



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ  
ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ (Cu(II), Eu(III), U(VI))  
ΣΕ ΒΙΟΜΑΖΑ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΤΕΡΕΑ**

**ΜΑΡΙΑ ΧΡ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ**

**ΜΑΙΟΣ 2008**



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

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΜΑΡΙΑ ΧΡ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ**

**Εξεταστική Επιτροπή:**

- 1) Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)
- 2) Δρ. Κωνσταντίνα Π. Καπνίση-Χριστοδούλου, Λέκτορας (Πρόεδρος)
- 3) Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Επίκουρος Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)
- 4) Δρ. Πέτρος Κουτσούκος, Καθηγητής (Εξωτερικό μέλος)
- 5) Δρ. Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου, Λέκτορας (Εξωτερικό Μέλος)

*Στους γονείς μου Χριστάκη και Έλλη,  
στον αρραβωνιαστικό μου Δημήτρη  
και στον αδελφό μου Κωνσταντίνο*

## ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικής και Ραδιοαναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, (Σεπτέμβριος 2003 - Μάιος 2008).

Τα πειράματα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου που διεξήχθησαν στα πλαίσια χαρακτηρισμού των προσροφητών έγιναν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου από τις διδακτορικές φοιτήτριες Ελπινίκη Παναγή και Χριστοθέα Αττιπά, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη.

Οι μετρήσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) έγιναν στο Εργαστήριο Νάνο- και Μίκρο- Συστημάτων του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Κύπρου από τη Δρ. Κυριακή Πολυχρονοπούλου.

Οι μετρήσεις XRF καθώς και η μέτρηση ICP-OES έγιναν στο Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, από την κα Μιχαέλλα Λυσάνδρου.

Η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD-NH<sub>3</sub>) έγινε στο Εργαστήριο Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου από τη Δρ. Κυριακή Πολυχρονοπούλου, υπό την επίβλεψη του Αναπλ. Καθηγητή Δρ. Άγγελου Μ. Ευσταθίου.

Τέλος, τα πειράματα φθορισμού τόσο του στατικού όσο και του χρονικά αναλυόμενου (TRLFS) έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου του Potsdam στη Γερμανία, υπό την επίβλεψη του Δρ. Michael Kumke.

Ημερομηνία .....

Υπογραφή .....

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Όταν φτάνεις στο τέλος ενός μεγάλου στόχου και κοιτάς πίσω, μόνο τότε συνειδητοποιείς τη συνολική σου πορεία και τους ανθρώπους που την επηρέασαν. Σε αυτούς θέλω να αναφερθώ σε αυτές τις λίγες γραμμές και να τους ευχαριστήσω θερμά για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν στα διάφορα στάδια αυτής της πορείας.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, γιατί στάθηκε η αφορμή να ασχοληθώ με το χώρο της Περιβαλλοντικής και Ραδιοαναλυτικής Χημείας και με εφοδίασε με βασικές γνώσεις και αρχές, απαραίτητες για τη μετέπειτα πορεία μου στο χώρο αυτό. Εκτός από την επιστημονική του καθοδήγηση, τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια, για τη θερμή υποστήριξη και αμέριστη συμπαράστασή του, αλλά και για το αμείωτο ενδιαφέρον του, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της διατριβής αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη και τη Λέκτορα Δρ. Κωνσταντίνα Π. Καπνίση – Χριστοδούλου, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας και για τις πολύτιμες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους για τη βελτίωση της εργασίας αυτής. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών Δρ. Πέτρο Κουτσούκο και τη Λέκτορα στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου Δρ. Θεοδώρα Κρασιά – Χριστοφόρου, για την ευγενή αποδοχή τους να συμμετάσχουν στη σύνθεση της εξεταστικής μου επιτροπής καθώς και για τις υποδείξεις τους στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της διατριβής.

Θα πρέπει επίσης να ευχαριστήσω το Δρ. Michael Kumke και το μεταπτυχιακό φοιτητή Sascha Eidner από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου του Potsdam στη Γερμανία, για όλη τη βοήθειά τους στη διεξαγωγή των μετρήσεων στατικού και χρονικά αναλύομενου φθορισμού (TRLFS), την πολύ καλή συνεργασία αλλά και τη φιλοξενία που μου προσέφεραν κατά τη παραμονή μου στο εξωτερικό. Ευχαριστώ ακόμη τις ομάδες Πορώδων Υλικών και Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου, το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Κύπρου και το Ινστιτούτο Γεωλογικής

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

---

Επισκόπησης, για την παραχώρηση του εξοπλισμού τους και την διεκπεραίωση κάποιων πειραμάτων στις εγκαταστάσεις τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την επισκέπτη Λέκτορα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου Δρ. Κυριακή Πολυχρονοπούλου, για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθώς και για την πολύτιμη βοήθειά της στις μετρήσεις SEM.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κύπρου και το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας για τη χρηματοδότησή μου κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διδακτορικής μου Διατριβής, αλλά και για τη χρηματοδότηση για μετάβασή μου σε εργαστήριο του εξωτερικού για εκπόνηση μέρους της εργασίας αυτής.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω στην ομάδα μου, την ομάδα Περιβαλλοντικής και Ραδιοαναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, που με “φιλοξένησε” όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα θα ήθελα να αναφερθώ στις συναδέλφους μου Κωνσταντίνα Κολοकाσίδου και Στέλλα Αντωνίου, γιατί η γνωριμία μας μέσω της ομάδας αυτής στάθηκε η αφορμή για να θέσουμε γερές βάσεις σε μια φιλία που είμαι σίγουρη θα κρατήσει για πάντα. Εύχομαι και στις δύο τόσο επαγγελματική επιτυχία όσο και προσωπική ευτυχία στη ζωή τους. Ευχαριστώ ακόμα τους διπλωματικούς μου φοιτητές για τη πειραματική συνεισφορά τους σε μέρος της διατριβής αυτής.

Ευχαριστώ τη φίλη και κουμέρα μου, Πέτρη Παπαφιλίππου για την ψυχολογική της στήριξη όλα αυτά τα χρόνια και για την υπομονή που επέδειξε για το λιγοστό χρόνο που της αφιέρωνα. Της εύχομαι κάθε προσωπική και επαγγελματική επιτυχία.

Εκτός από τους παραπάνω, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο σύζυγό μου Δημήτρη Κωνσταντίνου και στα πεθερικά μου Αντρέα και Αντρούλα Κωνσταντίνου, για τη συνεχή ενθάρρυνση, την υπομονή και τη βοήθειά τους αυτά τα χρόνια. Η υποστήριξή τους ήταν καθοριστικής σημασίας, ιδιαίτερα τους τελευταίους μήνες, έτσι ώστε να μπορέσω να ολοκληρώσω τη διατριβή μου.

Τέλος, ευχαριστώ περισσότερο από όλους τους γονείς μου Χριστάκη και Έλλη Κωνσταντίνου, για τη βοήθεια, τη συμπαράσταση, την κατανόηση και την υπομονή τους, σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής και ιδιαίτερα στις δύσκολες στιγμές της. Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων για όσα μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια και σίγουρα σε αυτούς χρωστάω τα πάντα. ΣΑΣ ΑΓΑΠΩ ΠΟΛΥ...

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο έρευνας της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, αποτελεί η προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες οργανικών (παραπροϊόντα βιομάζας) και ανόργανων (μεταλλοξείδια/ορυκτά) στερεών. Συγκεκριμένα, η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζεται στη μελέτη της προσρόφησης ιόντων ουρανίου (U(VI)), ευρωπαϊού (Eu(III)) και χαλκού (Cu(II)) σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα.

Η μελέτη διακρίνεται βασικά σε τρία μέρη. Το πρώτο μέρος αναφέρεται στο χαρακτηρισμό των στερεών φάσεων, ο οποίος έγινε με τη χρήση διαφόρων τεχνικών όπως οξεοβασική τιτλομέτρηση, ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση N<sub>2</sub>, FTIR-ATR, TPD-NH<sub>3</sub>, SEM-EDX, ICP-OES, XRD και XRF.

Στο δεύτερο μέρος, γίνεται αναφορά στο χαρακτηρισμό των στερεών φάσεων και των προσροφημένων μεταλλοϊόντων μετά την προσρόφηση με μετρήσεις SEM-EDX, FTIR-ATR και Φασματοσκοπίας Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (TRLFS). Με τις εν λόγω τεχνικές, ταυτοποιήθηκαν τα προσροφημένα είδη στις επιφάνειες των στερεών και ειδικότερα με την τεχνική TRLFS λήφθηκαν πληροφορίες για τον τρόπο δέσμευσης των μεταλλοϊόντων στις υπό μελέτη επιφάνειες.

Το τρίτο και κύριο μέρος, περιλαμβάνει μελέτες σχετικά με τις βασικότερες φυσικοχημικές παραμέτρους που επηρεάζουν την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων στις επιφάνειες των στερεών και συγκεκριμένα του pH του διαλύματος, της αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων, της μάζας του προσροφητή, της θερμοκρασίας, της ιοντικής ισχύος και του χρόνου επαφής μεταξύ μεταλλοϊόντος και προσροφητή. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα διαλύματα έγινε φωτομετρικά. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι το βέλτιστο pH προσρόφησης U(VI) σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, βρίσκεται σε pH 7,5, 5,5, 6,5, 6,5 και 7, αντίστοιχα. Όσον αφορά το Eu(III), το βέλτιστο pH προσρόφησης του σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου, βρέθηκε να είναι 6,5, 7, 7,5 και 9,5, αντίστοιχα. Τα δεδομένα των πειραμάτων προσρόφησης προσομοιώθηκαν επιτυχώς με την ισόθερμο Langmuir και υπολογίστηκε η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των στερεών για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα. Η απόδοση της προσρόφησης βρέθηκε να μην εξαρτάται σημαντικά από την ιοντική ισχύ, αλλά να καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας, υποδεικνύοντας το

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

σηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των στερεών προσροφητών (εξαιρέση αποτελεί το σύστημα Eu(III)-δουνίτης). Η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας για προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) έδειξε ότι η προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά είναι αυθόρμητη διεργασία, η οποία καθορίζεται από τον εντροπικό παράγοντα. Μετρήσεις για προσδιορισμό αποκατάστασης της ισορροπίας της προσρόφησης έδειξαν ότι ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για αποκατάσταση της ισορροπίας, κυμαίνεται μεταξύ 3 και 70 ωρών, ανάλογα με το σύστημα (μεταλλοϊόν-στερεό).

Επίσης, το τρίτο μέρος της παρούσας διατριβής, περιλαμβάνει πειράματα μελέτης της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων Cu(II), Eu(III) και U(VI) στις επιφάνειες των προαναφερθέντων στερεών. Οι μελέτες αυτές στηρίχθηκαν σε ποτενσιομετρικές μετρήσεις, με χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού (Cu(II)), άμεσα για την προσρόφηση χαλκού και έμμεσα (μέσω αντιδράσεων ανταγωνισμού) για την προσρόφηση των ιόντων U(VI) και Eu(III) στις υπό μελέτη επιφάνειες. Η αξιολόγηση των δεδομένων διεξήχθη με ένα μοντέλο που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια αυτής της μελέτης και αποτελεί ουσιαστικά ένα συνδυασμό του μοντέλου εξουδετέρωσης φορτίου (CNM) και του μοντέλου διακριτού υποκαταστάτη (Scatchard Model). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η προσρόφηση ενός μεταλλοϊόντος σε επιφάνεια στερεού λαμβάνει χώρα μέσω συμπλοκοποίησης του μεταλλοϊόντος και εξουδετέρωσης του φορτίου του από τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας, και οι ανταγωνισμοί διεξάγονται με ιονανταλλαγή ισοδύναμων φορτίων. Η αξιολόγηση των ποτενσιομετρικών δεδομένων προσρόφησης χαλκού, ευρωπίου και ουρανίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου έδειξε ότι η χημική συγγένεια μεταξύ του χαλκού και των στερεών προσροφητών, ακολουθεί τη σειρά: Cu(II)-Πυρηνάνθρακας > Cu(II)-Πυρηνόξυλο > Cu(II)-Δουνίτης > Cu(II)-Οξείδιο του τιτανίου με τα  $\log\beta$  να κυμαίνονται μεταξύ 4,3 και 5,3. Επίσης, από τις αντιδράσεις ανταγωνισμού μεταξύ ιόντων ευρωπίου και ουρανίου με ιόντα χαλκού, έχει εκτιμηθεί η χημική συγγένεια του ευρωπίου και του ουρανίου για τα στερεά. Η χημική συγγένεια των ιόντων ευρωπίου για τα υπό μελέτη στερεά, βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά Eu(III)-Πυρηνόξυλο  $\geq$  Eu(III)-Δουνίτης > Eu(III)-Πυρηνάνθρακας > Eu(III)-Οξείδιο του τιτανίου. Όσον αφορά τα ιόντα ουρανίου, τα  $\log\beta$  για τα σύμπλοκα U(VI)-δουνίτης και U(VI)-οξείδιο του τιτανίου, βρέθηκαν να ισούνται με 4,2 και 4,8 σε pH 6 και 4, αντίστοιχα.



**ABSTRACT**

The present Doctoral Thesis aims to investigate the adsorption of metal ions on organic (biomass by-products) and inorganic (metal oxides/minerals) solid surfaces. Specifically, the present study is focused on the adsorption of uranium (U(VI)), europium (Eu(III)) and copper (Cu(II)) on olive cake, olive carbon, dunite, titanium oxide and alumina.

The study is basically distinguished in three parts. The first part, deals with the characterization of solid phases by means of various techniques such as acid-base titration, isothermal N<sub>2</sub>-adsorption, FTIR-ATR, TPD-NH<sub>3</sub>, SEM-EDX, ICP-OES, XRD and XRF.

The second part, reports the characterization of the solid phases (after adsorption) and surface complexes using SEM-EDX, FTIR-ATR and Static and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). The use of these techniques allows identification of the adsorbed metal ions, and in particular, TRLFS gives detailed information about the adsorbed species at a molecular level.

The third part, which is the main part of this study, deals with the effect of different physicochemical parameters such as pH, initial metal ion concentration, amount of adsorbent, temperature, ionic strength and time of contact between metal ion and adsorbent on the adsorption efficiency. The metal ion concentration in solution was determined using UV-Vis spectrophotometry. Evaluation of the experimental data indicated that maximum uranium removal by olive cake, olive carbon, dunite, titanium oxide and alumina, was obtained at pH 7,5, 5,5, 6,5, 6,5 and 7, respectively. The optimum pH regarding Eu(III) adsorption by olive cake, olive carbon, dunite and titanium oxide, was at pH 6,5, 7, 7,5 and 9,5, respectively. The experimental data were well fitted by the Langmuir adsorption isotherm and the maximum adsorption capacity for the metal ions was calculated. The amount of adsorbed metal ion is governed by the amount of active sites on the solid surfaces indicating inner sphere complexation (the Eu(III)-dunite system is an exception). Moreover, adsorption experiments, which were performed at various temperatures for the determination of the thermodynamic parameters ( $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta G^{\circ}$ ), have indicated spontaneous, entropy-driven processes. Kinetic measurements for the determination of the time required to reach equilibrium showed that the minimum time that is needed to reach equilibrium ranges between 3 and 70 hours, depending on the metal ion-solid system.

## ABSTRACT

---

Furthermore, the third part of the present study includes adsorption experiments of metal Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on the respective solid surfaces. These studies were performed by means of potentiometry using a copper ion selective electrode, directly for the adsorption of copper and indirectly (by means of competition reactions) for the uranium (U(VI)) and europium (Eu(III)) ion adsorption. Evaluation of the experimental results was performed (for the first time within this study) using a simple operational model, which is basically a combination of the charge neutralization model (CNM) and the Scatchard model. According to this model, the adsorption of a metal ion on a solid surface occurs through the complexation of the metal ion and neutralization of its charge by the surface active sites and competition reactions occurring by ion exchange of equimolar charges. The evaluation of the potentiometric data for the Cu(II), Eu(III) and U(VI) adsorption on olive cake, olive carbon, dunite and titanium oxide showed that the formation constants for the surface complexes follows the order: Cu(II)-Olive carbon > Cu(II)-Olive cake > Cu(II)-Dunite > Cu(II)-Titanium oxide, with the  $\log\beta$  ranging between 4,3 and 5,3. Evaluation of the experimental data, which were obtained from the competition reactions between europium(III) and uranium(VI) ions with copper(II) ions, resulted in formation constants for europium(III) and uranium(VI) surface complexes. The formation constants of the europium(III) surface complexes follow the order: Eu-Olive cake > Eu-Dunite > Eu-Olive carbon > Eu-Titanium oxide. Regarding uranium, the formation constants of U(VI)-dunite and U(VI)-titanium oxide complexes, were found to amount 4,2 and 4,8 in pH 6 and 4, respectively.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Υπεύθυνη Δήλωση	iv
Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vii
Abstract	ix
Περιεχόμενα	xi
Κατάλογος Σχημάτων	xvi
Κατάλογος Πινάκων	xxii
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων	xxv
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Προτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής</b>	<b>3</b>
<b>2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ / ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Το Περιβαλλοντικό Πρόβλημα των Βαρέων Μεταλλοϊόντων</b>	<b>4</b>
2.1.1 Ουράνιο	7
2.1.2 Ευρώπιο	12
2.1.3 Χαλκός	13
<b>2.2 Προσρόφηση</b>	<b>15</b>
2.2.1 Μοντέλα Περιγραφής Προσρόφησης Μεταλλοϊόντων σε Επιφάνειες	16
2.2.1.1 Κλασικά Μοντέλα Προσρόφησης	17
<i>Συντελεστής Κατανομής <math>K_d</math></i>	17
<i>Ισόθερμος <i>Freundlich</i></i>	18
<i>Ισόθερμος <i>Langmuir</i></i>	19
2.2.1.2 Μοντέλο Επιφανειακής Συμπλοκοποίησης	20
<i>Μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model (CCM))</i>	27
<i>Μοντέλο Διάχυτης Διπλοστοιβάδας (Diffuse Double-Layer Model (DDL))</i>	28
<i>Μοντέλο Τριπλοστοιβάδας (Triple-Layer Model (TLM))</i>	29
<b>2.3 Προσρόφηση σε Βιομάζα (Βιοπροσρόφηση)</b>	<b>30</b>

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

2.3.1	Μηχανισμοί Βιοπροσρόφησης	32
2.3.2	Μελέτη Παραγόντων που Επηρεάζουν την Προσρόφηση Ουρανίου και Ευρωπαϊού σε Διάφορα Είδη Βιομάζας	35
2.3.2.1	Επίδραση είδους βιομάζας	35
2.3.2.2	Επίδραση pH	36
2.3.2.3	Επίδραση χρόνου επαφής	42
2.3.2.4	Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου/ραδιονουκλιδίου (Ισόθερμοι προσρόφησης)	45
2.3.2.5	Επίδραση συγκέντρωσης (μάζας) βιομάζας	51
2.3.2.6	Επίδραση θερμοκρασίας	51
2.3.2.7	Επίδραση παρουσίας άλλων μεταλλοϊόντων	52
2.3.2.8	Ποσοστό ανάκτησης μετάλλου/ραδιονουκλιδίου από τη βιομάζα	54
<b>2.4</b>	<b>Προσρόφηση σε Παραπροϊόντα Βιομάζας</b>	<b>56</b>
2.4.1	Ελαιοπυρήνας – Πυρηνόξυλο (olive cake)	56
2.4.2	Μελέτη Παραγόντων που Επηρεάζουν την Προσρόφηση Μεταλλοϊόντων σε Πυρηνόξυλο	59
2.4.2.1	Επίδραση pH	59
2.4.2.2	Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου (Ισόθερμοι Προσρόφησης)	60
2.4.2.3	Επίδραση μάζας πυρηνόξυλου	61
2.4.2.4	Επίδραση θερμοκρασίας	61
2.4.2.5	Επίδραση ιοντικής ισχύος	62
2.4.2.6	Επίδραση χρόνου επαφής – Μελέτη κινητικής	62
2.4.2.7	Επίδραση μεγέθους σωματιδίων του πυρηνόξυλου	64
2.4.2.8	Ποσοστό ανάκτησης μετάλλων από πυρηνόξυλο	65
2.4.3	Ενεργός Άνθρακας - Πυρηνάνθρακας	66
<b>2.5</b>	<b>Προσρόφηση σε Οξειδία και Ορυκτά</b>	<b>69</b>
2.5.1	Οξείδιο του Τιτανίου ( $TiO_2$ )	69
2.5.2	Αλουμίνα ( $Al_2O_3$ )	69
2.5.3	Δουνίτης	69
<b>2.6</b>	<b>Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Επιφάνειες Ανόργανων Στερεών</b>	<b>71</b>
2.6.1	Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Επιφάνειες Οξειδίων	71
2.6.1.1	Επίδραση pH και φουλβικών οξέων (FA)	71
2.6.1.2	Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) απουσία και παρουσία FA	72
2.6.1.3	Επίδραση φωσφορικών	73

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

2.6.1.4	Επίδραση χρόνου επαφής	73
2.6.2	Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Επιφάνειες Ορυκτών	74
2.6.2.1	Προσρόφηση ουρανίου σε ορυκτά οξυδροξειδίων του σιδήρου	74
2.6.2.2	Προσρόφηση ουρανίου σε αργιλοπυρρηκτικά ορυκτά	75
2.6.3	Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Εδάφη και Γεωλογικά Ιζήματα	76
<b>2.7</b>	<b>Μελέτη Προσρόφησης Ευρωπαϊού σε Επιφάνειες Ανόργανων Στερεών</b>	<b>79</b>
2.7.1	Φασματοσκοπία Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού Laser (Time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)	79
2.7.2	Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας TRLFS στη Μελέτη Προσρόφησης Ευρωπαϊού σε Επιφάνειες Στερεών	81
<b>3.</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>88</b>
<b>3.1</b>	<b>Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων</b>	<b>88</b>
3.1.1	Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC) με Οξεοβασικές Τίτλομετρήσεις	88
3.1.2	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων	88
3.1.3	Υπέρυθη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)	89
3.1.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)	90
3.1.5	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)	90
3.1.6	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence, XRF)	91
3.1.7	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση NH <sub>3</sub> (Temperature Programmed Desorption NH <sub>3</sub> , TPD-NH <sub>3</sub> )	91
3.1.8	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)	92
<b>3.2</b>	<b>Χαρακτηρισμός Προσροφημένων Ειδών</b>	<b>93</b>
3.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)	93

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.2.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)	93
3.2.3	Φασματοσκοπία Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (Steady-State & Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS)	93
<b>3.3</b>	<b>Πειράματα Προσρόφησης με Κλασικές Τεχνικές</b>	<b>95</b>
3.3.1	Με Χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού (Ultra Violet-Visible, UV-Vis)	95
3.3.1.1	Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου	96
3.3.1.2	Επίδραση διαφόρων Φυσικοχημικών Παραμέτρων στην προσρόφηση U και Eu	98
3.3.1.2.1	<i>Επίδραση pH</i>	100
3.3.1.2.2	<i>Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου [U(VI)]<sub>ο</sub> και ευρωπαϊού [Eu(III)]<sub>ο</sub></i>	100
3.3.1.2.3	<i>Επίδραση μάζας του προσροφητή (m<sub>προσροφητή</sub>)</i>	100
3.3.1.2.4	<i>Επίδραση θερμοκρασίας (T)</i>	101
3.3.1.2.5	<i>Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή (t<sub>επαφής</sub>)</i>	101
3.3.1.2.6	<i>Επίδραση ιοντικής ισχύος (I)</i>	101
3.3.2	Με Χρήση Ποτενσιομετρίας (Cu Ion Selective Electrode - ISE)	102
<b>4.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>105</b>
<b>4.1</b>	<b>Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων</b>	<b>105</b>
4.1.1	Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC) με Οξεοβασικές Τίτλομετρήσεις	105
4.1.2	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων	107
4.1.3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)	110
4.1.4	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)	111
4.1.5	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)	114
4.1.6	Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)	116

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.1.7	Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση NH <sub>3</sub> (Temperature Programmed Desorption NH <sub>3</sub> , TPD-NH <sub>3</sub> )	116
4.1.8	Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)	118
<b>4.2</b>	<b>Χαρακτηρισμός Προσροφημένων Ειδών</b>	<b>119</b>
4.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)	119
4.2.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)	122
4.2.3	Φασματοσκοπία Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (Steady-State & Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy)	125
<b>4.3</b>	<b>Αξιολόγηση Δεδομένων Πειραμάτων Προσρόφησης με Κλασικές Τεχνικές</b>	<b>136</b>
4.3.1	Επίδραση Παραμέτρων Προσρόφησης Ουρανίου και Ευρωπίου	136
4.3.1.1	Επίδραση pH	137
4.3.1.2	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)] <sub>0</sub> και [Eu(III)] <sub>0</sub>	141
4.3.1.3	Επίδραση μάζας του προσροφητή [m <sub>προσροφητή</sub> ]	146
4.3.1.4	Επίδραση θερμοκρασίας (T)	149
4.3.1.5	Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή t <sub>επαφής</sub>	152
4.3.2	Μελέτη Αξιολόγησης Ποτενσιομετρικών Δεδομένων	155
4.3.2.1	Μελέτη Προσρόφησης Χαλκού	161
4.3.2.2	Μελέτη Ανταγωνιστικής Προσρόφησης Ευρωπίου	166
4.3.2.3	Μελέτη Ανταγωνιστικής Προσρόφησης Ουρανίου	170
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>175</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	<b>179</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>180</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	<b>200</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.	
<b>2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b>		
<b>Σχήμα 2.1</b>	Διάγραμμα $E_H/pH$ του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα ( $[U]_{tot}=10^{-8}$ mol/L, $p(CO_2)=10^{3.5}$ ). Το σκιασμένο μέρος υποδηλώνει τις τιμές $E_H$ και $pH$ που υπολογίστηκαν για το θαλάσσιο νερό	10
<b>Σχήμα 2.2</b>	Διάγραμμα κατανομής ειδών του ευρωπαϊού σε υδατικά διαλύματα, σε κανονικές συνθήκες, συναρτήσει του $pH$	13
<b>Σχήμα 2.3</b>	Ισόθερμος προσρόφησης	17
<b>Σχήμα 2.4</b>	Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich	18
<b>Σχήμα 2.5</b>	Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir	19
<b>Σχήμα 2.6</b>	Επιφάνεια οξειδίων	20
<b>Σχήμα 2.7</b>	Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας	25
<b>Σχήμα 2.8</b>	Απεικόνιση μοντέλου Σταθερής Χωρητικότητας (CCM)	27
<b>Σχήμα 2.9</b>	Απεικόνιση μοντέλου Διάχυτης Διπλοστοιβάδας (DDLDM)	28
<b>Σχήμα 2.10</b>	Απεικόνιση μοντέλου Τριπλοστοιβάδας (TLM)	29
<b>Σχήμα 2.11</b>	Βέλτιστο $pH$ προσρόφησης ουρανίου σε ανόργανα στερεά (οξείδια)	72
<b>Σχήμα 2.12</b>	Αρχή χρονικά εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φθορισμού	79
<b>Σχήμα 2.13</b>	Ενεργειακό διάγραμμα $Eu^{3+}$	82
<b>Σχήμα 2.14</b>	Φάσμα φθορισμού $Eu^{3+}$	82
<b>Σχήμα 2.15</b>	Διαγράμματα κατανομής του $Eu(III)$ απουσία $CO_2$ σε (Α) $25\text{ }^\circ C$ και (Β) $150\text{ }^\circ C$	84
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		
<b>Σχήμα 3.1</b>	Πειραματική διαδικασία φθορισμού	94
<b>Σχήμα 3.2</b>	Δομή μορίου Arsenazo (III)	95
<b>Σχήμα 3.3</b>	Φάσμα υπεριώδους – ορατού του συμπλόκου $U(VI) - Arz(III)$	97
<b>Σχήμα 3.4</b>	Καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή απόσβεσης των συμπλόκων (Α) $U(VI) - Arz(III)$ και (Β) $Eu(III) - Arz(III)$	98
<b>Σχήμα 3.5</b>	Πειραματική διάταξη προσρόφησης με χρήση ποτενσιομετρίας	102
<b>Σχήμα 3.6</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου	104



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

<b>Σχήμα 4.1</b>	Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σε υδατικό διάλυμα και σε ιοντική ισχύ 0,0 M, 0,1 M και 1,0 M $\text{NaClO}_4$	106
<b>Σχήμα 4.2</b>	Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) σε υδατικό διάλυμα και σε ιοντική ισχύ 0,0 M, 0,1 M και 1,0 M $\text{NaClO}_4$	106
<b>Σχήμα 4.3</b>	Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος δουνίτη σε υδατικό διάλυμα και σε ιοντική ισχύ 0,0 M, 0,1 M και 1,0 M $\text{NaClO}_4$	107
<b>Σχήμα 4.4</b>	Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET αλουμίνας και της πυρωμένης της μορφής	108
<b>Σχήμα 4.5</b>	Φάσματα FTIR των στερεών προσροφητών (αλουμίνας, οξειδίου του τιτανίου, δουνίτη, πυρηνόξυλου και πυρηνάνθρακα)	110
<b>Σχήμα 4.6</b>	Εικόνα SEM οξειδίου του τιτανίου	112
<b>Σχήμα 4.7</b>	Φάσμα EDX οξειδίου του τιτανίου	112
<b>Σχήμα 4.8</b>	Εικόνα SEM δουνίτη	112
<b>Σχήμα 4.9</b>	Φάσμα EDX δουνίτη	112
<b>Σχήμα 4.10</b>	Εικόνα SEM πυρηνόξυλου	113
<b>Σχήμα 4.11</b>	Φάσμα EDX πυρηνόξυλου	113
<b>Σχήμα 4.12</b>	Εικόνα SEM πυρηνάνθρακα	114
<b>Σχήμα 4.13</b>	Φάσμα EDX πυρηνάνθρακα	114
<b>Σχήμα 4.14</b>	Φάσματα XRD των στερεών προσροφητών (αλουμίνας, οξειδίου του τιτανίου, δουνίτη)	114
<b>Σχήμα 4.15</b>	Στοιχειακή ανάλυση του δουνίτη με XRF	116
<b>Σχήμα 4.16</b>	Φάσματα TPD- $\text{NH}_3$ (A) αλουμίνας και (B) πυρηνόξυλου	117
<b>Σχήμα 4.17</b>	Περιεκτικότητα πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία	118
<b>Σχήμα 4.18</b>	Εικόνα SEM οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφηση ουρανίου	119
<b>Σχήμα 4.19</b>	Φάσμα EDX οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφηση ουρανίου	119
<b>Σχήμα 4.20</b>	Εικόνα SEM δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου	120
<b>Σχήμα 4.21</b>	Φάσμα EDX δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου	120
<b>Σχήμα 4.22</b>	Εικόνα SEM πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου	121
<b>Σχήμα 4.23</b>	Φάσμα EDX πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου	121
<b>Σχήμα 4.24</b>	Εικόνα SEM πυρηνάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου	122
<b>Σχήμα 4.25</b>	Φάσμα EDX πυρηνάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου	122
<b>Σχήμα 4.26</b>	Φάσματα FTIR-ATR του πυρηνόξυλου πριν και μετά την	123

	προσρόφηση χαλκού	
<b>Σχήμα 4.27</b>	Φάσματα FTIR-ATR δευτεριωμένου νερού (D <sub>2</sub> O) και ουρανίου σε νερό (U-H <sub>2</sub> O) και δευτεριωμένο νερό (U-D <sub>2</sub> O)	124
<b>Σχήμα 4.28</b>	Φάσματα FTIR-ATR δουνίτη, δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού (D <sub>2</sub> O) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό (U-D <sub>2</sub> O)	124
<b>Σχήμα 4.29</b>	UV-Vis-φάσμα απορρόφησης Eu <sup>3+</sup>	125
<b>Σχήμα 4.30</b>	Φάσμα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού (Eu(III)) σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου ([Eu(III)]= 1x10 <sup>-5</sup> M, pH=7, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , λ <sub>ex</sub> =395 nm)	126
<b>Σχήμα 4.31</b>	Φάσματα φθορισμού προσροφημένου ευρωπαϊού (Eu(III)) σε πυρηνόξυλο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ευρωπαϊού (pH=7, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , λ <sub>ex</sub> =395 nm)	127
<b>Σχήμα 4.32</b>	Φάσματα φθορισμού προσροφημένου ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου σε διαφορετικές τιμές pH ([Eu(III)]= 1x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , λ <sub>ex</sub> =395 nm)	129
<b>Σχήμα 4.33</b>	Φάσματα χρονικά αναλυόμενου φθορισμού	130
<b>Σχήμα 4.34</b>	Παραστατικό διάγραμμα φαινομένου μεταφοράς ενέργειας	131
<b>Σχήμα 4.35</b>	Διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο για διαλύματα διαφορετικής [Eu] (Eu-Πυρηνόξυλο, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	131
<b>Σχήμα 4.36</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 1x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	132
<b>Σχήμα 4.37</b>	Διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο για διαλύματα διαφορετικής [Eu] (Eu-Δουνίτης, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	133
<b>Σχήμα 4.38</b>	Γραφήματα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο (α) λαμβάνοντας ή (β) αγνοώντας την προσρόφηση του στα τοιχώματα των δοχείων	136
<b>Σχήμα 4.39</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο (m=0,2 g, V <sub>δ/τοξ</sub> =200 ml, [U(VI)] <sub>0</sub> =10 <sup>-5</sup> M, T=25 °C, t=3 μέρες, I=0, 0,1, 1 M NaClO <sub>4</sub> )	137
<b>Σχήμα 4.40</b>	Βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας	138
<b>Σχήμα 4.41</b>	Διάγραμμα κατανομής ειδών του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα	138

	και κάτω από κανονικές συνθήκες, συναρτήσει του pH	
<b>Σχήμα 4.42</b>	Αντιδράσεις προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο	139
<b>Σχήμα 4.43</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο ( $m=0,1$ g, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $[M]_0=10^{-5}$ M, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $I=0,1$ M NaClO <sub>4</sub> )	140
<b>Σχήμα 4.44</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνάνθρακα ( $m=0,05$ g, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $[M]_0=10^{-5}$ M, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $I=0,1$ M NaClO <sub>4</sub> )	140
<b>Σχήμα 4.45</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε δουνίτη ( $m=0,05$ g, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $[M]_0=10^{-5}$ M, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $I=0,1$ M NaClO <sub>4</sub> )	141
<b>Σχήμα 4.46</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε TiO <sub>2</sub> ( $m=0,05$ g, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $[M]_0=10^{-5}$ M, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $I=0,1$ M NaClO <sub>4</sub> )	141
<b>Σχήμα 4.47</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ( $m=0,1$ g, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $pH=6-7$ , $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $I=0, 0,1, 1$ M NaClO <sub>4</sub> )	142
<b>Σχήμα 4.48</b>	Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο	142
<b>Σχήμα 4.49</b>	Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης μεταλλοϊόντων ( $q_{max}$ ) σε πυρηνόξυλο	143
<b>Σχήμα 4.50</b>	Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου ( $q_{max}$ ) σε διάφορα είδη βιομάζας	144
<b>Σχήμα 4.51</b>	Τιμές θερμοδυναμικής σταθεράς Langmuir προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο	144
<b>Σχήμα 4.52</b>	Τιμές θερμοδυναμικής σταθεράς Langmuir προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας	145
<b>Σχήμα 4.53</b>	Πιθανή δομή δέσμευσης ουρανίου στην επιφάνεια του πυρηνόξυλο	145
<b>Σχήμα 4.54</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0, 0,1, 1$ M NaClO <sub>4</sub> )	147
<b>Σχήμα 4.55</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0, 0,1, 1$ M NaClO <sub>4</sub> )	148
<b>Σχήμα 4.56</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπίου σε δουνίτη ( $[Eu(III)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{0,5}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες,	149

	pH=6-7, I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	
<b>Σχήμα 4.57</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο ([U(VI)] <sub>0</sub> =10 <sup>-5</sup> M, V <sub>δ/τος</sub> =100 ml, m=0,1 g, t=3 μέρες, pH=6-7, I= 0,0, 0,1, 1,0 M NaClO <sub>4</sub> )	150
<b>Σχήμα 4.58</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, TiO <sub>2</sub> και Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ([U(VI)] <sub>0</sub> =10 <sup>-5</sup> M, V <sub>δ/τος</sub> =100 ml, m=0,1 g, pH=6-7, I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub> , T=25° C)	152
<b>Σχήμα 4.59</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και TiO <sub>2</sub> ([Eu(III)] <sub>0</sub> =10 <sup>-5</sup> M, V <sub>δ/τος</sub> =100 ml, m=0,1 g, pH=6-7, I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub> , T=25° C)	153
<b>Σχήμα 4.60</b>	Κινητική κατά Lagergen της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο	154
<b>Σχήμα 4.61</b>	Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης χαλκού σε επιφάνεια στερεού σύμφωνα με το εμπειρικό μοντέλο	156
<b>Σχήμα 4.62</b>	Σχηματική αναπαράσταση αντικατάστασης χαλκού με ευρώπιο	159
<b>Σχήμα 4.63</b>	Διάγραμμα κατανομής ειδών του χαλκού σε συγκέντρωση χαλκού (α) 0,1 M και (β) 10 <sup>-5</sup> M	161
<b>Σχήμα 4.64</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου του χαλκού (αρχική –τελική)	162
<b>Σχήμα 4.65</b>	Διάγραμμα $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$ (●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, σε διαλύματα με 4 g/L πυρηνόξυλο, pH 6 και I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub>	163
<b>Σχήμα 4.66</b>	Διάγραμμα $((= S - O-)_{2} Cu = f([Cu(II)]_{tot})$ πειράματος προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, pH 6, I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	164
<b>Σχήμα 4.67</b>	Διάγραμμα $\log\left(\frac{[(= S - O-)_{n-2} Cu]}{[(= S - OH)_n]}\right) = f(\log[Cu^{2+}])$ πειράματος προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη (4 g/L δουνίτη, pH 6, I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	165
<b>Σχήμα 4.68</b>	Διάγραμμα $\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$ πειράματος ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλο (4 g/L πυρηνόξυλο, 1,2 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO <sub>4</sub> , pH 6)	167

- Σχήμα 4.69** Διάγραμμα  $\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-3} Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]_3} = f(\log [Eu^{3+}])$  169
- πειράματος ανταγωνισμού ευρωπαϊου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, 1,2 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)
- Σχήμα 4.70** Διάγραμμα  $\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} UO_2] [Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]} = f(\log [UO_2^{2+}])$  173
- πειράματος ανταγωνισμού ουρανίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του TiO<sub>2</sub> (4 g/L TiO<sub>2</sub>, 0,24 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)
- Σχήμα 4.71** Διάγραμμα  $\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} (UO_2OH)_2] [Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]} = f(\log [UO_2OH^+])$  173
- πειράματος ανταγωνισμού ουρανίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη (4 g/L δουνίτη, 0,50 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	Σελ.
<b>2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b>	
<b>Πίνακας 2.1</b>	Βιομηχανικές δραστηριότητες που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον 5
<b>Πίνακας 2.2</b>	Βέλτιστο pH αφαίρεσης ουρανίου από διάφορα είδη βιομάζας 40
<b>Πίνακας 2.3</b>	Βέλτιστο pH αφαίρεσης ευρωπαϊού από διάφορα είδη βιομάζας 42
<b>Πίνακας 2.4</b>	Απαιτούμενος χρόνος για την αποκατάσταση ισορροπίας στα συστήματα ουρανίου-βιομάζας 44
<b>Πίνακας 2.5</b>	Σταθερές Freundlich και Langmuir της προσρόφησης ουρανίου σε βακτήρια 46
<b>Πίνακας 2.6</b>	Σταθερές Freundlich και Langmuir της προσρόφησης U και Th σε βακτήρια Pseudomona sp. 2 47
<b>Πίνακας 2.7</b>	Σταθερές Freundlich και Langmuir της προσρόφησης U σε βασιδομύκητες 48
<b>Πίνακας 2.8</b>	Σταθερές Langmuir της προσρόφησης U σε φαιοφύκη 48
<b>Πίνακας 2.9</b>	Σταθερές Freundlich της προσρόφησης U σε τανίνες 49
<b>Πίνακας 2.10</b>	Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας 49
<b>Πίνακας 2.11</b>	Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ευρωπαϊού σε διάφορα είδη βιομάζας 51
<b>Πίνακας 2.12</b>	Επανάκτηση προσροφημένου U από διάφορους εκροφητές 55
<b>Πίνακας 2.13</b>	Βέλτιστο pH αφαίρεσης μεταλλοϊόντων από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου 60
<b>Πίνακας 2.14</b>	Σταθερές Langmuir της προσρόφησης διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου 61
<b>Πίνακας 2.15</b>	Τιμές θερμοδυναμικών σταθερών της προσρόφησης διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου 62
<b>Πίνακας 2.16</b>	Απαιτούμενος χρόνος για την αποκατάσταση ισορροπίας στα συστήματα πυρηνόξυλου-μεταλλοϊόντων και τιμές κινητικών σταθερών 64
<b>Πίνακας 2.17</b>	Ποσοστά εκρόφησης μεταλλοϊόντων από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου 65

**3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>Πίνακας 3.1</b>	Πειραματικές συνθήκες πειραμάτων με χρήση ποτενσιομετρίας	103
--------------------	---	-----

**4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

<b>Πίνακας 4.1</b>	Τιμές από ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου	109
<b>Πίνακας 4.2</b>	Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των υπό μελέτη στερεών	115
<b>Πίνακας 4.3</b>	Λόγος εμβαδού κορυφών $A_{593}/A_{617}$ ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπίου	126
<b>Πίνακας 4.4</b>	Τιμές των λόγων των εντάσεων των κορυφών $I_{593}/I_{617}$ του συμπλόκου Eu-πυρηνόξυλο με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου	128
<b>Πίνακας 4.5</b>	Τιμές των λόγων των εντάσεων των κορυφών $I_{593}/I_{617}$ του συμπλόκου Eu-οξειδίου του τιτανίου με μεταβολή του pH του διαλύματος	129
<b>Πίνακας 4.6</b>	Τιμές $\tau$ και αριθμός μορίων νερού του συστήματος Eu-πυρηνόξυλο	133
<b>Πίνακας 4.7</b>	Τιμές $\tau$ και αριθμός μορίων νερού του συστήματος Eu-δουνίτη	134
<b>Πίνακας 4.8</b>	Τιμές $\tau$ και αριθμός μορίων νερού του συστήματος Eu-οξειδίου του τιτανίου	135
<b>Πίνακας 4.9</b>	Σταθερές Langmuir προσρόφησης U και Eu σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και $TiO_2$	146
<b>Πίνακας 4.10</b>	Θερμοδυναμικοί παράμετροι της προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα	151
<b>Πίνακας 4.11</b>	Κινητικές σταθερές $k_{ad}$ της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα	155
<b>Πίνακας 4.12</b>	Συνοπτικά αποτελέσματα $[(\equiv S - O^-)_2 Cu]_{max}$ της προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου	164
<b>Πίνακας 4.13</b>	Συνοπτικά αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης των δεδομένων προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου	166

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

---

- Πίνακας 4.14** Συνοπτικά αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ευρωπίου με τα ιόντα χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης των υπό μελέτη στερεών 170
- Πίνακας 4.15** Συνοπτικά αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ουρανίου με τα ιόντα χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης των υπό μελέτη στερεών 174



ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>Arz</b>	Arsenazo
<b>ASAP</b>	Accelerated Surface Area Porosimetry
<b>BET</b>	Brunauer-Emmet-Teller
<b>CNM</b>	Charge Neutralization Model – Μοντέλο Εξουδετέρωσης Φορτίου
<b>C<sub>e</sub></b>	Συγκέντρωση ισορροπίας μεταλλοϊόντος στο διάλυμα (mol/L)
<b>C<sub>o</sub></b>	Αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος στο διάλυμα (mol/L)
<b>ΔH</b>	Ενθαλπία της αντίδρασης (kJ/mol)
<b>EXAFS</b>	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
<b>FA</b>	Φουλβικά οξέα
<b>FTIR-ATR</b>	Fourier Transform Infra Red - Attenuated Total Reflection
<b>FWHM</b>	Full Width Half Maximum
<b>GNB</b>	Gram Negative Bacteria
<b>GPB</b>	Gram Positive Bacteria
<b>h</b>	Ωρες
<b>HA</b>	Χουμικά οξέα
<b>I</b>	Ιοντική ισχύς
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
<b>ISE</b>	Ion Selective Electrode
<b>MES</b>	2-(N-morpholine)-ethane sulphonic acid
<b>PEC</b>	Proton Exchange Capacity
<b>PZC</b>	Point of Zero Charge
<b>q</b>	Προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος (mol/Kg)
<b>q<sub>max</sub></b>	Μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος (mol/Kg)
<b>SEM-EDX</b>	Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Analysis
<b>τ</b>	Χρόνος αποδιέγερσης (lifetime)
<b>TPD-NH<sub>3</sub></b>	Temperature Programmed Desorption NH <sub>3</sub>
<b>TRLFS</b>	Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
<b>UV-Vis</b>	Ultra Violet-Visible
<b>XANES</b>	X-ray Absorption Near Edge Structure
<b>XRD</b>	X-Ray (Powder) Diffraction
<b>XRF</b>	X-Ray Fluorescence

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία σχετικά μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων σε υδρόβια οικοσυστήματα, αποτελεί διεθνώς σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα ειδικότερα τις τελευταίες δεκαετίες. Τα μεταλλοϊόντα αυτά, εισάγονται στα υδρόβια συστήματα κυρίως ως αποτέλεσμα διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών. Ως εκ τούτου, η ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα μεταλλοϊόντα μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση του οικοσυστήματος και κυρίως, μπορεί να επηρεάσει το μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών και να αποτελέσει σοβαρό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας που ασχολείται με θέματα περιβάλλοντος έχει εστιασθεί τα τελευταία χρόνια στην εξεύρεση οικονομικών, εύκολα εφαρμόσιμων, οικολογικών και αποτελεσματικών μεθόδων, για αφαίρεση των βαρέων τοξικών μετάλλων και των ραδιονουκλιδίων από τα βιομηχανικά απόβλητα. Στα πλαίσια αυτά, η παρούσα εργασία ασχολείται με τη μελέτη της προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε παραπροϊόντα βιομάζας και σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (μεταλλοξειδία/πετρώματα), σε σχέση τόσο με την εφαρμογή τους σε τεχνολογίες απορρύπανσης λυμάτων όσο και με την περιβαλλοντική συμπεριφορά ιόντων βαρέων μετάλλων για εκτίμηση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την παρουσία των ειδών αυτών στη γεώσφαιρα.

### 1.1 Στόχοι Διδακτορικής Διατριβής

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής (Δ.Δ.) είναι η θερμοδυναμική περιγραφή της χημικής αλληλεπίδρασης της νεκρής βιομάζας με διάφορα μεταλλοϊόντα και η σύγκριση της χημικής αυτής συγγένειας με άλλα στερεά και αυτά μέσα στα ευρύτερα πλαίσια της κατανόησης και περιγραφής των μηχανισμών προσρόφησης και του ρόλου της νεκρής βιομάζας στη διασπορά των ρύπων στο περιβάλλον. Αναλυτικότερα, οι στόχοι της παρούσας Δ.Δ. είναι:

- η ενδελεχής μελέτη της προσρόφησης μεταλλοϊόντων (U, Eu και Cu) σε νεκρή βιομάζα και συγκεκριμένα στο στερεό απόβλητο της ελαιουργίας, το πυρηνόξυλο
- η περιγραφή των μηχανισμών αλληλεπίδρασης και ο προσδιορισμός των σχετικών θερμοδυναμικών σταθερών
- η σύγκριση των θερμοδυναμικών αυτών σταθερών με αντίστοιχες τιμές που προσδιορίστηκαν από μελέτες προσρόφησης των εν λόγω μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες ανόργανων στερεών (δουνίτης,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) και τέλος,

- ο προσδιορισμός των βέλτιστων παραμέτρων προσρόφησης μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη στερεά.

Για την επίτευξη των πιο πάνω στόχων, η παρούσα εργασία χωρίστηκε σε 3 αλληλένδετα μέρη, για τα οποία τέθηκαν επιμέρους στόχοι. Το πρώτο μέρος αφορά το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των στερεών φάσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές των μεταλλοϊόντων. Στα πλαίσια του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των στερεών, προσδιορίστηκε το σημείο μηδενικού τους φορτίου (pzc) και η ειδική τους επιφάνεια (BET). Επίσης, έγινε ταυτοποίηση των στερεών, μελέτη της μορφολογίας τους και προσδιορισμός σημαντικών παραμέτρων τους (π.χ. μέγεθος πόρων). Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ένα ευρύ φάσμα αναλυτικών τεχνικών όπως Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης {FTIR-ATR}, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων-X {SEM-EDX}, Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X {XRD}, Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X {XRF}, Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αμμωνίας {TPD-NH<sub>3</sub>} και Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Σύζευγμένο Πλάσμα {ICP-OES}.

Το δεύτερο μέρος της εργασίας αναφέρεται στο χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών στις επιφάνειες των υπό μελέτη στερεών με μετρήσεις SEM-EDX, FTIR-ATR και Φασματοσκοπίας Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (TRLFS). Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η ταυτοποίηση και κατανόηση σε μικροσκοπικό/μοριακό επίπεδο της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη στερεά. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις TRLFS με αξιολόγηση των φασμάτων και των δεδομένων του χρόνου αποδιέγερσης ( $\tau$ ) των συμπλόκων, δίνει τη δυνατότητα για υπολογισμό του αριθμού ένταξης μορίων νερού γύρω από το μεταλλοϊόν και την ένδειξη για σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας.

Στα πλαίσια του τελευταίου μέρους που αποτελεί το κυριότερο και το μεγαλύτερο κεφάλαιο της παρούσας Δ.Δ., γίνεται συστηματική αναφορά στη μελέτη των κυριότερων φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες στερεών. Συγκεκριμένα, έγινε μελέτη επίδρασης των ακόλουθων παραμέτρων:

- pH του διαλύματος
- αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων
- μάζας του προσροφητή
- θερμοκρασίας

- ιοντικής ισχύος και
- χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή,

στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των εν λόγω μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη συστήματα έγινε χρωματομετρικά με τη χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους-Ορατού. Τα πειράματα αυτά είχαν ως στόχο τον προσδιορισμό των κυριότερων θερμοδυναμικών σταθερών της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στα προαναφερθέντα στερεά. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η προσρόφηση χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου και ο ανταγωνισμός του με ιόντα ευρωπίου και ουρανίου για τις θέσεις δέσμευσης των εν λόγω στερεών. Η συγκεκριμένη μελέτη έγινε με τη χρήση του εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν ο προσδιορισμός των σταθερών σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων που σχηματίστηκαν και η σύγκριση τους με αντίστοιχα δεδομένα των φωτομετρικών πειραμάτων προσρόφησης.

## 1.2 Πρωτοτυπία Διδακτορικής Διατριβής

Η πρωτοτυπία της παρούσας Δ.Δ έγκειται στα ακόλουθα σημεία:

- Μελέτη των φυσικοχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο και δουνίτη, καθώς επίσης και ευρωπίου σε οξείδιο του τιτανίου.
- Ποτενσιομετρική μελέτη (βάσει εμπειρικού μοντέλου) προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου με τη χρήση του εκλεκτικού του ηλεκτροδίου και προσδιορισμός των σταθερών σχηματισμού των προεξάρχοντων επιφανειακών συμπλόκων.
- Ποτενσιομετρική μελέτη του μηχανισμού αλληλεπίδρασης του ευρωπίου και του ουρανίου με πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου, στηριζόμενη σε αντιδράσεις ανταγωνισμού τους με ιόντα δισθενούς χαλκού.
- Φασματοσκοπική μελέτη με χρονικά αναλυόμενο φθορισμό (TRLFS) της προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου.
- Φασματοσκοπική μελέτη με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR) της προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο.
- Μικροσκοπική μελέτη με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων-X (SEM-EDX) της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου.

## 2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

Στο κεφάλαιο αυτό, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με τα βαρέα μεταλλοϊόντα και ειδικότερα με την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά και χημεία. Αρχικά, γίνεται αναφορά στα μεταλλοϊόντα που μελετήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Ακολουθεί αναφορά στους λόγους για τους οποίους η προσρόφηση προτείνεται ως εναλλακτική λύση απομάκρυνσης των εν λόγω μεταλλοϊόντων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Στη συνέχεια, γίνεται εκτενής αναφορά σε βιβλιογραφικά δεδομένα που σχετίζονται με την προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων σε βιομάζα, παραπροϊόντα βιομάζας και επιφάνειες ανόργανων στερεών. Τέλος, το κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με αναφορά στη χρήση της φασματοσκοπίας χρονικά αναλυόμενου φθορισμού (TRLFS) στη μελέτη της προσρόφησης ευρωπαϊού σε επιφάνειες στερεών.

### 2.1 Το Περιβαλλοντικό Πρόβλημα των Βαρέων Μεταλλοϊόντων

Η μεγάλη τεχνολογική πρόοδος που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια και η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη ως συνέπεια της εκβιομηχανοποίησης και της υπερκατανάλωσης, έχει οδηγήσει στη συσσώρευση συνθετικών ενώσεων, βαρέων τοξικών μετάλλων και ραδιονουκλιδίων στο εγγύς ανθρώπινο περιβάλλον (κυρίως στη μορφή αποβλήτων) και κατά συνέπεια στη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος. Καθημερινά τεράστιες ποσότητες βιομηχανικών λυμάτων ρυπαίνουν ποταμούς, λίμνες και θάλασσες, νεκρώνουν το πλαγκτόν, εξαφανίζουν πολλά είδη του φυσικού και του ζωικού βασιλείου και βάζουν σε κίνδυνο την υγεία των ανθρώπων που έρχονται σε επαφή με επιφανειακά υδατικά συστήματα. Το γεγονός αυτό έχει πάρει πολύ σοβαρές και σε πολλές περιπτώσεις καταστροφικές διαστάσεις για διάφορα οικοσυστήματα [Veglio and Beolchini, 1997; Gazsó, 2001; Ishikawa et al., 2002; Gowd and Govil, 2008].

Μια από τις ιδιαίτερες μορφές ρύπανσης όσον αφορά τους τρόπους αντιμετώπισής της αλλά και το χρόνο παραμονής στο περιβάλλον είναι αυτή των βαρέων και ραδιενεργών μετάλλων. Τα μεταλλοϊόντα αυτά και οι ενώσεις τους υπό κατάλληλες συνθήκες μπορούν να βρεθούν διαλυμένα σε φυσικά νερά, είτε λόγω άμεσης εκπομπής τους στην υδατική φάση, είτε μετά από διαλυτοποίησή τους από στερεά απόβλητα, είτε μετά από κατακρήμνιση-βροχόπτωση και να ενσωματωθούν γρήγορα και μη αντιστρεπτά στην τροφική αλυσίδα [Κουϊμτζής, 1998; Figueira et al., 2000; Γρηγοροπούλου, 2004].

Με τον όρο βαρέα μέταλλα εννοούμε εκείνα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe). Γενικά, τα βαρέα μέταλλα δεν αποσυντίθενται και πρακτικά έχουν απεριόριστη διάρκεια ζωής. Χαρακτηρίζονται ακόμη για την αυξημένη τους κινητικότητα [Iyer et al., 2005]. Τα μέταλλα που παρουσιάζουν σημαντικό περιβαλλοντικό ενδιαφέρον είναι ο μόλυβδος (Pb), το χρώμιο (Cr), ο υδράργυρος (Hg), το ουράνιο (U), το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο άργυρος (Ag), ο χαλκός (Cu) και το θόριο (Th) [w<sub>1</sub>]. Τα τοξικά αυτά μεταλλοειδόντα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων και προέρχονται κυρίως από τα υγρά απόβλητα ορυχείων και μεταλλουργικών διεργασιών. Συγκεκριμένα, οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν την εξόρυξη, τον εξευγενισμό των μετάλλων, την απόρριψη ιλύος (λάσπης), την παραγωγή τέφρας από κλίβανους αποτέφρωσης, την κατεργασία ραδιενεργών υλικών, την επιμετάλλωση, την κατασκευή ηλεκτρικού εξοπλισμού, βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, κραμάτων, μπαταριών, εντομοκτόνων, παρασιτοκτόνων και συντηρητικών [Figueira et al., 2000; Adnani et al., 2007]. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι κυριότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος με τα συγκεκριμένα μεταλλοειδόντα.

**Πίνακας 2.1:** Βιομηχανικές δραστηριότητες που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον [Γρηγοροπούλου, 2004]

ΜΕΤΑΛΛΟ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ
<i>Μόλυβδος και ενώσεις του</i>	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια
<i>Χρώμιο και ενώσεις του</i>	Τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις
<i>Υδράργυρος</i>	Εντομοκτόνα, μπαταρίες, χρώματα, χαρτί, καταλύτες, καύση άνθρακα/πετρελαίου
<i>Ουράνιο</i>	Παραγωγή καυσίμων πυρηνικών αντιδραστήρων, κατασκευή πυρηνικών όπλων
<i>Αρσενικό</i>	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί
<i>Κάδμιο και ενώσεις του</i>	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή
<i>Χαλκός και ενώσεις του</i>	Επιμεταλλώσεις, εντομοκτόνα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά, επεξεργασία επιφανειών

Η σημαντικότητα των βαρέων μεταλλοϊόντων έγκειται στο γεγονός ότι επηρεάζουν το μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών γιατί είναι βιοσυσσωρεύσιμα και μη διασπώμενα και έχουν την ικανότητα να προσβάλλουν δομικές λειτουργίες των κυττάρων και του νευρικού συστήματος. Επίσης, είναι τοξικά ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ppb ή ppm) προκαλώντας διαταραχές του νευρικού συστήματος, παραλυσία και δερματικές παθήσεις [Gupta et al., 2000; Gázsó, 2001; Gavrilescu, 2004; Nduka and Orisakwe, 2007]. Πολλά από αυτά είναι και καρκινογενή, αποτελώντας μακροχρόνιο και σοβαρό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Γενικά, υπάρχουν ανώτατα επιτρεπτά όρια για βαρέα μέταλλα ή ομάδες μετάλλων, πάνω από τα οποία αυτά καθίστανται τοξικά και επικίνδυνα για τους ζωντανούς οργανισμούς. Σε αναπτυγμένες χώρες η ρύπανση των υδατικών συστημάτων ελέγχεται από Επιτροπή η οποία, με βάση τις 'Οδηγίες για Επικίνδυνες Ουσίες' (Dangerous Substances Directive) επιβάλλει όρια απόρριψης μετάλλων και προτείνει συγκεκριμένες ενέργειες για περιβαλλοντική προστασία [Gupta et al., 2000]. Εφόσον επιβάλλεται η προστασία των επιφανειακών νερών (θάλασσες, ποτάμια, λίμνες) αλλά και των υπόγειων νερών σε υψηλή ποιότητα (καθαρότητα), θα πρέπει τα υγρά απόβλητα που παράγονται από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες να κατεργάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε πριν απορριφθούν στους παρακείμενους υδάτινους αποδέκτες, τα διάφορα μέταλλα να έχουν διαχωριστεί και απομακρυνθεί από αυτά στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό. Επομένως, όλα τα απόβλητα χρειάζονται αξιολόγηση, ειδική περιβαλλοντική μελέτη και πιθανή κατεργασία/απορρύπανση πριν την τελική απόρριψή τους.

Η ανάγκη εξεύρεσης οικονομικών και αποτελεσματικών μεθόδων για αφαίρεση μετάλλων από τα βιομηχανικά απόβλητα είναι επιτακτική και έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών διαχωρισμού και απορρύπανσης. Για το λόγο αυτό, πολλές και διάφορες φυσικές και χημικές μέθοδοι έχουν προταθεί και εφαρμοστεί για την επεξεργασία και αφαίρεση μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων από βιομηχανικά απόβλητα. Συγκεκριμένα, η ιονανταλλαγή (ion exchange), η χημική καταβύθιση (chemical precipitation) κυρίως υπό μορφή υδροξειδίων/οξειδίων, ανθρακικών ή θειούχων [Pavlonić et al., 2007], η συγκαταβύθιση με ρόφηση (co-precipitation/adsorption/sorption), η επεξεργασία με μεμβράνες (membrane processing) που περιλαμβάνει την υπερδιήθηση (ultrafiltration) και την αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis), οι ηλεκτροχημικές διεργασίες που περιλαμβάνουν την ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis) και την ηλεκτροαπόθεση (electrodeposition) και η φυτοαποκατάσταση, είναι διεργασίες που βρίσκουν ευρεία

εφαρμογή στην κατεργασία βιομηχανικών αποβλήτων [Veglio and Beolchini, 1997; Γρηγοροπούλου, 2004; Gavrilescu, 2004; w<sub>2</sub>]. Περισσότερες πληροφορίες για τις μεθόδους αυτές παρατίθενται στο Παράρτημα (Κεφάλαιο 8.3, σελ. 212).

Οι προαναφερθείσες διαδικασίες έχουν ψηλό κόστος, είναι συχνά μη-φιλικές προς το περιβάλλον και οι περισσότερες είναι μη-εκλεκτικές και αναποτελεσματικές για χαμηλές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων [Gazsó, 2001; Zouboulis et al., 2004; Iyer et al., 2005; Blázquez et al., 2005]. Το μεγαλύτερο μειονέκτημά τους όμως, είναι η παραγωγή “λάσπης”, ενός επικίνδυνου παραπροϊόντος, με αποτέλεσμα το υδατικό πρόβλημα να μεταβάλλεται σε πρόβλημα διάθεσης τοξικών στερεών αποβλήτων [Gupta et al., 2000; Gavrilescu, 2004]. Όσον αφορά τους χημικούς προσροφητές, οι ιονανταλλακτικές ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά επιφέροντας το λιγότερο οικολογικό πρόβλημα, όμως έχουν το μειονέκτημα ότι είναι πολύ ακριβές. Από όλες λοιπόν τις μεθόδους που αναφέρθηκαν, η προσρόφηση σε επιφάνειες οργανικών (παραπροϊόντα βιομάζας) και ανόργανων στερεών (οξείδια/πετρώματα) έχει αποδειχθεί η πιο υποσχόμενη μέθοδος για την αφαίρεση βαρέων μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στα μεταλλοϊόντα που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Τα μεταλλοϊόντα αυτά είναι το ουράνιο, το ευρώπιο και ο χαλκός, τα οποία συνυπάρχουν στις αποθήκες ραδιενεργών αποβλήτων και γι' αυτό η μελέτη τους παρουσιάζει ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

### 2.1.1 Ουράνιο

Το ουράνιο (U) είναι ένα φυσικό, ασθενώς ραδιενεργό στοιχείο, το οποίο ανήκει στην οικογένεια των ακτινιδών που χαρακτηρίζονται από πλήρωση της υποστοιβάδας  $5f$ . Τα έξι εξωτερικά ηλεκτρόνια του κατανέμονται στις στοιβάδες  $s$ ,  $d$  και  $f$  ως ακολούθως,  $5f^3 6d^1 7s^2$  [Meinrath, 1998]. Χαρακτηρίζεται ως το βαρύτερο από όλα τα φυσικά στοιχεία [Kalin et al., 2005], έχει ατομικό αριθμό 92, ατομική μάζα 238,029 g/mol, σημείο τήξης 1132,3 °C, σημείο βρασμού 3818 °C και ειδικό βάρος 18,95 g/cm<sup>3</sup>. Το φυσικό ουράνιο αποτελεί μείγμα τριών ραδιενεργών ισοτόπων του 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. Είναι ένα τοξικό και ραδιενεργό βαρύ 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].

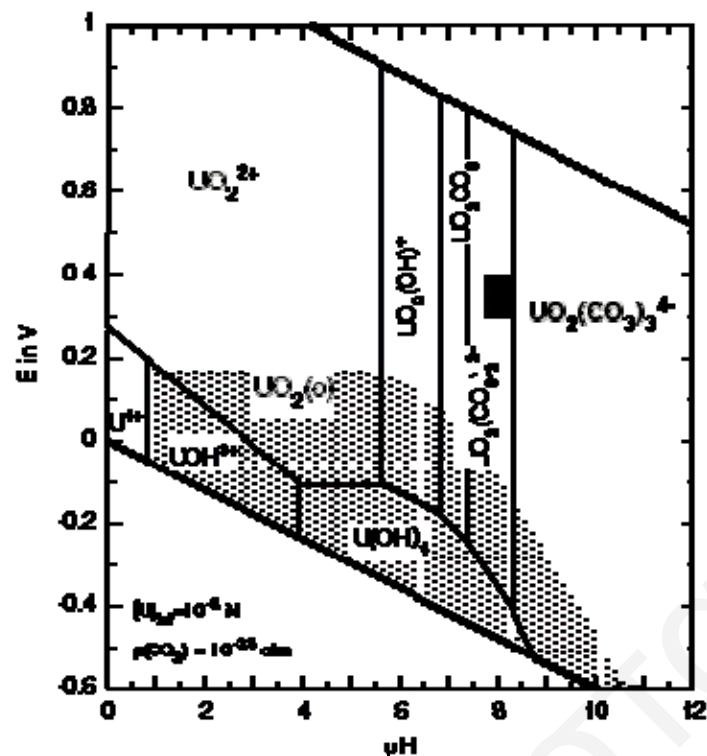
Όπως είναι γνωστό, το ουράνιο απαντάται τόσο στους ωκεανούς, θάλασσες, ποταμούς και λίμνες, όσο και σε διάφορα εδάφη και ορυκτά [Shawky et al., 2005]. Συγκεκριμένα, ο φλοιός της γης περιέχει περίπου  $10^{14}$  τόνους ουρανίου, ενώ οι ωκεανοί  $10^{10}$  τόνους. Οι συγκεντρώσεις του ουρανίου στο γρανίτη κυμαίνονται περίπου μεταξύ 2-20 ppm, ενώ ψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου συναντώνται σε εδάφη που σχετίζονται με φωσφορικά αποθέματα. Στον αέρα το ουράνιο υπάρχει σαν σκόνη με ενεργότητα  $2 \mu\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ . 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 κolloειδή σωματίδια, τα οποία αντιπροσωπεύουν τους κύριους μηχανισμούς απομάκρυνσης του ουρανίου από το θαλάσσιο νερό [Konstantinou and Pashalidis, 2004]. Το ουράνιο στα φυτά προέρχεται κυρίως από την πρόσληψη του από το έδαφος μέσω των ριζών και σε μικρότερο βαθμό από την εναπόθεση του σε άλλα μέρη του φυτού. Στα ζώα καθώς και στον άνθρωπο, το ουράνιο υπεισέρχεται κυρίως με κατάποση και εισπνοή.

Σε υδατικά διαλύματα, το ουράνιο μπορεί να υπάρχει 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 [Allard et al., 1980; 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  $E_H$  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]. Λόγω της πολυπλοκότητας των φυσικών υδατικών συστημάτων, η χημική συμπεριφορά του ουρανίου σε αυτά είναι αρκετά πολύπλοκη και πολύμορφη. Αρχικά, αλλαγές του pH προκαλούν υδρόλυση του ουρανίου, η οποία μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητά του, να οδηγήσει τόσο σε σχηματισμό απλών προϊόντων υδρόλυσης (απλά και σύνθετα σύμπλοκα), όσο και σε

σηματισμό πολυπυρηνικών ειδών και κολλοειδών σωματιδίων (ειδικά σε ψηλότερες συγκεντρώσεις), καθώς επίσης και σε καταβύθιση των ιόντων υπό μορφή υδροξειδίων. Από την άλλη 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 διαλυτότητάς του καθώς παρουσιάζουν μεγάλη χημική συγγένεια προς αυτό. Επομένως, τόσο η υδρόλυση όσο και η συμπλοκοποίηση του ουρανίου με ανθρακικά αποτελούν τις σημαντικότερες αντιδράσεις σε υδατικά συστήματα, με τα υδροξύλια  $\text{OH}^-$  και τα ανθρακικά  $\text{CO}_3^{2-}$  να αποτελούν τους κυριότερους υποκαταστάτες που μπορούν να συμπλοκοποιήσουν το ουράνιο [Kalin et al., 2005].

Επιπρόσθετα, το ουράνιο σχηματίζει οξειδία και σύμπλοκα με φωσφορικά και θειικά, διότι αυτοί οι υποκαταστάτες περιέχουν οξυγόνο ως προς το οποίο το ουράνιο έχει μεγάλη συγγένεια (σαν σκληρό οξύ Lewis). Σύμπλοκα σχηματίζει επίσης με το φθόριο, ενώ η συγγένεια για το θείο και τα βαρέα αλογόνα είναι μικρή. Άλλοι υποκαταστάτες όπως είναι τα φωσφορικά και το φθόριο, θα μπορούσαν να επηρεάζουν τη συγκέντρωση του διαλυμένου ουρανίου σε φυσικά υδατικά συστήματα, όμως η συγκέντρωσή τους είναι χαμηλή [Runde, 2000]. Τα θειικά παίζουν σημαντικό ρόλο στην χημική συμπεριφορά του ουρανίου σε υδατικά συστήματα ορυχείων ενώ τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο σε ότι αφορά τη διαλυτότητα του ουρανίου σε υδροφορείς πλούσιους σε οργανική ύλη [Runde, 2000].

Στο Σχήμα 2.1 δίνεται το διάγραμμα  $E_H/pH$  του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα, στο οποίο παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που καθορίζουν τη χημεία του, απουσία διαφόρων ανιοντικών υποκαταστατών που συναντώνται στη φύση όπως φωσφορικών, αρσενικών, βαναδικών και πυριτικών και που είναι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπλοκοποίησης με ανθρακικά. Σε χαμηλές τιμές pH το ουράνιο υπάρχει στη μορφή του ουρανυλίου ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), ενώ σε ψηλότερες τιμές 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 κανονικής ή στρεβλής, με τους υποκαταστάτες στο ισημερινό επίπεδο ή εναλλακτικά πάνω και κάτω από αυτό [Σικαλίδης, 1991].



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα  $E_H/pH$  του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα ( $[U]_{\text{tot}}=10^{-8}\text{ mol/L}$ ,  $p(\text{CO}_2)=10^{-3.5}$ ). Το σκιασμένο μέρος υποδηλώνει τις τιμές  $E_H$  και  $pH$  που υπολογίστηκαν για το θαλάσσιο νερό [Konstantinou and Pashalidis, 2004]

Γενικά, το ουράνιο θεωρείται ένα περιβαλλοντικά σημαντικό στοιχείο. Η σημαντικότητα του έγκειται τόσο στο γεγονός ότι είναι ένα βαρύ μέταλλο κάτι που το καθιστά τοξικό όσο και στο γεγονός ότι είναι ένα ασθενώς ραδιενεργό στοιχείο. Η περιβαλλοντική χημεία του ουρανίου παρουσιάζει τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν οδηγήσει σε αύξηση των συγκεντρώσεων του στο περιβάλλον σε επίπεδα πολύ ψηλότερα από τα φυσιολογικά. Οι σημαντικότεροι ανθρωπογενείς παράγοντες στους οποίους οφείλεται η αύξηση των συγκεντρώσεων το ουρανίου στο περιβάλλον είναι:

(α) Παραγωγή πυρηνικής ενέργειας και πυρηνικά απόβλητα:

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 θεωρείται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πυρηνικό “καύσιμο” για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από πυρηνικούς αντιδραστήρες [Bleise et al., 2003]. Για το λόγο αυτό, εξορύσσεται, κατεργάζεται και χρησιμοποιείται παγκοσμίως σε χιλιάδες τόνους ετησίως και λόγω της ραδιοτοξικότητάς του σαν ασθενές ραδιενεργό μέταλλο, αποτελεί ένα

σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα σε όλα τα στάδια του κύκλου του πυρηνικού υλικού [Morrison and Spangler, 1992; Kalin et al., 2005]. Σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα προκαλεί και η παρουσία του σε μεγάλες ποσότητες στα πυρηνικά απόβλητα, λόγω της μη ολοκληρωτικής διάσπασής του κατά τη διαδικασία παραγωγής ενέργειας.

(β) Χρήση του απεμπλουτισμένου ουρανίου (DU) στην πολεμική βιομηχανία:

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του ουρανίου και η αφθονία του το καθιστούν πολύ ελκυστικό σαν πρώτη ύλη στην πολεμική βιομηχανία [Bleise et al., 2003]. Το απεμπλουτισμένο ουράνιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή βλημάτων για διάτρηση θωράκισης, όπως αυτές που έχουν τα άρματα, στην κατασκευή της διατρητικής κεφαλής (κόνου) σε πυραύλους και στην κατασκευή θωράκισης των αρμάτων και άλλων στρατιωτικών οχημάτων. Τα όπλα απεμπλουτισμένου ουρανίου θεωρούνται συμβατικά και χρησιμοποιούνται ευρέως από ένοπλες δυνάμεις. Το απεμπλουτισμένο ουράνιο προτιμάται σε σχέση με άλλα μέταλλα, επειδή έχει μεγάλη πυκνότητα, έχει πυροφορικές ιδιότητες (αυτοαναφλέγεται σε θερμοκρασίες 600-700 °C και ψηλές πιέσεις) και γίνεται περισσότερο αιχμηρό με αδιαβατική θλίψη όταν διεισδύει στο κέλυφος του άρματος.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έχει μελετηθεί η προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξειδίο του τιτανίου και αλουμίνα. Από την επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας διαφαίνεται ότι η προσρόφηση του ουρανίου σε οξείδια [Ames et al., 1983; Hsi and Langmuir, 1985; Sylvester et al., 2000; Zuyi et al., 2000; Hongxia and Zuyi, 2002; Štamberg et al., 2003], ορυκτά [Aksoyoglu, 1989; Waite et al., 1994; Wersin et al., 1994; Olguin et al., 1997; Arnold et al., 1998; Jung et al., 1999; Kilincarslan and Akyil, 2005; Křepelová et al., 2006], εδάφη και γεωλογικά ιζήματα [Syed, 1999; Payne and Harries, 2000; Echevarria et al., 2001] έχει μελετηθεί ευρέως. Επίσης, έχει δημοσιευθεί πληθώρα μελετών που αφορούν βιοπροσρόφηση ουρανίου σε βακτήρια [González-Muñoz et al., 1997; Fowle et al., 2000; Sar and D'Souza, 2001; Peng-Fu et al., 2004; Sar et al., 2004; Tsuruta, 2004, Tsuruta, 2006(a)], μύκητες [Genç et al., 2003; Tsuruta, 2004], φύκη [Yang and Volesky, 1999], λειχήνες [Haas et al., 1998] και μικτό ανόργανο και οργανικό προσροφητή [Donat and Aytas, 2005]. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν αρκετές αναφορές που να σχετίζονται με την προσρόφηση ουρανίου σε παραπροϊόντα βιομάζας (νεκρή βιομάζα) και οι λιγοστές δημοσιεύσεις που υπάρχουν αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε τανίνες [Liao et al., 2004], νεκρές φυτικές ρίζες [Shawky et al., 2005] και σε φελλό [Psareva et al., 2005].

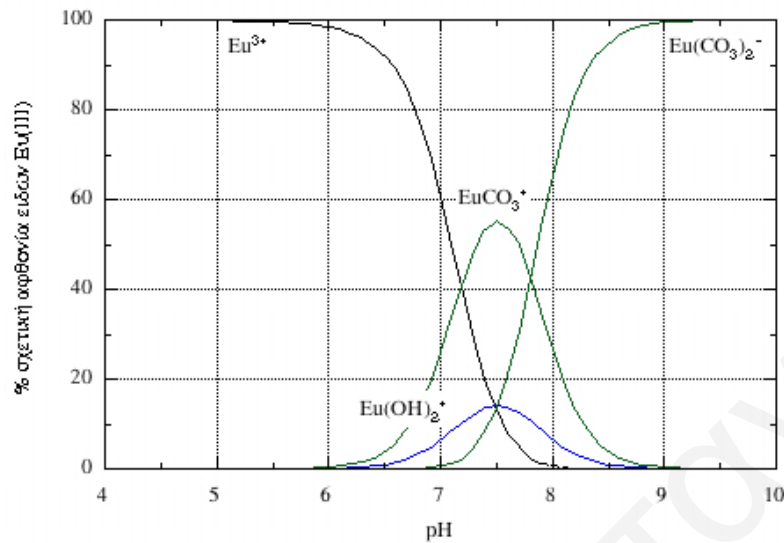
### 2.1.2 Ευρώπιο

Το ευρώπιο (Eu) είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 63 και ατομικό βάρος 151,96 g/mol. Η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι  $[Xe]4f^7 6s^2$  και ονομάστηκε έτσι από την ήπειρο Ευρώπη. Έχει θερμοκρασία τήξης 822 °C, θερμοκρασία βρασμού 1529 °C και πυκνότητα 5,24 g/cm<sup>3</sup> [w<sub>3</sub>]. Το στοιχείο αυτό ανήκει στη τρίτη ομάδα του περιοδικού συστήματος - στην οικογένεια των λανθανιδίων - και έχει δύο σταθερά ισότοπα. Είναι το πιο δραστικό μέταλλο από τις λανθανίδες, οξειδώνεται πολύ γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου και αντιδρά πολύ γρήγορα με το νερό, γι' αυτό συνήθως διατηρείται μέσα σε ατμόσφαιρα αργού. Το ευρώπιο σχηματίζει ελαφρά ροδόχροο οξείδιο, το Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και άλατα, τα διαλύματα των οποίων δίνουν αδύνατο αλλά χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Πρωτοανιχνεύθηκε από τον Paul Emile Leqol de Boisbaudran το 1890 και η απομόνωσή του έγινε από τον Γάλλο Χημικό Eugene Antole Demarcay γύρω στο 1900.

Το ευρώπιο βρίσκει ευρεία χρήση σε εφαρμογές στην καθημερινότητα. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών φακών και σε μερικά κράματα στην ηλεκτρονική. Χάρη στην ισχυρή επιβραδυντική του ικανότητα για νετρόνια (έχει την ιδιότητα να απορροφά νετρόνια περισσότερο από κάθε άλλο στοιχείο), το ευρώπιο εφαρμόζεται και σε μερικούς τύπους ράβδων ελέγχου για πυρηνικούς αντιδραστήρες. Ως φωσφορικό ευρώπιο χρησιμοποιείται στα καλώδια της τηλεόρασης δίνοντας έτσι το έντονο κόκκινο χρώμα [w<sub>4</sub>]. Χρησιμοποιείται επίσης στις λάμπες εξωτερικού χώρου. Προσθήκη μικρής ποσότητας ευρωπαϊού αυξάνει την ένταση του φωτός. Επίσης, τα άλατα του ευρωπαϊού χρησιμοποιούνται για την κατασκευή φωσφορούχων και μπογιών.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι το ευρώπιο παρουσιάζει απλή χημική συμπεριφορά σε υδατικά συστήματα και αυτό φαίνεται από το διάγραμμα κατανομής των ειδών του, το οποίο δίνεται στο Σχήμα 2.2. Συγκεκριμένα, σε pH μικρότερο του 7, που είναι το pH διεξαγωγής των πλείστων πειραμάτων, βρίσκεται κατεξοχήν στη μορφή του απλού ενυδατωμένου ιόντος τρισθενούς ευρωπαϊού, Eu<sup>3+</sup>. Επίσης, λόγω της απλότητας στη χρήση του, αφού δεν είναι ραδιενεργό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χημικό ανάλογο ακτινιδών με ραδιολογικό ενδιαφέρον (Am,Cm) [Texier et al., 1999; Takahashi et al., 1999; Wenming et al., 2001; Markai et al., 2003; Lakshatanov and Stipp, 2004; Chung et. al., 2005; Takenaka et al., 2007]. Επιπρόσθετα, έχει καλές φθορισμομετρικές ιδιότητες που το καθιστούν κατάλληλο για μελέτες φασματοσκοπίας φθορισμού [Texier et al., 2000 (a); Markai et al., 2003; Stumpf et al., 2007]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η προσρόφηση ευρωπαϊού σε επιφάνειες οξειδίων [Norden et al., 1994], ορυκτών [Mannan et al., 1992; Fairhurst and Warwick,

1998; Takahashi et al., 1999; Stipp et al., 2003] και βιομάζας [Texier et al., 2000(b)] έχει γίνει αντικείμενο μελέτης από πολλούς ερευνητές.



**Σχήμα 2.2:** Διάγραμμα κατανομής ειδών του ευρωπαϊίου σε υδατικά διαλύματα, σε κανονικές συνθήκες, συναρτήσει του pH

### 2.1.3 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα στοιχείο, το οποίο ανήκει στην πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα, στα στοιχεία μετάπτωσης της δεύτερης υποομάδας. Συμβολίζεται με Cu, έχει ατομικό αριθμό 29 και ατομική μάζα 63,54 και πήρε το όνομα του από την Κύπρο (cuprium-cuprum). Είναι όλκιμο και ελατό με σημείο τήξεως 1083,4 °C και σημείο ζέσεως 2582 °C. Είναι καλός αγωγός 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<sub>5</sub>].

Από το χαλκό προκύπτουν δύο σειρές ενώσεων, εκείνες που προέρχονται από το μονοσθενή χαλκό και άλλες που προέρχονται από το δισθενή. Στις πρώτες, που είναι λιγότερο σταθερές και οξειδώνονται εύκολα, περιλαμβάνονται ο θειούχος χαλκός (CuS<sub>2</sub>), και το οξείδιο του χαλκού (Cu<sub>2</sub>O), 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 [w<sub>5</sub>].

Ο χαλκός, είναι ένα σημαντικό μέταλλο με πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στην ηλεκτραπόθεση, στις διάφορες κατασκευές, καθώς και στη στρατιωτική βιομηχανία [Yang

et al, 2006]. Επίσης, η εφαρμογή του στις κατασκευές σωληνώσεων, στις εγκαταστάσεις υγιεινής και θέρμανσης, βρήκε ευρεία εφαρμογή τις τελευταίες δεκαετίες. Χρησιμοποιείται εκτός των άλλων και για παρασκευή κραμάτων, όπως είναι οι μπρούντζοι και οι ορείχαλκοι καθώς επίσης και στη χημική κατάλυση μεγάλου αριθμού οργανικών αντιδράσεων. Ως αποτέλεσμα των εφαρμογών του αυτών, μεγάλες ποσότητες χαλκού ελευθερώνονται καθημερινά στη βιόσφαιρα, προκαλώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Επιπλέον, ενώσεις χαλκού μπορούν να απειλήσουν την ανθρώπινη υγεία καθώς ο χαλκός σε υψηλά επίπεδα μπορεί να είναι τοξικός και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα όπως βλάβες στο συκώτι και τον εγκέφαλο [Gismera et al, 2004; Yang et al, 2006].

Ο χαλκός στο φυσικό περιβάλλον και κάτω από οξειδωτικές συνθήκες είναι σταθερός ως Cu(II) και επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ομόλογο βαρέων μεταλλοϊόντων με σπουδαία περιβαλλοντική σημασία, όπως για παράδειγμα καδμίου Cd(II) και μολύβδου Pb(II). Ως εκ τούτου, μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων και σχετικά πρόσφατων επιστημονικών ανασκοπήσεων, αφορά την προσρόφηση χαλκού σε διάφορα είδη βιομάζας [Kratochvil and Volesky, 1998; Chubar et al., 2004(a); Chubar et al., 2004(b); Kim et al., 2005; Ozsoy and Kumbur, 2006; Demirbaş et al., 2007; Takenaka et al., 2007; Zheng et al., 2007; Chen et al., 2008; Dundar et al., 2008; Guo et al., 2008; Zheng et al., 2008; Yazici et al., 2008], σε οξείδια μετάλλων [Yang et al., 2006] και σε επιφάνειες ορυκτών [Alcacio et al, 2001; Sari et al., 2007; Alkan et al., 2007]. Παρόλα αυτά, λίγες είναι οι εργασίες οι οποίες βασίζονται σε ηλεκτροχημικές [Stevenson and Chen, 1991; Choi et al, 1994; Osterberg et al, 1999; Evangelou et al, 1999] και σύγχρονες φασματοσκοπικές μεθόδους [Korshin et al, 1998; Frenkel et al, 2000; Alcacio et al, 2001].

Η ποτενσιομετρία, με την έννοια των ιοντικών εκλεκτικών ηλεκτροδίων, έχει το πλεονέκτημα ότι οι μετρήσεις της ελεύθερης συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών παραμέτρων, μπορούν να διεξάγονται επί τόπου (in-situ) χωρίς να χρειάζεται διαχωρισμός του συμπλόκου από το ελεύθερο μεταλλοϊόν [Liu και Gonzalez, 2000]. Επιπλέον, το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού στην παρούσα εργασία επιλέγηκε και λόγω της σταθερότητάς του. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι με τη χρήση του εν λόγω ηλεκτροδίου μπορεί να γίνει μελέτη των αντιδράσεων ανταγωνισμού του χαλκού με άλλα μεταλλοϊόντα, από την οποία μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές σχηματισμού μεταλλοϊόντων που δεν διαθέτουν εκλεκτικό ηλεκτρόδιο.

## 2.2 Προσρόφηση

Όπως έχει προαναφερθεί, η προσρόφηση σε επιφάνειες οργανικών και ανόργανων στερεών αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης βαρέων μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η προσρόφηση αποτελεί τη σπουδαιότερη επιφανειακή διεργασία ανεξαρτήτως του τύπου της διεπιφάνειας που αναφερόμαστε και ορίζεται ως ο εμπλουτισμός της διεπιφάνειας σε ένα συστατικό σε σχέση με τη συγκέντρωση του συστατικού αυτού στις δύο φάσεις που βρίσκονται σε επαφή. 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 περισσότερων 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).

Η προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες ανόργανων και οργανικών στερεών παίζει πολύπλευρο και καθοριστικό ρόλο τόσο στη διασπορά ρύπων στο υπέδαφος, όσο και στο σχεδιασμό σεναρίων απορρύπανσης και αποκατάστασης συστημάτων επιβαρυνμένων με βαρέα μέταλλα. Συγκεκριμένα, η μελέτη και κατανόηση της αλληλεπίδρασης και των μηχανισμών προσρόφησης ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων σε επιφάνειες στερεών, αποτελεί βασική και απαραίτητη προϋπόθεση στην αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς και διασποράς των ρύπων αυτών στη γεώσφαιρα και συνεπώς στην εκτίμηση πιθανών περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με την παρουσία των μεταλλοϊόντων αυτών σε περιβαλλοντικά συστήματα [Jung et al., 1999]. Επίσης, η μελέτη των μηχανισμών προσρόφησης σχετίζεται και με την ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και εφαρμογή τεχνολογιών απορρύπανσης κυρίως υδατικών συστημάτων (λυμάτων) που στηρίζονται σε φαινόμενα προσρόφησης [Gupta et al., 2000].



Όσον αφορά στην περιβαλλοντική συμπεριφορά και διασπορά των ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων, οι επιφάνειες στερεών που παίζουν καθοριστικό και ρυθμιστικό ρόλο αναφορικά με τη συγκέντρωση και διασπορά των μεταλλοϊόντων, είναι κατεξοχήν οι επιφάνειες ανόργανων ενώσεων και γενικότερα επιφάνειες πετρωμάτων, από τα οποία συνίσταται το γεωλογικό υπόστρωμα όπως π.χ. σίλικα, οξείδιο του σιδήρου, πηλοί κ.α. [Zuyi et al., 2000; Echevarria et al., 2001; Hongxia and Zuyi, 2002; Zhijun et al., 2004] αλλά και “αδιάλυτη” οργανική ύλη, η οποία βρίσκεται διασπαρμένη στο (υπ)έδαφος (π.χ. χουμίνες, ξυλώδης φυτικοί ιστοί, ρίζες φυτών κ.α.) [Stevenson and Chen, 1991; Haas et al., 1998; Liao et al., 2004; Shawky et al., 2005]. Ο καθοριστικός ρόλος των στερεών αυτών στη χημική συμπεριφορά των ιόντων βαρέων και τοξικών μετάλλων στη γεώσφαιρα συνίσταται αφ’ ενός στη ρύθμιση της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων αυτών στα υδατικά διαλύματα που βρίσκονται σε επαφή με τα στερεά αυτά και αφετέρου στην κατακράτηση και μείωση του ρυθμού διασποράς των μεταλλοϊόντων αυτών στο εγγύς και ευρύτερο περιβάλλον μέσω των υδροφορέων. Τόσο τα επίπεδα συγκέντρωσης όσο και ο βαθμός κατακράτησης σχετίζονται (τουλάχιστον όσον αφορά το στερεό υπόστρωμα) με φαινόμενα προσρόφησης/εκρόφησης και συνεπώς με τη χημική συγγένεια των μεταλλοϊόντων αυτών με τις επιφάνειες των στερεών, αλλά και με τον τρόπο δέσμευσης τους πάνω στις επιφάνειες.

Αναφορικά με τις τεχνολογίες απορρύπανσης που στηρίζονται σε φαινόμενα προσρόφησης, μελέτες αυτού του είδους είναι πολύ σημαντικές επειδή πληροφορίες σχετικά με τη χημική συγγένεια προσροφητή και προσροφημένου είδους αλλά και των παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι χρήσιμες στην επιλογή του αποδοτικότερου συστήματος (προσροφητή – προσροφημένου είδους), στη ρύθμιση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης και στην εφαρμογή της πλέον αποτελεσματικής και οικονομικής τεχνολογίας απορρύπανσης υδατικών συστημάτων επιβαρυσμένων με βαρέα τοξικά μέταλλα.

### 2.2.1 Μοντέλα Περιγραφής Προσρόφησης Μεταλλοϊόντων σε Επιφάνειες

Για την περιγραφή της προσρόφησης υπάρχουν διάφορες μαθηματικές προσεγγίσεις που μπορεί να είναι είτε απλές εμπειρικές εξισώσεις (κλασσικά μοντέλα προσρόφησης:  $K_d$ , Ισόθερμος Langmuir και Freundlich) αλλά και πολύπλοκα σύγχρονα μηχανιστικά μοντέλα (μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης) που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού.

### 2.2.1.1 Κλασικά Μοντέλα Προσρόφησης

#### Συντελεστής Κατανομής $K_d$

Στις μελέτες προσρόφησης ένα βασικό μέγεθος που αποτελεί μέτρο της χημικής συγγένειας μιας ουσίας για το αντίστοιχο υπόστρωμα στο οποίο ροφείται είναι ο συντελεστής κατανομής  $K_d$ . Ο συντελεστής αυτός, είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του στερεού, προς τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα (Εξίσωση 2.1). Ο λόγος αυτός επηρεάζεται από μια σειρά φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH, η ιοντική ισχύς, η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, η μάζα του προσροφητή, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής και η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλοϊόντων και συμπλοκοποιητικών υποκαταστατών (συναρμοτών).

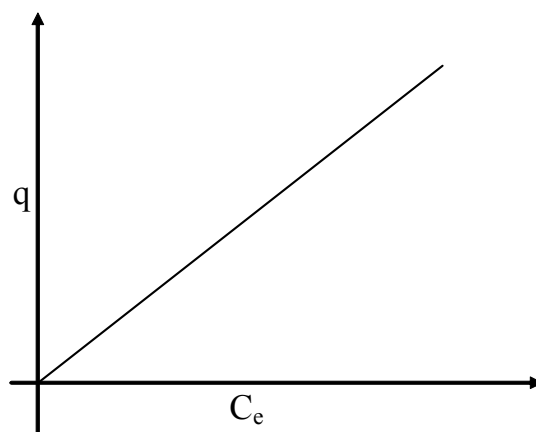
$$q = K_d \cdot C_e \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

Όπου,

$q$ : είναι η συγκέντρωση του μετάλλου/ραδιονουκλιδίου που προσροφήθηκε στο στερεό (moles/Kg)

$C_e$ : είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του μετάλλου/ραδιονουκλιδίου στο διάλυμα (moles/L)

Η σταθερά  $K_d$  χρησιμοποιείται πολύ συχνά σε λογισμικά υπολογισμού κατανομής ειδών αλλά και λογισμικά μοντέλων διασποράς ρύπων (μεταλλοϊόντων). Το γεγονός ότι είναι γραμμική σταθερά και δεν εμπεριέχει άλλες μεταβλητές, εκτός από τη συγκέντρωση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων, την κάνουν πολύ απλή και εύχρηστη σε υπολογιστικούς αλγόριθμους και λογισμικά. Το  $K_d$  εξαρτάται από το προσροφημένο είδος, από τις ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού και από τη σύσταση του διαλύματος και επειδή προσδιορίζεται για κάθε σύστημα ξεχωριστά δεν μπορεί να μεταφερθεί από σύστημα σε σύστημα. Στο Σχήμα 2.3 φαίνεται η γραμμική ισόθερμος προσρόφησης.



Σχήμα 2.3: Ισόθερμος προσρόφησης

**Ισόθερμος Freundlich**

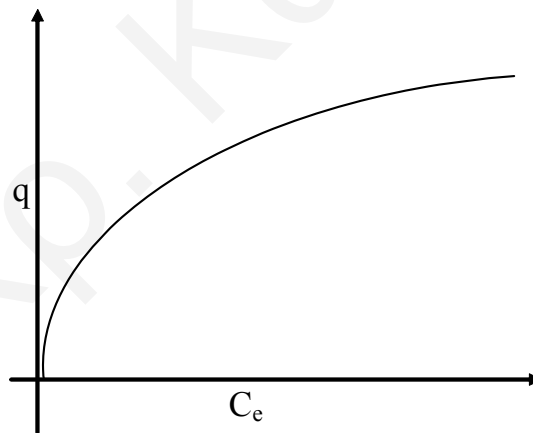
Η ισόθερμος Freundlich περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

όπου το  $n$  σχετίζεται με την κατανομή των ενεργών κέντρων.

Λόγω αυτού του εκθέτη ( $1/n$ ) η ευθεία κυρτώνει με αύξηση της συγκέντρωσης (Σχήμα 2.4). 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 τα σημεία με τις ισχυρότερες ενέργειες δεσμού, που αντιστοιχούν στην ευθεία περιοχή της καμπύλης. Με την πάροδο της προσρόφησης, αρχίζει και η δέσμευση σε σημεία με ασθενέστερη ισχύ δεσμού που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της κλίσης της καμπύλης ισόθερμου.



**Σχήμα 2.4:** Ισόθερμος προσρόφησης Freundlich

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση 2.2 παίρνουμε τη γραμμική μορφή της [Sar and D'Souza, 2001]:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Εξίσωση 2.3})$$

Από το γράφημα  $\log q$  σε συνάρτηση με το  $\log C_e$ , υπολογίζονται οι σταθερές  $K_F$  και  $1/n$ .

**Ισόθερμος Langmuir**

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε για την περιγραφή μονοστρωματικής προσρόφησης αερίου σε επιφάνεια στερεού. Μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί και σε υδατικά διαλύματα 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  $q$  και η συγκέντρωση των μη κατελημένων θέσεων από το  $i$   $C_{K,\theta}$ .

Η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως :

$$q = K_L \cdot C_e \cdot C_{K,\theta} \Rightarrow K_L = \frac{q}{C_e \cdot C_{K,\theta}} \quad (\text{Εξίσωση 2.4})$$

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  $q$  έχουμε την εξίσωση της ισόθερμου Langmuir:

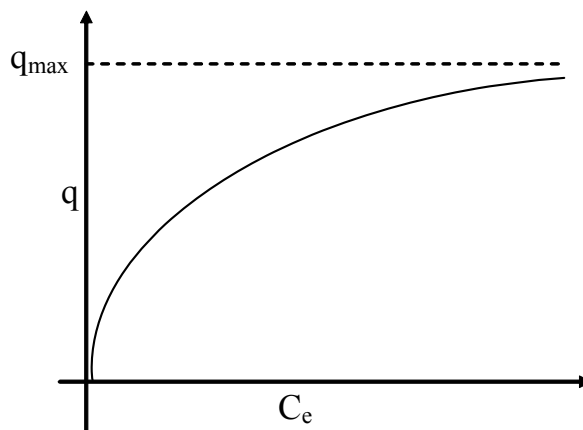
$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

Η ισόθερμος Langmuir (Σχήμα 2.5) μπορεί να μετασχηματισθεί σε γραμμική εξίσωση:

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

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

Από το γράφημα  $1/q$  σε συνάρτηση με το  $1/C_e$ , υπολογίζονται οι σταθερές  $K_L$  (δίνει τη συνάφεια μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή) και  $q_{max}$ , οι οποίες χρησιμοποιούνται για λόγους σύγκρισης [Sar and D'Souza, 2001].



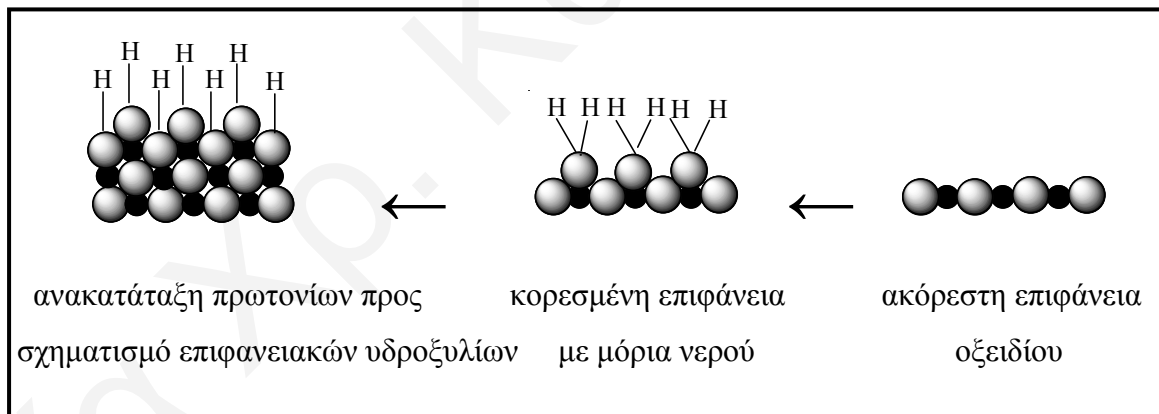
Σχήμα 2.5: Ισόθερμος προσρόφησης Langmuir

Επίσης, τόσο κατά την κατασκευή της ισόθερμου Freundlich όσο και κατά την κατασκευή της ισόθερμου Langmuir υπολογίζεται και ο συντελεστής συσχέτισης  $r$ , ο οποίος αποτελεί και το κριτήριο του κατά πόσο τα πειραματικά αποτελέσματα μιας συγκεκριμένης προσρόφησης ακολουθούν την ισόθερμο Freundlich ή Langmuir.

### 2.2.1.2 Μοντέλο Επιφανειακής Συμπλοκοποίησης

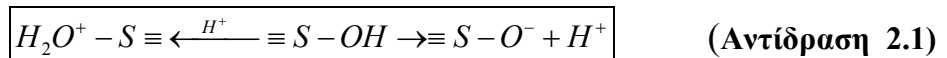
Τα μηχανιστικά μοντέλα προσρόφησης ανόργανων ειδών στηρίζονται γενικά στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση [Volesky, 2003]. Τα μοντέλα αυτά είναι (όσον αφορά τη βασική ιδέα και τα μαθηματικά στα οποία στηρίζονται) αρκετά πολύπλοκα και απαιτούν ειδικά λογισμικά όπως π.χ. το MINTEQA2 που θεωρούνται από τους πλέον ακριβείς τρόπους μοντελοποίησης ανόργανων ειδών σε επιφάνειες ορυκτών [Stumm, 1992; Langmuir, 1997]. Στόχος της μοντελοποίησης είναι βασικά η κατανόηση, περιγραφή και πρόβλεψη της χημικής συμπεριφοράς περιβαλλοντικά σημαντικών κατιόντων και ανιόντων σε υδατικά συστήματα.

Η επιφάνεια οξειδίων θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν ένα επίπεδο με ομάδες υδροξυλίων όπως φαίνονται παραστατικά στο Σχήμα 2.6:

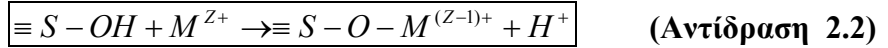


Σχήμα 2.6: Επιφάνεια οξειδίων

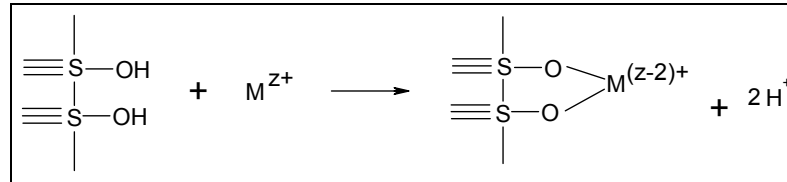
Οι υδροξυλομάδες στην επιφάνεια των οξειδίων μπορούν να πρωτονιωθούν ή να διασταθούν σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Επίσης, μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με μεταλλοϊόντα. Τα σύμπλοκα μπορεί να είναι μονοδοντικά όπως π.χ.:



ή διδοντικά όπως π.χ.:

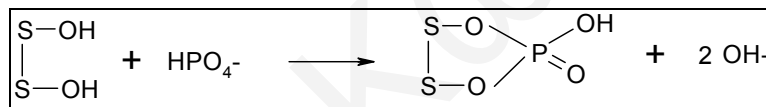


(Αντίδραση 2.3)

Η προσρόφηση ανιόντων σε επιφάνεια οξειδίων μπορεί επίσης να λάβει χώρα με ένα μηχανισμό ανάλογο της ανταλλαγής υποκαταστατών όπως π.χ.:

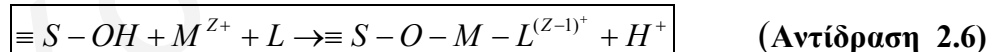


ή

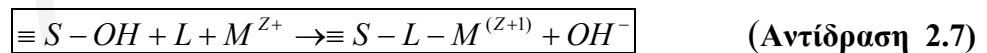


(Αντίδραση 2.5)

ή παρουσία μεταλλοϊόντων:



και



Οι πρωτολυτικές αντιδράσεις των επιφανειών (Αντίδραση 2.1) μπορούν να γραφούν ως ακολούθως:



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 του pH είναι χαρακτηριστική για κάθε στερεό και ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (Zero Point of Charge) [Stumm, 1992; Langmuir, 1997].

Οι σταθερές ισορροπίας των οξεοβασικών αντιδράσεων είναι αντίστοιχα:

$$K_{a1} = \frac{[\equiv S - OH][H^+]_s}{[\equiv S - OH_2^+]}$$

**(Εξίσωση 2.7)**

$$K_{a2} = \frac{[\equiv S - O^-][H^+]_s}{[\equiv S - OH]}$$

**(Εξίσωση 2.8)**

Η ολική συγκέντρωση των επιφανειακών κέντρων  $\Sigma$  (mol/L), δίνεται από τη σχέση:

$$[\Sigma] = \frac{N_s \cdot S_A \cdot C_s}{N_A}$$

**(Εξίσωση 2.9)**

όπου:

$N_s$ : ο αριθμός των κέντρων ανά  $m^2$

$S_A$ : η ειδική επιφάνεια του στερεού ( $m^2/g$ )

$C_s$ : η συγκέντρωση του στερεού ( $g$  στερεού /  $L$  διαλύματος)

$N_A$ : ο αριθμός Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$ )

Το  $N_s$  μπορεί να προσδιορισθεί με πολλούς τρόπους όπως π.χ. θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση TPD αμμωνίας ( $NH_3$ ), αλλά και από οξεοβασική τιτλομέτρηση των επιφανειακών κέντρων. Το  $S_A$  προσδιορίζεται με τη μέθοδο BET μετά από προσρόφηση αδρανούς αερίου (π.χ  $N_2$ ) προς σχηματισμό μονοστοιβάδας.

Η ενεργότητα των πρωτονίων κοντά στην επιφάνεια του στερεού δεν είναι προφανώς η ίδια με αυτή στο κυρίως διάλυμα, ειδικά όταν η επιφάνεια είναι φορτισμένη. Έτσι, όταν η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη η ενεργότητα των πρωτονίων στην επιφάνεια είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ενεργότητα του κυρίως διαλύματος και αντίστροφα. Αυτή η ηλεκτροστατική επίδραση μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως :

$$[H^+]_s = [H^+]_{solv} \cdot \exp\left(\frac{-z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right)$$

(Εξίσωση 2.10)

όπου:

z: το φορτίο του ιόντος

F: η σταθερά Faraday (96485 Coulombs ανά mole ηλεκτρονίων)

$\Psi_s$ : το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην επιφάνεια

R: η παγκόσμια σταθερά αερίων ( $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

T: η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

Αντικαθιστώντας το  $[H^+]_s$  στις προηγούμενες εξισώσεις σταθερών διάστασης (Εξισώσεις 2.7 και 2.8) έχουμε:

$$K_{a1}^{intr} = \frac{[\equiv S - OH][H^+]_{solv} \cdot \exp\left(\frac{-z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right)}{[\equiv S - OH_2^+]}$$

(Εξίσωση 2.11)

$$K_{a2}^{intr} = \frac{[S - O^-][H^+]_{solv} \cdot \exp\left(\frac{-z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right)}{[S - OH]}$$

(Εξίσωση 2.12)

Τα  $K_{a1}^{intr}$  και  $K_{a2}^{intr}$  είναι οι ενδογενείς (αχιθείς) σταθερές ισορροπίας (intrinsic constants) που σχετίζονται με τις συγκεντρώσεις ιόντων, στην επιφάνεια παρά στο κυρίως διάλυμα και εξαρτώνται μόνο από το είδος της επιφάνειας και του ιόντος που προσροφείται και είναι ανεξάρτητες από το φορτίο της επιφάνειας. Οι ενδογενείς σταθερές αντικατοπτρίζουν μόνο την χημική ενέργεια που εμπερικλείεται στην αντίστοιχη προσρόφηση, ενώ οι σταθερές  $K_{a1}$  και  $K_{a2}$  εμπερικλείουν τη χημική ενέργεια δεσμού και τη συνεισφορά των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Στο ισοηλεκτρικό σημείο όπου  $[\equiv S - OH_2^+] = [\equiv S - O^-]$  και  $\Psi=0$  (μηδενικό φορτίο = μηδενικό δυναμικό),  $\exp\left(\frac{-\Delta z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right) = 1$  και τότε ισχύει:

$$pH_{pZC} = 0,5 \cdot (pK_{a1}^{intr} + pK_{a2}^{intr})$$

(Εξίσωση 2.13)

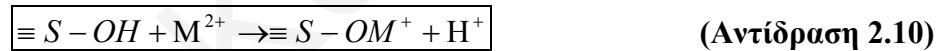
Με οξεοβασικές τιτλομετρήσεις των επιφανειών μπορούν να προσδιορισθούν οι συγκεντρώσεις  $[\equiv S - OH_2^+]$  και  $[\equiv S - O^-]$  και ως εκ τούτου οι ενδογενείς σταθερές διάστασης. Σε μια τέτοια τιτλομέτρηση, τιτλοδοτείται ένα αναδεδυμένο αιώρημα του υπό



μελέτη στερεού σε διάλυμα με υποστρωματικό ηλεκτρολύτη που είναι "αδρανής" αναφορικά με την προσρόφηση στην υπό μελέτη επιφάνεια όπως π.χ.  $\text{NaNO}_3$  ή  $\text{NaClO}_4$ . Η τιτλομέτρηση διεξάγεται με ισχυρό οξύ όπως π.χ.  $\text{HNO}_3$  ή  $\text{HCl}$  ή ισχυρή βάση όπως π.χ.  $\text{NaOH}$ . Από τα προστιθέμενα ιόντα ( $\text{H}^+$  ή  $\text{OH}^-$ ) κάποια προσροφούνται στην επιφάνεια και τα υπόλοιπα παραμένουν στο διάλυμα.

Οι οξεοβασικές τιτλομετρήσεις που αντιστοιχούν σε διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις δίνουν καμπύλες, οι οποίες τέμνονται σε μια συγκεκριμένη τιμή pH και αποκλίνουν όλο και περισσότερο μεταξύ τους όταν απομακρύνονται από αυτή την συγκεκριμένη τιμή pH. Ο λόγος για την απόκλιση των καμπύλων τιτλομέτρησης είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια του στερεού. Τόσο το φορτίο όσο και το δυναμικό  $\Psi$  που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του στερεού σχετίζονται με την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Όμως στο PZC της επιφάνειας το φορτίο είναι μηδέν, το δυναμικό είναι μηδέν και οι καμπύλες τέμνονται. Αυτός είναι ένας τρόπος προσδιορισμού του PZC επιφανειών.

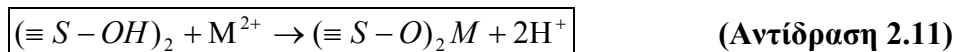
Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με την ακόλουθη αντίδραση:



Η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας είναι η εξής:

$$\boxed{K_{1(M)} = \frac{[\equiv S - OM^+][H^+]}{[\equiv S - OH][M^{2+}]} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right)} \quad (\text{Εξίσωση 2.14})$$

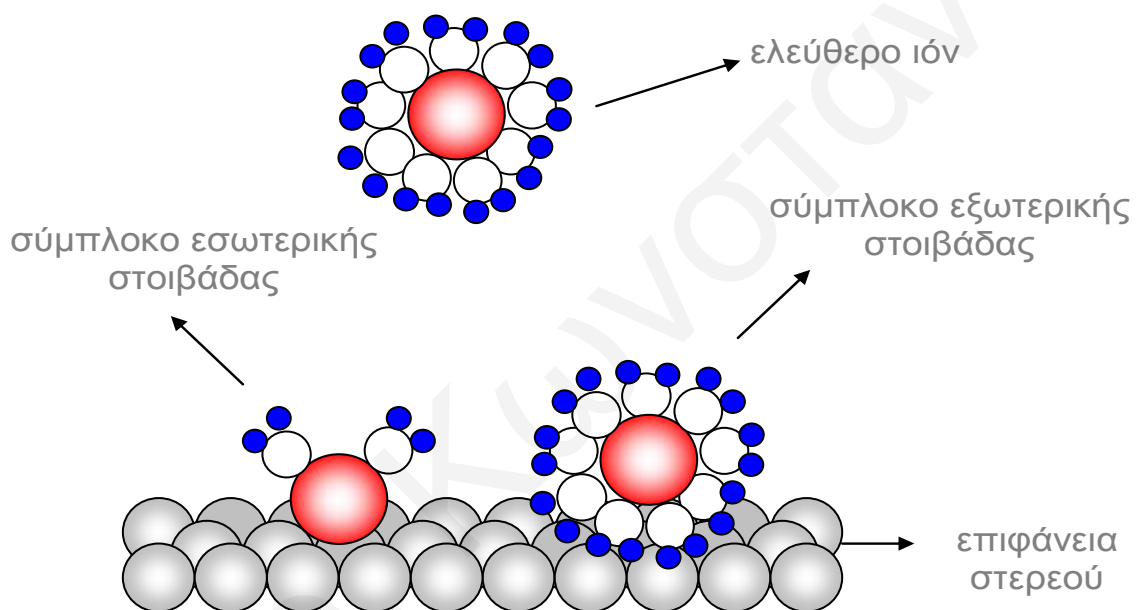
Σε περίπτωση διδοντικού συμπλόκου η αντίδραση είναι:



Η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας είναι:

$$\boxed{K_{2(M)} = \frac{[(\equiv S - O)_2 M][H^+]^2}{[(\equiv S - OH)_2][M^{2+}]} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right)} \quad (\text{Εξίσωση 2.15})$$

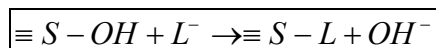
Επίσης, στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση γίνεται διάκριση μεταξύ συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 2.7). Στα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας το ιόν παραμένει ενυδατωμένο και δεν ενώνεται άμεσα με την επιφάνεια. Η προσρόφηση στηρίζεται σε ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ του θετικά φορτισμένου ιόντος στο διάλυμα και της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας (ή αντίστροφα). Στα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας τα ιόντα δεσμεύονται άμεσα από τις επιφανειακές ομάδες. Ο δεσμός είναι γενικά πιο ισχυρός και δεν εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι, και ένα κατίον μπορεί να προσροφηθεί σε μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας

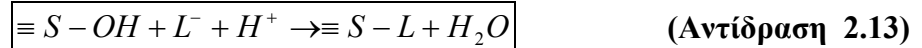
Η προσρόφηση κατιόντων μπορεί να θεωρηθεί σαν ανταγωνισμός μεταξύ κατιόντων και πρωτονίων για τις επιφανειακές ομάδες. Σε χαμηλά pH η προσρόφηση κατιόντων είναι μηδαμινή. Όμως με αύξηση του pH και σε σχετικά μικρό διάστημα (μέχρι 2 μονάδες pH) η προσρόφηση αλλάζει από σχεδόν μηδενική σε ποσοτική με την προϋπόθεση ότι ο αριθμός των μεταλλοϊόντων είναι μικρότερος της συγκέντρωσης των επιφανειακών κέντρων. Το διάστημα pH που λαμβάνει χώρα η ποσοτική προσρόφηση διαφέρει ανάλογα με το μεταλλοϊόν και το στερεό.

Κατ' αναλογία με τα κατίοντα, για τα ανιόντα ισχύει :



(Αντίδραση 2.12)

ή αλλιώς:



$$\boxed{K_L = \frac{[\equiv S - L]}{[\equiv S - OH][L^-][H^+]}} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta z \cdot F \cdot \Psi_s}{RT}\right) \quad (\text{Εξίσωση 2.16})$$

Η προσρόφηση ανιόντων μπορεί να θεωρηθεί ανταγωνιστική προς αυτήν των υδροξυλίων γιατί και σε ψηλό pH η προσρόφηση ανιόντων είναι σχεδόν μηδενική.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσρόφηση ιόντων σε επιφάνειες οξειδίων μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση των ενδογενών σταθερών ισορροπίας που μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά και ενός ηλεκτροστατικού όρου  $\Psi$ , που αντιστοιχεί στο ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια του στερεού. Το  $\Psi$  είναι συνάρτηση του επιφανειακού φορτίου και συνεπώς εξαρτάται από το βαθμό πρωτονίωσης ή αποπρωτονίωσης της επιφάνειας και από το βαθμό της προσρόφησης ιόντων από το διάλυμα. Ως εκ τούτου το  $\Psi$  είναι συνάρτηση της σύστασης του διαλύματος. Η μαθηματική σχέση μεταξύ του ηλεκτροστατικού δυναμικού στην επιφάνεια του στερεού και του επιφανειακού φορτίου είναι η ακόλουθη [Stumm, 1992; Langmuir, 1997]:

$$\boxed{\sigma = f(\psi)} \quad (\text{Εξίσωση 2.17})$$

όπου  $\sigma$  είναι το επιφανειακό φορτίο σε C/m<sup>2</sup>.

Το επιφανειακό φορτίο  $T_\sigma$  εκφρασμένο σε γραμμομοριακές μονάδες (mol/L) δίνεται από τη σχέση:

$$\boxed{T_\sigma = \frac{S_A \cdot C_S}{F} \cdot \sigma} \quad (\text{Εξίσωση 2.18})$$

όπου,

$S_A$ : η ειδική επιφάνεια του στερεού (m<sup>2</sup>/g)

$C_S$ : η συγκέντρωση του στερεού (g στερεού/ L διαλύματος)

$F$ : η σταθερά Faraday (96 485,33 coulomb/mole)

Το  $T_\sigma$  ισούται με μηδέν στο pzc και αντιστοιχεί στο “καθαρό” επιφανειακό φορτίο.

Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά σε διάφορα μοντέλα ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (Electrical Double Layer) που ορίζουν τη συνάρτηση  $\sigma = f(\psi)$  με διαφορετική προσέγγιση.

### Μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model (CCM))

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η διπλοστοιβάδα μπορεί να περιγραφεί από ένα πυκνωτή που αποτελείται από δύο παράλληλες πλάκες. Συγκεκριμένα:

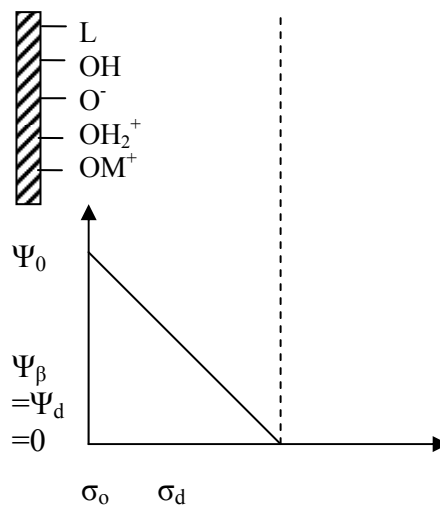
- μόνο η μια πλάκα στη διεπιφάνεια λαμβάνεται υπόψη. Όλα τα προσροφημένα πρωτόνια, αρνητικά κέντρα αποπρωτονίωσης και ειδικά προσροφημένα ιόντα βρίσκονται σε μια επιφάνεια που ορίζεται ως η επιφάνεια του στερεού. Ιόντα που δεν σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας (π.χ.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , και  $\text{NO}_3^-$ ) αποκλείονται από το εσωτερικό επίπεδο.
- η σχέση μεταξύ φορτίου και δυναμικού στο επιφανειακό επίπεδο δίνεται από την σχέση:

$$\sigma_{(o)} = f(\psi)_{(o)}$$

(Εξίσωση 2.19)

όπου  $\sigma$  είναι η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας (Faradays/m<sup>2</sup>) και είναι σταθερή.

Το μοντέλο είναι κατάλληλο για διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ όπου η διπλοστοιβάδα περιορίζεται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Το μοντέλο αυτό έχει εφαρμοσθεί ωστόσο ευρέως και για αραιά διαλύματα. Στο Σχήμα 2.8 απεικονίζεται το μοντέλο CCM όπου φαίνεται ότι το δυναμικό της επιφάνειας μεταβάλλεται γραμμικά με την απόσταση από την επιφάνεια [Stumm, 1992; Langmuir, 1997].



Σχήμα 2.8: Απεικόνιση μοντέλου Σταθερής Χωρητικότητας (CCM)

**Μοντέλο Διάχυτης Διπλοστοιβάδας (Diffuse Double-Layer Model (DDL))**

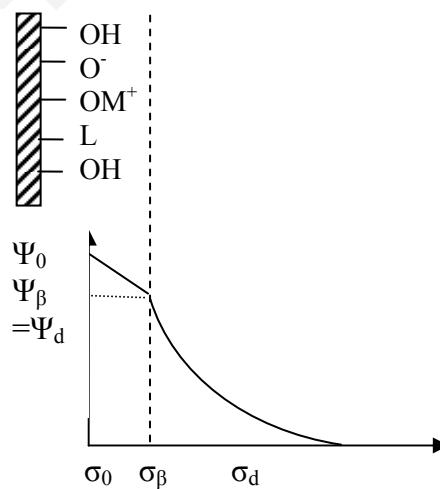
Το μοντέλο διάχυτης διπλοστοιβάδας στηρίζεται στο μοντέλο Gouy-Chapman για τη διάχυτη διπλοστοιβάδα σε συνδυασμό με το μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Η βασική διαφορά από το μοντέλο CCM είναι ότι το μοντέλο θεωρεί πως τα ανιόντα σχηματίζουν μια διάχυτη στοιβάδα που απλώνεται από την επιφάνεια μέχρι το διάλυμα και μπορεί να περιγραφεί με τη θεωρία Gouy-Chapman. Στο μοντέλο DDLM η σχέση μεταξύ φορτίου,  $\sigma_d$ , και δυναμικού,  $\Psi$ , της διάχυτης διπλοστοιβάδας έχει ως ακολούθως:

$$\sigma_d = -0,1174 \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh \frac{z \cdot F \cdot \Psi}{RT} \quad (\text{Εξίσωση 2.20})$$

όπου,

I: η ιοντική ισχύς του διαλύματος.

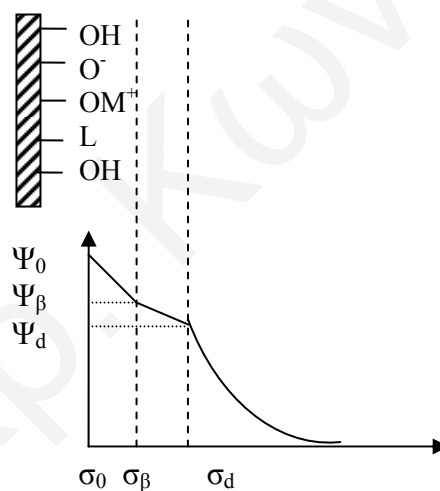
Σε αυτό το μοντέλο, το ηλεκτροστατικό δυναμικό στο εσωτερικό της διπλοστοιβάδας ισούται με το επιφανειακό δυναμικό και η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας δεν είναι προσαρμοζόμενη παράμετρος (όπως στο μοντέλο CCM), αλλά καθορίζεται από τη σύσταση του διαλύματος. Βασικά, το μοντέλο αυτό, είναι κατάλληλο για διαλύματα με χαμηλή ιοντική ισχύ και χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφημένων ιόντων. Στο Σχήμα 2.9 δίνεται γραφική απεικόνιση του μοντέλου DDLM, όπου φαίνεται η μη γραμμική μεταβολή του δυναμικού της επιφάνειας συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια.



**Σχήμα 2.9:** Απεικόνιση μοντέλου Διάχυτης Διπλοστοιβάδας (DDL)

**Μοντέλο Τριπλοστοιβάδας (Triple-Layer Model (TLM))**

Τα δύο προηγούμενα μοντέλα (CCM & DDLM) θεωρούν ότι όλα τα προσροφημένα είδη βρίσκονται σε ένα επίπεδο πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Στο TLM (Σχήμα 2.10), θεωρείται ότι διαφορετικά είδη προσροφούνται σε διαφορετικές αποστάσεις από την επιφάνεια [Stumm, 1992; Langmuir, 1997]. Υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις του TLM. Στο αυθεντικό όμως μοντέλο θεωρείται ότι μόνο αντιδράσεις πρωτονίωσης και αποπρωτονίωσης λαμβάνουν χώρα στο 0-επίπεδο, σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας αντιστοιχούν στο β-επίπεδο και σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας στη διάχυτη στοιβάδα. Οι δύο πρώτες στοιβάδες μπορούν να προσομοιωθούν με τη στοιβάδα σταθερής χωρητικότητας (CCM) και η τρίτη με τη διάχυτη (Gouy-Charpman) στοιβάδα. Το πλεονέκτημα αυτού του μοντέλου είναι ότι είναι πιο κοντά στη πραγματικότητα ή τουλάχιστον (επειδή έχει περισσότερες παραμέτρους) μπορεί να προσαρμοσθούν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Το μειονέκτημα είναι ότι είναι μαθηματικά πιο πολύπλοκο σύστημα.



**Σχήμα 2.10:** Απεικόνιση μοντέλου Τριπλοστοιβάδας (TLM)

Γενικά, αν και τα μοντέλα περιγράφουν μακροσκοπικά αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα, δεν σημαίνει όμως ότι αυτό ισχύει και όσον αφορά τη διεργασία προσρόφησης σε μοριακό επίπεδο. Όσον αφορά την εφαρμοσιμότητα των μοντέλων, γενικά, και τα τρία δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για απλά συστήματα. Για φυσικά πολύπλοκα συστήματα δεν αποτελεί πρόβλημα τόσο η επιλογή του μοντέλου, όσο ο ακριβής προσδιορισμός ποσοτήτων και παραμέτρων του φυσικού υποστρώματος.

### 2.3 Προσρόφηση σε Βιομάζα (Βιοπροσρόφηση)

Η έρευνα για ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για την αφαίρεση τοξικών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα έχει οδηγήσει στη βιοπροσρόφηση, η οποία βασίζεται στην ικανότητα βιολογικών υλικών να δεσμεύουν μέταλλα. Βιοπροσρόφηση ορίζεται ως η προσρόφηση μετάλλων που βρίσκονται σε διαλύματα, σε ζωντανή ή νεκρή βιομάζα μικροοργανισμών ή ακόμα και παραπροϊόντων [John and Thomas, 2004]. Η βιοπροσρόφηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για αφαίρεση τοξικών βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα όσο και για ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων [Veglio and Beolchini, 1997].

Συγκρίνοντας τη μέθοδο αυτή με τις συνηθισμένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, η προσρόφηση σε βιομάζα παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα οικονομικά, οικολογικά αλλά και τεχνολογικά. Έχει σχετικά 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; Sar et al., 2004; Γρηγοροπούλου, 2004]. Παρόλ' αυτά, η βιολογική κατεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων παρουσιάζει και μερικά μειονεκτήματα, τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πριν την εφαρμογή της μεθόδου. Τα συστήματα βιοπροσρόφησης παρουσιάζουν αστάθεια όταν γίνεται χρήση ζωντανών οργανισμών, επειδή τα υψηλά επίπεδα μετάλλων των βιομηχανικών αποβλήτων καταστρέφουν τους οργανισμούς αυτούς. Αν και σε μικρότερη ποσότητα σε σχέση με άλλες διεργασίες, παράγεται μια υδαρής τοξική λάσπη, η οποία χρειάζεται ειδική κατεργασία κατά την απόρριψή της. Επίσης, η κατεργασία αυτή δεν είναι ιδιαίτερα επιλεκτική και πολλές φορές, ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας που χρησιμοποιείται, δεν έχει τις αποδόσεις των συμβατικών ιονανταλλακτικών ρητινών. Εντούτοις, τα πλεονεκτήματα της μεθόδου υπερέχουν των μειονεκτημάτων της και για το λόγο αυτό η βιοπροσρόφηση προτείνεται ως εναλλακτικός τρόπος αποκατάστασης επιβαρυσμένων συστημάτων με βαρέα μεταλλοϊόντα [Γρηγοροπούλου, 2004].

Γενικά με τον όρο *βιομάζα*, εννοούμε τα 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<sub>6</sub>]. Είναι ευρέως γνωστό ότι η βιομάζα αποτελεί

σημαντική πηγή ενέργειας. Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί κυρίως τα τελευταία χρόνια με τη χρήση της βιομάζας ως εναλλακτικής πηγής ενέργειας και υπάρχει ήδη αρκετή βιβλιογραφία στο θέμα αυτό [Frandsen, 2005; Koroneos et al., 2005; Thornley, 2006]. Σε μερικές μάλιστα εγκαταλειμμένες, αλλά και σε γόνιμες περιοχές καλλιεργούνται κάποια φυτά ειδικά για να χρησιμοποιηθούν ως βιομάζα για παραγωγή ενέργειας (ενεργειακές καλλιέργειες). Ο λόγος που οι μελετητές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη βιομάζα, είναι τα σημαντικά πλεονεκτήματά της. Η βιομάζα είναι ένα ανανεώσιμο, ανεξάντλητο υλικό, παράγεται σε όλες τις χώρες του κόσμου και είναι εύκολα προσιτή. Είναι χαμηλού κόστους, μπορεί να αποτεφρωθεί και το κυριότερο, η παραγωγή και χρήση της δε ρυπαίνει το περιβάλλον με τοξικές ουσίες.

Εκτός από τη χρήση της βιομάζας ως εναλλακτικής πηγής ενέργειας, τα τελευταία χρόνια άρχισε να χρησιμοποιείται 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, είναι αρκετά δύσκολη η συντήρηση ζωντανής βιομάζας κατά τη διάρκεια βιοπροσρόφησης μετάλλων γιατί χρειάζεται συνεχώς παροχή τροφής (θρεπτικού υλικού) και επειδή η τοξικότητα των μετάλλων του διαλύματος μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση των μικροοργανισμών αυτών. Από την άλλη, 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 ορισμένες περιπτώσεις στις οποίες απαιτείται ειδική προκατεργασία. Επομένως, όταν γίνει επιλογή μιας βιομάζας που για τη χρήση της απαιτείται προκατεργασία, αυτό που πρέπει ειδικά να λαμβάνεται υπόψη είναι το επιπρόσθετο κόστος που προκύπτει. Ένας άλλος παράγοντας που καθορίζει την επιλογή μιας συγκεκριμένης βιομάζας είναι η εκλεκτικότητα της και η χωρητικότητα δέσμευσης μετάλλων [Figueira et al., 2000]. Μελέτες που έγιναν σε διάφορες βιομάζες έδειξαν ότι διαφορετικές βιομάζες 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].

Η διαφορετική σύσταση του κυτταρικού τοιχώματος των διαφόρων ομάδων των μικροοργανισμών είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τον τύπο και την ποσότητα του μεταλλοϊόντος ή του ραδιονουκλιδίου που μπορεί να δεσμεύσει [Vieira and Volesky, 2000]. Το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών αυτών περιλαμβάνει λειτουργικές ομάδες όπως υδροξύλια, καρβονύλια, καρβοξύλια, αμίνες, ιμίνες, αμίδια, φωσφορικά, φωσφοδιεστέρες, θειικά, υδροθειικά και άλλες ομάδες, στις οποίες δεσμεύεται το μέταλλο/ραδιονουκλίδιο. Η δέσμευση ενός συγκεκριμένου μετάλλου σε μια συγκεκριμένη βιομάζα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως: τον αριθμό των θέσεων δέσμευσης μετάλλου μιας συγκεκριμένης βιομάζας, την ευκολία πρόσβασης του μετάλλου στις θέσεις αυτές, την χημική κατάσταση των θέσεων και τη χημική συγγένεια μεταξύ της θέσης δέσμευσης και ενός συγκεκριμένου μετάλλου [Vieira and Volesky, 2000].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έγιναν κατά καιρούς μελέτες προσρόφησης ουρανίου [Scharer and Byerley, 1989; Castro et al., 1992; Bengtsson et al., 1995; Raff et al., 2003; Psareva et al., 2005], ευρωπίου [Andres et al., 1993; Texier et al., 1997; Texier et al., 2000(b); Texier et al., 2002; Diniz and Volesky, 2005; Tsuruta, 2006(b)] και χαλκού [Castro et al., 1992; Raff et al., 2003; Chubar et al., 2004(a); Chubar et al., 2004(b); Kim et al., 2005] σε διάφορα είδη ζωντανής και νεκρής βιομάζας. Σύντομη περιγραφή διαφόρων τύπων βιομάζας που αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία ως βιοπροσροφητές μετάλλων παρατίθεται στο Παράρτημα (Κεφάλαιο 8.4, σελ. 213).

Στη συνέχεια, γίνεται σύντομη περιγραφή των μηχανισμών βιοπροσρόφησης και ακολούθως εκτενής αναφορά στους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση μεταλλοϊόντων και συγκεκριμένα ουρανίου και ευρωπίου σε διάφορα είδη βιομάζας.

### 2.3.1 Μηχανισμοί Βιοπροσρόφησης

Η σύνθετη δομή των μικροοργανισμών έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφόρων τρόπων πρόσληψης του μετάλλου από το κύτταρο. Επομένως οι μηχανισμοί προσρόφησης ποικίλουν και σε αρκετές περιπτώσεις δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Εντούτοις, μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα ακόλουθα κριτήρια [Γρηγοροπούλου, 2004; w<sub>1</sub>]:

Με βάση την εξάρτησή τους από το μεταβολισμό, οι μηχανισμοί βιοπροσρόφησης μπορούν να διαιρεθούν σε:

- Αυτούς που εξαρτώνται από το μεταβολισμό
  - μεταφορά μέσω κυτταρικής μεμβράνης
  - καταβύθιση
- Αυτούς που δεν εξαρτώνται από το μεταβολισμό
  - καταβύθιση
  - φυσική προσρόφηση
  - ιον ανταλλαγή
  - συμπλοκοποίηση

Με βάση το σημείο και τον τρόπο που δεσμεύεται το μέταλλο στο κύτταρο, οι μηχανισμοί προσρόφησης μπορούν να διακριθούν σε:

- Εξωκυτταρική συσσώρευση/ καταβύθιση (extracellular precipitation /accumulation)
  - συμπλοκοποίηση
- Προσρόφηση στην κυτταρική επιφάνεια (cell surface sorption)
  - συμπλοκοποίηση
  - ιον ανταλλαγή
  - φυσική προσρόφηση
  - καταβύθιση
- Ενδοκυτταρική συσσώρευση (intracellular accumulation)
  - μεταφορά μέσω κυτταρικής μεμβράνης

Στη συνέχεια, γίνεται σύντομη αναφορά στους μηχανισμούς αυτούς [Veglio and Beolchini, 1997; w<sub>1</sub>]. Η μεταφορά του μετάλλου διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης υποδηλώνει ενδοκυτταρική συσσώρευση, η οποία εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου. Άρα, αυτό το είδος βιοπροσρόφησης μπορεί να γίνει μόνο σε ζωντανά κύτταρα και σχετίζεται με ένα ενεργό σύστημα άμυνας του μικροοργανισμού, το οποίο αντιδρά στην παρουσία τοξικών μετάλλων. Παράλληλα, λόγω της τοξικότητας μερικών στοιχείων δεν είναι δυνατή η μελέτη της βιοπροσρόφησης σε πολύ ψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Για το λόγο αυτό, δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες σχετικά με αυτό το είδος μηχανισμού. Κυρίως, η βιοπροσρόφηση από ζωντανούς μικροοργανισμούς αποτελείται από δύο βασικά στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι μια ανεξάρτητη από το μεταβολισμό δέσμευση των μεταλλοϊόντων στα κυτταρικά τοιχώματα και το δεύτερο είναι μια

εξαρτημένη από το μεταβολισμό ενδοκυτταρική δέσμευση όπου τα μεταλλοϊόντα μεταφέρονται μέσω της κυτταρικής μεμβράνης στο κύτταρο.

Στην περίπτωση φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μετάλλου και των λειτουργικών ομάδων της κυτταρικής επιφάνειας, όπως *φυσική προσρόφηση*, *ιονανταλλαγή* και *συμπλοκοποίηση* υφίσταται προσρόφηση στην κυτταρική επιφάνεια, η οποία δεν εξαρτάται από το μεταβολισμό. Η προσρόφηση αυτή είναι γρήγορη και αντιστρεπτή. Στην περίπτωση τέτοιου μηχανισμού, που είναι και ο πλέον συνήθης, η βιομάζα έχει όλα τα χημικά χαρακτηριστικά μιας ιονανταλλακτικής ρητίνης κάτι που αποτελεί πλεονέκτημα όσον αφορά στη βιομηχανική εφαρμογή της βιοπροσρόφησης.

Στην περίπτωση της *καταβύθισης* το μέταλλο μπορεί να καταβυθιστεί είτε στο διάλυμα, είτε στην κυτταρική επιφάνεια. Επιπλέον, η καταβύθιση μπορεί να εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου, εφ' όσον παρουσία τοξικών μετάλλων οι μικροοργανισμοί παράγουν ενώσεις που ευνοούν τη διαδικασία της καταβύθισης, ή να μην εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου και να λαμβάνει χώρα μετά από αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και της κυτταρικής επιφάνειας.

Εκτός από τους μηχανισμούς βιοπροσρόφησης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η βιοπροσρόφηση σε ελεύθερα ή σε ακινητοποιημένα κύτταρα. Ο όρος *ελεύθερα κύτταρα* υποδηλώνει μη-ακινητοποιημένους μικροοργανισμούς, οι οποίοι είναι ελεύθεροι σε υδατικά διαλύματα. Κάτω από συνηθισμένες διαδικασίες επεξεργασίας δεν είναι πρακτικό να έρθει σε επαφή βιομάζα με μεγάλη ποσότητα υδατικών διαλυμάτων επιβαρυνμένων με τοξικά βαρέα μέταλλα και ραδιονουκλίδια, λόγω του δύσκολου διαχωρισμού στερεής/υγρής φάσης. Εντούτοις, η μελέτη της απόδοσης των *ελεύθερων κυττάρων* είναι σημαντική για τη βιομηχανική εφαρμογή της βιοπροσρόφησης γιατί δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ισορροπία της διαδικασίας [Veglio and Beolchini, 1997]. Η πρόσληψη των μετάλλων/ραδιονουκλιδίων συνήθως μετρείται με την παράμετρο  $q$  [Sar et al., 2004]:

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (\text{Εξίσωση 2.21})$$

όπου,  $q$ : η συγκέντρωση ισορροπίας του μετάλλου στη βιομάζα (moles/Kg βιομάζας)

$C_o$ : η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (mol/L)

$C_e$ : η συγκέντρωση ισορροπίας του μετάλλου στο διάλυμα (mol/L)

$M$ : η μάζα της βιομάζας (Kg).

*Ακινητοποίηση* της βιομάζας σε στερεές δομές δημιουργεί ένα υλικό πρακτικού μεγέθους, με μηχανική αντοχή, ακαμψία, πορώδες, κατάλληλο για εφαρμογή στη βιομηχανία. Μερικές από τις τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για ακινητοποίηση της βιομάζας είναι η προσρόφηση σε αδρανές υπόστρωμα, η παγίδευση σε μήτρα πολυμερούς (πολυακρυλαμίδιο), ο ομοιοπολικός δεσμός σε φορέα (silica gel) και η συσσωμάτωση με διασταύρωση (προσθήκη διασταυρωτή όπως φορμαλδεΰδη) [Veglio and Beolchini, 1997].

### **2.3.2 Μελέτη Παραγόντων που Επηρεάζουν την Προσρόφηση Ουρανίου και Ευρωπίου σε Διάφορα Είδη Βιομάζας**

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν εκτενείς αναφορές για τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την προσρόφηση μεταλλοϊόντων και ραδιονουκλιδίων σε βιομάζα. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η ισορροπία της διαδικασίας της προσρόφησης επηρεάζεται άμεσα από τους πιο κάτω παράγοντες [Veglio and Beolchini, 1997; w<sub>1</sub>]:

1. **Είδος της βιομάζας (προέλευσή της).**
2. **pH** που βασικά είναι η πιο σημαντική παράμετρος της διαδικασίας της προσρόφησης γιατί επηρεάζει τόσο την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των μετάλλων στο διάλυμα, όσο και τη χημική κατάσταση των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του βιοπροσροφητή.
3. **Χρόνος (t)** που απαιτείται για να απέλθει ισορροπία μεταξύ του υπό μελέτη διαλύματος και της επιφάνειας του προσροφητή.
4. **Συγκέντρωση μετάλλου/ραδιονουκλιδίου.**
5. **Θερμοκρασία (T).**
6. **Συγκέντρωση (μάζα) της βιομάζας.**
7. **Παρουσία άλλων μεταλλοϊόντων** στο διάλυμα.
8. **Ποσοστό ανάκτησης** του μετάλλου/ραδιονουκλιδίου από τη βιομάζα

Στη συνέχεια, γίνεται λεπτομερής περιγραφή των πιο πάνω παραγόντων και πως αυτοί επηρεάζουν τη βιοπροσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου.

#### **2.3.2.1 Επίδραση είδους βιομάζας**

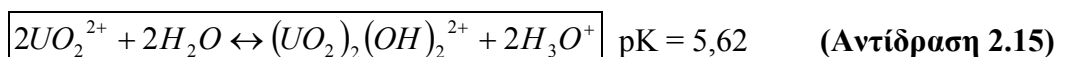
Η προέλευση ή αλλιώς το είδος της βιομάζας έχει βρεθεί ότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τόσο το είδος, όσο και την ποσότητα των μετάλλων που θα προσροφηθούν σε αυτή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Vieira and Volesky, 2000], οι διάφοροι μικροοργανισμοί/μικρόβια που χρησιμοποιούνται για βιοπροσρόφηση μετάλλων και

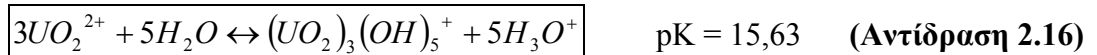
ραδιονουκλιδίων διαφέρουν ως προς τη σύσταση του κυτταρικού τους τοιχώματος. Ο κάθε βιοπροσροφητής έχει συγκεκριμένες δραστικές ομάδες, πάνω στις οποίες γίνεται η προσρόφηση, γι' αυτό ανάλογα με το είδος του βιοπροσροφητή που χρησιμοποιείται σε κάθε μελέτη λαμβάνονται διαφορετικά αποτελέσματα προσρόφησης.

Ο Tsuruta [2004], μελέτησε την προσρόφηση του **ουρανίου** σε διάφορους τύπους μικροοργανισμών και συγκεκριμένα σε *Gram θετικά βακτήρια*, *Gram αρνητικά βακτήρια*, *Ακτινομύκητες*, *Μύκητες* και *Ζυμομύκητες*. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μελέτη αυτή έδειξαν ότι η ικανότητα δέσμευσης ουρανίου από τους διάφορους μικροοργανισμούς ποικίλει σημαντικά. Από τα μικρόβια που μελετήθηκαν, βρέθηκε ότι οι *Ακτινομύκητες* και τα *Gram θετικά βακτήρια* προσροφούν τη μεγαλύτερη ποσότητα ουρανίου σε σχέση με τους άλλους βιοπροσροφητές. Ο λόγος που τα *Gram θετικά βακτήρια* προσροφούν μεγαλύτερη ποσότητα ουρανίου σε σχέση με τα *Gram αρνητικά βακτήρια*, οφείλεται στη διαφορετική σύσταση του κυτταρικού τους τοιχώματος. Η παρουσία του τοιχοϊκού οξέος στο κυτταρικό τοίχωμα των *Gram θετικών βακτηρίων*, προσδίδει στην επιφάνεια ισχυρό αρνητικό φορτίο λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε φωσφορικές ομάδες. Από την άλλη, η επιφάνεια των *Gram αρνητικών βακτηρίων* έχει επίσης αρνητικό φορτίο, λιγότερο όμως από την περίπτωση των *Gram θετικών βακτηρίων*. Ως αποτέλεσμα, η προσρόφηση του θετικά φορτισμένου ουρανιού στην επιφάνεια των *Gram θετικών βακτηρίων* είναι ισχυρότερη της προσρόφησης του ουρανιού στα *Gram αρνητικά βακτήρια*.

### 2.3.2.2 Επίδραση pH

Όπως προαναφέρθηκε, το pH έχει σημαντική επίδραση στη χωρητικότητα προσρόφησης μετάλλων. Οι Yang και Volesky [1999], έχουν μελετήσει την επίδραση του pH στην προσρόφηση ουρανίου σε *φαιοφύκη (Sargassum)*. Όσον αφορά στο μηχανισμό προσρόφησης σε *φύκη*, τον αποδίδουν στην ιονανταλλαγή. Ο μηχανισμός της ιονανταλλαγής για τη δέσμευση των ιόντων του ουρανιού σε *φύκη* είναι πολύπλοκος, λόγω του ότι τα ιόντα του ουρανιού ( $UO_2^{2+}$ ) υδρολύονται στα υδατικά διαλύματα σε διαφορετικά είδη, ανάλογα με το pH του διαλύματος. Στο εύρος όξινων-ουδέτερων τιμών pH υπάρχουν στο διάλυμα τέσσερα κύρια υδρολυόμενα είδη ( $UO_2^{2+}$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ,  $UO_2OH^+$ ,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ) και ένα αδιάλυτο στερεό ( $4UO_3 \cdot 9H_2O$ ) (schoepite). Οι ισορροπίες υδρόλυσης δίνονται πιο κάτω:





όπου τα pK είναι οι λογάριθμοι των σταθερών ισορροπίας.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι με αύξηση του pH από το 2,6 στο 4 αυξάνεται η προσρόφηση του ουρανίου. Για την εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής οι Yang και Volesky [1999] υποστηρίζουν τα ακόλουθα: Σε pH 2,6, το κυρίαρχο είδος του ουρανίου στο διάλυμα είναι το ουρανύλιο  $\text{UO}_2^{2+}$ , το οποίο ανταγωνίζεται με τα πρωτόνια για τις θέσεις δέσμησης της βιομάζας (για μια θέση ιονανταλλαγής). Λόγω του ότι το  $\text{UO}_2^{2+}$  έχει φορτίο 2+ μπορεί να αντικαταστήσει δύο πρωτόνια σε δύο γειτονικές θέσεις δέσμησης της βιομάζας όμως δεν μπορεί να αντιδράσει με θέσεις που βρίσκονται μακριά ή μια από την άλλη. Με άλλα λόγια, σε χαμηλές τιμές pH, μερικές θέσεις της βιομάζας δεν είναι διαθέσιμες για το δισθενές ουρανύλιο.

Σε pH 4, βρίσκονται στο διάλυμα όλα τα μονοσθενή και δισθενή υδρολυόμενα είδη του ουρανίου ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ) σε όλο το εύρος συγκέντρωσης του ουρανίου. Με αύξηση της ολικής συγκέντρωσης ουρανίου το ποσοστό του  $\text{UO}_2^{2+}$  μειώνεται ενώ αυξάνεται το ποσοστό του  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ . Η συγκέντρωση των δύο μονοσθενών ιόντων ουρανίου αντιστοιχεί περίπου στο 10-15% του συνόλου των υδρολυόμενων ειδών, σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης ουρανίου. Σύμφωνα λοιπόν με τα όσα έχουν αναφερθεί, τα υδρολυόμενα είδη μπορούν να προσροφηθούν καλύτερα από τα μη ένυδρα ιόντα υπό την προϋπόθεση ότι η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Συγκρίνοντας τα δισθενή υδρολυόμενα ιόντα με τα αντίστοιχα μονοσθενή, είναι φανερό ότι τα μονοσθενή ιόντα έλκονται ισχυρότερα από τη βιομάζα όταν ιονανταλλάσσονται με πρωτόνια επειδή μπορούν να αντικαταστήσουν πρωτόνια απομακρυσμένων θέσεων της βιομάζας, κάτι που δεν συμβαίνει στην παρουσία δισθενών ιόντων. Η προσέγγιση αυτή είναι αμφίβολη και δεν αναφέρεται από άλλους μελετητές. Συνήθως η αύξηση της προσρόφησης σε υψηλότερες τιμές pH αποδίδεται στην αποπρωτονίωση της επιφάνειας.

Σε pH 3,2 η προσρόφηση του ουρανίου είναι μεγαλύτερη από την προσρόφηση σε pH 2,6, όμως είναι μικρότερη από αυτήν σε pH 4. Το γεγονός αυτό είναι πλήρως κατανοητό για τους Yang και Volesky [1999], αφού σε pH 3,2 αρχίζει να εμφανίζεται στο διάλυμα το υδρολυόμενο μονοσθενές ιόν του ουρανίου, το  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  που οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης επειδή όπως έχει ήδη αναφερθεί, μπορεί να αντικαταστήσει πρωτόνια θέσεων του ουρανίου που βρίσκονται μακριά μεταξύ τους.

Σε υψηλότερες τιμές pH (κοντά στο 6) αρχίζει να εμφανίζεται στο διάλυμα ένα αδιάλυτο στερεό του ουρανίου (schoerite), το οποίο προκαλεί μείωση της προσρόφησης του ουρανίου στην επιφάνεια της βιομάζας. Φαινομενικά όμως, λόγω της καταβύθισης του ουρανίου και της μείωσης της συγκέντρωσης του στο διάλυμα, έπρεπε να παρατηρείται “αύξηση” της προσρόφησης.

Σε σχετικά παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά το pH, κατέληξαν και οι Fowle et al., [2000] μετά από μελέτη προσρόφησης ουρανίου σε *βάκιλλο subtilis* (*Gram* θετικό *βακτήριο*). Συγκεκριμένα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, με αύξηση του pH παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης με βέλτιστο pH το 5. Στην περίπτωση όμως της προσρόφησης σε *βάκιλο* βρέθηκε ότι η προσρόφηση γίνεται μέσω συμπλοκοποίησης του ουρανίου με την επιφάνεια του βακίλου. Στην επιφάνεια των βακτηρίων υπάρχουν καρβοξυλικές, φωσφορικές και υδροξυλικές λειτουργικές ομάδες, των οποίων οι αντιδράσεις αποπρωτονίωσης δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



Σε χαμηλά pH λόγω της παρουσίας πολλών πρωτονίων στο διάλυμα, οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας είναι πρωτονιωμένες και δεν ευνοούν τη συμπλοκοποίηση του ουρανίου με αποτέλεσμα την μειωμένη προσρόφηση. Το αντίθετο όμως συμβαίνει σε υψηλές τιμές όπου οι λειτουργικές ομάδες είναι αποπρωτονιωμένες και είναι διαθέσιμες για συμπλοκοποίηση με το ουράνιο.

Μελέτη προσρόφησης ουρανίου σε *Gram* θετικό *βακτήριο* (*ακτινομύκητα*) *Streptomyces levoris* έγινε και από τον Tsuruta [2004], ο οποίος κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα κύτταρα του *βακτηρίου Streptomyces levoris* μπορούν να προσροφήσουν ουράνιο σε μεγάλο εύρος τιμών pH μεταξύ 3,5-6 με βέλτιστο το pH 6. Στην επιφάνεια του βακτηρίου αυτού υπάρχουν φωσφορικές ομάδες που είναι υπεύθυνες για την προσρόφηση του ουρανίου. Αφού το pK του φωσφορικού οξέος είναι 2,15, είναι φανερό ότι χαμηλώνοντας την οξύτητα σε pH μικρότερα του 3 μειώνεται η προσρόφηση του ουρανίου λόγω της μείωσης του αρνητικού φορτίου των φωσφορικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια. Όμως στο εύρος pH 3,5-6 παρατηρείται μεγάλη προσρόφηση του ουρανίου από το *βακτήριο* αυτό, λόγω της αρνητικής φόρτισης της επιφάνειάς του. Όπως έχει ήδη

αναφερθεί, το ποσοστό ουρανίου που προσροφείται σε *Gram* θετικά βακτήρια είναι μεγαλύτερο από αυτό που προσροφείται σε *Gram* αρνητικά βακτήρια και αυτό λόγω του ότι η κυτταρική επιφάνεια των *Gram* θετικών βακτηρίων έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φωσφορικές ομάδες, που προκαλούν μεγαλύτερη αρνητική φόρτιση της επιφάνειας άρα και μεγαλύτερη προσρόφηση ουρανίου.

Οι Sar et al. [2004], μελέτησαν την προσρόφηση ουρανίου στο *Pseudomonas*, ένα *Gram* αρνητικό βακτήριο που έδωσε τα ίδια αποτελέσματα με τις πιο προαναφερθείσες περιπτώσεις. Γενικά στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα παραδειγμάτων προσρόφησης ουρανίου σε βακτήρια, *Μυξοβακτήρια* [González-Muñoz et al., 1997], και *κυανοβακτήρια* [Peng-Fu et al., 2004] και σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης ουρανίου με αύξηση του pH. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην προσρόφηση ουρανίου σε *λειχήνες* [Haas et al., 1998] με μέγιστη προσρόφηση να παρατηρείται σε pH 4-5, ενώ ελάχιστη σε pH 2 και pH 10. Επιπρόσθετα, σε pH 3,0 βρήκαν οι Donat και Aytas [2005] να παρατηρείται μέγιστη προσρόφηση κατά την προσρόφηση ουρανίου σε *μικτό οργανικό – ανόργανο προσροφητή*, ο οποίος αποτελείται από φύκια και μετεονίτη.

Όσον αφορά στην προσρόφηση ουρανίου σε *μύκητες*, οι Genç et al. [2003] μελέτησαν την προσρόφηση ουρανίου σε δύο είδη *βασιδιομυκήτων*, τους *Trametes versicolor* και *Phanerochaete chrysosporium*. Και στην περίπτωση των μυκητών, παρατηρείται αύξηση της τιμής της προσρόφησης ουρανίου με αύξηση της τιμής του pH. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού οι καρβοξυλικές, οι υδροξυλικές και οι φωσφορικές ομάδες του κυτταρικού τοιχώματος του μύκητα με αύξηση του pH αποπρωτονιώνονται σταδιακά και προσφέρονται για προσρόφηση ουρανίου. Μέγιστη προσρόφηση ουρανίου και στα δύο είδη *βασιδιομυκήτων* παρατηρείται σε pH 4,5-5.

Αναφορικά με τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση ουρανίου σε νεκρή βιομάζα οι Liao et al. [2004] μετά από μελέτη προσρόφησης που έκαναν σε *τανίνες Myrica rubra* βρήκαν τη μέγιστη προσρόφηση ουρανίου να παρατηρείται σε ψηλότερες τιμές pH από αυτές που παρατηρήθηκαν στις μελέτες προσρόφησης σε ζωντανή βιομάζα. Γενικά, με αύξηση του pH βρέθηκε να παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης, με μέγιστη προσρόφηση ουρανίου σε pH 7. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω του ότι οι τανίνες περιέχουν φαινολικά υδροξύλια που σε ψηλά pH ιονίζονται προκαλώντας αυξημένη δέσμευση ουρανίου και κατ' επέκταση μέγιστη προσρόφηση.



Σε νεκρή βιομάζα και συγκεκριμένα σε νεκρές φυτικές ρίζες οι Shawky et al., 2005 προσρόφησαν ουράνιο. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους σχετικά με την επίδραση του pH, έδειξαν ότι βέλτιστο pH αφαίρεσης ουρανίου από φελλό είναι το pH 5,0. Σε χαμηλότερες και ψηλότερες τιμές pH παρατηρήθηκε μείωση της προσρόφησης, που σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται από τη μία στην αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτονίων στο διάλυμα που οδηγεί σε σταδιακή πρωτονίωση της επιφάνειας και από την άλλη στην αύξηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών, τα οποία σταθεροποιούν τα ανθρακικά σύμπλοκα του ουρανίου στο διάλυμα προκαλώντας εκρόφηση των προσροφημένων ειδών του ουρανίου. Σε παρόμοιες τιμές pH και συγκεκριμένα σε pH 4,0-5,5 παρατήρησαν οι Psareva et al., 2005 τη μέγιστη προσρόφηση ουρανίου σε φελλό.

Συνοπτικά, το βέλτιστο pH προσρόφησης του ουρανίου από τις προαναφερθείσες βιομάζες δίνεται στον Πίνακα 2.2.

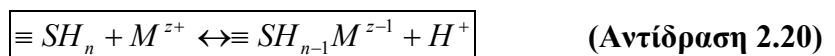
**Πίνακας 2.2:** Βέλτιστο pH αφαίρεσης ουρανίου από διάφορα είδη βιομάζας

U-ΒΙΟΜΑΖΑ	ΒΕΛΤΙΣΤΟ pH	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
U-φαιφύκη ( <i>sargassum</i> )	4,0	<i>Yang and Volesky, 1999</i>
U-βάκιλος ( <i>subtilis</i> ) [GPB]	5,0	<i>Fowle et al., 2000</i>
U-ακτινομύκητας ( <i>Streptomyces levoris</i> ) [GPB]	6,0	<i>Tsuruta, 2004</i>
U-βακτήριο ( <i>Pseudomonas</i> ) [GNB]	5,0	<i>Sar et al., 2004</i>
U-μυξοβακτήριο ( <i>Myxococcus xanthus</i> )	4,5	<i>González-Muñoz et al., 1997</i>
U-κυανοβακτήριο ( <i>Microcystis aeruginosa</i> )	4,0-8,0	<i>Peng-Fu et al., 2004</i>
U-λειχήνες ( <i>Peltigera membranacea</i> )	4,0-5,0	<i>Haas et al., 1998</i>
U-φύκια ( <i>Ulva sp.</i> ) – Na μπετονίτης	3,0	<i>Donat and Aytas, 2005</i>
U-βασιδομύκητας ( <i>Trametes versicolor</i> )	4,5-5,0	<i>Genç et al., 2003</i>
U-βασιδομύκητες ( <i>Phanerochaete chrysosporium</i> )	4,5-5,0	<i>Genç et al., 2003</i>
U-τανίνες ( <i>Myrica Rubra</i> )	7,0	<i>Liao et al., 2004</i>
U-νεκρές φυτικές ρίζες ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	5,0	<i>Shawky et al., 2005</i>
U-φελλό	4,0-5,5	<i>Psareva et al., 2005</i>

Συνοψίζοντας τα όσα λέχθηκαν, οι μεταβολές της προσρόφησης ουρανίου ανάλογα με το pH οφείλονται κυρίως σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (i) στον ανταγωνισμό των πρωτονίων με τα ιόντα ουρανίου για τις θέσεις δέσμευσης της βιομάζας (ii) στην ισχυρότερη έλξη της βιομάζας για τα μονοσθενή υδρολυόμενα ιόντα του ουρανίου παρά για τα δισθενή (iii) στην παρουσία της αδιάλυτης μορφής του ουρανίου ( $4\text{UO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) σε υψηλές τιμές pH και (iv) στην παρουσία των ανθρακικών σε υψηλές τιμές pH τα οποία σταθεροποιούν τα ανθρακικά σύμπλοκα του ουρανίου στο διάλυμα προκαλώντας εκρόφιση των προσροφημένων ειδών.

Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα επίδρασης του pH στην προσρόφιση **ευρωπαϊού** σε διάφορα είδη βιομάζας. Οι Texier et al., σε δημοσίευση τους το 1999 κάνουν λόγο στην προσρόφιση ευρωπαϊού σε *βακτήριο Pseudomonas aeruginosa*. Βέλτιστο pH προσρόφησης του ευρωπαϊού στη συγκεκριμένη βιομάζα βρέθηκε το pH 5,0 ενώ σε χαμηλότερες τιμές pH λόγω πρωτονίωσης της κυτταρικής επιφάνειας μειώνεται η έλξη μεταξύ μεταλλοϊόντος και κυτταρικής επιφάνειας. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα που έχουν ήδη αναφερθεί [Sar et al., 2004].

Ασυνήθιστο φαινόμενο όσον αφορά την επίδραση του pH στην προσρόφιση ευρωπαϊού σε *βακτήριο αρνητικό κατά Gram*, παρατηρήθηκε από τον Takenaka και τους συνεργάτες του [2007]. Σύμφωνα με τη μελέτη των εν λόγω ερευνητών, σε χαμηλές συγκεντρώσεις ευρωπαϊού, μείωση του pH οδηγούσε σε αύξηση της προσρόφησης ευρωπαϊού ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν τα αντίθετα αποτελέσματα. Αν η συγκεκριμένη προσρόφιση ακολουθούσε την πιο κάτω αντίδραση:



όπου  $\equiv \text{S}$  υποδηλώνει καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες,

μείωση του pH έπρεπε να οδηγήσει σε μείωση της προσρόφησης του ευρωπαϊού λόγω του ανταγωνισμού των ιόντων του με τα πρωτόνια για τις ίδιες θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας του βακτηρίου. Μια πιθανή εξήγηση που δίνεται από τους Takenaka et al. [2007] για την ερμηνεία της παρατήρησης του αντίθετου φαινομένου, είναι ότι κάποιες επιφανειακές ομάδες που δεν είναι διαθέσιμες για προσρόφιση, με μείωση του pH και κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες καθίστανται διαθέσιμες και προκαλούν αύξηση της προσρόφησης. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι στην ίδια εργασία έγινε μελέτη

προσρόφησης του χαλκού στη βιομάζα αυτή και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν ήταν τα αναμενόμενα, με βέλτιστο pH αφαίρεσης του χαλκού το pH 6,0.

Σε υψηλότερες τιμές pH βρέθηκε από τους Markai et al. [2003] να παρατηρείται η μέγιστη προσρόφηση ευρωπίου σε *Gram θετικό βακτήριο* το *Bacillus subtilis*, και συγκεκριμένα σε pH 7,0. Από πειράματα Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (TRLFS), οι ίδιοι ερευνητές, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση σε pH 5 γίνεται μέσω των καρβοξυλικών ομάδων που βρίσκονται στην κυτταρική επιφάνεια του βακτηρίου, ενώ σε υψηλότερες τιμές pH προσρόφηση επιτυγχάνεται και μέσω των φωσφορικών ομάδων.

Στην περίπτωση προσρόφησης ευρωπίου σε φύκη *sargassum*, σε μελέτη που έγινε από τους Diniz and Volesky [2005], παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος με αύξηση του pH με μέγιστη τιμή στο pH 5,0. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [Yang και Volesky, 1999].

Τα βέλτιστα pH προσρόφησης ευρωπίου από τις προαναφερθείσες βιομάζες συνοψίζονται στον Πίνακα 2.3.

**Πίνακας 2.3:** Βέλτιστο pH αφαίρεσης ευρωπίου από διάφορα είδη βιομάζας

<b>Eu-BIOMAZA</b>	<b>ΒΕΛΤΙΣΤΟ pH</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>
<b>Eu-βακτήριο</b> ( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> )[GNB]	5,0	<i>Texier et al., 1999</i>
<b>Eu-βακτήριο</b> ( <i>Pseudomonas fluorescens</i> ) [GNB]	3,0 σε χαμηλές [Eu] 6,0 σε υψηλές [Eu]	<i>Takenaka et al., 2007</i>
<b>Eu-βάκιλος</b> ( <i>Bacillus subtilis</i> ) [GPB]	7,0	<i>Markai et al., 2003</i>
<b>Eu-φύκη</b> ( <i>sargassum</i> )	5,0	<i>Diniz and Volesky, 2005</i>

### 2.3.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής

Πριν από κάθε πείραμα προσρόφησης πρέπει να γίνεται μελέτη της κινητικής του συστήματος, για να βρεθεί ο ελάχιστος χρόνος επαφής μεταξύ διαλύματος και βιομάζας. Σε γενικές γραμμές, η προσρόφηση μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε βιομάζα είναι πολύ γρήγορη διαδικασία με αποτέλεσμα η ισορροπία του συστήματος να επέρχεται σε λίγα μόνο λεπτά. Πράγματι, κάθε πειραματική μελέτη προσρόφησης συνοδεύεται από πειράματα κινητικής και για το λόγο αυτό στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά

παραδείγματα σχετικά με το χρόνο που χρειάζεται κάθε σύστημα βιομάζας-διαλύματος να έρθει σε ισορροπία.

Οι Yang και Volesky [1999] στη μελέτη τους που αφορούσε στην προσρόφηση του ουρανίου σε φαιοφύκη, παρατήρησαν ότι στα δεκαπέντε πρώτα λεπτά μετά την έναρξη της προσρόφησης περίπου 70-80 % του ουρανίου που βρισκόταν στο διάλυμα προσροφήθηκε στη βιομάζα αυτή, σε διάφορες τιμές pH. Πλήρης ισορροπία του συστήματος επήλθε μετά από τρεις ώρες. Στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε *βασιδομύκητες* [Genç et al., 2003] παρατηρείται γρήγορη προσρόφηση στα πρώτα είκοσι λεπτά και ακολουθεί ισορροπία του συστήματος που ολοκληρώνεται στα εξήντα λεπτά.

Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης ουρανίου σε ζωντανά (live) και σε ανενεργά (lyophilized) *Gram αρνητικά βακτήρια Pseudomonas*, έγινε από τους Sar και D' Souza το 2001. Και στα δύο είδη βακτηρίων παρατηρήθηκε γρήγορη πρόσληψη των κατιόντων του ουρανίου, με 90% πρόσληψη ουρανίου στην επιφάνεια των βακτηρίων στα πρώτα 10 λεπτά της επαφής. Συγκρίνοντας όμως το ρυθμό προσρόφησης ουρανίου στα δύο είδη βακτηρίων κατέληξαν στο ότι η ισορροπία στα ζωντανά βακτήρια επέρχεται σε εξήντα λεπτά, ενώ στα ανενεργά είναι πιο αργή και επέρχεται μετά από 2 ώρες. Ανάλογα αποτελέσματα έδωσαν και οι κινητικές προσρόφησης ουρανίου σε *κυανοβακτήρια* [Peng-Fu et al., 2004] και *βακτήρια Pseudomonas sp.2* [Sar et al., 2004]. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των *κυανοβακτηρίων* η ισορροπία επιτεύχθηκε μέσα σε μία ώρα, ενώ στην περίπτωση των *βακτηρίων Pseudomonas sp.2* περισσότερο από 90% της ισορροπίας επιτεύχθηκε σε δέκα λεπτά και ο κορεσμός μετά από δύο ώρες.

Επιπρόσθετα, οι González-Muñoz et al. [1997] βρήκαν ότι η προσρόφηση του ουρανίου σε *μυξοβακτήρια* είναι πολύ γρήγορη διαδικασία σε όλες τις τιμές pH, ακολουθώντας μάλιστα και την ίδια μορφή. Στα πρώτα δέκα λεπτά γίνεται η μεγαλύτερη προσρόφηση του ουρανίου και από τα είκοσι λεπτά μέχρι τα εξήντα επιτυγχάνεται η ισορροπία. Πιο αργή φαίνεται να είναι η διαδικασία της προσρόφησης ουρανίου σε *λειχήνες* σύμφωνα με τους Haas et al. [1998]. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση αυξάνεται με αργό ρυθμό και δεν έχει επέλθει ισορροπία μετά από εκατόν είκοσι λεπτά επαφής της βιομάζας με το διάλυμα. Μεταξύ δύο και τεσσάρων ωρών, παρατηρείται σημαντική αύξηση της προσρόφησης του ουρανίου με μέγιστη προσρόφηση ουρανίου μεταξύ είκοσι και εικοσιτεσσάρων ωρών.

Μετά την πάροδο ενενήντα λεπτών βρέθηκε από τους Shawky et al. [2005], να επέρχεται ισορροπία μεταξύ συστήματος ουρανίου και νεκρών φυτικών ριζών, ενώ δύο ώρες βρέθηκε να χρειάζεται το σύστημα ουράνιο-φελλός [Psareva et al., 2005]. Εξαίρεση εξάλλου παρατηρείται στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε *μικτό οργανικό – ανόργανο προσροφητή* [Donat και Aytas, 2005] όπου η προσρόφηση μειώνεται δραματικά με αύξηση του χρόνου επαφής. Επομένως, δεκαπέντε λεπτά βρέθηκε ότι είναι ιδανικά για τη μέγιστη προσρόφηση ουρανίου στην εν λόγω βιομάζα.

Στον Πίνακα 2.4 δίνονται συνοπτικά οι χρόνοι που απαιτούνται για να επέλθει πλήρης ισορροπία στα συστήματα ουρανίου-βιομάζας που εξετάστηκαν.

**Πίνακας 2.4:** Απαιτούμενος χρόνος για την αποκατάσταση ισορροπίας στα συστήματα ουρανίου-βιομάζας

U-ΒΙΟΜΑΖΑ	ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
U-φαιψύκη ( <i>sargassum</i> )	3	<i>Yang and Volesky, 1999</i>
U-βασιδιομύκητες ( <i>Phanerochaete chrysosporium</i> )	1	<i>Genç et al., 2003</i>
U-βακτήρια ( <i>Pseudomonas</i> ) [GNB]		
Ζωντανά	1	<i>Sar and D'Souza, 2001</i>
ανενεργά	2	
U-κυανοβακτήριο ( <i>Microcystis aeruginosa</i> )	1	<i>Peng-Fu et al., 2004</i>
U-βακτήριο ( <i>Pseudomonas</i> ) [GNB]	2	<i>Sar et al., 2004</i>
U-μυξοβακτήριο ( <i>Myxococcus xanthus</i> )	1	<i>González-Muñoz et al., 1997</i>
U-λειχήνες ( <i>Peltigera membranacea</i> )	20-24	<i>Haas et al., 1998</i>
U-νεκρές φυτικές ρίζες ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	1,30	<i>Shawky et al., 2005</i>
U-φελλό	2	<i>Psareva et al., 2005</i>
U-φύκια ( <i>Ulva sp.</i> ) – Na μπετονίτης	15 λεπτά	<i>Donat and Aytas, 2005</i>

Από την επισκόπηση των βιβλιογραφικών δεδομένων, που αφορούν στην προσρόφηση **ευρωπίου** σε διάφορα είδη βιομάζας, διαφαίνεται ότι δεν υπάρχει αναφορά στην επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση αυτή.

## 2.3.2.4 Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου/ραδιονουκλιδίου

**(Ισόθερμοι προσρόφησης)**

Οι ισόθερμοι προσρόφησης χρησιμοποιούνται συχνά για την προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε διάφορους τύπους βιομάζας. Οι αντίστοιχες ισόθερμοι, περιγράφονται με τις ακόλουθες εξισώσεις:

**Ισόθερμος Langmuir:**

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Εξίσωση 2.5})$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

**Ισόθερμος Freundlich:**

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Εξίσωση 2.3})$$

Οι Sar και D'Souza [2001] υπολόγισαν την προσροφούμενη ποσότητα ουρανίου, τόσο σε ζωντανή όσο και ανενεργή βιομάζα από τις ισόθερμους προσρόφησης. Σε μια προσπάθεια να διευκρινίσουν και το ρόλο του pH του διαλύματος στην ισορροπία του συστήματος, διεξήγαγαν τα πειράματα σε δύο τιμές pH 3,5 και 5,0. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ισόθερμων και για τις δύο τιμές pH παρουσιάζουν δέσμευση ουρανίου με μεγάλη απόδοση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ισορροπίας καθώς και ψηλές τιμές μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου στην κατάσταση κορεσμού. Συγκρίνοντας τις δύο ισόθερμες καμπύλες για ζωντανή και ανενεργή βιομάζα σε pH 3,5, βρέθηκε ότι η προσρόφηση του ουρανίου από ανενεργή βιομάζα παρουσιάζει πιο απότομη ισόθερμο απ' ό,τι η προσρόφηση σε ζωντανή βιομάζα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, παρόλο που και οι δύο μορφές βιομάζας έχουν σχεδόν ίδια χωρητικότητα σε ουράνιο στην κατάσταση ισορροπίας ( $245 \pm 15$  με  $252 \pm 7,6$  mg U/g βιομάζας) εντούτοις η ανενεργή μορφή αυτού του gram αρνητικού βακτηρίου είναι πιο αποδοτική στην προσρόφηση μετάλλων και ραδιονουκλιδίων. Η καλύτερη απόδοση του ανενεργού βακτηρίου σε σχέση με το ζωντανό είναι προφανής και από τις καμπύλες ισόθερμων για pH 5,0. Να αναφερθεί ότι σ' αυτήν την τιμή του pH παρουσιάζονται ψηλότερες τιμές δέσμευσης ουρανίου.

Επιπλέον στη μελέτη αυτή, η σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του προσροφημένου μετάλλου στην ισορροπία ( $q$ ) και της συγκέντρωσης ισορροπίας του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα ( $C_e$ ) περιγράφηκε περαιτέρω με τη χρήση των εξισώσεων των μοντέλων Freundlich και Langmuir (εξ. 2.2 και 2.5, αντίστοιχα). Οι γραμμικές ισόθερμοι προσρόφησης που λήφθηκαν σε ζωντανή αλλά και σε ανενεργή βιομάζα σε pH 3,5 και 5,0 περιγράφονται αρκετά καλά τόσο με την εξίσωση Freundlich όσο και με την εξίσωση Langmuir. Από τη γραμμική παλινδρόμηση των πειραματικών δεδομένων υπολογίστηκαν τόσο οι σταθερές των ισόθερμων αυτών όσο και οι τιμές του βαθμού συσχέτισης ( $R$ ). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών δίνονται στον Πίνακα 2.5. Εκτός από τις τιμές του  $K_F$  στη ζωντανή βιομάζα, οι σταθερές Freundlich για τη χωρητικότητα της προσρόφησης  $K_F$  και την ένταση της προσρόφησης  $1/n$  αυξάνονται με αύξηση του pH. Η ψηλότερη τιμή της σταθεράς  $1/n$  σε pH 5,0, δείχνει ότι τα υδροξυλιωμένα είδη του ουρανού προσροφούνται περισσότερο απ' ό,τι τα μη υδροξυλιωμένα.

**Πίνακας 2.5:** Σταθερές Freundlich και Langmuir της προσρόφησης ουρανίου σε *βακτήρια* [Sar and D' Souza, 2001]

	Ζωντανή βιομάζα		Ανενεργή βιομάζα	
	pH 3,5	pH 5,0	pH 3,5	pH 5,0
<b>Σταθερές Freundlich</b>				
$K_F$	56,23	45,70	151,00	199,00
$1/n$	0,244	0,363	0,122	0,206
$r$	0,972	0,944	0,960	0,931
<b>Σταθερές Langmuir</b>				
$q_{max}$ (mg/g)	312,0	263,0	416,0	555,5
$K_L$	0,0039	0,0194	0,0063	0,0027
$r$	0,966	0,953	0,972	0,998

Σε αντίθεση με το μοντέλο Freundlich, στο οποίο έγινε ικανοποιητική προσαρμογή των δεδομένων της παρούσας εργασίας, το μοντέλο Langmuir βρέθηκε ότι είναι κατάλληλο μόνο σε ψηλές συγκεντρώσεις ισορροπίας του ουρανίου. Η μέγιστη προσρόφηση ουρανίου  $q_{max}$ , όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.5, εξαρτάται πολύ από το pH ενώ η σταθερά  $K_L$  που σχετίζεται με την έλξη μετάλλου βιοπροσροφητή κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Το γεγονός ότι τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν στη μελέτη αυτή, προσαρμόζονται και στα δύο μοντέλα προσρόφησης δηλώνει μονοστρωματική προσρόφηση των ιόντων του ουρανού στην επιφάνεια του συγκεκριμένου βακτηρίου.

Σε πρόσφατη δημοσίευση τους οι Sar et al. [2004], συγκρίνουν τα αποτελέσματα της εργασίας των Sar and D'Souza [2001] που αφορά στην προσρόφηση ουρανίου σε *βακτήρια Pseudomonas* με την προσρόφηση θορίου στο ίδιο είδος *βακτηρίων*. Από τις ισόθερμους προσρόφησης των δύο αυτών ραδιονουκλιδίων, η μέγιστη προσρόφηση ουρανίου βρέθηκε ότι ισούται με  $541 \text{ mg/g}$  *βακτηρίου*, ενώ του θορίου με  $430 \text{ mg/g}$  *βακτηρίου*. Οι γραμμικές μορφές των ισοθέρων προσρόφησης των δύο ραδιονουκλιδίων, των οποίων τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.6, προσαρμύζονται και στα δύο μοντέλα προσρόφησης αν και ο συντελεστής συσχέτισης είναι μεγαλύτερος στο μοντέλο Langmuir. Η καλύτερη συσχέτιση με το μοντέλο Langmuir δηλώνει μονομοριακή προσρόφηση των ραδιονουκλιδίων του ουρανίου και του θορίου στην επιφάνεια του βακτηρίου.

**Πίνακας 2.6:** Σταθερές Freundlich και Langmuir της προσρόφησης U και Th σε *βακτήρια Pseudomona sp.2* [Sar et al., 2004]

	Ουράνιο (U)	Θόριο (Th)
<b>Σταθερές Freundlich</b>		
$K_F$	199,00	159,20
$1/n$	0,206	0,176
$r$	0,931	0,973
<b>Σταθερές Langmuir</b>		
$q_{\max}$ (mg/g)	555,5	476,2
$K_L$	0,0027	0,0009
$r$	0,997	0,998

Με τον υπολογισμό της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου σε μύκητες ασχολήθηκαν οι Genç et al. [2003]. Για το σκοπό αυτό διεξήγαγαν πειράματα μεταβλητής αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ποσότητα του ουρανίου που προσροφάται στην επιφάνεια του μύκητα αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου. Συγκεκριμένα, βρήκαν ότι  $29,15 \text{ mg U/g}$  *προσροφητή* προσροφούνται στη μήτρα (CMC) που χρησιμοποιείται για ακινητοποίηση των συγκεκριμένων βασιδομυκήτων, ενώ η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του ουρανίου στους *βασιδομύκητες P. chrysosporium* και *T. versicolor* βρέθηκε να ισούται με  $158,01 \text{ mg/g}$  και  $309,08 \text{ mg/g}$ , αντίστοιχα. Οι σταθερές που προκύπτουν από τις γραμμικές μορφές των ισόθερων προσρόφησης Langmuir και Freundlich δίνονται στον Πίνακα 2.7.



**Πίνακας 2.7:** Σταθερές Freundlich και Langmuir της προσρόφησης U σε βασιδομύκητες [Genc et al., 2003]

Βιομάζα	Μήτρα (CMC)	<i>P. chrysosporium</i>	<i>T. versicolor</i>
<b>Σταθερές Freundlich</b>			
$K_F$	6,78	2,09	4,88
$1/n$	2,98	1,65	0,94
$r$	0,975	0,951	0,943
<b>Σταθερές Langmuir</b>			
$q_{max}$ (mg/g)	42,4	182,9	358,6
$q_{max} \cdot K_L$ (mol/L)	5,06	11,88	19,08
$r$	0,999	0,999	0,999

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Yang and Volesky, 1999], μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης έγινε και σε *φαιοφύκη*. Τα πειράματα έγιναν σε pH 2,6, pH 3,2 και pH 4,0 και προσαρμόστηκαν τόσο με το μοντέλο Langmuir, όσο και με το μοντέλο Freundlich. Οι σταθερές Langmuir που υπολογίστηκαν δίνονται στον Πίνακα 2.8.

**Πίνακας 2.8:** Σταθερές Langmuir της προσρόφησης U σε *φαιοφύκη* [Yang and Volesky, 1999]

	pH 2,6	pH 3,2	pH 4,0
<b>Σταθερές Langmuir</b>			
$q_{max}$ (mol/Kg)	0,701	1,215	2,40
$q_{max}$ (mg/g)	166,8	289,2	571,2
$K_L$ (L/mmol)	0,233	0,084	0,1695

Σε pH 2,6 και pH 3,2, τα πειραματικά αποτελέσματα σύμφωνα με τους Yang and Volesky [1999] προσαρμόζονται καλύτερα με το μοντέλο Langmuir ενώ σε pH 4,0 το μοντέλο Freundlich παρουσιάζει μεγαλύτερη συσχέτιση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι παράμετροι Langmuir, οι οποίοι εξαρτώνται κατά πολύ από το pH του διαλύματος. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης  $q_{max}$  αυξάνεται με αύξηση του pH ενώ η σταθερά ισορροπίας  $K_L$  μειώνεται. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι η τιμή του  $q_{max}$  σε pH 4,0 είναι πολύ κοντά στο συνολικό αριθμό θέσεων δέσμευσης της βιομάζας αυτής που είναι 2,25 mmol/g και υπολογίστηκε με οξεοβασική τιτλομέτρηση. Το μοντέλο Freundlich βρέθηκε να ακολουθούν οι ισόθερμοι προσρόφησης ουρανίου σε *τανίνες* σύμφωνα με τους Liao et al. [2004]. Οι σταθερές Freundlich που υπολογίστηκαν από αυτές τις γραμμικές ισόθερμους δίνονται στον Πίνακα 2.9.

Πίνακας 2.9: Σταθερές Freundlich της προσρόφησης U σε τανίνες [Liao et al., 2004]

T (K)	293	303	313	323
<i>Σταθερές Freundlich</i>				
K <sub>F</sub> (mmol/g)	0,6580	0,6573	0,6406	0,6804
1/n	0,4391	0,3322	0,2171	0,1973
r	0,998	0,994	0,999	0,999

Την ισόθερμο Freundlich, βρέθηκε να ακολουθεί και η προσρόφηση ουρανίου σε *μικτό οργανικό – ανόργανο προσροφητή* [Donat και Aytas, 2005] με τις αντίστοιχες τιμές των σταθερών 1/n και K<sub>F</sub> να ισούνται 0,66 και 7,71x10<sup>-6</sup> mmol UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/g, αντίστοιχα. Από την άλλη, η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ουρανίου σε νεκρές φυτικές ρίζες, βρέθηκε από τους Shawky et. al. [2005], να ισούται με  $q_{max}=0,0515 \text{ mg/g}$ .

Στον Πίνακα 2.10 δίνονται συνοπτικά οι τιμές της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου ( $q_{max}$ ) για τα συστήματα ουρανίου-βιομάζα που εξετάστηκαν.

Πίνακας 2.10: Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας

U-BΙΟΜΑΖΑ	q <sub>max</sub> (mg/g)	pH	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
U-βακτήρια ( <i>Pseudomonas</i> ) [GNB] Ζωντανά ανενεργά	263,0 555,5	5 5	<i>Sar and D'Souza, 2001</i>
U-βασιδομύκητες <i>P. chrysosporium</i> <i>T. Versicolor</i>	182,9 358,6	4,5 4,5	<i>Genç et al., 2003</i>
U-φαιφύκη ( <i>sargassum</i> )	571,2	4,0	<i>Yang and Volesky, 1999</i>
U-νεκρές φυτικές ρίζες ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	0,0515	5,0	<i>Shawky et al., 2005</i>

Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει την επίδραση της συγκέντρωσης **ευρωπίου** στην προσρόφηση του σε διάφορα είδη βιομάζας. Σύμφωνα με τους Texier et al. [1999], η προσρόφηση ευρωπίου σε *βακτήρια Pseudomonas aeruginosa* βρέθηκε να ακολουθεί την ισόθερμο Brunauer – Emmett – Teller (BET) που υποδηλώνει πολυστρωματική προσρόφηση, στην οποία το ένα στρώμα δεν είναι αναγκαίο να γεμίσει πριν ξεκινήσει

προσρόφηση στο άλλο στρώμα. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ευρωπαϊού στη βιομάζα αυτή ( $q_{\max}$ ) βρέθηκε ίση με  $0,29 \text{ mol/Kg}$ .

Οι ίδιοι ερευνητές [Texier et al., 2002] σε πιο πρόσφατη δημοσίευσή τους αναφέρονται στη μελέτη προσρόφησης του ίδιου μεταλλοϊόντος στον ίδιο τύπο βακτηρίου, αφού όμως πρώτα τον ακινητοποίησαν με γέλη πολυακρυλαμιδίου. Η τιμή μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ευρωπαϊού που βρήκαν ( $0,22 \text{ mol/Kg}$ ) είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που βρέθηκε σε ελεύθερα κύτταρα. Η εξήγηση που δίνεται είναι ότι η ακινητοποίηση των κυττάρων σε μήτρες πολυμερών πιθανώς να μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων για προσρόφηση, λόγω της μείωσης της εκτεθειμένης επιφάνειας των κυττάρων. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι μελέτες χρονικά αναλυόμενου φθορισμού (TRLFS) που έγιναν από τον Texier και τους συνεργάτες του [Texier et al., 2000(a)], έδειξαν ότι το ευρώπιο δεσμεύεται στο συγκεκριμένο βακτήριο μέσω των καρβοξυλικών και των φωσφορικών του ομάδων.

Την ίδια ισόθερμο προσρόφησης BET, φαίνεται να ακολουθεί σύμφωνα με τους Andres et al. [1993] η προσρόφηση ευρωπαϊού σε *mycobacterium – smegmatis*, γεγονός που υποδηλώνει και στην παρούσα περίπτωση πολυστρωματική δέσμευση ευρωπαϊού. Στο βακτήριο αυτό, σύμφωνα με τους ερευνητές [Andres et al., 1993; Texier et al., 1997] υπάρχουν δύο τύποι θέσεων προσρόφησης μεταλλοϊόντων, ισχυρής και ασθενής έλξης, που δεν αλληλοεπηρεάζονται.

Αναφορικά με την προσρόφηση ευρωπαϊού σε φαιοφύκη (*sargassum*), οι Diniz και Volesky [2005] βρήκαν ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ευρωπαϊού από την εν λόγω βιομάζα σε εύρος pH 3-5, κυμαίνεται μεταξύ  $0,80-0,90 \text{ mol/Kg}$  βιομάζας. Η βιομάζα αυτή έχει στην κυτταρική της επιφάνεια κυρίως καρβοξυλικές ομάδες. Οι τιμές που βρέθηκαν είναι σχετικά μικρότερες σε σχέση με αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν στην προσρόφηση ουρανίου στην ίδια βιομάζα ( $1,22-2,40 \text{ mol/Kg}$ ) [Yang and Volesky, 1999] αλλά και μεγαλύτερες σε σχέση με αντίστοιχες τιμές που αφορούν προσρόφηση ευρωπαϊού σε βακτήριο *Pseudomonas aeruginosa* ( $0,29 \text{ mol/Kg}$ ) [Texier et al., 1999].

Στον Πίνακα 2.11 δίνονται συνοπτικά οι τιμές της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ευρωπαϊού ( $q_{\max}$ ) για τα συστήματα ευρωπαϊού-βιομάζα που εξετάστηκαν.

Πίνακας 2.11: Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ευρωπίου σε διάφορα είδη βιομάζας

Eu-ΒΙΟΜΑΖΑ	$q_{\max}$ (mg/g)	$q_{\max}$ (mol/Kg)	pH	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Eu-βακτήριο ( <i>Pseudomonas aeruginosa</i> )[GNB] Ελεύθερο Ακίνητοποιημένο	44,1 33,4	0,29 0,22	5 5	<i>Texier et al., 1999</i>
Eu-φύκη ( <i>sargassum</i> )	121,6 - 136,8	0,80-0,90 (Για U 1,22- 2,40)	3-5	<i>Diniz and Volesky, 2005</i>

### 2.3.2.5 Επίδραση συγκέντρωσης (μάζας) βιομάζας

Οι Fowle et al. [2000] μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης της βιομάζας στην προσρόφηση του ουρανίου σε βάκιλλο *subtilis* (Gram θετικό βακτήριο). Από την έρευνα τους κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, με αύξηση της μάζας του βιοπροσροφητή αυξάνεται η εκατοστιαία προσρόφηση του ουρανίου αφού αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στη βιομάζα. Με αυτό όμως δε συμφωνούν τα δεδομένα από τις μελέτες των Peng-Fu Li et al. [2004], οι οποίοι παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του ουρανίου σε *κυανοβακτήρια* σε pH 5, μειώθηκε από 180 σε 10 mg/g με αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας από 0,2 σε 10 g/L. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε σε φαινόμενα διάχυσης [Veglio and Beolchini, 1997].

Όσον αφορά το **ευρώπιο**, δεν υπάρχει στη σχετική βιβλιογραφία αναφορά στην επίδραση της συγκέντρωσής του στην προσρόφησης του σε βιομάζα.

### 2.3.2.6 Επίδραση θερμοκρασίας

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν ελάχιστες αναφορές σχετικά με τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε βιομάζα. Εντούτοις, οι Liao et al. [2004] στα πλαίσια της μελέτης τους σχετικά με την προσρόφηση ουρανίου σε *τανίνες*, εξέτασαν την παράμετρο αυτή και βρήκαν ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου από την *τανίνη*, η τιμή της οποίας στην κατάσταση ισορροπίας φτάνει τα 0,471 mol/Kg όταν η θερμοκρασία είναι 323 K. Αυτό σύμφωνα με τους πιο πάνω ερευνητές, πιθανόν να οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ελευθερώνονται τα φαινολικά υδροξύλια της τανίνης που είναι ενωμένα με την μήτρα που ακινητοποιεί τη συγκεκριμένη βιομάζα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται

νέες θέσεις δέσμευσης του στη βιομάζα αυτή. Επίσης, πιστεύεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ξεπερνιούνται τα ενεργειακά φράγματα διαφόρων θέσεων δέσμευσης του ουρανίου με αποτέλεσμα να αυξάνεται η βιοπροσρόφηση.

Αντίθετη συμπεριφορά όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας βρέθηκε να παρουσιάζει η προσρόφηση **ευρωπίου** σε βακτήρια *mycobacterium smegmatis* [Texier et al., 1997] και *pseudomonas aeruginosa* [Texier et al., 1999]. Συγκεκριμένα, η χωρητικότητα προσρόφησης των βακτηρίων αυτών μειωνόταν, όταν η βιομάζα ξηραινόταν στους 70 °C. Κατά συνέπεια, αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως με αποτέλεσμα τη μείωση της προσροφούμενης ποσότητας ευρωπίου.

### 2.3.2.7 Επίδραση παρουσίας άλλων μεταλλοϊόντων

Τα φυσικά νερά και τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα, στα οποία γίνεται επεξεργασία με βιοπροσροφητές περιέχουν εκτός από τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα και αρκετά άλλα μέταλλα και ραδιονουκλίδια, που πιθανώς να παρεμποδίζουν την προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων στους βιοπροσροφητές αυτούς. Για το λόγο αυτό, η μελέτη του ανταγωνισμού των ιόντων στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε διάφορες βιομάζες αποτελεί επιτακτική ανάγκη λόγω της σημαντικότητάς της. Από βιβλιογραφική έρευνα έχουν βρεθεί ελάχιστα αλλά αξιόλογα παραδείγματα της επίδρασης ιόντων στη βιοπροσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου, τα οποία θα μελετηθούν στη συνέχεια.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Sar and D' Souza, 2001; Sar et al., 2004], μελετήθηκε η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων στην προσρόφηση **ουρανίου** σε ζωντανά και ανενεργά βακτήρια *Pseudomonas*. Μεταξύ της σειράς των κατιόντων που μελετήθηκαν, σημαντικό ανταγωνισμό στην προσρόφηση του ουρανίου παρουσίασε το Th(IV), ο Fe(III) και ο Fe(II), το Al(III) και ο Cu(II). Μέταλλα όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο άργυρος παρουσίασαν αμελητέα επίδραση. Τα αποτελέσματα των εν λόγω μελετών, έδειξαν ότι τα δύο είδη βιομάζας συμπεριφέρονται παρόμοια. Η σειρά της επίδρασης των κατιόντων στην προσρόφηση του ουρανίου στη ζωντανή βιομάζα είναι  $\text{Th}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$  και στην ανενεργή βιομάζα  $\text{Fe}^{3+} > \text{Th}^{4+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+}$ . Ανιόντα όπως  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ , φαινομενικά δεν έχουν καμία επίδραση στην προσρόφηση του ουρανίου. Εντούτοις, η παρουσία ανθρακικών  $\text{CO}_3^{2-}$  είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της πρόσληψης του ουρανίου κατά 18% στην περίπτωση της ζωντανής βιομάζας και κατά 26% στην περίπτωση της ανενεργής βιομάζας. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό πιστεύεται ότι είναι η

δημιουργία ανθρακικών συμπλόκων του ουρανίου ή του ουραυνίου ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), τα οποία σταθεροποιούν το ουράνιο στο διάλυμα και μειώνουν την προσρόφηση του στη βιομάζα.

Από το Sar και τους συνεργάτες του [2001], μελετήθηκε ακόμη η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων  $\text{Fe}^{3+}$  στην προσρόφηση του ουρανίου τόσο σε ζωντανή όσο και σε ανενεργή βιομάζα. Γενικά, παρατηρήθηκε γρήγορη μείωση στη δέσμευση του ουρανίου σε σχετικά χαμηλά επίπεδα σιδήρου ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου δεν προκάλεσε σημαντική μείωση στην προσρόφηση του ουρανίου και πιθανώς να υποδεικνύει κάποια εκλεκτικότητα της βιομάζας αυτής, στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος αυτού. Αν και η παρούσα βιομάζα έδωσε καλά αποτελέσματα προσρόφησης ουρανίου παρουσία μεγάλου αριθμού κατιόντων, ο ρόλος του σιδήρου ως αναστολέα στην προσρόφηση του ουρανίου προκαλεί σοβαρά προβλήματα στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με αυτό τον βιοπροσροφητή. Γι' αυτό το λόγο επιβάλλεται η αφαίρεση του σιδήρου πριν τη βιοπροσρόφηση ουρανίου.

Για τη μελέτη της επίδρασης του θορίου στην προσρόφηση ουρανίου σε βιομάζα, ο Tsuruta [2004] διεξήγαγε πειράματα προσρόφησης διαλυμάτων ουρανίου παρουσία θορίου, σε *ακτινομόκητες*. Το ποσό του ουρανίου που βρέθηκε ότι προσροφείται στα κύτταρα της βιομάζας από ένα διάλυμα που περιέχει ουράνιο και θόριο μειώνεται σημαντικά, ενώ η προσρόφηση του θορίου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η εξωτερική συγκέντρωση θορίου στα πειράματα προσρόφησης.

Επίσης, διαπιστώθηκε από τους ίδιους ερευνητές ότι ο χρόνος της προσρόφησης ουρανίου σε *ακτινομόκητες* από ένα διάλυμα που περιέχει ουράνιο και θόριο, αλλάζει πολύ. Συγκεκριμένα, κατά τη μέτρηση της προσρόφησης του ουρανίου από ένα διάλυμα που περιείχε 200  $\mu\text{M}$  ουράνιο και 50  $\mu\text{M}$  θόριο, το ποσό του ουρανίου που προσροφήθηκε από τα κύτταρα του *ακτινομόκητα* αυξήθηκε πολύ γρήγορα στα πέντε πρώτα λεπτά και ακολούθως εκροφήθηκε με ταυτόχρονη προσρόφηση θορίου. Αυτό υποδεικνύει ότι συμβαίνει αντίδραση ιονταλλαγής ουρανίου-θορίου, ακόμα και σε διαλύματα όπου το ουράνιο βρίσκεται σε περίσσεια. Το ίδιο φαινόμενο συμβαίνει και στην περίπτωση που το διάλυμα περιείχε 75  $\mu\text{M}$  ουράνιο και 50  $\mu\text{M}$  θόριο. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η δέσμευση του θορίου στην κυτταρική επιφάνεια του *ακτινομόκητα* είναι ισχυρότερη από αυτήν του ουρανίου.

Η προσρόφηση **ευρωπαϊού** σε *βακτήρια Pseudomonas aeruginosa* [Texier et al., 1999] έδειξε ότι δεν επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ιόντων όπως του  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{NO}_3^-$  σε αντίθεση με το  $\text{Al}^{3+}$ , η παρουσία του οποίου βρέθηκε ότι είχε μια μικρή επίδραση. Επιπρόσθετα, οι ίδιοι ερευνητές μελέτησαν τον ανταγωνισμό των ιόντων του ευρωπαϊού ( $\text{Eu}^{3+}$ ), υττερβίου ( $\text{Yb}^{3+}$ ) και λανθανίου ( $\text{La}^{3+}$ ) για τις θέσεις δέσμησης της συγκεκριμένης βιομάζας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ελεύθερα βακτήρια αφαιρούν τα εν λόγω μεταλλοϊόντα κατά σειρά προτιμητέας προσρόφησης και συγκεκριμένα  $\text{Eu}^{3+} = \text{Yb}^{3+} > \text{La}^{3+}$ . Τώρα, στα ακινητοποιημένα κύτταρα του βακτηρίου αυτού βρέθηκε ότι τα τρία μεταλλοϊόντα προσροφούνται μη επιλεκτικά. Όταν όμως οι θέσεις δέσμησης δεν είναι επαρκείς για όλα τα μεταλλοϊόντα, τα ιόντα του λανθανίου εκροφούνται πρώτα. Συγκεκριμένα η σειρά προτιμητέας προσρόφησης είναι  $\text{Eu}^{3+} \geq \text{Yb}^{3+} > \text{La}^{3+}$  [Texier et al., 2002].

Η μελέτη του ανταγωνισμού κατά τη βιοπροσρόφηση μίγματος μεταλλοϊόντων ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) σε *φαιοφύκη (sargassum)*, έγινε από τους Diniz και Volesky [2005]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το  $\text{Eu}^{3+}$  είχε τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς τη βιομάζα αυτή, κατόπιν το  $\text{La}^{3+}$  και τέλος το  $\text{Yb}^{3+}$ . Συγκεκριμένα, η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης για κάθε μεταλλοϊόν παρουσία και των τριών, βρέθηκε ότι ήταν ίση με 0,29, 0,41 και 0,28 mmol/g για το  $\text{La}^{3+}$ , το  $\text{Eu}^{3+}$  και το  $\text{Yb}^{3+}$ , αντίστοιχα.

### 2.3.2.8 Ποσοστό ανάκτησης μετάλλου/ραδιονουκλιδίου από τη βιομάζα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μέθοδος της βιοπροσρόφησης δε χρησιμοποιείται μόνο για επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και ρυπασμένων φυσικών νερών αλλά και για ανάκτηση μετάλλων κυρίως όταν πρόκειται για πολύτιμα μέταλλα. Επίσης, η επαναχρησιμοποίηση της βιομάζας μετά τη διαδικασία της εκρόφησης είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να εξετάζεται, γιατί όταν μια βιομάζα δεν καταστρέφεται κατά το στάδιο αυτό, μπορεί να ξαναχρησιμοποιηθεί για προσρόφηση μεταλλοϊόντων, με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων της διαδικασίας. Για το σκοπό αυτό έγιναν πειράματα (κύκλοι) προσρόφησης-εκρόφησης με τη χρήση του ίδιου βιοπροσροφητή και υπολογίζεται ο λόγος εκρόφησης που δίνεται με την πιο κάτω εξίσωση [Genç et al., 2003]:

$$\text{Λόγος εκρόφησης} = \frac{\text{ποσό του μετάλλου που προσροφείται}}{\text{ποσό του μετάλλου που εκροφείται}} \quad (\text{Εξίσωση 2.22})$$

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Genç et al., 2003] μελετήθηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση ιόντων ουρανυλίου σε δύο είδη *βασιδομυκήτων*. Τα ιόντα του ουρανυλίου που ήταν προσροφημένα στην επιφάνεια των βιοπροσροφητών εκροφήθηκαν με 10 mM HCl και το αποτέλεσμα της εκρόφησης ήταν μεγαλύτερο από 98%. Για να αποδειχθεί η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης αυτών των βιοπροσροφητών έγιναν κύκλοι προσρόφησης εκρόφησης ουρανυλίου πέντε φορές κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Οι χωρητικότητες προσρόφησης των βιοπροσροφητών δεν άλλαξαν κατά τις συνεχόμενες προσροφήσεις – εκροφήσεις (μόνο 2%). Κατά συνέπεια τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι βιοπροσροφητές αυτοί μπορούν να χρησιμοποιούνται συνεχώς σε μελέτες προσρόφησης ουρανυλίου χωρίς τον κίνδυνο μείωσης της αρχικής χωρητικότητας προσρόφησης τους.

Παράλληλα έχουν γίνει πειράματα εκρόφησης ουρανίου από *φαιοφύκη* με τη χρήση 0,1 N HCl [Yang and Volesky, 1999] με πολύ καλά αποτελέσματα. Με τη χρήση του ίδιου εκροφητή, οι Peng-Fu Li et al. [2004], πέτυχαν 84-95% απόδοση εκρόφησης ουρανίου από την επιφάνεια *κυανοβακτηρίων*, ενώ οι Sar et al. [2004] έχουν μελετήσει την εκρόφηση ουρανίου από την επιφάνεια των *βακτηρίων Pseudomonas* με τη χρήση διάφορων εκροφητών που φαίνονται στον Πίνακα 2.12.

**Πίνακας 2.12:** Επανάκτηση προσροφημένου U από διάφορους εκροφητές [Sar et al., 2004]

Εκροφητές	Ποσοστό εκροφούμενου U
HCl (1 M)	70
HNO <sub>3</sub> (1 M)	72
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M)	70
CaCO <sub>3</sub> (1 M)	5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.01 M)	92
EDTA (0.01 M)	20

Πειράματα εκρόφησης μεταλλοϊόντων ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) από *φαιοφύκη (sargassum)* έγιναν από τους Diniz και Volesky [2006], χρησιμοποιώντας διάφορα είδη εκροφητών όπως νιτρικό (HNO<sub>3</sub>) και υδροχλωρικό οξύ (HCl), άλατα χλωριούχου (CaCl<sub>2</sub>) και νιτρικού ασβεστίου (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), EDTA, οξαλικό οξύ ((COOH)<sub>2</sub>) και διγλυκολικό οξύ ((HOCH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>). Μεγαλύτερη εκρόφηση όλων των μεταλλοϊόντων επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας HCl.



## 2.4 Προσρόφηση σε Παραπροϊόντα Βιομάζας

### 2.4.1 Ελαιοπυρήνας - Πυρηνόξυλο (olive cake)

Κατά την κατεργασία του ελαιοκάρπου στα ελαιουργεία, παράλληλα με το ελαιόλαδο που είναι το κύριο προϊόν της ελαιουργίας, παράγεται και μία σειρά παραπροϊόντων. Αυτά είναι ο ελαιοπυρήνας, που αποτελείται από τα αλεσμένα στερεά συστατικά του καρπού (κυρίως του κουκουτσιού), τα ελαιόφυλλα που έχουν μεταφερθεί με τον ελαιόκαρπο και μια σημαντική σε όγκο και οργανικό φορτίο ποσότητα υγρών αποβλήτων (φυτικά υγρά), που είναι γνωστά ως “λιοζούμι”, “κατσιγάρος” ή “μούργα” [w<sub>7</sub>]. Τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων, τα οποία παράγονται κατά τη διαδικασία παραγωγής λαδιού, μετά από φιλτράρισμα συνήθως ξηραίνονται και εκχυλίζονται με εξάνιο για να εξάγουν το υφιστάμενο πυρηνέλαιο [Βλυσίδης et al., 1997]. Όπως σε όλες τις βιομηχανίες τροφίμων, τα δευτερεύοντα προϊόντα όταν είναι τελείως άχρηστα, αποκαλούνται απόβλητα και όταν περιέχουν χρήσιμα συστατικά και αποτελούν αντικείμενο περαιτέρω επεξεργασίας, καλούνται υποπροϊόντα [Τζουβαρά, 1998].

Ο “κατσιγάρος” είναι ένα υδατικό φυτικό εκχύλισμα χωρίς εμπορική αξία, τυπικό απόβλητο της ελαιουργίας που πρέπει να διαχωριστεί με ορθό τρόπο προκειμένου να προστατευτεί από τη ρύπανση το περιβάλλον [Τζουβαρά, 1998]. Περιέχει μια σειρά από ουσίες όπως σάκχαρα, αζωτούχες ενώσεις, οργανικά οξέα, πολυαλκοόλες, πολυφαινόλες και υπολείμματα ελαίου. Η άμεση επίπτωση του “κατσιγαρού” στο περιβάλλον είναι η αισθητική υποβάθμιση που προκαλεί και η οποία οφείλεται στην έντονη οσμή του και στο σκούρο χρώμα του. Παράλληλα, εξαιτίας του υψηλού οργανικού φορτίου που περιέχει, είναι πιθανόν να δημιουργήσει φαινόμενα ευτροφισμού σε περιπτώσεις που καταλήγει σε αποδέκτες με μικρή ανακυκλοφορία νερών (κλειστούς θαλάσσιους κόλπους, λίμνες) [w<sub>7</sub>].

Αντίθετα, ο ελαιοπυρήνας ή πυρήνας όπως τον αποκαλούν οι ελαιουργοί, έχει εμπορική αξία την ώρα διαχωρίσμού του λαδιού, γιατί περιέχει αυξημένα ποσοστά ελαιόλαδου και αποτελεί πρώτη ύλη για τα πυρηνελαιουργεία. Γενικά, βρίσκει διάφορες εφαρμογές και σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως “απόβλητο” της ελαιουργίας αλλά ως παραπροϊόν της [Τζουβαρά, 1998]. Ο ελαιοπυρήνας περιέχει 42-54% πυρήνα, 10-11% φλούδα και 21-33% σάρκα. Η περιεκτικότητά του σε λάδι κυμαίνεται μεταξύ 5-8% και εξαρτάται από την τεχνολογία εξαγωγής του [Doymaz et al., 2004].

Η καλλιέργεια της ελιάς είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη στις Μεσογειακές χώρες. Συγκεκριμένα, το 97% της παγκόσμιας παραγωγής ελαιόλαδου συγκεντρώνεται στην

Ισπανία, Πορτογαλία, Ιταλία, Ελλάδα, Τουρκία, Τυνησία και Μαρόκο [Doymaz et al., 2004; Akgun and Doymaz, 2005]. Το έτος 1996 υπήρχαν στον πλανήτη μας 600 εκατομμύρια φυτεμένα ελαιόδεντρα, τα οποία κάλυπταν επιφάνεια 7 εκατομ. εκταρίων. Το 98% της επιφάνειας αυτής, βρισκόταν στις χώρες της Μεσογείου που ήδη αναφέρθηκαν. Η Ισπανία είναι η χώρα με την περισσότερη καλλιέργεια ελιάς. Αξίζει να αναφερθεί ότι, την περασμένη δεκαετία 2 εκατομ. εκτάρια γης της καλύπτονταν με 180000 ελαιόδεντρα [Alcaide and Nefzaoui, 1996]. Επίσης, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι στην Τουρκία βρίσκονται φυτεμένα περίπου 90000 ελαιόδεντρα και χρησιμοποιούνται 1 εκατομ. τόνοι ελιών το χρόνο για παραγωγή ελαιόλαδου, που οδηγεί σε παραγωγή 450000 τόνων ελαιοπυρήνα [Topal et al., 2003; Akgun and Doymaz, 2005]. Στην Ελλάδα σύμφωνα με στατιστικές μελέτες που έγιναν κατά το έτος 1997 [Βλυσίδης et al., 1997], παράγονται 250000 t/χρόνο στερεά αποβλήτα από ελαιουργεία. Γενικά, η βιομηχανία παραγωγής λαδιού παράγει 35 Kg στερεού αποβλήτου (ελαιοπυρήνα) και 4400 Kg υγρού αποβλήτου (φυτικά υγρά) ανά 100 Kg επεξεργασμένων ελιών [Alcaide and Nefzaoui, 1996]. Το ποσό της παραγωγής των παραπροϊόντων της ελαιουργίας εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως η περιοχή της καλλιέργειας των ελαιοδέντρων, η ποικιλία τους και η τεχνολογία συλλογής των ελιών [Doymaz et al., 2004].

Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει την απευθείας καύση ή χρήση του ελαιοπυρήνα ως ζωοτροφής [Alcaide and Nefzaoui, 1996; Pagnanelli et al, 2002], ως βελτιωτικού εδάφους ως φυσικού λιπάσματος [Pagnanelli et al, 2002; Doymaz et al., 2004; Nastri et al., 2006; Delgado-Moreno et al., 2007] και ως πρώτης ύλης στην παρασκευή σαπουνιών [Akgun and Doymaz, 2005], λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε λάδι. Επίσης, λόγω της μικρής χωρητικότητας των υφιστάμενων υποδομών παρασκευής ελαιόλαδου, ο ελαιοπυρήνας που παράγεται χρησιμοποιείται μετά από ξήρανση στον ήλιο, ως καύσιμο στους φούρνους των εργοστασίων [Akgun and Doymaz, 2005]. Η απευθείας καύση του είναι ο πιο πρακτικός τρόπος χρήσης του. Εντούτοις, οι περισσότεροι από τους μελετητές υποστηρίζουν ότι, η υγρασία που περιέχει (20-45% κατά βάρος) πρέπει να αφαιρεθεί πριν την περαιτέρω επεξεργασία του ελαιοπυρήνα, γι' αυτό και στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές που αφορούν στην ανάπτυξη νέων μεθόδων αφαίρεσης της υγρασίας από τον ελαιοπυρήνα [Topal et al., 2003; Doymaz et al., 2004; Akgun and Doymaz, 2005].

Έχει βρεθεί, ότι η θερμιδική αξία του ελαιοπυρήνα είναι περίπου 12500 – 21000 KJ/Kg. Η τιμή αυτή είναι συγκρίσιμη με τη θερμιδική αξία του ξύλου και του κάρβουνου που είναι 17000 και 23000 KJ/Kg, αντίστοιχα [Topal et al., 2003]. Επομένως, ο ελαιοπυρήνας

μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική πηγή ενέργειας στις περιοχές που υπάρχει αυξημένη καλλιέργεια ελαιόδεντρων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η προτεινόμενη χρήση του ελαιοπυρήνα ως πηγής ενέργειας θα μειώσει δραστικά τη περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλεί και θα λύσει το πρόβλημα της αποθήκευσής του. Στη βιβλιογραφία [Alkhamis and Kablan, 1999; Topal et al., 2003; Doymaz et al., 2004; Akgun and Doymaz, 2005; Demirbas, 2008] υπάρχουν εκτενείς αναφορές για την εναλλακτική χρήση του ελαιοπυρήνα ως πηγής ενέργειας, αλλά και σε συνδυασμό του με άλλες πηγές ενέργειας [Kablan and Alkhamis, 1999]. Αξίζει να αναφερθεί ότι, για να χρησιμοποιηθεί ο ελαιοπυρήνας για παραγωγή ενέργειας, πρέπει η υγρασία του να μειωθεί στο 5%.

Όπως προαναφέρθηκε, ο ελαιοπυρήνας βρίσκει διάφορες εφαρμογές κυρίως τα τελευταία χρόνια. Εντούτοις, το μεγαλύτερο ποσό που παράγεται κατά τη διαδικασία εξαγωγής του ελαιόλαδου παραμένει αχρησιμοποίητο, προκαλώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως στις χώρες τις Μεσογείου, όπου, όπως έχει ήδη αναφερθεί έχουν τη μεγαλύτερη σοδειά ελιάς. Τα περιβαλλοντικά αυτά προβλήματα σχετίζονται κυρίως τόσο με το υψηλό οργανικό φορτίο που φέρει ο ελαιοπυρήνας, όσο και με τις πολλές και διαφορετικές δραστικές του ομάδες. Συγκεκριμένα, οι οργανικές ενώσεις που περιέχονται στον ελαιοπυρήνα, όπως τα σάκχαρα και οι πολυαλκοόλες, μπορούν να αποτελέσουν πηγές άνθρακα και ενέργειας για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Επιπρόσθετα, αναφέρεται, ότι μονομερείς φαινόλες μπορεί να προκαλούν φυτοτοξικά προβλήματα και αντιμικροβιακή δράση [Hafidi et al., 2005]. Από την άλλη πλευρά, λόγω της σύνθετης δομής του ελαιοπυρήνα και μέσω των χημικών δραστικών ομάδων (καρβοξυλικές, υδροξυλικές, μεθόξυ-ομάδες) που διαθέτει, μπορεί να δεσμεύει μεταλλοϊόντα από το περιβάλλον (υπέδαφος, νερά, κτλ) μέσω μηχανισμών συμπλοκοποίησης, προσρόφησης, ιον ανταλλαγής ή ακόμα και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, συνεισφέροντας με αυτό το τρόπο τόσο στη συσσώρευση μεταλλοϊόντων όσο και στη διασπορά τους [Capasso et al., 2004; Fiol et al., 2006; Pagnanelli et al., 2005(a); Pagnanelli et al., 2005(b)].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εργασιών που αφορούν στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων στον ελαιοπυρήνα όπως του Pb [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al, 2002 & 2003 & 2005(b); Doyurum and Çelik, 2006; Martinez-Garcia et al., 2006; Fiol et al., 2006], του Cu [Pagnanelli et al, 2002; Pagnanelli et al, 2003; Martinez-Garcia et al., 2006; Pagnanelli et al., 2005(a); Pagnanelli et al., 2005(b); Fiol et al., 2006; Bouzid et al., 2008], του Cd [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al, 2002 & 2003 & 2005(b); Doyurum and Çelik, 2006; Martinez-Garcia et al., 2006; Fiol et al., 2006;

Pagnanelli et al., 2005(a); Blázquez et al., 2005; Al-Anber et al., 2008], του Cr [Gharaibeh et al., 1998; Malkoc et al., 2006; Dakiky et al., 2002], του Ni [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al., 2003; Fiol et al., 2006], του Zn [Gharaibeh et al., 1998; Pagnanelli et al., 2003], του Fe [Martinez-Garcia et al., 2006], του Al [Martinez-Garcia et al., 2006] και του Hg [Pagnanelli et al., 2002; Martinez-Garcia et al., 2006].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιλέγηκε το πυρηνόξυλο, που είναι ο ελαιοπυρήνας του οποίου έχουν αφαιρεθεί υπολείμματα λαδιού με εκχύλιση. Η επιλογή της βιομάζας αυτής έγινε, λόγω του ότι στην Κύπρο, η παραγωγή ελαιόλαδου είναι μεγάλη και από τη διαδικασία αυτή παράγονται ποσότητες ελαιοπυρήνα που παραμένουν αχρησιμοποίητες και εναποτίθενται στο περιβάλλον. Εκτός αυτού, από την επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας διαφαίνεται ότι μέχρι σήμερα δεν υπάρχει αναφορά στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπαϊού στη συγκεκριμένη βιομάζα γεγονός που αποτελεί καινοτομία της παρούσας Δ.Δ.

#### **2.4.2 Μελέτη Παραγόντων που Επηρεάζουν την Προσρόφηση Μεταλλοϊόντων σε Πυρηνόξυλο**

Όπως και στην περίπτωση των άλλων βιοπροσροφητών (φύκια, μύκητες, βακτήρια, τανίνες, λειχήνες, φυτικές ρίζες, φελλό) έτσι και στην περίπτωση του πυρηνόξυλου, υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση μεταλλοϊόντων στην επιφάνειά του, μερικοί από τους οποίους θα περιγραφούν στη συνέχεια.

##### **2.4.2.1 Επίδραση pH**

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την επίδραση του pH στην προσρόφηση διαφόρων μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο. Σε χαμηλές τιμές pH, σχεδόν για όλα τα συστήματα μεταλλοϊόντος-πυρηνόξυλου που μελετήθηκαν (εξάιρεση αποτελεί το σύστημα Cr-πυρηνόξυλο [Dakiky et al., 2002; Malkoc et al., 2006]), παρατηρήθηκε μείωση της προσρόφησης που αποδίδεται στον ανταγωνισμό των μεταλλοϊόντων με τα πρωτόνια ( $H^+$ ) για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου. Καθώς αυξάνεται το pH, σύμφωνα με τους ερευνητές [Pagnanelli et al., 2003], οι ασθενώς όξινες ενεργές θέσεις του πυρηνόξυλου αποδεσμεύονται από τα πρωτόνια, φορτίζονται αρνητικά και γίνονται προσιτές για δέσμευση με τα θετικά φορτισμένα μεταλλοϊόντα. Σε ψηλές τιμές pH όμως, παρατηρείται μείωση της διαλυτότητας των περισσοτέρων από τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα και συνεπώς καταβύθιση του αντίστοιχου ιζήματός τους. Για το λόγο αυτό, δεν αναφέρονται στη σχετική βιβλιογραφία μελέτες σε πολύ ψηλές τιμές pH. Οι βέλτιστες τιμές pH στις

οποίες παρατηρείται μέγιστη προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων, συνοψίζονται στον Πίνακα 2.13.

**Πίνακας 2.13:** Βέλτιστο pH αφαίρεσης μεταλλοϊόντων από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου

Μ-ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ	ΒΕΛΤΙΣΤΟ pH	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Cr(VI)	2,0	<i>Dakiky et al., 2002</i>
Cr(VI)	2,0	<i>Malkoc et al., 2006</i>
Cr(III)	5,0	<i>Dakiky et al., 2002</i>
Cd	6,0-8,0	<i>Blázquez et al., 2005</i>
Cd	6,0	<i>Al-Anber and Matouq, 2008</i>
Cd	5,0	<i>Pagnanelli et al., 2003 &amp; 2005 (a)</i>
Cd	4,5	<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
Cd	6,0	<i>Martinez-Garcia et al., 2006</i>
Cd	5,5-6,0	<i>Fiol et al., 2006</i>
Pb	5,0	<i>Pagnanelli et al., 2003</i>
Pb	6,0	<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
Pb	7,0	<i>Martinez-Garcia et al., 2006</i>
Pb	5,5-6,0	<i>Fiol et al., 2006</i>
Ni	5,5-6,0	<i>Fiol et al., 2006</i>
Cu	5,5-6,0	<i>Fiol et al., 2006</i>
Cu	5,0	<i>Pagnanelli et al., 2003 &amp; 2005 (a)</i>
Cu	5,0-5,3	<i>Bouزيد et al., 2007</i>

#### 2.4.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλου (Ισόθερμοι Προσρόφησης)

Μια πολύ σημαντική παράμετρος που εξετάζεται σχεδόν από όλους τους ερευνητές που μελετούν την προσρόφηση μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου, είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων. Η σημασία της παραμέτρου αυτής έγκειται στο γεγονός ότι τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μεταβολή αυτή, μπορούν να προσαρμοστούν στην ισόθερμο Langmuir και ως εκ τούτου μπορεί να υπολογιστεί η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του πυρηνόξυλου ως προς το υπό μελέτη μεταλλοϊόν ( $q_{max}$ ). Στον Πίνακα 2.14 δίνονται συνοπτικά οι τιμές των σταθερών Langmuir που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν σε προσρόφηση διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου. Η διακύμανση των τιμών των σταθερών Langmuir για τα ίδια μεταλλοϊόντα, οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο επεξεργασίας του πυρηνόξυλου σε κάθε εργασία.

**Πίνακας 2.14:** Σταθερές Langmuir της προσρόφησης διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου

M – ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ	q <sub>max</sub>		K <sub>L</sub>		ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
	mg/g	mol/Kg	l/mg x(10 <sup>-3</sup> )	l/mol x(10) <sup>3</sup>	
<b>Cr(VI)</b> (52)	33,44	0,643	4,7	0,244	<i>Dakiky et al., 2002</i>
<b>Cr(VI)</b> (52)	13,95	0,268	44,2	2,298	<i>Malkoc et al., 2006</i>
<b>Cd</b> (112,40)	65,36	0,581	71	7,980	<i>Al-Anber and Matouq, 2008</i>
<b>Cd</b> (112,40)	6,97	0,062	20	2,200	<i>Pagnanelli et al., 2003 &amp; 2005 (a)</i>
<b>Cd</b> (112,40)	10,56	0,094	11	1,236	<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
<b>Cd</b> (112,40)	7,73	0,069	5,7	0,640	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Pb</b> (207,2)	15,75	0,076	2,8x10 <sup>12</sup>	5,8x10 <sup>11</sup>	<i>Pagnanelli et al., 2003</i>
<b>Pb</b> (207,2)	19,53	0,094	58	12,018	<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
<b>Pb</b> (207,2)	9,26	0,045	11,8	2,450	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Pb</b> (207,2)	21,56	0,104	110	22,792	<i>Gharaibeh et al., 1998</i>
<b>Ni</b> (58,69)	2,13	0,036	53,7	3,150	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Zn</b> (65,39)	5,40	0,083	50	3,269	<i>Gharaibeh et al., 1998</i>
<b>Cu</b> (63,55)	2,03	0,032	189	12,03	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Cu</b> (63,55)	13,5	0,212	80	5,084	<i>Pagnanelli et al., 2002</i>
<b>Cu</b> (63,55)	6,98	0,110	110	6,990	<i>Bouزيد et al., 2007</i>

Σημ.: Δίπλα από το κάθε μεταλλοϊόν δηλώνεται το ατομικό του βάρος

#### 2.4.2.3 Επίδραση μάζας πυρηνόξυλου

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Dakiky et al., 2002; Malkoc et al., 2006; Al-Anber and Matouq, 2008], καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πυρηνόξυλου παρατηρείται αύξηση της εκατοστιαίας προσρόφησης των μεταλλοϊόντων. Αυτό σύμφωνα με τους ερευνητές, οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση της μάζας του πυρηνόξυλου παρατηρείται και αύξηση των ενεργών του θέσεων (καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες) που προσφέρονται για δέσμευση μεταλλοϊόντων.

#### 2.4.2.4 Επίδραση θερμοκρασίας

Η μελέτη της θερμοκρασίας γίνεται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών σταθερών της προσρόφησης και συγκεκριμένα της ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ), εντροπίας ( $\Delta S^\circ$ ) και ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Στον Πίνακα 2.15 δίνονται οι τιμές των θεροδυναμικών σταθερών

που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και σχετίζονται με την προσρόφηση διαφόρων μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο.

**Πίνακας 2.15:** Τιμές θερμοδυναμικών σταθερών της προσρόφησης διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου

M - ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Cr(VI)	-	-	-0,94 (στους 30°C)			<i>Dakiky et al., 2002</i>
Cr(VI)	0,01184	34,80	-2,06 (στους 25°C)			<i>Malkoc et al., 2006</i>
Cd	αύξηση της θερμοκρασίας → αύξηση της προσρόφησης			<i>Blázquez et al., 2005</i>		
Cd	-6,04	54,80	28°C	35°C	60°C	<i>Al-Anber and Matouq, 2008</i>
Cd			-22,50	-22,98	-23,44	
Cd	31,59	133	-9,574 (στους 30°C)			<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
Pb	44,53	199	-15,855 (στους 30°C)			<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
Cu	18,12	131	10°C	23°C	40°C	<i>Bouزيد et al., 2007</i>
Cu			-20,79	-21,88	-23,14	

#### 2.4.2.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Από βιβλιογραφικά δεδομένα [Fiol et al., 2006], διαφαίνεται ότι αύξηση της ιοντικής ισχύος οδήγησε σε μείωση της προσροφούμενης ποσότητας των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στον ανταγωνισμό των ιόντων του Na<sup>+</sup> (στις περιπτώσεις που ως υποστρωματικός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται το NaClO<sub>4</sub>) με τα μεταλλοϊόντα, για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου. Σύμφωνα με τους ερευνητές, ανταγωνισμός υπάρχει στις περιπτώσεις όπου μεταξύ μετάλλου και προσροφητή υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

#### 2.4.2.6 Επίδραση χρόνου επαφής – Μελέτη κινητικής

Ο υπολογισμός του χρόνου επαφής που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία μεταξύ διαλύματος και προσροφητή, είναι μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να μελετάται και αποτελεί το προγενέστερο στάδιο για τη μελέτη της κινητικής της βιοπροσρόφησης

βαρέων μεταλλοϊόντων. Η κινητική της προσρόφησης, εκφρασμένη ως ρυθμός απομάκρυνσης μεταλλοϊόντων από το διάλυμα, είναι από τους πιο σημαντικούς παράγοντες της προσρόφησης, καθοριστικός για την αποδοτικότητά της. Είναι σημαντική, κυρίως από τη σκοπιά των βιομηχανικών εφαρμογών που χρησιμοποιούνται για απορρύπανση επιβαρημένων συστημάτων αφού προβλέπουν το ρυθμό με τον οποίο οι ρυπαντές (π.χ μέταλλα) απομακρύνονται από το διάλυμα.

Υπάρχουν αρκετά κινητικά μοντέλα που περιγράφουν την τάξη της αντίδρασης στα συστήματα προσρόφησης. Συνήθως, πρώτης τάξης εξίσωση περιγράφει την κινητική της προσρόφησης αν και σε πρόσφατες βιβλιογραφικές αναφορές, χρησιμοποιείται η ψευδο-δευτέρας τάξης εξίσωση.

Η πρώτης τάξης εξίσωση που είναι γνωστή ως κινητική κατά Lagergen δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}t}{2.303} \quad (\text{Εξίσωση 2.23})$$

όπου,

$q$ : η προσροφούμενη ποσότητα μετάλλου (mol/Kg)

$q_e$ : η προσροφούμενη ποσότητα μετάλλου στην κατάσταση ισορροπίας (mol/Kg)

$k_{ad}$ : η κινητική σταθερά προσρόφησης ( $\text{min}^{-1}$ ).

Η ψευδο-δευτέρας τάξης εξίσωση καθώς και η γραμμική μορφή της δίνονται από τις πιο κάτω εξισώσεις:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Εξίσωση 2.24})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (\text{Εξίσωση 2.25})$$

όπου,

$k$ : κινητική σταθερά της προσρόφησης (g/mg.min)

$q_e$ : συγκέντρωση προσροφημένου μετάλλου στην ισορροπία (mg/g)

$kq_e^2$ : αντιπροσωπεύει τον αρχικό ρυθμό της προσρόφησης.

Στον Πίνακα 2.16 δίνονται οι τιμές των χρόνων που απαιτούνται για την αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ πυρηνόξυλου-μεταλλοϊόντων, καθώς και οι τιμές των κινητικών



σταθερών που προέκυψαν από την προσαρμογή των βιβλιογραφικών δεδομένων με την πρώτη τάξης ή ψευδοδευτέρας τάξης κινητική.

**Πίνακας 2.16:** Απαιτούμενος χρόνος για την αποκατάσταση ισορροπίας στα συστήματα πυρηνόξυλου-μεταλλοϊόντων και τιμές κινητικών σταθερών

M- ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ	ΧΡΟΝΟΣ t (h)	$k_{ad}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	k (g/mg.min)	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Cr(VI)	2	$8,99 \times 10^{-3}$	-	<i>Dakiky et al., 2002</i>
Cd	2	-	1,92	<i>Blázquez et al., 2005</i>
Cd	2	-	0,008	<i>Al-Anber and Matouq, 2008</i>
Cd	1	-	1,93	<i>Fiol et al., 2006</i>
Cd	2	-	-	<i>Pagnanelli et al., 2002</i>
Pb	4	-	-	<i>Pagnanelli et al., 2002</i>
Pb	1	-	0,028	<i>Fiol et al., 2006</i>
Ni	1	-	0,198	<i>Fiol et al., 2006</i>
Cu	1	-	1,323	<i>Fiol et al., 2006</i>
Cu	1	-	-	<i>Pagnanelli et al., 2002</i>
Cu	1	-	-	<i>Bouzid et al., 2007</i>
Hg	4	-	-	<i>Pagnanelli et al., 2002</i>
Zn	30 min	-	-	<i>Pagnanelli et al., 2002</i>

#### 2.4.2.7 Επίδραση μεγέθους σωματιδίων του πυρηνόξυλου

Η επιφάνεια επαφής του βιοπροσροφητή με το διάλυμα, παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των μεταλλοϊόντων. Τόσο η χωρητικότητα δέσμευσης μετάλλων της βιομάζας όσο και ο χρόνος που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία μεταξύ διαλύματος και προσροφητή, σχετίζονται με το μέγεθος των σωματιδίων του βιοπροσροφητή που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχει δειχθεί ότι η ανάκτηση μετάλλων είναι μεγαλύτερη σε μικρότερα σωματίδια προσροφητή παρά σε μεγαλύτερα. Συγκεκριμένα, ο Blázquez και οι συνεργάτες του [2005], σε μελέτη τους που αφορούσε στην απομάκρυνσή του καδμίου (Cd) από το διάλυμα συναρτήσε του μεγέθους των σωματιδίων του πυρηνόξυλου, βρήκαν ότι καθώς αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων του πυρηνόξυλου, η εκατοστιαία αφαίρεση του καδμίου μειώνεται απότομα, από 90% όταν το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0,250-0,355 mm, σε 70% όταν το μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 1,00-4,00

mm. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι ακόμα μεγαλύτερο (4,00-8,00 mm) η εκατοστιαία αφαίρεση του καδμίου είναι μικρότερη του 50%. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μελέτης των Pagnanelli et al. [2003], οι οποίοι βρήκαν ότι αποτελεσματικότερη προσρόφηση παρατηρείται σε λεπτόκοκκα σωματίδια πυρηνόξυλου, μεγέθους μικρότερου των 500 μm. Το γεγονός αυτό το αποδίδουν στο ότι, οι μικροί κόκκοι πυρηνόξυλου προέρχονται από το μαλακό μέρος της σάρκας και αποτελούνται από κυτταρίνη, λίπος και πολυφαινόλες και έχουν περισσότερες ενεργές θέσεις, ενώ οι μεγαλύτεροι κόκκοι προέρχονται από το σκληρό μέρος του κουκουτσιού της ελιάς και αποτελούνται από λιγνίνη και κυτταρίνη.

#### 2.4.2.8 Ποσοστό ανάκτησης μετάλλων από πυρηνόξυλο

Οι Doyurum και Çelik [2006], μελέτησαν την εκρόφηση των ιόντων του Pb και του Cd από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου. Τα ψηλά επίπεδα εκρόφησης που παρατηρήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις (Πίνακας 2.17) ενισχύουν την άποψη των ερευνητών ότι η επιφανειακή συμπλοκοποίηση είναι κυρίαρχη στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο. Η εκρόφηση μεταλλοϊόντων από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου μελετήθηκε και από τους Fiol et al. [2006], οποίοι συγκεκριμένα μελέτησαν την εκρόφηση του Cd, Pb, Ni και Cu από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου. Μεγαλύτερη εκρόφηση επιτεύχθηκε με τη χρήση του υδροχλωρικού οξέος, με την εκατοστιαία εκρόφηση κάθε μεταλλοϊόντος να δίνεται στον Πίνακα 2.17. Αντίθετα, οι Pagnanelli et al. [2002] μελέτησαν την προσρόφηση Pb και Cd μετά την αναγέννηση του υλικού και από τα χαμηλά ποσοστά προσρόφησης συμπέραναν ότι είναι πιο οικονομική η καύση του υλικού παρά η αναγέννησή του.

**Πίνακας 2.17:** Ποσοστά εκρόφησης μεταλλοϊόντων από την επιφάνεια του πυρηνόξυλου

<b>M-ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ</b>	<b>ΕΚΡΟΦΗΤΗΣ</b>	<b>% ΕΚΡΟΦΗΣΗ</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>
<b>Cd</b>	HNO <sub>3</sub>	96	<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
<b>Pb</b>	HNO <sub>3</sub>	54	<i>Doyurum and Çelik, 2006</i>
<b>Cd</b>	HCl	49	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Pb</b>	HCl	68	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Ni</b>	HCl	33	<i>Fiol et al., 2006</i>
<b>Cu</b>	HCl	57	<i>Fiol et al., 2006</i>

### 2.4.3 Ενεργός Άνθρακας - Πυρηνάνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα κύρια προσροφητικά υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Έχει μεγάλη συνάφεια με οργανικά κυρίως μόρια. Οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες όμως που διαθέτει σε όλη του την επιφάνεια, του δίνουν τη δυνατότητα να δεσμεύει αποτελεσματικά και μεταλλοϊόντα από τα υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, η υψηλή επιφανειακή του ενεργότητα, η θερμική του σταθερότητα, η άκαμπτη δομή των πόρων του, η μηχανική αντοχή του και η μεγάλη του επιφάνεια, είναι σημαντικά πλεονεκτήματα του ενεργού άνθρακα έναντι των πολυμερών υλικών [Abbasi and Streat, 1994; Park et al., 1999; Galiatsatou et al., 2002; Mellah et al., 2006].

Σχεδόν όλα τα ανθρακούχα υλικά, φυσικά ή συνθετικά και πλούσια σε άνθρακα, μπορούν να μετατραπούν θεωρητικά σε ενεργό άνθρακα [Kütahyalı and Eval., 2004; Attia et al., 2008]. Το αρχικό (μητρικό) υλικό, η μέθοδος και οι συνθήκες ενεργοποίησης είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τις τελικές του ιδιότητες [Elizalde-González and Hernández-Montoya, 2007]. Πολλά είδη εμπορικών ενεργών ανθράκων με διαφορετικές ιδιότητες παράγονται για διάφορες εφαρμογές. Τα πιο συνηθισμένα μητρικά υλικά που χρησιμοποιούνται εμπορικά για την παραγωγή ενεργών ανθράκων είναι ανθρακούχα υλικά όπως ο γαιάνθρακας, ο λιγνίτης (τύπος ορυκτού άνθρακα προερχόμενο από μακροχρόνια σήψη ξύλου) τύρφη (προϊόν σήψης οργανικής ύλης) και ξύλο καθώς και μερικά λαχανικά ή φρούτα (π.χ. καρύδα) [Park et al., 1999; Girgis and Ishak, 1999].

Η παγκόσμια αγορά ενεργού άνθρακα για το έτος 2000 υπολογίστηκε στις 700 000 τόνους και η αύξηση του εκτιμήθηκε στο 4-6% το χρόνο. Οι προσροφητές αυτοί έχουν τιμή, η οποία κυμαίνεται ανάλογα με την προέλευση, ποιότητα και ποσότητά τους μεταξύ 3-12 δολαρίων Αμερικής το kg [Cimino et al., 2005]. Λόγω του υψηλού κόστους των τύπων ενεργού άνθρακα οι οποίοι είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο, παραπροϊόντα με μηδαμινό ή ελάχιστο κόστος (κυρίως γεωργικά παραπροϊόντα) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα [Elizalde-González and Hernández-Montoya, 2007]. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης άνθρακα από παραπροϊόντα (στερεά απόβλητα) αντί του εμπορικού είναι τα εξής [Cimino et al., 2005]:

- (α) μειώνεται ο όγκος των στερεών αποβλήτων
- (β) η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων επιτυγχάνεται με χαμηλό κόστος και
- (γ) δεν χρειάζεται αναγέννηση του προσροφητικού υλικού λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής του.

Ο ενεργός άνθρακας παράγεται σε κοκκώδη μορφή και σε σκόνη. Η προσροφητική ικανότητα του και η χωρητικότητα προσρόφησής του, εξαρτάται τόσο από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του (εμβαδό επιφάνειας, μέγεθος πόρων, επιφανειακές ομάδες) όσο και από τα χαρακτηριστικά των στοιχείων στο διάλυμα [Metaxas et al., 2003; Attia et al., 2008]. Γενικά, ο ενεργός άνθρακας είναι κυρίως μικροπορώδης (με διάμετρο πόρου < 2 nm) αλλά εκτός των μικροπόρων περιέχει και μεσοπόρους (με διάμετρο πόρου 2-50 nm) και μακροπόρους (με διάμετρο πόρου > 50 nm) που είναι πολύ σημαντικό για τη διάχυση του προσροφούμενου είδους.

Η ενεργοποίηση του ενεργού άνθρακα μπορεί να επιτευχθεί μέσω δύο διαφορετικών διεργασιών, της χημικής και της φυσικής διεργασίας. Και στις δύο διεργασίες γίνεται αντίδραση μεταξύ του μητρικού υλικού και του μέσου ενεργοποίησης, κατά την οποία τροποποιείται σημαντικά η επιφάνεια και η δομή των πόρων του πρόδρομου υλικού [Cimino et al., 2005]. Οι δύο αυτές διεργασίες δεν διαφέρουν μόνο από πρακτικής άποψης αλλά και στο μηχανισμό στον οποίο το μέσο ενεργοποίησης δημιουργεί το πορώδες. Στη χημική ενεργοποίηση το αρχικό μη ανθρακοποιημένο υλικό αναμειγνύεται με μια χημική ουσία όπως φωσφορικό οξύ ( $H_3PO_4$ ) [Girgis and Ishak, 1999], χλωριούχο ψευδάργυρο ( $ZnCl_2$ ) [Kütahyalı and Eval., 2004], χλωριούχο ασβέστιο ( $CaCl_2$ ), νιτρικό οξύ ( $HNO_3$ ) [Abbasi and Streat, 1994], αμμωνία ( $NH_3$ ), υπερθειικό αμμώνιο ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ), υπερμαγγανικό κάλλιο ( $KMnO_4$ ) ή οξείδιο του ασβεστίου ( $CaO$ ) [Cimino et al., 2005]. Η χημική αυτή ουσία ενσωματώνεται στο εσωτερικό του πρόδρομου υλικού, αντιδρά με τα προϊόντα που παράγονται από τη θερμική αποσύνθεσή του, μειώνοντας έτσι την απελευθέρωση πτητικών ουσιών και αναστέλλοντας τη συρρίκνωση του σωματιδίου. Με αυτό τον τρόπο, η μετατροπή από την πρόδρομη ουσία σε άνθρακα είναι μεγάλη και όταν η χημική ουσία αφαιρείται μετά τη θερμική κατεργασία, δημιουργείται μεγάλο πορώδες [Girgis and Ishak, 1999]. Αυτές οι επεξεργασίες τροποποιούν σημαντικά την επιφάνεια και τη δομή των πόρων του πρόδρομου υλικού. Για παράδειγμα, ο ενεργός άνθρακας που προκύπτει από επεξεργασία με υπερθειικό αμμώνιο έχει ισχυρότερες όξινες ομάδες σε σχέση με αυτόν που προκύπτει από επεξεργασία με νιτρικό οξύ, παρά το γεγονός ότι με τη δεύτερη επεξεργασία παράγεται μεγαλύτερος αριθμός οξυγονούχων επιφανειακών ομάδων [Cimino et al., 2005].

Στη φυσική ενεργοποίηση χρησιμοποιούνται αέρια όπως ατμός, διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, τα οποία εφαρμόζονται στο ανθρακοποιημένο υλικό [Ogasawara and Wakao, 1999; Galiatsatou et al., 2002; Metaxas et al., 2003]. Το πλεονέκτημα της

χημικής ενεργοποίησης σε σύγκριση με τη φυσική είναι ότι στη χημική ενεργοποίηση εφαρμόζονται χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η προσρόφηση μεταλλοιδόντων σε ενεργό άνθρακα αποτέλεσε θέμα πολλών ερευνών. Οι Abbasi και Streat [1994] και οι Mellah et al., [2006] μελέτησαν την προσρόφηση ουρανίου από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμους ενεργούς άνθρακες. Μελετήθηκε επίσης η προσρόφηση ουρανίου σε ενεργό ξυλάνθρακα από τους Saleem et al., [1992] και Kütahyalı και Eval. [2004], ενώ οι Qadeer et al., [1992] μελέτησαν την επίδραση διαφόρων μεταλλοιδόντων στην προσρόφηση αυτή. Πολλοί είναι και οι ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με την προετοιμασία και το χαρακτηρισμό ανθράκων και ενεργών ανθράκων από αγροτικά παραπροϊόντα όπως πυρήνα ροδάκινου [Attia et al., 2008; Kazemipour et al., 2008], πυρήνα μάγκο [Elizalde-González and Hernández-Montoya, 2007], κέλυφος φυσιτικού [Ricordel et al., 2001], ζαχαροκάλαμο [Ogasawara and Wakao, 1999], κοτσάνι βαμβακιού [Girgis and Ishak, 1999], πυρηνόξυλο [Galiatsatou et al., 2002; Metaxas et al., 2003; Cimino et al., 2005; Kütahyalı and Eval., 2008] και πολτό ελιάς [Galiatsatou et al., 2002; Metaxas et al. 2003]. Επιπρόσθετα, στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά και στην προσρόφηση ουρανίου σε ενεργό άνθρακα από χρησιμοποιημένα λάστιχα [Mahramanlioglu, 2003].

Με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές και δεδομένου του ότι στα πλαίσια της εργασίας αυτής έχει επιλεγεί το πυρηνόξυλο ως παραπροϊόν βιομάζας για την προσρόφηση μεταλλοιδόντων, προτείνεται η χρήση του άνθρακα από πυρηνόξυλο στην προσρόφηση ουρανίου, χαλκού και ευρωπίου σε αυτό, τόσο για σκοπούς σύγκρισης με το μητρικό υλικό όσο και για σκοπούς σύγκρισης με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

## 2.5 Προσρόφηση σε Οξειδία και Ορυκτά

Στην ενότητα αυτή γίνεται αναφορά στα οξειδία και τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

### 2.5.1 Οξείδιο του Τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ )

Το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι ένα οξείδιο, το οποίο έχει σημαντικές εφαρμογές στην κατάλυση και τη φωτοκατάλυση και είναι ένα εκτενώς μελετημένο στερεό. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως πρότυπο στερεό λόγω της υψηλής χημικής του σταθερότητας, της αμελητέας διαλυτότητάς του σε ένα μεγάλο εύρος pH και του ιδανικού σημείου μηδενικού φορτίου ( $pzc = 7$ ), το οποίο το καθιστά ιδανικό για τη μελέτη της προσρόφησης σε μια ευρεία περιοχή pH [Olsson et al., 2003; Vandenberg et al., 2007; Tel et al., 2004; Bhutani et al., 1992].

Λόγω των πιο πάνω ιδιοτήτων του διάφοροι ερευνητές έχουν μελετήσει την προσρόφηση διαφόρων μεταλλοϊόντων σε οξείδιο του τιτανίου [Pena et al., 2005; Tel et al., 2004; Metwally et al., 2007; Morcos et al., 2007; Hristovski et al., 2007; Olsson et al., 2003; Saripalli et al., 2002; Zhijun et al., 2005; Mishra and Singh, 1999; Ludwig and Schindler, 1995 (I); Ludwig and Schindler, 1995 (II); Hasany et al., 1997; Bhutani et al., 1992]. Επιπρόσθετα, έχει μελετηθεί και σε μεγάλο βαθμό η προσρόφηση του χαλκού και του ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου. Αυτές οι μελέτες περιλαμβάνουν περιγραφή της προσρόφησης με κλασικά μοντέλα προσρόφησης (π.χ. ισόθερμοι προσρόφησης,  $K_d$  και μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης) [Zhijun et al., 2004; Wazne et al., 2006; Yang et al., 2006] αλλά και με πιο περίπλοκες φασματοσκοπικές μελέτες (π.χ. TRLFS και EXAFS) και θεωρητικούς υπολογισμούς [Den Auwer et al., 2003; Vandenberg et al., 2007].

### 2.5.2 Αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επειδή υπάρχει σχετική βιβλιογραφία, όσον αφορά στην προσρόφηση ουρανίου σε αυτήν [Sylwester et al., 2000; Zuyi et al., 2000] και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σύστημα αναφοράς.

### 2.5.3 Δουνίτης

Ο δουνίτης είναι ένα είδος πετρώματος. Ανακαλύφθηκε από τον Αυστριακό γεωλόγο Ferdinand von Hochstetter το 1859 και πήρε το όνομά του από το όρος “dun” στη Νέα Ζηλανδία. Πετρολογικά δουνίτης χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει τουλάχιστον 90% ολιβίνη. Ο ολιβίνης είναι ορυκτό που αποτελείται από τα ακραία μέλη φορστερίτη

( $Mg_2SiO_4$ ) και φαϋφαλύτη ( $Fe_2SiO_4$ ) τα οποία μπορούν να αναμειχθούν σε κάθε αναλογία, δημιουργώντας έτσι ένα πλήρες στερεό διάλυμα. Οικονομικά, ως ολιβίνιτης (συνώνυμα ολιβίνης και δουνίτης) χαρακτηρίζεται το υλικό που περιέχει τουλάχιστον 85% φορστερίτη με χημική σύσταση 45-50%  $MgO$ , 40-43%  $SiO_2$ , 5-8%  $Fe_2O_3$  και 1-2% απώλεια πύρωσης [Χρηστίδης, 2004; w<sub>8</sub>].

Σημαντικά κοιτάσματα δουνίτη βρίσκονται σε Νορβηγία, Σουηδία, ΗΠΑ, Ιαπωνία, Νέα Ζηλανδία, Ζιμπάμπουε, Νότια Αφρική, Ινδία, Βραζιλία και Καναδά. Στην Ελλάδα σημαντικά κοιτάσματα του ορυκτού απαντώνται στη Θεσσαλία, στην Εύβοια, στη Χαλκιδική και στο Βούρινο Κοζάνης [Χρηστίδης, 2004]. Συχνά, μέσα στις δουνητικές μάζες εντοπίζονται κοιτάσματα σπάνιων, εκμεταλλεύσιμων μετάλλων, όπως λευκοχρύσου, ιριδίου και χρωμίτη. Ακόμη, ποσότητα δουνίτη έχει τροποποιηθεί με σκοπό το σχηματισμό σερπεντίτη, μιας ομάδας ορυκτών τα οποία σχηματίζονται από την επίδραση του νερού σε υπερβασικά πετρώματα όπως για παράδειγμα το δουνίτη.

Το ορυκτό δουνίτης χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα προσρόφησης μεταλλοϊόντων στην παρούσα εργασία λόγω του ότι στην Κύπρο απαντάται σε μεγάλη αφθονία. Συγκεκριμένα, το πέτρωμα εμφανίζει μεγάλη ανάπτυξη γύρω από την κεντρική κορυφή του Ολύμπου στην περιοχή του Τροόδους με προέκταση προς την περιοχή Αγίου Νικολάου Κακοπετριάς. Το πάχος του δουνίτη στην περιοχή αυτή κυμαίνεται μεταξύ των 150-200 μέτρων [DGS, 2002]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δεν υπάρχει μέχρι σήμερα αναφορά στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων στο εν λόγω στερεό.

## 2.6 Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Επιφάνειες Ανόργανων Στερεών

Αντικείμενο μελέτης του υποκεφαλαίου αυτού είναι η προσρόφηση ουρανίου σε οξείδια, ορυκτά, εδάφη και γεωλογικά ιζήματα.

### 2.6.1 Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Επιφάνειες Οξειδίων

Από βιβλιογραφική έρευνα έχουν βρεθεί ελάχιστα αλλά αξιόλογα παραδείγματα προσρόφησης ουρανίου σε επιφάνειες οξειδίων. Τα παραδείγματα αυτά αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{TiO}_2$  [Zhijun et al., 2004], σε  $\text{SiO}_2$  [Hongxia and Zuyi, 2002; Zuyi et al., 2000; Sylwester et al., 2000; Stamberg et al., 2003], σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Zuyi et al., 2000; Sylwester et al., 2000], σε  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Zuyi et al., 2000] και σε  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (άμορφο) [Hsi and Langmuir, 1985].

#### 2.6.1.1 Επίδραση pH και φουλβικών οξέων (FA)

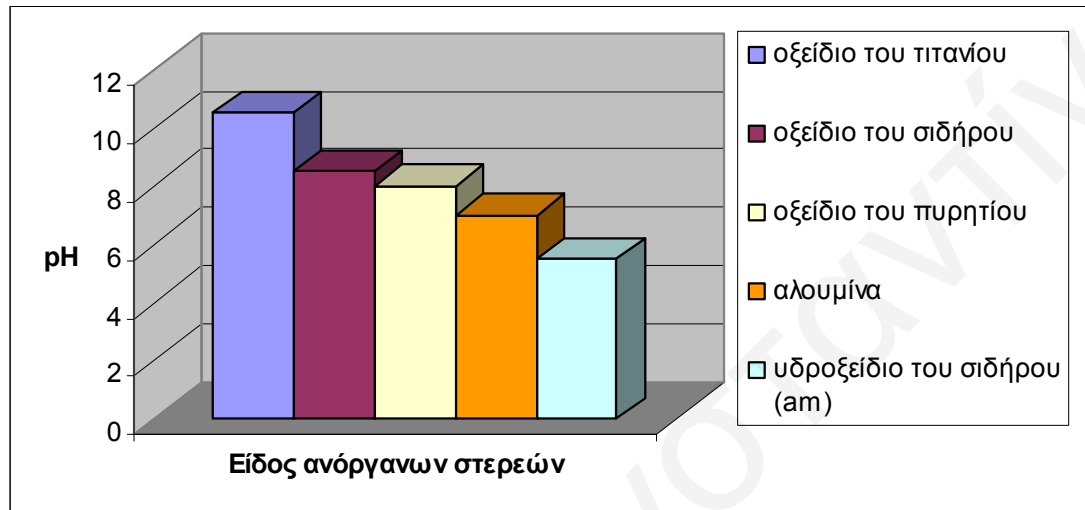
Το pH είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που ελέγχουν την προσρόφηση μετάλλων σε επιφάνειες και γι' αυτό έχει μελετηθεί συστηματικά από τους ερευνητές. Το pH όπως έχει ήδη αναφερθεί επηρεάζει τόσο την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των μετάλλων στο διάλυμα, όσο και τη χημική κατάσταση των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητή. Από την επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας, βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε επιφάνειες ανόργανων στερεών, βρέθηκε το pH 7-8 με κάποιες εξαιρέσεις.

Στην εργασία των Zhijun et al. [2004], οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{TiO}_2$ , αύξηση του pH (σε εύρος 2-12) οδήγησε σε αύξηση της προσροφημένης ποσότητας ουρανίου, μέγιστη τιμή της οποίας παρατηρήθηκε σε pH 10-11 απουσία ή παρουσία φουλβικών οξέων (FA). Συγκεκριμένα, σε pH 3 παρατηρήθηκε 10% προσρόφηση, σε pH 6, 50% προσρόφηση και σε pH 10, 90% προσρόφηση. Όπως είναι φανερό, η προσρόφηση ουρανίου στο  $\text{TiO}_2$  αυξάνεται αργά σε σχέση με το pH και αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την προσρόφηση σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$  [Zuyi et al., 2000], στα οποία παρατηρήθηκε σχετικά απότομη προσρόφηση από pH 3 έως 6.

Επίσης, σε pH μικρότερα του 6 η παρουσία φουλβικών οξέων (FA) προκαλεί σχετική αύξηση στην προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{TiO}_2$  και αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη θετική επίδραση που παρουσίασαν τα φουλβικά οξέα στην προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Zuyi et al., 2000].



Όσον αφορά το βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$  και άμορφο  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτό βρέθηκε να ισούται με 7 [Zuyi et al., 2000], 8,5 [Zuyi et al., 2000], 8 [Zuyi et al., 2000; Hongxia and Zuyi, 2002; Štamberg et al., 2003] και 5,5 [Hsi and Langmuir, 1985], αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά, συνοψίζονται στο Σχήμα 2.11.



Σχήμα 2.11: Βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε ανόργανα στερεά (οξειδία)

### 2.6.1.2 Επίδραση ιοντικής ισχύος (I) απουσία και παρουσία FA

Οι Zhijun et al. [2004], μελέτησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος (I) στην προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{TiO}_2$ , απουσία και παρουσία φουλβικών οξέων. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος μελετήθηκε τόσο στον παράγοντα  $K_d$  (ml/g) όσο και στον παράγοντα  $q$  (mol/g). Απουσία φουλβικών οξέων τόσο ο παράγοντας  $K_d$  όσο και το  $q$  αυξάνονται, με αύξηση της ιοντικής ισχύος. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε  $\text{SiO}_2$  [Hongxia and Zuyi, 2002] στην οποία η ιοντική ισχύς δεν έχει καμία επίδραση στην προσρόφηση. Παρουσία φουλβικών οξέων τόσο ο παράγοντας  $K_d$  όσο και το  $q$ , μειώνονται με αύξηση της ιοντικής ισχύος. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι, με αύξηση της ιοντικής ισχύος και παρουσία φουλβικών οξέων, τα  $\text{Na}^+$  ανταγωνίζονται τα ιόντα του  $\text{UO}_2^{2+}$  για τις θέσεις δέσμευσης του προσροφημένου φουλβικού οξέος. Γενικά, η προσρόφηση φουλβικών οξέων σε επιφάνειες οξειδίων μπορεί να μεταβάλει σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του οξειδίου του οποίου η συμπεριφορά καθορίζεται πλέον από το φουλβικό οξύ. Ως αποτέλεσμα, η συμπλοκοποίηση μετάλλων γίνεται μέσω των καρβοξυλικών και των φαινολικών ομάδων του προσροφημένου φουλβικού οξέος.

### 2.6.1.3 Επίδραση φωσφορικών

Για τη μελέτη της επίδρασης των φωσφορικών στην προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{SiO}_2$ , οι Hongxia και Zuyi [2002], διεξήγαγαν σειρά πειραμάτων σε 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις φωσφορικών. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους έδειξαν ότι σε pH μικρότερο του 7, η εκατοστιαία προσρόφηση ουρανίου αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο διάλυμα. Αυτό, πιθανώς να οφείλεται στη δημιουργία τριπλών συμπλόκων  $\text{SiUO}_2^{2+}\text{An}$  και  $\text{SiAnUO}_2$  ( $\text{An}=\text{ανιόν}$ ) ή στην καταβύθιση του ουρανίου κάτω από τις δεδομένες συνθήκες. Από την άλλη, σε pH μεγαλύτερα του 7, η εκατοστιαία προσρόφηση ουρανίου μειώνεται ελαφρώς με αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών. Με βάση τα πιο πάνω, η επίδραση των φωσφορικών στην προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{SiO}_2$  φαίνεται να είναι παρόμοια με την επίδραση που παρουσιάζουν τα φουλβικά οξέα και γενικά οι χουμικές ενώσεις στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες ανόργανων οξειδίων [Zuyi et al., 2000].

### 2.6.1.4 Επίδραση χρόνου επαφής

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Zhijun et al., 2004], ελάχιστος χρόνος επαφής μεταξύ ουρανίου και  $\text{TiO}_2$  βρέθηκε να είναι οι 3 ώρες. Οι σχετικοί ρυθμοί προσρόφησης βρέθηκε να είναι σχετικά ψηλοί τόσο στην απουσία όσο και στην παρουσία φουλβικών οξέων. Παρόλα αυτά, η εκατοστιαία προσρόφηση ουρανίου στην κατάσταση ισορροπίας παρουσία φουλβικών οξέων είναι μεγαλύτερη (20%) σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή απουσία φουλβικών οξέων (10%). Αυτό αποδεικνύει το γεγονός ότι, όχι μόνο η προσρόφηση του ουρανίου σε  $\text{TiO}_2$  είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία αλλά και ότι παρουσία φουλβικών οξέων παρατηρείται επικάλυψη του οξειδίου του τιτανίου που προκαλεί αύξηση της προσροφημένης ποσότητας ουρανίου σ' αυτό.

Σε αντίθεση με τα πιο πάνω, η προσρόφηση ουρανίου σε  $\text{SiO}_2$  [Hongxia and Zuyi, 2002] βρέθηκε να είναι σχετικά αργή διαδικασία με την αποκατάσταση της ισορροπίας να επέρχεται μετά από 36 ώρες. Συγκεκριμένα, στις πρώτες 10, 12, 20 και 30 ώρες η προσροφημένη ποσότητα ουρανίου βρέθηκε να ισούται με 10, 16, 40 και 45% και στην κατάσταση ισορροπίας, μόνο 50%. Λόγω της αργής προσρόφησης του ουρανίου στο οξύδιο αυτό και λόγω του ότι δεν εξαρτάται από την ιοντική ισχύ, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, η προσρόφηση ουρανίου στο οξύδιο του πυριτίου αποδίδεται στη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ του ουρανίου και της επιφάνειας αυτής.

### 2.6.2 Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Επιφάνειες Ορυκτών

Η πρόβλεψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων λόγω ανθρώπινων δραστηριοτήτων, όπως η εκμετάλλευση μεταλλείων ουρανίου και η απομάκρυνση ραδιενεργών αποβλήτων, απαιτεί την κατανόηση και περιγραφή της διασποράς των ακτινίδων στο περιβάλλον. Η προσρόφηση σε επιφάνειες πετρωμάτων είναι ένας σημαντικός μηχανισμός ο οποίος μειώνει την κινητικότητα των ακτινίδων σε φυσικά συστήματα. Επομένως, έχει γίνει μια λεπτομερής μελέτη της προσρόφησης του U(VI) σε διάφορα ορυκτά ως εισαγωγή για να κατασκευαστούν γενικότερα μοντέλα προσρόφησης του ουρανίου και των υπόλοιπων ακτινίδων σε περιβαλλοντικά συστήματα. Στη συνέχεια, θα γίνει αναφορά στην προσρόφηση ουρανίου σε 2 κατηγορίες ορυκτών.

#### 2.6.2.1 Προσρόφηση ουρανίου σε ορυκτά οξυδροξειδίων του σιδήρου

Η προσρόφηση ουρανίου σε οξυδροξειδία του σιδήρου γίνεται μέσω της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας που συνήθως έχουν διδοντική ένταξη στην επιφάνεια του ορυκτού. Η προσρόφηση ουρανίου αυξάνεται με αύξηση του pH από σχεδόν μηδέν σε μια μέγιστη τιμή που παρατηρείται στην περιοχή pH 4-6. Παρουσία ανθρακικών, η προσρόφηση ουρανίου μειώνεται σε ψηλές τιμές pH λόγω της σταθεροποίησης των ανθρακικών συμπλόκων του ουρανίου στο διάλυμα.

Μέγιστη προσρόφηση ουρανίου σε γκετίτη ( $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ) σε ανοικτά συστήματα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, παρατηρήθηκε σε pH 5-6 [Hsi and Langmuir, 1985; Jung et al., 1999; Liger et al., 1999]. Περαιτέρω αύξηση του pH οδήγησε σε μείωση της προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου. Η προσρόφηση ουρανίου σε γκετίτη μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη κιτρικού οξέος στο σύστημα [Redden, 1998]. Αυτό γίνεται, μέσω της πιθανής συμπλοκοποίησης του ουρανυλίου με τις μη συμπλοκοποιημένες καρβοξυλικές ομάδες του κιτρικού οξέος που είναι προσροφημένο στη επιφάνεια του γκετίτη. Επίσης έχει δειχθεί ότι η προσρόφηση ουρανίου σε γκετίτη ακολουθεί την ισόθερμο Langmuir [Moyes et al., 2000(b)]. Όσον αφορά τον τρόπο δέσμευσης του ουρανίου στην επιφάνεια του γκετίτη, αρχικά έγινε πρόβλεψη ότι γινόταν μονοδοντικά. Στη δημοσίευση όμως των Moyes et al. [2000(b)], στην οποία χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία EXAFS αναφέρεται ότι η προσρόφηση γίνεται μέσω της δημιουργίας διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων.

Στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα από δημοσιεύσεις που αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [Hsi and Langmuir, 1985; Ho and Miller, 1986; Jung et al.,

1999; Liger et al., 1999] και σε τριαδικά συστήματα χουμικού οξέος – ουρανίου – αιματίτη [Lenhart and Honeyman, 1999; Murphy et al., 1999]. Αν και η προσρόφηση ουρανίου σε αιματίτη μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των ανθρακικών, φασματοσκοπικά δεδομένα υποδηλώνουν τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων ουρανιού-ανθρακικών που ενώνονται διδοντικά με την επιφάνεια του αιματίτη [Bargar et al., 1999; Bargar et al., 2000].

Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την προσρόφηση ουρανίου σε φερριϋδρίτη ( $\text{Fe}_5\text{O}_3(\text{OH})_9$ ), ένα οξυδροξείδιο ορυκτό του σιδήρου, το οποίο μπορεί να μετασχηματιστεί σε γκετίτη και αιματίτη [Hsi and Langmuir, 1985; Waite et al., 1994; Morrison et al., 1995]. Βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε φερριϋδρίτη, βρέθηκε το pH 6-8. Μετρήσεις EXAFS δίνουν πληροφορίες για ύπαρξη διδοντικών επιφανειακών συμπλόκων στην επιφάνεια του φερριϋδρίτη [Waite et al., 1994]. Σε μελέτη προσρόφησης ουρανίου σε μικτά συστήματα φερριϋδρίτη-καολινίτη, δηλαδή σε συστήματα όπου ο φερριϋδρίτης επικαλύπτει την επιφάνεια του καολινίτη όπως συμβαίνει και στη φύση, παρατηρήθηκε ότι οι ιδιότητες προσρόφησης του μικτού συστήματος είναι πολύ κοντά σ' αυτές του φερριϋδρίτη [Payne et al., 1998]. Αυτό αποδεικνύει το γεγονός ότι ο σίδηρος είναι καλύτερος προσροφητής από το αργίλιο και το πυρίτιο. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι, η προσρόφηση ουρανίου σε κρυσταλλικό φερριϋδρίτη αποδίδεται τόσο σε φαινόμενα προσρόφησης όσο και σε φαινόμενα συγκαταβύθισης [Bruno et al., 1995].

#### 2.6.2.2 Προσρόφηση ουρανίου σε αργιλοπυρητικά ορυκτά

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μια πληθώρα από παραδείγματα που αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε αργιλοπυρητικά ορυκτά, όπως για παράδειγμα σε φυλλίτη [Arnold et al., 1998; Arnold et al., 2001] με το βέλτιστο pH προσρόφησης να κυμαίνεται μεταξύ 5,8 και 8,3, σε μπετονίτη [Olguin et al., 1997], σε καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) [Thompson et al., 1998; Payne et al., 1998] (βέλτιστο pH του οποίου βρέθηκε το 6,5-8 και στο οποίο παρατηρήθηκαν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας) και σε μοντμοριλλονίτη.

Οι Pabalan και Turner et al. [1997], έχουν μελετήσει την προσρόφηση ουρανίου σε μοντμοριλλονίτη, το κύριο ορυκτό των μπετονιτών, παρουσία ανθρακικών και σε μεγάλο εύρος pH. Στην εργασία τους, αναφέρονται στο σχηματισμό μονοδοντικών συμπλόκων μεταξύ  $\text{UO}_2^{2+}$  και  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$  με τα επιφανειακά υδροξύλια του αργιλίου και του πυριτίου. Επίσης, παρατήρησαν βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου στο ορυκτό αυτό, στο pH 6,5-8 [Pabalan et al., 1998]. Από την άλλη, φασματοσκοπική μελέτη με τη χρήση

EXAFS, των Sylwester et al. [2000], έδειξε τη δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας σε χαμηλά pH και ιοντική ισχύ (I) και τη δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας σε ψηλότερες τιμές pH και I. Αντιθέτως, σε φασματοσκοπική μελέτη με τη χρήση EXAFS, που έγινε από τους Dent et al. [1992], βρέθηκε ότι η προσρόφηση ουρανίου σε Na-μοντιμοριλλονίτη γίνεται μέσω της δημιουργίας συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Πιο πρόσφατη δημοσίευση όμως [Chisholm-Brause et al., 2001], προτείνει τη δημιουργία 4 ξεχωριστών επιφανειακών συμπλόκων, 2 εσωτερικής και 2 εξωτερικής σφαίρας, βασισμένη και αυτή σε φασματοσκοπικά δεδομένα.

### 2.6.3 Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου σε Εδάφη και Γεωλογικά Ιζήματα

Ο κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον που προκύπτει από τη μεταφορά ραδιονουκλιδίων, τοξικών μετάλλων και οργανικών διαλυμάτων σε υπόγεια νερά, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη ώστε να αναπτυχθούν οικονομικώς αποδοτικές και τεχνολογικά βάσιμες τεχνικές απορρύπανσης των νερών και να προσδιοριστούν θέσεις αποθήκευσης και διάθεσης αποβλήτων. Γνώση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ουσιών αυτών και του εδάφους που βρίσκονται σε υπόγεια νερά και γνώση της ροής του νερού στο πορώδες των γεωλογικών αυτών στρωμάτων, είναι το κλειδί για την κατανόηση της διασποράς ή της κατακράτησης των ουσιών αυτών στο υπέδαφος [Rosentreter et al., 1998; Moyes et al., 2000(a)].

Η συμπεριφορά και η κατανομή του ουρανίου σε γεωλογικά ιζήματα και εδάφη μπορεί να εξηγηθεί εξετάζοντας κάποιες θέσεις που περιέχουν ουράνιο είτε από φυσικές είτε από εξωτερικές πηγές. Το ουράνιο παραμένει ακίνητο όταν βρίσκεται ιζηματοποιημένο ή προσροφημένο σε ακίνητα στερεά μέσα και αποκτά κινητικότητα όταν βρίσκεται υπό μορφή ιόντων ή είναι προσροφημένο σε κολλοειδή. Η σύνδεση του ουρανίου με τις στερεές επιφάνειες και η κινητικότητά του εξαρτώνται από τον τύπο του εδάφους της συγκεκριμένης θέσης, τις φυσικοχημικές του ιδιότητες αλλά και από το pH του εδάφους [Echevarria et al., 2001]. Γενικά βρέθηκε ότι ο συντελεστής κατανομής  $K_d$  των ραδιονουκλιδίων στο έδαφος και στο διάλυμα, που περιγράφει την κινητικότητα των στοιχείων στα εδάφη αυτά, κυμαίνεται από 0,03 σε αμμώδη εδάφη έως 20 000 σε σκληρά εδάφη.

Οι Echevarria et al. [2001], μελέτησαν την προσρόφηση ουρανίου σε 13 εδαφικά δείγματα από 3 διαφορετικές περιοχές της Γαλλίας που είχαν διαφορετικές γεωλογικές συνθήκες. Τα δείγματα διέφεραν ως προς την περιεκτικότητα σε αργίλιο (7-50 %), το pH (5,5-8,8)

και την οργανική ύλη (1-4,6 %). Σκοπός της εργασίας τους ήταν η μελέτη επίδρασης της σύστασης των εδαφών αυτών και του pH στην προσρόφηση ουρανίου. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους έδειξαν ότι η προσρόφηση ουρανίου είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερες τιμές pH και μικρότερη σε ψηλότερες τιμές pH. Αυτό συμβαίνει γιατί, σε ψηλότερες τιμές pH λόγω της αυξημένης παρουσίας των ανθρακικών, σταθεροποιούνται στο διάλυμα τα ανθρακικά σύμπλοκα του ουρανίου τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ) και έτσι η έλξη τους από το έδαφος είναι μικρότερη από το ουρανύλιο και τα υδρόξο-σύνπλοκα του ουρανίου. Μελέτη της επίδρασης της σύστασης του εδάφους, στην ίδια εργασία, έδειξε ότι η επίδραση αυτή είναι σχεδόν αμελητέα. Επομένως, η επίδραση του pH που καθορίζει το είδος του ουρανίου στο έδαφος ( $\text{UO}_2^{2+}$  ή  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ) φαίνεται να είναι η κυριότερη παράμετρος της προσρόφησης αφού υποσκιάζει οποιαδήποτε άλλη επίδραση των ιδιοτήτων του εδάφους.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και από τους Rosentreter et al. [1998], οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση ουρανίου σε 25 γεωλογικά ιζήματα από τη Virginia που είχαν διαφορετικές ορυκτολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης με αύξηση του pH, μέχρι το pH 7,5, με βέλτιστο pH το 7 και για τα 25 γεωλογικά ιζήματα. Η καμπύλη του pH ως προς το  $K_d$  βρέθηκε να καθορίζεται από το διάγραμμα κατανομής ειδών του ουρανίου και να είναι ανεξάρτητη από τις ορυκτολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των γεωλογικών ιζημάτων, ενισχύοντας για ακόμη μία φορά το ρόλο του pH στην προσρόφηση. Το  $\log K_d$  για όλα τα ιζήματα βρέθηκε να ισούται με 2,5-3 ml/g.

Μελέτη προσρόφησης ουρανίου και θορίου έγινε και σε τέσσερα τοπικά γεωλογικά ιζήματα της Μαλαισίας και εννιά πετρώματα διαφορετικής σύστασης και pH [Syed, 1999]. Δύο από τα τέσσερα γεωλογικά ιζήματα και τα εννιά πετρώματα βρέθηκε να προσροφούν σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις ουρανίου (7,83 ppm – 49,51 ppm) σε σχέση με το θόριο (0,1 ppm – 6,70 ppm). Από την άλλη, τα 2 άλλα γεωλογικά ιζήματα παρουσίασαν τη μεγαλύτερη προσρόφηση τόσο ουρανίου (23,27 και 27,04 ppm) όσο και θορίου (33,1 και 50,18 ppm) υποδεικνύοντας ότι τα δύο αυτά ιζήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με πολύ καλά αποτελέσματα ως παρεμποδιστές διασποράς ρύπων. Αυτό οφείλεται στην ορυκτολογία των δύο γεωλογικών ιζημάτων και ιδιαίτερα στην παρουσία του γκετίτη σε αυτά αλλά και στο pH τους (3,79 με 3,91).

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του ουρανίου ως προς την προσρόφησή του σε διάφορα εδάφη, οι Payne και Harries [2000], διεξήγαγαν πειράματα προσρόφησης ουρανίου σε ερημικά εδάφη της Αυστραλίας. Τα εδάφη αυτά βρίσκονται σε περιοχές όπου η κυβέρνηση της Αυστραλίας σχεδιάζει να εγκαταστήσει μια αποθήκη για μικρού χρόνου ημιζωής και χαμηλής ενεργότητας ραδιενεργά απόβλητα. Η Αυστραλία δεν έχει βιομηχανία παραγωγής πυρηνικής ενέργειας και έτσι τα πυρηνικά απόβλητα που έχει προέρχονται από δραστηριότητες όπως παραγωγή ισοτόπων για ιατρικούς σκοπούς, επιστημονική έρευνα και τη βιομηχανία. Τα εδαφικά δείγματα που συλλέχθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής διέφεραν ως προς την ορυκτολογική σύσταση. Αποτελούνταν κυρίως από καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), σμεκτίτη (μοντοριλλονίτης/μπετονίτης) και ιλλίτη ( $\text{K-Al}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) και περιείχαν μεγάλο ποσοστό αλάτων και ανθρακικών. Για να μελετήσουν την συμπεριφορά του ουρανίου στα εδάφη αυτά, εξέτασαν δύο παραμέτρους, το pH και τη συγκέντρωση ουρανίου, παράμετροι που όπως είναι γνωστό επηρεάζουν την προσρόφηση του ουρανίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν, όπως και σε άλλες περιπτώσεις που έχουν ήδη αναφερθεί [Rosentreter et al., 1998; Syed, 1999; Echevarria et al., 2001], ότι το pH είναι η κυριότερη παράμετρος της προσρόφησης αφού αύξηση του pH μέχρι το 7 οδηγεί σε αύξηση του  $K_d$  που ξεπερνά το  $10^3$  mL/g, ενώ περαιτέρω αύξηση του pH οδηγεί σε δραματική μείωση του  $K_d$ .

Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης ουρανίου σε εδάφη, που είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος η οποία πρέπει να εξετάζεται όταν μια περιοχή επιλεχθεί για αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων, έγινε από τους Moyes et al. [2000(a)]. Η προσρόφηση ουρανίου βρέθηκε να είναι πολύ γρήγορη διαδικασία, με το 90% του ουρανίου να προσροφάται στα πρώτα 30 λεπτά.

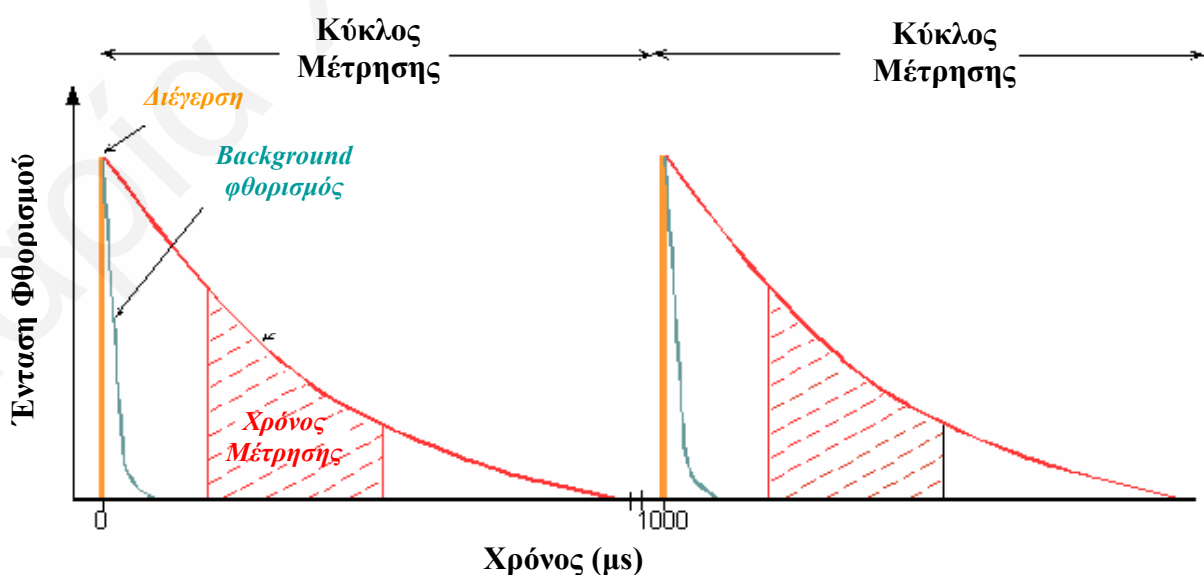
## 2.7 Μελέτη Προσρόφησης Ευρωπαϊού σε Επιφάνειες Ανόργανων Στερεών

Στην τελευταία ενότητα του κεφαλαίου αυτού, γίνεται αναφορά στη μελέτη προσρόφησης ευρωπαϊού σε επιφάνειες στερεών με τη χρήση της Φασματοσκοπίας Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού. Από την εν λόγω μέθοδο, μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για τη δομή του προσροφημένου ευρωπαϊού σε μοριακό επίπεδο. Περισσότερες πληροφορίες τόσο για την τεχνική αυτή, όσο και για την εφαρμογή της σε μελέτες προσρόφησης παρατίθενται στη συνέχεια.

### 2.7.1 Φασματοσκοπία Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού Laser (Time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)

Η χρονικά εξαρτώμενη φασματοσκοπία φθορισμού (TRLFS) είναι μια ευαίσθητη, εκλεκτική, μη-καταστροφική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται συχνά για μελέτες συμπλοκοποίησης και ειδοταυτοποίησης [Tiseanu et al., 1998; Plancque et al., 2003; Xu et al., 2004]. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας που παρουσιάζει μπορεί να επηρεαστεί ισχυρά από την παρουσία μη επιθυμητών συμπλοκοποιητών όπως για παράδειγμα νιτρικών και ανθρακικών, αλλά ακόμα και από φυσικοχημικές παραμέτρους όπως η ιοντική ισχύς, το pH και η θερμοκρασία [Laszak et al., 1997].

Η τεχνική αυτή βασίζεται στη διέγερση των μορίων με χρήση λέιζερ, η οποία ακολουθείται από χρονική ανάλυση του σήματος φθορισμού (εκτενέστερη αναφορά στο φθορισμό παρατίθεται στο Παράρτημα Κεφάλαιο 8.5, σελ. 216) και καταγραφή της έντασης του φωτός που εκπέμπεται σε σχέση με το χρόνο. Συγκεκριμένα, η αρχή της τεχνικής αυτής δίνεται παραστατικά στο Σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12: Αρχή χρονικά εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φθορισμού



Η φασματοσκοπία TRIFS παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα [Plancque et al., 2003]:

- (α) είναι δυνατή η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος διέγερσης με τη χρήση συγκεκριμένων laser (π.χ. N<sub>2</sub>, Nd-YAG)
- (β) το φάσμα εκπομπής είναι χαρακτηριστικό για το φθορίζον κατιόν (π.χ. μπορεί να γίνει διάκριση αν είναι ελεύθερο ή συμπλοκοποιημένο)
- (γ) οι χρόνοι αποδιέγερσης είναι χαρακτηριστικοί για το περιβάλλον των κατιόντων που φθορίζουν.

Τα 2 τελευταία πλεονεκτήματα είναι καθοριστικά στις μελέτες συμπλοκοποίησης, λόγω του ότι δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τα χημικά είδη που βρίσκονται στο διάλυμα [Laszak et al., 1997]. Συγκεκριμένα, οι χρόνοι αποδιέγερσης, οι οποίοι υπολογίζονται από τις μετρήσεις χρονικά εξαρτώμενου φθορισμού, χαρακτηρίζουν το περιβάλλον των ειδών που φθορίζουν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των μορίων νερού που βρίσκονται στην πρώτη σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος. Η πληροφορία αυτή είναι αρκετά χρήσιμη για μελέτες συμπλοκοποίησης αφού ο αριθμός των μορίων νερού που απομακρύνονται δίνει πληροφορίες για τη φύση της συμπλοκοποίησης.

Για τον υπολογισμό των χρόνων αποδιέγερσης τα αποτελέσματα εξετάζονται για το κατά πόσο ακολουθούν μονοεκθετικές ή πολυεκθετικές προσαρμογές. Στην περίπτωση όπου η αποδιέγερση ενός μορίου ακολουθεί μονοεκθετικό χαρακτήρα, η συνάρτηση της έντασης ως προς το χρόνο, δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$I = I_0 + A_1 e^{-x/\tau_1} \quad (\text{Εξίσωση 2.26})$$

Όταν η μονοεκθετική προσαρμογή δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, τότε εφαρμόζεται πολυεκθετική προσαρμογή, η οποία περιλαμβάνει δεύτερο, τρίτο κ.ο.κ. εκθετικό όρο. Στη περίπτωση πολυεκθετικής προσαρμογής που περιλαμβάνει n όρους, η συνάρτηση της έντασης ως προς το χρόνο, δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$I = I_0 + \sum_{i=1}^n A_i e^{-x/\tau_i} \quad (\text{Εξίσωση 2.27})$$

Πολλά μόρια παρουσιάζουν περισσότερες από μια σταθερά τ, και στις περιπτώσεις αυτές είναι αναγκαία η εφαρμογή πολυεκθετικής προσαρμογής.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί από το χρόνο αποδιέγερσης μπορεί να υπολογιστούν τα μόρια νερού στην πρώτη σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Plancque et al., 2003; Markai et al., 2003], ο αριθμός των μορίων νερού που βρίσκονται γύρω από το ευρώπιο μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$nH_2O \pm 0,5 = 1.07 \frac{\tau}{\tau_0} - 0,62$$

(Εξίσωση 2.28)

όπου  $\tau$  είναι ο χρόνος αποδιέγερσης σε ms.

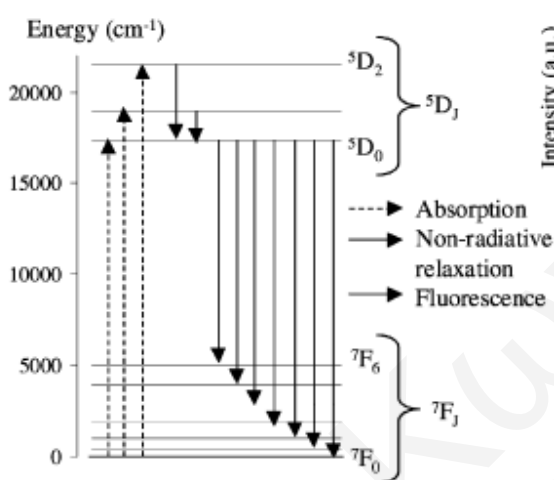
### 2.7.2 Εφαρμογή της Φασματοσκοπίας TRLFS στη Μελέτη Προσρόφησης Ευρωπαϊού σε Επιφάνειες Στερεών

Η μελέτη και ο άμεσος προσδιορισμός των προσροφημένων ειδών σε μοριακό επίπεδο απαιτεί εξειδικευμένες σύγχρονες φασματοσκοπικές αναλυτικές τεχνικές και μεθόδους όπως π.χ. XAFS (EXAFS και XANES) και TRLFS σε περίπτωση που τα μεταλλοϊόντα παρουσιάζουν καλές φθορισμομετρικές ιδιότητες. Κύριο και σημαντικότερο πλεονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι η λήψη πληροφοριών για τη συμπλοκοποίηση σε μοριακό επίπεδο, αφού είναι δυνατός ο προσδιορισμός διατομικών αποστάσεων όπως επίσης και η λήψη πληροφοριών για το είδος και τον αριθμό των υποκαταστατών γύρω από το μέταλλο.

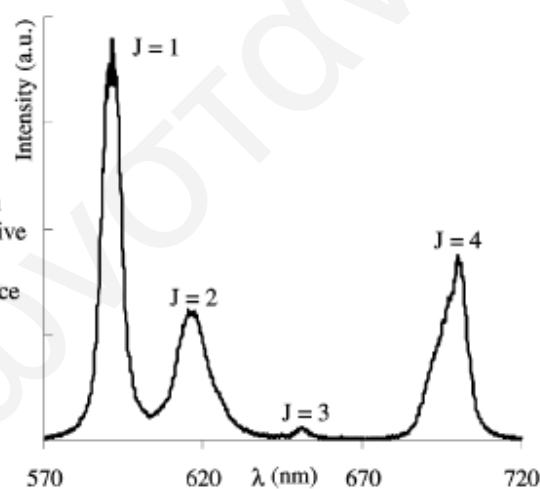
Στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα παραδειγμάτων που αφορούν στην εφαρμογή της χρονικά αναλυόμενης φασματοσκοπίας φθορισμού (TRLFS) στη μελέτη προσρόφησης ευρωπαϊού σε επιφάνειες στερεών [Chang, 1963; Tertre et al., 2006]. Η επιλογή μελέτης του ευρωπαϊού στα παραδείγματα αυτά, έγινε όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω της απλότητας στη χρήση του και των καλών φθορισμομετρικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει, αλλά και λόγω του ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως χημικό ανάλογο ακτινίδων, με ραδιολογικό ενδιαφέρον, όπως του Am(III) και του Cm(III).

Στα Σχήματα 2.13 και 2.14, παρουσιάζονται το ενεργειακό διάγραμμα του ελεύθερου ιόντος Eu(III) και το φάσμα φθορισμού του με τις κυριότερες κορυφές, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από το ενεργειακό διάγραμμα, ο φθορισμός παρατηρείται λόγω D→F μεταπτώσεων. Οι κυριότερες κορυφές παρουσιάζονται στα 580, 593, 617, 650, και 700 nm [Gallagher, 1964; Plancque et al., 2003], και προέρχονται αντίστοιχα από τις μεταπτώσεις της διεγερμένης κατάστασης στα  $17374 \text{ cm}^{-1}$  ( $^5D_0$ ), στη βασική κατάσταση στα 0, 374, 1036, 1888 και  $2866 \text{ cm}^{-1}$  ( $^7F_j$ , J=0-4).

Οι κορυφές που οφείλονται στις μεταπτώσεις  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  και  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  είναι πολύ ευαίσθητες και χαρακτηριστικές για τη συμπλοκοποίηση. Συγκεκριμένα, η μετάπτωση  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  είναι ηλεκτρικά διπολική και η ένταση της κορυφής που οφείλεται σ' αυτήν επηρεάζεται άμεσα από το περιβάλλον του ευρωπαϊού και συγκεκριμένα αυξάνεται αισθητά με τη προσθήκη υποκαταστάτη σε σύγκριση με το ελεύθερο Eu(III). Από την άλλη, η μετάπτωση  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  είναι μαγνητικά διπολική και δεν επηρεάζεται από αλλαγές στο περιβάλλον του ευρωπαϊού. Γενικά, αναμένεται η κορυφή στα 593 nm, ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) να είναι μεγαλύτερη σε ένταση σε σχέση με την κορυφή στα 617 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) στην περίπτωση όπου υπάρχουν μόνο μόρια νερού γύρω από το Eu(III), ενώ η προσθήκη υποκαταστάτη αναμένεται να προκαλέσει τη μείωση της κορυφής στα 593 nm και την αισθητή αύξηση της κορυφής στα 617 nm.



**Σχήμα 2.13:** Ενεργειακό διάγραμμα Eu<sup>3+</sup>  
[Plancque et al., 2003]



**Σχήμα 2.14:** Φάσμα φθορισμού Eu<sup>3+</sup>  
[Plancque et al., 2003]

Στο σημείο αυτό, αξίζει να γίνει αναφορά στην εργασία που έγινε από τους Plancque et al. [2003] και αφορά τη μελέτη συμπλοκοποίησης του Eu(III) με ανθρακικά με τη χρήση της φασματοσκοπίας TRLFS. Για το ελεύθερο ιόν Eu(III), παρατηρήθηκε το χαρακτηριστικό φάσμα με τις δύο κύριες κορυφές στα 593 και 617 nm. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι δύο αυτές κορυφές προέρχονται από τις μεταπτώσεις της διεγερμένης κατάστασης στα 17374 cm<sup>-1</sup> ( ${}^5D_0$ ) στη βασική κατάσταση στα 374 και 1036 cm<sup>-1</sup>, ( ${}^7F_j$ , J=1-2). Ο χρόνος αποδιέγερσης υπολογίστηκε στα 110 μs, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν εννιά μόρια νερού στη πρώτη σφαίρα ένταξης του ευρωπαϊού (από εξίσωση 2.28). Όπως είναι αναμενόμενο, η προσθήκη ενός, ((EuCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>), δύο, (Eu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>) και τριών, (Eu(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup>) μορίων ανθρακικών, οδηγεί στη σταδιακή αύξηση της κορυφής στα 617 nm. Επίσης, ο χρόνος αποδιέγερσης αυξάνεται από 110 για το ελεύθερο ιόν σε 180, 290 και 440 μs από το μονοανθρακικό στο τριανθρακικό σύμπλοκο, ενώ τα μόρια νερού γύρω από την πρώτη

σφαίρα ένταξης του Eu(III) μειώνονται από εννιά για το ελεύθερο ιόν σε πέντε, τρία και δύο αντίστοιχα, αφού η προσθήκη ανθρακικών αντικαθιστά μόρια νερού.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι, στο φάσμα φθορισμού των τριών ανθρακικών συμπλόκων του ευρωπαϊού, εμφανίζεται και μια πιο μικρή κορυφή γύρω στα 580 nm, η οποία αντιστοιχεί στη μετάπτωση  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ . Η μετάπτωση αυτή είναι απαγορευμένη στα υδατικά διαλύματα του ευρωπαϊού λόγω της σφαιρικής συμμετρίας του ευρωπαϊού με τα μόρια του νερού. Αυτός είναι και ο λόγος που η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται στο φάσμα φθορισμού του ελεύθερου ευρωπαϊού. Στην περίπτωση όμως δημιουργίας συμπλόκου, λόγω της ύπαρξης συστημάτων χαμηλής συμμετρίας, επέρχεται άρση της απαγορευτικότητας της μετάπτωσης αυτής και ως εκ τούτου, εμφάνιση της κορυφής.

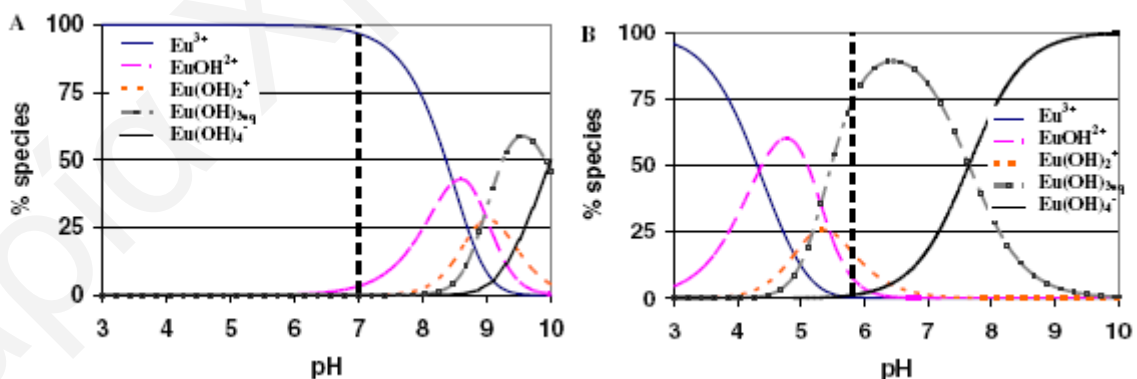
Πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με τη φασματοσκοπική μελέτη της προσρόφησης ευρωπαϊού (Eu(III)) και άλλων ομόλογων του ραδιονουκλιδίων (Am(III)), σε επιφάνειες στερεών με τη χρήση της τεχνικής TRLFS. Οι περισσότερες από τις μελέτες τους αφορούν κυρίως προσρόφηση των ραδιονουκλιδίων αυτών σε θερμοκρασία δωματίου [Stumpf et al., 2002; Stumpf et al., 2004; Rabung et al., 2005]. Τα αποτελέσματα της έρευνας τους συμβάλλουν στην ύπαρξη δύο κύριων τύπων δέσμευσης μεταλλοϊόντων, την ιονανταλλαγή (η οποία εξαρτάται ελάχιστα ή καθόλου από το pH) και την επιφανειακή συμπλοκοποίηση (η οποία κυριαρχεί σε ουδέτερες και αλκαλικές συνθήκες και εξαρτάται σημαντικά από το pH).

Παρόλ' αυτά, από βιβλιογραφική έρευνα έχουν βρεθεί ελάχιστα αλλά αξιόλογα παραδείγματα, που αφορούν τη μελέτη της προσρόφησης ραδιονουκλιδίων σε ψηλές θερμοκρασίες, με χρήση της χρονικά αναλυόμενης φασματοσκοπίας φθορισμού [Kimura et al., 2002; Bauer et al., 2005; Tertre et al., 2006]. Κύριος σκοπός των εργασιών αυτών, είναι η μελέτη των αλλαγών στην ενυδάτωση των τρισθενών κατιόντων με αύξηση της θερμοκρασίας, μέσω των φθορισμομετρικών ιδιοτήτων των κατιόντων αυτών.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εργασία των Tertre et al. [2006], οι οποίοι μελέτησαν φασματοσκοπικά την προσρόφηση ευρωπαϊού σε επιφάνειες ορυκτών όπως καολινίτη και μοντμοριλλονίτη, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του pH. Αρχικά, μελέτησαν την επίδραση του pH στο συντελεστή κατανομής ( $K_d$ ) και τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους έδειξαν ότι η προσρόφηση ευρωπαϊού (III) και στα δύο ορυκτά εξαρτάται σημαντικά από το pH. Συγκεκριμένα, αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του συντελεστή  $K_d$ .

Επανελάβαν τα πειράματα και σε ψηλότερες θερμοκρασίες (40, 80 και 150 °C) και παρόλο που ανέμεναν οι αντιδράσεις ιονανταλλαγής να είναι θερμοκρασιακά ανεξάρτητες και οι αντιδράσεις επιφανειακής συμπλοκοποίησης να είναι ενδόθερμες, παρατήρησαν στους 150 °C ισχυρή αύξηση του συντελεστή  $K_d$  και στα δύο ορυκτά, ακόμα και σε χαμηλά pH. Ως εκ τούτου, κύριο μέλημα τους ήταν να προσδιορίσουν τη φύση της δέσμευσης Eu σε ψηλές θερμοκρασίες, κάτι που έκαναν εφικτό με τη χρήση της χρονικά αναλυόμενης φασματοσκοπίας φθορισμού (TRLFS).

Προτού αυτού, μελέτησαν τις διαφορές στο πρότυπο φάσμα φθορισμού του ευρωπίου σε δύο ακραίες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα κατανομής του Eu στους 25 °C και 150 °C απουσία (Σχήμα 2.15(A)) και παρουσία  $\text{CO}_2$ . Στους 25 °C και σε εύρος pH 3-7, το κυρίαρχο είδος του ευρωπίου (III) στο διάλυμα βρέθηκε να είναι το  $\text{Eu}^{3+}$ , τόσο απουσία όσο και παρουσία  $\text{CO}_2$ . Σε ψηλότερα pH (7-8) το κυρίαρχο είδος βρέθηκε να είναι το  $\text{EuCO}_3^+$ , εάν το διάλυμα βρίσκεται σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα, ενώ απουσία  $\text{CO}_2$  βρέθηκε να κυριαρχούν δύο είδη, το  $\text{Eu}^{3+}$  και το  $\text{EuOH}^{2+}$ . Από την άλλη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.15(B), στους 150 °C παρατηρείται μετατόπιση των εκατοστιαίων αναλογιών των ειδών του ευρωπίου σε χαμηλότερα pH. Επίσης, λόγω του ότι σε ψηλές θερμοκρασίες το  $\text{CO}_2$  είναι λιγότερο διαλυτό παρατηρείται αύξηση της αναλογίας των ανθρακικών ειδών του ευρωπίου ( $\text{EuCO}_3^+$ ) στο διάλυμα στους 150 °C. Επομένως παρόλο που το κυρίαρχο είδος του ευρωπίου στους 25 °C και σε εύρος pH 3-7 είναι το  $\text{Eu}^{3+}$ , δεν συμβαίνει το ίδιο και σε ψηλότερες θερμοκρασίες καθώς κυρίαρχα είδη σ' αυτές τις συνθήκες είναι τα υδρολυμένα και ανθρακικά είδη του ευρωπίου.



**Σχήμα 2.15:** Διαγράμματα κατανομής του Eu(III) απουσία  $\text{CO}_2$  σε (A) 25 °C και (B) 150 °C (Η κάθετη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει την τιμή του ουδέτερου pH) [Tertre et al., 2006]

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν, αλλά και για να αποφευχθεί πιθανή καταβύθιση στερεών φάσεων η οποία ενοείται σε ψηλά pH, οι Tertre et al. [2006], διεξήγαγαν τα πειράματα

φθορισμού σε χαμηλά pH και συγκεκριμένα σε pH 3 και σε θερμοκρασία 25, 80 και 150 °C. Στο φάσμα του ελεύθερου ουρανίου σε θερμοκρασία 25 °C διακρίνονται σύμφωνα με τους ερευνητές οι δύο κύριες κορυφές του ευρωπίου στα 593 nm, ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) και στα 617 nm, ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) οι οποίες όπως έχει ήδη αναφερθεί [Plancque et al., 2003] οφείλονται στις μεταπτώσεις  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  και  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  αντίστοιχα. Ο λόγος των κορυφών αυτών  $I_{593}/I_{617}$ , ο οποίος είναι σημαντικός για μελέτες συμπλοκοποίησης και προσρόφησης, βρέθηκε ίσος με 1,5. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μικρή σε σχέση με αυτή που αναφέρεται από τους Plancque et al. [2003], (4-8) αλλά όπως αναφέρεται και από τους τελευταίους, η τιμή του λόγου αυτού μπορεί να εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις, λόγω του ότι επηρεάζεται από αλλαγές στη δεύτερη σφαίρα ένταξης του ευρωπίου. Ο λόγος των κορυφών  $I_{593}/I_{617}$  βρέθηκε ότι μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες (pH 3) και οι αντίστοιχοι χρόνοι αποδιέγερσης βρέθηκε ότι μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας, από  $110 \pm 5$  μs στους 25 °C σε  $95 \pm 5$  μs στους 150 °C. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και από τους Kimura et al. [2002], οι οποίοι συγκεκριμένα βρήκαν ότι ο χρόνος αποδιέγερσης μειώνεται από 111 μs στους 20 °C, σε 100 μs στους 130 °C. Παρόλ' αυτά, οι Tertre et al. [2006] βασισμένοι στη βιβλιογραφία, κατέληξαν ότι η μικρή επίδραση που παρατηρείται στο χρόνο αποδιέγερσης με αύξηση της θερμοκρασίας, δεν οφείλεται σε σημαντική αλλαγή του υδατικού είδους του ευρωπίου και ότι το  $Eu^{3+}$  είναι το κυρίαρχο είδος στο διάλυμα σε pH 3, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία.

Όσον αφορά στο τι συμβαίνει σε ουδέτερα pH και στους 25 °C, τα φάσματα φθορισμού και οι χρόνοι αποδιέγερσης βρέθηκαν να είναι παρόμοια με αυτά που παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες τιμές pH. Στους 150 °C και σε pH 5,8 ο λόγος των κορυφών  $I_{593}/I_{617}$  βρέθηκε ότι ήταν μικρότερος (0,6) σε σχέση με τον αντίστοιχο που παρατηρήθηκε σε όξινες συνθήκες (0,8). Επίσης, στις ίδιες συνθήκες (150 °C και pH 5,8), ο χρόνος αποδιέγερσης βρέθηκε ότι ισούται με  $50 \pm 10$  μs, τιμή η οποία σύμφωνα με τους Plancque et al. [2003], υποδηλώνει την παρουσία υδρολυμένων ειδών του ευρωπίου στο διάλυμα.

Γενικά, τα αποτελέσματα των Tertre et al. [2006] από το φάσμα φθορισμού του ελεύθερου ευρωπίου σε διάφορες θερμοκρασίες, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το  $Eu^{3+}$  είναι το κυρίαρχο είδος στο διάλυμα στους 25 °C και σε pH 3-7, ενώ σε ψηλότερα pH και σε ψηλότερες θερμοκρασίες κυριαρχούν τα υδρολυμένα είδη του ευρωπίου. Παρουσία  $CO_2$ , κυρίαρχο ρόλο έχουν και τα ανθρακικά είδη του ευρωπίου, τόσο σε ψηλές τιμές pH, όσο και σε ψηλές θερμοκρασίες.

Οι Tertre et al. [2006], αφού μελέτησαν τις διαφορές στο πρότυπο φάσμα φθορισμού του ευρωπαϊού στους 25 και στους 150 °C, προχώρησαν στη μελέτη προσρόφησης του ευρωπαϊού σε καολινίτη και μοντμοριλλονίτη με χρονικά αναλυόμενη φασματοσκοπία φθορισμού. Τα πειράματα έγιναν τόσο σε δύο θερμοκρασίες όσο και σε δύο τιμές pH. Βρέθηκε ότι, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία, τα φάσματα φθορισμού του προσροφημένου ευρωπαϊού είναι παρόμοια. Παρόλα αυτά, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με το φάσμα φθορισμού του ελεύθερου ευρωπαϊού, γεγονός που υποδηλώνει σημαντικές αλλαγές στο ατομικό περιβάλλον του ευρωπαϊού.

Ο λόγος των κορυφών  $I_{593}/I_{617}$  βρέθηκε ότι εξαρτάται σημαντικά από το pH και συγκεκριμένα να μειώνεται με αύξηση του pH. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με αποτελέσματα πολλών μελετών [Stumpf et al., 2002; Kowal-Fouchard et al., 2004; Rabung et al., 2005]. Επιπρόσθετα, οι χρόνοι αποδιέγερσης των συμπλόκων ευρωπαϊού/καολινίτη και ευρωπαϊού/μοντμοριλλονίτη, που υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα φθορισμού, βρέθηκαν ίσοι με  $88 \pm 10 \mu\text{s}$  και  $85 \pm 10 \mu\text{s}$ , αντίστοιχα. Η τιμή που βρέθηκε για το σύμπλοκο ευρωπαϊού/μοντμοριλλονίτη, είναι αρκετά κοντά στην τιμή που αναφέρεται από τους Kowal-Fouchard et al. [2004] για το ίδιο σύστημα ( $75 \pm 10 \mu\text{s}$ ). Από την άλλη όμως, είναι πολύ μικρή σε σχέση την αντίστοιχη τιμή που αναφέρεται από τους Stumpf et al. [2002], για το ίδιο επίσης σύστημα ( $110 \pm 5 \mu\text{s}$ ). Μια πιθανή εξήγηση στο φαινόμενο αυτό, δίνεται από τους Plancque et al. [2003], οι οποίοι υποστηρίζουν ότι οφείλεται σε αλλαγή στη δεύτερη στοιβάδα ένταξης του ευρωπαϊού.

Εντούτοις, τα αποτελέσματα του φθορισμού προσαρμόστηκαν σε δι-εκθετική εξίσωση που αντιστοιχεί στη ύπαρξη δύο διαφορετικών ειδών και εκτός από τους χρόνους αποδιέγερσης που ήδη αναφέρθηκαν, υπολογίστηκαν και δεύτεροι χρόνοι αποδιέγερσης. Συγκεκριμένα, για το σύστημα ευρωπαϊού/μοντμοριλλονίτη, όπως έχει αναφερθεί, ο πρώτος χρόνος ισούται με  $85 \pm 10 \mu\text{s}$  στους 25 °C και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ( $74 \pm 10 \mu\text{s}$  στους 80 °C και  $66 \pm 10 \mu\text{s}$  στους 150 °C). Το είδος με αυτό το χρόνο αποδιέγερσης, αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εξωτερικής στοιβάδας καθώς η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην τιμή του χρόνου αποδιέγερσης του ελεύθερου ευρωπαϊού ( $110 \pm 10 \mu\text{s}$  στους 25 °C). Ο δεύτερος χρόνος αποδιέγερσης ισούται με  $240 \pm 10 \mu\text{s}$  στους 25 °C και επίσης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ( $200 \pm 40 \mu\text{s}$  στους 80 °C και  $170 \pm 45 \mu\text{s}$  στους 150 °C). Το είδος με αυτό το χρόνο αποδιέγερσης, αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας και ως εκ τούτου σε επιφανειακή συμπλοκοποίηση του ευρωπαϊού. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στο σύστημα ευρωπαϊού/καολινίτη.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο χρόνος αποδιέγερσης που ισούται με  $240 \pm 10 \mu\text{s}$ , αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας και συνεπώς σε απόκλιση μορίων νερού από την πρώτη σφαίρα ένταξης του ευρωπαϊού. Με βάση τη φόρμουλα του Kimura [Kimura and Choprin, 1994], σε αυτήν την τιμή αντιστοιχούν 4 μόρια νερού που υποδεικνύουν ότι κατά την προσρόφηση του ευρωπαϊού σε μοντμοριλλονίτη αποκλείστηκαν 5 μόρια νερού από την πρώτη σφαίρα ένταξης του ευρωπαϊού.

Για να αποδείξουν το είδος των θέσεων που γίνεται η προσρόφηση ευρωπαϊού στα δύο ορυκτά, οι Tertre et al. [2006] σύγκριναν τα αποτελέσματα της μελέτης τους, με αποτελέσματα που πάρθηκαν από πειράματα προσρόφησης ευρωπαϊού σε απλά οξείδια που έγιναν τόσο από τους ίδιους όσο και από άλλους ερευνητές [Rabung et al., 2000; Kowel-Fouchard et al., 2004]. Στην περίπτωση προσρόφησης ευρωπαϊού σε αλουμίνα ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) και γυψίτη ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) προσδιορίστηκε ένα μόνο προσροφημένο είδος και στα 2 οξείδια, με χρόνο αποδιέγερσης κοντά στα  $220 \mu\text{s}$  στους  $25^\circ\text{C}$ . Η ομοιότητα του χρόνου αυτού αποδιέγερσης με τους χρόνους που υπολογίστηκαν στην περίπτωση προσρόφησης ευρωπαϊού σε μοντμοριλλονίτη και καολινίτη, υποδεικνύει ότι τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας στα δύο ορυκτά, είναι κυρίως δεσμευμένα στις αργλικές θέσεις. Τα είδη που δημιουργούνται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Tertre et al., 2006] μπορεί να είναι μονοδοντικά όπως  $=\text{AlOHEu}^{2+}$  και  $=\text{AlOHEu}^{3+}$ , ή διδοντικά όπως  $(=\text{AlOH})_2\text{Eu}^{3+}$  και  $(=\text{AlOH})_2\text{Eu}^+$ . Από την άλλη, στην εργασία τους οι Kowel-Fouchard et al. [2004], υποστηρίζουν ότι τα επιφανειακά σύμπλοκα δεσμεύονται τόσο στις αργλικές όσο και στις πυριτικές θέσεις. Συγκεκριμένα, υποστηρίζουν ότι η δέσμευση σε πυριτικές θέσεις γίνεται μόνο σε αλκαλικά pH και όταν οι αργλικές θέσεις είναι κορεσμένες.



### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό, γίνεται αναφορά στην οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και περιγράφονται αναλυτικά τα πειράματα που διεξήχθησαν σε σχέση με το χαρακτηρισμό των στερεών που επιλέγηκαν ως προσροφητές, το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών, καθώς επίσης και με την προσρόφηση μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη συστήματα.

#### 3.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

##### 3.1.1 Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC) με Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις

Με στόχο τον προσδιορισμό του Σημείου Μηδενικού Φορτίου των υπό μελέτη στερεών διεξήχθησαν οξεοβασικές τιτλομετρήσεις σε (τρεις) διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος. Συγκεκριμένα, 1 g στερεού προστέθηκε σε 25 ml νερό μέσα σε ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα αναδεύονταν συνεχώς και στο ποτήρι ζέσεως βρισκόταν μόνιμα τοποθετημένο εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή του pH, η οποία γινόταν με τη βοήθεια pHμέτρου (Hanna Instruments, HI 8314, membrane pHmeter). Ακολουθώντας, σε ίσα περίπου χρονικά διαστήματα, γινόταν προσθήκη καθορισμένων ποσοτήτων υδροξειδίου του νατρίου (0,1 M NaOH) και καταγραφόταν το pH έως ότου η τιμή του φτάσει περίπου στο 12. Μετά το τέλος των μετρήσεων αυτών, παρασκευάστηκε ξανά το ίδιο διάλυμα νερού και στερεού, αλλά αυτή τη φορά γινόταν προσθήκη υδροχλωρικού οξέος (0,1 M HCl) ακριβώς όπως και στην περίπτωση της βάσης και καταγραφόταν το pH έως ότου η τιμή του φτάσει περίπου στο 2. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν σε ποτήρια ζέσεως διαλύματα 1 g στερεού και 25 ml υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ ) 0,1 M και 1 M, αντίστοιχα, στα οποία γινόταν προσθήκη οξέος (0,1 M HCl) και βάσεως (0,1 M NaOH) και ακολουθούσε η καταγραφή του pH όπως και προηγουμένως. Το  $\text{NaClO}_4$  επιλέγεται ως αδρανής ηλεκτρολύτης.

##### 3.1.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων

Ο προσδιορισμός της Ειδικής Επιφάνειας ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) των υπό μελέτη στερεών πραγματοποιήθηκε με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου ( $\text{N}_2$ ). Συγκεκριμένα, 0,5 g των υπό εξέταση δειγμάτων τοποθετούντο σε ειδικό σφαιρικό (στη μια άκρη) σωληνάριο και μετά σε ειδική εισδοχή στη συσκευή Micromeritics ASAP 2010

(Accelerated Surface Area Porosimetry). Ακολουθούσε απαέρωση του δείγματος στους 110 °C για 24 h υπό κενό ( $p=1,3 \times 10^{-6}$  bar), η οποία θεωρείται απαραίτητη πριν από κάθε ανάλυση για μέτρηση της ισόθερμου, έτσι ώστε να αφαιρούνται τυχόν φυσιοροφημένες και χημειοροφημένες ουσίες (όπως για παράδειγμα μόρια νερού) και να ενεργοποιείται η επιφάνεια. Το δείγμα στη συνέχεια μεταφέρεται στο χώρο ανάλυσης, ο οποίος βρίσκεται υπό κενό και ακολούθως, με τη βοήθεια των κατάλληλων βαλβίδων γεμίζει με το προσροφούμενο αέριο (άζωτο) στη διακλαδωμένη σωλήνωση. Οι μετρήσεις των ισόθερμων προσρόφησης αζώτου των δειγμάτων γίνονται στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου (77 K).

Γνωρίζοντας το βάρος του στερεού, τον όγκο του αερίου που προσροφήθηκε και την πίεση ισοροπίας, η ειδική επιφάνεια του στερεού μπορεί να υπολογιστεί από την γραμμική μορφή της εξίσωσης BET. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του στερεού, του όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων, γίνεται αυτόματα από το λογισμικό που είναι συνδεδεμένο με τον αυτόματο αναλυτή. Οι μετρήσεις αυτές, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πορώδων Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

### **3.1.3 Υπέρυθη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)**

Η τεχνική της υπέρυθρης ακτινοβολίας ήταν μία από τις φασματοσκοπικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας των υπό μελέτη στερεών. Μέσα από την εφαρμογή αυτού του τύπου φασματοσκοπικής τεχνικής λαμβάνονται φάσματα, τα οποία παρουσιάζουν σε μια συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων ( $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) μία ζώνη απορρόφησης χαρακτηριστική για κάθε δραστική ομάδα. Συγκεκριμένα, για το χαρακτηρισμό των υπό εξέταση στερεών έγινε προσπάθεια ανίχνευσης και ταυτόχρονα ταυτοποίησης των διαφόρων δραστικών ομάδων της επιφάνειάς τους.

Για τη λήψη των φασμάτων FTIR χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR 8900, IR Prestige-21 Shimadzu) εξοπλισμένο με κρύσταλλο ZnSe (PIKE Technologies). Συγκεκριμένα, περίπου 30 mg κάθε στερεού σε μορφή σκόνης τοποθετείτο απευθείας πάνω στον κρύσταλλο και μετά από 45 σαρώσεις λαμβανόταν το μέσο φάσμα για κάθε στερεό. Τα φάσματα έχουν συλλεχθεί με διακριτική ικανότητα  $4 \text{ cm}^{-1}$  και στην περιοχή  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι, πριν από κάθε

μέτρηση λαμβανόταν το υπόστρωμα (background) στο οποίο παρατηρούνταν οι κορυφές που αντιστοιχούν σε απορροφήσεις  $H_2O$  από την υγρασία και σε  $CO_2$  από τον αέρα.

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

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των στερεών που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μοντέλου Vega της εταιρείας Tescan, το οποίο βρίσκεται στο Εργαστήριο Νάνο- και Μίκρο- Συστημάτων του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας & Κατασκευαστικής στο Πανεπιστήμιο Κύπρου, συνδυασμένο με μικροαναλυτή ακτίνων-X (EDX-Microanalysis).

Για τη λήψη των μικροφωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε τάση (HV) 20 kV, το ρεύμα εκπομπής (emission current) ήταν 112 mA και η απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού και του δείγματος (WD, working distance) ήταν 25 mm. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτός των δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Detector, SE).

Τα δείγματα υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν αρχικά σε κολλητική ταινία άνθρακα (carbon adhesive tape) και στη συνέχεια σε κατάλληλο υποδοχέα αλουμινίου (Al sample holder) του οργάνου. Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η ανάλυση των δειγμάτων, η οποία βασίστηκε στη λήψη μεγάλου αριθμού μικροφωτογραφιών SEM από διάφορες περιοχές και στη μελέτη της χημικής σύστασης στις περιοχές αυτές.

### **3.1.5 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)**

Η Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων των στερεών προσροφητών. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε το περιθλασόμετρο Shimadzu XRD-6000 Series με πηγή ακτινοβολίας  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) με τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή  $10-80^\circ 2\theta$  και με ταχύτητα σάρωσης  $2^\circ/\text{min}$ . Τα δείγματα πριν τοποθετηθούν σε ειδικό δισκίο κατασκευασμένο από αλουμίνιο, κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκων μικρότερο από 200 mesh. Για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών στερεών φάσεων, χρησιμοποιήθηκε βάση δεδομένων του λογισμικού του οργάνου.

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε επίσης, για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών ( $\bar{d}_{XRD}$ ). Αυτό έγινε εφικτό, με χρήση της εξίσωση Scherrer, η οποία δίνεται πιο κάτω:

$$\bar{d}_{XRD} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

όπου,

$\lambda$ : μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-X

$K$ : σταθερά (συνήθως λαμβάνεται ίση με τη μονάδα)

$\beta$ : πλάτος κορυφής στο μισό της μέγιστης έντασης σήματος (FWHM), και

$\theta$ : αντίστοιχη γωνία συμβολής των περιθλωμένων από ένα υλικό ακτίνων-X (λαμβάνει ακριβώς καθορισμένες τιμές χαρακτηριστικές για κάθε υλικό).

### 3.1.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (X-Ray Fluorescence. XRF)

Η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (Spectrace Shimadzu), χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δουνίτη και του πυρηνόξυλου. Με την εν λόγω τεχνική, όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο ή ίσο του νατρίου προσδιορίζονται ταυτόχρονα. Η μέθοδος ανάλυσης στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων-X που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Για την ανάλυση του κάθε δείγματος ποσότητα 1 g από το στερεό σε μορφή σκόνης, τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο από πολυαιθυλένιο (PE) με παράθυρο από διάφανη μεμβράνη (Mylar foil). Στη συνέχεια, το δοχείο τοποθετήθηκε σε περιστρεφόμενο δίσκο που μεταφέρει το δείγμα στο σημείο ανάλυσης. Ο χρόνος ανάλυσης ήταν 30 sec και κατά τη διάρκεια της μέτρησης η τάση και το ρεύμα της λυχνίας ήταν 27 kV και 1 mA, αντίστοιχα. Το οπτικό φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Pd Thick και η πρωτογενής πηγή ήταν το Ρόδιο (Rh). Η μέτρηση XRF έγινε σε συνεργασία με το Τμήμα Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος (Λευκωσία).

### 3.1.7 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση $\text{NH}_3$ (Temperature Programmed Desorption $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{NH}_3$ )

Μετρήσεις Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης  $\text{NH}_3$  έγιναν σε δείγματα των υπό μελέτη στερεών, για να βρεθεί ο αριθμός των ενεργών τους κέντρων. Η ποσότητα του στερεού που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές τις μετρήσεις ήταν περίπου ίση με 200 mg. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He, η ροή του οποίου ήταν σταθερή και ίση με 30

mL/min. Πριν από τη λήψη μετρήσεων, προηγήθηκε προκατεργασία του δείγματος και καθαρισμός του θαλάμου, με ροή αερίου He για 30 λεπτά στους 25 °C. Η χημική ανάλυση των αερίων στην έξοδο του αντιδραστήρα γινόταν άμεσα με φασματογράφο μάζας (Omnistar, Balzers), ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με ένα τριχοειδή σωλήνα ταχείας απόκρισης (SVI 050, Balzers). Οι μετρήσεις αυτές, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου.

### **3.1.8 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)**

Η Φασματοσκοπία ICP-OES χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων που υπάρχουν στο πυρηνόξυλο. Συγκεκριμένα, 0,1 g πυρηνόξυλου και 10 ml νιτρικού οξέος (65%) τοποθετήθηκαν σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, η οποία αφέθηκε ανοιχτή για να υπάρχει χώρος διαφυγής των αερίων. Μετά την πλήρη οξείδωση του πυρηνόξυλου, το στερεό του υπόλειμμα δηλαδή τα ανόργανα συστατικά του, επαναδιαλήθηκαν σε μίγμα HNO<sub>3</sub> οξέος και απεσταγμένου νερού σε τελικό όγκο 100 ml. Για την ανάλυση του εν λόγω δείγματος, χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα τύπου ICPS-7500 (Shimadzu) του Τμήματος Γεωλογικής Επισκόπησης του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος (Λευκωσία).

## 3.2 Χαρακτηρισμός Προσροφημένων Ειδών

### 3.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)

Τα στερεά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή μελετήθηκαν με τη χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, μετά από προσρόφηση ουρανίου. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των εν λόγω πειραμάτων περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.1.4.

### 3.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)

Με τη χρήση της Φασματοσκοπίας FTIR-ATR χαρακτηρίστηκαν τα στερεά μετά από προσρόφηση ουρανίου και χαλκού. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των εν λόγω πειραμάτων περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.1.3.

### 3.2.3 Φασματοσκοπία Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (Steady-State & Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS)

Με τη χρήση της Φασματοσκοπίας TRLFS μελετήθηκε η προσρόφηση Eu(III) σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου. Η μάζα του προσροφητή στα πειράματα αυτά παρέμενε σταθερή στα 0,1g, ενώ η συγκέντρωση του ευρωπίου κυμαινόταν μεταξύ  $5 \times 10^{-4}$  –  $5 \times 10^{-6}$  M. Το pH των δειγμάτων του πυρηνόξυλου, του δουνίτη και του οξειδίου του τιτανίου, κυμαινόταν μεταξύ 6 και 8, αντίστοιχα.

Τα φάσματα στατικού φθορισμού λήφθηκαν με φασματοφωτόμετρο στατικού φθορισμού FluoroMax-3 της εταιρείας HORIBA/JOBIN YBON. Τα φάσματα εκπομπής φθορισμού λήφθηκαν με διέγερση του ευρωπίου στα 395 nm, χρησιμοποιώντας εύρος παραθύρου διέγερσης 5 nm και εύρος παραθύρου εκπομπής 2 nm και καταγράφονταν στην περιοχή 450-650 nm. Τα πειράματα χρονικά αναλυόμενου φθορισμού διεξήχθησαν με τη χρήση laser N<sub>2</sub> (LTB) και ανιχνευτικού συστήματος CCD κάμερα (Andor DH720-18H-13) εξοπλισμένο με φασματογράφο (MS257, Oriel Instruments). Η διέγερση του ευρωπίου γίνετο στα 337,1 nm και τα φάσματα καταγράφηκαν σε εύρος 450-650 nm. Επιπλέον, προσδιορίζονταν οι χρόνοι αποδιέγερσης ( $\tau$ ) των συμπλόκων που σχηματίζονταν από μια σειρά πολλών φασμάτων που λαμβάνονταν κάθε 10  $\mu$ s (στην περίπτωση του συστήματος Eu-TiO<sub>2</sub> λαμβάνονταν κάθε 40  $\mu$ s) για ολικό χρόνο 1,5 ms.

Τα πειράματα στατικού και χρονικά αναλυόμενου φθορισμού, έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Πανεπιστημίου του Potsdam, στη Γερμανία. Στο Σχήμα 3.1 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις τόσο του στατικού, όσο και του χρονικά αναλυόμενου φθορισμού.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διαδικασία φθορισμού

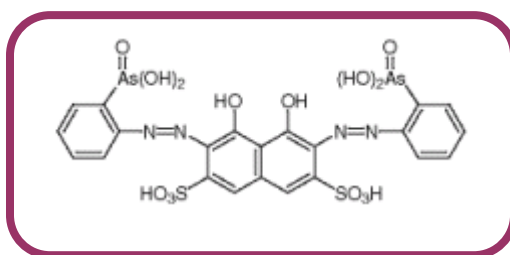
### 3.3 Πειράματα Προσρόφησης με Κλασικές Τεχνικές

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού, περιγράφονται οι Κλασικές Τεχνικές που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, για τον υπολογισμό της ελεύθερης συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος στα διαλύματα μετά από τα πειράματα προσρόφησης.

#### 3.3.1 Με Χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού (Ultra Violet-Visible, UV-Vis)

Ο προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης του ουρανίου και του ευρωπίου στα υπό μελέτη διαλύματα έγινε φωτομετρικά με τη χρήση φασματοφωτομέτρου (UV 2401 PC) της εταιρείας Shimadzu. Όμως, λόγω του ότι οι συγκεντρώσεις του U(VI) και του Eu(III) που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι μικρότερες της τάξης του  $10^{-4}$  M, δεν καθίστατο δυνατός ο απ' ευθείας προσδιορισμός τους με την τεχνική της φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού, εξαιτίας του σχετικά μικρού μοριακού συντελεστή απόσβεσης ( $\epsilon$ ). Για το λόγο αυτό, για τον υπολογισμό της ελεύθερης συγκέντρωσης τους, εφαρμόζεται η μέθοδος συμπλοκοποίησης τους με Arsenazo(III) ( $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$ , Aldrich), μιας χρωμοφόρας ένωσης, η οποία χρησιμοποιείται για το φωτομετρικό προσδιορισμό των κατιόντων βαρέων μετάλλων και κυρίως των λανθανίδων [Rohwer et al., 1995; Hosten and Rohwer 1997; Lu et al., 2004] και των ακτινίδων [Savvin 1961; Rohwer et al., 1997; Khan et al., 2006].

Σε διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί αναφορικά με τη στοιχειομετρία και τη σταθερότητα των συμπλόκων που σχηματίζει το Arsenazo (III) με ιόντα λανθανίδων και ακτινίδων έχουν προταθεί συγκεκριμένες στοιχειομετρίες και σταθερές σχηματισμού για τα σύμπλοκα. Σύμφωνα με τη κρυσταλλοδομή του Arsenazo (III), που προσδιορίστηκε σε κρυστάλλους που σχηματίστηκαν σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, στο μόριο υπάρχουν τέσσερις ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου (γέφυρες υδρογόνου) που σχηματίζονται μεταξύ των υδροξυλίων και της αντίστοιχης γειτονικής ομάδας των αρσενικών και των υδροξυλίων και της αντίστοιχης γειτονικής αζοομάδας [Lu et al., 2004]. Η δομή του Arsenazo(III), παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Δομή μορίου Arsenazo (III) [ $w_9$ ]



**3.3.1.1 Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου**

Πριν τον υπολογισμό της ελεύθερης συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα άγνωστα διαλύματα, έγινε βαθμονόμηση των συστημάτων U(VI) - Arz(III) και Eu(III) - Arz(III) με γνωστές συγκεντρώσεις ουρανίου και ευρωπίου, αντίστοιχα. Στόχος της εν λόγω βαθμονόμησης ήταν ο προσδιορισμός του συντελεστή απόσβεσης των συμπλόκων, ο οποίος διεξάγεται βάσει του νόμου Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot d$$

(Εξίσωση 3.2)

όπου,

A: απορρόφηση

$\varepsilon_{\lambda}$ : μοριακός συντελεστής απόσβεσης ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

C: συγκέντρωση της ουσίας που αναλύεται

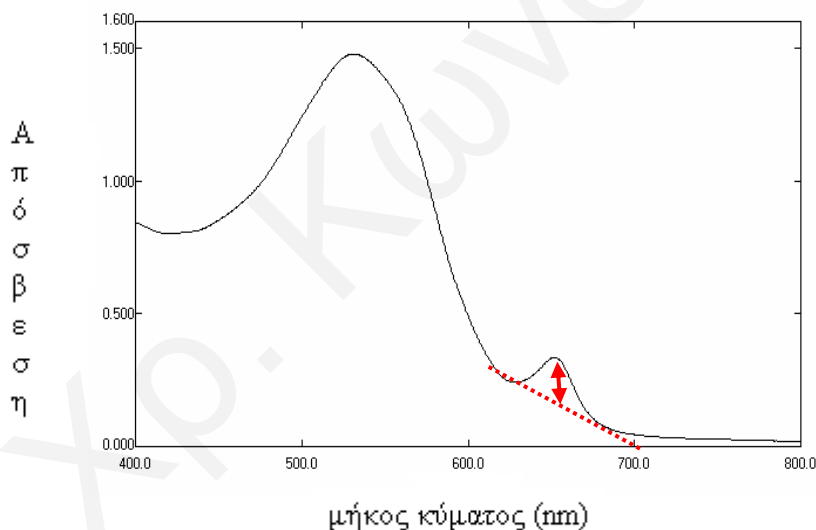
d: πάχος της κυψελίδας

Από το γράφημα της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση,  $A=f(C)$ , και συγκεκριμένα από την κλίση του συγκεκριμένου διαγράμματος μπορεί να υπολογιστεί ο μοριακός συντελεστής απόσβεσης του κάθε συμπλόκου. Όσον αφορά το πάχος των κυψελίδων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, αυτό ήταν ίσο με 1 cm. Παρασκευάζοντας έτσι διαλύματα ουρανίου και ευρωπίου γνωστής συγκέντρωσης και μετρώντας τα φωτομετρικά (με χρήση του Arsenazo) σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (650 nm), είναι εφικτός ο προσδιορισμός του συντελεστή απόσβεσης  $\varepsilon_{\lambda}$  των συμπλόκων.

Για τη διαδικασία της βαθμονόμησης με πρότυπα δείγματα αναφοράς ακολουθήθηκε η πιο κάτω πορεία: Με αραιώση διαλυμάτων U(VI) και Eu(III)  $10^{-3}$  M και  $10^{-5}$  M, παρασκευάστηκαν διαλύματα U(VI) και Eu(III) με συγκεντρώσεις  $10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-6}$  M,  $10^{-6}$  M,  $5 \times 10^{-7}$  M και  $10^{-7}$  M. Για τις αραιώσεις χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $HClO_4$  0,01 M. Στη συνέχεια, τα διαλύματα U(VI) και Eu(III) που παρασκευάστηκαν, αναμίχθηκαν με Arz(III) σε αναλογία 1:3 (v/v) αντίστοιχα. Δηλαδή η κυψελίδα πληρωνόταν με 1 ml U(VI) και 2 ml Arz(III). Η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου Arz(III) ήταν για κάθε διάλυμα, δέκα φορές μεγαλύτερη της συγκέντρωσης του U(VI) και Eu(III) με το οποίο αναμειγνυόταν. Αυτό αποσκοπούσε στη διασφάλιση της πλήρους συμπλοκοποίησης του U(VI) και Eu(III) με το χρωμοφόρο Arz(III). Με αυτόν τον τρόπο η πιθανότητα σφάλματος λόγω μερικής συμπλοκοποίησης στον ποσοτικό προσδιορισμό του U(VI) και Eu(III) ελαχιστοποιείται. Η κατώτατη συγκέντρωση ανίχνευσης των μεταλλοϊόντων, με την τεχνική της φασματοσκοπίας UV-vis, ήταν της τάξης των  $10^{-7}$  M.

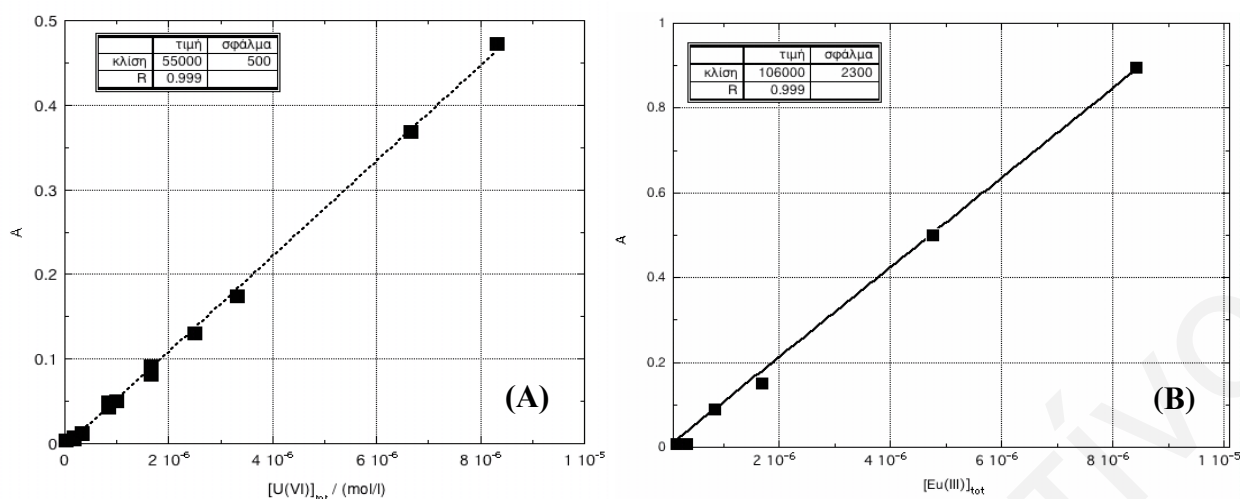
Για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου λαμβάνεται φάσμα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού για κάθε μείγμα U(VI) - Arz(III) και Eu(III) - Arz από το οποίο υπολογίζεται η απόσβεση. Από τις απόλυτες τιμές της απόσβεσης για κάθε μείγμα συμπλόκου U(VI) - Arz(III) και Eu(III) - Arz στα 650 nm κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης.

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται η μορφή ενός χαρακτηριστικού φάσματος υπεριώδους-ορατού όπως αυτό λήφθηκε κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης του φασματοφωτόμετρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης ουρανίου. Ο άξονας χ αντιστοιχεί στο μήκος κύματος (σε nm) και ο άξονας ψ στην απορρόφηση / απόσβεση (A). Στο φάσμα διακρίνονται δύο κορυφές. Η ευρεία κορυφή στα αριστερά του φάσματος (στα 532 nm) αντιστοιχεί στο Arz(III) και η ασθενέστερη κορυφή στα δεξιά (στα 650 nm) στο σύμπλοκο U(VI) - Arz(III). Το ύψος της κορυφής του συμπλόκου U(VI) - arz(III) αντιστοιχεί στην απόσβεση του κάθε δείγματος.



Σχήμα 3.3: Φάσμα υπεριώδους – ορατού του συμπλόκου U(VI) - Arz(III)

Στο Σχήμα 3.4 (A) και (B) δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου για τον προσδιορισμό των συντελεστών απόσβεσης των συμπλόκων του ουρανίου και ευρωπίου με το Arsenazo (τα πρωτογενή δεδομένα των καμπύλων βαθμονόμησης παρατίθενται στο Παράρτημα, στους Πίνακες 8.1 και 8.2, σελ. 230). Η τιμή του συντελεστή απόσβεσης των συμπλόκων αυτών, βρέθηκε να ισούται με  $\epsilon_{(650\text{nm})} \text{U-arz} = 55000 \pm 500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  και  $\epsilon_{(650\text{nm})} \text{Eu-arz} = 106000 \pm 2300 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , στην περίπτωση του ουρανίου και του ευρωπίου, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές λήφθηκαν από διαλύματα με ιοντική ισχύ  $I=0,1 \text{ M}$ .



**Σχήμα 3.4:** Καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή απόσβεσης των συμπλόκων (A) U(VI) – Arz (III) και (B) Eu(III) – Arz(III)

### 3.3.1.2 Επίδραση διαφόρων Φυσικοχημικών Παραμέτρων στην προσρόφηση U και Eu

Όλα τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, στους  $25 \pm 1$  °C. Τα άλατα ουρανίου και ευρώπιου που χρησιμοποιήθηκαν στα υπό μελέτη διαλύματα ήταν νιτρικό ουρανύλιο ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,99%) και νιτρικό ευρώπιο ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) της εταιρείας Merck και Aldrich, αντίστοιχα. Η ιοντική ισχύς (I) 0,1 M και 1,0 M στα διαλύματα ρυθμίστηκε με προσθήκη υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ ) της εταιρείας Merck ενώ η ιοντική ισχύς 0,0 M αναφέρεται σε διαλύματα χωρίς υποστρωματικό ηλεκτρολύτη.

Το πυρηνόξυλο (το στερεό παραπροϊόν της ελαιουργίας) που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής στα πλαίσια της εργασίας αυτής, είχε προηγουμένως εκχυλιστεί με εξάνιο για την απομάκρυνση κατάλοιπων λαδιού, ακολούθως ξηράθηκε, κοσκινίστηκε με κόσκινα και τα σωματίδια μεταξύ 200-500 μm χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα προσρόφησης χωρίς περαιτέρω επεξεργασία και καθαρισμό. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ο πυρηνάνθρακας το προϊόν που παράγεται από την ανθρακοποίηση του πυρηνόξυλου. Συγκεκριμένα, το υφιστάμενο πυρηνόξυλο θερμάνθηκε για απομάκρυνση παραπροϊόντων και ακολούθως πυρώθηκε απουσία οξυγόνου στους 400-600 °C. Στη συνέχεια το προκύπτον στερεό κονιοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα σωματιδίων μεταξύ 200-500 μm στα πειράματα. Όσον αφορά το δουνίτη, αυτός προέρχεται από την περιοχή του Τροόδους (Κύπρος). Πριν την εφαρμογή του στα πειράματα προσρόφησης, ο δουνίτης κονιοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε το κλάσμα σωματιδίων μεγέθους 80 mesh χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Τέλος, το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 150

mesh) που χρησιμοποιήθηκαν ως στερεοί προσροφητές στην παρούσα εργασία ήταν της εταιρείας Merck και Aldrich, αντίστοιχα.

Γενικά, ο όγκος των διαλυμάτων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 100 ml (εκτός ορισμένων περιπτώσεων) και τα πειράματα γίνονταν σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου (Batch Type Adsorption Experiments). Έγιναν και “τυφλά” πειράματα τα οποία έδειξαν ότι κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες η προσρόφηση μεταλλοϊόντων στα τοιχώματα των δοχείων είναι αμελητέα. Για διασφάλιση της αποκατάστασης ισορροπίας, το σύστημα υγρού/στερεού παρέμενε κλειστό για τρεις μέρες και αναδευόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στα διαλύματα όπου η συγκέντρωση του ουρανίου και ευρωπίου ήταν σταθερή ( $10^{-5}$  M) οι ποσότητες του στερεού υποστρώματος κυμαίνονταν από 0,0005 g – 0,2 g, ενώ όταν η ποσότητα του υποστρώματος ήταν σταθερή (0,05 g), η συγκέντρωση του ουρανίου και ευρωπίου αντίστοιχα κυμαινόταν από  $7,5 \times 10^{-5}$  M έως  $5 \times 10^{-6}$  M. Ακολουθούσε φυγοκέντριση στις 5000 rpm (Lab centrifuge, Memmert Co) και διήθηση των διαλυμάτων (φίλτρο 0,45-μm Millex, τύπου GV) και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη διαλύματα γινόταν φασματοφωτομετρικά (με UV-vis) με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo.

Συγκεκριμένα, από την απορρόφηση των άγνωστων δειγμάτων και γνωρίζοντας το συντελεστή απόσβεσης για κάθε σύμπλοκο, υπολογιζόταν κάθε φορά η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα (Εξίσωση 3.2). Αφαιρώντας τη συγκέντρωση αυτή από την αρχική, γινόταν εφικτός ο υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας μεταλλοϊόντος (Εξίσωση 3.3).

$$C_{ads} = C_{tot} - C \quad (\text{Εξίσωση 3.3})$$

Διεξήχθησαν 6 κατηγορίες πειραμάτων για κάθε μέταλλο και κάθε επιφάνεια, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση, όπως του pH, της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, της μάζας του προσροφητή, της ιοντικής ισχύος, της θερμοκρασίας και του χρόνου επαφής. Στα πειράματα αυτά, μεταβαλλόταν η υπό μελέτη παράμετρος κάθε φορά και οι άλλες παράμετροι παρέμεναν σταθερές. Ορισμένα από τα πειράματα αυτά επαναλήφθηκαν από 2-3 φορές ανάλογα με την περίπτωση.

Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κάθε φορά για τη μελέτη επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων.

### 3.3.1.2.1 Επίδραση pH

Η μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH στα υπό μελέτη διαλύματα. Παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml με ιοντική ισχύ  $I = 0,1M$ , 0,05 g προσροφητή (0,1 g στην περίπτωση του πυρηνόξυλου) και συγκέντρωση ουρανίου και ευρωπίου  $10^{-5} M$ . Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε ξεχωριστά από το 2 έως το 10 με προσθήκη βάσης (NaOH, Aldrich) ή οξέος (HClO<sub>4</sub>, Aldrich) στα δείγματα. Ακολουθώς, τα διαλύματα αφήνονται για 3 μέρες και έπειτα, με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας UV και με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo (III) πραγματοποιείται η μέτρηση της συγκέντρωσης του ουρανίου και ευρωπίου στα αντίστοιχα δείγματα. Συγκεκριμένα, μετά την πάροδο τριών ημερών λαμβανόταν δείγμα (1 ml) από τα διαλύματα διαφορετικού pH, τοποθετείτο στη φωτομετρική κυψελίδα μαζί με 2 ml Arsenazo(III) και από το φάσμα UV που προέκυπτε, μετρίονταν η απόσβεση των κορυφών των συμπλόκων του U(VI) - Arz(III) και Eu(III) -Arz (III), αντίστοιχα.

### 3.3.1.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου [U(VI)]<sub>0</sub> και ευρωπίου [Eu(III)]<sub>0</sub>

Η επίδραση της αρχικής [U(VI)]<sub>0</sub> και [Eu(III)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου στην επιφάνεια των στερεών, εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη διαλύματα. Η ποσότητα στερεού παρέμενε σταθερή και ίση με 0,05 g (0,1 g στην περίπτωση του πυρηνόξυλου) ενώ το pH ρυθμιζόταν στο 6-7. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml και  $I = 0,1 M$ . Η προσρόφηση μελετήθηκε για τις ακόλουθες συγκεντρώσεις [U(VI)]<sub>0</sub> και [Eu(III)]<sub>0</sub>:  $7,5 \times 10^{-5} M$ ,  $5 \times 10^{-5} M$ ,  $2,5 \times 10^{-5} M$ ,  $10^{-5} M$ ,  $7,5 \times 10^{-6} M$  και  $5 \times 10^{-6} M$ .

### 3.3.1.2.3 Επίδραση μάζας του προσροφητή ( $m_{\text{προσροφητή}}$ )

Για τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 100 ml και ιοντικής ισχύος  $I = 0,1 M$ . Το pH ρυθμιζόταν στο 6-7. Η συγκέντρωση του ουρανίου και του ευρωπίου παρέμενε σταθερή και ίση με  $10^{-5} M$ . Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσρόφηση μελετήθηκε για τις ακόλουθες ποσότητες  $m_{\text{προσροφητή}}$ : 0,0005 g, 0,001 g, 0,005 g, 0,007 g, 0,009 g, 0,01 g, 0,03 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g.

#### 3.3.1.2.4 Επίδραση θερμοκρασίας (T)

Για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά, παρασκευάστηκαν διαλύματα ίδιου όγκου (100 ml) για ιοντική ισχύ  $I=0,1$  M με συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητή (0,05 g και 0,1 στην περίπτωση του πυρηνόξυλου) και συγκέντρωση ουρανίου και ευρωπίου ( $10^{-5}$  M). Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν στο 6. Τα διαλύματα τοποθετούνταν στο θερμοστάτη με ανάδευση σε καθορισμένη θερμοκρασία κάθε φορά για 3 μέρες. Οι θερμοκρασίες που εξετάστηκαν ήταν 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C. Για κάθε θερμοκρασία παρασκευάζονταν νέα διαλύματα και αυτό αποσκοπούσε στο να επικρατούν οι ίδιες συνθήκες σε όλα τα δείγματα. Οι συγκεντρώσεις των μεταλλοϊόντων προσδιορίζονταν φωτομετρικά.

#### 3.3.1.2.5 Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή ( $t_{επαφής}$ )

Για τον καθορισμό της επίδρασης του χρόνου στο βαθμό προσρόφησης του ουρανίου και ευρωπίου στα στερεά που επιλέγηκαν στην εργασία αυτή και την εύρεση του βέλτιστου χρόνου, μελετήθηκε ο ρυθμός της προσρόφησης του ουρανίου και ευρωπίου, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα 200 ml με ιοντική ισχύ  $I = 0,1$  M και με συγκεκριμένη ποσότητα στερεού (0,1 g και 0,2 στην περίπτωση του πυρηνόξυλου) και συγκέντρωση ουρανίου και ευρωπίου ( $10^{-5}$  M). Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στο 7 και τα πειράματα ελάμβαναν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και σε κανονικές συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Έπειτα από τη ρύθμιση του pH του κάθε δείγματος, με τη χρήση σύριγγας λαμβανόταν δείγμα από το κάθε διάλυμα σε τακτά χρονικά διαστήματα από 1 λεπτό μέχρι και τρεις μέρες για τον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου. Για την καλύτερη ακρίβεια στη μέτρηση του χρόνου χρησιμοποιήθηκε ψηφιακό χρονόμετρο (Quantum).

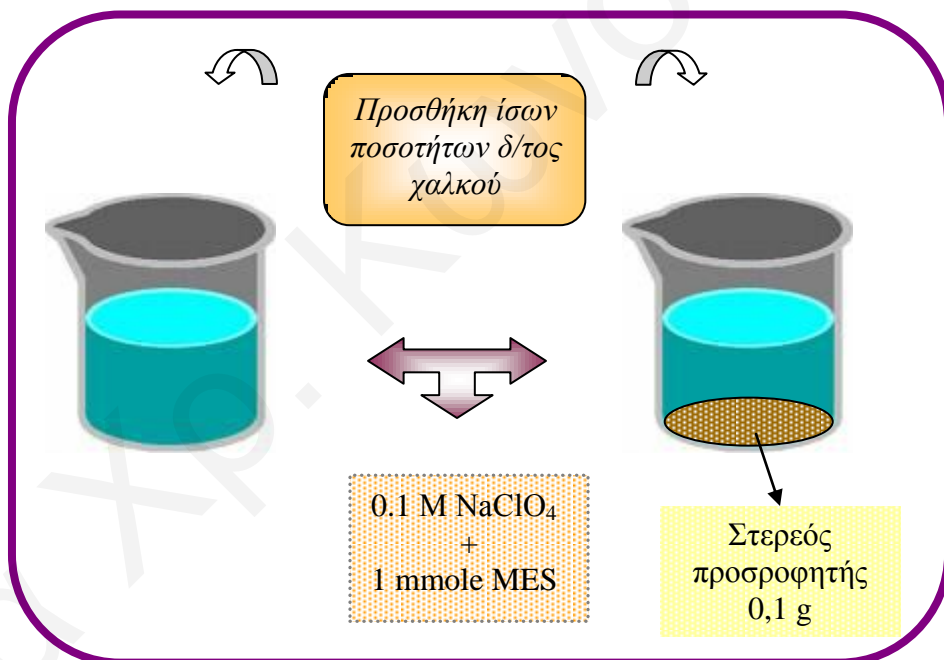
#### 3.3.1.2.6 Επίδραση ιοντικής ισχύος (I)

Για τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος, τα πειράματα μελέτης επίδρασης του pH, της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος και της μάζας του προσροφητή, διεξήχθησαν σε τιμές ιοντικής ισχύος  $I=0,0$  M, 0,1 M και 1,0 M υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4$ , Merck).

### 3.3.2 Με Χρήση Ποτενσιομετρίας (Cu Ion Selective Electrode - ISE)

Η μελέτη προσρόφησης του Cu(II) σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και TiO<sub>2</sub> έγινε ποτενσιομετρικά, με τη χρήση του εκλεκτικού ηλεκτροδίου χαλκού (Inolap) συνδεδεμένο σε ποτενσιόμετρο της εταιρείας WTW. Η μελέτη προσρόφησης των ιόντων του Eu(III) και U(VI) στα στερεά αυτά, έγινε έμμεσα μέσω αντιδράσεων ανταγωνισμού τους με τα ιόντα χαλκού, λόγω του ότι για τα μεταλλοϊόντα αυτά, δεν υφίσταται αντίστοιχο εκλεκτικό ηλεκτρόδιο.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης Cu(II) ετοιμάστηκαν δύο διατάξεις για τον κάθε προσροφητή (Σχήμα 3.5), εκ των οποίων η μία περιείχε 25ml διαλύματος NaClO<sub>4</sub> (Merck Co) 0,1 M και 1 mmol ρυθμιστικό διάλυμα MES (Merck Co) και η οποία αποτελούσε το σύστημα αναφοράς, ενώ η άλλη πειραματική διάταξη περιείχε επιπλέον και 0,1 g προσροφητή.



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη προσρόφησης με χρήση ποτενσιομετρίας

Και στις δύο πειραματικές διατάξεις γινόταν προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων (Πίνακας 3.1) διαλύματος Cu(II) (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Merck Co) 0,1M + 1mmole MES) και μετά από την αποκατάσταση της ισορροπίας στα διαλύματα προσδιοριζόταν το δυναμικό κάθε φορά και στα δύο συστήματα, με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού. Η προσθήκη διαλύματος χαλκού συνεχιζόταν μέχρι την πλήρη φόρτιση της επιφάνειας των στερεών με ιόντα χαλκού. Η μέτρηση με το ηλεκτρόδιο του χαλκού λαμβανόταν κάθε δύο μέρες, ώστε να παρέχεται ικανοποιητικός χρόνος για αποκατάσταση της ισορροπίας. Έτσι, με αυτό τον

τρόπο μπορούσε να υπολογιστεί κάθε φορά η συγκέντρωση των ελεύθερων μεταλλοϊόντων τόσο στο σύστημα αναφοράς, όσο και στην πειραματική διάταξη που περιείχε τον προσροφητή.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε και ο ανταγωνισμός των ιόντων του Eu(III) και του U(VI) με τα ιόντα Cu(II) για τις θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας των στερεών προσροφητών. Ο ανταγωνισμός γινόταν στην περίπτωση πλήρους φόρτισης των επιφανειών με ιόντα χαλκού και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ανταγωνιστικών μεταλλοϊόντων (Πίνακας 3.1). Συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις που το σύστημα χαλκός-στερεό ήταν κορεσμένο με ιόντα χαλκού (Πίνακας 3.1) και στις δύο πειραματικές διατάξεις γινόταν σταδιακή προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας διαλύματος ευρωπίου ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1M + 1mmole MES, Merck Co) και ουρανίου ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,1M + 1mmole MES, Merck Co), αντίστοιχα. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στα διαλύματα (3 μέρες), μετριόταν το δυναμικό με το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού.

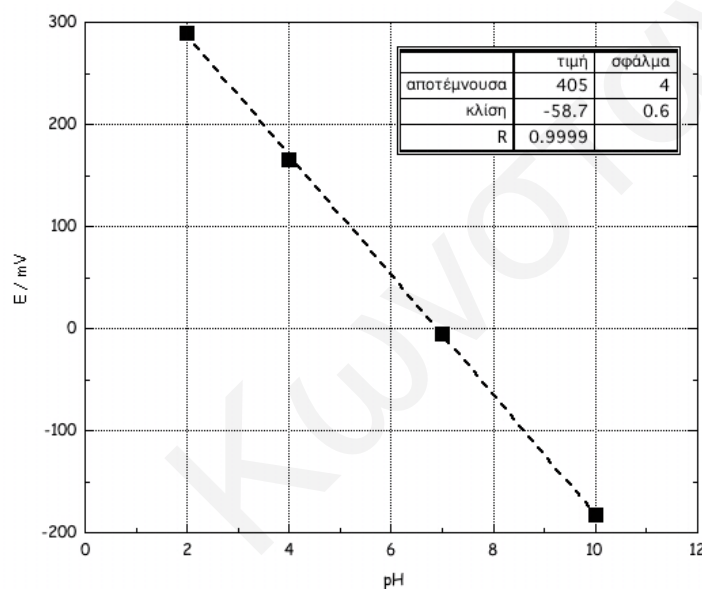
**Πίνακας 3.1:** Πειραματικές συνθήκες πειραμάτων με χρήση ποτενσιομετρίας

Προσροφητής	Ποσότητα Προσροφητή (g)	[Cu] (mmol/L)			
		[Cu] (mmol/L)	στα πειράματα ανταγωνισμού	[Eu] (mmol/L)	[U] (mmol/L)
<i>Πυρηνόξυλο</i>	0,1	0,4 - 3,85	1,2	0,24 - 2,43	0,08 - 1,2
<i>Πυρηνάνθρακας</i>	0,1	0,1 - 1,2	1,2	0,08 - 1,2	0,08 - 1,2
<i>Δουνίτης</i>	0,1	0,08 - 1,2	0,50	0,2 - 1,2	0,08 - 1,2
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,1	0,08 - 1,2	0,24	0,1 - 1,2	0,08 - 1,2

Κάθε φορά πριν από τη λήψη των δυναμικών γινόταν βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου του χαλκού, με πρότυπα διαλύματα. Για τη βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου παρασκευάστηκαν διαλύματα με συγκεντρώσεις  $1,6 \times 10^{-2}$  M,  $1,0 \times 10^{-2}$  M,  $1,0 \times 10^{-3}$  M,  $1,0 \times 10^{-4}$  M,  $1,0 \times 10^{-5}$  M,  $1,0 \times 10^{-6}$  M,  $1,0 \times 10^{-7}$  M. Τα ηλεκτρόδια αποκρίνονταν γραμμικά στην περιοχή των συγκεντρώσεων  $10^{-6}$  M έως  $10^{-2}$  M. Με τις ενδείξεις που λαμβάνονταν, σχεδιάζόταν κάθε φορά καμπύλη βαθμονόμησης, βάσει της οποίας διεξάγονταν οι άλλοι υπολογισμοί.



Επιπλέον, πριν από την κάθε μέτρηση γινόταν έλεγχος του pH με τη χρήση του ηλεκτροδίου της υάλου (Hanna Instruments pH 211) και ρυθμιζόταν ανάλογα, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή pH 6. Λόγω του ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας ο νόμος του Nernst χρησιμοποιούνται πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα με pH=2, 4, 7 και 10 (Merck Co), για τα οποία μετρούνται τα δυναμικά σε mV για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται μια ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου (τα πρωτογενή δεδομένα της καμπύλης βαθμονόμησης παρατίθενται στο Παράρτημα, στον Πίνακα 8.3, σελ. 230).



Σχήμα 3.6: Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

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

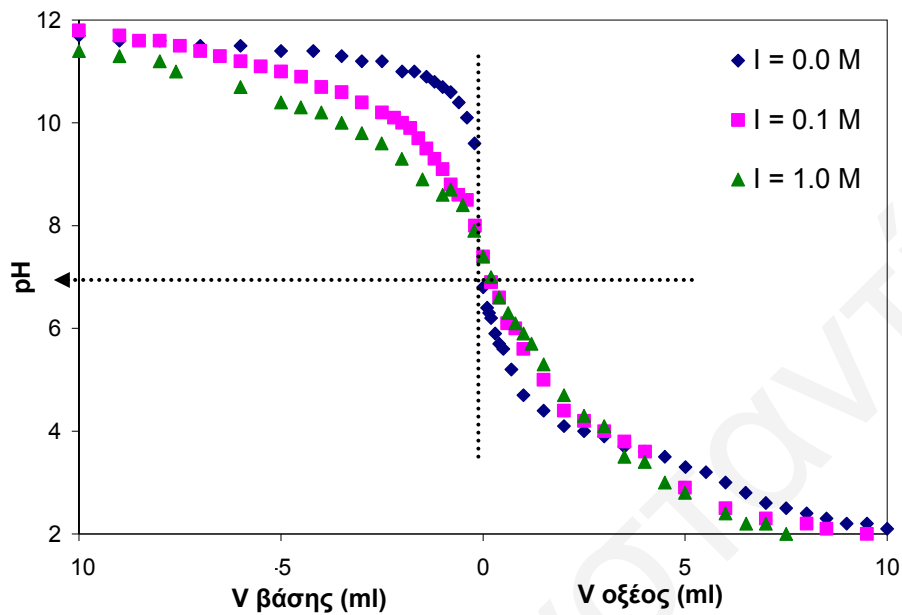
### 4.1 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

Στα πλαίσια χαρακτηρισμού των στερεών φάσεων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της οξεοβασικής τιτλομέτρησης για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου (pzc) των στερεών. Ακολούθως, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια BET των στερεών με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, καθώς επίσης ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων τους. Επίσης, ο χαρακτηρισμός των υπό μελέτη στερεών έγινε και φασματοσκοπικά, με τη χρήση της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier Εξασθενισμένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR), της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και της Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF). Ο χαρακτηρισμός των στερεών συμπληρώθηκε με πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης  $\text{NH}_3$  (TPD- $\text{NH}_3$ ) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Μικροανάλυσης Ακτίνων X (SEM-EDX). Στην περίπτωση χαρακτηρισμού του πυρηνόξυλου και συγκεκριμένα της περιεκτικότητάς του σε μεταλλοϊόντα, χρησιμοποιήθηκε και η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-OES).

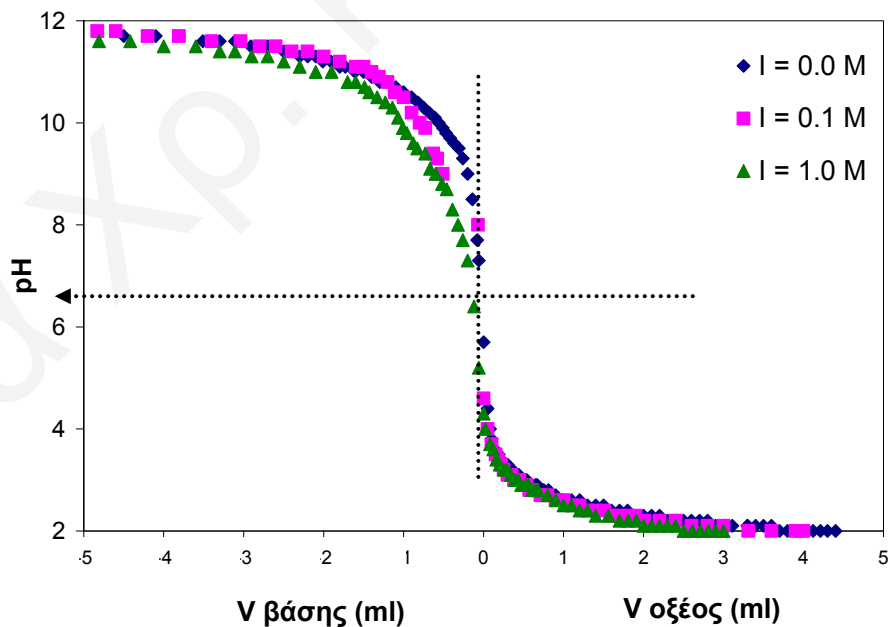
#### 4.1.1 Προσδιορισμός Σημείου Μηδενικού Φορτίου (PZC) με Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις

Το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) της αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), του οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και του δουνίτη, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της οξεοβασικής τιτλομέτρησης σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες (0 M, 0,1 M και 1 M  $\text{NaClO}_4$ ) και αντιστοιχεί στο σημείο τομής των τριών καμπυλών τιτλοδότησης. Στα Σχήματα 4.1, 4.2 και 4.3 δίνονται οι καμπύλες τιτλοδότησης της αλουμίνας, του οξειδίου του τιτανίου και του δουνίτη αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1 το pzc της αλουμίνας βρέθηκε σε pH 7, τιμή σχετικά κοντά με τη βιβλιογραφική τιμή (7,5) [Zhiyun et al., 2004]. Το pzc του οξειδίου του τιτανίου βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 6,5 με 7,0, γεγονός που συμφωνεί με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [Bhutani et al., 1992; Olsson et al., 2003; Tel et al.,

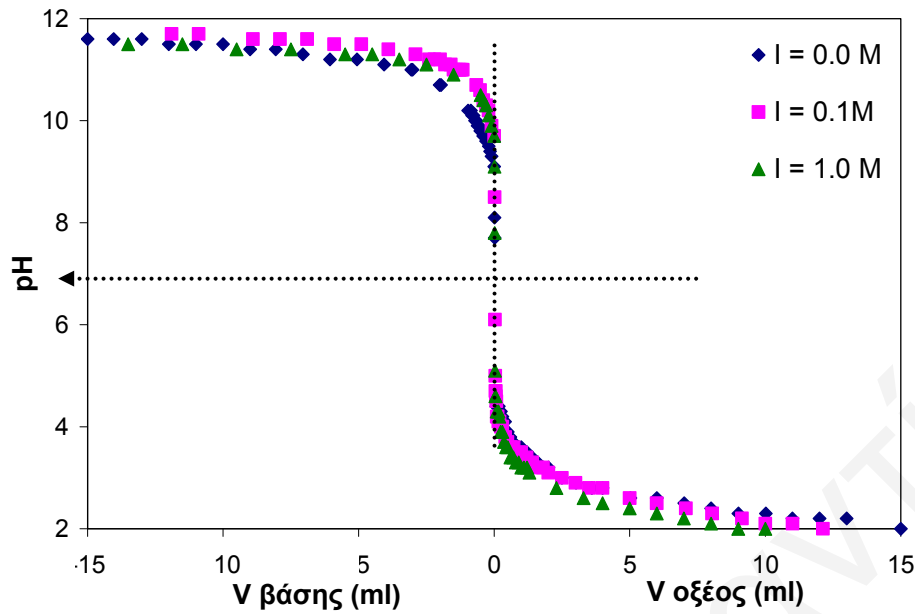
2004; Vandenberg et al., 2007]. Τέλος, σύμφωνα με τις καμπύλες τιτλοδότησης του δουνίτη, το ρzc του εντοπίζεται και αυτό στην περιοχή του ουδέτερου pH, γύρω στο 7,0.



**Σχήμα 4.1:** Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σε υδατικό διάλυμα και σε ιοντική ισχύ 0,0 M, 0,1 M και 1,0 M  $\text{NaClO}_4$



**Σχήμα 4.2:** Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) σε υδατικό διάλυμα και σε ιοντική ισχύ 0,0 M, 0,1 M και 1,0 M  $\text{NaClO}_4$



**Σχήμα 4.3:** Καμπύλες τιτλοδότησης αιωρήματος δουνίτη σε υδατικό διάλυμα και σε ιοντική ισχύ 0,0 M, 0,1 M και 1,0 M NaClO<sub>4</sub>

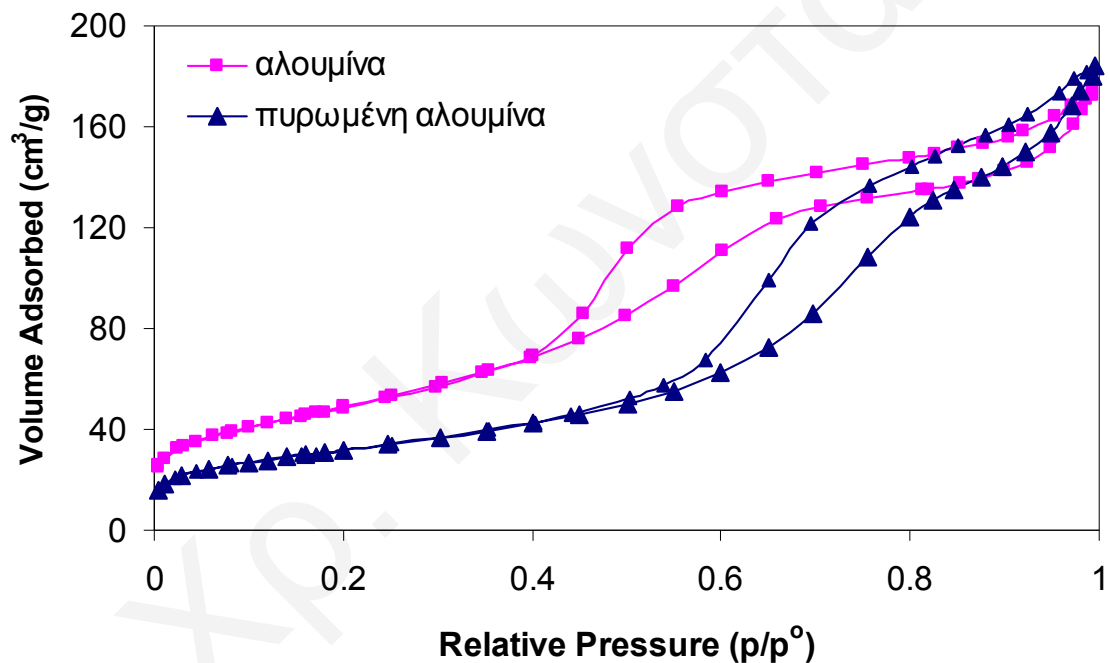
#### 4.1.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας BET, Όγκου Πόρων και Μέσης Διαμέτρου Πόρων

Η ειδική επιφάνεια BET των υπό μελέτη στερεών προσδιορίστηκε με ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου. Γνωρίζοντας το βάρος του εξεταζόμενου στερεού (0,5 g), τον όγκο του αερίου που προσροφήθηκε και την πίεση ισορροπίας, η επιφάνεια των στερεών μπορεί να υπολογισθεί από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης BET, σύμφωνα με την εξίσωση 4.1:

$$\frac{PV}{(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{[(V_m C)P_0]} \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

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  $0,162 \text{ nm}^2$ .

Στο Σχήμα 4.4 δίνεται χαρακτηριστικά το φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET της αλουμίνας και της πυρωμένης της μορφής. Οι δύο ισόθερμοι είναι τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H3, χαρακτηριστικοί για ψευδομεσοπόρους τύπου σχισμής. Είναι εμφανές ότι ο τύπος της ισόθερμου δεν αλλάζει με την πύρωση, αφού και τα δύο υλικά είναι μεσοπορώδη. Τα φάσματα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης των υπόλοιπων υπό μελέτη στερεών, παρατίθενται στα Σχήματα 8.7-8.9 στο Παράρτημα (Κεφάλαιο 8.7.1.1, σελ. 231). Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι οι ισόθερμοι προσρόφησης του οξειδίου του τιτανίου και του δουνίτη βρέθηκαν να είναι και αυτοί τύπου IV με βρόγχο υστέρησης τύπου H4, γεγονός που υποδηλώνει μεσοπόρους τύπου σχισμής.



**Σχήμα 4.4:** Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET αλουμίνας και της πυρωμένης της μορφής

Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται το εμβαδό επιφάνειας BET, η μικροπορώδης περιοχή, ο όγκος και η μέση διάμετρος των πόρων των υπό μελέτη στερεών της παρούσας εργασίας. Μεγαλύτερο εμβαδό επιφάνειας παρουσιάζει η αλουμίνα, ακολουθεί ο πυρηνάνθρακας και η πυρωμένη αλουμίνα, ενώ μικρότερες τιμές εμβαδού παρουσιάζουν το οξείδιο του τιτανίου, ο δουνίτης και το πυρηνόξυλο. Σύμφωνα με τα δεδομένα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου (BET), το εμβαδό επιφάνειας της αλουμίνας μειώνεται με την πύρωση (800 °C).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζουν και οι τιμές του πυρηνόξυλου και του πυρηνάνθρακα. Το πυρηνόξυλο παρουσιάζει το μικρότερο εμβαδό επιφάνειας (0,2 m<sup>2</sup>/g) από τα υπό μελέτη στερεά και η μέση διάμετρος των πόρων του και ο όγκος τους, υποδεικνύουν ότι το εν λόγω στερεό δεν έχει σχεδόν καθόλου εσωτερική επιφάνεια. Επομένως, η προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο γίνεται εξ ολοκλήρου στην εξωτερική του επιφάνεια. Η τιμή του εμβαδού επιφάνειας του πυρηνόξυλου, βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτή που υπολογίστηκε από το Fiol και τους συνεργάτες του [2006] και η οποία βρέθηκε να ισούται με 0,187 m<sup>2</sup>/g.

**Πίνακας 4.1:** Τιμές από ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου

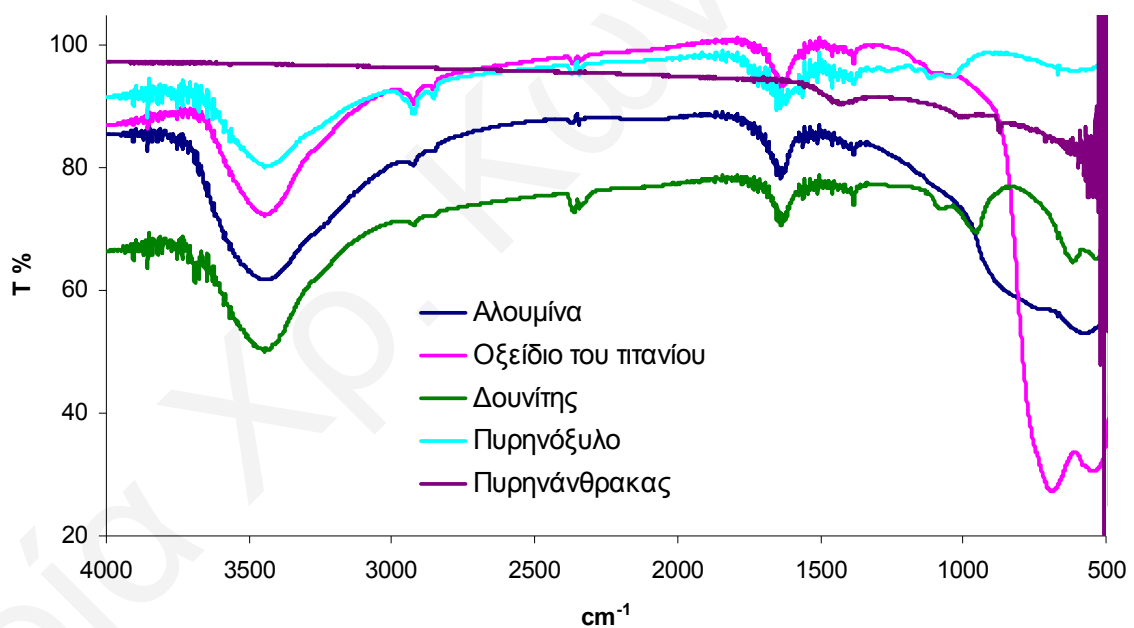
Στερεό	Εμβαδό Επιφάνειας BET (m <sup>2</sup> /g)	Μικροπορώδης Περιοχή (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος Πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση Διάμετρος Πόρων (nm)
Αλουμίνα	169	-	0,25	6
Πυρωμένη αλουμίνα	111	-	0,26	9
Οξείδιο του τιτανίου	12	0,9	0,03	9
Δουνίτης	6	0,4	0,01	8
Πυρηνόξυλο	0,2	-	0,002	32
Πυρηνάνθρακας	135	104	0,08	2

Όσον αφορά στον πυρηνάνθρακα, φαίνεται ότι το υλικό αυτό είναι μικροπορώδες με εμβαδό επιφάνειας 135 m<sup>2</sup>/g. Η τιμή του εμβαδού επιφάνειάς του, βρέθηκε μικρότερη σε σχέση με αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν σε άνθρακα από πυρηνόξυλο και οι οποίες βρέθηκε ότι κυμαίνονταν μεταξύ 241 και 474 m<sup>2</sup>/g [Galiatsatou et al., 2003; Metaxas et al., 2003; Kütahyali and Eral, 2008]. Επίσης, η τιμή αυτή βρέθηκε μικρότερη και από βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν τόσο άνθρακα από άλλα παραπροϊόντα βιομάζας, όπως πυρήνα ροδακίνου και βερίκοκου, κέλυφος φιστικιού κ.α (364 – 1400 m<sup>2</sup>/g) [Ricordel et al., 2001; Galiatsatou et al., 2003; Mahramanlioglu, 2003; Kütahyali and Eral, 2004; Attia et al., 2008], όσο και εμπορικούς άνθρακες (1200 – 1689 m<sup>2</sup>/g) [Abbasi and Streat, 1994; Mellah et al., 2006]. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οι πλείστοι άνθρακες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έχουν υποστεί ενεργοποίηση, που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του εμβαδού επιφάνειάς τους.

### 4.1.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)

Η Φασματοσκοπία Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης είναι μια τεχνική λήψης φασμάτων υπερύθρου σε δείγματα τα οποία είναι δύσκολα στο χειρισμό, όπως στερεά μικρής διαλυτότητας, λεπτοί υμένες, ίνες, πάστες, κolloειδή και σκόνες. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας ATR είναι ότι τα φάσματα απορρόφησης μιας μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων λαμβάνονται άμεσα και με ελάχιστη προετοιμασία, με πίεσή τους πάνω στον στερεό κρύσταλλο. Υδατικά διαλύματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν, επειδή ο κρύσταλλος δεν είναι διαλυτός στο νερό.

Στο Σχήμα 4.5, παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν για τους στερεούς προσροφητές της παρούσας εργασίας (αλουμίνα, οξείδιο του τιτανίου, δουνίτης, πυρηνόξυλο και πυρηνάνθρακας). Τα φάσματα αυτά παρουσιάζουν κορυφές χαρακτηριστικές για ανόργανα και οργανικά στερεά, αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.5:** Φάσματα FTIR των στερεών προσροφητών (αλουμίνας, οξειδίου του τιτανίου, δουνίτη, πυρηνόξυλου και πυρηνάνθρακα)

Σε όλα τα φάσματα εκτός του πυρηνάνθρακα διακρίνεται μια ευρεία κορυφή στους 3450  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των αρωματικών και αλειφατικών υδροξυλίων (O-H) που υπάρχουν στις επιφάνειες των στερεών [Ozsoy and Kumbur, 2006; Elizalde-González and Hernández Montoya, 2007; Guo et al., 2008]. Οι κορυφές στην περιοχή 2380-2350  $\text{cm}^{-1}$  και 1100-1000 που παρουσιάζονται σε όλα τα φάσματα πλην του

πυρηνάνθρακα, οφείλονται στο ελεύθερο CO<sub>2</sub> που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Η ύπαρξη των δύο κορυφών οφείλεται στο συντονισμό που παρουσιάζει το μόριο του CO<sub>2</sub>. Επιπρόσθετα, η κορυφή που διακρίνεται στους 1600 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στην κάμψη του δεσμού H-O-H του μορίου του νερού. Στους 1610 με 1700 cm<sup>-1</sup>, στο φάσμα του πυρηνόξυλου, παρατηρείται η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O των καρβοξυλικών οξέων [Elizalde-González and Hernández Montoya, 2007; Yazici et al., 2008; Guo et al., 2008]. Στο ίδιο φάσμα οι κορυφές που εμφανίζονται στους 1400 cm<sup>-1</sup> και 1100-1000 cm<sup>-1</sup>, οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών COO<sup>-</sup> και C-O, αντίστοιχα [Ricordel et al., 2001]. Οι ίδιες κορυφές είναι ορατές και στο φάσμα του πυρηνάνθρακα. Στο φάσμα του πυρηνάνθρακα ορατές είναι και οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις του δεσμού C-C και εμφανίζονται στους 1030 και 880 cm<sup>-1</sup> [Malkoc et al., 2006]. Τέλος, οι κορυφές που παρατηρούνται στα ανόργανα στερεά κάτω από τους 1000 cm<sup>-1</sup>, αντιστοιχούν σε δονήσεις M-O των πλεγμάτων.

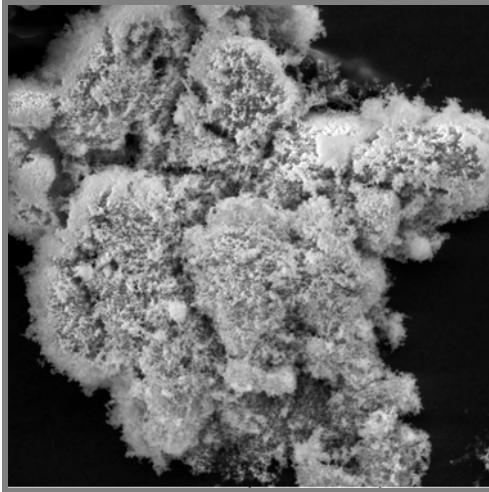
#### 4.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυση Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)

Για τη μελέτη της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των στερεών προσροφητών της παρούσας εργασίας λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται φωτογραφία SEM που λήφθηκε για το οξείδιο του τιτανίου (περισσότερες φωτογραφίες SEM παρατίθενται στο Σχήμα 8.10 στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.1.2, σελ. 232). Είναι εμφανές ότι το εν λόγω στερεό παρουσιάζει έντονη μικροδομή (fine grains). Τα σωματίδιά του έχουν σπογγώδη υφή γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών, οι οποίοι συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν για το στερεό αυτό και τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια. Συγκεκριμένα, από τη μελέτη XRD το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του οξειδίου του τιτανίου βρέθηκε να ισούται με 44,23 nm. Επιπλέον, από τη φωτογραφία SEM προκύπτει ότι οι κρυσταλλίτες του οξειδίου του τιτανίου έχουν τη μορφή νιφάδων (flakes like).

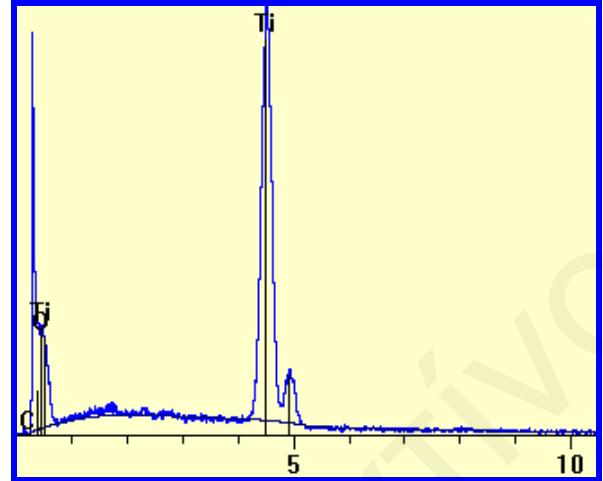
Με μικροανάλυση ακτίνων-X σε διάφορες περιοχές του δείγματος, αποδείχθηκε η καθαρότητα του υλικού αυτού (Σχήμα 4.7).





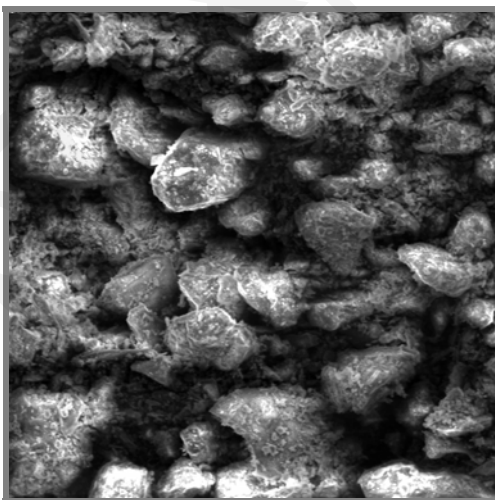
50  $\mu\text{m}$

Σχήμα 4.6: Εικόνα SEM οξειδίου του τιτανίου



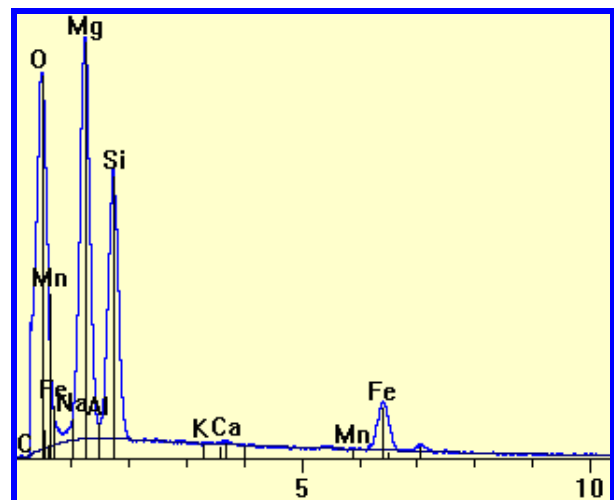
Σχήμα 4.7: Φάσμα EDX οξειδίου του τιτανίου

Από την εικόνα SEM που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8 φαίνεται ότι ο δουνίτης αποτελείται από σχετικά ομοιόμορφα καλοσχηματισμένα σωματίδια με κατανομή μεγεθών στην περιοχή 30 - 100  $\mu\text{m}$  χωρίς τη δημιουργία σημαντικού πορώδους, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που έδωσαν μετρήσεις ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου (Κεφάλαιο 4.1.2). Με μεγέθυνση των σωματιδίων του στερεού αυτού (Σχήμα 8.11, Κεφάλαιο 8.7.1.2, σελ. 233), διαφαίνεται η ύπαρξη μικροδομής στην επιφάνειά τους (ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών). Από το φάσμα μικροανάλυσης EDX που λήφθηκε για το στερεό αυτό (Σχήμα 4.9), επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το εν λόγω στερεό είναι μίγμα διαφόρων οξειδίων.



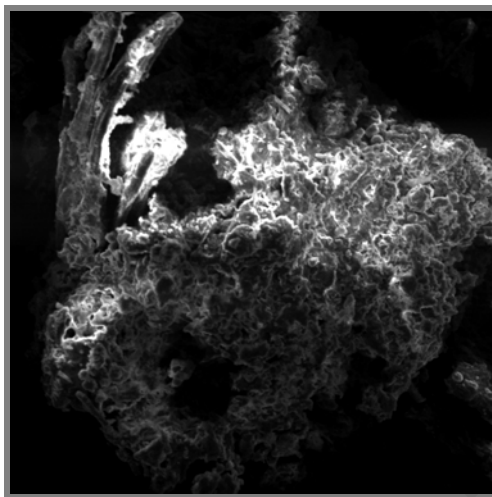
200  $\mu\text{m}$

Σχήμα 4.8: Εικόνα SEM δουνίτη



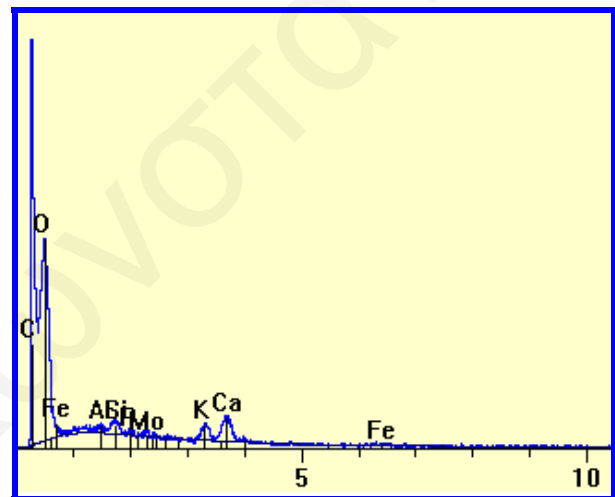
Σχήμα 4.9: Φάσμα EDX δουνίτη

Στο Σχήμα 4.10, φαίνεται η φωτογραφία SEM που λήφθηκε σε συγκεκριμένη περιοχή του πυρηνόξυλου (περισσότερες φωτογραφίες SEM παρατίθενται στο Σχήμα 8.12 στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.1.2, σελ. 233). Το πυρηνόξυλο αποτελείται από μεγάλα σωματίδια με έντονη μικροδομή και τραχεία υφή, τα οποία σχηματίζονται από συσσωμάτωση σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων του επιβεβαιώνεται και από την μικρή επιφάνεια BET που παρουσιάζει το υλικό αυτό ( $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Το αντίστοιχο φάσμα EDX (Σχήμα 4.11) που λήφθηκε για το πυρηνόξυλο, δείχνει την παρουσία διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνειά του. Η παρουσία των εν λόγω μεταλλοϊόντων, επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις XRF που έγιναν στο συγκεκριμένο υλικό και θα αναφερθούν στη συνέχεια.



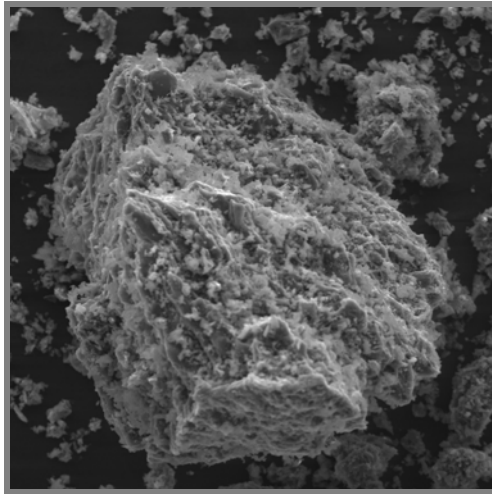
100  $\mu\text{m}$

Σχήμα 4.10: Εικόνα SEM πυρηνόξυλου

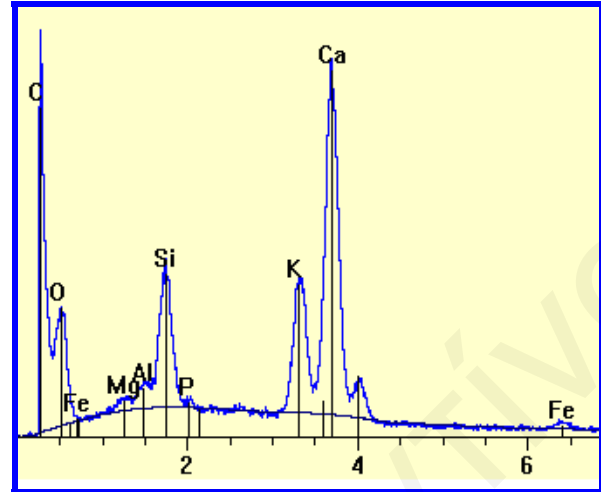


Σχήμα 4.11: Φάσμα EDX πυρηνόξυλου

Από εικόνες SEM του πυρηνάνθρακα (Σχήμα 8.13, Κεφ. 8.7.1.2, σελ. 234) φαίνεται ότι το στερεό αυτό αποτελείται κυρίως από μεγάλα, ακανόνιστου σχήματος σωματίδια, με έντονη μικροδομή. Το υλικό αυτό όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.12, παρουσιάζει σπογγώδη δομή, η οποία συνδέεται με την ύπαρξη μεγάλου πορώδους, γεγονός που επιβεβαιώνεται τόσο από μετρήσεις ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου (Κεφάλαιο 4.1.2) όσο και από βιβλιογραφικά δεδομένα [Ricordel et al., 2001; Cimino et al., 2005]. Το μέγεθος σωματιδίων του βρέθηκε για τα πλείστα σωματίδιά του να είναι μεγαλύτερο από  $200 \mu\text{m}$ . Λόγω της μεγάλης επιφάνειας BET του συγκεκριμένου υλικού, αναμένονταν μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Η ύπαρξη μεγαλύτερων σωματιδίων πιθανώς να οφείλεται στη συσσωμάτωσή τους. Από τα αποτελέσματα μικροανάλυσης ακτίνων-X (Σχήμα 4.13), βρέθηκε ότι ο πυρηνάνθρακας περιέχει διάφορα μεταλλοϊόντα που προέρχονται από το μητρικό υλικό από το οποίο παρασκευάστηκε.

200  $\mu\text{m}$ 

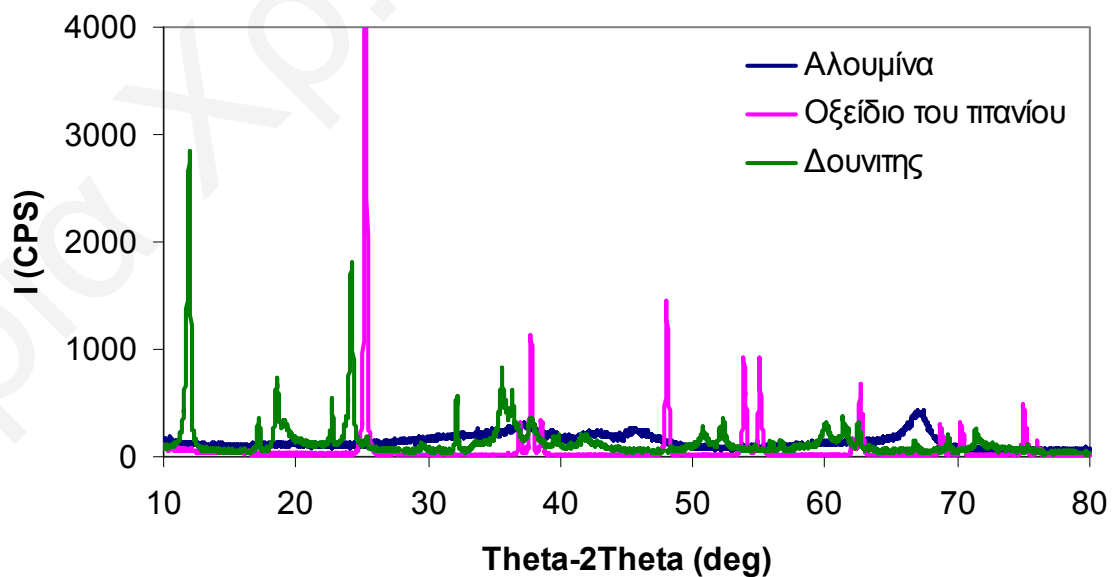
Σχήμα 4.12: Εικόνα SEM πυρηνάνθρακα



Σχήμα 4.13: Φάσμα EDX πυρηνάνθρακα

#### 4.1.5 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική XRD χρησιμοποιήθηκε τόσο για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των στερεών προσροφητών, όσο και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών ( $\bar{d}_{XRD}$ ) τους. Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που λήφθηκαν για την αλουμίνα, το οξείδιο του τιτανίου και το δουνίτη, στην περιοχή  $2\theta$  10-80°.



Σχήμα 4.14: Φάσματα XRD των στερεών προσροφητών  
(αλουμίνας, οξειδίου του τιτανίου, δουνίτη)

Όλες οι κορυφές που παρουσιάζονται στο φάσμα περίθλασης ακτίνων-X της αλουμίνας, είναι χαρακτηριστικές κορυφές της καθαρής αλουμίνας (από αντίστοιχη βάση δεδομένων του λογισμικού του οργάνου) γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το συγκεκριμένο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης, δεν έχει αλλοιωθεί. Επίσης είναι φανερό ότι οι κορυφές του φάσματος είναι αρκετά ευρείες. Αυτό οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κόκκων της και στην απουσία κρυσταλλικότητας της αλουμίνας.

Οι κορυφές που παρουσιάζονται στο φάσμα XRD του δουνίτη, είναι χαρακτηριστικές κορυφές διαφόρων οξειδίων όπως του  $\text{SiO}_2$ , της  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , του  $\text{MgO}$  και του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , που επιβεβαιώνει το γεγονός που αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, ότι ο δουνίτης είναι μίγμα οξειδίων. Επίσης, είναι φανερό ότι κάποιες κορυφές του φάσματος είναι οξείες και κάποιες ευρείες. Αυτό οφείλεται στην κρυσταλλικότητα ή μη, των διαφόρων φάσεων των οξειδίων του ορυκτού.

Όσον αφορά στο οξείδιο του τιτανίου, το φάσμα XRD του έδωσε οξείες και μεγάλης έντασης κορυφές, χαρακτηριστικές για το υλικό αυτό (από αντίστοιχη βάση δεδομένων του λογισμικού του οργάνου), που οφείλεται στην αυξημένη κρυσταλλικότητά του.

Με βάση την εξίσωση Scherrer (εξίσωση 3.1) η οποία παρατίθεται στο Κεφάλαιο 3 (σελ. 91), υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των στερεών, οι τιμές των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2:** Τιμές μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών των υπό μελέτη στερεών

Στερεό	Γωνία ( $2\theta$ ) °	FWHM (=β)	Μέσο Μέγεθος Κρυσταλλιτών (nm)
Αλουμίνα	66,9238	1,8567	5,13
Οξείδιο του τιτανίου	25,3154	0,1841	44,23
Δουνίτης	12,0026	0,2982	26,79
Πυρηνάνθρακας	29,2033	0,2054	39,97

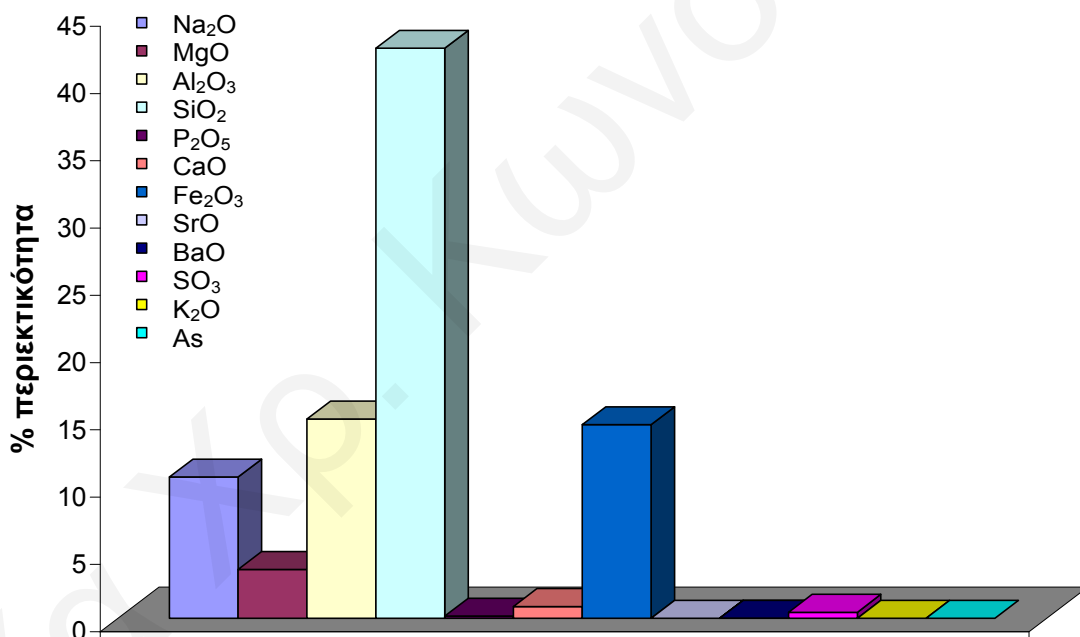
Σημ: Οι τιμές της γωνίας  $2\theta$  και του  $\beta$  υπολογίστηκαν στο σημείο όπου  $I/I_{max}=100$

Οι τιμές για τα μεγέθη των σωματιδίων που υπολογίστηκαν από τα δεδομένα της περίθλασης ακτίνων-X, βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των εμβαδών επιφάνειας, που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης αζώτου (Πίνακας 4.1). Συγκεκριμένα, στερεά με αυξημένη

κρυσταλλικότητα όπως για παράδειγμα το οξείδιο του τιτανίου, παρουσιάζουν μεγάλο μέγεθος κρυσταλλίτη και κατ' επέκταση μικρή τιμή εμβαδού επιφάνειας BET ( $12\text{m}^2/\text{g}$ ). Από την άλλη μη κρυσταλλικά στερεά όπως για παράδειγμα η αλουμίνα, παρουσιάζουν μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και μεγάλη τιμή εμβαδού επιφάνειας BET ( $169\text{m}^2/\text{g}$ ).

#### 4.1.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (XRF)

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X, έγινε ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δουνίτη. Στο φάσμα XRF του δουνίτη που φαίνεται στο Σχήμα 4.15, δίνεται η περιεκτικότητα των διαφόρων οξειδίων στο εν λόγω στερεό. Όπως και στην περίπτωση του φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού με XRD, έτσι και εδώ, επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι το ορυκτό αυτό είναι μίγμα διαφόρων οξειδίων, με κυρίαρχα οξείδια το  $\text{SiO}_2$ , το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερη περιεκτικότητα το  $\text{Na}_2\text{O}$  και το  $\text{MgO}$ .



Σχήμα 4.15: Στοιχειακή ανάλυση του δουνίτη με XRF

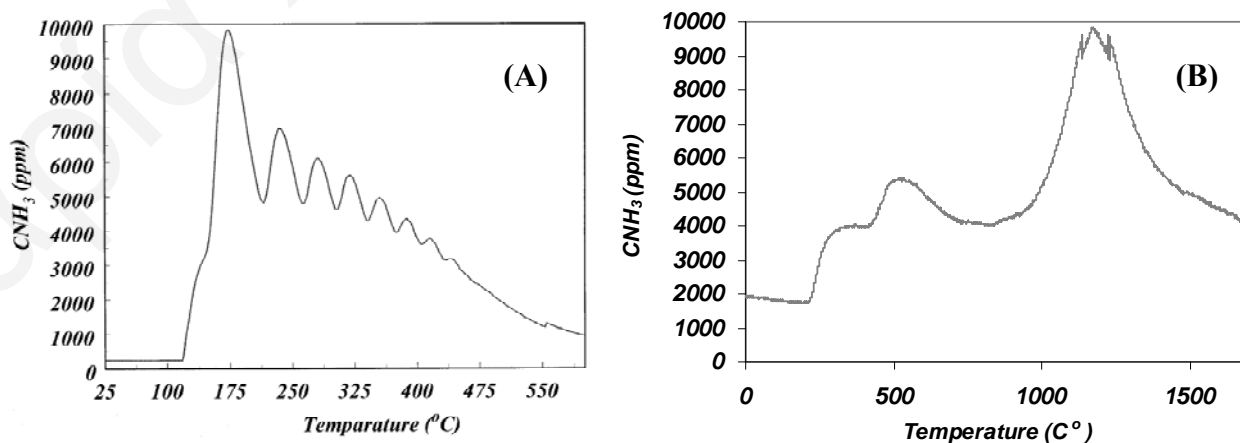
#### 4.1.7 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση $\text{NH}_3$ (Temperature Programmed Desorption $\text{NH}_3$ , TPD- $\text{NH}_3$ )

Η θερμοκρασία στην οποία εκροφούνται τα διάφορα προσροφημένα είδη από μια επιφάνεια ενός θερμαινόμενου στερεού, αντικατοπτρίζει την ισχύ του δεσμού προσροφημένου είδους – επιφάνειας. Συγκεκριμένα, όσο ψηλότερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός. Επίσης, ο αριθμός των κορυφών που

παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης, χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα και επομένως σε διαφορετική ισχύ αλληλεπίδρασης. Ως εκ τούτου, η μέθοδος θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης  $\text{NH}_3$  παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ του προσροφούμενου είδους και της στερεάς επιφάνειας, καθώς επίσης και για την ετερογένεια, δηλαδή τον αριθμό και το είδος των επιφανειακών κέντρων της επιφάνειας.

Σύμφωνα με το πείραμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας (TPD- $\text{NH}_3$ ) στην περίπτωση της αλουμίνας, η ποσότητα της αμμωνίας που υπολογίστηκε από την καμπύλη εκρόφησης ήταν 638,5  $\mu\text{moles/g}$  αλουμίνας, αποτέλεσμα που συμφωνεί ικανοποιητικά με τα δεδομένα της οξεοβασικής τιτλομέτρησης για το εν λόγω στερεό (600  $\mu\text{moles/g}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Οι διαφορετικές κορυφές σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο φάσμα TPD- $\text{NH}_3$  της αλουμίνας (Σχήμα 4.16 (A)), χαρακτηρίζουν την ετερογένεια της επιφάνειας, δηλώνουν δηλαδή ότι η ισχύς του δεσμού της αμμωνίας με την επιφάνεια είναι διαφορετική. Αυτό οφείλεται προφανώς στα διαφορετικά είδη ενεργών κέντρων στην επιφάνεια της αλουμίνας με τα οποία αλληλεπιδρά η αμμωνία.

Όσον αφορά το πυρηνόξυλο, η ποσότητα της αμμωνίας που υπολογίστηκε από την καμπύλη εκρόφησης ήταν 590  $\mu\text{moles/g}$  πυρηνόξυλου, τιμή η οποία βρίσκεται στο εύρος αντίστοιχων τιμών που δίνονται στη βιβλιογραφία (300-800  $\mu\text{moles/g}$  πυρηνόξυλου) και προσδιορίστηκαν επίσης με οξεοβασική τιτλομέτρηση [Pagnanelli et al., 2003]. Η ύπαρξη διαφόρων κορυφών σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο φάσμα TPD- $\text{NH}_3$  του πυρηνόξυλου (Σχήμα 4.16 (B)), υποδεικνύει την παρουσία διαφορετικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του.

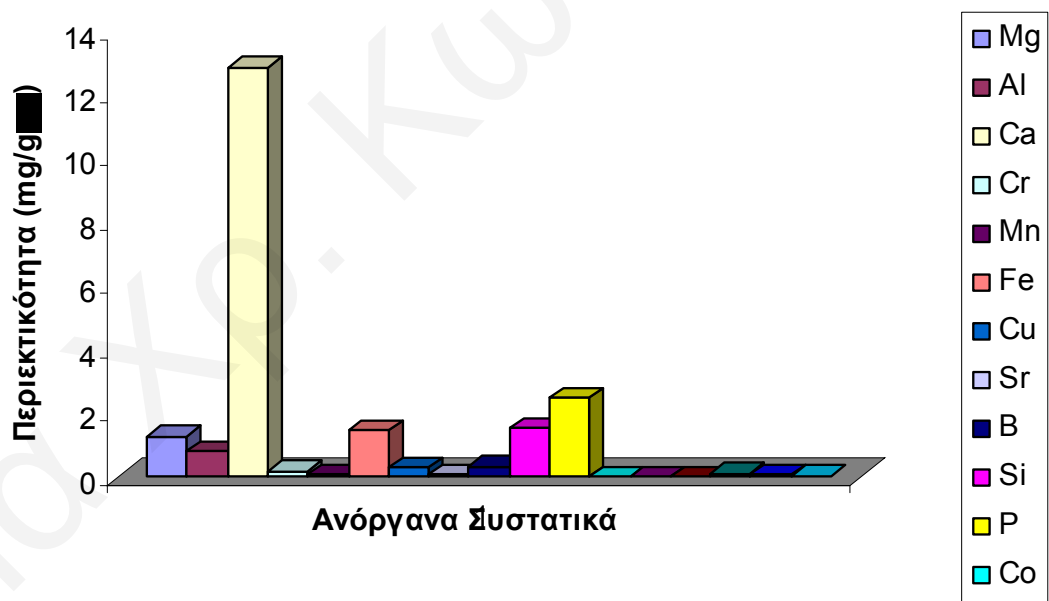


Σχήμα 4.16: Φάσματα TPD- $\text{NH}_3$  (A) αλουμίνας και (B) πυρηνόξυλου

#### 4.1.8 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του πυρηνόξυλου σε ανόργανα ιχνοστοιχεία, αυτή προσδιορίστηκε με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, μετά από σχετική κατεργασία του δείγματος (βλέπε Κεφάλαιο 3.1.8, σελ. 92).

Τα δεδομένα των μετρήσεων συνοψίζονται υπό μορφή ιστογράμματος, στο Σχήμα 4.17. Είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά σε ανόργανα συστατικά προέρχεται από το ασβέστιο Ca (12,6 mg/g<sub>OC</sub>). Άλλα ιχνοστοιχεία που βρίσκονται σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις, είναι ο φωσφόρος P (2,49 mg/g<sub>OC</sub>), το πυρίτιο Si (1,52 mg/g<sub>OC</sub>), ο σίδηρος Fe (1,47 mg/g<sub>OC</sub>), το μαγνήσιο Mg (1,26 mg/g<sub>OC</sub>) και το αλουμίνιο Al (0,79 mg/g<sub>OC</sub>). Η παρουσία των ιχνοστοιχείων αυτών στο πυρηνόξυλο, επιβεβαιώθηκε ποιοτικά και με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ισχυρή του τάση για δέσμευση μεταλλοϊόντων και το σημαντικό ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει σε τεχνολογίες απορρύπανσης λυμάτων επιβαρυσμένων με βαρέα τοξικά μεταλλοϊόντα.



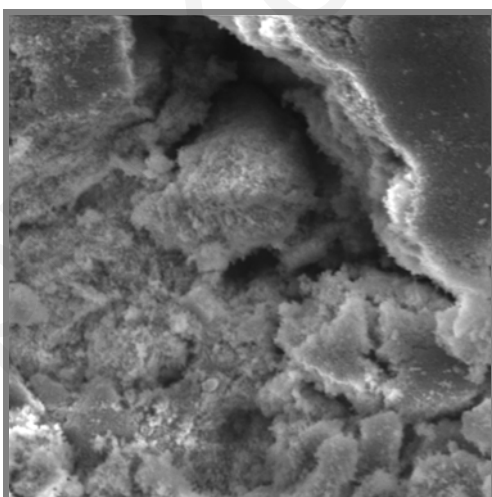
Σχήμα 4.17: Περιεκτικότητα πυρηνόξυλου σε ιχνοστοιχεία

## 4.2 Χαρακτηρισμός Προσροφημένων Ειδών

Η δομή και η μορφολογία των προσροφητών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε και μετά την προσρόφηση μεταλλοϊόντων στα εν λόγω στερεά. Επίσης, διεξήχθησαν μελέτες σχετικά με την ανίχνευση και τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών. Οι μελέτες αυτές περιλάμβαναν λήψη φασμάτων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (SEM-EDX), Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR) και Φασματοσκοπίας Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (TRLFS).

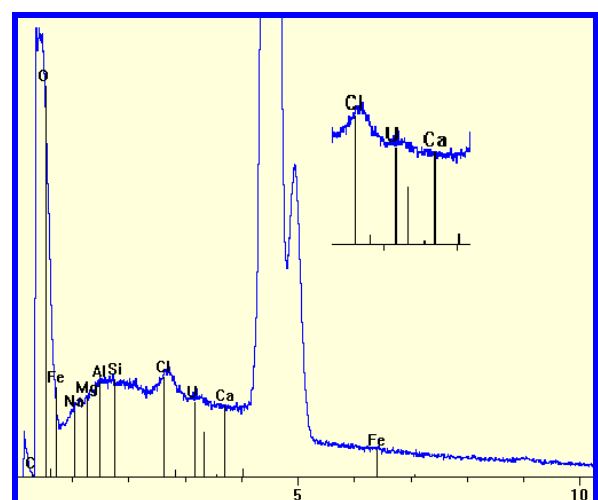
### 4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Σκεδαζόμενης Ενέργειας Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Analysis, SEM-EDX)

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM, που λήφθηκε για το οξείδιο του τιτανίου μετά από προσρόφηση ουρανίου. Όπως διαπιστώνεται από την εν λόγω φωτογραφία (περισσότερες φωτογραφίες SEM παρατίθενται στο Σχήμα 8.14 στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.2.1, σελ. 235), η σπογγώδης δομή που είχε παρατηρηθεί στο μητρικό υλικό έχει χαθεί σε μεγάλο βαθμό, αλλά παρόλα αυτά η έντονη μικροδομή συνεχίζει να υπάρχει. Εμφανής, είναι επίσης και η αλλαγή της μορφολογίας των σωματιδίων του στερεού, όπου από τη μορφή νιφάδων μετασχηματίζονται σε πιο συμπαγή σωματίδια. Από μικροανάλυση EDX (Σχήμα 4.19) που έγινε σε διάφορες περιοχές του δείγματος, προκειμένου να ληφθεί αντιπροσωπευτική εικόνα, ταυτοποιήθηκε το προσροφημένο ουράνιο.



50 μm

**Σχήμα 4.18:** Εικόνα SEM οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφηση ουρανίου



**Σχήμα 4.19:** Φάσμα EDX οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφηση ουρανίου

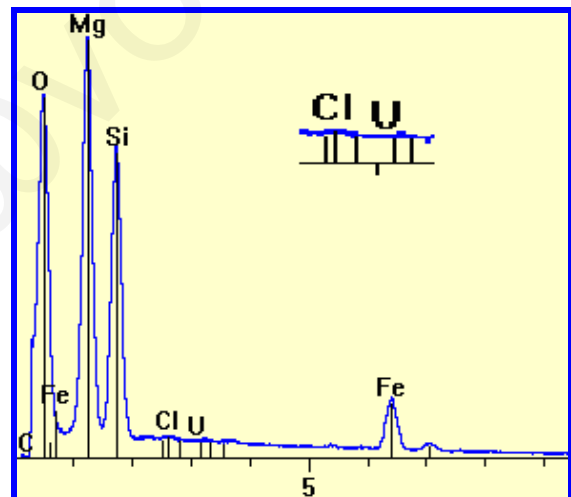


Το Σχήμα 4.20, δείχνει μία φωτογραφία SEM που λήφθηκε σε επιλεγμένο τμήμα σωματιδίων του δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου. Η εικόνα δείχνει σχετικά μεγάλους κρυσταλλίτες με έντονη μικροδομή στην επιφάνειά τους, όπως και στην περίπτωση του αρχικού υλικού. Η έντονη μικροδομή της επιφάνειας του δουνίτη γίνεται αντιληπτή από φωτογραφία SEM μετά από μεγέθυνση (Σχήμα 8.15 στο Παράρτημα, Κεφάλαιο 8.7.2.1, σελ. 235), η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία “νευρώνων”. Επίσης, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή και βρέθηκε να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και μετά την προσρόφηση ουρανίου. Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την τεχνική SEM-EDX σε διάφορες περιοχές του δείγματος. Στο φάσμα, φαίνονται οι αντίστοιχες κορυφές ουρανίου, που επιβεβαιώνουν την παρουσία του στο σύστημα. Η μικροανάλυση, έδειξε ακόμη ότι η σύσταση των σωματιδίων του στερεού είναι ανεξάρτητη της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση, γεγονός που υποδηλώνει την ομοιογένεια στη σύσταση του στερεού.



200 μm

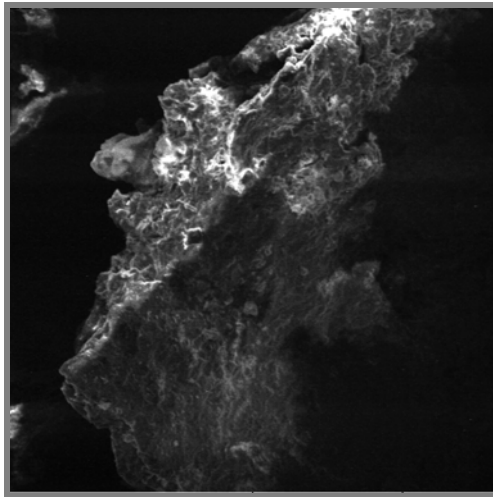
**Σχήμα 4.20:** Εικόνα SEM δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου



**Σχήμα 4.21:** Φάσμα EDX δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου

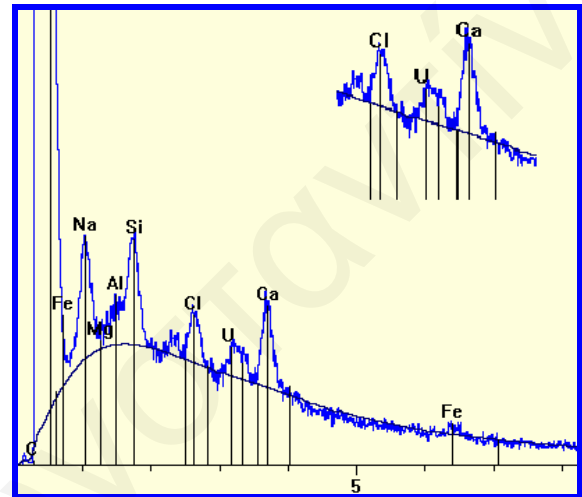
Όσον αφορά στη μορφολογία των σωματιδίων του πυρηνόξυλου μετά τη διεργασία της προσρόφησης ουρανίου, αυτή βρέθηκε να παρουσιάζει μερική αλλαγή. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.22, παρατηρείται εξομάλυνση των ανωμαλιών στην επιφάνεια των σωματιδίων του και λιγότερο έντονη μικροδομή. Επιπρόσθετα, τα σωματίδια φαίνεται να παρουσιάζουν υφή “ρευστοποιημένης σοκολάτας” (molten-like chocolate). Παρόλ’ αυτά, η συσσωμάτωση των σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος συνεχίζει να παρατηρείται και μετά την προσρόφηση ουρανίου (περισσότερες φωτογραφίες SEM παρατίθενται στο Σχήμα 8.16 στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.2.1, σελ. 236).

Με μικροανάλυση ακτίνων-X σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος, ταυτοποιήθηκε ουράνιο (Σχήμα 4.23). Συγκρίνοντας τα φάσματα EDX του πυρηνόξυλου πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου, προκύπτει ότι η κορυφή του καλίου (K) εξαφανίζεται μετά την προσρόφηση ουρανίου. Αυτό υποδεικνύει μάλλον, ότι η προσρόφηση του ουρανίου από το πυρηνόξυλο, λαμβάνει χώρα με μηχανισμούς ιονανταλλαγής, κατά τους οποίους ανταλλάσσονται ιόντα καλίου με ιόντα ουρανίου.



100 μm

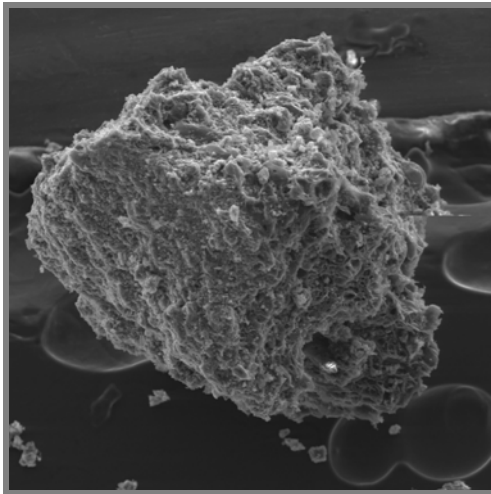
**Σχήμα 4.22:** Εικόνα SEM πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου



**Σχήμα 4.23:** Φάσμα EDX πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου

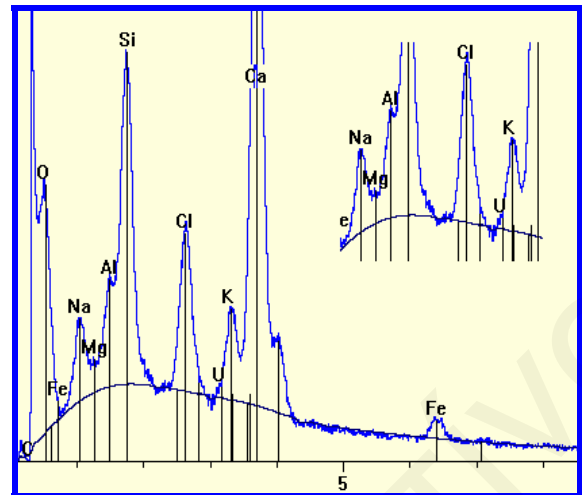
Όπως φαίνεται από τη φωτογραφία SEM του πυρηνάνθρακα στο Σχήμα 4.24, που λήφθηκε μετά την προσρόφηση ουρανίου, η μορφολογία του στερεού παραμένει η ίδια με την παρουσία σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος και με έντονη μικροδομή. Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων του κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα (περισσότερες φωτογραφίες SEM παρατίθενται στο Σχήμα 8.17 στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.2.1, σελ. 236.). Η εξήγηση του φαινομένου αυτού, αποδίδεται στο μεγάλο πορώδες που παρουσιάζει το συγκεκριμένο υλικό, το οποίο βρέθηκε από την ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου ( $104 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Λόγω του πορώδους αυτού, η προσρόφηση ουρανίου έχει γίνει κυρίως στο εσωτερικό των συσσωματωμάτων του γι' αυτό και δεν διακρίνονται σημαντικές αλλαγές στην εξωτερική του επιφάνεια.

Με μικροανάλυση ακτίνων-X σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.25, ταυτοποιήθηκε ουράνιο και σε αυτή την περίπτωση.



200 μm

Σχήμα 4.24: Εικόνα SEM πυρηάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου

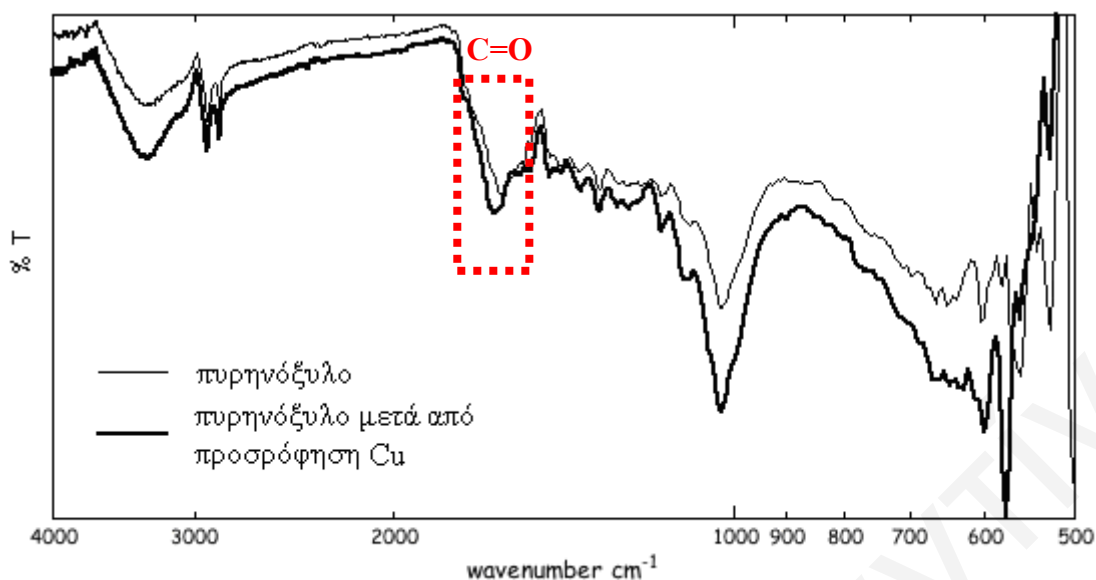


Σχήμα 4.25: Φάσμα EDX πυρηάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου

#### 4.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρατίθενται και συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της προσρόφησης χαλκού και ουρανίου με υπέρυθη φασματοσκοπία FTIR-ATR. Η φασματοσκοπία FTIR-ATR είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδοτική τεχνική για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας των προσροφητών και των προσροφημένων μεταλλοϊόντων σε αυτούς και μπορεί να δώσει άμεσες πληροφορίες για τις χημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των στερεών προσροφητών.

Στο Σχήμα 4.26 δίνονται τα φάσματα FTIR-ATR του πυρηνόξυλου πριν και μετά την προσρόφηση χαλκού. Και στις δύο περιπτώσεις είναι ενδεικτικές οι κορυφές που αποδίδονται στις κύριες λειτουργικές ομάδες του πυρηνόξυλου και συγκεκριμένα τις καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες (π.χ.: καρβοξυλικές ομάδες: δόνηση τάσης C=O,  $1610\text{ cm}^{-1}$ , καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες: δόνηση τάσης O-H,  $3400\text{ cm}^{-1}$  και πολυφαινολικός αρωματικός δακτύλιος: δόνηση τάσης C-C,  $1510\text{ cm}^{-1}$ ). Η μετατόπιση της κορυφής που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O σε ψηλότερες ενέργειες, στο φάσμα πυρηνόξυλου μετά την προσρόφηση χαλκού, υποδηλώνει την επιφανειακή συμπλοκοποίηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος με τις καρβοξυλικές ομάδες της βιομάζας αυτής [Pagnanelli et al., 2003].

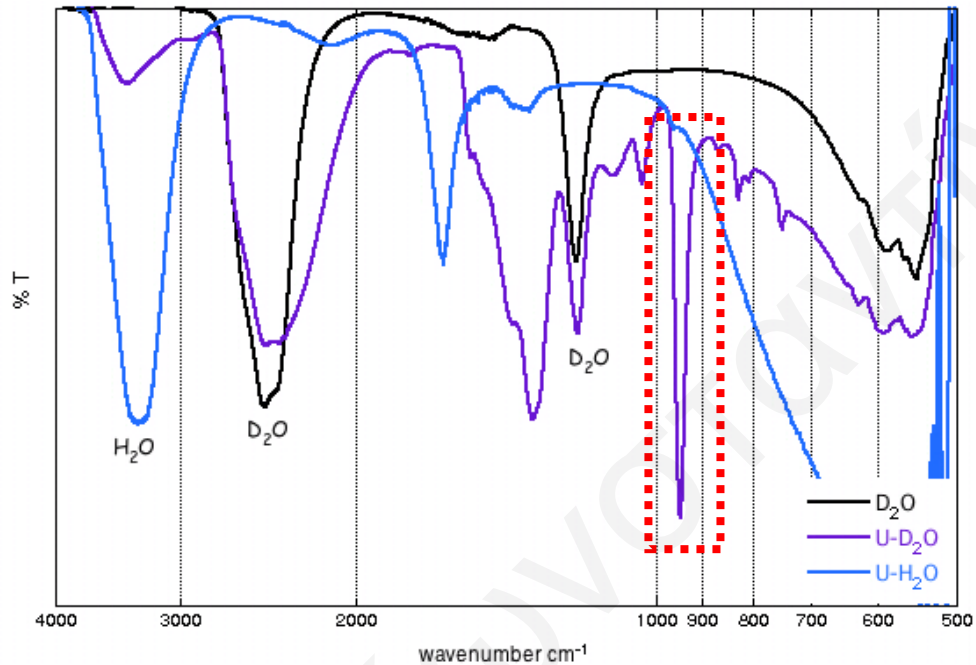


**Σχήμα 4.26:** Φάσματα FTIR-ATR του πυρηνόξυλου πριν και μετά την προσρόφηση χαλκού

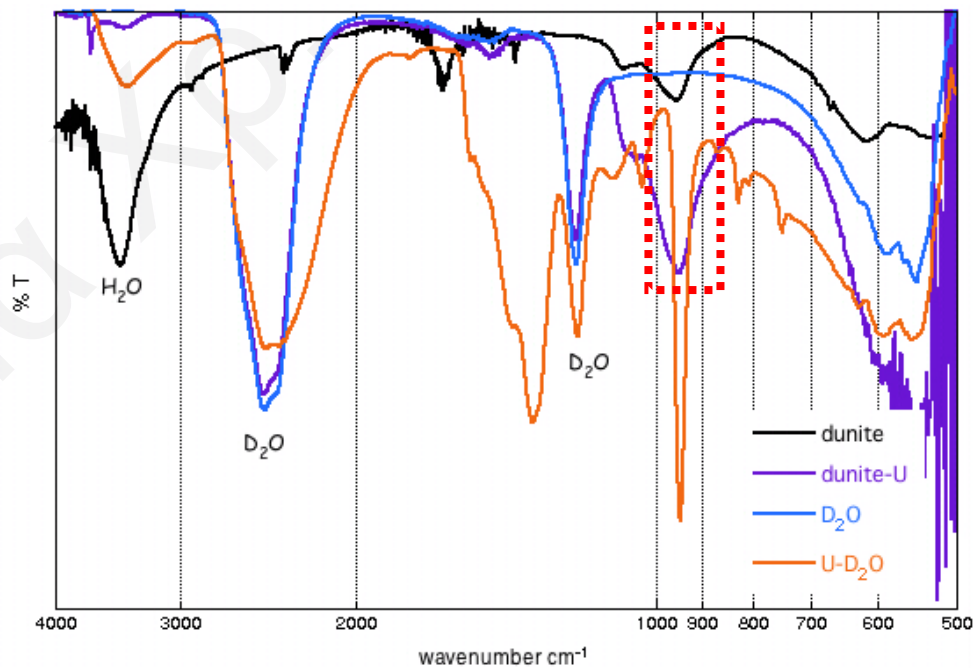
Όσον αφορά στην προσρόφηση ουρανίου στα στερεά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, έγιναν πάρα πολλές πειραματικές προσπάθειες, οι οποίες αποσκοπούσαν στην ταυτοποίηση της κορυφής που οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού  $O=U=O$  και η οποία εμφανίζεται στην περιοχή  $950-850\text{ cm}^{-1}$  [w<sub>10</sub>]. Οι πειραματικές αυτές προσπάθειες αφορούσαν στη μελέτη προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο με μεταβολή του pH (2-10), της συγκέντρωσης ουρανίου ( $10^{-4}-10^{-6}\text{ M}$ ) και της ιοντικής ισχύος (0,0-1,0 M  $\text{NaClO}_4$ ) και τη μελέτη προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα, πριν και μετά την πύρωση, με μεταβολή του pH (4-10) σε τρεις διαφορετικές ιοντικές ισχύες. Εντούτοις, από τη μελέτη αυτή δεν έγινε εφικτός ο προσδιορισμός της κορυφής του ουρανίου. Αυτό οφείλεται στην παρουσία νερού στα συστήματα προσρόφησης, του οποίου οι κορυφές στη ζώνη απορρόφησης ( $1000-500\text{ cm}^{-1}$ ) υποσκιάζουν την κορυφή του ουρανίου.

Για το λόγο αυτό, λήφθηκαν φάσματα FTIR-ATR του διαλύματος ουρανίου σε νερό και δευτεριωμένο νερό ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Τα σχετικά φάσματα FTIR-ATR παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.27. Η κορυφή του ουρανίου στους  $950\text{ cm}^{-1}$  είναι εμφανής μόνο στην περίπτωση του διαλύματος ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό. Επομένως, για περιορισμό του υποστρώματος κάτω των  $1000\text{ cm}^{-1}$  και για ανίχνευση της κορυφής του ουρανίου, τα πειράματα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα, διοξείδιο του τιτανίου, δουνίτη, πυρηνόξυλο και πυρηνάνθρακα, επαναλήφθηκαν σε δευτεριωμένο νερό και λήφθηκαν φάσματα FTIR-ATR για όλες τις περιπτώσεις (τα φάσματα παρατίθενται στα Σχήματα 8.18-8.21 στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.2.2, σελ. 237-238.). Παρόλ' αυτά, δεν κατέστη δυνατή η διάκριση της κορυφής του ουρανίου στα σχετικά φάσματα, πιθανώς γιατί η

συγκέντρωσή του, ήταν κάτω από τα ανιχνευτικά όρια του οργάνου. Εντούτοις, στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη (Σχήμα 4.28) υπάρχουν ενδείξεις μετατόπισης της κορυφής στους  $970\text{ cm}^{-1}$  σε χαμηλότερες ενέργειες, αλλά δεν είναι αρκετά σαφείς.



Σχήμα 4.27: Φάσματα FTIR-ATR δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε νερό ( $\text{U-H}_2\text{O}$ ) και δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )

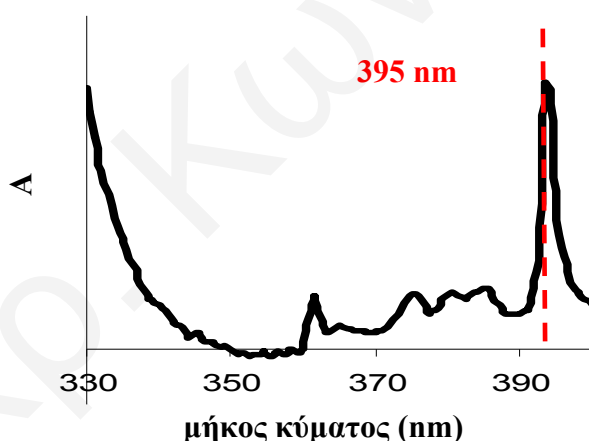


Σχήμα 4.28: Φάσματα FTIR-ATR δουνίτη, δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )

### 4.2.3 Φασματοσκοπία Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (Steady-State & Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS)

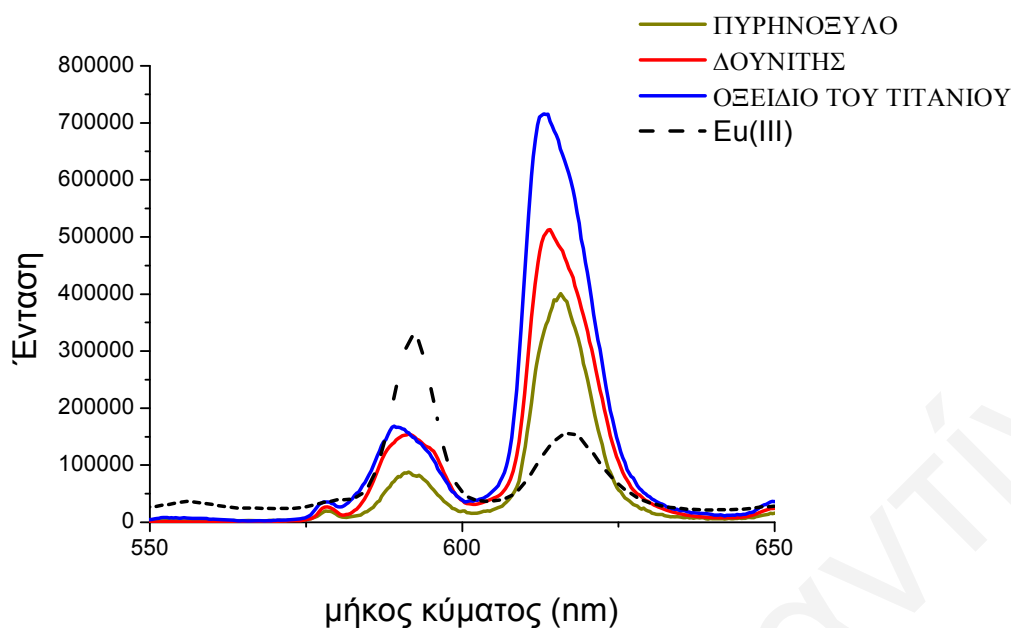
Οι τεχνικές φθορισμού είναι πολύ χρήσιμες στη μελέτη προσροφημένων ειδών και δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη συμπλοκοποίηση σε μοριακό επίπεδο. Οι τεχνικές αυτές, μπορούν να εφαρμοστούν στις περιπτώσεις που το μεταλλοϊόν παρουσιάζει καλές φθορισμομετρικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του ευρωπαϊού (Eu(III)). Για το λόγο αυτό, στα πλαίσια της εργασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε τόσο ο στατικός φθορισμός όσο και ο χρονικά αναλυόμενος, στη μελέτη προσρόφησης ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και συζητούνται τα κυριότερα αποτελέσματα που λήφθηκαν στα πλαίσια των πειραμάτων φθορισμού.

Για τη λήψη των στατικών φασμάτων εκπομπής του Eu(III) μετά την προσρόφηση του στα υπό μελέτη στερεά, έχει γίνει απ' ευθείας διέγερση του στα 395 nm, όπου το Eu(III), όπως φαίνεται από το φάσμα απορρόφησης του, στο Σχήμα 4.29, παρουσιάζει μέγιστο απόσβεσης.



Σχήμα 4.29: UV-Vis-φάσμα απορρόφησης Eu<sup>3+</sup>

Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα του Eu(III) (Σχήμα 2.13, σελ. 82), αναμένονται πέντε κορυφές στο φάσμα εκπομπής του, που αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις της διεγερμένης κατάστασης, D, στη βασική κατάσταση, F. Εντούτοις, οι κορυφές οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για την προσρόφηση, είναι οι κορυφές στα 593 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) και 617 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) και οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.30. Όπως φαίνεται από το εν λόγω σχήμα, όταν το ιόν του ευρωπαϊού προσροφείται σε επιφάνειες στερεών, παρατηρείται αλλαγή στη σχετική ένταση των κορυφών στα 593 και 617 nm. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής στα 593 nm και αισθητή αύξηση της έντασης της κορυφής στα 617 nm.



**Σχήμα 4.30:** Φάσμα φθορισμού ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού (Eu(III)) σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου ( $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $I = 0,0 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ )

Η αλλαγή στις εντάσεις των κορυφών δίνει κάποιες ενδείξεις για την προσρόφηση, ωστόσο ο λόγος είτε των εντάσεων των δύο κορυφών, είτε του εμβαδού κάτω από κάθε κορυφή, δίνει περαιτέρω πληροφορίες για την προσρόφηση. Ο λόγος του εμβαδού της κορυφής στα 593 nm ως προς το εμβαδό της κορυφής στα 617 nm, ( $A_{593}/A_{617}$ ), είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση του ελεύθερου ευρωπαϊού, όπου υπάρχουν μόνο μόρια νερού γύρω από το ευρώπιο, ενώ είναι μικρότερος στην περίπτωση προσρόφησης του σε επιφάνειες στερεών. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.3 ο λόγος των εμβαδών των κορυφών  $A_{593}/A_{617}$  βρέθηκε να ισούται με 2, στην περίπτωση του ελεύθερου ευρωπαϊού και με 0,235, 0,313 και 0,421 μετά από προσρόφησης του σε οξείδιο του τιτανίου, πυρηνόξυλο και δουνίτη, αντίστοιχα. Η αλλαγή του λόγου είναι χαρακτηριστική για το συμπλοκοποιημένο ευρώπιο (Eu(III)) και υποδεικνύει το σχηματισμό επιφανειακών του συμπλόκων.

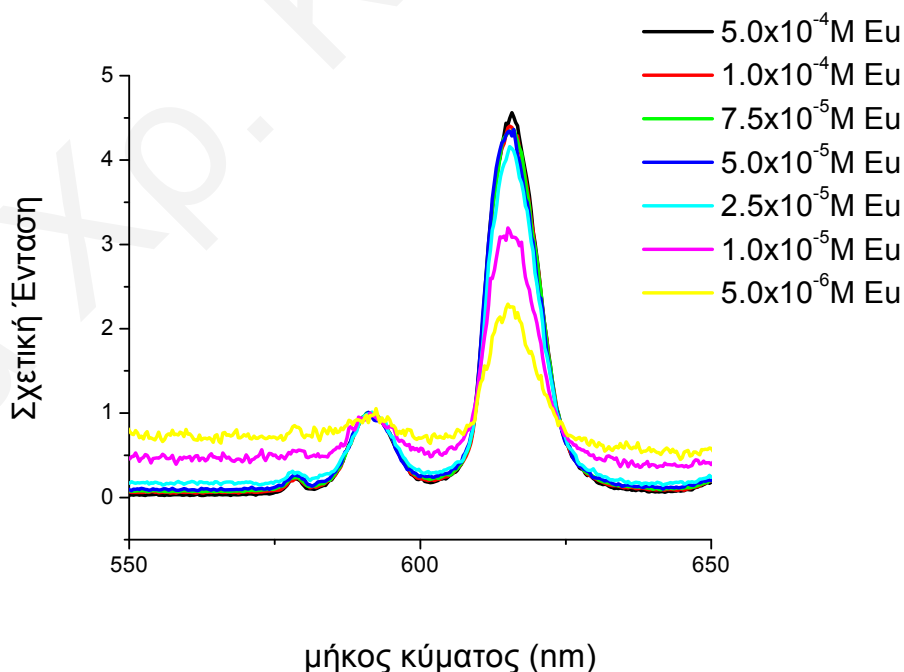
**Πίνακας 4.3:** Λόγος εμβαδού κορυφών  $A_{593}/A_{617}$  ελεύθερου και προσροφημένου ευρωπαϊού

Σύμπλοκα	$A_{593}/A_{617}$
$\text{Eu}^{3+}$	2
<b>Eu-Οξείδιο του τιτανίου</b>	0,235
<b>Eu-Πυρηνόξυλο</b>	0,313
<b>Eu-Δουνίτης</b>	0,421

Μια επιπλέον ένδειξη της προσρόφησης του ευρωπαϊού στα υπό μελέτη στερεά, είναι η εμφάνιση της μικρής κορυφής γύρω στα 580 nm, η οποία αντιστοιχεί στη μετάπτωση  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ . Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.7.2, η μετάπτωση αυτή είναι απαγορευμένη στα υδατικά διαλύματα του ευρωπαϊού λόγω της σφαιρικής συμμετρίας του με τα μόρια του νερού, γι' αυτό και δεν εμφανίζεται στο φάσμα φθορισμού του ελεύθερου ευρωπαϊού. Στην περίπτωση όμως προσρόφησης του, η μετάπτωση καθίσταται επιτρεπτή και ως εκ τούτου, εμφανίζεται η αντίστοιχη κορυφή.

Με τη χρήση του στατικού φθορισμού, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού στην προσρόφηση του σε πυρηνόξυλο και δουνίτη. Στο Σχήμα 4.31 δίνονται τα φάσματα εκπομπής ευρωπαϊού προσροφημένου σε πυρηνόξυλο, σε διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού.

Στα εν λόγω φάσματα έχει γίνει κανονικοποίηση ως προς την κορυφή στα 593 nm, η οποία αντιστοιχεί σε μαγνητικά διπολική μετάπτωση, η οποία δεν επηρεάζεται από αλλαγές στο περιβάλλον του ευρωπαϊού, σε αντίθεση με την κορυφή στα 617 nm η οποία αντιστοιχεί σε ηλεκτρικά διπολική μετάπτωση και η έντασή της επηρεάζεται άμεσα από το περιβάλλον του.



**Σχήμα 4.31:** Φάσματα φθορισμού προσροφημένου ευρωπαϊού (Eu(III)) σε πυρηνόξυλο σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ευρωπαϊού (pH=7, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, λ<sub>ex</sub>=395 nm)



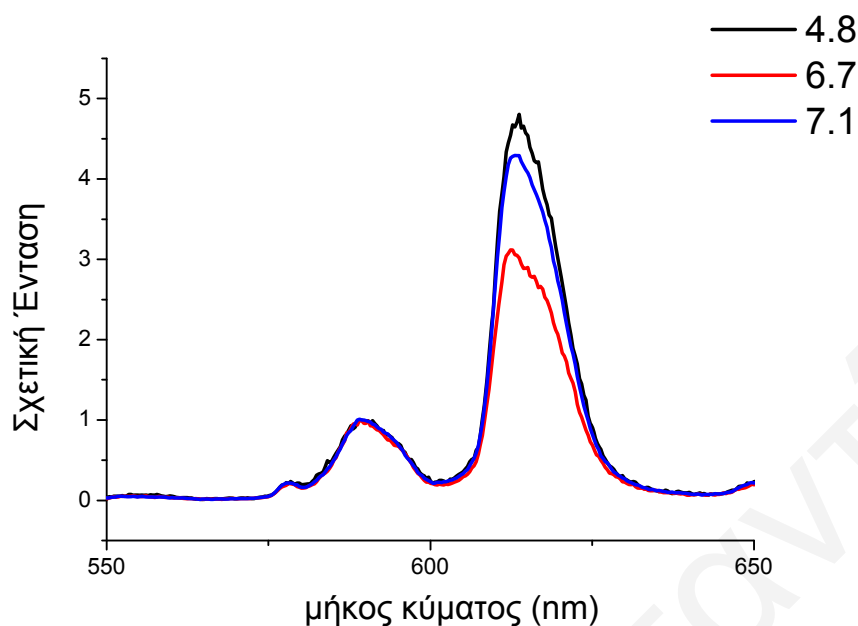
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.31, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του ευρωπαϊού οδηγεί σε αύξηση της έντασης της κορυφής στα 617 nm, γεγονός που υποδεικνύει την ενίσχυση της προσρόφησης. Το γεγονός αυτό γίνεται πιο αντιληπτό από τη μελέτη των λόγων των εντάσεων των κορυφών στα 593 και 617 nm ( $I_{593}/I_{617}$ ), οι τιμές των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.4. Συγκεκριμένα, με αύξηση της συγκέντρωσης του ευρωπαϊού παρατηρείται η αναμενόμενη μείωση του λόγου των εντάσεων των κορυφών.

**Πίνακας 4.4:** Τιμές των λόγων των εντάσεων των κορυφών  $I_{593}/I_{617}$  του συμπλόκου Eu-πυρηνόξυλο με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού

Συγκέντρωση ευρωπαϊού [Eu] mol/L	$I_{593}/I_{617}$
$5 \times 10^{-6}$	0,460
$1 \times 10^{-5}$	0,313
$2,5 \times 10^{-5}$	0,243
$5 \times 10^{-5}$	0,231
$7,5 \times 10^{-5}$	0,229
$1 \times 10^{-4}$	0,227
$5 \times 10^{-4}$	0,219

Παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά τις αλλαγές στο λόγο των εντάσεων των κορυφών στα 593 και 617 nm με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του ευρωπαϊού, παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση προσρόφησης του ευρωπαϊού σε δουνίτη. Τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής του καθώς και οι τιμές του λόγου των εντάσεων των κορυφών του σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ευρωπαϊού, παρατίθενται στο Σχήμα 8.22 και στον Πίνακα 8.4, αντίστοιχα στο Παράρτημα (σελ. 239).

Επιπρόσθετα, με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού, μελετήθηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου. Τα σχετικά φάσματα δίνονται στο Σχήμα 4.32, μετά από κανονικοποίησή τους ως προς την πρώτη κορυφή. Όπως φαίνεται από τα εν λόγω φάσματα, με αύξηση του pH από 4,8 σε 6,7 παρατηρείται μείωση της έντασης της κορυφής στα 617 nm, ενώ με αύξηση από pH 6,7 σε 7,1, παρατηρείται σχετική αύξηση.



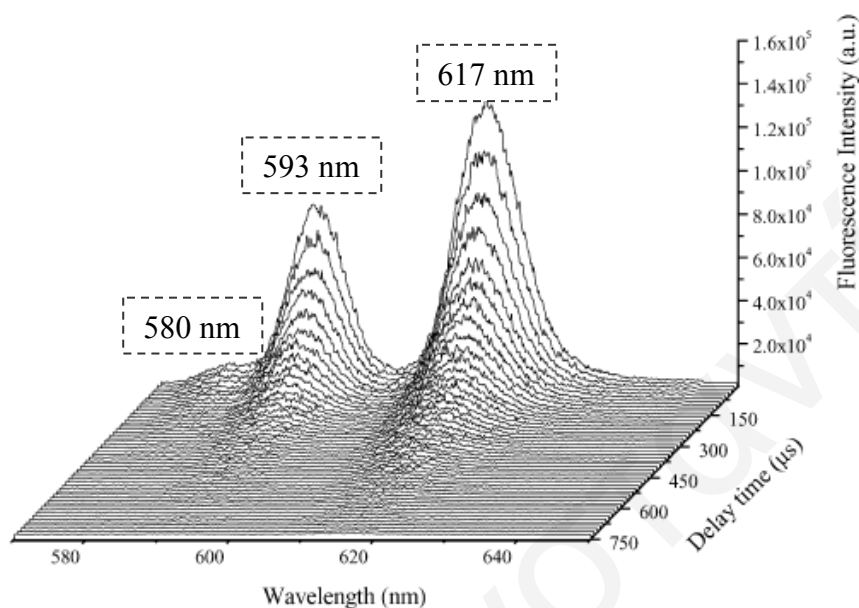
**Σχήμα 4.32:** Φάσματα φθορισμού προσροφημένου ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου σε διαφορετικές τιμές pH ( $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I = 0,0 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$ )

Υπολογίστηκαν ακόμη οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών ( $I_{593}/I_{617}$ ) στις τρεις διαφορετικές τιμές pH, οι οποίοι δίνονται στον Πίνακα 4.5. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [Stumpf et al., 2002; Kowal-Fouchard et al., 2004; Rabung et al., 2005; Tertre et al., 2006] αναμένεται μείωση του λόγου των εντάσεων των κορυφών στα 593 και 617 nm, με αύξηση του pH. Εντούτοις, η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται μόνο στην περίπτωση αύξησης του pH από 6,7 και 7,1, όπου ο λόγος των εντάσεων των κορυφών ( $I_{593}/I_{617}$ ) βρέθηκε να μειώνεται από 0,321 σε 0,235. Από pH 4,8 σε 6,7 δεν παρατηρείται μείωση του λόγου, γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικό τρόπο δέσμευσης του ευρωπαϊού στο οξείδιο του τιτανίου, σε χαμηλές τιμές pH.

**Πίνακας 4.5:** Τιμές των λόγων των εντάσεων των κορυφών  $I_{593}/I_{617}$  του συμπλόκου Eu-οξειδίου του τιτανίου με μεταβολή του pH του διαλύματος

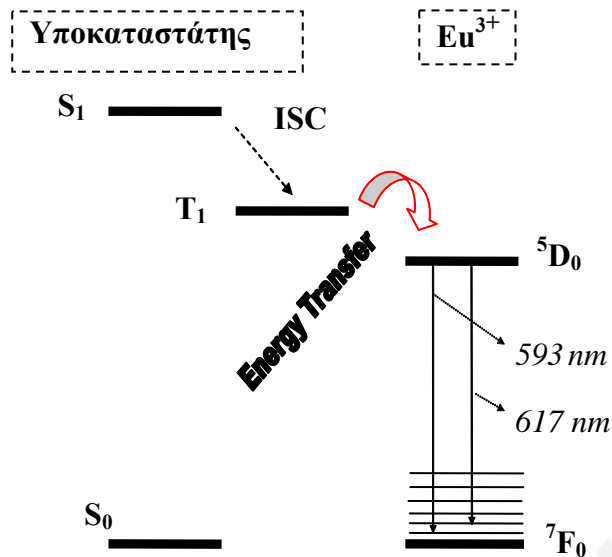
pH	$I_{593}/I_{617}$
4,8	0,208
6,7	0,321
7,1	0,235

Περαιτέρω πληροφορίες για την προσρόφηση σε μοριακό επίπεδο, έχουν δώσει οι μετρήσεις χρονικά αναλυόμενου φθορισμού (TRLFS), από τις οποίες ενδεικτικά φάσματα που λήφθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 4.33.



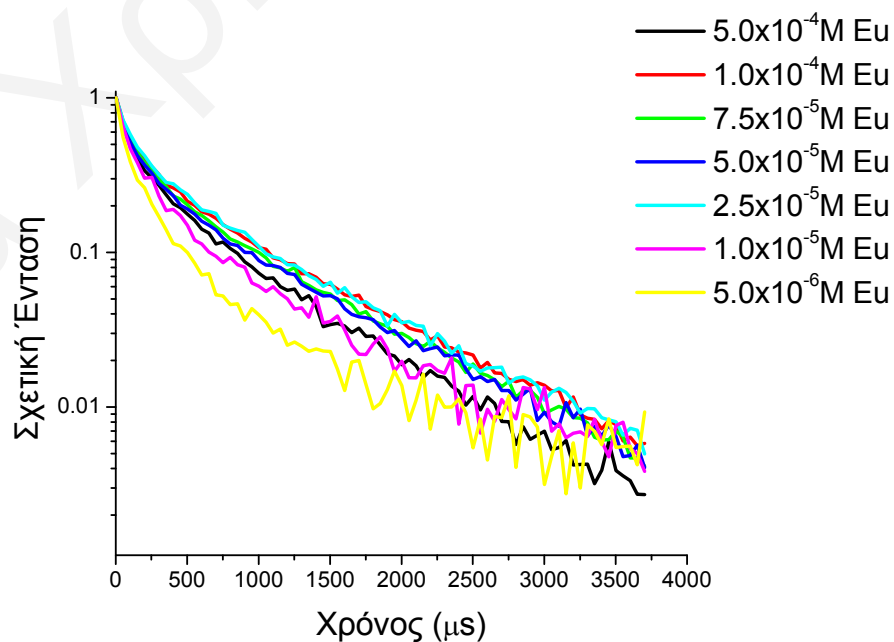
**Σχήμα 4.33:** Φάσματα χρονικά αναλυόμενου φθορισμού

Οι μετρήσεις TRLFS, πραγματοποιήθηκαν με διέγερση του Eu(III) όχι απ' ευθείας στα 395 nm αλλά στα 337,1 nm, λόγω του συστήματος λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε. Τα συγκεκριμένα πειράματα, έγιναν σε σύστημα που διέθετε λέιζερ N<sub>2</sub>, με μέγιστη ισχύ εκπομπής σε μήκος κύματος 337,1 nm. Παρόλο που το μήκος κύματος 337,1 nm δεν αποτελεί μέγιστο στο φάσμα απορρόφησης του Eu(III) (Σχήμα 4.29), έγινε κατορθωτή η λήψη ικανοποιητικών σε ένταση φασμάτων εκπομπής, λόγω μεταφοράς ενέργειας (energy transfer) από τα τροχιακά των υποκαταστατών στα τροχιακά του μετάλλου, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι η διέγερση του μετάλλου μπορεί να γίνει τόσο άμεσα μέσω του μετάλλου αλλά και έμμεσα μέσω του υποκαταστάτη. Το φαινόμενο μεταφοράς ενέργειας παρουσιάζεται παραστατικά στο Σχήμα 4.34. Για τον προσδιορισμό των χρόνων αποδιέγερσης  $\tau$  (lifetime), από τις μετρήσεις TRLFS, τα πρωτογενή δεδομένα της προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου αναλύθηκαν με πολυεκθετική προσαρμογή, από την οποία προσδιορίστηκαν δύο χρόνοι αποδιέγερσης ( $\tau$ ) για κάθε σύστημα που μελετήθηκε. Γνωρίζοντας τους χρόνους  $\tau$  και από την εξίσωση των Kimura και Choppin (Εξίσωση 2.28, Κεφ. 2.7.1, σελ. 81) [Plancque et al., 2003; Markai et al., 2003], μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των συντεταγμένων μορίων νερού στην πρώτη σφαίρα ένταξης του μετάλλου κάθε συστήματος.



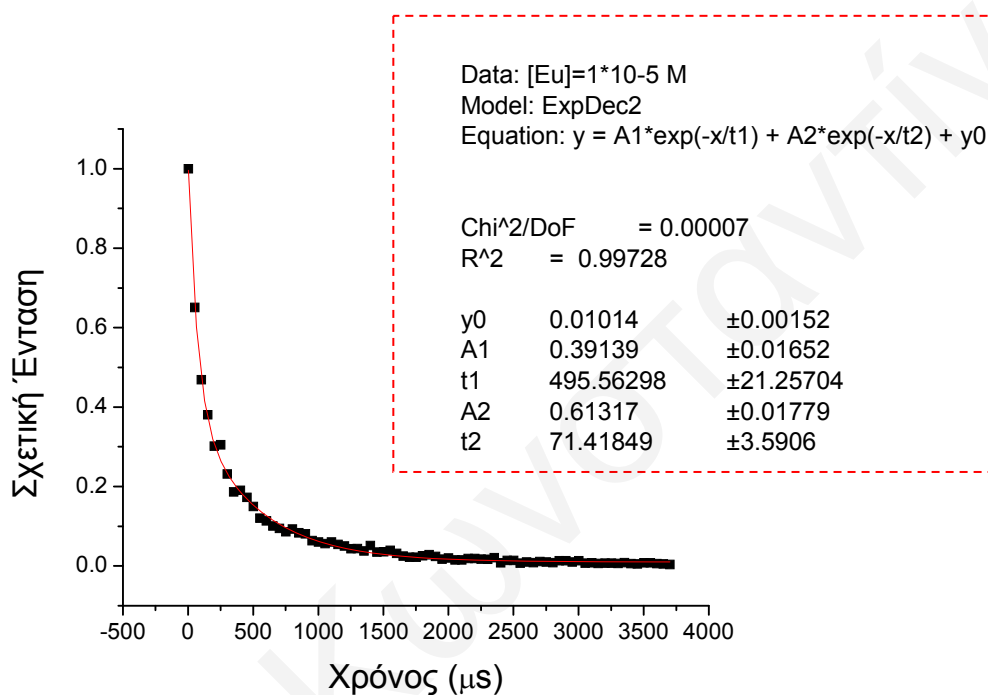
Σχήμα 4.34: Παραστατικό διάγραμμα φαινομένου μεταφοράς ενέργειας

Μετρήσεις χρονικά αναλυόμενου φθορισμού έγιναν τόσο στα πλαίσια μελέτης της προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο και δουνίτη με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου, όσο και στα πλαίσια μελέτης της προσρόφησης ευρωπίου σε οξείδιο του τιτανίου, με μεταβολή του pH του διαλύματος. Ενδεικτικά στο Σχήμα 4.35, δίνονται διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο, τα οποία λήφθηκαν από τη μελέτη προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ευρωπίου, μετά από κανονικοποίηση ως προς την κορυφή στα 614 nm.



Σχήμα 4.35: Διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο για διαλύματα διαφορετικής [Eu] (Eu-Πυρηνόξυλο, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)

Στα πειραματικά δεδομένα των εν λόγω διαγραμμάτων έγινε πολυεκθετική προσαρμογή, για τον υπολογισμό των χρόνων αποδιέγερσης  $\tau$  των συμπλόκων που σχηματίστηκαν. Στο Σχήμα 4.36 δίνεται ενδεικτικά το διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο, δείγματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης ευρωπαϊού, μετά από πολυεκθετική προσαρμογή. Αντίστοιχα, τα διαγράμματα των υπολοίπων συγκεντρώσεων μετά από πολυεκθετική προσαρμογή, παρατίθενται στα Σχήματα 8.23-8.28, σελ. 240-242 στο Παράρτημα.



**Σχήμα 4.36:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο,  $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5}$  M,  $I = 0,0$  M  $NaClO_4$ ,  $pH = 7$ ,  $\lambda_{ex} = 337,1$  nm)

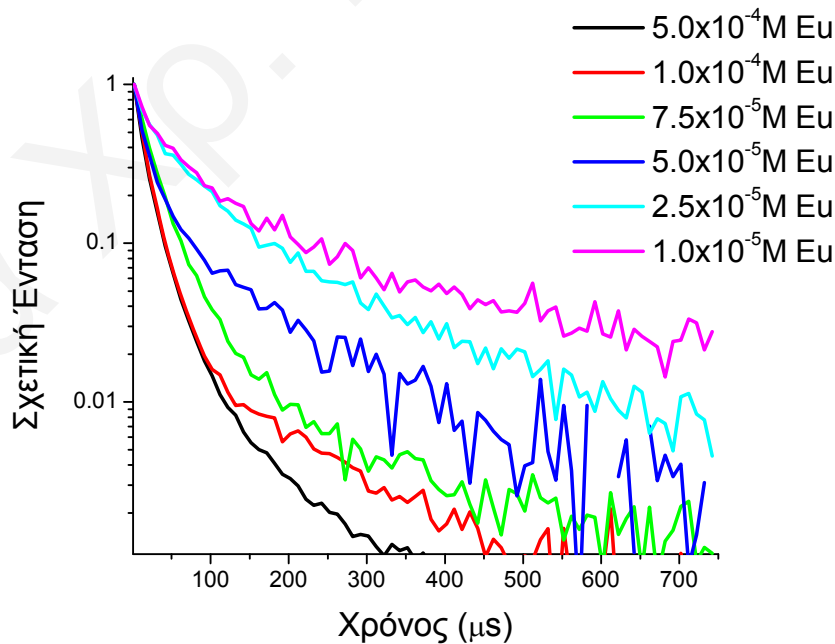
Οι χρόνοι αποδιέγερσης ( $\tau$ ), καθώς επίσης και ο αριθμός των συντεταγμένων μορίων νερού γύρω από το μεταλλοϊόν που υπολογίστηκαν από την εξίσωση των Kimura και Choppin για το εν λόγω πείραμα, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6. Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.6, για το σύστημα ευρώπιο-πυρηνόξυλο, ο μικρός χρόνος  $\tau$  βρέθηκε ότι είναι πολύ κοντά στην τιμή του χρόνου αποδιέγερσης του ελεύθερου ευρωπαϊού, ο οποίος ισούται με 110  $\mu s$  και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αυτό αντιστοιχεί σε 9 μόρια νερού γύρω από την πρώτη σφαίρα ένταξης του ευρωπαϊού [Plancque et al., 2003]. Το είδος με αυτό το χρόνο αποδιέγερσης, αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εξωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 2.7). Η μικρή απόκλιση των τιμών του χρόνου αποδιέγερσης του ευρωπαϊού από την αντίστοιχη του ελεύθερου ευρωπαϊού, αποδίδεται σύμφωνα με τον Plancque και τους συνεργάτες του [2003] σε αλλαγές στη δεύτερη στοιβάδα ένταξης του ευρωπαϊού. Ο δεύτερος χρόνος  $\tau$  και συνάμα ο μεγαλύτερος, βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ

335 - 683  $\mu\text{s}$  που αντιστοιχεί σε 1 με 3 μόρια νερού συναρμοσμένα στο ευρώπιο (ανάλογα με τη συγκέντρωση του ευρωπαϊού) και ως εκ τούτου σε σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 2.7).

**Πίνακας 4.6:** Τιμές  $\tau$  και αριθμός μορίων νερού του συστήματος Eu-πυρηνόξυλο

[Eu] mol/L	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	n ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	n ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$5 \times 10^{-4}$	$530 \pm 15$	1,4 (1-2)	$65 \pm 3$	9
$1 \times 10^{-4}$	$683 \pm 14$	1	$85 \pm 2$	9
$7,5 \times 10^{-5}$	$80 \pm 2$	9	$636 \pm 14$	1
$5 \times 10^{-5}$	$76 \pm 2$	9	$614 \pm 15$	1,1 (1-2)
$2,5 \times 10^{-5}$	$673 \pm 14$	1	$88 \pm 3$	9
$1 \times 10^{-5}$	<b><math>496 \pm 21</math></b>	<b>1,5 (1-2)</b>	<b><math>71 \pm 4</math></b>	<b>9</b>
$5 \times 10^{-6}$	$335 \pm 11$	2,5 (2-3)	$47 \pm 2$	9

Στην περίπτωση προσρόφησης ευρωπαϊού σε δουνίτη, τα διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ευρωπαϊού, δίνονται στο Σχήμα 4.37. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι αύξηση της συγκέντρωσης του ευρωπαϊού στο σύστημα, προκαλεί μείωση του χρόνου αποδιέγερσης, φαινόμενο το οποίο δεν παρατηρείται στις περιπτώσεις προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες στερεών.



**Σχήμα 4.37:** Διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο για διαλύματα διαφορετικής [Eu] (Eu-Δουνίτης, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7,  $\lambda_{\text{ex}}$ =337,1 nm)

Περαιτέρω πληροφορίες για το φαινόμενο αυτό έδωσε η πολυεκτητική προσαρμογή των εν λόγω διαγραμμάτων, (τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται Σχήματα 8.29-8.34, στο Παράρτημα, σελ. 243-245) και συγκεκριμένα οι χρόνοι αποδιέγερσης ( $\tau$ ) που υπολογίστηκαν από την προσαρμογή αυτή και οι οποίοι συνοψίζονται στον Πίνακα 4.7. Σύμφωνα με τον Πίνακα αυτό και οι δύο χρόνοι αποδιέγερσης του ευρωπαϊού βρέθηκαν να αντιστοιχούν σε σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας (Σχήμα 2.7). Επομένως με αύξηση της συγκέντρωσης του ευρωπαϊού στο σύστημα Eu-δουνίτη, δεν παρατηρείται αλλαγή στην πρώτη σφαίρα ενυδάτωσης του ευρωπαϊού καθώς το μεταλλοϊόν συνεχίζει να περιβάλλεται με μόρια νερού.

**Πίνακας 4.7:** Τιμές  $\tau$  και αριθμός μορίων νερού του συστήματος Eu-δουνίτη

[Eu] mol/L	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	n ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	n ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$5 \times 10^{-4}$	$9 \pm 1$	>9	$28 \pm 1$	>9
$1 \times 10^{-4}$	$13 \pm 1$	>9	$44 \pm 2$	>9
$7,5 \times 10^{-5}$	$44 \pm 2$	>9	$15 \pm 1$	>9
$5 \times 10^{-5}$	$12 \pm 1$	>9	$89 \pm 5$	>9
$2,5 \times 10^{-5}$	$14 \pm 1$	>9	$97 \pm 3$	>9
$1 \times 10^{-5}$	<b><math>109 \pm 5</math></b>	<b>9</b>	<b><math>15 \pm 4</math></b>	<b>&gt;9</b>

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μετρήσεις χρονικά αναλυόμενου φθορισμού έγιναν και στη μελέτη επίδρασης του pH του διαλύματος, στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου. Τα αντίστοιχα διαγράμματα φθορισμού του ευρωπαϊού, για τα τρία διαφορετικά pH που μελετήθηκαν, παρατίθενται στο Παράρτημα (Σχήμα 8.35, σελ. 246). Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι χρόνοι αποδιέγερσης ( $\tau$ ) των συμπλόκων που σχηματίστηκαν, με εφαρμογή πολυεκτητικής προσαρμογής στα αποτελέσματα (τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατίθενται στα Σχήματα 8.36-8.38, στο Παράρτημα σελ. 246-247), οι τιμές των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.8. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στην περίπτωση του πυρηνόξυλου, ο πρώτος χρόνος αποδιέγερσης αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εξωτερικής στοιβάδας καθώς η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην τιμή του χρόνου αποδιέγερσης του ελεύθερου ευρωπαϊού. Ο δεύτερος χρόνος αποδιέγερσης βρέθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 217 και 243  $\mu\text{s}$ , ανάλογα με το pH. Το είδος με το χρόνο αποδιέγερσης αυτής της τάξης, αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας και ως εκ τούτου σε επιφανειακή συμπλοκοποίηση του ευρωπαϊού. Τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από τη μελέτη αυτή, βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν προσρόφηση ευρωπαϊού

σε μοντιμοριλλονίτη και καολινίτη [Stumpf et al., 2002; Kowal-Fouchard et al., 2004; Tertre et al., 2006].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον Πίνακα 4.8, παρουσιάζει ο διαφορετικός αριθμός μορίων νερού που βρίσκεται στην πρώτη σφαίρα ενυδάτωσης του ευρωπίου σε pH 4,8 σε σχέση με τα pH 6,7 και 7,1. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει διαφορετικό τρόπο δέσμευσης του ευρωπίου σε χαμηλές τιμές pH, γεγονός το οποίο συμφωνεί με τα αποτελέσματα στατικού φθορισμού που συζητήθηκαν προηγουμένως.

**Πίνακας 4.8:** Τιμές  $\tau$  και αριθμός μορίων νερού του συστήματος Eu-οξειδίου του τιτανίου ( $[Eu]=1 \times 10^{-5}$ )

pH	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	n ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\tau_2$ ( $\mu\text{s}$ )	n ( $\text{H}_2\text{O}$ )
4,8	$83 \pm 6$	>9	$217 \pm 7$	4,4 (4-5)
6,7	$87 \pm 3$	>9	$233 \pm 5$	4
7,1	$86 \pm 3$	>9	$243 \pm 10$	4

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, ιδιαίτερο ενδιαφέρον από τα διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο, παρουσιάζουν τα διαγράμματα στα οποία η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος ισούται με  $1 \times 10^{-5}$  M και το pH του διαλύματος ισούται με 7, συνθήκες οι οποίες επικράτησαν στα πειράματα προσρόφησης του εν λόγω μεταλλοϊόντος, που θα συζητηθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Στους Πίνακες 4.6-4.8, στους οποίους δίνονται οι χρόνοι αποδιέγερσης και ο αριθμός των αντίστοιχων μορίων νερού στην πρώτη σφαίρα ενυδάτωσης του ευρωπίου, οι περιπτώσεις αυτές τονίζονται με πλαίσιο με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή. Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το πυρηνόξυλο έχει περίπου πέντε φορές μεγαλύτερο χρόνο αποδιέγερσης ( $496 \pm 21 \mu\text{s}$ ) από το δουνίτη ( $109 \pm 5 \mu\text{s}$ ) και διπλάσιο από το οξείδιο του τιτανίου. Αν εξαιρεθεί η περίπτωση του δουνίτη στην οποία βρέθηκε δημιουργία μόνο συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας, είναι εμφανές ότι το σύμπλοκο ευρωπίου-πυρηνόξυλου είναι πιο σταθερό από το αντίστοιχο σύμπλοκο ευρωπίου-οξείδιο του τιτανίου αφού χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να αποδιεγερθεί.

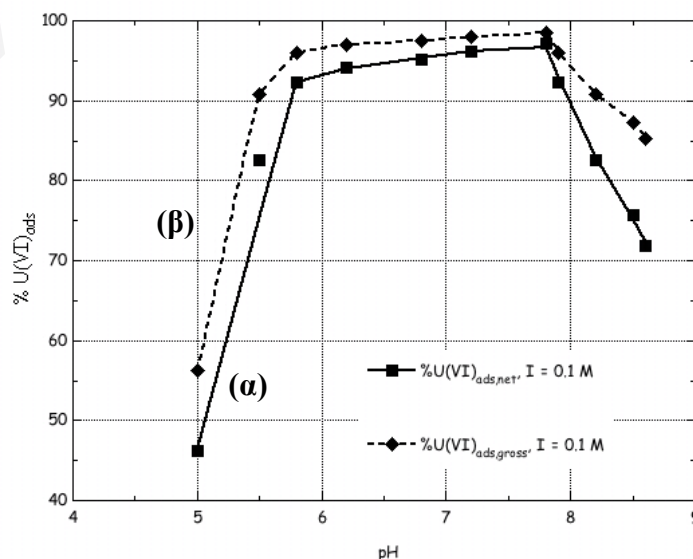


### 4.3 Αξιολόγηση Δεδομένων Πειραμάτων Προσρόφησης με Κλασικές Τεχνικές

Στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού, γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης των μεταλλοϊόντων U(VI), Eu(III) και Cu(II), σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, με τη χρήση κλασικών τεχνικών και συγκεκριμένα της Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού (UV-Vis) και της Ποτενσιομετρίας. Τα πειράματα σχετικά με την επίδραση των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά, όπως π.χ. pH,  $[U(VI)_0]$  &  $[Eu(III)_0]$ ,  $m_{\text{προσροφητή}}$ , T,  $t_{\text{επαφής}}$ , I, διεξήχθησαν με τη χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis, ενώ τα πειράματα προσρόφησης χαλκού και ανταγωνισμού των ιόντων ευρωπίου και ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης των στερεών, έλαβαν χώρα με ποτενσιομετρικές μεθόδους, χρησιμοποιώντας εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού (ISE Cu(II)).

#### 4.3.1 Επίδραση Παραμέτρων Προσρόφησης Ουρανίου και Ευρωπίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 3.3.1.2, σελ. 98), γενικά όλα τα πειράματα προσρόφησης διεξήχθησαν σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (εκτός από ορισμένες εξαιρέσεις). Πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης, έγιναν “τυφλά” πειράματα για να διορθωθεί πιθανή προσρόφηση μεταλλοϊόντων στα τοιχώματα των δοχείων πολυαιθυλενίου [Takenaka et al., 2007]. Τα πειράματα έδειξαν ότι κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, στην περιοχή pH στην οποία παρατηρείται μέγιστη προσρόφηση μεταλλοϊόντων, η προσρόφηση στα τοιχώματα των δοχείων είναι αμελητέα (Σχήματα 4.38 & 8.39, Παράρτημα Κεφ. 8.7.3.1).



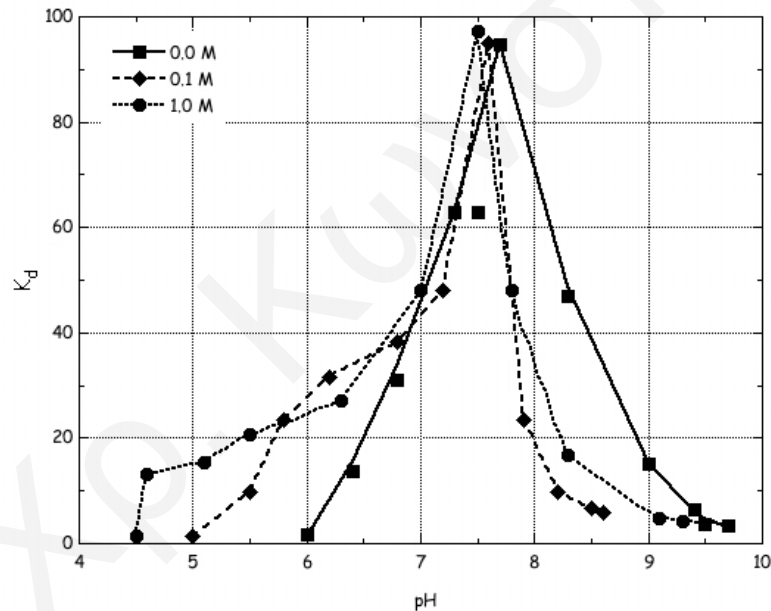
**Σχήμα 4.38:** Γραφήματα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο (α) λαμβάνοντας ή (β) αγνοώντας την προσρόφηση στα τοιχώματα των δοχείων

## 4.3.1.1 Επίδραση pH

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα διαγράμματα προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, ως συνάρτηση του pH. Το pH είναι βασικά η πιο σημαντική παράμετρος της διαδικασίας της προσρόφησης γιατί επηρεάζει τόσο τη χημική συμπεριφορά των μετάλλων στο διάλυμα, όσο και το βαθμό διάστασης των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητή.

Στο Σχήμα 4.39 παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο και συγκεκριμένα στον παράγοντα  $K_d$ .

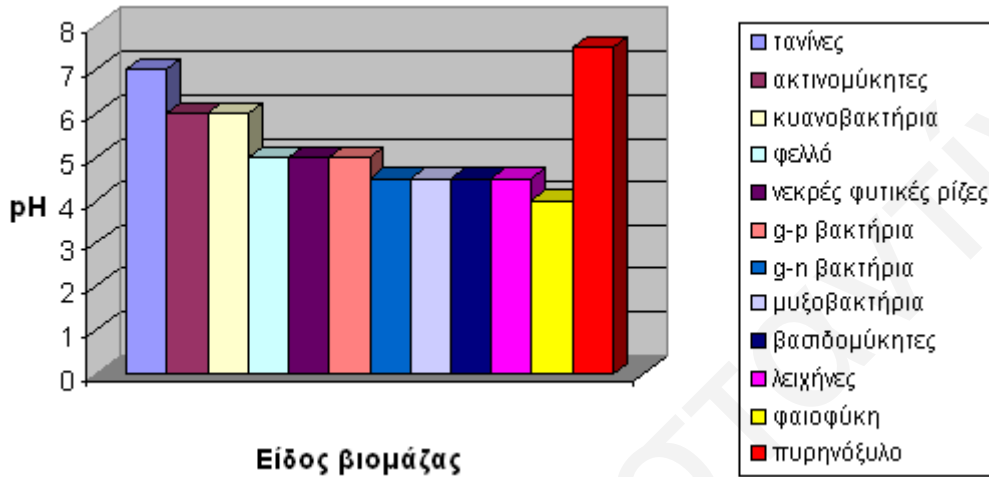
$$K_d (L/g) = \frac{C_{ads} (mol/g)}{C_e (mol/L)} \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$



**Σχήμα 4.39:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο  
( $m=0,2$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=200$  ml,  $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0, 0,1, 1$  M NaClO<sub>4</sub>)

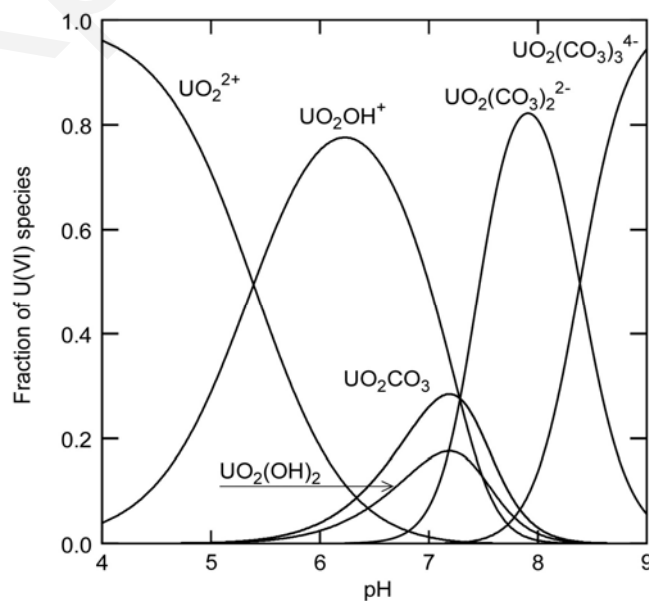
Το βέλτιστο pH για την απομάκρυνση ουρανίου από υδατικά διαλύματα σε υπόστρωμα πυρηνόξυλο βρέθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 7 και 8 και στις τρεις τιμές ιοντικής ισχύος, με μέγιστη τιμή γύρω στο pH 7,5. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από αντίστοιχες τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία (Πίνακας 2.2) για προσρόφηση ουρανίου σε μικροοργανισμούς και φύκια και οι οποίες κυμαίνονται από pH 4 έως 7 [González-Munoz et al., 1997; Haas et al., 1998; Yang and Volesky, 1999; Fowle et al., 2000; Genç et al., 2003; Tsuruta, 2004; Sar et al., 2004; Liao et al., 2004; Peng-Fu et al., 2004; Shawky et al., 2005; Psareva et al., 2005] (Σχήμα 4.40 & Πίνακας 2.13). Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευθεί με την

υπόθεση ότι πολύ πιθανόν, στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο, σημαντικό ρόλο παίζουν επιφανειακές ομάδες ασθενέστερης οξύτητας (φαινολικές ομάδες) [Pagnanelli et al., 2003]. Εντούτοις, η τιμή αυτή του pH, εμπίπτει στα πλαίσια βιβλιογραφικών τιμών που αφορούν στην προσρόφηση Cd και Pb στο συγκεκριμένο τύπο βιομάζας [Blázquez et al., 2005; Martinez-Garcia et al., 2006].



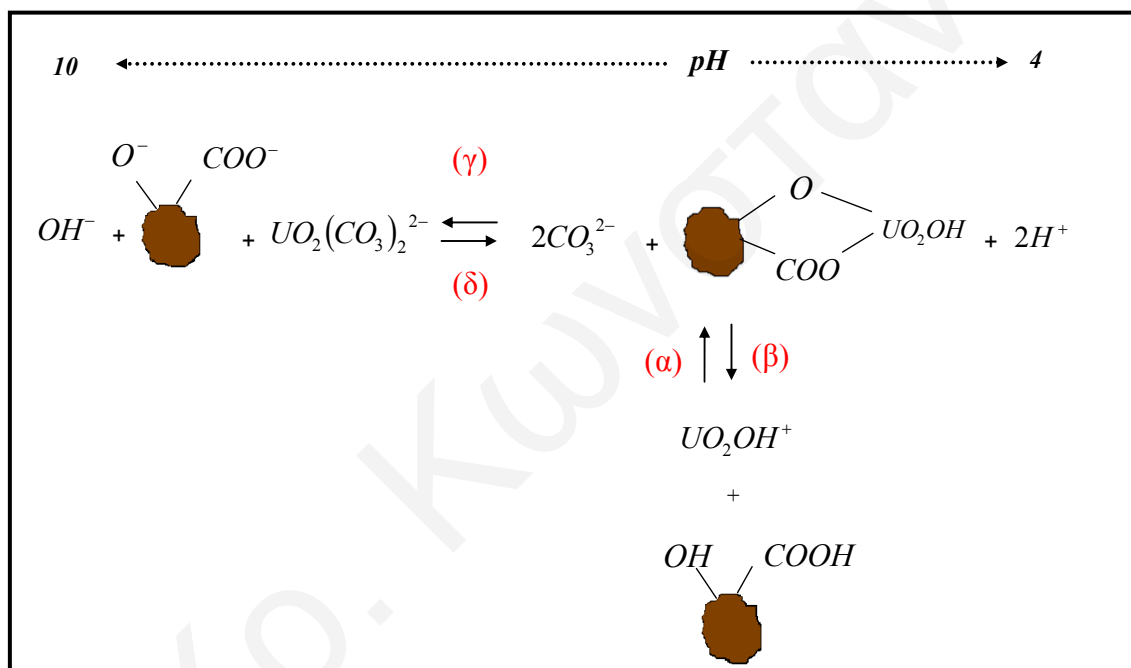
Σχήμα 4.40: Βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας

Γενικά, η επιφάνεια του πυρηνόξυλου σε  $\text{pH} > 4$  είναι αρνητικά φορτισμένη, λόγω ιονισμού των καρβοξυλικών ομάδων ( $\text{pK} = 4 \pm 3$ ) και σε κάποιο βαθμό και του ιονισμού των φαινολικών ομάδων ( $\text{pK} = 10 \pm 3$ ). Από την άλλη σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής ειδών του ουρανίου (Σχήμα 4.41), σε  $\text{pH} \sim 7$  και κάτω από κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, στο διάλυμα κυριαρχεί η μορφή του υδρόξο ουρανιίου  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ .



Σχήμα 4.41: Διάγραμμα κατανομής ειδών του ουρανίου σε υδατικά διαλύματα και κάτω από κανονικές συνθήκες, συναρτήσει του pH

Σε χαμηλές τιμές pH ( $\text{pH} < 7$ ) παρατηρήθηκε μείωση της προσρόφησης, η οποία οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των πρωτονίων στο διάλυμα που οδηγεί σε σταδιακή πρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων και αποσταθεροποίηση του προσροφημένου ουρανίου (Σχήμα 4.42, Αντίδραση (β)). Σύμφωνα με το Σχήμα 4.39 η αποσταθεροποίηση του προσροφημένου ουρανίου φαίνεται να ευνοείται σε χαμηλότερες τιμές ιοντικής ισχύος. Σε αλκαλικά διαλύματα ( $\text{pH} > 7$ ), η προσρόφηση του ουρανίου μειώνεται και αυτό λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ανθρακικών τα οποία σταθεροποιούν στο διάλυμα τα ανθρακικά σύμπλοκα του ουρανίου, προκαλώντας την αποσταθεροποίηση των προσροφημένων ειδών του (Σχήμα 4.42, Αντίδραση (γ)).



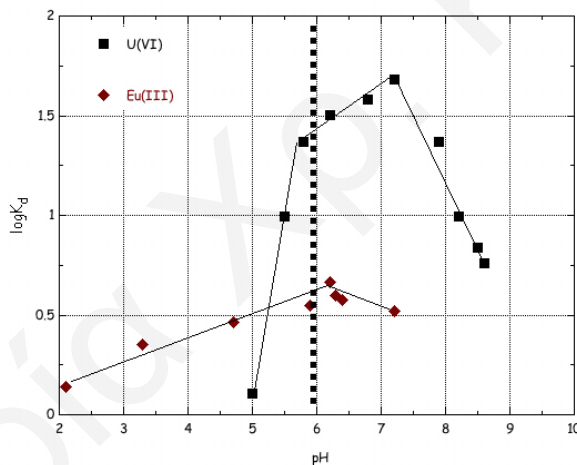
Σχήμα 4.42: Αντιδράσεις προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο

Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και στις περιπτώσεις προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, με το βέλτιστο pH αφαίρεσης του από τα προαναφερθέντα στερεά, να παρατηρείται σε pH 5,5, 6,5, 6,5 και 7, αντίστοιχα (Τα σχετικά διαγράμματα καθώς και τα πρωτογενή δεδομένα των διαγραμμάτων αυτών, παρατίθενται στο Παράρτημα, Κεφ. 8.7.3.1, σελ. 248).

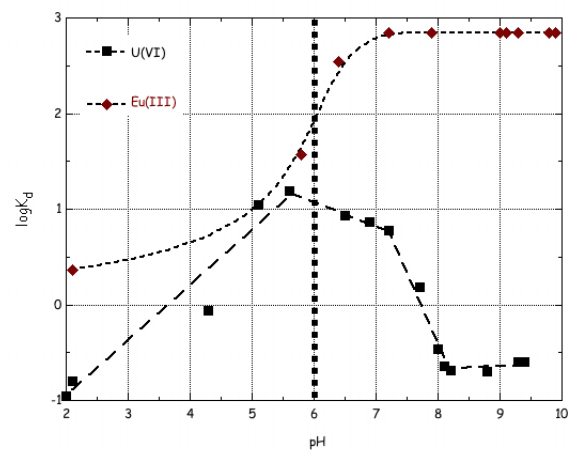
Όσον αφορά στον πυρηνάνθρακα, η τιμή αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές που αφορούν στην προσρόφηση ουρανίου σε ενεργό άνθρακα από ξυλάνθρακα ( $\text{pH}=5$ ) [Kütahyalı and Eval, 2004] και πυρηνόξυλο ( $\text{pH}=6$ ) [Kütahyalı and Eval, 2008], αλλά είναι μεγαλύτερη από τιμές που αφορούν σε προσρόφηση ουρανίου σε

εμπορικούς ενεργούς άνθρακες (pH=3-4) [Abbasi and Streat, 1994; Mellah et al., 2006]. Στην περίπτωση του οξειδίου του τιτανίου, η τιμή αυτή βρέθηκε μικρότερη σε σχέση με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [Zhiyun et al., 2004], ενώ στην περίπτωση της αλουμίνας, η τιμή αυτή βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία [Zuyi et al., 2000]. Αναφορικά με το δουνίτη, αν και δεν υπάρχουν αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα για σκοπούς σύγκρισης, η τιμή αυτή βρέθηκε στα πλαίσια βιβλιογραφικών τιμών που αφορούν προσρόφηση ουρανίου σε διάφορους τύπους αργιλοπυρηνικών ορυκτών [Oiguin et al., 1997; Arnold et al., 1998; Thompson et al., 1998; Payne et al., 1998].

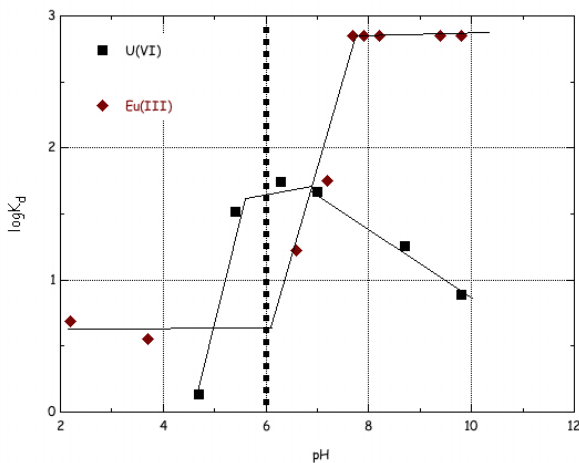
Αντίθετα, η προσρόφηση του ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά (σε σχέση με το ουράνιο) κυρίως σε αλκαλικές τιμές pH, και αυτό λόγω της διαφορετικής χημικής συμπεριφοράς των δύο μεταλλοϊόντων σε υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στα Σχήματα 4.43-4.46, σε υψηλές τιμές pH δεν παρατηρείται μείωση της προσρόφησης ευρωπίου (γεγονός που παρατηρείται στην περίπτωση του ουρανίου) και το βέλτιστο pH αφαίρεσης του από το πυρηνόξυλο, τον πυρηνάνθρακα, το δουνίτη και το οξείδιο του τιτανίου βρέθηκε να είναι 6,5, 7, 7,5 και 9,5, αντίστοιχα (τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω διαγραμμάτων, παρατίθενται στον Πίνακα 8.8, στο Παράρτημα, σελ. 252).



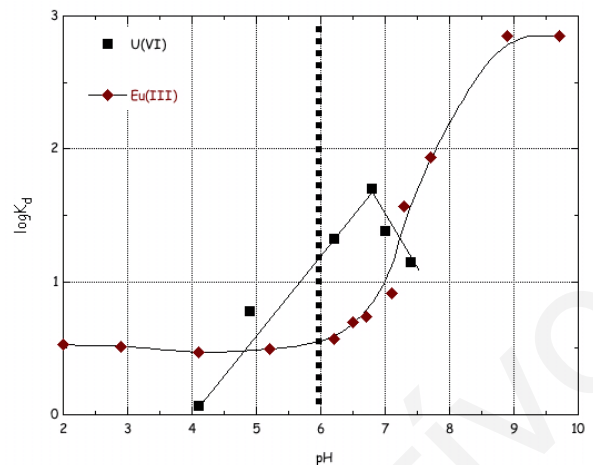
**Σχήμα 4.43:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο ( $m=0,1$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[M]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 4.44:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνάνθρακα ( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[M]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 4.45:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε δουνίτη ( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[M]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 4.46:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε TiO<sub>2</sub> ( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[M]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)

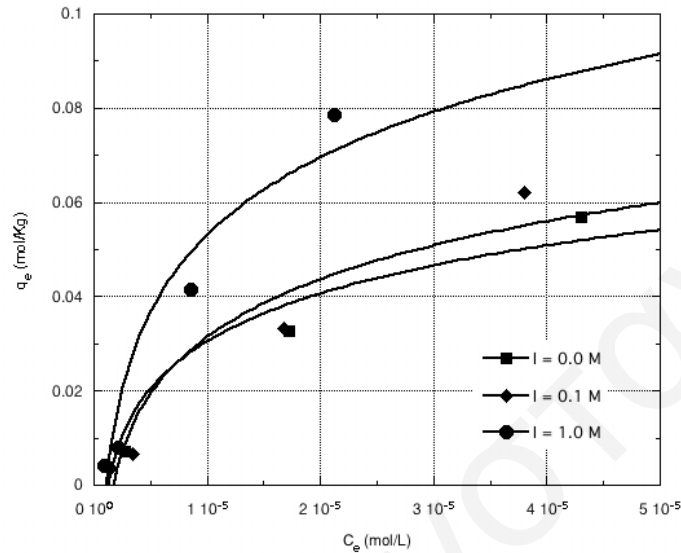
Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, το βέλτιστο pH αφαίρεσης ευρωπίου από διάφορα είδη βιομάζας κυμαίνεται μεταξύ pH 5-7 (Πίνακας 2.3) [Texier et al., 1999; Markai et al., 2003; Diniz and Volesky, 2005]. Επιπρόσθετα, από τις τιμές  $K_d$  σε συγκεκριμένο pH (π.χ. pH 6), φαίνεται ότι η χημική συγγένεια του ουρανίου με τα υπό μελέτη στερεά είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το ευρώπιο, μέχρι και 3 τάξεις μεγέθους (εξαιρέση αποτελεί το σύστημα Eu-πυρηνάνθρακας).

#### 4.3.1.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου [U(VI)]<sub>0</sub> και ευρωπίου [Eu(III)]<sub>0</sub>

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και ευρωπίου, στην προσρόφησή τους σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα. Η μελέτη αυτή είναι πολύ σημαντική γιατί με προσομοίωσή των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμο Langmuir, γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης του στερεού για τα υπό μελέτη συστήματα ( $q_{max}$ ).

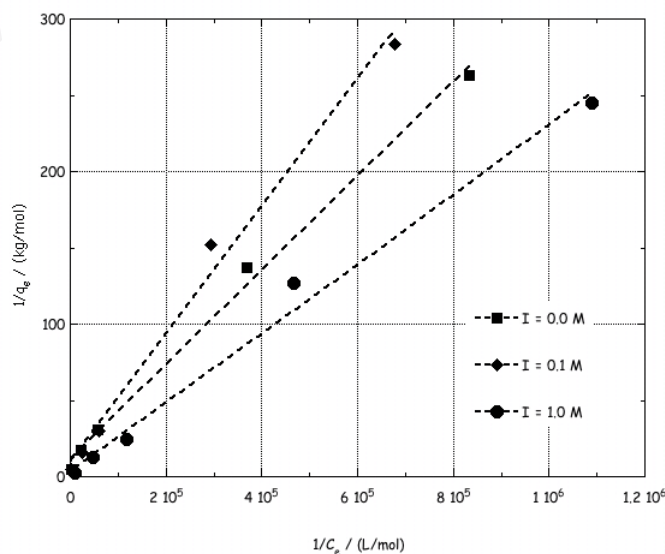
Στο Σχήμα 4.47, δίνεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου στην προσρόφηση του σε πυρηνόξυλο (ισόθερμοι προσρόφησης), σε τρεις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (τα πρωτογενή δεδομένα παρατίθενται στον Πίνακα 8.9 του Παρατήματος). Τα πειραματικά αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η προσροφούμενη ποσότητα ουρανίου αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ουρανίου στο διάλυμα. Συγκρίνοντας τις ισόθερμες αυτές, είναι φανερό ότι η ποσότητα ουρανίου η οποία απομακρύνεται από το διάλυμα σε  $I=1,0$  M είναι σχεδόν διπλάσια από

τις αντίστοιχες ποσότητες σε  $I=0,0$  και  $0,1$  M  $\text{NaClO}_4$ . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό μιας νέας στερεάς φάσης του ουρανίου ( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) η οποία σχηματίζεται κυρίως σε διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ και σε  $\text{pH} \geq 7$  και είναι λιγότερο διαλυτή από το  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , αλλά και στην επίδραση της αυξημένης αλατότητας στην ενεργότητα των ιοντικών ειδών.



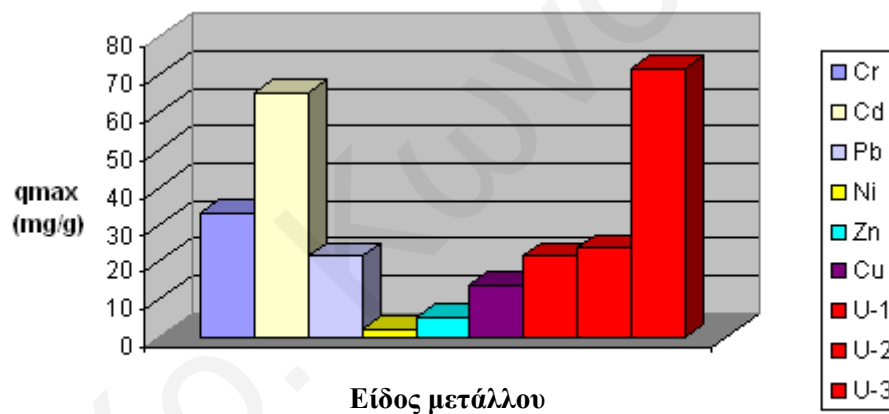
**Σχήμα 4.47:** Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλου  
( $m=0,1$  g,  $V_{\delta/\tau_{05}}=100$  ml,  $\text{pH}=6-7$ ,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0, 0,1, 1$  M  $\text{NaClO}_4$ )

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης και για τις τρεις τιμές ιοντικής ισχύος προσαρμόστηκαν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με την ισόθερμο Langmuir (Σχήμα 4.48). Η προσαρμογή ήταν ικανοποιητική γεγονός που υποδεικνύει ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του πυρηνόξυλου καθορίζεται από τον αριθμό των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του και κυρίως από τις καρβοξυλικές (και μερικώς τις φαινολικές) του ομάδες.



**Σχήμα 4.48:** Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλου

Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του πυρηνόξυλου για ουράνιο, που υπολογίστηκε από την αποτέμνουσα της εξίσωσης Langmuir, υπολογίστηκε μεταξύ 22 και 72 mg U ανά g βιομάζας (0,09-0,3 molU/Kg). Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχες τιμές που αφορούν προσρόφηση άλλων μεταλλοϊόντων στη συγκεκριμένη βιομάζα και οι οποίες υπολογίστηκαν μεταξύ 2,03 και 65,36 mg U/g, ανάλογα με το μεταλλοϊόν (Πίνακας 2.14) [Gharaibeh et al., 1998; Dakiky et al., 2002; Pagnanelli et al., 2002; Pagnanelli et al., 2003; Doyrum and Çelik, 2006; Fiol et al., 2006; Malkoc et al., 2006; Bouzid et al., 2007; Al-Anber and Matouq, 2008]. Επίσης, οι τιμές αυτές είναι αρκετά μεγαλύτερες από αντίστοιχη τιμή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αφορά προσρόφηση ουρανίου σε νεκρές φυτικές ρίζες (0,05 mg/g) [Shawky et al., 2005]. Στο Σχήμα 4.49 δίνονται υπό μορφή ραβδογράμματος οι μεγαλύτερες τιμές  $q_{max}$  που βρέθηκαν για διαφορετικές περιπτώσεις προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο, καθώς επίσης και οι τιμές που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, για σκοπούς σύγκρισης.

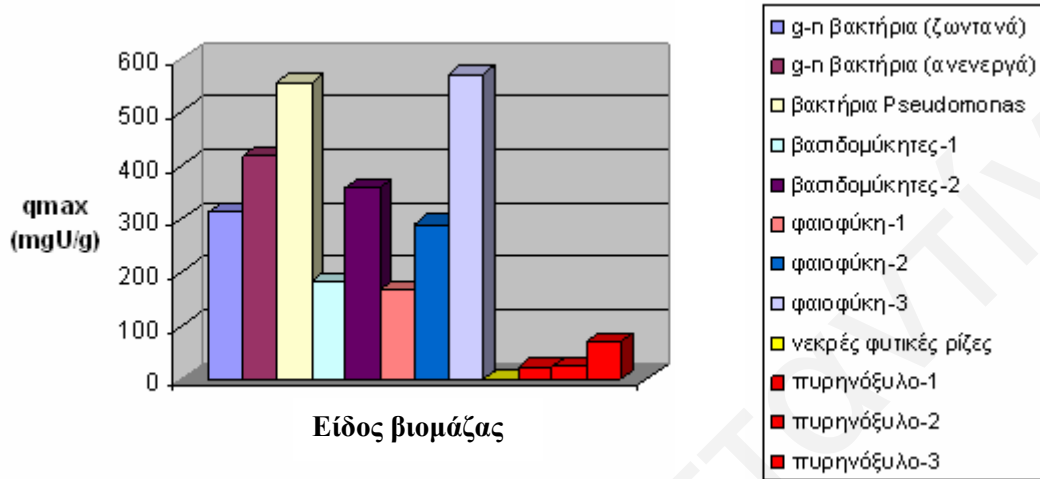


**Σχήμα 4.49:** Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης μεταλλοϊόντων ( $q_{max}$ ) σε πυρηνόξυλο (σχετική βιβλιογραφία στο Κεφάλαιο 2.4.2.2)

Αν και σχετικά ψηλές οι τιμές  $q_{max}$  που προσδιορίστηκαν για το σύστημα πυρηνόξυλο-ουράνιο στα πλαίσια της εργασίας αυτής, βρέθηκαν ότι είναι αρκετά μικρές σε σχέση με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές που αναφέρονται για προσρόφηση ουρανίου σε άλλα είδη βιομάζας (Πίνακας 2.10 & Σχήμα 4.50). Συγκεκριμένα, η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης ουρανίου σε ζωντανή και ανενεργή βιομάζα υπολογίστηκε ίση προς 312 και 416 mgU/g (σε pH 3,5), αντίστοιχα (Πίνακας 2.5) [Sar and D' Souza, 2001]. Επίσης, σε Gram αρνητικό βακτήριο βρέθηκε ίση με 555,5 mg/g (Πίνακας 2.6) [Sar et al., 2004], σε μύκητες 183 και 359 mg/g (Πίνακας 2.7) [Genç et al., 2003] και σε φύκη 167 – 571 mg/g, ανάλογα με το pH του διαλύματος (Πίνακας 2.8) [Yang and Volesky, 1999]. Παρόλα αυτά το πυρηνόξυλο, λόγω της αφθονίας του, του χαμηλού του κόστους, της ανθεκτικότητάς

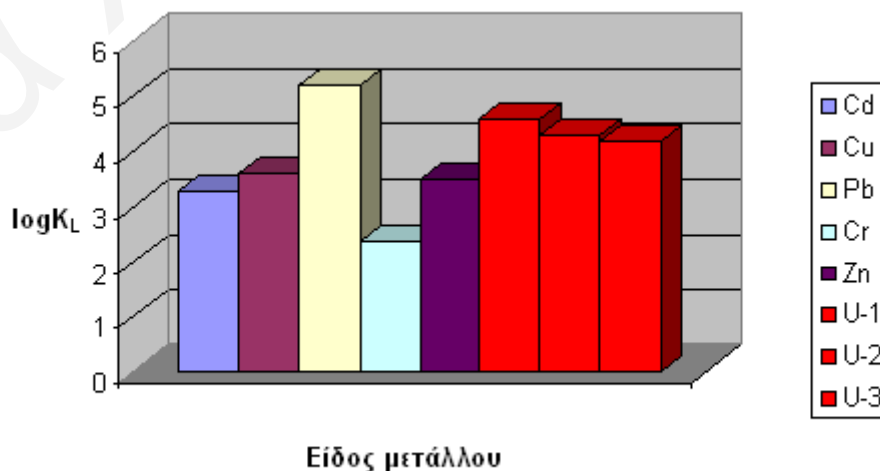


του στην τοξικότητα και λόγω της εύκολης τελικής απόθεσής του, πλεονεκτεί έναντι της ζωντανής βιομάζας, η οποία είναι ακριβή, ευαίσθητη στην τοξικότητα και απαιτείται διαρκής παροχή ενέργειας και συντήρηση κατά την προσρόφηση. Για τους πιο πάνω λόγους προτείνεται η χρήση του πυρηνόξυλου ως βιοπροσροφητή μεταλλοϊόντων.

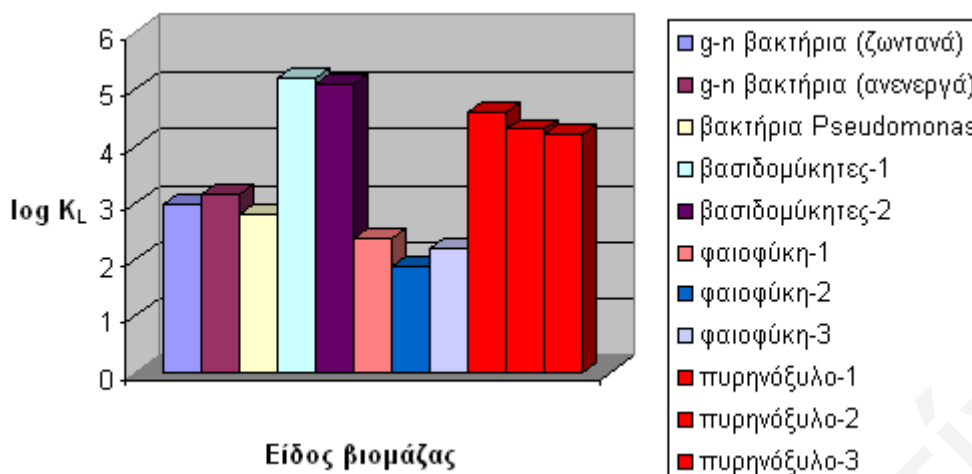


**Σχήμα 4.50:** Τιμές μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου ( $q_{\max}$ ) σε διάφορα είδη βιομάζας (σχετική βιβλιογραφία στο Κεφάλαιο 2.3.2.4)

Από τις ισόθερμους προσρόφησης υπολογίστηκε η θερμοδυναμική σταθερά Langmuir, για το σύστημα πυρηνόξυλο-ουράνιο, ο λογάριθμος της οποίας βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 4,2 και 4,6. Οι τιμές αυτές είναι στα πλαίσια αντίστοιχων τιμών που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και αφορούν τόσο στην προσρόφηση διαφόρων μεταλλοϊόντων στη συγκεκριμένη βιομάζα (Πίνακας 2.14 & Σχήμα 4.51), όσο και στην προσρόφηση ουρανίου σε άλλα είδη βιομάζας (Πίνακες 2.5-2.8 & Σχήμα 4.52).

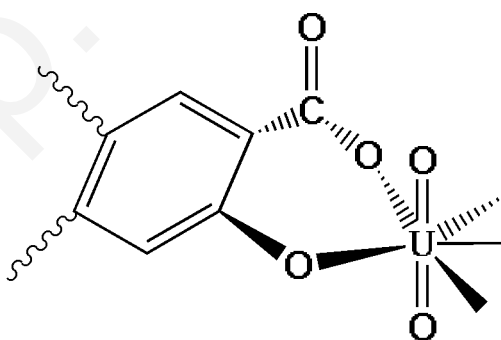


**Σχήμα 4.51:** Τιμές θερμοδυναμικής σταθεράς Langmuir προσρόφησης μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο (σχετική βιβλιογραφία στο Κεφάλαιο 2.4.2.2)



**Σχήμα 4.52:** Τιμές θερμοδυναμικής σταθεράς Langmuir προσρόφησης ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας (σχετική βιβλιογραφία στο Κεφάλαιο 2.3.2.4)

Όσον αφορά στον τρόπο δέσμευσης του ουρανίου από τα ενεργά κέντρα του πυρηνόξυλου, έγινε σύγκριση του αριθμού των ενεργών κέντρων που υπάρχουν στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου, ο οποίος υπολογίστηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση αμμωνίας (0,59 mmol NH<sub>3</sub> ανά g προσροφητή), με το ποσό του ουρανίου που προσροφήθηκε ανά γραμμάριο προσροφητή (0,3 mmol U(VI)), η οποία έδειξε ότι στις βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης ουρανίου με πυρηνόξυλο, σε κάθε άτομο ουρανίου αντιστοιχούν δύο ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προσροφητή. Μια πιθανή δομή δέσμευσης του ουρανίου στο πυρηνόξυλο δίνεται στο Σχήμα 4.53.



**Σχήμα 4.53:** Πιθανή δομή δέσμευσης ουρανίου στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου

Για σκοπούς σύγκρισης, τα πειράματα επαναλήφθηκαν και στις περιπτώσεις προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου σε δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα με τις αντίστοιχες ισόθερμες για τα συστήματα αυτά, να παρατίθενται στο Παράρτημα (Σχήματα 8.44 – 8.55). Στον Πίνακα 4.9, συνοψίζονται τόσο τα αποτελέσματα τα οποία έχουν προκύψει από προσαρμογή σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο (OC), όσο και τα αντίστοιχα δεδομένα της προσρόφησης ουρανίου και

ευρωπαϊού στα στερεά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Όπως φαίνεται για το πυρηνόξυλο υπολογίσθηκε η μεγαλύτερη τιμή μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ουρανίου και ευρωπαϊού γεγονός που καθιστά τη συγκεκριμένη βιομάζα ελκυστική για πρακτικές εφαρμογές και τεχνολογίες απορρύπανσης.

Η αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη έδειξε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις παραμέτρους Langmuir των διαλυμάτων με διαφορετική αλατότητα (Σχήμα 8.47 & Πίνακας 8.11). Για το λόγο αυτό, υπολογίσθηκε ο μέσος όρος των παραμέτρων Langmuir, οι τιμές των οποίων δίνονται επίσης στον Πίνακα 4.9.

Όσον αφορά την προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα, τα πειραματικά αποτελέσματα έδωσαν καλύτερες τιμές βαθμού συσχέτισης με την ισόθερμο Freundlich (εξίσωση 2.3), η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή επιφανειών που παρουσιάζουν ετερογένεια. Οι σταθερές Freundlich,  $1/n$  και  $\log K_F$ , βρέθηκαν να ισούνται στη συγκεκριμένη περίπτωση με 0,8 και 4,1, αντίστοιχα (για διαλύματα με ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO<sub>4</sub>).

**Πίνακας 4.9:** Σταθερές Langmuir προσρόφησης U και Eu σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και TiO<sub>2</sub>

	U-OC	Eu-OC	U-Δουνίτης	Eu-Δουνίτης	U-TiO <sub>2</sub>	Eu-TiO <sub>2</sub>
<b>q<sub>max</sub> (mol/Kg)</b>	0,09-0,3	0,07	0,07	0,05	0,08	0,04
<b>logK<sub>L</sub></b>	4,2-4,6	4,7	6,4	5,5	5,4	6,4

\*Οι τιμές για το οξείδιο του τιτανίου αφορούν διαλύματα με ιοντική ισχύ 0,1 M

\*\* Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων, παρουσιάζονται στο Παράρτημα, στους Πίνακες 8.9-8.15

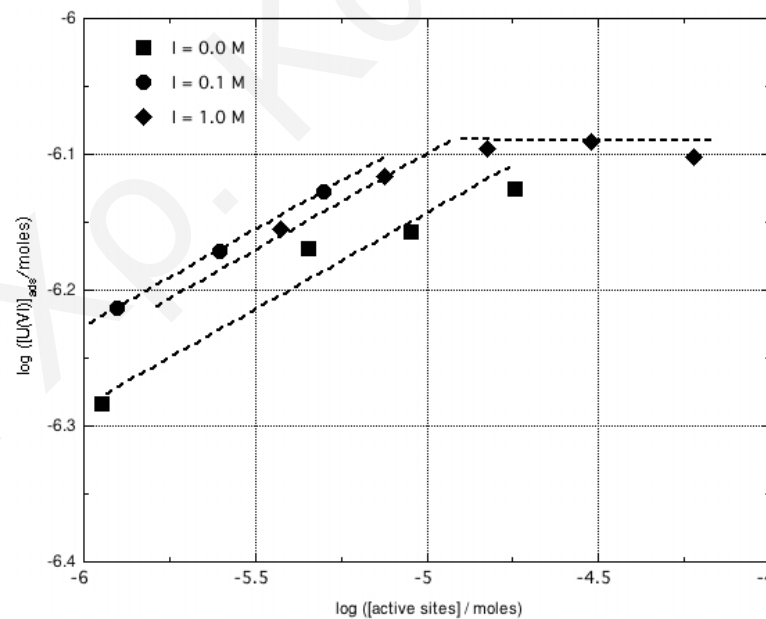
#### 4.3.1.3 Επίδραση μάζας του προσροφητή [m<sub>προσροφητή</sub>]

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, γίνεται παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή, στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπαϊού στα υπό μελέτη στερεά της παρούσας εργασίας. Η αρχική συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων στα πειράματα αυτά ήταν σταθερή, ενώ η ποσότητα του στερεού μεταβαλλόταν από 0,0005 g έως 0,2 g. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα μετά τη διαδικασία της προσρόφησης, γινόταν φωτομετρικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με τη χρήση της φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων, συνοψίζονται στους Πίνακες 8.16-8.22 στο Παράρτημα.

Στο Σχήμα 4.54 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης της μάζας του πυρηνόξυλου στην προσρόφηση ουρανίου στη βιομάζα αυτή. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η προσροφούμενη ποσότητα ουρανίου σε λογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση του αριθμού των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων του πυρηνόξυλου (active sites), επίσης σε λογαριθμική κλίμακα. Ο διαθέσιμος αριθμός των ενεργών κέντρων του πυρηνόξυλου, δηλαδή ο άξονας  $x$ , υπολογίστηκε βάσει της μέγιστης ποσότητας ουρανίου που προσροφεί το πυρηνόξυλο και συγκεκριμένα του  $q_{\max}$ , που υπολογίστηκε από την ισόθερμο Langmuir. Ο αριθμός αυτός δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{active sites} = m(Kg) \cdot q_{\max} \left( \frac{\text{mol}}{Kg} \right) \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

Στο Σχήμα 4.54 φαίνεται καθαρά ότι αύξηση της μάζας του προσροφητή, οδηγεί σε γραμμική αύξηση της προσρόφησης του ουρανίου, γεγονός που υποδηλώνει τη δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Ακόμα, οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα διαλύματα διαφορετικής αλατότητας είναι παράλληλες υποδεικνύοντας ότι και στις τρεις περιπτώσεις ακολουθείται ο ίδιος μηχανισμός προσρόφησης.

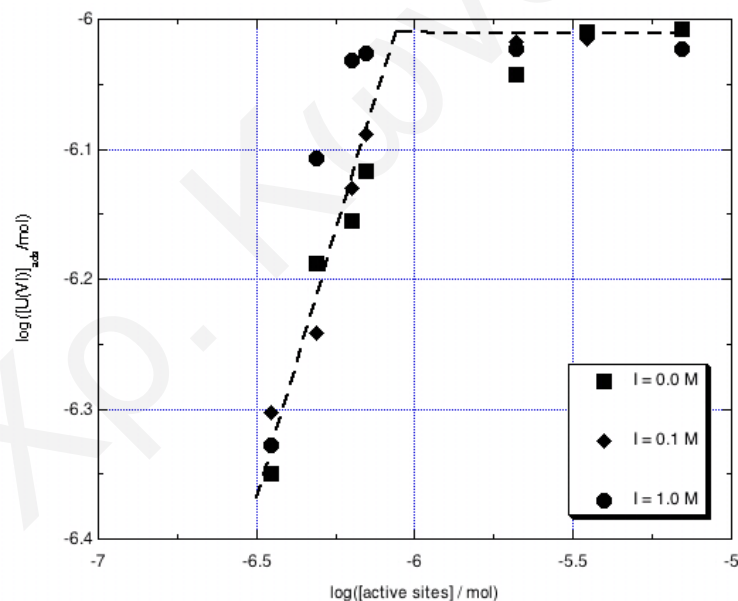


**Σχήμα 4.54:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο ( $[U(VI)]_0 = 10^{-5}$  M,  $V_{\delta/\tau_0} = 100$  ml,  $T = 25$  °C,  $t = 3$  μέρες,  $pH = 6-7$ ,  $I = 0, 0.1, 1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα πειράματα επίδρασης της μάζας του δουνίτη, του οξειδίου του τιτανίου και της αλουμίνας, στην προσρόφηση ουρανίου στα στερεά αυτά. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση της προσροφούμενης

ποσότητας μεταλλοϊόντος με αύξηση της μάζας του προσροφητή, μέχρι ενός σημείου όπου παρατηρείται πλατό. Η παρουσία πλατό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση έχει φτάσει σε οριακή τιμή λόγω ποσοτικής δέσμευσης του ουρανίου στα στερεά αυτά.

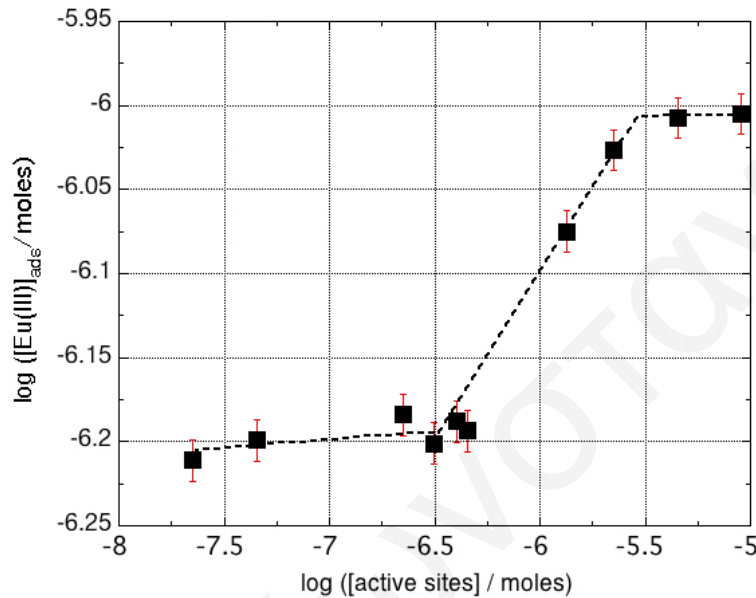
Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη (Σχήμα 4.55), πλήρης κάλυψη της επιφάνειάς του βρέθηκε να επέρχεται όταν το ποσό του προσροφούμενου ουρανίου, είναι σχεδόν ίσο με το ποσό των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων της επιφάνειας του δουνίτη. Με άλλα λόγια, η κλίση της ευθείας βρέθηκε να ισούται με 1, γεγονός που υποδεικνύει ένα και μόνο τρόπο δέσμευσης του ουρανίου στο στερεό αυτό και δημιουργία συμπλόκων 1:1. Παράλληλα, η περιορισμένη επίδραση της ιοντικής ισχύος στη δραστηριότητα της προσρόφησης ουρανίου στο εν λόγω στερεό, είναι χαρακτηριστικό της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα αντίστοιχα διαγράμματα στις περιπτώσεις του οξειδίου του τιτανίου και της αλουμίνιας, παρατίθενται στο Παράρτημα στα Σχήματα 8.56 και 8.57, αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.55:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη ( $[\text{U(VI)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $V_{\delta/\tau_0} = 100 \text{ ml}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ μέρες}$ ,  $\text{pH} = 6-7$ ,  $I = 0, 0.1, 1 \text{ M NaClO}_4$ )

Όσον αφορά στη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή, στην προσρόφηση ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά, παρόμοια συμπεριφορά με το ουράνιο παρατηρήθηκε μόνο στην περίπτωση προσρόφησης του σε οξείδιο του τιτανίου (Παράρτημα, Σχήμα 8.58). Στην περίπτωση προσρόφησης του σε πυρηνόξυλο, παρατηρήθηκε σχεδόν 100% προσρόφηση ευρωπίου σε όλες το εύρος των τιμών του στερεού που μελετήθηκαν (Παράρτημα, Σχήμα 8.59), ενώ στην περίπτωση προσρόφησης του σε δουνίτη (Σχήμα

4.56) παρατηρήθηκαν δύο ευθείες, με αλλαγή κλίσης, μέχρι το σημείο πλήρους κορεσμού, με εμφάνιση πλατό. Το γεγονός αυτό πιθανώς να υποδεικνύει δύο διαφορετικούς τρόπους δέσμευσης του ευρωπαϊού στο στερεό αυτό και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας χρονικά αναλυόμενου φθορισμού που έχουν συζητηθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, πολύ πιθανόν αυτό να οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας.



**Σχήμα 4.56:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε δουνίτη ( $[\text{Eu(III)}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 100 \text{ ml}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \text{ } \mu\text{eres}$ ,  $\text{pH} = 6-7$ ,  $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$ )

#### 4.3.1.4 Επίδραση θερμοκρασίας (T)

Στα πλαίσια της μελέτης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων που καθορίζουν την προσρόφηση ουρανίου και ευρωπαϊού σε επιφάνειες στερεών, μελετήθηκε και η επίδραση της θερμοκρασίας για να εκτιμηθούν οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές της προσρόφησης, ενθαλπία ( $\Delta H^\circ$ ), εντροπία ( $\Delta S^\circ$ ), και ελεύθερη ενέργεια Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών σταθερών έγινε βάσει των εξισώσεων 4.4, 4.5 και 4.6:

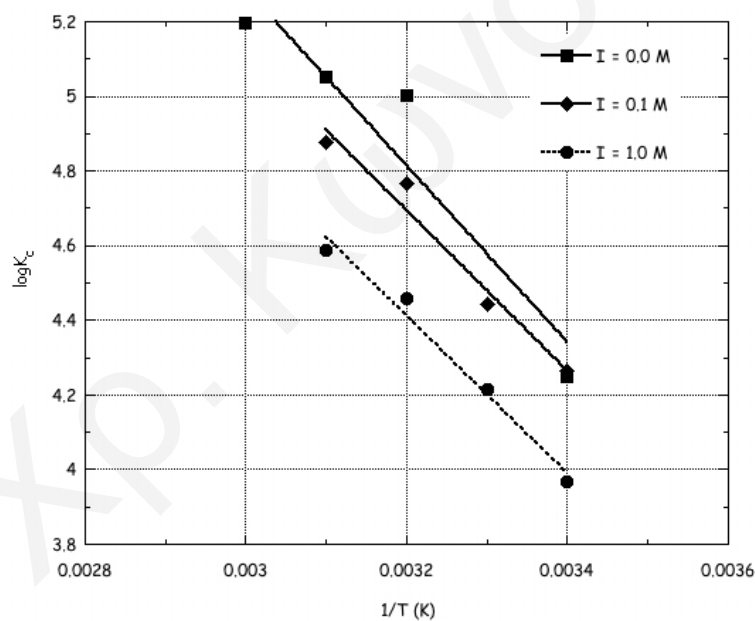
$$\log K_C = \frac{\Delta S^\circ}{2,303 \cdot R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (\text{Εξίσωση 4.4})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Εξίσωση 4.5})$$

$$K_C = \frac{C_{ads}}{C_e \cdot [\equiv S - OH]_{free}} \quad (\text{Εξίσωση 4.6})$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία σε Kelvin,  $R$  η σταθερά αερίων ( $8,314 \text{ J/K.mole}$ ),  $K_c$  η πειραματική σταθερά ισορροπίας (εξίσωση 4.6),  $C_{ads}$  η συγκέντρωση  $U(VI)$  και  $Eu(III)$  αντίστοιχα, που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού,  $C_e$  η συγκέντρωση ισορροπίας του ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη διαλύματα και  $[≡S-OH]_{free}$  είναι οι θέσεις δέσμευσης των στερεών που παραμένουν ελεύθερες μετά την προσρόφηση του ουρανίου και του ευρωπίου, αντίστοιχα.

Οι θερμοδυναμικές σταθερές  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  λήφθηκαν από την κλίση και την αποτέμνουσα αντίστοιχα, των γραφημάτων  $\log K_c = f(1/T)$ . Στο Σχήμα 4.57 δίνεται ενδεικτικά το γράφημα του λογαρίθμου της πειραματικής σταθεράς ισορροπίας ως προς τη θερμοκρασία ( $1/T$ ), της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο, σε τρεις ιοντικές ισχύες. Τα πρωτογενή δεδομένα του εν λόγω γραφήματος καθώς και τα γραφήματα και τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα των υπολοίπων συστημάτων, παρατίθενται στο Παράρτημα στους Πίνακες 8.23-8.27 και στα Σχήματα 8.60-8.63.



**Σχήμα 4.57:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο ( $[U(VI)]_0=10^{-5} \text{ M}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100 \text{ ml}$ ,  $m=0,1 \text{ g}$ ,  $t=3 \text{ μέρες}$ ,  $pH=6-7$ ,  $I= 0,0, 0,1, 1,0 \text{ M NaClO}_4$ )

Στον Πίνακα 4.10, δίνονται συνοπτικά οι τιμές των θερμοδυναμικών σταθερών  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ , των συστημάτων που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Είναι εμφανές ότι, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις θερμοδυναμικές σταθερές των διαλυμάτων με διαφορετική αλατότητα, γεγονός που υποδεικνύει ότι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο και σε αλουμίνα, αντίστοιχα, είναι παρόμοιες και σχετίζονται με σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Επίσης, στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη, λόγω του ότι στη μελέτη των άλλων

παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση παρατηρήθηκε ότι η αλατότητα δεν επηρεάζει σημαντικά το μηχανισμό προσρόφησης του ουρανίου στο εν λόγω στερεό, λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών και των τριών ιοντικών ισχύων. Επιπρόσθετα, τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια βρέθηκε να παρουσιάζει το σύστημα ουρανίου-δουνίτη.

**Πίνακας 4.10:** Θερμοδυναμικοί παράμετροι της προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα

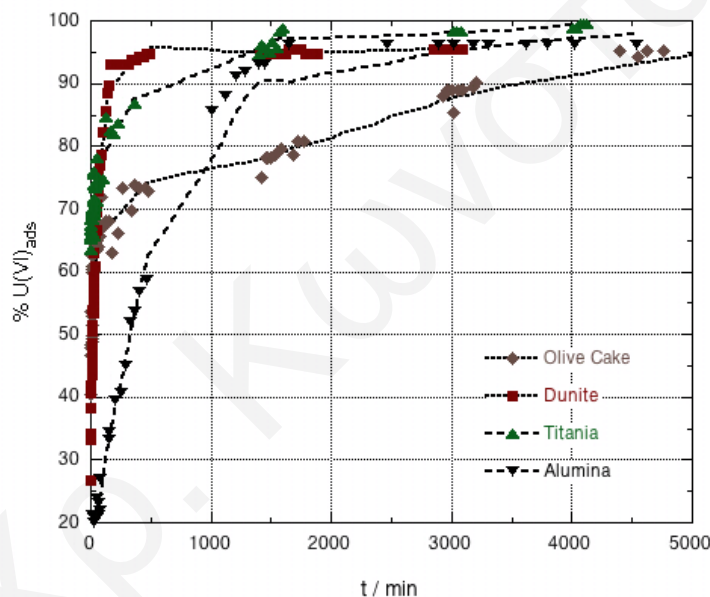
	$\log K_C$ (25°C)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/Kmol)	$\Delta G^0$ (KJ/mol)					
				298K	303K	313K	323K	333K	343K
<b>U-OC (0,0 M)</b>	4,2	51	253	-24,9	26,1	-28,7	-31,2	-33,7	-36,3
<b>U-OC (0,1 M)</b>	4,3	46	237	-24,5	25,7	-28,1	-30,4	-32,8	-35,2
<b>U-OC (1,0 M)</b>	4,0	45	227	-23,0	-24,1	-26,4	-28,6	-30,9	-33,2
<b>Eu-OC</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>U-δουνίτης</b>	5,8	42	250	-32,8	-34,1	-36,6	-39,1	-41,2	-44,1
<b>Eu-δουνίτης</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>U-TiO<sub>2</sub></b>	4,6	98	411	-24,6	-26,7	-30,8	-34,9	-39,0	-43,1
<b>Eu-TiO<sub>2</sub></b>	5,2	109	460	-27,8	-30,1	-34,7	-39,3	-43,9	-48,5
<b>U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,0M)</b>	5,2	118	495	-29,8	-32,3	-37,2	-42,2	-47,1	-52,1
<b>U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 M)</b>	4,2	94	397	-24,0	-26,0	-30,0	-34,0	-37,9	-41,9
<b>U-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,0 M)</b>	4,0	86	363	-22,6	-24,4	-28,1	-31,7	-35,3	-39,0
<b>Eu- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Παρά τις θετικές τιμές του ενθαλπικού παράγοντα σε όλες τις περιπτώσεις, η προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα βρέθηκε να είναι αυθόρμητη διαδικασία ( $\Delta G$  μειώνεται με αύξηση της  $T$ ), με τον εντροπικό παράγοντα να καθορίζει τις προσροφήσεις. Η σχετικά μεγάλη και θετική τιμή του εντροπικού παράγοντα οφείλεται στην αφυδάτωση των μεταλλοϊόντων λόγω της προσρόφησης τους στα διάφορα στερεά. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην προσρόφηση ουρανίου σε σύνθετους οργανικούς/άνοργανους προσροφητές και σε ζεόλιθους [Donat and Aytas, 2005; Kilincarslan and Akyil, 2005] καθώς επίσης και στην προσρόφηση χαλκού και χρωμίου σε πυρηνόξυλο [Bouzid et al., 2007; Malkoc et al., 2006].



4.3.1.5 Επίδραση χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή  $t_{\text{επαφής}}$ 

Πριν από κάθε πείραμα προσρόφησης είναι σημαντικό να γίνεται μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, για να βρεθεί ο ελάχιστος χρόνος επαφής μεταξύ διαλύματος και προσροφητή που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία. Ως εκ τούτου, στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση ουρανίου και ευρωπαϊίου αντίστοιχα, στα στερεά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η ποσότητα του στερεού που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν σταθερή και ίση με 0,1 g (σε διάλυμα όγκου 200 ml) και η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων ίση με  $1 \times 10^{-5}$  M. Στο Σχήμα 4.58 δίνεται το γράφημα της επί τις % προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξειδίο του τιτανίου, ως συνάρτηση του χρόνου. Τα δεδομένα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στους Πίνακες 8.28-8.31, στο Παράρτημα.

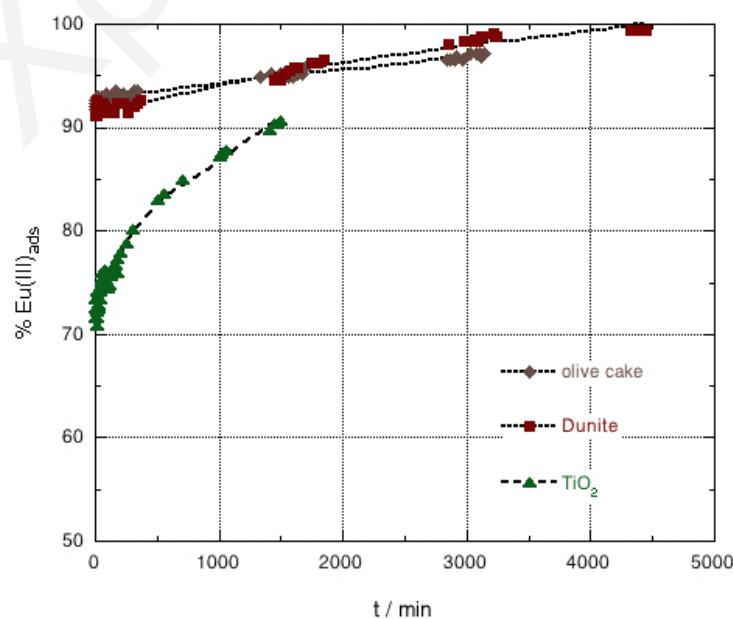


**Σχήμα 4.58:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη,  $\text{TiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{U(VI)}]_0 = 10^{-5}$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 100$  ml,  $m = 0,1$  g,  $\text{pH} = 6-7$ ,  $I = 0,1$  M  $\text{NaClO}_4$ ,  $T = 25^\circ$  C)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.58, η προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία και η αποκατάσταση της ισορροπίας επέρχεται μετά την πάροδο 3 ωρών. Πιο αργές διαδικασίες βρέθηκαν να είναι οι προσροφήσεις ουρανίου σε οξειδίο του τιτανίου και αλουμίνα με την ισορροπία να επέρχεται μετά από 24 ώρες. Όσον αφορά στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνόξυλο η αποκατάσταση της ισορροπίας βρέθηκε ότι επέρχεται μετά την πάροδο 70 ωρών. Επομένως, για την ύπαρξη πλήρους ισορροπίας στα συστήματα που μελετήθηκαν, ο χρόνος επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αποφασίστηκε να είναι τρεις ημέρες.

Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει την επίδραση του χρόνου επαφής, στην προσρόφηση ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας και σε ανόργανα στερεά, καθώς επίσης και στην προσρόφηση άλλων μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο. Γενικά, βρέθηκε ότι η προσρόφηση ουρανίου σε διάφορα είδη βιομάζας είναι πολύ γρήγορη διαδικασία, με την ισορροπία του συστήματος να επέρχεται μετά την πάροδο λίγων ωρών (Πίνακας 2.4) [González-Múnoz et al., 1997; Yang and Volesky, 1999; Sar et al., 2004; Peng-Fu et al., 2004; Shawky et al., 2005]. Πιο αργή βρέθηκε να είναι η προσρόφηση ουρανίου σε λειχήνες, με την ισορροπία να επέρχεται μετά από 24 ώρες [Haas et al., 1998]. Όσον αφορά στη προσρόφηση ουρανίου σε επιφάνειες στερεών, ο ελάχιστος χρόνος επαφής μεταξύ ουρανίου και οξειδίου του τιτανίου και ουρανίου και οξειδίου του πυριτίου, βρέθηκε να είναι 3 [Zhiyun et al., 2004] και 36 ώρες [Hongxia and Zuyi, 2002], αντίστοιχα. Μετά την πάροδο λίγων ωρών, βρέθηκε να επέρχεται και η ισορροπία στις προσροφήσεις διαφόρων μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο (Πίνακας 2.16) [Dakiky et al., 2002; Pagnanelli et al., 2002; Fiol et al., 2006; Bouzid et al., 2007]. Ο πιθανός λόγος που το γεγονός αυτό δεν συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, είναι ο διαφορετικός τρόπος επεξεργασίας του πυρηνόξυλου σε κάθε περίπτωση.

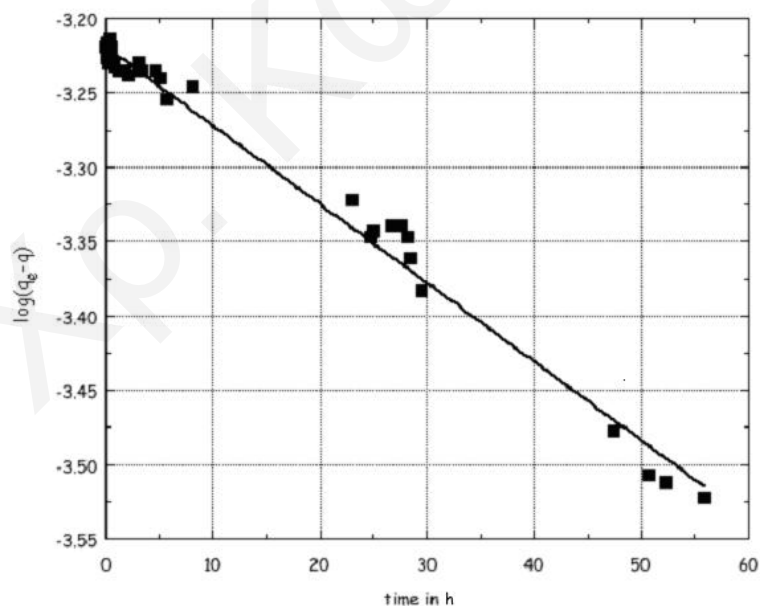
Οι διαδικασίες προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο και δουνίτη (Σχήμα 4.59), βρέθηκαν να είναι σχετικά γρήγορες, με την προσρόφηση να είναι 90%, στα πρώτα λεπτά της προσρόφησης. Στην περίπτωση προσρόφησης σε οξείδιο του τιτανίου, 90% προσρόφηση επιτυγχάνεται μετά την πάροδο 24 ωρών (πρωτογενή δεδομένα στους Πίνακες 8.32-8.34).



**Σχήμα 4.59:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και TiO<sub>2</sub> ([Eu(III)]<sub>0</sub>=10<sup>-5</sup> M, V<sub>δ/τοξ</sub>=100 ml, m=0,1 g, pH=6-7, I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, T=25° C)

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, είναι σημαντική στις περιπτώσεις που η προσρόφηση χρησιμοποιείται σε τεχνολογίες απορρύπανσης επιβαρυμένων συστημάτων με βαρέα μέταλλα και αυτό γιατί μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός με τον οποίο τα μέταλλα αυτά απομακρύνονται από το διάλυμα.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, προσομοιώθηκαν με πρώτης τάξης κινητική και συγκεκριμένα με την κινητική κατά Lagergen, η εξίσωση της οποίας δόθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (εξίσωση 2.23, σελ. 63). Η κινητική κατά Lagergen χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία για ερμηνεία της κινητικής της προσρόφησης [Galiatsatou et al., 2002; Metaxas et al., 2003]. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, η κινητική σταθερά  $k_{ad}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) της προσρόφησης για κάθε σύστημα που μελετήθηκε, υπολογίζεται από την κλίση του γραφήματος  $\log(q_e - q) = f(t)$ , όπου  $q$  η προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος (moles/Kg) και  $q_e$  η προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος στην κατάσταση ισορροπίας (moles/Kg). Ενδεικτικά στο Σχήμα 4.60, δίνεται το γράφημα προσομοίωσης κατά Lagergen, της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο.



**Σχήμα 4.60:** Κινητική κατά Lagergen της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο

Οι κινητικές σταθερές ( $k_{ad}$ ) της προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά της παρούσας εργασίας, που υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των εν λόγω γραφημάτων, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.11. Είναι φανερό, ότι το σύστημα ουρανίου-δουνίτη παρουσιάζει τη μεγαλύτερη κινητική σταθερά (σε  $\text{min}^{-1}$ ), ενώ τη μικρότερη το σύστημα ουρανίου-πυρηνόξυλου, επιβεβαιώνοντας τα προηγούμενα αποτελέσματα.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα η τιμή που βρέθηκε για το σύστημα ουράνιο-πυρηνόξυλο (σε  $\text{min}^{-1}$ ) είναι αρκετά μικρότερη από αντίστοιχη τιμή που αφορά προσρόφηση χρωμίου σε πυρηνόξυλο [Dakiky et al., 2002].

**Πίνακας 4.11:** Κινητικές σταθερές  $k_{ad}$  της προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα

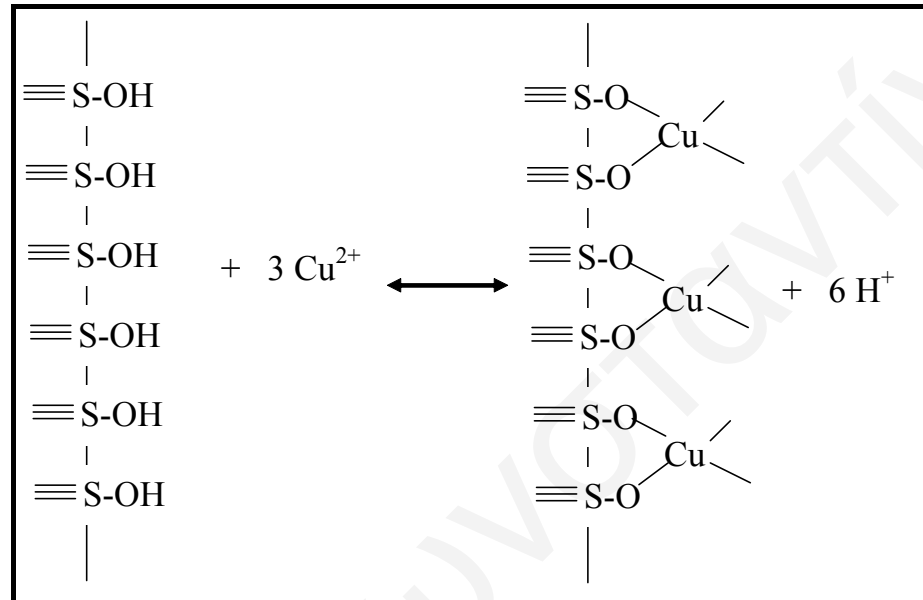
<b>Σύμπλοκα</b>	<b>U-πυρηνόξυλο</b>	<b>U-Δουνίτης</b>	<b>U-TiO<sub>2</sub></b>
<b><math>k_{ad}</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	$3,8 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
<b>Σύμπλοκα</b>	<b>Eu-πυρηνόξυλο</b>	<b>Eu-Δουνίτης</b>	<b>Eu-TiO<sub>2</sub></b>
<b><math>k_{ad}</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	$6,9 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-3}$

#### 4.3.2 Μελέτη Αξιολόγησης Ποτενσιομετρικών Δεδομένων

Η προσρόφηση μεταλλοϊόντων χαλκού (Cu(II)), ευρωπίου (Eu(III)) και ουρανίου (U(VI)), σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου μελετήθηκε και ποτενσιομετρικά. Οι μετρήσεις ήταν άμεσες για το χαλκό, ενώ έμμεσες μέσω αντιδράσεων ανταγωνισμού, για το ευρώπιο και το ουράνιο. Η αξιολόγηση των ποτενσιομετρικών δεδομένων προσρόφησης, διεξάχθηκε βάσει ενός εμπειρικού μοντέλου, το οποίο εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στη μελέτη αυτή και είναι συνδυασμός του μοντέλου εξουδετέρωσης φορτίου (Charge Neutralization Model) και του μοντέλου διακριτού υποκαταστάτη (Scatchard Model). Η επιλογή του μοντέλου αυτού για επεξεργασία των αποτελεσμάτων, βασίστηκε στο γεγονός ότι είναι σχετικά απλό, δεν απαιτεί πολλές παραμέτρους προσομοίωσης και δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για δεδομένα τα οποία λήφθηκαν σε σταθερό pH και σε συστήματα στα οποία υπάρχει μόνο ένα είδος μεταλλοϊόντος κυρίαρχο στο διάλυμα.

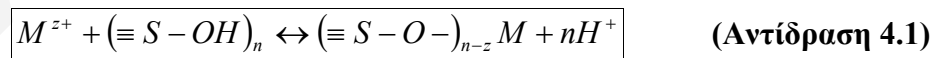
Βασική παραδοχή του εμπειρικού μοντέλου, που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, είναι ότι η προσρόφηση ενός μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια ενός στερεού, θεωρείται ως μια διαδικασία εξουδετέρωσης του φορτίου του μεταλλοϊόντος από τις ενεργές ομάδες της επιφάνειας. Έτσι, π.χ. το Eu(III) όταν δεσμεύεται, θα καταλαμβάνει τρεις θέσεις στην επιφάνεια των στερεών, ενώ ο Cu(II) δύο θέσεις. Η παραδοχή αυτή είναι βάσιμη, επειδή τόσο οι καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι οι κυριότερες ομάδες που φαίνεται ότι συμμετέχουν στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε πυρηνόξυλο και πυρηνάνθρακα, όσο και οι υδροξυλομάδες που συμμετέχουν στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου, παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς τα βαρέα μεταλλοϊόντα από ότι το υπερχλωρικό, το οποίο

χρησιμοποιήθηκε ως υποστρωματικός ηλεκτρολύτης στα πειράματα προσρόφησης. Έτσι σύμφωνα με τα πιο πάνω, η προσρόφηση χαλκού στην επιφάνεια ενός στερεού θα μπορούσε να περιγραφεί σχηματικά σύμφωνα με το Σχήμα 4.61. Από το σχήμα φαίνεται ότι για τη συμπλοκοποίηση ενός ιόντος δισθενούς χαλκού στην επιφάνεια του υποστρώματος, απαιτούνται δύο δραστικές ομάδες της επιφάνειας του στερεού.



Σχήμα 4.61: Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης χαλκού σε επιφάνεια στερεού σύμφωνα με το εμπειρικό μοντέλο

Η αντίδραση μεταξύ ενός μεταλλοϊόντος και των αντίστοιχων δραστικών ομάδων της επιφάνειας των στερεών, που είναι απαραίτητες για το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων είναι:



Βάσει της αντίδρασης 4.1, η αντίστοιχη σταθερά ισορροπίας ορίζεται ως ακολούθως:

$$K = \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-z} M] \cdot [H^+]^n}{[M^{z+}] \cdot [(\equiv S - OH)_n]} \quad (\text{Εξίσωση 4.7})$$

Για σταθερό pH (pH=6), η εξίσωση 4.7 μπορεί να αναγραφεί υπό τη μορφή της εξίσωσης 4.8:

$$\beta^* = \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-z} M]}{[M^{z+}] \cdot [(\equiv S - OH)_n]} \quad (\text{Εξίσωση 4.8})$$

όπου,  $[(\equiv S - O^-)_{n-z}M]$  η συγκέντρωση του προσροφημένου μεταλλοϊόντος,  $[M^{Z+}]$  η συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος και  $[(\equiv S - OH)_n]$  η ελεύθερη συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του στερεού που παραμένουν διαθέσιμα για προσρόφηση. Γνωρίζοντας λοιπόν τους όρους αυτούς, μπορεί να προσδιοριστεί η σταθερά σχηματισμού των συμπλόκων που σχηματίζονται, από την προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε επιφάνειες διαφόρων στερεών.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος  $[M^{Z+}]$ , προσδιορίστηκε ποτενσιομετρικά, με τη χρήση του εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού. Η συγκέντρωση του προσροφημένου μεταλλοϊόντος  $[(\equiv S - O^-)_{n-z}M]$  προσδιορίστηκε έμμεσα, μέσω της εξίσωσης 4.9, όπου ο όρος  $[M^{Z+}]_{tot}$  αντιστοιχεί στην ολική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος και είναι γνωστός και ο όρος  $[M^{Z+}]$  στη συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος που όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, προσδιορίζεται ποτενσιομετρικά.

$$[(\equiv S - O^-)_{n-z}M] = [M^{Z+}]_{tot} - [M^{Z+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.9})$$

Η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων των στερεών που παραμένουν διαθέσιμα για προσρόφηση  $[(\equiv S - OH)_n]$ , ισούται με τη διαφορά της συγκέντρωσης του προσροφημένου μεταλλοϊόντος από την ολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων των στερεών, σύμφωνα με την εξίσωση 4.10:

$$[(\equiv S - OH)_n] = [(\equiv S - OH)_n]_{tot} - [(\equiv S - O^-)_{n-z}M] \quad (\text{Εξίσωση 4.10})$$

Στην πιο πάνω εξίσωση το πρόβλημα το οποίο προκύπτει, εστιάζεται στον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων των στερεών και για τον προσδιορισμό αυτό, πρέπει να γίνουν κάποιες προσεγγίσεις. Σύμφωνα με το μοντέλο εξουδετέρωσης φορτίου [Kim and Czerwinski 1996], η ολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων των στερεών συνδέεται με τον όρο PEC (Proton Exchange Capacity), που είναι ο αριθμός των ανταλλάξιμων πρωτονίων και προσδιορίζεται με τιτλοδότηση των στερεών. Πιο συγκεκριμένα, η ολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων των στερεών, σχετίζεται με την ποσότητα του στερεού σε g/L που χρησιμοποιείται, τον αριθμό των ανταλλάξιμων πρωτονίων και το φορτίο του υπό μελέτη μεταλλοϊόντος, σύμφωνα με την εξίσωση 4.11:

$$\boxed{[(\equiv S - OH)_n]_{tot} = \frac{[(\equiv S - OH)_n](PEC)}{z}} \quad (\text{Εξίσωση 4.11})$$

Στην πιο πάνω σχέση, ο όρος  $[(\equiv S - OH)_n](PEC)$  διαιρείται δια του φορτίου του μεταλλοϊόντος, γιατί ο όρος PEC αναφέρεται σε πρωτόνια τα οποία καταλαμβάνουν μια θέση στην επιφάνεια του στερεού, ενώ π.χ. ένα δισθενές μεταλλοϊόν καταλαμβάνει δύο θέσεις της επιφάνειας αυτής. Στα πειράματα προσρόφησης ωστόσο, δεν είναι διαθέσιμες προς συμπλοκοποίηση όλες οι δραστικές ομάδες της επιφάνειας των στερεών. Μέρος των ομάδων αυτών μπορεί να μην είναι προσβάσιμες από τα μεταλλοϊόντα. Λαμβάνοντας επίσης υπόψη, πως τα πρωτόνια συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά ως προς τη συμπλοκοποίηση σε σχέση με τα μεταλλοϊόντα, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα εμπειρικό μοντέλο που είναι συνδυασμός του μοντέλου εξουδετέρωσης φορτίου και του μοντέλου διακριτού υποκαταστάτη (Scatchard method). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, κατά τη διαδικασία της προσρόφησης δεν λαμβάνονται υπόψη τα πρωτόνια που ανταλλάσσονται στην επιφάνεια του στερεού, αλλά η μέγιστη ποσότητα μεταλλοϊόντος που μπορεί να δεσμευθεί. Συγκεκριμένα, η ολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων των στερεών ισούται με τη μέγιστη συγκέντρωση ιόντων που μπορεί να προσροφηθεί από μια δεδομένη ποσότητα στερεού, κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και ορίζεται ως ακολούθως:

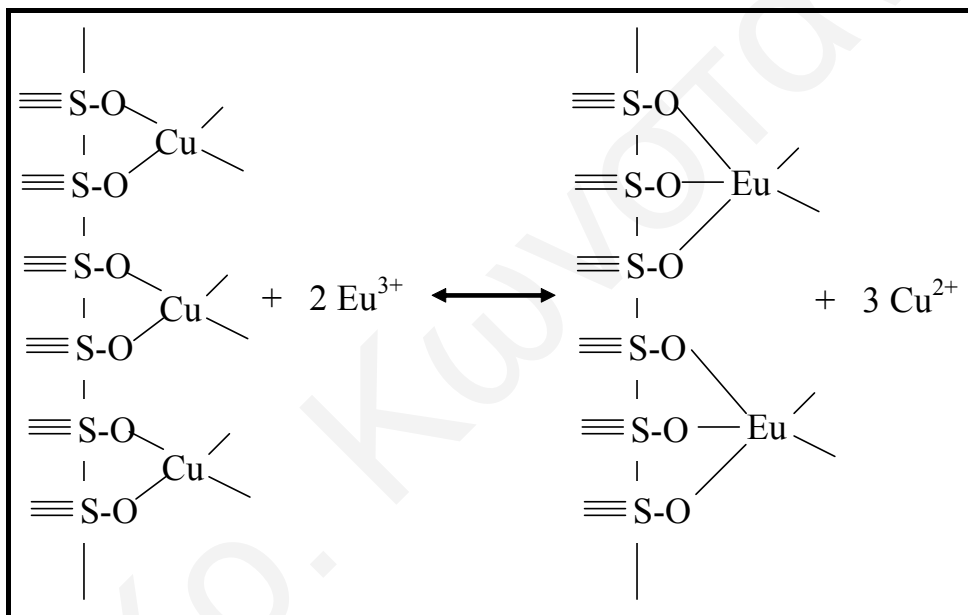
$$\boxed{[(\equiv S - OH)_n]_{tot} = [(\equiv S - O^-)_{n-z} M]_{max}} \quad (\text{Εξίσωση 4.12})$$

Μετά από λογαρίθμηση και μεταφορά των όρων στην εξίσωση 4.8, λαμβάνεται η ακόλουθη σχέση:

$$\boxed{\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-z} M]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = \log \beta^* + \log[M^{z+}]} \quad (\text{Εξίσωση 4.13})$$

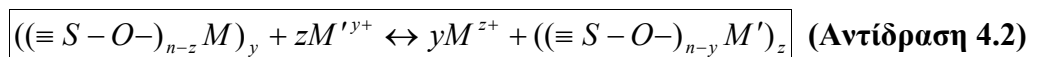
Όπως φαίνεται από αυτήν, υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του  $\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-z} M]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right)$  και του λογαρίθμου της ελεύθερης συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος  $\log[M^{z+}]$ , κατά την οποία η κλίση της ευθείας πρέπει να ισούται με μονάδα και η αποτέμνουσα με το λογάριθμο της σταθεράς σχηματισμού του συμπλόκου που σχηματίζεται από την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του στερεού.

Η προσθήκη ενός δεύτερου μεταλλοϊόντος (π.χ. Eu(III) ή U(VI)) στα συστήματα χαλκού-στερεών, μπορεί να επιδράσει ανταγωνιστικά. Για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες (pH 6, I= 0,1 NaClO<sub>4</sub>) οι ανταγωνισμοί λαμβάνουν χώρα μέσω αντιδράσεων ιονανταλλαγής κατά τις οποίες τρία ιόντα χαλκού, ανταλλάσσονται με δύο ιόντα ευρωπίου, όπως φαίνεται παραστατικά στο Σχήμα 4.62. Οι αντιδράσεις ανταγωνισμού είναι ιδιαίτερα χρήσιμες στις περιπτώσεις που το “ανταγωνιστικό” μεταλλοϊόν δεν διαθέτει εκλεκτικό ηλεκτρόδιο. Η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου μεταξύ του ανταγωνιστικού ιόντος και της επιφάνειας, μπορεί να υπολογισθεί έμμεσα μέσω των αντιδράσεων ανταγωνισμού, από τη σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου μεταξύ του αρχικού μεταλλοϊόντος και της επιφάνειας του εν λόγω στερεού.



Σχήμα 4.62: Σχηματική αναπαράσταση αντικατάστασης χαλκού με ευρόπιο

Η αντίδραση ανταγωνισμού δύο μετάλλων M και M', με σθένος z και y αντίστοιχα, μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:



Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ανταγωνισμού δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$K_{M-M'} = \frac{[(\equiv S - O -)_{n-y} M']_z \cdot [M^{z+}]^y}{[(\equiv S - O -)_{n-z} M]_y \cdot [M'^{y+}]^z} \quad (\text{Εξίσωση 4.14})$$



όπου,  $[M'^{y+}]$  η συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος  $M'$ ,  $[((\equiv S - O^-)_{n-z}M)_y]$  η συγκέντρωση του συμπλόκου μεταξύ της επιφάνειας και του μετάλλου  $M$ ,  $[((\equiv S - O^-)_{n-y}M')_z]$  η συγκέντρωση του συμπλόκου μεταξύ της επιφάνειας και του μετάλλου  $M'$  και  $[M^{z+}]$  η συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος  $M$ .

Η συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος  $M$   $[M^{z+}]$  προσδιορίζεται ποτενσιομετρικά (εφόσον υπάρχει εκλεκτικό ηλεκτρόδιο για το μεταλλοϊόν  $M$ ), ενώ η συγκέντρωση του συμπλόκου μεταξύ της επιφάνειας και του μετάλλου  $M$   $[((\equiv S - O^-)_{n-z}M)_y]$ , ισούται με τη διαφορά της συγκέντρωσης του μετάλλου που ανταλλάσσεται,  $[M^{z+}]_{ex}$  από την ολική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος  $M$ . Η συγκέντρωση του συμπλόκου το οποίο σχηματίζεται μεταξύ της επιφάνειας και του μετάλλου  $M'$   $[((\equiv S - O^-)_{n-y}M')_z]$  θεωρείται ότι ισούται με  $\frac{z}{y}$  της συγκέντρωσης του μετάλλου που ανταλλάσσεται, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$[((\equiv S - O^-)_{n-y}M')_z] = \frac{z}{y} [M^{z+}]_{ex} \quad (\text{Εξίσωση 4.15})$$

και η συγκέντρωση του ελεύθερου μεταλλοϊόντος  $M'$   $[M'^{y+}]$  ισούται με την ολική συγκέντρωσή του μείον τη συμπλοκοποιημένη  $[((\equiv S - O^-)_{n-y}M')_z]$ .

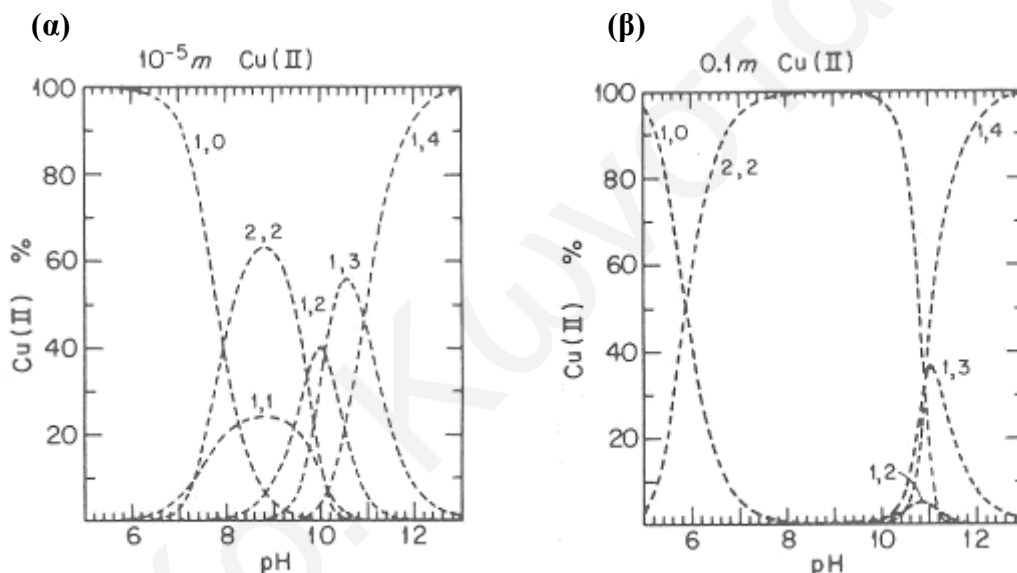
Η εξίσωση 4.14 μετά από λογαρίθμηση και μεταφορά των όρων, λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:

$$\log \frac{[((\equiv S - O^-)_{n-y}M')_z][M^{z+}]^y}{[((\equiv S - O^-)_{n-z}M)_y]} = \log K_{M-M'} + z \log [M^{y+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.16})$$

Στην εξίσωση 4.14, η αποτέμνουσα αντιστοιχεί στη σταθερά σχηματισμού της αντίδρασης ανταγωνισμού και η κλίση εάν το μοντέλο το οποίο έχει προταθεί είναι σωστό, πρέπει να ισούται με φορτίο του αρχικού μεταλλοϊόντος, δηλαδή με  $z$ .

## 4.3.2.1 Μελέτη Προσρόφησης Χαλκού

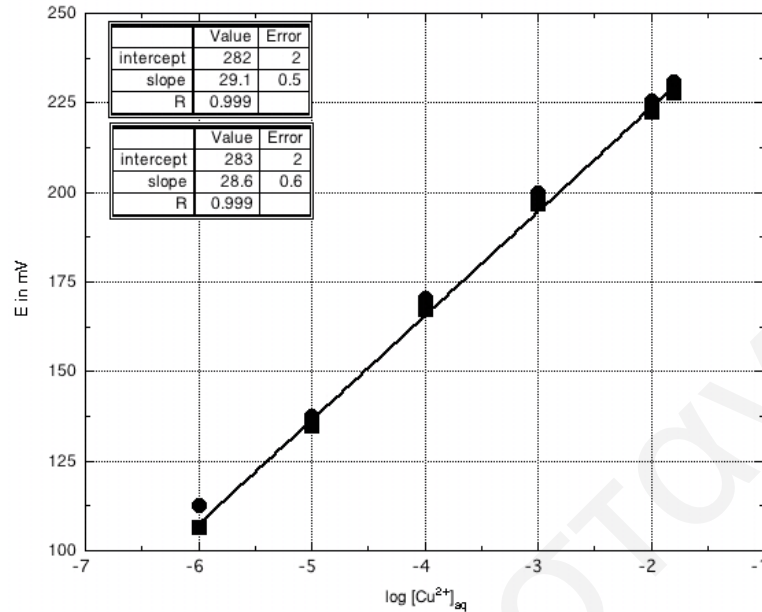
Όπως έχει προαναφερθεί, η μελέτη του χαλκού στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έγινε λόγω του ότι κάτω από τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, το μεταλλοϊόν είναι ιονισμένο ποσοτικά ( $\text{Cu}^{2+}$ ) και μπορεί εύκολα να μετρηθεί η συγκέντρωσή του ποτενσιομετρικά. Από το διάγραμμα κατανομής ειδών του χαλκού το οποίο ισχύει για τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, φαίνεται ότι το κυρίαρχο είδος στο διάλυμα με τη χαμηλή συγκέντρωση χαλκού (Σχήμα 4.63 (α)) και σε pH 6, που αντιστοιχούν στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, είναι το ενυδατωμένο ιόν του χαλκού (II). Αντίθετα, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού, (Σχήμα 4.63 (β)) στην ίδια τιμή pH, αρχίζει η υδρόλυση και ο διμερισμός του χαλκού, με το κυρίαρχο είδος στο διάλυμα να είναι το υδρόξο σύμπλοκο του χαλκού  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  [Baes and Mesmer, 1986].



**Σχήμα 4.63:** Διάγραμμα κατανομής ειδών του χαλκού σε συγκέντρωση χαλκού (α) 0,1 M και (β)  $10^{-5}$  M [Baes and Mesmer, 1986]

Επιπρόσθετα, το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού που χρησιμοποιήθηκε τόσο στη μελέτη προσρόφησης του χαλκού όσο και στις αντιδράσεις ανταγωνισμού του, παρουσιάζει σημαντική γραμμικότητα και σταθερότητα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τη βαθμονόμησή του, η οποία ελάμβανε χώρα πριν και μετά το τέλος των μετρήσεων. Στο Σχήμα 4.64, παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου του χαλκού που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή. Όπως φαίνεται από το σχήμα, υπάρχει μια καλή γραμμικότητα του ηλεκτροδίου για ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και η κλίση είναι κοντά στην αναμενόμενη τιμή (0,029 V εφόσον πρόκειται για δισθενές μεταλλοϊόν). Επιπρόσθετα, η καμπύλη βαθμονόμησης που λήφθηκε μετά το τέλος των μετρήσεων υποδεικνύει ότι το ηλεκτρόδιο του χαλκού που

χρησιμοποιήθηκε, είναι αρκετά σταθερό κατά τη διάρκεια του πειράματος και δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία των στερεών και των ανταγωνιστικών ιόντων.



**Σχήμα 4.64:** Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου του χαλκού (αρχική –τελική)

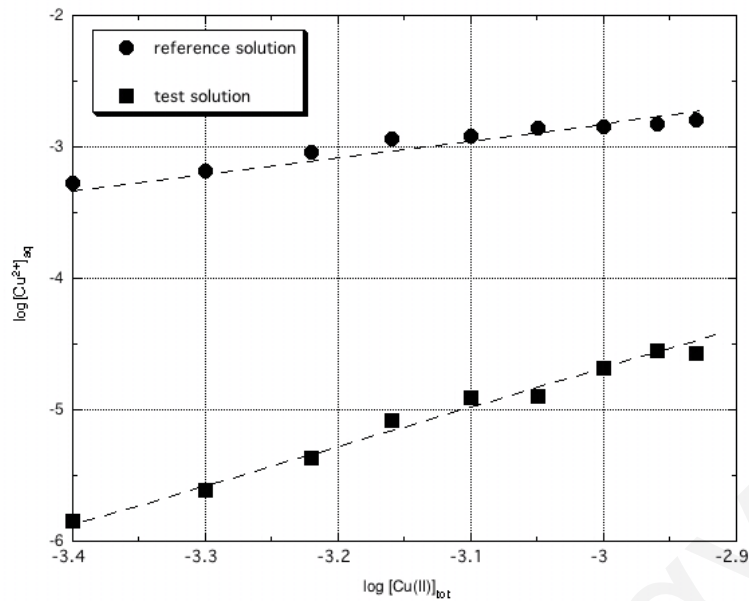
Η αρχική και τελική καμπύλη βαθμονόμησης, περιγράφονται από τις εξισώσεις 4.17 και 4.18, αντίστοιχα (τα πρωτογενή δεδομένα της βαθμονόμησης παρατίθενται στον Πίνακα 8.35, στο Παράρτημα):

$$E = 282 + 29,1 * \log[Cu^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.17})$$

$$E = 283 + 28,6 * \log[Cu^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.18})$$

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τη μελέτη επίδρασης του χαλκού στην προσρόφησή του σε πυρηνόξυλο, πυράνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου. Τα πρωτογενή δεδομένα των εν λόγω πειραμάτων παρουσιάζονται, στους Πίνακες 8.36-8.39, στο Παράρτημα.

Στο Σχήμα 4.65, παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα σε διλογαριθμικό διάγραμμα,  $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$  από τις ποτενσιομετρικές μετρήσεις προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο. Τα αντίστοιχα διαγράμματα, προσρόφησης του χαλκού στα άλλα στερεά, παρατίθενται στο Παράρτημα (Σχήματα 8.66, 8.68 και 8.70).



**Σχήμα 4.65:** Διάγραμμα  $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$  (●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, σε διαλύματα με 4 g/L πυρηνόξυλο, pH 6 και  $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4$

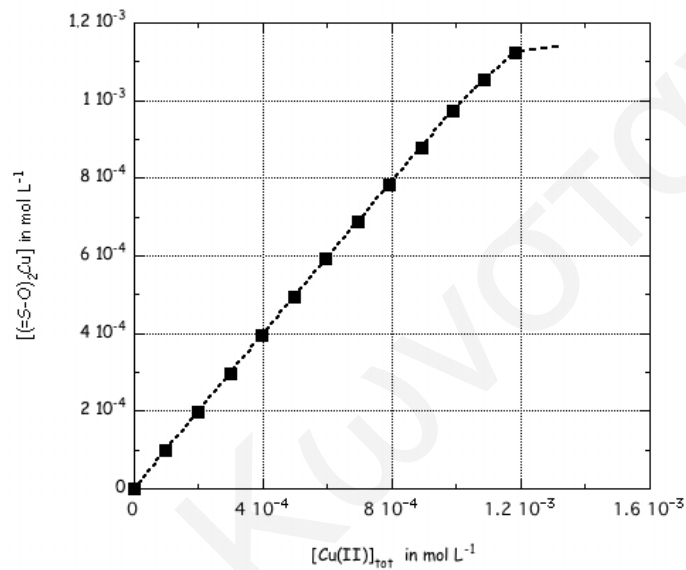
Ο όρος  $[Cu^{2+}]_{aq}$ , αντιστοιχεί στην ελεύθερη συγκέντρωση του χαλκού η οποία προσδιορίζεται άμεσα από το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού, ενώ ο όρος  $[Cu(II)]_{tot}$ , αντιστοιχεί στην ολική συγκέντρωση χαλκού η οποία είναι η αναλυτική συγκέντρωση και είναι γνωστή. Από το διάγραμμα φαίνεται καθαρά ότι, παρουσία πυρηνόξυλου στο σύστημα, η ελεύθερη συγκέντρωση του χαλκού είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με το σύστημα χωρίς στερεό και αυτό, προφανώς οφείλεται στην προσρόφηση του χαλκού στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου.

Η μέγιστη συγκέντρωση ιόντων χαλκού που μπορεί να προσροφηθεί από μια δεδομένη ποσότητα στερεού, προσδιορίστηκε με τη βοήθεια των διαγραμμάτων,  $((\equiv S - O^-)_2 Cu = f([Cu(II)]_{tot})$ . Ο όρος  $((\equiv S - O^-)_2 Cu$  συμβολίζει τη συγκέντρωση του συμπλόκου και προσδιορίζεται μέσω της ελεύθερης συγκέντρωσης του χαλκού  $[Cu^{2+}]_{aq}$ , σύμφωνα με την εξίσωση 4.19:

$$[(\equiv S - O^-)_2 Cu] = [Cu(II)]_{tot} - [Cu^{2+}]_{aq} \quad (\text{Εξίσωση 4.19})$$

Στο Σχήμα 4.66, παρουσιάζεται το γράφημα  $((\equiv S - O^-)_2 Cu = f([Cu(II)]_{tot})$  για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα. Σύμφωνα με την πορεία της προσρόφησης, το διάγραμμα θα πρέπει να έχει τη μορφή αρχικά, ευθείας γραμμής, δηλαδή

με την αύξηση της ολικής συγκέντρωσης χαλκού, η συγκέντρωση του συμπλόκου θα πρέπει να αυξάνεται. Από κάποιο σημείο και μετά όμως, το στερεό φορτίζεται πλήρως με ιόντα χαλκού και έτσι η προσθήκη χαλκού δεν οδηγεί σε περαιτέρω σχηματισμό συμπλόκου, εφόσον δεν υπάρχουν άλλες διαθέσιμες θέσεις στην επιφάνεια του πυρηνάνθρακα. Το σημείο αυτό συνδέεται με την παρουσία πλατό στο διάγραμμα  $(\equiv S - O^-)_2 Cu = f([Cu(II)]_{tot})$ . Όπως φαίνεται από το εν λόγω διάγραμμα, για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, η μέγιστη ποσότητα χαλκού που μπορεί να προσροφηθεί από τον πυρηνάνθρακα  $[(\equiv S - O^-)_2 Cu]_{max}$ , είναι  $1,12 \times 10^{-3}$  M.



**Σχήμα 4.66:** Διάγραμμα  $(\equiv S - O^-)_2 Cu = f([Cu(II)]_{tot})$  πειράματος προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, pH 6, I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

Στον Πίνακα 4.12, παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των τιμών  $[(\equiv S - O^-)_2 Cu]_{max}$  που προσδιορίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων  $(\equiv S - O^-)_2 Cu = f([Cu(II)]_{tot})$  των υπόλοιπων συστημάτων που μελετήθηκαν. Τα αντίστοιχα διαγράμματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.69 και 8.71, στο Παράρτημα

**Πίνακας 4.12:** Συνοπτικά αποτελέσματα  $[(\equiv S - O^-)_2 Cu]_{max}$  της προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξειδίο του τιτανίου

Σύμπλοκο	Cu- Πυρηνόξυλο	Cu- Πυρηνάνθρακας	Cu- Δουνίτης	Cu- TiO <sub>2</sub>
$[(\equiv S - O^-)_2 Cu]_{max}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$

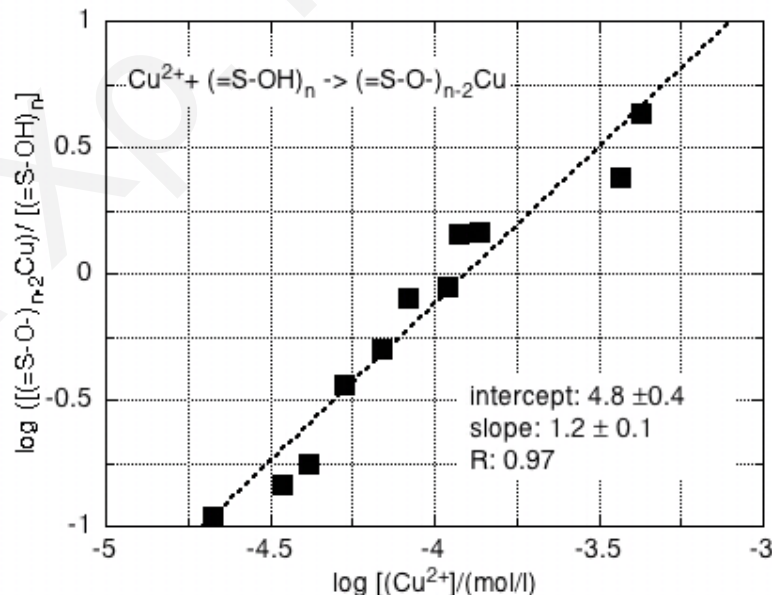
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.12, η μέγιστη συγκέντρωση χαλκού που μπορεί να προσροφηθεί από συγκεκριμένη ποσότητα στερεού, διαφέρει ανάλογα με το στερεό, με το πυρηνόξυλο και το οξείδιο του τιτανίου να παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη και την μικρότερη τιμή  $[(\equiv S - O^-)_2 Cu]_{\max}$ , αντίστοιχα.

Ακολούθως, για όλα τα πειράματα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου, εφαρμόστηκε το εμπειρικό μοντέλο όπως περιγράφηκε στην ενότητα 4.3.2 και προσδιορίστηκαν οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων, βάσει της εξίσωσης 4.20 και συγκεκριμένα από την αποτέμνουσα του γραφήματος

$$\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f(\log[Cu^{2+}]).$$

$$\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = \log \beta^* + \log[Cu^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.20})$$

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.67 δίνεται το αντίστοιχο γράφημα προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη. Τα γραφήματα για τα υπόλοιπα συστήματα που μελετήθηκαν παρατίθενται στο Παράρτημα στα Σχήματα 8.65, 8.67 και 8.72.



**Σχήμα 4.67:** Διάγραμμα  $\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f(\log[Cu^{2+}])$  πειράματος προσρόφησης

χαλκού σε δουνίτη (4 g/L δουνίτη, pH 6, I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

Στον Πίνακα 4.13, συνοψίζονται τα δεδομένα αξιολόγησης των πειραμάτων προσρόφησης χαλκού στα υπό μελέτη στερεά, με γραμμική παλινδρόμηση σύμφωνα με την εξίσωση 4.20.

**Πίνακας 4.13:** Συνοπτικά αποτελέσματα της γραμμικής παλινδρόμησης των δεδομένων προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου

Σύμπλοκο	Cu- Πυρηνόξυλο	Cu- Πυρηνάνθρακας	Cu- Δουνίτης	Cu- TiO <sub>2</sub>
κλίση	0,95 ± 0,07	0,96 ± 0,06	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1
logβ <sub>Cu-S</sub> *	5,1 ± 0,4	5,3 ± 0,3	4,8 ± 0,4	4,3 ± 0,4

Από τον πίνακα φαίνεται ότι για όλα τα πειράματα προσρόφησης χαλκού, οι κλίσεις που προσδιορίστηκαν είναι κοντά στη μονάδα, γεγονός που επιβεβαιώνει το προτεινόμενο μοντέλο προσρόφησης. Από τις σταθερές σχηματισμού που υπολογίστηκαν και για τα τέσσερα υπό μελέτη συστήματα είναι εμφανές ότι ο πυρηνάνθρακας και το πυρηνόξυλο παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς το χαλκό σε σχέση με τα άλλα στερεά, με την ισχύ του δεσμού μεταξύ του χαλκού και των στερεών προσροφητών, να ακολουθεί τη σειρά: Cu-Πυρηνάνθρακας > Cu-Πυρηνόξυλο > Cu-Δουνίτης > Cu-Οξείδιο του τιτανίου (σύμφωνα με τους μέσους όρους των σταθερών σχηματισμού, στατιστικά δεν είναι μεγάλη η διαφορά μεταξύ πυρηνόξυλου και πυρηνάνθρακα).

Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η τιμή του λογαρίθμου της σταθεράς σχηματισμού των συμπλόκων χαλκού-πυρηνόξυλου ( $5,1 \pm 0,4$ ), βρέθηκε να είναι παρόμοια με την αντίστοιχη τιμή που παρατηρήθηκε για τα σύμπλοκα χαλκού-χουμικού οξέος που απομονώθηκε από το πυρηνόξυλο ( $5,0 \pm 0,7$ ). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις καρβοξυλικές ομάδες που βρίσκονται στις επιφάνειες των δύο στερεών και στον καθοριστικό ρόλο που διαδραματίζουν όσον αφορά την αλληλεπίδραση των μεταλλοϊόντων με τη φυσική οργανική ύλη που προέρχεται από τα φυτά.

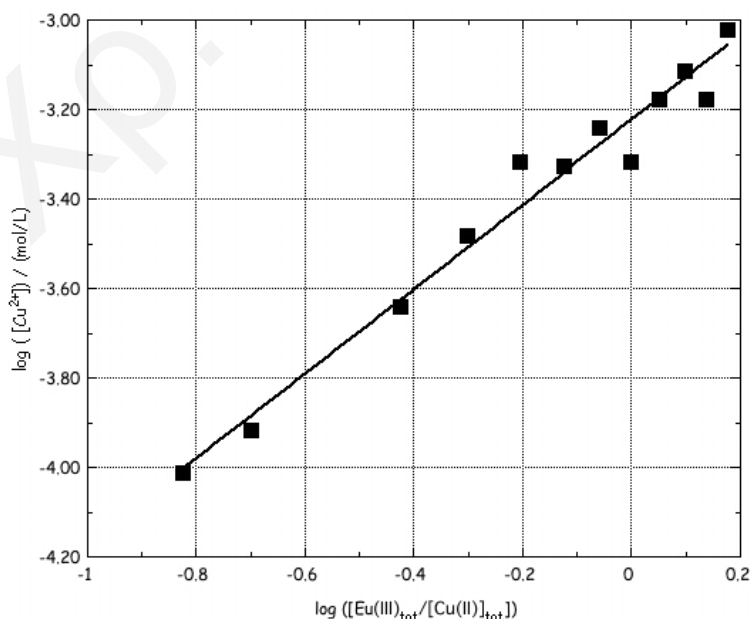
#### 4.3.2.2 Μελέτη Ανταγωνιστικής Προσρόφησης Ευρωπίου

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε επιπρόσθετα ο ανταγωνισμός των ιόντων ευρωπίου με τα ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και του οξειδίου του τιτανίου. Ο ανταγωνισμός γινόταν στις περιπτώσεις τις οποίες το σύστημα χαλκός-στερεό ήταν κορεσμένο με ιόντα χαλκού. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η επιβεβαίωση του μοντέλου που προτάθηκε και ο προσδιορισμός

της σταθεράς σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων του ευρωπαϊού με τα υπό μελέτη στερεά.

Η επιλογή του ευρωπαϊού ως ανταγωνιστικό ιόν, έγινε κυρίως λόγω του ότι στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (pH=6), σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής των ειδών του (Σχήμα 2.2), βρίσκεται κατεξοχήν στη μορφή του απλού ενυδατωμένου ιόντος τρισθενούς ευρωπαϊού,  $Eu^{3+}$ .

Στο Σχήμα 4.68, παρουσιάζονται τα πρωτογενή ποτενσιομετρικά δεδομένα του πειράματος ανταγωνισμού των ιόντων χαλκού με τα ιόντα ευρωπαϊού για τις θέσεις δέσμησης του πυρηνόξυλου, σε διάγραμμα  $\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$ . Όπως φαίνεται από το εν λόγω σχήμα, η σταδιακή προσθήκη ευρωπαϊού στο κορεσμένο με ιόντα χαλκού σύστημα χαλκού-πυρηνόξυλου, οδηγεί στην ελευθέρωση χαλκού στο διάλυμα και συνεπώς στην αύξηση της συγκέντρωσης του. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ιονανταλλακτική αντικατάσταση ιόντων χαλκού με ιόντα ευρωπαϊού, στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα υπόλοιπα συστήματα που μελετήθηκαν, καθώς επίσης και τα πρωτογενή δεδομένα όλων των πειραμάτων ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού παρατίθενται στα Σχήματα 8.74, 8.75 και 8.77 και στους Πίνακες 8.40 – 8.43, στο Παράρτημα.

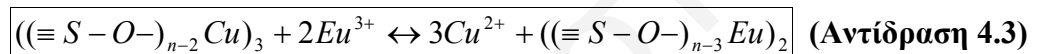


**Σχήμα 4.68:** Διάγραμμα  $\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$  πειράματος ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμησης του πυρηνόξυλο (4 g/L πυρηνόξυλο, 1,2 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)



Η προτεινόμενη αντίδραση ανταγωνισμού που οδηγεί στην αντικατάσταση του προσροφημένου χαλκού με ευρώπιο, απεικονίζεται παραστατικά στο Σχήμα 4.62. Η παρουσία μόνο μη υδρολυμένων ιόντων στο σύστημα ανταγωνισμού χαλκού-ευρωπίου, δικαιολογεί το σχήμα ιονανταλλαγής που προτείνεται. Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση και συνεπώς οι διαθέσιμες προς συμπλοκοποίηση λειτουργικές ομάδες του πυρηνόξυλου παραμένουν σταθερές και το πυρηνόξυλο είναι κορεσμένο με ιόντα χαλκού. Λαμβάνοντας αυτά υπόψη και θεωρώντας ότι κατά τη συμπλοκοποίηση, το φορτίο του πυρηνόξυλου πρέπει να εξουδετερώνεται, προτείνεται ότι τρία ιόντα δισθενούς χαλκού πρέπει να αντικαθίστανται με δύο ιόντα τρισθενούς ευρωπίου.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν, η αντίδραση ανταγωνισμού των ιόντων ευρωπίου με τα ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης των στερεών, μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:



Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ανταγωνισμού δίδεται από την εξίσωση 4.21:

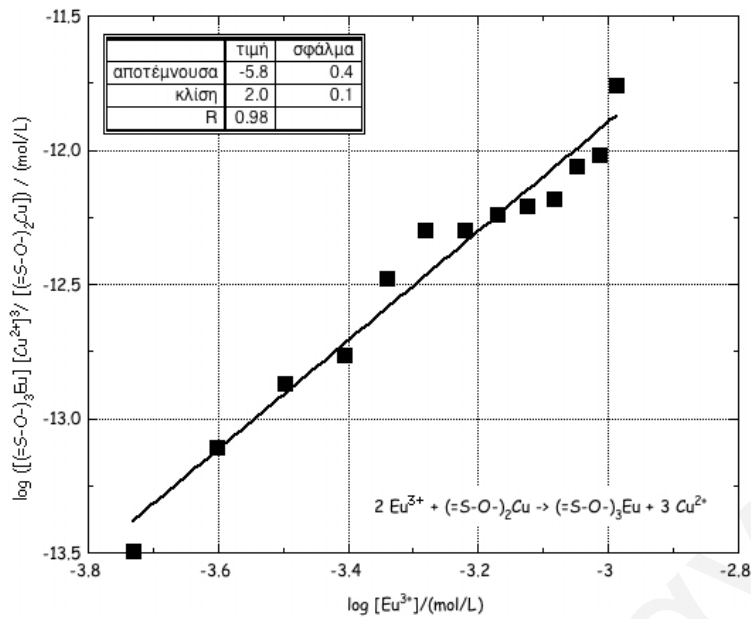
$$K_{Cu-Eu} = \frac{\left[ (\equiv S - O^-)_{n-3} Eu \right]_2 \cdot [Cu^{2+}]^3}{\left[ (\equiv S - O^-)_{n-2} Cu \right]_3 \cdot [Eu^{3+}]^2} \quad (\text{Εξίσωση 4.21})$$

Οι όροι της εξίσωσης αυτής υπολογίζονται βάση του εμπειρικού μοντέλου που περιγράφηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο (4.3.2). Μετά από λογαρίθμηση και μεταφορά των όρων της εξίσωσης 4.21, λαμβάνεται η ακόλουθη εξίσωση:

$$\log \frac{\left[ (\equiv S - O^-)_{n-3} Eu \right]_2 [Cu^{2+}]^3}{\left[ (\equiv S - O^-)_{n-2} Cu \right]_3} = \log K_{Cu-Eu} + 2 \log [Eu^{3+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.22})$$

Στην εξίσωση 4.22, η αποτέμνουσα αντιστοιχεί στη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ανταγωνισμού και η κλίση σύμφωνα με το μοντέλο το οποίο έχει προταθεί πρέπει να ισούται με 2.

Στο Σχήμα 4.69, φαίνεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με την εξίσωση 4.22, του πειράματος ανταγωνισμού χαλκού-ευρωπίου για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα.

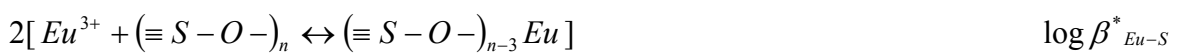
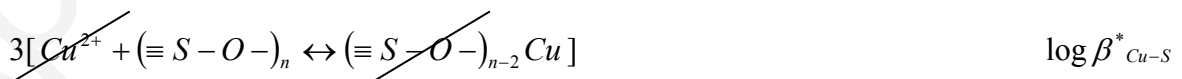
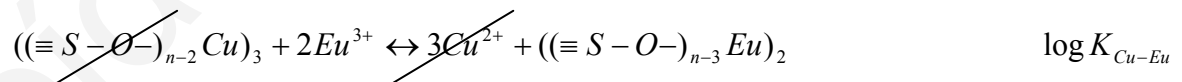


**Σχήμα 4.69:** Διάγραμμα  $\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-3} Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]_3} = f(\log [Eu^{3+}])$  πειράματος

ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, 1,2 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)

Η ανάλυση των εν λόγω πειραματικών δεδομένων με γραμμική παλινδρόμηση, έδωσε κλίση  $2,0 \pm 0,1$  και αποτέμνουσα  $-5,8 \pm 0,4$ . Τα αντίστοιχα γραφήματα για τα υπόλοιπα συστήματα που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.73, 8.76 και 8.78, στο Παράρτημα.

Από την αποτέμνουσα των γραφημάτων αυτών, μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά σχηματισμού των συμπλόκων του ευρωπίου με τις υπό μελέτη επιφάνειες, από το ακόλουθο σύστημα εξισώσεων:



Η σταθερά  $\log \beta_{Cu-S}$ , προσδιορίζεται από πειράματα προσρόφησης του χαλκού στις διάφορες επιφάνειες με το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού (Κεφ. 4.3.2.1), ενώ η

σταθερά  $\log K_{Cu-Eu}$  υπολογίζεται όπως έχει ήδη αναφερθεί, από την αντίδραση ανταγωνισμού.

Στον Πίνακα 4.14, δίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ευρωπαϊού με τα ιόντα χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης των υπό μελέτη στερεών.

**Πίνακας 4.14:** Συνοπτικά αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ευρωπαϊού με τα ιόντα χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης των υπό μελέτη στερεών

Σύμπλοκο	Eu- Πυρηνόξυλο	Eu- Πυρηνάνθρακας	Eu- Δουνίτης	Eu- TiO <sub>2</sub>
κλίση	2,0 ± 0,3	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,2	1,9 ± 0,2
$\log K_{Cu-Eu}$	-4,6 ± 0,98	-5,8 ± 0,4	-3,9 ± 0,6	-4,2 ± 0,6
$\log \beta_{Eu-S}^*$	5,4 ± 0,9	5,1 ± 0,5	5,3 ± 0,5	4,4 ± 0,7

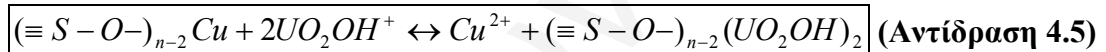
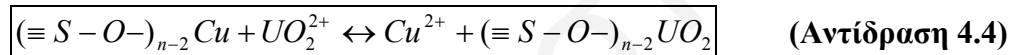
Όπως φαίνεται, οι τιμές των κλίσεων ισούνται με τις αναμενόμενες τιμές και επιβεβαιώνεται η παραδοχή που έγινε ότι η προσρόφηση στηρίζεται σε επιφανειακά σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας και ότι ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης στηρίζεται σε φαινόμενα ιονανταλλαγής. Από τις σταθερές σχηματισμού που υπολογίστηκαν και για τα τέσσερα συστήματα που μελετήθηκαν, το πυρηνόξυλο, ο δουνίτης και ο πυρηνάνθρακας βρέθηκε να παρουσιάζουν παρόμοια χημική συγγένεια προς το ευρώπιο. Και σε αυτή την περίπτωση το οξειδίο του τιτανίου παρουσιάζει τη μικρότερη ισχύ δεσμού προς το μεταλλοϊόν. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του χρονικά αναλύομένου φθορισμού που προαναφέρθηκαν, στα οποία ο χρόνος αποδιέγερσης του συμπλόκου ευρωπαϊού-πυρηνόξυλου, βρέθηκε να είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του συμπλόκου, ευρωπαϊού οξειδίου του τιτανίου.

#### 4.3.2.3 Μελέτη Προσρόφησης Ουρανίου με Αντιδράσεις Ανταγωνισμού

Επιπρόσθετα, έχει μελετηθεί και ο ανταγωνισμός των ιόντων ουρανίου με τα ιόντα του χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου, του πυρηνάνθρακα, του δουνίτη και του οξειδίου του τιτανίου. Στα συστήματα χαλκός-ουράνιο-πυρηνόξυλο και χαλκός-ουράνιο-πυρηνάνθρακας, δεν έγινε εφικτός ο προσδιορισμός των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων ουρανίου-πυρηνόξυλου και ουρανίου-πυρηνάνθρακα, γι' αυτό και δε θα γίνει περαιτέρω αναφορά στα συστήματα αυτά στη συνέχεια του κεφαλαίου. Αντίθετα,

στα συστήματα χαλκός-ουράνιο-δουνίτης και χαλκός-ουράνιο-οξειδίο του τιτανίου, προσδιορίστηκε η σταθερά σχηματισμού των συμπλόκων που σχηματίστηκαν, σε pH 6 και 4, αντίστοιχα. Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων συζητείται στη συνέχεια.

Σύμφωνα με το διάγραμμα κατανομής ειδών του ουρανίου (Σχήμα 4.41), σε pH 4 που είναι το pH διεξαγωγής των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ουρανίου με τα ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου, το ιόν του ουρανίου βρίσκεται στη μορφή του ουραυλίου ( $UO_2^{2+}$ ). Όμως, σε pH 6 που είναι το pH διεξαγωγής των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ουρανίου με τα ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη, το ιόν του ουρανίου βρίσκεται στη μορφή του υδρόξο ουραυλίου ( $UO_2OH^+$ ). Ως εκ τούτου, οι αντίστοιχες αντιδράσεις ανταγωνισμού περιγράφονται από τις ακόλουθες σχέσεις:



Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις αυτές, στην επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου ένα ιόν ουραυλίου αντικαθιστά ένα ιόν χαλκού, ενώ στην επιφάνεια του δουνίτη χρειάζονται δύο ιόντα υδρόξο ουραυλίου για να αντικαταστήσουν ένα ιόν χαλκού. Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων ανταγωνισμού στην επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου και του δουνίτη, δίνονται από τις εξισώσεις 4.23 και 4.24, αντίστοιχα:

$$K_{Cu-U} = \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} UO_2] \cdot [Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu] \cdot [UO_2^{2+}]} \quad (\text{Εξίσωση 4.23})$$

$$K_{Cu-U} = \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} (UO_2OH)_2] \cdot [Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu] \cdot [UO_2OH^+]^2} \quad (\text{Εξίσωση 4.24})$$

Στις εξισώσεις αυτές, οι όροι μπορούν να υπολογιστούν βάσει του εμπειρικού μοντέλου που περιγράφηκε προηγουμένως (Κεφάλαιο 4.3.2). Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι η συγκέντρωση του συμπλόκου ουρανίου-οξειδίου του τιτανίου, θεωρείται ότι ισούται με τη συγκέντρωση του χαλκού που ανταλλάσσεται (εξίσωση 4.15), ενώ η συγκέντρωση του συμπλόκου ουρανίου-δουνίτη, θεωρείται ότι είναι διπλάσιά της.

Μετά από λογαρίθμηση και μεταφορά των όρων των εξισώσεων 4.23 και 4.24, λαμβάνονται οι ακόλουθες σχέσεις:

$$\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} UO_2][Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]} = \log K_{Cu-U} + \log[UO_2^{2+}] \quad (\text{Εξίσωση 4.25})$$

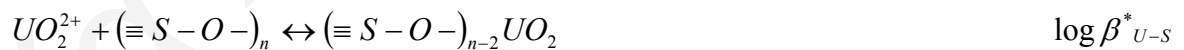
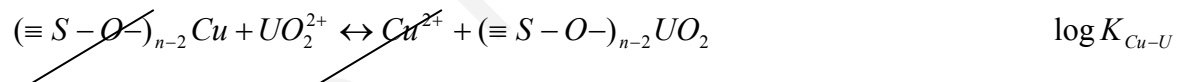
$$\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} (UO_2OH)_2][Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]} = \log K_{Cu-U} + 2 \log[UO_2OH^+] \quad (\text{Εξίσωση 4.26})$$

Από τα γραφήματα του  $\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} UO_2][Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]} = f(\log[UO_2^{2+}])$  και του

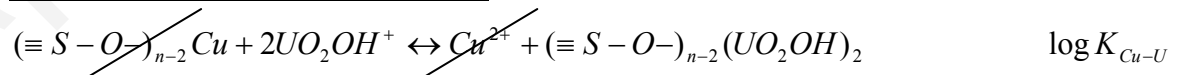
$\log \frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} (UO_2OH)_2][Cu^{2+}]}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]} = f(\log[UO_2OH^+])$ , από την αποτέμνουσα μπορεί

να υπολογιστεί η σταθερά σχηματισμού των συμπλόκων ουρανίου-οξειδίου του τιτανίου και ουρανίου-δουνίτη, αντίστοιχα, από τα συστήματα εξισώσεων που περιγράφονται στη συνέχεια και η κλίση σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο, θα πρέπει να ισούται με 1 στην περίπτωση του οξειδίου του τιτανίου και 2 στην περίπτωση του δουνίτη.

**Σύστημα γαλκού-ουρανίου-οξειδίου του τιτανίου:**

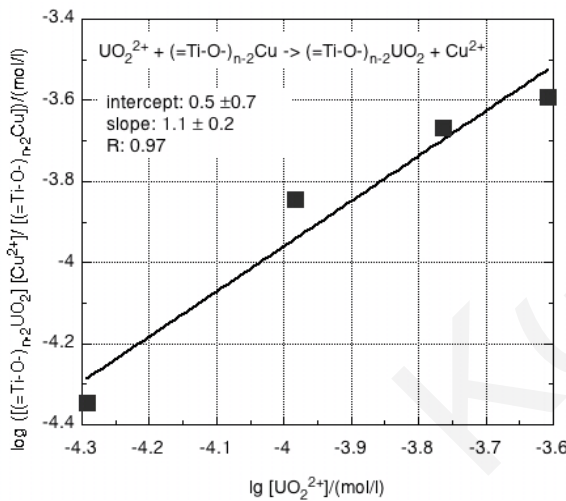


**Σύστημα γαλκού-ουρανίου-δουνίτη:**



Η σταθερά  $\log \beta_{Cu-S}$ , προσδιορίζεται από πειράματα προσρόφησης του χαλκού στις διάφορες επιφάνειες με το εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού (Κεφ. 4.3.2.1), ενώ οι σταθερές  $\log K_{Cu-U}$  υπολογίζονται όπως έχει ήδη αναφερθεί, από τις αντιδράσεις ανταγωνισμού.

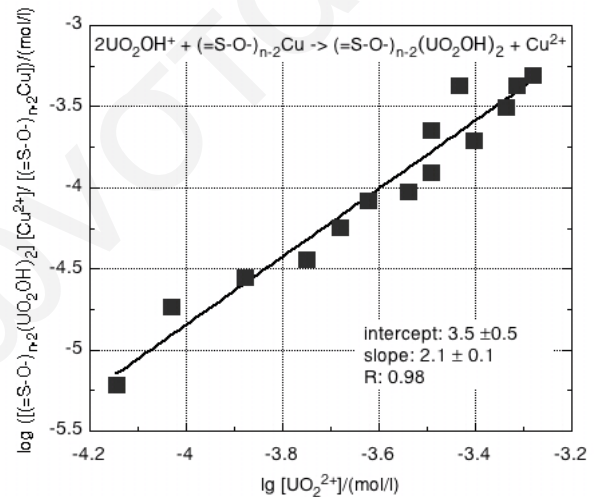
Στα Σχήματα 4.70 και 4.71 φαίνεται η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων του ανταγωνισμού των ιόντων ουρανίου με τα ιόντα χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου και του δουνίτη, αντίστοιχα, σύμφωνα με τις εξισώσεις 4.25 και 4.26. (Τα πρωτογενή δεδομένα των γραφημάτων παρουσιάζονται στους Πίνακες 8.44 και 8.45, στο Παράρτημα).



Σχήμα 4.70: Διάγραμμα

$$\log \frac{[(\equiv S-O-)_{n-2}UO_2][Cu^{2+}]}{[(\equiv S-O-)_{n-2}Cu]} = f(\log[UO_2^{2+}])$$

πειράματος ανταγωνισμού ουρανίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του  $TiO_2$  (4 g/L  $TiO_2$ , 0,24 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)



Σχήμα 4.71: Διάγραμμα

$$\log \frac{[(\equiv S-O-)_{n-2}(UO_2OH)_2][Cu^{2+}]}{[(\equiv S-O-)_{n-2}Cu]} = f(\log[UO_2OH^+])$$

πειράματος ανταγωνισμού ουρανίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη (4 g/L δουνίτη, 0,50 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)

Η ανάλυση των δεδομένων με γραμμική παλινδρόμηση, έδωσε τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.15. Πράγματι σύμφωνα με τον πίνακα αυτό, οι κλίσεις των γραφημάτων είναι κοντά στις αναμενόμενες τιμές, επιβεβαιώνοντας έτσι τη λειτουργικότητα του προτεινόμενου μοντέλου. Επιπρόσθετα, ο λογάριθμος των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων του ουρανίου με το δουνίτη και το οξείδιο του τιτανίου, σε pH 6 και 4, αντίστοιχα, βρέθηκε να ισούται με  $4,2 \pm 0,7$  και  $4,8 \pm 0,8$ .

**Πίνακας 4.15:** Συνοπτικά αποτελέσματα των πειραμάτων ανταγωνισμού των ιόντων ουρανίου με τα ιόντα χαλκού, για τις θέσεις δέσμευσης των υπό μελέτη στερεών

Σύμπλοκο	U- Πυρηνόξυλο	U- Πυρηνάνθρακας	U- Δουνίτης (pH=6)	U-TiO <sub>2</sub> (pH=4)
κλίση	-	-	2,1 ± 0,1	1,1 ± 0,2
logK <sub>Cu-U</sub>	-	-	3,5 ± 0,6	0,5 ± 0,7
logβ <sub>U-S</sub> <sup>*</sup>	-	-	4,2 ± 0,7	4,8 ± 0,8

## 5. ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα Δ.Δ συνοψίζονται στη συνέχεια και διαχωρίζονται σε αυτά που αφορούν το χαρακτηρισμό, πριν και μετά την προσρόφηση, των στερεών φάσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων και σε αυτά που σχετίζονται με την προσρόφηση μεταλλοϊόντων στις στερεές φάσεις.

Όσον αφορά στο χαρακτηρισμό των υπό μελέτη στερεών φάσεων πριν από τα πειράματα προσρόφησης, από τις οξεοβασικές τιτλομετρήσεις βρέθηκε ότι το σημείο μηδενικού φορτίου (pzc) της αλουμίνας, του οξειδίου του τιτανίου και του δουνίτη είναι στην περιοχή του ουδέτερου pH και συγκεκριμένα γύρω στο 7,0. Με την ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου, βρέθηκε ότι το εμβαδό επιφάνειας BET της αλουμίνας, του οξειδίου του τιτανίου, του δουνίτη, του πυρηνόξυλου και του πυρηνάνθρακα ισούται με 169, 12, 6, 0,2 και 135 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα. Από την τεχνική XRD υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των υπό μελέτη στερεών, το οποίο βρέθηκε να ισούται με 5, 44, 27 και 40 nm, στην περίπτωση της αλουμίνας, του οξειδίου του τιτανίου, του δουνίτη και του πυρηνάνθρακα, αντίστοιχα. Με τη μέθοδο θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας, βρέθηκε ότι προσροφούνται 638,5 και 590 μmoles αμμωνίας ανά γραμμάριο αλουμίνας και πυρηνόξυλου, αντίστοιχα. Επίσης, με τη χρήση της φασματοσκοπίας XRF επιβεβαιώθηκε το γεγονός ότι ο δουνίτης είναι μίγμα διαφόρων οξειδίων και με τη χρήση της τεχνικής ICP-OES, παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά σε ανόργανα συστατικά του πυρηνόξυλου προέρχεται από το ασβέστιο (12,6 ppm).

Σχετικά με το χαρακτηρισμό των στερεών φάσεων μετά την προσρόφηση μεταλλοϊόντων, από μελέτες SEM στα υπό μελέτη στερεά πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου, παρατηρήθηκαν μικρές αλλαγές στην μορφολογία των σωματιδίων λόγω της προσρόφησης. Επιπλέον, από μικροανάλυση EDX στα εν λόγω φάσματα έγινε ταυτοποίηση του προσροφημένου ουρανίου. Στα φάσματα FTIR-ATR του πυρηνόξυλου πριν και μετά την προσρόφηση χαλκού, παρατηρήθηκε μετατόπιση της κορυφής που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O σε υψηλότερες ενέργειες, γεγονός που υποδηλώνει την επιφανειακή συμπλοκοποίηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος με τις καρβοξυλικές ομάδες της βιομάζας αυτής. Ακόμη, στα φάσματα FTIR-ATR που αφορούν στην προσρόφηση ουρανίου στα στερεά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία,



υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ταυτοποίησης της κορυφής του ουρανίου, αλλά δεν είναι αρκετά σαφείς. Από μετρήσεις φασματοσκοπίας χρονικά αναλυόμενου φθορισμού (TRLFS) στα πειράματα προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου, προσδιορίστηκαν δύο χρόνοι αποδιέγερσης  $\tau$ , σε όλα τα συστήματα. Στις περιπτώσεις προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο και οξείδιο του τιτανίου, προσδιορίστηκε ένας μικρός και ένας μεγάλος χρόνος αποδιέγερσης του ευρωπίου. Ο μικρός αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εξωτερικής στοιβάδας και ο μεγάλος αντιστοιχεί σε σύμπλοκο εσωτερικής στοιβάδας και συγκεκριμένα σε 1-2 και 4 μόρια νερού συντεταγμένα στο ευρώπιο στην περίπτωση του πυρηνόξυλου και του οξειδίου του τιτανίου, αντίστοιχα. Στην περίπτωση προσρόφησης ευρωπίου σε δουνίτη και οι δύο χρόνοι αποδιέγερσης του ευρωπίου, βρέθηκαν να αντιστοιχούν σε σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας.

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων έδειξε ότι η προσρόφηση ουρανίου και ευρωπίου επηρεάζεται σημαντικά από διάφορες παραμέτρους όπως το pH, τη συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων, τη μάζα του προσροφητή, τη θερμοκρασία και το χρόνο επαφής. Συγκεκριμένα, το βέλτιστο pH προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη, οξείδιο του τιτανίου και αλουμίνα, παρατηρήθηκε σε pH 7,5, 5,5, 6,5, 6,5 και 7, αντίστοιχα. Όσον αφορά το ευρώπιο, το βέλτιστο pH προσρόφησης του σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου, βρέθηκε να είναι 6,5, 7, 7,5 και 9,5, αντίστοιχα. Σε χαμηλότερες τιμές pH παρατηρείται μείωση της προσρόφησης του ουρανίου και του ευρωπίου λόγω του ανταγωνισμού των ιόντων τους με τα πρωτόνια για τις θέσεις δέσμευσης της επιφάνειας. Στις υψηλότερες τιμές pH παρατηρείται μείωση της προσρόφησης του ουρανίου λόγω της σταθεροποίησης των ανθρακικών συμπλόκων του στο διάλυμα, ενώ στην περίπτωση του ευρωπίου δεν παρατηρείται η μείωση αυτή.

Από τη μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων βρέθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στο διάλυμα οδηγεί σε αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας τους στα υπό μελέτη στερεά. Τα σχετικά πειραματικά αποτελέσματα, προσομοιώθηκαν με την ισόθερμο Langmuir και βρέθηκε ότι το πυρηνόξυλο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη χωρητικότητα προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου ανά κιλό στερεού.

Με αύξηση της μάζας του προσροφητή βρέθηκε να αυξάνεται γραμμικά η προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος, μέχρι ενός σημείου όπου παρατηρείται πλατό, γεγονός που

υποδηλώνει τη δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (εξαιρέση αποτελεί το σύστημα Eu-δουνίτης). Στην περίπτωση προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη, πλήρης κάλυψη της επιφάνειάς του βρέθηκε ότι επέρχεται όταν το ποσό του προσροφημένου ουρανίου, είναι σχεδόν ίσο με το ποσό των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων της επιφάνειας του δουνίτη, γεγονός που υποδεικνύει δημιουργία συμπλόκων 1:1.

Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου και ευρωπίου στις επιφάνειες στερεών που μελετήθηκαν. Υπολογίστηκαν ακόμα οι θερμοδυναμικοί παράμετροι των προσροφήσεων και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι προσροφήσεις είναι αυθόρμητες διαδικασίες, οι οποίες καθορίζονται από τον εντροπιακό παράγοντα. Επιπρόσθετα, έχει βρεθεί ότι τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια μεταξύ μετάλλου και προσροφητή, στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, την παρουσιάζει το σύστημα ουρανίου-δουνίτη.

Αναφορικά με τα πειράματα μελέτης της επίδρασης του χρόνου επαφής, ο ελάχιστος χρόνος που χρειάζεται για να επέλθει ισορροπία στα υπό μελέτη συστήματα, κυμαίνεται μεταξύ 3 και 70 ωρών, ανάλογα με το σύστημα μεταλλοϊόντος στερεού. Γι' αυτό και ο χρόνος επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αποφασίστηκε να είναι τρεις ημέρες. Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης ουρανίου και ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά, προσομοιώθηκαν με την κινητική κατά Lagergen.

Η αξιολόγηση των ποτενσιομετρικών δεδομένων προσρόφησης χαλκού, ευρωπίου και ουρανίου σε πυρηνόξυλο, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξειδίο του τιτανίου, διεξάχθηκε με επιτυχία βάσει ενός εμπειρικού μοντέλου που προτείνεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Μέσω της προσέγγισης της μέγιστης συγκέντρωσης συμπλόκου που προτείνεται για καθορισμό της ολικής συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων των στερεών, έχουν προσδιοριστεί οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων του χαλκού με τα υπό μελέτη στερεά. Ο πυρηνάνθρακας βρέθηκε να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς το χαλκό. Συγκεκριμένα, η ισχύς του δεσμού μεταξύ του χαλκού και των στερεών προσροφητών, βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: Cu-Πυρηνάνθρακας  $\geq$  Cu-Πυρηνόξυλο  $>$  Cu-Δουνίτης  $>$  Cu-Οξειδίο του τιτανίου με τα  $\log \beta$  να κυμαίνονται μεταξύ 4,3 και 5,3.

Επίσης, έχει μελετηθεί επιτυχώς η προσρόφηση ευρωπίου και ουρανίου στα υπό μελέτη στερεά, μέσω αντιδράσεων ανταγωνισμού τους με ιόντα χαλκού. Τα δεδομένα που

λαμβάνονται από τις εν λόγω αντιδράσεις δίνουν πληροφορίες τόσο για τη σταθερά σχηματισμού, όσο και για τον τρόπο που τα μεταλλοϊόντα αντικαθιστούν τα ιόντα χαλκού στα στερεά. Η μελέτη των αντιδράσεων ανταγωνισμού μεταξύ ευρωπαϊού-χαλκού και ουρανίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου, του πυρηνάνθρακα, του δουνίτη και του οξειδίου του τιτανίου, έδειξε ότι οι ανταγωνισμοί λαμβάνουν χώρα μέσω αντιδράσεων ιονανταλλαγής. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι δύο ιόντα ευρωπαϊού αντικαθιστούν τρία ιόντα χαλκού, ένα ιόν ουρανυλίου ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) αντικαθιστά ένα ιόν χαλκού και δύο ιόντα υδρόξο ουρανυλίου ( $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ) αντικαθιστούν 1 ιόν χαλκού.

Μέσω των αντιδράσεων ανταγωνισμού, έχουν προσδιοριστεί οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων ευρωπαϊού και ουρανίου με τα υπό μελέτη στερεά, οι οποίες για το ευρώπιο βρέθηκαν να ακολουθούν τη σειρά  $\text{Eu-Πυρηνόξυλο} \geq \text{Eu-Δουνίτης} > \text{Eu-Πυρηνάνθρακας} > \text{Eu-Οξείδιο του τιτανίου}$  ( $\log\beta$  4,4-5,4). Για το ουράνιο δεν έγινε εφικτός ο προσδιορισμός των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων του με πυρηνόξυλο και πυρηνάνθρακα, ενώ οι σταθερές σχηματισμού για τα σύμπλοκα ουράνιο-δουνίτης και ουράνιο-οξείδιο του τιτανίου, βρέθηκαν να ισούνται με 4,2 και 4,8 σε pH 6 και 4, αντίστοιχα.

Τέλος, συγκρίνοντας τις σταθερές σχηματισμού που υπολογίστηκαν για τα σύμπλοκα διαφορετικών μεταλλοϊόντων στην ίδια επιφάνεια στερεού, φαίνεται ότι η ισχύς του δεσμού μεταξύ πυρηνόξυλου, πυρηνάνθρακα, δουνίτη και οξείδιο του τιτανίου και των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων, ακολουθεί τη σειρά  $\text{Eu}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$  ( $\log\beta$  5,1-5,4),  $\text{Cu}^{2+} > \text{Eu}^{3+}$  ( $\log\beta$  5,1-5,3),  $\text{Eu}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{UO}_2\text{OH}^+$  ( $\log\beta$  4,2-5,3) και  $\text{UO}_2^{2+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$  ( $\log\beta$  4,3-4,8).

## 6. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για συμπλήρωση καθώς και για επέκταση της ερευνητικής αυτής εργασίας, θα μπορούσε να μελετηθούν:

- Η προσρόφηση άλλων μεταλλοϊόντων, ίδιου σθένους ή διαφορετικού, στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στις μελέτες αυτές θα μπορούσε να διεξαχθεί είτε με χρήση της ποτενσιομετρίας και της φασματοσκοπίας UV-Vis, είτε με άλλες μεθόδους ανίχνευσης (π.χ. ICP-OES).
- Αντιδράσεις ανταγωνισμού άλλων ή των ίδιων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια του πυρηνόξυλου, στις οποίες θα γίνεται παράλληλη μέτρηση της συγκέντρωσης και των δύο μεταλλοϊόντων για σκοπούς σύγκρισης.
- Εφαρμογή του εμπειρικού μοντέλου στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη συστήματα, σε άλλες περιοχές του pH.
- Μετρήσεις χρονικά αναλυόμενου φθορισμού (TRLFS) στη μελέτη άλλων παραμέτρων προσρόφησης εκτός του pH και της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος.
- Μελέτη της προσρόφησης ουρανίου, χαλκού και ευρωπίου στα υπό μελέτη στερεά με την τεχνική EXAFS, από την οποία μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για την προσρόφηση σε μοριακό επίπεδο.
- Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με μηχανιστικά μοντέλα και σύγκριση των αποτελεσμάτων.
- Θεωρητική μελέτη προσομοίωσης της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων σε πρότυπα/ιδανικά στερεά.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abbasi, W.A., Streat, M., 1994. Adsorption of Uranium from Aqueous Solutions Using Activated Carbon. *Separation Science and Technology* 29 (9), 1217-1230.
- Adnani, M.E.L., Rodriguez-Maroto, J.M., Sbai, M.L., Idriss, L.L., Nejmeddine, A., 2007. Impact of polymetallic mine (Zn, Pb, Cu) residues on surface water, sediments and soils at the vicinity (Marrakech, Morocco). *Environmental Technology* 28 (9), 969-985.
- Akgun, N.A., Doymaz, I., 2005. Modelling of olive cake thin-layer drying process. *Journal of Food Engineering* 68, 455-461.
- Aksoyoglu S., 1989. Sorption of U(VI) on granite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 134 (2), 393-403.
- 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.
- Alcacio, T.E., Hesterberg, D. Chou, J.W. Martin, J.D. Beauchemin, S., Sayers, D.E., 2001. Molecular scale characteristics of Cu(II) bonding in goethite-humate complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1355-1366.
- Alcaide, M.E., Nefzaoui, A., 1996. Recycling of Olive Oil By- Products: Possibilities of Utilization in Animal Nutrition. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 227-235.
- Alkan, M., Kalay, B., Doğan, M., Demirbaş, Ö., 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press.
- 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.
- Allard, B., Kipatsi, H., Liljenzin, J.O., 1980. Expected species of uranium, neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 42, 1015-1027.
- Ames L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F., 1983. Uranium and Radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chemical Geology* 40, 135-148.
- Andres, Y., Maccordick, H.J., Hubert, J.C., 1993. Adsorption of several actinide (Th, U) and lanthanide (La, Eu, Yb) ions by Mycobacterium-Smegmatis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 39 (3), 413-417.

- Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G., Nitsche, H. 1998. Sorption of uranium (VI) on phyllite. *Chemical Geology* 151, 129-141.
- Arnold, T., Zorn, T., Zanker, H., Bernhard, G., Nitsche, H., 2001. Sorption behavior of U(VI) on phyllite: experiments and modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 47, 219-231.
- Atkins, P.W., "Physical Chemistry", Sixth edition, OXFORD University Press, 1998.
- Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A., 2008. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments* 76, 282-289.
- Baes, C.F., Mesmer, R.E., "The Hydrolysis of Cations", Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1976.
- Bargar, J.R., Reitmeyer, R., Davis, J.A., 1999. Spectroscopic confirmation of U(VI)-carbonato adsorption complexes on hematite. *Environmental Science and Technology* 33 (14), 2481-2484.
- Bargar, J.R., Reitmeyer, R., Lenhart, J.J, Davis, J.A. Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (16) (2000) 2737-2749.
- Bauer, A., Rabung, T., Claret, F., Schäfer, T., Buckau, G., Fanghöl, T., 2005. Influence of temperature on sorption of europium onto smectite: The role of organic contaminants. *Applied Clay Science* 30, 1-10.
- Bengtsson, L., Johansson, B., Hackett, T.J., McHale, L., McHale, A.P., 1995. Studies on the biosorption of uranium by *Talaromyces emersonii* CBS 814.70 biomass. *Applied Microbiology and Biotechnology* 42 (5), 807-811.
- Bernard, V., "Molecular Fluorescence: Principles and Applications", WILEY-VCH, 2002.
- Bhutani, M.M., Kumari, R., Mitra, A.K., 1992. Feasibility study of aqueous adsorption of Cr(VI) on titanium dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 159 (2) 343-351.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Ruiz-Núñez, L.F., 2005. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry* 40, 2649-2654.
- 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.

- 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*, Article in Press.
- Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L., Figuerola, E., 1995. Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)<sub>3</sub> surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (20), 4113-4123.
- 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 & Technology* 38 (19), 5170-5176.
- Castro, F., Viedma, P., Cotoras, D., 1992. Biomass of *Rhizopus oligosporus* as an adsorbent for metal ions. *Microbiologia* 8 (2), 94-105.
- Chang, N.C., 1963. Fluorescence and Stimulated Emission from Trivalent Europium in Yttrium Oxide. *Journal of Applied Physics* 34 (12), 3500-3504.
- Chen, W.M., Wu, C.H., James, E.K., Chang, J.S., 2008. Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulated *Mimosa pudica*. *Journal of Hazardous Materials* 151, 364-371.
- Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Matzner, R.A., Morris, D.E., 2001. Uranium(VI) sorption complexes on montmorillonite as a function of solution chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* 233, 38-49.
- Choi, S.Y., Moon, H., Jun, S., Chung, K.H., 1994. Comparison of the Stability Constants of Cd(II)-Cu(II)-, and Pb(II)-Humate Complexes. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 15 (7), 581-584.
- Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N, 2004(a). Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 230, 57-65.
- Chubar, N., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N, 2004(b). Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 238, 51-58.
- Chung, K.H., Lee, W., Cho, Y.H, Choi, G.S, Lee, C.W., 2005. Comparison of synchronous and laser-induced fluorescence spectroscopy applied to the Eu(III)-fulvate complexation. *Talanta* 65, 389-395.
- Cimino, G., Cappello, R.M., Caristi, C., Toscano, G., 2005. Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants. *Chemosphere* 61 (7), 947-955.

- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research* 6, 533-540.
- 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, A., 2008. Producing Bio-oil from Olive Cake by Fast Pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 30 (1), 38-44.
- Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M., Doğan, M., 2007. Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press.
- Den Auwer, C., Drot, R., Simoni, E., Conradson, S.D., Gailhanou, M., Mustre de Leon, J., 2003. Grazing incidence XAFS spectroscopy of uranyl sorbed onto TiO<sub>2</sub> rutile surfaces. *New Journal of Chemistry* 27, 648-655.
- Dent, A.J., Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W., 1992. An EXAFS Study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids. *Journal of Colloid and Interface Science* 150 (1), 45-60.
- DGS, 2002. 'The Geology of Cyprus', Publication No 10 of the Department of Geological Survey – Ministry of Agriculture, Natural Resources and Environment. Nicosia, Cyprus.
- Diniz, V., Volesky, B., 2005. Biosorption of La, Eu and Yb using Sargassum biomass. *Water Research* 39, 239-247.
- Diniz, V., Volesky, B., 2006. Desorption of Lanthanum, Europium and Ytterbium from Sargassum. *Separation and Purification Technology* 50, 71-76.
- 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.
- 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* B138, 22-28.
- Dundar, M., Nuhoglu, C., Nuhoglu, Y., 2008. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous Materials* 151, 86-95.
- Echevarria, G., Sheppard, M.I., Morel, J.L., 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 53, 257-264.



- Elizalde-González, M.P., Hernández-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.
- Evangelou, V.P., Marsi, M., Vandiviere, M.M., 1999. Stability of  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ -,  $\text{Cu}^{2+}$ - [illite-humic] complexes and pH influence. *Plant and Soil* 213, 63-74.
- Fairhurst, A.J., Warwick, P., 1998. The influence of humic acid on europium-mineral interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 145, 229-234.
- Figueira, M.M., Volesky, B., Ciminelli, V.S.T., Roddick, F.A., 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research* 34 (1), 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.
- Fowle, D.A., Fein, J.B., Martin, A.M., 2000. Experimental Study of Uranyl adsorption onto *Bacillus subtilis*. *Environmental Science & Technology* 34, 3737-3741.
- 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.
- Frenkel, A.I., Korshin, G.V. Ankundinov, A.L., 2000. XANES study of  $\text{Cu}^{2+}$ -Binding sites in Aquatic Humic Substances. *Environmental Science & Technology* 34, 2138-2142.
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., 2002. Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp. *Journal of Hazardous Materials* B91, 187-203.
- Gallagher, P.K., 1964. Absorption and Fluorescence of Europium(III) in Aqueous Solutions. *The Journal of Chemical Physics* 41 (10), 3061-3069.
- Gavrilescu, M., 2004. Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. *Engineering in Life Sciences* 4 (3), 219-232.
- Gazsó, L.G., 2001. The Key Microbial Processes in the Removal of Toxic Metals and Radionuclides from the Environment. *CEJOEM* 7 (3-4), 178-185.
- Genç, Ö., Yalcinkaya, Y., Büyüktuncel, E., Denizli, A., Arica, M.Y., Bektas, S., 2003. Uranium recovery by immobilized and dried powdered biomass: characterization and comparison. *International Journal of Mineral Processing* 68, 93-107.

- Gharaibeh, S.H., Abu-El-Sha'r, 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.
- Girgis, B.S., Ishak, M.F., 1999. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. *Materials Letters* 39, 107-114.
- Gismera, M.J., Hueso, D., Procopio, J.R., Sevilla, M.T., 2004. Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II). *Analytica Chimica Acta* 524, 347-353.
- González-Muñoz, M.T., Merroun, M.L, Omar, N.B., Arias, J.M., 1997. Biosorption of Uranium by *Myxococcus xanthus*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 40 (2), 107-114.
- Gowd, S.S., Govil, P.K., 2008. Distribution of heavy metals in surface water of Ranipet industrial area in Tamil Nadu, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 136, 197-207.
- Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., "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.
- 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.
- Haas, J.R., Bailey, E.H., Purvis, O.W., 1998. Bioaccumulation of metals by lichens: Uptake of aqueous uranium by *Peltigera membranacea* as a function of time and pH. *American Mineralogist* 83, 1494-1502.
- 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.
- Hasany, S.M., Shamsi, A.M., Rauf, M.A., 1997. Sorption of hafnium on hydrous titanium oxide using radiotracer technique. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 219 (1), 51-54.
- Ho, C.H., Miller, N.H., 1986. Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 110 (1), 165-171.

- 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 (1), 103-107.
- Hosten, E., Rohwer, H., 1997. Interaction of anions with arsenazo III - lanthanide (III) complexes. *Analytica Chimica Acta* 345, 227-233.
- Hristovski, K., Baumgardner, A., Westerhoff, P., 2007. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticle media. *Journal of Hazardous Materials* 147, 265-274.
- Hsi, C.K.D., Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49 (9), 1931-1941.
- Ishikawa, S.I., Suyama, K., Arihara, K., Itoh, M., 2002. Selective Recovery of Uranium and Thorium Ions from Dilute Aqueous Solutions by Animal Biopolymers. *Biological Trace Element Research* 86 (3), 227-236.
- Iyer, A., Mody, K., Jha, B., 2005. Biosorption of heavy metals by a marine bacterium. *Marine Pollution Bulletin* 50, 340-343.
- John, S., Thomas, S., 2004. Treatment of xenobiotics and hazardous wastes: a biotechnological approach. *Journal of Environmental Pollution Control* 7 (3).
- Jung, J., Hyun, S.P., Lee, J.K., Cho, Y.H., Hahn, P.S., 1999. Adsorption of  $UO_2^{2+}$  on natural composite materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242 (2), 405-412.
- Kablan, M.M., Alkhamis, T.M., 1999. An experimental study for a combined system of tar sand, oil shale and olive cake as a potential energy source in Jordan. *Biomass and Bioenergy* 17, 507-515.
- 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.
- Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H.R., 2008. Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials* 150, 322-327.
- Khan, M.H., Warwick, P., Evans, N., 2006. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. *Chemosphere* 63, 1165-1169.

- Kilincarslan A. and Akyil S., 2005. Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 264 (3), 541-548.
- Kim J. I., Czerwinski, K. R., 1996. Complexation of metal ions with humic acids: Metal ion charge neutralization model. *Radiochimica Acta* 73, 5-10.
- 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.
- Kimura T., Choppin, G.R., 1994. Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *Journal of Alloys and Compounds*, 213/214, 313-317.
- Kimura, T., Nagaishi, R., Arisaka, M., Ozaki, T., Yoshida, Z., 2002. Instrumental development for spectroscopic speciation of f-elements in hydrothermal solutions: luminescence properties of lanthanide (III) ions. *Radiochimica Acta* 90, 715-719.
- Konstantinou, M., Pashalides I., 2004. Speciation and Spectrophotometric determination of uranium in seawater. *Mediterranean Marine Science* 5/1, 55-60.
- Koroneos, C., Fokaides, P., Moussiopoulos, N., 2005. Cyprus energy system and the use of renewable energy sources. *Energy* 30, 1889-1901.
- Korshin, G.V., Frenkel, A.I., Stern, E.A., 1998. EXAFS Study of the Inner Shell Structure in Copper(II) Complexes with Humic Substances. *Environmental Science & Technology* 32, 2699-2705.
- Kowal-Fouchard, A., 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.
- Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research* 32 (9), 2760-2768.
- Křepelová, A., Sachs, S., Bernhard, G., 2006. Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochimica Acta* 94 (12), 825-833.
- Kütahyalı, C., Eral, M., 2008. Adsorption studies of U(VI) and Th(IV) on activated carbon prepared from olive stones: Evaluation of the results by  $K_d$  values. *Hydrometallurgy*, Manuscript Draft.
- Kütahyalı, C., Eral, M., 2004. Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation. *Separation and Purification Technology* 40, 109-114.
- Lakshatanov, L.Z., Stipp, S.L.S., 2004. Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(4), 819-827.

- Langmuir, D., "Aqueous Environmental Geochemistry", Prentice Hall, 1997.
- Laszak, I., Moulin, V., Moulin, C., Mauchien, P., 1997. Effects of humic substances on the migration of radionuclides: complexation and transport of actinides. *1<sup>st</sup> Technical Report, EC Project, France*, 129-146.
- Lenhart, J.J., Honeyman, B.D., 1999. Uranium (VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (19/20), 2891-2901.
- Liao, X., Lu, Z., Du, X., Liu, X., Shi, B., 2004. Collagen fiber immobilized Myrica rubra tannin and its adsorption to  $UO_2^{2+}$ . *Environmental Science & Technology* 38, 324-328.
- Liger, E., Charlet, L., Cappellen, P.V., 1999. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (19/20), 2939-2955.
- Liu, A., Gonzalez, R., 2000. Modelling Sorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Purified Humic Acid. *Langmuir* 16, 3902-3909.
- Lu, Y.W., Laurent, G., Pereira, H., 2004. A novel methodology for evaluation of formation constants of complexes: example of lanthanide-Arsenazo III complexes. *Talanta* 62, 959-970.
- Ludwig, C., Schindler, P.W., 1995. Surface Complexation on  $TiO_2$ : I. Adsorption of  $H^+$  and  $Cu^{2+}$  Ions onto  $TiO_2$  (Anatase). *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (2), 284-290.
- Ludwig, C., Schindler, P.W., 1995. Surface Complexation on  $TiO_2$ : II. Ternary Surface Complexes: Co-adsorption of  $Cu(II)$  and Organic Ligands (2,2'-Bipyridyl, 8-Aminoquinoline and o-Phenylenediamine) onto  $TiO_2$  (anatase). *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (2), 291-299.
- Mahramanlioglu, M., 2003. Adsorption of uranium on adsorbents produced from used tires. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 256 (1), 99-105.
- 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* B138, 142-151.
- Mannan, A., Ahmad, S., Daud, M., Qureshi, I.H., 1992. Europium removal with a mineral mixture. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 157 (2), 347-353.
- Markai, S., Andrès, Y., Montavon, G., Grambow, B., 2003. Study of the interaction between europium (III) and *Bacillus subtilis*: fixation sites, biosorption modeling and reversibility. *Journal of Colloid and Interface Science* 262, 351-361.

- Markai, S., Andrès, Y., Montavon, G., Grambow, B., 2003. Study of the interaction between europium (III) and *Bacillus subtilis*: fixation sites, biosorption modeling and reversibility. *Journal of Colloid and Interface Science* 262, 351-361.
- 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.
- Meinrath, G., "Aquatic Chemistry of Uranium: A Review Focusing on Aspects of Environmental Chemistry", Freiberg On-line Geoscience, Vol 1, 1998.
- Meinrath, G., 1997. Uranium(VI) speciation by spectroscopy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 224 (1-2), 119-126.
- Mellah, A., Chegrouche, S., Barkat, M., 2006. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2), 434-441.
- Metaxas, M., Kasselouri-Rigopoulou, V., Galiatsatou, P., Konstantopoulou, C., Oikonomou, D., 2003. Thorium removal by different adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* B97, 71-82.
- Metwally, E., Abdel Rahman, R.O., Ayoub, R.R., 2007. Modeling batch kinetics of cesium, cobalt and strontium ions adsorption from aqueous solutions using hydrous titanium oxide. *Radiochimica Acta* 95 (7), 409-416.
- Mishra, S.P., Singh, V.K., 1999. Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions. Removal of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solution by hydrous titanium oxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 241 (2), 341-346.
- Morcos, T.N., Ghoneimy, H.F., Ayoub, R.R., 2007. Kinetics of exchange of  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  on synthetic hydrous titanium oxides. *Separation Science and Technology* 42 (8), 1793-1807.
- Morrison, S.J., Spangler, R.R., 1992. Extraction of Uranium and Molybdenum from Aqueous Solutions: A Survey of Industrial Materials for Use in Chemical Barriers for Uranium Mill Tailings Remediation. *Environmental Science & Technology* 26, 1922-1931.
- Morrison, S.J., Spangler, R.R., Tripathi, V.S. 1995. Adsorption of uranium(VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon (IV) and sulfur (VI). *Journal of Contaminant Hydrology* 17, 333-346.
- Moyes, L.N., Livens, F.R., Bunker, D.J., Hughes, C.R., 2000(a). Sorption kinetics of Uranium-238 and Neptunium-237 on a glacial sediment. *Czechoslovak Journal of Physics* 50 (2), 265-269.

- Moyes, L.N, Parkman, R.H., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Livens, F.R., Hughes, C.R., Braithwaite, A., 2000(b). Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, Lepidocrocite, Muscovite and Mackinawite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science Technology* 34 (6), 1062-1068.
- Murphy, R.J., Lenhart, J.J, Honeyman, B.D., 1999. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 157, 47-62.
- Murray, P.R., Baron, E.J., Jorgensen, J.H., Pfaller, M.A., Tenover, R.H., Tenover, R.H., “Manual of Clinical Microbiology”, 8<sup>th</sup> Edition, Vol 1, Washington DC, 2003.
- 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.
- Nduka, J.K.C and Orisakwe, O.E., 2007. Heavy metal levels and physico-chemical quality of portable water supply in Warri, Nigeria. *Annali di Chimica* 97, 867-872.
- Norden, M., Ephraim, J.H., Allard, B., 1994. The influence of a fulvic-acid on the adsorption of europium and strontium by alumina and quartz – Effects of pH and ionic strength. *Radiochimica Acta* 65 (4), 265-270.
- Ogasawara, S., Wakao, N., 1999. Preparation of activated carbon from Brazilian sugarcane bagasse. *Latin American Applied Research* 29 (2), 115-118.
- Ohnuki, T., Aoyagi, H., Kitatsuji, Y., Samadfam, M., Kimura, Y., Purvis, O.W., 2004. Plutonium(VI) accumulation and reduction by lichen biomass: correlation with U(VI). *Journal of Environmental Radioactivity* 77, 339-353.
- Olguin, M.T., Solache-Rios, M., Acosta, D., Bosch, P., Bulbulian, S., 1997.  $UO_2^{2+}$  sorption on bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 218 (1), 65-69.
- Olsson, M., Jakobsson, A.M., Albinsson, Y., 2003. Sorption of Pu(VI) onto  $TiO_2$ . *Journal of Colloid and Interface Science* 266, 269-275.
- Osterberg, R., Wei, S.Q., Shirshova, L., 1999. Inert Copper Ion Complexes Formed by Humic Acids. *Acta Chemica Scandinavica* 53(3), 172-180.
- Ozsoy, H.D., Kumbur, H., 2006. Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll. *Journal of Hazardous Materials* 136 (3), 911-916.
- Pabalan, R.T, Turner, D.R., Bertetti, F.P., and Prikryl, J.D. (1998) Uranium<sup>VI</sup> sorption onto selected mineral surfaces: Key geochemical parameters. In *Adsorption of metals by Geomedia* (ed. E.A. Jenne), p.p 99-130. Academic press.

- Pabalan, R.T., Turner, D.R., 1997. Uranium(6+) sorption on montmorillonite: experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry* 2, 203-226.
- Pagnanelli F., Mainelli, S., De Angelis, S., Toro, L., 2005(a). Biosorption of protons and heavy metals onto olive pomace: Modelling of competition effects. *Water Research* 39, 1639-1651.
- Pagnanelli F., Mainelli, S., Toro, L., 2005(b). Optimisation and validation of mechanistic models for heavy metal bio-sorption onto a natural biomass. *Hydrometallurgy* 80, 107-125.
- 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., Vegliò, F., Toro, L., 2003. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science* 58, 4709-4717.
- Park, G.I., Park, H.S., Woo, S.I., 1999. Influence of pH on the Adsorption of Uranium Ions by Oxidized Activated Carbon and Chitosan. *Separation Science and Technology* 34 (5), 833-854.
- Pavlović, J., Stopić, S., Friedrich, B., Kamberović, Ž., 2007. Selective Removal of Heavy Metals from Metal-Bearing Wastewater in a Cascade Line Reactor. *Environmental Science and Pollution Research* 14 (7), 518-522.
- Payne, T.E., Harries, J.R., 2000. Adsorption of Cs and U(VI) on soils of the Australian arid zone. *Radiochimica Acta* 88, 799-802.
- Payne, T.E., Lumpkin, G.R., and Waite, T.D. (1998) Uranium<sup>VI</sup> adsorption on model minerals: Controlling factors and surface complexation modelling. In *Adsorption of metals by Geomedia* (ed. E.A. Jenne), p.p 75-97. Academic press.
- Pecsok, R., Shields, L.D, Cairns, T., McWilliam, I.G. "Modern Methods of Chemical Analysis", Μετάφραση: Βολιώτης, Σ. "Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση", Εκδόσεις Πνευματικός, Δεύτερη Έκδοση, 1980.
- Pena, M.E., Korfiatis, G.P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., 2005. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research* 39, 2327-2337.
- Peng-Fu Li, Zhi-Yong Mao, Xiang-Jun Rao, Xiao-Mei Wang, Mao-Zhong Min, Li-Wen Qiu, Zhi-Li Liu, 2004. Biosorption of uranium by lake-harvested biomass from a cyanobacterium bloom. *Bioresource Technology* 94, 193-195.
- Plancque, G., Moulin, V., Toulhoat, P., Moulin, C., 2003. Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta* 478, 11-22.



- Psareva, T.S., Zakutevskyy, O.I., Chubar, N.I., Strelco, V.V., Shaposhnikova, T.O., Carvalho, J.R., Correia, M.J.N., 2005. Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252, 231-236.
- Qadeer, R., Hanif, J., Saleem, M., Afzal, M., 1992. Effect of Alkali Metals, Alkaline Earth Metals and Lanthanides on the Adsorption on Uranium on Activated Charcoal from Aqueous Solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* 165 (4), 243-253.
- Rabung, T., Stumpf, T., Geckeis, H., Klenze, R., Kim, J.I., 2000. Sorption of Am(III) and Eu(III) onto  $\gamma$ -alumina: experiment and modelling. *Radiochimica Acta* 88 (2000) 711-716.
- Rabung, Th., Pierret, M.C., Bauer, A., Geckeis, H., Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2005. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 1: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (23), 5393-5402.
- Raff, J., Soltmann, U., Matys, S., Selenska-Pobell, S., Böttcher, H., Pompe, W., 2003. Biosorption of Uranium and Copper by Biocers. *Chemistry of Materials* 15, 240-244.
- Redden, G.D., Li, J., and Leckie, J. (1998) Adsorption of  $U^{VI}$  and citric acid on Geothite, Gibbsite, and Kaolinite: Comparing results for binary and ternary systems. In *Adsorption of metals by Geomedia* (ed. E.A. Jenne), p.p 291-315. Academic press.
- 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.
- Rohwer, H., Collier, N, Hosten, E, 1995. Spectrophotometric study of arsenazo III and its interactions with lanthanides. *Analytica Chimica Acta* 314 (3), 219-223.
- Rohwer, H., Rheeder, N., Hosten, E., 1997. Interactions of uranium and thorium with Arsenazo III in an aqueous medium. *Analytica Chimica Acta* 341, 263-268.
- Rosentreter, J.J., Quarder, H.S., Smith, R.W., and McLing, T. (1998). Uranium sorption onto natural sands as a function of sediment characteristics and solution pH. In *Adsorption of metals by Geomedia* (ed. E.A. Jenne), p.p 181-192. Academic press.
- Runde, W.H., 2000. The Chemical Interactions of Actinides in the Environment. *Los Alamos Science* 26, 392-341.
- Saleem, M., Afzal, M., Qadeer, R., Hanif, J., 1992. Selective Adsorption of Uranium on Activated Charcoal from Electrolytic Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology* 27 (2), 239-253.

- 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, 1286-1294.
- Sar, P., Kazy, S.K., D'Souza, S.F., 2004. Radionuclide remediation using a bacterial biosorbent. *International Biodeterioration & Biodegradation* 54, 193-202.
- Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., Soylak, M., 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 148, 387-394.
- Saripalli, K.P., McGrail, B.P., Girvin, D.C., 2002. Adsorption of molybdenum on to anatase from dilute aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 17 (5), 649-656.
- Savvin, S.B., 1961. Analytical Use of Arsenazo III, Determination of thorium, zirconium, uranium, and rare earth elements. *Talanta* 8 (9), 673-685.
- Scharer, J.M., Byerley, J.J., 1989. Aspects of uranium adsorption by microorganisms. *Hydrometallurgy* 21 (3), 319-329.
- Shawky, S., Abdel-Geleel, M., Aly, A., 2005. Sorption of uranium by non-living water hyacinth roots. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265 (1), 81-84.
- Skoog, D., Holler, F. J., Nieman, T. "Principles of Instrumental Analysis", Μεταφραστική Ομάδα: Καραγιάννης, Μ., Χανιωτάκης, Ν. "Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης", Εκδόσεις Κωσταράκης, Πέμπτη Έκδοση, 2002, 417-445.
- Štamberg, K., Venkatesan, K.A., Vasudeva Rao, P.R., 2003. Surface complexation modeling of uranyl ion sorption on mesoporous silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 221, 149-162.
- Stevenson, F.J., Chen, Y., 1991. Stability constants of copper (II)-humate complexes determined by modified potentiometric titration. *Soil Science Society of American Journal* 55, 1586-1591.
- Stipp, S.L.S., Lakshtanov, L.Z., Jensen, J.T., Baker, J.A., 2003. Eu<sup>3+</sup> uptake by calcite: Preliminary results from coprecipitation experiments and observations with surface-sensitive techniques. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 33-43.
- Stumm, W., "Chemistry of the solid water: interface", Joh Wiley & Sons, Inc, 1992.
- Stumpf, T., Bauer, A., Coppin, F., Fanghänel, T., Kim, J., 2002. Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite. *Radiochimica Acta* 90, 345-349.
- Stumpf, T., Hennig, C., Bauer, A., Denecke, M.A., Fanghänel, T., 2004. An EXAFS and TRLFS study of the sorption of trivalent actinides onto smectite and kaolinite. *Radiochimica Acta* 92, 133-138.

- Stumpf, T., Curtius, H., Walther, C., Dardenne, K., Ufer, K., Fanghänel, T., 2007. Incorporation of Eu(III) into Hydrotalcite: A TRLFS and EXAFS Study. *Environmental Science & Technology* 41, 3186-3191.
- Syed, H.S., 1999. Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 241 (1), 11-14.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G., 2000. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (14), 2431-2438.
- Takahashi, Y., Kimura, T., Kato, Y., Minai, Y., 1999. Speciation of Europium(III) sorbed on a montmorillonite surface in the presence of polycarboxylic Acid by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 33, 4016-4021.
- Takahashi, Y., Minai, Y., Kimura, T., Tominaga, T., 1998. Adsorption of europium(III) and americium(III) on kaolinite and montmorillonite in the presence of humic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 234 (1-2), 277-282.
- Takenaka, Y., Saito, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., Kozai, N., Ohnuki, T., 2007. Metal Sorption to *Pseudomonas fluorescens*: Influence of pH, Ionic Strength and Metal Concentrations. *Geomicrobiology* 24, 205-210.
- Tel, H., Altaş, Y., Taner, M.S., 2004. Adsorption characteristics and separation of Cr(III) and Cr(VI) on hydrous titanium(IV) oxide. *Journal of Hazardous Materials* B112, 225-231.
- Tertre, E., Berger, G., Simoni, E., Castet, S., Giffaut, E., Loubet, M., Catalette, H., 2006. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4563-4578.
- Texier, A.C., Andrès, Y., Le Cloirec, P., 1999. Selective Biosorption of Lanthanide (La, Eu, Yb) Ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental Science & Technology* 33, 489-495.
- Texier, A.C., Andrès, Y., Illemassene, M., Le Cloirec, P., 2000 (a). Characterization of Lanthanide Ions Binding Sites in the Cell Wall of *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental Science & Technology* 34, 610-615.
- Texier, A.C., Andrès, Y., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., 2002. Fixed-bed study for lanthanide (La, Eu, Yb) ions removal from aqueous solutions by immobilized

- Pseudomonas aeruginosa*: experimental data and modelization. *Chemosphere* 47, 333-342.
- Texier, A.C., Andrès, Y., Le Cloirec, P., 2000 (b). Selective biosorption of lanthanide (La, Eu, Yb) ions by an immobilized bacterial biomass. *Water Science and Technology* 42 (5-6), 91-94.
- Texier, A.C., Andrès, Y., Le Cloirec, P., 1997. Selective biosorption of lanthanide (La, Eu) ions by *Mycobacterium smegmatis*. *Environmental Technology* 18 (8), 835-841.
- Thompson, H.A., Parks, G.A., and Brown G.E. (1998) Structure and composition of uranium<sup>VI</sup> sorption complexes at the kaolinite-water interface. In *Adsorption of metals by Geomedia* (ed. E.A. Jenne), p.p 349-370. Academic press.
- Thornley, P., 2006. Increasing biomass based power generation in the UK, *Energy Policy* 34, 2087-2099.
- Tiseanu, C.D., Kumke, M.U., Frimmel, F.H, Klenze, R., Kim, J.I., 1998. Time-resolved fluorescence spectroscopy of fulvic acid and fulvic acid complexed with Eu<sup>3+</sup> - a comparative study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 117, 175-184.
- Topal, H., Atimtay, A.T., Durmaz, A., 2003. Olive cake combustion in a circulating fluidized bed. *Fuel* 82, 1049-1056.
- Tsuruta, T., 2004. Adsorption of Uranium from Acidic Solution by Microbes and Effect of Thorium on Uranium Adsorption by *Streptomyces levoris*. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 97 (4), 275-277.
- Tsuruta, T., 2006 (a). Removal and recovery of uranium using microorganisms isolated from Japanese uranium deposits. *Journal of Nuclear Science and Technology* 43 (8), 896-902.
- Tsuruta, T., 2006(b). Selective accumulation of light or heavy rare earth elements using gram-positive bacteria. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 52, 117-122.
- Vandenborre, J., Drot, R., Simoni, E., 2007. Interaction Mechanisms between Uranium(VI) and Rutile Titanium Dioxide: From Single Crystal to Powder. *Inorganic Chemistry* 46, 1291-1296.
- Veglio, F., Beolchini, F., 1997. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.
- Vieira, R.H.S.F, Volesky, B., 2000. Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology* 3, 17-24.
- Volesky, B., 2003. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71, 179-190.

- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., Xu, N., 1994. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (24), 5465-5478.
- 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.
- Wenming, D., Xiangke, W., Xiaoyan, B., Aixia, W., Jingzhou, D., Zuyi, T., 2001. 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.
- Wersin P., Hochella, M.F., Persson, P., Redden, G., Leckie, J.O., Harris, D.W., 1994. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (13), 2829-2843.
- Xu, J., Huang, X.H., Zhou, N.L., Zhang, J.S., Bao, J.Ch, Lu, T.H, Li, C., 2004. Synthesis, XPS and fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  complex with polydimethylsiloxane. *Materials Letters* 58, 1938-1942.
- Yang, J., Volesky, B., 1999. Biosorption of uranium on sargassum biomass. *Water Research* 33 (15), 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  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (1), 14-20.
- 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.
- Zheng, W., Li, X., Wang, F., Yang, Q., Deng, P., Zeng, G., 2008. Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca-a food waste. *Journal of Hazardous Materials*, Accepted Manuscript.
- Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Zeng, G., Shen, X., Zhang, Y., Liu, J., 2007. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials* 147, 534-539.
- Zhijun, G., Zhaoyun, Y., Zuyi, T., 2004. Sorption of uranyl ions on  $\text{TiO}_2$ : Effects of contact time, ionic strength, concentration and humic substance. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261 (1), 157-162.

- Zhijun, G., Lijun, N., Zuyi, T., 2005. Sorption of Th(IV) ions onto TiO<sub>2</sub>: Effect of contact time, ionic strength, thorium concentration and phosphate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 266 (2), 333-338.
- Zouboulis, A.I., Loukidou, M.X., Matis, K.A., 2004. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry* 39 (8), 909-916.
- Zuyi, T., Taiwei, C., Jinzhou, D., XiongXin, D., Yingjie, G., 2000. Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon. *Applied Geochemistry* 15, 133-139.

**Ελληνική Βιβλιογραφία:**

- Αρσένη, Α., “Κλινική Μικροβιολογία και Εργαστηριακή Διάγνωση Λοιμώξεων”, 4<sup>η</sup> Έκδοση, Τόμος 1, Κεφάλαιο 35, Ιατρικές Εκδόσεις «Ζήτα», Αθήνα, 1994.
- Βλυσίδα, Α., Ζορπά, Α., Λοϊζίδα, Μ., “Το πυρηνόξυλο σαν στερεό οργανικό υπόστρωμα για τη συν-κομποστοποίηση υγρών αποβλήτων”, Χημικά Νέα, Σεπτέμβριος–Δεκέμβριος 1997.
- Γρηγοροπούλου, Ε., 2004. “Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Διατμηματικό, Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων.
- Κατσανός, Ν. “Φυσικοχημεία, Βασική Θεώρηση”, Εκδόσεις Παπαζήση, Έκδοση Τρίτη Βελτιωμένη, 1992.
- Κουίμτζης, Θ., Φυτιάνου, Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ., “Χημεία Περιβάλλοντος”, 1<sup>η</sup> Έκδοση, University Studio Press, Εκδόσεις Επιστημονικών Βιβλίων και Περιοδικών, Θεσσαλονίκη, 1998.
- Μανουσάκη, Γ.Ε., “Γενική και Ανόργανη Χημεία”, Εκδόσεις Αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1994.
- Ρακιντζής, Ν., “Φυσικοχημεία”, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Γ΄ Έκδοση, 1994.
- 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 Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.
- Τζουβαρά, Ο., 1998. “Λειτουργία ελαιουργείων στον ελληνικό χώρο. Μεθοδολογία αξιολόγησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων υγρών αποβλήτων”. Μεταπτυχιακή Μελέτη, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος.
- Χρηστίδης, Γ., 2004. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, “Κοιτασματολογία II – Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα”.

**Ηλεκτρονικές διευθύνσεις από το διαδίκτυο:**

w<sub>1</sub>: <http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/water/paper/biosorption/biosorption.htm>

w<sub>2</sub>: <http://www.masco.org/mercury/pretreatment/pretreatment.html>

w<sub>3</sub>: <http://periodic.lanl.gov/elements/63.html>

w<sub>4</sub>: <http://en.wikipedia.org/wiki/Europium>

w<sub>5</sub>: <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>

w<sub>6</sub>: <http://www.physics4u.gr/energy/biomass.html>

w<sub>7</sub>: [http://www.aegean.gr/environment/eda/naias/apovlita\\_gr.htm](http://www.aegean.gr/environment/eda/naias/apovlita_gr.htm)

w<sub>8</sub>: <http://en.wikipedia.org/wiki/Dunite>

w<sub>9</sub>: [www.tokyokasei.co.jp/catalog/A5009.html](http://www.tokyokasei.co.jp/catalog/A5009.html)

w<sub>10</sub>: [www.pubs.bnl.gov/nsls02/pdf/Abstracts/eng0346.pdf](http://www.pubs.bnl.gov/nsls02/pdf/Abstracts/eng0346.pdf)



**8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ****ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

	<b>Σελ.</b>
<b>8.1 Κατάλογος Σχημάτων Παραρτήματος</b>	202
<b>8.2 Κατάλογος Πινάκων Παραρτήματος</b>	208
<b>8.3 Περιγραφή μεθόδων που εφαρμόζονται για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων (Κεφάλαιο 2)</b>	212
Ιονανταλλαγή	212
Χημική καταβύθιση	212
Υπερδιήθηση	212
Αντίστροφη όσμωση	212
Ηλεκροδιαπίδυση	212
Φυτοαποκατάσταση	212
<b>8.4 Περιγραφή διαφόρων ειδών βιομάζας που χρησιμοποιούνται ως βιοπροσροφητές μεταλλοϊόντων (Κεφάλαιο 2)</b>	213
Βακτήρια	213
Μύκητες	213
Τανίνες	214
Φύκη	214
Λειχήνες	215
<b>8.5 Εισαγωγή στη θεωρία του φθορισμού (Κεφάλαιο 2)</b>	216
8.5.1 Διάγραμμα Jablonski	217
8.5.2 Παράμετροι που επηρεάζουν το φθορισμό	223
8.5.3 Όργανα για τη μέτρηση του φθορισμού	226
8.5.4 Τμήματα των οργάνων μέτρησης φθορισμού	227
<b>8.6 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3 (Πειραματικό Μέρος)</b>	230
8.6.1 Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου	230
8.6.2 Βαθμονόμηση πεχαμέτρου	230
<b>8.7 Γραφήματα και Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4 (Αποτελέσματα και Συζήτηση)</b>	231
8.7.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός στερεών φάσεων	231
8.7.1.1 Ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου – Προσδιορισμός BET	231

8.7.1.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM	232
8.7.2	Χαρακτηρισμός προσροφημένων ειδών	235
8.7.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM	235
8.7.2.2	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR)	237
8.7.2.3	Φασματοσκοπία Στατικού και Χρονικά Αναλυόμενου Φθορισμού (TRLFS)	239
8.7.3	Αξιολόγηση Δεδομένων Πειραμάτων Προσρόφησης με Κλασικές Τεχνικές	248
8.7.3.1	Με χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού (UV-Vis)	248
8.7.3.2	Με χρήση Ποτενσιομετρίας (Εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού Cu(II)-ISE)	273
<b>8.8</b>	<b>Προσδιορισμός Σφαλμάτων</b>	<b>283</b>

## 8.1 Κατάλογος Σχημάτων Παραρτήματος

	Σελ.	
<b>Σχήμα 8.1</b>	Ηλεκτρονιακές καταστάσεις	217
<b>Σχήμα 8.2</b>	Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski	218
<b>Σχήμα 8.3</b>	Αλληλουχία βημάτων που οδηγούν στο φθορισμό	220
<b>Σχήμα 8.4</b>	Φάσματα απορρόφησης και φθορισμού	220
<b>Σχήμα 8.5</b>	Δομές φλουρενίου και διφαινυλίου	224
<b>Σχήμα 8.6</b>	Τμήματα ενός φθορισμομέτρου ή ενός φασματοφθορισμομέτρου	226
<b>Σχήμα 8.7</b>	Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET οξειδίου του τιτανίου	231
<b>Σχήμα 8.8</b>	Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET δουνίτη	231
<b>Σχήμα 8.9</b>	Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET πυρηνάνθρακα	232
<b>Σχήμα 8.10</b>	Εικόνες SEM οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) σε διάφορες μεγεθύνσεις	232
<b>Σχήμα 8.11</b>	Εικόνες SEM δουνίτη σε διάφορες μεγεθύνσεις	233
<b>Σχήμα 8.12</b>	Εικόνες SEM πυρηνόξυλου σε διάφορες μεγεθύνσεις	233
<b>Σχήμα 8.13</b>	Εικόνες SEM πυρηνάνθρακα σε διάφορες μεγεθύνσεις	234
<b>Σχήμα 8.14</b>	Εικόνες SEM οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφηση U	235
<b>Σχήμα 8.15</b>	Εικόνες SEM δουνίτη μετά από προσρόφηση ουρανίου	235
<b>Σχήμα 8.16</b>	Εικόνες SEM πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου	236
<b>Σχήμα 8.17</b>	Εικόνες SEM πυρηνάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου	236
<b>Σχήμα 8.18</b>	Φάσματα FTIR-ATR αλουμίνας, αλουμίνας μετά από προσρόφηση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )	237
<b>Σχήμα 8.19</b>	Φάσματα FTIR-ATR οξειδίου του τιτανίου, οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφηση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )	237
<b>Σχήμα 8.20</b>	Φάσματα FTIR-ATR πυρηνόξυλου, πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )	238
<b>Σχήμα 8.21</b>	Φάσματα FTIR-ATR πυρηνάνθρακα, πυρηνάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και	238

	ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό (U-D <sub>2</sub> O)	
<b>Σχήμα 8.22</b>	Φάσματα φθορισμού προσροφημένου ευρωπαϊού σε δουνίτη σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ευρωπαϊού (pH=7, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , λ <sub>ex</sub> =395 nm)	239
<b>Σχήμα 8.23</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 5x10 <sup>-4</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	240
<b>Σχήμα 8.24</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 1x10 <sup>-4</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	240
<b>Σχήμα 8.25</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 7,5x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	241
<b>Σχήμα 8.26</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 5x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	241
<b>Σχήμα 8.27</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 2,5x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	242
<b>Σχήμα 8.28</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 5x10 <sup>-6</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	242
<b>Σχήμα 8.29</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, [Eu(III)]= 5x10 <sup>-4</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	243
<b>Σχήμα 8.30</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, [Eu(III)]= 1x10 <sup>-4</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	243
<b>Σχήμα 8.31</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, [Eu(III)]= 7,5x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	244
<b>Σχήμα 8.32</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, [Eu(III)]= 5x10 <sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO <sub>4</sub> , pH=7, λ <sub>ex</sub> =337,1 nm)	244
<b>Σχήμα 8.33</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από	245

	πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, $[Eu(III)] = 2,5 \times 10^{-5} M$ , $I = 0,0 M NaClO_4$ , $pH = 7$ , $\lambda_{ex} = 337,1 nm$ )	
<b>Σχήμα 8.34</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5} M$ , $I = 0,0 M NaClO_4$ , $pH = 7$ , $\lambda_{ex} = 337,1 nm$ )	245
<b>Σχήμα 8.35</b>	Διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο για διαλύματα διαφορετικού pH (Eu-TiO <sub>2</sub> , $I = 0,0 M NaClO_4$ , $pH = 7$ , $\lambda_{ex} = 337,1 nm$ )	245
<b>Σχήμα 8.36</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-TiO <sub>2</sub> , $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5} M$ , $I = 0,0 M NaClO_4$ , $pH = 4,8$ , $\lambda_{ex} = 337,1 nm$ )	245
<b>Σχήμα 8.37</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-TiO <sub>2</sub> , $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5} M$ , $I = 0,0 M NaClO_4$ , $pH = 6,7$ , $\lambda_{ex} = 337,1 nm$ )	247
<b>Σχήμα 8.38</b>	Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-TiO <sub>2</sub> , $[Eu(III)] = 1 \times 10^{-5} M$ , $I = 0,0 M NaClO_4$ , $pH = 7,1$ , $\lambda_{ex} = 337,1 nm$ )	247
<b>Σχήμα 8.39</b>	Γραφήματα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο (α) λαμβάνοντας ή (β) αγνοώντας την προσρόφηση του στα τοιχώματα των δοχείων	250
<b>Σχήμα 8.40</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνάνθρακα ( $m = 0,05 g$ , $V_{\delta/τος} = 100 ml$ , $[U(VI)]_0 = 10^{-5} M$ , $T = 25 ^\circ C$ , $t = 3 \text{ μέρες}$ , $I = 0,1 M NaClO_4$ )	251
<b>Σχήμα 8.41</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη ( $m = 0,05 g$ , $V_{\delta/τος} = 100 ml$ , $[U(VI)]_0 = 10^{-5} M$ , $T = 25 ^\circ C$ , $t = 3 \text{ μέρες}$ , $I = 0,1 M NaClO_4$ )	251
<b>Σχήμα 8.42</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ( $m = 0,05 g$ , $V_{\delta/τος} = 100 ml$ , $[U(VI)]_0 = 10^{-5} M$ , $T = 25 ^\circ C$ , $t = 3 \text{ μέρες}$ , $I = 0,1 M NaClO_4$ )	251
<b>Σχήμα 8.43</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα ( $m = 0,005 g$ , $V_{\delta/τος} = 100 ml$ , $[U(VI)]_0 = 10^{-5} M$ , $T = 25 ^\circ C$ , $t = 3 \text{ μέρες}$ , $I = 0, 0,1, 1,0 M NaClO_4$ )	251
<b>Σχήμα 8.44</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο ( $m = 0,1 g$ , $V_{\delta/τος} = 100 ml$ , $pH = 6-7$ , $T = 25 ^\circ C$ , $t = 3 \text{ μέρες}$ , $I = 0,1 M$ )	256
<b>Σχήμα 8.45</b>	Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ευρωπίου σε πυρηνόξυλο	256

<b>Σχήμα 8.46</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ( $m=0,05$ g, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $pH=6-7$ , $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $I=0, 0,1, 1$ M)	256
<b>Σχήμα 8.47</b>	Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη	256
<b>Σχήμα 8.48</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπαϊού σε δουνίτη ( $m=0,05$ g, $I=0,1$ M)	256
<b>Σχήμα 8.49</b>	Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ευρωπαϊού σε δουνίτη	256
<b>Σχήμα 8.50</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε $TiO_2$ ( $m=0,05$ g, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $pH=6-7$ , $T=25$ °C, $t=3$ d, $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	257
<b>Σχήμα 8.51</b>	Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου	257
<b>Σχήμα 8.52</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπαϊού σε $TiO_2$ ( $m=0,05$ g, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $pH=6-7$ , $T=25$ °C, $t=3d$ , $I=0, 0,1, 1$ M $NaClO_4$ )	257
<b>Σχήμα 8.53</b>	Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου	257
<b>Σχήμα 8.54</b>	Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ( $m=0,005$ g, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $pH=6-7$ , $T=25$ °C, $t=3d$ , $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	257
<b>Σχήμα 8.55</b>	Ισόθερμος Freundlich για προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα	257
<b>Σχήμα 8.56</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε $TiO_2$ ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	260
<b>Σχήμα 8.57</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0, 0,1, 1$ M $NaClO_4$ )	260
<b>Σχήμα 8.58</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε $TiO_2$ ( $[Eu(III)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	262
<b>Σχήμα 8.59</b>	Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο ( $[Eu(III)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $T=25$ °C, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	262
<b>Σχήμα 8.60</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $m=0,05$ g, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,0, 0,1, 1,0$ M $NaClO_4$ )	265
<b>Σχήμα 8.61</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε $TiO_2$ ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_{05}}=100$ ml, $m=0,05$ g, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	265

<b>Σχήμα 8.62</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_05}=100$ ml, $m=0,005$ g, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,0, 0,1, 1,0$ M $NaClO_4$ )	265
<b>Σχήμα 8.63</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ευρωπίου σε $TiO_2$ ( $[Eu(III)]_0=10^{-5}$ M, $V_{\delta/\tau_05}=100$ ml, $m=0,05$ g, $t=3$ μέρες, $pH=6-7$ , $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	265
<b>Σχήμα 8.64</b>	Διάγραμμα $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$ (●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, σε διαλύματα με 4 g/L πυρηνόξυλο, $pH$ 6 και $I=0,1$ M $NaClO_4$	274
<b>Σχήμα 8.65</b>	Διάγραμμα $\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f \log[Cu^{2+}]$ πειράματος προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο (4 g/L πυρηνόξυλο, $pH$ 6, $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	274
<b>Σχήμα 8.66</b>	Διάγραμμα $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$ (●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα, σε διαλύματα με 4 g/L πυρηνάνθρακα, $pH$ 6 και $I=0,1$ M $NaClO_4$	275
<b>Σχήμα 8.67</b>	Διάγραμμα $\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f \log[Cu^{2+}]$ πειράματος προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, $pH$ 6 και $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	275
<b>Σχήμα 8.68</b>	Διάγραμμα $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$ (●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη, σε διαλύματα με 4 g/L δουνίτη, $pH$ 6 και $I=0,1$ M $NaClO_4$	276
<b>Σχήμα 8.69</b>	Διάγραμμα $((\equiv S - O^-)_2 Cu = f[Cu(II)]_{tot}$ πειράματος προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη (4 g/L δουνίτη, $pH$ 6, $I=0,1$ M $NaClO_4$ )	276
<b>Σχήμα 8.70</b>	Διάγραμμα $\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$ (●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε $TiO_2$ , σε διαλύματα με 4 g/L $TiO_2$ , $pH$ 6 και $I=0,1$ M $NaClO_4$	277
<b>Σχήμα 8.71</b>	Διάγραμμα $((\equiv S - O^-)_2 Cu = f[Cu(II)]_{tot}$ πειράματος	277

- προσρόφησης χαλκού σε  $TiO_2$  (4 g/L  $TiO_2$ , pH 6, I= 0,1 M  $NaClO_4$ )
- Σχήμα 8.72** Διάγραμμα  $\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f \log[Cu^{2+}]$  πειράματος 277
- προσρόφησης χαλκού σε  $TiO_2$  (4 g/L  $TiO_2$ , pH 6, I= 0,1 M  $NaClO_4$ )
- Σχήμα 8.73** Διάγραμμα  $\log\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-3} Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]_3} = f \log[Eu^{3+}]$  278
- πειράματος ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου (4 g/L πυρηνόξυλο, 1,2 mmol/L  $Cu(II)$ , I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)
- Σχήμα 8.74** Διάγραμμα  $\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$  πειράματος 279
- ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, 1,2 mmol/L  $Cu(II)$ , I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)
- Σχήμα 8.75** Διάγραμμα  $\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$  πειράματος 280
- ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη (4 g/L δουνίτη, 0,5 mmol/L  $Cu(II)$ , I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH=6)
- Σχήμα 8.76** Διάγραμμα  $\log\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-3} Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]_3} = f \log[Eu^{3+}]$  280
- πειράματος ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη (4 g/L δουνίτη, 0,5 mmol/L  $Cu(II)$ , I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)
- Σχήμα 8.77** Διάγραμμα  $\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$  πειράματος 281
- ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου (4 g/L  $TiO_2$ , 0,24 mmol/L  $Cu(II)$ , I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)
- Σχήμα 8.78** Διάγραμμα  $\log\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-3} Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]_3} = f \log[Eu^{3+}]$  281
- πειράματος ανταγωνισμού ευρωπαϊού-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του  $TiO_2$  (4 g/L  $TiO_2$ , 0,24 mmol/L  $Cu(II)$ , I= 0,1 M  $NaClO_4$ , pH 6)



## 8.2 Κατάλογος Πινάκων Παραρτήματος

	Σελ.
<b>Πίνακας 8.1</b> Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης U	230
<b>Πίνακας 8.2</b> Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Eu	230
<b>Πίνακας 8.3</b> Βαθμονόμηση πεχαμέτρου με ρυθμιστικά διαλύματα	230
<b>Πίνακας 8.4</b> Τιμές των λόγων των εντάσεων των κορυφών $I_{593}/I_{617}$ του συμπλόκου Eu-δουνίτης με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου	239
<b>Πίνακας 8.5</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο σε τρεις I	248
<b>Πίνακας 8.6</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα σε τρεις I	249
<b>Πίνακας 8.7</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου στα στερεά που μελετήθηκαν, ως συνάρτηση του pH και σε $I=0,1M NaClO_4$	250
<b>Πίνακας 8.8</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου στα στερεά που μελετήθηκαν, ως συνάρτηση του pH και σε $I=0,1M NaClO_4$	252
<b>Πίνακας 8.9</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir σε 3I	253
<b>Πίνακας 8.10</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir	253
<b>Πίνακας 8.11</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir σε 3I	254
<b>Πίνακας 8.12</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir	254
<b>Πίνακας 8.13</b> Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir σε $I=0,1 M$	255

	NaClO <sub>4</sub>	
<b>Πίνακας 8.14</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπαϊού και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir	255
<b>Πίνακας 8.15</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Freundlich σε I=0,1 M NaClO <sub>4</sub>	255
<b>Πίνακας 8.16</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της μάζας του πυρηνόξυλου (σε τρεις ιοντικές ισχύες)	258
<b>Πίνακας 8.17</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της μάζας του οξειδίου του τιτανίου (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	258
<b>Πίνακας 8.18</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της μάζας του δουνίτη (σε τρεις ιοντικές ισχύες)	259
<b>Πίνακας 8.19</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση της μάζας της αλουμίνας (σε τρεις ιοντικές ισχύες)	260
<b>Πίνακας 8.20</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της μάζας του πυρηνόξυλου (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	261
<b>Πίνακας 8.21</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε δουνίτη ως συνάρτηση της μάζας του δουνίτη (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	261
<b>Πίνακας 8.22</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της μάζας του οξειδίου του τιτανίου (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	262
<b>Πίνακας 8.23</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (σε τρεις ιοντικές ισχύες)	263
<b>Πίνακας 8.24</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας	263
<b>Πίνακας 8.25</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας	264
<b>Πίνακας 8.26</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (σε τρεις ιοντικές ισχύες)	264

<b>Πίνακας 8.27</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας	265
<b>Πίνακας 8.28</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	266
<b>Πίνακας 8.29</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	267
<b>Πίνακας 8.30</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	268
<b>Πίνακας 8.31</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	269
<b>Πίνακας 8.32</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	270
<b>Πίνακας 8.33</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε δουνίτη ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	271
<b>Πίνακας 8.34</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO <sub>4</sub> )	272
<b>Πίνακας 8.35</b>	Πρωτογενή δεδομένα βαθμονόμησης εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού	273
<b>Πίνακας 8.36</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο	273
<b>Πίνακας 8.37</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα	274
<b>Πίνακας 8.38</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη	275
<b>Πίνακας 8.39</b>	Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε οξείδιο του τιτανίου	276
<b>Πίνακας 8.40</b>	Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου	278
<b>Πίνακας 8.41</b>	Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα	279

<b>Πίνακας 8.42</b>	Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπαϊού με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη	280
<b>Πίνακας 8.43</b>	Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπαϊού με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου	281
<b>Πίνακας 8.44</b>	Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου	282
<b>Πίνακας 8.45</b>	Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη	282

### 8.3 Περιγραφή μεθόδων που εφαρμόζονται για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων

**Ιονανταλλαγή:** Σε αυτή τη διαδικασία, μεταλλοϊόντα από τα αραιά διαλύματα, ανταλλάσσονται από ιόντα που κρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις στις ιονανταλλακτικές ρητίνες. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος και η μερική αφαίρεση ορισμένων ιόντων.

**Χημική καταβύθιση:** Καταβύθιση των μετάλλων επιτυγχάνεται με την προσθήκη “πηκτικών” όπως, στυπτηρία [(alum) μικτό άλας με γενικό τύπο  $M'M''(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ], CaO ή μείγμα του  $Ca(OH)_2$ , άλατα σιδήρου και άλλα οργανικά πολυμερή. Το κυριότερο μειονέκτημα της εν λόγω διαδικασίας, είναι η παραγωγή μεγάλης ποσότητας “λάσπης” που περιέχει τοξικές ουσίες.

**Υπερδιήθηση:** Είναι η διεργασία μεμβράνης κατά την οποία εφαρμόζεται πίεση και στην οποία χρησιμοποιείται πορώδης μεμβράνη για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων. Το κύριο μειονέκτημα της διαδικασίας αυτής, όπως και στην περίπτωση της χημικής καταβύθισης, είναι η παραγωγή “λάσπης”.

**Αντίστροφη όσμωση:** Είναι η διαδικασία στην οποία βαρέα μέταλλα χωρίζονται με χρήση ημιπερατής μεμβράνης (μεμβράνη που επιτρέπει τη διέλευση μικρών μορίων αλλά αποκλείει τη διέλευση κolloειδών και ιόντων) σε μια πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση που προκαλείται από τα διαλυμένα στερεά που βρίσκονται στα λύματα. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το ψηλό της κόστος.

**Ηλεκτροδιαπίδυση:** Σε αυτή τη διαδικασία τα βαρέα μεταλλοϊόντα χωρίζονται με τη χρήση ημιπερατών, εκλεκτικών σε ιόντα, μεμβρανών. Η εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων προκαλεί μετακίνηση των κατιόντων και των ανιόντων προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Λόγω της εναλλασσόμενης διάταξης στο χώρο κατιοντικών και ανιοντικών διαπερατών μεμβρανών, σχηματίζονται πυκνά και αραιά άλατα. Το μειονέκτημα όμως είναι ο σχηματισμός υδροξειδίων των μετάλλων, τα οποία φράζουν τη μεμβράνη.

**Φυτοαποκατάσταση:** Είναι η χρήση ορισμένων φυτών για τον καθαρισμό εδαφών, ιζημάτων και νερών που περιέχουν μέταλλα. Τα μειονεκτήματα είναι ότι χρειάζεται αρκετό νερό για να γίνει η αφαίρεση μετάλλων και η ανάπλαση του φυτού για περαιτέρω προσρόφηση είναι πολύ δύσκολη.

## 8.4 Περιγραφή διαφόρων ειδών βιομάζας που χρησιμοποιούνται ως βιοπροσροφητές μεταλλοϊόντων

### Βακτήρια

Τα βακτήρια είναι ομοταξία θαλλοφύτων, που περιλαμβάνει μονοκύτταρους οργανισμούς, που ονομάζονται και σχιζομύκητες. Αποτελούνται από ένα μόνο κύτταρο το οποίο δεν έχει πυρηνική μεμβράνη (δηλαδή είναι προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί), ενώ έχει ένα κυτταρικό τοίχωμα με μια μοναδική σύνθεση. Χαρακτηρίζονται από την απουσία χλωροφύλλης. Ανάλογα με τη μορφή τους κατατάσσονται σε σφαιρικά (κόκκοι), κυλινδρικά (βάκιλοι), κεκαμμένα (δονάκια) ή σπειροειδή (σπειρύλλια). Επίσης, τα βακτήρια συχνά κατατάσσονται με βάση το εάν χρειάζονται οξυγόνο ή όχι, με βάση το σχήμα τους, τις παθογόνες ικανότητές τους και κυρίως με βάση τη σύσταση της κυτταρικής τους μεμβράνης (χρώση κατά Gram) [Murray et al, 2003]. Η χημική και αρχιτεκτονική δομή του κυτταρικού τοιχώματος είναι διαφορετική στα Gram θετικά από ότι στα Gram αρνητικά βακτήρια, αλλά το κοινό στοιχείο και στις δύο ομάδες βακτηρίων είναι η παρουσία της πεπτιδογλυκάνης, δηλαδή του μουκοπεπτιδίου, της μοναδικής αυτής ουσίας στη φύση. Το κυτταρικό τοίχωμα των Gram θετικών βακτηρίων αποτελείται από ένα παχύ στρώμα πεπτιδογλυκάνης, από δοκίδες και ελαφρό στρώμα τειχοϊκού και λιποτειχοϊκού οξέος, από διάσπαρτες θέσεις πρωτεϊνών στην επιφάνεια και από ομάδες πολυσακχαριδίων. Από την άλλη, τα δομικά και χημικά στοιχεία της εξωτερικής μεμβράνης των Gram αρνητικών βακτηρίων είναι το περίπλασμα ή ο περιπλασματικός χώρος, η πεπτιδογλυκάνη, η εξωτερική μεμβράνη και οι λιποπρωτεΐνες [Αρσένη, 1994].

### Μύκητες

Οι μύκητες είναι ευκαρυωτικοί οργανισμοί οι οποίοι έχουν εύκαμπτα κυτταρικά τοιχώματα και διαφέρουν από τα φυτά στο ότι δεν έχουν χλωροφύλλη. Μπορεί να είναι μονοκύτταροι (όπως οι ζύμες) ή πολυκύτταροι και αυτή είναι και η κύρια διαφορά τους με τα βακτήρια. Η δομική μονάδα των πολυκύτταρων μυκήτων είναι η υφή (hypha), μια νηματοειδής αλυσίδα κυττάρων και αθροίσματα υφών αποτελούν τα μυκήλια. Το δομικό υλικό των περισσότερων μυκήτων είναι η χιτίνη ενώ η κυτταρίνη είναι παρούσα σε ελάχιστα είδη. Μύκητες υπάρχουν αρχικά σε υγρές συνθήκες στο έδαφος και εξαιτίας της απουσίας χλωροφύλλης είναι είτε παράσιτα είτε σαπρόφυτα σε άλλους οργανισμούς. Οι τρεις βασικοί τρόποι που χρησιμοποιούνται στην ταξινόμηση των μυκήτων, είναι η ταξινόμηση που γίνεται κατά το σύστημα που ισχύει για όλο το Φυτικό Βασίλειο (σε Κλάσεις, Τάξεις, Οικογένεια, Γένη και Είδη), η ταξινόμηση που αφορά την κλινική

σημασία των μυκήτων στους νόσους του ανθρώπου και η ταξινόμηση βάσει των μορφολογικών στοιχείων [Αρσένη, 1994]. Ένα είδος μυκήτων που αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία είναι οι βασιδομύκητες [Genç et al., 2003], μύκητες που πήραν την ονομασία τους βάσει της μορφολογίας των σπορίων που παράγουν (βασιδοσπόρια).

### Τανίνες

Οι τανίνες είναι μια ομάδα σύνθετων οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα φύλλα, στα άγουρα φρούτα και στο φλοιό των δέντρων. Συγκεκριμένα οι τανίνες είναι οι πολυφαινόλες με μοριακό βάρος μεταξύ 500 και 3000 Dalton. Οι τανίνες έχουν πολλαπλές γειτονικές υδροξυλικές ομάδες και παρουσιάζουν ισχυρή χημική συγγένεια για ορισμένα μεταλλοϊόντα και ραδιονουκλίδια. Ως εκ τούτου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικός και αποτελεσματικός προσροφητής για την προσρόφηση μεταλλοϊόντων. Όταν οι τανίνες χρησιμοποιούνται απευθείας ως προσροφητές για την ανάκτηση μεταλλοϊόντων από υδατικά διαλύματα, παρουσιάζουν το μειονέκτημα ότι είναι διαλυτές στο νερό. Για να ξεπεραστεί το μειονέκτημα αυτό έγιναν προσπάθειες ακινητοποίησης των τανινών από διάφορες υδατικά αδιάλυτες μήτρες. Στη βιβλιογραφία γίνεται συχνή αναφορά στην τανίνη *Myrica rubra* [Liao et al., 2004].

### Φύκη

Τα φύκη (άλγη) είναι μια μεγάλη και ποικίλη ομάδα απλών φυτών που περιέχουν χλωροφύλλη (και άρα μπορούν να επιτελούν φωτοσύνθεση) και ζουν σε υδατικά περιβάλλοντα και σε υγρές τοποθεσίες της στεριάς. Το σώμα του φυτού μπορεί να είναι μονοκύτταρο ή πολυκύτταρο. Μεταξύ όλων των μικροοργανισμών τα άλγη παρουσιάζουν ιδιαίτερο οικολογικό ενδιαφέρον γιατί εκτός του ότι βρίσκονται σε αφθονία, μπορούν να δεσμεύσουν ισχυρά μεταλλοϊόντα και μπορούν να ζήσουν σε ακραίες φυσικοχημικές συνθήκες [Figueira et al., 2000; Kalin et al., 2005]. Συγκεκριμένα η υψηλή χωρητικότητα προσρόφησης, η εύκολη αναγέννηση και το χαμηλό κόστος της βιομάζας αυτής την καθιστά εύχρηστη για τον καθαρισμό μεγάλου ποσού υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με τοξικά μέταλλα. Παρόλα αυτά, ελάχιστες δημοσιεύσεις υπάρχουν σχετικά με την προσρόφηση στο συγκεκριμένο τύπο βιομάζας και οι λιγιστές που υπάρχουν αναφέρονται στα *φαιοφύκη (sargassum)* [Yang and Volesky, 1999]. Έχει βρεθεί ότι το συγκεκριμένο είδος φυκιών έχει μεγαλύτερη χωρητικότητα δέσμευσης μετάλλων από άλλες βιομάζες (2,3 meq/g) [Kratochvil and Volesky, 1998].

Λειχήνες

Οι λειχήνες είναι μια ομάδα που περιλαμβάνει οργανισμούς οι οποίοι έχουν συμβιωτικές σχέσεις π.χ. μεταξύ μυκήτων και φυκιών. Με άλλα λόγια είναι η μόνιμη ένωση ενός φυκιού με έναν μύκητα. Οι μύκητες συχνά αποτελούν το μεγαλύτερο τμήμα του φυτικού σώματος και τα κύτταρα των φυκιών κατανέμονται μέσα του. Τα φύκη φωτοσυνθέτουν και περνούν την περισσότερη από την τροφή τους στους μύκητες και οι μύκητες προστατεύουν τα κύτταρα των φυκιών. Οι λειχήνες αναπτύσσονται με αργό ρυθμό αλλά μπορεί να ζήσουν σε περιοχές που είναι πολύ ψυχρές. Είναι ανθεκτικές σε ακραία περιβάλλοντα, είναι παρόντες στα περισσότερα οικοσυστήματα και αποτελούν επίσης την κυριότερη βιομάζα της αρκτικής και της ανταρτικής περιοχής. Συγκεκριμένα το 8 % της επιφάνειας της γης καλύπτεται από λειχήνες. Η ικανότητα των λειχήνων να δεσμεύουν μέταλλα είχε ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιηθούν για προσρόφιση τοξικών μετάλλων (κυρίως U και Pu) σε περιπτώσεις ατυχημάτων (π.χ Chernobyl) αλλά και σε δοκιμές πυρηνικών όπλων που είχαν ως αποτέλεσμα την αυξημένη συγκέντρωση μετάλλων στο περιβάλλον [Ohnuki et al., 2004].



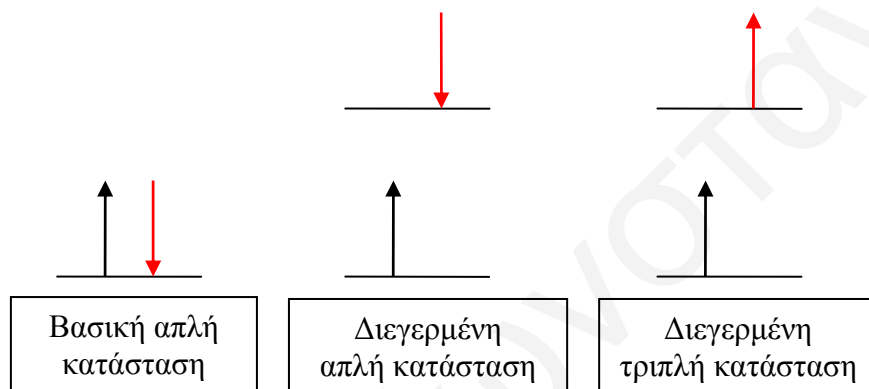
### 8.5 Εισαγωγή στη θεωρία του φθορισμού

Φθορισμός είναι η αυθόρμητη εκπομπή φωτονίου από μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση, με συνέπεια την επιστροφή τους στη βασική κατάσταση [Ρακιντζής, 1994]. Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός είναι δύο φαινόμενα που αναφέρονται συχνά με τον γενικότερο όρο φωτοφωταύγεια (photoluminescence) και μοιάζουν κατά το ότι η διέγερση προκαλείται με απορρόφηση φωτονίων. Παρόλα αυτά, ο φθορισμός διαφέρει από τον φωσφορισμό ως προς το ότι η υπεύθυνη για τον φθορισμό ηλεκτρονιακή ενεργειακή μετάπτωση, δεν περιλαμβάνει μεταβολή του ηλεκτρονιακού σπιν. Συνεπώς, ο φθορισμός είναι βραχύβιο φαινόμενο και η παραγόμενη φωταύγεια εξαφανίζεται αμέσως. Αντίθετα, η εκπομπή φωσφορισμού συνοδεύεται από μεταβολή του ηλεκτρονιακού σπιν, η οποία προκαλεί ακτινοβολία, εύκολα ανιχνεύσιμη για χρόνο, που μπορεί να φθάσει μερικά δευτερόλεπτα ή και περισσότερο, μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας [Skoog et al., 2002; Atkins, 1998; Κατσανός, 1992]. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φωτοφωταύγειας, φθορισμού ή φωσφορισμού περιέχει μήκη κύματος μεγαλύτερα από εκείνα της ακτινοβολίας διέγερσης.

Ένα από τα ελκυστικότερα χαρακτηριστικά των μεθόδων φωτοφωταύγειας, είναι η εγγενής ευαισθησία τους με όρια ανίχνευσης κατά μία έως τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερα από αυτά της φασματοσκοπίας απορρόφησης. Τα τυπικά όρια ανίχνευσης βρίσκονται στην περιοχή των ppb. Ένα άλλο πλεονέκτημα των μεθόδων φωτοφωταύγειας είναι οι μεγάλες γραμμικές περιοχές συγκεντρώσεων, που είναι επίσης μεγαλύτερες από αυτές που συναντιούνται στις μεθόδους απορρόφησης. Γενικά, οι μέθοδοι φωτοφωταύγειας έχουν λιγότερες εφαρμογές στην ποσοτική ανάλυση σε σχέση με τις μεθόδους απορρόφησης, επειδή πολύ περισσότερες ουσίες απορροφούν ακτινοβολία παρά εκπέμπουν φωταύγεια μετά από απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού/υπεριώδους [Skoog, 2002].

Για την κατανόηση των διαφορών μεταξύ των δύο φαινομένων φωτοφωταύγειας απαιτείται μια ανασκόπηση των όρων ηλεκτρονιακό σπιν (στροφορμή ηλεκτρονίου) και διεγερμένες απλές/ τριπλές καταστάσεις. Η απαγορευτική αρχή του Pauli δηλώνει, ότι δύο ηλεκτρόνια σε ένα άτομο δεν είναι δυνατό να έχουν ίδιους και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς. Ο περιορισμός αυτός δεν επιτρέπει την κατάληψη ενός τροχιακού με περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια και τα δύο αυτά ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν αντίθετα spin. Στην περίπτωση αυτή λέγεται ότι τα ηλεκτρόνια αποτελούν ζεύγος. Ένα μόριο στην απλή κατάσταση, (singlet state) έχει όλα τα ηλεκτρόνια συζευγμένα. Η θεμελιώδης

κατάσταση των περισσότερων μορίων είναι μια απλή κατάσταση [Pecsok, 1980]. Όταν ένα από τα συζευγμένα ηλεκτρόνια ενός μορίου, διεγείρεται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα σχηματίζεται μια απλή ή μια τριπλή κατάσταση, (triplet state). Στη διεγερμένη απλή κατάσταση το ενεργειακά ανυψούμενο ηλεκτρόνιο εξακολουθεί να αποτελεί ζεύγος με το ηλεκτρόνιο της βασικής κατάστασης ως προς τα spin τους, δηλαδή εξακολουθούν να έχουν αντιπαράλληλο spin [Ρακιντζής, 1994]. Ωστόσο στην τριπλή κατάσταση τα spin των δύο ηλεκτρονίων αποσυζεύγονται και γίνονται παράλληλα. Οι καταστάσεις αυτές, μπορούν να παρασταθούν, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.1, όπου τα τόξα δείχνουν τη κατάσταση της στροφορμής [Skoog, 2002].

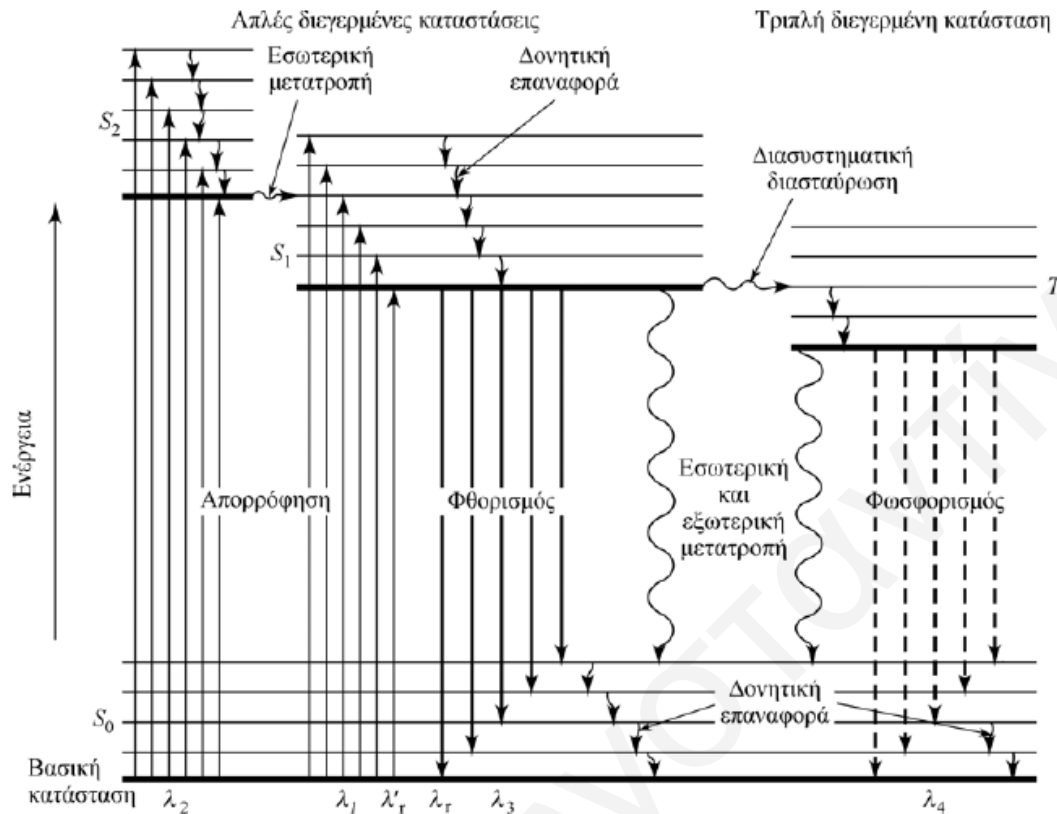


Σχήμα 8.1: Ηλεκτρονιακές καταστάσεις

Οι ιδιότητες ενός μορίου στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση διαφέρουν σημαντικά από αυτές της απλής διεγερμένης. Για παράδειγμα, ένα μόριο είναι παραμαγνητικό στην τριπλή και διαμαγνητικό στην απλή διεγερμένη κατάσταση. Ωστόσο σημαντικότερο είναι το γεγονός ότι η απλή/τριπλή μετάπτωση (ή αντίστροφα), που περιλαμβάνει και αλλαγή ηλεκτρονιακής κατάστασης, έχει πολύ λιγότερες πιθανότητες να συμβεί από την αντίστοιχη απλή/απλή μετάπτωση. Συνεπώς, ο μέσος χρόνος ζωής μιας διεγερμένης τριπλής κατάστασης κυμαίνεται από  $10^{-4}$  έως μερικά δευτερόλεπτα, σε σύγκριση με τον μέσο χρόνο ζωής των  $10^{-5}$  έως  $10^{-8}$  s μιας απλής διεγερμένης κατάστασης. Επιπλέον, διέγερση ενός μορίου με ακτινοβολία από τη βασική κατάσταση στην τριπλή είναι λιγότερο πιθανή [Skoog, 2002].

### 8.5.1 Διάγραμμα Jablonski

Η διαδικασία η οποία συμβαίνει μεταξύ της απορρόφησης ενέργειας και της εκπομπής φωτός συνήθως περιγράφεται με το διάγραμμα Jablonski, το οποίο πήρε το όνομα του από τον καθηγητή Alexander Jablonski. Ένα χαρακτηριστικό ενεργειακό διάγραμμα Jablonski ενός φωτοφωταυγάζοντος συστήματος, φαίνεται στο Σχήμα 8.2.



Σχήμα 8.2: Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski [Skoog, 2002]

Η κατώτερη παχιά οριζόντια γραμμή αντιστοιχεί στη βασική ενεργειακή κατάσταση του μορίου, που συνήθως συμβολίζεται ως  $S_0$ . Στη θερμοκρασία δωματίου, η κατάσταση αυτή εκπροσωπεί τις ενέργειες όλων σχεδόν των μορίων σε ένα διάλυμα. Οι ανώτερες παχιές γραμμές αντιστοιχούν στα βασικά δονητικά ενεργειακά επίπεδα των τριών διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Οι δύο γραμμές στα αριστερά εκπροσωπούν την πρώτη ( $S_1$ ) και τη δεύτερη ( $S_2$ ) ηλεκτρονική κατάσταση. Η γραμμή στα δεξιά του διαγράμματος ( $T_1$ ) εκπροσωπεί την ενέργεια της πρώτης διεγερμένης τριπλής ηλεκτρονικής κατάστασης. Όπως συμβαίνει συνήθως, η τιμή της ενέργειας της πρώτης διεγερμένης τριπλής είναι μικρότερη από αυτήν της αντίστοιχης απλής κατάστασης. Από τις λεπτές οριζόντιες γραμμές φαίνεται ότι σε κάθε μία από τις τέσσερις ηλεκτρονικές καταστάσεις αντιστοιχεί μεγάλος αριθμός δονητικών ενεργειακών επιπέδων.

Όπως δείχνεται στο Σχήμα 8.2, η διέγερση του μορίου αυτού μπορεί να επιτευχθεί με απορρόφηση ακτινοβολίας δύο περιοχών μήκους κύματος, μιας επικεντρωμένης γύρω από το μήκος κύματος  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) και μιας δεύτερης γύρω από το μικρότερο μήκος κύματος  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Να σημειωθεί ότι η διαδικασία διέγερσης προκαλεί τη μετάβαση του μορίου

σε οποιαδήποτε από τις διάφορες διεγερμένες δονητικές καταστάσεις. Η απευθείας διέγερση του μορίου στην τριπλή κατάσταση δεν παρουσιάζεται στο διάγραμμα, επειδή η μετάπτωση αυτή περιλαμβάνει μία αλλαγή πολλαπλότητας, ένα φαινόμενο το οποίο έχει πολύ μικρή πιθανότητα εμφάνισης και έτσι καλείται *απαγορευμένη*.

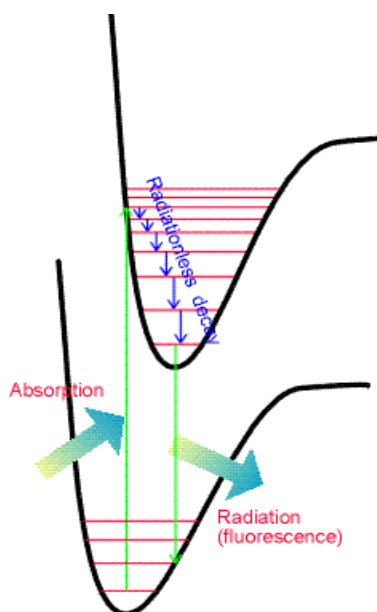
Μετά την απορρόφηση φωτός, μπορούν να γίνουν πολλές διαδικασίες στο μόριο οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 8.2 και οι οποίες θα αναλυθούν στη συνέχεια. Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό για καλύτερη κατανόηση του σχήματος, ότι τα ευθύγραμμα κάθετα τόξα αντιστοιχούν σε εκπομπή φωτονίου (φθορισμός/φωσφορισμός) ενώ τα κυματιστά τόξα αποτελούν μηχανισμούς χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.

### **Φθορισμός**

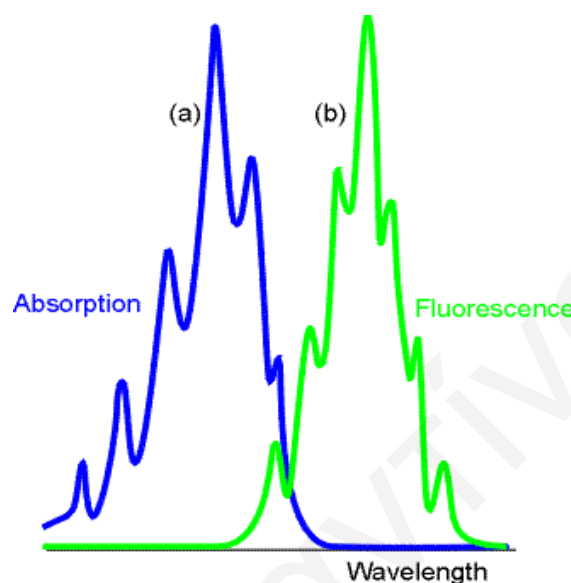
Φθορισμός (fluorescence) είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα μόριο το οποίο έχει απορροφήσει ακτινοβολία και βρίσκεται στη χαμηλότερη στάθμη της χαμηλότερης διεγερμένης κατάστασης  $S_1$ , μεταπίπτει από τη στάθμη αυτή στην απλή βασική ενεργειακή κατάσταση  $S_0$ , εκπέμποντας ένα φωτόνιο ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Η μετάπτωση αυτή είναι spin επιτρεπτή και γίνεται πολύ γρήγορα. Η διάρκεια φθορισμού είναι ίση με το χρόνο ζωής της διεγερμένης απλής κατάστασης και είναι περίπου ίση με  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  sec [Pecsok, 1980].

Η επιστροφή στη βασική κατάσταση  $S_0$  συνήθως γίνεται σε ψηλότερα δονητικά επίπεδα, τα οποία όμως φτάνουν γρήγορα σε θερμική ισορροπία και καταλήγουν στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της  $S_0$ . Ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα της εκπομπής σε ψηλότερο δονητικό επίπεδο της  $S_0$  είναι ότι το φάσμα εκπομπής έχει σχέση ειδώλου-αντικειμένου με το φάσμα απορρόφησης της  $S_0 \rightarrow S_1$  μετάπτωσης [Ρακιντζής, 1994].

Στο Σχήμα 8.3 φαίνεται η αλληλουχία των βημάτων που οδηγούν στο φθορισμό ενώ στο Σχήμα 8.4 δίνονται τα φάσματα απορρόφησης ( $\alpha$ ) και εκπομπής ( $\beta$ ) της ανώτερης και κατώτερης ενεργειακής κατάστασης, αντίστοιχα, που υποδεικνύουν τη σχέση ειδώλου-αντικειμένου [Atkins, 1998; Meinrath, 1997]. Όπως γίνεται και αντιληπτό από το Σχήμα 8.4, το φάσμα φθορισμού βρίσκεται πάντα σε ψηλότερα μήκη κύματος σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης [Κατσάνος, 1990] και αυτό συμβαίνει λόγω απώλειας ενέργειας στη διεγερμένη κατάσταση από τη δόνηση επαναφοράς. Αυτό αποτελεί και το νόμο του Stokes σύμφωνα με τον οποίο, το μήκος κύματος μιας κορυφής φθορισμού πρέπει να είναι πάντα μεγαλύτερο από αυτό της κορυφής απορρόφησης [Bernard, 2002]. Η μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος είναι γνωστή ως *Μετατόπιση Stokes* (Stokes Shift).



**Σχήμα 8.3:** Αλληλουχία βημάτων που οδηγούν στο φθορισμό [Atkins, 1998]



**Σχήμα 8.4:** Φάσματα απορρόφησης και φθορισμού [Atkins, 1998]

### *Δονητική επαναφορά*

Γενικά, ένα μόριο μπορεί κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση να ανυψωθεί σε οποιαδήποτε από τα δονητικά επίπεδα. Φυσικά σε ένα διάλυμα η περίσσεια της δονητικής ενέργειας χάνεται αμέσως, λόγω των κρούσεων μεταξύ των μορίων του διεγερμένου σωματιδίου και του διαλύτη. Αυτός ο μηχανισμός επαναφοράς είναι τόσο αποτελεσματικός, ώστε ο μέσος χρόνος ζωής ενός *δονητικά* διεγερμένου μορίου είναι  $10^{-12}$  s ή μικρότερος και είναι σημαντικά μικρότερος από τον μέσο χρόνο ζωής μιας *ηλεκτρονικά* διεγερμένης κατάστασης. Για τον λόγο αυτόν, η εμφάνιση φθορισμού σε διάλυμα, περιλαμβάνει πάντοτε μετάπτωση από το *κατώτατο δονητικό επίπεδο σε μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση*. Ωστόσο πάντοτε παράγονται φάσματα με πολλές πυκνά χωροθετημένες γραμμές, επειδή το ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστρέψει σε *οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης* απ' όπου μεταπίπτει ταχύτατα στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης με περαιτέρω δονητική αποδιέγερση.

Αποτέλεσμα της απόδοσης της δονητικής αποδιέγερσης είναι, οι ζώνες φθορισμού μιας συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής μετάπτωσης να εμφανίζονται μετατοπισμένες προς χαμηλότερες συχνότητες ή μεγαλύτερα μήκη κύματος ως προς την αντίστοιχη ζώνη απορρόφησης (*μετατόπιση Stokes*). Η μόνη επικάλυψη που παρατηρείται είναι αυτή της κορυφής συντονισμού, που οφείλεται σε μεταπτώσεις μεταξύ του κατώτατου δονητικού επιπέδου της βασικής κατάστασης και του αντίστοιχου επιπέδου μιας διεγερμένης κατάστασης.

**Εσωτερική μετατροπή**

Εσωτερική μετατροπή (internal conversion) είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα διεγερμένο μόριο μπορεί να μεταπέσει ταχύτατα από μια υψηλότερη σε μια χαμηλότερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση της ίδιας πολλαπλότητας, χωρίς να λάβει χώρα εκπομπή ακτινοβολίας [Ρακιντζής, 1994]. Η εσωτερική μετατροπή γίνεται σε χρόνο μικρότερο από  $10^{-12}$  s και αφού ο χρόνος ζωής του φθορισμού είναι γύρω στα  $10^{-8}$  s, ολοκληρώνεται πριν να γίνει εκπομπή. Η εσωτερική μετατροπή εμφανίζεται ιδιαίτερα αποδοτική, όταν δύο ηλεκτρονιακά ενεργειακά επίπεδα βρίσκονται αρκετά κοντά, ώστε να επικαλυφθούν μέσω των δονητικών επιπέδων. Αυτή η περίπτωση δείχνεται για τις δύο διεγερμένες απλές καταστάσεις του Σχήματος 8.2. Στις επικαλύψεις που διαφαίνονται, οι δυναμικές ενέργειες των δύο διεγερμένων καταστάσεων είναι παρόμοιες γεγονός που προφανώς επιτρέπει μια αποδοτική μετάπτωση. Η εσωτερική μετατροπή με μηχανισμό επικάλυψης δονητικών επιπέδων συνήθως είναι πιο πιθανή από την απώλεια ενέργειας με φθορισμό από μία υψηλότερη διεγερμένη κατάσταση [Skoog, 2002].

Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός της εσωτερικής μετατροπής  $S_1 \rightarrow S_0$ , που διαφαίνεται στο Σχήμα 8.2, δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Από την  $S_1$  θεωρητικά είναι δυνατό να γίνει εσωτερική μετατροπή στην  $S_0$ , αλλά η διαδικασία αυτή δεν ευνοείται τόσο, όσο η μετάβαση από την  $S_2$  στην  $S_1$ , λόγω του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ  $S_1$  και  $S_0$  [Bernard, 2002]. Εντούτοις όμως, είναι πιθανό, τα δονητικά επίπεδα της βασικής κατάστασης να επικαλύπτονται με αυτά της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, οπότε η αποδιέγερση πραγματοποιείται ταχύτατα με τον μηχανισμό που έχει ήδη περιγραφεί.

**Εξωτερική μετατροπή**

Η αποδιέγερση μιας διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης είναι δυνατόν να περιλαμβάνει αλληλεπίδραση και μεταφορά ενέργειας μεταξύ διεγερμένου μορίου και μορίων του διαλύτη ή άλλου συστατικού του διαλύματος. Οι μηχανισμοί αυτοί καλούνται συλλογικά *εξωτερική μετατροπή* (external conversion) ή *κρουστική απόσβεση* (collisional quenching). Απόδειξη της ύπαρξης εξωτερικής μετατροπής αποτελεί το φαινόμενο της επίδρασης του διαλύτη στην ένταση φθορισμού. Γενικά, οι συνθήκες που ευνοούν τη μείωση του αριθμού κρούσεων μεταξύ των σωματιδίων (χαμηλή θερμοκρασία και υψηλό ιξώδες) οδηγούν σε ενίσχυση του φθορισμού. Οι λεπτομέρειες των μηχανισμών εξωτερικής μετατροπής δεν είναι επακριβώς γνωστές. Παρόλα αυτά, μεταπτώσεις στη βασική κατάσταση από τη χαμηλότερη διεγερμένη απλή και τριπλή κατάσταση χωρίς

εκπομπή ακτινοβολίας, πιθανόν να περιλαμβάνουν τόσο εξωτερικές, όσο και εσωτερικές μετατροπές.

### **Διασυστηματική διασταύρωση**

Η *διασυστηματική διασταύρωση* (intersystem crossing) είναι ένας μηχανισμός κατά τον οποίο ή το σπιν ή η ιδιοτροφορμή ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου αναστρέφεται με αποτέλεσμα την αλλαγή της πολλαπλότητας του μορίου [Skoog, 2002; Pecsok, 1980]. Όπως και στην εσωτερική μετατροπή, η πιθανότητα της μετάπτωσης αυτής αυξάνει, όταν τα δονητικά επίπεδα των δύο καταστάσεων επικαλύπτονται. Η μετάπτωση απλής/τριπλής κατάστασης ( $S_1 \rightarrow T_1$ ), που δείχνεται στο Σχήμα 8.2, αποτελεί παράδειγμα αυτής της περίπτωσης, όπου η κατώτατη απλή δονητική κατάσταση επικαλύπτει ένα από τα ανώτερα τριπλά δονητικά επίπεδα, οπότε και η αλλαγή του σπιν είναι πιθανότερη. Επειδή κατά την διασυστηματική διασταύρωση λαμβάνει χώρα εναλλαγή του σπιν, η σταθερά ταχύτητας της εν λόγω διεργασίας είναι κατά  $10^2$ - $10^6$  φορές μικρότερη από εκείνη της εσωτερικής μετατροπής [Ρακιντζής, 1994]. Η παρουσία παραμαγνητικών μορίων, όπως το διαλυμένο μοριακό οξυγόνο, ενισχύει το φαινόμενο της διασυστηματικής διασταύρωσης με συνέπεια τη μείωση του φθορισμού. Αξίζει να αναφερθεί ότι, η διασυστηματική διασταύρωση είναι μια διαδικασία η οποία δεν συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας [Bernard, 2002].

### **Φωσφορισμός**

Η αποδιέγερση διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων μπορεί επίσης να οδηγήσει σε φωσφορισμό (phosphorescence). Μετά τη διασυστηματική διασταύρωση σε μια τριπλή κατάσταση, μπορεί να ακολουθήσει αποδιέγερση με εσωτερική μετατροπή ή με φωσφορισμό. Ο φωσφορισμός αποτελεί ακτινοβολία η οποία προκύπτει λόγω ηλεκτρονιακής μετάπτωσης από το κατώτερο ενεργειακό επίπεδο δονήσεως της τριπλής κατάστασης  $T_1$  προς τα διάφορα επίπεδα δονήσεως της βασικής κατάστασης  $S_0$ . Επειδή όμως η κατάσταση  $T_1$  αντιστοιχεί σε μικρότερη ενέργεια από την κατάσταση  $S_1$ , το φάσμα φωσφορισμού παρουσιάζεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος από εκείνα του φάσματος φθορισμού. Εξάλλου το φάσμα φωσφορισμού είναι ασθενέστερο από το φάσμα φθορισμού λόγω του ότι παράλληλα με το φωσφορισμό μπορεί να λάβει χώρα εσωτερική και εξωτερική μετατροπή κατά τις οποίες χάνεται αξιοσημείωτο ποσό ενέργειας [Ρακιντζής, 1994]. Γενικά, αυτό το είδος εκπομπής παρατηρείται μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε ιξώδη διαλύματα ή σε μόρια που έχουν προσροφηθεί σε επιφάνειες στερεών [Skoog, 2002].

### 8.5.2 Παράμετροι που επηρεάζουν το φθορισμό

Γενικά, υπάρχουν διάφοροι παράμετροι που επηρεάζουν την κβαντική απόδοση του φθορισμού και καθορίζουν αν μια ουσία φωταυγάζει ή όχι. Η κβαντική απόδοση (quantum yield) είναι ο λόγος του αριθμού των μορίων τα οποία φωταυγάζουν προς τον ολικό αριθμό των διεγερμένων μορίων [Bernard, 2002; Skoog, 2002]. Για μόρια που έχουν υψηλά επίπεδα φθορισμού, όπως είναι π.χ. η φλουορεσκεΐνη, η κβαντική απόδοση πλησιάζει υπό ορισμένες συνθήκες τη μονάδα. Ουσίες, που δεν φθορίζουν αισθητά, έχουν τιμές κβαντικής απόδοσης που πλησιάζουν το μηδέν. Στη συνέχεια, θα συζητηθούν μερικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν το φθορισμό.

#### *Τύπος μετάπτωσης*

Ο φθορισμός σπάνια είναι αποτέλεσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από 250 nm. Μια τέτοια ακτινοβολία είναι αρκετά δραστική και προκαλεί αποδιέγερση διεγερμένων καταστάσεων με προδιάσταση ή διάσπαση. Για παράδειγμα, ακτινοβολία 200 nm αντιστοιχεί σε ενέργεια 140 kcal/mol, ικανή να προκαλέσει διάσπαση πολλών οργανικών μορίων, που περιλαμβάνουν δεσμούς με ενέργειες αυτής της τιμής. Ως αποτέλεσμα, πολύ σπάνια παρατηρείται φθορισμός που οφείλεται σε μεταπτώσεις  $\sigma^* \rightarrow \sigma$ . Αντίθετα, οι εκπομπές αυτές περιορίζονται σε λιγότερο ενεργητικούς μηχανισμούς, όπως είναι οι  $\pi^* \rightarrow \pi$  και  $\pi^* \rightarrow n$  [Skoog, 2002].

#### *Δομή των μορίων*

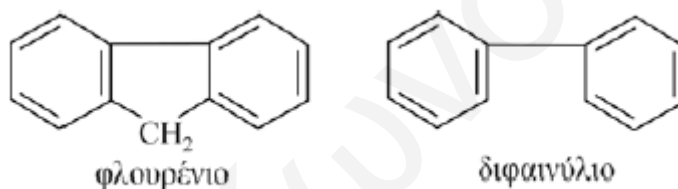
Η δομή των μορίων είναι ένας καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση του φθορισμού. Συγκεκριμένα, ο εντονότερος φθορισμός παρατηρήθηκε σε ενώσεις που περιέχουν αρωματικές δραστικές ομάδες. Επίσης, ενώσεις που περιέχουν αλειφατικές και αλεικυκλικές καρβονυλικές δομές ή δομές διπλών δεσμών υψηλής συζυγίας, εμφανίζουν φθορισμό, αλλά ο αριθμός τους είναι μικρός σε σύγκριση με τον μεγάλο αριθμό των αρωματικών συστημάτων. Ως εκ τούτου, οι κβαντικές αποδόσεις συνήθως αυξάνουν με τον αριθμό των δακτυλίων και τον βαθμό συμπύκνωσής τους. Για παράδειγμα, οι απλές ετεροκυκλικές ενώσεις δεν φθορίζουν, αντίθετα όμως οι συμπυκνωμένες δομές φθορίζουν. Επιπλέον, η υποκατάσταση επηρεάζει συχνά την απόδοση φθορισμού. Υποκατάσταση στον βενζολικό δακτύλιο προκαλεί μετατοπίσεις στο μήκος κύματος των κορυφών απορρόφησης και αντίστοιχες αλλαγές στις κορυφές φθορισμού. Ενδιαφέρουσα είναι η περίπτωση της υποκατάστασης με αλογόνα, όπου παρατηρείται ελάττωση του φθορισμού και πιστεύεται ότι αυτή οφείλεται μερικώς στην επίδραση του βαρέως ατόμου, το οποίο αυξάνει την πιθανότητα διασυστηματικής διασταύρωσης της τριπλής



κατάστασης. Μείωση του φθορισμού παρατηρείται και στην περίπτωση υποκατάστασης ενός βενζολικού δακτυλίου με καρβονυλική ή καρβοξυλική ομάδα [Skoog, 2002].

### *Δομική ακαμψία*

Όσον αφορά την επίδραση της δομικής ακαμψίας στην κβαντική απόδοση του φθορισμού, έχει βρεθεί ότι ο φθορισμός ευνοείται σε μόρια με άκαμπτη δομή. Για παράδειγμα, οι κβαντικές αποδόσεις του φλουορενίου και του διφαινυλίου (Σχήμα 8.5) στις ίδιες συνθήκες μέτρησης είναι περίπου 1,0 και 0,2, αντίστοιχα [Skoog, 2002]. Η διαφορά στη συμπεριφορά τους φαίνεται να οφείλεται κυρίως στην αυξημένη ακαμψία, που παρέχει η γεφύρωση των βενζολικών δακτυλίων του φλουορενίου με τη μεθυλενική ομάδα. Πράγματι, πολλές φορές, παρατηρήθηκε αύξηση του φθορισμού ορισμένων οργανικών συμπλεκτικών αντιδραστηρίων όταν αυτά συνδέονται με ένα μεταλλικό ιόν και αυτό λόγω της δομικής ακαμψίας.



Σχήμα 8.5: Δομές φλουορενίου και διφαινυλίου [Skoog, 2002]

### *Θερμοκρασία και διαλύτης*

Η θερμοκρασία και ο διαλύτης είναι επίσης παράγοντες που επηρεάζουν το φθορισμό. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η κβαντική απόδοση φθορισμού των περισσοτέρων μορίων μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, επειδή η αύξηση του ρυθμού κρούσεων στις ψηλές θερμοκρασίες αυξάνει και την πιθανότητα αποδιέγερσης με εξωτερική μετατροπή [Skoog, 2002; Bernard, 2002]. Επιπρόσθετα, μείωση του ιξώδους του διαλύτη αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης εξωτερικής μετατροπής και οδηγεί στο ίδιο αποτέλεσμα. Ο φθορισμός ενός μορίου μειώνεται σε διαλύτες, που περιέχουν βαρέα άτομα (π.χ τετραβρωμιούχος άνθρακας και αιθυλοϊωδίδιο) ή άλλα συστατικά του διαλύματος με τέτοια άτομα στο μόριό τους.

### *pH*

Ο φθορισμός μιας αρωματικής ένωσης με όξινους ή βασικούς υποκαταστάτες συνήθως εξαρτάται από το pH. Τόσο το μήκος κύματος όσο και η ένταση της εκπομπής μπορεί να είναι διαφορετικά για τον ιοντισμένο και μη ιοντισμένο τύπο της ένωσης. Για παράδειγμα,

η ανιλίνη παρουσιάζει διάφορες μορφές συντονισμού, ενώ το ιόν του ανιλινίου έχει μόνο μία, δηλαδή οι επιπλέον μορφές συντονισμού οδηγούν σε σταθερότερη πρώτη διεγερμένη κατάσταση με αποτέλεσμα να φθορίζει η ένωση στην υπεριώδη περιοχή [Skoog, 2002].

### *Διαλυμένο οξυγόνο*

Έχει παρατηρηθεί συχνά, ότι η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου μειώνει την ένταση φθορισμού ενός διαλύματος. Πιθανώς, αυτό οφείλεται σε φωτοχημικά επαγόμενη οξειδωση του φθορίζοντος σωματιδίου. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις η απόσβεση οφείλεται στις παραμαγνητικές ιδιότητες του μοριακού οξυγόνου, το οποίο διευκολύνει τη διασυστηματική διασταύρωση και τη μετατροπή του διεγερμένου μορίου στην τριπλή κατάσταση. Και άλλα παραμαγνητικά μόρια μπορούν να προκαλέσουν απόσβεση του φθορισμού [Skoog, 2002].

### *Συγκέντρωση φθορίζουσας ουσίας*

Η συγκέντρωση της φθορίζουσας ουσίας (C) επηρεάζει την ένταση του φθορισμού (I) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$I = K.C$$

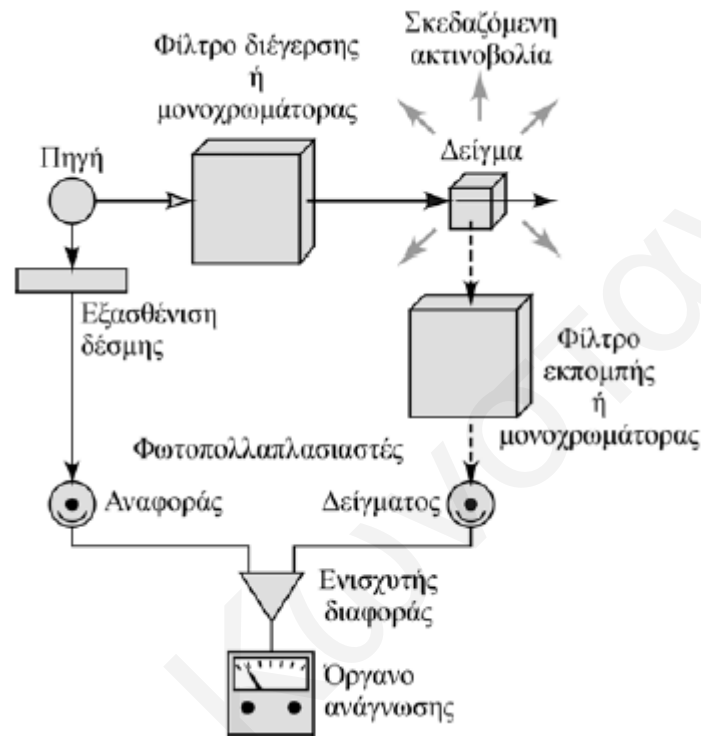
(Εξίσωση 8.1)

όπου K είναι σταθερά που εξαρτάται από την κβαντική απόδοση του μηχανισμού φθορισμού.

Επομένως η γραφική παράσταση της έντασης φθορισμού ενός διαλύματος ως συνάρτηση της συγκέντρωσης της φθορίζουσας ουσίας πρέπει να είναι γραμμική σε χαμηλές συγκεντρώσεις, [Skoog, 2002]. Όταν η συγκέντρωση C αυξηθεί αρκετά, τότε αίρεται η γραμμικότητα της καμπύλης αναφοράς, οπότε η I βρίσκεται χαμηλότερα από την προέκταση του γραμμικού τμήματος της. Για την αρνητική απόκλιση της καμπύλης αναφοράς σε υψηλές συγκεντρώσεις υπεύθυνοι είναι δύο ακόμη παράγοντες, η αυτοαπόσβεση (self-quenching) και η αυτοαπορρόφηση (self-absorption). Ο πρώτος οφείλεται σε συγκρούσεις μεταξύ των διεγερμένων μορίων, οπότε μεταφέρεται ενέργεια στα μόρια του διαλύτη χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Η αυτοαπορρόφηση συμβαίνει όταν το μήκος κύματος της εκπομπής επικαλύπτει μια κορυφή απορρόφησης και επαναπορροφείται από άλλα φθορίζοντα μόρια κατά τη διέλευσή της από το διάλυμα.

### 8.5.3 Όργανα για τη μέτρηση του φθορισμού

Τα διάφορα τμήματα των οργάνων μέτρησης φωτοφωταύγειας, είναι όμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται στα φωτόμετρα ή φασματοφωτόμετρα ορατού/υπεριώδους. Μια τυπική διάταξη των τμημάτων αυτών στα φθορισμόμετρα και φασματοφθορισμόμετρα απεικονίζεται στο Σχήμα 8.6.



**Σχήμα 8.6:** Τμήματα ενός φθορισμομέτρου ή ενός φασματοφθορισμομέτρου [Skoog, 2002]

Όλα σχεδόν τα όργανα μέτρησης φθορισμού διαθέτουν οπτικά συστήματα διπλής δέσμης προκειμένου να αντισταθμίσουν διακυμάνσεις της έντασης των πηγών. Η δέσμη του δείματος διέρχεται μέσω φίλτρου διέγερσης ή μέσω μονοχρωμάτορα, που επιτρέπουν τη διέλευση της ακτινοβολίας διέγερσης φθορισμού, αλλά αποκλείουν ή περιορίζουν τη διέλευση της ακτινοβολίας εκπομπής φθορισμού.

Ο φθορισμός εκπέμπεται από το δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις αλλά παρατηρείται σε γωνία  $90^\circ$  ως προς την ακτινοβολία διέγερσης, διότι σε άλλες γωνίες παρουσιάζεται αυξημένη σκέδαση από το διάλυμα και τα τοιχώματα της κυψελίδας. Η σκέδαση αυτή μπορεί να προκαλέσει μεγάλα σφάλματα στη μέτρηση της έντασης. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φθάνει στον φωτομεταλλάκτη μετά τη διέλευσής της από ένα δεύτερο φίλτρο ή μονοχρωμάτορα, ο οποίος απομονώνει τον μετρούμενο φθορισμό [Skoog, 2002].

Η δέσμη αναφοράς διέρχεται μέσω ενός μειωτή της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού (η ένταση μειώνεται κατά 100 φορές ή περισσότερο). Τα σήματα από τους φωτοπολλαπλασιαστές αναφοράς και δείγματος οδηγούνται σε έναν ενισχυτή διαφοράς, του οποίου το σήμα εξόδου διαβιβάζεται στο όργανο ανάγνωσης ή καταγράφεται. Στα πιο σύγχρονα όργανα χρησιμοποιείται ένα αναλογικό κύκλωμα διαίρεσης ή ένα σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων, ώστε να καταγραφεί ο λόγος της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού προς την ένταση της πηγής διέγερσης.

Ο τρόπος κατασκευής, τα χαρακτηριστικά απόδοσης και το κόστος των φθορισμομέτρων και των φασματοφθορισμομέτρων διαφέρουν πολύ μεταξύ τους όπως και στην περίπτωση των οργάνων μέτρησης απορρόφησης. Τα φθορισμόμετρα είναι ανάλογα με τα φωτόμετρα απορρόφησης ως προς το ότι διαθέτουν φίλτρα για τον έλεγχο των μηκών κύματος των δεσμών διέγερσης και εκπομπής. Υπάρχουν δύο τύποι φασματοφθορισμομέτρων. Στον πρώτο τύπο χρησιμοποιείται ένα φίλτρο για τον περιορισμό της ακτινοβολίας διέγερσης και ένας μονοχρωμάτορας οπτικού φράγματος ή πρίσματος που παράγει το φάσμα φθορισμού.

Πολλά εμπορικά φασματοφωτόμετρα διατίθενται με επιπλέον εξαρτήματα, που επιτρέπουν τη χρήση τους ως φασματοφθορισμόμετρα. Τα πραγματικά φασματοφθορισμόμετρα είναι εξειδικευμένα όργανα εφοδιασμένα με δύο μονοχρωμάτορες, έναν για μεταβολή του μήκους κύματος της δέσμης διέγερσης και έναν δεύτερο για την παραγωγή του φάσματος εκπομπής φθορισμού.

Η εκλεκτικότητα, που παρέχουν τα φασματοφθορισμόμετρα, είναι πρωταρχικής σημασίας για μελέτες που αφορούν στα ηλεκτρονιακά και τα δομικά χαρακτηριστικά των μορίων και για εργασίες ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης. Ωστόσο για μετρήσεις συγκεντρώσεων συχνά είναι αρκετά τα απλά όργανα [Skoog, 2002].

#### **8.5.4 Τμήματα των οργάνων μέτρησης φθορισμού**

Τα τμήματα των φθορισμομέτρων και φασματοφθορισμομέτρων διαφέρουν από αυτά των φωτομέτρων και φασματοφωτομέτρων μόνο στις λεπτομέρειες που αναφέρονται στη συνέχεια.

### **Πηγές**

Στις περισσότερες εφαρμογές, απαιτείται πηγή μεγαλύτερης έντασης από αυτήν που παρέχεται από τις λυχνίες βολφραμίου ή υδρογόνου των φασματοφωτομέτρων. Οι κυριότερες πηγές που χρησιμοποιούνται αναλύονται στη συνέχεια [Skoog, 2002].

#### **<Λυχνίες>**

Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη πηγή στα φθορισμόμετρα φίλτρου, είναι η *λυχνία ατμών υδραργύρου χαμηλής πίεσης* με παράθυρο χαλαζία. Η πηγή αυτή παράγει χρήσιμες γραμμές διέγερσης φθορισμού στα 254, 302, 313, 546, 578, 691 και 773 nm. Μεμονωμένες γραμμές μπορούν να επιλεγούν με κατάλληλα φίλτρα απορρόφησης ή συμβολής. Στα φασματοφθορισμόμετρα, όπου απαιτείται συνεχής ακτινοβολία, χρησιμοποιείται *λυχνία εκκένωσης που περιέχει, αέριο ξένο* σε υψηλή πίεση και λειτουργεί σε ισχύ 75-450 W. Οι λυχνίες αυτές απαιτούν τροφοδοτικά ικανά να παράγουν ρεύματα 5-20 A σε τάση λειτουργίας 15-30 V. Το φάσμα τη λυχνίας εκκένωσης ξένου είναι συνεχές στην περιοχή 300 έως 1300 nm. Σε ορισμένα όργανα υπάρχει ένας πυκνωτής που εκφορτίζεται μέσω της λυχνίας με σταθερή συχνότητα και παράγει χρονικώς ισοαπέχουσες λάμπειες σε μορφή παλμών φωτός υψηλής έντασης.

#### **<Λείζερ>**

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 άρχισε η χρησιμοποίηση διάφορων τύπων λέιζερ ως πηγών διέγερσης για πειράματα φωταύγειας. Ιδιαίτερα, ενδιαφέρουν τα συντονίσιμα (tunable) λέιζερ οργανικών χρωμάτων, που ενεργοποιούνται με παλμικά λέιζερ αερίου αζώτου ή λέιζερ Nd:YAG [Laszak, 1997]. Τα περισσότερα εμπορικά φασματοφθορισμόμετρα χρησιμοποιούν λυχνίες επειδή είναι φθηνότερες και πιο απλές στη χρήση. Ωστόσο, οι πηγές λέιζερ προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε ορισμένες περιπτώσεις: (1) όταν τα δείγματα είναι πολύ μικρά, όπως στη χρωματογραφία στήλης μικρής διαμέτρου και στην τριχοειδή ηλεκτροφόρηση, όπου ο όγκος του δείγματος είναι ένα μικρόλιτρο ή και λιγότερο, (2) στις μετρήσεις από απόσταση, όπως στη φθορισμομετρική ανίχνευση ριζών υδροξυλίου στην ατμόσφαιρα ή χλωροφύλλης σε υδάτινες μάζες, όπου ζωτικής σημασίας είναι η ικανότητα κατεύθυνσης των δεσμών λέιζερ και (3) όταν απαιτείται υψηλός βαθμός μονοχρωματικότητας για περιορισμό των παρεμποδίσεων από άλλες φθορίζουσες ενώσεις [Skoog, 2002].

***Φίλτρα και μονοχρωμάτορες***

Φίλτρα απορρόφησης και φίλτρα συμβολής έχουν χρησιμοποιηθεί για την επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης και της ακτινοβολίας εκπομπής φθορισμού. Πολλά φασματοφθορισμόμετρα είναι εφοδιασμένα με έναν τουλάχιστον και μερικές φορές με δύο μονοχρωμάτορες φράγματος [Skoog, 2002].

***Μεταλλάκτες***

Ένα τυπικό σήμα φθορισμού είναι συνήθως χαμηλής έντασης και για τον λόγο αυτό οι συνηθέστεροι τύποι μεταλλακτών στα ευαίσθητα φθορισμόμετρα είναι οι φωτοπολλαπλασιαστές [Skoog, 2002]. Για να βελτιωθεί ο λόγος σήματος-προς-θόρυβο συχνά οι μεταλλάκτες αυτοί λειτουργούν ως απεριθμητές φωτονίων. Επίσης η ψύξη του μεταλλάκτη βοηθά στον σκοπό αυτό. Στη φασματοφθορισμομετρία έχουν προταθεί και συστοιχίες φωτοδιόδων καθώς και ανιχνευτές μεταφοράς φορτίου. Αυτός ο τύπος μεταλλάκτη επιτρέπει την ταχεία καταγραφή τόσο του φάσματος διέγερσης όσο και του φάσματος εκπομπής φθορισμού και είναι ιδιαίτερα χρήσιμος στη χρωματογραφία και την ηλεκτροφόρηση.

***Κυψελίδες και διαμερίσματα κυψελίδων***

Για τη μέτρηση του φθορισμού χρησιμοποιούνται κυλινδρικές ή τετραγωνικής τομής κυψελίδες, που κατασκευάζονται από ύαλο ή χαλαζία. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά τον σχεδιασμό των διαμερισμάτων κυψελίδων, ώστε να μειώνεται το ποσοστό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή. Για τον σκοπό αυτό εισάγονται στον χώρο αυτό ειδικά διαφράγματα. Η αποφυγή δακτυλικών αποτυπωμάτων στις κυψελίδες είναι σημαντικότερη κατά τη μέτρηση φθορισμού, απ' ό,τι είναι στη μέτρηση απορρόφησης, επειδή τα λίπη του δέρματος συχνά φθορίζουν [Skoog, 2002].

## 8.6 Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3 (Πειραματικό Μέρος)

### 8.6.1 Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου

Πίνακας 8.1: Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης U

Cδ (mol/L)	Vδ (ml)	Vκ (ml)	Cκ (mol/l)	A
5,00E-04	0,05	3	8,33E-06	0,472
2,00E-04	0,1	3	6,67E-06	0,368
2,00E-04	0,05	3	3,33E-06	0,174
1,00E-04	0,05	3	1,67E-06	0,092
1,00E-04	0,05	3	1,67E-06	0,091
7,50E-05	0,1	3	2,50E-06	0,130
5,00E-05	0,05	3	8,33E-07	0,049
5,00E-05	0,05	3	8,33E-07	0,046
5,00E-05	0,05	3	8,33E-07	0,043
3,00E-05	0,1	3	1,00E-06	0,050
1,00E-05	0,5	3	1,67E-06	0,088
5,00E-06	1	3	1,67E-06	0,082
1,00E-06	1	3	3,33E-07	0,013
1,00E-06	1	3	3,33E-07	0,012
1,00E-06	1	3	3,33E-07	0,011
5,00E-07	1	3	1,67E-07	0,007
5,00E-07	1	3	1,67E-07	0,006
5,00E-07	1	3	1,67E-07	0,005
1,00E-07	1	3	3,33E-08	0,004

Πίνακας 8.2: Βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης Eu

Cδ (mol/L)	Vδ (ml)	Vκ (ml)	Cκ (mol/l)	A
5,00E-04	0,05	3	8,33E-06	0,896
1,00E-04	0,05	3	1,67E-06	0,150
7,00E-05	0,2	3	4,67E-06	0,497
5,00E-05	0,05	3	8,33E-07	0,089
1,00E-06	1	3	3,33E-07	0,009
5,00E-07	1	3	1,67E-07	0,009

### 8.6.2 Βαθμονόμηση πεχαμέτρου

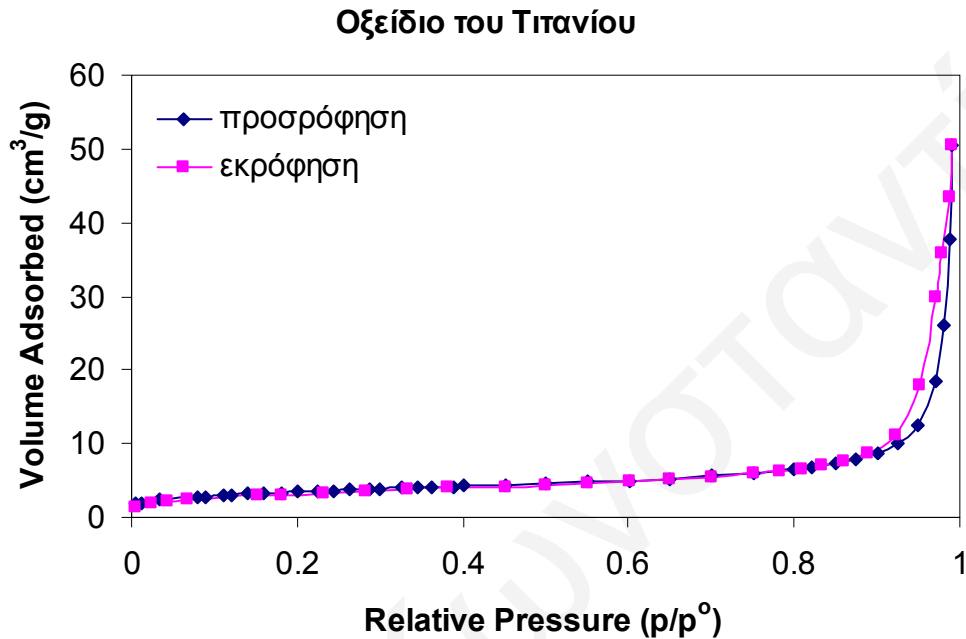
Πίνακας 8.3: Βαθμονόμηση πεχαμέτρου με ρυθμιστικά διαλύματα

pH	E (mV)
2	292
4	165
7	-6
10	-180

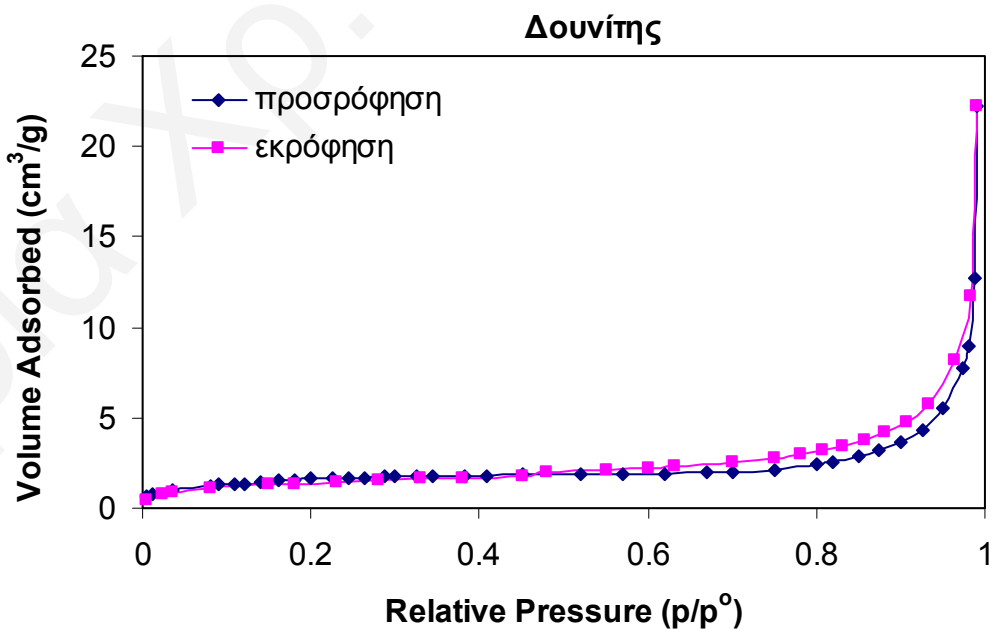
## 8.7 Γραφήματα και Πρωτογενή Δεδομένα Γραφημάτων που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4 (Αποτελέσματα και Συζήτηση)

### 8.7.1 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός στερεών φάσεων

#### 8.7.1.1 Ισοθερμική ογκομετρική προσρόφηση αζώτου – Προσδιορισμός BET

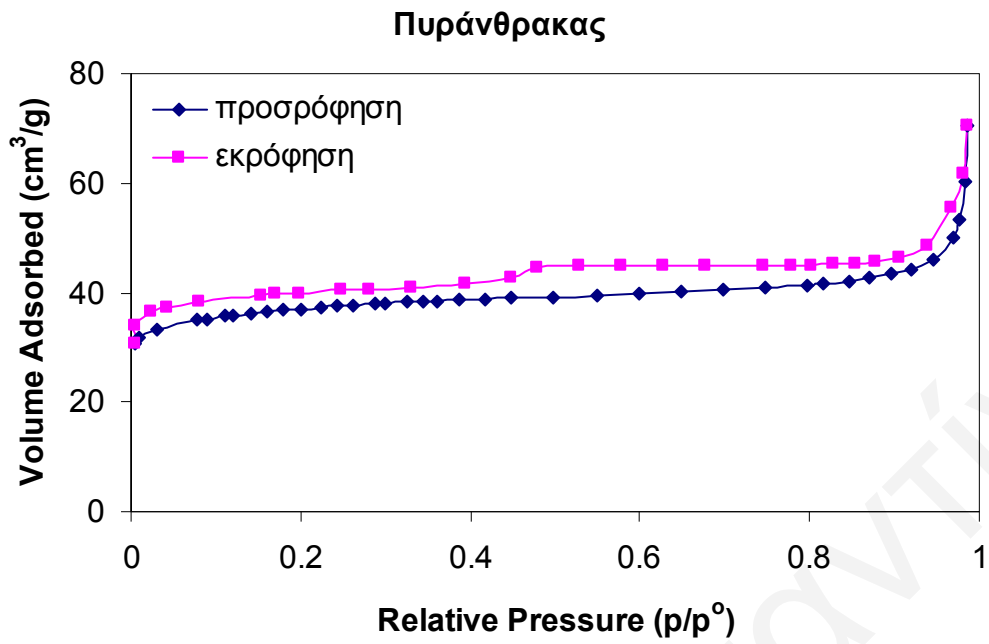


Σχήμα 8.7: Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET οξειδίου του τιτανίου



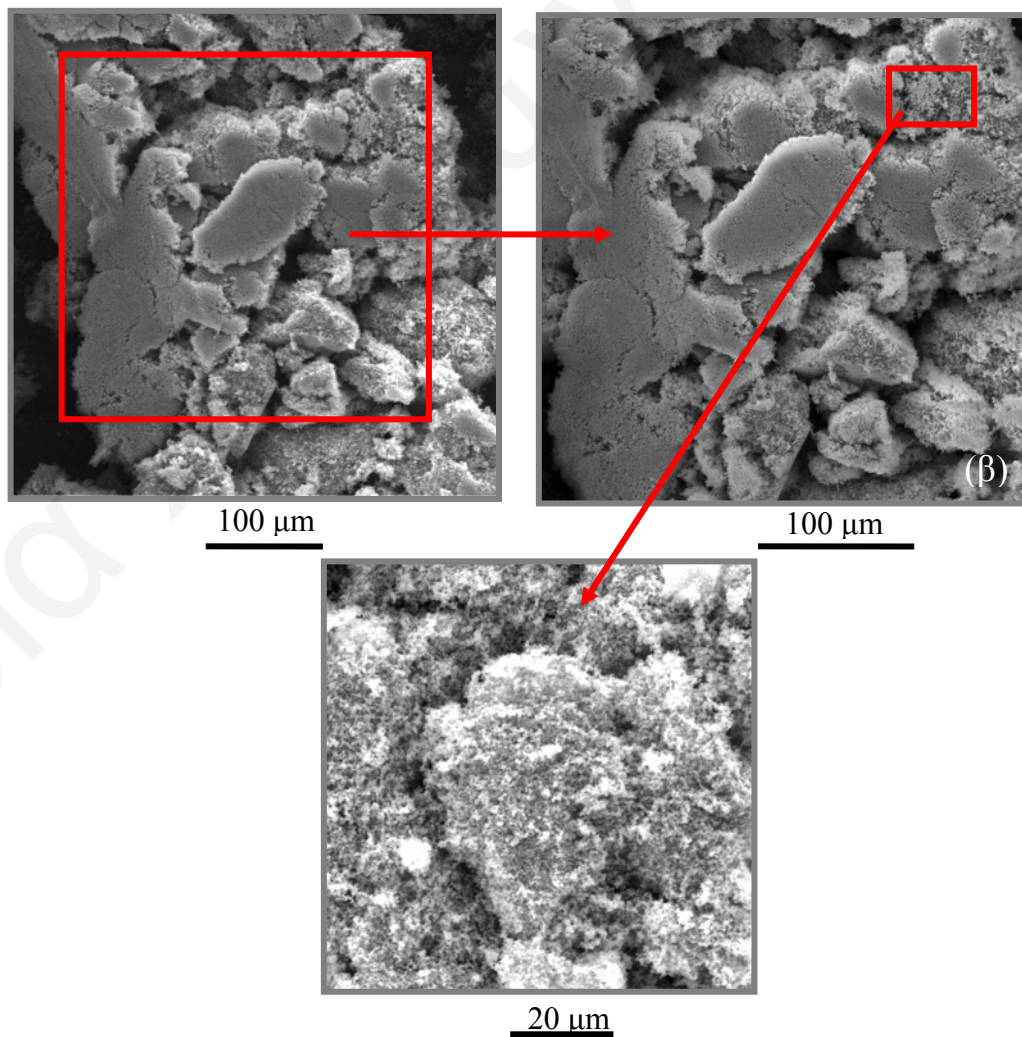
Σχήμα 8.8: Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET δουνίτη



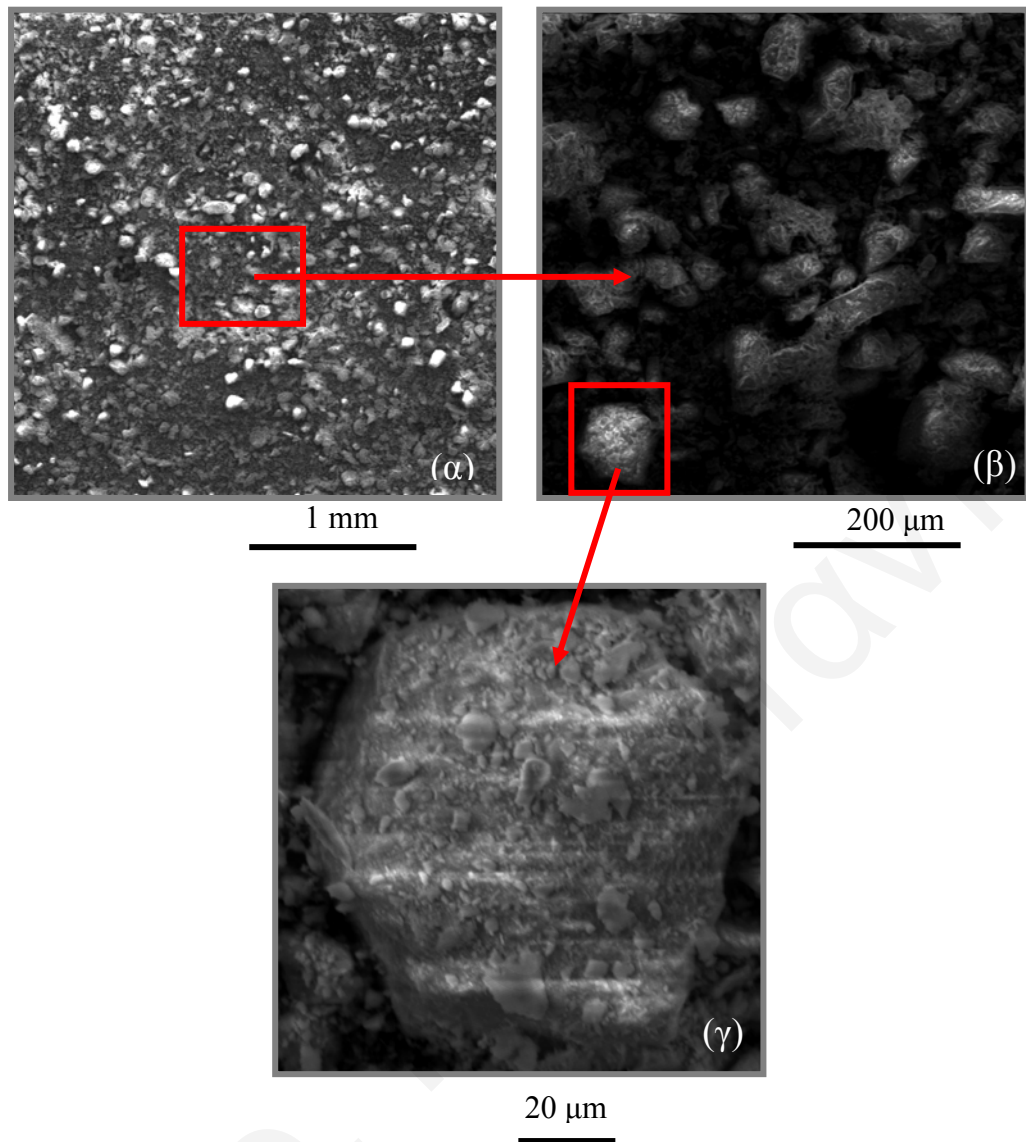


Σχήμα 8.9: Φάσμα ισοθερμικής ογκομετρικής προσρόφησης BET πυρήνάνθρακα

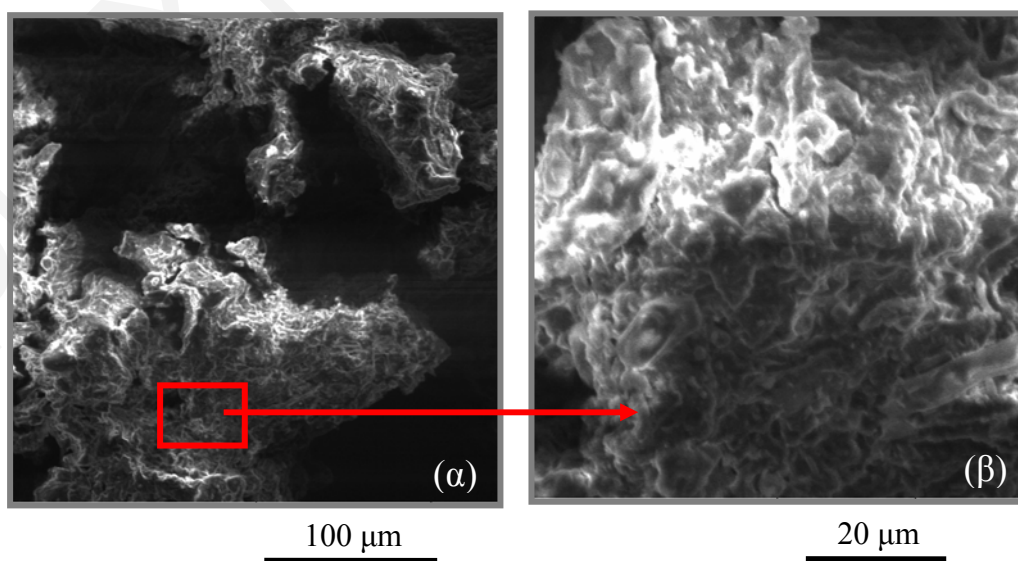
#### 8.7.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM



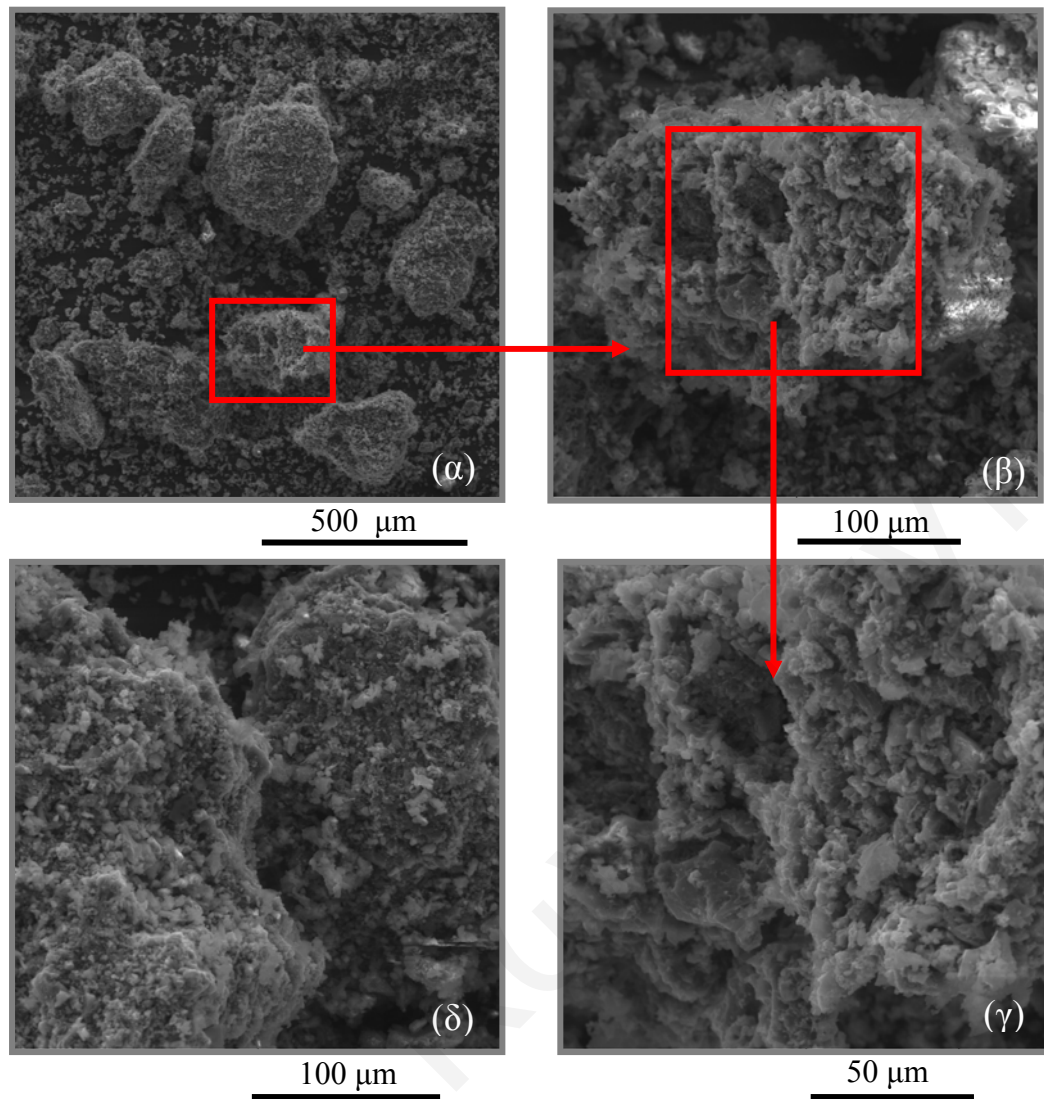
Σχήμα 8.10: Εικόνες SEM οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) σε διάφορες μεγεθύνσεις



Σχήμα 8.11: Εικόνες SEM δουνίτη σε διάφορες μεγεθύνσεις



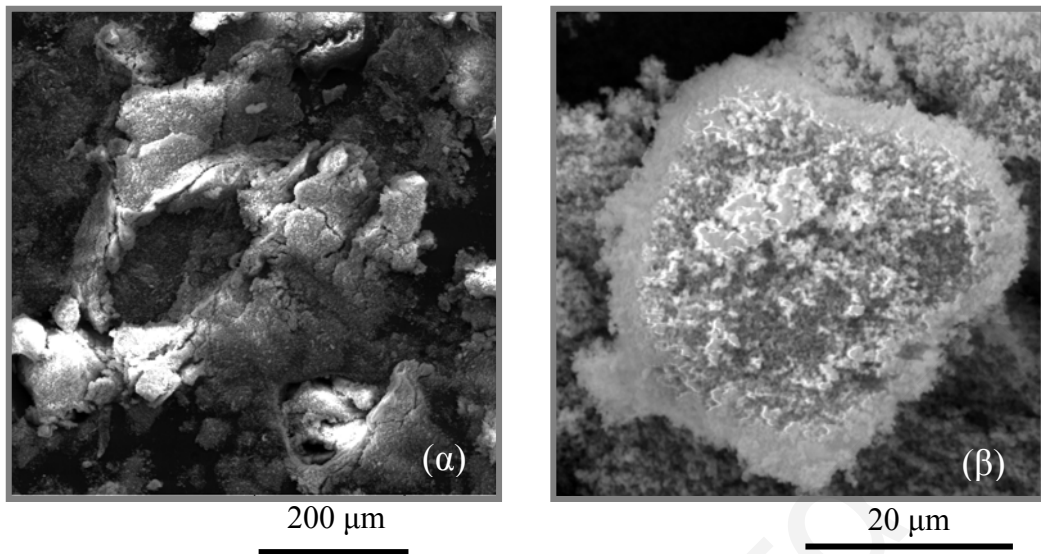
Σχήμα 8.12: Εικόνες SEM πυριτόξυλου σε διάφορες μεγεθύνσεις



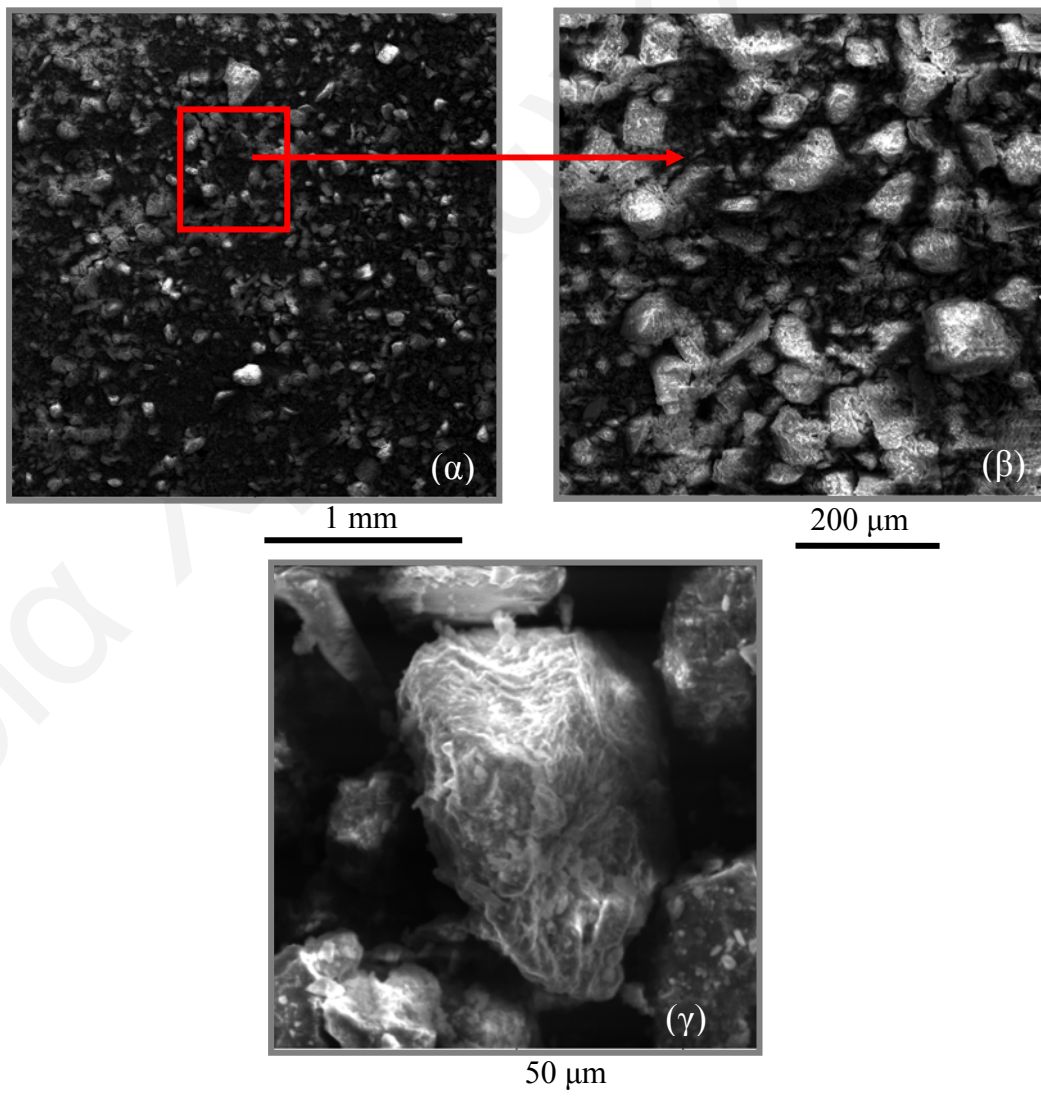
Σχήμα 8.13: Εικόνες SEM πυρηάνθρακα σε διάφορες μεγεθύνσεις

## 8.7.2 Χαρακτηρισμός προσροφημένων ειδών

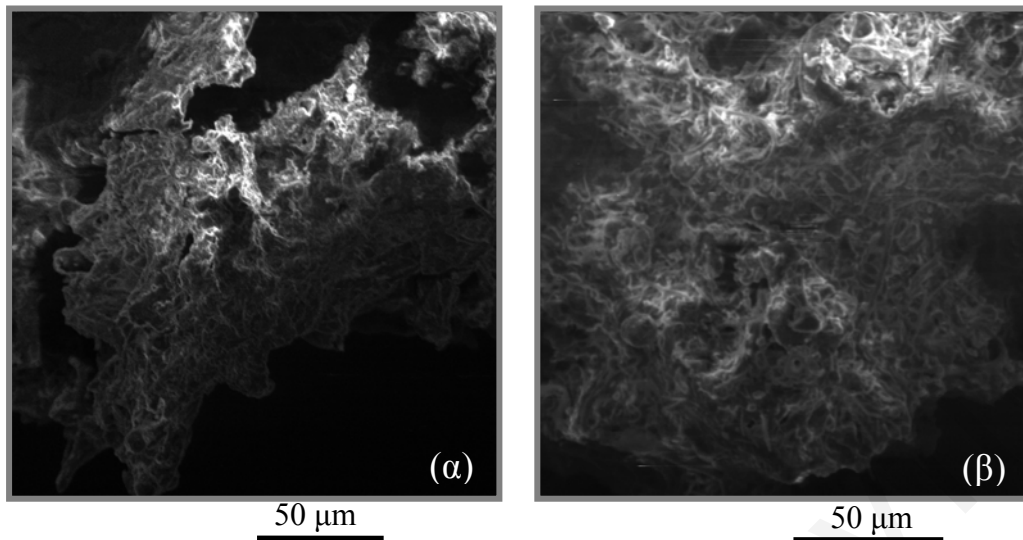
## 8.7.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM



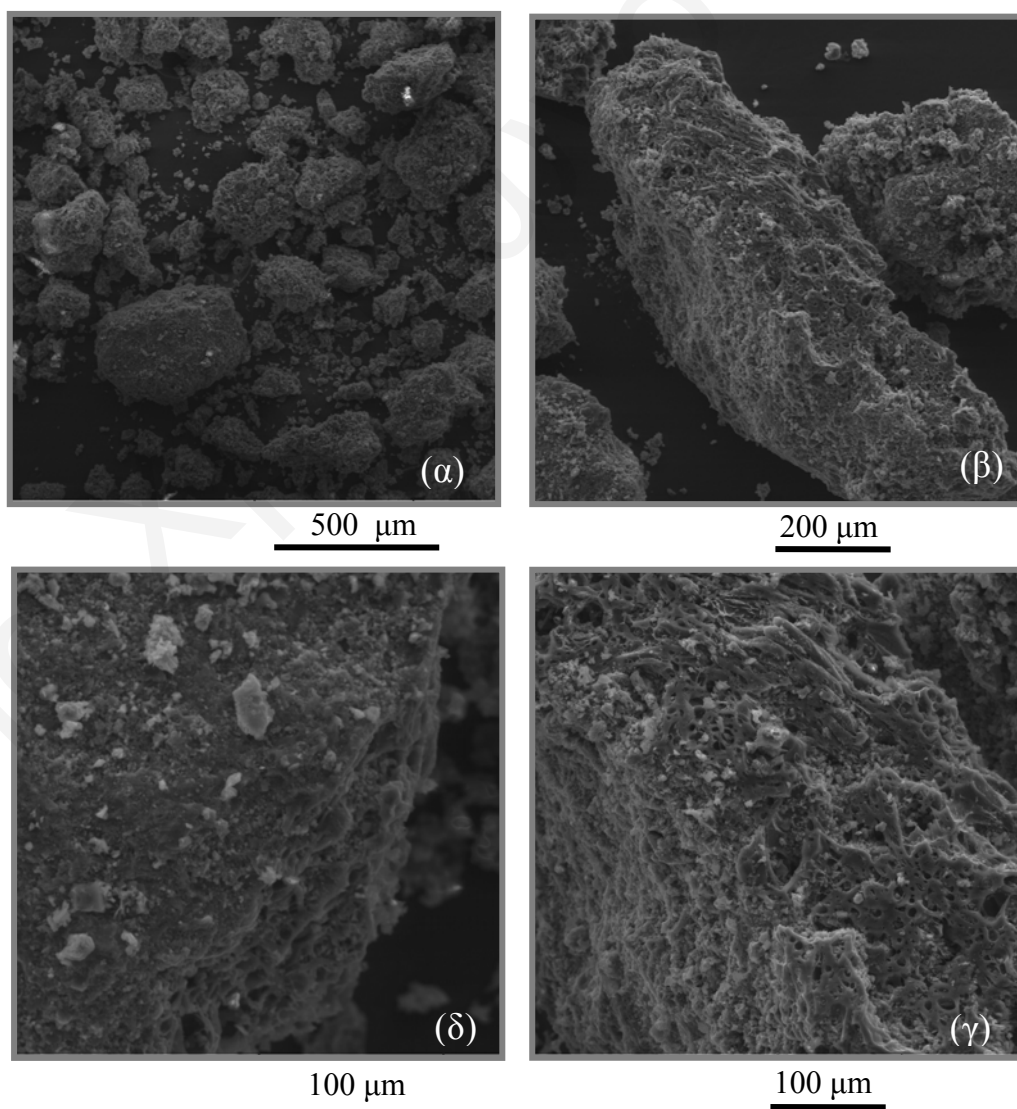
Σχήμα 8.14: Εικόνες SEM οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφιση ουρανίου



Σχήμα 8.15: Εικόνες SEM δουνίτη μετά από προσρόφιση ουρανίου

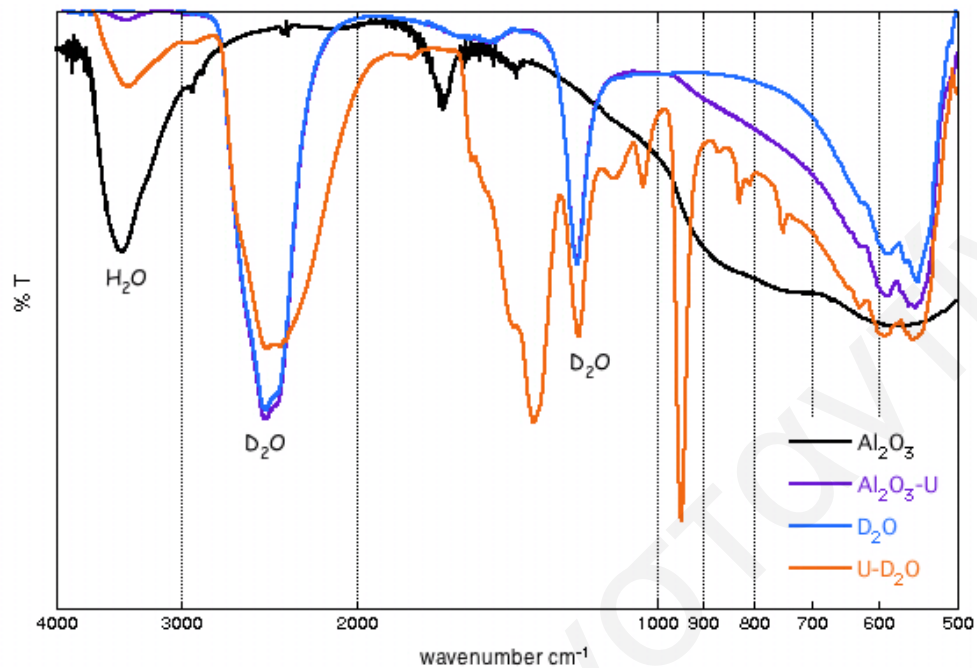


Σχήμα 8.16: Εικόνες SEM πυρηνόξυλου μετά από προσρόφηση ουρανίου

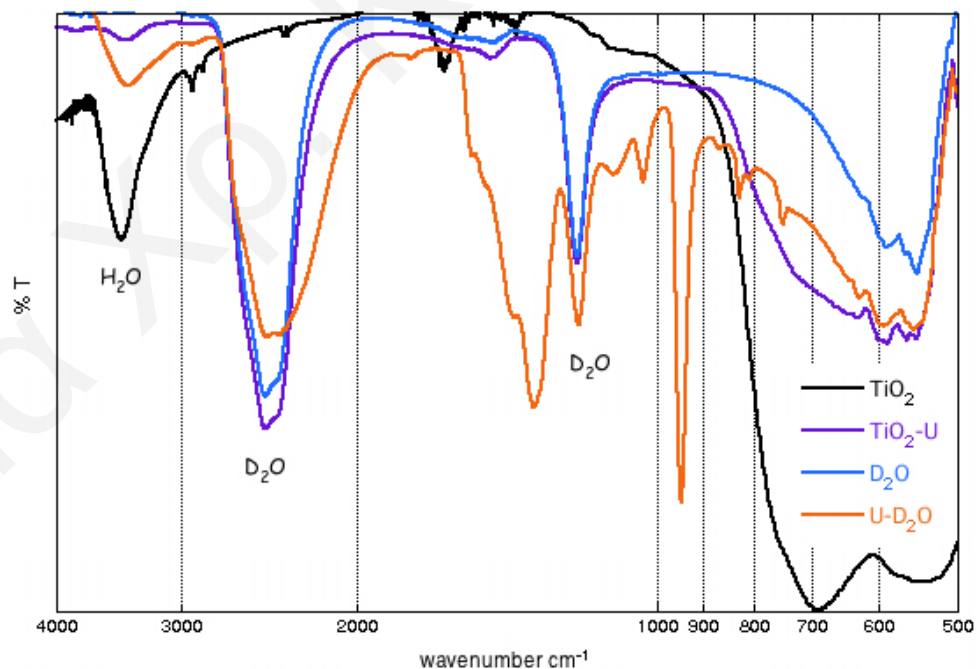


Σχήμα 8.17: Εικόνες SEM πυρηάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανίου

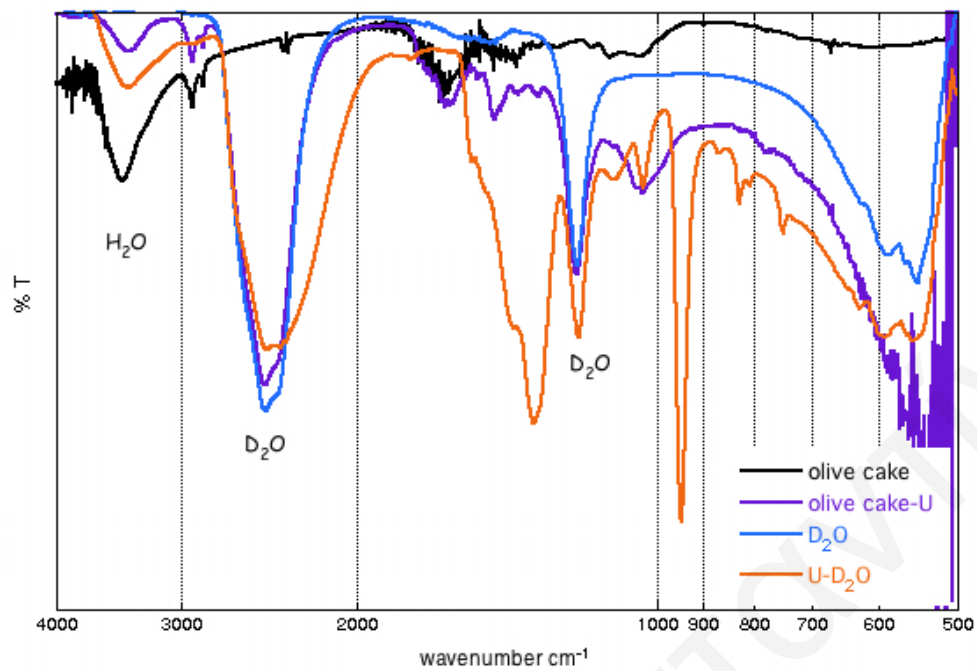
### 8.7.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier Εξασθετισμένης Ολικής Ανάκλασης (FTIR-ATR)



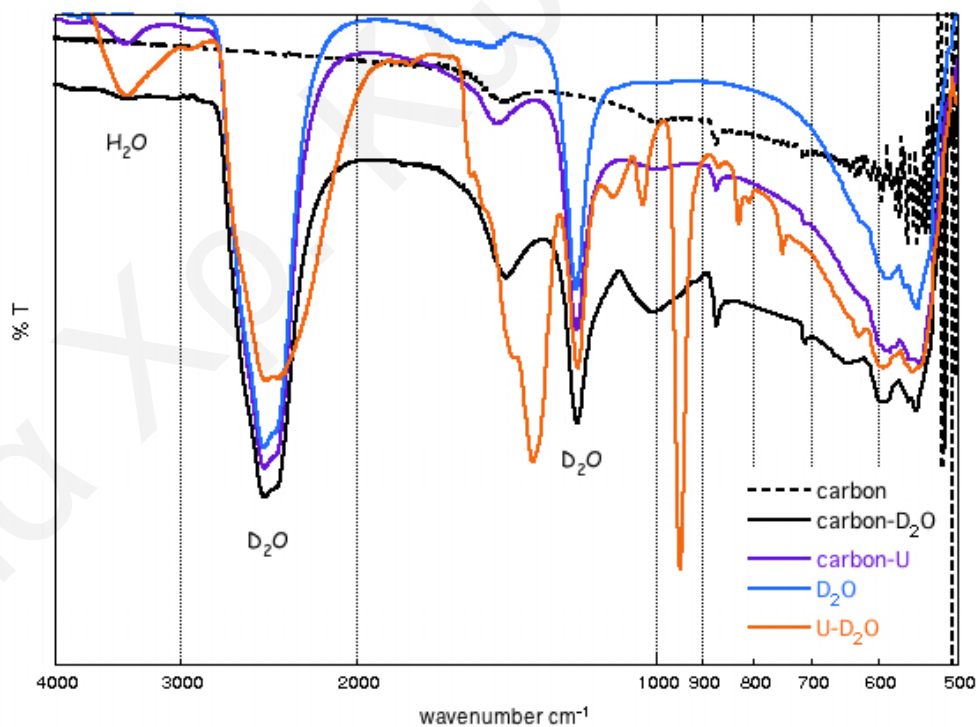
**Σχήμα 8.18:** Φάσματα FTIR-ATR αλουμίνας, αλουμίνας μετά από προσρόφιση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )



**Σχήμα 8.19:** Φάσματα FTIR-ATR οξειδίου του τιτανίου, οξειδίου του τιτανίου μετά από προσρόφιση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό ( $\text{U-D}_2\text{O}$ )

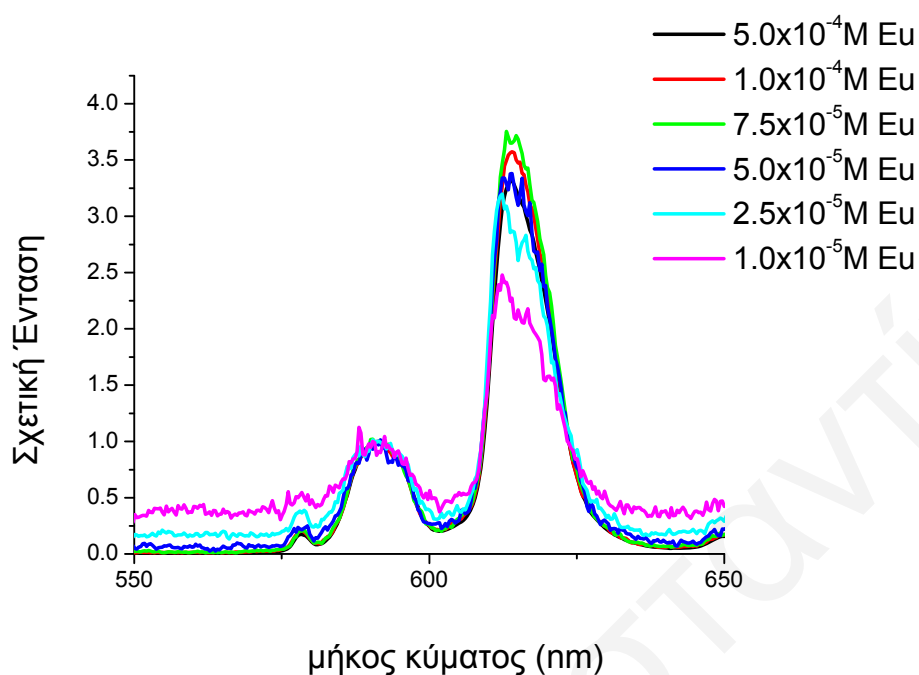


**Σχήμα 8.20:** Φάσματα FTIR-ATR πυρηνόξυλου, πυρηνόξυλου μετά από προσρόφιση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού (D<sub>2</sub>O) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό (U-D<sub>2</sub>O)



**Σχήμα 8.21:** Φάσματα FTIR-ATR πυρηνάνθρακα, πυρηνάνθρακα μετά από προσρόφιση ουρανίου, δευτεριωμένου νερού (D<sub>2</sub>O) και ουρανίου σε δευτεριωμένο νερό (U-D<sub>2</sub>O)

## 8.7.2.3 Φασματοσκοπία Στατικού και Χρονικά Αναλύμενου Φθορισμού (TRLFS)

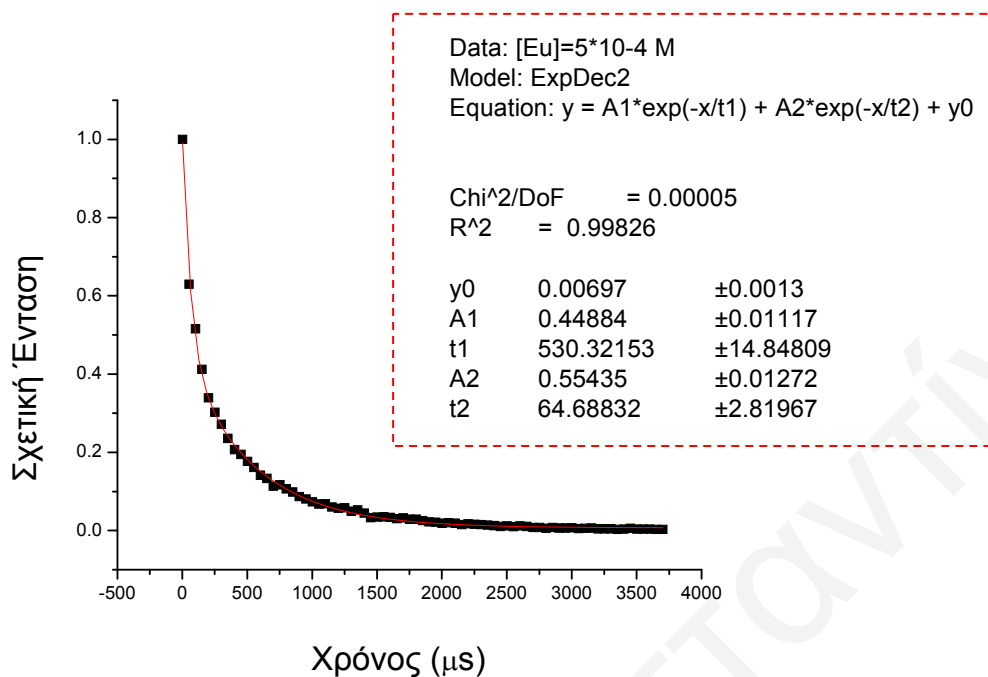


**Σχήμα 8.22:** Φάσματα φθορισμού προσροφημένου ευρωπίου σε δουνίτη σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ευρωπίου (pH=7, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, λ<sub>ex</sub>=395 nm)

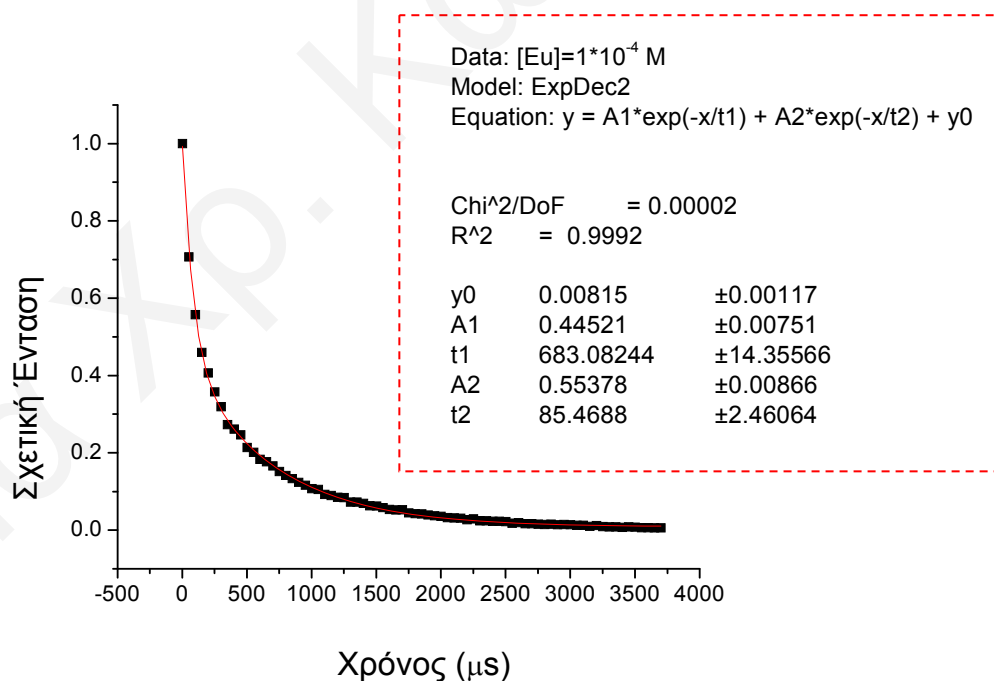
**Πίνακας 8.4:** Τιμές των λόγων των εντάσεων των κορυφών I<sub>593</sub>/I<sub>617</sub> του συμπλόκου Eu-δουνίτης με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου

Συγκέντρωση ευρωπίου [Eu] mol/L	I <sub>593</sub> /I <sub>617</sub>
1x10 <sup>-5</sup>	0,421
2,5x10 <sup>-5</sup>	0,317
5x10 <sup>-5</sup>	0,291
7,5x10 <sup>-5</sup>	0,271
1x10 <sup>-4</sup>	0,280
5x10 <sup>-4</sup>	0,300

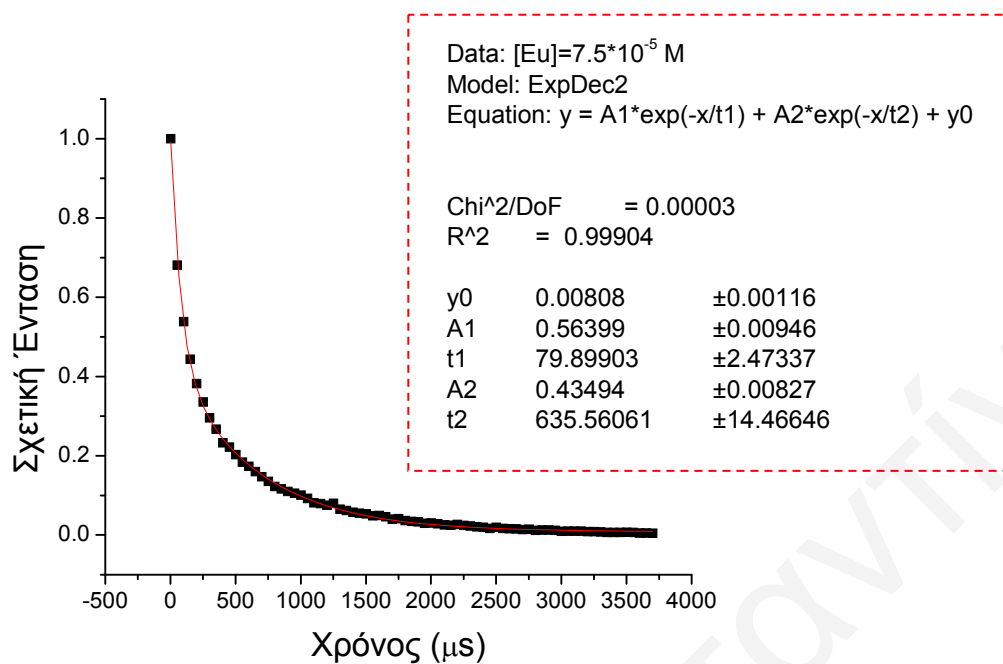




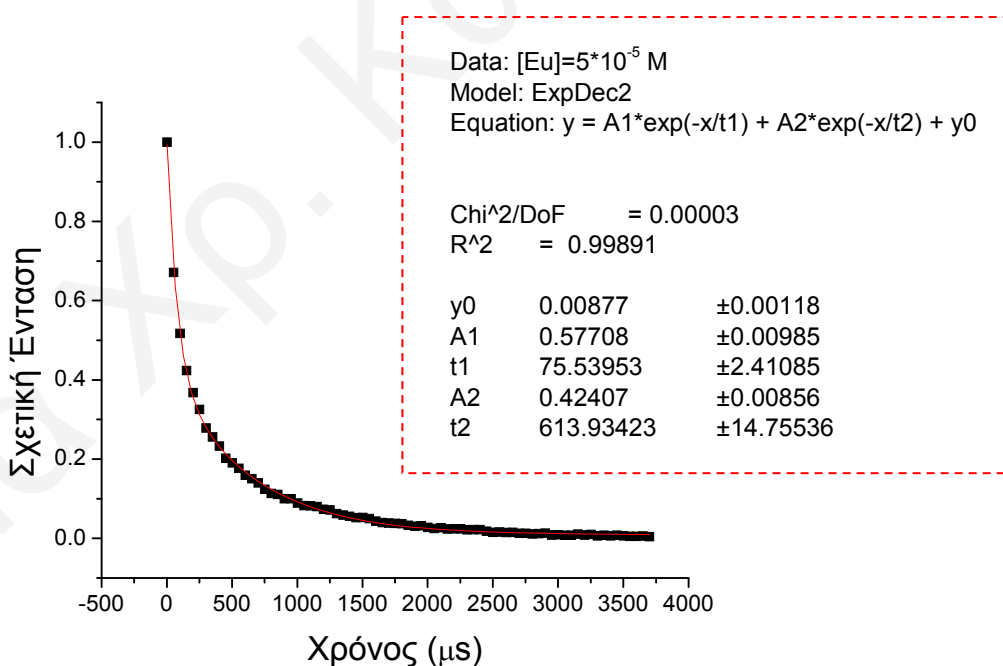
**Σχήμα 8.23:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεχθετική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 5x10<sup>-4</sup> M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)



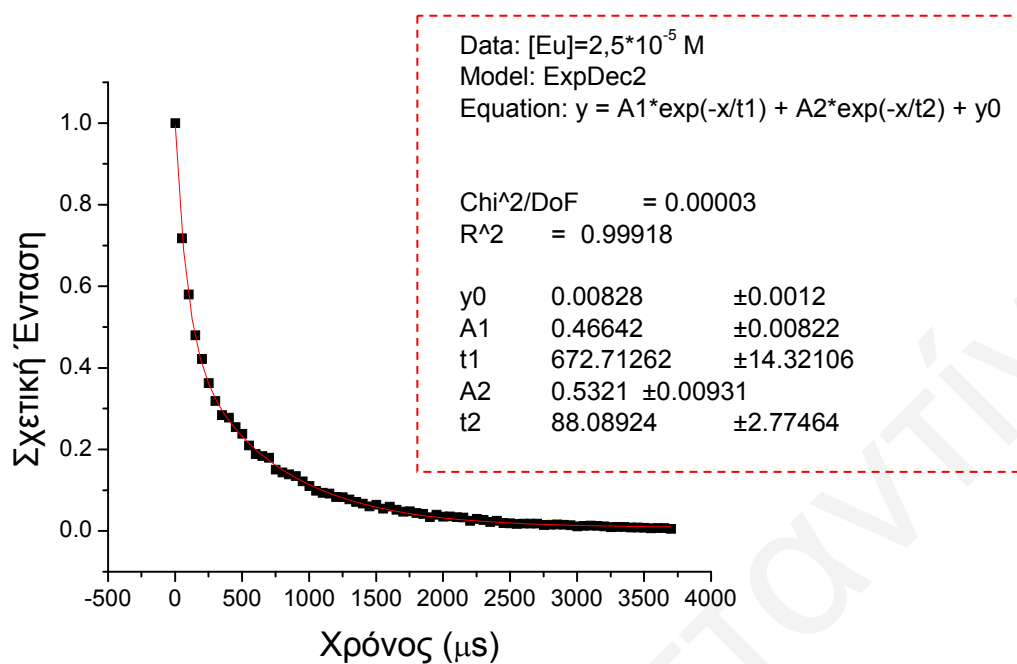
**Σχήμα 8.24:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεχθετική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]= 1x10<sup>-4</sup> M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)



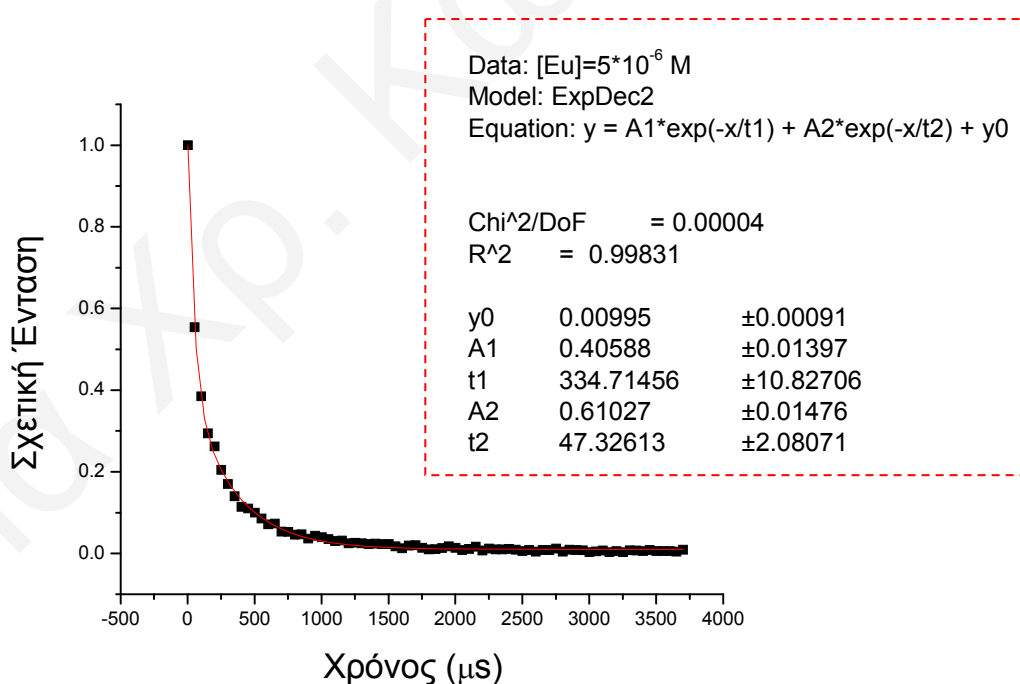
**Σχήμα 8.25:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο,  $[Eu(III)]=7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I=0,0 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=337,1 \text{ nm}$ )



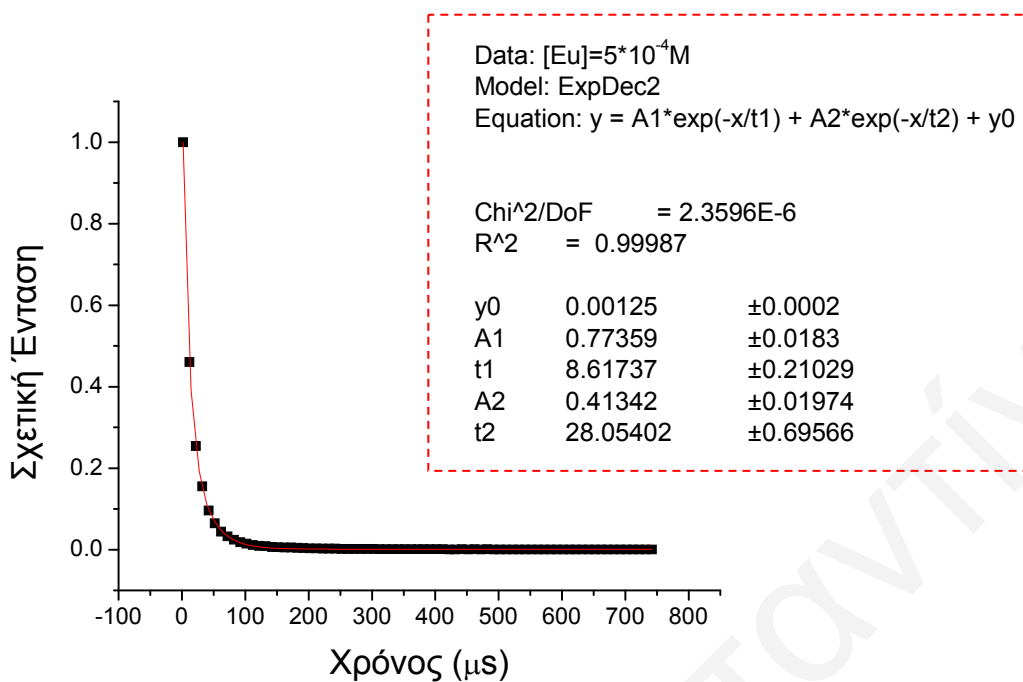
**Σχήμα 8.26:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο,  $[Eu(III)]=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $I=0,0 \text{ M NaClO}_4$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $\lambda_{\text{ex}}=337,1 \text{ nm}$ )



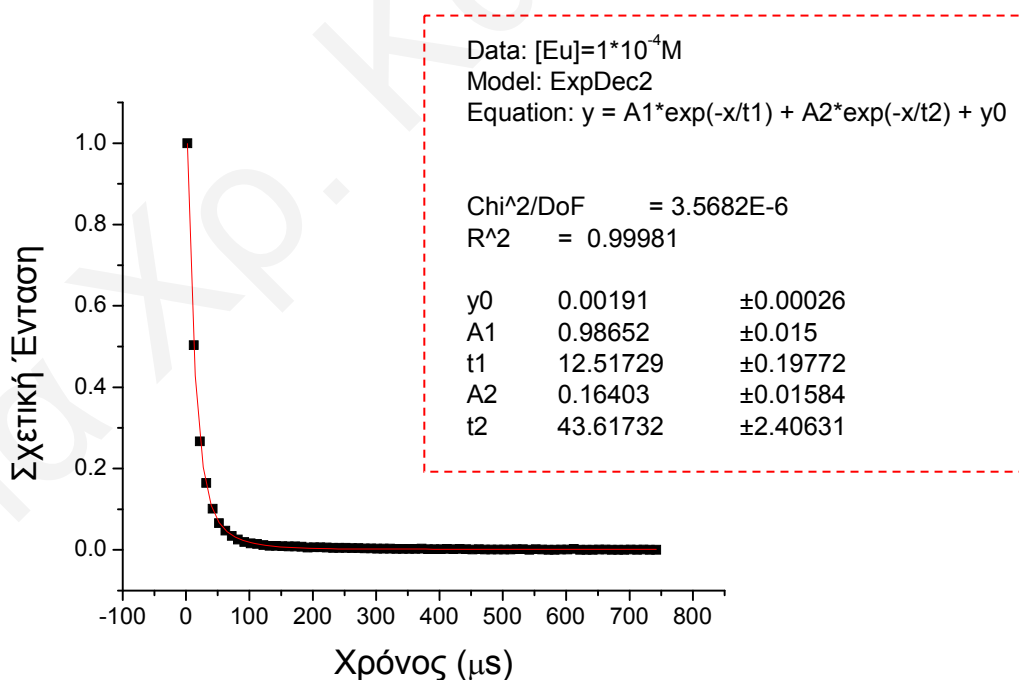
**Σχήμα 8.27:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]=  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7,  $\lambda_{\text{ex}}$ =337,1 nm)



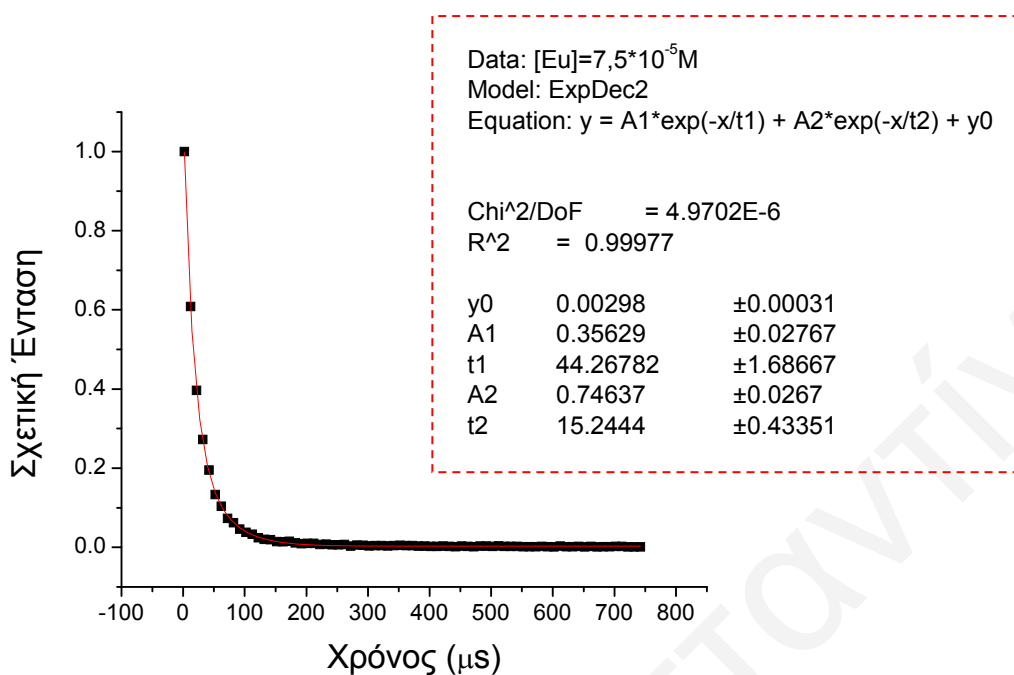
**Σχήμα 8.28:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Πυρηνόξυλο, [Eu(III)]=  $5 \cdot 10^{-6}$  M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7,  $\lambda_{\text{ex}}$ =337,1 nm)



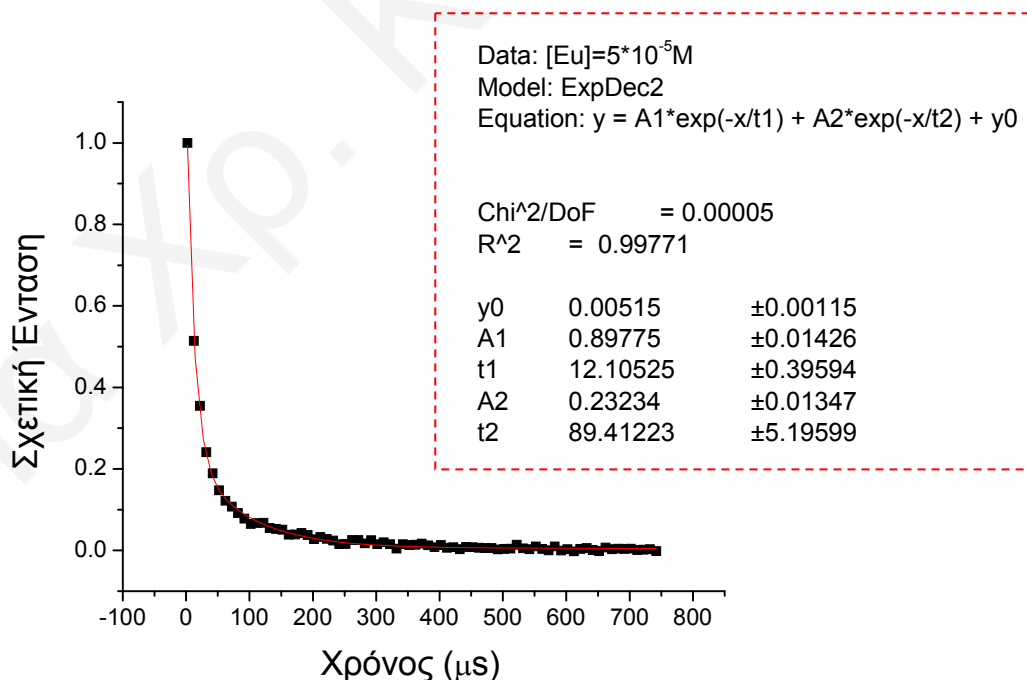
**Σχήμα 8.29:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης,  $[Eu(III)]= 5 \times 10^{-4} M$ ,  $I=0,0 M NaClO_4$ ,  $pH=7$ ,  $\lambda_{ex}=337,1 nm$ )



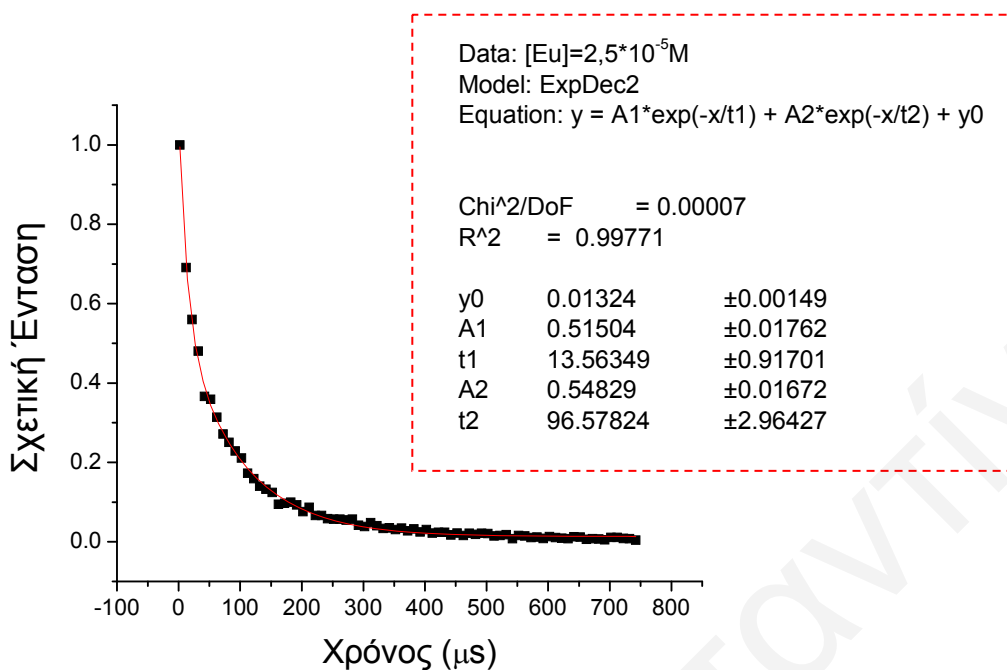
**Σχήμα 8.30:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης,  $[Eu(III)]= 1 \times 10^{-4} M$ ,  $I=0,0 M NaClO_4$ ,  $pH=7$ ,  $\lambda_{ex}=337,1 nm$ )



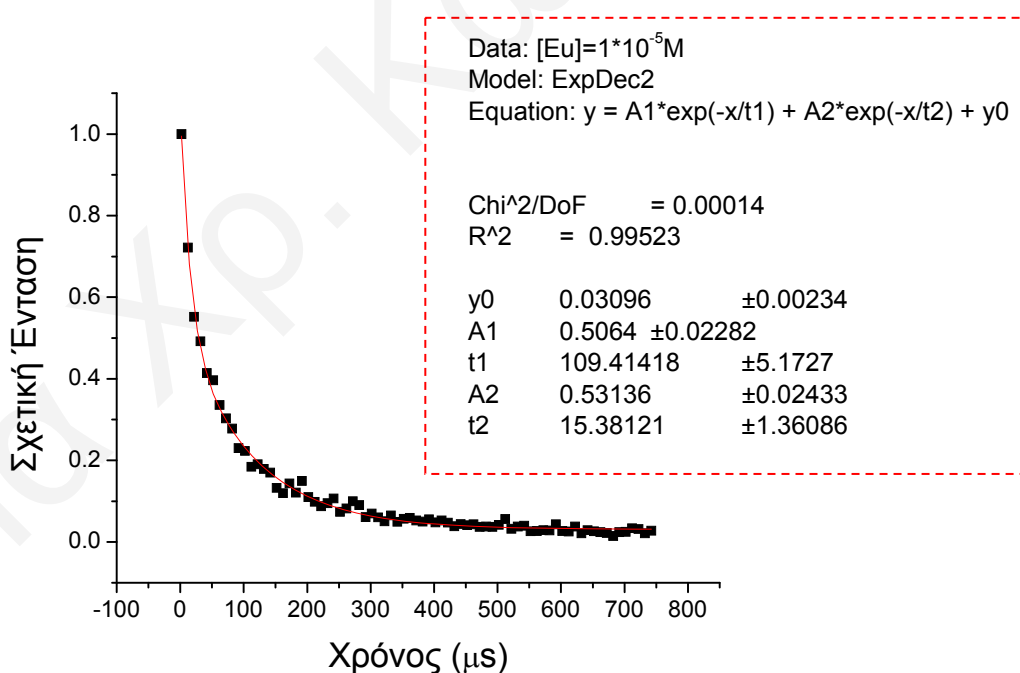
**Σχήμα 8.31:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης,  $[Eu(III)]= 7,5 \cdot 10^{-5} M$ ,  $I=0,0 M NaClO_4$ ,  $pH=7$ ,  $\lambda_{ex}=337,1 nm$ )



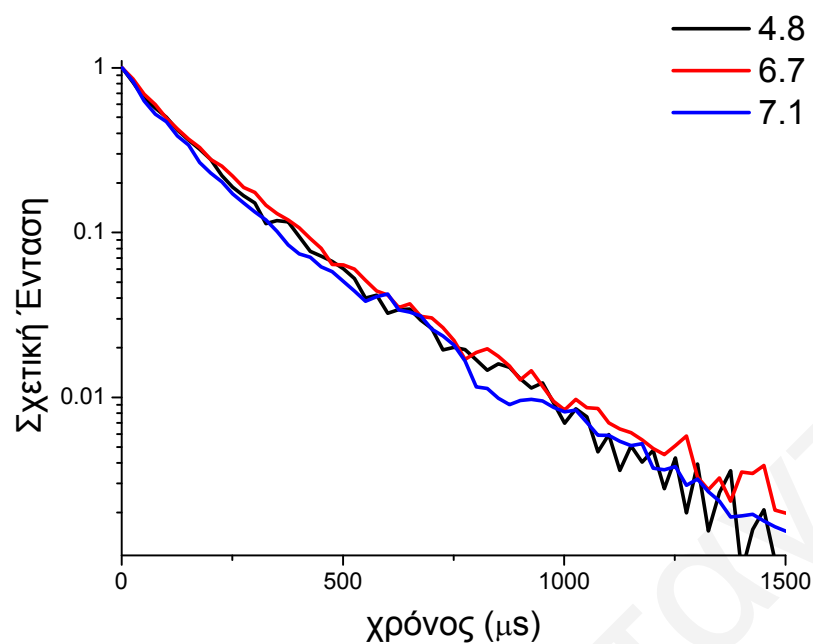
**Σχήμα 8.32:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης,  $[Eu(III)]= 5 \cdot 10^{-5} M$ ,  $I=0,0 M NaClO_4$ ,  $pH=7$ ,  $\lambda_{ex}=337,1 nm$ )



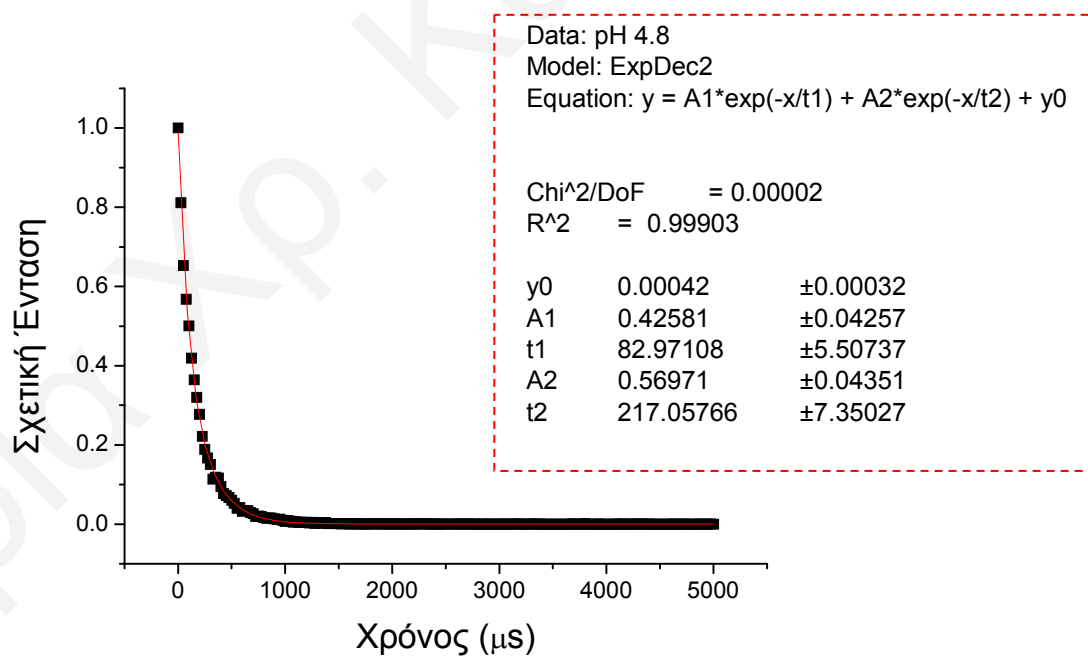
**Σχήμα 8.33:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεχθετική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, [Eu(III)]=  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7,  $\lambda_{ex}$ =337,1 nm)



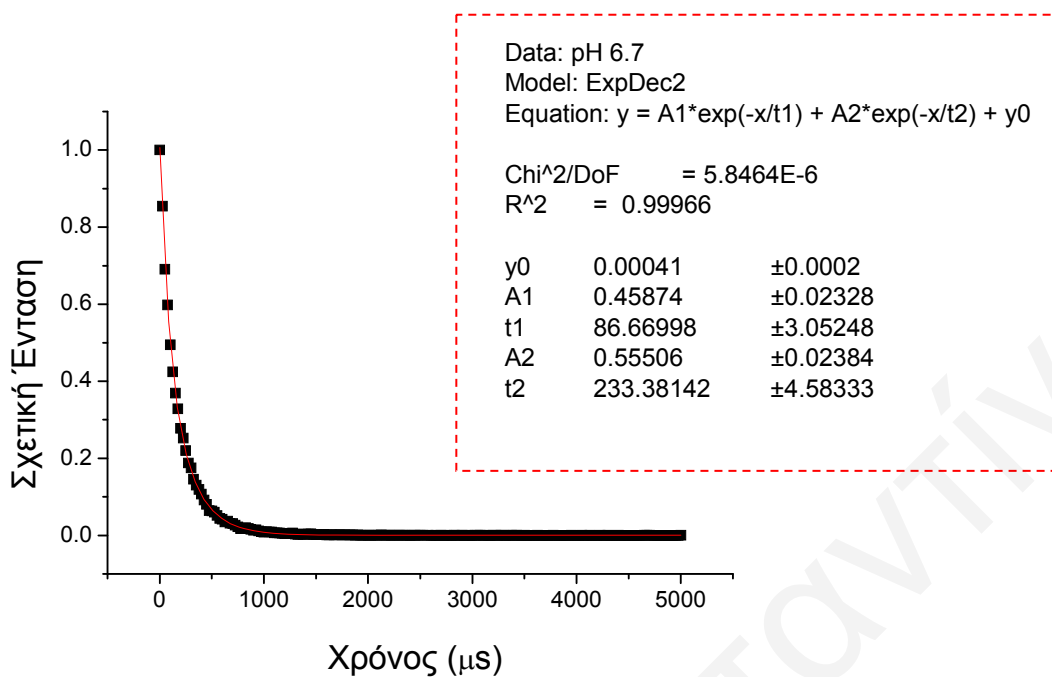
**Σχήμα 8.34:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεχθετική προσαρμογή (Eu-Δουνίτης, [Eu(III)]=  $1 \cdot 10^{-5}$  M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7,  $\lambda_{ex}$ =337,1 nm)



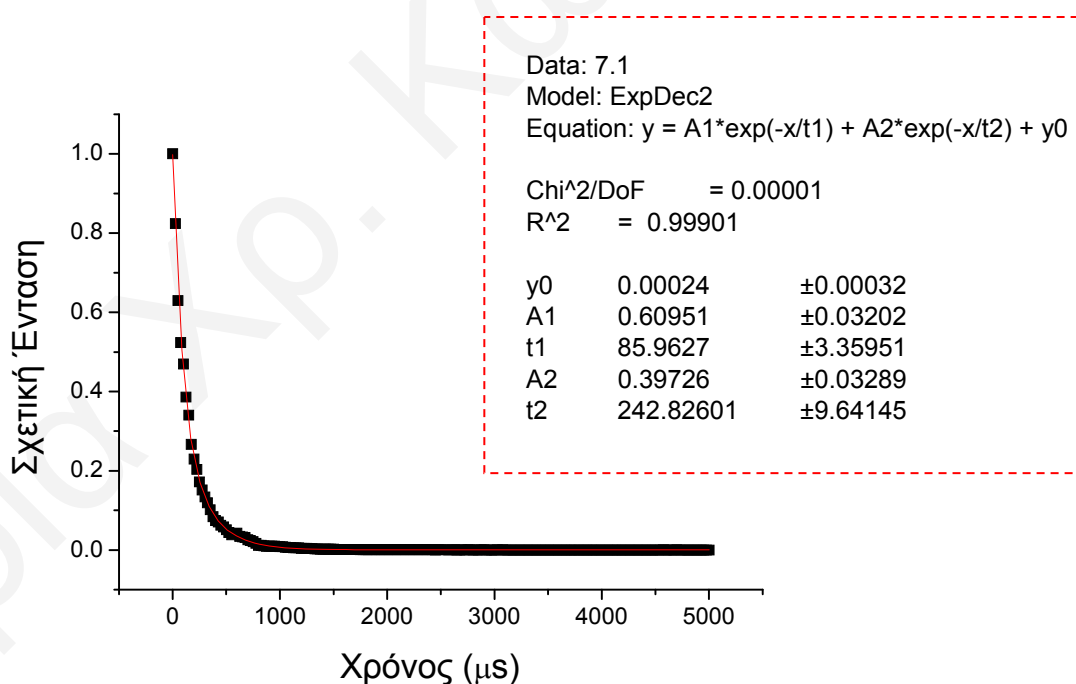
**Σχήμα 8.35:** Διαγράμματα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο για διαλύματα διαφορετικού pH (Eu-TiO<sub>2</sub>, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)



**Σχήμα 8.36:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκθετική προσαρμογή (Eu-TiO<sub>2</sub>, [Eu(III)]= 1x10<sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=4,8, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)



**Σχήμα 8.37:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-TiO<sub>2</sub>, [Eu(III)]= 1x10<sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=6,7, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)



**Σχήμα 8.38:** Διάγραμμα έντασης φθορισμού ως προς το χρόνο μετά από πολυεκτητική προσαρμογή (Eu-TiO<sub>2</sub>, [Eu(III)]= 1x10<sup>-5</sup> M, I=0,0 M NaClO<sub>4</sub>, pH=7,1, λ<sub>ex</sub>=337,1 nm)



## 8.7.3 Αξιολόγηση Δεδομένων Πειραμάτων Προσρόφησης με Κλασικές Τεχνικές

## 8.7.3.1 Με χρήση Φασματοσκοπίας Υπεριώδους Ορατού (UV-Vis)

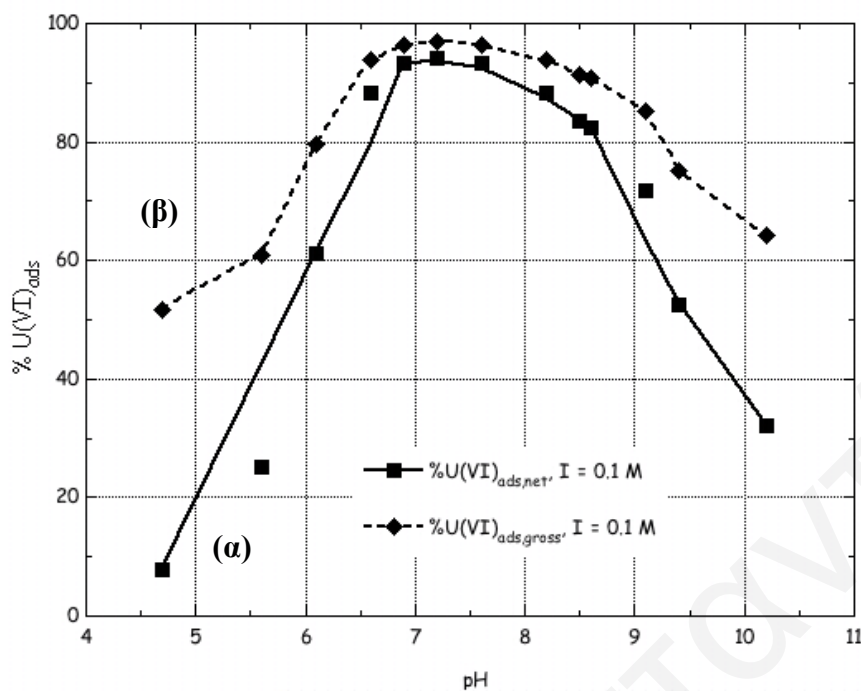
- Πρωτογενή δεδομένα και γραφήματα “λευκών” πειραμάτων

Πίνακας 8.5: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο σε τρεις I

I=0 M				
pH	ΔA	% net προσρόφηση	% gross προσρόφηση	K <sub>d</sub> (l/g)
6,0	0,071	56,7	62,95	1,70
6,4	0,013	84,5	93,22	13,74
6,8	0,006	92,9	96,87	30,94
7,3	0,003	96,4	98,43	62,88
7,5	0,003	96,4	98,43	62,88
7,7	0,002	97,6	98,96	94,81
8,3	0,004	95,2	97,91	46,91
9,0	0,012	85,7	93,74	14,97
9,4	0,026	69,0	86,43	6,37
9,5	0,041	51,2	78,60	3,67
9,7	0,045	46,4	76,52	3,26
I=0,1 M				
pH	ΔA	% net προσρόφηση	% gross προσρόφηση	K <sub>d</sub> (l/g)
5,0	0,086	46,3	56,19	1,28
5,5	0,018	82,5	90,83	9,90
5,8	0,008	92,2	95,92	23,54
6,2	0,006	94,2	96,94	31,71
6,8	0,005	95,1	97,45	38,26
7,2	0,004	96,1	97,96	48,07
7,8	0,003	97,1	98,47	64,43
7,9	0,008	92,2	95,92	23,54
8,2	0,018	82,5	90,83	9,90
8,5	0,025	75,7	87,26	6,85
8,6	0,029	71,8	85,23	5,77
I=1 M				
pH	ΔA	% net προσρόφηση	% gross προσρόφηση	K <sub>d</sub> (l/g)
4,5	0,084	41,67	57,21	1,34
4,6	0,014	83,91	92,87	13,02
5,1	0,012	86,21	93,89	15,36
5,5	0,009	89,66	95,42	20,81
6,3	0,007	91,95	96,43	27,04
7,0	0,004	95,40	97,96	48,08
7,5	0,002	97,70	98,98	97,16
7,8	0,004	95,40	97,96	48,08
8,3	0,011	87,36	94,40	16,85
9,1	0,034	60,92	82,68	4,77
9,3	0,037	57,47	81,15	4,31
9,7	0,045	48,28	77,08	3,36

Πίνακας 8.6: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα σε τρεις I

<b>I=0 M</b>				
<b>pH</b>	<b>ΔA</b>	<b>% net προσρόφηση</b>	<b>% gross προσρόφηση</b>	<b>K<sub>d</sub>(l/g)</b>
5,3	0,052	38,1	72,9	53,70
5,7	0,013	84,5	93,2	274,81
6,1	0,008	90,5	95,8	459,07
6,7	0,003	96,4	98,4	1257,51
7,1	0,004	95,2	97,9	938,13
7,3	0,005	94,0	97,4	746,51
7,6	0,008	90,5	95,8	459,07
7,9	0,012	85,7	93,7	299,38
8,3	0,018	78,6	90,6	192,92
8,5	0,024	71,4	87,5	139,69
8,9	0,035	58,3	81,7	89,50
9,4	0,059	29,8	69,2	44,96
<b>I=0,1 M</b>				
<b>pH</b>	<b>ΔA</b>	<b>% net προσρόφηση</b>	<b>% gross προσρόφηση</b>	<b>K<sub>d</sub>(l/g)</b>
4,7	0,095	7,8	51,6	21,32
5,6	0,077	25,2	60,8	30,98
6,1	0,040	61,2	79,6	78,14
6,6	0,012	88,3	93,9	307,14
6,9	0,007	93,2	96,4	540,82
7,2	0,006	94,2	96,9	634,29
7,6	0,007	93,2	96,4	540,82
8,2	0,012	88,3	93,9	307,14
8,5	0,017	83,5	91,3	210,93
8,6	0,018	82,5	90,8	198,10
9,1	0,029	71,8	85,2	115,37
9,4	0,049	52,4	75,1	60,12
10,2	0,070	32,0	64,3	36,08
<b>I=1 M</b>				
<b>pH</b>	<b>ΔA</b>	<b>% net προσρόφηση</b>	<b>% gross προσρόφηση</b>	<b>K<sub>d</sub>(l/g)</b>
5,2	0,077	11,5	60,8	30,99
5,5	0,060	31,0	69,4	45,44
6,4	0,024	72,4	87,8	143,59
7,2	0,012	86,2	93,9	307,18
7,4	0,012	86,2	93,9	307,18
7,8	0,019	78,2	90,3	186,64
8,3	0,032	63,2	83,7	102,69
8,4	0,056	35,6	71,5	50,11
8,9	0,080	8,0	59,3	29,08

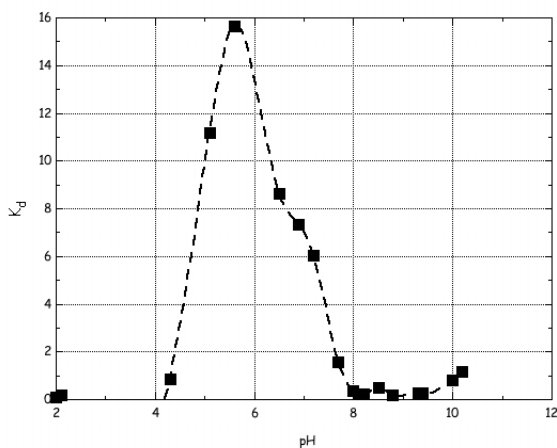


**Σχήμα 8.39:** Γραφήματα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο (α) λαμβάνοντας ή (β) αγνοώντας την προσρόφηση του στα τοιχώματα των δοχείων

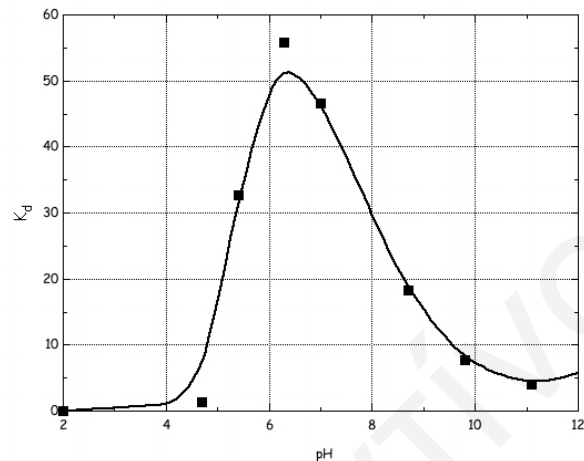
- **Πρωτογενή δεδομένα και γραφήματα επίδρασης του pH**

**Πίνακας 8.7:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου στα στερεά που μελετήθηκαν, ως συνάρτηση του pH και σε  $I=0,1M NaClO_4$

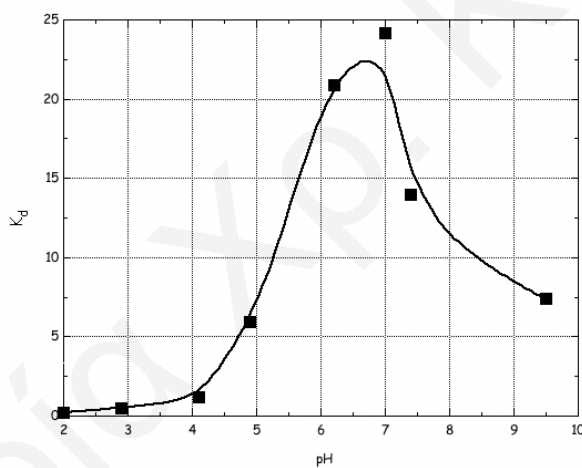
U-Πυρηνάνθρακας						U-Δουνίτης			U-TiO <sub>2</sub>		
pH	ΔA	K <sub>d</sub>	pH	ΔA	K <sub>d</sub>	pH	ΔA	K <sub>d</sub>	pH	ΔA	K <sub>d</sub>
2,0	0,165	0,11	9,4	0,146	0,26	2	0,052	0,00	2	0,165	0,22
2,1	0,158	0,16	10	0,102	0,80	4,7	0,031	1,36	2,9	0,146	0,51
4,3	0,098	0,87	10,2	0,084	1,18	5,4	0,007	32,69	4,1	0,116	1,16
5,1	0,015	11,22				6,3	0,006	55,82	4,9	0,046	5,97
5,6	0,011	15,67				7	0,005	46,57	6,2	0,016	20,92
6,5	0,019	8,65				8,7	0,012	18,24	7	0,014	24,19
7,2	0,026	6,05				9,8	0,025	7,71	7,4	0,023	13,94
7,7	0,072	1,55				11,1	0,04	4,07	9,5	0,039	7,40
8,0	0,136	0,35									
8,1	0,149	0,23									
8,2	0,152	0,21									
8,5	0,124	0,48									
8,8	0,153	0,20									
9,3	0,146	0,26									



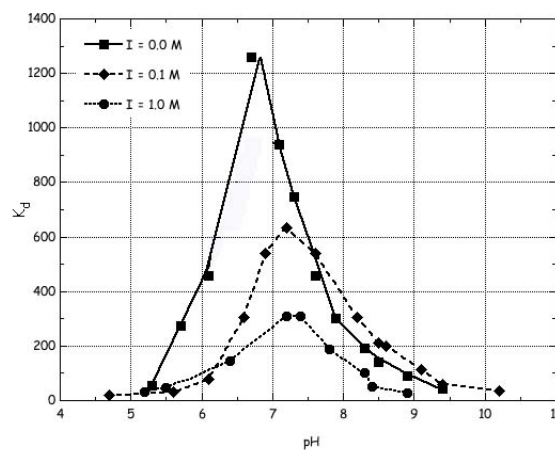
**Σχήμα 8.40:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε πυρηνάνθρακα  
( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 8.41:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη  
( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 8.42:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου  
( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 8.43:** Επίδραση pH στην προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα  
( $m=0,005$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0, 0,1, 1,0$  M NaClO<sub>4</sub>)

**Σημ.:** Τα πρωτογενή δεδομένα του Σχήματος 8.43, παρατίθενται στον Πίνακα 8.6.

**Πίνακας 8.8:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού στα στερεά που μελετήθηκαν, ως συνάρτηση του pH και σε  $I=0,1M NaClO_4$

Eu-Πυρηνόξυλο				Eu-Πυρηνάνθρακας			
pH	$\Delta A$	$K_d$	$\log K_d$	pH	$\Delta A$	$K_d$	$\log K_d$
2,1	0,148	1,39	0,14	2,1	0,163	2,34	0,37
3,3	0,109	2,24	0,35	5,8	0,018	37,26	1,57
4,7	0,09	2,93	0,47	6,4	0,001	352,33	2,55
5,9	0,078	3,53	0,55	7,2	0,001	704,67	2,85
6,2	0,063	4,61	0,66	7,9	0,001	704,67	2,85
6,3	0,071	3,98	0,60	9,0	0,001	704,67	2,85
6,4	0,074	3,77	0,58	9,1	0,001	704,67	2,85
7,2	0,082	3,31	0,52	9,3	0,001	704,67	2,85
				9,8	0,001	704,67	2,85
				9,9	0,001	704,67	2,85
Eu-Δουνίτης				Eu-TiO <sub>2</sub>			
pH	$\Delta A$	$K_d$	$\log K_d$	pH	$\Delta A$	$K_d$	$\log K_d$
2,2	0,103	4,86	0,69	2	0,132	3,35	0,53
3,7	0,127	3,56	0,55	2,9	0,134	3,27	0,52
6,6	0,038	16,60	1,22	4,1	0,143	2,94	0,47
7,2	0,012	56,89	1,76	5,2	0,138	3,12	0,49
7,7	0,001	704,67	2,85	6,2	0,124	3,70	0,57
7,9	0,001	704,67	2,85	6,5	0,102	4,93	0,69
8,2	0,001	704,67	2,85	6,7	0,095	5,44	0,74
9,4	0,001	704,67	2,85	7,1	0,069	8,24	0,92
9,8	0,001	704,67	2,85	7,3	0,018	37,26	1,57
				7,7	0,008	86,33	1,94
				8,9	0,001	704,67	2,85
				9,7	0,001	704,67	2,85

- Πρωτογενή δεδομένα και γραφήματα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και ευρωπίου

**Πίνακας 8.9:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir σε 3I

[U] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$1/C_e$	$1/q_e$
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
5,00E-04	0,282	2,94E-04	0,2057	3,40E+03	4,86
1,00E-04	0,412	4,30E-05	0,0570	2,33E+04	17,54
5,00E-05	0,165	1,72E-05	0,0328	5,81E+04	30,51
1,00E-05	0,052	2,71E-06	0,0073	3,69E+05	137,24
5,00E-06	0,023	1,20E-06	0,0038	8,33E+05	263,18
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
5,00E-04	0,296	3,02E-04	0,1984	3,32E+03	5,04
1,00E-04	0,373	3,80E-05	0,0620	2,63E+04	16,13
5,00E-05	0,165	1,68E-05	0,0332	5,95E+04	30,13
1,00E-05	0,067	3,41E-06	0,0066	2,93E+05	151,82
5,00E-06	0,029	1,48E-06	0,0035	6,77E+05	283,88
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
5,00E-04	0,194	9,88E-05	0,4012	1,01E+04	2,49
1,00E-04	0,209	2,13E-05	0,0787	4,70E+04	12,70
5,00E-05	0,084	8,56E-06	0,0414	1,17E+05	24,13
1,00E-05	0,042	2,14E-06	0,0079	4,67E+05	127,22
5,00E-06	0,018	9,17E-07	0,0041	1,09E+06	244,91

**Σημ.:** Το  $q_e$  ορίζεται ως η συγκέντρωση του προσροφημένου ουρανίου εκφρασμένη σε mol/Kg και το [U] είναι η αρχική συγκέντρωση ουρανίου η αλλιώς  $Q_e$

**Πίνακας 8.10:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir

[Eu] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$1/C_e$	$1/q_e$
7,50E-05	0,281	1,59E-05	0,0591	6,29E+04	16,92
2,50E-05	0,219	6,20E-06	0,0188	1,61E+05	53,19
1,00E-05	0,098	2,77E-06	0,0072	3,61E+05	138,38
7,50E-06	0,062	1,75E-06	0,0057	5,70E+05	174,05
5,00E-06	0,038	1,08E-06	0,0039	9,30E+05	254,81

**Πίνακας 8.11:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir σε 3I

[U] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$1/C_e$	$1/q_e$
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
7,50E-05	0,175	1,01E-05	0,1298	9,91E+04	7,70
5,00E-05	0,064	3,69E-06	0,0926	2,71E+05	10,80
2,50E-05	0,022	1,27E-06	0,0475	7,88E+05	21,07
1,00E-05	0,004	2,31E-07	0,0195	4,34E+06	51,18
7,50E-06	0,003	1,73E-07	0,0147	5,78E+06	68,24
5,00E-06	0,001	5,77E-08	0,0099	1,73E+07	101,17
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
7,50E-05	0,109	6,28E-06	0,1374	1,59E+05	7,28
5,00E-05	0,025	1,44E-06	0,0971	6,94E+05	10,30
2,50E-05	0,007	4,04E-07	0,0492	2,48E+06	20,33
1,00E-05	0,003	1,73E-07	0,0197	5,78E+06	50,88
7,50E-06	0,002	1,15E-07	0,0148	8,67E+06	67,71
5,00E-06	0,001	5,77E-08	0,0099	1,73E+07	101,17
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
7,50E-05	0,032	1,84E-06	0,1463	5,42E+05	6,83
5,00E-05	0,011	6,34E-07	0,0987	1,58E+06	10,13
2,50E-05	0,006	3,46E-07	0,0493	2,89E+06	20,28
1,00E-05	0,005	2,88E-07	0,0194	3,47E+06	51,48
7,50E-06	0,003	1,73E-07	0,0147	5,78E+06	68,24
5,00E-06	0,001	5,77E-08	0,0099	1,73E+07	101,17

**Πίνακας 8.12:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir

[Eu] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$1/C_e$	$1/q_e$
7,50E-05	0,855	4,84E-05	0,0532	2,07E+04	18,79
5,00E-05	0,513	2,90E-05	0,0419	3,44E+04	23,85
2,50E-05	0,360	1,02E-05	0,0296	9,81E+04	33,76
1,00E-05	0,062	1,75E-06	0,0165	5,70E+05	60,64
7,50E-06	0,040	1,13E-06	0,0127	8,83E+05	78,52

**Πίνακας 8.13:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir σε  $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$

[U] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$1/C_e$	$1/q_e$
7,50E-05	0,515	2,81E-05	0,0938	3,56E+04	10,66
5,00E-05	0,374	2,04E-05	0,0592	4,90E+04	16,89
2,50E-05	0,075	4,09E-06	0,0418	2,44E+05	23,91
1,00E-05	0,018	9,82E-07	0,0180	1,02E+06	55,44
7,50E-06	0,013	7,09E-07	0,0136	1,41E+06	73,63

**Πίνακας 8.14:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ευρωπίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Langmuir

[Eu] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$1/C_e$	$1/q_e$
7,50E-05	0,687	3,89E-05	0,0722	2,57E+04	13,84
5,00E-05	0,276	1,56E-05	0,0688	6,40E+04	14,54
2,50E-05	0,164	9,28E-06	0,0314	1,08E+05	31,81
1,00E-05	0,021	1,19E-06	0,0176	8,41E+05	56,74
7,50E-06	0,011	3,11E-07	0,0144	3,21E+06	69,55
5,00E-06	0,005	1,42E-07	0,0097	7,07E+06	102,91

**Πίνακας 8.15:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου και προσομοίωσης σύμφωνα με την ισόθερμο Freundlich σε  $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$

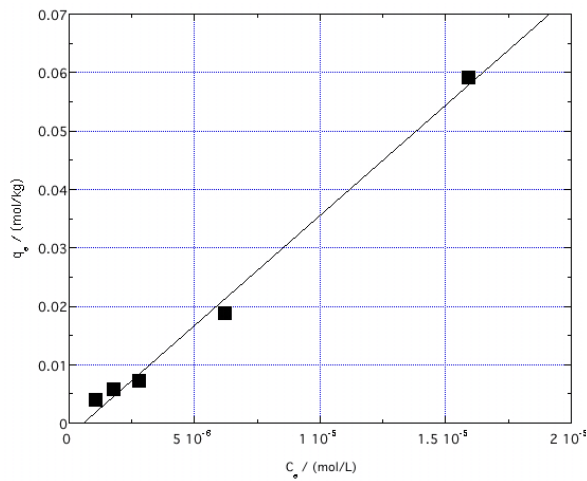
[U] (mol/L)	$\Delta A$	$C_e$ (mol/L)	$q_e$ (mol/Kg)	$\log C_e$	$\log q_e$
5,00E-04	0,280	1,43E-04	7,147	-3,85	0,85
1,00E-04	0,115	5,86E-06	1,883	-5,23	0,27
5,00E-05	0,053	2,70E-06	0,946	-5,57	-0,03
1,00E-05	0,037	1,88E-06	0,162	-5,72	-0,79
5,00E-06	0,013	6,62E-07	0,087	-6,18	-1,06

**Τρόπος υπολογισμού  $q$ :**

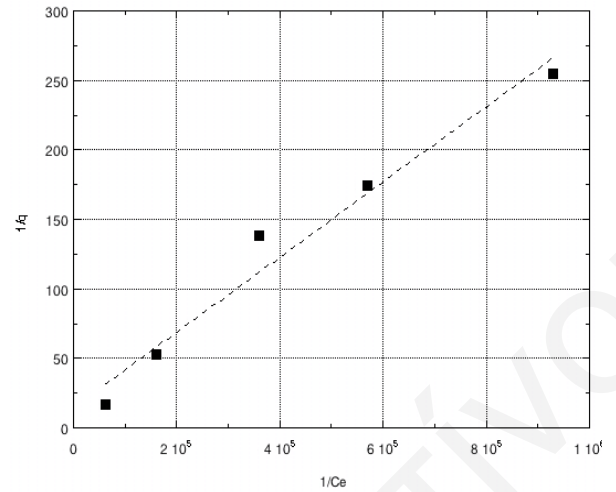
$$q \left( \frac{\text{mol}}{\text{Kg}} \right) = V * \frac{(Q_e - C_e)}{m}$$

(Εξίσωση 8.2)

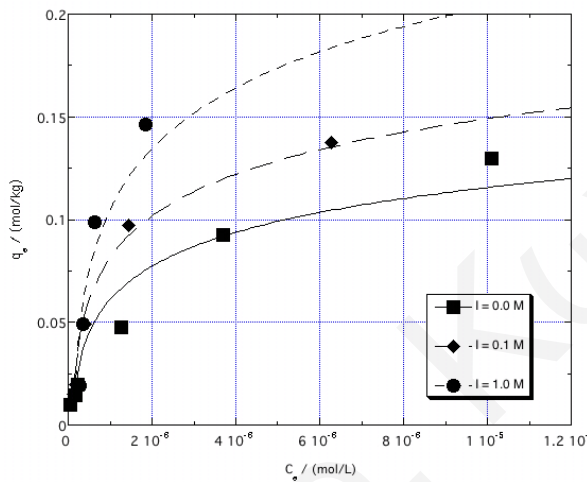




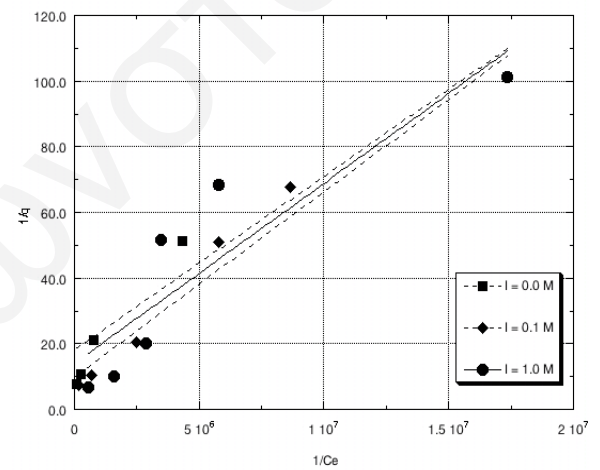
**Σχήμα 8.44:** Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπαϊίου σε πυρηνόξυλο ( $m=0,1$  g,  $V_{\delta/\tau\omega\varsigma}=100$  ml,  $pH=6-7$ ,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0,1$  M)



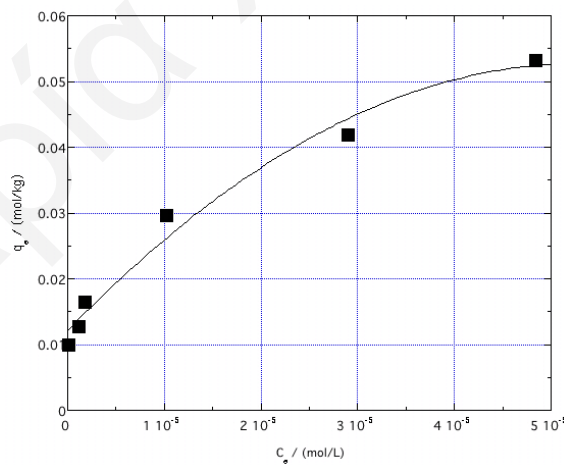
**Σχήμα 8.45:** Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ευρωπαϊίου σε πυρηνόξυλο



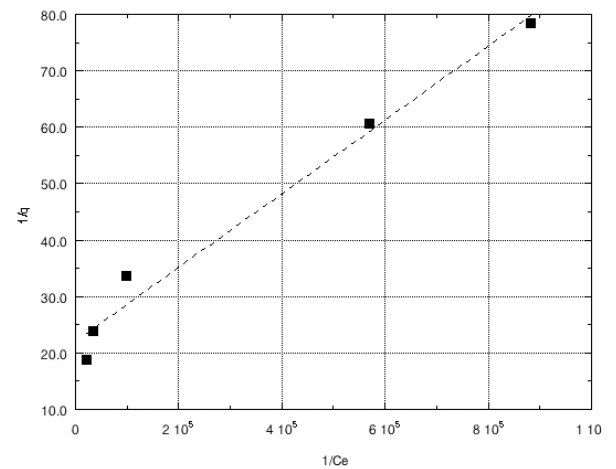
**Σχήμα 8.46:** Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\tau\omega\varsigma}=100$  ml,  $pH=6-7$ ,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $I=0, 0,1, 1$  M)



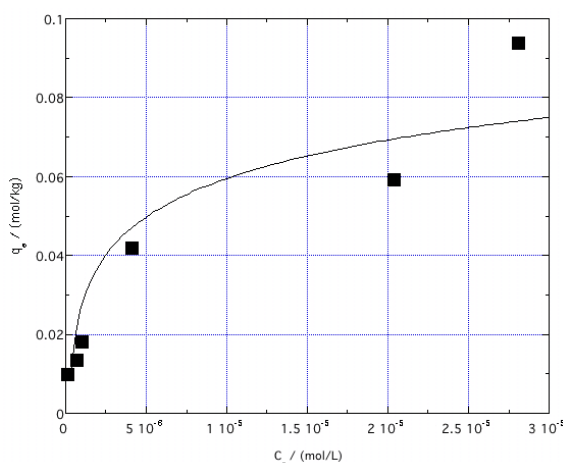
**Σχήμα 8.47:** Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη



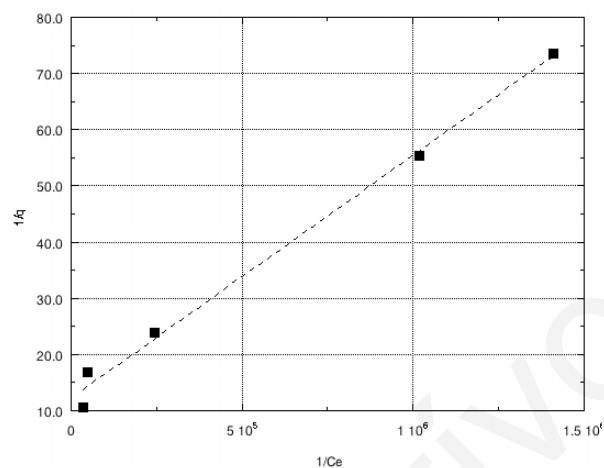
**Σχήμα 8.48:** Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπαϊίου σε δουνίτη ( $m=0,05$  g,  $I=0,1$  M)



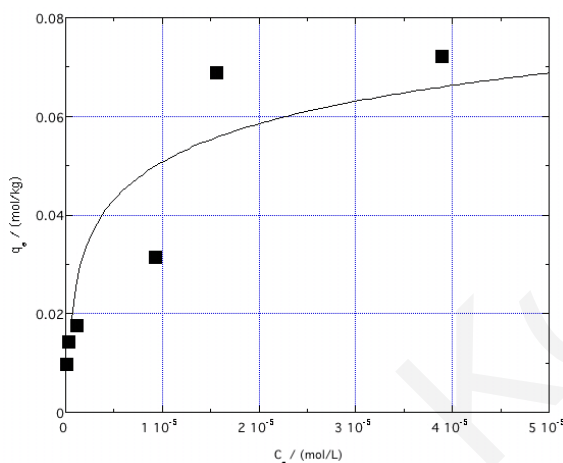
**Σχήμα 8.49:** Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ευρωπαϊίου σε δουνίτη



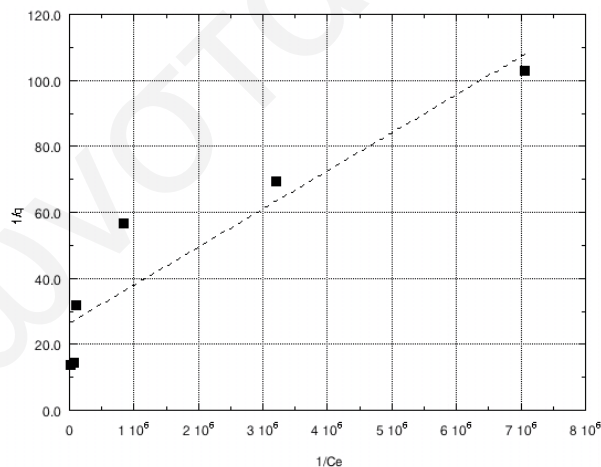
**Σχήμα 8.50:** Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε  $\text{TiO}_2$  ( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\text{το}\zeta}=100$  ml,  $\text{pH}=6-7$ ,  $T=25$  °C,  $t=3$  d,  $I=0,1$  M  $\text{NaClO}_4$ )



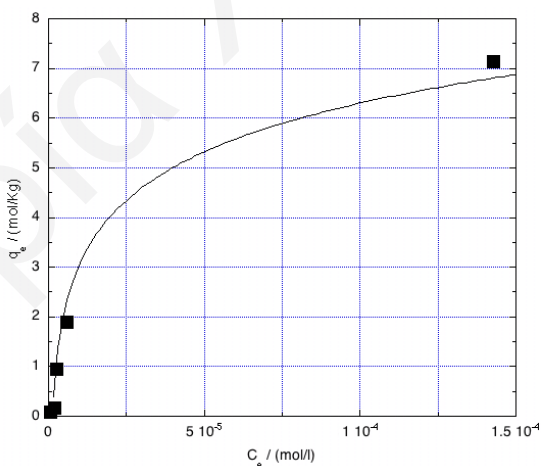
**Σχήμα 8.51:** Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου



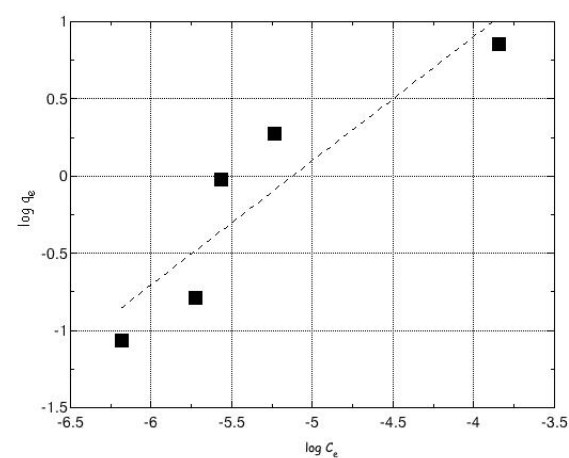
**Σχήμα 8.52:** Ισόθερμος προσρόφησης ευρωπαϊού σε  $\text{TiO}_2$  ( $m=0,05$  g,  $V_{\delta/\text{το}\zeta}=100$  ml,  $\text{pH}=6-7$ ,  $T=25$  °C,  $t=3$  d,  $I=0, 0,1, 1$  M  $\text{NaClO}_4$ )



**Σχήμα 8.53:** Ισόθερμος Langmuir για προσρόφηση ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου



**Σχήμα 8.54:** Ισόθερμος προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ( $m=0,005$  g,  $V_{\delta/\text{το}\zeta}=100$  ml,  $\text{pH}=6-7$ ,  $T=25$  °C,  $t=3$  d,  $I=0,1$  M  $\text{NaClO}_4$ )



**Σχήμα 8.55:** Ισόθερμος Freundlich για προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα

• Πρωτογενή δεδομένα και γραφήματα επίδρασης μάζας του προσροφητή

**Πίνακας 8.16:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της μάζας του πυρηνόξυλου (σε τρεις ιοντικές ισχύες)

m (g)	active sites (moles)	log [active sites] (moles)	$\Delta A$	$[U(VI)]_{ads}$ (moles)	log $[U(VI)]_{ads}$ (moles)
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0125	1,13E-06	-5,949	0,092	5,20E-07	-6,284
0,0500	4,50E-06	-5,347	0,062	6,76E-07	-6,170
0,1000	9,00E-06	-5,046	0,058	6,97E-07	-6,157
0,2000	1,80E-05	-4,745	0,048	7,50E-07	-6,125
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0125	1,25E-06	-5,903	0,076	6,13E-07	-6,212
0,0250	2,50E-06	-5,602	0,064	6,74E-07	-6,171
0,0500	5,00E-06	-5,301	0,048	7,55E-07	-6,122
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0125	3,75E-06	-5,426	0,059	6,99E-07	-6,155
0,0250	7,50E-06	-5,125	0,046	7,66E-07	-6,116
0,0500	1,50E-05	-4,824	0,039	8,01E-07	-6,096
0,1000	3,00E-05	-4,523	0,037	8,12E-07	-6,091
0,2000	6,00E-05	-4,222	0,041	7,91E-07	-6,102

**Πίνακας 8.17:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξειδίο του τιτανίου ως συνάρτηση της μάζας του οξειδίου του τιτανίου (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

m (g)	active sites (moles)	log [active sites] (moles)	$\Delta A$	$[U(VI)]_{ads}$ (moles)	log $[U(VI)]_{ads}$ (moles)
0,0050	4,00E-07	-6,398	0,104	4,33E-07	-6,364
0,0070	5,60E-07	-6,252	0,097	4,71E-07	-6,327
0,0090	7,20E-07	-6,143	0,085	5,36E-07	-6,270
0,0100	8,00E-07	-6,097	0,071	6,13E-07	-6,213
0,0300	2,40E-06	-5,620	0,027	8,53E-07	-6,069
0,0500	4,00E-06	-5,398	0,008	9,56E-07	-6,019
0,1000	8,00E-06	-5,097	0,005	9,73E-07	-6,012

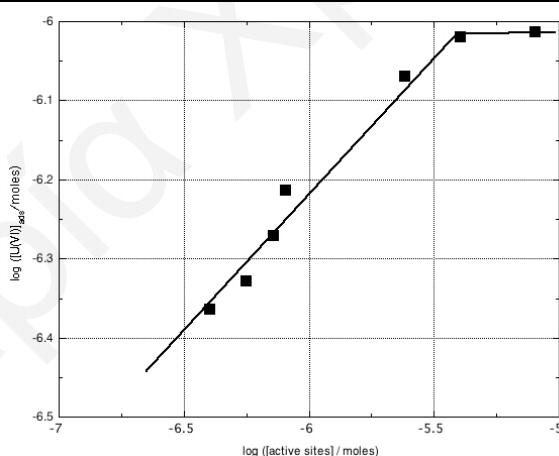
**Πίνακας 8.18:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της μάζας του δουνίτη (σε τρεις ιοντικές ισχύες)

m (g)	active sites (moles)	log [active sites] (moles)	$\Delta A$	[U(VI)] <sub>ads</sub> (moles)	log [U(VI)] <sub>ads</sub> (moles)
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0050	3,50E-07	-6,456	0,096	4,47E-07	-6,350
0,0070	4,90E-07	-6,310	0,061	6,48E-07	-6,188
0,0090	6,30E-07	-6,200	0,052	7,00E-07	-6,155
0,0100	7,00E-07	-6,155	0,041	7,64E-07	-6,117
0,0300	2,10E-06	-5,678	0,016	9,08E-07	-6,042
0,0500	3,50E-06	-5,456	0,004	9,77E-07	-6,010
0,100	7,00E-06	-5,155	0,003	9,83E-07	-6,008
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0050	3,50E-07	-6,456	0,087	4,98E-07	-6,302
0,0070	4,90E-07	-6,310	0,074	5,73E-07	-6,242
0,0090	6,30E-07	-6,200	0,045	7,41E-07	-6,130
0,0100	7,00E-07	-6,155	0,032	8,16E-07	-6,089
0,0300	2,10E-06	-5,678	0,007	9,60E-07	-6,018
0,0500	3,50E-06	-5,456	0,006	9,65E-07	-6,015
0,100	7,00E-06	-5,155	0,003	9,83E-07	-6,008
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,005	3,5E-07	-6,456	0,092	4,70E-07	-6,328
0,007	4,9E-07	-6,310	0,038	7,81E-07	-6,107
0,009	6,3E-07	-6,200	0,012	9,31E-07	-6,031
0,01	7E-07	-6,155	0,01	9,42E-07	-6,026
0,03	2,1E-06	-5,678	0,009	9,48E-07	-6,023
0,05	3,5E-06	-5,456	0,005	9,71E-07	-6,013
0,1	7,00E-06	-5,155	0,009	9,48E-07	-6,023

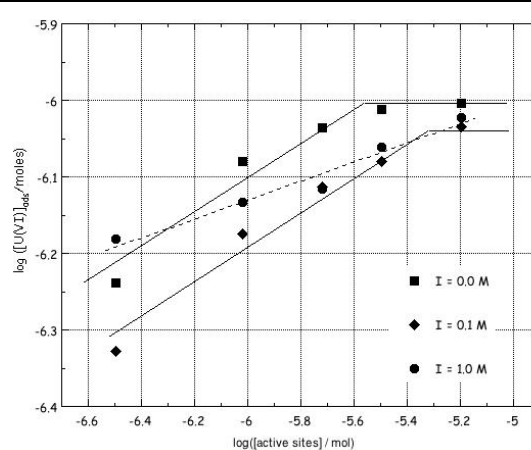
Σημ.: Ο αριθμός των διαθέσιμων για προσρόφηση ενεργών κέντρων της αλουμίνας, λόγω του ότι δεν βρέθηκε τιμή  $q_{max}$  στη συγκεκριμένη περίπτωση, υπολογίστηκε από την τιμή που βρέθηκε από τη θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση αμμωνίας (638,5  $\mu\text{moles/g}$  αλουμίνας)

**Πίνακας 8.19:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση της μάζας της αλουμίνας (σε τρεις ιοντικές ισχύες)

m (g)	active sites (moles)	log [active sites] (moles)	$\Delta A$	$[U(VI)]_{ads}$ (moles)	log $[U(VI)]_{ads}$ (moles)
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0005	3,19E-07	-6,496	0,081	5,77E-07	-6,239
0,0015	9,58E-07	-6,019	0,032	8,33E-07	-6,079
0,0030	1,92E-06	-5,718	0,015	9,22E-07	-6,035
0,0050	3,19E-06	-5,496	0,005	9,74E-07	-6,011
0,0100	6,39E-06	-5,195	0,002	9,90E-07	-6,005
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0005	3,19E-07	-6,496	0,104	4,70E-07	-6,328
0,0015	9,58E-07	-6,019	0,065	6,69E-07	-6,175
0,0030	1,92E-06	-5,718	0,045	7,71E-07	-6,113
0,0050	3,19E-06	-5,496	0,033	8,32E-07	-6,080
0,0100	6,39E-06	-5,195	0,015	9,24E-07	-6,035
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>					
0,0005	3,19E-07	-6,496	0,067	6,59E-07	-6,181
0,0015	9,58E-07	-6,019	0,052	7,35E-07	-6,134
0,0030	1,92E-06	-5,718	0,046	7,66E-07	-6,116
0,0050	3,19E-06	-5,496	0,026	8,68E-07	-6,061
0,0100	6,39E-06	-5,195	0,010	9,49E-07	-6,023



**Σχήμα 8.56:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε TiO<sub>2</sub> ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $V_{\delta/το\varsigma}=100$  ml,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $pH=6-7$ ,  $I=0,1$  M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 8.57:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $V_{\delta/το\varsigma}=100$  ml,  $T=25$  °C,  $t=3$  μέρες,  $pH=6-7$ ,  $I=0, 0,1, 1$  M NaClO<sub>4</sub>)

**Πίνακας 8.20:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της μάζας του πυρηνόξυλου (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

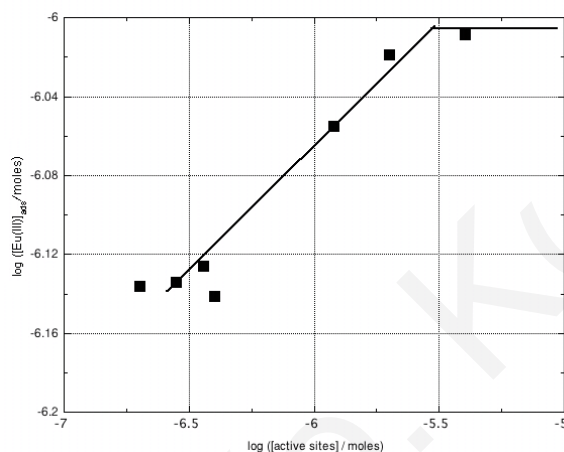
<b>m (g)</b>	<b>active sites (moles)</b>	<b>log [active sites] (moles)</b>	<b>ΔA</b>	<b>[Eu(III)]<sub>ads</sub> (moles)</b>	<b>log [Eu(III)]<sub>ads</sub> (moles)</b>
0,0005	3,50E-08	-7,456	0,020	9,43E-07	-6,025
0,0010	7,00E-08	-7,155	0,027	9,24E-07	-6,035
0,0050	3,50E-07	-6,456	0,017	9,52E-07	-6,021
0,0070	4,90E-07	-6,310	0,016	9,55E-07	-6,020
0,0090	6,30E-07	-6,201	0,019	9,46E-07	-6,024
0,0100	7,00E-07	-6,155	0,026	9,26E-07	-6,033
0,0300	2,10E-06	-5,678	0,028	9,21E-07	-6,036
0,0500	3,50E-06	-5,456	0,024	9,32E-07	-6,031
0,1000	7,00E-06	-5,155	0,017	9,52E-07	-6,021
0,2000	1,40E-05	-4,854	0,012	9,66E-07	-6,015

**Πίνακας 8.21:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε δουνίτη ως συνάρτηση της μάζας του δουνίτη (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

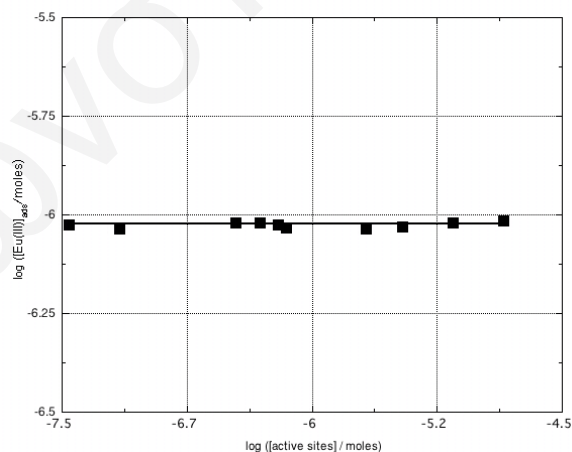
<b>m (g)</b>	<b>active sites (moles)</b>	<b>log [active sites] (moles)</b>	<b>ΔA</b>	<b>[Eu(III)]<sub>ads</sub> (moles)</b>	<b>log [Eu(III)]<sub>ads</sub> (moles)</b>
0,0005	2,25E-08	-7,648	0,136	6,15E-07	-6,211
0,0010	4,50E-08	-7,347	0,13	6,32E-07	-6,199
0,0050	2,25E-07	-6,648	0,122	6,55E-07	-6,184
0,0070	3,15E-07	-6,502	0,131	6,29E-07	-6,201
0,0090	4,05E-07	-6,392	0,124	6,49E-07	-6,188
0,0100	4,50E-07	-6,347	0,127	6,41E-07	-6,193
0,0300	1,35E-06	-5,870	0,056	8,42E-07	-6,075
0,0500	2,25E-06	-5,648	0,021	9,41E-07	-6,027
0,1000	4,50E-06	-5,347	0,006	9,83E-07	-6,007
0,2000	9,00E-06	-5,046	0,004	9,89E-07	-6,005

**Πίνακας 8.22:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της μάζας του οξειδίου του τιτανίου (σε ιοντική ισχύ 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

m (g)	active sites (moles)	log [active sites] (moles)	ΔA	[Eu(III)] <sub>ads</sub> (moles)	log [Eu(III)] <sub>ads</sub> (moles)
0,0050	2,00E-07	-6,699	0,095	7,31E-07	-6,136
0,0070	2,80E-07	-6,553	0,094	7,34E-07	-6,134
0,0090	3,60E-07	-6,444	0,089	7,48E-07	-6,126
0,0100	4,00E-07	-6,398	0,098	7,23E-07	-6,141
0,0300	1,20E-06	-5,921	0,042	8,81E-07	-6,055
0,0500	2,00E-06	-5,699	0,015	9,58E-07	-6,019
0,1000	4,00E-06	-5,398	0,007	9,80E-07	-6,009



**Σχήμα 8.58:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε TiO<sub>2</sub> ([Eu(III)]<sub>0</sub>=10<sup>-5</sup> M, V<sub>δ/τοξ</sub>=100 ml, T=25 °C, t=3 μέρες, pH=6-7, I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)



**Σχήμα 8.59:** Επίδραση μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο ([Eu(III)]<sub>0</sub>=10<sup>-5</sup> M, V<sub>δ/τοξ</sub>=100 ml, T=25 °C, t=3 μέρες, pH=6-7, I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

• Πρωτογενή δεδομένα και γραφήματα επίδρασης θερμοκρασίας (T)

**Πίνακας 8.23:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (σε τρεις ιοντικές ισχύες)

T (°C)	1/T (K)	$\Delta A$	$K_C$	$\log(K_C)$
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0,0034	0,077	1,77E+04	4,248
40	0,0032	0,021	1,00E+05	5,001
50	0,0031	0,019	1,12E+05	5,050
60	0,0030	0,014	1,57E+05	5,196
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0,0034	0,072	1,84E+04	4,266
30	0,0033	0,055	2,77E+04	4,442
40	0,0032	0,031	5,82E+04	4,765
50	0,0031	0,025	7,51E+04	4,875
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	0,0034	0,053	9,24E+03	3,966
30	0,0033	0,034	1,64E+04	4,214
40	0,0032	0,021	2,87E+04	4,458
50	0,0031	0,016	3,88E+04	4,588

**Πίνακας 8.24:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

T (°C)	1/T (K)*1000	$\Delta A$	$K_C$	$\log(K_C)$
25	3,354	0,01	6,39E+05	5,806
30	3,299	0,009	7,16E+05	5,855
40	3,193	0,006	1,10E+06	6,042
50	3,095	0,004	1,68E+06	6,225
60	3,002	0,002	3,41E+06	6,533
70	2,914	0,001	6,88E+06	6,838



**Πίνακας 8.25:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

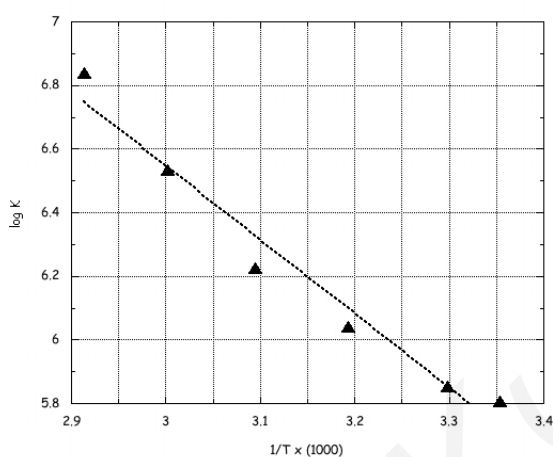
T (°C)	1/T (K)*1000	$\Delta A$	$K_C$	$\log(K_C)$
25	3,354	0,079	3,85E+04	4,585
30	3,299	0,068	5,03E+04	4,702
40	3,193	0,06	6,18E+04	4,791
50	3,095	0,028	1,76E+05	5,245
60	3,002	0,003	1,99E+06	6,299
70	2,914	0,001	6,07E+06	6,783

**Πίνακας 8.26:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (σε τρεις ιοντικές ισχύες)

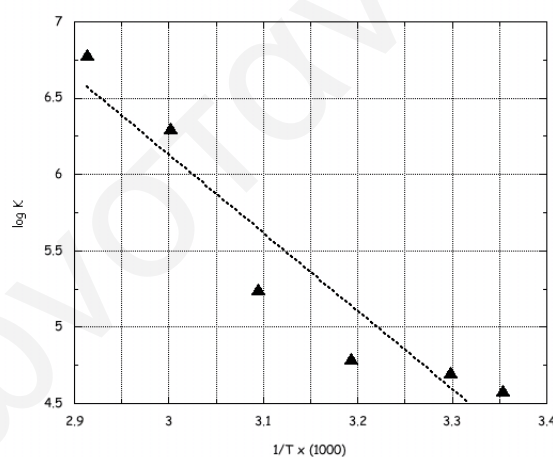
T (°C)	1/T (K)*1000	$\Delta A$	$K_C$	$\log(K_C)$
<b>I=0,0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	3,354	0,036	1,71E+05	5,234
30	3,299	0,016	4,59E+05	5,662
40	3,193	0,007	1,13E+06	6,053
50	3,095	0,001	8,30E+06	6,919
<b>I=0,1 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	3,354	0,033	1,46E+04	4,166
40	3,193	0,006	9,55E+04	4,980
50	3,095	0,001	5,89E+05	5,770
<b>I=1,0 M NaClO<sub>4</sub></b>				
25	3,354	0,047	9,30E+03	3,969
30	3,299	0,036	1,32E+04	4,119
40	3,193	0,009	6,25E+04	4,796
50	3,095	0,005	1,15E+05	5,062
60	3,002	0,001	5,89E+05	5,770
70	2,914	0,001	5,89E+05	5,770

**Πίνακας 8.27:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

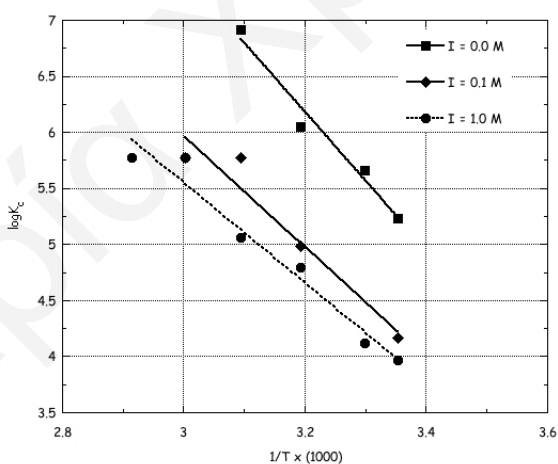
T (°C)	1/T (K)*1000	$\Delta A$	$K_C$	$\log(K_C)$
25	3,354	0,110	1,69E+05	5,227
30	3,299	0,106	1,79E+05	5,254
40	3,193	0,086	2,50E+05	5,398
50	3,095	0,039	7,26E+05	5,861
60	3,002	0,002	1,75E+07	7,242
70	2,914	0,001	3,51E+07	7,546



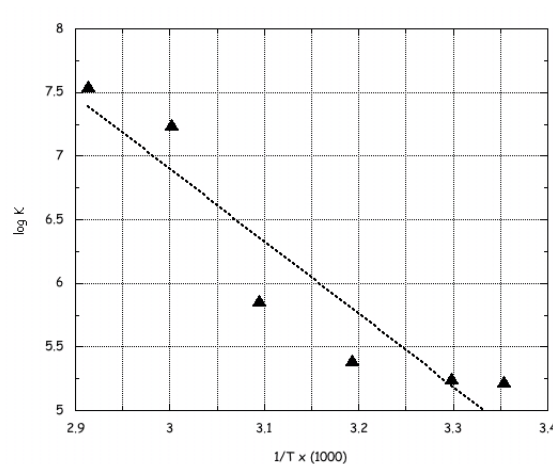
**Σχήμα 8.60:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε δουνίτη ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $m=0,05$  g,  $t=3$  μέρες,  $pH=6-7$ ,  $I=0,0, 0,1, 1,0$  M  $NaClO_4$ )



**Σχήμα 8.61:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε  $TiO_2$  ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $m=0,05$  g,  $t=3$  μέρες,  $pH=6-7$ ,  $I=0,1$  M  $NaClO_4$ )



**Σχήμα 8.62:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ουρανίου σε αλουμίνα ( $[U(VI)]_0=10^{-5}$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $m=0,005$  g,  $t=3$  μέρες,  $pH=6-7$ ,  $I=0,0, 0,1, 1,0$  M  $NaClO_4$ )



**Σχήμα 8.63:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση ευρωπαϊίου σε  $TiO_2$  ( $[Eu(III)]_0=10^{-5}$  M,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma}=100$  ml,  $m=0,05$  g,  $t=3$  μέρες,  $pH=6-7$ ,  $I=0,1$  M  $NaClO_4$ )

• Πρωτογενή δεδομένα και γραφήματα επίδρασης χρόνου επαφής ( $t_{\text{επαφής}}$ )

Πίνακας 8.28: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσοροφητή ( $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$ )

t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση	t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση
0	0,057	40,51	400	0,051	73,39
1	0,089	53,56	455	0,051	73,39
2	0,100	47,82	480	0,052	72,86
3	0,102	46,77	1420	0,048	74,95
4	0,100	47,82	1460	0,042	78,08
5	0,100	47,82	1470	0,042	78,08
6	0,099	48,34	1500	0,042	78,08
7	0,098	48,86	1530	0,041	78,60
8	0,097	49,38	1560	0,040	79,13
9	0,096	49,90	1585	0,039	79,65
10	0,093	51,47	1680	0,041	78,60
11	0,090	53,03	1720	0,037	80,69
12	0,096	49,90	1770	0,037	80,69
13	0,096	49,90	2930	0,023	88,00
14	0,076	60,34	2950	0,022	88,52
15	0,072	62,43	2970	0,021	89,04
16	0,072	62,43	3000	0,021	89,04
17	0,075	60,86	3020	0,028	85,39
18	0,077	59,82	3055	0,021	89,04
19	0,076	60,34	3090	0,021	89,04
20	0,068	64,51	3180	0,020	89,56
21	0,066	65,56	3200	0,019	90,08
22	0,077	59,82	4400	0,009	95,30
23	0,056	70,78	4550	0,011	94,26
24	0,068	64,51	4620	0,009	95,30
25	0,067	65,04	4760	0,009	95,30
26	0,075	60,86			
27	0,061	68,17			
28	0,071	62,95			
29	0,058	69,73			
30	0,058	69,73			
35	0,061	68,17			
40	0,063	67,12			
45	0,067	65,04			
50	0,070	63,47			
55	0,063	67,12			
60	0,069	63,99			
75	0,066	65,56			
90	0,054	71,82			
105	0,063	67,12			
120	0,061	68,17			
150	0,061	68,17			
180	0,071	62,95			
225	0,065	66,08			
265	0,051	73,39			
340	0,058	69,73			
370	0,050	73,91			

**Πίνακας 8.29:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε δουνίτη ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή ( $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$ )

t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση	t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση
0	0,127	26,78	210	0,012	93,08
1	0,116	33,12	275	0,012	93,08
2	0,114	34,28	315	0,012	93,08
3	0,107	38,31	345	0,011	93,66
4	0,107	38,31	375	0,011	93,66
5	0,103	40,62	405	0,010	94,23
6	0,101	41,77	435	0,010	94,23
7	0,095	45,23	465	0,009	94,81
8	0,093	46,38	495	0,009	94,81
9	0,049	43,50	1410	0,009	94,81
10	0,093	46,38	1440	0,010	94,23
11	0,091	47,54	1470	0,009	94,81
12	0,090	48,11	1500	0,009	94,81
13	0,089	48,69	1530	0,009	94,81
14	0,084	51,57	1560	0,009	94,81
15	0,086	50,42	1590	0,009	94,81
16	0,085	51,00	1620	0,009	94,81
17	0,084	51,57	1650	0,008	95,39
18	0,040	53,88	1680	0,008	95,39
19	0,081	53,30	1740	0,008	95,39
20	0,079	54,45	1780	0,009	94,81
21	0,077	55,61	1820	0,009	94,81
22	0,076	56,18	1860	0,009	94,81
23	0,078	55,03	1890	0,009	94,81
24	0,075	56,76	2850	0,008	95,39
25	0,078	55,03	2880	0,008	95,39
26	0,073	57,91	2910	0,008	95,39
27	0,072	58,49	2940	0,008	95,39
28	0,032	63,10	2970	0,008	95,39
29	0,071	59,07	3000	0,008	95,39
30	0,071	59,07	3030	0,008	95,39
35	0,068	60,80	3060	0,008	95,39
40	0,059	65,99	3090	0,008	95,39
45	0,058	66,56			
50	0,053	69,44			
55	0,051	70,60			
60	0,047	72,90			
65	0,043	75,21			
70	0,040	76,94			
75	0,040	76,94			
90	0,037	78,67			
105	0,031	82,13			
120	0,025	85,59			
135	0,020	88,47			
150	0,018	89,62			
165	0,012	93,08			
180	0,012	93,08			

**Πίνακας 8.30:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

t (min)	ΔA	% προσρόφηση	t (min)	ΔA	% προσρόφηση
0	0,064	65,09	1510	0,006	96,73
1	0,063	65,64	1540	0,008	95,64
2	0,06	67,27	1570	0,003	98,36
3	0,067	63,45	1600	0,002	98,91
4	0,060	67,27	3016	0,003	98,36
5	0,061	66,73	3046	0,003	98,36
6	0,058	68,36	3076	0,003	98,36
7	0,055	70,00	4006	0,002	98,91
8	0,057	68,91	4036	0,002	98,91
9	0,058	68,36	4066	0,001	99,45
10	0,057	68,91	4096	0,001	99,45
11	0,057	68,91	4126	0,001	99,45
12	0,058	68,36			
13	0,058	68,36			
14	0,056	69,45			
15	0,062	66,18			
16	0,057	68,91			
17	0,055	70,00			
18	0,056	69,45			
19	0,053	71,09			
20	0,056	69,45			
21	0,052	71,64			
22	0,063	65,64			
23	0,056	69,45			
24	0,057	68,91			
25	0,056	69,45			
26	0,055	70,00			
27	0,052	71,64			
28	0,044	76,00			
29	0,048	73,82			
30	0,045	75,45			
35	0,054	70,55			
40	0,049	73,27			
45	0,053	71,09			
50	0,048	73,82			
55	0,040	78,18			
60	0,047	74,36			
100	0,046	74,91			
130	0,028	84,73			
160	0,032	82,55			
190	0,033	82,00			
220	0,03	83,64			
360	0,024	86,91			
1390	0,010	94,55			
1420	0,007	96,18			
1450	0,008	95,64			
1480	0,009	95,09			

**Πίνακας 8.31:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ουρανίου σε αλουμίνα ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή (I=0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

t (min)	ΔΑ	% προσρόφηση	t (min)	ΔΑ	% προσρόφηση
0	0,136	15,00	400	0,069	56,88
1	0,135	15,63	460	0,066	58,75
2	0,132	17,50	1010	0,023	85,63
3	0,133	16,88	1115	0,019	88,13
4	0,132	17,50	1208	0,014	91,25
5	0,136	15,00	1278	0,013	91,88
6	0,132	17,50	1400	0,011	93,13
7	0,130	18,75	1450	0,011	93,13
8	0,131	18,13	1650	0,006	96,25
9	0,132	17,50	2460	0,006	96,25
10	0,126	21,25	2890	0,006	96,25
11	0,132	17,50	3020	0,006	96,25
12	0,131	18,13	3180	0,006	96,25
13	0,129	19,38	3310	0,006	96,25
14	0,133	16,88	3620	0,006	96,25
15	0,135	15,63	3800	0,006	96,25
16	0,132	17,50	4020	0,006	96,25
17	0,135	15,63	4530	0,006	96,25
18	0,130	18,75			
19	0,132	17,50			
20	0,129	19,38			
21	0,127	20,63			
22	0,131	18,13			
23	0,129	19,38			
24	0,129	19,38			
25	0,130	18,75			
26	0,128	20,00			
27	0,130	18,75			
28	0,135	15,63			
29	0,128	20,00			
30	0,126	21,25			
35	0,127	20,63			
40	0,130	18,75			
45	0,127	20,63			
50	0,129	19,38			
55	0,122	23,75			
60	0,123	23,13			
65	0,126	21,25			
70	0,125	21,88			
75	0,117	26,88			
153	0,107	33,13			
155	0,105	34,38			
200	0,097	39,38			
245	0,095	40,63			
285	0,088	45,00			
322	0,077	51,88			
360	0,074	53,75			

**Πίνακας 8.32:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε πυρηνόξυλο ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή ( $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$ )

t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση	t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση
0	0,029	91,79	1420	0,017	95,19
1	0,029	91,79	1450	0,018	94,91
2	0,028	92,08	1480	0,018	94,91
3	0,028	92,08	1500	0,017	95,19
4	0,027	92,36	1520	0,017	95,19
5	0,026	92,64	1540	0,017	95,19
6	0,026	92,64	1560	0,018	94,91
7	0,026	92,64	1590	0,018	94,91
8	0,025	92,92	1630	0,017	95,19
9	0,025	92,92	1650	0,016	95,47
10	0,025	92,92	1670	0,017	95,19
11	0,025	92,92	1690	0,015	95,75
12	0,030	91,51	2840	0,012	96,60
13	0,030	91,51	2870	0,012	96,60
14	0,029	91,79	2900	0,012	96,60
15	0,026	92,64	2920	0,011	96,89
16	0,027	92,36	2960	0,012	96,60
17	0,027	92,36	3030	0,010	97,17
18	0,028	92,08	3080	0,010	97,17
19	0,028	92,08	3100	0,010	97,17
20	0,029	91,79	3120	0,011	96,89
21	0,029	91,79	3140	0,010	97,17
22	0,028	92,08			
23	0,027	92,36			
24	0,027	92,36			
25	0,025	92,92			
30	0,026	92,64			
35	0,026	92,64			
40	0,026	92,64			
45	0,027	92,36			
50	0,025	92,92			
55	0,026	92,64			
60	0,028	92,08			
70	0,028	92,08			
80	0,027	92,36			
90	0,024	93,21			
100	0,025	92,92			
110	0,026	92,64			
120	0,028	92,08			
160	0,023	93,49			
190	0,025	92,92			
220	0,024	93,21			
250	0,025	92,92			
270	0,025	92,92			
320	0,023	93,49			
340	0,023	93,49			
1330	0,018	94,91			

**Πίνακας 8.33:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπίου σε δουνίτη ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή ( $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$ )

t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση	t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση
0	0,031	91,23	1440	0,019	94,62
1	0,031	91,23	1480	0,018	94,91
2	0,031	91,23	1500	0,019	94,62
3	0,031	91,23	1530	0,017	95,19
4	0,029	91,79	1570	0,016	95,47
5	0,031	91,23	1610	0,015	95,75
6	0,030	91,51	1630	0,015	95,75
7	0,030	91,51	1750	0,013	96,32
8	0,029	91,79	1800	0,013	96,32
9	0,029	91,79	1850	0,012	96,60
10	0,030	91,51	2850	0,007	98,02
11	0,031	91,23	2980	0,006	98,30
12	0,030	91,51	3020	0,006	98,30
13	0,030	91,51	3070	0,005	98,58
14	0,029	91,79	3090	0,006	98,30
15	0,026	92,64	3120	0,004	98,87
16	0,029	91,79	3130	0,004	98,87
17	0,029	91,79	3220	0,003	99,15
18	0,029	91,79	3240	0,004	98,87
19	0,029	91,79	4320	0,002	99,43
20	0,029	91,79	4370	0,002	99,43
21	0,029	91,79	4440	0,002	99,43
22	0,029	91,79	4450	0,002	99,43
23	0,028	92,08			
24	0,028	92,08			
25	0,028	92,08			
30	0,030	91,51			
35	0,028	92,08			
40	0,029	91,79			
45	0,029	91,79			
50	0,029	91,79			
55	0,029	91,79			
60	0,027	92,36			
70	0,03	91,51			
80	0,028	92,08			
90	0,030	91,51			
100	0,030	91,51			
110	0,029	91,79			
120	0,029	91,79			
150	0,030	91,51			
180	0,027	92,36			
230	0,027	92,36			
260	0,030	91,51			
280	0,028	92,08			
310	0,028	92,08			
340	0,027	92,36			
360	0,026	92,64			



**Πίνακας 8.34:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης ευρωπαϊού σε οξείδιο του τιτανίου ως συνάρτηση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή ( $I=0,1 \text{ M NaClO}_4$ )

t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση	t (min)	$\Delta A$	% προσρόφηση
0	0,097	72,55	200	0,078	77,92
1	0,100	71,70	250	0,075	78,77
2	0,094	73,40	300	0,070	80,19
3	0,097	72,55	500	0,060	83,02
4	0,097	72,55	550	0,058	83,58
5	0,097	72,55	700	0,053	85,00
6	0,097	72,55	1000	0,045	87,26
7	0,103	70,85	1020	0,044	87,55
8	0,097	72,55	1050	0,043	87,83
9	0,097	72,55	1410	0,036	89,81
10	0,098	72,26	1440	0,034	90,38
11	0,100	71,70	1470	0,034	90,38
12	0,100	71,70	1500	0,033	90,66
13	0,094	73,40			
14	0,091	74,25			
15	0,091	74,25			
17	0,097	72,55			
18	0,098	72,26			
19	0,094	73,40			
20	0,094	73,40			
21	0,091	74,25			
22	0,096	72,83			
23	0,094	73,40			
24	0,091	74,25			
25	0,094	73,40			
26	0,094	73,40			
27	0,091	74,25			
29	0,091	74,25			
30	0,097	72,55			
35	0,094	73,40			
40	0,091	74,25			
45	0,088	75,09			
50	0,085	75,94			
55	0,087	75,38			
60	0,088	75,09			
70	0,086	75,66			
80	0,084	76,23			
90	0,088	75,09			
100	0,090	74,53			
110	0,089	74,81			
120	0,086	75,66			
130	0,084	76,23			
140	0,085	75,94			
150	0,082	76,79			
160	0,082	76,79			
170	0,085	75,94			
180	0,080	77,36			

## 8.7.3.2 Με χρήση Ποτενσιομετρίας (Εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού Cu(II)-ISE)

- Πρωτογενή δεδομένα βαθμονόμησης ηλεκτροδίου του χαλκού

Πίνακας 8.35: Πρωτογενή δεδομένα βαθμονόμησης εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού

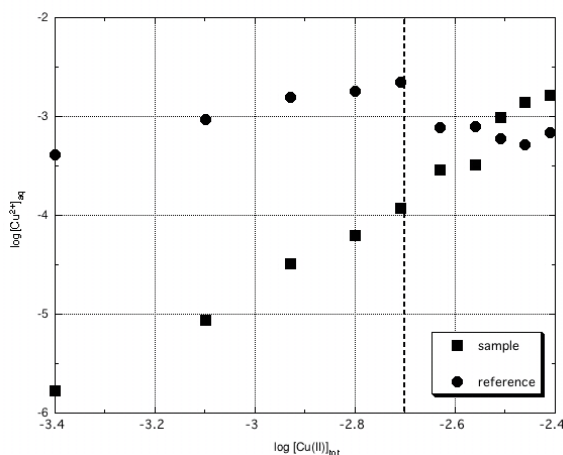
[Cu(II)] mol/L	log[Cu(II)]	E (mV) αρχική	E (mV) τελική
1,60E-02	-1,8	227,8	231,0
1,00E-02	-2,0	222,5	225,5
1,00E-03	-3,0	196,8	200,0
1,00E-04	-4,0	167,3	170,3
1,00E-05	-5,0	134,8	137,7
1,00E-06	-6,0	106,6	112,7

- Προσρόφηση χαλκού σε πυρηνόξυλο

Πίνακας 8.36: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο

Όγκος [Cu] (ml)	E αναφοράς (mV)	E δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,000	104,3	25,7	3,74E-10
0,025	175,1	97,3	1,65E-07
0,050	179,5	116,3	8,33E-07
0,075	190,2	125,2	1,78E-06
0,100	192,2	122,7	1,44E-06
0,125	194,7	129,0	2,45E-06
0,150	198,5	135,6	4,30E-06
0,175	201,3	143,3	8,28E-06
0,200	201,9	148,0	1,24E-05
0,225	203,6	148,2	1,26E-05
0,250	203,8	154,1	2,08E-05
0,275	204,3	157,8	2,84E-05
0,300	205,2	157,2	2,70E-05

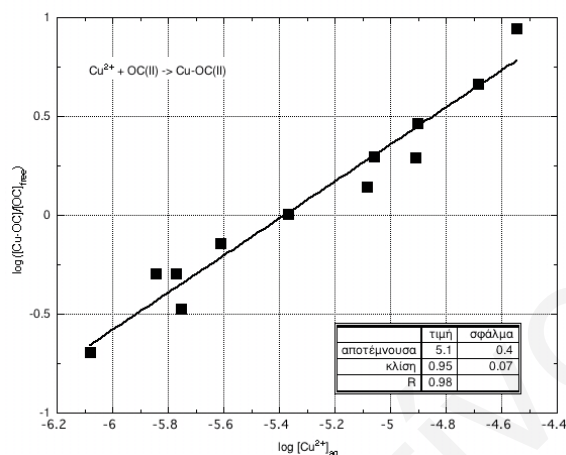
Σημ.: Η ελεύθερη συγκέντρωση  $[Cu(II)]_{aq}$  προσδιορίστηκε μέσω των εκάστοτε ευθειών βαθμονόμησης, και τις τιμές του δυναμικού.



Σχήμα 8.64: Διάγραμμα

$$\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$$

(●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο, σε διαλύματα με 4 g/L πυρηνόξυλο, pH 6 και I = 0,1 M NaClO<sub>4</sub>



Σχήμα 8.65: Διάγραμμα

$$\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f(\log[Cu^{2+}])$$

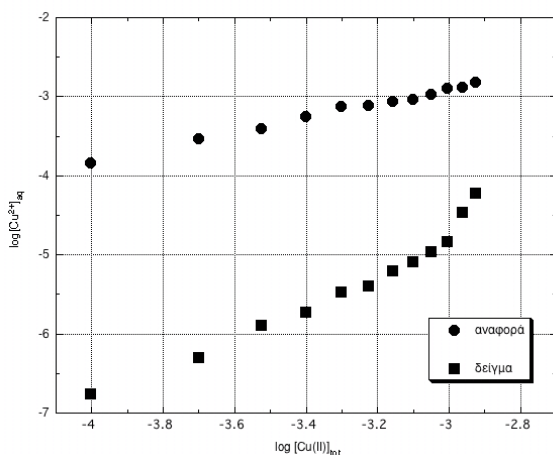
πειράματος προσρόφησης χαλκού σε πυρηνόξυλο (4 g/L πυρηνόξυλο, pH 6, I = 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

- Προσρόφηση χαλκού σε πυρηνάνθρακα

Πίνακας 8.37: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα

Όγκος [Cu] (ml)	E αναφοράς (mV)	E δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,000	103,9	74,2	9,32E-08
0,025	167,1	82,1	1,74E-07
0,050	176,0	95,4	4,99E-07
0,075	179,8	107,3	1,28E-06
0,100	184,4	112,3	1,90E-06
0,125	187,9	119,5	3,36E-06
0,150	188,5	121,8	4,03E-06
0,175	190,0	127,4	6,27E-06
0,200	190,7	130,9	8,27E-06
0,225	192,6	134,5	1,10E-05
0,250	194,8	138,4	1,50E-05
0,275	195,1	148,9	3,43E-05
0,300	196,9	156,0	6,02E-05

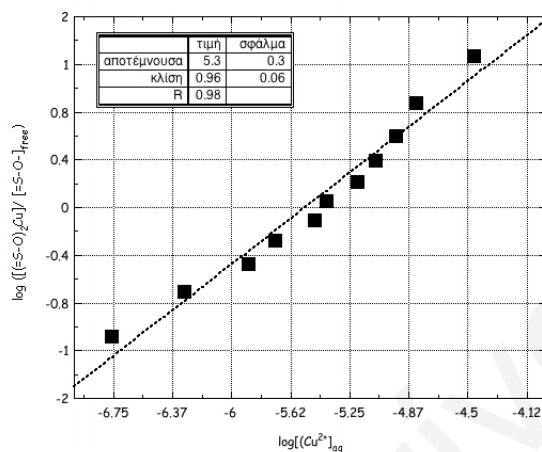
Σημ.: Η ελεύθερη συγκέντρωση [Cu(II)]<sub>aq</sub> προσδιορίστηκε μέσω των εκάστοτε ευθειών βαθμονόμησης, και τις τιμές του δυναμικού.



Σχήμα 8.66: Διάγραμμα

$$\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$$

(●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα, σε διαλύματα με 4 g/L πυρηνάνθρακα, pH 6 και I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>



Σχήμα 8.67: Διάγραμμα

$$\log\left(\frac{[(\equiv S - O^-)_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f(\log[Cu^{2+}])$$

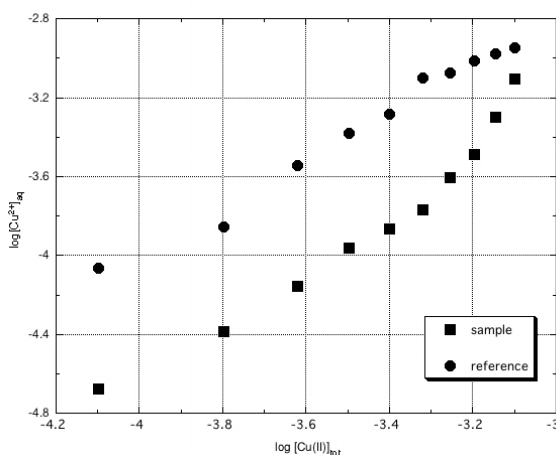
πειράματος προσρόφησης χαλκού σε πυρηνάνθρακα (4 g/L πυρηνάνθρακα, pH 6 και I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

#### • Προσρόφηση χαλκού σε δουνίτη

Πίνακας 8.38: Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη

Όγκος [Cu] (ml)	Ε αναφοράς (mV)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,00	117,7	92,6	1,29E-07
0,02	168,8	152,3	2,10E-05
0,04	174,5	160,2	4,13E-05
0,06	182,9	166,3	6,95E-05
0,08	187,2	171,6	1,09E-04
0,10	189,9	174,2	1,36E-04
0,12	194,8	176,8	1,70E-04
0,14	195,5	181,2	2,48E-04
0,16	197,2	184,3	3,23E-04
0,18	198,1	189,4	4,99E-04
0,20	198,9	194,7	7,85E-04

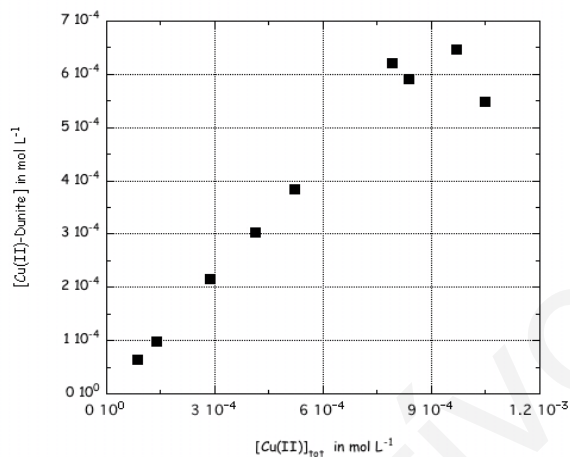
Σημ.: Η ελεύθερη συγκέντρωση [Cu(II)]<sub>aq</sub> προσδιορίστηκε μέσω των εκάστοτε ευθειών βαθμονόμησης, και τις τιμές του δυναμικού.



Σχήμα 8.68: Διάγραμμα

$$\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$$

(●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη, σε διαλύματα με 4 g/L δουνίτη, pH 6 και I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>



Σχήμα 8.69: Διάγραμμα

$$((= S - O -)_2 Cu = f([Cu(II)]_{tot})$$

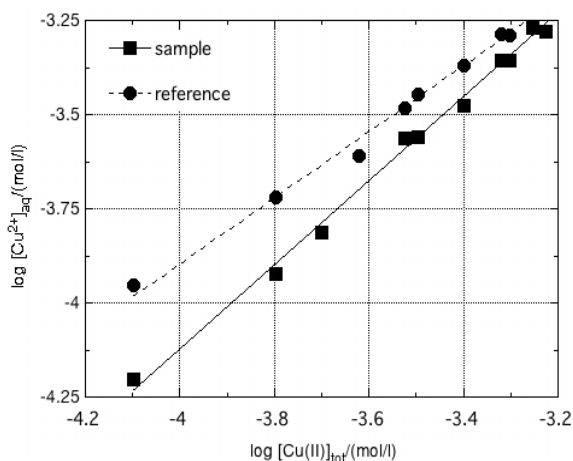
πειράματος προσρόφησης χαλκού σε δουνίτη (4 g/L δουνίτη, pH 6, I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>)

- Προσρόφηση χαλκού σε οξείδιο του τιτανίου

**Πίνακας 8.39:** Πρωτογενή δεδομένα προσρόφησης χαλκού σε οξείδιο του τιτανίου

Όγκος [Cu] (ml)	Ε αναφοράς (mV)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,00	117,4	111,2	1,24E-06
0,02	169,2	161,8	6,26E-05
0,04	176,2	170,1	1,19E-04
0,06	179,4	175,0	1,74E-04
0,08	184,3	180,9	2,75E-04
0,10	186,6	183,4	3,34E-04
0,12	189,0	187,0	4,42E-04
0,14	190,9	189,5	5,36E-04
0,16	192,1	191,6	6,31E-04
0,18	195,1	192,8	6,92E-04
0,20	195,5	193,0	7,03E-04

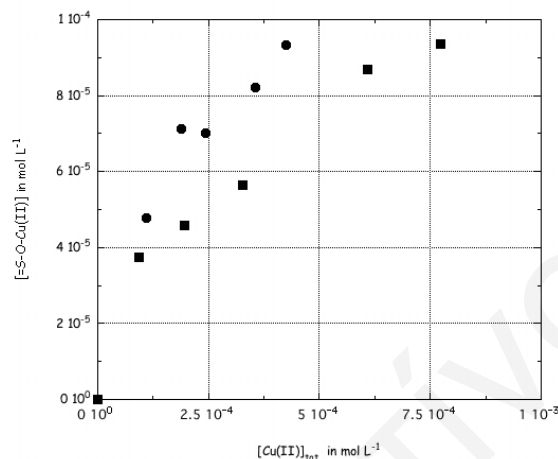
Σημ.: Η ελεύθερη συγκέντρωση [Cu(II)]<sub>aq</sub> προσδιορίστηκε μέσω των εκάστοτε ευθειών βαθμονόμησης, και τις τιμές του δυναμικού.



Σχήμα 8.70: Διάγραμμα

$$\log[Cu^{2+}]_{aq} = f(\log[Cu(II)]_{tot})$$

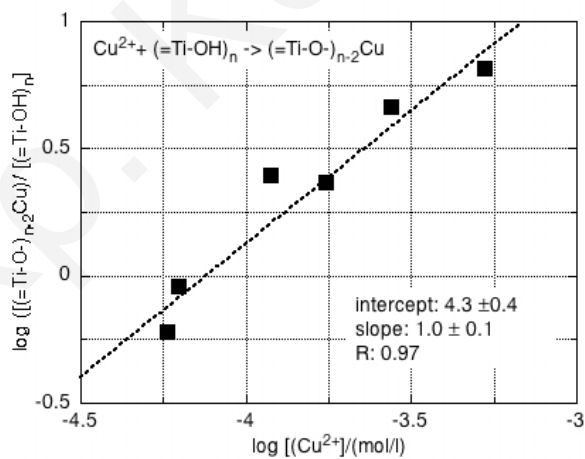
(●) για το πείραμα αναφοράς και (■) για το πείραμα προσρόφησης χαλκού σε  $TiO_2$ , σε διαλύματα με 4 g/L  $TiO_2$ , pH 6 και  $I=0,1$  M  $NaClO_4$



Σχήμα 8.71: Διάγραμμα

$$[(\equiv S - O - )_2 Cu] = f([Cu(II)]_{tot})$$

πειράματος προσρόφησης χαλκού σε  $TiO_2$  (4 g/L  $TiO_2$ , pH 6,  $I=0,1$  M  $NaClO_4$ )



Σχήμα 8.72: Διάγραμμα

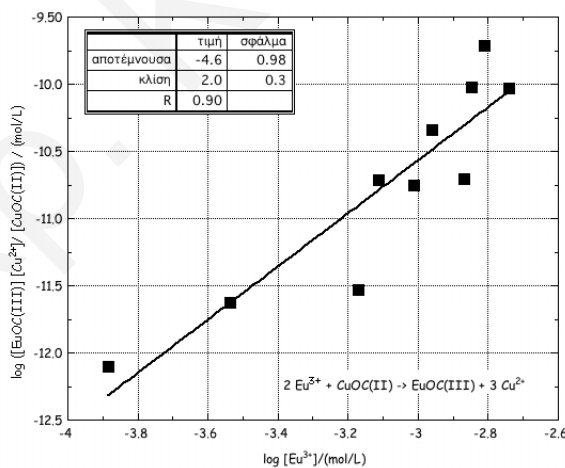
$$\log\left(\frac{[(\equiv S - O - )_{n-2} Cu]}{[(\equiv S - OH)_n]}\right) = f(\log[Cu^{2+}])$$

πειράματος προσρόφησης χαλκού σε  $TiO_2$  (4 g/L  $TiO_2$ , pH 6,  $I=0,1$  M  $NaClO_4$ )

- Ανταγωνισμός ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου

Πίνακας 8.40: Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου

Όγκος [Eu] (ml)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,05	184,7	2,57E-04
0,06	172,2	9,69E-05
0,08	169,6	1,21E-04
0,10	183,9	3,16E-04
0,20	186,4	3,29E-04
0,25	191,9	4,81E-04
0,30	190,9	4,72E-04
0,35	194,3	5,74E-04
0,40	193,6	4,83E-04
0,45	197,7	6,66E-04
0,50	199,8	7,66E-04
0,55	196,6	6,62E-04



Σχήμα 8.73: Διάγραμμα

$$\log \frac{[(\equiv S - O-)_{n-3} Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S - O-)_{n-2} Cu]_3} = f(\log [Eu^{3+}])$$

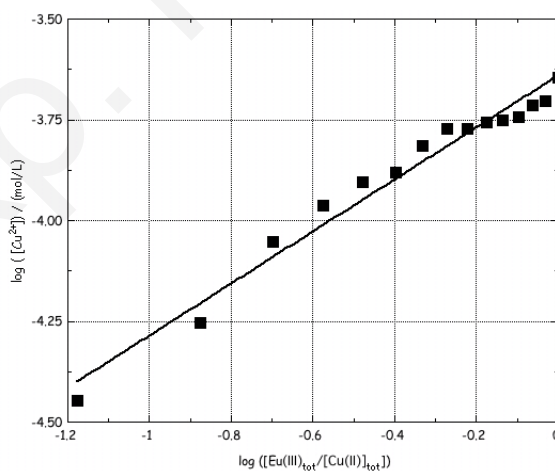
πειράματος ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνόξυλου

(4 g/L πυρηνόξυλο, 1,2 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)

- Ανταγωνισμός ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα

Πίνακας 8.41: Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα

Όγκος [Eu] (ml)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,00	141,1	1,23E-05
0,02	154,2	3,56E-05
0,04	159,7	5,57E-05
0,06	165,4	8,84E-05
0,08	168,0	1,09E-04
0,10	169,6	1,24E-04
0,12	170,3	1,32E-04
0,14	172,2	1,54E-04
0,16	173,4	1,69E-04
0,18	173,4	1,69E-04
0,20	173,8	1,75E-04
0,22	174,0	1,78E-04
0,24	174,2	1,81E-04



Σχήμα 8.74: Διάγραμμα

$$\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$$

πειράματος ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του πυρηνάνθρακα

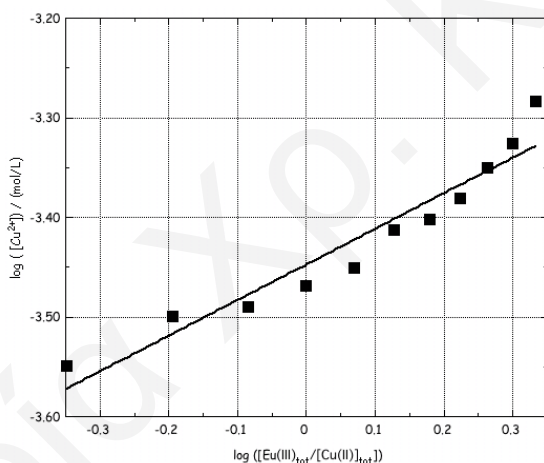
(4 g/L πυρηνάνθρακα, 1,2 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)



- Ανταγωνισμός ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη

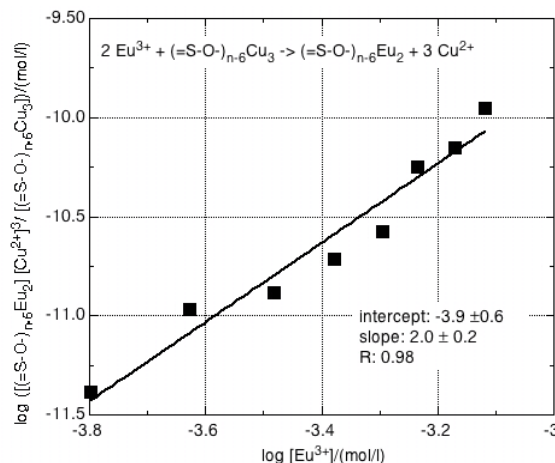
Πίνακας 8.42: Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη

Όγκος [Eu] (ml)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,000	177,6	2,24E-04
0,050	180,5	2,83E-04
0,075	181,9	3,16E-04
0,100	182,2	3,24E-04
0,125	182,8	3,40E-04
0,150	183,3	3,54E-04
0,175	184,4	3,87E-04
0,200	184,7	3,96E-04
0,225	185,3	4,16E-04
0,250	186,2	4,47E-04
0,275	186,9	4,72E-04
0,300	188,1	5,20E-04



Σχήμα 8.75: Διάγραμμα

$\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$   
 πειράματος ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού  
 για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη  
 (4 g/L δουνίτη, 0,5 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M  
 NaClO<sub>4</sub>, pH 6)



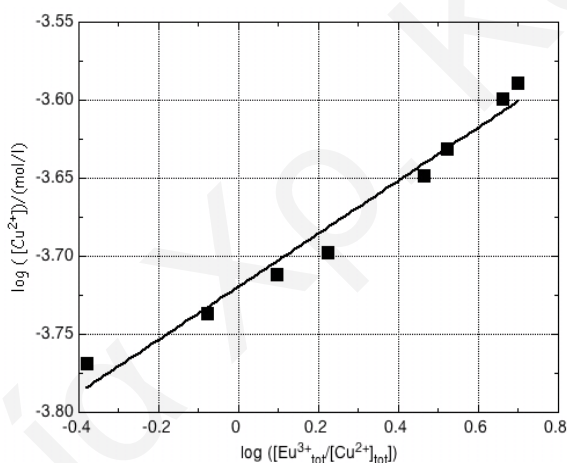
Σχήμα 8.76: Διάγραμμα

$\log \left[ \frac{[(\equiv S-O)_{n-3}Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S-O)_{n-2}Cu]_3} \right] = f(\log [Eu^{3+}])$   
 πειράματος ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού  
 για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη  
 (4 g/L δουνίτη, 0,5 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M  
 NaClO<sub>4</sub>, pH 6)

- Ανταγωνισμός ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου

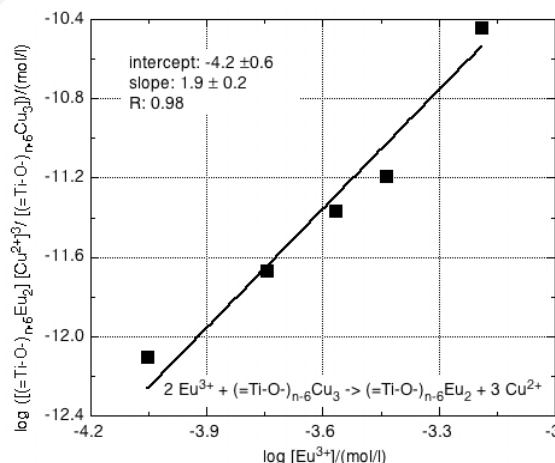
Πίνακας 8.43: Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ευρωπίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου

Όγκος [Eu] (ml)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,000	172,0	1,54E-04
0,025	173,0	1,70E-04
0,050	173,9	1,83E-04
0,075	174,6	1,94E-04
0,100	175,0	2,00E-04
0,150	175,2	2,04E-04
0,175	176,4	2,25E-04
0,200	176,9	2,34E-04
0,225	177,7	2,50E-04
0,275	177,8	2,52E-04
0,300	178,1	2,58E-04



Σχήμα 8.77: Διάγραμμα

$\log[Cu^{2+}] = f(\log[Eu(III)]_{tot} / [Cu(II)]_{tot})$   
 πειράματος ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού  
 για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του  
 τιτανίου (4 g/L TiO<sub>2</sub>, 0,24 mmol/L Cu(II),  
 I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)



Σχήμα 8.78: Διάγραμμα

$\log \frac{[(\equiv S-O-)_{n-3}Eu]_2 [Cu^{2+}]^3}{[(\equiv S-O-)_{n-2}Cu]_3} = f(\log[Eu^{3+}])$   
 πειράματος ανταγωνισμού ευρωπίου-χαλκού  
 για τις θέσεις δέσμευσης του TiO<sub>2</sub> (4 g/L TiO<sub>2</sub>,  
 0,24 mmol/L Cu(II), I= 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, pH 6)

- Ανταγωνισμός ιόντων ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου

**Πίνακας 8.44:** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του οξειδίου του τιτανίου

Όγκος [U] (ml)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,00	174	1,18E-04
0,02	176,6	1,46E-04
0,04	178,6	1,73E-04
0,06	179,3	1,83E-04
0,08	179,6	1,87E-04

- Ανταγωνισμός ιόντων ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη

**Πίνακας 8.45:** Πρωτογενή δεδομένα ανταγωνισμού ιόντων ουρανίου με ιόντα χαλκού για τις θέσεις δέσμευσης του δουνίτη

Όγκος [U] (ml)	Ε δείγματος (mV)	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L)
0,00	134,2	1,20E-05
0,02	148,8	3,97E-05
0,04	149,9	4,35E-05
0,06	155,5	6,89E-05
0,08	157,7	8,25E-05
0,10	159,0	9,18E-05
0,12	161,3	1,11E-04
0,14	163,2	1,30E-04
0,16	163,8	1,36E-04
0,18	165,2	1,53E-04
0,2	168,0	1,92E-04
0,22	167,3	1,81E-04
0,24	170,7	2,40E-04
0,26	169,4	2,16E-04
0,28	170,7	2,40E-04
0,30	171,3	2,52E-04

## 8.8 Προσδιορισμός σφαλμάτων

Τα σφάλματα στη παρούσα εργασία δίδονται είτε ως τυπική απόκλιση από επαναληπτικές μετρήσεις, σύμφωνα με την εξίσωση 8.3:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

(Εξίσωση 8.3)

όπου:

s: η τυπική απόκλιση

N: ο αριθμός πειραματικών μετρήσεων

$\bar{x}$ : ο μέσος όρος των μετρήσεων

$x_i$ : η τιμή μέτρησης

είτε είναι σφάλματα που συνοδεύουν τις γραμμικές παλινδρομήσεις και υπολογίζονται από εξειδικευμένα λογισμικά (KaleidaGraph).

Τα σφάλματα συνδυασμένων μεγεθών, υπολογίζονται από τα σφάλματα των παραμέτρων που προκύπτουν, από τους τύπους της μετάδοσης σφαλμάτων.