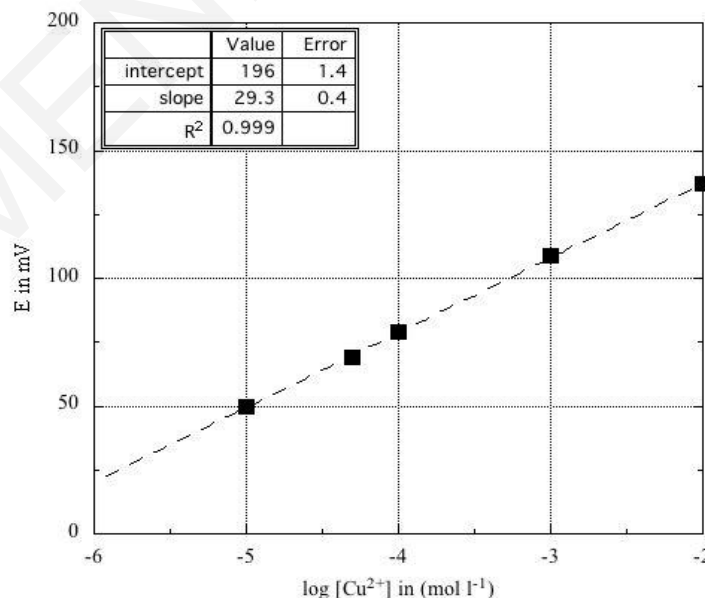


Σχήμα 3.6: Καμπύλες βαθμονόμησης φασματοφωτομετρίας UV-Vis για τα μεταλλοϊόντα  $\text{Eu(III)}$  και  $\text{U(VI)}$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των καμπύλων βαθμονόμησης, ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης για το σύστημα  $\text{Eu(III)-Arz(III)}$  ισούται με  $87000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , ενώ για το σύστημα  $\text{U(VI)-Arz(III)}$  βρέθηκε ίσος με  $55000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.5.1.8 Προσδιορισμός συγκέντρωσης Cu(II) με τη χρήση ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού (Ion Selective Electrode/ISE)

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η μελέτη προσρόφησης του χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου πραγματοποιήθηκε ποτενσιομετρικά, με τη χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού. Κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, το μεταλλοϊόν είναι ιονισμένο ποσοτικά και μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή του με ποτενσιομετρικές μετρήσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της προσρόφησης παρουσιάζει σημαντική γραμμικότητα και σταθερότητα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τη βαθμονόμησή του, η οποία πραγματοποιούνταν πριν και μετά το τέλος των μετρήσεων. Για τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα χαλκού συγκέντρωσης  $1 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-3}$  M και  $1 \times 10^{-2}$  M. Το ηλεκτρόδιο αποκρινόταν γραμμικά στο εύρος των συγκεντρώσεων αυτών. Με τις ενδείξεις που λαμβάνονταν, σχεδιάζονταν κάθε φορά καμπύλη βαθμονόμησης, σύμφωνα με την οποία διεξάγονταν οι υπολογισμοί για την εύρεση της συγκέντρωσης του εναπομείνοντος χαλκού στο διάλυμα, μετά το πέρας της προσρόφησης και σε συνδυασμό με την Εξίσωση 3.2 γινόταν εφικτός ο προσδιορισμός της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού στα υπό μελέτη στερεά. Μια χαρακτηριστική καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου του χαλκού παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Καμπύλη βαθμονόμησης εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού

Η καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου του χαλκού που δίνεται στο Σχήμα 3.7, αλλά και κάθε καμπύλη βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε στα πλαίσια της μελέτης της

προσρόφησης χαλκού, περιγράφεται από την ηλεκτροχημική εξίσωση του Nernst [Skoog et al., 2005], η οποία δίνεται στις Εξισώσεις 3.4, 3.5 και 3.6, (όπου  $E$ = ηλεκτροχημικό δυναμικό σε mV, intercept= αποτέμνουσα, slope= κλίση):

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{2} \times \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

$$E = \text{intercept} - \text{slope} \times \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

$$E = 196 + 29.3 \times \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 3.6})$$

### 3.5.2 Πειράματα προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα/ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar) παρασκευασμένο από ίνες κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*)

Η αντίδραση της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος του χαλκού μελετήθηκε και σε ενεργό άνθρακα, ο οποίος παρασκευάστηκε από ίνες κάκτου του είδους *Opuntia Ficus Indica*. Για τη διερεύνηση της επίδρασης διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων στην εν λόγω προσρόφηση, διεξήχθησαν σειρές πειραμάτων batch σε δύο τιμές pH (3 και 6.5), όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.5.1, ενώ οι μετρήσεις της συγκέντρωσης του μετάλλου πραγματοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού. Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού δίνονται οι πειραματικές συνθήκες που επικράτησαν κατά τη μελέτη της επίδρασης κάθε παραμέτρου ξεχωριστά.

#### 3.5.2.1 Επίδραση pH

Η μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH στα υπό μελέτη διαλύματα. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $5 \times 10^{-4}$  M, ιοντικής ισχύος 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.01 g. Τα διαλύματα αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες, όπου το αρχικό pH των διαλυμάτων αυτορυθμιζόταν στο 3. Ακολούθως, το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε ξεχωριστά στο εύρος 1.5 μέχρι το 9.5 με την προσθήκη οξέος  $\text{HClO}_4$  ή βάσεως NaOH. Στη συνέχεια, τα διαλύματα αφέθηκαν ξανά για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές μετρήσεις.



### 3.5.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης χαλκού [Cu(II)]<sub>0</sub> σε pH 3 και pH 6.5

Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στην προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης χαλκού στα υπό μελέτη διαλύματα. Διεξήχθησαν μετρήσεις τόσο σε pH 3, όσο και σε pH 6.5 με ρύθμιση του pH, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επίδρασης της εν λόγω παραμέτρου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, ιοντικής ισχύος 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.01 g. Η προσρόφηση μελετήθηκε με παρασκευή διαλυμάτων χαλκού αρχικής συγκέντρωσης  $1 \times 10^5$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-3}$  M,  $3 \times 10^{-3}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $7 \times 10^{-3}$  M και  $9 \times 10^{-3}$  M. Τα διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### 3.5.2.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος σε pH 3 και pH 6.5

Η μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής της ιοντικής ισχύος στα υπό μελέτη διαλύματα. Διεξήχθησαν μετρήσεις τόσο σε pH 3, όσο και σε pH 6.5 με ρύθμιση του pH, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επίδρασης της εν λόγω παραμέτρου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $5 \times 10^{-4}$  M και μάζας προσροφητή 0.01 g. Η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων ρυθμίστηκε σε διάφορες τιμές με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πρότυπου διαλύματος υπερχλωρικού νατρίου (NaClO<sub>4</sub>) συγκέντρωσης 0.1 M και 1 M. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τιμές ιοντικής ισχύος 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 0.5 M, 0.7 M και 1 M. Τα διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### 3.5.2.4 Επίδραση μάζας προσροφητικού στερεού σε pH 3 και pH 6.5

Η μελέτη της επίδρασης της μάζας προσροφητή στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής της μάζας στα υπό μελέτη διαλύματα. Διεξήχθησαν μετρήσεις τόσο σε pH 3, όσο και σε pH 6.5 με ρύθμιση του pH, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επίδρασης της εν λόγω παραμέτρου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $5 \times 10^{-4}$  M και ιοντικής ισχύος 0.1 M. Η προσρόφηση μελετήθηκε για τις ακόλουθες ποσότητες μάζας προσροφητή: 0.005 g, 0.007 g, 0.009 g, 0.01 g, 0.03 g και 0.05 g. Τα

διαλύματα αφέθηκαν για 24 ώρες υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### **3.5.2.5 Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου Cu(II) και προσροφητικού υλικού ( $t_{\text{επαφής}}$ ) σε pH 3 και pH 6.5**

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου επαφής μεταξύ χαλκού και ενεργού άνθρακα διεξήχθησαν μελέτες κινητικής τόσο σε pH 3, όσο και σε pH 6.5. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $5 \times 10^{-4}$  M, ιοντικής ισχύος 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.01 g. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου υπό κανονικές συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, με την καταγραφή του δυναμικού του ηλεκτροδίου (mV) σε τακτά χρονικά διαστήματα, για τον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης του χαλκού στο υπό μελέτη στερεό.

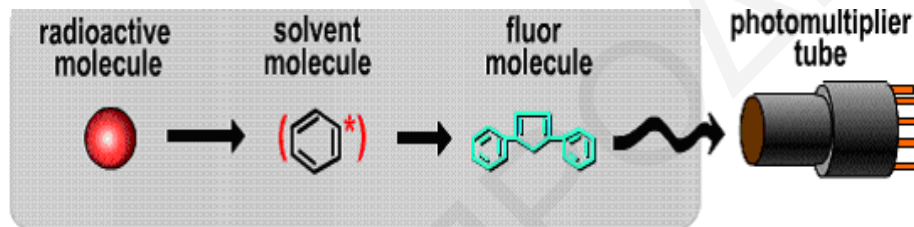
### **3.5.2.6 Επίδραση θερμοκρασίας σε pH 3 και pH 6.5**

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής της θερμοκρασίας στα υπό μελέτη διαλύματα. Διεξήχθησαν μετρήσεις τόσο σε pH 3, όσο και σε pH 6.5 με ρύθμιση του pH, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επίδρασης της εν λόγω παραμέτρου. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 15 mL, αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $5 \times 10^{-4}$  M, ιοντικής ισχύος 0.1 M και μάζας προσροφητή 0.01 g. Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν ήταν οι εξής: 10 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C και 70 °C. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στο θερμοστάτη σε καθορισμένη θερμοκρασία για 24 ώρες και στη συνέχεια μετρήθηκε η τελική τιμή pH και πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές και ποτενσιομετρικές μετρήσεις.

### **3.5.3 Πειράματα προσρόφησης Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο, φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub>**

Η προσρόφηση  $^{226}\text{Ra}$  σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο μελετήθηκε με  $\alpha$ -ραδιομετρία υγρού σπινθηριστή (LSC). Το ανιχνευτικό σύστημα στη ραδιομετρία σπινθηρισμού αποτελείται από ένα σπινθηρίζον υλικό που είναι οπτικά συζευγμένο με έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Ο φωτοπολλαπλασιαστής μετατρέπει το φως σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο κατόπιν ηλεκτρονικής επεξεργασίας παρουσιάζεται με τη μορφή φάσματος. Όταν η ακτινοβολία του ραδιενεργού μίγματος προσπίπτει στο

σπινθηρίζον υλικό, παράγονται φωτόνια, τα οποία προχωρούν προς την φωτοκάθοδο του φωτοπολλαπλασιαστή, όπου μετατρέπονται σε ηλεκτρόνια. Η ένταση του ηλεκτρικού παλμού μετασχηματίζεται σε ψηφιακή τιμή, η οποία είναι ανάλογη της ενέργειας του σωματιδίου που τον προκάλεσε. Στη συνέχεια, συγκρίνεται με τις τιμές που αντιστοιχούν στους δίαυλους ενός πολυδιαυλικού αναλυτή και καταγράφεται στον αντίστοιχο δίαυλο. Όταν ο αριθμός των παλμών σε κάθε δίαυλο αναγραφεί λαμβάνεται ένα φάσμα, το οποίο μετά από κατάλληλη ανάλυση δίνει πληροφορίες τόσο για την ενέργεια της ακτινοβολίας της προς ανάλυση ραδιενεργού ουσίας, όσο και για την ποσότητα της ραδιενεργού ουσίας στο δείγμα [IAEA, 2010]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η λειτουργία του υγρού σπινθηριστή στηρίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού [Skoog et al., 2005]. Το σύστημα ανίχνευσης της ραδιομετρίας υγρού σπινθηρισμού απεικονίζεται στο Σχήμα 3.8 [w<sub>8</sub>].



*Σχήμα 3.8: Σύστημα ανίχνευσης α-ραδιομετρίας υγρού σπινθηρισμού [w<sub>8</sub>]*

Για τη μελέτη της προσρόφησης ραδίου σε πυρηνόξυλο χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία batch. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων προσρόφησης για τη διερεύνηση της επίδρασης του pH, της ιοντικής ισχύος και της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων ασβεστίου.

### 3.5.3.1 Επίδραση pH

Για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων του υπό μελέτη μεταλλοϊόντος, σε δοκιμαστικούς σωλήνες (test tubes) των 10 ml προστέθηκαν 1.5 ml διαλύματος <sup>226</sup>Ra συγκέντρωσης 1.25 Bq g<sup>-1</sup>. Σε κάθε σωλήνα πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στο εύρος 1.5-9, με τη χρήση οξέος HClO<sub>4</sub> 0.1 M ή βάσεως NaOH 0.1 M. Πριν την προσθήκη του προσροφητικού υλικού, τα δείγματα ονομάστηκαν ως reference samples. Στη συνέχεια, 100 μL από κάθε reference sample τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια scintillation χωρητικότητας 2 ml, τα οποία συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με υγρό σπινθηριστή, Poly(ethyleneglycol)mono(4-nonylphenyl)-ether. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν κατά σειρά (ένα κάθε φορά) στο όργανο Υγρού Σπινθηριστή, όπου διεξαγόταν μέτρηση διάρκειας 300 λεπτών, με σκοπό τον προσδιορισμό των counts του δείγματος πριν την προσθήκη του στερεού προσροφητή, άρα και τον προσδιορισμό της αρχικής συγκέντρωσης <sup>226</sup>Ra σε κάθε

διάλυμα. Ακολούθως, στους ίδιους δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκαν 25 mg του προσροφητικού υλικού, τα μίγματα αναδεύτηκαν ζωηρά και σε τελικό στάδιο αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες, για αποκατάσταση της ισορροπίας. Μετά από 24 ώρες προσδιορίστηκε το καινούργιο pH του διαλύματος κάθε σωλήνα και τα δείγματα φυγοκεντρίθηκαν για 30 λεπτά. Στη συνέχεια 100  $\mu\text{L}$  κάθε διαλύματος προστέθηκαν σε φιαλίδια scintillation χωρητικότητας 2 ml και συμπληρώθηκαν μέχρι τα 2 ml με υγρό σπινθηριστή. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στο όργανο για μέτρηση διάρκειας 300 λεπτών, με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης  $^{226}\text{Ra}$  στο διάλυμα, μετά την αντίδραση της προσρόφησης. Η σχετική προσρόφηση του  $^{226}\text{Ra}$  σε κάθε ένα από τα τρία υλικά προσδιορίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση 3.7:

$$\text{rel.ads\%} = 100 \times \frac{([\text{Ra(II)}]_0 - [\text{Ra(II)}]_{\text{eq}})}{[\text{Ra(II)}]_0} \quad (\text{Εξίσωση 3.7})$$

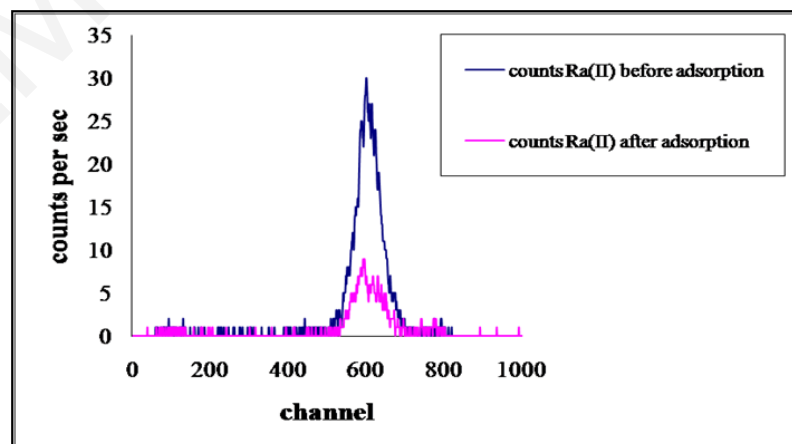
Όπου:

rel.ads %: σχετική προσρόφηση Ra(II)

$[\text{Ra(II)}]_0$ : Η συγκέντρωση ( $\alpha$ -counts) του ραδίου πριν την προσθήκη πυρηνόξυλου

$[\text{Ra(II)}]_{\text{eq}}$ : Η συγκέντρωση ( $\alpha$ -counts) του ραδίου μετά την προσθήκη πυρηνόξυλου

Οι υπολογισμοί των  $[\text{Ra(II)}]_0$  και  $[\text{Ra(II)}]_{\text{eq}}$  έγιναν με τη χρήση του προγράμματος Kaleida Graph, με υπολογισμό του εμβαδού κάθε κορυφής των φασμάτων που λήφθηκαν από το όργανο υγρού σπινθηριστή. Ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα  $^{226}\text{Ra}$  που λήφθηκε με ραδιομετρία υγρού σπινθηριστή δίνεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9: Φάσμα μέτρησης  $^{226}\text{Ra}$  με ραδιομετρία υγρού σπινθηριστή

### 3.5.3.2 Επίδραση ιοντικής ισχύος

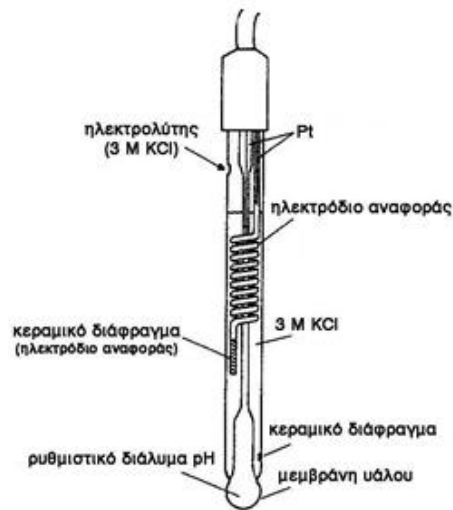
Για τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση ραδίου σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.5.3.1, με παρασκευή διαλυμάτων ιοντικής ισχύος 0 M, 0.01 M, 0.1 M, 0.5 M και 1 M. Η ιοντική ισχύς ρυθμίστηκε με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας NaCl στα αρχικά διαλύματα, το pH των διαλυμάτων ραδίου ρυθμίστηκε στη βέλτιστη τιμή, για κάθε ένα από τα τρία στερεά και η μάζα των προσροφητικών στερεών παρέμεινε σταθερή και ίση με 25 mg.

### 3.5.3.3 Επίδραση παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων $\text{Ca}^{2+}$

Για τη μελέτη της επίδρασης της παρουσίας ανταγωνιστικών δισθενών κατιόντων, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.5.3.1, με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νιτρικού ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  στα αρχικά διαλύματα, για επίτευξη συγκέντρωσης του άλατος στο εύρος  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  M. Το pH των διαλυμάτων ραδίου ρυθμίστηκε στη βέλτιστη τιμή για κάθε ένα από τα τρία στερεά και η μάζα των προσροφητικών στερεών παρέμεινε σταθερή και ίση με 25 mg.

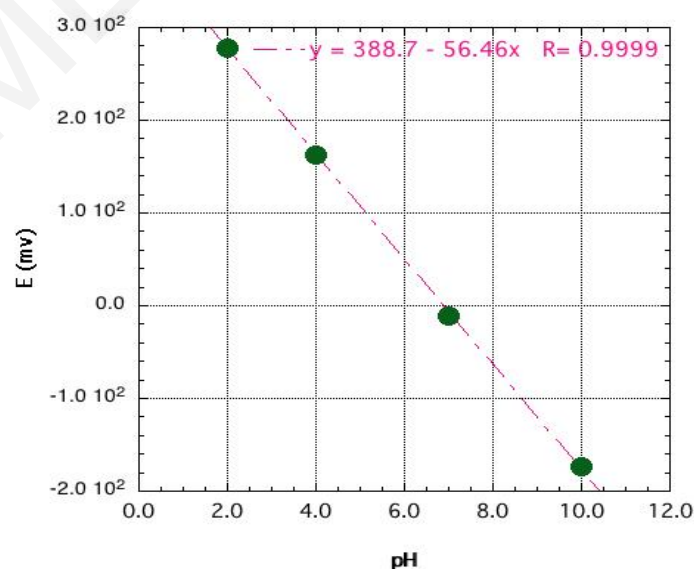
### 3.5.4 Ηλεκτρόδιο υάλου-Βαθμονόμηση πεχαμέτρου

Όπως έχει προαναφερθεί, η μέτρηση ή η ρύθμιση του pH κάθε διαλύματος προσρόφησης της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου της υάλου (Sentek), το οποίο είναι συνδεδεμένο με μια συσκευή πεχαμέτρου (Hanna Instruments). Τα ηλεκτρόδια υάλου αποτελούνται από λεπτή υάλινη μεμβράνη, η οποία αναλόγως της σύστασης της εμφανίζει εκλεκτικότητα ως προς διάφορα μονοθενή κατιόντα όπως  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  κ.α. Το πάχος της μεμβράνης είναι περίπου 50  $\mu\text{m}$  και η αντίσταση της (ηλεκτρική) είναι της τάξεως των  $10^6$  έως  $10^9$   $\Omega$ . Το δυναμικό E του ηλεκτροδίου υάλου ακολουθεί το νόμο του Nernst. Σύμφωνα με τη σχέση αυτή, το δυναμικό E είναι γραμμική συνάρτηση του pH και όταν το pH μεταβάλλεται κατά μια μονάδα, το E μεταβάλλεται κατά 59.16 mV (στους 25 °C). Η γενική διάταξη του εκλεκτικού ηλεκτροδίου υάλου που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 3.10 [Καραγιάννη, 1992].



**Σχήμα 3.10:** Γενική δομή εκλεκτικού ηλεκτροδίου υάλου [Καραγιάννη, 1992]

Το πεχάμετρο είναι ένα ηλεκτρονικό βολτόμετρο σχεδιασμένο για να λειτουργεί με το ηλεκτρόδιο υάλου. Το ίδιο όργανο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δύο κλίμακες ώστε να δείχνει μονάδες mV ή pH. Η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου είναι αναγκαία και αποτελεί μια διαδικασία που επαναλαμβάνεται κάθε φορά πριν τη χρήση του. Για τη βαθμονόμηση του πεχαμέτρου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα (buffers) με pH 2, 4, 7 και 10, για τα οποία λαμβάνονταν τα αντίστοιχα δυναμικά από το πεχάμετρο. Με τη χρήση των τιμών αυτών είναι δυνατή η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του πεχαμέτρου. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου.



**Σχήμα 3.11:** Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

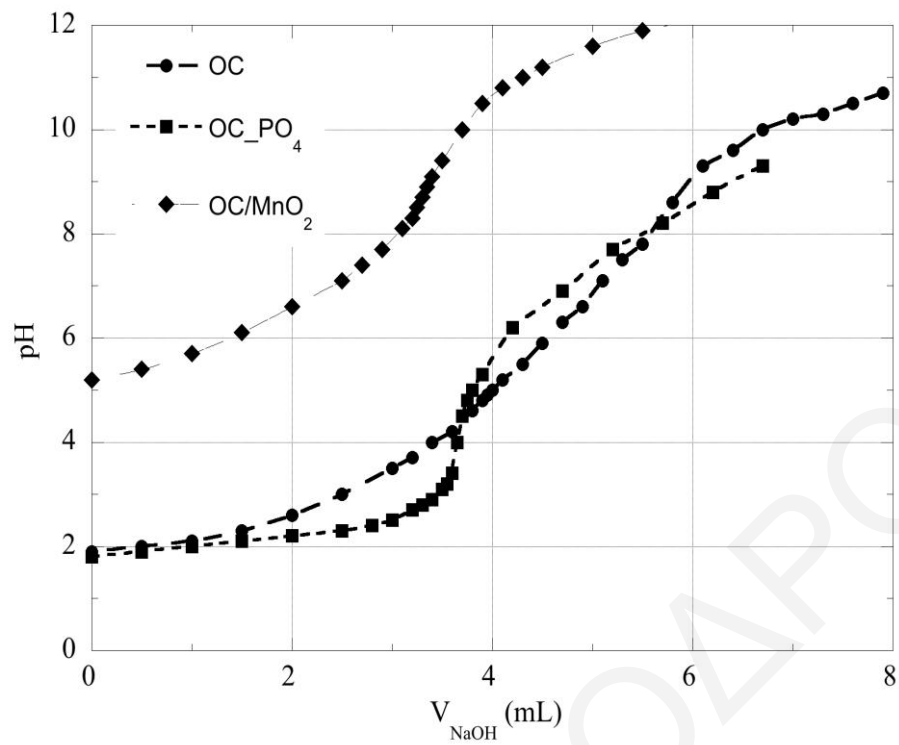
Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που διεξήχθησαν στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των στερεών προσροφητών, των προσροφημένων ειδών, καθώς και της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη στερεά.

### 4.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Προσροφητικών Υλικών

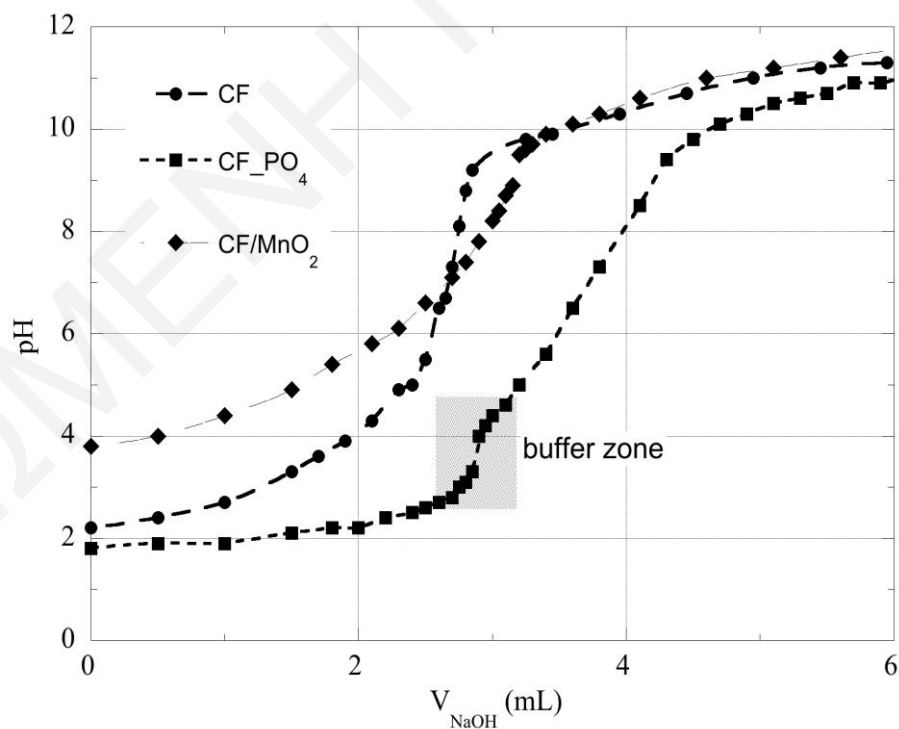
Με απώτερο σκοπό τον εκτενή χαρακτηρισμό των στερεών παραπροϊόντων βιομάζας που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ως προσροφητικά υλικά, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες χημικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις για τον προσδιορισμό του pK των στερεών όπου αυτό ήταν εφικτό, αλλά και τον προσδιορισμό του pH των υδατικών αιωρημάτων του κάθε είδους ξεχωριστά. Επιπλέον, στην περίπτωση των επικαλυμμένων με MnO<sub>2</sub> ινών κάκτου, προσδιορίστηκε το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) με την πραγματοποίηση οξεοβασικών τιτλοδοτήσεων σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος. Η ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν τα στερεά υλικά, οι οποίες εμπλέκονται στην προσρόφηση των υπό μελέτη μετάλλων έγινε φασματοσκοπικά, με τη χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR), Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με παρασκευή δισκίων KBr, καθώς και Φασματοσκοπίας Raman. Επιπλέον, λήφθηκαν μικροφωτογραφίες των στερεών με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Μικροανάλυσης Ακτίνων X (SEM-EDX), για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των στερεών. Ο χαρακτηρισμός των στερεών συμπληρώθηκε πραγματοποιώντας μετρήσεις BET με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και των πόρων των στερεών, στην περίπτωση όπου υπάρχουν.

#### 4.1.1 Οξεοβασικές Τιτλοδοτήσεις και προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC)

Όπως έχει προαναφερθεί, για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς των στερεών σε όξινο και βασικό περιβάλλον έχουν πραγματοποιηθεί οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις. Οι καμπύλες τιτλοδότησης του μη κατεργασμένου και χημικά τροποποιημένου πυρηνόξυλου και των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου δίνονται στα Σχήματα 4.1 και 4.2 αντίστοιχα.



*Σχήμα 4.1:* Καμπύλες τιτλοδότησης μη κατεργασμένου πυρηνόξυλου (OC), φωσφορυλιωμένου πυρηνόξυλου (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλου επικαλυμμένου με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)



*Σχήμα 4.2:* Καμπύλες τιτλοδότησης μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



Όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.1 και 4.2, η διαφορετική μορφή των καμπύλων τιτλοδότησης, μετά από την πραγματοποίηση των χημικών τροποποιήσεων, επιβεβαιώνουν την επίτευξη της φωσφορυλίωσης και της επικάλυψης με οξείδιο  $MnO_2$ , εφόσον τα υλικά συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο στη μη κατεργασμένη και χημικά τροποποιημένη τους μορφή, ρυθμίζοντας παράλληλα το pH των αιωρημάτων σε διαφορετικές τιμές.

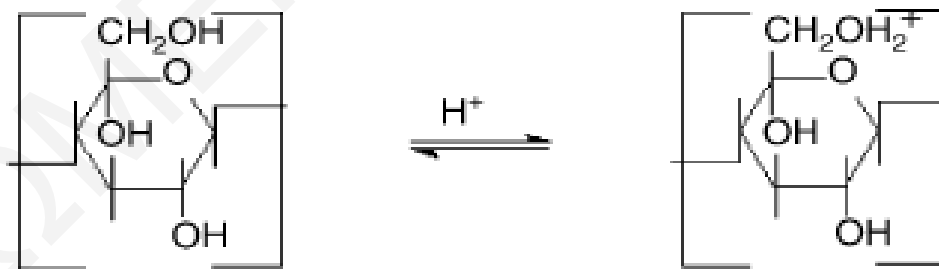
Η σχετικά επίπεδη (flat) μορφή που παρουσιάζει η καμπύλη τιτλοδότησης του μη κατεργασμένου πυρηνόξυλου (OC), του Σχήματος 4.1 είναι αναμενόμενη και χαρακτηριστική της ανομοιογένειας-ετερογένειας του υλικού [Martin-Lara et al., 2008; Pagnanelli et al, 2008]. Η τιμή του pK των επιφανειακών ομάδων του πυρηνόξυλου εντοπίζεται γύρω στο 4 και ορίζεται από την οξύτητα των καρβοξυλικών ομάδων που διαθέτει το εν λόγω στερεό. Στην περίπτωση του φωσφορυλιωμένου υλικού ( $OC_{PO_4}$ ), το pK είναι περίπου 3, χαρακτηριστική τιμή για τις φωσφορικές ομάδες, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Murthy, 2007]. Η αυξημένη οξύτητα μετά από τη φωσφορυλίωση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, επειδή η επιφάνεια έχει τη δυνατότητα να φορτιστεί αρνητικά, μέσω αποπρωτονίωσης των φωσφορικών ομάδων, ακόμη και σε τιμές  $pH < 4$ . Κατ' αυτό τον τρόπο, η φωσφορυλιωμένη βιομάζα έλκει τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υπό προσρόφηση μετάλλου, ακόμη και στην εξαιρετικά όξινη περιοχή. Για τους λόγους που έχουν αναφερθεί, η χημική τροποποίηση του υλικού μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη για σκοπούς προσρόφησης μεταλλοϊόντων που διαθέτουν μεγάλη χημική συγγένεια για τις φωσφορικές ομάδες.

Στην περίπτωση του χημικά τροποποιημένου με οξείδιο του μαγγανίου στερεού, το οξείδιο δημιουργεί ένα στρώμα πάνω στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου, το οποίο μπορεί να πρωτονιωθεί ή να αποπρωτονιωθεί, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



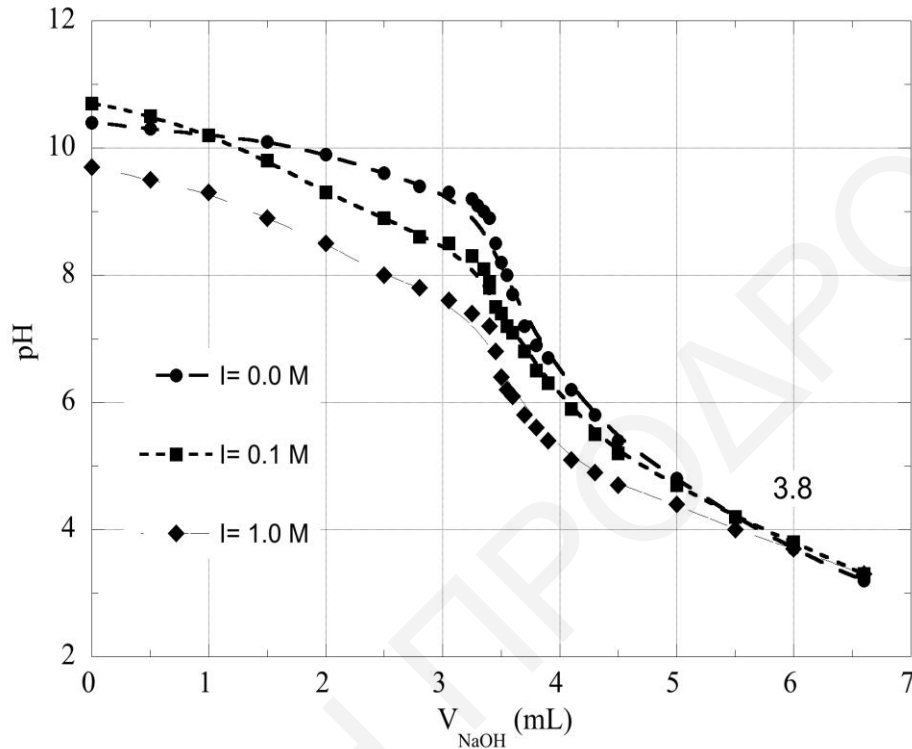
Το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) για το συγκεκριμένο υλικό ενδέχεται να είναι παρόμοιο με το pzc άλλων οξειδίων του τύπου  $MO_2$  που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (π.χ.  $SiO_2$ : pH 2,  $ZrO_2$ : pH 4,  $SnO_2$ : pH 4.5,  $TiO_2$ : pH 6) [Morgan and Stumm, 1964]. Συνεπώς, στη βέλτιστη περιοχή pH που έχουν διεξαχθεί τα πειράματα προσρόφησης, το οξείδιο είναι ουδέτερα ή αρνητικά φορτισμένο.

Στο Σχήμα 4.2 δίνονται οι καμπύλες τιτλοδότησης των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κύρια δομική μονάδα στο εν λόγω παραπροϊόν βιομάζας είναι η κυτταρίνη, συνεπώς η προσροφητική ικανότητα του υλικού οφείλεται κατά κύριο λόγο στις αλκοολικές ομάδες  $R-CH_2-OH$  που περιέχουν οι γλυκοζιτικές μονάδες του βιοπολυμερούς [Barrera et al., 2006]. Η καμπύλη τιτλοδότησης του μη κατεργασμένου στερεού (CF) παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (inflection point) περίπου σε pH 7, λόγω της χαμηλής οξύτητας που παρουσιάζουν οι υδροξυλομάδες της επιφάνειας ( $pK > 15$ ) και γενικά της ουδέτερης οξεοβασικής συμπεριφοράς του υλικού. Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, δεν παρατηρείται αποπρωτονίωση της επιφάνειας ούτε στην ισχυρά αλκαλική περιοχή ( $pH > 11$ ), συνεπώς η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη στην περιοχή pH όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης, υποδεικνύοντας μηχανισμούς κατιονανταλλαγής στις αντιδράσεις του στερεού με τα προσροφούμενα είδη. Στην όξινη περιοχή pH, η επιφάνεια των ινών κάκτου πρωτονιώνεται εύκολα, λόγω της σχετικά γρήγορης πρωτονίωσης του γλυκοζιτικού οξυγόνου, η οποία οδηγεί τελικά στην όξινα καταλυόμενη υδρόλυση της επιφάνειας της κυτταρίνης (Σχήμα 4.3) [Xiang et al., 2003]. Η επιφάνεια του στερεού γίνεται σημαντικά όξινη μετά από την κατεργασία της με φωσφορικό οξύ και το pK των φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου εντοπίζεται περίπου στο 3 ( $< 4$ ) [Murthy, 2007]. Η αυξημένη οξύτητα που παρουσιάζει το τροποποιημένο υλικό είναι ιδιαίτερης σημασίας για τους λόγους που συζητήθηκαν προηγουμένως.



Σχήμα 4.3: Όξινα καταλυόμενη υδρόλυση της κυτταρίνης [Xiang et al., 2003]

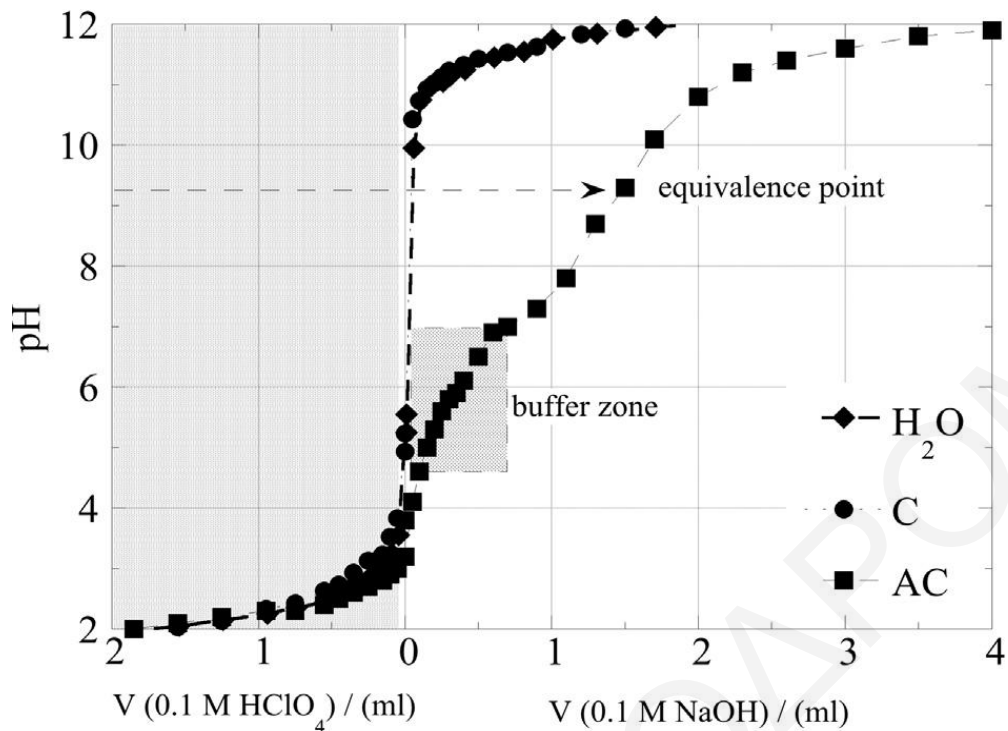
Στο Σχήμα 4.4 δίνονται οι καμπύλες τιτλοδότησης των επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου σε τιμές ιοντικής ισχύος 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M, από τις οποίες προσδιορίστηκε το σημείο μηδενικού φορτίου του υλικού (pzc) που αντιστοιχεί στο σημείο τομής των τριών καμπύλων τιτλοδότησης.



**Σχήμα 4.4:** Καμπύλες τιτλοδότησης ινών κάκτου επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου σε ιοντική ισχύ 0.0 M, 0.1 M και 1.0 M

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.4, το pzc του στερεού εντοπίζεται γύρω στο 3.8, το οποίο εμπίπτει στο εύρος τιμών pzc του καθαρού οξειδίου του μαγγανίου, που δίνεται στη βιβλιογραφία και κυμαίνεται μεταξύ 2.8-5 [Morgan and Stumm, 1981; Wang et al., 2013].

Στα πλαίσια του χαρακτηρισμού των στερεών φάσεων πραγματοποιήθηκαν και οξεοβασικές τιτλομετρήσεις του μη ενεργού άνθρακα (πυρωμένη μορφή-C), καθώς και του ενεργοποιημένου άνθρακα, ο οποίος παρασκευάστηκε μετά από πύρωση των ινών κάκτου και κατεργασία με HNO<sub>3</sub> (AC). Τα αποτελέσματα δίνονται στο Σχήμα 4.5, σε σύγκριση με την καμπύλη τιτλοδότησης καθαρού υδατικού διαλύματος.



**Σχήμα 4.5:** Καμπύλες τιτλοδότησης νερού ( $H_2O$ ), μη ενεργού άνθρακα ( $C$ ) και άνθρακα ενεργοποιημένου με  $HNO_3$  ( $AC$ )

Η καμπύλη τιτλοδότησης του μη ενεργού άνθρακα ( $C$ ) διαθέτει την ίδια μορφή με την καμπύλη τιτλοδότησης του υδατικού διαλύματος, υποδεικνύοντας έτσι την απουσία χαρακτηριστικών όξινων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του στερεού. Αντίθετα, η καμπύλη τιτλοδότησης του ενεργοποιημένου στερεού ( $AC$ ) διαφέρει σημαντικά από την καμπύλη τιτλοδότησης του νερού, υποδεικνύοντας την επίτευξη της χημικής ενεργοποίησης και την ύπαρξη όξινων λειτουργικών ομάδων στο εν λόγω στερεό. Συγκεκριμένα, το όξινο pH του αιωρήματος του στερεού, ( $pH \sim 3$ ), μαρτυρεί την ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα [Moreno-Barbosa et al., 2013]. Επιπλέον, με αύξηση του pH, παρατηρείται περιοχή ρυθμιστικού διαλύματος (buffer zone) στην καμπύλη τιτλοδότησης, στο εύρος 4.5-6.5, υποδεικνύοντας τη σταδιακή αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων στην περιοχή αυτή ( $4.5 < pK_a < 6.5$ ), ενώ το σχήμα της καμπύλης στην εν λόγω περιοχή, που είναι χαρακτηριστικό για πολυηλεκτρολύτες, μαρτυρεί την κυριαρχία των καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου στερεού [Worthen and Lapitsky, 2011]. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.5, το ισοδύναμο σημείο (equivalence point) της καμπύλης τιτλοδότησης του ενεργού άνθρακα, εντοπίζεται σε  $pH \sim 9.3$ , μετά από προσθήκη 1.3 ml διαλύματος βάσης 0.1 M NaOH. Με βάση τα δεδομένα αυτά και την Εξίσωση 4.1, υπολογίστηκε ο αριθμός mmol των πρωτονίων της επιφάνειας ανά g στερεού (0.05 g), ο οποίος ισούται με τον

αριθμό των καρβοξυλικών ομάδων που περιέχονται στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου άνθρακα.

$$n = C \times V \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

Όπου:

$n$ = mol βάσης NaOH που καταναλώθηκαν

$C$ = συγκέντρωση βάσης NaOH

$V$ = όγκος βάσης NaOH στο ισοδύναμο σημείο (L)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, κάθε γραμμάριο στερεού ενεργού άνθρακα περιέχει 2.6 (~3) mmol πρωτονίων/καρβοξυλικών ομάδων. Ο αριθμός αυτός συμφωνεί με τα αποτελέσματα μέγιστης χωρητικότητας του υλικού ( $q_{\max}$ ) στα πειράματα προσρόφησης χαλκού που αναλύονται σε μετέπειτα στάδιο και ισούται με 2.5 mol μετάλλου ανά kg επιφάνειας, υποδεικνύοντας ότι οι αντιδράσεις κατιονταλλαγής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή είναι 1:1.

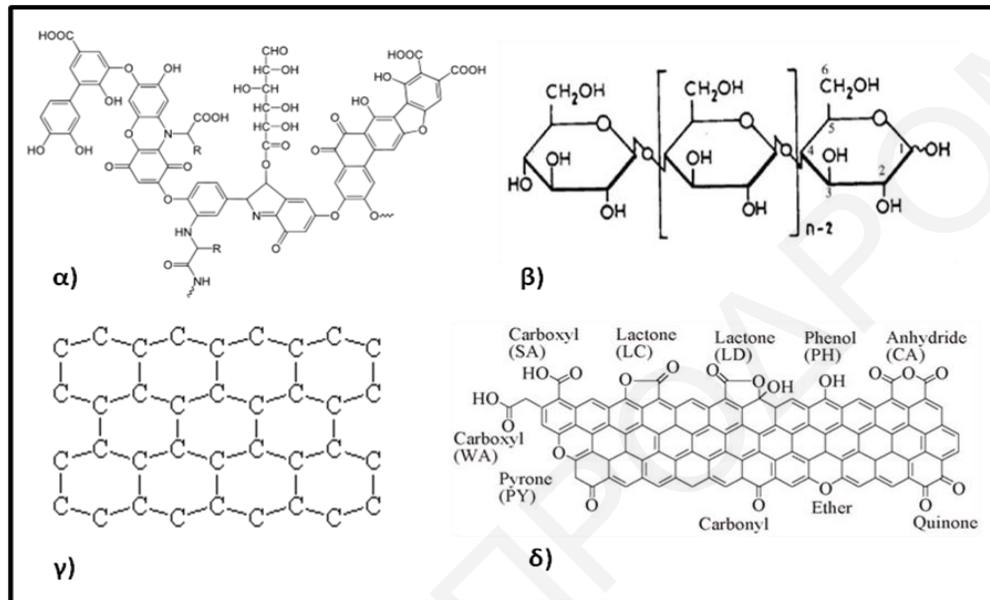
Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στις καμπύλες τιτλοδότησης, μετά το ισοδύναμο σημείο, μαρτυρούν την πιθανή ύπαρξη ομάδων λακτόνης και φαινολικών ομάδων στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου στερεού, με τις καρβοξυλικές ομάδες να αποτελούν το κυρίαρχο είδος [Moreno-Barbosa et al., 2013].

#### **4.1.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου με παρασκευή δισκίων KBr (FTIR-KBr)**

Για την ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων που ενδέχεται να εμπλέκονται στις αντιδράσεις προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Ολικής Ανάκλασης FTIR-ATR, με την οποία τα υπέρυθρα φάσματα λαμβάνονται άμεσα και με ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος, καθώς και η Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με παρασκευή δισκίων KBr.

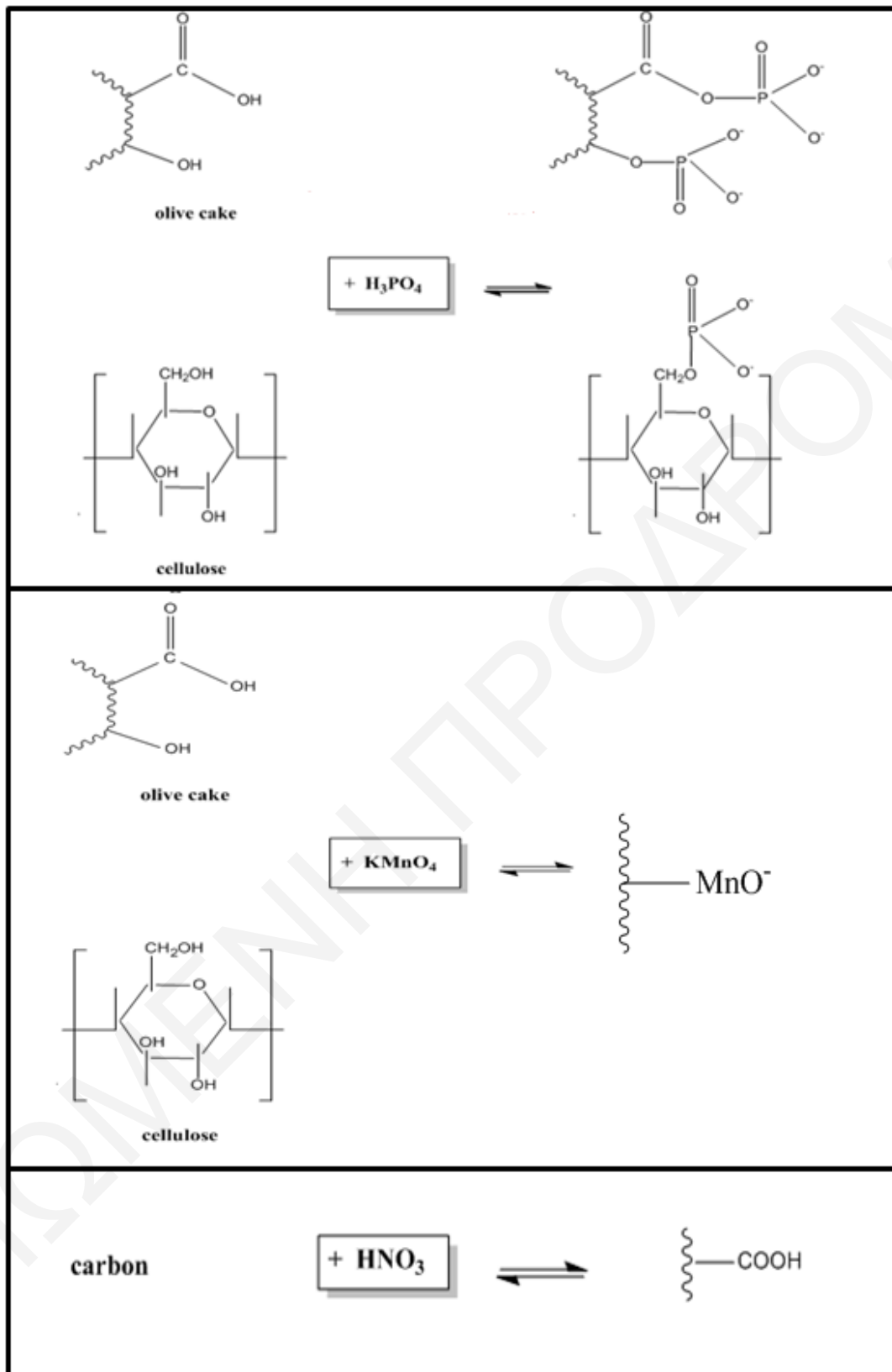
Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι γενικές δομές των στερεών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας: α) πυρηνόξυλου, β) κυτταρίνης (από ίνες κάκτου), γ) μη ενεργού άνθρακα και δ) ενεργοποιημένου άνθρακα. Συνεπώς, στα υπέρυθρα φάσματα που έχουν ληφθεί αναμένεται η παρουσία των κύριων λειτουργικών ομάδων κάθε στερεού,

δηλαδή των καρβοξυλικών και φαινολικών ομάδων του πυρηνόξυλου, των υδροξυλίων και των υδατανθρακικών μονάδων της κυτταρίνης (ίνες κάκτου) και των καρβοξυλικών ομάδων του ενεργοποιημένου άνθρακα [Daley et al., 1996]. Στην περίπτωση του μη ενεργού άνθρακα δεν αναμένονται κορυφές που να οφείλονται σε χαρακτηριστικές λειτουργικές ομάδες.



**Σχήμα 4.6:** Γενικές δομές α) πυρηνόξυλου, β) κυτταρίνης, γ) μη ενεργού άνθρακα και δ) ενεργού άνθρακα [Daley et al., 1996]

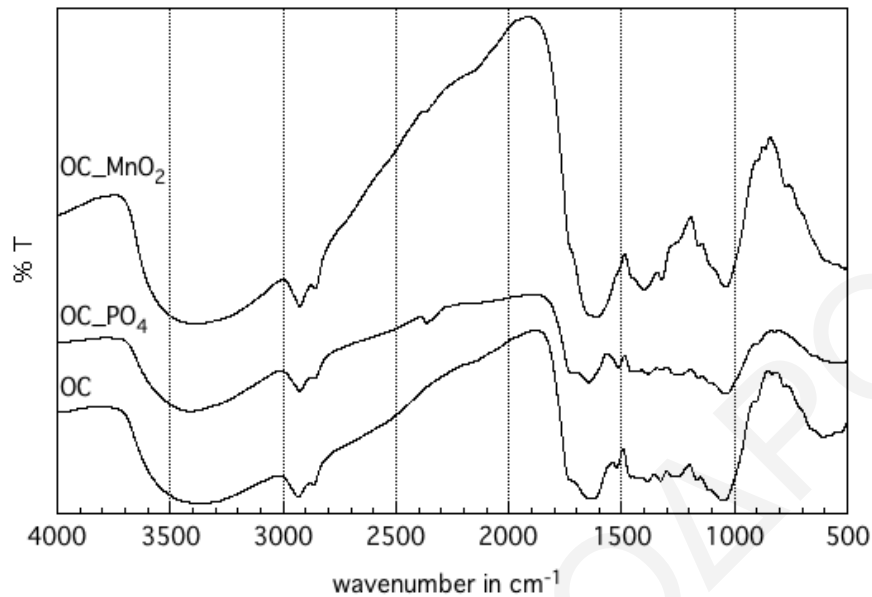
Επιπρόσθετα, έχουν ληφθεί υπέρυθρα φάσματα μετά από χημική τροποποίηση των στερεών με φωσφορυλίωση, επικάλυψη με οξείδιο του μαγγανίου και ενεργοποίηση με  $\text{HNO}_3$ . Στο Σχήμα 4.7 δίνονται οι γενικές αντιδράσεις των σχετικών τροποποιήσεων που έχουν πραγματοποιηθεί, εφόσον μετά τη χημική κατεργασία αναμένονται καινούργιες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του κάθε στερεού. Συγκεκριμένα, μετά από κατεργασία του πυρηνόξυλου και των ινών κάκτου με φωσφορικό οξύ, οι καρβοξυλικές, φαινολικές και υδροξυλικές ομάδες των εν λόγω στερεών μετατρέπονται σε φωσφορικές ομάδες, μέσω μιας αντίδρασης εστεροποίησης. Επίσης, μετά από χημική τροποποίηση των στερεών με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου ( $\text{KMnO}_4$ ), οι επιφάνειες επικαλύπτονται με οξείδιο του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ). Αντίστοιχα, η διαδικασία ενεργοποίησης του μη ενεργού άνθρακα (πυρωμένων ινών κάκτου) με νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ), οδηγεί στη δημιουργία καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού.



**Σχήμα 4.7:** Γενικές αντιδράσεις χημικής τροποποίησης πυρηνόξυλου και ινών κάκτου με φωσφορυλίωση και επικάλυψη με  $\text{MnO}_2$  και ενεργοποίηση άνθρακα με  $\text{HNO}_3$

Στα Σχήματα 4.8, 4.9, και 4.10 δίνονται τα υπέρυθρα φάσματα του μη κατεργασμένου και χημικά τροποποιημένου πυρηνόξυλου, των μη κατεργασμένων και χημικά

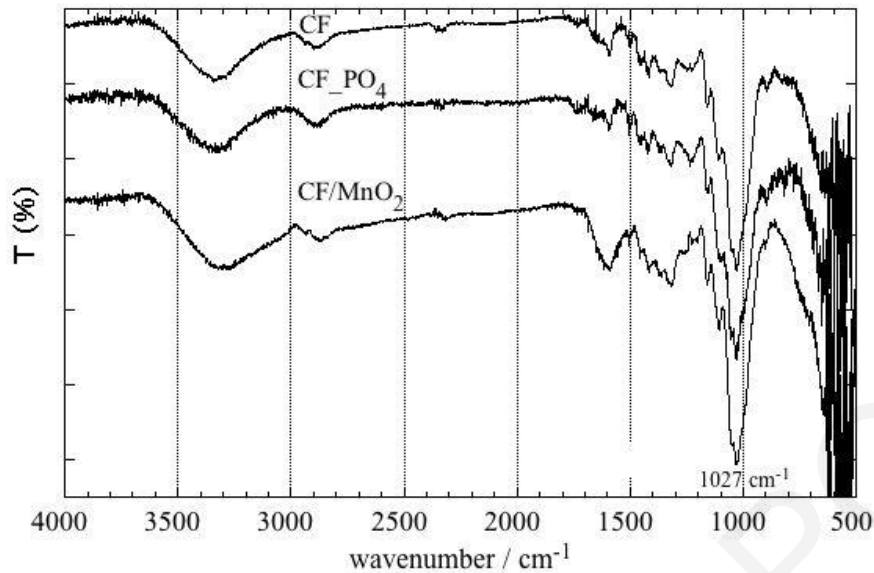
τροποποιημένων ινών κάκτου και του άνθρακα στην ενεργοποιημένη και μη ενεργοποιημένη μορφή, αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.8:** Φάσματα FTIR-KBr μη κατεργασμένου πυρηνόξυλου (OC), φωσφορυλιωμένου πυρηνόξυλου (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλου επικαλυμμένου με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)

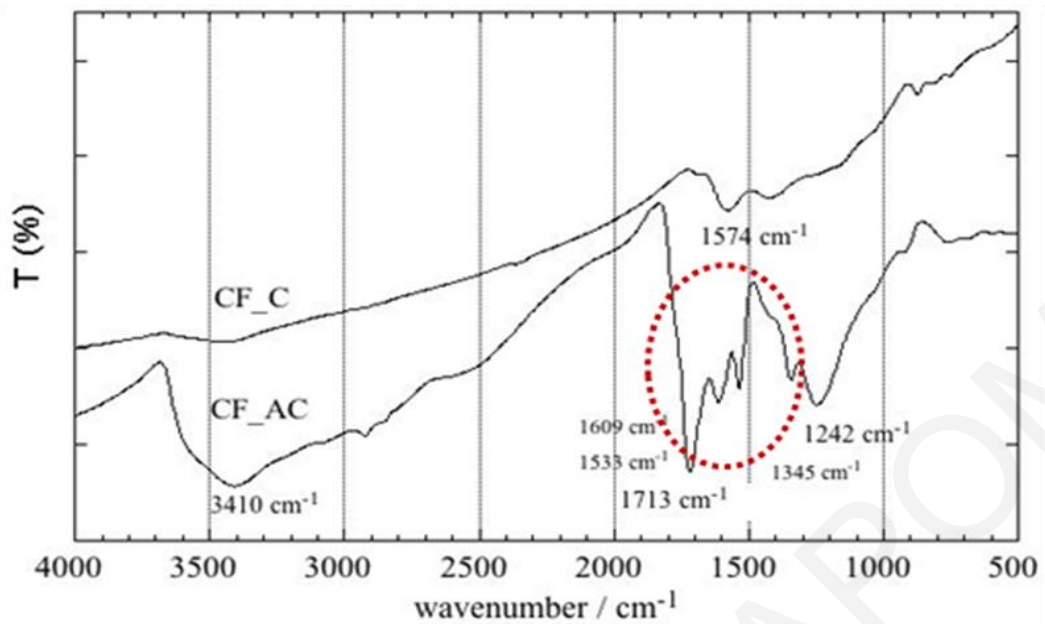
Σε όλα τα φάσματα υπερύθρου του Σχήματος 4.8 διακρίνεται μια ευρεία κορυφή περίπου στους 3430 cm<sup>-1</sup>, η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των υδροξυλικών ομάδων -OH που υπάρχουν στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου [Ozsoy and Kumbur, 2006; Gonzalez and Montoya, 2007; Pagnanelli et al, 2008]. Η μέτρια κορυφή απορρόφησης, περίπου στους 2850-2900 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται σε δονήσεις τάσεις των αλειφατικών δεσμών C-H, οι οποίες υπάρχουν και στα τρία είδη του στερεού. Επιπρόσθετα, η κορυφή που παρουσιάζεται στους 1610-1700 cm<sup>-1</sup> είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης της καρβονυλικής ομάδας C=O των καρβοξυλικών ομάδων της επιφάνειας [Guo et al., 2008; Yazici et al., 2008], ενώ οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1400 cm<sup>-1</sup> και 1100 cm<sup>-1</sup>, οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών COO<sup>-</sup> και C-O αντίστοιχα [Ricordel et al., 2001]. Παρά το γεγονός ότι τα φάσματα που αντιστοιχούν στο μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο υλικό (φωσφορυλιωμένο - OC\_PO<sub>4</sub> και επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου - OC\_MnO<sub>2</sub>) διαφέρουν ως προς τη σχετική ένταση των κορυφών, δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς τις λειτουργικές τους ομάδες. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να συμβαίνει λόγω του σχετικά μικρού ποσοστού του ανόργανου μέρους του στερεού (π.χ. φωσφορικών ομάδων), σε σύγκριση με το οργανικό μέρος που αποτελεί την κύρια δομική αλυσίδα.





**Σχήμα 4.9:** Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων ινών κάκτου (*CF*), φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου (*CF\_PO<sub>4</sub>*) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (*CF\_MnO<sub>2</sub>*)

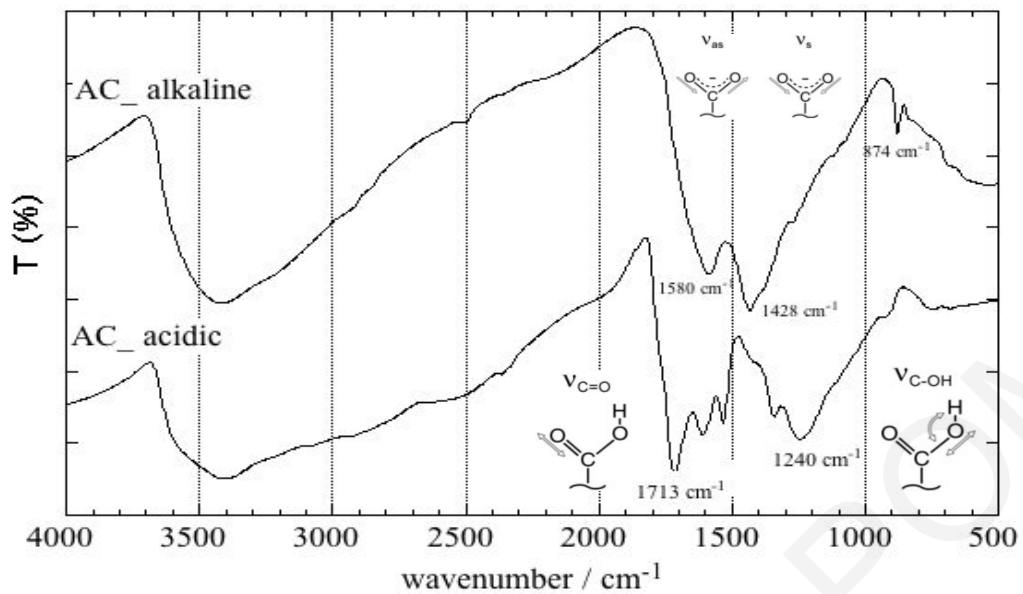
Τα φάσματα υπέρυθρου του Σχήματος 4.9 είναι παρόμοια με ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρου της κυτταρίνης, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των γλυκοζιτικών μονάδων του βιοπολυμερούς. Συγκεκριμένα, η ευρεία κορυφή που παρουσιάζεται στους  $3400\text{ cm}^{-1}$ , αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των ομάδων  $\text{-OH}$  της κυτταρίνης των ινών του κάκτου, ενώ η μέτρια κορυφή απορρόφησης που εντοπίζεται στους  $2850\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις τάσεις των αλειφατικών δεσμών  $\text{C-H}$  της επιφάνειας. Επίσης, οι κορυφές στους  $1630\text{ cm}^{-1}$  είναι ενδεικτικές της δόνησης κάμψης του δεσμού  $\text{H-O-H}$  του μορίου του νερού. Οι οξείες και ισχυρές κορυφές που εμφανίζονται στους  $1027\text{ cm}^{-1}$  και στα τρία φάσματα, οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών  $\text{C-O-H}$  των αλκοολομάδων  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$  της κυτταρίνης, επιβεβαιώνοντας την κύρια δομική σύσταση του υλικού [Barrera et al., 2006; Suflet et al., 2006; Bouakba et al., 2013; Dula et al., 2014]. Το υπέρυθρο φάσμα των μη κατεργασμένων ινών κάκτου δε διαφέρει σημαντικά από τα υπέρυθρα φάσματα των χημικά τροποποιημένων ινών, επειδή οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις τάσης των φωσφορικών ειδών ( $\nu(\text{P-OH})=976\text{ cm}^{-1}$  και  $\nu(\text{P-OC})=1057\text{ cm}^{-1}$ ) [Granja et al., 2001], αλλά και των σωματιδίων του οξειδίου  $\text{MnO}_2$  ( $\nu(\text{O-Mn-O})=539\text{ cm}^{-1}$ ) [Kumar et al., 2013], επικαλύπτονται από τις κορυφές της γλυκοζιτικής μονάδας της κυτταρίνης, οι οποίες εμφανίζονται σε παρόμοιους κυματαριθμούς.



**Σχήμα 4.10:** Φάσματα FTIR-KBr μη ενεργού άνθρακα (CF\_C) και άνθρακα ενεργοποιημένου με  $HNO_3$  (CF\_AC)

Σύμφωνα με τα φάσματα που δίνονται στο Σχήμα 4.10, ο άνθρακας στη μη ενεργή του μορφή (πυρωμένες ίνες κάκτου - CF\_C) δεν παρουσιάζει κορυφές χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων και η ασθενής κορυφή στους  $1574\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις διπλών δεσμών C=C που υπάρχουν στην επιφάνεια. Η διαφορετική μορφή στην οποία μετασχηματίζεται το φάσμα υπερύθρου του ενεργοποιημένου άνθρακα, αποδεικνύει την επίτευξη της εν λόγω χημικής τροποποίησης. Η ευρεία κορυφή στους  $3410\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της δόνησης της ομάδας -OH των καρβοξυλίων. Επιπρόσθετα, οι κορυφές στους  $1713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1609\text{ cm}^{-1}$ ,  $1533\text{ cm}^{-1}$  και  $1345\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των καρβονυλίων C=O των καρβοξυλικών ομάδων που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια, μετά την ενεργοποίηση του στερεού, ενώ η ασθενής κορυφή που εντοπίζεται στους  $1242\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των καρβονυλίων των καρβοξυλικών ομάδων [Rao et al., 2006; Patnukao et al., 2008; Wang et al., 2012].

Για επιπρόσθετες πληροφορίες της χημικής σύστασης του ενεργοποιημένου στερεού, λήφθηκαν τα φάσματα υπερύθρου μετά από τιτλοδότηση του σε όξινο και αλκαλικό αιώρημα, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11.

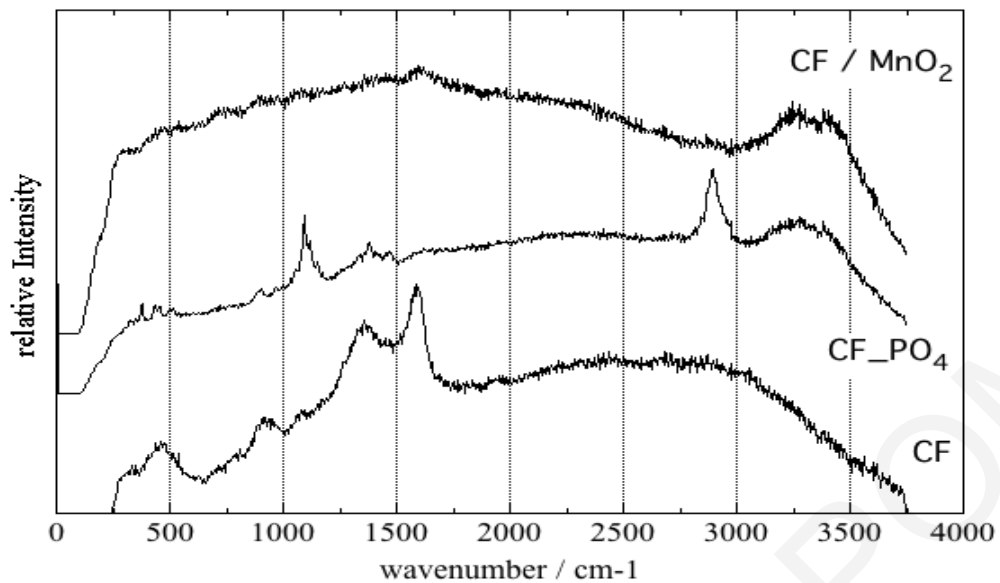


**Σχήμα 4.11:** Φάσματα FTIR-KBr τιτλοδοτήσεων ενεργοποιημένου άνθρακα με όξινο διάλυμα (AC\_acidic) και βασικό διάλυμα (AC\_alkaline)

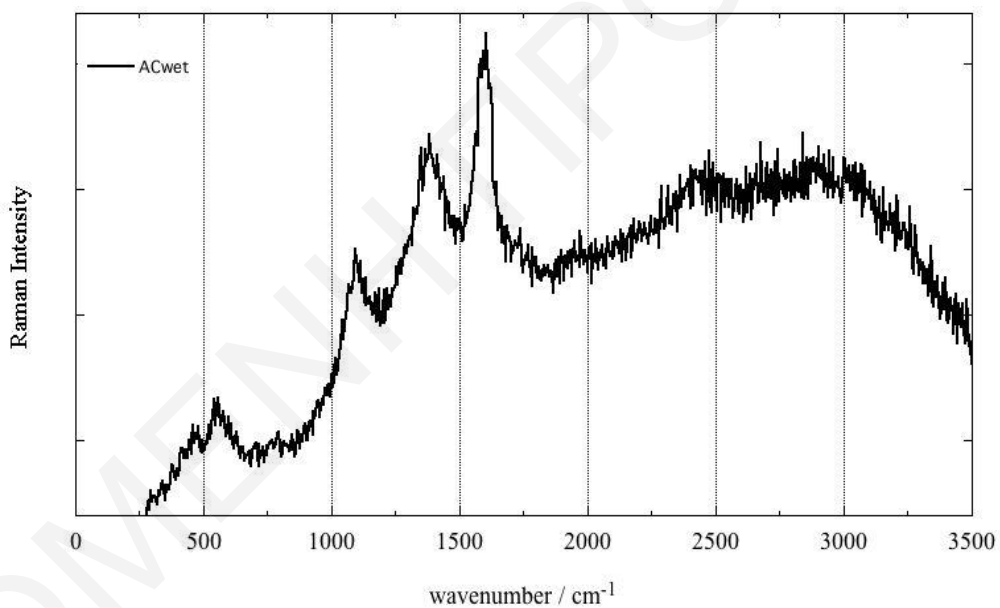
Όπως φαίνεται από τα φάσματα του Σχήματος 4.11, με την προσθήκη βάσης κατά την τιτλοδότηση του στερεού, εξουδετερώνονται τα πρωτόνια των καρβοξυλικών ομάδων και η κορυφή στους  $1713\text{ cm}^{-1}$  μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς ( $1580\text{ cm}^{-1}$  και  $1428\text{ cm}^{-1}$ ), οι οποίοι αντιστοιχούν στην ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση της καρβοξυλικής ομάδας. Συνεπώς, οι εν λόγω τιτλοδοτήσεις επιβεβαιώνουν την ύπαρξη καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα [Chen et al., 2011].

#### 4.1.3 Φασματοσκοπία Raman

Όπως έχει προαναφερθεί στο Κεφάλαιο 4.1.2, στα φάσματα FTIR του πυρηνόξυλου και των ινών κάκτου δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων που αναμένεται να υπάρχουν στην επιφάνεια των στερεών, μετά τις χημικές τροποποιήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί (φωσφορυλίωση και επικάλυψη με  $\text{MnO}_2$ ). Για το λόγο αυτό, στην περίπτωση των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου λήφθηκαν φάσματα Raman. Παρόλο που με τα φάσματα FTIR του μη ενεργού και ενεργοποιημένου άνθρακα επιβεβαιώνεται η χημική τροποποίηση του στερεού, λήφθηκαν επιπλέον και τα φάσματα Raman για σκοπούς σύγκρισης. Στα Σχήματα 4.12 και 4.13 δίνονται τα αποτελέσματα για τις ίνες κάκτου και τον ενεργό άνθρακα, αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.12:** Φάσματα Raman μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF/MnO<sub>2</sub>)



**Σχήμα 4.13:** Φάσμα Raman άνθρακα ενεργοποιημένου με HNO<sub>3</sub> (AC)

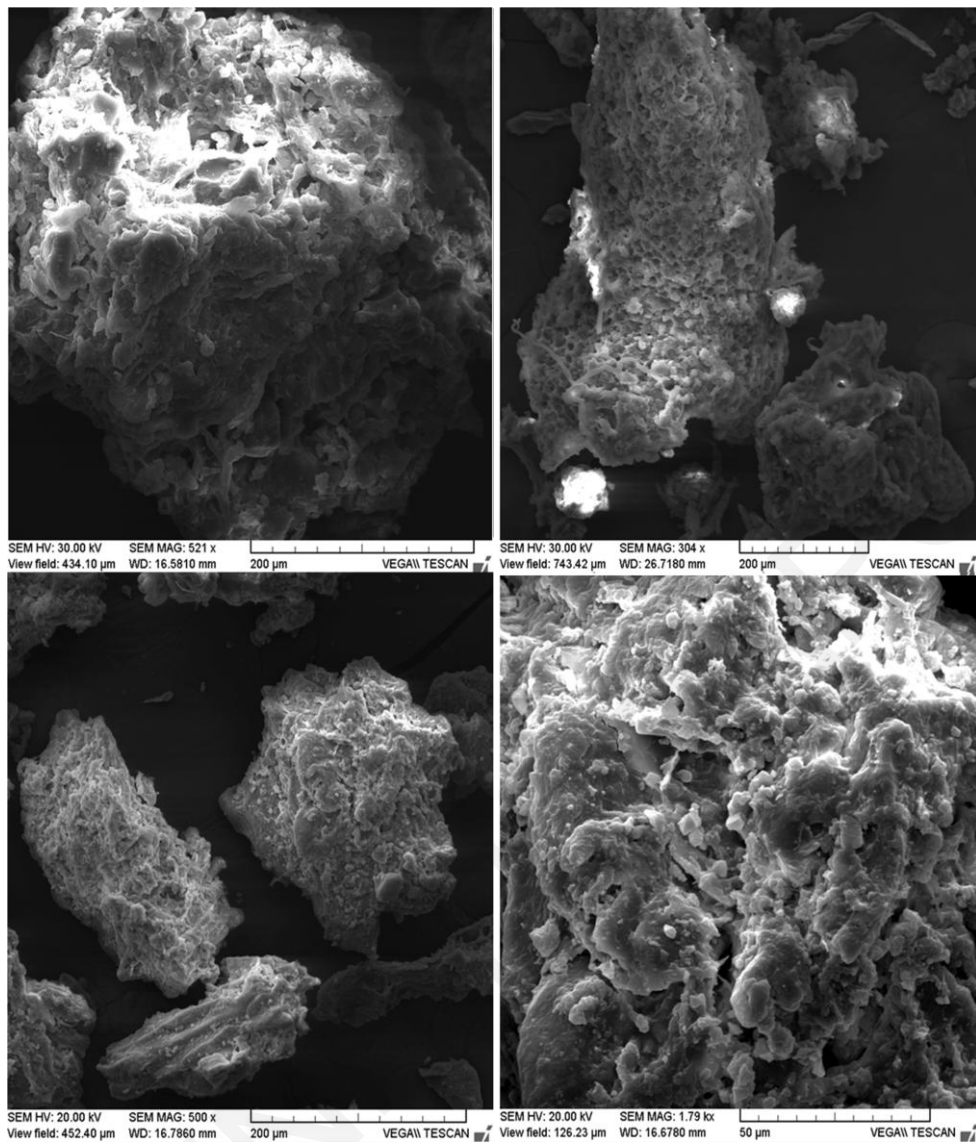
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12, τα στερεά εμφανίζουν διαφορετικές κορυφές στο κάθε φάσμα ξεχωριστά. Αρχικά, η κύρια κορυφή που εμφανίζουν οι ίνες κάκτου (CF) στους 1600 cm<sup>-1</sup> περίπου, αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης του δεσμού C-C του μορίου. Με την χημική τροποποίηση των ινών κάκτου με φωσφορικό οξύ (CF\_PO<sub>4</sub>), το φάσμα αλλοιώνεται και εντοπίζεται μία καινούργια κορυφή στην περιοχή δονήσεων των φωσφορικών στους 1100 cm<sup>-1</sup> [Miller and Wilkins, 1952]. Η κορυφή αυτή είναι ενδεικτική της παρουσίας του δεσμού P=O στο μόριο, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται στους 2800 cm<sup>-1</sup> οφείλεται πιθανόν σε δονήσεις του αλειφατικού δεσμού C-H. Η σχετικά ευρεία

κορυφή που βρίσκεται στους  $3400\text{ cm}^{-1}$ , η οποία διακρίνεται και στο φάσμα του χημικά τροποποιημένου κάκτου με οξείδιο του μαγγανίου ( $\text{CF/MnO}_2$ ) αποδίδεται σε επιφανειακά  $-\text{OH}$  της κυτταρίνης. Το τελευταίο φάσμα έχει επίσης αλλοιωθεί και δίνει ένα ασθενές σήμα σε χαμηλούς κυματάριθμους με μικρές κορυφές, οι οποίες οφείλονται στο στρώμα οξείδιο του μαγγανίου, το οποίο καλύπτει την επιφάνεια. [w<sub>9</sub>]. Τα διαφορετικά φάσματα Raman που δίνουν τα στερεά, υποδηλώνουν ότι η χημική τροποποίηση με τις δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχει επιτευχθεί.

Στο Σχήμα 4.13 δίνεται το φάσμα Raman του ενεργοποιημένου άνθρακα, όπου στις περιοχές των  $1390\text{ cm}^{-1}$  και  $1595\text{ cm}^{-1}$ , εντοπίζονται οξείες κορυφές που αντιστοιχούν στις καρβοξυλικές ομάδες της επιφάνειας, ενώ οι κορυφές που εμφανίζονται σε μικρότερους κυματάριθμους δεν οφείλονται σε λειτουργικές ομάδες του υλικού, αλλά στη σίλικα ( $\text{SiO}_2$ ) του γυάλινου υποδοχέα του δείγματος κατά τη μέτρηση. Αξίζει να σημειωθεί ότι φασματοσκοπικές μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν και στην περίπτωση του μη ενεργού άνθρακα και όπως ήταν αναμενόμενο δεν εμφανίστηκαν κορυφές στο φάσμα, επιβεβαιώνοντας την απουσία χαρακτηριστικών ομάδων στην επιφάνεια του στερεού.

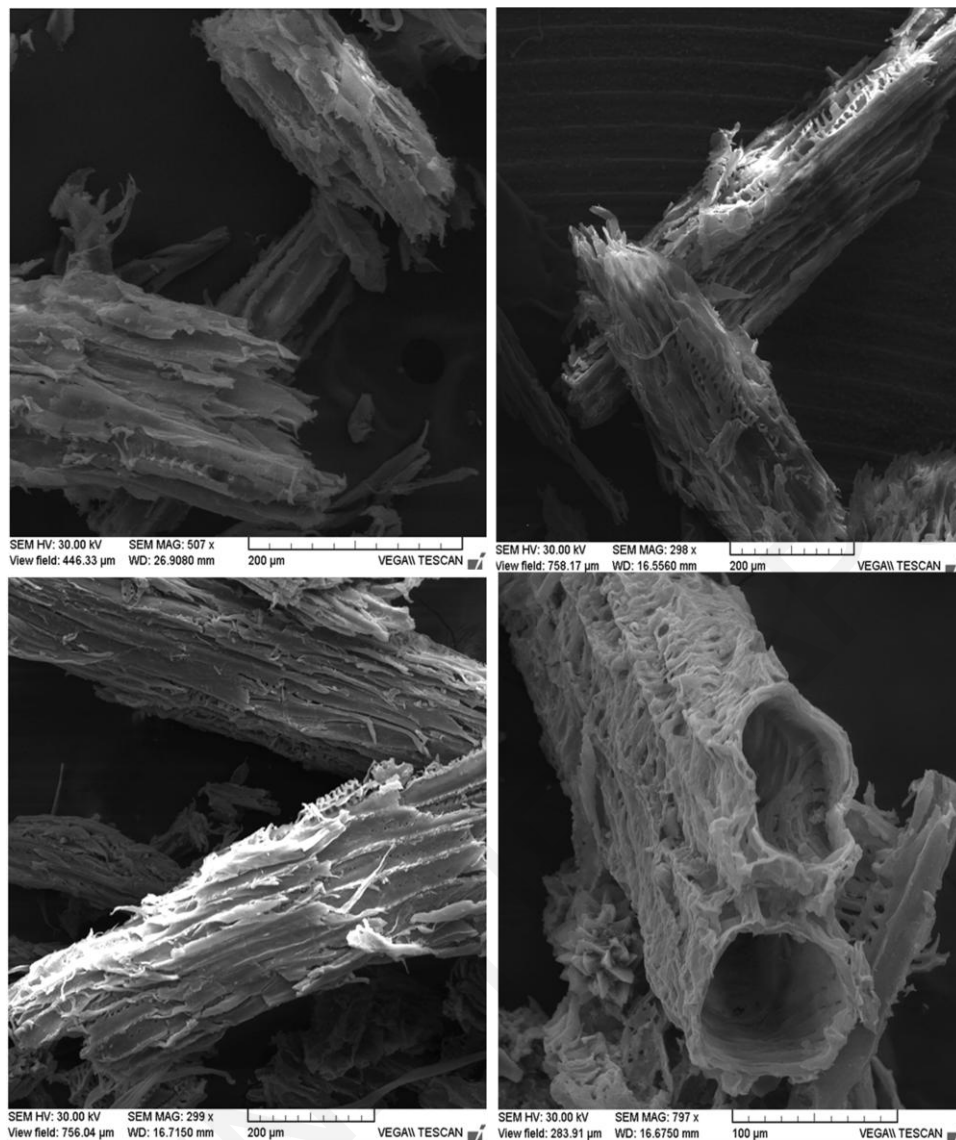
#### **4.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)**

Για τη μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των στερεών προσροφητικών υλικών της παρούσας εργασίας λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Οι μικροφωτογραφίες για το μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο, τις μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, καθώς και του άνθρακα στη μη κατεργασμένη και ενεργοποιημένη μορφή, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.14, 4.15 και 4.16, αντίστοιχα.



*Σχήμα 4.14: Μικροφωτογραφίες SEM - πάνω αριστερά: μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (200 μm), πάνω δεξιά: φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (200 μm), κάτω αριστερά/κάτω δεξιά: πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με  $MnO_2$  (200 μm και 50 μm)*

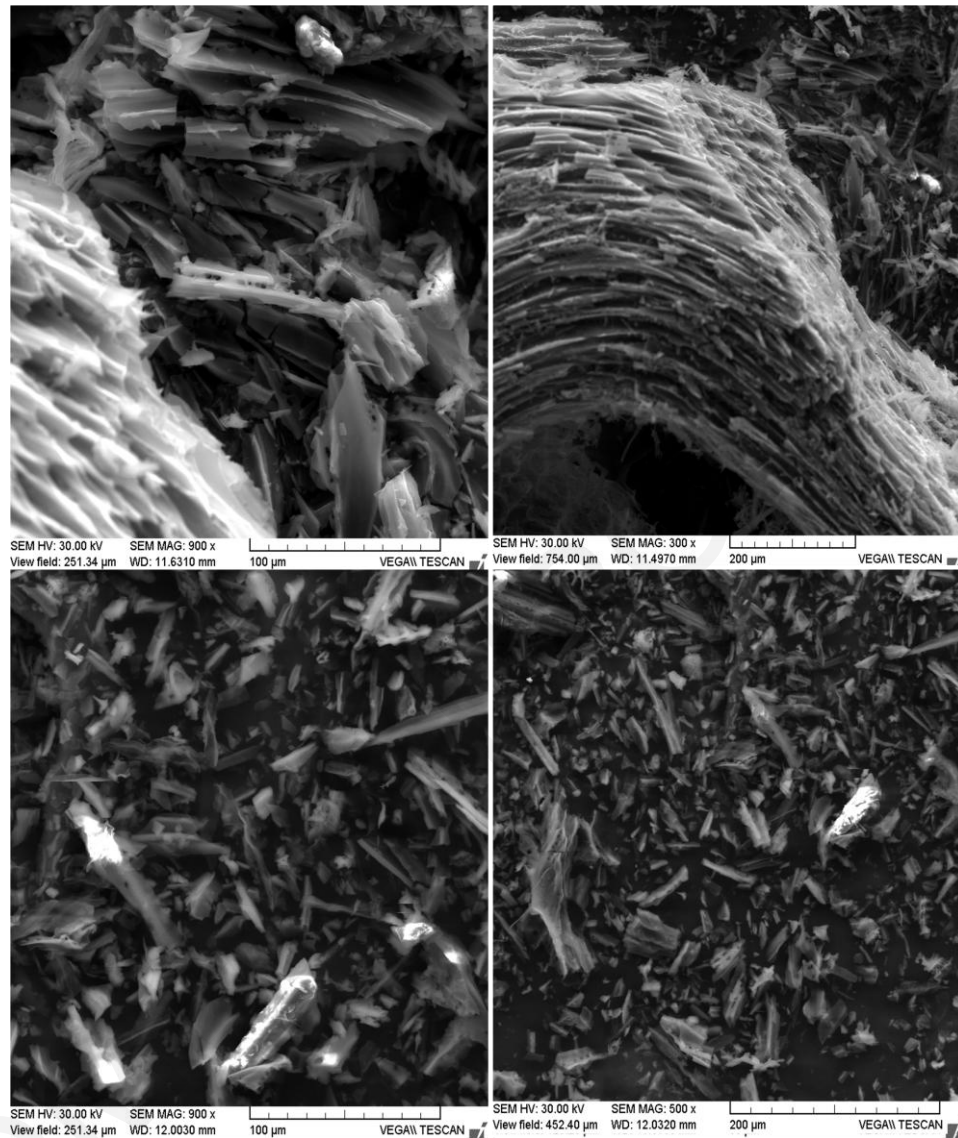
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, το πυρηνόξυλο αποτελείται από μεγάλα σωματίδια με έντονη μικροδομή και τραχεία υφή, τα οποία σχηματίζονται από συσσωμάτωση σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος. Γενικότερα, το υλικό δε φαίνεται να παρουσιάζει πορώδη δομή, συνεπώς η προσρόφηση μεταλλοϊόντων στο εν λόγω υλικό, πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στην εξωτερική του επιφάνεια [Baccar et al., 2009]. Επιπλέον, η χημική κατεργασία του εν λόγω στερεού με φωσφορυλίωση και επικάλυψη με  $MnO_2$ , δεν προκαλεί μορφολογικές αλλοιώσεις, συνεπώς το υλικό διατηρεί την αρχική του δομή.



**Σχήμα 4.15:** Μικροφωτογραφίες SEM - πάνω αριστερά: μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (200 μm), πάνω δεξιά: φωσφορυλιωμένες ίνες (200 μm), κάτω αριστερά/κάτω δεξιά: ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO<sub>2</sub> (200 μm και 100 μm)

Σύμφωνα με τις μικροφωτογραφίες SEM του Σχήματος 4.15, οι ίνες κάκτου στη μη κατεργασμένη και χημικά τροποποιημένη τους μορφή έχουν μορφή δικτύου διαύλων-πτυχώσεων με τρύπες, που προσδίδουν στο υλικό μεγάλη εξωτερική επιφάνεια (της τάξης των μm), μεγαλύτερη από την αντίστοιχη επιφάνεια που διαθέτει το πυρηνόξυλο. Οι πτυχώσεις αυτές είναι αποτέλεσμα των πρωτογενών και δευτερογενών ινών του κάκτου και η ύπαρξή τους προσδίδει στο στερεό μακροσκοπική δομή, κατάλληλη για σκοπούς προσρόφησης. Επιπρόσθετα, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του πυρηνόξυλου, η μορφολογία της επιφάνειας των ινών του κάκτου διατηρείται και μετά τις διεργασίες της χημικής τροποποίησης. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από μορφολογικές μελέτες στερεών που περιέχουν ως κύριο συστατικό την κυτταρίνη (cladodes of *Opuntia ficus-*

indica και βακτηριακή κυτταρίνη), [Malainine et al., 2004; Tatsuya et al., 2008; Jamari et al., 2013].



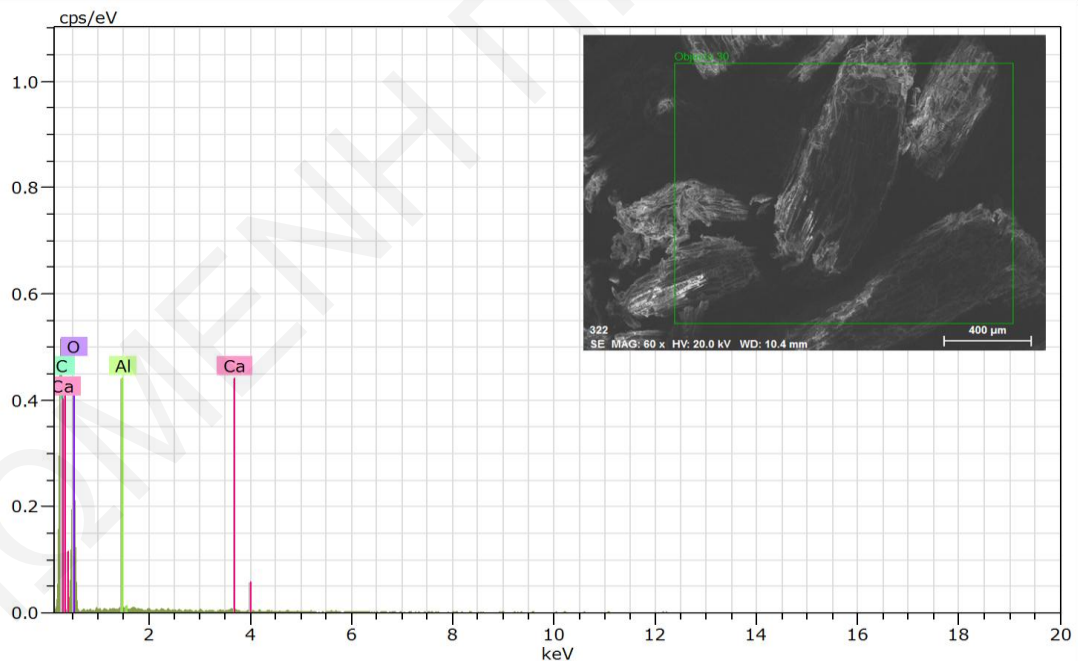
**Σχήμα 4.16:** Μικροφωτογραφίες SEM - πάνω: άνθρακας πριν την ενεργοποίηση - πυρωμένες ίνες κάκτου (100 μm και 200 μm), κάτω: άνθρακας ενεργοποιημένος με HNO<sub>3</sub> (200 μm και 100 μm)

Στο Σχήμα 4.16 δίνονται οι εικόνες SEM που λήφθηκαν στην περίπτωση μη ενεργοποιημένου άνθρακα, ο οποίος παρασκευάστηκε με πύρωση των ινών κάκτου και ενεργοποιημένου άνθρακα με HNO<sub>3</sub>. Στην περίπτωση του μη ενεργού άνθρακα, μετά τη διαδικασία της πύρωσης φαίνεται να διατηρείται η ινώδης υφή και ο άνθρακας αποτελείται από τις πτυχώσεις που έχουν αναφερθεί προηγουμένως. Μετά την κατεργασία του υλικού με νιτρικό οξύ, το στερεό θρυμματίζεται σε μικρότερα τμήματα, εντούτοις σε γενικές γραμμές η υφή του δεν αλλοιώνεται. Παρόλο που δε γίνεται αντιληπτή η παρουσία πόρων

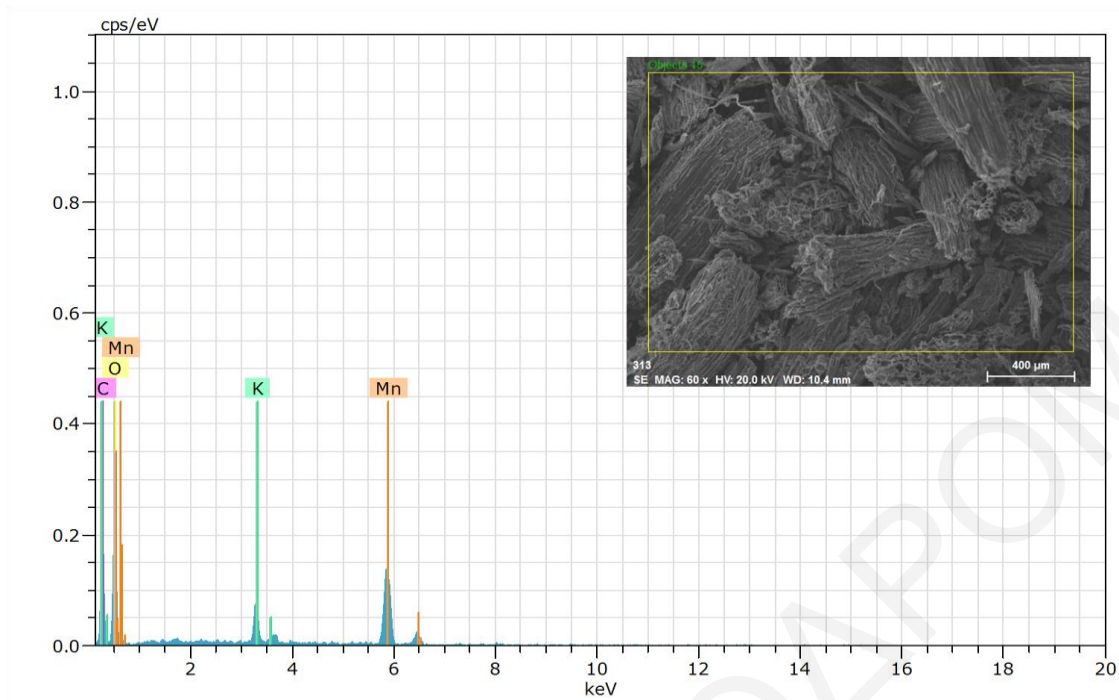


στη δομή του ενεργοποιημένου άνθρακα, βιβλιογραφικές μελέτες αναφέρουν τη δημιουργία μικροπόρων σε υλικά που αποτελούνται από κυτταρίνη (π.χ. παραπροϊόντα βιομάζας αγροτικής παραγωγής), μετά την ενεργοποίησή τους με οξέα [Demirbas et al., 2008; Wang et al., 2012; Suganthi, 2012]. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροπορώδους του υλικού και τα αποτελέσματα θα συζητηθούν στο Κεφάλαιο 4.1.5.

Στην περίπτωση των μη κατεργασμένων, φωσφορυλιωμένων και επικαλυμμένων με  $MnO_2$  ινών κάκτου, πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετες μετρήσεις με μικροανάλυση ακτίνων-X (EDX), για τη διαπίστωση της καθαρότητας των υλικών, καθώς και την επιβεβαίωση της χημικής τροποποίησης με τις δύο μεθόδους που έχουν προαναφερθεί. Στην περίπτωση των φωσφορυλιωμένων ινών δεν ήταν δυνατή η ταυτοποίηση του φωσφόρου, λόγω του μεγάλου οργανικού μέρους από το οποίο αποτελείται το στερεό, σε σχέση με το μικρό ποσοστό των ανόργανων φωσφορικών ομάδων, καθώς και της μικρής ποσότητας δείγματος που χρησιμοποιείται στις εν λόγω αναλύσεις. Τα φάσματα EDX για τις μη κατεργασμένες και επικαλυμμένες με  $MnO_2$  ίνες κάκτου παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.17 και 4.18, αντίστοιχα.

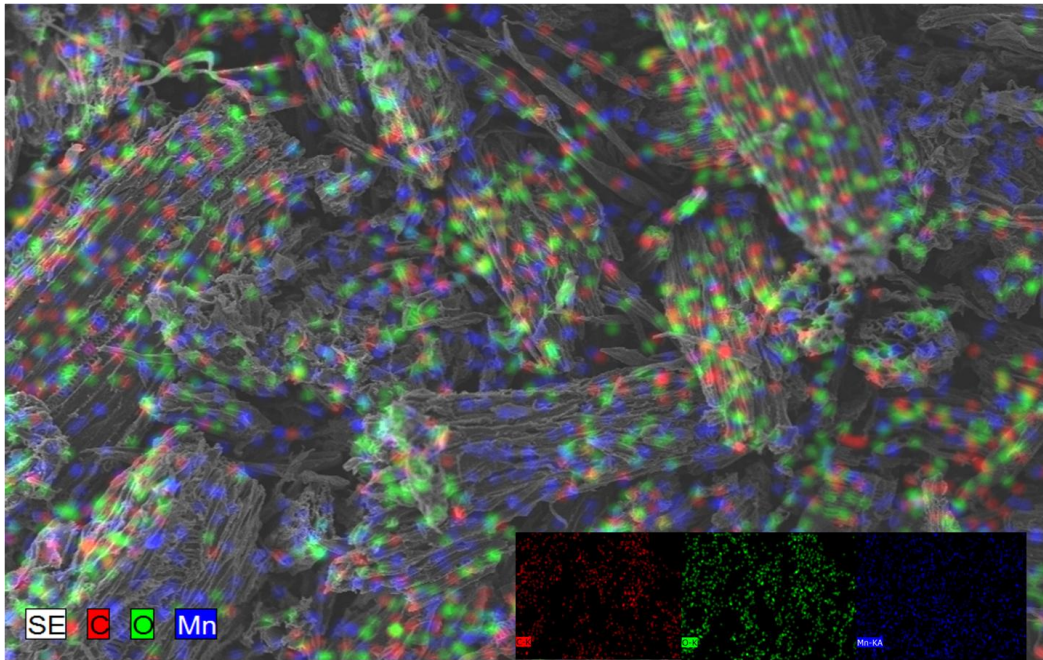


Σχήμα 4.17: Φάσμα EDX μη κατεργασμένων ινών κάκτου



**Σχήμα 4.18:** Φάσμα EDX επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου ( $MnO_2$ )

Το φάσμα EDX των μη κατεργασμένων ινών κάκτου (Σχήμα 4.17), επιβεβαιώνει ότι η κύρια δομική αλυσίδα του στερεού αποτελείται από άνθρακες (C) και οξυγόνα (O) των υδροξυλικών ομάδων της κυτταρίνης, η οποία αποτελεί το βασικό συστατικό του εν λόγω υλικού. Επιπλέον, παρατηρείται η παρουσία των μεταλλικών στοιχείων ασβεστίου (Ca) και αργιλίου (Al) σε ιχνοποσότητες, που οφείλεται στο γεγονός ότι το στερεό αποτελεί παραπροϊόν βιομάζας αγροτικής παραγωγής. Αντίστοιχα, το φάσμα EDX των επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (Σχήμα 4.18), επιβεβαιώνει την παρουσία του οξειδίου στο σύστημα, με την εμφάνιση επιπρόσθετων κορυφών που αντιστοιχούν στο μαγγάνιο (Mn), αποδεικνύοντας παράλληλα την επίτευξη της χημικής τροποποίησης του υλικού. Οι κορυφές καλίου που παρουσιάζονται στο φάσμα, οφείλονται στο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου ( $KMnO_4$ ), με τη χρήση του οποίου πραγματοποιήθηκε η επικάλυψη της επιφάνειας με το αντίστοιχο οξείδιο. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται μικροφωτογραφία EDX των τροποποιημένων ινών κάκτου, στην οποία παρατηρείται το στρώμα του οξειδίου ( $MnO_2$ ) πάνω στην κύρια δομική αλυσίδα του υλικού. Συγκεκριμένα, με κόκκινο χρώμα παρατηρείται ο άνθρακας, με πράσινο χρώμα το οξυγόνο και με μπλε χρώμα το μαγγάνιο.



*Σχήμα 4.19: Φωτογραφία EDX-mapping επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (Κόκκινο χρώμα = άνθρακας-C, πράσινο χρώμα = οξυγόνο-O, μπλε χρώμα = μαγγάνιο-Mn)*

#### **4.1.5 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET (Brunauer-Emmett-Teller) και Μέσης Διαμέτρου Πόρων με Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση Αζώτου**

Όπως έχει προαναφερθεί, η ειδική επιφάνεια BET και η διάμετρος πόρων των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου, καθώς και του ενεργού άνθρακα-activated biochar προσδιορίστηκαν με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου (προσδιορισμός μεσοπόρων-αν υπάρχουν).

Στην περίπτωση των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου, η εσωτερική επιφάνεια ( $S_{BET}$ ) είναι πολύ μικρή και ισούται με  $0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , γεγονός που συμφωνεί με βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, το εμβαδόν της εσωτερικής επιφάνειας ινών που προέρχονται από ίνες ευκαλύπτου και σιταριού ισούται με  $0.81 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  και  $0.95 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  αντίστοιχα [Cordeiro et al., 2012], ενώ το εμβαδόν της εσωτερικής επιφάνειας μεθυλιωμένης κυτταρίνης που προέρχεται από κάκτο, ισούται με  $0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [Corro-Hernandez et al., 2003]. Συνεπώς, η μεγάλη προσροφητική ικανότητα των εν λόγω στερεών, οφείλεται κατά κύριο λόγο στο μέγεθος της εξωτερικής τους επιφάνειας, όπως έχει διαφανεί και από τις μικροφωτογραφίες SEM του υποκεφαλαίου 4.1.4.

Με απώτερο σκοπό την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των ινών κάκτου, το στερεό ενεργοποιήθηκε με νιτρικό οξύ, όπως έχει προαναφερθεί, εντούτοις δεν παρατηρείται μεγάλη αύξηση της εσωτερικής του επιφάνειας ( $<5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Επιπλέον, σύμφωνα με τις μετρήσεις ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου η μέση

διάμετρος των πόρων είναι πολύ μικρή ( $<0.5$  nm), υποδεικνύοντας ότι το υλικό είναι εξαιρετικά μικροπορώδες, χαρακτηριστικό πολλών βιοανθράκων ( $<2$  nm) που έχουν παρασκευαστεί από διάφορα είδη βιομάζας (activated biochars) [Lehmann and Joseph 2009; Xiaojun et al., 2014]. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι η μέθοδος που ακολουθείται για ενεργοποίηση της βιομάζας και παρασκευή βιοάνθρακα, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος της επιφάνειας του προϊόντος που λαμβάνεται [Mohammad-Khah and Ansari, 2009]. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι βιοάνθρακες που παρασκευάζονται από κεχρί (switchgrass), κάτω από ισχυρές συνθήκες πυρόλυσης, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλή εσωτερική επιφάνεια ( $7.7-7.9$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) στις συνθήκες αυτές [Boateng, 2007].

Στα Σχήματα 8.1 και 8.2 του Παραρτήματος 8.1, δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης των μη κατεργασμένων ινών κάκτου και του ενεργοποιημένου στερεού, αντίστοιχα.

## **4.2 Αξιολόγηση Δεδομένων Πειραμάτων Προσρόφησης Ραδιοτοξικών και Βαρέων Μεταλλοϊόντων σε Μη Κατεργασμένα και Χημικά Τροποποιημένα Παραπροϊόντα Βιομάζας**

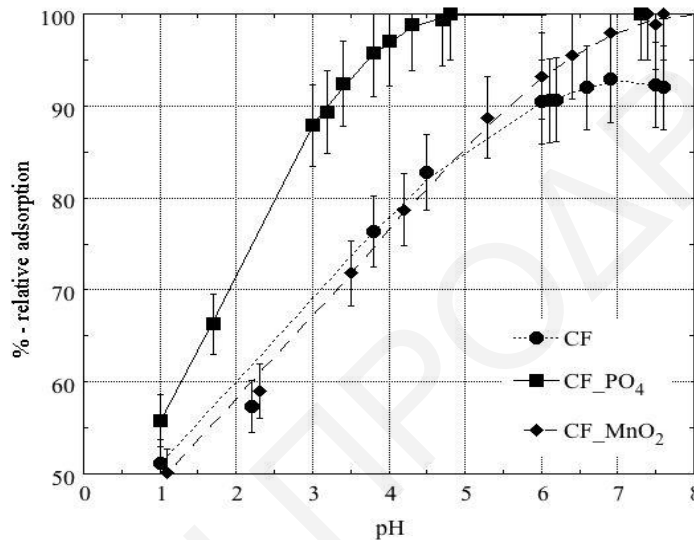
Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αξιολόγηση και συζήτηση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO<sub>2</sub>, τα οποία πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο batch και τη χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού (UV-Vis) και ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού (ISE-Cu(II)). Επιπλέον, γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα - ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar), παρασκευασμένο από ίνες κάκτου, καθώς και στην προσρόφηση ραδίου Ra(II) σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο, που διεξήχθη με τη χρήση άλφα ραδιομετρίας και συγκεκριμένα της ραδιομετρίας Υγρού Σπινθηριστή (LSC). Ειδικότερα, στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η επίδραση διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση, με απώτερο σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών που εμπλέκονται στις εν λόγω αντιδράσεις και την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών των προσροφητικών συστημάτων.

### **4.2.1 Προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε Μη Κατεργασμένες Ίνες Κάκτου (*Opuntia Ficus Indica*), Φωσφορυλιωμένες Ίνες Κάκτου και Ίνες Κάκτου Επικαλυμμένες με MnO<sub>2</sub>**

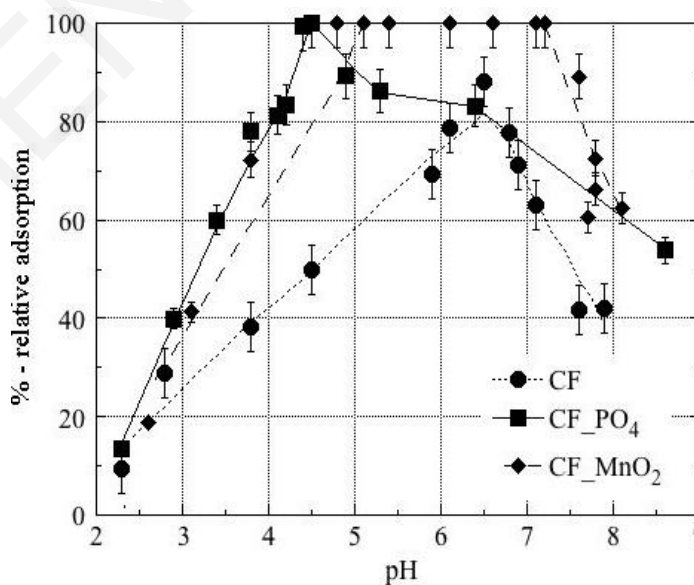
Για τη μελέτη των συστημάτων προσρόφησης των τριών μετάλλων (Eu(III), U(VI), Cu(II)) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, μελετήθηκε η επίδραση του pH στα σχετικά ποσοστά προσρόφησης και στο συντελεστή κατανομής K<sub>d</sub>, της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα, της ιοντικής ισχύος, της μάζας του προσροφητικού υλικού, του χρόνου επαφής μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητή και της θερμοκρασίας. Επιπρόσθετα, δίνονται φασματοσκοπικά δεδομένα για τα μέταλλα μετά τη συμπλοκοποίηση τους με τα προσροφητικά στερεά (FTIR-ATR), ενώ στην περίπτωση του ευρωπαϊού γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα που λήφθηκαν μετά από Φασματοσκοπία Στατικά Αναλυόμενου Φθορισμού (LFS).

### 4.2.1.1 Επίδραση pH

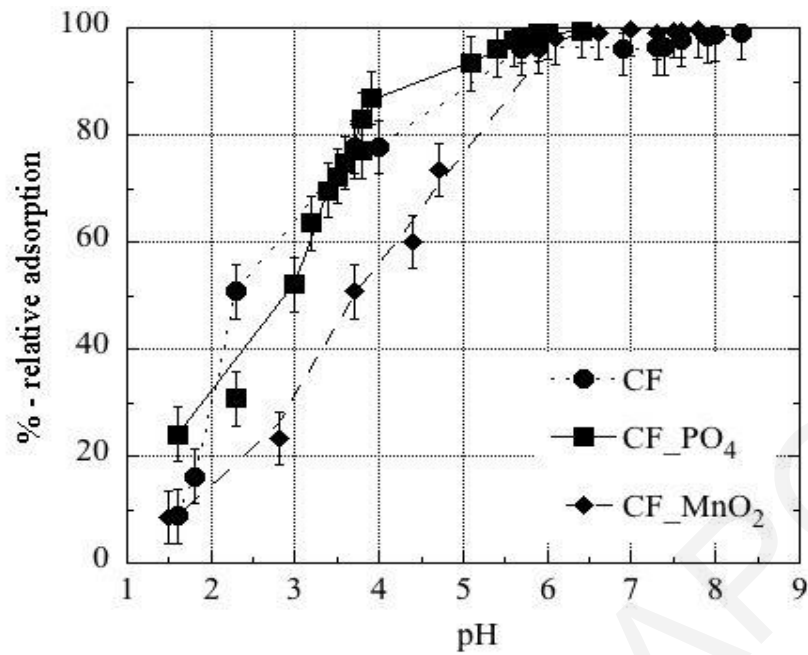
Το pH διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στις αντιδράσεις προσρόφησης, επειδή καθορίζει το είδος του μετάλλου στο διάλυμα (από διαγράμματα κατανομής ειδών), αλλά και το βαθμό διάστασης των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του στερεού προσροφητή (το φορτίο της επιφάνειας). Στα Σχήματα 4.20, 4.21 και 4.22 δίνονται τα διαγράμματα της σχετικής προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, ως συνάρτηση του pH.



**Σχήμα 4.20:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(m=0.01 g, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)



**Σχήμα 4.21:** Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)



**Σχήμα 4.22:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

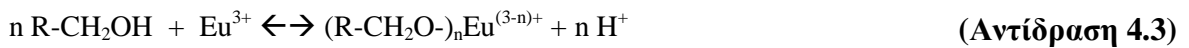
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.20, για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση ευρωπίου, τα πειράματα διεξήχθησαν στο εύρος pH 1-8. Σε γενικές γραμμές, τα ποσοστά της σχετικής προσρόφησης Eu(III) είναι μεγαλύτερα στις περιπτώσεις όπου το στερεό είναι χημικά τροποποιημένο. Στην περίπτωση των μη κατεργασμένων ιών κάκτου, η προσρόφηση Eu(III) αυξάνεται με αύξηση του pH και προσεγγίζει τη μέγιστη τιμή (~90 %) σε τιμές pH>6, ενώ στις περιπτώσεις όπου το στερεό είναι τροποποιημένο, οι βέλτιστες τιμές pH εντοπίζονται γύρω στο 4 για τις φωσφορυλιωμένες ίνες και σε τιμές pH>6 για τις επικαλυμμένες με MnO<sub>2</sub> ίνες, όπου το ποσοστό της εν λόγω προσρόφησης φθάνει ακόμη και το 100 %. Τα αποτελέσματα αυτά, συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1, όπου το βέλτιστο pH προσρόφησης ευρωπίου σε διάφορα προσροφητικά υλικά κυμαίνεται μεταξύ 4-7.

**Πίνακας 4.1:** Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης ευρωπαϊού σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών

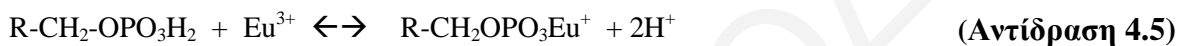
Προσροφητικό Υλικό	Βέλτιστο pH προσρόφησης	Βιβλιογραφία
TiO <sub>2</sub> (τιτάνια)	>4	Fairhurst et al., 1995
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (αλουμίνα)	>6	Fairhurst et al., 1995
μπεντονίτης (ζεόλιθος)	>5	Wenming et al., 2001
καολινίτης (ζεόλιθος)	5-6	Kang and Hahn, 2004
Sargassum (βακτηριακή βιομάζα)	3-5	Oliveira and Garcia, 2009
λιγνίτης	5-6	Mizera et al., 2007
πυρηνόξυλο (olive cake)	6	Konstantinou and Pashalidis, 2010
polymer-silica (σύμπλοκο)	4.5	Myung-Hee et al., 2011
ρίζες κριθαριού (MSR)	4.5	Anagnostopoulos and Symeopoulos, 2013
μεσοπορώδης άνθρακας	4	Parsons-Moss et al., 2014

Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής ειδών (Σχήμα 2.2), σε τιμές pH<6, το ευρώπιο βρίσκεται σχεδόν αποκλειστικά υπό τη μορφή θετικά φορτισμένων τρισθενών ιόντων Eu<sup>3+</sup>, ενώ σε τιμές pH>6, τα ανθρακικά είδη του ευρωπαϊού (EuCO<sub>3</sub><sup>+</sup>) είναι τα κυρίαρχα είδη του μετάλλου στο διάλυμα. Η επιφάνεια των μη κατεργασμένων ινών κάκτου είναι πρωτονιωμένη στο εύρος pH όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, συνεπώς η προσρόφηση σε τιμές pH<6 μπορεί να περιγραφεί με μηχανισμούς κατιονανταλλαγής, σύμφωνα με την αντίδραση 4.3 (ανταλλαγή πρωτονίου-τρισθενούς ιόντος ευρωπαϊού), ενώ σε τιμές pH>6, η προσρόφηση ακολουθεί την αντίδραση 4.4 (ανταλλαγή πρωτονίου-ανθρακικού ευρωπαϊού):





Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η προσρόφηση ευρωπαϊού στο φωσφορυλιωμένο παραπροϊόν βιομάζας παρουσιάζει υψηλά ποσοστά (>80 %), ακόμη και σε χαμηλές τιμές pH (pH<4), όπου συνήθως η προσρόφηση είναι χαμηλή, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης πρωτονίων που ανταγωνίζονται τα ιόντα μετάλλου για τις θέσεις προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει λόγω της ύπαρξης φωσφορικών ομάδων στην επιφάνεια του στερεού, οι οποίες είναι αποπρωτονιωμένες σε χαμηλές τιμές pH (pK~3), αυξάνοντας έτσι το συνολικό αρνητικό φορτίο από το οποίο έλκονται τα θετικά φορτισμένα ιόντα ευρωπαϊού. Σε τιμές pH<3, οι φωσφορικές ομάδες είναι πρωτονιωμένες και η προσρόφηση στην περιοχή αυτή μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την αντίδραση 4.5:

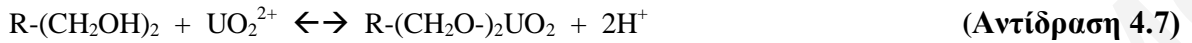


Όπως έχει προαναφερθεί, το βέλτιστο pH προσρόφησης ευρωπαϊού στις επικαλυμμένες με MnO<sub>2</sub> ίνες κάκτου εντοπίζεται σε τιμές pH>6, ενώ το ποσοστό της προσρόφησης αυξάνεται σημαντικά σε τιμές pH>4, δηλαδή σε τιμές pH>pzc του στερεού (Σχήμα 4.4- pzc= 3.8), όπου οι υδροξυλομάδες του οξειδίου είναι αποπρωτονιωμένες. Υποθέτοντας ότι τα μοναδικά είδη ευρωπαϊού στο διάλυμα είναι τα ανθρακικά, η αντίδραση της προσρόφησης στην περίπτωση αυτή, μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με την αντίδραση 4.6:

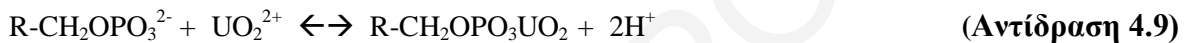


Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση ουρανίου σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εύρος pH 2-9. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Σχήμα 4.21, η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση ουρανίου από υδατικά διαλύματα σε υπόστρωμα ινών κάκτου, κυμαίνεται μεταξύ 6-7 για τις ακατέργαστες ίνες κάκτου, 4.5 για τις φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου και 4.5-7.5 για τις επικαλυμμένες με οξείδιο MnO<sub>2</sub> ίνες κάκτου, με τα σχετικά ποσοστά προσρόφησης να είναι υψηλότερα στις περιπτώσεις των χημικά τροποποιημένων ινών, όπως παρατηρείται και στην περίπτωση του ευρωπαϊού. Σε γενικές γραμμές, ο τρόπος δέσμευσης του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των ινών του κάκτου είναι παρόμοιος με τη δέσμευση του ευρωπαϊού, όπου οι ομάδες R-CH<sub>2</sub>OH της κυτταρίνης, οι φωσφορικές ομάδες και οι ομάδες του οξειδίου εμπλέκονται άμεσα και διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο στις αντιδράσεις προσρόφησης.

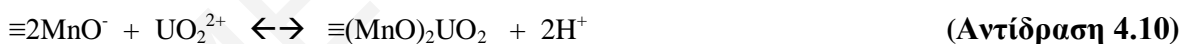
Με βάση το διάγραμμα  $E_h$ -pH του ουρανίου (Σχήμα 2.4) [Baes and Mesmer, 1976], σε τιμές  $pH < 6$ , η προσρόφηση του μετάλλου σε ακατέργαστες ίνες κάκτου πραγματοποιείται αποκλειστικά με αντιδράσεις κατιονανταλλαγής, επειδή το μέταλλο βρίσκεται υπό τη μορφή θετικά φορτισμένων ιόντων ουρανυλίου ( $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2(OH)^+$ ), τα οποία ανταλλάσσονται με τα πρωτόνια της επιφάνειας, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 4.7 και 4.8:



Η μικρότερη βέλτιστη τιμή pH που παρατηρείται στην περίπτωση της προσρόφησης ουρανίου σε φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, οφείλεται στην παρουσία φωσφορικών ομάδων στο στερεό που είναι αποπρωτονιωμένες στην όξινη περιοχή pH ( $pH$  3-4.5), αυξάνοντας το συνολικό αρνητικό φορτίο και τις διαθέσιμες θέσεις δέσμευσης για το θετικά φορτισμένο κατιόν ουρανυλίου ( $UO_2^{2+}$ ), σύμφωνα με την αντίδραση 4.9:



Όσο αφορά την προσρόφηση U(VI) σε επικαλυμμένες με οξείδιο  $MnO_2$  ίνες κάκτου, οι βέλτιστες τιμές pH (4.5-7.5) φανερώνουν την εμπλοκή των ομάδων  $-MnOH$  στην εν λόγω προσρόφηση, εφόσον εμπίπτουν στην τιμή  $pzc$  του οξειδίου  $MnO_2$ , το οποίο υπολογίστηκε και ισούται με  $\sim 4$ . Συνεπώς, σε τιμές  $pH > 4$ , οι ομάδες του οξειδίου είναι αρνητικά φορτισμένες και σταθεροποιούν το θετικά φορτισμένο ιόν ουρανυλίου, σύμφωνα με την αντίδραση 4.10:



Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και στα τρία στερεά, η προσρόφηση του ουρανίου μειώνεται σε υψηλές τιμές pH ( $pH > 7$ ), λόγω του σχηματισμού ανθρακικών συμπλόκων ουρανίου ( $UO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}$ ), τα οποία αποτελούν τα κυρίαρχα είδη του μεταλλοϊόντος στην περιοχή αυτή και σταθεροποιούνται στο διάλυμα, μειώνοντας τα ποσοστά της προσρόφησης [Konstantinou and Pashalidis, 2007]. Παρόλ' αυτά, στην περίπτωση των φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου, τα ποσοστά της προσρόφησης ουρανίου μειώνονται κατά 20 % σε χαμηλότερες τιμές pH ( $pH$  4-6.5). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή υδρόλυση των κατιόντων ουρανυλίου σε υδροξο-σύμπλοκα ( $UO_2OH^+$ ), τα οποία παρουσιάζουν μικρότερη χημική συγγένεια για τις φωσφορικές ομάδες της επιφάνειας του προσροφητή, σε σύγκριση με τα κατιόντα ουρανυλίου. Η μείωση της προσρόφησης στην περιοχή αυτή είναι αναμενόμενη, επειδή οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των κατιόντων και της φωσφορυλιωμένης επιφάνειας.

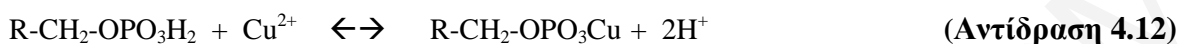
Οι βέλτιστες τιμές pH των πειραμάτων προσρόφησης, εμπίπτουν στα πλαίσια βιβλιογραφικών τιμών που αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε μικροοργανισμούς, παραπροϊόντα βιομάζας και χημικά τροποποιημένες ρητίνες/πολυμερή. Τα εν λόγω βιβλιογραφικά δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2:** Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών

Προσροφητικό Υλικό	Βέλτιστο pH προσρόφησης	Βιβλιογραφία
Streptomyces niveus	4-5	Tsezos and Volesky, 1981
Rhizopus arrhizus	5	Scharer and Byerley, 1989
Streptomyces levoris	5	Scharer and Byerley, 1989
Aspergillus fumigatus	5	Bhainsa and D'Souza, 1999
ψίχα ινδοκάρυδου (coir pith)	4-6	Harshala et al., 2005
πυρηνόξυλο (olive cake)	4-7	Bursali et al., 2010
σιτάρι (wheat straw)	3	Wang et al., 2012
χημικά τροποποιημένη ρητίνη (Ion Imprinted Magnetic Chitosan Resin) IMCR	5	Zhou et al., 2012
φλούδα πορτοκαλιού	4	Mahmoud, 2014
χημικά τροποποιημένο πολυμερές (Ion imprinted polymer)	7	Anirudhan et al., 2015

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εύρος pH 1.5-8.5. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.22, η προσρόφηση προσεγγίζει τη μέγιστη τιμή (100 %) και στα τρία στερεά, γεγονός που υποδεικνύει μεγαλύτερη χημική συγγένεια

του χαλκού για τις ίνες κάκτου, σε σύγκριση με τα άλλα δύο μεταλλοϊόντα. Η βέλτιστη τιμή pH της προσρόφησης του χαλκού στα τρία είδη ινών κάκτου εντοπίζεται σε τιμές pH 5-6, όπου το μέταλλο βρίσκεται υπό τη μορφή θετικά φορτισμένων δισθενών ιόντων (βλ. διάγραμμα κατανομής ειδών Σχήματος 2.5). Συνεπώς, η προσρόφηση του χαλκού στα τρία στερεά μπορεί να περιγραφεί σύμφωνα με τις αντιδράσεις 4.11, 4.12 και 4.13:



Επιπρόσθετα, σε τιμές pH>6, η προσρόφηση παραμένει σταθερή, υποδεικνύοντας ότι η υδρόλυση και η συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος με τα ανθρακικά, δεν επηρεάζουν το σχηματισμό δισθενών ιόντων χαλκού, τα οποία δεσμεύονται στις λειτουργικές ομάδες των ινών του κάκτου.

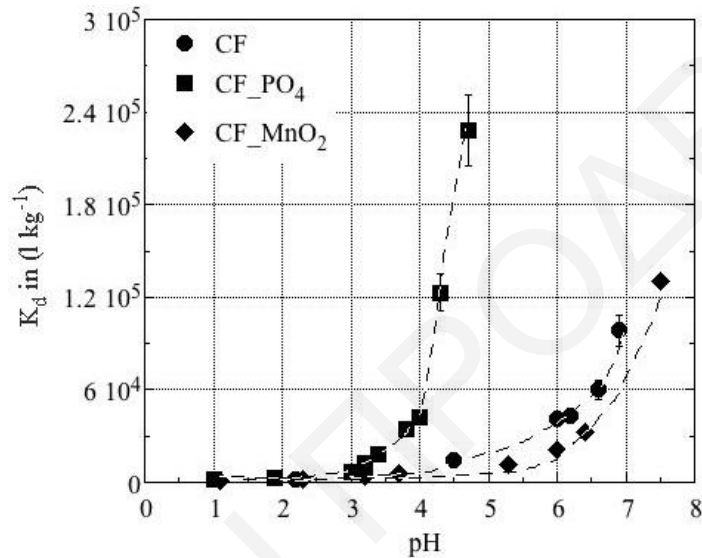
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν τις βέλτιστες τιμές pH για την προσρόφηση του χαλκού σε διάφορους στερεούς προσροφητές.

*Πίνακας 4.3: Βέλτιστες τιμές pH προσρόφησης χαλκού σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών*

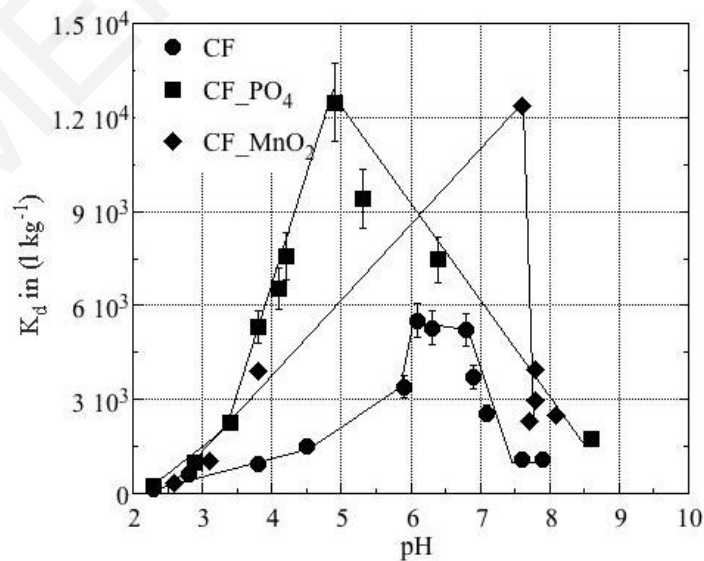
Προσροφητικό Υλικό	Βέλτιστο pH προσρόφησης	Βιβλιογραφία
Chlorella vulgaris	4.5	Donmez et al., 1999
Echeveria Elegans	4-5	Tien, 2002
Spirogyra (άλγη)	6-7	Bishnoi et al., 2004
Κέλυφος καβουριού	6	Vijayaraghavan, 2006
Φλούδα πορτοκαλιού	6	Feng et al., 2009
Na-μπεντονίτης	9	Liu and Zhou, 2010
Φλούδα μπανάνας	6	Hossain et al., 2012
Φλούδα από ρύζι χημικά τροποποιημένη με H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	Zhang et al., 2014(a)
Κέλυφος αυγού	6	Putra et al., 2014

#### 4.2.1.2 Συντελεστής Κατανομής $K_d$ ως συνάρτηση του pH

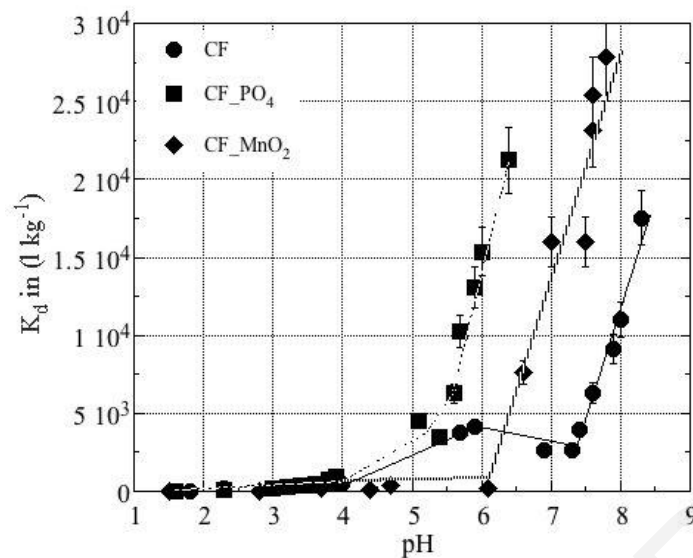
Όπως έχει προαναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.3.2.1, ο συντελεστής κατανομής  $K_d$ , εκφράζει τη χημική συγγένεια των μεταλλοϊόντων ως προς τις επιφάνειες στις οποίες προσροφούνται και κατ'επέκταση την ικανότητα προσρόφησης τους σε αυτές. Στα Σχήματα 4.23, 4.24 και 4.25 δίνονται τα διαγράμματα των συντελεστών κατανομής Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, ως συνάρτηση του pH. Οι συντελεστές κατανομής υπολογίστηκαν σύμφωνα με την Εξίσωση 2.1 (Κεφάλαιο 2).



**Σχήμα 4.23:** Συντελεστής κατανομής Eu(III) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο,  $m=0.01$  g,  $[Eu(III)]_{tot}=1 \times 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I=0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T=23 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)



**Σχήμα 4.24:** Συντελεστής κατανομής U(VI) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο,  $m=0.01$  g,  $[U(VI)]_{tot}=1 \times 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I=0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T=23 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)

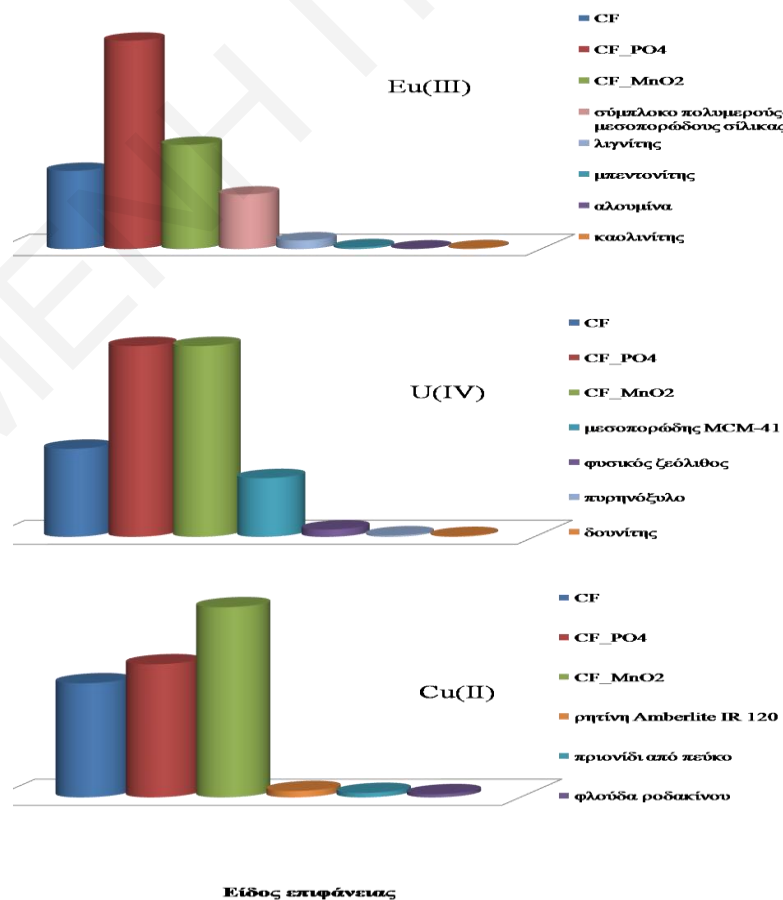


**Σχήμα 4.25:** Συντελεστής κατανομής  $\text{Cu(II)}$  σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο,  $m=0.1$  g,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}=1 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I=0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T=23 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 4.23, 4.24 και 4.25, τα διαγράμματα των συντελεστών κατανομής παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις καμπύλες της σχετικής προσρόφησης των τριών μεταλλοϊόντων ως προς το pH (Σχήματα 4.20, 4.21 και 4.22). Σε γενικές γραμμές, η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της χημικής συγγένειας του Eu(III), U(VI) και Cu(II) για τις ίνες κάκτου και οι μέγιστες τιμές των συντελεστών κατανομής των τριών μετάλλων, εντοπίζονται στις βέλτιστες τιμές pH των αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, οι συντελεστές κατανομής στις βέλτιστες τιμές pH της προσρόφησης Eu(III) ισούνται με  $90000 \text{ l kg}^{-1}$  για τις ακατέργαστες ίνες,  $2.4 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$  για τις φωσφορυλιωμένες ίνες και  $1.2 \times 10^5 \text{ l kg}^{-1}$  για τις επικαλυμμένες με οξείδιο ίνες κάκτου. Με ανάλογο τρόπο, οι συντελεστές κατανομής του ουρανίου βρέθηκαν ίσοι με  $6000 \text{ l kg}^{-1}$  για τις μη κατεργασμένες ίνες,  $13000 \text{ l kg}^{-1}$  για το φωσφορυλιωμένο παράγωγο και  $13000 \text{ l kg}^{-1}$  για τις επικαλυμμένες με οξείδιο ίνες κάκτου, ενώ στην περίπτωση της προσρόφησης του χαλκού οι συντελεστές  $K_d$  ισούνται με  $18000 \text{ l kg}^{-1}$ ,  $21000 \text{ l kg}^{-1}$  και  $30000 \text{ l kg}^{-1}$ , ως προς τις αντίστοιχες επιφάνειες των ινών κάκτου. Σύμφωνα με τις τιμές των συντελεστών κατανομής, η χημική συγγένεια των τριών μεταλλοϊόντων για τις ίνες κάκτου αυξάνεται στις περιπτώσεις όπου το υλικό είναι χημικά τροποποιημένο, υποδεικνύοντας ότι η προσθήκη καινούργιων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια προσδίδει καινούργιες ιδιότητες σε αυτή και βελτιώνει την προσροφητική διαδικασία. Επιπλέον, οι τιμές των συντελεστών κατανομής του ουρανίου για τις ίνες κάκτου είναι αρκετά μικρότεροι σε σύγκριση με τους συντελεστές  $K_d$  του ευρωπαϊού και του χαλκού, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο μέγεθος του κατιόντος ουρανυλίου, το οποίο προκαλεί φαινόμενα στερικής

παρεμπόδιση κατά το σχηματισμό του συμπλόκου μετάλλου-προσροφητή και κατ'επέκταση μείωση της χημικής συγγένειας του μετάλλου προς την επιφάνεια προσρόφησης.

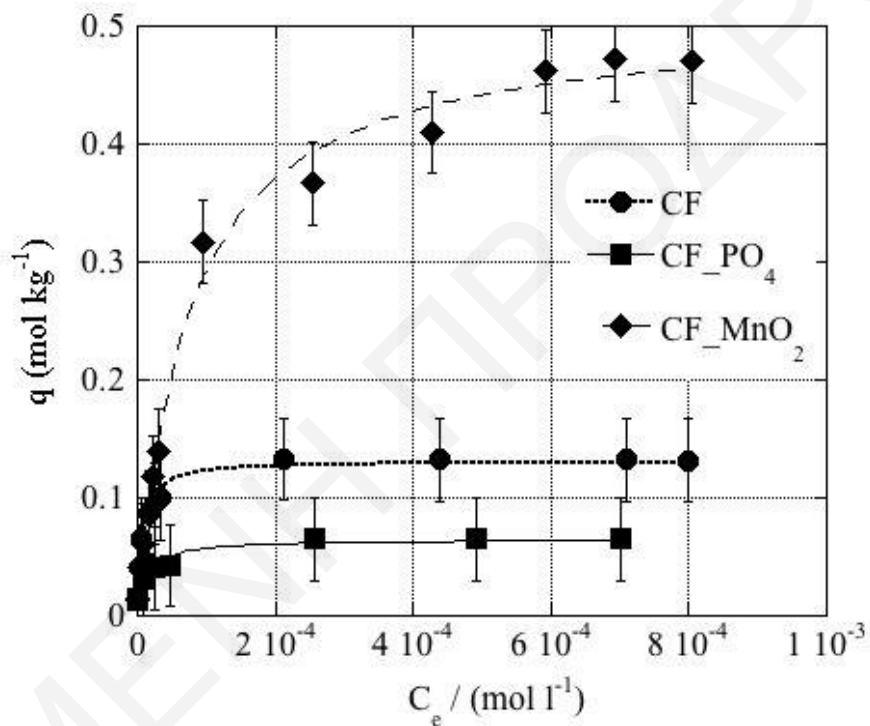
Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τιμές των συντελεστών  $K_d$  που έχουν ληφθεί από τα εν λόγω πειράματα είναι πολύ υψηλότερες σε σύγκριση με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν την προσρόφηση των τριών μεταλλοϊόντων σε διάφορα είδη ανόργανων και οργανικών προσροφητών. Στο Σχήμα 4.26, δίνονται οι συντελεστές κατανομής του Eu(III), U(VI) και Cu(II) στις ίνες κάκτου, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους βιβλιογραφικούς συντελεστές κατανομής [Wenming et al., 2001; Xiangke et al., 2001; Aytas et al., 2004; Konstantinou et al., 2007; Konstantinou and Pashalidis, 2007; Mizera et al., 2007; Young et al., 2008; Hansen et al., 2010; Myung-Hee et al., 2011; Serehrian and Malekynejad, 2011]. Η εξαιρετικά μεγάλη εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν τα τρία μέταλλα για τις ίνες κάκτου, μπορεί να αποδοθεί στη δομή του στερεού, το οποίο διαθέτει μικροκανάλια-διαύλους, πάνω στους οποίους η διάχυση των προσροφούμενων ειδών πραγματοποιείται με ιδιαίτερη ευκολία.



**Σχήμα 4.26:** Συντελεστές κατανομής Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, σε σύγκριση με άλλα είδη ανόργανων και οργανικών προσροφητών

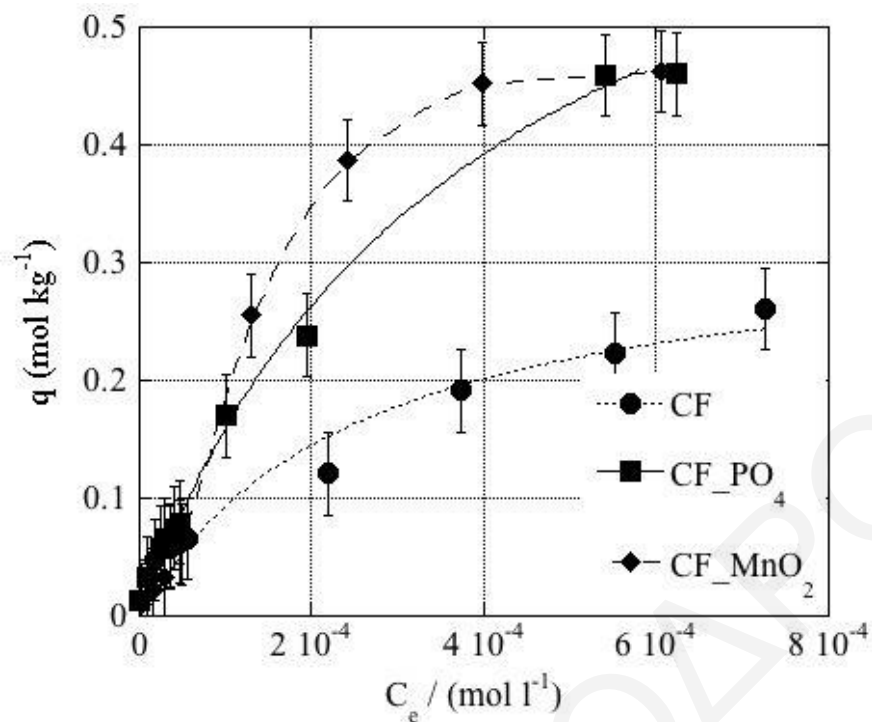
### 4.2.1.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου. Η συγκεκριμένη μελέτη θεωρείται σημαντική, επειδή με την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε διάφορα μοντέλα ισοθέρμων, γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός της μέγιστης χωρητικότητας του στερεού προσροφητή ( $q_{\max}$ ) και λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς της προσρόφησης στα υπό μελέτη συστήματα. Στα Σχήματα 4.27, 4.28 και 4.29, δίνονται οι πειραματικοί ισόθερμοι προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) στις ίνες κάκτου, αντίστοιχα.

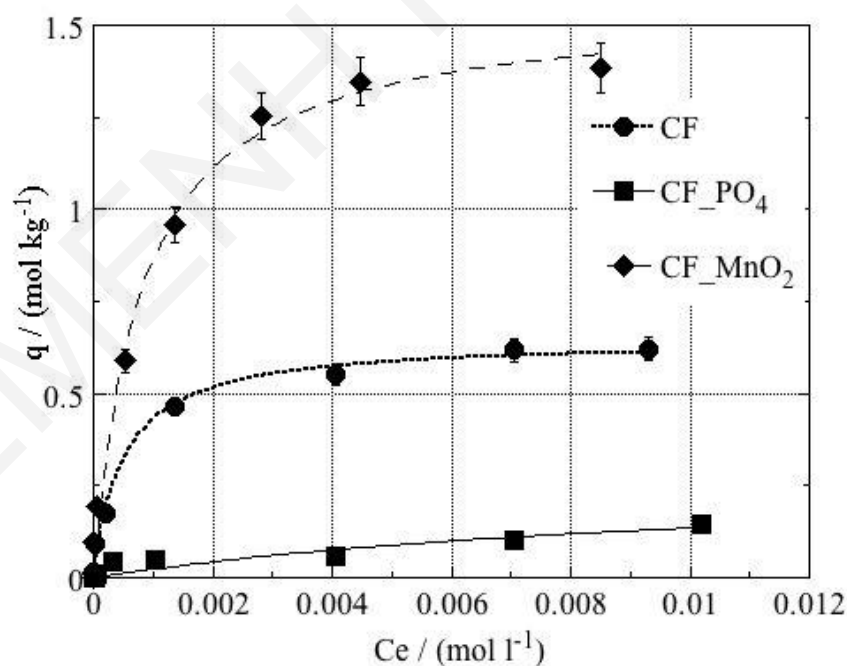


**Σχήμα 4.27:** Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο,  $m=0.01$  g,  $[\text{Eu(III)}]_{\text{tot}}=9 \cdot 10^{-6}-9 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I=0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T=23 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)





**Σχήμα 4.28:** Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=9×10<sup>-6</sup>-9×10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)



**Σχήμα 4.29:** Ισόθερμος προσρόφησης Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1×10<sup>-5</sup>-9×10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η προσροφούμενη ποσότητα Eu(III), U(VI) και Cu(II) αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης στο διάλυμα και στα τρία προσροφητικά στερεά. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις των τριών μεταλλοιδόντων, οι τιμές της χωρητικότητας των προσροφητικών στερεών τείνουν προς τη δημιουργία plateau [Babarinde et al., 2008], γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε κορεσμό των ενεργών κέντρων της προσρόφησης, καθιστώντας έτσι δυνατό τον πειραματικό προσδιορισμό της τιμής της μέγιστης τους χωρητικότητας  $q_{max}$ . Οι πειραματικές τιμές  $q_{max}$  των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου για την προσρόφηση ευρωπαϊού, ουρανίου και χαλκού δίνονται στον Πίνακα 4.4:

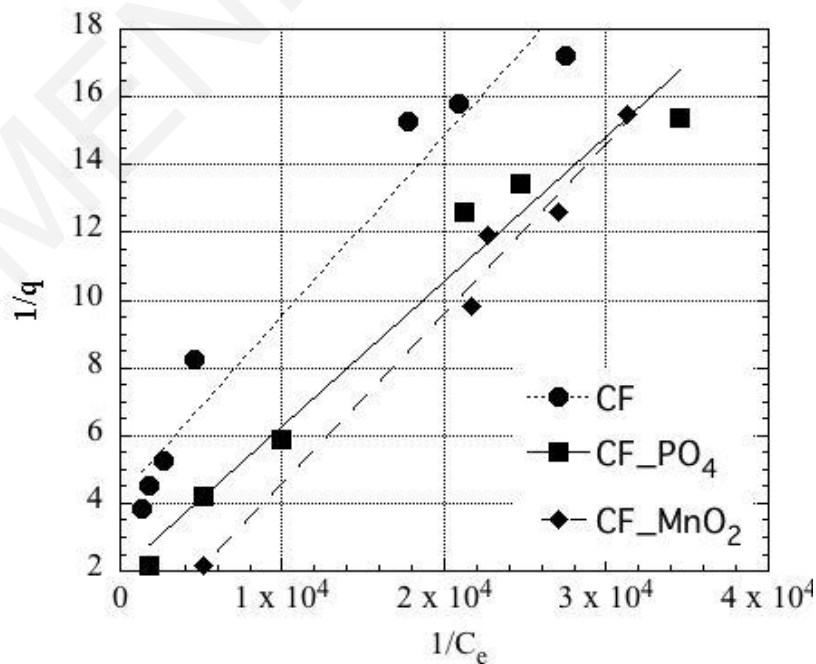
Πίνακας 4.4: Πειραματικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας  $q_{max}$  μη κατεργασμένων ινών κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένων ινών (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένων με οξείδιο του μαγγανίου ινών κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) στην προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II)

Στερεός προσροφητής	$q_{max}$ - Eu(III) (mol kg <sup>-1</sup> )-(mg g <sup>-1</sup> )		$q_{max}$ - U(VI) (mol kg <sup>-1</sup> )-( mg g <sup>-1</sup> )		$q_{max}$ - Cu(II) (mol kg <sup>-1</sup> )-( mg g <sup>-1</sup> )	
	CF	0.07	11	0.26	62	0.18
CF_PO <sub>4</sub>	0.13	20	0.45	107	0.62	40
CF_MnO <sub>2</sub>	0.47	72	0.46	109	1.4	89

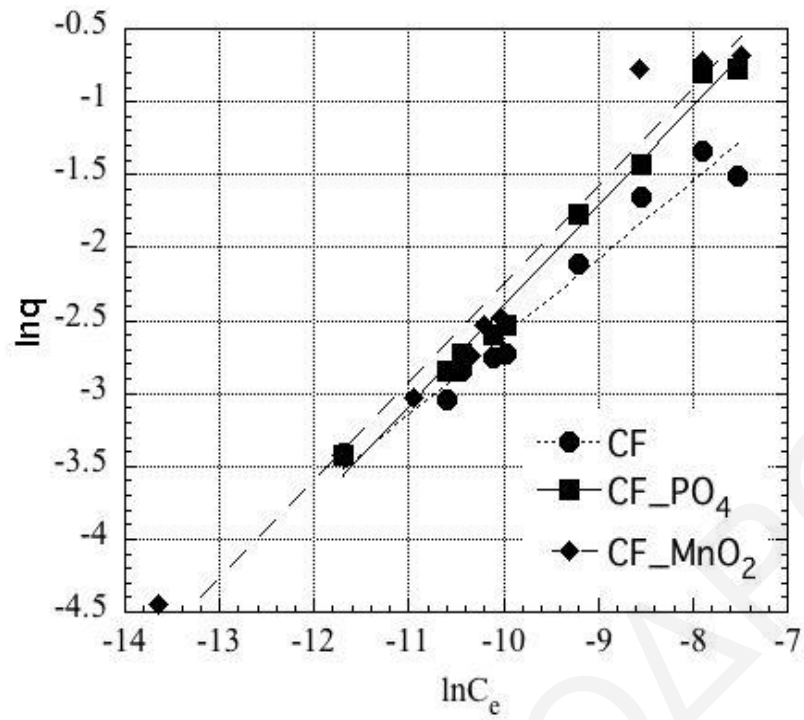
Όπως γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4, οι τιμές της μέγιστης χωρητικότητας αυξάνονται σημαντικά στις ίνες κάκτου που έχουν υποστεί χημική τροποποίηση, γεγονός που υποδεικνύει για ακόμη μία φορά, ότι η προσθήκη καινούργιων ομάδων στην επιφάνεια αυξάνει τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα της δέσμευσης, βελτιώνοντας σημαντικά την προσροφητική διαδικασία. Ειδικότερα, η χωρητικότητα των ινών του κάκτου για τα τρία μεταλλοιόντα είναι ιδιαίτερα αυξημένη στην περίπτωση όπου οι ίνες έχουν επικαλυφθεί με οξείδιο του μαγγανίου, εντούτοις και η φωσφορυλίωση των ινών φαίνεται ότι διπλασιάζει ή τριπλασιάζει τη μέγιστη χωρητικότητα του στερεού. Οι τιμές μέγιστης χωρητικότητας των στερεών που χρησιμοποιήθηκαν στα εν λόγω πειράματα είναι σχετικά υψηλότερες ή και παρόμοιες, σε σύγκριση με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές. Συγκεκριμένα, στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και επιφάνεια βακτηρίου Sargassum, οι τιμές  $q_{max}$  είναι ίσες με 7.6 mg g<sup>-1</sup>, 6.1 mg g<sup>-1</sup>, 62.3 mg g<sup>-1</sup>, αντίστοιχα [Diniz and Volesky, 2005; Κωνσταντίνου, 2008]. Επιπλέον, στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο, κυανοβακτήρια Synechococcus elongatus και παραπροϊόν βιομάζας που προέρχεται από εσπεριδοειδή, η μέγιστη χωρητικότητα για το

συγκεκριμένο μεταλλοϊόν ισούται με  $23.8 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $124 \text{ mg g}^{-1}$  και  $38.97 \text{ mg g}^{-1}$ , αντίστοιχα [Konstantinou and Pashalidis, 2007; Acharya et al., 2009; Saleem and Bhatti, 2011]. Όσο αφορά το μεταλλοϊόν του χαλκού, αναφέρονται βιβλιογραφικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας που κυμαίνονται γύρω στο  $61.6 \text{ mg g}^{-1}$  και  $34.94 \text{ mg g}^{-1}$  και αντιστοιχούν στην προσρόφηση του εν λόγω μετάλλου σε ρητίνη Duolite GT-73 και άλγη (*Spirogyra*) [Zacaria, 2002; Kumar et al, 2006]. Περισσότερα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με τις τιμές μέγιστης χωρητικότητας διάφορων προσροφητικών στερεών για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα παρατίθενται στο Κεφάλαιο 4.2.3.

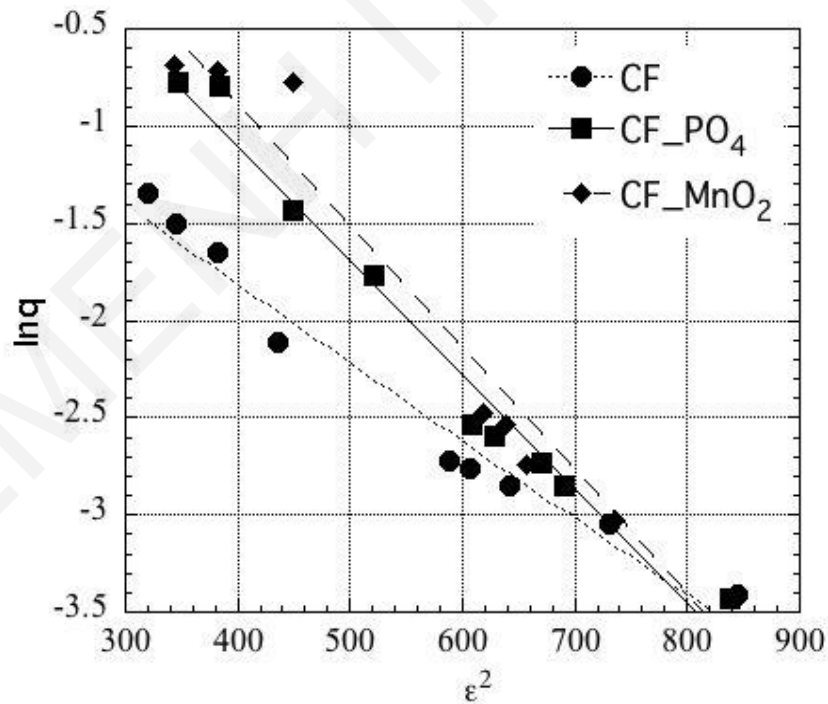
Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$  και  $\text{Cu(II)}$  σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου προσομοιώθηκαν σε τρία θεωρητικά μοντέλα ισοθέρων και συγκεκριμένα στα μοντέλα Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich. Στα Σχήματα 4.30, 4.31 και 4.32, δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης ουρανίου σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, μετά από προσομοίωση των δεδομένων στα εν λόγω μοντέλα προσρόφησης, ενώ στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι σταθερές που έχουν ληφθεί με τη βοήθεια των εξισώσεων των τριών εμπειρικών μοντέλων (Κεφάλαια 2.3.2.2, 2.3.2.3 και 2.3.2.4). Τα σχετικά διαγράμματα και οι πίνακες που αφορούν την προσρόφηση ευραπίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου δίνονται στα Παραρτήματα 8.1 και 8.2 (Σχήματα 8.3, 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8 και Πίνακες 8.1 και 8.2).



**Σχήμα 4.30:** Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση  $\text{U(VI)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF}$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF\_PO}_4$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $\text{CF\_MnO}_2$ )



**Σχήμα 4.31:** Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



**Σχήμα 4.32:** Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)

**Πίνακας 4.5:** Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης ουρανίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (*CF*), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (*CF\_PO<sub>4</sub>*) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (*CF\_MnO<sub>2</sub>*) στις ισοθέρμους *Langmuir*, *Freundlich* και *Dubinin-Radushkevich*

Μοντέλα Ισοθέρμων								
Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
$q_{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$K_L$ (l kg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$q_{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
<i>CF</i>								
0.24	8.44x10 <sup>3</sup>	0.95	15.41	1.90	0.96	0.82	11.2	0.97
<i>CF_PO<sub>4</sub></i>								
0.59	4.21x10 <sup>3</sup>	0.97	87.30	1.45	0.99	3.47	9.20	0.97
<i>CF_MnO<sub>2</sub></i>								
1.70	1.17x10 <sup>3</sup>	0.99	87.20	1.50	0.96	5.48	8.90	0.96

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων στα τρία μοντέλα ισοθέρμων προσρόφησης, σε γενικές γραμμές η προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II) περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμο *Langmuir*, λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$ . Η ικανοποιητική προσαρμογή (*fitting*) των δεδομένων στην ισόθερμο *Langmuir*, υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας των ιών κάκτου και συγκεκριμένα από τις υδροξυλομάδες της κυτταρίνης, τις φωσφορικές ομάδες και τις ομάδες του οξειδίου. Το μοντέλο ισοθέρμου προσρόφησης *Langmuir* περιγράφει μονοστρωματική προσρόφηση με συγκεκριμένο αριθμό θέσεων δέσμευσης ( $q_{\max}$ ), των οποίων η ενέργεια είναι ισοδύναμη [Parab et al., 2005]. Παρόλ' αυτά δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο της ύπαρξης αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφούμενων ειδών γειτονικών ενεργών κέντρων, γεγονός που ενισχύεται από τη σχετικά ικανοποιητική προσαρμογή των δεδομένων και στην ισόθερμο *Freundlich* [Aksu and Tezer, 2000]. Με βάση την εξίσωση της ισοθέρμου *Langmuir* υπολογίστηκαν οι σταθερές *Langmuir*  $K_L$ , οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με

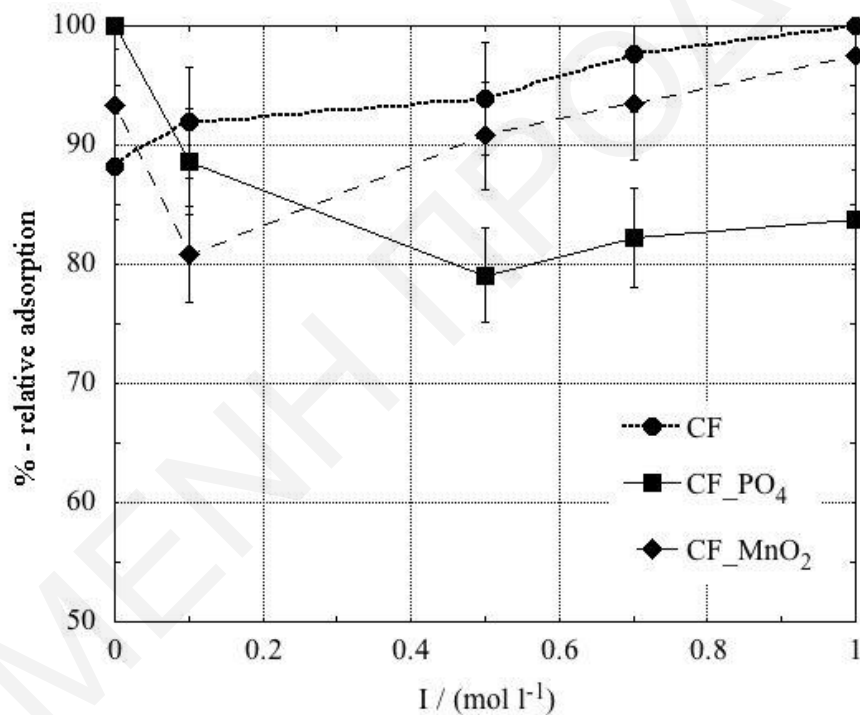
τους συντελεστές κατανομής  $K_d$  που έχουν υπολογιστεί. Ανάλογα και με τη χημική συγγένεια  $K_d$  των μεταλλοϊόντων ως προς την επιφάνεια ρόφησης, οι σταθερές  $K_L$  παίρνουν τη μεγαλύτερη τιμή στην προσρόφηση ευρωπαϊού και τη μικρότερη τιμή στην προσρόφηση ουρανίου στις ίνες κάκτου. Οι σταθερές  $K_L$  των εν λόγω πειραμάτων για το ουράνιο είναι της τάξεως του  $10^3 \text{ l kg}^{-1}$  και είναι σχετικά μικρότερες ή συγκρίσιμες με βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο ( $19952 \text{ l kg}^{-1}$ ), [Konstantinou and Pashalidis, 2007], ανενεργά βακτήρια ( $1000 \text{ l kg}^{-1}$ ) και την επιφάνεια βακτηρίου *Pseudomonas* ( $631 \text{ l kg}^{-1}$ ), [Sar and D'Souza, 2001]. Στην περίπτωση της προσρόφησης ευρωπαϊού, ομοίως με τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονται υψηλές τιμές σταθερών  $K_L$  της τάξεως του  $10^4 - 10^5 \text{ l kg}^{-1}$  που αφορούν προσομοίωση της προσρόφησης ευρωπαϊού σε σύμπλοκο πολυμερούς-σίλικας στην ισόθερμο Langmuir [Myung-Hee et al, 2011].

Όσο αφορά τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί με τη βοήθεια της εξίσωσης Freundlich, όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.5, ο συντελεστής  $n$  είναι μεγαλύτερος της μονάδας, γεγονός που υποδηλώνει ότι το φαινόμενο της προσρόφησης του ουρανίου στις ίνες κάκτου εννοείται [Liao et al., 2004; Parab et al., 2005; Wang et al., 2012; Zhou et al., 2012]. Το ίδιο συμβαίνει και με την προσρόφηση ευρωπαϊού και χαλκού στα υπό μελέτη προσροφητικά στερεά [Banerjee et al., 2012; Saifuddin and Dinara 2012; Granados-Correa et al., 2013]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι σταθερές Freundlich  $K_F$  που έχουν υπολογιστεί και είναι ενδεικτές της χωρητικότητας των ινών κάκτου, βρίσκονται σε συμφωνία με τις τιμές μέγιστης χωρητικότητας  $q_{\max}$  των τριών στερεών και είναι μεγαλύτερες στις περιπτώσεις όπου οι επιφάνειες είναι χημικά τροποποιημένες.

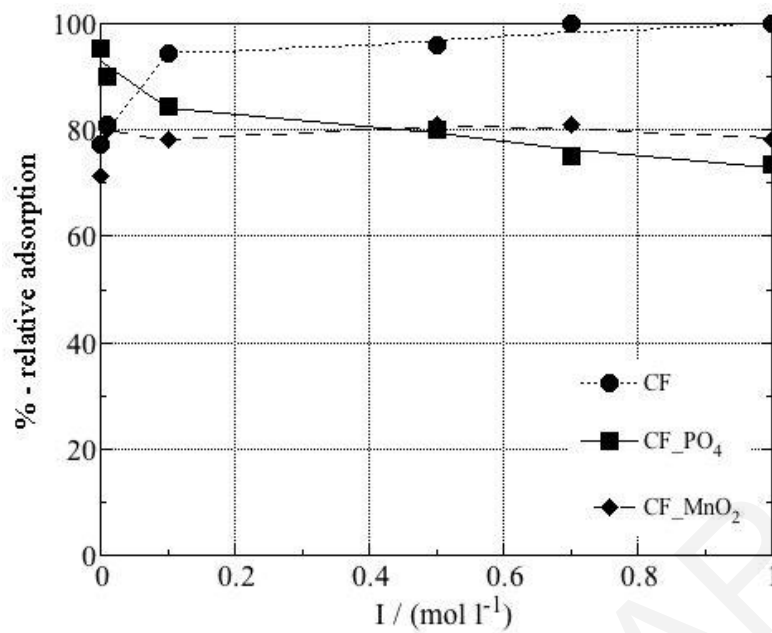
Σύμφωνα με την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Dubinin-Radushkevich, ο επικρατών μηχανισμός της προσρόφησης των τριών μεταλλοϊόντων σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου είναι η χημειορρόφηση, καθώς η τιμή της μέσης ενέργειας της ρόφησης ( $E$ ), κυμαίνεται μεταξύ  $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Το συγκεκριμένο μοντέλο ισοθέριου επιβεβαιώνει τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητή, καθώς και τον πιθανό σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ τους, ο οποίος οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας. Όπως αναφέρεται σε αντίστοιχες βιβλιογραφικές μελέτες, η προσρόφηση στις πλείστες περιπτώσεις είναι χημική και η δέσμευση του μετάλλου στην επιφάνεια γίνεται είτε με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, είτε με δημιουργία δεσμού, είτε με συνδυασμό τους [El-Bayaa et al., 2009; Li et al., 2009; Neto et al., 2011; Bakiya and Sudha, 2012].

#### 4.2.1.4 Επίδραση ιοντικής ισχύος

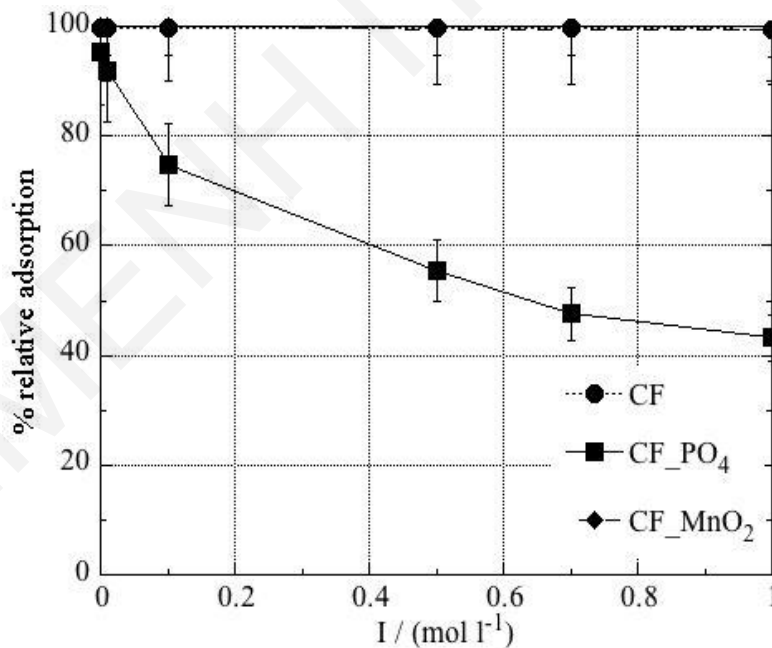
Με απώτερο σκοπό την εξακρίβωση των μηχανισμών δέσμευσης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υποστρωματικού ηλεκτρολύτη, διατηρώντας τις υπόλοιπες φυσικοχημικές παραμέτρους σταθερές. Η μελέτη αυτή είναι σημαντική, επειδή μπορεί να δώσει στοιχεία σχετικά με τον τρόπο αλληλεπίδρασης μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητικού υλικού. Στα Σχήματα 4.33, 4.34 και 4.35 δίνονται τα διαγράμματα της σχετικής προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.



**Σχήμα 4.33:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.001-1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)



**Σχήμα 4.34:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.01 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.001-1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)



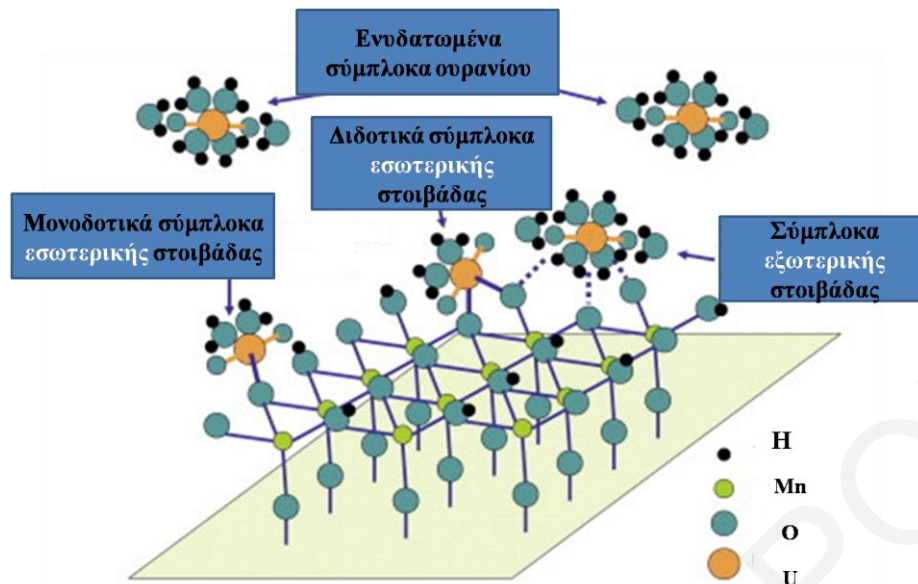
**Σχήμα 4.35:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.001-1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η ιοντική ισχύς φαίνεται να έχει περιορισμένη ή καθόλου επίδραση στη δραστηριότητα της προσρόφησης ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού στις μη κατεργασμένες ίνες κάκτου και στις χημικά τροποποιημένες ίνες με οξείδιο του



μαγγανίου. Το φαινόμενο αυτό είναι χαρακτηριστικό της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας (inner-sphere complexes) μεταξύ των μετάλλων και της επιφάνειας της κυτταρίνης ή της επιφάνειας του οξειδίου, στα οποία η δέσμευση εμπεριέχει τη δημιουργία χημικού δεσμού και δεν επηρεάζεται από τις υψηλές τιμές αλατότητας του υδατικού συστήματος [Li et al., 2006; Xiaoli et al., 2009; Cheng et al., 2013; Wei et al., 2015]. Το γεγονός ότι η προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων στις μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες με οξείδιο ίνες κάκτου είναι ανεξάρτητη της ιοντικής ισχύος, αποτελεί πλεονέκτημα, εφόσον τα συστήματα αυτά δε δέχονται την επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων του υποστρωματικού ηλεκτρολύτη, γεγονός που θα οδηγούσε στη μείωση των σχετικών ποσοστών της προσρόφησης. Η μικρή αύξηση της προσρόφησης ευρωπίου και ουρανίου που παρατηρείται με αύξηση της ιοντικής ισχύος, μπορεί να αποδοθεί σε πιθανές αλλαγές του συντελεστή ενεργότητας των ιοντικών ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα.

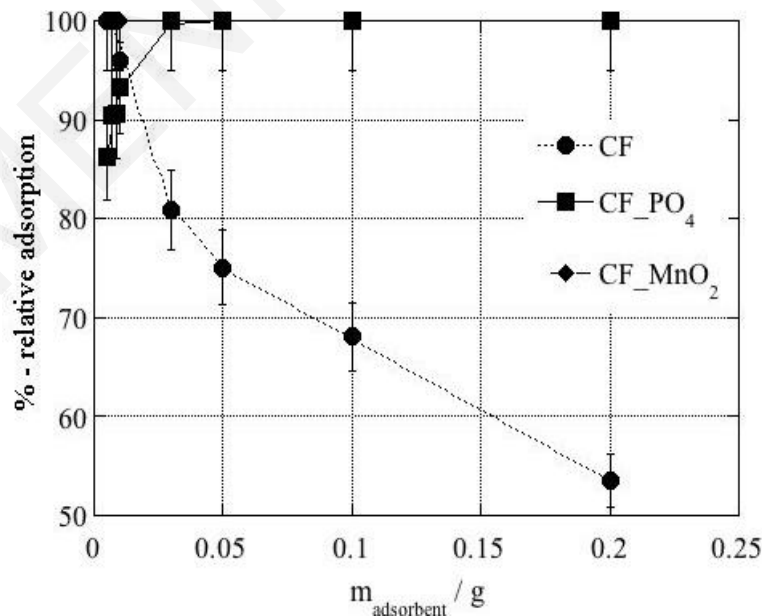
Επιπρόσθετα, όπως παρατηρείται από τα Σχήματα 4.33, 4.34 και 4.35, στην περίπτωση όπου το προσροφητικό υλικό είναι οι φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, η προσρόφηση ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού μειώνεται με αύξηση της ιοντικής ισχύος, ειδικότερα για το μεταλλοϊόν του χαλκού, όπου το ποσοστό της προσρόφησης φθάνει το 40 % όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος ισούται με  $1 \text{ mol l}^{-1}$ . Σύμφωνα με αντίστοιχες βιβλιογραφικές μελέτες επίδρασης της αλατότητας, το γεγονός αυτό συμβαίνει μόνο εάν ο μηχανισμός των αντιδράσεων περιγράφεται από ηλεκτροστατικής φύσεως αλληλεπιδράσεις [Hongxia and Zuyi, 2002; Fouchard et al., 2004; El-Bayaa et al., 2009; Li et al., 2009; Zhang et al., 2013; Lu et al., 2015]. Συνεπώς, η κινητήρια δύναμη, η οποία κατευθύνει τη δέσμευση των τριών μεταλλοϊόντων στις φωσφορικές ομάδες της επιφάνειας της κυτταρίνης είναι ηλεκτροστατική και οδηγεί πιθανόν στο σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας (outer-sphere complexes). Για την πλήρη κατανόηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης, στο Σχήμα 4.36 δίνεται ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας του ουρανίου με την επιφάνεια οξειδίου του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ).



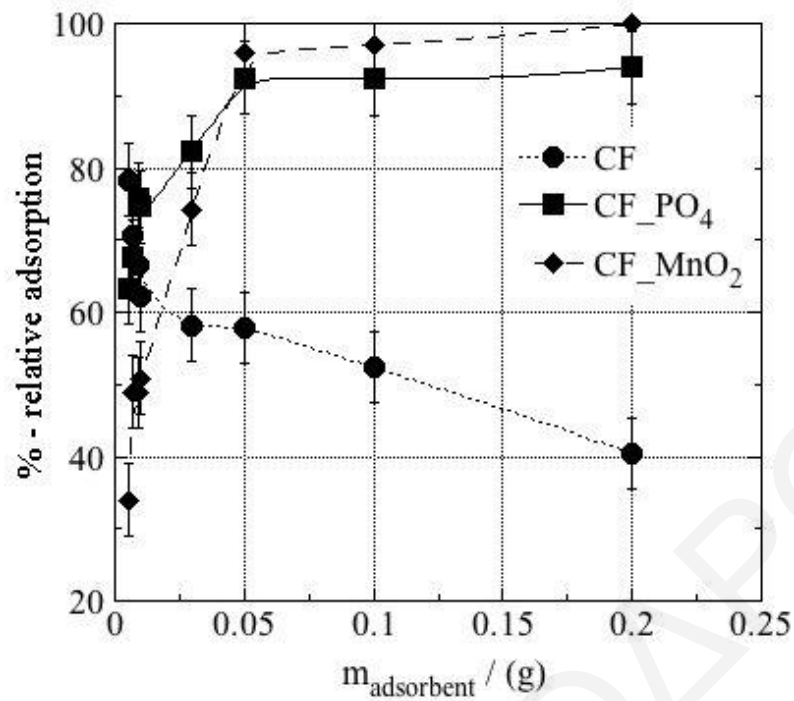
**Σχήμα 4.36:** Σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας ουρανίου με επιφάνεια οξειδίου του μαγγανίου ( $MnO_2$ )

#### 4.2.1.5 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού

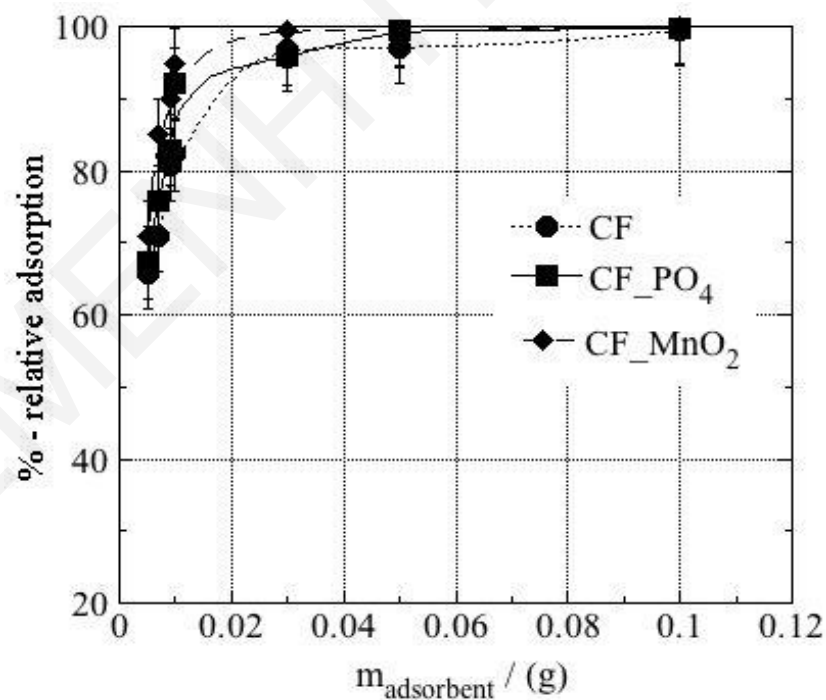
Στο υποκεφάλαιο αυτό, γίνεται παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας των προσροφητικών υλικών, στις αντιδράσεις προσρόφησης ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού στα υπό μελέτη στερεά. Στα Σχήματα 4.37, 4.38 και 4.39 δίνονται τα διαγράμματα της σχετικής προσρόφησης  $Eu(III)$ ,  $U(VI)$  και  $Cu(II)$  σε διαφορετικές τιμές μάζας του προσροφητικού υλικού.



**Σχήμα 4.37:** Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση  $Eu(III)$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $CF$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $CF_{PO_4}$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $CF_{MnO_2}$ )-(pH=βέλτιστο,  $m=0.005-0.2$  g,  $[Eu(III)]_{tot}=1 \times 10^{-5}$  mol  $l^{-1}$ ,  $I=0.1$  mol  $l^{-1}$   $NaClO_4$ ,  $T=23 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)



**Σχήμα 4.38:** Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφιση U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.005-0.2 g, [U(VI)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)



**Σχήμα 4.39:** Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφιση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.005-0.1 g, [Cu(II)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-4</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των γραφημάτων 4.37 και 4.38, η προσρόφηση ευρωπίου και ουρανίου σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου παρουσιάζει σε γενικές γραμμές παρόμοια συμπεριφορά σε διαφορετικές τιμές μάζας των στερεών προσροφητών. Συγκεκριμένα, τα σχετικά ποσοστά της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στις φωσφορυλιωμένες και χημικά τροποποιημένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου αυξάνονται με αύξηση της ποσότητας του στερεού που προστίθεται στο διάλυμα, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της επιφάνειας προσρόφησης και κατ'επέκταση στην αύξηση των ενεργών κέντρων που είναι διαθέσιμα για προσρόφηση [Konstantinou and Pashalidis, 2007; Saleem and Bhatti, 2011; Im et al., 2012; Saifuddin and Dinara, 2012]. Η αύξηση της δέσμευσης παρατηρείται έως μια συγκεκριμένη τιμή μάζας προσροφητικού υλικού, ενώ αυξάνοντας περαιτέρω τη διαθέσιμη ποσότητα βιομάζας, τα σχετικά ποσοστά της ρόφησης παραμένουν σταθερά. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση του ευρωπίου, η προσρόφηση στις χημικά τροποποιημένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου είναι μέγιστη σε όλο το εύρος τιμών του στερεού, γεγονός που αποδεικνύει την αυξημένη μέγιστη χωρητικότητα του υλικού ( $q_{max}$ ) για το εν λόγω μεταλλοϊόν, σε σύγκριση με τα άλλα δύο στερεά. Όσο αφορά την προσρόφηση ευρωπίου και ουρανίου στις μη κατεργασμένες ίνες κάκτου, παρατηρείται μείωση των σχετικών ποσοστών της προσρόφησης, καθώς αυξάνεται η μάζα του στερεού στο διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται σε συσσωμάτωση του υλικού κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η οποία οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας του, με αποτέλεσμα τα συσσωματώματα αυτά να μην είναι σε θέση να προσροφήσουν περαιτέρω ποσότητα των μεταλλοϊόντων [Kutahyalı and Eral, 2010].

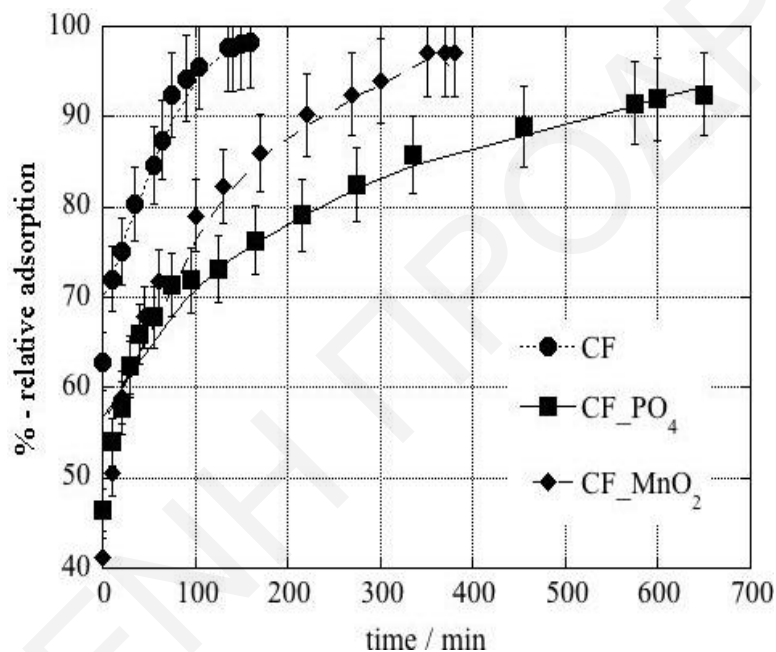
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.39, η αύξηση της μάζας του προσροφητικού υλικού επιφέρει αύξηση στην επί τοις εκατό απομάκρυνση του μεταλλοϊόντος του χαλκού από το διάλυμα και στα τρία είδη των παραπροϊόντων βιομάζας, για τους λόγους που έχουν αναφερθεί προηγουμένως. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε αντίστοιχες βιβλιογραφικές μελέτες προσρόφησης χαλκού σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών όπως παράγωγο χιτίνης, υάκυνθο, κέλυφος φυστικιού και φλούδα πορτοκαλιού, όπου τα σχετικά ποσοστά προσρόφησης είναι μεγαλύτερα όταν χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ποσότητα βιομάζας [Witek-Krowiak et al., 2011; Buasri et al., 2012; Lakshmi and Sudha 2012; Kursunge et al., 2014].

#### **4.2.1.6 Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού**

Η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης προσρόφησης ενός μεταλλοϊόντος σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, εφόσον μέσω των πειραματικών

αποτελεσμάτων λαμβάνεται ο ελάχιστος χρόνος επαφής μετάλλου-προσροφητή που απαιτείται για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα προσρόφησης. Ως εκ τούτου, στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, ενώ στη συνέχεια παρατίθενται οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων προσρόφησης, μετά από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στο κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξεως, Lagergren.

Στο Σχήμα 4.40 δίνεται το γράφημα της σχετικής προσρόφησης ευρωπίου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής με τις ίνες κάκτου.



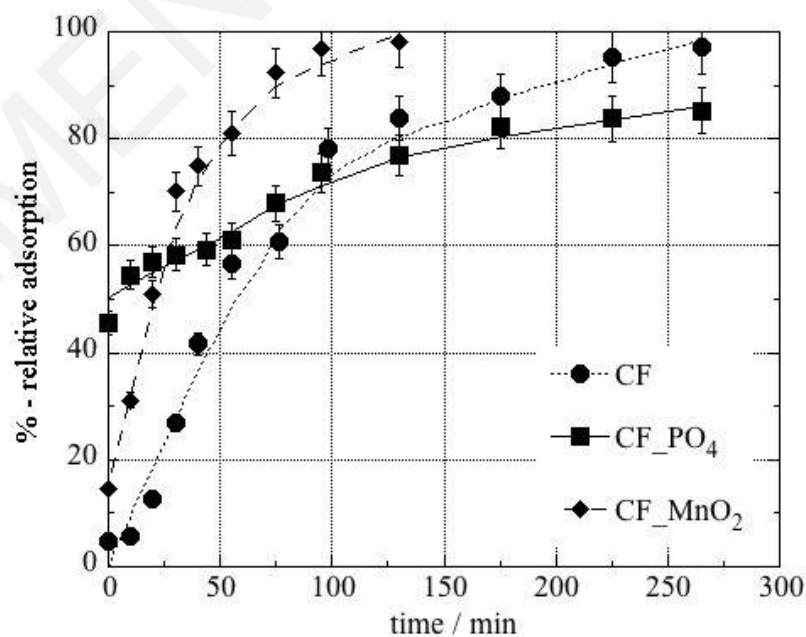
**Σχήμα 4.40:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο, m=0.04 g, V<sub>δ/τοσ</sub>=60 ml, [Eu(III)]<sub>tot</sub>=1x10<sup>-5</sup> mol l<sup>-1</sup>, I=0.1 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.40, η αντίδραση της προσρόφησης ευρωπίου στις μη κατεργασμένες ίνες κάκτου είναι σχετικά γρήγορη, με το σχετικό ποσοστό προσρόφησης να φθάνει το 62 % στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης, ενώ η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται στο σύστημα μετά την πάροδο περίπου 120 λεπτών. Η προσρόφηση του μετάλλου στις επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου φαίνεται να είναι πιο αργή, αφού το σχετικό ποσοστό της προσρόφησης στα αρχικά λεπτά της αντίδρασης ισούται με 40 %, ενώ η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται μετά το πέρας 350 λεπτών. Επιπλέον, η αντίδραση προσρόφησης του ευρωπίου στις φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου προχωρά γρήγορα αρχικά, με ποσοστό σχετικής

ρόφησης περίπου 46 % στα πρώτα λεπτά επαφής μετάλλου και προσροφητικού υλικού. Παρ'όλα αυτά, η αποκατάσταση της ισορροπίας στο εν λόγω σύστημα προσρόφησης γίνεται πολύ αργά σε σύγκριση με τα άλλα δύο στερεά (650 λεπτά), γεγονός που υποδεικνύει διαφορετικούς μηχανισμούς δέσμευσης του ευρωπαϊού με το φωσφορυλιωμένο υλικό. Η αργή αποκατάσταση της ισορροπίας στο συγκεκριμένο σύστημα οφείλεται στον πιθανό σχηματισμό διπλοστοιβάδας που αποτελείται από κατιόντα  $\text{Na}^+$  του ηλεκτρολύτη και ανιόντα  $\text{PO}_3^-$  του προσροφητικού στερεού, η οποία παρεμποδίζει τη συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των ινών κάκτου.

Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει την επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε ανόργανα στερεά και παραπροϊόντα βιομάζας. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μελέτες που αφορούν την προσρόφηση ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο και δουνίτη και αναφέρουν σχετικά γρήγορη κινητική των αντιδράσεων, όπου η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος προσεγγίζει αρκετά υψηλά ποσοστά (90 %) από τα πρώτα λεπτά επαφής μεταξύ ευρωπαϊού και στερεού [Κωνσταντίνου, 2008]. Σε αντίστοιχη μελέτη προσρόφησης ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου, η μέγιστη πρόσληψη του μετάλλου επιτυγχάνεται μετά την πάροδο 24 ωρών, μαρτυρώντας αργή κινητική της συγκεκριμένης αντίδρασης [Κωνσταντίνου, 2008].

Στο Σχήμα 4.41 δίνεται το γράφημα της σχετικής προσρόφησης ουρανίου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής με τις ίνες κάκτου.

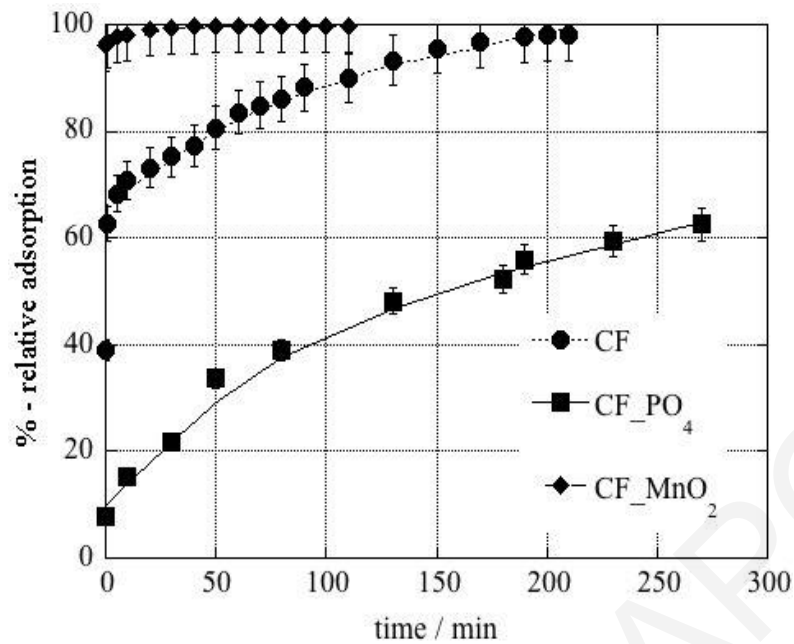


**Σχήμα 4.41:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση  $U(VI)$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $CF$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $CF_{PO_4}$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $CF_{MnO_2}$ )-(pH=βέλτιστο,  $m=0.04$  g,  $V_{\delta/τος}=60$  ml,  $[U(VI)]_{tot}=1 \times 10^{-5}$  mol  $l^{-1}$ ,  $I=0.1$  mol  $l^{-1}$   $NaClO_4$ ,  $T=23 \pm 2$  °C)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.41, ο ρυθμός προσρόφησης ουρανίου στις επικαλυμμένες με οξείδιο ίνες κάκτου είναι ο μεγαλύτερος σε σύγκριση με τις άλλες δύο περιπτώσεις, με το σχετικό ποσοστό προσρόφησης να προσεγγίζει το 20 % στα πρώτα λεπτά επαφής του μετάλλου με το στερεό, ενώ η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται στο σύστημα μετά την πάροδο περίπου 75 λεπτών. Η προσρόφηση ουρανίου στις φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με την προσρόφηση ευρωπαϊού στις συγκεκριμένες ίνες κάκτου, ως προς την κινητική του συστήματος, για τους λόγους που έχουν αναφερθεί προηγουμένως και η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται μετά από την πάροδο 250 λεπτών. Όσο αφορά την αντίδραση του μεταλλοϊόντος με το μη κατεργασμένο στερεό, η προσρόφηση ολοκληρώνεται επίσης μετά από το πέρας 250 λεπτών με πολύ μικρά σχετικά ποσοστά προσρόφησης στα πρώτα λεπτά της αντίδρασης ( $\approx 5$  %). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός αντίδρασης της προσρόφησης ουρανίου είναι αρκετά μεγαλύτερος συγκριτικά με το μεταλλοϊόν του ευρωπαϊού και στα τρία προσροφητικά στερεά.

Σε σύγκριση με μελέτες κινητικής της προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας, ανόργανα στερεά, βακτήρια και ρητίνες, τα εν λόγω πειραματικά αποτελέσματα εμπίπτουν στα αντίστοιχα χρονικά πλαίσια που δίνονται στη βιβλιογραφία. Μερικά παραδείγματα αποτελούν η προσρόφηση ουρανίου σε παραπροϊόν βιομάζας από σιτάρι, όπου ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας στο σύστημα ισούται με 120 λεπτά [Wang et al., 2012], η προσρόφηση ουρανίου σε παραπροϊόν βιομάζας από εσπεριδοειδή, όπου ο χρόνος αποκατάστασης ισούται με 60 λεπτά [Saleem and Bhatti, 2011] και η προσρόφηση ουρανίου σε βακτήριο *Saccharomyces Cerevisiae* και χημικά τροποποιημένη ρητίνη (IMCR), όπου ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης πρόσληψης του μετάλλου ισούται με 110 και 120 λεπτά, αντίστοιχα. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο ρυθμός προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα στερεά είναι αρκετά μικρότερος σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας εργασίας. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν η προσρόφηση ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου και πυρηνόξυλο, όπου ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας στο σύστημα ανέρχεται στις 24 και 70 ώρες, αντίστοιχα [Κωνσταντίνου, 2008].

Αντίστοιχες μελέτες κινητικής πραγματοποιήθηκαν και στην περίπτωση του μεταλλοϊόντος του χαλκού και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.42.



**Σχήμα 4.42:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση  $\text{Cu(II)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)-(pH=βέλτιστο,  $m=0.04$  g,  $V_{\delta\tau\omega\varsigma}=60$  ml,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}=1 \times 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I=0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T=23 \pm 2$  °C)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.42, το ποσοστό προσρόφησης χαλκού στις μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ισούται με 40 % στα πρώτα λεπτά επαφής του μετάλλου με το στερεό και ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για ολοκλήρωση της αντίδρασης είναι περίπου 150 λεπτά. Επιπρόσθετα, όπως και στις περιπτώσεις προσρόφησης ευρωπίου και ουρανίου και για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί, ο ρυθμός της αντίδρασης του μεταλλοϊόντος με τις φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου είναι πολύ αργός, εφόσον για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο σύστημα απαιτούνται τουλάχιστον 24 ώρες αντίδρασης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, ο ρυθμός της αντίδρασης του χαλκού με τις επικαλυμμένες με οξείδιο ίνες κάκτου είναι πολύ γρήγορος, με το σχετικό ποσοστό της προσρόφησης να προσεγγίζει το 95 % από το πρώτο λεπτό επαφής του μετάλλου με το στερεό, υποδηλώνοντας ειδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μεταλλοϊόντος του χαλκού με την εν λόγω επιφάνεια.

Η ολοκλήρωση της αντίδρασης προσρόφησης χαλκού σε επικαλυμμένες με οξείδιο ίνες κάκτου σε ελάχιστο χρονικό διάστημα, αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα έναντι σχετικών βιβλιογραφικών μελετών, όπου ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας σε παρόμοια συστήματα είναι αρκετά μεγαλύτερος. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι οι χρόνοι αποκατάστασης της ισορροπίας στην προσρόφηση χαλκού σε κέλυφος καβουριού [Vijayaraghavan et al., 2006] και σε ίνες από ινδοκάρυδο [Nero et al., 2011]



είναι 120 λεπτά, σε πριονίδια από πεύκο (pine sawdust), 500 λεπτά, ενώ σε σπόρους ελιάς και υπολείμματα ροδακίνου (peach stones), 1000 λεπτά [Hansen et al., 2010]. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο ρυθμός προσρόφησης χαλκού είναι αρκετά υψηλός και συγκρίσιμος με τα εν λόγω πειράματα προσρόφησης σε ίνες κάκτου. Συγκεκριμένα, ο χρόνος που απαιτείται για επίτευξη της ισορροπίας στην προσρόφηση χαλκού σε αποτεφρωμένο φλοιό από ρύζι (rice husk ash) ισούται με 30 λεπτά [Naeem et al., 2010], ενώ στην περίπτωση προσρόφησης σε πυρηνόξυλο ισούται με 60 λεπτά [Bouzid et al., 2008].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης ευρωπαϊού ουρανίου και χαλκού, προσομοιώθηκαν στην εξίσωση κινητικής ψευδοπρώτης τάξεως του μοντέλου Lagergren (Εξίσωση 4.2), το οποίο μαζί με το μοντέλο κινητικής ψευδοδευτέρας τάξεως, αποτελούν τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα για την επιτυχή περιγραφή φαινομένων προσρόφησης και παρέχουν τη δυνατότητα εξαγωγής των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων [Lagergren, 1898; Ho and McKay, 2000].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ads} t \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

Όπου:

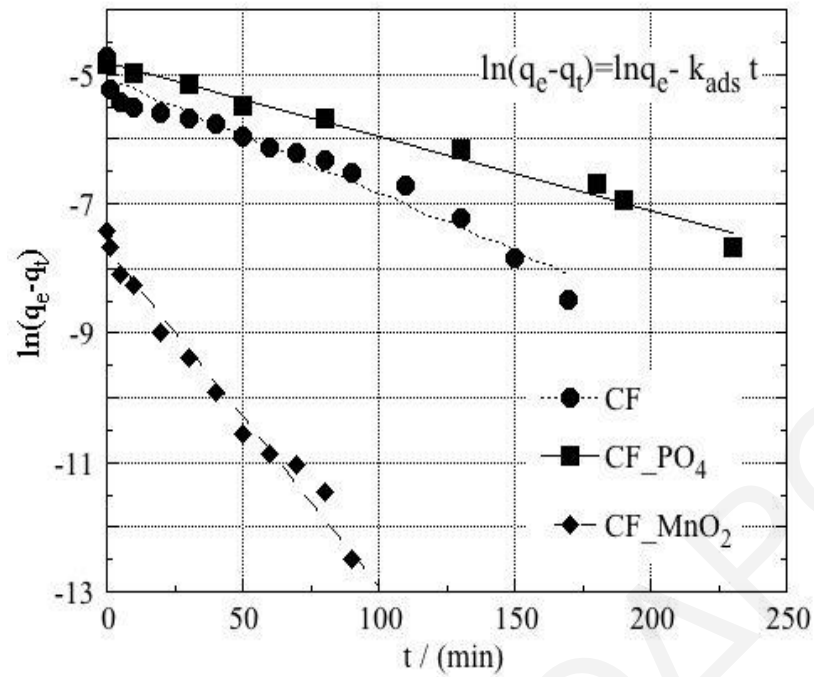
$q_e$ = προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος στην κατάσταση ισορροπίας ( $\text{mol kg}^{-1}$ )

$q_t$ = προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος στη χρονική στιγμή  $t$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ )

$k_{ads}$ = κινητική σταθερά ψευδοπρώτης τάξεως ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ = χρονική στιγμή ( $\text{min}$ )

Σύμφωνα με την Εξίσωση 4.2, η κινητική σταθερά της προσρόφησης  $k_{ads}$  για τα συστήματα που έχουν μελετηθεί, υπολογίζεται από την κλίση του γραφήματος  $\ln(q_e - q) = f(t)$ . Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.43 δίνεται το γράφημα προσομοίωσης κατά Lagergren της προσρόφησης χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, ενώ τα γραφήματα της κινητικής Lagergren που αφορούν την προσρόφηση ευρωπαϊού και ουρανίου στα εν λόγω στερεά δίνονται στο Παράρτημα 8.1 (Σχήματα 8.9 και 8.10). Επιπρόσθετα, οι κινητικές σταθερές  $k_{ads}$  της προσρόφησης ευρωπαϊού, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6.

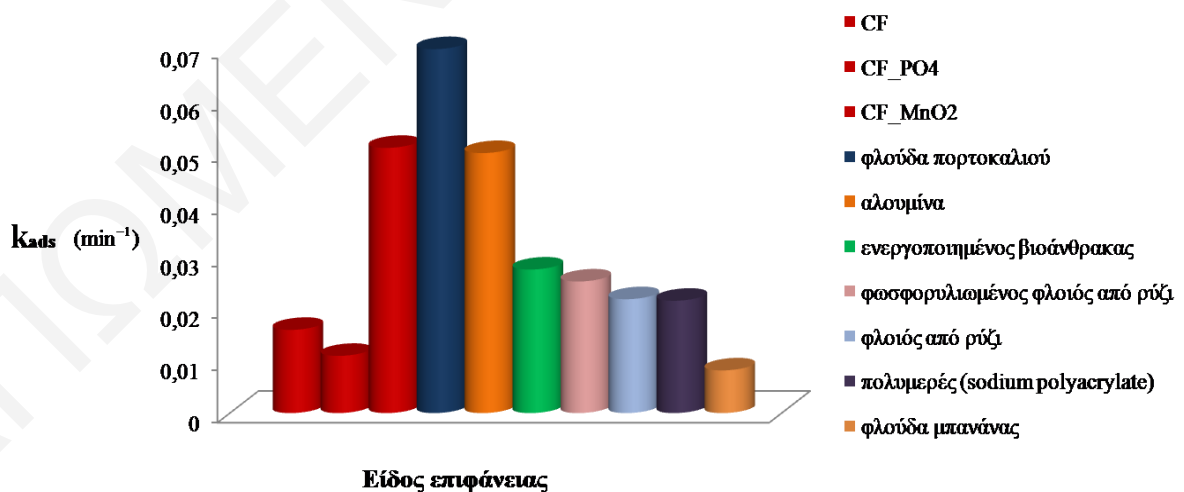


**Σχήμα 4.43:** Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)

**Πίνακας 4.6:** Κινητικές σταθερές ψευδοπρώτης τάξεως κατά Lagergren της προσρόφησης ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)

Σύμπλοκα	$k_{ads}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Eu(III)-CF	0.024	0.94
Eu(III)- CF_PO <sub>4</sub>	0.005	0.94
Eu(III)- CF_MnO <sub>2</sub>	0.012	0.97
U(VI)- CF	0.024	0.96
U(VI)- CF_PO <sub>4</sub>	0.013	0.96
U(VI)- CF_MnO <sub>2</sub>	0.031	0.97
Cu(II)- CF	0.016	0.95
Cu(II)- CF_PO <sub>4</sub>	0.011	0.98
Cu(II)- CF_MnO <sub>2</sub>	0.051	0.99

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.6, γίνεται αντιληπτό ότι σε γενικές γραμμές η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξεως κατά Lagergren είναι αρκετά καλή, λαμβάνοντας υπόψη τους σχετικά υψηλούς συντελεστές συσχέτισης  $R^2$ , συνεπώς το καθοριστικό στάδιο για την ταχύτητα των αντιδράσεων είναι η χημιορρόφηση. Επιπλέον, το σύστημα προσρόφησης Cu(II)-CF\_MnO<sub>2</sub> παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κινητική σταθερά, ενώ όταν το προσροφητικό στερεό είναι οι φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, οι κινητικές σταθερές  $k_{ads}$  της προσρόφησης και των τριών μεταλλοϊόντων παίρνουν χαμηλές τιμές, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα γραφήματα των σχετικών προσροφήσεων, ως συνάρτηση του χρόνου. Οι τιμές των κινητικών σταθερών που έχουν ληφθεί από τα εν λόγω πειράματα εμπίπτουν μέσα στα πλαίσια βιβλιογραφικών τιμών κινητικών σταθερών ή είναι μεγαλύτερες [Hansen et al., 2010; Wang et al., 2012; Lakshmi and Sudha, 2012; Zhou et al., 2012]. Στο Σχήμα 4.44 δίνονται βιβλιογραφικές τιμές  $k_{ads}$  της προσρόφησης χαλκού σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών, σε σύγκριση με τις κινητικές σταθερές της προσρόφησης χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου. Η σταθερά της προσρόφησης Cu(II) σε επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου είναι μεγαλύτερη από τις πλείστες κινητικές σταθερές που εντοπίζονται σε αντίστοιχες βιβλιογραφικές μελέτες προσρόφησης [Zhou et al., 2012; Hamid et al., 2014; Ismi et al., 2014; Tasaso et al., 2014; Yarkandi, 2014; Zhang et al., 2014(a)].



**Σχήμα 4.44:** Κινητικές σταθερές ψευδοπρώτης τάξεως της προσρόφησης Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>), επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>) και άλλα στερεά από βιβλιογραφικές μελέτες κινητικής αντιδράσεων

**4.2.1.7 Επίδραση θερμοκρασίας**

Στα πλαίσια της μελέτης των διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων που καθορίζουν την προσρόφηση ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού στα τρία είδη ιών κάκτου, μελετήθηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας, για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών σταθερών των αντιδράσεων και συγκεκριμένα της ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ), της εντροπίας ( $\Delta S^\circ$ ) και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών σταθερών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των Εξισώσεων 4.3 (Van't Hoff) και 4.4 [Sud et al., 2008].

$$\log K_d = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Εξίσωση 4.4})$$

Όπου:

$K_d$ = πειραματική σταθερά ισορροπίας της προσρόφησης

T= θερμοκρασία σε Kelvin

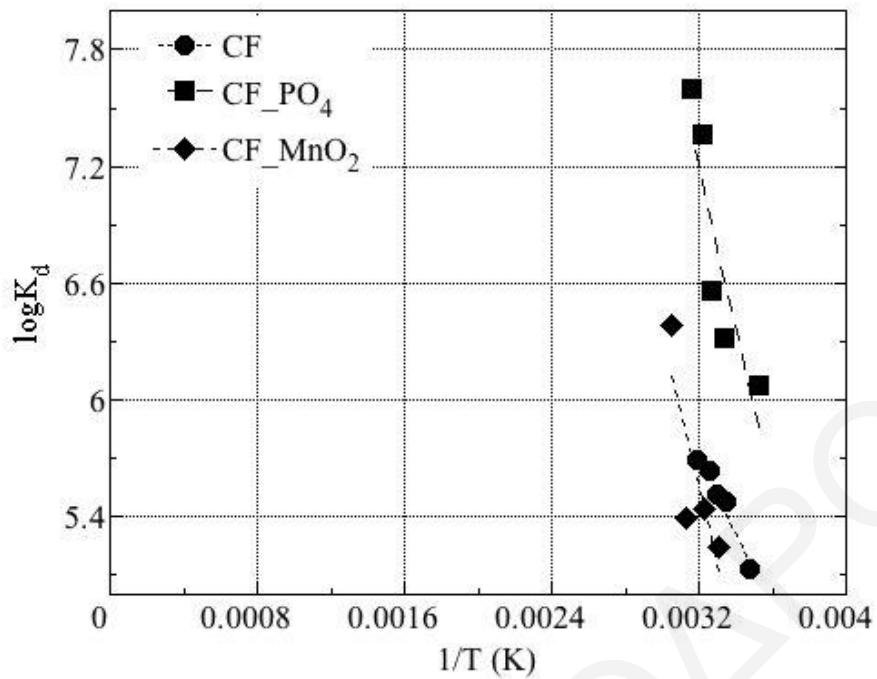
R= σταθερά των αερίων ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$\Delta H$ = ενθαλπία συστήματος ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

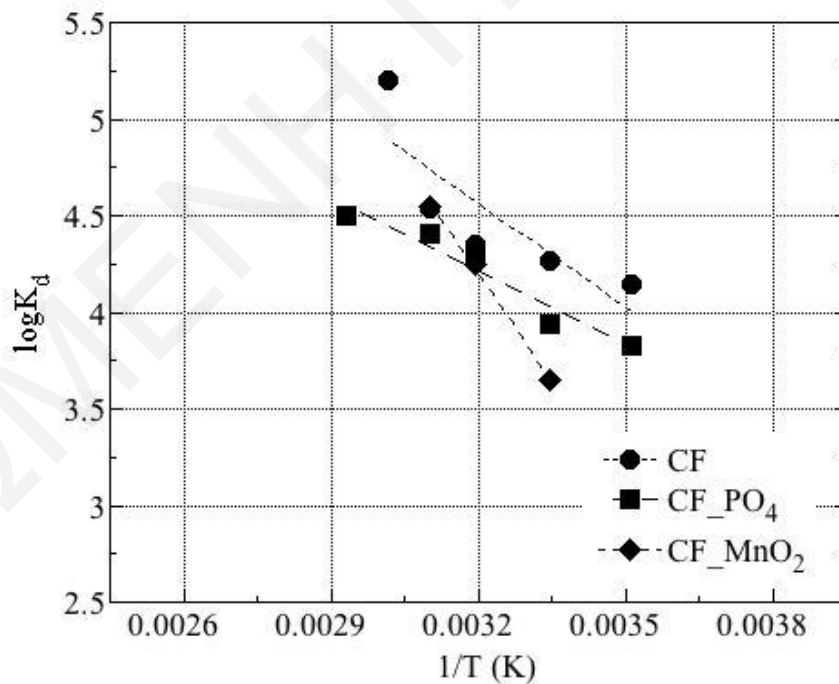
$\Delta S$ = εντροπία συστήματος ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$\Delta G$ = ελεύθερη ενέργεια Gibbs συστήματος ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

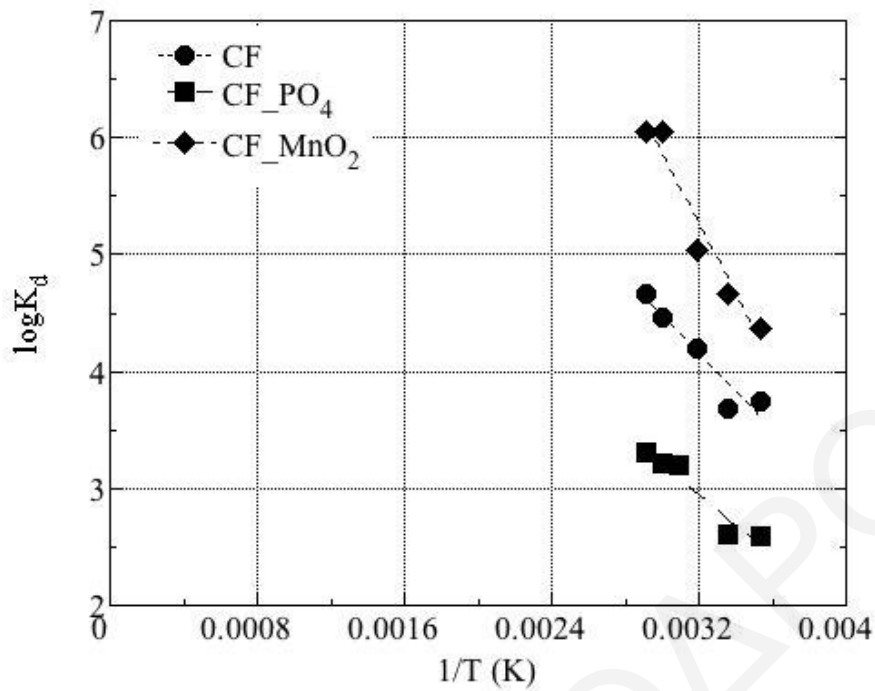
Οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  λήφθηκαν από την κλίση και την αποτέμνουσα, των γραφημάτων  $\log K_d=f(1/T)$ . Στα Σχήματα 4.45, 4.46 και 4.47 δίνονται τα γραφήματα του λογαρίθμου της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας  $K_d$  ως προς τη θερμοκρασία ( $1/T$ ), της προσρόφησης ευρωπίου, χαλκού και ουρανίου σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, ενώ στον Πίνακα 4.7 παρατίθενται συνοπτικά οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  για τα υπό μελέτη συστήματα.



**Σχήμα 4.45:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση  $Eu(III)$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $CF$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $CF_{PO_4}$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $CF_{MnO_2}$ )-(pH=βέλτιστο,  $m=0.01$  g,  $[Eu(III)]_{tot}=1 \times 10^{-5}$  mol  $l^{-1}$ ,  $I=0.1$  mol  $l^{-1}$   $NaClO_4$ ,  $T=10-60 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)



**Σχήμα 4.46:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση  $U(VI)$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $CF$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $CF_{PO_4}$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $CF_{MnO_2}$ )-(pH=βέλτιστο,  $m=0.01$  g,  $[U(VI)]_{tot}=1 \times 10^{-5}$  mol  $l^{-1}$ ,  $I=0.1$  mol  $l^{-1}$   $NaClO_4$ ,  $T=10-70 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)



**Σχήμα 4.47:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση  $\text{Cu(II)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF}$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF\_PO}_4$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $\text{CF\_MnO}_2$ )-(pH=βέλτιστο,  $m=0.1$  g,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}=1 \times 10^{-5}$  mol  $\text{l}^{-1}$ ,  $I=0.1$  mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ ,  $T=10-70 \pm 2$  °C,  $t=24$  ώρες)

**Πίνακας 4.7:**  $\log K_d$  και θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  της προσρόφησης ευρωπίου, χαλκού και ουρανίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF}$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF\_PO}_4$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $\text{CF\_MnO}_2$ )

Σύμπλοκα	$\log K_d$ (25 °C)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/Kmol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
					283K	298K	313K	323K	333K
Eu(III)-CF	5.5	39.7	237	-	-31.1	-32.0	-33.0	-34.4	-
Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>	6.3	80.9	397	-31.8	-38.2	-40.5	-42.5	-44.5	-
Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	5.4	73.6	342	-22.7	-29.5	-32.3	-35.4	-38.4	-
U(VI)- CF	4.3	31.9	190	-21.7	-24.5	-27.4	-30.0	-31.2	-33.1
U(VI)- CF_PO <sub>4</sub>	3.9	23.1	155	-20.7	-23.0	-25.3	-26.9	-28.4	-30.0
U(VI)- CF_MnO <sub>2</sub>	3.7	67.1	295	-16.4	-20.9	-25.3	-28.2	-31.2	-34.2
Cu(II)- CF	3.7	31.2	179	-19.5	-22.2	-25.0	-26.7	-28.5	-30.3
Cu(II)- CF_PO <sub>4</sub>	2.6	25.5	138	-13.6	-15.7	-17.8	-19.2	-20.6	-22.0
Cu(II)- CF_MnO <sub>2</sub>	4.7	57.7	285	-23.0	-27.2	-31.5	-34.3	-37.2	-40.0

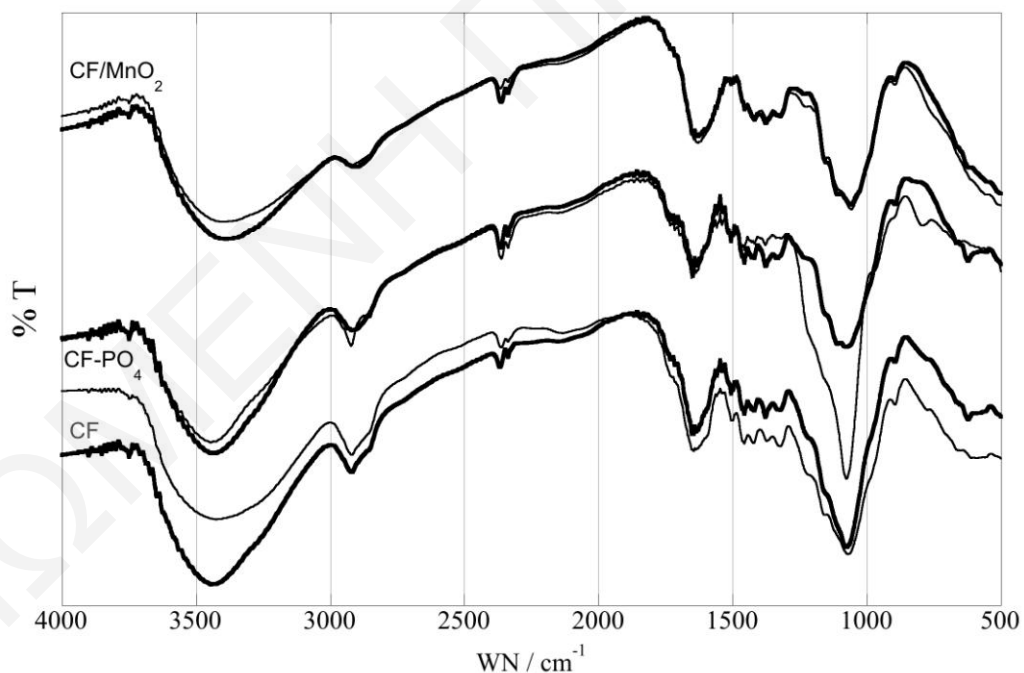
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το σύστημα  $\text{Eu(III)-CF}_3\text{PO}_4$ , το οποίο αφορά την προσρόφηση ευρωπαϊίου σε φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή του λογαρίθμου της πειραματικής ισορροπίας  $\log K_d$ , αποδεικνύοντας τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια του μετάλλου για το υλικό, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συστήματα προσρόφησης, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα γραφήματα  $K_d=f(\text{pH})$ . Επιπλέον, παρά τις θετικές τιμές του ενθαλπικού παράγοντα, η προσρόφηση σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται να είναι αυθόρμητη διαδικασία, αφού η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι αρνητική και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι τιμές της εντροπίας των αντιδράσεων είναι σχετικά υψηλές, υποδεικνύοντας ότι ο εντροπικός παράγοντας καθορίζει την προσρόφηση, παρά ο ενθαλπικός. Κατά τη δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, το μέταλλο δεσμεύεται στην επιφάνεια του στερεού απελευθερώνοντας μόρια νερού από τη σφαίρα ενυδάτωσης του, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της αταξίας στο σύστημα προσρόφησης. Σε γενικές γραμμές, οι αντιδράσεις προσρόφησης ευρωπαϊίου, ουρανίου και χαλκού φαίνεται να είναι ενδόθερμες αντιδράσεις και τα ποσοστά της προσρόφησης αυξάνονται ελαφρά με αύξηση της θερμοκρασίας, εντούτοις είναι ικανοποιητικά, ακόμη και όταν οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν σχετικές βιβλιογραφικές μελέτες προσρόφησης χαλκού και ουρανίου σε παραπροϊόντα βιομάζας όπως σιτάρι, φλούδα καρπουζιού, πυρηνόξυλο αλλά και ζεόλιθους, όπου σε όλες τις περιπτώσεις οι αντιδράσεις είναι ενδόθερμες και τα ποσοστά της προσρόφησης αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ερευνητές αποδίδουν τη συμπεριφορά αυτή στην πιθανή δημιουργία καινούργιων θέσεων δέσμευσης στα στερεά, λόγω ενεργοποίησης της επιφάνειας, η οποία υποκινείται με αύξηση της θερμοκρασίας [Donat and Aytas, 2005; Wang et al., 2012; Banerjee et al., 2012; Zenasni et al., 2012; Kumari et al., 2014].

Παρόλ'αυτά, υπάρχουν βιβλιογραφικές μελέτες, στις οποίες αναφέρεται ότι η προσρόφηση μπορεί να είναι εξώθερμη διαδικασία. Στις αντιδράσεις αυτές, η ενθαλπία των αντιδράσεων παίρνει αρνητικές τιμές, ενώ τα σχετικά ποσοστά των προσροφήσεων μειώνονται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Μερικά παραδείγματα αποτελούν η προσρόφηση ουρανίου σε παραπροϊόν βιομάζας που προέρχεται από εσπεριδοειδή [Saleem and Bhatti, 2011] και η προσρόφηση χαλκού σε επεξεργασμένο παραπροϊόν βιομάζας από κόκκινο τριαντάφυλλο [Bhatti et al., 2009].

#### 4.2.1.8 Μελέτη της προσρόφησης ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου με Φασματοσκοπία Υπερύθρου FTIR-ATR

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν μετά την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων του ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν μετά από τη μελέτη της εν λόγω συμπλοκοποίησης, με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερα σημαντικά, επειδή δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις λειτουργικές ομάδες, στις οποίες έχει πραγματοποιηθεί η δέσμευση των μετάλλων στην επιφάνεια των στερεών. Στα Σχήματα 4.48, 4.49 και 4.50 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού, αντίστοιχα, σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF-PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF/MnO<sub>2</sub>). Τα φάσματα που παρουσιάζονται με έντονο μαύρο χρώμα υποδηλώνουν τα αποτελέσματα μετά από τη συμπλοκοποίηση.

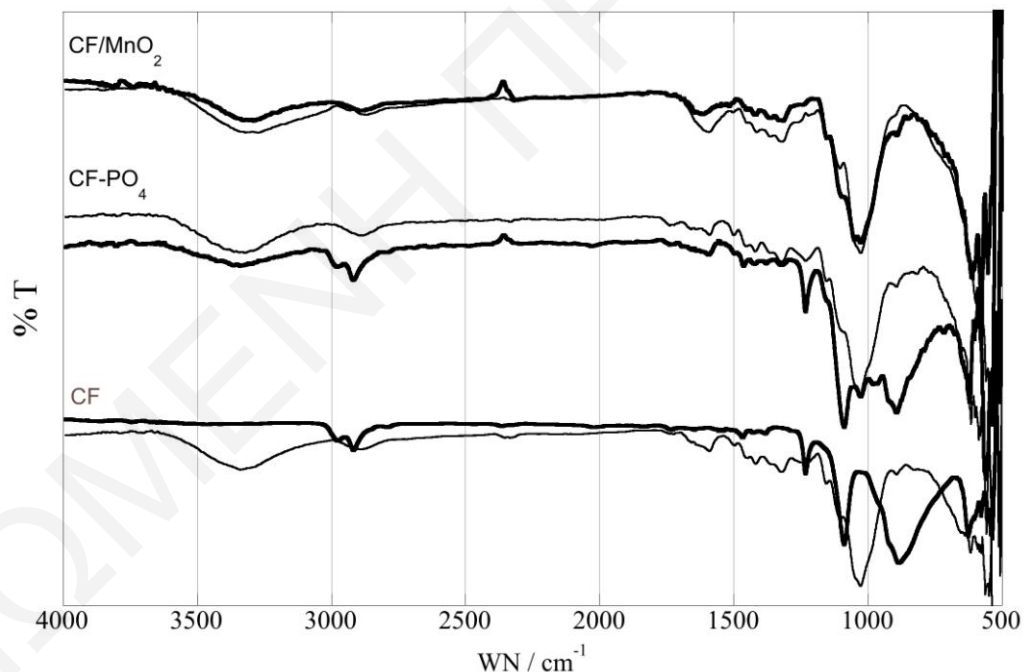


**Σχήμα 4.48:** Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων (CF) και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου (CF-PO<sub>4</sub>, CF/MnO<sub>2</sub>) πριν και μετά την προσρόφηση ευρωπίου

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.48, τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν μετά από συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος του ευρωπίου, εμφανίζουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα στερεά πριν τη συμπλοκοποίηση, ειδικότερα στις περιπτώσεις των μη κατεργασμένων και φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου. Οι διαφορές αυτές



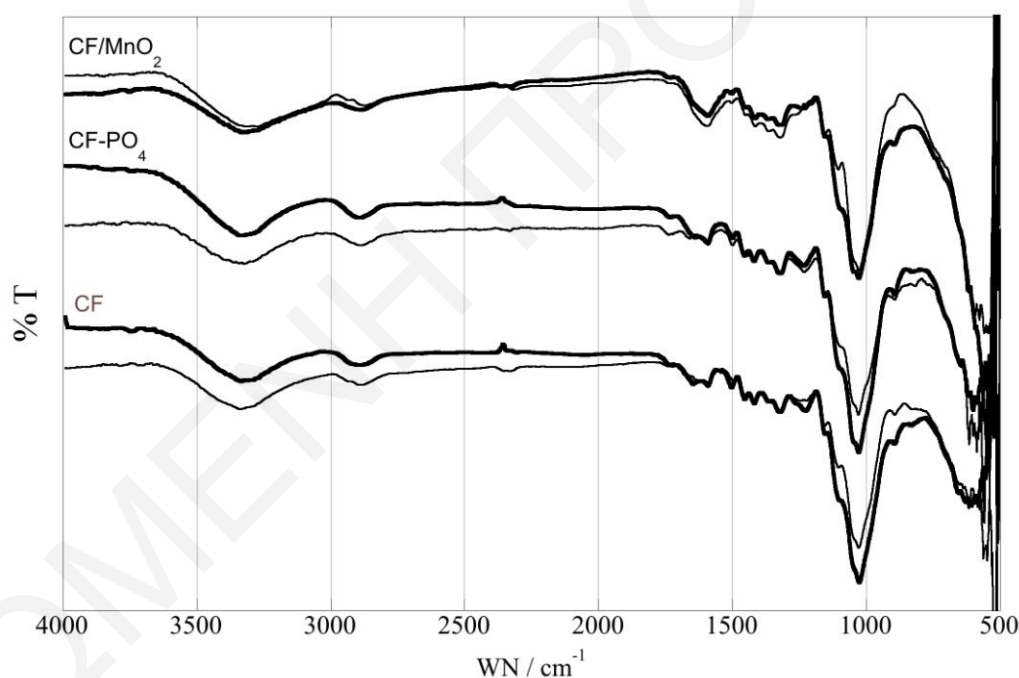
εντοπίζονται στην περιοχή των  $1027\text{ cm}^{-1}$ , δηλαδή στην περιοχή όπου εμφανίζονται οι δονήσεις της πρωτοταγούς αλκοόλης  $\text{R-CH}_2\text{-OH}$  των γλυκοζιτικών μονάδων της κυτταρίνης, υποδηλώνοντας ότι η εν λόγω αλκοόλη είναι υπεύθυνη για τη δέσμευση του μεταλλοϊόντος του ευρωπαϊού, μετά από προσρόφηση στις ίνες κάκτου. Όπως έχει προαναφερθεί (Σχήμα 4.9), στην περίπτωση των φωσφορυλιωμένων ιών κάκτου, οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις τάσης των φωσφορικών ειδών ( $\nu(\text{P-OH})= 976\text{ cm}^{-1}$  και  $\nu(\text{P-OC})= 1057\text{ cm}^{-1}$ ) [Granja et al., 2001], επικαλύπτονται από τις κορυφές της κυτταρίνης, εντούτοις η οξεία κορυφή που παρουσιάζεται μετά από συμπλοκοποίηση του μετάλλου στην περιοχή των  $1027\text{ cm}^{-1}$ , υποδηλώνει τη δέσμευση του στις ομάδες  $\text{R-CH}_2\text{-O-PO}_3^-$  της κυτταρίνης, οι οποίες έχουν δημιουργηθεί μετά από φωσφορυλίωση του στερεού. Στο φάσμα υπερύθρου των επικαλυμμένων με  $\text{MnO}_2$  ιών κάκτου, μετά την προσρόφηση ευρωπαϊού δεν παρατηρούνται αλλαγές στην περιοχή των  $1027\text{ cm}^{-1}$ , επιβεβαιώνοντας ότι η δέσμευση του μετάλλου στο εν λόγω στερεό πραγματοποιείται στις ομάδες  $-\text{MnOH}$  του οξειδίου, οι οποίες επικαλύπτουν την επιφάνεια των ιών κάκτου.



**Σχήμα 4.49:** Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων (CF) και χημικά τροποποιημένων ιών κάκτου ( $\text{CF-PO}_4$ ,  $\text{CF/MnO}_2$ ) πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου

Η συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος του ουρανίου στις ίνες κάκτου φαίνεται να δημιουργεί έντονες αλλαγές στα φάσματα υπερύθρου, όπως γίνεται αντιληπτό από τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.49 και συγκεκριμένα στις περιπτώσεις των μη κατεργασμένων (CF) και φωσφορυλιωμένων ιών κάκτου ( $\text{CF-PO}_4$ ). Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, η κορυφή της αντισυμμετρικής δόνησης τάσης του δεσμού

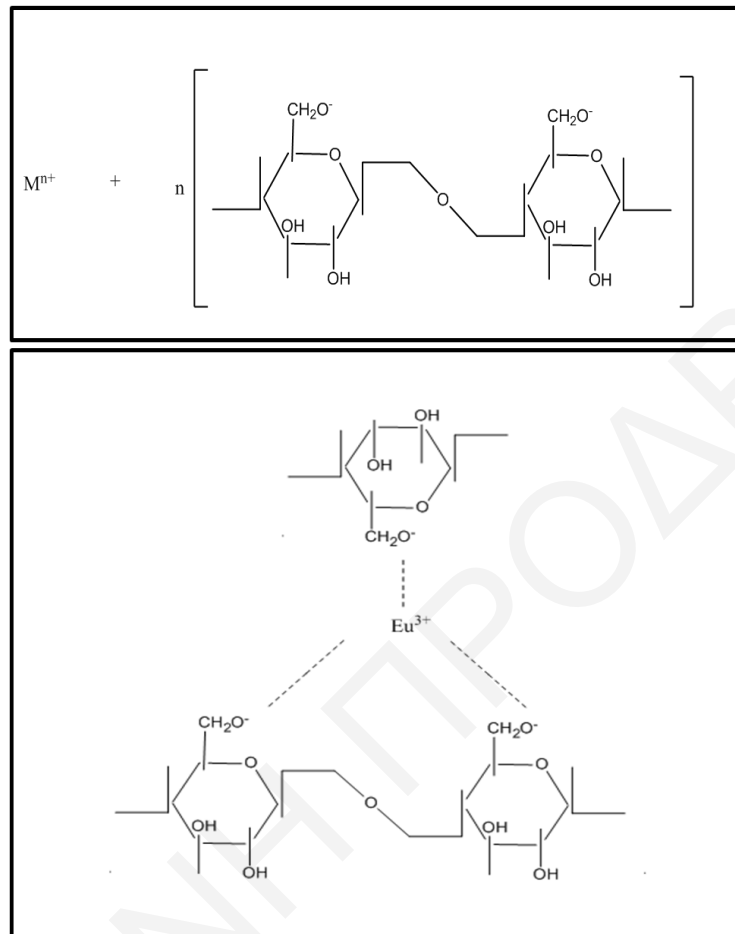
$O=U=O$ , εμφανίζεται στην περιοχή των  $950-850\text{ cm}^{-1}$  [ $w_{10}$ ]. Η συμπλοκοποίηση του κατιόντος ουρανιίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου προκαλεί μετατόπιση της κορυφής της κυτταρίνης που εντοπίζεται στους  $1027\text{ cm}^{-1}$ , σε χαμηλότερους κυματαριθμούς ( $\sim 850-900\text{ cm}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας ότι το μέταλλο δεσμεύεται στην πρωτοταγή αλκοόλη  $R-CH_2-OH$  των γλυκοζιτικών μονάδων του βιοπολυμερούς, όπως και στην περίπτωση του ευρωπίου. Έντονες αλλαγές παρατηρούνται και στην περίπτωση της συμπλοκοποίησης ουρανίου σε φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου, στην περιοχή των δονήσεων των αλκοολομάδων της κυτταρίνης, όπου εντοπίζεται και πάλι μετατόπιση της οξείας κορυφής σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, υποδεικνύοντας ότι η δέσμευση πραγματοποιείται στις φωσφορικές ομάδες που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια της κυτταρίνης, μετά από την εν λόγω χημική τροποποίηση. Όσο αφορά τη συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος στις επικαλυμμένες με  $MnO_2$ , δεν παρατηρούνται αλλαγές στο φάσμα υπερόθρου μετά την προσρόφηση ουρανίου, για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί.



**Σχήμα 4.50:** Φάσματα FTIR-ATR μη κατεργασμένων (CF) και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου ( $CF-PO_4$ ,  $CF/MnO_2$ ) πριν και μετά την προσρόφηση χαλκού

Αντίθετα από τις περιπτώσεις της προσρόφησης ευρωπίου και ουρανίου σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.50, η προσρόφηση χαλκού δε φαίνεται να δημιουργεί σημαντικές αλλαγές στα φάσματα υπερόθρου, παρά μόνο μια μικρή αύξηση του μεγέθους της κορυφής της κυτταρίνης στους  $1027\text{ cm}^{-1}$ , αποδεικνύοντας για ακόμη μια φορά ότι η δέσμευση του μεταλλοϊόντος πραγματοποιείται στη συγκεκριμένη ενεργή θέση.

Στο Σχήμα 4.51 δίνεται η γενική αντίδραση της συμπλοκοποίησης των μεταλλοϊόντων με την ομάδα της κυτταρίνης, καθώς μια πιθανή δομή του συμπλόκου ευρωπαϊού-βιοπροσροφητή.

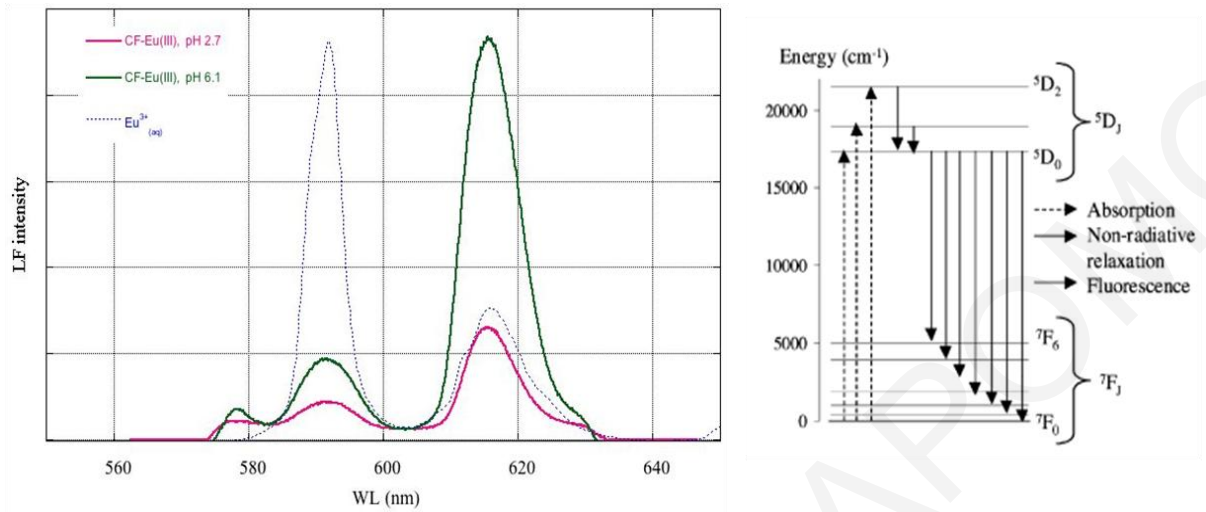


**Σχήμα 4.51:** Γενική αντίδραση συμπλοκοποίησης μετάλλου με την κυτταρίνη και απεικόνιση συμπλόκου ευρωπαϊού-βιοπροσροφητή

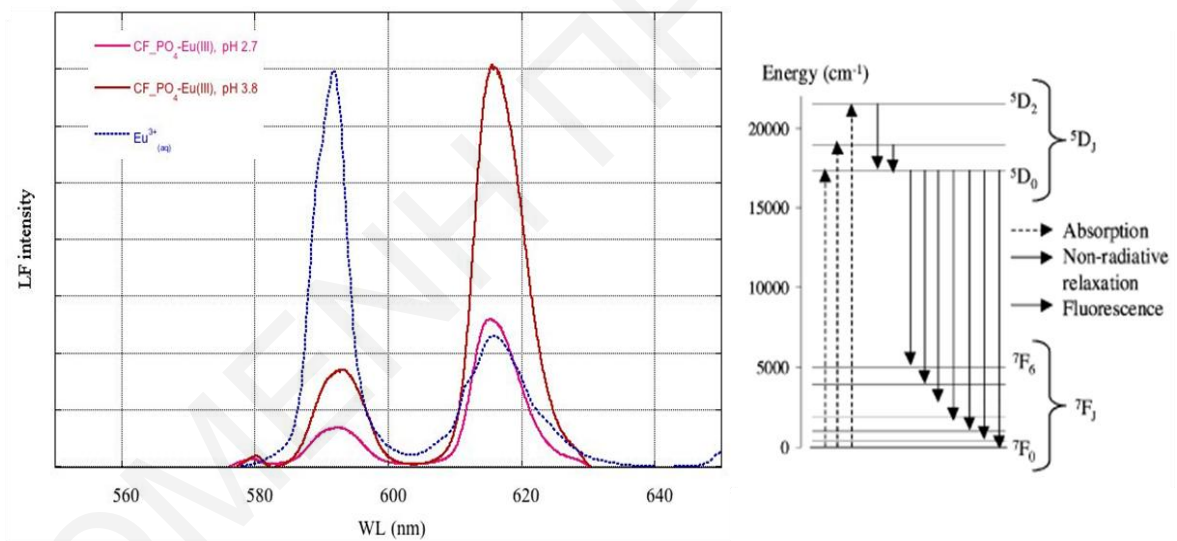
#### 4.2.1.9 Μελέτη της προσρόφησης $Eu(III)$ σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου με μετρήσεις φθορισμού – Laser Fluorescence Spectroscopy (LFS)

Όπως έχει προαναφερθεί, για τη λήψη πληροφοριών που αφορούν τη συμπλοκοποίηση του  $Eu(III)$  με ίνες κάκτου στη φυσική και χημικά τροποποιημένη τους μορφή, σε μοριακό επίπεδο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φθορισμού των συμπλόκων  $Eu(III)$ -CF σε τιμές pH 2.7 και 6.1 και  $Eu(III)$ -CF- $PO_4$  σε τιμές pH 2.7 και 3.8, με την τεχνική LFS. Στην περίπτωση του συμπλόκου  $Eu(III)$ -CF- $MnO_2$ , δεν έγινε εφικτό να διεξαχθούν ανάλογες μετρήσεις, πιθανόν λόγω του σκούρου χρώματος του προσροφητικού στερεού. Στα Σχήματα 4.52 και 4.53, δίνονται τα φάσματα φθορισμού των συμπλόκων  $Eu(III)$ -CF και  $Eu(III)$ -CF- $PO_4$  στις τιμές pH που έχουν αναφερθεί, το φάσμα εκπομπής του ελεύθερου

ιόντος του ευρωπαϊού,  $\text{Eu}^{3+}_{(\text{aq})}$ , καθώς και το ενεργειακό διάγραμμα εκπομπής φθορισμού του τρισθενούς μετάλλου [Plancque et al., 2003].



**Σχήμα 4.52:** Φάσματα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου CF- ( $\text{pH} = 2.7, 6.1$ ,  $[\text{Eu(III)}]_{\text{tot}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $m = 0.05 \text{ g}$ ,  $\lambda = 395 \text{ nm}$ )



**Σχήμα 4.53:** Φάσματα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού σε φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου CF-PO<sub>4</sub> - ( $\text{pH} = 2.7, 6.1$ ,  $[\text{Eu(III)}]_{\text{tot}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $m = 0.05 \text{ g}$ ,  $\lambda = 395 \text{ nm}$ )

Στο φάσμα εκπομπής φθορισμού του ελεύθερου μεταλλοϊόντος του ευρωπαϊού, αναμένονται πέντε κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις της διεγερμένης κατάστασης D, στη βασική κατάσταση F, σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα του ευρωπαϊού. Οι κορυφές αυτές παρουσιάζονται στα 580, 593, 616, 650 και 700 nm. Εντούτοις, οι κορυφές εκπομπής φθορισμού στα 593 nm και 617 nm, οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  και  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , αντίστοιχα, είναι πολύ ευαίσθητες και χαρακτηριστικές για τη λήψη πληροφοριών που αφορούν την προσρόφηση -

συμπλοκοποίηση. Συγκεκριμένα, η μετάπτωση  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (617 nm) είναι ηλεκτρικά διπολική και η ένταση της κορυφής που οφείλεται σ' αυτήν επηρεάζεται άμεσα από το περιβάλλον του ευρωπαϊού και συγκεκριμένα αυξάνεται αισθητά με την προσθήκη υποκαταστάτη, σε σύγκριση με την κορυφή του ελεύθερου κατιόντος στα ίδια μήκη κύματος. Από την άλλη πλευρά, η μετάπτωση  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (593 nm) είναι μαγνητικά διπολική και δεν επηρεάζεται από αλλαγές στο περιβάλλον του ευρωπαϊού [Gallagher, 1964; Plancque et al., 2003]. Συνεπώς, στην περίπτωση όπου γύρω από το ιόν του ευρωπαϊού υπάρχουν μόνο μόρια νερού (ενυδατωμένο ιόν), η κορυφή στα 593 nm είναι μεγαλύτερη σε ένταση από την κορυφή στα 617 nm, γεγονός που υποδυναμίζει σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας, ενώ η προσθήκη υποκαταστάτη αναμένεται να προκαλέσει μείωση της κορυφής στα 593 nm και αύξηση της κορυφής στα 617 nm, υποδεικνύοντας σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας και δημιουργία χημικού δεσμού του ιόντος με τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας. Στον Πίνακα 4.8, δίνονται οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών  $I_{617}/I_{593}$  για το ελεύθερο ιόν του ευρωπαϊού και τα σύμπλοκα Eu(III)-CF και Eu(III)-CF\_PO<sub>4</sub>, στις προαναφερθείσες τιμές pH.

**Πίνακας 4.8:** Λόγοι εντάσεων των κορυφών  $I_{617}/I_{593}$  ελεύθερου (ενυδατωμένου) και συμπλοκοποιημένου ευρωπαϊού

Είδος	pH	I (593 nm)	I (617 nm)	$I_{617}/I_{593}$
Eu(III) <sub>aq</sub>	-	$2.32 \times 10^6$	$7.64 \times 10^5$	0.33
Eu(III)-CF	2.7	$2.26 \times 10^5$	$6.52 \times 10^6$	2.89
	6.1	$4.76 \times 10^5$	$2.34 \times 10^6$	4.92
Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>	2.7	$3.28 \times 10^6$	$8.76 \times 10^6$	2.67
	3.8	$1.21 \times 10^7$	$3.56 \times 10^7$	2.93

Σύμφωνα με τα φάσματα εκπομπής φθορισμού στα 593 nm και 617 nm του ελεύθερου και συμπλοκοποιημένου ευρωπαϊού, καθώς και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.8, οι λόγοι εντάσεων των κορυφών των συμπλόκων Eu(III)-CF και Eu(III)-CF\_PO<sub>4</sub> είναι μεγαλύτεροι από το λόγο των εντάσεων των κορυφών του ελεύθερου ιόντος του ευρωπαϊού, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα εν λόγω σύμπλοκα είναι εσωτερικής στοιβάδας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την ορθότητα των αποτελεσμάτων της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (Σχήμα 4.33), και διασαφηνίζει ότι στην περίπτωση των φωσφορυλιωμένων ινών κάκτου, η συνολική μείωση των ποσοστών

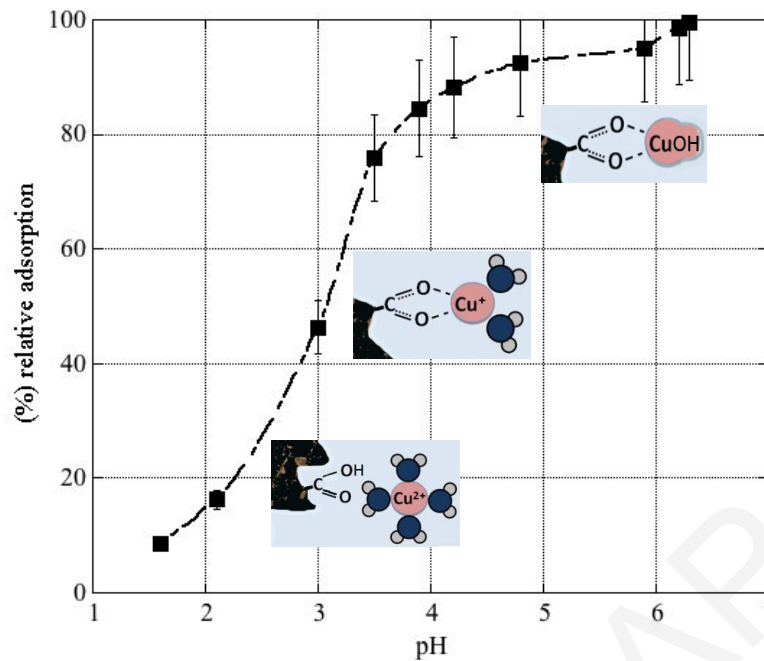
προσρόφησης που παρατηρείται με αύξηση της ιοντικής ισχύος είναι πολύ μικρή για να θεωρήσει σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας [Plancque et al., 2003; Tan et al., 2010]. Επίσης, οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών του συμπλόκου Eu(III)-CF σε pH=2.7 και pH=6.1 διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό ( $I_{617}/I_{593}=2.89$  και 4.92, αντίστοιχα) επιβεβαιώνοντας ότι σε χαμηλές τιμές pH, το είδος του μετάλλου που δεσμεύεται στην επιφάνεια είναι το τρισθενές ιόν, ενώ σε υψηλότερες τιμές pH, το ανθρακικό σύμπλοκο. (Αντιδράσεις 4.3 και 4.4, σελ.94).

#### 4.2.2 Προσρόφηση ιόντων Cu(II) σε ενεργό άνθρακα/ενεργοποιημένο βιοάνθρακα (activated biochar) παρασκευασμένο από ίνες κάκτου *Opuntia Ficus Indica*

Με απώτερο σκοπό τη βελτίωση των προσροφητικών ιδιοτήτων των ιών κάκτου για διάφορα μεταλλοϊόντα, το στερεό υπέστη χημική τροποποίηση με θερμική κατεργασία και ενεργοποίηση με πυκνό νιτρικό οξύ. Οι εν λόγω τροποποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με στόχο την πιθανή δημιουργία πόρων, καθώς και την προσθήκη καινούργιων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού, μεγιστοποιώντας κατ'αυτό τον τρόπο την προσροφητική του ικανότητα. Όπως έχει προαναφερθεί, το στερεό διαθέτει μικροπόρους, ενώ η ενεργοποίηση με νιτρικό οξύ οδήγησε στο σχηματισμό καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσρόφησης κατιόντων χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα, τα οποία λήφθηκαν με τη χρήση ποτενσιομετρίας με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού. Ειδικότερα, εξετάζεται και συζητείται η επίδραση πολλαπλών φυσικοχημικών παραμέτρων στην εν λόγω προσρόφηση, σε δύο τιμές pH και συγκεκριμένα σε pH= 3, δηλαδή στην όξινη περιοχή pH και σε pH= 6.5, που αποτελεί τη βέλτιστη τιμή pH της προσρόφησης. Επιπρόσθετα, δίνονται φασματοσκοπικά δεδομένα FTIR-ATR και Raman για το μεταλλοϊόν του χαλκού μετά τη συμπλοκοποίηση του με το προσροφητικό στερεό.

##### 4.2.2.1 Επίδραση pH

Στο Σχήμα 4.54 δίνεται το διάγραμμα της σχετικής προσρόφησης ιόντων χαλκού σε ενεργό άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου, ως συνάρτηση του pH. Η αντίδραση της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε στο εύρος pH 1.5-6.5, με σκοπό τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής pH, καθώς και την κατανόηση της χημικής συμπεριφοράς των ιόντων χαλκού σε διάφορες περιοχές pH.



**Σχήμα 4.54:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου ( $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $[Cu(II)]_{tot} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T = 23 \pm 2^\circ \text{C}$ ,  $t = 24$  ώρες)

Σύμφωνα με διαγράμματα κατανομής ειδών (Κεφάλαιο 2, Σχήμα 2.5) στο εύρος pH 1.5-6.5, στο οποίο μελετήθηκε η προσρόφηση του χαλκού, το μέταλλο υπάρχει σχεδόν αποκλειστικά στη μορφή θετικά φορτισμένων ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$ , συνεπώς η προσρόφηση καθορίζεται από το φορτίο της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα. Παρ'όλα αυτά σε τιμές  $\text{pH} > 6$ , ξεκινά η υδρόλυση των ιόντων χαλκού, έτσι δεν αποκλείεται η ύπαρξη των υδροξο-συμπλόκων  $-\text{CuOH}$  σε αυτές τις περιοχές pH. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.54, με αύξηση της τιμής του pH αυξάνεται η σχετική προσρόφηση των ιόντων χαλκού, λόγω της σταδιακής αποπρωτονίωσης των καρβοξυλικών ομάδων της επιφάνειας ( $\text{pK} = 3-4$ ) με τις οποίες τα ιόντα χαλκού σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας. Η προσρόφηση αυξάνεται σταδιακά και φτάνει μέχρι το μέγιστο, λόγω σταθεροποίησης των θετικά φορτισμένων ιόντων χαλκού στις αρνητικά φορτισμένες περιοχές. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η βέλτιστη τιμή pH για την απομάκρυνση χαλκού από υδατικά διαλύματα σε υπόστρωμα ενεργού άνθρακα παρασκευασμένου από ίνες κάκτου, κυμαίνεται μεταξύ 6-6.5, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό ουδέτερων επιφανειακών συμπλόκων ( $=\text{S-O-CuOH}$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση ιόντων χαλκού στο εν λόγω υλικό είναι ιδιαίτερα υψηλή ακόμη και σε χαμηλές τιμές pH. Συγκεκριμένα, για  $\text{pH} = 3.5$  η σχετική προσρόφηση προσεγγίζει περίπου το 75%, αποτελώντας σημαντικό πλεονέκτημα για πραγματοποίηση της διαδικασίας ακόμη και στις όξινες περιοχές pH. Στις περιπτώσεις όπου το  $\text{pH} < 3$ , οι καρβοξυλικές ομάδες της επιφάνειας είναι πρωτονιωμένες, συνεπώς η αντίδραση της προσρόφησης στην περιοχή



αυτή θα μπορούσε να περιγραφεί με μηχανισμούς κατιονανταλλαγής. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να περιγραφούν με βάση τις αντιδράσεις 4.14 και 4.15. Για τιμές  $pH < 3$  δίνεται η αντίδραση 4.14, ενώ για τιμές  $pH > 6$  δίνεται η αντίδραση 4.15:



Το βέλτιστο  $pH$  προσρόφησης χαλκού των εν λόγω πειραμάτων, κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με το  $pH$  της προσρόφησης του χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από άλλα πρωτογενή υλικά, κυρίως αγροτικής παραγωγής. Τα εν λόγω βιβλιογραφικά δεδομένα δίνονται στον Πίνακα 4.9.

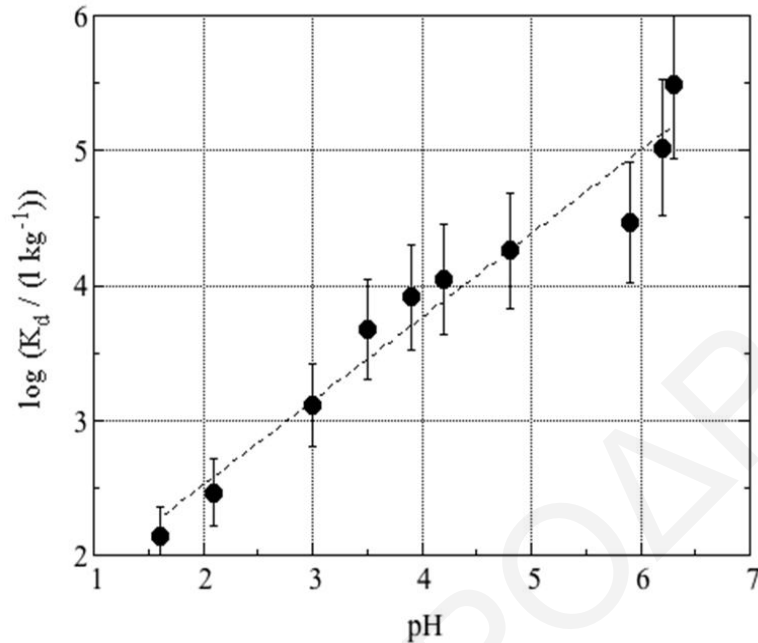
*Πίνακας 4.9: Βέλτιστες τιμές  $pH$  προσρόφησης χαλκού σε διάφορα είδη ενεργοποιημένου άνθρακα*

Ενεργοποιημένος άνθρακας παρασκευασμένος από διάφορα πρωτογενή υλικά ή χημικά τροποποιημένος	Βέλτιστο $pH$ προσρόφησης	Βιβλιογραφία
Ψίχα ινδοκάρυδου (coir pith)	5	Kadirvelu et al., 2001
Φλούδα τροπικού φυτού <i>Ceiba pentandra</i>	6	Rao et al., 2006
Φλοιός του δέντρου <i>Eucalyptus Camaldulensis</i> Dehn	5	Patnukao et al., 2008
Ξύλο πατώματος	5	Chen et al, 2011
Κέλυφος ρυζιού (rice husk)	7	Nhapi et al., 2011
Παραπροϊόν βιομάζας από καλλιέργεια φυστικιού	5	Tong et al., 2011
Φυτό <i>Spartina Alterniflora</i>	6	Li et al., 2013
Ενεργός άνθρακας χημικά τροποποιημένος με αμινομάδες	>6	Yang et al., 2014

#### 4.2.2.2 Συντελεστής Κατανομής $K_d$ ως συνάρτηση του $pH$

Για τον προσδιορισμό της χημικής συγγένειας του μεταλλοϊόντος του χαλκού για την επιφάνεια του ενεργοποιημένου άνθρακα, υπολογίστηκαν οι συντελεστές κατανομής  $K_d$ ,

σύμφωνα με την Εξίσωση 2.3.2.1. Στο Σχήμα 4.55 δίνεται το διάγραμμα του λογαρίθμου των συντελεστών κατανομής του Cu(II) στο ενεργοποιημένο στερεό, ως συνάρτηση του pH.

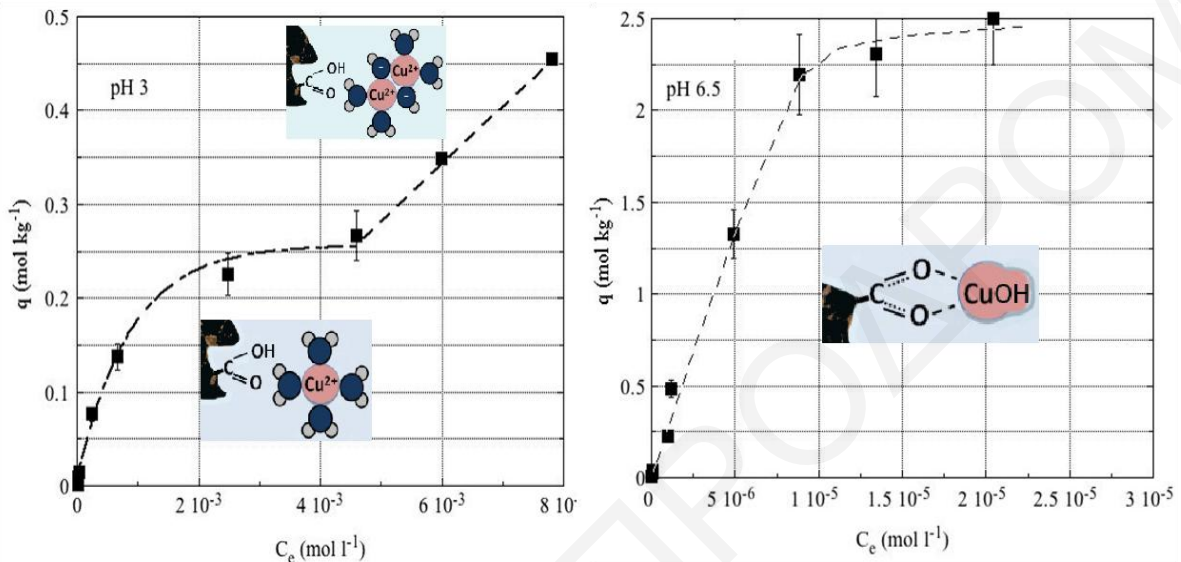


**Σχήμα 4.55:** Συντελεστές κατανομής Cu(II) σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου ( $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $[Cu(II)]_{\text{tot}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I = 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ ώρες}$ )

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.55, οι λογάριθμοι των συντελεστών κατανομής  $K_d$  αυξάνονται γραμμικά με το pH υποδεικνύοντας ότι με την αύξηση του pH αυξάνεται η χημική συγγένεια της επιφάνειας του στερεού για τα ιόντα του χαλκού. Αυτό αποδίδεται κυρίως στην αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων, η οποία οδηγεί στην αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας από το οποίο έλκονται τα θετικά φορτισμένα ιόντα χαλκού. Η χημική συγγένεια της εν λόγω επιφάνειας για το μεταλλοϊόν του χαλκού είναι εξαιρετικά υψηλή και ισούται με  $307000 \text{ l kg}^{-1}$ . Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η τιμή του συντελεστή κατανομής  $K_d$  των εν λόγω πειραμάτων είναι πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται σε βιβλιογραφικές μελέτες και αφορούν προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα χημικά τροποποιημένο με αμίνες ( $K_d = 100000 \text{ l kg}^{-1}$ ) [Yantasee et al., 2004], ενεργό άνθρακα συνδεδεμένο με αμινο-υδροξυ-σουλφομάδες ( $K_d = 1423 \text{ l kg}^{-1}$ ) [Chharang and Lal, 2013], ενεργό άνθρακα παρασκευασμένο από πυρηνόξυλο ( $K_d = 199 \text{ l kg}^{-1}$ ) [Pellera et al., 2012] και ενεργό άνθρακα παρασκευασμένο από παραπροϊόν βιομάζας της καλλιέργειας του πορτοκαλιού ( $K_d = 446 \text{ l kg}^{-1}$ ) [Pellera et al., 2012].

### 4.2.2.3 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου

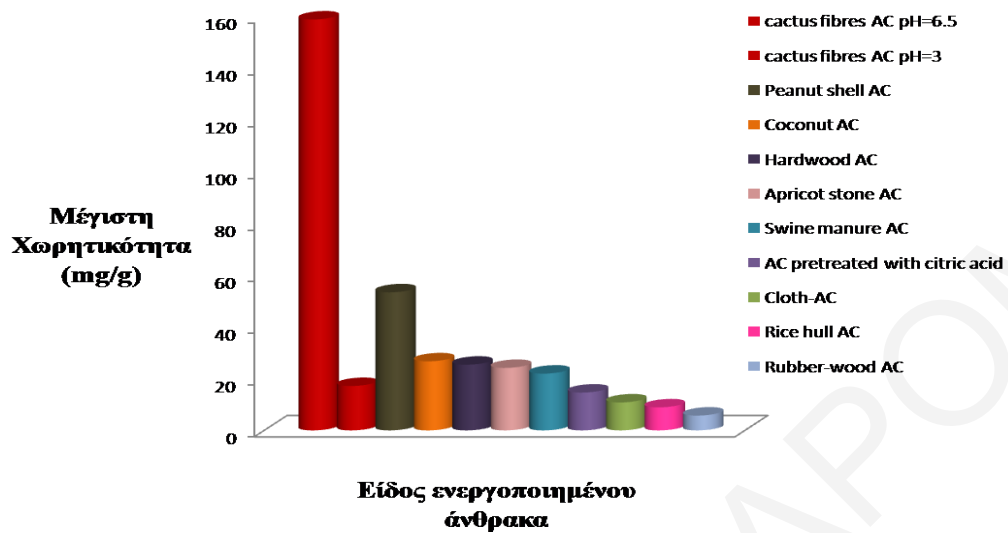
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού σε χημικά ενεργοποιημένο άνθρακα, παρασκευασμένο από ίνες κάκτου. Στο Σχήμα 4.56 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης σε pH= 3 και pH=6.5.



**Σχήμα 4.56:** Ισόθερμος προσρόφησης Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για (α) pH= 3 και (β) pH=6.5 ( $m = 0.01$  g,  $[Cu(II)]_{tot} = 1 \times 10^{-5} - 9 \times 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I = 0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T = 23 \pm 2$  °C,  $t = 24$  ώρες)

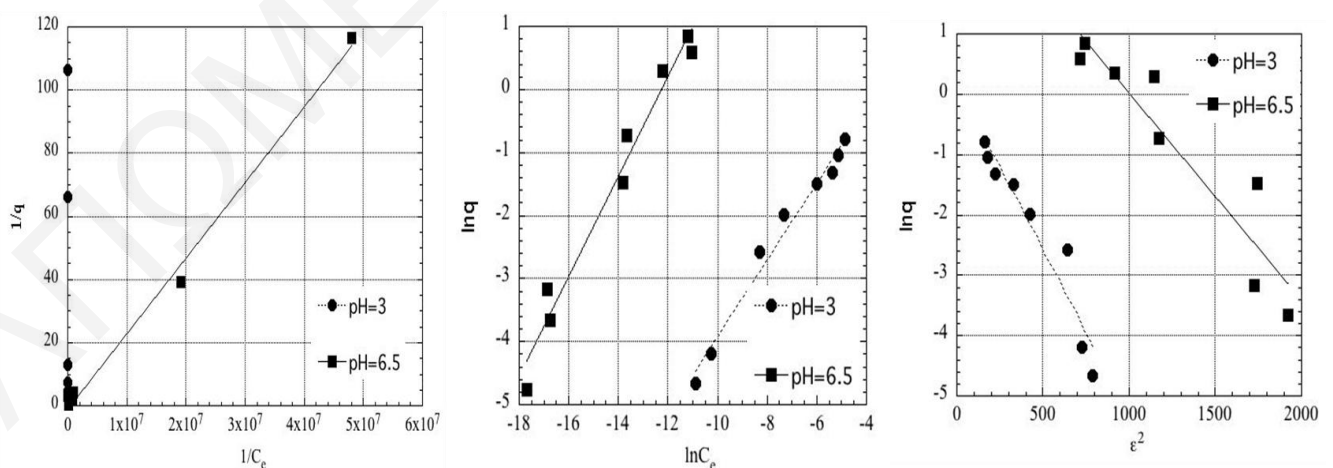
Σύμφωνα με τα Σχήματα 4.56α και 4.56β, η μέγιστη χωρητικότητα ενεργού άνθρακα για τα ιόντα χαλκού σε τιμές pH 3 και 6.5 ισούται με 0.27 mol kg<sup>-1</sup> (17 mg g<sup>-1</sup>) και 2.5 mol kg<sup>-1</sup> (159 mg g<sup>-1</sup>), αντίστοιχα. Η ιδιαίτερη συμπεριφορά της ισοθέμου σε pH 3, φανερώνει μάλλον το σχηματισμό πολυπυρηνικών ειδών του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή  $q_{max}$  που λήφθηκε από την ισοθέμου σε pH 6.5, συμπίπτει με την τιμή των καρβοξυλικών ομάδων ανά g στερεού, η οποία υπολογίστηκε με βάση τις οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις, υποδεικνύοντας έτσι πως κάθε καρβοξυλική ομάδα δεσμεύει ένα μόριο χαλκού (αντίδραση 1:1), καθώς και ότι όλες οι όξινες ομάδες βρίσκονται στην επιφάνεια και είναι προσβάσιμες για προσρόφηση. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί και το γεγονός ότι η μέγιστη χωρητικότητα του ενεργοποιημένου στερεού για τα ιόντα χαλκού (2.5 mol/kg), το οποίο παρασκευάστηκε από ίνες κάκτου *Opuntia Ficus* είναι αρκετά υψηλότερη από αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας ενεργού άνθρακα, παρασκευασμένου από άλλα πρωτογενή υλικά. Στο Σχήμα 4.57 δίνονται οι τιμές  $q_{max}$  που λήφθηκαν από διάφορες βιβλιογραφικές μελέτες, σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας [Faur-

Brasquet et al., 2002; Chen et al., 2003; Ong et al., 2003; Sekar et al., 2004; Kalavathy et al., 2005; Kobya et al., 2005; Wilson et al., 2006; Han et al., 2013; Meng et al., 2014].



**Σχήμα 4.57:** Βιβλιογραφικές τιμές μέγιστης χωρητικότητας διαφόρων ειδών ενεργοποιημένου άνθρακα σε σύγκριση με τις τιμές μέγιστης χωρητικότητας ενεργοποιημένου άνθρακα παρασκευασμένου από ίνες κάκτου της παρούσας εργασίας-(AC-ενδεικτικό για Activated Carbon)

Επιπρόσθετα, όπως πραγματοποιήθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα πειραματικά αποτελέσματα προσομοιώθηκαν στα τρία μοντέλα ισοθέρων Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich. Στο Σχήμα 4.58 δίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου στις τιμές pH= 3 και pH=6.5, μετά από προσομοίωση των δεδομένων στα εν λόγω μοντέλα προσρόφησης, ενώ στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι σταθερές που έχουν ληφθεί με τη βοήθεια των εξισώσεων των τριών εμπειρικών μοντέλων.



**Σχήμα 4.58:** Ισόθερμοι προσρόφησης Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5

**Πίνακας 4.10:** Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου στις ισοθέρμους Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich σε τιμές pH= 3 και pH=6.5

Isotherm model								
Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
$q_{max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$K_L$	$R^2$	$K_f$	n	$R^2$	$q_{max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
<i>pH 3</i>								
0.31 ±0.01	1250 ±100	0.999	2.7 ±0.6	3.2 ±0.9	0.977	1.0	8.8	0.962
<i>pH 6.5</i>								
3.5 ±0.3	(1.4 ±0.3)×10 <sup>5</sup>	0.986	967±900	1.8 ±0.3	0.956	1.4	8.5	0.993

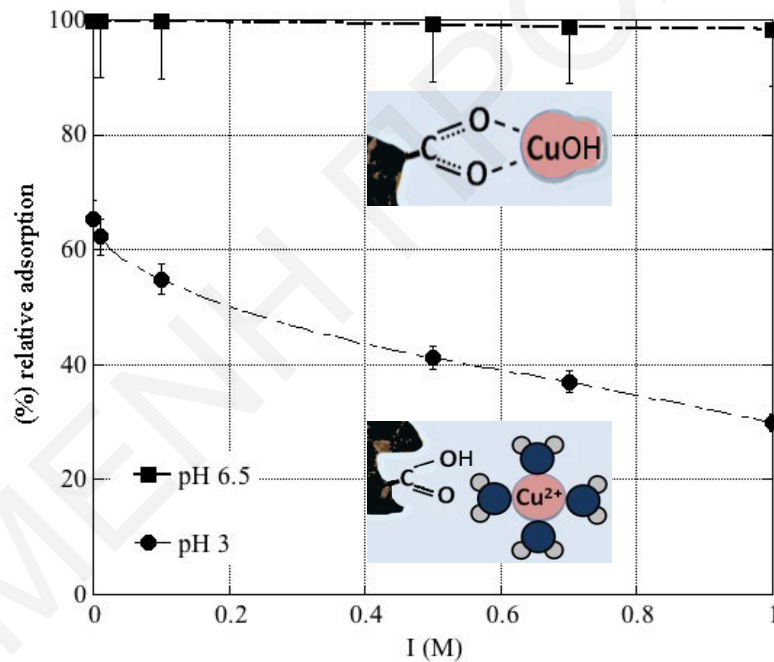
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.10, λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$ , καθώς και τις τιμές  $q_{max}$  που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων των εμπειρικών μοντέλων, η προσρόφηση χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου, περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο της ισοθέρμου Langmuir. Συνεπώς, η εν λόγω προσρόφηση στις τιμές pH= 3 και pH= 6.5, στην περίπτωση όπου τα είδη του χαλκού είναι μονοπυρηνικά, λαμβάνει χώρα σε ένα στρώμα, χωρίς όμως να αποκλείεται το ενδεχόμενο ανομοιογένειας των ενεργών κέντρων του προσροφητή, ως προς τη δέσμευση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του στερεού. Επιπλέον, οι τιμές  $q_{max}$  του στερεού που υπολογίστηκαν με την εξίσωση Langmuir βρίσκονται σχετικά κοντά με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές, ενώ οι σταθερές Langmuir  $K_L$  που είναι ενδεικτικές της χημικής συγγένειας του μεταλλοϊόντος, ως προς την επιφάνεια στην οποία προσροφάται, συμφωνούν με τους συντελεστές κατανομής  $K_d$  και όπως αναμένεται η σταθερά  $K_L$  είναι μεγαλύτερη σε pH= 6.5 [Borchard et al., 2012; Xu et al., 2013; Trakal et al., 2014].

Όσο αφορά την προσομοίωση των δεδομένων στην ισόθερμο Freundlich, ο συντελεστής n είναι μεγαλύτερος της μονάδας και στις δύο τιμές pH, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση της προσρόφησης ευνοείται στις δύο περιοχές. Ο συντελεστής Freundlich  $K_F$ , ο οποίος είναι ενδεικτικός της χωρητικότητας της προσρόφησης είναι αρκετά υψηλότερος στη βέλτιστη τιμή pH, γεγονός που συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα μέγιστης χωρητικότητας που έχουν συζητηθεί προηγουμένως [Adeyemo et al., 2014; Feng et al., 2014; Samsuri et al., 2014].

Σύμφωνα με την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην ισόθερμο Dubinin-Radushkevich, ο επικρατών μηχανισμός της προσρόφησης ιόντων χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου είναι η χημειορρόφηση, καθώς η τιμή της μέσης ενέργειας της ρόφησης ( $E$ ), κυμαίνεται μεταξύ  $8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ , υποδεικνύοντας έτσι το σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ του μετάλλου και των καρβοξυλικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού [Zhang et al., 2014(b); Putra et al., 2014].

#### 4.2.2.4 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Μέσα στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάστηκε και η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 4.59, σε τιμές pH 3 και 6.5.



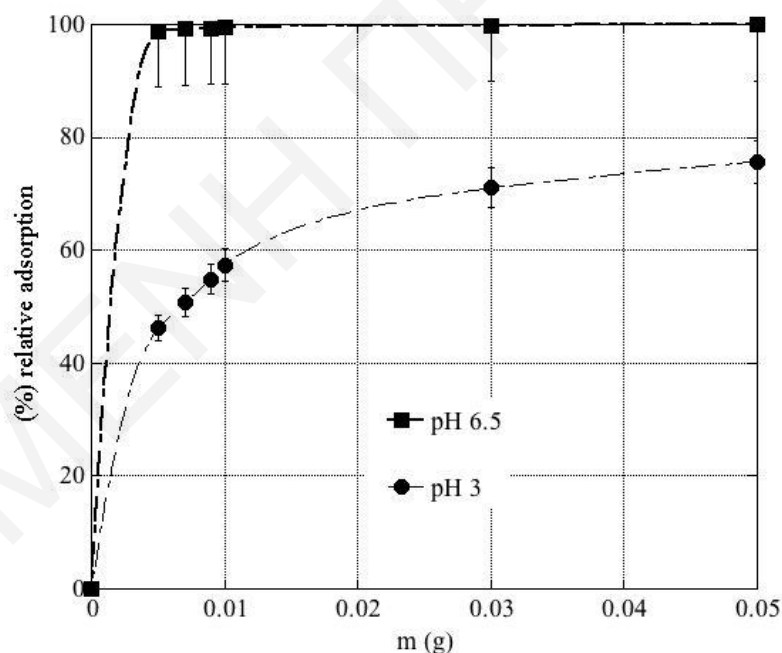
**Σχήμα 4.59:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση  $\text{Cu(II)}$  σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για (α)  $\text{pH}=3$  και (β)  $\text{pH}=6.5$  ( $m=0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_{\text{tot}}=5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $I=0.001-1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ,  $T=23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=24 \text{ ώρες}$ )

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.59, στη βέλτιστη τιμή pH προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα, ( $\text{pH}=6.5$ ), η αύξηση της ιοντικής ισχύος δεν επηρεάζει τα σχετικά ποσοστά προσρόφησης, τα οποία προσεγγίζουν τη μέγιστη τιμή (100%) σε όλες τις τιμές ιοντικής ισχύος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο εν λόγω σύστημα προσρόφησης και μεταξύ μεταλλοϊόντος και προσροφητικού υλικού σχηματίζονται σύμπλοκα

εσωτερικής σφαίρας. Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές pH, (pH=3), η ιοντική ισχύς επηρεάζει σχετικά αρνητικά την προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα, υποδεικνύοντας ότι η κινητήρια δύναμη αλληλεπίδρασης ιόντων χαλκού και επιφάνειας ενεργοποιημένου άνθρακα είναι η ύπαρξη ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες υποκινούν τη δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στιβάδας. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης ιόντων στο σύστημα φαίνεται να μειώνει τη σχετική προσρόφηση του χαλκού, λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των ιόντων αυτών και του μετάλλου, για τις ελεύθερες θέσεις δέσμευσης στην επιφάνεια του προσροφητή [Zhang et al., 2013; Songua et al., 2014; Yang and Jiang, 2014].

#### 4.2.2.5 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα, σε τιμές pH 3 και 6.5. Στο Σχήμα 4.60 συνοψίζονται τα εν λόγω αποτελέσματα.



**Σχήμα 4.60:** Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για (α) pH= 3 και (β) pH=6.5-( $m = 0.005-0.05$  g,  $[Cu(II)]_{tot} = 5 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I = 0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T = 23 \pm 2$  °C,  $t = 24$  ώρες)

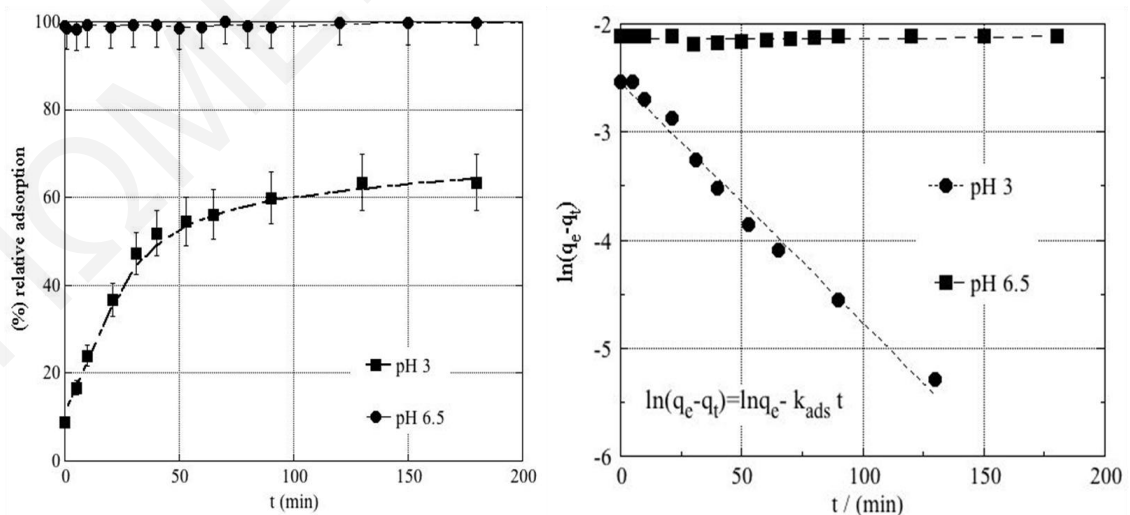
Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα του Σχήματος 4.60, η προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα σε pH=3, αυξάνεται με αύξηση της μάζας του προσροφητικού υλικού, εφόσον αυξάνονται και οι διαθέσιμες για προσρόφηση θέσεις στην επιφάνεια του στερεού. Ωστόσο, όπως είναι αναμενόμενο, στην όξινη περιοχή pH η προσρόφηση δεν προσεγγίζει το 100 %, αλλά το 75 %, αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με τα

αποτελέσματα επίδρασης pH. Παρ'όλα αυτά στη βέλτιστη τιμή pH (pH=6.5), δεν μπόρεσε να παρατηρηθεί η επίδραση της μάζας του προσροφητή, επειδή σε αυτό το pH ακόμη και σε σχετικά πολύ μικρές ποσότητες προσροφητή η προσρόφηση είναι ποσοτική (100 %) [Rao et al., 2006; Demirbas et al., 2009].

#### 4.2.2.6 Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητικού υλικού

Όπως έχει προαναφερθεί, μέσα στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε και η επίδραση του χρόνου επαφής μεταξύ του μεταλλοϊόντος του χαλκού και της επιφάνειας ενεργοποιημένου βιοάνθρακα, με απώτερο στόχο την εύρεση του χρόνου που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία στο υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης, στις τιμές pH 3 και 6.5. Επιπρόσθετα, τα κινητικά δεδομένα προσομοιώθηκαν στην εξίσωση κινητικής ψευδοπρώτης τάξεως του μοντέλου Lagergren (Εξίσωση 4.3), με βάση την οποία υπολογίστηκε η κινητική σταθερά της προσρόφησης σε pH 3. Το μοντέλο Lagergren δεν μπορεί να εφαρμοστεί στα δεδομένα για pH 6.5, επειδή η ισορροπία στη βέλτιστη τιμή pH αποκαθίσταται πολύ πιο γρήγορα από το χρόνο ανάλυσης της συγκέντρωσης και πολύ πιθανό το χρόνο απόκρισης του εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού.

Στο Σχήμα 4.61α.β παρουσιάζεται το γράφημα της επί τις % προσροφούμενης ποσότητας του μετάλλου στο υπόστρωμα, ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ προσροφούμενου είδους και προσροφητικού υλικού, στις τιμές pH 3 και 6.5. Επιπλέον, δίνεται το γράφημα προσομοίωσης των δεδομένων της προσρόφησης στο κινητικό μοντέλο Lagergren.

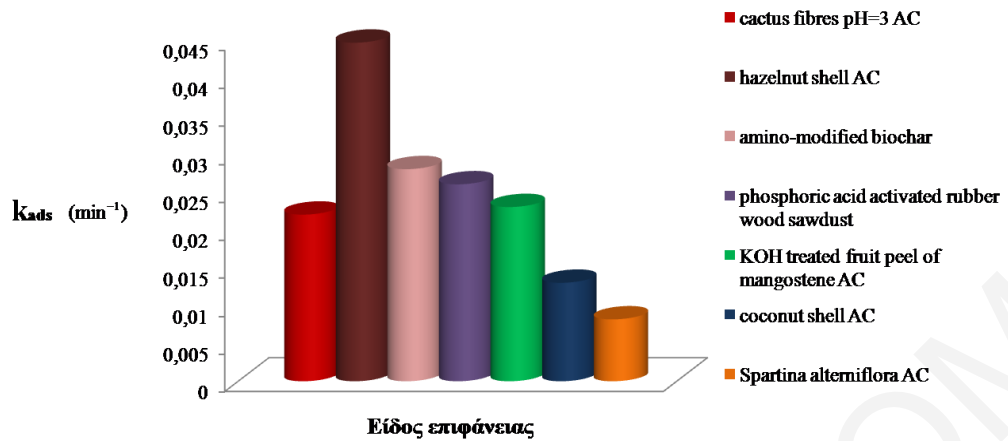


**Σχήμα 4.61:** (α) Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5 ( $m = 0.01$  g,  $[Cu(II)]_{tot} = 5 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I = 0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T = 23 \pm 2$  °C) - (β) Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για pH= 3 και pH=6.5



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.61α, η διαδικασία προσρόφησης Cu(II) σε ενεργοποιημένο άνθρακα στη βέλτιστη τιμή pH, (pH=6.5) είναι πολύ γρήγορη, με το σχετικό ποσοστό προσρόφησης να φθάνει το 100 % από τα πρώτα λεπτά της αντίδρασης του μεταλλοϊόντος με το προσροφητικό υλικό. Η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται από το πρώτο μόλις λεπτό επαφής του χαλκού με το στερεό. Η εν λόγω αντίδραση προσρόφησης γίνεται με μεγαλύτερες ταχύτητες σε σύγκριση με βιβλιογραφικές κινητικές μελέτες αντίστοιχων συστημάτων προσρόφησης χαλκού και ενεργού άνθρακα [Arivoli et al., 2009; Chowdhury et al., 2011; Nurdin et al., 2015]. Η προσρόφηση χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα σε χαμηλότερες τιμές pH (pH=3) βρέθηκε να είναι πιο αργή διαδικασία, εφόσον το σχετικό ποσοστό της προσρόφησης στα αρχικά λεπτά της αντίδρασης ισούται με 10 %, ενώ η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται περίπου μετά το πέρας 100 λεπτών. Εντούτοις, ο χρόνος επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή στα πειράματα που διεξήχθησαν για ύπαρξη πλήρους ισορροπίας αποφασίστηκε να είναι 24 ώρες. Η αργή αποκατάσταση της ισορροπίας στην περίπτωση όπου το pH ισούται με 3, θα μπορούσε να αποδοθεί σε φαινόμενα διάχυσης του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου στερεού [Mustapha et al., 2014].

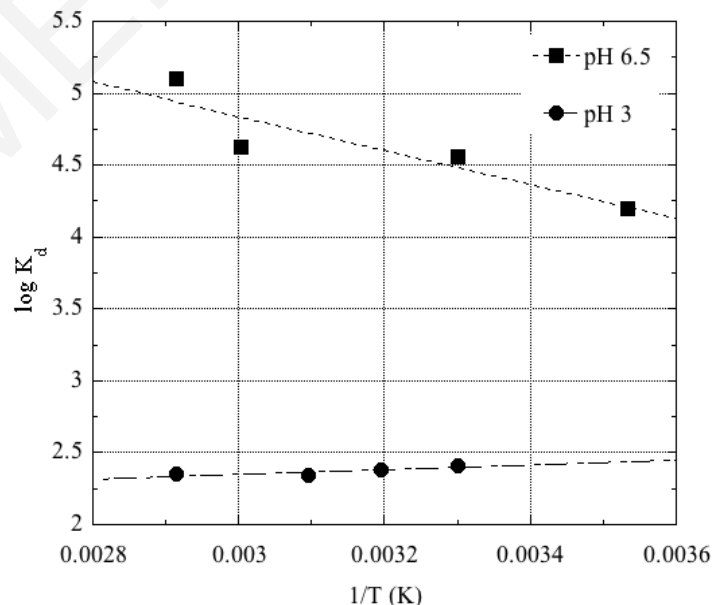
Η κινητική σταθερά ψευδοπρώτης τάξεως  $k_{ads}$  της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος του χαλκού σε ενεργοποιημένο βιοάνθρακα, υπολογίστηκε για pH ίσο με 3 και βρέθηκε ίση με  $0.022 \text{ min}^{-1}$ , με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0.99$ . Η εν λόγω σταθερά προσρόφησης εμπίπτει μέσα στα πλαίσια βιβλιογραφικών τιμών κινητικών σταθερών ή είναι χαμηλότερη, λόγω του ότι δεν αντιπροσωπεύει την κινητική σταθερά της αντίδρασης στη βέλτιστη τιμή pH, η οποία αν και δεν μπορεί να υπολογιστεί με το συγκεκριμένο μοντέλο κινητικής είναι σαφώς μεγαλύτερη. Στο Σχήμα 4.62 δίνονται βιβλιογραφικές τιμές  $k_{ads}$  της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από διάφορα πρωτογενή υλικά, σε σύγκριση με την κινητική σταθερά της προσρόφησης χαλκού που λήφθηκε από τα εν λόγω πειράματα [Kalavathy et al., 2005; Demirbas et al., 2009; Moreno-Pirajan et al., 2011; Li et al., 2013; Hamid et al., 2014; Yang and Jiang, 2014].



**Σχήμα 4.62:** Κινητικές σταθερές ψευδοπρώτης τάξεως της προσρόφησης  $Cu(II)$  σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για  $pH=3$  και ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από άλλα πρωτογενή στερεά

#### 4.2.2.7 Επίδραση θερμοκρασίας

Η μελέτη της επίδρασης διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου, ολοκληρώθηκε με την εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας στο εν λόγω σύστημα προσρόφησης. Όπως πραγματοποιήθηκε και στο υποκεφάλαιο 4.2.1.7, υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  του υπό μελέτη συστήματος στις τιμές  $pH$  3 και 6.5, σύμφωνα με τις Εξισώσεις 4.4 και 4.5. Στο Σχήμα 4.63 παρουσιάζεται το γράφημα  $\log K_d = f(1/T)$ , με βάση το οποίο έγινε εφικτός ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών σταθερών που δίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 4.11.



**Σχήμα 4.63:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση  $Cu(II)$  σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για  $pH=3$  και  $pH=6.5$  ( $m=0.01$  g,  $[Cu(II)]_{tot}=5 \times 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>,  $I=0.1$  mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>,  $T=10-70$  °C,  $t=24$  ώρες)

**Πίνακας 4.11:**  $\log K_d$  και θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$  της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου για  $pH=3$  και  $pH=6.5$

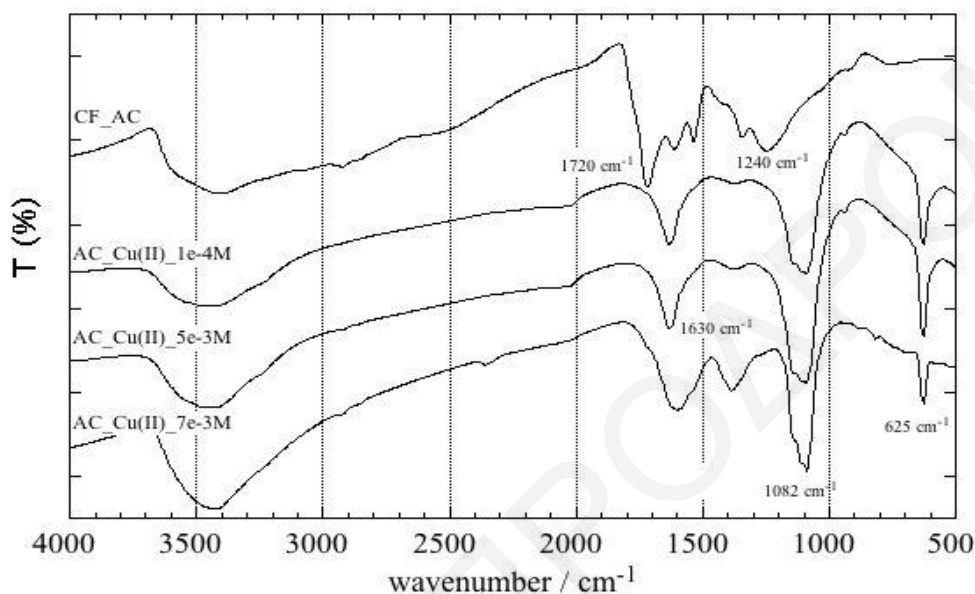
	$\log K_d$ (25 °C)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/Kmol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
				283 K	298 K	313 K	323 K	333 K	343 K
<b>pH 3</b>	2.4	3.2	35.5	-	-7.6	-11.1	-11.5	-	-12.2
<b>pH 6.5</b>	4.6	-22.7	160.7	-68.2	-48.7	-	-	-53.5	-55.1

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.63 και τις σταθερές που δίνονται στον Πίνακα 4.11, η θερμοδυναμική της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα διαφέρει σημαντικά στις δύο τιμές pH, όπου έχει μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας. Με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $\Delta G^\circ$ , στις δύο τιμές pH 3 και 6.5 η αντίδραση της προσρόφησης είναι αυθόρμητη σε όλες τις υπό μελέτη θερμοκρασίες. Εντούτοις, σύμφωνα με τις τιμές της ενθαλπίας  $\Delta H^\circ$  που έχουν υπολογιστεί, στην όξινη περιοχή pH ( $pH=3$ ), η αντίδραση είναι ενδόθερμη και ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στην ουδέτερη περιοχή pH ( $pH=6.5$ ), η αρνητική τιμή της ενθαλπίας, υποδεικνύει ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη και επηρεάζεται αρνητικά με αύξηση της θερμοκρασίας στο σύστημα προσρόφησης, γεγονός που ενισχύεται και από την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs  $\Delta G^\circ$ , στην περίπτωση αυτή. Η θερμοδυναμική σταθερά της εντροπίας  $\Delta S^\circ$  στη βέλτιστη τιμή pH είναι ιδιαίτερα υψηλή, συνεπώς η προσρόφηση στην περιοχή αυτή καθορίζεται και από τον εντροπικό παράγοντα [Taker et al., 1999; Kalavathy et al., 2005; Patnukao et al., 2008; Chowdhury et al., 2011; Adeyemo et al., 2014]. Επιπρόσθετα, με βάση τις τιμές των λογαρίθμων  $K_d$ , παρατηρείται μεγαλύτερη χημική συγγένεια του μεταλλοϊόντος του χαλκού ως προς την επιφάνεια του στερεού στη βέλτιστη τιμή pH, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4.2.2.2.

#### 4.2.2.8 Μελέτη της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου με Φασματοσκοπία Υπερύθρου FTIR-KBr και Φασματοσκοπία Raman

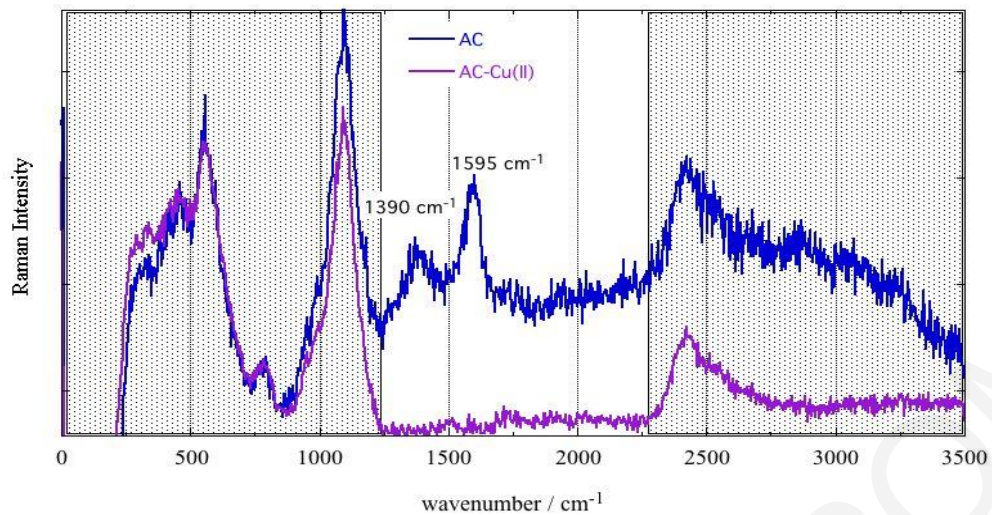
Με σκοπό τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τις λειτουργικές ομάδες στις οποίες πραγματοποιείται η δέσμευση του μεταλλοϊόντος του χαλκού, λήφθηκαν φάσματα υπερύθρου και φάσματα Raman, μετά από το πέρας της προσρόφησης στην επιφάνεια του

ενεργοποιημένου στερεού. Στο Σχήμα 4.64 δίνονται τα φάσματα FTIR-KBr που προέκυψαν μετά από προσρόφηση χαλκού αρχικής συγκέντρωσης  $1 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M και  $7 \times 10^{-3}$  M, σε σύγκριση με το φάσμα του ενεργού άνθρακα πριν την πραγματοποίηση της προσρόφησης. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.65 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman πριν και μετά την προσρόφηση του χαλκού στο εν λόγω στερεό.



**Σχήμα 4.64:** Φάσματα FTIR-KBr ενεργοποιημένου άνθρακα πριν (CF\_AC) και μετά από προσρόφηση χαλκού με αρχικές συγκεντρώσεις (AC\_Cu(II)\_ $1 \times 10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-3}$  M,  $7 \times 10^{-3}$  M)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.64, η κορυφή στους  $1720 \text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των καρβονυλίων C=O των καρβοξυλικών ομάδων (Σχήμα 4.10) μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθμους ( $1630 \text{ cm}^{-1}$ ), μετά από την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στο στερεό, υποδεικνύοντας κατ'αυτό τον τρόπο τη δέσμευση στις καρβοξυλικές ομάδες που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του άνθρακα μετά τη χημική ενεργοποίηση. Επιπρόσθετα, παρατηρείται η εμφάνιση μιας νέας κορυφής στους  $625 \text{ cm}^{-1}$ , η οποία χαρακτηρίζει τις δονήσεις τάσης του δεσμού Cu-O [Ethiraj and Kang, 2012], επιβεβαιώνοντας τη συμπλοκοποίηση του μετάλλου με το οξυγόνο των καρβοξυλικών ομάδων. Ιδιαίτερη εντύπωση προκαλεί η κορυφή στους  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , η ένταση της οποίας αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία πολυπυρηνικών ειδών σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύεται και από την ιδιαίτερη συμπεριφορά της ισοθέρμου προσρόφησης του Σχήματος 4.56α.

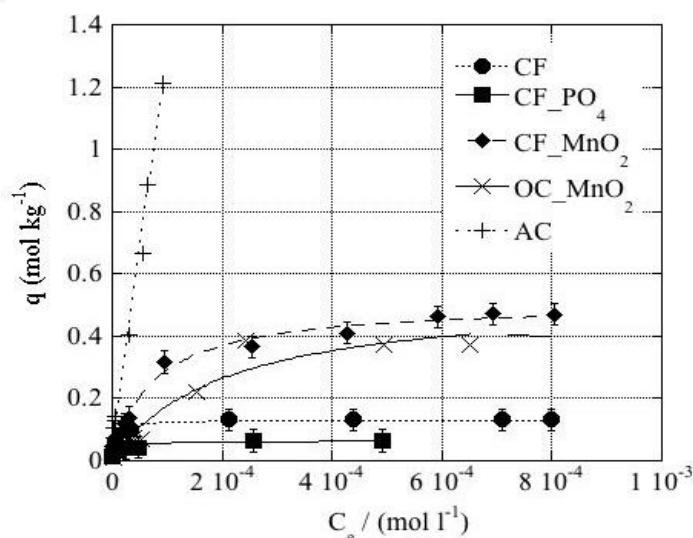


**Σχήμα 4.65:** Φάσματα Raman ενεργοποιημένου άνθρακα πριν (AC) και μετά από προσρόφηση χαλκού (AC\_Cu(II))

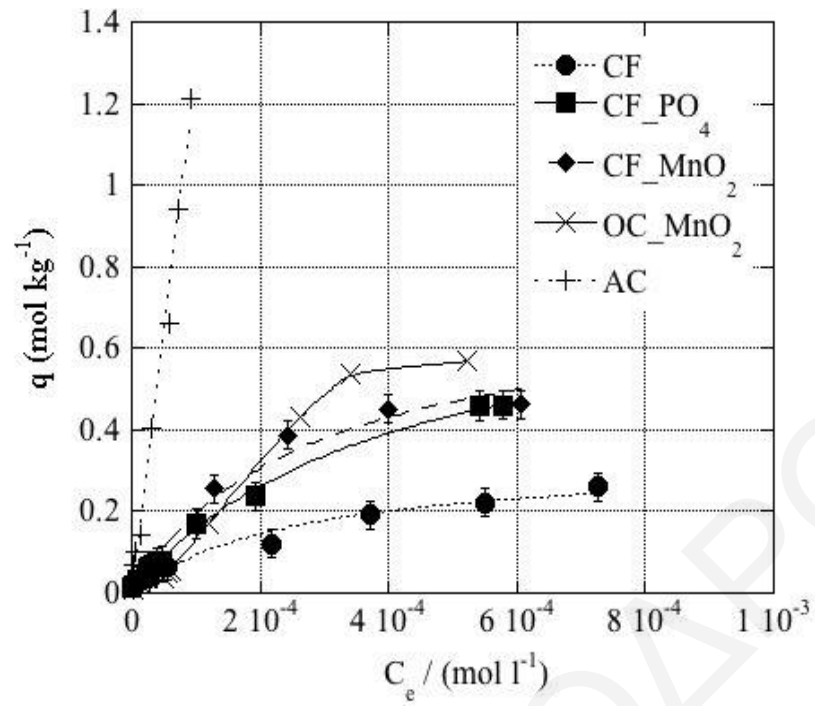
Σύμφωνα με τα φάσματα Raman του Σχήματος 4.65, οι οξείες κορυφές που εντοπίζονται στους  $1390\text{ cm}^{-1}$  και  $1595\text{ cm}^{-1}$ , πριν την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος του χαλκού, οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού C=O των καρβοξυλικών ομάδων (Σχήμα 4.13), φαίνεται ότι τροποποιούνται σημαντικά μετά τη δέσμευση του μετάλλου και μετατρέπονται σε κορυφές πολύ μικρής έντασης. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει για ακόμη μια φορά τη συμπλοκοποίηση του χαλκού με τις καρβοξυλικές ομάδες του ενεργοποιημένου βιοάνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φάσματα Raman που έχουν ληφθεί, εμφανίζουν αρκετά εξασθενημένες κορυφές σε σύγκριση με τα φάσματα υπέρυθρου, λόγω του σκούρου χρώματος που διαθέτει το συγκεκριμένο στερεό.

### 4.2.3 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων μέγιστης χωρητικότητας ( $q_{\max}$ ) της προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) στα στερεά της παρούσας εργασίας-Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας

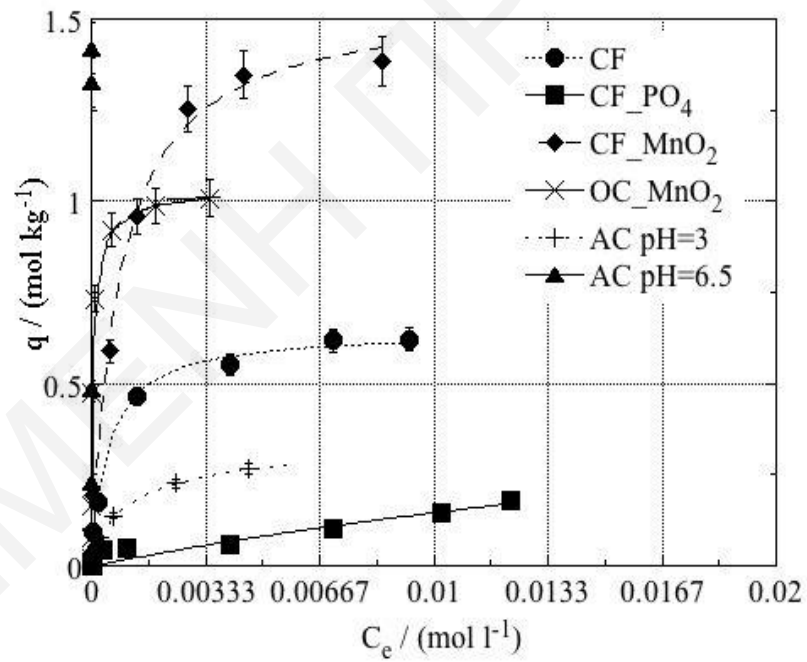
Η μέγιστη χωρητικότητα ( $q_{\max}/\text{mg g}^{-1}$ ) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους αξιολόγησης της προσροφητικής ικανότητας ενός στερεού για διάφορα μεταλλοϊόντα. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα  $q_{\max}$  που έχουν ληφθεί από τα πειράματα προσρόφησης της παρούσας εργασίας, καθώς και βιβλιογραφικά δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας που αφορούν προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων σε ανόργανα στερεά, σύνθετα στερεά-πολυμερή, ζωντανή βιομάζα (βακτήρια-μικροοργανισμούς), παραπροϊόντα βιομάζας, ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από διάφορα πρόδρομα υλικά, εμπορικά διαθέσιμο ενεργό άνθρακα, ρητίνες και ίνες. Στα Σχήματα 4.66, 4.67 και 4.68 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>), ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO<sub>2</sub> (CF\_MnO<sub>2</sub>), πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> (OC\_MnO<sub>2</sub>) και ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου (AC-Activated Carbon). (\*Για σκοπούς σύγκρισης, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα προσρόφησης Eu(III), U(VI) και Cu(II) σε πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> και προσρόφηση Eu(III) και U(VI) σε ενεργοποιημένο άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου. Για τα πειράματα υπολογισμού της μέγιστης χωρητικότητας των στερεών σύγκρισης, εφαρμόστηκαν οι συνθήκες που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3.5.1.2. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 6.5 για την προσρόφηση Eu(III) και U(VI) σε OC\_MnO<sub>2</sub> και AC και στην τιμή 5 για την προσρόφηση Cu(II) σε OC\_MnO<sub>2</sub>). Επιπρόσθετα, στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται τα δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας των προσροφητικών στερεών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα.



Σχήμα 4.66: Ισόθεμος προσρόφησης ευρωπίου σε CF, CF\_PO<sub>4</sub>, CF\_MnO<sub>2</sub>, OC\_MnO<sub>2</sub> και AC



Σχήμα 4.67: Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε CF, CF\_PO<sub>4</sub>, CF\_MnO<sub>2</sub>, OC\_MnO<sub>2</sub> και AC



Σχήμα 4.68: Ισόθερμος προσρόφησης χαλκού σε CF, CF\_PO<sub>4</sub>, CF\_MnO<sub>2</sub>, OC\_MnO<sub>2</sub> και AC (AC σε pH=3 και pH=6.5)

**Πίνακας 4.12:** Δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας  $q_{max}$  προσροφητικών στερεών της παρούσας εργασίας σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα  $q_{max}$

Μεταλλοΐον	Προσροφητικό Υλικό	Μέγιστη χωρητικότητα ( $q_{max}/\text{mg g}^{-1}$ )	Βιβλιογραφία
<b>Eu(III) +</b>	<b>CF (cactus fibers)</b>	11	-
	<b>CF_PO<sub>4</sub></b>	20	-
	<b>CF_MnO<sub>2</sub></b>	72	-
	<b>OC_MnO<sub>2</sub> (olive cake)</b>	57	-
	<b>AC (activated carbon from CF-activation with HNO<sub>3</sub>)</b>	<b>&gt;184</b>	-
	<b>ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΤΕΡΕΑ:</b>		
	kaolinite	1.2	Kang and Hahn, 2004
	TiO <sub>2</sub>	0.49	Li et al., 2004
	ZSM-5 zeolite	$3.34 \times 10^{-3}$	Shao et al., 2009
	TiAlPH	20-30	Misaelides et al., 2006
	BaCO <sub>3</sub>	16	Granados-Correa and Jimenes-Reyes, 2011
	Mesoporous silica (MCM-48)	15.7	Yun et al., 2011
	hydroxyapatite	0.94	Granados-Correa et. al., 2013
	<b>ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ-ΑΛΓΗ:</b>		
	Sargassum biomass	62.3	Diniz and Volesky, 2005
	Immobilized pseudomonas aeruginosa	52	Tan et al., 2009
	Blue-green algae (phormidium)	0.375	Kim et al., 2011
	<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΣΤΕΡΕΑ:</b>		
	Polymer-Mesoporous silica	56.3	Yun et al., 2011



<b>Eu(III) +</b>	Mesoporous cage-MOF functionalized with –CMPO ligand	17	De Decker et al., 2014
	<b>ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ:</b>		
	Malt spent rootlets	156	Anagnostopoulos and Symeopoulos, 2013
	Olive cake	10.63	Κωνσταντίνου, 2008
	<b>ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ:</b>		
	Commercial activated charcoal	190	Qadeer et al., 2010
	<b>ΡΗΤΙΝΕΣ:</b>		
	Polystyrene resin grafted with phosphonic acid	122.6	Abderrahim et al., 2011
	Cation exchange resin – carboxyl groups (D155)	327	Xiong et al., 2011
	Merrifield resin modified with arene	70	Lukashova et al., 2014
	<b>ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΙΝΕΣ (ΒΙΟΜΑΖΑ):</b>		
	Solvent impregnated kapok fibers	104	Higa et al., 2011
<b>U(VI) +</b>	<b>CF (cactus fibers)</b>	62	-
	<b>CF_PO<sub>4</sub></b>	107	-
	<b>CF_MnO<sub>2</sub></b>	109	-
	<b>OC_MnO<sub>2</sub> (olive cake)</b>	135	-
	<b>AC (activated carbon from CF-activation with HNO<sub>3</sub>)</b>	<b>&gt;288</b>	-
	<b>ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΤΕΡΕΑ:</b>		
	Merck silica gel	75.5	Michard et al., 1996
	Dunite	16.66	Konstantinou et al., 2007

U(VI) +	Na-rectorite	43	Zhao et al., 2011
	Mesoporous zeolite- MCM 41	9.73	Sepehrian and Malekynejad, 2011
	Granite	0.45	Fan et al., 2014
	<b>ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ:</b>		
	saccharomyces cerevisiae	157	Kuyucak and Volesky, 1988
	Kluyveromyces	180	Bustard et al., 1996
	Aspergillus Fumigatus	423	Bhainsa and D'Souza, 1999
	Sargassum biomass	150	Yang and Volesky, 1999
	Pseudomonas aeruginosa	410	Sar and D'Souza, 2001
	Κυανοβακτήριο Synechococcus elongatus	124	Acharya et al., 2009
	Pseudomonas putida	0.24	Choi et al., 2009
	<b>ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ:</b>		
	Coir pith	232.56	Parab et al., 2005
	Olive cake	23.8	Konstantinou and Pashalidis, 2007
	Citrus waste biomass	38.97	Saleem and Bhatti, 2011
	Wheat straw modified with NaOH	19.23-34.60	Wang et al., 2012
	Palm shell based adsorbents	200	Kushwaha and Sudhakar, 2013
	Banyan tree leaves	25.76	Xia et al., 2013
	Orange peel	3-6	Mahmoud, 2014
	<b>ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ:</b>		
	Activated carbon prepared from coconut shell and HNO <sub>3</sub> activation	130	Abbasi and Streat, 1994
Activated carbon prepared from olive stones	40.7	Kutahyalı and Eral, 2010	

<b>U(VI) +</b>	Biochar produced by hydrothermal carbonization	4	Kumar et al., 2011
	Biochar produced by hydrothermal carbonization	62.7	Zhang et al., 2013
	Granular activated carbon	0.042	Parker et al., 2013
	Apricot shell activated carbon	59.17	Yi et al., 2013
	<b>PHTINEΣ:</b>		
	Glycidyl methacrylate chelating resins	195	Donia et al., 2009
	Ion-imprinted magnetic chitosan resins (IMCR)	161-187	Zhou et al., 2012
	Anion exchange resin-amberlite CG-400 (in the presence of phosphates)	112.36	Semnani et al., 2012
	Anion exchange resin-amberlite CG-400 (in the absence of phosphates)	57.14	Semnani et al., 2012
	Anion exchange resins-Ambersep A920U	92-109.5	Zagorodnyaya et al., 2013
	<b>INEΣ:</b>		
Titanium Loaded Collagen Fiber	147.56	Cheng et al., 2011	
<b>Cu(II) +</b>	<b>CF (cactus fibers)</b>	12	-
	<b>CF_PO<sub>4</sub></b>	40	-
	<b>CF_MnO<sub>2</sub></b>	89	-
	<b>OC_MnO<sub>2</sub> (olive cake)</b>	64	-
	<b>AC (activated carbon from CF) pH=3</b>	17	-
	<b>AC (activated carbon from CF) pH=6.5</b>	<b>159</b>	-
	<b>ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΤΕΡΕΑ:</b>		
	Bentonite	6.18	Li et al., 2009

Cu(II) +	Na-montmorillonite	33.3	Xiao and Huang, 2009
	Goethite powder	10.3	Xiao and Huang, 2009
	Volcanic rock	10.87	Sekomo et al., 2012
	Alumina	111.11	Yarkandi, 2014
	Zeolite A4	90.81	Kabwadza-Corner et al., 2014
	Faujasite X	57.76	Kabwadza-Corner et al., 2014
	<b>ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ</b>		
	Pseudomonas sp.	47	Lo et al. 2003
	Algae (Ulva fasciata sp.)	26.88	Narsi et al., 2004
	Chorella vulgaris	25.42-31.38	Fraile et al., 2005
	Algae (Spirogyra)	34.94	Kumar et al., 2006
	Fungi-Aspergillus armata	21	Romera et al. 2008
	Brown algae- Fucus vesiculosus	117.6	Ahmady-Asbchin and Mohammadi, 2011
	Bacillus fastidiosus	20.8	Robidillo et al., 2014
	<b>ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΒΙΟΜΑΖΑΣ/WASTE:</b>		
	Cotton seed hulls	19.1	Marshall and Champagne, 1995
	Soybean hulls	38.7	Marshall and Champagne, 1995
	Apple wastes	10.8	Lee and Yang, 1997
	Banana peel	4.75	Annadurai et al., 2002
	Olive mill product	13.5	Pagnanelli et al., 2003
	Waste sugar beet pulp	28.5	Aksu and Isoglu, 2005
	Carrot residue	32.7	Nasernejad et al., 2005
	Waste beer yeast	0.51	Han et al., 2006
Crab shell particles	243.9	Vijayaraghavan et al., 2006	

Cu(II) +	Orange residue	21.7	Khormaei et al., 2007
	Birch wood sawdust	4.9	Grimm et al., 2008
	Acid modified orange peel	289	Feng et al., 2009
	Orange peel modified with sodium hydroxide	50.25	Feng et al., 2010
	Chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite	169	Bakiya and Sudha, 2012
	Water Hyacinth	99.42	Buasri et al., 2012
	Orange peel modified with sodium hydroxide and calcium chloride	70.73	Feng and Guo, 2012
	Eggshell	34.48	Putra et al., 2014
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Treated Rice Husk	17.0358	Zhang et al., 2014(a)
	Chitosan	59	Sobhanardakani et al., 2014
	Electroplating Industrial Wastewater	12.5	Kapur and Mondal, 2014
	<b>ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ:</b>		
	Granulated activated carbon oxidized with nitric acid	30-40	Goyal et al., 2001
	Cloth-activated carbon	0.17	Faur-Brasquet et al., 2002
	Activated carbon pretreated with citric acid	0.23	Chen et al., 2003
	Apricot stone- activated carbon	0.38	Kobyia et al., 2005
	Granulated activated carbon oxidized with nitric acid	4.14	Satapathy and Natarajan, 2006
	Eucalyptus bark-activated carbon	0.45	Patnukao et al., 2008
	Activated carbon derived from Cicer arietinum (plant)	17.77	Ramana et al., 2010
	Biochar produced by pyrolysis of hardwood	6.79	Chen et al., 2011
Commercial activated carbon	11.4	Tong et al. 2011	

<b>Cu(II) +</b>	Biochar derived from pyrolysis of peanut straw	89	Tong et al. 2011
	Biomodified Palm Shell Activated Carbon	22	Issabayeva and Aroua,2011
	Commercial charcoal	0.06	Borchard et al., 2012
	Commercial powdered activated carbon	1.80	Regmi et al., 2012
	Biochar produced by pyrolysis of switch grass	1.46	Han et al., 2013
	Catalytically pretreated biochar derived from the dried exocarp or fruit peel of mangostene	20.83	Hamid et al., 2014
	Biochar derived from empty fruit bunches	49.4	Samsuri et al., 2014
	Biochar derived from rice husks	37.5	Samsuri et al., 2014
	<b>PHTINEΣ:</b>		
	Amberlite-200 resin	88.9	Zacaria, 2002
	Duolite GT-73 resin	61.60	Zacaria, 2002
	Cationic Dowex HCR S/S resin	26.27	Veli and Pekey, 2004
	Dual-functional ion exchange resin made from soybean hull	76.89	Marshall and Wartelle, 2006
	Amberjet 1500H resin	24.57	Rengaraj et al., 2007
	Ion Exchange D-151 resin	321.6	Zhang et al., 2014(c)
	<b>INEΣ:</b>		
	Jute fibres	4.23	Shukla and Pai, 2005
	Alkali treated coir fibre	9.43	Shukla P.M. and Shukla S.R., 2013
	Cotton fibre	6.12	Paulino et al., 2013

Σύμφωνα με τα πειραματικά καθώς και τα βιβλιογραφικά δεδομένα μέγιστης χωρητικότητας του Πίνακα 4.12 είναι φανερό ότι τα στερεά που έχουν παρασκευαστεί

στην παρούσα εργασία για προσρόφηση Eu(III), U(VI) και Cu(II) διαθέτουν υψηλή ικανότητα δέσμευσης για τα εν λόγω μεταλλοϊόντα, γεγονός που προκύπτει από τις υψηλές τιμές μέγιστης χωρητικότητας. Επιπρόσθετα, η χημική τροποποίηση των στερεών, με προσθήκη καινούργιων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια, φαίνεται ότι αυξάνει το  $q_{max}$ , ειδικότερα στην περίπτωση όπου οι ίνες κάκτου και το πυρηνόξυλο επικαλύφθηκαν με στρώμα οξειδίου  $MnO_2$ . Αξίζει να σημειωθεί, ότι τη μεγαλύτερη τιμή μέγιστης χωρητικότητας για την προσρόφηση και των τριών υπό μελέτη μεταλλοϊόντων κατέχει ο ενεργοποιημένος βιοάνθρακας, λόγω της υψής των ιών κάκτου (πρωτογενείς και δευτερογενείς ίνες), οι οποίες μετά από απανθράκωση και χημική ενεργοποίηση με νιτρικό οξύ οδήγησαν στην παρασκευή ενεργού άνθρακα με εξαιρετικά μεγάλη εξωτερική επιφάνεια. Στις πλείστες περιπτώσεις, τα χημικά τροποποιημένα στερεά της παρούσας εργασίας διαθέτουν αρκετά μεγαλύτερη χωρητικότητα για τα μεταλλοϊόντα ευρωπίου, ουρανίου και χαλκού σε σύγκριση με ανόργανα στερεά, βακτήρια, παραπροϊόντα βιομάζας αγροτικής παραγωγής, ενεργό άνθρακα, ρητίνες και ίνες που χρησιμοποιήθηκαν ως στερεά προσρόφησης σε βιβλιογραφικές μελέτες. Εντούτοις, σε κάποιες περιπτώσεις η μέγιστη χωρητικότητα βακτηρίων και ιοναταλλακτικών ρητινών για τα μέταλλα προσρόφησης φαίνεται να είναι αρκετά υψηλότερη από τις μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου και τον ενεργό άνθρακα που έχει παρασκευαστεί στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Παρ'όλα αυτά, το υψηλό κόστος αγοράς των ρητινών και τα πολλαπλά μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τη χρήση και τη συντήρηση ζωντανής βιομάζας για προσροφητικούς σκοπούς, καθιστούν τα εν λόγω στερεά δύσκολα στη χρήση. Συγκεκριμένα, οι Vijayaraghavan και Yun (2008), σε μια εκτενή μελέτη της βιοπροσρόφησης με τη χρήση ζωντανών βακτηρίων (bioaccumulation), αναφέρουν ότι παρόλο που η προσρόφηση μεταλλοϊόντων με τη χρήση ζωντανής βιομάζας είναι εκλεκτική και αποτελεσματική, διαθέτει πολύ υψηλό κόστος, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό σε συνθήκες ακραίου pH, θερμοκρασίας και στην ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων και χρειάζεται ειδικές συνθήκες μεταχείρισης και συντήρησης των βακτηρίων-μικροοργανισμών. Συνεπώς, η χρήση παραπροϊόντων βιομάζας (biosorption) π.χ. ιών κάκτου για σκοπούς προσρόφησης θεωρείται για τους πιο πάνω λόγους αποτελεσματικότερη. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο ενεργοποιημένος βιοάνθρακας που έχει παρασκευαστεί από τις ίνες κάκτου (biochar), διαθέτει μεγαλύτερη τιμή μέγιστης χωρητικότητας από ενεργούς άνθρακες που παρασκευάστηκαν από διαφορετικά πρωτογενή υλικά (ακόμη και αν ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία ενεργοποίησης με

νιτρικό οξύ), καθώς και από τον εμπορικά διαθέσιμο ενεργό άνθρακα, του οποίου το κόστος αγοράς είναι ιδιαίτερα υψηλό. Με βάση τα οικονομικά και τεχνολογικά πλεονεκτήματα που κατέχει το συγκεκριμένο στερεό και κυρίως την υψηλή μέγιστη χωρητικότητα για τα προσροφούμενα βαρέα μεταλλοϊόντα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικό βακτηρίων, ρητινών, εμπορικά διαθέσιμου ενεργού άνθρακα και άλλων στερεών για την αποκατάσταση και τον καθαρισμό επιρρυπασμένων υδατικών συστημάτων.

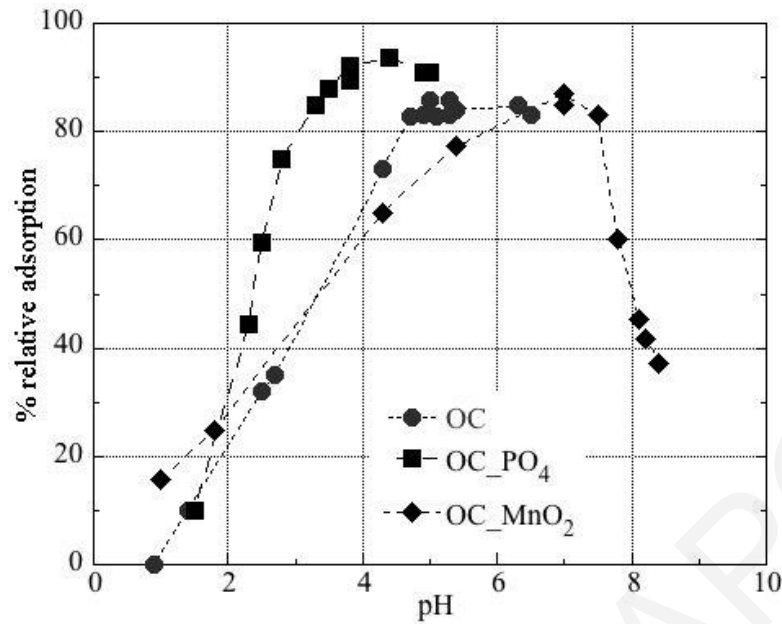


#### 4.2.4 Προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο, φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub>

Η προσρόφηση του ραδιοτοξικού στοιχείου <sup>226</sup>Ra έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές και πολλές βιβλιογραφικές μελέτες αναφέρονται στην προσρόφηση Ra(II) σε ορυκτά, μεταλλοξείδια και βακτηριακή βιομάζα. Παρ'όλα αυτά, οι μελέτες προσρόφησης του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε παραπροϊόντα βιομάζας είναι πολύ περιορισμένες. Για το λόγο αυτό ένα μέρος της παρούσας διατριβής ασχολείται με την προσρόφηση ραδίου σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο (olive cake-OC). Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης του ραδιενεργού στοιχείου <sup>226</sup>Ra σε πυρηνόξυλο που βρίσκεται στη φυσική του μορφή, στο φωσφορυλιωμένο παράγωγο και σε πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου. Συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση του pH, της ιοντικής ισχύος και της ύπαρξης ανταγωνιστικών ιόντων ασβεστίου στην προσρόφηση, με στόχο την κατανόηση των εμπλεκόμενων αντιδράσεων και την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών του προσροφητικού συστήματος. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος διεξήχθη με τη χρήση άλφα ραδιομετρίας υγρού σπινθηριστή (LSC).

##### 4.2.4.1 Επίδραση pH

Στο Σχήμα 4.69 δίνεται το διάγραμμα της σχετικής προσρόφησης Ra(II) σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο, ως συνάρτηση του pH. Η αντίδραση της προσρόφησης μελετήθηκε στο εύρος pH 1-8.5.



**Σχήμα 4.69:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Ra(II) σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(m=25 mg, [Ra(II)]=1.25 Bq g<sup>-1</sup>, I=0.00 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

Σύμφωνα με το διάγραμμα E<sub>h</sub>-pH του μεταλλοϊόντος του Ra(II) (Κεφάλαιο 2, Σχήμα 2.8), στο εύρος pH, στο οποίο μελετήθηκε η προσρόφηση (1-8.5), το μέταλλο υπάρχει αποκλειστικά στη μορφή θετικά φορτισμένων ιόντων Ra<sup>2+</sup> [Baes and Mesmer, 1976], συνεπώς η προσρόφηση καθορίζεται αποκλειστικά από το φορτίο της επιφάνειας του πυρηνόξυλου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.69, όταν το πυρηνόξυλο βρίσκεται στη φυσική του μορφή, η σχετική προσρόφηση του Ra<sup>2+</sup> προσεγγίζει περίπου το 90% σε τιμές pH μεγαλύτερες από 4.5, όπου και σταθεροποιείται [Moon et al., 2003; Karamanis et al., 2003]. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων του πυρηνόξυλου σε pH>4.5 (pK ~ 4), οι οποίες αλληλεπιδρούν με τα θετικά φορτισμένα ιόντα ραδίου αυξάνοντας τα σχετικά ποσοστά προσρόφησης. Αντίθετα, σε τιμές pH<4, η συγκέντρωση των πρωτονίων στο σύστημα αυξάνεται σημαντικά, με αποτέλεσμα την πρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων και τη μείωση της προσρόφησης σε μηδενικές τιμές όταν το pH ισούται με 1. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να περιγραφεί με μια αντίδραση ιονανταλλαγής μεταξύ των πρωτονίων και των κατιόντων ραδίου με την προσροφητική επιφάνεια, σύμφωνα με την αντίδραση 4.16:



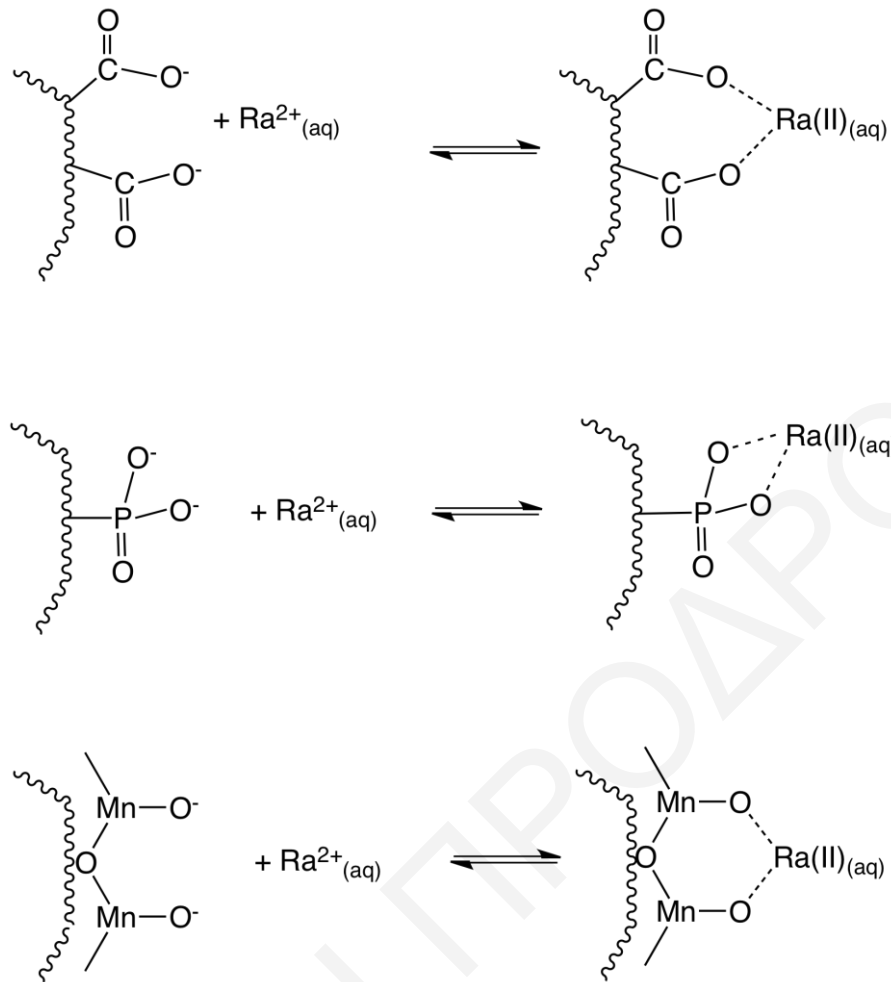
Στην περίπτωση όπου το προσροφητικό υλικό είναι φωσφορυλιωμένο, η σχετική προσρόφηση του ραδίου προσεγγίζει ικανοποιητικά ποσοστά, ακόμη και σε χαμηλές τιμές pH και φτάνει σε μια μέγιστη τιμή 95% σε τιμές  $\text{pH} \geq 3$ . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία φωσφορικών ομάδων, οι οποίες μαζί με τις καρβοξυλικές ομάδες της επιφάνειας αυξάνουν το συνολικό αρνητικό φορτίο της επιφάνειας στην όξινη περιοχή. Αξίζει να σημειωθεί ότι το  $\text{pK}$  των φωσφορικών ομάδων ισούται περίπου με 2-3, έτσι στις τιμές όπου το pH είναι μικρότερο, η προσρόφηση μειώνεται λόγω πρωτονίωσης της επιφάνειας. Παρόλ'αυτά δεν είναι μηδενική, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του μη κατεργασμένου πυρηνόξυλου. Στο σημείο αυτό δίνονται οι αντιδράσεις 4.17 και 4.18:



Όσο αφορά το επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου πυρηνόξυλο, η προσρόφηση του ραδίου προσεγγίζει τη μέγιστη της τιμή στο εύρος pH 6-7.5. Σε τιμές  $\text{pH} > 8$  η σχετική προσρόφηση του ραδίου αρχίζει να μειώνεται, πιθανόν λόγω υδρόλυσης του  $\text{Ra}^{2+}$  και σχηματισμού υδροξο-σμπλόκων [Morgan and Stumm, 1964]. Σε τιμές  $\text{pH} < 6$ , η σχετική προσρόφηση επίσης μειώνεται λόγω αλλαγής του φορτίου της επιφάνειας και της αύξησης της συγκέντρωσης των πρωτονίων στο σύστημα. Αν υποθέσουμε ότι μόνο η προσρόφηση των κατιόντων  $\text{Ra}^{2+}$  στην ουδέτερα φορτισμένη επιφάνεια  $\text{MnO}_2$  λαμβάνει χώρα στο σύστημα, τότε η διαδικασία στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού μπορεί να περιγραφεί με τις αντιδράσεις 4.19 και 4.20:



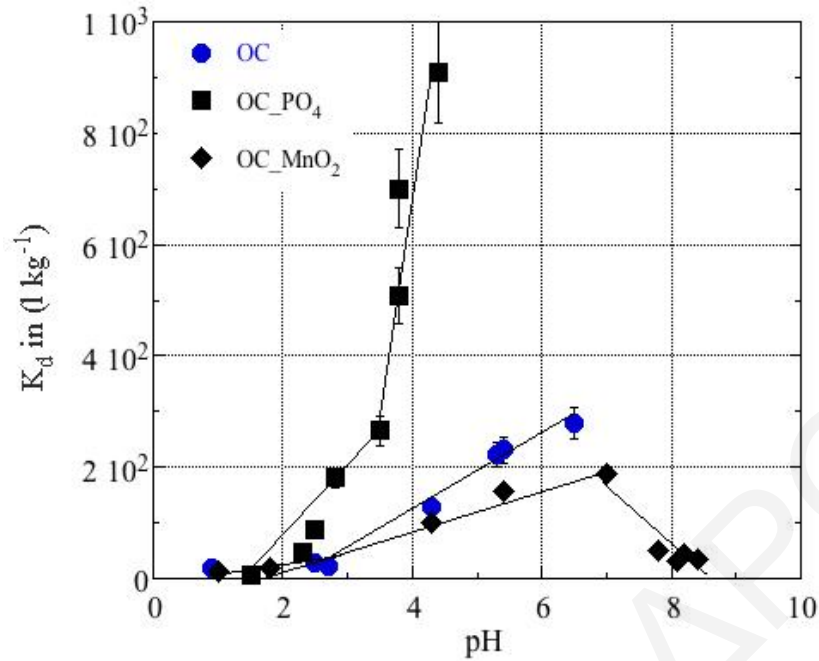
Στο υπό μελέτη σύστημα τα σύμπλοκα  $\equiv(\text{MnO})_2\text{Ra}$  φαίνεται ότι είναι τα σχηματιζόμενα είδη, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης υδροξυλομάδων του οξειδίου, οι οποίες αλληλεπιδρούν με τα θετικά φορτισμένα ιόντα ραδίου, δημιουργώντας διδοτικά σύμπλοκα. Στο Σχήμα 4.70 δίνονται σχηματικά οι πιθανές αντιδράσεις του ιόντος ραδίου με τα τρία στερεά.



**Σχήμα 4.70:** Πιθανές αντιδράσεις της αλληλεπίδρασης  $\text{Ra(II)}$  με μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο ( $\text{OC}$ ), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο ( $\text{OC-PO}_4$ ) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου ( $\text{OC-MnO}_2$ )

#### 4.2.4.2 Συντελεστής Κατανομής $K_d$ ως συνάρτηση του pH

Για τον προσδιορισμό της χημικής συγγένειας του μεταλλοϊόντος του ραδίου για την επιφάνεια του μη κατεργασμένου και χημικά τροποποιημένου πυρηνόξυλου, υπολογίστηκαν οι συντελεστές κατανομής  $K_d$ . Στο Σχήμα 4.71 δίνεται το διάγραμμα των συντελεστών κατανομής του  $\text{Ra(II)}$  στα τρία στερεά, ως συνάρτηση του pH.

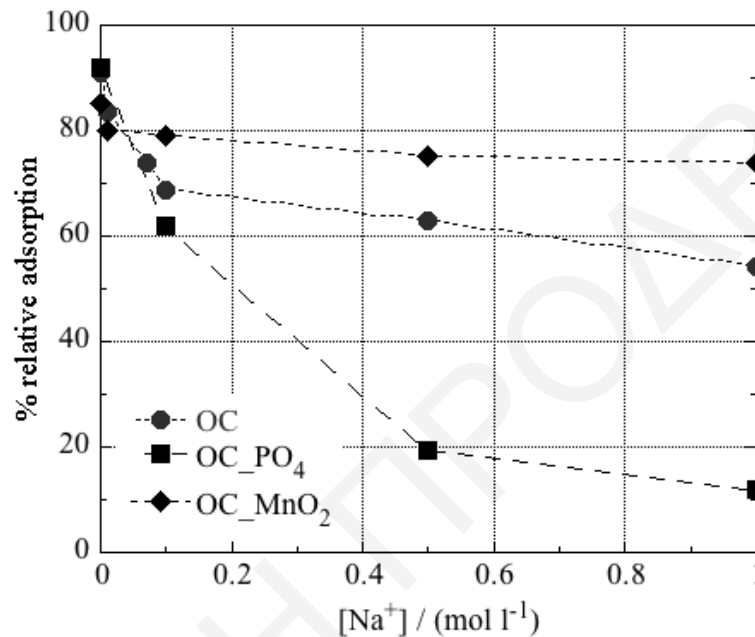


**Σχήμα 4.71:** Συντελεστές κατανομής  $Ra(II)$  σε συνάρτηση με το pH στην προσρόφηση σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(m=25 mg, [Ra(II)]=1.25 Bq g<sup>-1</sup>, I=0.00 mol l<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub>, T=23 ± 2 °C, t= 24 ώρες)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.71, οι τιμές  $K_d$  αυξάνονται με αύξηση του pH και στις τρεις περιπτώσεις, λόγω της σταδιακής αποπρωτονίωσης των καρβοξυλομάδων για το μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο [Konstantinou and Pashalidis, 2010], των φωσφορικών ομάδων για το φωσφορυλιωμένο υλικό [Tatsuya et al., 2008] και των υδροξυλομάδων για το επικαλυμμένο με οξείδιο υλικό [Moon et al., 2003; Varga, 2007]. Επιπλέον, οι τιμές των συντελεστών κατανομής του ραδίου στην περίπτωση του φωσφορυλιωμένου πυρηνόξυλου είναι μεγαλύτερες (900 l kg<sup>-1</sup>) σε σύγκριση με τα άλλα δύο στερεά (300 l kg<sup>-1</sup> για το μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο και 200 l kg<sup>-1</sup> για το επικαλυμμένο με οξείδιο πυρηνόξυλο), στις βέλτιστες τιμές pH, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη χημική συγγένεια και εκλεκτικότητα του στοιχείου για το συγκεκριμένο υλικό. Εντούτοις, οι τιμές αυτές είναι σχετικά χαμηλές σε σύγκριση με αντίστοιχες τιμές συντελεστών κατανομής που αναφέρονται σε βιβλιογραφικές μελέτες και αφορούν προσρόφηση <sup>226</sup>Ra σε coir pith και χημικά τροποποιημένες ρητίνες [Moon et al., 2003; Karamanis et al., 2006; Laili et al., 2010] είναι όμως μεγαλύτερες συγκριτικά με τιμές συντελεστών κατανομής που λήφθηκαν μετά από απομάκρυνση ραδίου με τη μέθοδο συγκαταβύθισης του με το μεταλλοϊόν του βαρίου [Zhang et al., 2014(d)].

#### 4.2.4.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Για την κατανόηση του μηχανισμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ προσροφητή και προσροφούμενου είδους, εξετάστηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος – αλατότητας στην προσρόφηση  $Ra(II)$  σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο. Στο Σχήμα 4.72 δίνεται το διάγραμμα της σχετικής προσρόφησης ραδίου, σε διάφορες συγκεντρώσεις άλατος  $NaCl$ .



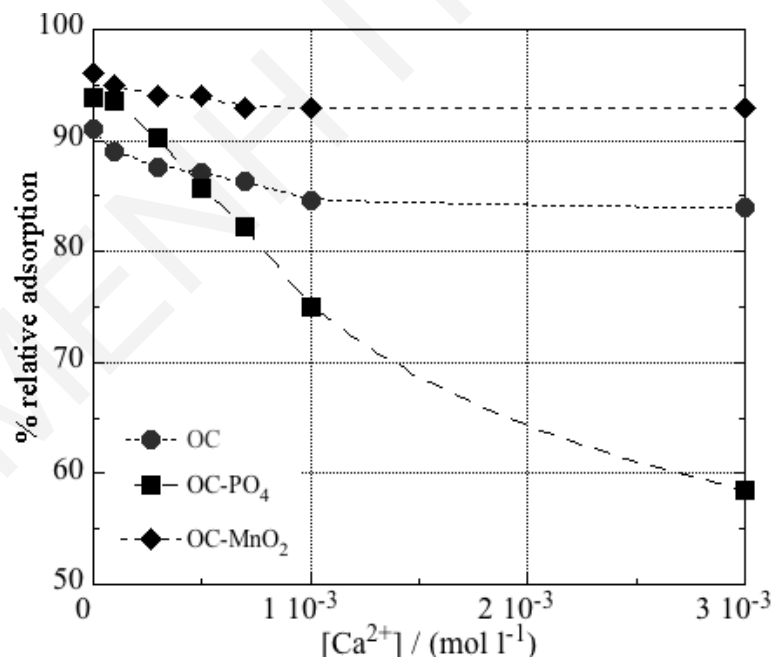
**Σχήμα 4.72:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση  $Ra(II)$  σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC\_PO<sub>4</sub>) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC\_MnO<sub>2</sub>)-(  $pH$ =βέλτιστο,  $m=25$  mg,  $[Ra(II)]=1.25$  Bq g<sup>-1</sup>,  $I=0-1$  mol l<sup>-1</sup> NaCl,  $T=23 \pm 2$  °C,  $t= 24$  ώρες)

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.72, η προσρόφηση του ραδίου στο φωσφορυλιωμένο παράγωγο επηρεάζεται σημαντικά με μείωση του σχετικού ποσοστού από 92 % σε 12 %, υποδεικνύοντας ότι οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων  $Ra^{2+}$  με την επιφάνεια του πυρηνόξυλου είναι μάλλον ηλεκτροστατικές [Surbeck, 2000; Eikenberg et al., 2001; Sajih et al., 2014]. Στην περίπτωση του επιστρωμένου με MnO<sub>2</sub> παραγώγου, η σχετική προσρόφηση του ραδίου επηρεάζεται ελάχιστα με αύξηση της αλατότητας του διαλύματος, με μια μικρή μείωση του 10 %, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας και την παρουσία ειδικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ  $Ra^{2+}$  και των υδροξυλομάδων της επιφάνειας του οξειδίου MnO<sub>2</sub>, οι οποίες επηρεάζονται ελάχιστα από την ιοντική ισχύ του διαλύματος [Kanungo and Parida, 1984]. Επιπρόσθετα, όταν η επιφάνεια προσρόφησης είναι το ακατέργαστο παραπροϊόν, τα σχετικά ποσοστά

προσρόφησης ραδίου επηρεάζονται σημαντικά, αλλά όχι δραματικά, όπως στην περίπτωση του φωσφορυλιωμένου πυρηνόξυλου, με μείωση της σχετικής προσρόφησης κατά 30 %. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει μάλλον το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας με αυξημένο ηλεκτροστατικό χαρακτήρα μεταξύ των ιόντων ραδίου και των καρβοξυλικών ομάδων, που αποτελούν τις κύριες ομάδες δέσμευσης στην περίπτωση αυτή [Karamanis et al., 2006].

#### 4.2.4.4 Επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών κατιόντων ασβεστίου

Η διερεύνηση της επίδρασης της παρουσίας ανταγωνιστικών ειδών κρίνεται σημαντική και αναγκαία, επειδή σε ένα πραγματικό σύστημα προσρόφησης ενδέχεται να υπάρχουν ανταγωνιστικές ενώσεις ή ανταγωνιστικά ιόντα. Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη της επίδρασης ιόντων ασβεστίου  $\text{Ca}^{2+}$ , επειδή τα ιόντα αυτά βρίσκονται σε αφθονία στα φυσικά υδατικά συστήματα [Eikenberg et al., 2001]. Στο Σχήμα 4.73 δίνεται το γράφημα της σχετικής προσρόφησης των ιόντων ραδίου σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο, σε διάφορες συγκεντρώσεις του ανταγωνιστικού ιόντος του ασβεστίου.



**Σχήμα 4.73:** Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  στην προσρόφηση  $\text{Ra}(\text{II})$  σε μη κατεργασμένο πυρηνόξυλο (OC), φωσφορυλιωμένο πυρηνόξυλο (OC- $\text{PO}_4$ ) και πυρηνόξυλο επικαλυμμένο με οξείδιο του μαγγανίου (OC- $\text{MnO}_2$ )-(  $\text{pH}=\beta\acute{\epsilon}\lambda\tau\iota\sigma\tau\omicron$ ,  $m=25 \text{ mg}$ ,  $[\text{Ra}(\text{II})]=1.25 \text{ Bq g}^{-1}$ ,  $I=0-3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ ,  $T=23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=24 \text{ } \omega\rho\epsilon\varsigma$ )

Σε γενικές γραμμές, τα αποτελέσματα της επίδρασης ανταγωνιστικών κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  του Σχήματος 4.73, βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν

ληφθεί από τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στο σύστημα προσρόφησης ραδίου-πυρηνόξυλου. Παρόλ'αυτά είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στην περίπτωση του επικαλυμμένου με  $MnO_2$  παραγωγού, παρατηρείται πολύ μικρή μείωση του ποσοστού της σχετικής προσρόφησης  $Ra(II)$ , κατά 2 % μόνο, στην παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων ασβεστίου, υπογραμμίζοντας έτσι τη ξεχωριστή έλξη μεταξύ των κατιόντων ραδίου και της επιφάνειας του εν λόγω οξειδίου [Kanungo and Parida, 1984; Moon et al., 2003; Sajih et al., 2014].



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται στη συνέχεια και αφορούν το χαρακτηρισμό των στερεών προσροφητικών υλικών και τα πειράματα προσρόφησης:

-Τα αποτελέσματα οξύτητας-βασικότητας που έχουν ληφθεί μετά από το χαρακτηρισμό των μη κατεργασμένων και χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου και πυρηνόξυλου, καθώς και του μη ενεργού και ενεργοποιημένου άνθρακα με οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις, επιβεβαιώνουν την επίτευξη της χημικής τροποποίησης των στερεών (φωσφορυλίωση, επικάλυψη με  $MnO_2$ , ενεργοποίηση με  $HNO_3$ ). Η χημική τροποποίηση επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα που λήφθηκαν με φασματοσκοπία FTIR και Raman, στα οποία ταυτοποιούνται και οι ενεργές λειτουργικές ομάδες των προσροφητικών στερεών. Σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης, τα παραπροϊόντα βιομάζας μετά από τη χημική κατεργασία, δεν υπόκεινται σε κάποια αλλαγή όσο αφορά την υφή τους, ενώ η εξαιρετικά μεγάλη προσροφητική ικανότητα των ινών κάκτου και του ενεργού βιοάνθρακα, παρασκευασμένου από ίνες κάκτου οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στην μεγάλη εξωτερική επιφάνεια των στερεών, η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη πρωτογενών και δευτερογενών ινών κάκτου. Επίσης, η χρήση της ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου για το χαρακτηρισμό των ινών κάκτου και του ενεργοποιημένου στερεού, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα υλικά έχουν σχετικά μικρή επιφάνεια και ο βιοάνθρακας δε διαθέτει μεσοπόρους, αλλά μικροπόρους.

-Η προσρόφηση  $Eu(III)$ ,  $U(VI)$  και  $Cu(II)$  σε μη κατεργασμένες, φωσφορυλιωμένες και επικαλυμμένες με  $MnO_2$  ίνες κάκτου, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το pH, με τις βέλτιστες τιμές να ποικίλλουν ανάλογα με τη φύση των μεταλλοϊόντων και κυρίως τις οξεοβασικές ιδιότητες των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας των στερεών. Επιπλέον, οι συντελεστές κατανομής  $K_d$  και κατά συνέπεια η χημική συγγένεια των τριών μεταλλοϊόντων για τους στερεούς προσροφητές αυξάνεται μετά από χημική τροποποίηση. Μεγαλύτερες τιμές μέγιστης χωρητικότητας  $q_{max}$  διαθέτουν οι επικαλυμμένες με  $MnO_2$  ίνες κάκτου και στις τρεις περιπτώσεις, ενώ η προσομοίωση των αποτελεσμάτων της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων σε θεωρητικά μοντέλα ισοθέρμων υποδεικνύει ότι η προσρόφηση  $Eu(III)$ ,  $U(VI)$  και  $Cu(II)$  στα υπό μελέτη στερεά πρόκειται για χημειορρόφηση, όπου σε υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων στο

διάλυμα, επέρχεται κορεσμός των διαθέσιμων ενεργών κέντρων της επιφάνειας των στερεών. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα που υπολογίστηκαν δείχνουν ότι οι αντιδράσεις προσρόφησης είναι αυθόρμητες και στις πλείστες περιπτώσεις ενδόθερμες, ενώ τα κινητικά δεδομένα, υποδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις προσρόφησης σε μη κατεργασμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες κάκτου ακολουθούν κινητική ψευδοπρώτης τάξεως Lagergren.

-Η προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου επηρεάζεται σημαντικά από το pH, με τα σχετικά ποσοστά δέσμευσης να είναι ιδιαίτερα υψηλά, ακόμη και στην όξινη περιοχή. Ο συντελεστής κατανομής του μετάλλου στο ενεργοποιημένο στερεό (στη βέλτιστη τιμή pH), καθώς και η μέγιστη χωρητικότητα του στερεού για το εν λόγω μεταλλοϊόν έχουν αρκετά υψηλότερες τιμές από αντίστοιχες βιβλιογραφικές δημοσιεύσεις. Όσο αφορά τη θερμοδυναμική της εν λόγω αντίδρασης, στην όξινη περιοχή pH (pH 3), η προσρόφηση αποτελεί ενδόθερμη διαδικασία, ενώ η αρνητική τιμή της ενθαλπίας στη βέλτιστη τιμή pH (pH 6.5), υποδεικνύει εξώθερμη αντίδραση. Επιπρόσθετα, η κινητική της προσρόφησης ακολουθεί και σε αυτή την περίπτωση το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξεως Lagergren.

-Σύμφωνα με την αξιολόγηση της προσρόφησης Ra(II) σε μη κατεργασμένο και χημικά τροποποιημένο πυρηνόξυλο, το μεταλλοϊόν παρουσιάζει μεγαλύτερη χημική συγγένεια για το φωσφορυλιωμένο παραπροϊόν βιομάζας. Παρ' όλα αυτά, το επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> πυρηνόξυλο είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός προσροφητής, εφόσον η προσρόφηση ραδίου στο εν λόγω στερεό δεν επηρεάζεται από ανταγωνιστικά ιόντα Na<sup>+</sup> και κυρίως Ca<sup>2+</sup>, τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στα φυσικά υδατικά συστήματα. Για το λόγο αυτό, το επικαλυμμένο με MnO<sub>2</sub> στερεό, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στην απορρύπανση υδάτων που είναι επιβαρυνμένα με Ra(II).

-Η χημική τροποποίηση των παραπροϊόντων βιομάζας βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τις προσροφητικές τους ιδιότητες και κυρίως τη χωρητικότητα τους για τα βαρέα-ραδιοτοξικά μεταλλοϊόντα. Τα μη κατεργασμένα και χημικά τροποποιημένα παραπροϊόντα βιομάζας και ο ενεργός άνθρακας, στερεά που παρασκευάστηκαν μέσα στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, διαθέτουν σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων προσροφητικών υλικών και

μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά στερεά προσρόφησης ρητινών, βακτηρίων και εμπορικά διαθέσιμου ενεργού άνθρακα.

-Η αντίδραση της προσρόφησης βαρέων και ραδιοτοξικών μεταλλοϊόντων σε παραπροϊόντα βιομάζας, θα μπορούσε να αποτελέσει μια από τις πιο εύχρηστες, οικονομικές και αποτελεσματικές τεχνολογίες απορρύπανσης υδατικών συστημάτων.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Μετά την ολοκλήρωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, προτείνονται οι ακόλουθες μελέτες, οι οποίες θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν στα πλαίσια άλλων διδακτορικών διατριβών, ή διατριβών μάστερ:

- Η προσρόφηση άλλων βαρέων μεταλλοϊόντων με τις ίδιες ή διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (As(III), Hg(II), B(III), Cr(III), Cr(VI)), ή χρωστικών ουσιών, στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων ινών κάκτου ή του ενεργοποιημένου στερεού και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης τους με σύγχρονες αναλυτικές μεθόδους, όπως ICP-OES και ICP-MS.
- Η προσρόφηση Eu(II), U(VI) και Cu(II) στα υπό μελέτη στερεά με την τεχνική EXAFS, από την οποία μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τον τρόπο δέσμευσης των μεταλλοϊόντων στις επιφάνειες των παραπροϊόντων βιομάζας σε μοριακό επίπεδο.
- Η προσρόφηση Ra(II) και άλλων ραδιονουκλιδίων σε ίνες κάκτου ή ενεργοποιημένο βιοάνθρακα και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος με τη χρήση  $\alpha$ -φασματοσκοπίας.
- Η προσρόφηση Eu(III), U(VI) και άλλων λανθανίδων/ακτινίδων σε ενεργό βιοάνθρακα παρασκευασμένο από ίνες κάκτου και η μελέτη επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, I, m κ.λ.π) στην απόδοση της προσρόφησης.
- Η εφαρμογή της αντίδρασης της προσρόφησης στην επιφάνεια ενεργού βιοάνθρακα σε πραγματικά δείγματα επιφανειακών και υπόγειων νερών, τα οποία είναι επιρρυπασμένα με U(VI) και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος με τη χρήση  $\alpha$ -φασματοσκοπίας.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ****Διεθνής Βιβλιογραφία**

- Abbasi W.A., Streat M., 1994. Adsorption of Uranium from Aqueous Solutions Using Activated Carbon. *Separation Science and Technology* 29 (9), 1217-1230.
- Abderrahim O., Ferrah N., Didi M.A., Villemin D., 2011. A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 290, 267-275.
- Acharya C., Joseph D., Apte S.K., 2009. Uranium sequestration by a marine cyanobacterium, *Synechococcus elongatus* strain BDU/75042. *Bioresource Technology* 100, 2176-2181.
- Adeyemo A.O., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I., 2014. Adsorption of Copper by Biochar. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* 4(6), 727-736.
- Africa M.Y., Tuzun I., Yalcin E., Ince O., Bayramoglu G., 2005. Utilization of native, heat and acid-treated microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* preparations for biosorption of Cr(VI) ions. *Process Biochemistry* 40(7), 2351-2358.
- Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi R.D., 2003. Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environment* 7, 71-79.
- Ahmady-Asbchin S., Mohammadi M., 2011. Biosorption of copper ions by marine brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Biological and Environmental Science* 5, 121-127.
- Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S., Ahmad A., 1998. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research* 22, 3085-3091.
- Akgun N.A., Doymaz I., 2005. Modeling of olive cake thin-layer drying process. *Journal of Food Engineering* 68, 455-461.
- Aksu Z., Tezer S., 2000. Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry* 36, 431-439.

- Aksu Z., Isoglu I.A., 2005. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry* 40, 3031-3044.
- Aksu Z., Isoglou I.A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B137*, 418-430.
- Al Attar L., Al Masri M.S., Budeir Y., Al Chayah O., 2010. Sorption of  $^{226}\text{Ra}$  from waste effluents using Syrian bentonite. *Environmental Technology* 14, 1587-1599.
- Al-Anber Z.A., Matouq M.A.D., 2008. Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials* 151, 194-201.
- Alcaide M.E., Nefzaoui A., 1996. Recycling of Olive Oil By- Products: Possibilities of Utilization in Animal Nutrition. *International Biodeterioration & Biodegradation* 38, 227-235.
- Alkhamis T.M., Kablan M.M., 1999. Olive cake as an energy source and catalyst for oil shale production of energy and its impact on the environment. *Energy Conversion & Management* 40, 1863-1870.
- Amini M., Younesi H., Bahramifar N., 2009. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*-Response surface methodology and isotherm study. *Chemosphere* 75, 1483-1491.
- Anagnostopoulos V.A., Symeopoulos B.D., 2013. Sorption of europium by malt spent rootlets, a low cost biosorbent: effect of pH, kinetics and equilibrium studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295, 7-13.
- Anirudhan T.S., Nima J., Divya P.L., 2015. Adsorption and separation behavior of uranium(VI) by 4-vinylpyridine-grafted-vinyltriethoxysilane-cellulose ion imprinted polymer. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2), 1267-1276.
- Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J., 2002. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science Technology* 47, 185-190.

- Argun M.E., Dursun S., Karatas M., Guru M., 2008. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology* 99(18), 8691-8698.
- Arivoli S., Nandhakumar V., Saravanan S., Nagarajan S., 2009. Adsorption dynamics of copper ion by low cost activated carbon. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 34(1A), 1-12.
- Ayaz B., De Vol T.A., 2003. Application of MnO<sub>2</sub> coated scintillating and extractive scintillating resins to screening for radioactivity in groundwater. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 505, 458-461.
- Aytas O., Akyil S., Eral M., 2004. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 260(1), 119-125.
- Babarinde N.A.A., Babalola O.J., Adebisi O.B., 2008. Kinetic, Isotherm and thermodynamic studies of the biosorption of zinc (II) from solution by maize wrapper. *International Journal of Physical Sciences* 3, 50-55.
- Babarinde N.A.A., 2002. Adsorption of zinc (II) and cadmium (II) by coconut husk and goat hair. *Journal of Pure and Applied Sciences* 5, 81-85.
- Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A., 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1522-1529.
- Baes C.F., Mesmer R.E., 1976. *The hydrolysis of cations*, Wiley, New York.
- Baik M.H., Hahn P.S., 2001. Experimental Study on Uranium Sorption onto Sillica Colloids: Effects of Geochemical Parameters. *Journal of the Korean Nuclear Society* 33, 261-269.
- Bakiya I.K., Sudha P.N., 2012. Adsorption of Copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid composite. *International Journal of Environmental Sciences* 3(1), 453-470.

- Banerjee K., Ramesh S.T., Gandhimathi R., Nidheesh P.V., Bharathi K.S., 2012. A Novel Agricultural Waste Adsorbent, Watermelon Shell for the Removal of Copper from Aqueous Solutions. *Iranica Journal of Energy & Environment* 3(2), 143-156.
- Baral S.S., Das S.N., Rath P., 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal* 31, 216-222.
- Barrera H., Urena-Nunez F., Bilyeu B., Barrera-Diaz C., 2006. Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*. *Journal of Hazardous Materials* 136, 846-853.
- Bhainsa K.C., D' Souza S.F., 1999. Biosorption of uranium(VI) by *Aspergillus fumigatus*. *Biotechnology Techniques* 13, 695-699.
- Bhatti H. N., Khalid R., Hanif M. A., 2009. Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated *Rosa gruss an teplitz* (red rose) distillation sludge, *Chemical Engineering Journal* 148, 434-443.
- Bishnoi N.R., Pant A., Garima, 2004. Biosorption of copper from aqueous solution using algal biomass. *Journal of Scientific and Industrial Research* 63, 813-816.
- Bleise A., Danesi P.R., Burkart W., 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *Journal of Environmental Radioactivity* 64, 93-112.
- Boateng A.A., Daugaard D.E., Goldberg N.M., Hicks K.B., 2007. Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 1891-1897.
- Borba C.E., Da Silva E.A., Fagundes-Klen M.R., Kroumov A.D., Guirardello R., 2008. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution, *Journal of Hazardous Materials* 152, 366-372.
- Borchard N., Prost K., Kautz T., Moeller A., Siemens J., 2012. Sorption of copper(II) and sulphate to different biochars before and after composting with farmyard manure. *European Journal of Soil Science* 63, 399-409.



- Boukba M., Bezazi A., Boba K., Scarpa F., Bellamy S., 2013. Cactus fibre/polyester biocomposites: Manufacturing, quasi-static mechanical and fatigue characterization. *Composites Science and Technology* 74, 150-159.
- Bouزيد J., Elouear Z., Ksibi M., Feki M., Montiel A., 2008. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of Hazardous Materials* 152, 838-845.
- Buasri A., Chaiyut N., Tapang K., Jaroensin S., Panphrom S., 2012. Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Water Hyacinth as a Low Cost Biosorbent. *Civil and Environmental Research* 2(2), 17-25.
- Bursali E.A., Merdivan M., Yurdakoc M., 2010. Preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using low-cost abundantly available sorbent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 283, 471-476.
- Bustard M., Donnellan N., Rollan A., McHale L., McHale A.P., 1996. The effect of pulse field strength on electric field stimulated biosorption of uranium by *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Biotechnology Letters* 18, 479-482.
- Capasso R., Pigna M., De Martino A., Pucci M., Sanino F., Violante A., 2004. Potential remediation of waters contaminated with Cr(III), Cu and Zn by sorption on the organic polymeric fraction of olive mill wastewater (polymerin) and its derivatives. *Environmental Science and Technology* 38 (19), 5170-5176.
- Celik A., Demirbas A., 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions via adsorption onto modified lignin from pulping wastes. *Energy Sources* 27, 1167-1177.
- Chen J.P., Wu S., Chong K.H., 2003. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41, 1979-1986.
- Chen X., Chen G., Chen L., Chen Y., Lehmann J., McBride M.B., Hay A.G., 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102, 8877-8884.

- Cheng Y.M., Xia S., Xuepin L., Shi B., 2011. Adsorptive Recovery of Uranium from Nuclear Fuel Industrial Wastewater by Titanium Loaded Collagen Fiber. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19(4), 592-597.
- Cheng H., Zeng K., Yu J., 2013. Adsorption of uranium from aqueous solution by graphene oxide nanosheets supported on sepiolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 298, 599-603.
- Chharang H.R., Lal B., 2013. Removal of Copper(II) using Synthesized 5-Amino-2-Hydroxy Benzene Sulphonic Acid derivative of Wood flour. *Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences* 2, 120-124.
- Choi J., Lee J.Y., Yang J.S., 2009. Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials* 161(1), 157-162.
- Chowdhury Z.Z., Ashraf M.A., Khan R.A., Zain S.M., 2011. Preparation, characterization and adsorption performance of the KOH-activated carbons derived from kenaf fiber for lead (II) removal from waste water. *Scientific Research and Essays* 6(29), 6185-6196.
- Cimino G., Passerini A., Toscano G., 2000. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research* 34, 2955-2962.
- Cordeiro M., Ornelas M., Ashori A., Sheshmani S., Norouzi H., 2012. Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers* 87, 2367-2375.
- Corro-Hernandez G., Elizalde-Gonzalez M.P., 2003. Characterization and adsorption properties of powders prepared from cactus pulp. *Journal of Materials Science* 38, 1339-1346.
- Crespo M.T., Acena M.L., Garcia-Torano E., 1988. Adsorption of some actinide elements on MnO<sub>2</sub>. *Science of the Total Environment* 70, 253-263.
- Dakiky M., Khamis M., Manassra A., Mereb M., 2002. Selective adsorption of Cr(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research* 6, 533-540.

- Daley M.A., Tandon D., Economy J., Hippo E.J., 1996. Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods. *Carbon* 34(10), 1191-1200.
- Davis J.A., Kent D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Mineral-water interface geochemistry*, Washington DC: Mineralogical Society of America 23, 177-260.
- De Decker J., De Clercq J., De Canck E., Van der Voort P., 2014. Functionalised MIL-101(Cr) as Novel Europium Adsorbent. *ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference|Milos|04-07/09/2014*, 254-261.
- De Hoces M.C., Garcia G.B., Galvez A.R. and Martin-Lara M.A., 2010. Effect of the Acid Treatment of Olive Stone on the Biosorption of Lead in a Packed-Bed Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 12587-12595.
- Delgado-Moreno L., Sánchez-Moreno L., Peña A., 2007. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. *Science of the Total Environment* 378, 119-123.
- Demirbas E., 2003. Adsorption of Cobalt (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorption Science and Technology* 21, 951-963.
- Demirbas A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 157, 220-229.
- Demirbas E., Dizge N., Sulak M.T., Kobya M., 2009. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 148, 480-487.
- Deng L., Zhu X., Wang X., Su Y., Su H., 2007. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by green alga *Cladophora fascicularis*. *Biodegradation* 18, 393-402.
- Diniz V., Volesky B., 2005. Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Water Research* 39, 239-247.

- Donat R., Aytas S., 2005. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium(VI) on Ulva sp.-Na bentonite composite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265(1), 107-114.
- Donia A.M., Atia A.A., Moussa E.M.M., El-Sherif A.M., El-Magied M.O.A., 2009. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions using glycidyl methacrylate chelating resins. *Hydrometallurgy* 95(3-4), 183-189.
- Donmez G.C., Aksu Z., Ozturk A., Kutsa T., 1999. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochemistry* 34, 885-892.
- Doymaz I., Gorel O., Akgun N.A., 2004. Drying Characteristics of the Solid By-product of Olive Oil Extraction. *Biosystems Engineering* 88 (2), 213-219.
- Doyurum S., Çelik A., 2006. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials B* 138, 22-28.
- Dula T., Siraj K., Kite S.A., 2014. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Chemically Activated Carbon Prepared from Locally Available Waste of Bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*). *Environmental Chemistry* 2014, Article ID 438245, 9 pages.
- Dursun A.Y., 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal* 28, 187-195.
- Eikenberg J., Triccab A., Vezzua G., Bajoa S., Ruethia M., Surbeck H., 2001. Determination of  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in natural water via adsorption on  $\text{MnO}_2$ -coated discs. *Journal of Environmental Radioactivity* 54, 109-131.
- El Kossori R.L., Villaume C., El Boustani E., Sauvaire Y., Mejean L., 1998. Composition of pulp, skin and seeds of prickly pears fruit (*Opuntia Ficus Indica* sp.). *Plant Foods for Human Nutrition* 52, 263-270.
- El-Bayaa A.A., Badawy N.A., AlKhalik E.A., 2009. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of Hazardous Materials* 170, 1204-1209.

- Elimelech M., Borkovec M., Hering J., 1999. Effect of citric acid on the sorption of thorium and uranium on hematite. *Symposia Papers Presented before the Division of Environmental Chemistry* 39, 366-368.
- Ethiraj S.E., Kang D.J., 2012. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Research Letters* 7, 1-5.
- EVS, Argonne National Laboratory, 2005. Natural Decay Series: Uranium, Radium, and Thorium, Human Health Fact Sheet
- Fairhurst A.J., Warwick P., Richardson S., 1995. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 99, 187-199.
- Fan Q.H., Hao L.M., Wang C.L., Zheng Z., Liu C.L., Wu W.S., 2014. The adsorption behavior of U(VI) on granite. *Environmental Science Processes and Impacts* 16(3), 534-541.
- Faur-Brasquet C., Reddad Z., Kadirvelu K., Cloirec P. L., 2002. Modeling the adsorption of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) onto ACCs using surface complexation models. *Applied Surface Science* 196, 356-365.
- Feng D., Deng H., Yu H.M., Li F.Z., Li X.T., Ge C.J., 2014. Preparation, Characterization of Bagasse-Based Biochar and its Adsorption Performance in Tropical Soils. *Advanced Materials Research* 878, 443-449.
- Feng N., Guo X., Liang S., 2009. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1286-1292.
- Feng N., Guo X., Liang S., 2010. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 20, 146-152.
- Feng N., Guo X., 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China* 22, 1224-1231.
- Figueira M.M., Volesky B., Ciminelli V.S.T., Roddick F.A., 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research* 34, 196-204.

- Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* 50, 132-140.
- Fouchard A.K., Drot R., Simoni E., Marmier N., Fromage F., Ehrhardt J.J., 2004. Structural identification of europium(III) adsorption complexes on montmorillonite. *New Journal of Chemistry* 28, 864-869.
- Fraile A., Penche S., Gonzalez F., Blazquez M.L., Munoz J.A., Ballester A., 2005. Biosorption of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel by *Chlorella vulgaris*. *Chemistry and Ecology* 21, 61-75.
- Frandsen F.J., 2005. Utilizing biomass and waste for power production – a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products. *Fuel* 84, 1277-1294.
- Franghanel Th., Neck V., 2002. Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxide/hydroxides. *Pure and Applied Chemistry* 74, 1895-1907.
- Freer J., Baeza J., Maturana H., Palma G., 1989. Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata* D. Don bark. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 46, 41-48.
- Friberg L., Elinder C.G., 1985. *Encyclopedia of Occupational Health*. International Labor Organization, Geneva, third edition.
- Gallagher P.K., 1964. Absorption and Fluorescence of Europium(III) in Aqueous Solutions. *The Journal of Chemical Physics* 41(10), 3061-3069.
- Garg U.K., Kaur M.P., Garg V.K., Sud D., 2007. Removal of hexavalent Cr from aqueous solutions by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 140, 60-68.
- Garg U.K., Kaur M.P., Sud D., Garg V.K., 2009. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. *Desalination* 249(2), 475-479.

- Gharaibeh S.H., Abu-El-Shar W.Y., Al-Kofahi M.M., 1998. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Water Research* 32 (2), 498-502.
- Gonen F., Serin D.S., 2012. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology* 11(5), 1250-1258.
- Gonzalez M.P., Montoya V., 2007. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal* 36, 230-238.
- Goyal M., Rattan V.K., Aggarwal D., Bansal R.C., 2001. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190, 229-238.
- Granados-Correa F., Jiménez-Reyes M., 2011. Combustion synthesis of BaCO<sub>3</sub> and its application for Eu(III) adsorption from aqueous solution. *Separation Science and Technology* 46, 2360-2366.
- Granados-Correa F., Vilchis-Granados J., Jiménez-Reyes M., Quiroz-Granados L.A., 2013. Adsorption Behaviour of La(III) and Eu(III) Ions from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry* 2013, Article ID 751696, 9 pages.
- Granja P.L., Pouysegur L., Petraud M., Dejeso B., Baquey C., Barbosa M.A., 2001. Cellulose Phosphates as Biomaterials. I. Synthesis and Characterization of Highly Phosphorylated Cellulose Gels. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 3341-3353.
- Grimm A., Zanzi R., Bjornbom E., Cukierman A.L., Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresource Technology* 99, 2559-2565.
- Guillaumont R., Fanghänel Th., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H., 2003. Update of the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technetium. (OECD, NEA) Elsevier, 2003.
- Guo X., Zhang S., Shan X., 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials* 151, 134-142.

- Guo Y., Zhang H., Tao N., Liu Y., Qi J., Wang Z., Xu H., 2003. Adsorption of malachite green and iodine on rice husk based porous carbon. *Materials Chemistry and Physics* 82, 107-115.
- Gupta R., Ahuja P., Khan S., Saxena R.K., Mohapatra H., 2000. Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Current Science* 78(8), 967-973.
- Habibi Y., Heyraud A., Mahrouz M., Vignon M.R., 2004. Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. *Carbohydrate Research* 339, 1119-1127.
- Hafidi M., Amir S., Revel J.C., 2005. Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis FTIR and <sup>13</sup>C-NMR. *Process Biochemistry* 40, 2615-2622.
- Hamid S.B.A., Chowdhury Z.Z., Zain S.M., 2014. Base Catalytic Approach: A Promising Technique for the Activation of Biochar for Equilibrium Sorption Studies of Copper, Cu(II) Ions in Single Solute System. *Materials* 7, 2815-2832.
- Han R., Li H., Li Y., Zhang J., Xiao H., Shi J., 2006. Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials* 137, 1569-1576.
- Han Y., Boateng A.A., Qi P.X., Lima I.M., Chang J., 2013. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. *Journal of Environmental Management* 118, 196-204.
- Hansen H.K., Arancibia F., Gutierrez C., 2010. Adsorption of copper onto agriculture waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 180, 442-448.
- Hashem A., Abdel-Halim E.S., El-Tahlawy Kh.F., Hebeish A., 2005. Enhancement of adsorption of Co (II) and Ni (II) ions onto peanut hulls through esterification using citric acid. *Adsorption Science and Technology* 23, 367-380.
- Hernandez-Ramirez O., Holmes S.T., 2008. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Chemistry* 18, 2751-2761.



- Higa N., Nishihama S., Yoshizuka K., 2011. Adsorption of Europium(III) by Solvent Impregnated Kapok Fibers Containing 2-Ethylhexyl Phosphoric Acid Mono-2-2Ethylhexyl Ester. *Solvent Extraction Research and Development* 18, 187-192.
- Ho Y.S., McKay G., Wase D.A.J., Forster C.F., 2000. Study of the sorption of divalent metal ions onto peat. *Adsorption Science and Technology* 18(7), 639-650.
- Ho Y.S., Porter J.F., McKay G., 2002. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution* 141, 1-33.
- Ho Y.S., Ofomaja A.E., 2006. Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre. *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1796-1802.
- Hongxia Z., Zuyi T., 2002. Sorption of uranyl ions on silica: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and phosphate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254, 103-107.
- Hossain M.A., Ngo H.H., Guo W.S., Nguyen T.V., 2012. Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent. *International Journal of Geomate* 2(2), 227-234.
- Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J., 2011. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metals. *BioResources* 6(2), 2161-2287.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 1984. *The Behaviour of Radium in Waterways and Aquifers*. Vienna Austria 19, 1984.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 2010. *Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples*. Vienna Austria 19, 2010.
- Im H.J., Park K.K., Jung E.C., 2012. Adsorption behavior of Eu(III) on partially Fe(III)-or Ti(IV)-coated silica. *Nanoscale Research Letters* 7(51), 1-5.

- Ismi I., Rifi E. H., Lebkitri A., 2014. Application of Kinetic and isotherm models to the Sorption of Copper (II) on to superabsorbent polymer in powder form. Moroccan Journal of Chemistry 2(4), 403-414.
- Issabayeva G., Aroua M.K., Sulaiman N.M., 2010. Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions. Desalination 262(1-3), 94-98.
- Issabayeva G., Aroua M.K., 2011. Removal of Copper and Zinc Ions onto Biomodified Palm Shell Activated Carbon. World Academy of Science, Engineering and Technology 52, 259-262.
- Jamari S.S., Howse J.R., Bakar A.A., 2013. A Morphological Study on the Carbon Particles from Wood Fiber Waste via Hydrothermal Carbonization Process. International Journal of Chemical Engineering and Applications 4(3), 149-152.
- Johnson P.D., Watson M.A., Brown J., Jefcoat I.A., 2002. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. Waste Management 22, 471-480.
- Jones J.M., Butchins L.J., Charnock J.M., Patrick R.A.D., Small J.S., Vaughan D.J., Wincott P.L., Livens F.R., 2011. Reactions of radium and barium with the surfaces of carbonate minerals. Applied Geochemistry 26, 1231-1238.
- Jusoha A., Lam S.S., Noraaini A., Noor M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. Desalination 206, 9-16.
- Kabwadza-Corner P., Munthali M., Johan E., Matsue N., 2014. Comparative Study of Copper Adsorptivity and Selectivity toward Zeolites. American Journal of Analytical Chemistry 5, 395-405.
- Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C., 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Bioresource Technology 76, 63-65.

- Kalavathy M., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R., 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science* 292, 354-362.
- Kalavathy M.H., Miranda L.R., 2010. Comparison of copper adsorption from aqueous solution using modified and unmodified Hevea brasiliensis saw dust. *Desalination* 255, 165-174.
- Kalin M., Wheeler W.N., Meinrath G., 2005. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass. *Journal of Environmental Radioactivity* 78, 151-177.
- Kang M.J., Hahn P.S., 2004. Adsorption Behavior of Aqueous Europium on Kaolinite under Various Disposal Conditions. *Korean Journal of Chemical Engineering* 21(2), 419-424.
- Kanungo S.B., Parida K.M., 1984. Interfacial behavior of some synthetic MnO<sub>2</sub> samples during their adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> from aqueous solution at 300°K. *Journal of Colloid and Interface Science* 98, 252-260.
- Kapoor A., Vijayaraghavan T., 1997. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* 61, 221-227.
- Kapoor A., Viraraghavan T., Cullimore D.R., 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology* 70(1), 95-104.
- Kapur M., Mondal M.K., 2014. Adsorption Kinetics and Isotherms for Cu (II) and Ni (II) Ions Removal from Electroplating Industrial Wastewater. *International Journal of Applied Engineering Research* 9(1) 47-52.
- Karamanis D., Ioannides K.G., Stamoulis K.C., 2006. Determination of <sup>226</sup>Ra in aqueous solutions via sorption on thin films and α-spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 573-574, 319-327.
- Kato Y., Meinrath G., Kinura T., Yoshida Z., 1994. A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* 64, 107-111.

- Khormaei M., Nasernejad B., Edrisi M., Eslamzadeh T., 2007. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous Materials* 149, 269-274.
- Kim J., Dodbiba G., Tanimura Y., Mitsuhashi K., Fukuda N., Okaya K., Matsuo S., Fujita T., 2011. Leaching of Rare-Earth Elements and Their Adsorption by Using Blue-Green Algae. *Materials Transactions* 52(9), 1799-1806.
- Kim T.Y., Park S.K., Cho S.Y., Kim H.B., Kang Y., Kim S.D., Kim S.J., 2005. Adsorption of Heavy metals by Brewery Biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering* 22 (1), 91-98.
- Kjellstrom T., Shiroishi K., Erwin P.E., 1977. Urinary beta./sub 2/-microglobulin excretion among people exposed to cadmium in the general environment. *Environmental Research* 13, 318-344.
- Kobyas M., Demirbas E., Senturk E., Ince M., 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96, 1518-1521.
- Konstantinou M., Pashalides I., 2004. Speciation and Spectrophotometric determination of uranium in seawater. *Mediterranean Marine Science* 5, 55-60.
- Konstantinou M., Demetriou A., Pashalidis I., 2007. Adsorption of hexavalent uranium on dunite. *Global Nest Journal* 9(3), 229-236.
- Konstantinou M., Pashalidis I., 2007. Adsorption of hexavalent uranium on biomass by-product. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273(3), 549-552.
- Konstantinou M., Pashalidis I., 2010. Competitive sorption of Cu(II) and Eu(III) ions on olive-cake carbon in aqueous solutions-a potentiometric study. *Adsorption* 16, 167-171.
- Koroneos C., Fokaidis P., Moussiopoulos N., 2005. Cyprus energy system and the use of renewable energy sources. *Energy* 30, 1889-1901.
- Kratochvil D., Volesky B., 1998. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research* 32(9), 2760-2768.

- Krupka K.M., Serne R.J., 2002. Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium and Uranium in Vadose Sediments. Pacific Northwest National Laboratory, operated by Battelle for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RL01830.
- Kumar H., Manisha, Sangwan P., 2013. Synthesis and Characterization of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles using Co-precipitation Technique. International Journal of Chemical Engineering 3, 155-160.
- Kumar S., Loganathan V.A., Gupta R.B., Barnett M.O., 2011. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. Journal of Environmental Management 92(10), 2504-2512.
- Kumar Y.P., King P., Prasad V.S., 2006. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.-A marine green algae. Journal of Hazardous Materials 137(1), 367-373.
- Kumari A.R., Babu P.J., Rao Ch.K., Rao G.J.N., Swathi P., Lokesh R.S., 2014. Comparative study on Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics of the adsorption of Copper (II) by Plant biopolymers. Africa Journal of Advanced Biotechnology 2(2), 13-32.
- Kursunge H., Deshmukh A.W., Ugwekar R.P., Waghmare M., 2014. Comparative Study on Adsorption of Cu (II) on Fresh Orange Peel and Pectin Extracted Orange Peel. Journal of Engineering Research and Studies 5(2), 5-9.
- Kushwaha S., Sudhakar P.P., 2013. Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study. Journal of Environmental Radioactivity 126, 115-124.
- Kutahyali C., Eral M., 2010. Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: Kinetic and thermodynamic aspects. Journal of Nuclear Materials 396, 251-256.
- Kuyucak N., Volesky B., 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. Biotechnology Letters 10(2), 137-142.

- Lagergren S., 1898. Zur theoric dersogenannten adsorption geloster stoffe, kungliga svenska ventenskapsatemiens. *Handlinger* 24, 1-39.
- Laili Z., Yasir M.S., Omar M., Ibrahim M.Z., Philip E., 2010. Influence of Humic Acids on Radium Adsorption by Coir Pith in Aqueous Solution. *Sains Malaysiana* 39, 99-106.
- Lauria D.C., Godoy J.M., 2002. Abnormal high natural radium concentration in surface waters. *Journal of Environmental Radioactivity* 61, 159-168.
- Lee S.H., Yang J.W., 1997. Removal of copper in aqueous solution by apple wastes. *Separation Science and Technology* 32, 1371–1387.
- Lee S.H., Jung C.H., Chung H., Lee M.Y., Yang J.W., 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemistry* 33(2), 205-211.
- Lehmann J., Joseph S., 2009. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, 416 pp.
- Li J., Hu J., Sheng G., Zhao G., Huang Q., 2009. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 349, 195-201.
- Li M., Liu Q., Guo L., Zhang Y., Lou Z., Wang Y., Qian G., 2013. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived Biochar. *Bioresource Technology* 141, 83-88.
- Li S., Hu B., Jiang Z., Liang P., Li X., Xia L., 2004. Selective separation of La<sup>3+</sup> and lanthanum organic complexes with nanometer-sized titanium dioxide and their detection by using fluorination-assisted electrothermal vaporization ICP-AES with in-situ matrix removal. *Environmental Science and Technology* 38(7), 2248-2251.
- Li W., Zhang S., Jiang W., Shan X.Q., 2006. Effect of phosphate on the adsorption of Cu and Cd on natural hematite. *Chemosphere* 63(8), 1235-1241.
- Liao X., Ma H., Wang R., Shi B., 2004. Adsorption of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> on tannins immobilized collagen fiber membrane. *Journal of Membrane Science* 243, 235-241.

- Liu A., Gonzalez R., 2000. Modelling Sorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Purified Humic Acid. *Langmuir* 16, 3902-3909.
- Liu Z., Zhou S., 2010. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection* 88, 62-66.
- Lo W., Ng L., Chua H., Yu P., Sin S., Wong P., 2003. Biosorption and desorption of copper (II) ions by *Bacillus* sp. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 105-108, 581-591.
- Lotfy R.H., Misihairabgwi J., Mutwa M.M., 2012. The preparation of activated carbon from agroforestry waste for wastewater treatment. *African Journal of Pure and Applied Chemistry* 6(11), 149-156.
- Low K.S., Lee C.K., Leo A.C, 1995. Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. *Bioresource Technology* 51, 227-231.
- Low K.S., Lee C.K., Ng A.Y., 1999. Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls. *Bioresource Technology* 68, 205-208.
- Lu S., Lu So., Cui X., Zhang Y., Liu J., 2015. The effect of solution chemistry on the adsorption of uranium(VI) onto sericite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303(1), 761-769.
- Lukashova M.S., Belikov K.N., Bryleva E.Yu., Kharchenko S.G., Vishnevskii S.G., Kalchenko V.I., 2014. Sorption of Eu(III) on Merrifield resin modified with thiacalix[4]arenes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 50(5), 608-612.
- Mahmoud M.A., 2014. Evaluation of Uranium Removal from Aqueous Solution using Orange Peels in the Fixed Bed System. *Chemical Engineering & Process Technology* 5, 1-5.
- Malainine M.E., Mahrouz M., Dufresne A., 2004. Lignocellulosic Flour from Cladodes of *Opuntia ficus-indica* Reinforced Poly(propylene) Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* 289, 855-863.

- Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M., 2006. Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 138, 142-151.
- Maranon E., Sastre H., 1991. Heavy metal removal in packed beds using apple wastes. *Bioresource Technology* 38, 39-43.
- Marshall W.E., Champagne E.T., 1995. Agricultural by-products as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic/Hazardous Substance Control* 30, 241-261.
- Marshall W.E., Wartelle L.H., 2006. Chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) and copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water Research* 40, 2541-2548.
- Marshall W.E., Wartelle L.H., Akin D.E., 2007. Flax shive as a source of activated carbon of metals remediation. *BioResources* 2(1), 82-90.
- Martinez-Garcia G., Bachmann R.Th., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J., 2006. Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 231-238.
- Martin-Lara M.A., Pagnanelli F., Mainelli S., Calero M., Toro L., 2008. Chemical treatment of olive pomace: effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 156, 448-457.
- Meng J., Feng X., Dai Z., Liu X., Wu J., Xu J., 2014. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. *Environmental Science and Pollution Research International* 21(11), 7035-1046.
- Michard P., Guibal E., Vincent T., Le Cloirec P., 1996. Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous Materials* 5, 309-324.
- Miller F.A., Wilkins C.H., 1952. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis. *Analytical Chemistry* 24(8), 1253-1294.



- Min S.H., Han J.S., Shin E.W., Park J.K., 2004. Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research* 38, 1289-1295.
- Miro A., Baeza A., Salas A., Pastor-Valle J.F., Pastor-Villegas J., 2008. Adsorption of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{226}\text{Ra}$  from natural water by wood charcoal. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 95-102.
- Misaelides P., Sarri S., Zamboulis D., Gallios G., Zhuravlev I., Strelko V.V., 2006. Separation of europium from aqueous solutions using  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  doped zirconium and titanium phosphates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268(1), 53-58.
- Mizera J., Mizerova G., Machovic V., Borecka L., 2007. Sorption of cesium, cobalt and europium on low-rank coal and chitosan. *Water Research* 41, 620-626.
- Mohammad-Khah A., Ansari R., 2009. Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications: A review article. *International Journal of ChemTech Research* 1(4), 859-864.
- Moon D.S., Burnett W.C., Nour S., Horwitz P., Bond A., 2003. Preconcentration of radium isotopes from natural waters using  $\text{MnO}_2$  Resin. *Applied Radiation and Isotopes* 59, 255-262.
- Moreno-Barbosa J.J., Velandia C.C.L., Maldonado del Pilar A., Giraldo L., Moreno-Pirajan J.C., 2013. Removal of lead(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. *Adsorption* 19, 675-685.
- Morgan J.J., Stumm W., 1964. Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *Journal of Colloid Science* 19, 347-359.
- Moulin V., Ouzounian G., 1992. Role of colloids in the transport of radioelements through the geosphere. *Applied Geochemistry* 1, 179-186.
- Murthy P.P.N., 2007. Identification of inositol phosphates by nuclear magnetic resonance spectroscopy: unravelling structural diversity, *Inositol phosphates: linking agriculture and the environment*, CAB International, Oxfordshire, 7-22.

- Mustapha S., Dauda B.E.N., Iyaka Y.A., Mathew T.J., Aliyu I.A., Shaba E.Y., 2014. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Modified Activated Carbon from Bombax buonopozense. *International Journal of Engineering Science Invention* 3(8), 17-24.
- Naeem S., Zahra N., Zafar U., 2010. Adsorption Studies of Copper on Rice Husk Ash (RHA). *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research* 45(4), 367- 370.
- Nasernejad B., Zadeh T.E., Pour B.B., Bygi M.E., Zamani A., 2005. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr(III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry* 40, 1319-1322.
- Nasir M.H., Nadeem R., Akhtar K., Hanif M.A., Khalid A.M., 2007. Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead and zinc removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 147(3), 1006-1014.
- Nastri A., Ramieri N.A., Abdayem R., Piccaglia R., Marzadori C., Ciavatta C., 2006. Olive pulp and its effluents suitability for soil amendment. *Journal of Hazardous Materials* A138, 211-217.
- Neto V.O.S., Oliveira A.G., Teixeira R.N.P., Silva M.A.A., Freire P.T.C., Keukeleire D.D., Nascimento R.F., 2011. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources.com* 6(3), 3376-3395.
- Nhapi I., Banadda N., Murenzi R., Sekomo C.B., Wali U.G., 2011. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Rice Husks. *The Open Environmental Engineering Journal* 4, 170-180.
- Nilanjana D., 2012. Review Remediation of Radionuclide Pollutants through Biosorption-an Overview. *Clean: Soil, Air, Water* 40(1), 16-23.
- Nurdin S., Roslan A., Abbakar M.S.A., Khairuddin S.A., Athirah H., 2015. Rock Melon Activated Carbon (RMAC) for Removal of Cd(II), Ni(II) and Cu(II) from Wastewater: Kinetics and Adsorption Equilibrium. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 6(2), 105-110.

- O' Connell D.W., Birkinshaw C., O' Dwyer T.F., 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* 99, 6709-6724.
- Oliveira R.C., Garcia O. Jr., 2009. Study of biosorption of rare earth metals (La, Nd, Eu, Gd) by *Sargassum* sp. Biomass in batch systems: physicochemical evaluation of kinetics and adsorption models. *Advanced Materials Research* 71-73, 605-608.
- Ongbu J.A., Iweanya V.I., 1990. Dynamic sorption of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  with Palm (*Eleasis guineensis*) kernel husk. *Journal of Chemical Education* 67, 800-801.
- Ong S.A., Lim P.E., Seng C.E., 2003. Effects of adsorbents and copper(II) on activated sludge microorganisms and sequencing batch reactor treatment process. *Journal of Hazardous Materials* B103, 263-277.
- Onyango M.S., Kojima Y., Kumar A., Kuchar D., 2006. Uptake of fluoride by  $Al^{+3}$  pretreated low-silica synthetic zeolites: adsorption equilibrium and rate studies. *Separation Science and Technology* 41, 683-704.
- Orhan Y., Buyukgungor H., 1993. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Science and Technology* 28(2), 247-255.
- Oshima T., Kondo K., Ohto K., Inoue K., Baba Y., 2008. Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions. *Reactive & Functional Polymers* 68, 376-383.
- Ozsoy H.D., Kumbur H., 2006. Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials* 136(3), 911-916.
- Pagnanelli F., Toro L., Veglio F., 2002. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Management* 22, 901-907.
- Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F., Toro L., 2003. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science* 58, 4709-4717.

- Pagnanelli F., Mainelli S., Toro L., 2008. New biosorbent materials for heavy metal removal: Product development guided by active site characterization. *Water Research* 42, 2953-2962.
- Parab H., Joshi S., Shenoy N., Verma R., Lali A., Sudersanan M., 2005. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology* 96, 1241-1248.
- Parab H., Joshi S., Shenoy N., Lali A., Sarma U.S., Sudersanan M., 2008. Esterified coir pith as an adsorbent for the removal of Co(II) from aqueous solution. *Bioresource Technology* 99(6), 2083-2086.
- Parker K.E., Golovich E.C., Wellman D.M., 2013. Uranium Adsorption on Granular Activated Carbon-Batch Testing. U.S. Department of Energy, Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington 99352.
- Parsons-Moss T., Wang J., Jones S., May E., Olive D., Dai Z., Zavarin M., Kersting A.B., Zhaoc D., Nitsche H., 2014. Sorption interactions of plutonium and europium with ordered mesoporous carbon. *Journal of Materials Chemistry A2*, 11209-11221.
- Pastircakova K., 2004. Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials. *Energy Education Science and Technology* 13, 97-104.
- Patnukao P., Kongsuwan A., Pavasant P., 2008. Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Bark. *Journal of Environmental Sciences* 20, 1028-1034.
- Paulino A.L.G., Cunha A.J.D., Alfaya R.V.D.S., Alfaya A.A.D.S., 2013. Chemically Modified Natural Cotton Fiber: A Low-Cost Biosorbent for the Removal of the Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Pb(II) from Natural Water. *Desalination and Water Treatment* 52, 4223-4233.
- Pellera F.M., Giannis A., Kalderis D., Anastasiadou K., Stegmann R., Wang J.Y., Gidarakos E., 2012. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management* 96, 35-42.

- Plancque G., Moulin V., Toulhoat P., Moulin C., 2003. Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta* 478, 11-22.
- Pohl P., Schimmack W., 2006. Adsorption of radionuclides ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ) by extracted biomasses of cyanobacteria (*Nostoc carneum*, *N. insulare*, *Oscillatoria geminata* and *Spirulina laxissima*) and Phaeophyceae (*Laminaria digitata* and *L. japonica*; waste products from alginate production) at different pH. *Journal of Applied Phycology* 18, 135-143.
- Potter M.Z., 2011. Effects of Radon on Health Media Information on Environmental and Global Health
- Putra W.P., Kamari A., Yusoff S.N.M., Ishak C.F., Mohamed A., Hashim N., Isa I.M., 2014. Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Waste Materials: Adsorption and Characterisation Studies. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 4, 25-35.
- Qadeer R., Saleem M., Khalid N., 2010. Adsorption capacity of activated charcoal for lanthanide (III) ions. *The Nucleus* 47(2), 143-147.
- Rahchamani J., Mousavi H.Z., Behzad M., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Desalination* 267, 256-260.
- Ramana D.K.V., Jamuna K., Satyanarayana B., Venkateswarlu B., Rao M.M., Sehaih K., 2010. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from *Cicer arietinum*. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92, 1447-1460.
- Ramesh A., Hasegawa H., Sugimoto W., Maki T., Ueda K., 2008. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresource Technology* 99(9), 3801-3809.
- Rao M.M., Ramesh A., Rao G.P.C., Sessaiah K., 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *ceiba pentandra* hulls. *Journal of Hazardous Materials* B129, 123-129.

- Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Ralet M.C., Thibault J.F., Cloirec P.L., 2002. Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers* 49, 23-31.
- Regmi P., Moscoso J.L.G., Kumar S., Cao X., Mao J., Schafran G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management* 109, 61-69.
- Rengaraj S., Yeon J.W., Kim Y., Jung Y., Ha Y.K., Kim W.H., 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials* 143, 469-477.
- Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G., 2001. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Separation and Purification Technology* 24, 389-401.
- Roberts E.J., Rowland S.P., 1973. Removal of mercury from aqueous solution by nitrogen-containing chemically modified cotton. *Environmental Science and Technology* 7, 552-555.
- Robidillo C.J.T., Villarante N.R., Trinidad L.C., 2014. Biosorption of copper (II) by live biomasses of two indigenous bacteria isolated from copper-contaminated water. *Philippine Science Letters* 7(2) 356-371.
- Rocha S.C.S., Cavalcante J.D., Da Silva M.G.C., Pinho C.G., 2006. Influence of the drying conditions of *Sargassum* sp. alga on the bioadsorption of hexavalent chromium. *Environmental Technology* 27(9), 979-990.
- Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez M., Munoz J., 2008. Biosorption of heavy metal by *Fucus spiralis*. *Bioresource Technology* 99, 4684-4693.
- Runde W., 2000. The chemical interactions of actinides in the environment. *Los Alamos* 26, 392-411.
- Saifuddin N., Dinara S., 2012. Immobilization of *Saccharomyces Cerevisiae* onto cross-linked Chitosan coated with magnetic nanoparticles for adsorption of Uranium (VI) ions. *Advances in Natural and Applied Sciences* 6(2), 249-267.

- Sajih M., Bryan N.D., Livens F.R., Vaughan D.J., Descostes M., Phrommavanh V., Nos J., Morris K., 2014. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 146, 150-163.
- Saleem M., Afzal M., Qadeer R., Hanif J., 1992. Selective adsorption of europium on activated charcoal from aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology* 9, 1-16.
- Saleem N., Bhatti H.N., 2011. Adsorptive removal and recovery of U(VI) by citrus waste biomass. *BioResources* 6(2), 2522-2538.
- Samsuri A.W., Sadegh-Zadeh F., She-Bardan B.J., 2014. Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *Environmental Science and Technology International Journal* 11, 967-976.
- Sar P., D'Souza S.F., 2001. Biosorptive uranium uptake by a *Pseudomonas* strain: characterization and equilibrium studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(12), 1286-1294.
- Sar P., Kazy S.K., D'Souza S.F., 2004. Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent. *International Biodeterioration & Biodegradation* 54, 193-202.
- Satapathy D., Natarajan G.S., 2006. Surface modification of granular activated carbon by nitric acid for the enhancement of copper adsorption. *Indian Journal of Chemistry* 45, 2011-2016.
- Sayiner B., Acarkan N., 2014. Effect of silver, nickel and copper cyanides on gold adsorption on activated carbon in cyanide leach solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 50(1), 277-287.
- Scharer J.M., Byerley J.J., 1989. Aspects of Uranium Adsorption by Microorganisms. *Hydrometallurgy* 21, 319-329.
- Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S., 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 307-313.

- Sekomo C.B., Rousseau D.P.L., Lens P.N.L., 2012. Use of Gisenyi Volcanic Rock for Adsorptive Removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) from Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 223, 533-547.
- Semnani F., Asadi Z., Samadfam M., Sepehrian H., 2012. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate. *Annals of Nuclear Energy* 48, 21-24.
- Sepehrian H., Malekynejad A., 2011. Sorption Studies of Uranium on Mesoporous MCM-41: Effect of Synthesis Conditions. *International Journal of Industrial Chemistry* 2(2), 93-101.
- Shao D.D., Fan Q.H., Li J.X., Niu Z.W., Wu W.S., Chen Y.X., Wang X.K., 2009. Removal of Eu(III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 123(1-3), 1-9.
- Shawky S., Abdel-Geleel M., Aly A., 2005. Sorption of uranium by non-living water hyacinth roots. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265, 81-84.
- Shen W., Li Z., Liu Y., 2008. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering* 1, 27-40.
- Shi Y., Eyring E., Eldik R.V., 1998. Kinetic analysis of the complexation of aqueous lanthanide(III) ions by arsenazo III. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 6, 967-974.
- Shukla, S.R., Pai R.S., 2005. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on Modified Jute Fibres. *Bioresource Technology* 96, 1430-1438.
- Shukla P.M., Shukla S.R., 2013. Biosorption of Cu(II), Pb(II), Ni(II), and Fe(II) on Alkali Treated Coir Fibers, *Separation Science and Technology* 48, 421-428.
- Silbey R.J., Alberty R.A, Bawendi M.G, 2005. *Physical Chemistry, Fourth Edition*, John Willey & Sons.
- Skoog A.D., Holler F.J., Nieman T.A., 2005. *Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition*.



- Smith B., Amonette A., 2006. The Environmental Transport of Radium and Plutonium: a review. *IEER (Institute for Energy and Environmental Research)* 2, 1-11.
- Sobhanardakani S., Zandipak R., Parvizimosaed H., Khoei A.J., Moslemi M., Tahergorabi M., Hosseini S.M., Delfieh P., 2014. Efficiency of Chitosan for the Removal of Pb (II), Fe (II) and Cu (II) Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Toxicology* 8(26), 1145-1151.
- Sposito G., 2008. *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford: Oxford University Press, Second Edition.
- Stumm W., Morgan J.J., 1981. *Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 780 pp.
- Sud D., Mahajan G., Kaur M., 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
- Suflet D.M., Chitanu G.C., Popa V.I., 2006. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. *Reactive & Functional Polymers* 66, 1240-1249.
- Suganthi N., 2012. Fixed Bed Column Adsorption Studies for Removal of Metal Ions using Tamarind Seeds. *Coromandal Journal of Science* 1(1), 65-71.
- Surbeck H., 2000. Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films. *Applied Radiation and Isotopes* 53, 97-100.
- Takeo N., 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams-Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments.
- Tan W.T., Ooi S.T., Lee C.K., 1993. Removal of Cr(VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres. *Environmental Technology* 14, 277-282.

- Tan X., Fan Q., Wang X., Grambow B., 2009. Eu(III) sorption to TiO<sub>2</sub> (anatase and rutile): batch, XPS, and EXAFS studies. *Environmental Science and Technology* 43(9), 3115-3121.
- Tan X., Fang M., Wang X., 2010. Sorption speciation of lanthanides/actinides on minerals by TRLFS, EXAFS and DFT studies: a review. *Molecules* 15(11), 8431-8468.
- Tasaso P., 2014. Adsorption of Copper Using Pomelo Peel and Depectinated Pomelo Peel. *Journal of Clean Energy Technologies* 2(2), 154-157.
- Tatsuya G., Kanya K., Keisuke O., Katsutoshi I., Yoshinari B., 2008. Preparation of phosphorylated bacterial cellulose as an adsorbent for metal ions. *Reactive and Functional Polymers* 68, 376-383.
- Teker M., Imamoglu M., Saltabas O., 1999. Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon From Rice Hulls. *Turkish Journal of Chemistry* 23, 185-191.
- Theocharis C.R., 1993. The measurements of mesoporosity. *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids* 400, 3-18.
- Thornley P., 2006. Increasing biomass based power generation in the UK. *Energy Policy* 34, 2087-2099.
- Tien C.J., 2002. Biosorption of metal ions by freshwater algae with different surface characteristics, *Process Biochemistry* 38, 605-613.
- Tong X.J., Li J.Y., Yuan J.H., Xu R.K., 2011. Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal* 172, 828-834.
- Topal H., Atimtay A.T., Durmaz A., 2003. Olive cake combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel* 82, 1049-1056.
- Trakal L., Sigut R., Sillerova H., Faturikova D., Komarek M., 2014. Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry* 7, 43-52.
- Tsezos M., Volesky B., 1981. Biosorption of Uranium and Thorium. *Biotechnology and Bioengineering* 23, 583-604.

- Tsezos M., Keller D.M., 1983. Adsorption of Radium-226 by Biological Origin Absorbents. *Biotechnology and Bioengineering* 25, 201-215.
- Tsivoglou E.C., Bartsch A.F., Holaday D.A., Rushing D.E., 1956. Report of survey of contamination of surface waters by uranium recovery plants. U.S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, R.A. Taft Sanitary Engineering Center, Cincinnati 21, 1956.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1999. Understanding Variation in Partition Coefficient,  $K_d$  Values: The  $K_d$  Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. U.S. Environmental Protection Agency, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington D.C. 1b, 1999.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2004. Understanding Variation In Partition Coefficient,  $K_d$  Values: Review of Geochemistry and Available  $K_d$  Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Radiation and Indoor Air, Washington D.C. 3, 2004.
- Varga Z., 2007. Preparation and characterization of manganese dioxide impregnated resin for radionuclide pre-concentration. *Applied Radiation and Isotopes* 65, 1095-1100.
- Vazquez G., Antorrena G., Parajo J.C., 1987. Studies on the utilization of Pinus pinaster bark Part 2: Kinetics and yields of alkaline extractions. *Wood Science and Technology* 21, 155-166.
- Vazquez G., Antorrena G., Gonzalez-Alvarez J., Doval M.D., 1994. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinus pinaster bark. *Bioresource Technology* 48, 251-255.
- Vazquez G., Gonzalez-Alvarez J., Freire S., Opez-Lorenzo M.L., Antorrena G., 2002. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated Pinus pinaster bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology* 82, 247-251.
- Veglio F., Beolchini F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.

- Veli S., Pekey B., 2004. Removal of copper from aqueous solution by ion-exchange resins. *Fresenius Environmental Bulletin* 13(3b), 244-250.
- Vieira R.H.S.F, Volesky B., 2000. Biosorption: a solution to pollution?. *International Microbiology* 3, 17-24.
- Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., 2006. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology* 97, 1411-1419.
- Vijayaraghavan K., Yun Y.S., 2008. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26, 266-291.
- Volesky B., 2007. Biosorption and me. *Water Research* 41, 4017-4029.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology* 99, 3935-3948.
- Wang X., Xia S., Chen L., Zhao J., Chovelon J., Nicole J., 2006. Biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences* 18, 840-844.
- Wang X., Liang X., Wang Y., Wang X., Liu M., Yin D., Xia S., Zhao J., Zhang Y., 2011. Adsorption of Copper (II) onto Activated Carbons from Sewage Sludge by Microwave-induced Phosphoric Acid and Zinc Chloride Activation. *Desalination* 278, 231-237.
- Wang X., Xia L., Tan K., Zheng W., 2012. Studies on Adsorption of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Wheat Straw. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31, 566-576.
- Wang Z., Lee S.W., Catalano J.G., Lezama-Pacheco J.S., Bargar J.R., Tebo B.M., Giammar D.E., 2013. Adsorption of Uranium(VI) to Manganese Oxides: X-ray Absorption Spectroscopy and Surface Complexation Modeling. *Environmental Science and Technology* 47, 850-858.

- Wankasi D., Horsfall Jr.M., Spiff A.I., 2006. Sorption kinetics of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass. *Electronic Journal of Biotechnology* 9, 587-592.
- Wazne M., Meng X., Korfiatis G.P., Chistodoulatos Ch., 2006. Carbonate effects on hexavalent uranium removal from water by nanocrystalline titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials* 136, 47-52.
- Wei Q., Longlong T., Bo L., Jin L., Dan L., Pengcheng T., Peng L., Zhan L., Xiaolei C., Wangsuo W., 2015. Adsorption of Eu(III) on defective magnetic FeNi/RGO composites: effect of pH, ionic strength, ions and humic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303(3), 2211-2220.
- Wenming D., Xiangke W., Xiaoyan B., Aixia W., Jingzhou D., Zuyi T., 2003. Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium on alumina, bentonite and red earth: effects of pH, ionic strength, fulvic acid, and iron oxides in red earth. *Applied Radiation and Isotopes* 54, 603-610.
- Wilson K., Yang H., Seo C.W., Marshall W.E., 2006. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Bioresource Technology* 97, 2266-2270.
- Witek-Krowiak A., Szafran R.G., Modelski, S., 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination* 265, 126-134.
- Worthen A.J., Lapitsky Y., 2011. Stabilization of bioderived surfactant/polyelectrolyte complexes through surfactant conjugation to the biopolymer. *Colloid and Polymer Science* 289, 1589-1596.
- Xia L., Tan K., Wang X., Zheng W., Liu W., Deng C., 2013. Uranium Removal from Aqueous Solution by Banyan Leaves: Equilibrium, Thermodynamic, Kinetic, and Mechanism Studies. *Journal of Environmental Engineering* 139(6), 887-895.
- Xiang Q., Lee Y.Y., Pettersson P.O., Torget R.W., 2003. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α-cellulose. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 105-108, 505-514.

- Xiangke W., Wenming D., Yingchun G., Changhui W., Zuyi T., 2001. Sorption characteristics of radioeuropium on bentonite and kaolinite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250(2), 267-270.
- Xiao F., Huang J.H., 2009. Comparison of biosorbents with inorganic sorbents for removing copper(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management* 90, 3105-3109.
- Xiaojun M., Yang H., Yu L., Chen Y., Li Y., 2014. Preparation, Surface and Pore Structure of High Surface Area Activated Carbon Fibers from Bamboo by Steam Activation. *Materials* 7, 4431-4441.
- Xiaoli T., Ming F., Jiaying L., Yi L., Xiangke W., 2009. Adsorption of Eu(III) onto TiO<sub>2</sub>: Effect of pH, concentration, ionic strength and soil fulvic acid. *Journal of Hazardous Materials* 168, 458-465.
- Xiong C., Meng Y., Yao C., 2011. Characters of Kinetic and Equilibrium of Adsorption of Eu(III) by an Cation Exchange Resin. *Journal of Chemical and Engineering Data* 30(1), 97-105.
- Xu X., Cao X., Zhao L., Wang H., Yu H., Gao B., 2013. Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 358-368.
- Yang J., Volesky B., 1999. Biosorption of uranium on Sargassum biomass. *Water Research* 33, 3357-3363.
- Yang J.K., Lee S.M., Davis A.P., 2006. Effect of background electrolytes and pH on the adsorption of Cu(II)/EDTA onto TiO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science* 295(1), 14-20.
- Yang G.X., Jiang H., 2014. Amino modification of biochar for enhanced adsorption of copper ions from synthetic wastewater. *Water Research* 48, 396-405.
- Yantasee W., Lin Y., Fryxell G.E., Alford K.L., Busche B.J., 2004. Selective Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions Using Fine-Grained Activated Carbon Functionalized with Amine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43, 2759-2764.

- Yarkandi N.H., 2014. Removal of toxic copper ions using alumina. *Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 3(4), 415-431.
- Yazici H., Kiliç M., Solak M., 2008. Biosorption of copper(II) by *Marrubium globosum* subsp. *Globosum* leaves powder: Effect of chemical pretreatment. *Journal of Hazardous Materials* 151, 669-675.
- Yi Z., Yao J., Wang F., Chen F., Liu H., Yu C., 2013. Removal of uranium(VI) from aqueous solution by apricot shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295(3), 2029-2034.
- Young C.A., Taylor P.R., Anderson C.G., 2008. *Hydrometallurgy 2008: Proceedings of the Sixth International Symposium*. SME, 1186 pp.
- Zacaria R., 2002. Adsorption of several metal ions onto low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology* 36, 2067-2073.
- Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Bochevskaya Ye.G., Atanova O.V., 2013. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions. *Hydrometallurgy* 131-132, 127-132.
- Zakeri F., Noghabi K.A., Sadeghizadeh M., Kardan M.R., Masoomi F., Farshidpour M.R., Atarilar A., 2010. *Serratia* sp. ZF03: An efficient radium biosorbent isolated from hot-spring waters in high background radiation areas. *Bioresource Technology* 101, 9163-9170.
- Zarraa M.A., 1995. A study on the removal of chromium (VI) from waste solution by adsorption on to sawdust in stirred vessels. *Adsorption Science and Technology* 12, 129.
- Zenasni M.A., Benfarhi S., Merlin A., Molina S., George B., Meroufel B., 2012. Adsorption of Cu(II) on maghnite from aqueous solution: Effects of pH, initial concentration, interaction time and temperature. *Natural Science* 4(11), 856-868.
- Zhang Z., Cao X.H., Liang P., Liu Y.H., 2013. Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295, 1201-1208.

- Zhang Y., Zheng R., Zhao J., Ma F., Zhang Y., Meng Q., 2014(a). Characterization of  $H_3PO_4$  -Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution. *BioMed Research International* doi: 496878, 8 pages.
- Zhang Y., Li Z., Mahmood I.B., 2014(b). Recovery of  $NH_4^+$  by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner. *Frontiers of Environmental Science and Engineering* 8(6), 825-834.
- Zhang H., Xiong C., Liu F., Zheng X., Jiang J., Zheng Q., Yao C., 2014(c). Optimization of conditions for Cu(II) adsorption on D151 resin from aqueous solutions using response surface methodology and its mechanism study. *Water Science and Technology* 69(12), 2446-2451.
- Zhang T., Gregory K., Hammack R.W., Vidic R.D., 2014(d). Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction. *Environmental Science and Technology* 48(8), 4596-4603.
- Zhao D., Yang S., Chen S., Guo Z., Yang X., 2011. Effect of pH, ionic strength and humic substances on the adsorption of Uranium (VI) onto Na-rectorite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 287, 557-565.
- Zhou L., Shang C., Liu Z., Huang G., Adesina A.A., 2012. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins. *Journal of Colloid and Interface Science* 366, 165-172.
- Zikovsky L., 2006. Radium in drinking water in Quebec, Canada. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 267, 691-693.

### **Ελληνική Βιβλιογραφία**

- Κωνσταντίνου Μ., 2008. Μελέτη Προσρόφησης Μεταλλοϊόντων Cu(II), Eu(III) U(VI) σε βιομάζα και ανόργανα στερεά. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου.
- Καραγιάννη Μ., 1992. “Χημική Οργανολογία”. Εισαγωγικά μαθήματα, Ιωάννινα.



Μανουσάκη Γ.Ε., 1994. “Γενική και Ανόργανη Χημεία”. Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη.

Σικαλίδης Κ.Α., 1991. Προσρόφηση U, Th, Ba και Cs από ορυκτά της αργύλλου και συνθετικά ορυκτά - Εκλεκτικότητα και δέσμευση του Cs. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πολυτεχνικής Σχολής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

### **Ηλεκτρονικές Διευθύνσεις**

w<sub>1</sub>: <http://en.wikipedia.org/wiki/Europium>

w<sub>2</sub>: <http://www.ead.anl.gov/pub/doc/europium.pdf>

w<sub>3</sub>: <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>

w<sub>4</sub>: [www.relativity.li/uploads/images/F/F3\\_4.jpg](http://www.relativity.li/uploads/images/F/F3_4.jpg)

w<sub>5</sub>: <http://www.physics4u.gr/energy/biomass.html>

w<sub>6</sub>: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/44/Opuntia\\_ficusindica](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/44/Opuntia_ficusindica)

w<sub>7</sub>: <http://www.slideshare.net/vasdimit/sgs-greece-minerals-cargoes-39045347>

w<sub>8</sub>: [http://laxmi.nuc.ucla.edu:8248/M248\\_99/autorad/Scint/scint1.htm](http://laxmi.nuc.ucla.edu:8248/M248_99/autorad/Scint/scint1.htm)

w<sub>9</sub>: [http://www.elsevier.com/authoried\\_subject\\_sections/P04/IYC\\_chapters/IR\\_and\\_Raman Spectroscopy\\_9780123869845.pdf](http://www.elsevier.com/authoried_subject_sections/P04/IYC_chapters/IR_and_Raman_Spectroscopy_9780123869845.pdf)

w<sub>10</sub>: [http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007\\_s10967-010-0635-0-2](http://www.springerimages.com/Images/Chemistry/1-10.1007_s10967-010-0635-0-2)

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ****ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΩΝ**

**8.1 Παράρτημα Σχημάτων-Γραφημάτων Κεφαλαίου 4**

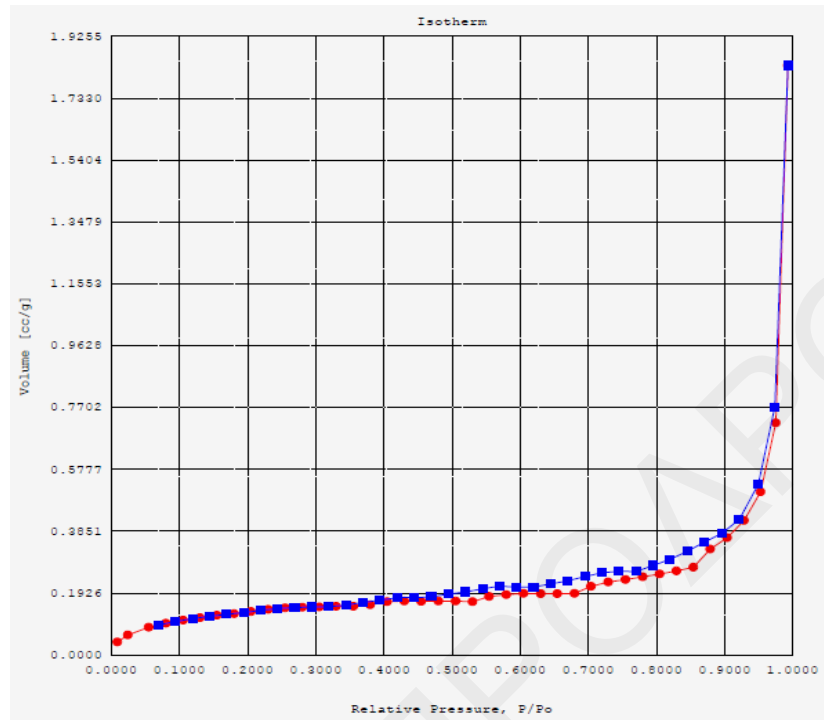
**8.2 Παράρτημα Πινάκων Κεφαλαίου 4**

**8.3 Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων-Γραφημάτων Κεφαλαίων 3 και 4**

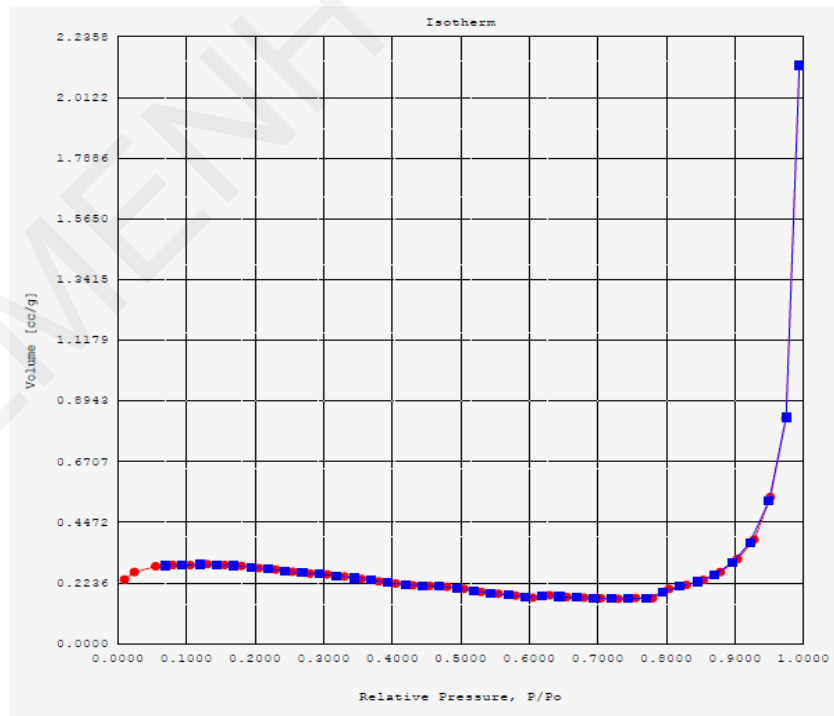
**8.4 Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων-Γραφημάτων Παραρτήματος 8.1**

**8.5 Προσδιορισμός Σφαλμάτων**

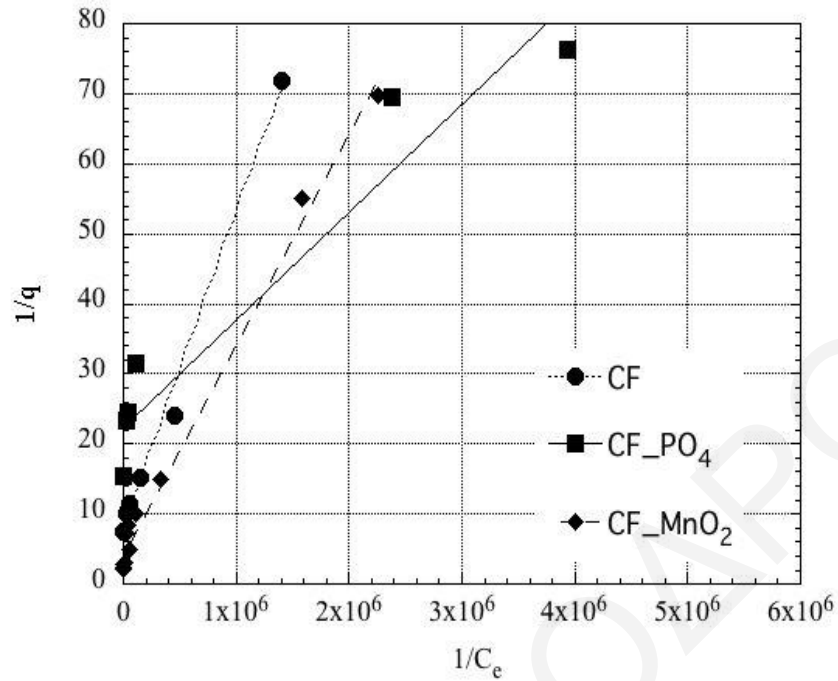
## 8.1 Παράρτημα Σχημάτων-Γραφημάτων Κεφαλαίου 4



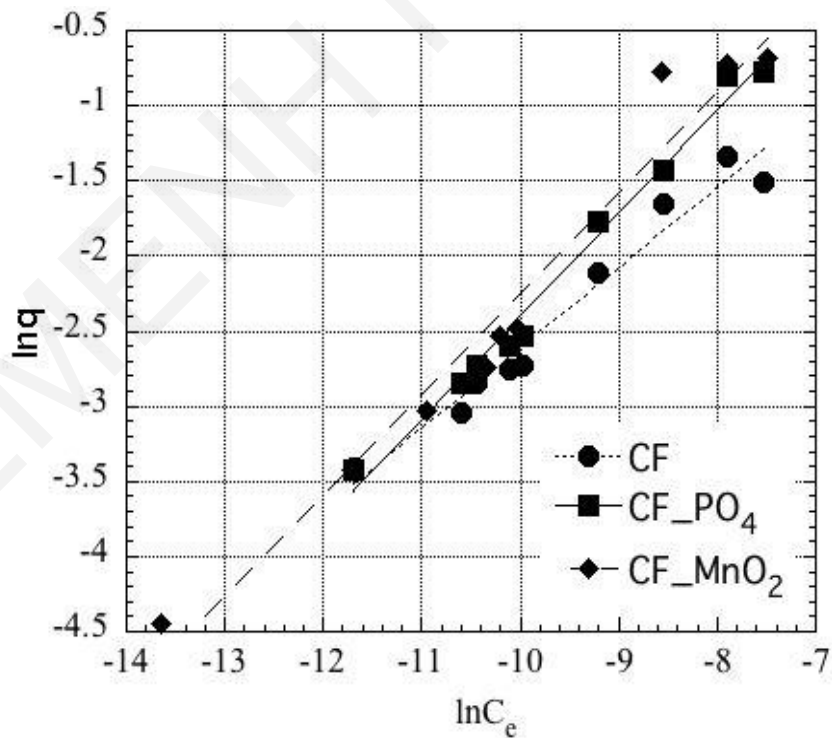
*Σχήμα 8.1: Ισόθερμος προσρόφησης μη κατεργασμένων ινών κάκτου-( $m = 0.8995$  g,  $T = 105$  °C,  $t = 17$  ώρες)*



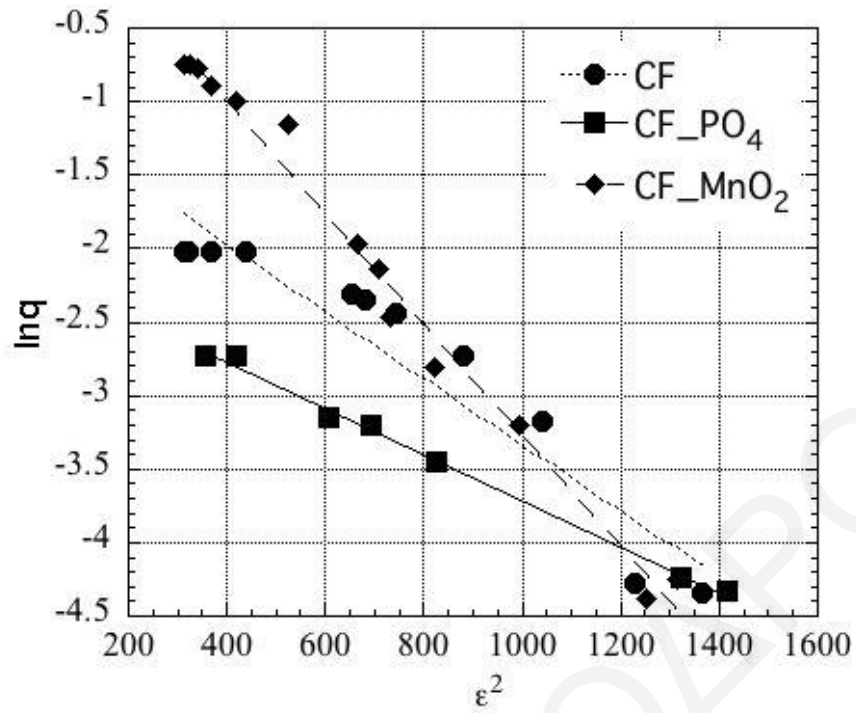
*Σχήμα 8.2: Ισόθερμος προσρόφησης ενεργοποιημένου βιοάνθρακα-( $m = 0.6828$  g,  $T = 105$  °C,  $t = 17$  ώρες)*



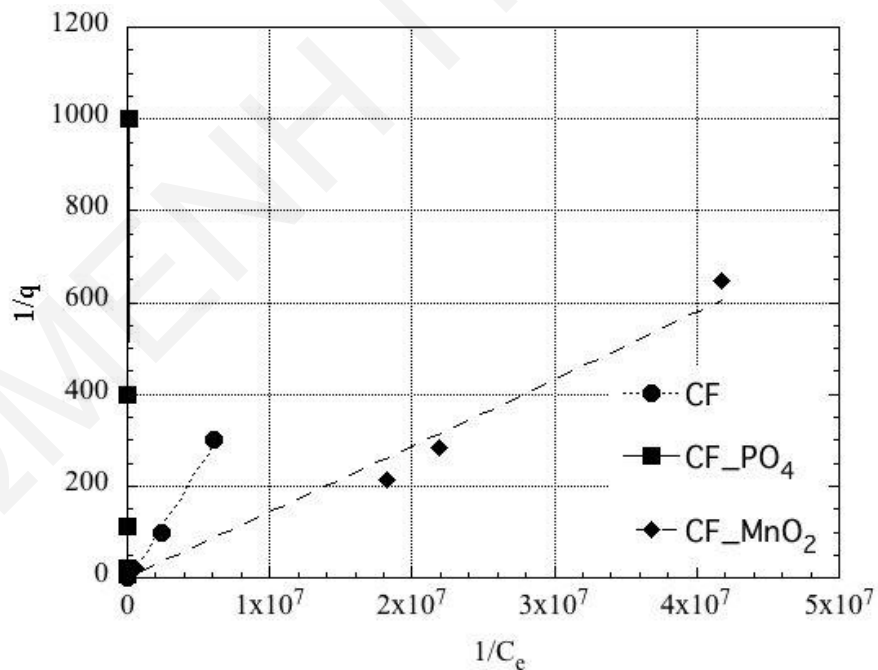
**Σχήμα 8.3:** Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση  $\text{Eu(III)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF}$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF\_PO}_4$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $\text{CF\_MnO}_2$ )



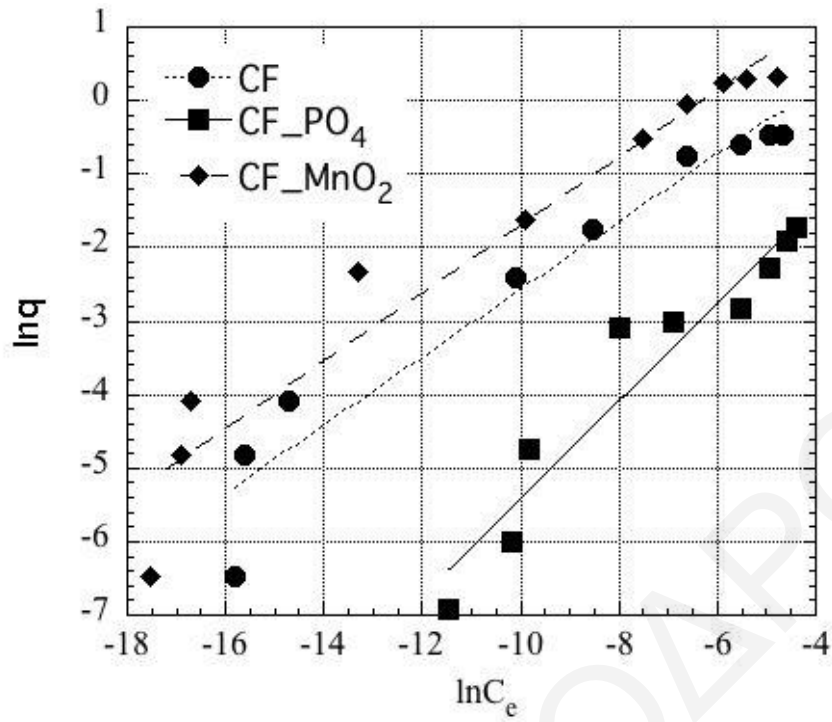
**Σχήμα 8.4:** Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση  $\text{Eu(III)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF}$ ), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου ( $\text{CF\_PO}_4$ ) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου ( $\text{CF\_MnO}_2$ )



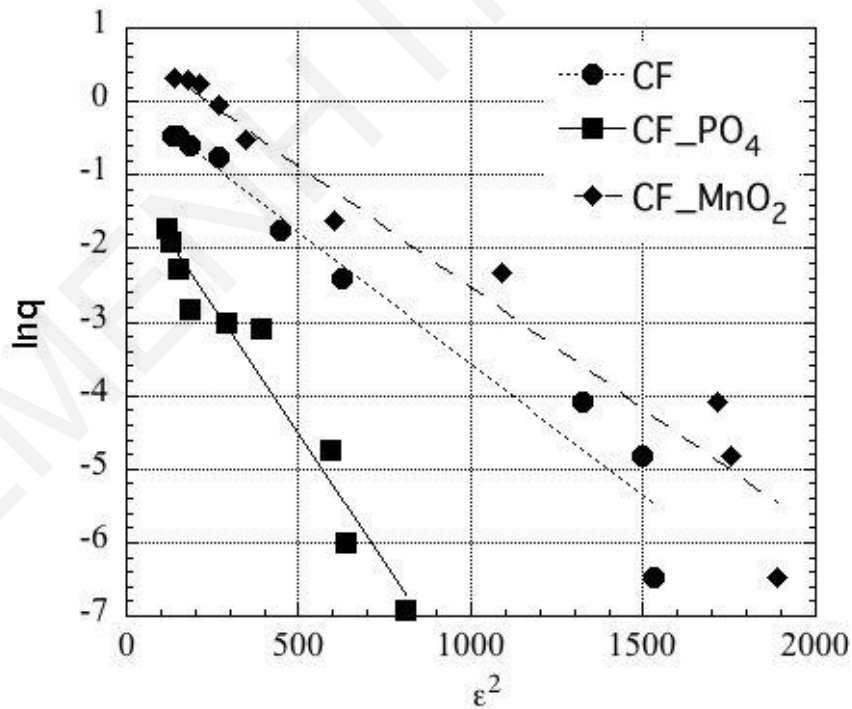
**Σχήμα 8.5:** Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση  $\text{Eu(III)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



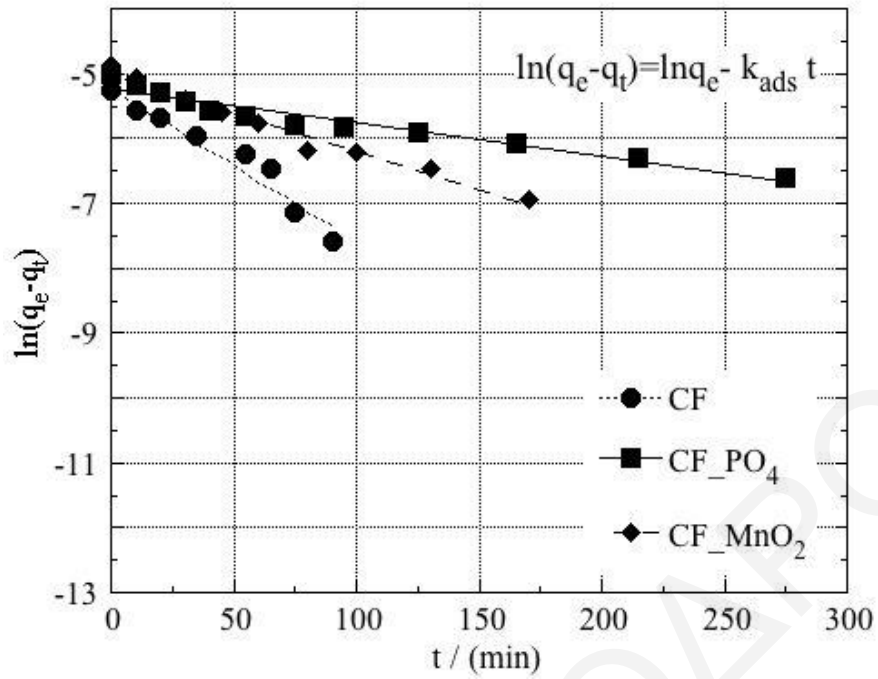
**Σχήμα 8.6:** Ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση  $\text{Cu(II)}$  σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



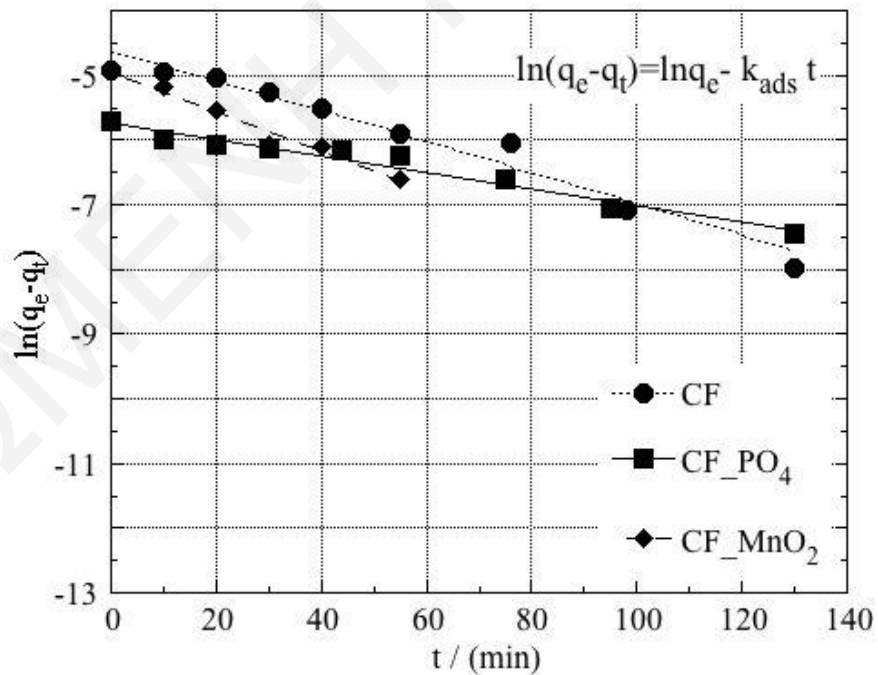
**Σχήμα 8.7:** Ισόθερμος Freundlich για την προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



**Σχήμα 8.8:** Ισόθερμος Dubinin-Radushkevich για την προσρόφηση Cu(II) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



**Σχήμα 8.9:** Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Eu(III) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)



**Σχήμα 8.10:** Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (CF), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (CF\_PO<sub>4</sub>) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (CF\_MnO<sub>2</sub>)

## 8.2 Παράρτημα Πινάκων Κεφαλαίου 4

**Πίνακας 8.1:** Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης ευρωπίου σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (*CF*), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (*CF\_PO<sub>4</sub>*) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (*CF\_MnO<sub>2</sub>*) στις ισοθέρμους *Langmuir*, *Freundlich* και *Dubinin-Radushkevich*

Μοντέλα Ισοθέρμων								
Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
$q_{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$K_L$ (l kg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$q_{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
<i>CF</i>								
0.16	1.25x10 <sup>5</sup>	0.97	5.76	2.5	0.91	0.35	14.7	0.90
<i>CF_PO<sub>4</sub></i>								
0.045	1.11x10 <sup>6</sup>	0.92	0.39	4.5	0.98	0.12	17.7	0.99
<i>CF_MnO<sub>2</sub></i>								
0.26	1.28x10 <sup>5</sup>	0.99	20.42	2	0.98	1.67	11.5	0.99



**Πίνακας 8.2:** Προσομοίωση αποτελεσμάτων προσρόφησης χαλκού σε μη κατεργασμένες ίνες κάκτου (*CF*), φωσφορυλιωμένες ίνες κάκτου (*CF\_PO<sub>4</sub>*) και επικαλυμμένες με οξείδιο του μαγγανίου ίνες κάκτου (*CF\_MnO<sub>2</sub>*) στις ισοθέρμους Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich

Μοντέλα Ισοθέρμων								
Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
$q_{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$K_L$ (l kg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$q_{\max}$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$
<i>CF</i>								
0.53	3.76x10 <sup>4</sup>	0.99	7.32	2.2	0.94	1.05	11.8	0.95
<i>CF_PO<sub>4</sub></i>								
0.13	7.71x10 <sup>2</sup>	0.98	3.41	1.5	0.92	0.36	8.6	0.95
<i>CF_MnO<sub>2</sub></i>								
1.10	9.27x10 <sup>4</sup>	0.99	18.04	2.2	0.94	2.26	12.3	0.96

### 8.3 Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων-Γραφημάτων Κεφαλαίων 3 και 4

*Πίνακας 8.3: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 3.6 - Βαθμονομήσεις UV-Vis*

Eu(III)		U(VI)	
ΔΑ	C(mol l <sup>-1</sup> )	ΔΑ	C(mol l <sup>-1</sup> )
1,49	1,67E-05	0,855	1,67E-05
1,43	1,67E-05	0,8543	1,67E-05
1,19	1,40E-05	0,8392	1,67E-05
1,06	1,20E-05	0,3487	8,33E-06
0,89	1,00E-05	0,1066	3,33E-06
0,71	8,33E-06	0,0841	3,00E-06

*Πίνακας 8.4: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 3.7 - Βαθμονόμηση ISE-Cu(II)*

Cu(II)	
E(mV)	log[Cu(II)]
137	-2,00
109	-3,00
79	-4,00
69	-4,30
50	-5,00
137	-2,00

*Πίνακας 8.5: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 3.11 - Βαθμονόμηση pH-μετρου*

pH	E(mV)
2	278
4	162
7	-11
10	-173

*Πίνακας 8.6: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.1 - Καμπύλες τιτλοδότησης πυρηνόξυλου-OC*

OC		OC_PO <sub>4</sub>		OC_MnO <sub>2</sub>	
pH	V <sub>NaOH</sub> (ml)	pH	V <sub>NaOH</sub> (ml)	pH	V <sub>NaOH</sub> (ml)
1,9	0,0	1,8	0,0	5,2	0,0
2,0	0,5	1,9	0,5	5,4	0,5
2,1	1,0	2,0	1,0	5,7	1,0
2,3	1,5	2,1	1,5	6,1	1,5
2,6	2,0	2,2	2,0	6,6	2,0
3,0	2,5	2,3	2,5	7,1	2,2
3,5	3,0	2,4	2,8	7,4	2,4
3,7	3,2	2,5	3,0	7,7	2,6
4,0	3,4	2,7	3,2	8,1	2,8
4,2	3,6	2,8	3,3	8,3	3,0
4,6	3,8	2,9	3,4	8,5	3,1
4,8	3,9	3,1	3,5	8,7	3,2
4,9	3,95	3,2	3,6	8,9	3,2
5,0	3,95	3,4	3,6	9,1	3,3
5,2	4,05	4,0	3,7	9,4	3,3
5,5	4,25	4,5	3,7	10,0	3,4
5,9	4,45	4,8	3,8	10,5	3,6
6,3	4,65	5,0	3,8	10,8	3,8
6,6	4,85	5,3	3,9	11,0	4,0
7,1	5,05	6,2	4,2	11,2	4,5
7,5	5,25	6,9	4,7	11,6	5,0
7,8	5,45	7,7	5,2	11,9	5,5
8,6	5,75	8,2	5,7		
9,3	6,05	8,8	6,2		
9,6	6,35	9,3	6,7		
10,0	6,65				
10,2	6,95				
10,3	7,25				
10,5	7,55				
10,7	7,85				
10,9	8,35				
11,1	8,85				
11,2	9,35				
11,3	10,15				

*Πίνακας 8.7: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.2 - Καμπύλες τιτλοδότησης ιών κάκτου-CF*

CF		CF_PO <sub>4</sub>		CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	V <sub>NaOH</sub> (ml)	pH	V <sub>NaOH</sub> (ml)	pH	V <sub>NaOH</sub> (ml)
2,2	0,0	1,8	0,0	3,8	0,0
2,4	0,5	1,9	0,5	4,0	0,5
2,7	1,0	1,9	1,0	4,4	1,0
3,3	1,5	2,1	1,5	4,9	1,5
3,6	1,7	2,2	1,8	5,4	1,8
3,9	1,9	2,2	2,0	5,8	2,1
4,3	2,1	2,4	2,2	6,1	2,3
4,9	2,3	2,5	2,4	6,6	2,5
5,0	2,4	2,6	2,5	7,1	2,7
5,5	2,5	2,7	2,6	7,4	2,8
6,5	2,6	2,8	2,7	7,8	2,9
6,7	2,7	3,0	2,8	8,2	3,0
7,3	2,7	3,1	2,8	8,4	3,1
8,1	2,8	3,3	2,9	8,7	3,1
8,8	2,8	4,0	2,9	8,9	3,2
9,2	2,9	4,0	2,9	9,5	3,2
9,8	3,3	4,2	3,0	9,5	3,2
9,9	3,5	4,4	3,0	9,6	3,3
10,3	4,0	4,6	3,1	9,7	3,3
10,7	4,5	5,0	3,2	9,9	3,4
11,0	5,0	5,6	3,4	10,1	3,6
11,2	5,5	6,5	3,6	10,3	3,8
11,3	6,0	7,3	3,8	10,6	4,1
		8,5	4,1	11,0	4,6
		9,4	4,3	11,2	5,1
		9,8	4,5	11,4	5,6
		10,1	4,7	11,6	6,1
		10,3	4,9	11,7	6,6
		10,5	5,1		
		10,6	5,3		
		10,7	5,5		
		10,9	5,7		
		10,9	5,9		
		11,0	6,1		
		11,1	6,3		

*Πίνακας 8.8: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.4 - Καμπύλες τιτλοδότησης-pzc CF\_MnO<sub>2</sub>*

I=0,0 M		I=0,1 M		I=1,0 M	
pH	V (ml)	pH	V (ml)	pH	V (ml)
3,2	6,6	3,3	6,6	3,3	6,6
3,7	6,0	3,8	6,0	3,7	6,0
4,2	5,5	4,2	5,5	4,0	5,5
4,8	5,0	4,7	5,0	4,4	5,0
5,4	4,5	5,2	4,5	4,7	4,5
5,8	4,3	5,5	4,3	4,9	4,3
6,2	4,1	5,9	4,1	5,1	4,1
6,7	3,9	6,3	3,9	5,4	3,9
6,9	3,8	6,5	3,8	5,6	3,8
7,2	3,7	6,8	3,7	5,8	3,7
7,7	3,6	7,1	3,6	6,1	3,6
8,0	3,6	7,2	3,6	6,2	3,6
8,2	3,5	7,4	3,5	6,4	3,5
8,5	3,5	7,5	3,5	6,8	3,5
8,9	3,4	7,9	3,4	7,2	3,4
8,9	3,4	7,8	3,4	7,2	3,4
9,0	3,4	8,1	3,4	7,4	3,3
9,1	3,3	8,3	3,3	7,6	3,1
9,2	3,3	8,5	3,1	7,8	2,8
9,3	3,1	8,6	2,8	8,0	2,5
9,4	2,8	8,9	2,5	8,5	2,0
9,6	2,5	9,3	2,0	8,9	1,5
9,9	2,0	9,8	1,5	9,3	1,0
10,1	1,5	10,2	1,0	9,5	0,5
10,2	1,0	10,5	0,5	9,7	0,0
10,3	0,5	10,7	0,0		
10,4	0,0				

**Πίνακας 8.9:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.5 - Καμπύλες τιτλοδότησης H<sub>2</sub>O, C, AC

<b>H<sub>2</sub>O</b>			
<b>pH<sub>acid</sub></b>	<b>V<sub>acid</sub> (ml)</b>	<b>pH<sub>base</sub></b>	<b>V<sub>base</sub> (ml)</b>
2,0	2,45	5,7	0,00
2,1	1,95	10,1	0,05
2,2	1,55	10,9	0,10
2,3	1,25	11,1	0,15
2,4	0,95	11,2	0,20
2,5	0,75	11,2	0,25
2,6	0,55	11,3	0,30
2,7	0,45	11,4	0,40
2,9	0,35	11,6	0,60
3,0	0,25	11,7	0,80
3,1	0,20	11,9	1,00
3,2	0,15	12,0	1,30
3,4	0,10	12,1	1,70
3,7	0,05	12,2	2,20
5,4	0,00		

<b>C</b>			
<b>pH<sub>acid</sub></b>	<b>V<sub>acid</sub> (ml)</b>	<b>pH<sub>base</sub></b>	<b>V<sub>base</sub> (ml)</b>
1,9	2,95	5,1	0,00
2,0	2,45	10,6	0,05
2,1	1,95	10,9	0,10
2,2	1,55	11,1	0,15
2,3	1,25	11,2	0,20
2,5	0,95	11,3	0,25
2,6	0,75	11,4	0,30
2,8	0,55	11,5	0,40
2,9	0,45	11,6	0,50
3,1	0,35	11,7	0,70
3,3	0,25	11,8	0,90
3,3	0,20	12,0	1,20
3,4	0,15	12,1	1,50
3,7	0,10	12,2	1,90
4,0	0,05	12,2	2,40
5,4	0,00	12,3	2,90

<b>AC</b>			
<b>pH<sub>acid</sub></b>	<b>V<sub>acid</sub> (ml)</b>	<b>pH<sub>base</sub></b>	<b>V<sub>base</sub> (ml)</b>
1,6	6,35	3,8	0,00
1,7	5,35	4,1	0,05
1,7	4,35	4,6	0,10
1,8	3,85	5,0	0,15

1,8	3,35	5,3	0,20
1,9	2,85	5,6	0,25
1,9	2,35	5,8	0,30
2,0	1,85	5,9	0,35
2,1	1,55	6,1	0,40
2,2	1,25	6,5	0,50
2,3	0,95	6,9	0,60
2,3	0,75	7,0	0,70
2,4	0,55	7,3	0,90
2,5	0,45	7,8	1,10
2,6	0,35	8,7	1,30
2,7	0,25	9,3	1,50
2,8	0,15	10,1	1,70
2,9	0,10	10,8	2,00
3,0	0,05	11,2	2,30
3,2	0,00	11,4	2,60
		11,6	3,00
		11,8	3,50
		11,9	4,00
		12,0	4,50
		12,1	5,00

*Πίνακας 8.10: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.20, 4.21, 4.22 - Eu(III), U(VI), Cu(II) - % Relative adsorption vs pH*

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.
1,0	51,17	1,0	55,78	1,1	50,205
2,2	57,32	1,9	66,30	2,3	59,008
3,2	76,34	3,0	80,88	3,2	71,801
4,5	90,82	3,2	89,37	3,7	78,713
6,0	96,46	3,4	92,47	5,3	88,755
6,1	96,58	3,8	95,80	6,0	93,260
6,2	96,66	4,0	96,56	6,4	95,564
6,6	97,00	4,3	98,80	6,9	100,00
6,9	98,50	4,7	99,35	7,4	100,00
7,5	99,40	4,8	100,00	7,5	98,865
7,6	100,00	7,3	100,00	7,6	100,00
		10,8	100,00	8,1	100,00
		11,9	100,00	9,3	100,00
				10,7	100,00

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.
2,3	9,31	2,3	13,64	2,6	18,91
2,8	28,88	2,9	39,98	3,1	41,30
3,8	38,38	3,4	60,02	3,8	72,15

4,5	49,76	3,8	77,99	4,8	100,00
5,9	69,43	4,1	81,37	5,1	100,00
6,1	78,65	4,2	83,44	5,4	100,00
6,3	95,05	4,4	99,25	6,1	100,00
6,5	88,02	4,5	100,00	6,6	100,00
6,8	77,70	4,5	100,00	7,1	100,00
6,9	71,31	4,5	100,00	7,2	100,00
7,1	63,03	4,9	89,28	7,2	100,00
7,6	41,67	5,3	86,27	7,6	89,18
7,9	42,14	6,4	83,25	7,7	60,49
9,2	24,93	8,6	53,81	7,8	72,53
				7,8	66,32
				8,1	62,28

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.
1,6	8,76	1,6	24,05	1,5	8,46
1,8	16,20	2,3	30,71	2,8	23,28
2,3	50,68	3,0	51,99	3,7	50,68
3,7	77,73	3,2	63,54	4,4	60,03
4,0	77,73	3,4	69,65	4,7	73,42
5,7	96,19	3,5	72,31	6,1	98,06
5,9	96,52	3,6	74,73	6,6	99,07
6,9	96,00	3,7	76,95	7,0	99,72
7,3	96,30	3,8	76,95	7,3	99,07
7,4	96,32	3,8	82,91	7,5	99,36
7,6	97,67	3,9	86,89	7,6	99,41
7,9	98,39	5,1	93,37	7,6	99,46
8,0	98,66	5,4	95,92	7,8	99,59
8,3	99,15	5,6	97,67		
		5,7	98,31		
		5,9	98,87		
		6,0	99,03		
		6,4	99,30		



*Πίνακας 8.11: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.23, 4.24, 4.25 - Eu(III), U(VI), Cu(II) -  $K_d$  vs pH*

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )
1,0	1571,73	1,0	1891,80	1,1	1512,33
2,2	2014,79	1,9	2950,87	2,3	2159,27
3,2	4839,90	3,0	6345,05	3,2	3819,33
4,5	14836,52	3,2	12616,02	3,7	5546,61
6,0	40848,06	3,4	18417,12	5,3	11838,99
6,2	43467,53	3,8	34252,87	6,0	20754,34
6,6	60000,00	4,0	42118,50	6,4	32312,79
6,9	98500,00	4,3	123124,29	7,5	130677,27
		4,7	228071,05		

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )
2,3	154,05	2,3	236,93	2,6	349,77
2,8	609,13	2,9	999,22	3,1	1055,29
3,8	934,35	3,4	2251,76	3,8	3886,82
4,5	1485,96	3,8	5314,10	7,6	12365,22
5,9	3406,15	4,1	6553,03	7,7	2296,43
6,1	5524,23	4,2	7559,66	7,8	3960,62
6,3	5285,11	5,3	9421,23	7,8	2953,91
6,8	5227,85	6,4	7457,87	8,1	2476,31
6,9	3727,87	8,6	1747,45		
7,1	2557,25				
7,6	1071,77				
7,9	1092,68				

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )
1,6	14,41	1,6	47,51	1,5	87,27
	2672,84	2,3	66,48	2,8	225,32
1,8	2672,84	3,0	162,42	3,7	7591,57
2,3	3923,91	3,2	261,37	4,4	15974,20
3,7	6294,17	3,4	344,19	6,1	15974,20
4,0	9150,18	3,5	391,66	6,6	23120,34
5,7	11022,59	3,6	443,69	7,0	25355,50
5,9	17522,96	3,7	500,71	7,3	27805,35
6,9		3,8	500,71		
		3,8	727,88		
		3,9	994,29		
		5,1	4526,54		

		5,4	3528,78		
		5,6	6290,00		
		5,7	10257,06		
		5,9	13079,67		
		6,0	15374,93		
		6,4	21229,17		

Πίνακας 8.12: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.27, 4.28, 4.29 - Eu(III), U(VI), Cu(II) -  $q$  vs  $C_e$

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )	$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )	$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )
0,013	3,30E-07	0,013	2,54E-07	0,014	4,44E-07
0,014	7,12E-07	0,014	4,20E-07	0,013	6,29E-07
0,042	2,20E-06	0,032	9,24E-06	0,041	2,99E-06
0,066	6,32E-06	0,041	2,45E-05	0,061	9,51E-06
0,095	2,64E-05	0,043	4,84E-05	0,085	1,81E-05
0,100	3,35E-05	0,065	2,57E-04	0,118	2,16E-05
0,133	2,12E-04	0,065	4,93E-04	0,140	3,00E-05
0,130	4,40E-04			0,317	9,53E-05
0,130	7,10E-04			0,367	2,56E-04
0,130	8,00E-04			0,410	4,27E-04
				0,462	5,92E-04
				0,472	6,92E-04
				0,470	8,04E-04

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )	$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )	$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )
0,013	3,71E-07	0,013	2,26E-07	0,009	2,77E-06
0,033	8,00E-06	0,032	8,41E-06	0,022	1,53E-05
0,048	1,83E-05	0,058	2,47E-05	0,032	2,86E-05
0,058	3,63E-05	0,065	2,90E-05	0,059	3,54E-05
0,063	4,79E-05	0,074	4,05E-05	0,061	4,94E-05
0,065	5,63E-05	0,079	4,72E-05	0,255	1,30E-04
0,121	2,19E-04	0,170	1,00E-04	0,387	2,42E-04
0,191	3,73E-04	0,238	1,94E-04	0,452	3,99E-04
0,222	5,52E-04	0,459	5,41E-04	0,462	6,05E-04
0,261	7,26E-04	0,460	5,79E-04		

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
q (mol kg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mol l <sup>-1</sup> )	q (mol kg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mol l <sup>-1</sup> )	q (mol kg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mol l <sup>-1</sup> )
0,002	1,37E-07	0,000	1,03E-05	0,002	2,39E-08
0,008	1,65E-07	0,002	3,74E-05	0,008	4,55E-08
0,017	4,14E-07	0,009	5,41E-05	0,017	5,47E-08
0,091	4,10E-05	0,046	3,40E-04	0,097	1,64E-06
0,173	1,96E-04	0,049	1,02E-03	0,195	4,93E-05
0,467	1,35E-03	0,059	4,07E-03	0,588	5,38E-04
0,551	4,07E-03	0,102	7,06E-03	0,959	1,35E-03
0,618	7,06E-03	0,147	1,02E-02	1,255	2,82E-03
0,621	9,31E-03	0,177	1,23E-02	1,348	4,46E-03
				1,384	8,49E-03

*Πίνακας 8.13: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.30, 4.31, 4.32 – Ισόθερμοι Προσρόφησης Langmuir, Freundlich και DR για το U(VI)*

Langmuir U(VI)-CF		Langmuir U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		Langmuir U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
1/q	1/C <sub>e</sub>	1/q	1/C <sub>e</sub>	1/q	1/C <sub>e</sub>
3,84	1376,79	2,18	1847,58	2,17	5191,99
4,50	1812,45	4,20	5160,10	9,82	21663,17
5,23	2684,38	5,88	10000,00	11,91	22724,86
8,26	4560,77	12,61	21207,97	12,58	27027,29
15,27	17750,61	13,46	24713,03	15,49	31274,89
15,82	20897,98	15,38	34477,22		
17,23	27539,88				

Freundlich U(VI)-CF		Freundlich U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		Freundlich U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
lnq	lnC <sub>e</sub>	lnq	lnC <sub>e</sub>	lnq	lnC <sub>e</sub>
-1,50	-7,52	-0,78	-7,52	-0,72	-7,89
-1,35	-7,90	-0,80	-7,90	-0,69	-7,48
-1,65	-8,55	-1,43	-8,55	-0,77	-8,55
-2,11	-9,21	-1,77	-9,21	-2,48	-10,03
-2,73	-9,96	-2,53	-9,96	-2,53	-10,20
-2,76	-10,12	-2,60	-10,12	-2,74	-10,35
-2,85	-10,45	-2,73	-10,45	-3,03	-10,94
-3,05	-10,61	-2,85	-10,61	-3,42	-11,72
-3,41	-11,69	-3,43	-11,69	-4,45	-13,64

DR U(VI)-CF		DR U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		DR U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
lnq	ε <sup>2</sup>	lnq	ε <sup>2</sup>	lnq	ε <sup>2</sup>
-1,35	320,71	-0,80	383,33	-0,69	343,35
-1,50	345,56	-0,78	347,33	-0,72	382,07
-1,65	382,67	-1,43	448,61	-0,77	449,26
-2,11	435,75	-1,77	520,73	-2,48	617,68
-2,73	587,63	-2,53	609,20	-2,53	639,22
-2,76	607,40	-2,60	628,05	-2,74	657,63
-2,85	641,57	-2,73	670,08	-3,03	735,08
-3,05	730,47	-2,85	690,59	-3,42	842,59
-3,41	845,46	-3,43	838,30		

*Πίνακας 8.14: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.33, 4.34, 4.35 - Eu(III), U(VI), Cu(II) - % Relative adsorption vs I*

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.	I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.	I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.
0,001	88,20	0,0	100,00	0,0	93,36
0,1	91,88	0,1	88,62	0,1	80,88
0,5	92,88	0,5	79,06	0,5	93,81
0,7	97,70	0,7	82,22	0,7	93,47
1,0	100,00	1,0	83,73	1,0	97,49

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.	I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.	I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.
0,001	77,33	0,001	95,20	0,001	71,21
0,01	80,90	0,01	90,00	0,01	80,06
0,1	94,54	0,1	84,38	0,1	78,36
0,5	96,05	0,5	80,00	0,5	81,00
0,7	100,00	0,7	75,00	0,7	81,00
1,0	100,00	1,0	73,47	1,0	78,34

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.	I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.	I (mol l <sup>-1</sup> )	% Rel. ads.
0,001	99,86	0,001	95,36	0,001	100,00
0,01	99,84	0,01	91,83	0,01	99,99
0,1	99,80	0,1	74,68	0,1	99,90
0,5	99,75	0,5	55,43	0,5	99,48

0,7	99,75	0,7	47,61	0,7	99,38
1,0	99,38	1,0	43,20	1,0	99,43

**Πίνακας 8.15:** Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.37, 4.38, 4.39 - Eu(III), U(VI), Cu(II) - % Relative adsorption vs m

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.
0,005	100,00	0,005	86,18	0,005	100,00
0,007	100,00	0,007	90,41	0,007	100,00
0,009	100,00	0,009	90,61	0,009	100,00
0,01	96,01	0,01	93,23	0,01	100,00
0,03	80,95	0,03	100,00	0,03	100,00
0,05	75,07	0,05	100,00	0,05	100,00
0,1	68,05	0,1	100,00	0,1	100,00
0,2	53,54	0,2	100,00	0,2	100,00

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.
0,005	78,34	0,005	63,32	0,005	33,98
0,007	70,74	0,007	67,74	0,007	48,93
0,009	66,61	0,009	75,83	0,009	44,89
0,01	62,28	0,01	74,61	0,01	50,82
0,03	58,24	0,03	82,22	0,03	74,23
0,05	57,86	0,05	92,48	0,05	95,96
0,1	52,40	0,1	92,29	0,1	96,99
0,2	40,46	0,2	93,98	0,2	100,00

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.
0,005	65,73	0,005	67,23	0,005	70,93
0,007	70,93	0,007	75,79	0,007	84,96
0,009	80,75	0,009	82,91	0,009	90,04
0,01	82,27	0,01	92,07	0,01	94,85
0,03	96,86	0,03	96,00	0,03	99,34
0,05	97,10	0,05	99,35	0,05	99,49
0,1	99,49	0,1	99,78	0,1	99,93

**Πίνακας 8.16:** Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.40, 4.41, 4.42 - Eu(III), U(VI), Cu(II) - % Relative adsorption vs time

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
time (min)	% Rel. ads.	time (min)	% Rel. ads.	time (min)	% Rel. ads.
0	62,89	0	46,46	0	41,23
10	72,04	10	53,95	10	50,55
20	75,10	20	57,70	20	58,87
35	80,36	30	62,52	30	62,07
55	84,63	40	65,89	45	67,78
65	87,41	55	67,78	60	71,77
75	92,43	75	70,39	80	78,85
90	94,26	95	71,90	100	79,06
105	95,63	125	73,18	130	82,22
135	97,66	165	76,31	170	86,00
150	97,66	215	79,13	220	90,20
160	97,66	275	82,46	270	92,47
		335	85,76		
		455	88,96		
		575	91,51		

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
time (min)	% Rel. ads.	time (min)	% Rel. ads.	time (min)	% Rel. ads.
0	4,67	0	45,66	0	14,47
10	5,70	10	54,53	10	31,19
20	12,79	20	56,86	20	51,07
30	26,89	30	58,36	30	70,12
40	41,74	44	59,29	40	74,87
55	56,68	55	61,16	55	81,05
76	60,78	75	67,97	75	92,34
98	78,06	95	73,67	95	96,73
130	83,85	130	76,94	130	98,24
175	87,86	175	82,35		
225	95,42	225	83,75		
265	97,12	265	85,27		

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
time (min)	% Rel. ads.	time (min)	% Rel. ads.	time (min)	% Rel. ads.
0	38,94	0	7,88	0	95,98
1	62,72	10	15,13	1	96,84
5	68,37	30	21,82	5	97,88
10	70,87	50	33,65	10	98,20

20	73,17	80	38,88	20	99,05
30	75,28	130	48,13	30	99,31
40	77,24	180	52,21	40	99,54
50	80,69	190	55,98	50	99,69
60	83,62	230	59,45	60	99,74
70	84,91	270	62,64	70	99,76
80	86,10			80	99,79
90	88,21			90	99,84
110	90,00			100	99,85
130	93,37			110	99,86
150	95,60				
170	96,84				
190	97,72				
200	98,07				
210	98,22				

**Πίνακας 8.16:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.43 - Κινητική Lagergren προσρόφησης Cu(II) σε ίνες κάκτου

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)
-4,73	0	-4,84	0	-7,42	0
-5,24	1	-4,98	10	-7,67	1
-5,42	5	-5,13	30	-8,10	5
-5,50	10	-5,48	50	-8,27	10
-5,59	20	-5,68	80	-8,99	20
-5,68	30	-6,17	130	-9,38	30
-5,77	40	-6,68	180	-9,91	40
-5,95	50	-6,95	190	-10,55	50
-6,13	60	-7,68	230	-10,86	60
-6,22	70			-11,04	70
-6,32	80			-11,46	80
-6,51	90			-12,51	90
-6,70	110				
-7,23	130				
-7,85	150				

**Πίνακας 8.17:** Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 4.45, 4.46, 4.47 - Θερμοδυναμική προσρόφησης Eu(III), U(VI), Cu(II) - logK<sub>d</sub> vs 1/T

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
logK <sub>d</sub>	1/T	logK <sub>d</sub>	1/T	logK <sub>d</sub>	1/T
5,13	0,00347	6,08	0,00352	5,24	0,00331
5,48	0,00334	6,31	0,00333	5,44	0,00323
5,51	0,00330	6,56	0,00327	5,39	0,00313

5,63	0,00326	7,36	0,00322	6,39	0,00305
5,70	0,00319	7,59	0,00316		

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
logK <sub>d</sub>	1/T	logK <sub>d</sub>	1/T	logK <sub>d</sub>	1/T
4,14	0,0035	3,83	0,0035	3,65	0,0034
4,27	0,0034	3,94	0,0034	4,25	0,0032
4,35	0,0032	4,30	0,0032	4,55	0,0031
4,54	0,0031	4,41	0,0031		
5,20	0,0030	4,50	0,0029		

Cu(II)-CF		Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
logK <sub>d</sub>	1/T	logK <sub>d</sub>	1/T	logK <sub>d</sub>	1/T
3,74	0,0035	2,59	0,0035	4,37	0,0035
3,68	0,0034	2,62	0,0034	4,66	0,0034
4,19	0,0032	3,21	0,0031	5,04	0,0032
4,46	0,0030	3,22	0,0030	6,04	0,0030
4,66	0,0029	3,32	0,0029	6,05	0,0029

*Πίνακας 8.18: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.54 - Cu(II) - % Relative adsorption vs pH*

Cu(II)	
pH	% Rel. ads.
1,6	8,49
2,1	16,27
3,0	46,28
3,5	75,83
3,9	84,50
4,2	88,12
4,8	92,38
5,9	95,11
6,2	98,59
6,3	99,51



**Πίνακας 8.19:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.55 - Cu(II) -  $\log K_d$  vs pH

Cu(II)	
pH	$\log K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )
1,6	2,14
2,1	2,46
3,0	3,11
3,5	3,67
3,9	3,91
4,2	4,05
4,8	4,26
5,9	4,46
6,2	5,02
6,3	5,49

**Πίνακας 8.20:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.55 - Cu(II) - q vs C<sub>e</sub>

pH=3		pH=6,5	
q (mol kg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mol l <sup>-1</sup> )	q (mol kg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mol l <sup>-1</sup> )
0,001	1,22E-05	0,009	2,08E-08
0,009	1,90E-05	0,042	4,82E-08
0,015	3,53E-05	0,026	5,25E-08
0,077	2,48E-04	0,227	9,93E-07
0,138	6,56E-04	0,484	1,17E-06
0,226	2,47E-03	1,327	4,90E-06
0,267	4,60E-03	2,313	1,39E-05
0,348	5,99E-03		
0,454	7,82E-03		

**Πίνακας 8.21:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.58 - Ισόθερμοι Προσρόφησης Langmuir, Freundlich και DR

Langmuir - pH=3		Langmuir - pH=6,5	
1/q	1/C <sub>e</sub>	1/q	1/C <sub>e</sub>
2,20	127,90	0,43	71798,87
2,87	166,81	2,06	851153,06
3,74	217,55	4,40	1006913,99
4,43	404,29	39,09	19064472,49
7,25	1525,43	116,54	48044170,14
13,07	4039,29		
66,32	28322,64		
106,46	52633,35		

Freundlich - pH=3		Freundlich - pH=6,5	
lnq	lnC <sub>e</sub>	lnq	lnC <sub>e</sub>
-0,79	-4,85	-4,76	-17,69
-1,05	-5,12	-3,67	-16,76
-1,32	-5,38	-3,16	-16,85
-1,49	-6,00	-1,48	-13,82
-1,98	-7,33	-0,72	-13,65
-2,57	-8,30	0,28	-12,23
-4,19	-10,25	0,59	-11,02
-4,67	-10,87	0,84	-11,18

DR - pH=3		DR - pH=6,5	
lnq	ε <sup>2</sup>	lnq	ε <sup>2</sup>
-0,79	144,93	0,84	767,47
-1,05	161,09	0,59	745,40
-1,32	178,14	0,35	712,88
-1,49	221,32	0,28	917,52
-1,98	329,87	-0,72	1144,44
-2,57	423,29	-1,48	1172,79
-4,19	645,09	-3,16	1742,27
-4,67	725,44	-3,67	1724,94

*Πίνακας 8.22: Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.59 - Cu(II) - Relative adsorption vs I*

pH=3		pH=6,5	
I (M)	% Rel. ads.	I (M)	% Rel. ads.
0,001	65,43	0,001	99,89
0,01	62,24	0,01	99,90
0,1	54,92	0,1	99,78
0,5	41,21	0,5	99,17
0,7	37,00	0,7	98,73
1,0	29,82	1,0	98,37

**Πίνακας 8.23:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.60 - Cu(II) - % Relative adsorption vs m

pH=3		pH=6,5	
m (g)	% Rel. ads.	m (g)	% Rel. ads.
0,005	46,19	0,005	98,84
0,007	50,75	0,007	99,17
0,009	54,92	0,009	99,35
0,01	65,43	0,01	99,45
0,03	71,04	0,03	99,87
0,05	75,74	0,05	99,96

**Πίνακας 8.24:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.61 - Cu(II) - % Relative adsorption vs t - Κινητική Lagergren

pH=3		pH=6,5	
t (min)	% Rel. ads.	t (min)	% Rel. ads.
0	8,74	0	100,00
5	16,72	1	96,55
10	24,01	5	96,55
21	36,71	10	96,55
31	47,30	20	96,55
40	51,91	30	96,55
53	51,91	40	96,55
65	56,11	50	96,55
90	59,95	60	96,55
130	63,45	70	96,55
180	63,45	80	96,55
		90	96,55
		120	96,55
		150	96,55
		180	96,55
pH=3		pH=6,5	
ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)
-2,54	0	-2,19	30
-2,54	5	-2,17	40
-2,70	10	-2,16	50
-2,87	21	-2,15	60
-3,26	31	-2,14	70
-3,52	40	-2,13	80
-3,86	53	-2,12	90

-4,10	65	-2,12	120
-4,55	90	-2,12	150
-5,29	130	-2,11	180

**Πίνακας 8.25:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.63 - Θερμοδυναμική προσρόφησης Cu(II) -  $\log K_d$  vs  $1/T$

pH=3		pH=6,5	
$\log K_d$	$1/T$	$\log K_d$	$1/T$
2,41	0,0033	4,20	0,0035
2,38	0,0032	4,55	0,0033
2,34	0,0031	4,62	0,0030
2,35	0,0029	5,10	0,0029

**Πίνακας 8.26:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.66 - Ισόθερμος προσρόφησης Eu(III) - Υλικά σύγκρισης -  $q$  vs  $C_e$

OC_MnO <sub>2</sub>		AC	
$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )	$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )
0,011	1,53E-06	0,01	0,00E+00
0,029	1,06E-05	0,05	0,00E+00
0,041	2,27E-05	0,07	2,33E-06
0,058	3,64E-05	0,11	4,20E-06
0,076	3,96E-05	0,13	4,58E-06
0,069	5,42E-05	0,14	6,19E-06
0,220	1,53E-04	0,40	3,15E-05
0,384	2,44E-04	0,67	5,66E-05
0,372	4,94E-04	0,89	6,40E-05
0,372	6,52E-04	1,21	9,21E-05

**Πίνακας 8.27:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.67 - Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) - Υλικά σύγκρισης -  $q$  vs  $C_e$

OC_MnO <sub>2</sub>		AC	
$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )	$q$ (mol kg <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mol l <sup>-1</sup> )
0,010	2,43E-06	0,042	2,24E-06
0,022	1,54E-05	0,069	4,12E-06
0,037	2,55E-05	0,102	6,87E-06
0,038	4,99E-05	0,143	1,36E-05
0,053	5,49E-05	0,404	3,09E-05
0,057	6,20E-05	0,660	5,99E-05
0,170	1,20E-04	0,939	7,37E-05

0,431	2,62E-04	1,211	9,28E-05
0,539	3,40E-04		
0,568	5,21E-04		

**Πίνακας 8.28:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.68 - Ισόθερμος προσρόφησης Cu(II) - Υλικά σύγκρισης - q vs C<sub>e</sub>

OC_MnO <sub>2</sub>	
q (mol kg <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mol l <sup>-1</sup> )
0,004	2,61E-08
0,009	2,82E-08
0,018	5,15E-08
0,078	1,02E-07
0,165	3,96E-07
0,473	1,28E-05
0,733	9,82E-05
0,921	6,01E-04
0,988	1,87E-03
1,008	3,47E-03

**Πίνακας 8.29:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.69 - Ra(II) - % Relative adsorption vs pH

Ra(II)-OC		Ra(II)-OC_PO <sub>4</sub>		Ra(II)-OC_MnO <sub>2</sub>	
pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.	pH	% Rel. ads.
1,4	0,25	1,5	10,10	1,0	15,80
2,5	32,51	2,3	44,48	1,8	24,87
2,7	35,60	2,5	59,48	4,3	62,52
4,3	68,38	2,8	75,10	5,4	72,42
4,7	82,69	3,3	54,28	7,0	85,13
4,9	90,99	3,5	81,63	7,3	75,84
5,0	85,95	3,8	92,11	7,8	45,50
5,1	82,73	3,8	89,43	8,1	35,22
5,3	85,96	4,4	93,81	8,2	41,67
5,4	82,10	4,9	91,10	8,4	37,18
6,5	82,30	5,0	91,10		

**Πίνακας 8.30:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.71 -  $Ra(II) - K_d$  vs  $pH$ 

Ra(II)-OC		Ra(II)-OC_PO <sub>4</sub>		Ra(II)-OC_MnO <sub>2</sub>	
pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )	pH	$K_d$ (l kg <sup>-1</sup> )
2,70	21,18	1,5	6,74	1,0	11,26
0,90	20,39	2,3	48,06	1,8	19,86
2,50	28,91	2,5	88,08	4,3	100,10
4,30	129,78	2,8	180,95	5,4	157,54
5,40	230,82	3,5	266,65	7,0	188,34
5,30	223,09	3,8	700,86	7,8	50,10
6,50	279,03	3,8	507,79	8,1	32,63
		4,4	908,65	8,2	42,86
				8,4	35,51

**Πίνακας 8.31:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.72 -  $Ra(II)$  - % Relative adsorption vs  $[Na^+]$ 

Ra(II)-OC		Ra(II)-OC_PO <sub>4</sub>		Ra(II)-OC_MnO <sub>2</sub>	
$[Na^+]$	% Rel. ads.	$[Na^+]$	% Rel. ads.	$[Na^+]$	% Rel. ads.
0,00	90,99	0,00	92,11	0,00	85,13
0,01	83,58	0,10	62,13	0,01	80,21
0,07	78,19	0,50	19,31	0,10	80,01
0,10	68,59	1,00	11,94	0,50	76,85
0,50	67,02			1,00	75,12
1,00	54,14				

**Πίνακας 8.32:** Πρωτογενή δεδομένα Σχήματος 4.73 -  $Ra(II)$  - % Relative adsorption vs  $[Ca^{2+}]$ 

Ra(II)-OC		Ra(II)-OC_PO <sub>4</sub>		Ra(II)-OC_MnO <sub>2</sub>	
$[Ca^{2+}]$	% Rel. ads.	$[Ca^{2+}]$	% Rel. ads.	$[Ca^{2+}]$	% Rel. ads.
0,00	90,99	0,00	93,81	1,00E-04	96,95
1,00E-04	89,01	1,00E-04	93,53	3,00E-04	100,00
3,00E-04	87,64	3,00E-04	90,23	5,00E-04	100,00
5,00E-04	87,07	5,00E-04	85,65	1,00E-03	100,00
7,00E-04	86,36	7,00E-04	82,23	3,00E-03	100,00
1,00E-03	84,64	1,00E-03	72,03		
3,00E-03	83,90	3,00E-03	58,54		

### 8.4 Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων-Γραφημάτων Παραρτήματος 8.1

*Πίνακας 8.33: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 8.3, 8.4, 8.5 - Ισόθερμοι Προσρόφησης Langmuir, Freundlich και DR για το Eu(III)*

Langmuir Eu(III)-CF		Langmuir Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Langmuir Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
1/q	1/C <sub>e</sub>	1/q	1/C <sub>e</sub>	1/q	1/C <sub>e</sub>
7,54	4726,76	15,40	3895,38	2,12	1445,00
7,56	2274,46	15,40	2029,24	2,13	1243,41
7,57	1408,73	23,43	20643,90	2,16	1689,07
7,58	1250,00	24,59	40858,51	2,44	2343,00
10,02	29876,71	31,59	108221,06	2,73	3913,73
10,49	37818,96	69,59	2383524,59	3,16	10496,50
11,43	59919,64	76,23	3929594,59	5,00	55167,90
15,26	158123,98			7,14	33333,33
23,98	455070,42			8,50	46341,04
71,78	1404782,61			10,00	105130,15
				15,00	334626,01
				55,00	1589016,39
				69,76	2254186,05

Freundlich Eu(III)-CF		Freundlich Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Freundlich Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
lnq	lnC <sub>e</sub>	lnq	lnC <sub>e</sub>	lnq	lnC <sub>e</sub>
-2,02	-8,46	-2,73	-8,27	-0,76	-7,13
-2,30	-10,30	-2,73	-7,62	-0,75	-7,28
-2,35	-10,54	-3,15	-9,94	-0,77	-7,43
-2,44	-11,00	-3,20	-10,62	-0,89	-7,76
-2,73	-11,97	-3,45	-11,59	-1,00	-8,27
-3,18	-13,03	-4,24	-14,68	-1,15	-9,26
-4,27	-14,16	-4,33	-15,18	-1,97	-10,41
-4,34	-14,92			-2,14	-10,74
				-2,46	-10,92
				-2,80	-11,56
				-3,21	-12,72
				-4,38	-14,28
				-4,25	-14,63

DR Eu(III)-CF	DR Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>	DR Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>
---------------	-------------------------------	--------------------------------

$\ln q$	$\varepsilon^2$	$\ln q$	$\varepsilon^2$	$\ln q$	$\varepsilon^2$
-2,02	439,46	-2,73	356,04	-0,75	325,02
-2,02	366,78	-2,73	419,60	-0,76	311,74
-2,02	322,75	-3,15	605,91	-0,77	339,10
-2,02	312,20	-3,20	692,04	-0,89	369,60
-2,30	651,83	-3,45	824,83	-1,00	420,07
-2,35	682,00	-4,24	1323,57	-1,15	526,22
-2,44	742,85	-4,33	1415,23	-1,97	665,76
-2,73	879,68			-2,14	708,55
-3,18	1041,89			-2,46	731,73
-4,27	1229,98			-2,80	820,71
-4,34	1367,13			-3,21	993,30
				-4,25	1313,53
				-4,38	1251,48

*Πίνακας 8.34: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 8.6, 8.7, 8.8 - Ισόθερμοι Προσρόφησης Langmuir, Freundlich και DR για το Cu(II)*

<b>Langmuir Cu(II)-CF</b>		<b>Langmuir Cu(II)-CF_PO<sub>4</sub></b>		<b>Langmuir Cu(II)-CF_MnO<sub>2</sub></b>	
<b>1/q</b>	<b>1/C<sub>e</sub></b>	<b>1/q</b>	<b>1/C<sub>e</sub></b>	<b>1/q</b>	<b>1/C<sub>e</sub></b>
1,61	107,43	5,64	81,54	5,72	1,18E+02
1,62	141,56	6,78	98,00	5,74	2,24E+02
1,81	245,75	9,80	141,56	4,80	3,55E+02
2,14	740,69	17,01	245,75	6,04	7,41E+02
5,78	5106,52	20,49	975,93	6,70	1,86E+03
11,00	24372,70	21,71	2941,42	11,13	2,03E+04
99,39	2417185,84	113,50	18497,76	20,33	6,09E+05
300,39	6061656,69	400,76	26719,71	215,13	1,83E+07
		1000,00	96788,89	285,42	2,20E+07
				646,76	4,18E+07

<b>Freundlich Cu(II)-CF</b>		<b>Freundlich Cu(II)-CF_PO<sub>4</sub></b>		<b>Freundlich Cu(II)-CF_MnO<sub>2</sub></b>	
<b><math>\ln q</math></b>	<b><math>\ln C_e</math></b>	<b><math>\ln q</math></b>	<b><math>\ln C_e</math></b>	<b><math>\ln q</math></b>	<b><math>\ln C_e</math></b>
-0,48	-4,68	-1,73	-4,40	0,32	-4,77
-0,48	-4,95	-1,91	-4,58	0,30	-5,41
-0,60	-5,50	-2,28	-4,95	0,23	-5,87
-0,76	-6,61	-2,83	-5,50	-0,04	-6,61
-1,75	-8,54	-3,02	-6,88	-0,53	-7,53
-2,40	-10,10	-3,08	-7,99	-1,63	-9,92



-4,08	-14,70	-4,73	-9,83	-2,33	-13,32
-4,82	-15,62	-5,99	-10,19	-4,08	-16,72
-6,48	-15,80	-6,91	-11,48	-4,82	-16,90
				-6,47	-17,55

DR Cu(II)-CF		DR Cu(II)-CF_PO <sub>4</sub>		DR Cu(II)-CF_MnO <sub>2</sub>	
lnq	ε <sup>2</sup>	lnq	ε <sup>2</sup>	lnq	ε <sup>2</sup>
-0,48	134,80	-1,73	119,56	0,32	140,09
-0,48	151,00	-1,91	129,61	0,30	180,11
-0,60	186,25	-2,28	151,00	0,23	211,86
-0,76	268,11	-2,83	186,25	-0,04	268,11
-1,75	447,52	-3,02	290,93	-0,53	347,82
-2,40	626,33	-3,08	391,58	-1,63	603,74
-4,08	1326,10	-4,73	592,60	-2,33	1088,93
-4,82	1497,18	-5,99	637,78	-4,08	1716,18
-6,48	1532,65	-6,91	809,02	-4,82	1754,14
				-6,47	1890,24

*Πίνακας 8.35: Πρωτογενή δεδομένα Σχημάτων 8.9, 8.10 - Κινητική Lagergren προσρόφησης Eu(III) και U(VI) σε ίνες κάκτου*

Eu(III)-CF		Eu(III)-CF_PO <sub>4</sub>		Eu(III)-CF_MnO <sub>2</sub>	
ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)
-5,26	0	-5,00	0	-4,87	0
-5,56	10	-5,18	10	-5,07	10
-5,69	20	-5,28	20	-5,29	20
-5,95	35	-5,44	30	-5,39	30
-6,24	55	-5,56	40	-5,60	45
-6,48	65	-5,64	55	-5,77	60
-7,15	75	-5,80	75	-6,19	80
-7,58	90	-5,83	95	-6,21	100
		-5,90	125	-6,48	130
		-6,08	165	-6,94	170
		-6,29	215		
		-6,60	275		

U(VI)-CF		U(VI)-CF_PO <sub>4</sub>		U(VI)-CF_MnO <sub>2</sub>	
ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)	ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	t (min)
-4,93	0	-5,72	0	-4,95	0
-4,95	10	-5,98	10	-5,17	10
-5,04	20	-6,06	20	-5,53	20

-5,25	30	-6,12	30	-6,07	30
-5,52	40	-6,16	44	-6,10	40
-5,92	55	-6,24	55	-6,60	55
-6,06	76	-6,60	75		
-7,07	98	-7,05	95		
-7,97	130	-7,44	130		

### 8.5 Προσδιορισμός Σφαλμάτων

Τα σφάλματα στη παρούσα εργασία δίδονται:

- 1) ως τυπική απόκλιση από επαναληπτικές μετρήσεις, σύμφωνα με την Εξίσωση 8.1 [Skoog et al., 2005]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

(Εξίσωση 8.1)

Όπου:

s: η τυπική απόκλιση

N: ο αριθμός πειραματικών μετρήσεων

$\bar{x}$ : ο μέσος όρος των μετρήσεων

$x_i$ : η τιμή μέτρησης

- 2) ως σφάλματα που συνοδεύουν τις γραμμικές παλινδρομήσεις και υπολογίζονται από εξειδικευμένα λογισμικά (KaleidaGraph).