



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ  
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΤΟ  
ΦΥΤΟ *LUFFA CYLINDRICA*»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ

2019



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ  
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΤΟ  
ΦΥΤΟ *LUFFA CYLINDRICA*»**

**ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ**

**Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου  
σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου**

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019**

ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ

**ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ, 2019**

**ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ****Υποψήφια Διδάκτορας: Ιωάννα Λιάτσου****Τίτλος Διατριβής: Προσρόφηση Μεταλλοϊόντων σε Χημικά Τροποποιημένες Ίνες Βιοάνθρακα από το Φυτό *Luffa Cylindrica***

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και εγκρίθηκε στις ..... 2019 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

**Εξεταστική Επιτροπή:**

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

Υπογραφή: .....

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

Υπογραφή: .....

3. **Πρόεδρος Επιτροπής: Δρ. Καπνίση-Χριστοδούλου Π. Κωνσταντίνα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κύπρου**

Υπογραφή: .....

4. **Μέλος Επιτροπής: Δρ. Κρασιά-Χριστοφόρου Θεοδώρα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, Πανεπιστημίου Κύπρου**

Υπογραφή: .....

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

Υπογραφή: .....

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

Η παρούσα Διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Αποτελεί προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη, κατά τη χρονική περίοδο Σεπτέμβριος 2016 και Φεβρουάριος 2019.

Η τροποποίηση των οξειδωμένων ινών βιοάνθρακα με τον υποκαταστάτη Salophen, έλαβε χώρα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Οι αναλύσεις SEM πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Οι αναλύσεις φθορισμού έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας Κolloειδών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Οι μετρήσεις Raman διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία.

Τέλος, οι μετρήσεις XPS και SEM-EDX πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Oldenburg, της Γερμανίας.

**Ημερομηνία:** .....

**Όνοματεπώνυμο:** .....

**Υπογραφή:** .....

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η παρασκευή, η χημική τροποποίηση και ο χαρακτηρισμός ινών ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό *Luffa Cylindrica*, καθώς και η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης και ανταγωνιστικής προσρόφησης U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II) με χρήση του εν λόγω στερεού.

Οι ίνες *Luffa Cylindrica* απανθρακώθηκαν, οξειδώθηκαν με πυκνό νιτρικό οξύ και τροποποιήθηκαν περαιτέρω με τη χρήση υποκαταστάτων (Salophen και 2-Thiouracil) εκλεκτικών για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα. Στη συνέχεια έλαβαν χώρα πειράματα προσρόφησης τύπου batch για τη μελέτη διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως pH, ιοντικής ισχύος, αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος, χρόνου επαφής μετάλλου-προσροφητή, μάζας προσροφητή και θερμοκρασίας. Τα στερεά χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά (οξεοβασικές τιτλομετρήσεις), φασματοσκοπικά (FTIR, XRD, XPS και Raman) και μικροσκοπικά (SEM και SEM-EDX) πριν και μετά από οποιαδήποτε κατεργασία τους και τα πειράματα προσρόφησης.

Με βάση το χαρακτηρισμό των ινών, πρόκειται για ίνες παράλληλα διευθετημένες σαν σωλήνες, γεγονός που τους προσδίδει μεγάλη μηχανική αντοχή και εξωτερική επιφάνεια. Οι οποίες όταν οξειδωθούν και τροποποιηθούν με εκλεκτικούς υποκαταστάτες δύνανται να συμπλοκοποιήσουν τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα σε μεγάλο βαθμό. Γεγονός εξαιρετικά σημαντικό, λαμβάνοντας υπόψη τα ανησυχητικά υψηλά επίπεδα (ραδιο)τοξικών μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον και ειδικότερα στα υδατικά συστήματα, καθώς και την εξάντληση των μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων (πολύτιμα και 'βιομηχανικά' μέταλλα U, Am, Ra, Ni, Pb, Pt, Cu κ.ά.), εξαιτίας της ραγδαίας αύξησης του πληθυσμού και της εκβιομηχανοποίησης.

Από τα πειράματα προσρόφησης προσδιορίστηκαν οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες ( $q_{max}$ ) των ινών μετά την οξείδωση και χημική τροποποίησή τους για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα ως εξής: 92, 70, 361 και 191 mg/g για τα μεταλλοϊόντα U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II), αντίστοιχα, σε pH 3 σε οξειδωμένες ίνες βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica*. 714 και 833 mg/g για το U(VI) σε χημικά τροποποιημένες με τον υποκαταστάτη Salophen ίνες βιοάνθρακα σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα. 487 mg/g για το Cu(II) σε χημικά τροποποιημένες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil ίνες βιοάνθρακα, σε pH 3. Επομένως, παρατηρείται ότι οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των ινών μετά τη χημική τροποποίησή τους αυξάνονται σημαντικά, γεγονός που υποδεικνύει υψηλή χημική συγγένεια για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα. Γενικότερα, όλες οι τιμές προσροφητικής

ικανότητας που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι αρκετά υψηλές σε σχέση με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές.

Τέλος, έλαβαν χώρα τα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης U(VI)-Cu(II) σε οξειδωμένες και χημικά τροποποιημένες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil ίνες βιοάνθρακα του φυτού *Luffa Cylindrica* και με βάση τα σχετικά πειραματικά δεδομένα, επιβεβαιώνεται η εκλεκτικότητα του υποκαταστάτη για τα δισθενή ιόντα χαλκού και των καρβοξυλομάδων για τα σκληρά κατιόντα ουρανίου.

Ως εκ τούτου, η χρήση των οξειδωμένων και ειδικότερα των χημικά τροποποιημένων (Salophen/2-Thiouracil) ιών βιοάνθρακα του φυτού *Luffa Cylindrica* για (εκλεκτικό) καθαρισμό επιρυσασμένων υδάτων και ανάκτηση μεταλλοϊόντων είναι πολύ αποτελεσματική και ενδιαφέρουσα για εφαρμογές σε περιβαλλοντικά και βιομηχανικά συστήματα.

**ABSTRACT**

Subject of this Doctoral Thesis is the preparation, chemical modification and characterization of activated biochar fibres derived from the plant *Luffa Cylindrica*, as well as conducting adsorption and competitive adsorption experiments of U(VI), Th(IV), Sm(III) and Cu(II) on the said fibres.

The *Luffa Cylindrica* fibres were carbonized, oxidized with concentrated nitric acid and further modified with ligands (Salophen and 2-Thiouracil), selective for the studied metal ions. Subsequently, batch type adsorption experiments took place, in order to study several physiochemical parameters such as pH, ionic strength, initial metal concentration, metal-adsorbent contact time, mass of the adsorbent and temperature. The solid phases were characterized physiochemically (acid-base titrations), spectroscopically (FTIR, XRD, XPS and Raman) and microscopically (SEM and SEM-EDX) before and after any treatment and adsorption experiments.

Based on the fibres characterization, they are arranged in parallel as tubes, which gives them high mechanical strength and outer surface. When oxidized and chemically modified with selective ligands, the fibres can form complexes with the studied metal ions to a great extent. This is extremely important, having in mind the alarmingly high levels of (radio)toxic metals in the natural environment and particularly in aquatic systems, as well as the depletion of non-renewable natural resources (precious and 'industrial' metals U, Am, Ra, Ni, Pb, Pt, Cu etc.), due to the rapid population growth and industrialization.

The maximum adsorption capacities ( $q_{\max}$ ) of the oxidized and chemically modified fibres for the studied metal ions were determined from the adsorption experiments as follows: 92, 70, 361 and 191 mg/g for U(VI), Th(IV), Sm(III) and Cu(II), respectively, at pH 3 for the oxidized biochar *Luffa Cylindrica* fibres. 714 and 833 mg/g for U(VI) on the chemically modified biochar fibres with the Salophen ligand at pH 3 and 5.5, respectively. 487 mg/g for Cu(II) on the chemically modified biochar fibres with the 2-Thiouracil ligand, at pH 3. Thus, it is obvious that the maximum adsorption capacities of the fibres after their chemical modification are significantly increased, indicating high chemical affinities for the studied metals. In general, all of the adsorption capacity values calculated in the present Doctoral Thesis are quite high compared to corresponding found in literature.

Finally, competitive adsorption experiments between U(VI)-Cu(II) took place, on oxidized and chemically modified with 2-Thiouracil biochar fibres, from the *Luffa Cylindrica* plant



and based on the relevant experimental data, the selectivity of the ligand for the divalent copper ions and of the carboxylic groups for the hard uranyl cations is confirmed.

Hence, the use of oxidized and, in particular, the chemically modified (Salophen/2-Thiouracil) biochar *Luffa Cylindrica* fibres for (selective) purification of contaminated waters and metal ion recovery is very effective and interesting for applications in environmental and industrial systems.

ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ

*Αφιερωμένο,*

*Στους γονείς, την αδελφή μου και τον άντρα μου.*

ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ένα μεγάλο κομμάτι της ζωής μου κλείνει σιγά σιγά, έτσι θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν βοηθώντας και καθοδηγώντας με, με το δικό τους μοναδικό τρόπο. Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ερευνητικό μου σύμβουλο, Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη για την αποδοχή στην ομάδα της Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συνεχή καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές, υποδείξεις και που με έμαθε να σκέφτομαι και να χειρίζομαι προβλήματα και δύσκολες καταστάσεις, κάτι το οποίο συμβαίνει συχνά σε τομείς έρευνας. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την απέραντη εκτίμηση που έχω προς το πρόσωπό του, εφόσον είναι ένας εξαιρετος επιστήμονας και πάνω από όλα άνθρωπος. Πέραν των δυσκολιών της έρευνας, υπήρχαν και αμέτρητες όμορφες στιγμές, πολλές από τις οποίες έλαβαν χώρα στα συνέδρια στα οποία συμμετείχα. Επομένως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη δυνατότητα συμμετοχής σε αυτά.

Ακολούθως, θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή Δρ. Θεοχάρη Ρ. Χάρη και την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δρ. Καπνίση-Χριστοδούλου Π. Κωνσταντίνα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας. Οι συμβουλές και υποδείξεις σας ήταν πολύ χρήσιμες και καθοριστικές για τη συνέχιση της ερευνάς μου. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την Δρ. Κρασιά-Χριστοφόρου Θεοδώρα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου, καθώς και τον Δρ. Μαναριώτη Ιωάννη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για την ευγενική τους αποδοχή να συμμετέχουν στη σύνθεση της εξεταστικής μου επιτροπής και για τις υποδείξεις τους στην επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διατριβής μου.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω επίσης στον Καθηγητή Δρ. Kumke U. Michael από το Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Potsdam της Γερμανίας για τις μετρήσεις Raman, καθώς και στην Καθηγήτρια Δρ. Oezaslan Mehtar και στον Δρ. Dosche Carsten από το Τμήμα Χημείας, του Πανεπιστημίου Carl von Ossietzky στο Oldenburg της Γερμανίας για τις μετρήσεις SEM-EDX και XPS, αντίστοιχα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δρ. Κρασιά-Χριστοφόρου Θεοδώρα και τον Καθηγητή Δρ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη για την παραχώρηση εργαστηριακού εξοπλισμού. Εν συνεχεία, θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερες

ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Νικολαΐδη Αθανάσιο για την παραχώρηση του εργαστηρίου του, καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές που παρείχε κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων χημικής τροποποίησης του προσροφητικού υλικού *Luffa Cylindrica* στα πλαίσια πειραμάτων της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Στη συνέχεια, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην ομάδα μου, την ομάδα Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και ειδικότερα ευχαριστώ την Δρ. Ευσταθίου Μαρία η οποία με καθοδήγησε στα πρώτα στάδια της ερευνητικής μου πορείας, στα πλαίσια της Διπλωματικής μου Εργασίας, θέτοντας έτσι γερά θεμέλια για τη συνέχιση της σταδιοδρομίας μου. Επίσης, ευχαριστώ την Υποψήφια Διδάκτορα Κατερίνα Φιλίππου, τη Λουκία Χατζηττοφή, τη Μαρία Ανδρέου και τον Παντελή Χατζηγιάννη, μέλη του εργαστηρίου μας με τα οποία είχα άρτιες σχέσεις και ζήσαμε πολύ όμορφες στιγμές. Ακολουθώς, ευχαριστώ πολύ τις διπλωματικές μου φοιτήτριες, Γεωργία Μιχαήλ, Μαριλένα Δημητρίου, Ελένη Χριστοδούλου, Παναγιώτα Κωνσταντίνου, Αικατερίνη Χατζηκωνσταντίνου και Κατερίνα Ιωάννου για την άψογη συνεργασία μας και για την πειραματική συνεισφορά τους σε μέρος της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Θα αποτελούσε παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Κωνσταντίνα Βαρνάβα, Δρ. Κιτιρή Ελίνα και Υποψήφια Διδάκτορα Παναγιώτα Παντελή από το Ερευνητικό Εργαστήριο Επιστήμης Πολυμερών, Υποψήφιο Διδάκτορα Παπατρύφωνος Χαράλαμπο και Υποψήφια Διδάκτορα Πολυξένη Πασχαλίδου από το Ερευνητικό Εργαστήριο Ομάδας Πορώδων Υλικών, καθώς και τη Γραμματεία του Τμήματος Χημείας, κυρία Έλενα Αριστοτέλους, για τη βοήθεια και τη φιλία τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους φίλους και κουμπάρους μου, Υποψήφια Διδάκτορα Σάββια Αλεξανδράκη, Ιωάννα Ελευθερίου, Αλεξάνδρα Μαρκίδου, Μικαέλλα Αντώνη, Αναστάσιο Καρεκλά και Μάριο Ευαγγέλου για τη συνεχή στήριξη, δύναμη και αγάπη που μου έδιναν και δίνουν. Σας αγαπώ πολύ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου. Τον πατέρα μου Άκη Λιάτσο, τη μητέρα μου Δέσπω Λιάτσου, την αδελφή μου Μαίρη Λιάτσου και τον άνδρα μου Μιχάλη Ζύγκα για όλα. Την αγάπη, τη στήριξη, την καθοδήγηση, τις ξέγνοιαστες στιγμές που χρειάζονται για να ξεφεύγεις λίγο από την έγνοια των πειραμάτων και της διατριβής, τη ζεστή αγκαλιά και το χαμόγελό τους. Πάντα μου δίνεται δύναμη και σας εκτιμώ και

υπεραγατώ όλους τόσο πολύ. Μπαμπά μου να ξέρεις πως είσαι το πρότυπό μου, μαμά η δύναμή μου, Μαίρη μου η χαρά μου και αγάπη μου το χαμόγελό μου. Σας ευχαριστώ!

ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ.....	I
ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ .....	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	III
ABSTRACT.....	V
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	VIII
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	XI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	XVII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	XXXV
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	XXXVII
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....</b>	<b>3</b>
2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΗ .....	3
2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ, I .....	13
2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, $[M^{N+}]_0$ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ .....	16
2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ, (T), ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	28
2.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ, (M).....	32
2.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, (T) .....	37
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>41</b>
-ΥΛΙΚΑ-ΧΗΜΙΚΑ .....	42
-ΜΙΚΡΟΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	43

3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΙΝΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΆΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> .....	46
3.1.1 ΑΠΑΝΘΡΑΚΩΣΗ ΙΝΩΝ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> .....	46
3.1.2 ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ/ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΙΝΩΝ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> .....	46
3.1.3 ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> ΜΕ SALOPHEN .....	47
3.1.4 ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> ΜΕ 2-THIOURACIL .....	49
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΦΑΣΕΩΝ .....	49
3.2.1 ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	49
3.2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ...	50
3.2.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY DIFFRACTION, XRD) ....	50
3.2.2.2 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR).....	51
3.2.2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, XPS) .....	51
3.2.2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	52
3.2.2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, SEM ΚΑΙ ENERGY DISPERSIVE X-RAYS, SEM-EDX) .....	52
3.2.2.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ (FLUORESCENCE SPECTROSCOPY).....	53
3.3 ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	54
3.3.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΠΕΧΑΜΕΤΡΟΥ .....	54
3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	55
3.4.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ .....	55

3.4.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΧΑΛΚΟΥ .....	58
3.4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ U(VI), Sm(III), Th(IV) ΚΑΙ Cu(II) ΣΕ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ <i>LUFFA</i> <i>CYLINDRICA</i> .....	59
3.4.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH .....	60
3.4.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ, (I) .....	61
3.4.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, $[M^{N+}]_0$ .....	61
3.4.3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ, (t), ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	62
3.4.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ, (m).....	63
3.4.3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, (T) .....	63
3.4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ U(VI)-Cu(II) ΣΕ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕ 2-THIOURACIL ΙΝΕΣ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> .....	64
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>65</b>
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΦΑΣΕΩΝ .....	66
4.1.1 ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	66
4.1.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ....	72
4.1.2.1 ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY, FTIR).....	72
-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΩΝ ΙΩΝ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> ΜΕ FTIR.....	72
-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ SALOPHEN ΙΩΝ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ <i>LUFFA</i> <i>CYLINDRICA</i> ΜΕ FTIR.....	74
-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ 2-THIOURACIL ΙΩΝ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> ΜΕ FTIR.....	76



4.1.2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, XPS) .....	77
4.1.2.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, SEM) .....	80
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	81
4.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΥΡΑΝΙΟΥ [U(VI)] ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΆΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΪΝΕΣ ΤΟΥ ΦΥΤΟΥ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> .....	81
4.2.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH .....	81
4.2.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ, (I) .....	84
4.2.1.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, [U(VI)] <sub>0</sub> .....	85
4.2.1.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ, (T), ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	91
4.2.1.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ, (M).....	95
4.2.1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, (T) .....	96
4.2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΥΡΑΝΙΟΥ [U(VI)] ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΪΝΕΣ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> (LCA-SALOPHEN).....	98
4.2.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, [U(VI)] <sub>0</sub> .....	98
4.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΘΟΡΪΟΥ [Th(IV)] ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΆΝΘΡΑΚΑ.....	114
4.2.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH .....	114
4.2.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ, (I) .....	117
4.2.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, [Th(IV)] <sub>0</sub> .....	118
4.2.3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ, (T), ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	121
4.2.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ .....	125

4.2.3.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, (T) .....	126
4.2.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΑΜΑΡΙΟΥ [Sm(III)] ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΆΝΘΡΑΚΑ .....	127
4.2.4.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH .....	127
4.2.4.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ, (I) .....	129
4.2.4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, [Sm(III)] <sub>0</sub> .....	130
4.2.4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ, (t), ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	136
4.2.4.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ, (m).....	140
4.2.4.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, (T) .....	141
4.2.4.7 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY-ENERGY DISPERSIVE X-RAYS, SEM- EDX) .....	142
4.2.4.8 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, XPS) .....	143
4.2.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΧΑΛΚΟΥ [Cu(II)] ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΆΝΘΡΑΚΑ .....	146
4.2.5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH .....	146
4.2.5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ, (I) .....	149
4.2.5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, [Cu(II)] <sub>0</sub> .....	150
4.2.5.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ, (t), ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ .....	156
4.2.5.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ, (m).....	160
4.2.5.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, (T) .....	161
4.2.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cu(II) ΣΕ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΙΝΕΣ <i>LUFFA</i> <i>CYLINDRICA</i> (LCA-2-THIOURACIL).....	163

---

4.2.6.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΟΣ, [Cu(II)] <sub>0</sub> .....	163
4.2.7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ U(VI)-Cu(II) ΣΕ ΟΞΕΙΔΩΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕ 2-ΤΗΙΟΥΡΑΚΙΛ ΙΝΕΣ <i>LUFFA CYLINDRICA</i> .....	172
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>176</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ .....</b>	<b>180</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>181</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>197</b>
	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΥΠΟΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3.3.....	197
	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΥΠΟΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3.4.....	197
	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΥΠΟΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4.1.....	199
	ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΑ ΥΠΟΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4.2.....	206

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

		Σελ.
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b>		
<b>Σχήματα 2.1</b>	Κατανομή ειδών ( <b>α</b> ) ουρανυλίου, ( <b>β</b> ) θορίου, ( <b>γ</b> ) σαμαρίου και ( <b>δ</b> ) χαλκού, σε συνάρτηση του pH του διαλύματος	4
<b>Σχήμα 2.2</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	8
<b>Σχήμα 2.3</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοάνθρακα από ξύλο ευκαλύπτου	9
<b>Σχήμα 2.4</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε ίνες ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό <i>Opuntia Ficus Indica</i>	10
<b>Σχήμα 2.5</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Th(IV) σε CaCl <sub>2</sub> -Τροποποιημένη βιομάζα	10
<b>Σχήμα 2.6</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Th(IV) σε οξείδιο του γραφενίου	11
<b>Σχήμα 2.7</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Sm(III) σε καφέ θαλάσσια μακροφύκη <i>Turbinaria conoides</i>	12
<b>Σχήμα 2.8</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε λινγίνη τύπου <i>Kraft</i>	12
<b>Σχήμα 2.9</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου	13
<b>Σχήμα 2.10</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε βιοάνθρακα από ξύλο ευκαλύπτου	14

<b>Σχήμα 2.11</b>	Σύμπλοκα ουρανυλίου εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας	14
<b>Σχήμα 2.12</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Eu(III) σε μαγνητικά και μη, οξείδια γραφενίου	15
<b>Σχήμα 2.13</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cu(II) σε φλοιό κέδρου	16
<b>Σχήμα 2.14</b>	Κλασσικά μοντέλα ισόθερων προσρόφησης	17
<b>Σχήμα 2.15</b>	Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης και φυσική σημασία συντελεστή προσρόφησης	18
<b>Σχήμα 2.16</b>	Ισόθερμοι προσρόφησης για την ανάκτηση ουρανυλίου με τη χρήση τροποποιημένου με HNO <sub>3</sub> (WH-AO) και μη τροποποιημένου (WH) βιοάνθρακα από άχυρο σίτου	27
<b>Σχήμα 2.17</b>	Ισόθερμος προσρόφησης για την ανάκτηση ουρανυλίου με τη χρήση μικρο-σωματιδίων μαγνητικής χιτοζάνης ενεργοποιημένων με αμιδοξίμη	27
<b>Σχήμα 2.18</b>	Κινητικές προσρόφησης για την ανάκτηση Eu(III) σε κέλυφος καβουριού (CbP) και νανοσωματίδια χιτοζάνης (CsNp)	30
<b>Σχήμα 2.19</b>	Επίδραση μάζας προσροφητή στην ανάκτηση U(VI) σε βιομάζα αποβλήτων <i>Vigna radiata</i>	33
<b>Σχήμα 2.20</b>	Επίδραση δοσολογίας προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση (R %) και ικανότητα προσρόφησης (Q mg/g) U(VI) σε ενεργό άνθρακα από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα	34
<b>Σχήμα 2.21</b>	Επίδραση μάζας προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση Th(IV) σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα (ox-MWCNTs)	35

<b>Σχήμα 2.22</b>	Επίδραση μάζας προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση Th(IV) σε σε οξείδιο γραφενίου	35
<b>Σχήμα 2.23</b>	Τιμές συντελεστή συσχέτισης ( $K_d$ mL/g) διαφόρων λανθανίδων μετά την προσρόφησή τους σε 5, 10, 15 και 20 mg/g νανοσωλήνων άνθρακα από πολλαπλά τοιχώματα, ενεργοποιημένων με αμίδιο	36
<b>Σχήμα 2.24</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε βιομάζα αποβλήτων <i>Vigna radiata</i>	37
<b>Σχήμα 2.25</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite)	38
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		
<b>Σχήματα 3.1</b>	Ύνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> ( <b>Στα Αριστερά</b> ) και απανθράκωση ινών σε φούρνο ( <b>Στα Δεξιά</b> )	46
<b>Σχήματα 3.2</b>	Διάταξη reflux ( <b>Στα Αριστερά</b> ) και διήθηση και έκπλυση με θερμό απιονισμένο νερό ( <b>Στα Δεξιά</b> )	47
<b>Σχήμα 3.3</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου	54
<b>Σχήμα 3.4</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου U(VI)-Arsenazo(III)	56
<b>Σχήμα 3.5</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Sm(III)-Arsenazo(III)	57
<b>Σχήμα 3.6</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Th(IV)-Arsenazo(III)	57
<b>Σχήμα 3.7</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου Cu(II)	58

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σχήμα 4.1	Καμπύλες τιτλοδότησης απανθρακωμένων ιών <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από ενεργοποίηση με 2, 4, 8 και 12 M HNO <sub>3</sub> , για 1 ώρα	66
Σχήμα 4.2	Καμπύλες τιτλοδότησης απανθρακωμένων ιών <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από ενεργοποίηση με 8 και 12 M HNO <sub>3</sub> , για 1 ώρα, καθώς και 8 HNO <sub>3</sub> , για 2 και 3 ώρες επίδρασης του οξέος	68
Σχήμα 4.3	Καμπύλες τιτλοδότησης ιών βιοάνθρακα που λήφθηκαν από τα φυτά <i>Opuntia Ficus Indica</i> (AC OFI) και <i>Luffa Cylindrica</i> (AC LC) μετά από χημική επεξεργασία με 8 M HNO <sub>3</sub> και εναιώρηση τους σε απιονισμένο νερό. Καθώς και του H <sub>2</sub> O και μη-οξειδωμένων ιών βιοάνθρακα <i>Luffa Cylindrica</i>	69
Σχήμα 4.4	Καμπύλες τιτλοδότησης οξειδωμένων ιών βιοάνθρακα οι οποίες λήφθηκαν από το φυτό <i>Luffa Cylindrica</i> (AC LC) πριν και μετά από αλκαλική κατεργασία (0.1 M NaOH)	70
Σχήματα 4.5	(a) Οξύτητα ιών <i>Luffa Cylindrica</i> συναρτήσει τη διάρκεια επίδρασης 8 M HNO <sub>3</sub> (1, 2 και 3 ώρες) <b>(Στα Αριστερά)</b> και (b) Οξύτητα ιών συναρτήσει τη συγκέντρωση HNO <sub>3</sub> (2, 4, 8 και 12 M) για 1 ώρα επίδρασης <b>(Στα Δεξιά)</b>	71
Σχήμα 4.6	Απόδοση ενεργοποίησης ιών <i>Luffa Cylindrica</i> για ενεργοποιήσεις με 8 και 12 M HNO <sub>3</sub> για 1, 2 και 3 ώρες επίδρασης	72
Σχήμα 4.7	Φάσματα FTIR των ιών βιοάνθρακα του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> πριν και μετά την κατεργασία με 4 και 8 M HNO <sub>3</sub> για 3 ώρες, στους 80 °C σε reflux. Το πάνω φάσμα	73

αντιστοιχεί στο βιοάνθρακα από τις ίνες του φυτού *Opuntia Ficus Indica*, μετά από οξείδωση με 8 M HNO<sub>3</sub>

<b>Σχήμα 4.8</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (8M HNO <sub>3</sub> 3h, LCA), από χημικά τροποποιημένες με Salophen ίνες <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-Salophen) και του υποκαταστάτη Salophen	75
<b>Σχήμα 4.9</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα (LCA) και χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-Salophen) και υποκαταστάτη Salophen	76
<b>Σχήμα 4.10</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (8M HNO <sub>3</sub> 3h, LCA) και χημικά τροποποιημένων με 2-Thiouracil ινών <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-2-Thiouracil)	77
<b>Σχήματα 4.11</b>	Φάσματα XPS <b>(a)</b> απανθρακωμένων (LC) και <b>(b)</b> ενεργοποιημένων ινών <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA)	79
<b>Σχήματα 4.12</b>	Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των C 1s και O 1s περιοχών των <b>(a)</b> απανθρακωμένων (LC) και <b>(b)</b> ενεργοποιημένων ινών <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA)	79
<b>Σχήμα 4.13</b>	Φωτογραφία SEM οξειδωμένων ινών βιοάνθρακα	80
<b>Σχήμα 4.14</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (m = 0.01 g, V <sub>δ/τος</sub> = 30 mL, [U(VI)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	82
<b>Σχήμα 4.15</b>	Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής K <sub>d</sub> του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (m = 0.01 g, V <sub>δ/τος</sub> = 30 mL, [U(VI)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	83



<b>Σχήμα 4.16</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές τιμές pH	84
<b>Σχήμα 4.17</b>	Επίδραση I στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, m = 0.01 g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[U(VI)]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, T = 25 °C, t = 24 h)	85
<b>Σχήμα 4.18</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[U(VI)]_0$ στην προσρόφηση του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, m = 0.01 g, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	86
<b>Σχήμα 4.19</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[U(VI)]_0$ , σε pH 3	87
<b>Σχήμα 4.20</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[U(VI)]_0$ , σε pH 3	88
<b>Σχήμα 4.21</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[U(VI)]_0$ στην προσρόφηση του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 5.5, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, m = 0.01 g, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	89
<b>Σχήμα 4.22</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[U(VI)]_0$ , σε pH 5.5	90
<b>Σχήμα 4.23</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[U(VI)]_0$ , σε pH 5.5	91

<b>Σχήμα 4.24</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $m = 0.01$ g, $T = 25$ °C, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	92
<b>Σχήμα 4.25</b>	Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	93
<b>Σχήμα 4.26</b>	Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	93
<b>Σχήμα 4.27</b>	Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	94
<b>Σχήμα 4.28</b>	Επίδραση μάζας στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[U(VI)]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	96
<b>Σχήμα 4.29</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $m = 0.01$ g, $[U(VI)]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	97
<b>Σχήμα 4.30</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[U(VI)]_0$ στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-Salophen 1 <sup>st</sup> cycle) (pH 3, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $m = 0.01$ g, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	99
<b>Σχήμα 4.31</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[U(VI)]_0$ στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-Salophen 1 <sup>st</sup> cycle) (pH 5.5,	100

$V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M}$   
 $\text{NaClO}_4$ )

- Σχήμα 4.32** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 3 101
- Σχήμα 4.33** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 5.5 102
- Σχήμα 4.34** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 3 103
- Σχήμα 4.35** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 5.5 104
- Σχήμα 4.36** Πιθανό σύμπλοκο LCA-Salophen-U(VI) 104
- Σχήμα 4.37** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[\text{U(VI)}]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$ ) 106
- Σχήμα 4.38** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[\text{U(VI)}]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) (pH 106

5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M  $\text{NaClO}_4$ )

- Σχήμα 4.39** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 3 107
- Σχήμα 4.40** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 5.5 108
- Σχήμα 4.41** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 3 109
- Σχήμα 4.42** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylidnrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 5.5 110
- Σχήμα 4.43** Φάσματα φθορισμού από διαλύματα δειγμάτων *Luffa Cylindrica* μετά από χημική τροποποίηση με υποκαταστάτη Salophen και προσρόφηση U(VI) για τους δύο κύκλους πειραμάτων 111
- Σχήμα 4.44** Φάσματα φθορισμού από διαλύματα δειγμάτων *Luffa Cylindrica* μετά από χημική τροποποίηση με υποκαταστάτη Salophen και προσρόφηση U(VI) για τους δύο κύκλους πειραμάτων, διαλύματος νιτρικού ουρανυλίου και υποκαταστάτη Salophen 112

<b>Σχήμα 4.45</b>	Φάσματα Raman ιών <i>Luffa Cylindrica</i> πριν και μετά τη χημική τροποποίηση με υποκαταστάτη Salophen και την προσρόφηση U(VI)	113
<b>Σχήμα 4.46</b>	Φάσματα Raman χημικά τροποποιημένων ιών <i>Luffa Cylindrica</i> με υποκαταστάτη Salophen, πριν και μετά την προσρόφηση U(VI)	113
<b>Σχήμα 4.47</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> ( $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[\text{Th(IV)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	115
<b>Σχήμα 4.48</b>	Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής $K_d$ του Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> ( $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[\text{Th(IV)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	116
<b>Σχήμα 4.49</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση Th(IV), σε διαφορετικές τιμές pH	117
<b>Σχήμα 4.50</b>	Επίδραση I στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[\text{Th(IV)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h)	118
<b>Σχήμα 4.51</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Th(IV) στην προσρόφηση του Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $m = 0.01$ g, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	119
<b>Σχήμα 4.52</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφηση Th(IV), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Th(IV)}]_0$ , σε pH 3	120

<b>Σχήμα 4.53</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrica</i> μετά από προσρόφηση Th(IV), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Th(IV)] <sub>0</sub> , σε pH 3	121
<b>Σχήμα 4.54</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, V <sub>δ/τος</sub> = 30 mL, m = 0.01 g, [Th(IV)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, T = 25 °C, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	122
<b>Σχήμα 4.55</b>	Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3	123
<b>Σχήμα 4.56</b>	Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3	123
<b>Σχήμα 4.57</b>	Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3	124
<b>Σχήμα 4.58</b>	Επίδραση μάζας στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, V <sub>δ/τος</sub> = 30 mL, [Th(IV)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	125
<b>Σχήμα 4.59</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, V <sub>δ/τος</sub> = 30 mL, m = 0.01 g, [Th(IV)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	127
<b>Σχήμα 4.60</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (m = 0.01 g, V <sub>δ/τος</sub> = 30 mL, [Sm(III)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	128

<b>Σχήμα 4.61</b>	Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής $K_d$ του Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> ( $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	129
<b>Σχήμα 4.62</b>	Επίδραση I στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h)	130
<b>Σχήμα 4.63</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[\text{Sm(III)}]_0$ στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $m = 0.01$ g, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	131
<b>Σχήμα 4.64</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrlica</i> μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Sm(III)}]_0$ , σε pH 3	132
<b>Σχήμα 4.65</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrlica</i> μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Sm(III)}]_0$ , σε pH 3	133
<b>Σχήμα 4.66</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[\text{Sm(III)}]_0$ στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 5.5, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$ mL, $m = 0.01$ g, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	134
<b>Σχήμα 4.67</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrlica</i> μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Sm(III)}]_0$ , σε pH 5.5	135
<b>Σχήμα 4.68</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrlica</i> μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Sm(III)}]_0$ , σε pH 5.5	136

<b>Σχήμα 4.69</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau_{05}} = 30 \text{ mL}$ , $m = 0.01 \text{ g}$ , $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	137
<b>Σχήμα 4.70</b>	Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	138
<b>Σχήμα 4.71</b>	Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	138
<b>Σχήμα 4.72</b>	Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	139
<b>Σχήμα 4.73</b>	Επίδραση μάζας στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau_{05}} = 30 \text{ mL}$ , $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t = 24 \text{ h}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	141
<b>Σχήμα 4.74</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau_{05}} = 30 \text{ mL}$ , $m = 0.01 \text{ g}$ , $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $t = 24 \text{ h}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	142
<b>Σχήμα 4.75</b>	<b>(a)</b> Φωτογραφίες SEM οξειδωμένων ιών βιοάνθρακα <b>(Στα Αριστερά)</b> και <b>(b)</b> Επικάλυψη EDX χάρτη Sm(III) με φωτογραφία SEM της επιφάνειας των ιών <b>(Στα Δεξιά)</b>	143
<b>Σχήματα 4.76</b>	Φάσματα XPS <b>(a)</b> απανθρακωμένων ιών (LC), <b>(b)</b> ενεργοποιημένων ιών (LCA) και <b>(c)</b> ιών <i>Luffa Cylindrica</i> μετά την προσρόφηση Sm(III) (LCA-Sm)	144



<b>Σχήματα 4.77</b>	Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των C 1s και O 1s περιοχών των <b>(a)</b> απανθρακωμένων ινών (LC), <b>(b)</b> ενεργοποιημένων ινών (LCA), <b>(c)</b> ινών μετά την προσρόφηση Sm(III) (LCA-Sm) και <b>(d)</b> ινών <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από αλκαλική υδρόλυση (LCA-KOH)	144
<b>Σχήμα 4.78</b>	Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> ( $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$ mL, $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	147
<b>Σχήμα 4.79</b>	Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής $K_d$ του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> ( $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$ mL, $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	148
<b>Σχήμα 4.80</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrlica</i> μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές τιμές pH	149
<b>Σχήμα 4.81</b>	Επίδραση I στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $m = 0.01$ g, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$ mL, $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$ M, $T = 25$ °C, $t = 24$ h)	150
<b>Σχήμα 4.82</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[Cu(II)]_0$ στην προσρόφηση του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3, $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$ mL, $m = 0.01$ g, $T = 25$ °C, $t = 24$ h, $I = 0.1$ M NaClO <sub>4</sub> )	151
<b>Σχήμα 4.83</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrlica</i> μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[Cu(II)]_0$ , σε pH 3	152
<b>Σχήμα 4.84</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa</i>	153

	<i>Cylindrica</i> μετά από προσρόφιση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)] <sub>0</sub> , σε pH 3	
<b>Σχήμα 4.85</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης [Cu(II)] <sub>0</sub> στην προσρόφιση του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 5.5, V <sub>δ/τος</sub> = 15 mL, m = 0.01 g, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	154
<b>Σχήμα 4.86</b>	Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφιση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)] <sub>0</sub> , σε pH 5.5	155
<b>Σχήμα 4.87</b>	Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> μετά από προσρόφιση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)] <sub>0</sub> , σε pH 5.5	156
<b>Σχήμα 4.88</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφιση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, V <sub>δ/τος</sub> = 15 mL, m = 0.01 g, [Cu(II)] <sub>0</sub> = 5x10 <sup>-4</sup> M, T = 25 °C, I = 0.1 M NaClO <sub>4</sub> )	157
<b>Σχήμα 4.89</b>	Κινητική κατά Lagergren της προσρόφισης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	158
<b>Σχήμα 4.90</b>	Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφισης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	158
<b>Σχήμα 4.91</b>	Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφισης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> , σε pH 3 και 5.5	159
<b>Σχήμα 4.92</b>	Επίδραση μάζας στην προσρόφιση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, V <sub>δ/τος</sub> = 15	161

	mL, $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t = 24 \text{ h}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	
<b>Σχήμα 4.93</b>	Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (pH 3 και 5.5, $V_{\delta/\tau_{05}} = 15 \text{ mL}$ , $m = 0.01 \text{ g}$ , $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , $t = 24 \text{ h}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	162
<b>Σχήμα 4.94</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[\text{Cu(II)}]_0$ στην προσρόφηση του Cu(II) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-2-Thiouracil) (pH 3, $V_{\delta/\tau_{05}} = 30 \text{ mL}$ , $m = 0.01 \text{ g}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t = 24 \text{ h}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	164
<b>Σχήμα 4.95</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[\text{Cu(II)}]_0$ στην προσρόφηση του Cu(II) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> (LCA-2-Thiouracil) (pH 5.5, $V_{\delta/\tau_{05}} = 30 \text{ mL}$ , $m = 0.01 \text{ g}$ , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t = 24 \text{ h}$ , $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )	164
<b>Σχήμα 4.96</b>	Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrca</i> (LCA-2-Thiouracil) μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Cu(II)}]_0$ , σε pH 3	165
<b>Σχήμα 4.97</b>	Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού <i>Luffa Cylidnrca</i> (LCA-2-Thiouracil) μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{Cu(II)}]_0$ , σε pH 5.5	166
<b>Σχήμα 4.98</b>	Φάσματα FTIR προσροφητικού υλικού (LCA-2-Thiouracil) μετά την προσρόφηση Cu(II) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος, σε pH 3	167
<b>Σχήμα 4.99</b>	Φάσματα FTIR προσροφητικού υλικού (LCA-2-Thiouracil)	167

μετά την προσρόφηση Cu(II) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος, σε pH 5.5

- Σχήματα 4.100** Φάσματα XPS υποκαταστάτη 2-Thiouracil και 169  
ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)
- Σχήματα 4.101** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της N 1s περιοχής του 170  
υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)
- Σχήματα 4.102** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της S 2p περιοχής του 171  
υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)
- Σχήμα 4.103** Λόγοι εντάσεων N:S, O:S, C:S, O:N, C:O και C:N από τα 172  
φάσματα XPS του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)
- Σχήμα 4.104** Συγκέντρωση Cu<sup>2+</sup> στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς τη 173  
συνολική συγκέντρωση U(VI) που προστίθεται, σε ίνες LCA (pH 3, V<sub>δ/τος</sub> = 30 mL, m = 0.01 g, [Cu(II)]<sub>0</sub> = 5x10<sup>-3</sup> M, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>)
- Σχήμα 4.105** Συγκέντρωση Cu<sup>2+</sup> στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς την 174  
προσροφημένη συγκέντρωση U(VI), σε ίνες LCA (pH 3, V<sub>δ/τος</sub> = 30 mL, m = 0.01 g, [Cu(II)]<sub>0</sub> = 5x10<sup>-3</sup> M, t = 24 h, I =

0.1 M NaClO<sub>4</sub>)

- Σχήμα 4.106** Συγκέντρωση Cu<sup>2+</sup> στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς τη 175  
συνολική συγκέντρωση U(VI) που προστίθετο, σε ίνες LCA  
και LCA-2-Thiouracil (pH 3, V<sub>δ/τος</sub> = 30 mL, m = 0.01 g,  
[Cu(II)]<sub>0</sub> = 5x10<sup>-3</sup> M, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>)

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Σχήμα 5.1** Μέγιστες προσροφητικές ικανότητες (q<sub>max</sub>) οξειδωμένων 178  
(LCA) και χημικά τροποποιημένων ινών (LCA-Sal και LCA-  
Tu) για τα κατιόντα ουρανίου, θορίου, σμαρίου και  
χαλκού

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελ.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

<b>Πίνακας 2.1</b>	Βέλτιστες τιμές pH για την προσρόφηση ιόντων ουρανυλίου, θορίου, λανθανιδικών και χαλκού σε διάφορες βιομάζες και ανθρακούχα υλικά	4
<b>Πίνακας 2.2</b>	Βέλτιστες τιμές προσροφητικής ικανότητας $q_{\max}$ διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών ως προς τα ιόντα ουρανυλίου, θορίου, λανθανιδικά και χαλκού	21
<b>Πίνακας 2.3</b>	Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών για την προσρόφηση ιόντων ουρανυλίου, θορίου, λανθανιδικών και χαλκού	30
<b>Πίνακας 2.4</b>	Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) της προσρόφησης U(VI) σε σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite)	38
<b>Πίνακας 2.5</b>	Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) της προσρόφησης Th(IV) σε οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	39

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>Πίνακας 3.1</b>	Παράμετροι Πειραμάτων Φθορισμού	53
--------------------	---------------------------------	----

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

<b>Πίνακας 4.1</b>	Συνεισφορά ειδών άνθρακα στη συνολική περιεκτικότητα επιφανειακού άνθρακα των ινών <i>Luffa Cylindrica</i> , σε at. %	79
<b>Πίνακας 4.2</b>	Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την	94

	προσρόφηση U(VI) σε ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> σε pH 3 και 5.5	
<b>Πίνακας 4.3</b>	Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση Th(IV) σε ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> σε pH 3	124
<b>Πίνακας 4.4</b>	Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) του σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων Th(IV) με ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> σε pH 3	126
<b>Πίνακας 4.5</b>	Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση Sm(III) σε ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> σε pH 3 και 5.5	139
<b>Πίνακας 4.6</b>	Συνεισφορά ειδών άνθρακα στη συνολική περιεκτικότητα επιφανειακού άνθρακα των μη κατεργασμένων και κατεργασμένων ινών βιοάνθρακα <i>Luffa Cylindrica</i> , σε at. %	146
<b>Πίνακας 4.7</b>	Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση Cu(II) σε ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> σε pH 3 και 5.5	159
<b>Πίνακας 4.8</b>	Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\ln K_d$ , $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) του σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων Cu(II) με ίνες του φυτού <i>Luffa Cylindrica</i> σε pH 3 και 5.5	162

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

AC	Activated Carbon
AC LC	Activated Carbon <i>Luffa Cylindrica</i>
AC OFI	Activated Carbon <i>Opuntia Ficus Indica</i>
Arz(III)	Arsenazo-III
BET	Brunauer–Emmett–Teller
DMF	Dimethylformamide
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic Acid
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transform Infra Red
h	Hours
I	Ionic Strengt
LCA	Luffa Carbon Activated
LCA-Sal	Luffa Carbon Activated-Salophen
m	Mass
M <sup>n+</sup>	Συγκέντρωση Μεταλλοϊόντος
p	Pressure
q <sub>max</sub>	Μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg/g)



SEM	Scanning Electron Microscopy
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Rays
T	Temperature
t	Time
THF	Tetrahydrofuran
Tu	2-Thiouracil
Tu-DMF	2-Thiouracil-Dimethylformamide
UV-Vis	UltraViolet-Visible
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού και η εκβιομηχανοποίηση έχουν επιφέρει ανησυχητικά υψηλά επίπεδα (ραδιο)τοξικών μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον και ειδικότερα στα υδατικά συστήματα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την εξάντληση των μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων (π.χ. πολύτιμα και 'βιομηχανικά' μέταλλα U, Am, Ra, Ni, Pb, Pt, κ.ά.), καθιστούν αναγκαία την εξεύρεση αποτελεσματικών τεχνολογιών για απορρύπανση των υδατικών συστημάτων, καθώς και μεθόδων για ανάκτηση των μετάλλων αυτών (Khalil et al. 2012).

Για την απομάκρυνση (ραδιο)τοξικών μετάλλων από επιρρυπασμένα ύδατα έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένης της χημικής οξειδωσης (Chedeville et al. 2009; Amin et al. 2010) της ηλεκτροθρόμβωσης (ή ηλεκτροπηξίας) (El-Ashtoukhy et al. 2013; Abdelwahab et al. 2009), της εκχύλισης (Burghoff et al. 2009; Yu et al. 2009), του διαχωρισμού με μεμβράνη (Shen et al. 2009; Bodalo et al. 2009) και της προσρόφησης (Liu et al. 2010). Μεταξύ των μεθόδων αυτών, η διαδικασία της προσρόφησης είναι η μέθοδος επιλογής λόγω του χαμηλού της κόστους και της αποδοτικότητάς της, όταν εφαρμόζεται σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα.

Η προσρόφηση, μπορεί να θεωρηθεί και σαν μια διαδικασία συσσώρευσης και συγκέντρωσης ρύπων (π.χ. τοξικών μετάλλων, χρωστικών κ.ά.) από υδατικά λύματα σε επιφάνειες διαφόρων υλικών. Είναι μια ανταγωνιστική, αποδοτική και φθηνή προσέγγιση (López-Vásquez et al. 2012), της οποίας η αποτελεσματικότητα συνδέεται άμεσα με τον τύπο του προσροφητή που χρησιμοποιείται (Arruda et al. 2003; Tran et al. 1999, Dabrowski 2001). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει διάφορα είδη επιφανειών, ως προσροφητικά υλικά. Ορισμένα από τα οποία είναι ανόργανα, όπως ζεόλιθοι, ορυκτά και άργιλοι (Krol et al. 2017; Kołodziejńska et al. 2017, Elwakeel et al. 2018; Michard et al. 1996; Shao et al. 2009; Granados-Correa et al. 2013, Kabwadza-Corner et al; 2014), άλλα είναι μικροοργανισμοί και βακτήρια (Qu et al. 2018; Martinez et al. 2014; Zhu et al. 2012; Tsezos et al. 1983; Vijayaraghavan et al. 2008; Choi et al. 2009; Robidillo et al. 2014), οργανικά-κυτταρινικά στερεά που είναι κυρίως παραπροϊόντα βιομάζας αγροτικής παραγωγής (Marshall et al. 1995; Pagnanelli et al. 2003; Han et al. 2006; Grimm et al. 2008; Buasri et al. 2012; Kapur et al. 2014), ρητίνες (Kimuro et al. 2017; Hosseini-Bandegharai et al. 2016; Vergili et al. 2017; Zacaria 2002; Marshal et al. 2006; Semnani et al. 2012; Lukashova et al. 2014) και ενεργός/ενεργοποιημένος (βιο)άνθρακας (Mishra et al. 2015; Hadjittofi et al. 2015; Wang et al. 2016; Saleem et al.

1992; Chen et al. 2003; Patnukao et al. 2008; Kumar et al. 2011; Yi et al. 2013; Samsuri et al. 2014). Στις περιπτώσεις στις οποίες γίνεται χρήση βιολογικών υλικών ως προσροφητικά υλικά, πρόκειται για βιοπροσρόφηση (Elsalamouny et al. 2017' Deniz et al. 2017).

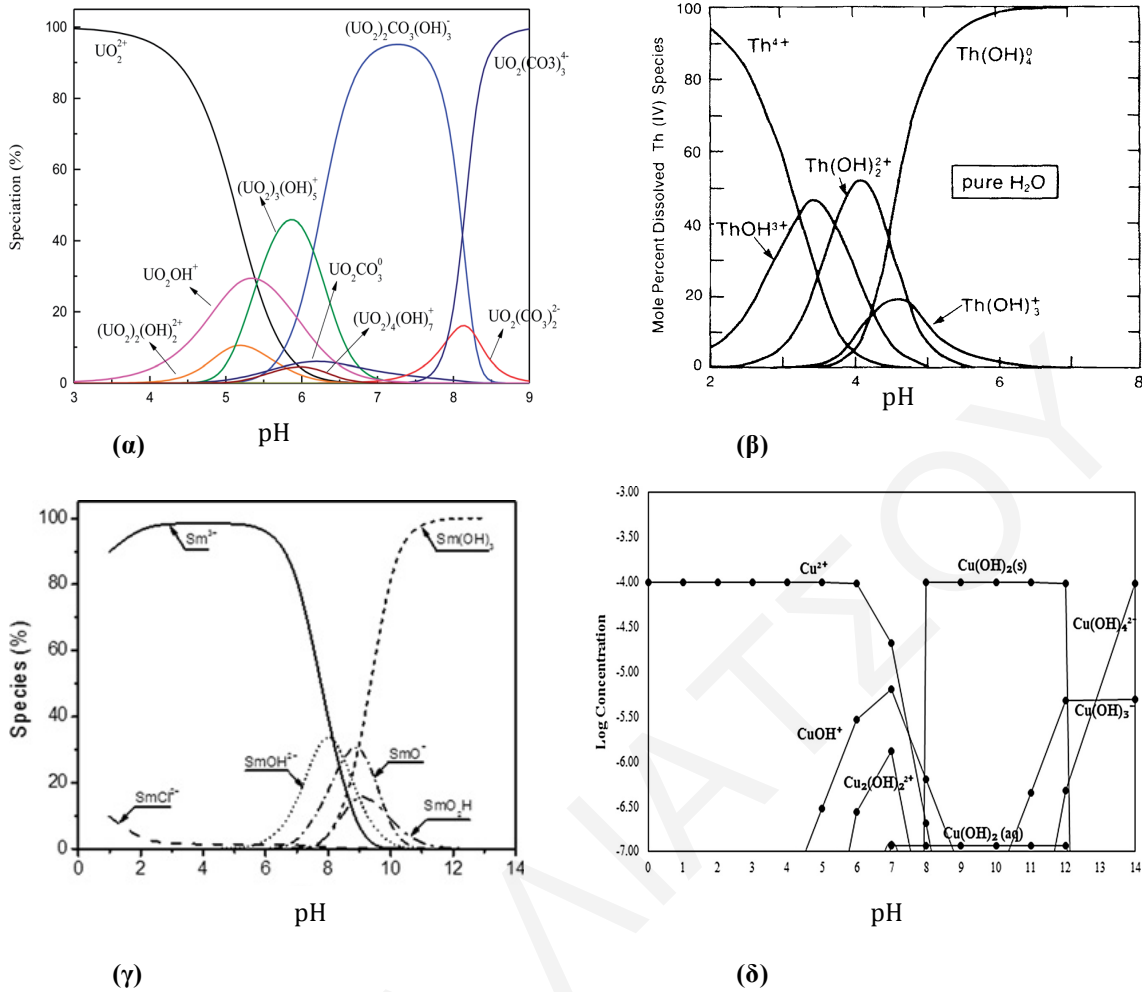
Ως εκ τούτου, στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η παρασκευή και χημική τροποποίηση ινών οξειδωμένου άνθρακα από το φυτό *Luffa Cylindrica*, η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών οξείδωσης και χημικής τροποποίησης και μετέπειτα η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, ιοντική ισχύς, αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος, χρόνος επαφής μετάλλου-προσροφητή, μάζα προσροφητή και θερμοκρασία) στην προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου, θορίου, σαμαρίου και χαλκού σε οξειδωμένες ίνες *Luffa Cylindrica*. Από τα πειράματα προσρόφησης έχουν προσδιορισθεί οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ( $q_{max}$ ) των ινών και έχουν ληφθεί πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο δέσμευσης των μεταλλοϊόντων. Επίσης, έχουν προσδιορισθεί οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης των χημικά τροποποιημένων ινών με τους εκλεκτικούς υποκαταστάτες Salophen και 2-Thiouracil, όσον αφορά την προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου και χαλκού, αντίστοιχα. Οι ίνες έχουν χαρακτηριστεί με διάφορες φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές τεχνικές πριν και μετά από οποιαδήποτε κατεργασία και προσρόφηση και οι οξεοβασικές τους ιδιότητες έχουν προσδιορισθεί με οξεοβασικές τιτλομετρήσεις. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μελέτες ανταγωνιστικής προσρόφησης κατιόντων ουρανυλίου και χαλκού σε οξειδωμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων σε οξειδωμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica*. Το φαινόμενο της προσρόφησης και κατ' επέκταση η ισορροπία της διαδικασίας αυτής, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, επηρεάζεται από ένα σύνολο φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH, την ιοντική ισχύ,  $I$ , την αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος,  $[M^{n+}]_0$ , τη μάζα του προσροφητικού υλικού,  $m$ , τη θερμοκρασία,  $T$  και το χρόνο επαφής μετάλλου-προσροφητή,  $t$ . Στα υποκεφάλαια τα οποία ακολουθούν γίνεται λόγος για την επίδραση αυτών των παραμέτρων στην προσρόφηση σε διάφορα συστήματα μετάλλου-προσροφητή, τα οποία περιγράφονται στη βιβλιογραφία και στις βέλτιστες συνθήκες με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η προσρόφηση ακτινιδών (ουρανυλίου και θορίου), λανθανίδας (σαμαρίου) και του ευρέως χρησιμοποιούμενου στη βιομηχανία δισθενούς χαλκού. Επομένως, η βιβλιογραφική ανασκόπηση που ακολουθεί εστιάζεται σε συστήματα προσρόφησης των εν λόγω μεταλλοϊόντων σε ανθρακούχα υλικά και βιομάζες.

**2.1 Επίδραση pH**

Η χημική συμπεριφορά των μεταλλοϊόντων στα υδατικά συστήματα καθορίζεται από το pH του κάθε συστήματος. Στα **Σχήματα 2.1α, β, γ και δ** τα οποία ακολουθούν παρουσιάζεται η κατανομή ειδών εξασθενούς ουρανίου, τετρασθενούς θορίου, τρισθενούς σαμαρίου και δισθενούς χαλκού, αντίστοιχα, που μελετήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, σε σχέση με το pH. Επίσης, πέραν του κυρίαρχου είδους του μεταλλοϊόντος, το pH του διαλύματος καθορίζει και το βαθμό διάστασης των λειτουργικών ομάδων-ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Επομένως, το pH θεωρείται ως η βασικότερη παράμετρος στα πειράματα προσρόφησης. Στον **Πίνακα 2.1**, που ακολουθεί, δίνονται οι βέλτιστες τιμές pH για συστήματα προσρόφησης ουρανυλίου, θορίου, λανθανίδων και χαλκού σε βιομάζες και ανθρακούχα υλικά, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα.



**Σχήματα 2.1:** Κατανομή ειδών (α) ουρανυλίου, (β) θορίου, (γ) σαμαρίου και (δ) χαλκού, σε συνάρτηση του pH του διαλύματος (Zhang Y 2011; Langmuir 1980; Mahmoud 2015; Gustafsson 2011)

**Πίνακας 2.1:** Βέλτιστες τιμές pH για την προσρόφηση ιόντων ουρανυλίου, θορίου, λανθανιδικών και χαλκού σε διάφορες βιομάζες και ανθρακούχα υλικά.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητής	pH	Βιβλιογραφία
U(VI)	<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>		
	Ίνες κάκτου επικαλυμένες με MnO <sub>2</sub>	4.5-7.5	Prodromou et al. (2013)
	Ίνες ενεργού άνθρακα τροποποιημένες με Salophen	6	Mishra et al. (2015)

	Ίνες ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό <i>Opuntia Ficus Indica</i>	6.5	Hadjittofi et al. (2015)
	Βιοάνθρακας από ξύλο ευκαλύπτου	5-6	Mishra et al. (2017)
	Ενεργός άνθρακας από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα	5.5	Yi et al. (2014)
	Ενεργός άνθρακας από αλεσμένο χρησιμοποιημένο ελαστικό	3	Belgacem et al. (2014)
	Νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου	4	Li et al. (2012)
	Σύνθετη υδρογέλη οξειδίου του γραφενίου/αμιδοξίμης	6	Wang et al. (2016)
	Τρισδιάστατο στρώμα υβριδικού διπλού υδροξειδίου/γραφενίου	4	Tan et al. (2015)
	Σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite)	5.5	Chen et al. (2013)
	Νανოსωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	5	Fasfous et al. (2012)
	<b>Βιομάζες</b>		
	<i>Eichhornia crassipes</i>	5.5	Yi et al. (2016)
<b>Th(IV)</b>	<b>Βιομάζες</b>		
	Άλγη <i>Cystoseira indica</i>	3.5	Riazi et al. (2014)
	Σύνθετη οξική κυτταρίνη εμποτισμένη με νανο-οξείδιο σιδήρου (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6	Bhalara et al. (2015)
	CaCl <sub>2</sub> -Τροποποιημένη βιομάζα <i>Giant Kelp</i>	3.5	Zhou et al. (2016)
	<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>		
	Ενεργός άνθρακας από πυρηνόξυλο	4	Kutahyali et al. (2010)
	Ενεργός άνθρακας από πυρηνόξυλο	2.8-3.2	Metaxas et al. (2003)

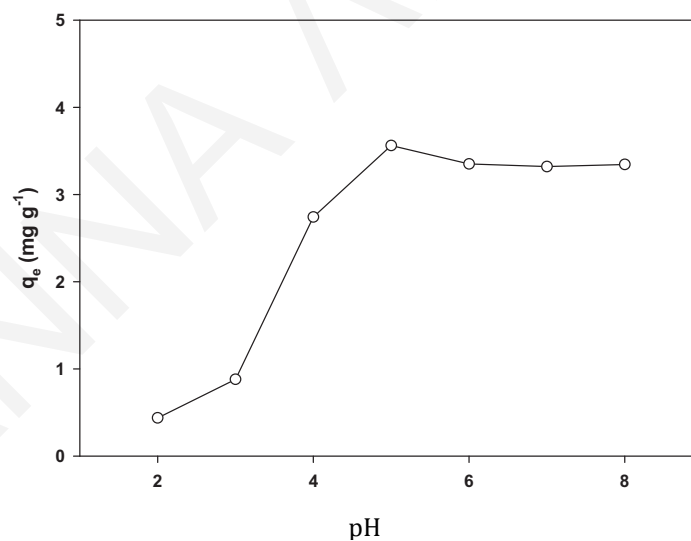
	Οξείδιο του γραφενίου	<b>2.9</b>	Li et al. (2014b)
	Ίνες ενεργού βιοάνθρακα του φυτού <i>Opuntia Ficus Indica</i>	<b>3</b>	Hadjittofi et al. (2016b)
	Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου	<b>3</b>	Pan et al. (2013)
<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>			
<b>Sm(III)</b>	Ίνες ενεργού βιοάνθρακα του φυτού <i>Opuntia Ficus Indica</i>	<b>6.5</b>	Hadjittofi et al. (2016a)
<b>Eu(III)</b>	Σουλφονωμένο οξείδιο γραφενίου	<b>5.5</b>	Yao et al. (2016)
<b>Eu(III)</b>	Μαγνητικά οξείδια γραφενίου	<b>4.5</b>	Li et al. (2015)
<b>Eu(III)</b>	Οξείδιο γραφενίου	<b>7</b>	Sun et al. (2013)
<b>Eu(III)</b>	Ενεργός άνθρακας	<b>4</b>	Saleem et al. (1994)
<b>Eu(III)</b>	Ενεργός άνθρακας	<b>4.2</b>	Omar et al. (2008)
<b>Gd(III)</b>	Ενεργός άνθρακας	<b>4</b>	Qadeer et al. (1992)
<b>Gd(III)</b>	Ενεργός άνθρακας	<b>4</b>	Saleem et al. (1994)
<b>Gd(III)</b>	Ενεργός άνθρακας	<b>4</b>	Qadeer et al. (2010)
<b>Βιομάζες</b>			
<b>Sm(III)</b>	Καφέ θαλάσσια μακροφύκη <i>Turbinaria conoides</i>	<b>4</b>	Vijayaraghavan et al. (2017)

<b>Sm(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>5</b>	Oliveira et al. (2011)
<b>Pr(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>5</b>	Oliveira et al. (2011)
<b>Eu(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>4</b>	Diniz et al. (2005)
<b>Er(III)</b>	Παράγωγο χιτοζάνης	<b>5</b>	Abd El-Magied et al. (2017)
<b>Nd(III)</b>	Παράγωγο κυτταρίνης με ασπαρτικό οξύ	<b>5</b>	Galhoum et al. (2017)
<b>Ce(III)</b>	Βιομάζα <i>Spirulina</i>	<b>5</b>	Sadovsky et al. (2016)
<b>Ce(III)</b>	Σκόνη φύλλων <i>Platanus orientalis</i>	<b>4</b>	Sert et al. (2008)
<b>La(III)</b>	Σκόνη φύλλων <i>Platanus orientalis</i>	<b>4</b>	Sert et al. (2008)
<b>La(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>3</b>	Diniz et al. (2005)
<b>Yb(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>5</b>	Diniz et al. (2005)
<b>Cu(II)</b>	<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>		
	Γέλη άνθρακα με 2.0 % κ.β. ενώσεων παρεμβολής γραφίτη	<b>7</b>	Osinska (2016)
	Ενεργός άνθρακας από ίνες κάκτου	<b>6.5</b>	Hadjittofi et al. (2014)
	Βιοάνθρακας από υπολείμματα ζυθοποιίας	<b>7</b>	Trakal et al. (2014)
	Ενεργός άνθρακας από κουκούτσια φοινικιών	<b>5.5</b>	Bouhamed et al. (2016)
	<b>Βιομάζες</b>		
	Φλοιός κέδρου	<b>5</b>	Hamdaoui (2017)
	<i>Enteromorpha compressa</i>	<b>5.5</b>	Kim et al. (2016)
	Μαγνητική χιτοζάνη	<b>5.5</b>	Wu et al. (2015)



	Φρέσκια κοπριά χοίρων	5	Meng et al. (2014)
	Φλούδα μπανάνας	6	Hossain et al. (2012)
	Φλούδα πορτοκαλιού	6	Feng et al. (2009)
	Λιγνίνη <i>Kraft</i>	6	Mohan et al. (2006)

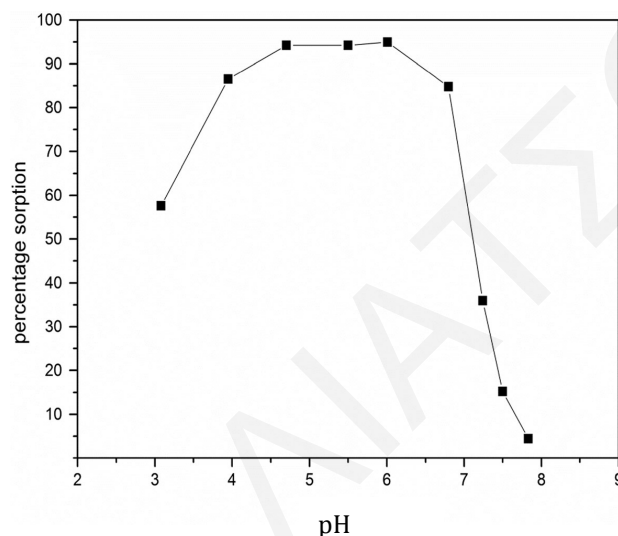
Στην περίπτωση των κατιόντων ουρανυλίου, σύμφωνα με τους Fasfous et al. (2012), η προσροφητική ικανότητα νανοσωλήνων άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα, επηρεάζεται πολύ ισχυρά από την τιμή pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, η ικανότητα προσρόφησης του υλικού αυξάνεται με αύξηση της τιμής pH, φθάνοντας σε μέγιστο ( $3.56 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ) σε pH 5 (Σχήμα 2.2). Περαιτέρω αύξηση του pH οδηγεί σε ελάχιστη μείωση της προσροφητικής ικανότητας.



**Σχήμα 2.2:** Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα (Fasfous et al. 2012)

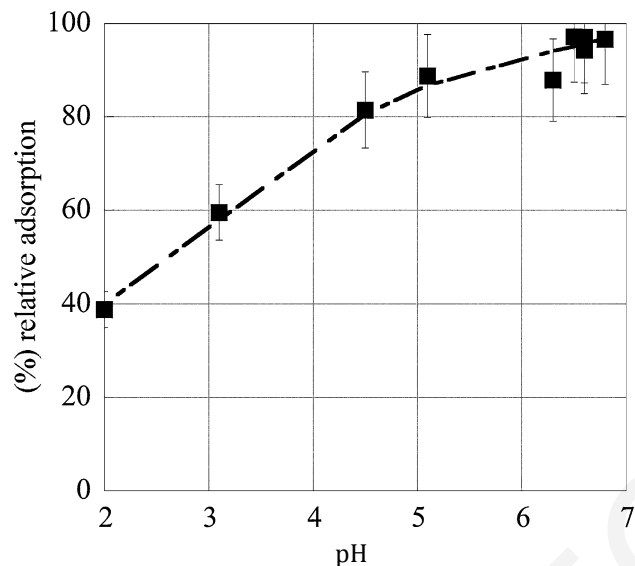
Οι Mishra et al. (2017), παρατήρησαν επίσης ότι η προσρόφηση ουρανυλίου σε βιοάνθρακα από ξύλο ευκαλύπτου αυξάνεται σημαντικά με αύξηση της τιμής pH του διαλύματος, φθάνοντας στο μέγιστο (90 %) σε  $5 < \text{pH} < 6$  (Σχήμα 2.3). Πέραν του pH 6 η σχετική προσρόφηση μειωνόταν, γεγονός που μπορεί να επεξηγηθεί με βάση τις ενεργές

ομάδες στην επιφάνεια του βιοπροσροφητή. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές τιμές pH (< 4) οι καρβοξυλομάδες της επιφάνειας δεν έχουν ακόμη ιονιστεί και επομένως η προσρόφηση δεν ευνοείται. Ενώ, σε pH μεγαλύτερα από το  $pK_a$  των καρβοξυλομάδων η προσρόφηση ευνοείται εφόσον οι ομάδες είναι πλέον αρνητικά φορτισμένες και τα κυρίαρχα είδη του μεταλλοϊόντος (Σχήμα 2.1α), παραμένουν θετικά φορτισμένα [ $UO_2^{2+}$ ,  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  και  $UO_2OH^+$ ] (Zhang Y 2011). Σε pH > 6, τα κυρίαρχα είδη του μεταλλοϊόντος είναι αρνητικά φορτισμένα (Σχήμα 2.1α, Zhang Y 2011) [π.χ.  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ ] έτσι παρεμποδίζεται η προσρόφηση στις αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές ομάδες.



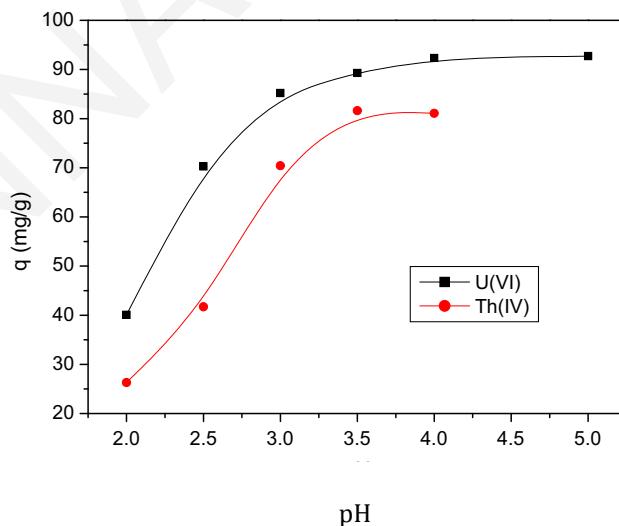
**Σχήμα 2.3:** Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοάνθρακα από ξύλο ευκαλύπτου (Mishra et al. 2017)

Σε ανάλογα συμπεράσματα οδηγήθηκαν και οι Hadjittofi et al. (2015), σύμφωνα με τους οποίους η βέλτιστη τιμή pH για προσρόφηση ουρανίου σε ίνες ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό *Opuntia Ficus Indica* ήταν το 6.5. Γεγονός, που αποδίδουν σε αντιδράσεις κατιονανταλλαγής μεταξύ των κατιόντων ουρανυλίου και των πρωτονίων των καρβοξυλομάδων της επιφάνειας του βιοπροσροφητή (Σχήμα 2.4).



**Σχήμα 2.4:** Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε ίνες ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό *Opuntia Ficus Indica* (Hadjittofi et al. 2015)

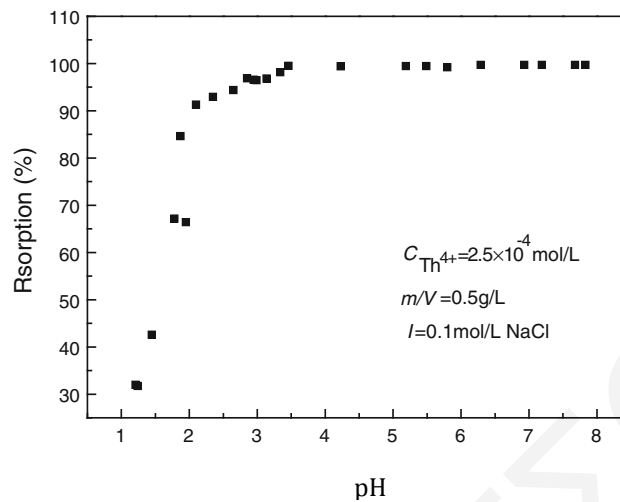
Στην περίπτωση της προσρόφησης τετρασθενούς θορίου, οι Riazi et al. (2014) και οι Zhou et al. (2016), βρήκαν ότι η βέλτιστη τιμή pH ήταν το 3.5, εφόσον σε  $\text{pH} > 4$  μειώνεται δραματικά η διαλυτότητα του θορίου με αποτέλεσμα να σχηματίζονται στερεές φάσεις (Σχήμα 2.5) (Langmuir et al. 1980; Santschi et al. 2006).



**Σχήμα 2.5:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Th(IV) σε  $\text{CaCl}_2$ -Τροποποιημένη βιομάζα *Giant Kelp* (Zhou et al. 2016)

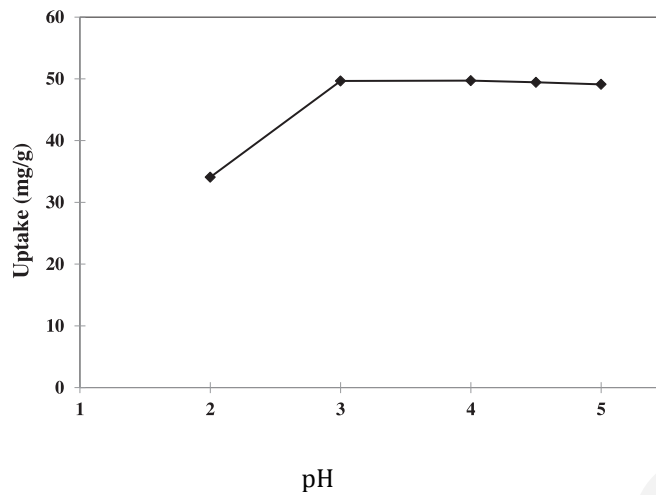
Οι Li et al. (2014b), επίσης μελέτησαν την προσρόφηση θορίου, σε οξείδιο του γραφενίου με τη βέλτιστη τιμή pH να βρίσκεται στο 2.9, όπου η % προσρόφηση έφθασε το 100%

(**Σχήμα 2.6**). Σε  $\text{pH} \geq 5$  επισήμαναν ότι πλέον η διαλυτότητα του μεταλλοϊόντος μειώνεται σημαντικά, εφόσον το κυρίαρχο είδος είναι το  $\text{Th}(\text{OH})_4$  ( $k_{\text{sp}} = 2.0 \times 10^{-45}$ ).



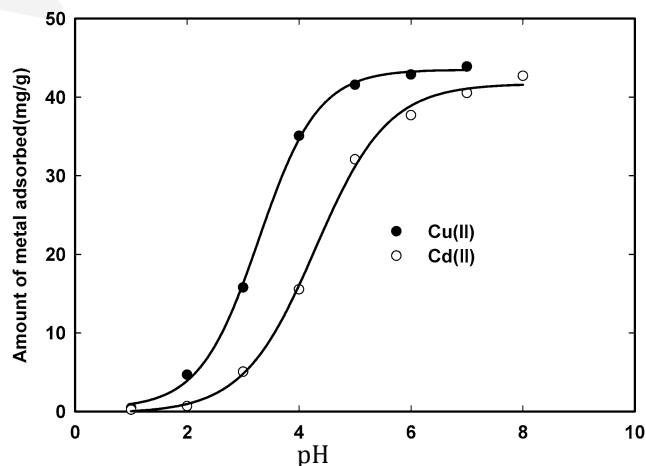
**Σχήμα 2.6:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Th(IV) σε οξείδιο του γραφενίου (Li et al. 2014b)

Αναφορικά με την προσρόφηση λανθανίδων σε ανθρακούχα υλικά και βιομάζες, οι βέλτιστες τιμές pH που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 3-7 (Diniz et al. 2005; Hadjittofi et al. 2016a; Sun et al. 2013). Συγκεκριμένα, οι Vijayaraghavan et al. (2017), βρήκαν ότι η βέλτιστη τιμή pH για την προσρόφηση τρισθενούς σαμαρίου σε καφέ θαλάσσια μακροφύκη *Turbinaria conoides* είναι το 4. Με αύξηση της τιμής pH από 2 μέχρι 5, η ικανότητα προσρόφησης της βιομάζας αυξήθηκε από 34.1 σε 49.7  $\text{mg} \times \text{g}^{-1}$  και η ανάκτηση του μεταλλοϊόντος από 68.2 σε 99.4% (**Σχήμα 2.7**). Η επιφάνεια της βιομάζας που μελέτησαν αποτελείτο από αρνητικά φορτισμένες ομάδες και κατά συνέπεια με αύξηση της βασικότητας του διαλύματος αποπρωτονιωνόνταν και μειωνόταν ο ανταγωνισμός των πρωτονίων με τα κατιόντα σαμαρίου. Σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα είναι και τα αποτελέσματα των Yao et al. (2016), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση ευρωπίου σε σουλφονωμένο οξείδιο γραφενίου και βρήκαν τη βέλτιστη τιμή pH του φαινομένου ίση με 5.5. Εφόσον, με αύξηση της τιμής pH αυξάνονται οι ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων του προσροφητή και του  $\text{Eu}^{3+}$  που αποτελεί το κυρίαρχο είδος σε  $\text{pH} < 5.5$ .



**Σχήμα 2.7:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Sm(III) σε καφέ θαλάσσια μακροφύκη *Turbinaria conoides* (Vijayaraghavan et al. 2017)

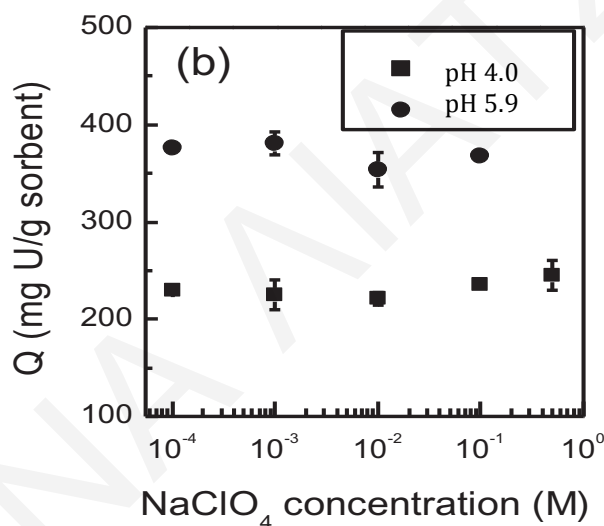
Για την προσρόφηση δισθενούς χαλκού σε ανθρακούχα υλικά και βιομάζες οι βέλτιστες τιμές pH σύμφωνα με τη βιβλιογραφία κυμαίνονται μεταξύ 5-7, σύμφωνα με τους Hamdaoui (2017), Meng et al. (2014) και Trakal et al. (2014). Οι Mohan et al. (2006), μελέτησαν την προσρόφηση δισθενών ιόντων χαλκού σε λιγνίνη τύπου *Kraft*, συμπεραίνοντας ότι η ανάκτηση του μεταλλοϊόντος αυξάνεται με αύξηση της τιμής pH μέχρι το 6, μετά από το οποίο παρέμενε σταθερή μέχρι και το pH 8 (Σχήμα 2.8). Περαιτέρω αύξηση του pH οδηγεί σε καταβύθιση του χαλκού ως  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Gustafsson 2011).



**Σχήμα 2.8:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε λιγνίνη τύπου *Kraft* (Gustafsson 2011)

## 2.2 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, I

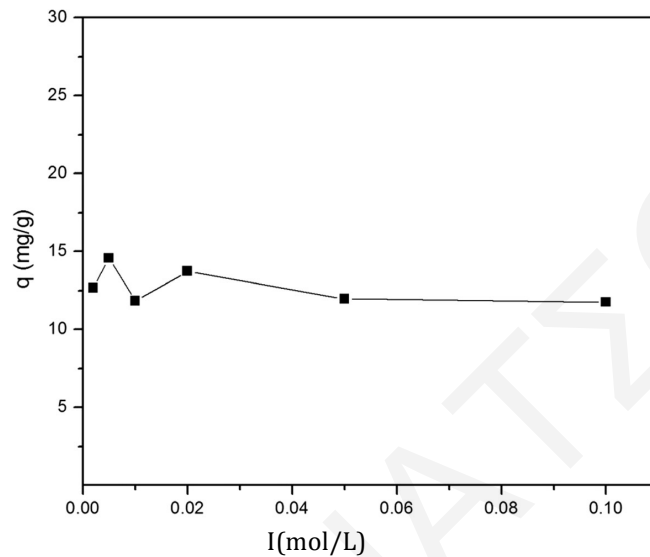
Η δεύτερη φυσικοχημική παράμετρος η οποία επηρεάζει την προσρόφηση είναι η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Εξαιτίας των ελάχιστων βιβλιογραφικών αναφορών σχετικά με τη μελέτη της εν λόγω παραμέτρου στην προσρόφηση ακτινίδων, λανθανίδων και χαλκού σε ανθρακούχα υλικά και βιομάζες, η ανασκόπηση που ακολουθεί είναι περιορισμένη. Όσον αφορά τις ακτινίδες, οι Li et al. (2012), μελέτησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση ουρανιλίου σε νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα του **Σχήματος 2.9**, παρατηρείται ότι και στις δύο τιμές pH που μελετήθηκαν, η αλατότητα του διαλύματος επηρεάζει ελάχιστα την ικανότητα προσρόφησης του υπό μελέτη μεταλλοϊόντος. Συνεπώς, πρόκειται για προσρόφηση μέσω του σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.



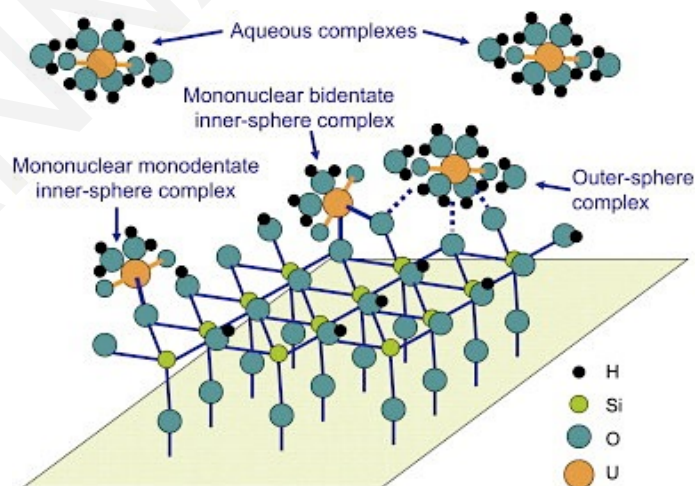
**Σχήμα 2.9:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου (Li et al. 2012)

Την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση ουρανιλίου, σε βιοάνθρακα από ξύλο ευκαλύπτου, μελέτησαν και οι Mishra et al. (2017). Σκοπός τους ήταν η λήψη πληροφοριών σχετικά με το μηχανισμό προσρόφησης του εν λόγω συστήματος, σε pH 5.5. Μεταβάλλοντας λοιπόν την ιοντική ισχύ των δειγμάτων από 0.002 σε 0.1 mol x L<sup>-1</sup> με την προσθήκη NaNO<sub>3</sub>, παρατήρησαν ότι δεν υπήρχε σημαντική μεταβολή στην προσροφητική ικανότητα του υλικού (**Σχήμα 2.10**). Επομένως, η προσρόφηση του ουρανίου στην επιφάνεια της εν λόγω βιομάζας κυριαρχείται από σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Εν αντιθέση, οι Zhang et al. (2013), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση

ουρανίου σε βιοάνθρακα παραγόμενο από υδροθερμική απανθράκωση, παρατήρησαν ότι με την προσθήκη  $\text{KNO}_3$ , αυξανόταν ραγδαία η προσρόφηση του μεταλλοϊόντος. Ως εκ τούτου επρόκειτο για προσρόφηση μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Στο **Σχήμα 2.11**, απεικονίζονται ενδεικτικά σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ουρανυλίου (Payne et al. 2013).

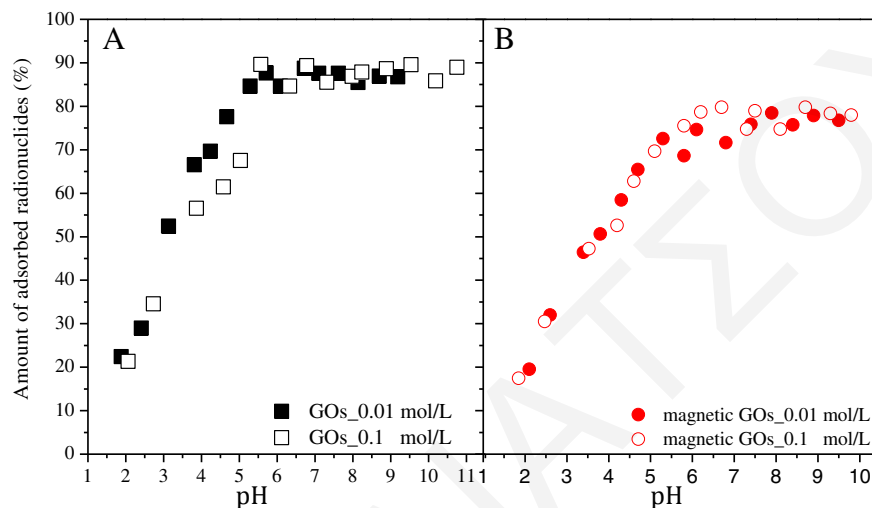


**Σχήμα 2.10:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε βιοάνθρακα από ξύλο ευκαλύπτου (Mishra et al. 2017)



**Σχήμα 2.11:** Σύμπλοκα ουρανυλίου εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας (Payne et al. 2013)

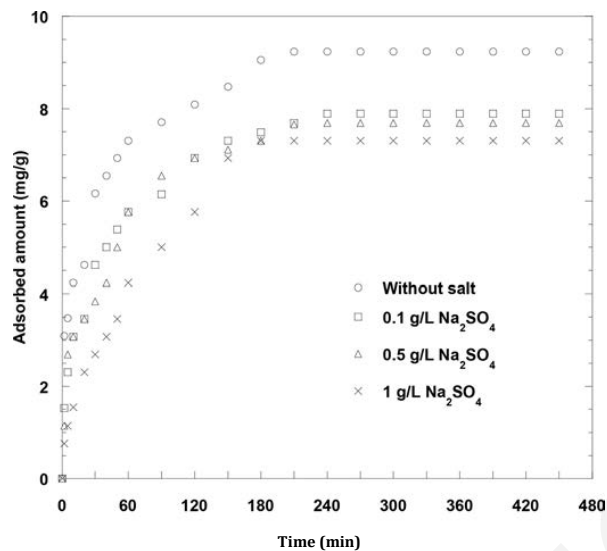
Αναφορικά με την επίδραση της αλατότητας του διαλύματος στην προσρόφηση λανθανίδων, οι Li et al. (2015) μελετώντας την προσρόφηση τρισθενούς ευρωπίου σε μαγνητικά και μη, οξείδια γραφενίου παρατήρησαν ότι καθ' όλο το εύρος pH (2-11) η μεταβολή της ιοντικής ισχύος δεν επηρέασε την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος (**Σχήμα 2.12**). Επομένως, πρόκειται για ρόφηση μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.



**Σχήμα 2.12:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Eu(III) σε μαγνητικά και μη, οξείδια γραφενίου (Li et al. 2015)

Τέλος, όσον αφορά την επίδραση της αλατότητας στην προσρόφηση δισθενούς χαλκού σε βιομάζες, ο Hamdaoui 2017, μελέτησε την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος σε φλοιό κέδρου. Συγκεκριμένα, πραγματοποίησε πειράματα με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  σε pH 5 και παρατήρησε ότι τα κατιόντα νατρίου δρουν ανταγωνιστικά με τα κατιόντα χαλκού για δέσμευση στα ενεργά κέντρα του προσροφητή και έτσι με αύξηση της αλατότητας του διαλύματος μειωνόταν η προσρόφηση του υπό μελέτη μεταλλοϊόντος σύμφωνα με το **Σχήμα 2.13**.

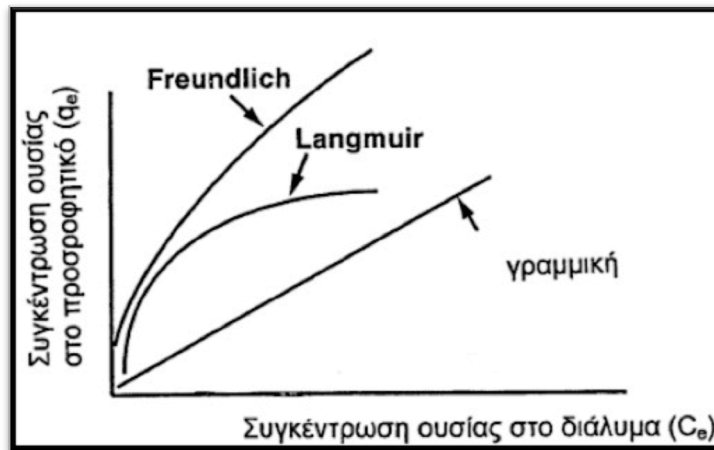




**Σχήμα 2.13:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cu(II) σε φλοιό κέδρου (Hamdaoui 2017)

### 2.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, $[M^{n+}]_0$ και Μοντέλα Περιγραφής Προσρόφησης Μεταλλοϊόντων σε Επιφάνειες

Άλλη βασική παράμετρος η οποία επιδρά στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων σε υδατικά διαλύματα είναι η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε μεταλλοϊόντος. Μέσω της μελέτης της παραμέτρου αυτής και τη χρήση κατάλληλων μαθηματικών προσεγγίσεων-ισοθέρμων προσρόφησης, προσδιορίζεται η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ενός προσροφητικού υλικού για το υπό μελέτη μεταλλοϊόν. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μαθηματικές προσεγγίσεις οι οποίες είναι ικανές να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και οι κυριότερες περιγράφονται πιο κάτω. Οι προσεγγίσεις αυτές διακρίνονται σε απλές, εμπειρικές εξισώσεις, όπως είναι τα κλασσικά μοντέλα προσρόφησης (γραμμική ισόθερμος, ισόθερμος Langmuir και Freundlich) (Σχήμα 2.14) και σε πολύπλοκα, σύγχρονα μηχανιστικά μοντέλα, όπως είναι τα κλασσικά μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Cussler 1999).



Σχήμα 2.14: Κλασσικά μοντέλα ισόθερων προσρόφησης (Cussler 1999)

#### - Γραμμική ισόθερος και Συντελεστής Κατανομής $K_d$

Η έκφραση της γραμμικής ισόθερου είναι εφικτή μέσα από την ακόλουθη μαθηματική εξίσωση (Εξίσωση 2.1) και δίνεται γραφικά στο Σχήμα 2.15 (Γεντεκάκης 1999):

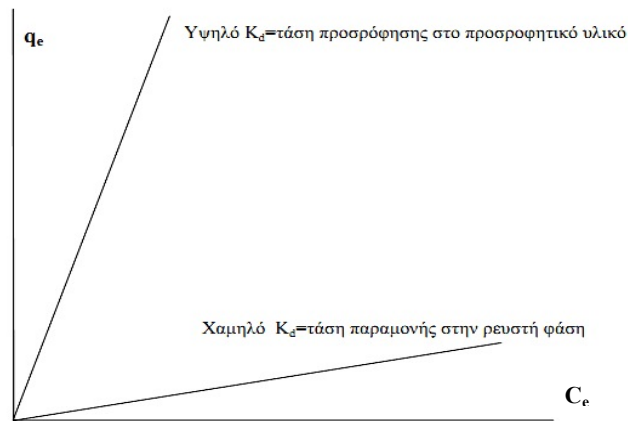
$$q_e = K_d \times C_e \quad \longrightarrow \quad K_d = q_e / C_e \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

Όπου,

$q_e$ : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$K_d$ : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης ( $\text{L} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$C_e$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης στο διάλυμα ουσίας σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας ( $\text{mol} \times \text{L}^{-1}$ )



**Σχήμα 2.15:** Γραμμική ισόθερμος προσρόφησης και φυσική σημασία συντελεστή προσρόφησης (Γεντεκάκης 1999)

Ο συντελεστής κατανομής γραμμικής προσρόφησης,  $K_d$ , αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας η οποία αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμου προσρόφησης. Είναι μια σταθερά ισορροπίας, εξέχουσας σημασίας για τις μελέτες προσρόφησης, εφόσον είναι απαραίτητη για την περιγραφή της χημικής συγγένειας των ουσιών ως προς το αντίστοιχο υπόστρωμα στο οποίο προσροφώνται. Εκφράζεται μέσα από το λόγο της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος το οποίο προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος, ως προς τη συγκέντρωση του ίδιου μεταλλοϊόντος στο διάλυμα (**Εξίσωση 2.1**). Η σταθερά αυτή εξαρτάται από μια σειρά φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως η χημική μορφή του στοιχείου το οποίο προσροφάται, οι φυσικοχημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού στο οποίο προσροφάται καθώς και η σύσταση του διαλύματος. Επιπλέον ο συντελεστής κατανομής,  $K_d$ , αν και αποτελεί γραμμική σταθερά, χωρίς να εμπεριέχει άλλες μεταβλητές εκτός από τη συγκέντρωση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων, είναι απλός και εύχρηστος σε υπολογιστικούς αλγόριθμους και λογισμικά. Πέραν τούτου δε μπορεί να εφαρμοστεί για άλλες συνθήκες εκτός από αυτές για τις οποίες προσδιορίστηκε. Ας σημειωθεί ακόμη ότι ο συντελεστής προσρόφησης δε μπορεί να προσφέρει καμία απολύτως πληροφορία σχετικά με το μηχανισμό της προσρόφησης (Ronald 2004).

#### - Ισόθερμος Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη ισόθερμο για την περιγραφή της διαδικασίας της προσρόφησης. Βασικότερη προϋπόθεση της εφαρμογής του μοντέλου αυτού είναι ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε επιφάνειες με

πανομοιότυπες θέσεις προσρόφησης, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Αυτό έχει ως επακόλουθο την περιορισμένη σε μια μόνο στοιβάδα προσρόφηση, συνεπώς θεωρείται ότι υπάρχει περιορισμός στην ικανότητα προσρόφησης, η οποία ελαχιστοποιείται όταν έχει προσροφηθεί τόση ποσότητα ώστε να καλυφθεί η στοιβάδα αυτή. Μια άλλη παραδοχή στην οποία βασίζεται το μοντέλο του Langmuir είναι ότι η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή σε όλα τα σημεία του στερεού, γεγονός που υποδεικνύει ότι όλα τα σημεία αντιδρούν πανομοιότυπα (Λέκκας 1996).

Η εξίσωση η οποία αντιστοιχεί στο μοντέλο του Langmuir είναι απόρροια κινητικών και θερμοδυναμικών θεωρήσεων και έχει την μορφή (**Εξίσωση 2.2**):

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{Εξίσωση 2.2})$$

Όπου,

$q_e$ : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$q_{\max}$ : σταθερά η οποία αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή του  $q_e$ , μετά από αύξηση της τιμής του  $C_e$  ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$K$ : σταθερά Langmuir

Το μοντέλο Langmuir μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε γραμμική εξίσωση (**Εξίσωση 2.3**) (Λέκκας 1996):

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

### - Ισόθερμος Freundlich

Το μοντέλο Freundlich αν και είναι εμπειρικό, έχει την ικανότητα περιγραφής πολλών πειραματικών δεδομένων με ικανοποιητική ακρίβεια. Η μαθηματική έκφραση της ισόθερμου κατά Freundlich αποδίδεται με τον ακόλουθο τύπο (**Εξίσωση 2.4**) (Sparks 2003):

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{Εξίσωση 2.4})$$

Όπου,

$K_F$ : σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού

$\frac{1}{n}$ : εκθέτης Freundlich, υποδεικνύει την ενέργεια της προσρόφησης

Η ισόθερμος προσρόφησης κατά Freundlich όχι μόνο αντικατοπτρίζει την παραδοχή ότι η προσροφητική επιφάνεια εμφανίζει ετερογένεια των θέσεων προσρόφησης αλλά και ότι η ενέργεια προσρόφησης μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται ο βαθμός κάλυψης των θέσεων προσρόφησης (Sparks 2003).

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων  $K_F$  και  $n$  χρησιμοποιείται η λογαριθμική μορφή της εξίσωσης Freundlich (**Εξίσωση 2.5**):

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

Ωστόσο, θα πρέπει να τονισθεί ότι το εμπειρικό μαθηματικό μοντέλο του Freundlich, σε αντίθεση με το μοντέλο του Langmuir, δε δίνει τη δυνατότητα εκτίμησης της μέγιστης προσρόφησης. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να περιγράψει πιο ρεαλιστικά το φαινόμενο της προσρόφησης σε περιπτώσεις όπου η διαδικασία αυτή συνεχίζεται επί μακρό χρονικό διάστημα, δίχως ουσιαστικά να επιτυγχάνεται θερμοδυναμική ισορροπία και με παράλληλη μείωση των θέσεων προσρόφησης (Barrow 2005).

Επομένως με χρήση των πιο πάνω ισοθέρων προσρόφησης μπορεί να περιγραφεί το φαινόμενο και σε ορισμένες περιπτώσεις (χρήση ισοθέρου Langmuir) να προσδιοριστεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ενός προσροφητή για το υπό μελέτη μεταλλοϊόν. Στον **Πίνακα 2.2**, που ακολουθεί αναγράφονται οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών της βιβλιογραφίας για κατιόντα ουρανιίου, θορίου, λανθανιδικά και χαλκού.

**Πίνακας 2.2:** Βέλτιστες τιμές προσροφητικής ικανότητας  $q_{\max}$  διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών ως προς τα ιόντα ουρανιίου, θορίου, λανθανιδικά και χαλκού.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητής	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Βιβλιογραφία
U(VI)	<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>		
	HNO <sub>3</sub> τροποποιημένοι βιοάνθρακες	<b>355.6</b>	Jin et al. (2018)
	Ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO <sub>2</sub>	<b>110.0</b>	Prodromou et al. (2013)
	Οξειδίο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	<b>718.0</b>	Li et al. (2018)
	Ίνες ενεργού άνθρακα τροποποιημένες με Salophen	<b>142.8</b>	Mishra et al. (2015)
	Ίνες ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό <i>Opuntia Ficus Indica</i>	<b>214.0</b>	Hadjittofi et al. (2015)
	Βιοάνθρακας από ξύλο ευκαλύπτου	<b>27.2</b>	Mishra et al. (2017)
	Ενεργός άνθρακας από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα	<b>51.8</b>	Yi et al. (2014)
	Νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου	<b>299.0</b>	Li et al. (2012)
	Μικρο-σωματίδια μαγνητικής	<b>357.0</b>	Hamza et al. (2018)

	χιτοζάνης ενεργοποιημένα με αμιδοξίμη		
	Σύνθετη υδρογέλη οξειδίου του γραφενίου/αμιδοξίμης	<b>398.4</b>	Wang et al. (2016)
	Τρισδιάστατο στρώμα υβριδικού διπλού υδροξειδίου/γραφενίου	<b>277.8</b>	Tan et al. (2015)
	Σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite)	<b>298.0</b>	Chen et al. (2013)
	Νανოსωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	<b>39.5</b>	Fasfous et al. (2012)
	<b>Βιομάζες</b>		
	Σύνθετη χιτοζάνη με ατταπουλγίτη	<b>111.4</b>	Pan et al. (2017)
	Βιομάζα αποβλήτων <i>Vigna radiata</i>	<b>230.0</b>	Naeem et al. (2017)
	Βιομάζα φελλού	<b>404.6</b>	Psareva et al. (2005)
	<i>Eichhornia crassipes</i>	<b>142.9</b>	Yi et al. (2016)
	<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>		
<b>Th(IV)</b>	Σύνθετο γραφένιο (N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide impregnated graphene aerogel)	<b>66.8</b>	Chen et al. (2018)
	Ενεργός άνθρακας από πυρηνόξυλο	<b>20.2</b>	Kutahyali et al. (2010)
	Οξειδωμένοι νανοςωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	<b>62.1</b>	Yavari et al. (2017)
	Οξείδιο του γραφενίου	<b>134.6</b>	Li et al. (2014b)

	Ίνες ενεργού βιοάνθρακα του φυτού <i>Opuntia Ficus Indica</i>	<b>81.0</b>	Hadjittofi et al. (2016b)
	Οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	<b>703.0</b>	Li et al. (2018)
	Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου	<b>48.7</b>	Pan et al. (2013)
<b>Βιομάζες</b>			
	Άλγη <i>Cystoseira indica</i>	<b>195.7</b>	Riazi et al. (2014)
	Σύνθετη οξική κυτταρίνη εμποτισμένη με νανο-οξείδιο σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	<b>21.3</b>	Bhalara et al. (2015)
	$\text{CaCl}_2$ -Τροποποιημένη βιομάζα <i>Giant Kelp</i>	<b>135.0</b>	Zhou et al. (2016)
<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>			
<b>Sm(III)</b>	Ίνες ενεργού βιοάνθρακα του φυτού <i>Opuntia Ficus Indica</i>	<b>350.0</b>	Hadjittofi et al. (2016a)
<b>Eu(III)</b>	Σουλφονωμένο οξείδιο γραφενίου	<b>125.0</b>	Yao et al. (2016)
<b>Eu(III)</b>	Μαγνητικά οξείδια γραφενίου	<b>70.2</b>	Li et al. (2015)
<b>Βιομάζες</b>			



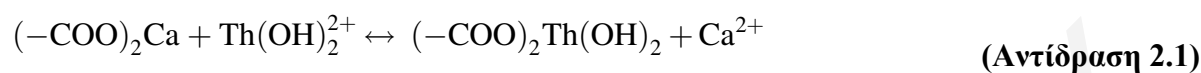
<b>Sm(III)</b>	Καφέ θαλάσσια μακροφύκη <i>Turbinaria conoides</i>	<b>151.6</b>	Vijayaraghavan et al. (2017)
<b>Sm(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>97.8</b>	Oliveira et al. (2011)
<b>Pr(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>106.8</b>	Oliveira et al. (2011)
<b>Eu(III)</b>	Μικρο-σωματίδια μαγνητικής χιτοζάνης ενεργοποιημένα με αμιδοξίμη	<b>375.4</b>	Hamza et al. (2018)
<b>Eu(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>136.8</b>	Diniz et al. (2005)
<b>Er(III)</b>	Παράγωγο χιτοζάνης	<b>124.0</b>	Abd El-Magied et al. (2017)
<b>Nd(III)</b>	Παράγωγο κυτταρίνης με ασπαρτικό οξύ	<b>81.2</b>	Galhoum et al. (2017)
<b>Ce(III)</b>	Βιομάζα <i>Spirulina</i>	<b>38.2</b>	Sadovsky et al. (2016)
<b>Ce(III)</b>	Σκόνη φύλλων <i>Platanus orientalis</i>	<b>32.1</b>	Sert et al. (2008)
<b>La(III)</b>	Σκόνη φύλλων <i>Platanus orientalis</i>	<b>28.7</b>	Sert et al. (2008)
<b>La(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>125.0</b>	Diniz et al. (2005)
<b>Yb(III)</b>	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	<b>155.7</b>	Diniz et al. (2005)
	<b>Ανθρακούχα Υλικά</b>		
<b>Cu(II)</b>	Βιοάνθρακας από ζαχαροκάλαμο	<b>32.2</b>	Hass et al. (2018)
	Γέλη άνθρακα με 2.0 % κ.β. ενώσεων παρεμβολής γραφίτη	<b>8.6</b>	Osinska (2016)
	Ενεργός άνθρακας από ίνες κάκτου	<b>222.4</b>	Hadjittofi et al. (2014)

Βιοάνθρακας από υπολείμματα ζυθοποιίας	<b>10.3</b>	Trakal et al. (2014)
Ενεργός άνθρακας από κουκούτσια φοινικιών	<b>18.7</b>	Bouhamed et al. (2016)
Ενεργός άνθρακας κατεργασμένος με κιτρικό οξύ	<b>0.2</b>	Chen et al. (2003)
Βιοάνθρακας από πυρόλυση σκληρού ξύλου	<b>6.8</b>	Chen et al. (2011)
<b>Βιομάζες</b>		
Φλοιός κέδρου	<b>14.2</b>	Hamdaoui (2017)
<i>Enteromorpha compressa</i>	<b>137.0</b>	Kim et al. (2016)
Μαγνητική χιτοζάνη	<b>163.9</b>	Wu et al. (2015)
Νανοστοιβάδα χιτοζάνης συνδεδεμένη με νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου, που έχουν συντεθεί με μικροκύματα	<b>50.8</b>	Mahmoud et al. (2018)
Φρέσκια κοπριά χοίρων	<b>17.7</b>	Meng et al. (2014)
Λιγνίνη <i>Kraft</i>	<b>87.1</b>	Mohan et al. (2006)

Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα του **Πίνακα 2.2**, οι μέγιστες χωρητικότητες προσρόφησης των υπό μελέτη μεταλλοιδόντων είναι υψηλότερες στα ανθρακούχα υλικά σε σχέση με τις βιομάζες, με το θόριο να αποτελεί εξαίρεση. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των κατιόντων ουρανυλίου η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης είναι υψηλότερη όταν ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης ( $q_{\max} = 718 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ). Γεγονός, το οποίο οφείλεται στις χηλικές ιδιότητες του υποκαταστάτη και τη φυλλώδη δομή του προσροφητή. Επίσης, η χρήση γραφενίου, γενικότερα, ως προσροφητικό υλικό συνοδεύεται από πλεονεκτήματα όπως εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες (Li et al. 2018; Wang et al. 2016).

Για το θόριο, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης προκύπτει από τη χρήση αλγών *Cystoseira indica*,  $q_{\max} = 195.7 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$  (Riazi et al. 2014). Τα συγκεκριμένα καφέ άλγη

χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε καρβοξυλομάδες (Davis et al. 2003) και πέραν τούτου, οι Riazi et al. (2014), κατεργάστηκαν τα άλγη με 0.1 M CaCl<sub>2</sub>. Επομένως, η υψηλή προσροφητική ικανότητα των αλγών, σύμφωνα με τους ερευνητές, για τα κατιόντα θορίου οφείλεται κατά κύριο λόγο σε αντιδράσεις κατιονανταλλαγής μεταξύ ασβεστίου και θορίου, σύμφωνα με την **Αντίδραση 2.1** (Riazi et al. 2014).

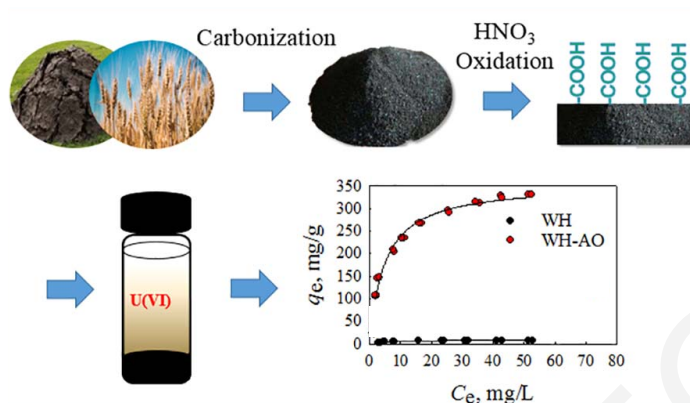


Σχετικά με την προσρόφηση λανθανιδών, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα του **Πίνακα 2.2**, είναι στην περίπτωση του ευρωπαϊού με προσροφητικό υλικό τα μικρο-σωματίδια μαγνητικής χιτοζάνης, ενεργοποιημένα με αμιδοξίμη ( $q_{\text{max}} = 375.4 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ). Όπου σύμφωνα με τους Hamza et al. (2018), η χημική τροποποίηση των σωματιδίων με αμιδοξίμη αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης του υλικού, καθώς με βάση τη μελέτη κινητικής του φαινομένου, πρόκειται για μια γρήγορη διαδικασία εξαιτίας του μεγέθους των σωματιδίων.

Τέλος, στην περίπτωση των κατιόντων χαλκού, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης παρατηρείται στη χρήση ενεργού άνθρακα από ίνες κάκτου ( $q_{\text{max}} = 222.4 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ). Γεγονός, το οποίο σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται στη μορφολογία του υλικού, το οποίο αποτελείται από μικροκανάλια και κατ' επέκταση μεγάλη εξωτερική επιφάνεια (Hadjitofsi et al. 2014).

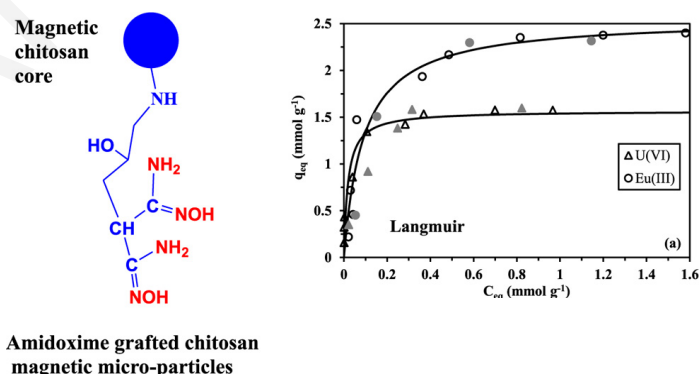
Εν συνεχεία, αξίζει να αναφερθεί ότι για τον προσδιορισμό της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης στις πιο πάνω περιπτώσεις έγινε χρήση της ισοθέρμου Langmuir. Η συγκεκριμένη ισόθερμος είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη και στις πλείστες των περιπτώσεων πρώτου επιλεχθεί ως η καταλληλότερη για μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων, συγκρίνεται με την Freundlich. Όπως για παράδειγμα έγινε με τους Jin et al. (2018). Σύμφωνα με τους οποίους, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ουρανυλίου σε τροποποιημένο με HNO<sub>3</sub> βιοάνθρακα έπειτα από προσομοίωση με την ισόθερμο Langmuir, είναι ίση με  $355.6 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ , σε pH 4.5. Τιμή περίπου σαράντα φορές υψηλότερη σε σχέση με το μη οξειδωμένο υλικό, όπως φαίνεται από το **Σχήμα 2.16** που ακολουθεί. Οι ερευνητές προσομοίωσαν τα πειραματικά δεδομένα με χρήση της ισοθέρμου Freundlich και συγκρίνοντας τους συντελεστές συσχέτισης για τις δύο ισοθέρμους ( $R^2$  0.985 και 0.964 για

την Langmuir και Freundlich, αντίστοιχα) προκύπτει ότι η εν λόγω προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω μονοστρωματικής κάλυψης.



**Σχήμα 2.16:** Ισόθερμοι προσρόφησης για την ανάκτηση ουρανυλίου με τη χρήση τροποποιημένου με  $\text{HNO}_3$  (WH-AO) και μη τροποποιημένου (WH) βιοάνθρακα από άχυρο σίτου (Jin et al 2018)

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Hamza et al. (2018), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου σε μικρο-σωματίδια μαγνητικής χιτοζάνης ενεργοποιημένα με αμιδοξίμη. Οι ερευνητές βρήκαν ότι οι συντελεστές συσχέτισης για τις δύο ισοθέρμους είναι ίσοι με 0.966 και 0.957 για την Langmuir και Freundlich, αντίστοιχα. Επίσης, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ουρανίου με χρήση της ισοθέρμου Langmuir είναι ίση με  $357 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ , τιμή που συμφωνεί με την πειραματική τιμή κορεσμού. Επομένως, η εξίσωση Langmuir είναι καλύτερη για τη μοντελοποίηση της υπό μελέτη ισοθέρμου προσρόφησης (Σχήμα 2.17).



**Σχήμα 2.17:** Ισόθερμος προσρόφησης για την ανάκτηση ουρανυλίου με τη χρήση μικρο-σωματιδίων μαγνητικής χιτοζάνης ενεργοποιημένων με αμιδοξίμη (Hamza et al. 2018)

## 2.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής, (t), Μεταξύ Μετάλλου και Προσροφητικού Υλικού

Η μελέτη της κινητικής για μια αντίδραση προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική εφόσον προσδιορίζει το χρόνο που απαιτείται για αποκατάσταση της ισορροπίας του υπό εξέταση συστήματος μετάλλου-προσροφητή. Για την περιγραφή της κινητικής της αντίδρασης γίνεται χρήση ορισμένων κινητικών μοντέλων όπως Lagergren ψευδοπρώτης τάξης (Εξίσωση 2.6), Ho και McKay ψευδοδευτέρας τάξης (Εξίσωση 2.7) και του ενδοσωματιδιακού μοντέλου διάχυσης (Εξίσωση 2.8) (Simonin 2016). Τα μοντέλα αυτά αποτελούν τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα για την επιτυχή περιγραφή φαινομένων προσρόφησης και παρέχουν τη δυνατότητα εξαγωγής των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Εξίσωση 2.6})$$

Όπου,

$q_e$ : προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος σε κατάσταση ισορροπίας ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$q_t$ : προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος σε χρονική στιγμή  $t$  ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$k_1$ : κινητική σταθερά ψευδοπρώτης τάξεως ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ : χρονική στιγμή (min)

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (\text{Εξίσωση 2.7})$$

Όπου,

$q(t)$ : προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος σε χρονική στιγμή  $t$  ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$q_e$ : προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος σε κατάσταση ισορροπίας ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$k_2$ : κινητική σταθερά ψευδοδευτέρας τάξεως ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ )

$t$ : χρονική στιγμή (min)

$$q_t = k_3 \times t^{1/2} + c \quad (\text{Εξίσωση 2.8})$$

$q(t)$ : προσροφούμενη ποσότητα μεταλλοϊόντος σε χρονική στιγμή  $t$  ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1}$ )

$k_3$ : κινητική σταθερά μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης ( $\text{mol} \times \text{Kg}^{-1} \times \text{min}^{-1/2}$ )

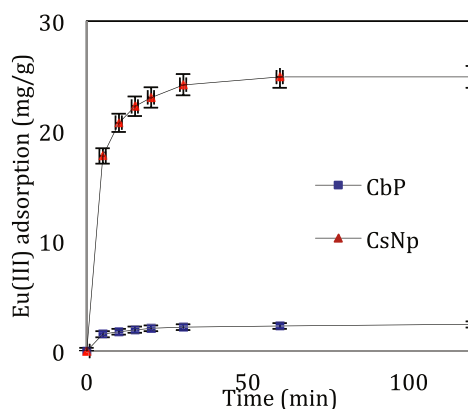
$t$ : χρονική στιγμή (min)

$c$ : σταθερά

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, για την προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου έγινε χρήση διαφόρων βιομαζών ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, όπως για παράδειγμα ξύλου ευκαλύπτου. Η σχετική μελέτη έδειξε ότι η εν λόγω προσρόφηση είναι μια σχετικά γρήγορη διαδικασία και ότι η ισορροπία επέρχεται στα πρώτα 20 λεπτά (Mishra et al. 2017). Καθώς στην περίπτωση προσρόφησης κατιόντων ουρανυλίου σε ενεργό άνθρακα από ίνες κάκτου, σε pH 3, η ισορροπία επέρχεται σε 180 λεπτά (Hadjittofi et al. 2015).

Για το θόριο, οι Varala et al., χρησιμοποίησαν αποελαιωμένο κεικ σπόρων *Karanja* και με βάση τα κινητικά δεδομένα, η ισορροπία του συστήματος επέρχεται στα πρώτα 15 λεπτά, ενώ σύμφωνα με τον υψηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0.9999$ ), πρόκειται για κινητική που ακολουθεί το μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξης (Varala et al. 2016). Σε αντίστοιχα συμπεράσματα για το μοντέλο κινητικής προσρόφησης κατέληξαν και οι Salem et al. (2016), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση θορίου σε οξειδωμένο με νιτρικό οξύ ενεργό άνθρακα από άχυρο ρυζιού.

Ακολούθως, σύμφωνα με τους Vijayaraghavan et al., η μελέτη κινητικής της προσρόφησης υπέδειξε ότι το 90% των ιόντων σαμαρίου, Sm(III), προσροφάται στα 60 πρώτα λεπτά, ενώ για την περιγραφή των εν λόγω πειραμάτων έγινε χρήση του μοντέλου κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξης, όπου η πειραματική μέγιστη προσροφητική ικανότητα ( $q_{e,exp}$ ) ήταν σε συμφωνία με την αντίστοιχη θεωρητική ( $q_{e,cal}$ ) (Vijayaraghavan et al. 2017). Οι Cadogan et al. (2014), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση τρισθενούς ευρωπαϊού σε σωματίδια από κέλυφος καβουριού και νανοσωματίδια χιτοζάνης, παρατήρησαν ότι η ισορροπία στα συστήματα επέρχεται στα 60 πρώτα λεπτά, όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 2.18**, με τις μέγιστες προσροφητικές ικανότητες να ανέρχονται στα 2.41 και 24.9 mg/g, αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.18:** Κινητικές προσρόφησης για την ανάκτηση Eu(III) σε κέλυφος καβουριού (CbP) και νανοσωματίδια χιτοζάνης (CsNp) (Cadogan et al. 2014)

Για τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης κατιόντων χαλκού, μεταξύ άλλων, έγινε χρήση θρυματισμένου τούβλου, λιγνίνης *Kraft* από μαλακό ξύλο και λιγνίνης *Kraft Indulin* από σκληρό ξύλο. Οι χρόνοι ισορροπίας μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος κυμαίνονταν στα 20-55 λεπτά και το φαινόμενο περιγράφετο καλύτερα από μοντέλα κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξης. Στον **Πίνακα 2.3** που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα δεδομένα από τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης κατιόντων ουρανυλίου, θορίου, λανθανιδικών και χαλκού σε βιομάζες και ανθρακούχα υλικά.

**Πίνακας 2.3:** Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών για την προσρόφηση ιόντων ουρανυλίου, θορίου, λανθανιδικών και χαλκού.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητής	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )/ $R^2$	$K_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ $\cdot\text{min}^{-1}$ )/ $R^2$	t (min)	Βιβλιογραφία
U(VI)	Ενεργός άνθρακας από ίνες κάκτου σε pH 3	2 Στάδια: 0.032/- και 0.0046/-	-	180	Hadjittofi et al. (2015)

<b>U(VI)</b>	Ενεργός άνθρακας από ίνες κάκτου σε pH 6.5	2 Στάδια: 0.014/- και 0.0035/-	-	330	Hadjittofi et al. (2015)
<b>U(VI)</b>	Νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	0.00245/0. 3985	1.48	60	Fasfous et al. (2012)
<b>U(VI)</b>	Ενεργός άνθρακας από ελαστικά	$5 \times 10^{-5}/0.582$	$8 \times 10^{-5}/0.997$	60	Belgacem et al. (2014)
<b>Th(IV)</b>	Βιομάζα <i>Aspergillus fumigatus</i>	$1.61 \times 10^{-3}/0.045$	$7.82 \times 10^{-2}/0.999$	120	Bhainsa et al. (2009)
<b>Th(IV)</b>	Αποελαιωμένο κεικ σπόρων <i>Karanja</i>	0.012/0.88	0.0241/1	15	Varala et al. (2016)
<b>Sm(III)</b>	Καφέ θαλάσσια μακροφύκη <i>Turbinaria conoides</i>	0.061/0.98 3	0.0019/0.99 5	60	Vijayaraghavan et al. (2017)
<b>Eu(III)</b>	Σωματίδια από κέλυφος καβουριού	0.0329/0.9 797	$1.12 \times 10^{-4}/0.9997$	60	Cadogan et al. (2014)
<b>Eu(III)</b>	Νανοσωματίδια χιτοζάνης	0.0284/0.9 371	$1.5 \times 10^{-5}/0.9994$	60	Cadogan et al. (2014)
<b>La(III)</b>	Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ενεργοποιημένοι	0.025/0.66 00	0.176/0.989 2	-	Gupta et al. (2017)

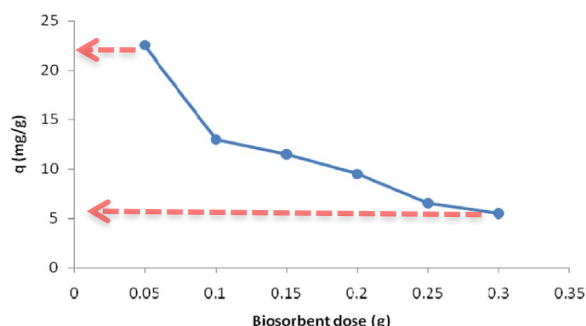


	με αμίδιο				
<b>Nd(III)</b>	Νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ενεργοποιημένοι με αμίδιο	0.026/0.80 59	0.298/0.999 4	-	Gupta et al. (2017)
<b>Gd(III)</b>	Νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ενεργοποιημένοι με αμίδιο	0.016/0.96 78	0.053/0.989 4	-	Gupta et al. (2017)
<b>Cu(II)</b>	Πριονίδι από κέδρο	0.0352/0.9 97	$5.93 \times 10^{-3}/1$	80	Djeribi et al. (2008)
<b>Cu(II)</b>	Θρυματισμένο τούβλο	0.0345/0.9 94	$4.60 \times 10^{-3}/0.999$	55	Djeribi et al. (2008)
<b>Cu(II)</b>	Λιγνίνη <i>Kraft</i> από μαλακό ξύλο	-	0.0686/0.99 99	20	Harmita et al. (2009)
<b>Cu(II)</b>	Λιγνίνη <i>Kraft</i> <i>Indulin</i> από σκληρό ξύλο	-	0.005/0.997 4	20	Harmita et al. (2009)

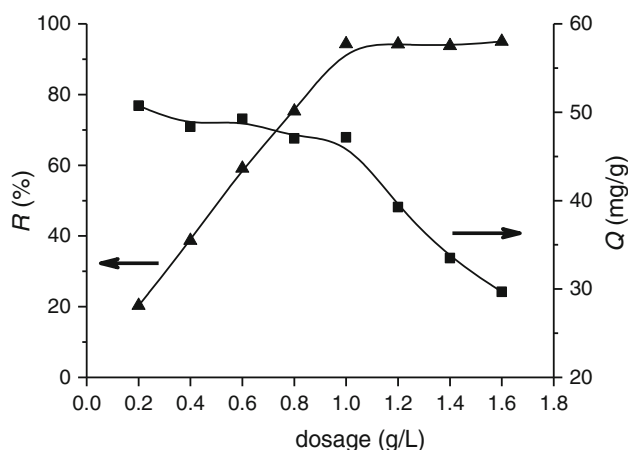
### 2.5 Επίδραση Μάζας Προσροφητή, (m)

Ανάμεσα στις φυσικοχημικές παραμέτρους οι οποίες επιδρούν στην προσρόφιση ενός μεταλλοϊόντος στο υπόστρωμα, είναι και η μάζα/δοσολογία του εκάστοτε προσροφητή. Σύμφωνα με ορισμένες βιβλιογραφικές μελέτες, αύξηση της μάζας του προσροφητή οδηγεί

σε αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του μεταλλοϊόντος, ενώ σύμφωνα με άλλες έχει το αντίθετο αποτέλεσμα. Μείωση της ικανότητας προσρόφησης παρατήρησαν και οι Naeem et al. (2017), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου σε βιομάζα αποβλήτων *Vigna radiata*. Σύμφωνα με τα πειραματικά τους δεδομένα, **Σχήμα 2.19**, αύξηση της μάζας του προσροφητή από 0.05 σε 0.3 g είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας προσρόφησης από τα 22.5 στα 5 mg/g. Αυτό οι ερευνητές το αποδίδουν σε πιθανή συσσωμάτωση του υποστρώματος καθώς αυξάνεται η ποσότητά του, αλλά και ανεπαρκή ποσότητα μεταλλοϊόντος να καλύψει τις ενεργές θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή. Σε παρόμοια συμπεράσματα για πιθανή συσσωμάτωση του υποστρώματος-ινών κάκτου και κατ' επέκταση μείωση της ικανότητας προσρόφησης του μεταλλοϊόντος-U(VI) με αύξηση της μάζας του υλικού, οδηγήθηκαν και οι Prodromou et al. (2013). Οι Yi et al. (2014), μελέτησαν την προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου σε ενεργό άνθρακα από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα, υπό μεταβαλλόμενη μάζα προσροφητή. Σύμφωνα με τα πειραματικά τους δεδομένα, **Σχήμα 2.20**, παρατηρείται ότι η % σχετική προσρόφηση αυξάνεται με αύξηση της μάζας του προσροφητή μέχρι το 1.0 g/L, όπου φθάνει σε πλατό. Εν αντιθέση, η προσροφητική ικανότητα πέραν του 1.0 g/L μειώνεται. Επομένως, επέλεξαν το 1.0 g/L ως τη βέλτιστη δοσολογία υποστρώματος για τα πειράματά τους.

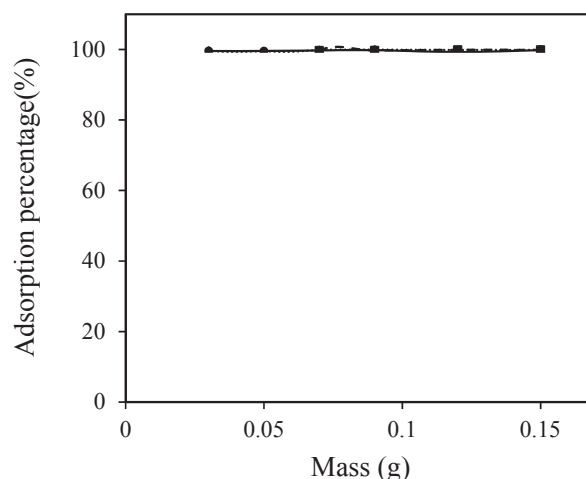


**Σχήμα 2.19:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην ανάκτηση U(VI) σε βιομάζα αποβλήτων *Vigna radiata* (Naeem et al. 2017)

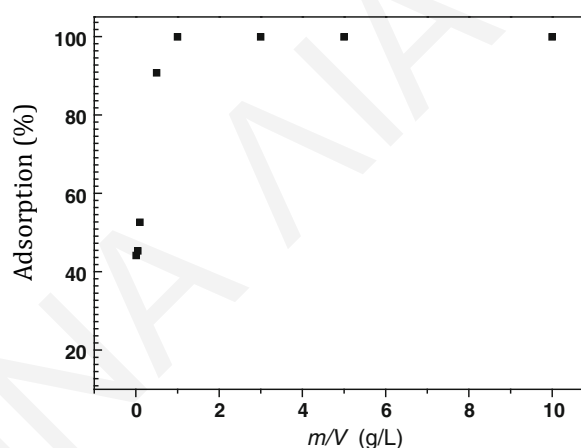


**Σχήμα 2.20:** Επίδραση δοσολογίας προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση (R %) και ικανότητα προσρόφησης (Q mg/g) U(VI) σε ενεργό άνθρακα από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα (Yi et al. 2014)

Τη μελέτη επίδρασης της μάζας του υποστρώματος στην προσρόφηση κατιόντων θορίου σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα μελέτησαν οι Yavari et al. (2017). Στόχος τους ήταν να βρουν τη βέλτιστη ποσότητα προσροφητή ούτως ώστε να αποδίδει τη μέγιστη % σχετική προσρόφηση μεταλλοϊόντος και παράλληλα να είναι ευνοϊκό οικονομικά για μαζικές παραγωγές σε πιθανή βιομηχανική εφαρμογή. Σύμφωνα με το **Σχήμα 2.21**, η % σχετική προσρόφηση είναι 100% και ανεξάρτητη της μάζας του προσροφητή. Κατ' επέκταση οι ενεργές ομάδες στην επιφάνεια του υποστρώματος επαρκούν ακόμη και στη μικρότερη μάζα που μελετήθηκε. Επίσης, οι Li et al. (2014b) μελέτησαν την προσρόφηση τετρασθενούς θορίου σε οξείδιο γραφενίου υπό μεταβαλλόμενη μάζα προσροφητή. Από τα πειραματικά δεδομένα του **Σχήματος 2.22**, είναι φανερό ότι με αύξηση του λόγου m/V και επομένως της μάζας του υποστρώματος, η % σχετική προσρόφηση αυξάνεται, φθάνοντας στο 100% από το 1 m/V. Επομένως, με αύξηση της μάζας αυξάνεται το εμβαδόν της επιφάνειας και οι θέσεις προσρόφησης.



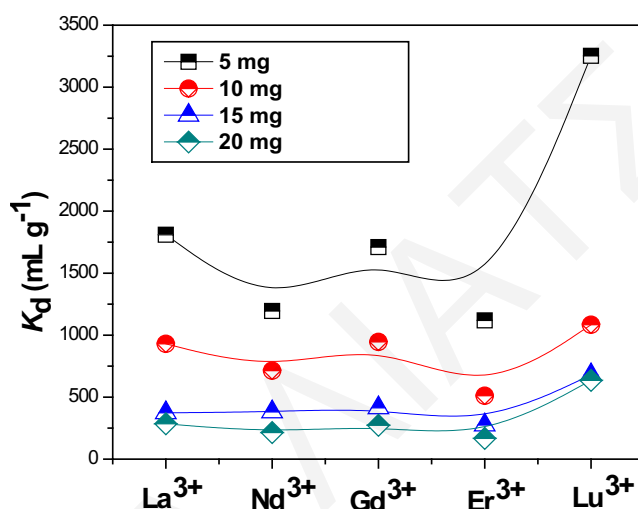
**Σχήμα 2.21:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση Th(IV) σε οξειδωμένους νανოსωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα (ox-MWCNTs) (Yavari et al. 2017)



**Σχήμα 2.22:** Επίδραση μάζας προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση Th(IV) σε οξείδιο γραφενίου (Li et al. 2014b)

Οι Gurta et al. (2017) μελέτησαν την επίδραση της μάζας του προσροφητή-νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων ενεργοποιημένοι με αμίδιο στην προσρόφηση διαφόρων λανθανιδών. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα δεδομένα του **Σχήματος 2.23**, όπου παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης ( $K_d$  mL/g) των υπό μελέτη λανθανιδών στο σύστημα στερεού-υγρού, αναλόγως της μάζας του προσροφητή, παρατηρείται ότι η τιμή του  $K_d$  μειώνεται ως εξής:  $\text{Lu}^{3+} > \text{La}^{3+} \approx \text{Gd}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Er}^{3+}$ . Η μείωση του συντελεστή συσχέτισης μπορεί όπως και σε άλλες περιπτώσεις να είναι αποτέλεσμα ανεπαρκούς ποσότητας μεταλλοϊόντος με αύξηση της μάζας/επιφάνειας του υποστρώματος, είτε

συσσωμάτωσης του υποστρώματος, είτε ακόμη και αδυναμίας επίτευξης της ισορροπίας του συστήματος λόγω χαμηλού χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου-προσροφητή. Σε αντίθεση με τα πιο πάνω, οι Cadogan et al. (2014), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της παραμέτρου αυτής στην προσρόφηση Eu(III) σε κέλυφος καβουριού (CbP) και νανοσωματίδια χιτοζάνης (CsNp), παρατήρησαν ότι σε pH 4 που ήταν το βέλτιστο για το υπό μελέτη σύστημα, η αύξηση της δοσολογίας του προσροφητή έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας, λόγω της αυξημένης επιφάνειας ρόφησης και των ενεργών θέσεων.



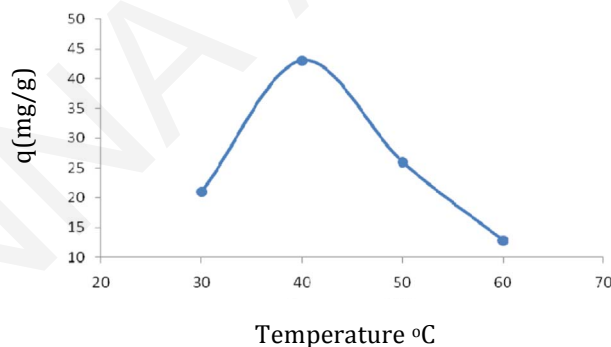
**Σχήμα 2.23:** Τιμές συντελεστή συσχέτισης ( $K_d$  mL/g) διαφόρων λανθανίδων μετά την προσρόφησή τους σε 5, 10, 15 και 20 mg/g νανοσωλήνων άνθρακα από πολλαπλά τοιχώματα, ενεργοποιημένων με αμίδιο (Gupta et al. 2017)

Τέλος, στην περίπτωση των Cu(II) και Cd(II), οι Mahmoud et al. (2018) παρατήρησαν ότι με αύξηση της μάζας του υποστρώματος-νανοστοιβάδα χιτοζάνης συνδεδεμένη με νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου, που έχουν συντεθεί με μικροκύματα, από 5 μέχρι 75 mg/g οι προσροφητικές ικανότητες για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα μειώνονταν από τα 1900 και 1000 στα 180 και 7  $\mu\text{mol/g}$ , αντίστοιχα. Οι ερευνητές αποδίδουν την εν λόγω παρατήρηση σε ανεπαρκή ποσότητα μεταλλοϊόντων με αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας προσροφητή.

## 2.6 Επίδραση Θερμοκρασίας, (T)

Μιά άλλη φυσικοχημική παράμετρος η οποία επιδρά στην προσρόφηση είναι η θερμοκρασία του συστήματος. Από τη μελέτη της είναι εφικτός ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων ενός συστήματος (π.χ.  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ).

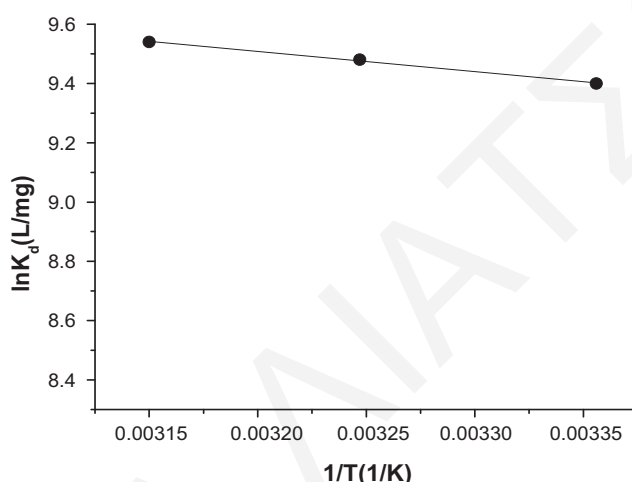
Η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου σε βιομάζα αποβλήτων *Vigna radiata*, διεξήχθη από τους Naeem et al. (2017), για θερμοκρασίες από 30 έως 60 °C. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του **Σχήματος 2.24**, παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος από 30-40 °C αυξάνεται η ανάκτηση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του προσροφητή. Γεγονός, το οποίο σύμφωνα με τους ερευνητές πιθανόν να οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια της βιομάζας. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μείωση της ανάκτησης ουρανυλίου, πιθανώς λόγω καταστροφής του υλικού και μείωσης της επιφάνειας και των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η εν λόγω μείωση υποδηλώνει ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη διαδικασία σε αυτές τις θερμοκρασίες. Σε ανάλογα συμπεράσματα για την εξώθερμη φύση του φαινομένου προσρόφησης κατιόντων ουρανυλίου σε ενεργό άνθρακα από ίνες κάκτου κατέληξαν και οι Hadjittofi et al. (2015).



**Σχήμα 2.24:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε βιομάζα αποβλήτων *Vigna radiata* (Naeem et al. 2017)

Την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου μελέτησαν επίσης οι Chen et al. (2013), σε σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite). Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε υδρόλουτρο και μελετήθηκαν θερμοκρασίες μεταξύ 295-320 K. Από την κλίση και αποτέμνουσα της γραφικής παράστασης του

**Σχήματος 2.25** και με χρήση της γραμμικής εξίσωσης Van't Hoff και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs προκύπτουν οι θερμοδυναμικές σταθερές του συστήματος, οι οποίες αναγράφονται στον **Πίνακα 2.4**. Σύμφωνα με τα δεδομένα του εν λόγω πίνακα, πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, με την εντροπία να καθορίζει τη μεγάλη χημική συγγένεια του συστήματος για τα κατιόντα ουρανυλίου. Επίσης, η μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs με αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι η προσρόφηση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξαν και οι Li et al. (2012), όσον αφορά την προσρόφηση κατιόντων ουρανυλίου σε νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου.



**Σχήμα 2.25:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite) (Chen et al. 2013)

**Πίνακας 2.4:** Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) της προσρόφησης U(VI) σε σύνθετο οξείδιο γραφενίου-ενεργού άνθρακα (felt composite) (Chen et al. 2013).

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/Kmol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
		298 K	308 K	318 K
5.7	97.2	-23.3	-24.3	-25.2

Οι Li et al. (2018), μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση τετρασθενούς θορίου σε οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης. Σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά δεδομένα του **Πίνακα 2.5** ( $\Delta H^\circ > 0$ ), καθώς και λόγω του

ότι σύμφωνα με τους ερευνητές αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας θορίου, πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία. Η αρνητική τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs υποδηλώνει ότι πρόκειται για αυθόρμητη διεργασία. Σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα (ενδόθερμη διαδικασία η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες) βρίσκονται και τα δεδομένα των Varala et al. (2016), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση του θορίου σε αποελαιωμένο πυρηνόξυλο *Karanja*.

**Πίνακας 2.5:** Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) της προσρόφησης Th(IV) σε οξειδίο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης (Li et al. 2018).

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/Kmol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)				
		286 K	298 K	308 K	318 K	328 K
24.89	92.63	-1.60	-2.71	-3.64	-4.57	-5.49

Όσον αφορά την προσρόφηση τρισθενών μεταλλοϊόντων σε ανθρακούχα υλικά και βιομάζες, έχουν διεξαχθεί διάφορες θερμοδυναμικές μελέτες. Ανάμεσα σε αυτές περιλαμβάνεται και η μελέτη των Abd El-Magied et al. (2017), οι οποίοι εξέτασαν την προσρόφηση Er(III) σε παράγωγο χιτοζάνης. Με βάση τα πειραματικά τους δεδομένα και τους μετέπειτα υπολογισμούς των θερμοδυναμικών σταθερών του συστήματος, πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία ( $\Delta H^\circ = 10.56$  kJ/mol), της οποίας κινητήριο δύναμη είναι η εντροπία ( $\Delta S^\circ = 22.90$  J/Kmol). Μια άλλη μελέτη αφορά την προσρόφηση νεοδυμίου σε παράγωγο κυτταρίνης με ασπαρτικό οξύ (Galhoum et al. 2017). Στη μελέτη αυτή οι ερευνητές επίσης συμπαίραναν ότι πρόκειται για ενδόθερμη ( $\Delta H^\circ = 5.13$  kJ/mol) και αυθόρμητη διεργασία ( $\Delta G^\circ = -25.27$  kJ/mol). Η μεταβολή της ενθαλπίας με βάση τους ερευνητές πιθανώς να σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας λόγω αφυδάτωσης του μεταλλοϊόντος και την ενθαλπία συμπλοκοποίησης (θετικές και οι δύο). Ενώ, η μεταβολή της εντροπίας, 103.8 J/Kmol υποδεικνύει την αύξηση της αταξίας του συστήματος κατά την προσρόφηση (Galhoum et al. 2017).

Οι Bouhamed et al. (2016), μελέτησαν την προσρόφηση δισθενών ιόντων χαλκού, νικελίου και ψευδαργύρου σε ενεργό άνθρακα από κουκούτσια φοινικιών. Η θερμοδυναμική μελέτη των συστημάτων διεξήχθη σε θερμοκρασίες 10-40 °C και παρατήρησαν ότι αύξηση της



θερμοκρασίας από 20-40 °C οδηγεί σε αύξηση της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης και για τα τρία μεταλλοϊόντα, όπως αυτή υπολογίζεται με βάση την ισόθερμο Langmuir. Συγκεκριμένα, οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης μεταβάλλονται ως εξής: για το Cu(II) από 18.68 σε 19.22 mg/g, για το Ni(II) από 16.12 σε 16.94 mg/g και για τον Zn(II) από 12.19 σε 12.89 mg/g, αντίστοιχα. Επομένως, σύμφωνα με τους ερευνητές πρόκειται για ενδόθερμες διαδικασίες ( $\Delta H^{\circ} > 0$ ), στις οποίες η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αυξημένη κινητικότητα των μορίων και υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης. Τέλος, οι Meng et al. (2014), οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση κατιόντων χαλκού σε φρέσκια κοπριά χοίρων, κατέληξαν στα ίδια συμπεράσματα σχετικά με τα θερμοδυναμικά δεδομένα της προσρόφησης ( $\Delta H^{\circ} = 50.38 \text{ kJ/mol}$ ) και ότι ο εντροπικός παράγοντας είναι καθοριστικός για την αντίδραση ( $\Delta S^{\circ} = 166.14 \text{ J/Kmol}$ ).

Με βάση τη βιβλιογραφία, η πρωτοτυπία της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής εστιάζεται στα ακόλουθα σημεία:

- Στην παρασκευή και χημική τροποποίηση ιών *Luffa Cylindrica* με πυκνό νιτρικό οξύ διαφόρων συγκεντρώσεων, για διαφορετικούς χρόνους επίδρασης του οξέος, καθώς επίσης και τροποποίηση με υποκαταστάτες εκλεκτικούς για τα κατιόντα  $\text{UO}_2^{2+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Στις μελέτες επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II) σε οξειδωμένες ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.
- Στις μελέτες προσρόφησης U(VI) και Cu(II) σε χημικά τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* με τους υποκαταστάτες Salophen και 2-Thiouracil, αντίστοιχα. Με σκοπό τον προσδιορισμό των μέγιστων προσροφητικών ικανοτήτων των ιών.
- Στα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης U(VI)-Cu(II) σε οξειδωμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil.

Σε όλα τα πειράματα έγινε χρήση βιομάζας η οποία είναι φθηνή, ανανεώσιμη και βρίσκεται σε αφθονία. Οι μελέτες ανταγωνιστικής προσρόφησης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένες, επομένως πρόκειται για πολύ ενδιαφέρουσες και καινοτόμες μελέτες, τα δεδομένα των οποίων επιβεβαιώθηκαν και με αντίστοιχες μετρήσεις με  $\alpha$ -φασματοσκοπία. Επίσης, πρωτότυπες είναι και οι μελέτες προσρόφησης μεταλλοϊόντων [U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)] συναρτήσει διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων, όπως της ιοντικής ισχύος της οποίας οι αναφορές στη βιβλιογραφία, ιδιαίτερα για το θόριο, είναι περιορισμένες.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και περιγράφονται τα πειράματα και οι διαδικασίες που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Τα πειράματα διακρίνονται σε τέσσερα κύρια μέρη. Το πρώτο αφορά την παρασκευή και χημική τροποποίηση των ινών ενεργού/οξειδωμένου άνθρακα από το φυτό *Luffa Cylindrica*, με τους υποκαταστάτες Salophen και 2-Thiouracil. Το δεύτερο σχετίζεται με το χαρακτηρισμό των στερεών φάσεων με οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, φασματοσκοπικές (XRD, FTIR, XPS, Raman και Fluorescence Spectroscopy) και μικροσκοπικές τεχνικές (SEM και SEM-EDX). Στο τρίτο μέρος περιγράφονται οι ποτενσιομετρικές μετρήσεις. Το τέταρτο μέρος αφορά τα πειράματα προσρόφησης τύπου batch των μεταλλοϊόντων U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II). Ως προσροφητές χρησιμοποιήθηκαν ίνες LCA (*Luffa carbon activated*) και LCA-Ligand (Ligand = Salophen και 2-Thiouracil). Στα πειράματα προσρόφησης μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, της ιοντικής ισχύος, του χρόνου επαφής μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητικού υλικού και της θερμοκρασίας. Στο τέταρτο μέρος γίνεται αναφορά στα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ U(VI)-Cu(II) τα οποία διεξήχθησαν σε οξειδωμένες (LCA) και χημικά τροποποιημένες ίνες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil (LCA-Tu).

**-Υλικά-Χημικά**

Τα υλικά και χημικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια διεκπεραίωσης των πειραμάτων της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν τα ακόλουθα:

- ✚ Σπόγγος *Luffa Cylindrica* (τοπική καλλιέργεια)
- ✚ Άλας ένυδρου νιτρικού ουρανίου,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MB:  $502.13 \text{ g x mol}^{-1}$ , Sigma Aldrich)
- ✚ Πρότυπο διάλυμα ουρανίου, standard solution,  $^{232}\text{U}$  (R:  $1.25 \text{ Bq x g}^{-1}$ , AEA Technology, Nuclear Science)
- ✚ Θεϊκό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  99.99% (MB:  $132.14 \text{ g x mol}^{-1}$ , Merck)
- ✚ Αμμωνία,  $\text{NH}_3$  25% (MB:  $17.03 \text{ g x mol}^{-1}$ , Merck)
- ✚ Άλας ένυδρου νιτρικού θορίου,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (MB:  $570.13 \text{ g x mol}^{-1}$ , Scharlau Chemie)
- ✚ Άλας ένυδρου νιτρικού σαμαρίου,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MB:  $444.47 \text{ g x mol}^{-1}$ , Merck)
- ✚ Άλας ένυδρου θειϊκού χαλκού,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (MB:  $249.68 \text{ g x mol}^{-1}$ , Merck)
- ✚ Άλας υπερχλωρικού νατρίου,  $\text{NaClO}_4$  (MB:  $140.46 \text{ g x mol}^{-1}$ , Merck)
- ✚ Υδροξειδίου του νατρίου,  $\text{NaOH}$  (MB:  $40.00 \text{ g x mol}^{-1}$ , BDH Laboratory Supplies)
- ✚ Άλας Arsenazo-III,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$  (MB:  $776.38 \text{ g x mol}^{-1}$ , Panreac)
- ✚ Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 2, 4, 7 και 10 (Scharlau Chemie)
- ✚ Υδροχλωρικό οξύ,  $\text{HCl}$  (MB:  $36.46 \text{ g x mol}^{-1}$ , d:  $1.19 \text{ g x cm}^{-3}$ , Merck)
- ✚ Υπερχλωρικό οξύ,  $\text{HClO}_4$  (MB:  $100.46 \text{ g x mol}^{-1}$ , d:  $1.54 \text{ g x cm}^{-3}$ , BDH Laboratory Supplies)
- ✚ Διάλυμα νιτρικού οξέος,  $\text{HNO}_3$  65% (MB:  $63.01 \text{ g x mol}^{-1}$ , d:  $1.41 \text{ g x cm}^{-3}$ , Scharlau Chemie)
- ✚ Οξικό οξύ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  99.8% (MB:  $60.05 \text{ g x mol}^{-1}$ , d:  $1.05 \text{ g x cm}^{-3}$ , Scharlau Chemie)

- ✚ Βρωμιούχο κάλιο, KBr (MB: 119.00 g x mol<sup>-1</sup>, Merck)
- ✚ Θειόνυλοχλωρίδιο, SOCl<sub>2</sub> 97% (MB: 118.97 g x mol<sup>-1</sup>, d: 1.638 g x cm<sup>-3</sup>, Merck)
- ✚ 2, 4-διϋδροξυβενζαλδεύδη, (OH)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO 98% (MB: 138.12 g x mol<sup>-1</sup>, Merck)
- ✚ Αιθυλενοδιαμίνη, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ≥ 99% (MB: 60.10 g x mol<sup>-1</sup>, Merck)
- ✚ Μεθανόλη, CH<sub>3</sub>OH 99.8% (MB: 32.04 g x mol<sup>-1</sup>, Merck)
- ✚ Χλωροφόρμιο, CHCl<sub>3</sub> ≥ 99% (MB: 119.38 g x mol<sup>-1</sup>, d: 1.49 g x cm<sup>-3</sup>, Merck)
- ✚ Τετραϋδροφουρανίου, THF, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O ≥ 99% (MB: 72.11 g x mol<sup>-1</sup>, d: 0.889 g x cm<sup>-3</sup>, Merck)
- ✚ 4-υδροξυ-2-μερκαπτοπυριμιδίνη, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>OS ≥ 99% (MB: 128.15 g x mol<sup>-1</sup>, Merck)
- ✚ Διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H 99.8% (MB: 73.09 g x mol<sup>-1</sup>, d: 0.948 g x cm<sup>-3</sup>, Merck)
- ✚ Απιονισμένο νερό, H<sub>2</sub>O

#### **-Μικροεξοπλισμός και οργανολογία**

Τα γυαλικά, οι συσκευές και τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής παρουσιάζονται πιο κάτω:

- ✚ Πεχάμετρο (Hanna Instruments) με ηλεκτρόδιο υάλου (Sentek electrodes)
- ✚ Ποτήρια ζέσεως (1000, 250, 100 και 50) mL
- ✚ Σπάτουλες
- ✚ Ανοξείδωτο μεταλλικό πλακίδιο
- ✚ Εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού-Ion Selective Electrode ISE (SENTEK)
- ✚ Ζυγός ακριβείας δυο και τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (KERN ABS)

- ✚ Δοχεία πολυαιθυλενίου (Batch Type Adsorption Experiments) (150, 60 και 20) mL
- ✚ Μικροπιπέτες των 5 mL, (1500, 1000, 200 και 10)  $\mu$ L
- ✚ Ψυκτήρες
- ✚ Σφαιρικές φιάλες (1000, 500 και 250) mL
- ✚ Πλαστικές σύριγγες (5 και 1) mL
- ✚ Πλαστικές κυψελίδες 3 mL
- ✚ Φυγόκεντρος (Hettich EBA 3S)
- ✚ Φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.45  $\mu$ m (Sartorius Stedim Biotech GmbH)
- ✚ Μαγνητάκια
- ✚ Ογκομετρικές φιάλες (1000, 500 και 50) mL
- ✚ Ογκομετρικός κύλινδρος των 100 mL
- ✚ Στήλη κλασματικής απόσταξης
- ✚ Φούρνος
- ✚ Διηθητικό χαρτί (Whatman)
- ✚ Κόσκινα (500 και 200)  $\mu$ m
- ✚ Ξηραντήρας (CHRIST, ALPHA 1-2)
- ✚ Petri dishes
- ✚ Ψηφιακό χρονόμετρο
- ✚ Θερμαντική πλάκα με σύστημα ανάδευσης (Fisher Scientific)
- ✚ Θερμοστάτης με σύστημα ανάδευσης-Orbital Incubator (Gallenkamp)
- ✚ Θερμόμετρο υδραγύρου

- ✚ Πεχαμετρικό χαρτί
- ✚ Rotary evaporator
- ✚ Σύστημα διήθησης υπό κενό με χωνί Buchner
- ✚ Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατής ακτινοβολίας (UV-Vis recording Spectrophotometer, UV-2401 PC/ Shimadzu)
- ✚ Περιθλασίμετρο (XRD 6000 Series Shimadzu)
- ✚ Φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR Prestige-21 Shimadzu)
- ✚ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM Hitachi S-3200N) συνδεδεμένο με σύστημα ενεργειακής κατανομής ακτίνων-X (EDX Oxford INCA)
- ✚ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM Vega-TS5136LS Tescan)
- ✚ Φασματόμετρο φωτοηλεκτονίων (XPS ESCALAB 250 Xi, Thermo Fisher)
- ✚ Φασματοφωτόμετρο (FP-6300 Spectrofluorometer)
- ✚ α-φασματογράφος με ημιαγωγικό ανιχνευτή επιφανειακού φράγματος Si (Alpha Analyst Integrated Spectrometer της εταιρείας Canberra)
- ✚ Σύστημα ηλεκτροεναπόθεσης και ηλεκτρόδιο ηλεκτροεναπόθεσης
- ✚ Raman (alpha 300 confocal Raman microscope, WITec, εξοπλισμένου με iCCD camera)

### 3.1 Παρασκευή και Χημική Τροποποίηση Ινών Ενεργού Άνθρακα από *Luffa Cylindrica*

#### 3.1.1 Απανθράκωση Ινών *Luffa Cylindrica*

Το προσροφητικό υλικό το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή ήταν ίνες/σπόγγος του φυτού *Luffa Cylindrica*, που καλλιεργείται στην Κύπρο. Ο σπόγγος, απανθράκωθηκε για 1 ώρα στους 650 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (Σχήματα 3.1). Ακολούθως οι απανθρακωμένες ίνες ενεργοποιήθηκαν/οξειδώθηκαν με τη χρήση πυκνού νιτρικού οξέος, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 3.1.2 και τέλος τροποποιήθηκαν χημικά με τη χρήση υποκαταστατών, με βάση τις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφονται στα Υποκεφάλαια 3.1.3 και 3.1.4.



Σχήματα 3.1: Ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (Στα Αριστερά) και απανθράκωση ινών σε φούρνο (Στα Δεξιά)

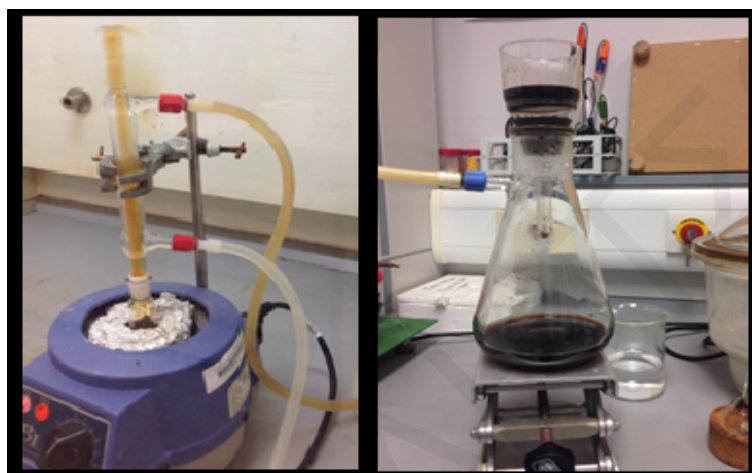
#### 3.1.2 Ενεργοποίηση/Οξείδωση Ινών *Luffa Cylindrica*

Οι ίνες *Luffa Cylindrica* υπέστησαν πειράματα ενεργοποίησης διαφορετικού βαθμού με τη χρήση νιτρικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων, για διαφορετικούς χρόνους επίδρασης του οξέος. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ενεργοποίησης των ινών για τη μετέπειτα χρήση τους στα πειράματα προσρόφησης.

Συγκεκριμένα, για τη διαδικασία της ενεργοποίησης των ινών, 0.5 g απανθρακωμένων ινών *Luffa Cylindrica* μεταφέρθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 50 ml μαζί με 10 ml (2, 4, 8 και 12 M)  $\text{HNO}_3$  για καθορισμένο χρονικό διάστημα 1, 2 είτε/και 3 ωρών. Έπειτα, το μίγμα

τοποθετήθηκε και θερμάνθηκε μέχρι βρασμού σε διάταξη reflux και μέτρια ανάδευση (Σχήμα 3.2). Η ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε σε απαγωγό λόγω παραγωγής  $\text{NO}_x$ .

Με το τέλος της ενεργοποίησης, προστέθηκε στο μίγμα αρκετή ποσότητα απιονισμένου νερού και ακολούθησε διήθηση και έκπλυση με θερμό νερό, για πιο εύκολη απομάκρυνση του οξέος, μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί) (Σχήμα 3.2). Έπειτα το στερεό ξηράνθηκε στους  $130\text{ }^\circ\text{C}$  για 24 περίπου ώρες. Τέλος, το στερεό συλλέχθηκε και υπολογίστηκε η απόδοση του προϊόντος με βάση τη μάζα του.



**Σχήματα 3.2:** Διάταξη reflux (Στα Αριστερά) και διήθηση και έκπλυση με θερμό απιονισμένο νερό (Στα Δεξιά)

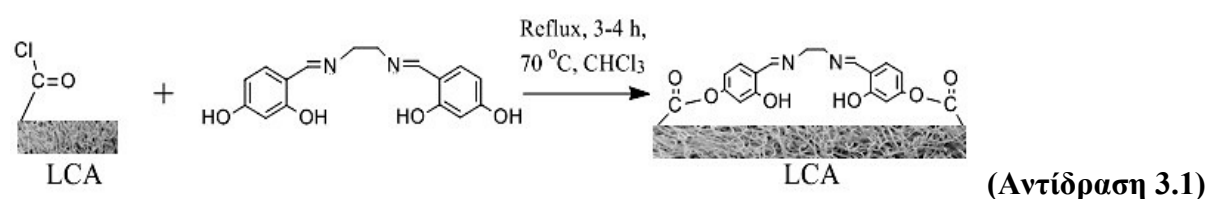
Μετά την ενεργοποίηση των ινών *Luffa cylindrica* με τη χρήση πυκνού νιτρικού οξέος, οι ίνες τροποποιήθηκαν χημικά με τη χρήση δύο υποκαταστατών (Salophen και 2-Thiouracil). Οι σχετικές πειραματικές διαδικασίες περιγράφονται στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

### 3.1.3 Χημική Τροποποίηση Ενεργοποιημένων Ινών *Luffa cylindrica* με Salophen

Στα πλαίσια αύξησης της εκλεκτικότητας του προσροφητή ως προς τα ιόντα ουρανίου, πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση του με τον υποκαταστάτη Salophen. Ο υποκαταστάτης με βάση τη βιβλιογραφία θεωρείται ότι είναι εκλεκτικός ως προς τα κατιόντα ουρανίου, των οποίων η προσρόφηση περιγράφεται σε επόμενο υποκεφάλαιο (Υποκεφάλαιο 3.4.3) (Mishra et al. 2015).



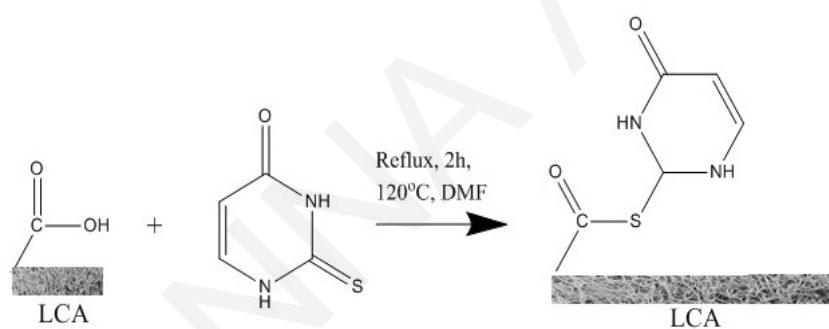
Η πειραματική πορεία για την παρασκευή της χημικά τροποποιημένης βιομάζας αποτελείται από έξι στάδια. Το πρώτο στάδιο ήταν ο καθαρισμός του θειονυλοχλωριδίου ( $\text{SOCl}_2$ ) από πιθανά προϊόντα διάσπασης (π.χ.  $\text{HSO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) και πραγματοποιήθηκε με απόσταξη για 30-40 περίπου λεπτά στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , σε ελαιόλουτρο. Το δεύτερο στάδιο ήταν η παρασκευή των ενεργοποιημένων ιών της *Luffa Cylindrica* (LCA = Luffa Carbon Activated) με τη χρήση πυκνού νιτρικού οξέος (8 M  $\text{HNO}_3$ , 3 h), όπως περιγράφηκε και σε προηγούμενο υποκεφάλαιο (**Υποκεφάλαιο 3.1.2**). Στο τρίτο στάδιο έγινε η χλωρίωση των ιών της ενεργοποιημένης βιομάζας (LCA-C(Cl)=O). Συγκεκριμένα, 0.5 g του ενεργού άνθρακα (LCA) εναιωρήθηκαν σε διάλυμα άνυδρου, καθαρού θειονυλοχλωριδίου (25 ml), σε reflux, στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$  σε ελαιόλουτρο, για 1-2 ώρες και υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αζώτου ( $\text{N}_2$ ). Εν συνεχεία, στο τέταρτο στάδιο απομονώθηκαν οι ίνες του χλωριωμένου πλέον ενεργού άνθρακα (LCA-C(Cl)=O) από το διάλυμα, μέσω απόσταξης στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , σε ελαιόλουτρο, για περίπου 30-40 λεπτά, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ( $\text{N}_2$ ). Τα προϊόντα του πρώτου και τέταρτου σταδίου μεταφέρθηκαν με προσοχή σε φούρνο κενού για να μην έλθουν σε επαφή με υγρασία. Ακολούθως, στο πέμπτο στάδιο, παρασκευάστηκε ο υποκαταστάτης Salophen μέσω της αντίδρασης της 2,4-διυδροξυβενζαλδεΐδης (2.76 g σε 25 ml Μεθανόλης) με αιθυλενοδιαμίνη (0.60 g σε 25 ml Μεθανόλης) σε reflux για 40-50 λεπτά, στους  $70\text{ }^\circ\text{C}$  σε ελαιόλουτρο. Έπειτα, το παραγόμενο Salophen ξηράνθηκε σε φούρνο για 24 ώρες, στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Τέλος, στο έκτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η εστεροποίηση για την παρασκευή του τελικού προϊόντος, LCA-Sal. Η εστεροποίηση έγινε με δύο διαφορετικές ποσότητες υποκαταστάτη Salophen, με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης ποσότητας. Αναλυτικότερα, 0.5 g χλωριωμένου ενεργού άνθρακα (LCA-C(Cl)=O) αντέδρασαν στην πρώτη περίπτωση με 0.043 g Salophen (LCA-Cl:Salophen, 0.5:1 με βάση την **Αντίδραση 3.1**) και στη δεύτερη με 1 g υποκαταστάτη (περίσσεια) σε διάλυμα χλωροφορμίου (60 ml  $\text{CHCl}_3$ ) σε reflux και υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ( $\text{N}_2$ ), στους  $70\text{ }^\circ\text{C}$  για 3-4 ώρες, σύμφωνα με την **Αντίδραση 3.1**. Ακολούθως το προϊόν διηθήθηκε υπό κενό, ξεπλύθηκε με λίγη ποσότητα τετραϋδροφουρανίου (THF) και χλωροφορμίου ( $\text{CHCl}_3$ ) και ξηράνθηκε. Το χρώμα των παραγόμενων ιών ήταν μαύρο στον πρώτο κύκλο πειραμάτων, ενώ στο δεύτερο ήταν πρασινωπό.



### 3.1.4 Χημική Τροποποίηση Ενεργοποιημένων Ινών *Luffa Cylindrica* με 2-Thiouracil

Μετά την οξείδωση των ινών *Luffa Cylindrica* με νιτρικό οξύ, οι ίνες τροποποιήθηκαν χημικά με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil σύμφωνα με την **Αντίδραση 3.2**. Σκοπός της εν λόγω χημικής τροποποίησης των ινών ήταν η αύξηση της εκλεκτικότητας τους ως προς τα δισθενή ιόντα χαλκού.

Για την παρασκευή των χημικά τροποποιημένων ινών, 0.53 g ενεργοποιημένων με οξύ ινών LCA (Activated Luffa Carbon, 8M HNO<sub>3</sub>, 3h) ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό, στους 200 °C για 1 ώρα. Ακολούθως, 0.3871 g υποκαταστάτη 2-Thiouracil (Tu) διαλυτοποιήθηκαν σε 20 ml άνυδρου DMF (Dimethylformamide), υπό συνεχή ανάδευση και θέρμανση. Το μίγμα LCA και Tu-DMF θερμάνθηκε στους 120 °C για 2 ώρες σε ελαιόλουτρο με συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας, σε reflux. Στη συνέχεια εξατμίστηκε ο διαλύτης με απόσταξη στους 170 °C με κενό και το προϊόν εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό. Ακολούθησε η απομάκρυνση του νερού και του DMF που απέμεινε, με rotary evaporator στους 80 °C. Τέλος οι ίνες ξηράθηκαν στους 180 °C, υπό κενό, για τη διάρκεια 2 ωρών και λήφθηκε το τελικό προϊόν.



(Αντίδραση 3.2)

## 3.2 Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

### 3.2.1 Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις

Οι οξεοβασικές τιτλομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα υπό μελέτη στερεά δείγματα με σκοπό τον προσδιορισμό των οξεοβασικών τους ιδιοτήτων και του αριθμού των καρβοξυλικών ομάδων ανά g ενεργού άνθρακα. Τα πειράματα εκτελέστηκαν τόσο πριν την ενεργοποίηση, όσο και μετά από διαφορετικό βαθμό ενεργοποίησης των ινών με νιτρικό οξύ (2, 4, 8 και 12 M HNO<sub>3</sub> για 1, 2 ή/και 3 ώρες).

Η διαδικασία που έλαβε χώρα ήταν η ακόλουθη: αρχικά, προστέθηκε ποσότητα ίση με  $m = 0.05$  g στερεού δείγματος σε ποτήρι ζέσεως το οποίο περιείχε  $V = 20$  mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, το διάλυμα τέθηκε υπό συνεχή ανάδευση και στο ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε ένα πεχάμετρο ούτως ώστε να πραγματοποιείται συνεχής μέτρηση και καταγραφή των τιμών του pH. Έπειτα, σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα γινόταν προσθήκη συγκεκριμένων ποσοτήτων υδροξειδίου του νατρίου (0.1 M NaOH) και καταγραφόταν η τιμή του pH μέχρι αυτή να φτάσει περίπου στο 12.

Με την ολοκλήρωση των μετρήσεων αυτών, παρασκευάστηκε για ακόμη μία φορά το ίδιο διάλυμα νερού και στερεού, το οποίο τέθηκε όπως και προηγουμένως υπό συνεχή ανάδευση και σε αυτό εφαρμόστηκε ένα πεχάμετρο για συνεχή μέτρηση και καταγραφή των τιμών pH. Στη συνέχεια, σε καθορισμένα πάλι χρονικά διαστήματα, γινόταν προσθήκη υδροχλωρικού οξέος (0.1 M HCl) και καταγραφόταν το pH έως ότου η τιμή του φτάσει περίπου στο 2. Τέλος, πραγματοποιήθηκε και οξεοβασική τιτλομέτρηση απιονισμένου νερού, χωρίς την προσθήκη στερεού δείγματος και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τις προηγούμενες δύο τιτλομετρήσεις. Η τελευταία τιτλομέτρηση διεξήχθη για σκοπούς σύγκρισης.

### 3.2.2 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

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

Για την ταυτοποίηση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων των υπό μελέτη στερεών δειγμάτων έγινε χρήση της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD).

Για την καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD 6000 Series Shimadzu) με χαρακτηριστική πηγή ακτινοβολίας Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å), τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Επιπρόσθετα, η περιοχή στην οποία μελετήθηκε η δομή των στερεών δειγμάτων ήταν ίση με  $[2\theta = (10 - 80)^\circ]$  και η ταχύτητα σάρωσης ίση με  $2^\circ/\text{min}$ . Η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε ήταν η εξής: αρχικά τα στερεά δείγματα κονιοποιήθηκαν έτσι ώστε να αποκτήσουν μέγεθος κόκκων μικρότερο από 200 mesh και έπειτα, τοποθετήθηκαν σε ειδικό δισκίο από αλουμίνιο. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η ανάλυσή τους με τη χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων-X και για την

ταυτοποίηση των στερεών φάσεων, χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων του λογισμικού του οργάνου.

### **3.2.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)**

Για την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών δειγμάτων εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR Prestige-21 Shimadzu). Τα φάσματα FTIR συλλέχθηκαν με ρυθμό 1 σάρωση/sec και διακριτική ικανότητα  $1 \text{ cm}^{-1}$ , στην περιοχή συχνοτήτων  $(400-4000) \text{ cm}^{-1}$ . Η ποιότητα του φάσματος FTIR εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της ουσίας που εξετάζουμε (απουσία υγρασίας, καθαρότητα κλπ.) και από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος. Εφόσον, λοιπόν, οι υπό μελέτη ουσίες είναι στερεές, ακολουθήθηκε η μέθοδος της παρασκευής δισκίου KBr, το οποίο είναι διαπερατό στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Τα δισκία παρασκευάστηκαν με ανάμειξη περίπου  $m = 10 \text{ mg}$  ξηρής σκόνης KBr με  $m = (1-2) \text{ mg}$  στερεού δείγματος και στη συνέχεια ανακατεύτηκαν πολύ καλά με τη βοήθεια γουδιού. Το μίγμα συμπιέστηκε για 1-2 λεπτά υπό υψηλή πίεση (περίπου  $p = 6-7 \text{ atm}$ ) ούτως ώστε να σχηματιστεί ένα λεπτό και διαφανές δισκίο. Το σχηματιζόμενο δισκίο μεταφέρθηκε προσεκτικά σε ειδική κυψελίδα του φασματογράφου. Επιπλέον, πριν από την κάθε μέτρηση, λαμβανόταν το υπόστρωμα (background) που χαρακτηριζόταν από απορροφήσεις του νερού, εξαιτίας της υγρασίας και του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

### **3.2.2.3 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)**

Η φασματοσκοπία XPS πραγματοποιήθηκε σε όργανο ESCALAB 250 Xi, Thermo Fisher, East Grinstead, Uk στα πλαίσια χαρακτηρισμού της επιφάνειας (μέχρι ενός βάθους nm) του προσροφητή πριν καθώς και μετά την προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων. Για τη διέγερση χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική ακτινοβολία Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ). Τα φάσματα ευρείας σάρωσης μετρήθηκαν με ακτινοβολία 100 eV, ενώ τα λεπτομερή φάσματα για C 1s, O 1s και N 1s με ακτινοβολία των 10 eV. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων

αναφέρονται στο C 1s του sp<sup>2</sup> άνθρακα στα 284.3 eV. Καθώς, η ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού Advantage (version 5.952).

#### 3.2.2.4 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί μια φασματοσκοπική τεχνική μέσω της οποίας είναι δυνατή η παρατήρηση χαρακτηριστικών κορυφών δόνησης και περιστροφής ενός μορίου σε ένα σύστημα. Η φασματοσκοπία Raman εφαρμόζεται συνήθως στη χημεία και βιολογία για λήψη δομικού δακτυλικού αποτυπώματος ενός μορίου μέσω του οποίου γίνεται δυνατή η ταυτοποίησή του. Συγκρίνοντας την τεχνική αυτή με τη φασματοσκοπία FTIR, ένα σημαντικό πλεονέκτημα το οποίο εξάγεται είναι ότι τα φάσματα Raman παρουσιάζουν λιγότερες κορυφές από τα φάσματα υπέρυθρου, επομένως η αλληλεπικάλυψη των κορυφών είναι μειωμένη και η παρουσία υγρασίας δεν παρεμποδίζει τη μέτρηση.

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έγινε χρήση της φασματοσκοπίας Raman για χαρακτηρισμό των ενεργοποιημένων με νιτρικό οξύ ινών *Luffa Cylindrica* (LCA), των χημικά τροποποιημένων ινών με τον υποκαταστάτη Salophen (LCA-Salophen) και των χημικά τροποποιημένων ινών έπειτα από προσρόφιση κατιόντων ουρανιλίου (LCA-Sal-U) για διερεύνηση των λειτουργικών ομάδων στις οποίες δεσμεύεται το μεταλλοϊόν.

Γενικότερα, η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο σκεδασμό φωτός, έπειτα από διέγερση του δείγματος με χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (laser). Στην προκειμένη περίπτωση, τα υπό μελέτη φάσματα μετρήθηκαν με τη χρήση alpha 300 confocal Raman microscope, WITec, εξοπλισμένου με iCCD camera. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν  $\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$  και η φασματική ανάλυση του φασματογράφου ίση με  $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ . Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Potsdam στη Γερμανία.

#### 3.2.2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Ενεργειακής Κατανομής Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM και Energy Dispersive X-rays, SEM-EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας του βιοπροσροφητή, μέσω της λήψης 3D μαυρόασπρων εικόνων, μεγάλης διακριτικής

ικανότητας. Η τεχνική εφαρμόστηκε για χαρακτηρισμό των ενεργοποιημένων με νιτρικό οξύ ινών βιοάνθρακα του φυτού *Luffa Cylindrica*, (LCA). Για χαρακτηρισμό της σύστασης του βιοπροσροφητή χρησιμοποιήθηκε και δεύτερος ανιχνευτής, EDX, μέσω του οποίου προσδιορίστηκε η κατανομή του σαμαρίου, στην επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού. Επομένως, η τεχνική SEM-EDX εφαρμόστηκε για χαρακτηρισμό ενδεικτικού δείγματος του ενεργοποιημένου στερεού LCA έπειτα από την προσρόφηση κατιόντων σαμαρίου.

### 3.2.2.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού (Fluorescence Spectroscopy)

Στα πλαίσια αύξησης της εκλεκτικότητας των ινών *Luffa Cylindrica*, όπως αναφέρεται στο **Υποκεφάλαιο 3.1.3**, πραγματοποιήθηκαν πειράματα χημικής τροποποίησης των ινών με τον υποκαταστάτη Salorphen. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε δύο κύκλους, στον πρώτο οι αναλογίες των αντιδρώντων ήταν με βάση τη σχετική αντίδραση, καθώς στο δεύτερο έγινε χρήση περίσσειας υποκαταστάτη. Επομένως, για σκοπούς επιβεβαίωσης της συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη Salorphen με το ουρανύλιο στο διάλυμα των δειγμάτων, καθώς και για σύγκριση του βαθμού της εν λόγω συμπλοκοποίησης μεταξύ των δύο κύκλων πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φθορισμού. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε όργανο FP-6300 Spectrofluorometer, υπό τις συνθήκες που φαίνονται στον ακόλουθο

#### Πίνακα 3.1:

**Πίνακας 3.1:** Παράμετροι πειραμάτων φθορισμού.

λ <sub>διέγερσης</sub>	280 nm
Εύρος Ζώνης Εκπομπής	±10
Εύρος Ζώνης Διέγερσης	±5
Εύρος Εκπομπής	340-700 nm
Φίλτρο	305 nm
Μηδενισμός	700 nm

Τα πειράματα φθορισμού διεξήχθησαν για τα δείγματα ουρανίου από τους δύο κύκλους πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση ουρανίου  $3 \times 10^{-3}$  M και pH = 5.5. Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για διάλυμα νιτρικού ουρανυλίου  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 10^{-4}$  M και 0.01 g Salorphen διαλυτοποιημένο σε 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ , pH = 5.5. Τα πειραματικά

δεδομένα τα οποία λήφθηκαν παρουσιάζονται στα **Σχήματα 4.43** και **4.44**, στο **Υποκεφάλαιο 4.2.2.1**.

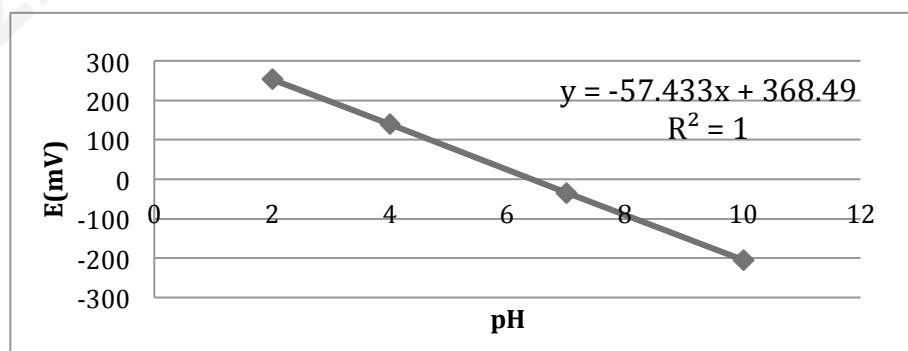
### 3.3 Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις

Για τη μέτρηση του pH κατά τις πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, ήταν απαραίτητη η εφαρμογή ποτενσιομετρικών μετρήσεων. Ως εκ τούτου, η μέτρηση του pH των υπό μελέτη διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση ποτενσιομετρίας ηλεκτροδίων υάλου, που παρουσιάζουν ικανοποιητική ακρίβεια και καλύπτουν σχεδόν τη συνολική περιοχή τιμών pH.

#### 3.3.1 Βαθμονόμηση Πεχαμέτρου

Η διαδικασία της βαθμονόμησης του πεχαμέτρου επαναλαμβάνονταν κάθε φορά πριν από τη χρήση του για την λήψη πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων, αλλά και για την αναγκαία αντιστοίχιση των δυναμικών (mV) που λαμβάνονταν από το όργανο αυτό με τις τιμές pH. Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, για τη βαθμονόμηση του πεχαμέτρου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα (buffer solutions) για τιμές pH ίσες με 2, 4, 7 και 10, για τις οποίες λαμβάνονταν τα αντίστοιχα δυναμικά από την πεχαμετρική διάταξη (**Πίνακας 8.1** του **Παραρτήματος**).

Οι τιμές pH που αντιστοιχούσαν στα δυναμικά των πρότυπων αυτών διαλυμάτων, χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του πεχαμέτρου. Στο **Σχήμα 3.3**, αναπαρίσταται μια χαρακτηριστική καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου:



**Σχήμα 3.3:** Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου

### 3.4 Πειράματα Προσρόφησης

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων U(VI), Sm(III) και Th(IV) στα υπό μελέτη διαλύματα πραγματοποιήθηκε φωτομετρικά με τη χρήση φασματοφωτομέτρου (UV-2401) της εταιρείας Shimadzu. Καθώς, ο εν λόγω προσδιορισμός για τα ιόντα Cu(II) έγινε ποτενσιομετρικά με τη χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου χαλκού, συνδεδεμένου σε ποτενσιόμετρο.

#### 3.4.1 Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου

Προτού γίνει ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ιόντων [U(VI), Sm(III) και Th(IV)] στα υπό μελέτη διαλύματα, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του συστήματος  $M^{z+}$ -Arz(III) με τη χρήση γνωστών συγκεντρώσεων του μεταλλοϊόντος. Σκοπός των βαθμονομήσεων ήταν ο προσδιορισμός του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου, ο οποίος εξάγεται βάσει του νόμου Beer-Lambert (**Εξίσωση 3.1**):

$$A = \epsilon_{\lambda} \times C \times d \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

Όπου,

A: απορρόφηση

$\epsilon_{\lambda}$ : συντελεστής μοριακής απόσβεσης ( $L^{-1} \times mol \times cm^{-1}$ )

C: συγκέντρωση της προς ανάλυση χημικής ουσίας ( $mol \times L^{-1}$ )

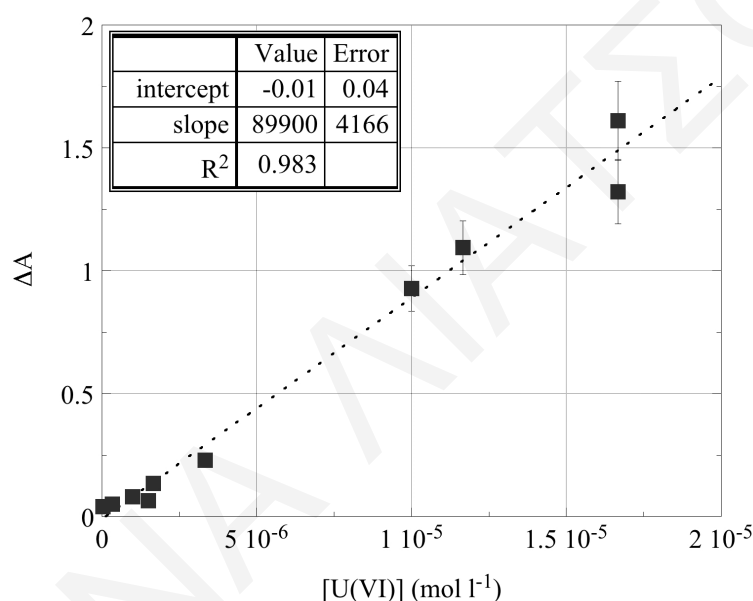
d: πάχος της κυψελίδας (cm), στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε  $d = 1 \text{ cm}$

Με τη χρήση της εξίσωσης που περιγράφει το νόμο Beer-Lambert και συγκεκριμένα μέσα από την κλίση του γραφήματος απορρόφησης προς τη συγκέντρωση,  $A = f(C)$ , μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου. Συνεπώς, παρασκευάζοντας διαλύματα μεταλλοϊόντος γνωστής συγκέντρωσης και μετρώντας τα φωτομετρικά, με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III), σε μήκος κύματος  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , είναι εφικτός ο προσδιορισμός του  $\epsilon_{\lambda}$  του συμπλόκου.

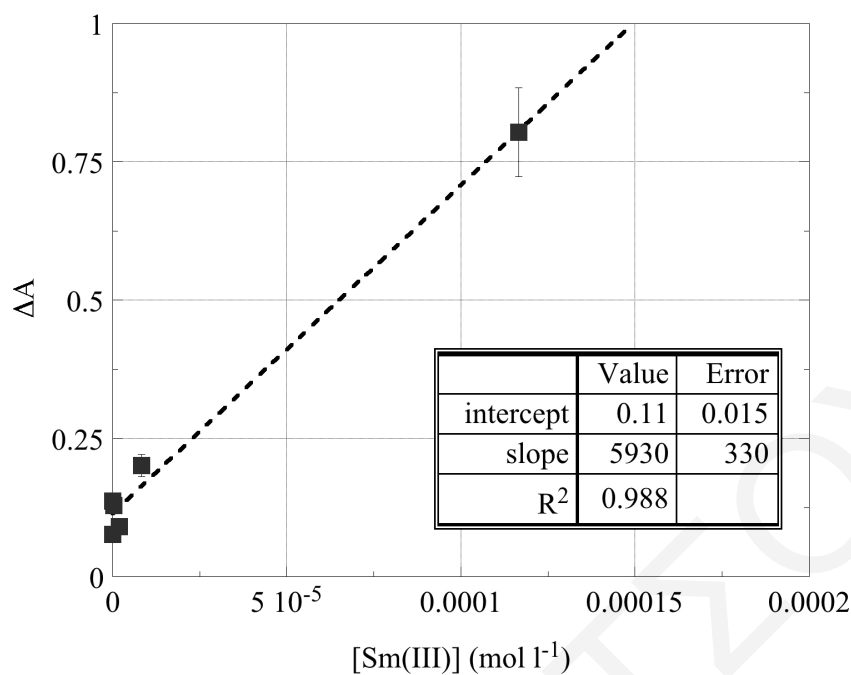
**Διαδικασία βαθμονόμησης:** Με τη χρήση διαλυμάτων  $NaClO_4$  0.1 M έγιναν αραιώσεις των πρότυπων διαλυμάτων U(VI), Sm(III) και Th(IV)  $10^{-3} \text{ M}$  και έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα U(VI), Sm(III) και Th(IV) με συγκεντρώσεις ( $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-6}$ ) M. Ακολούθως, τα αραιωμένα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, αναμίχθηκαν με περίσσεια της



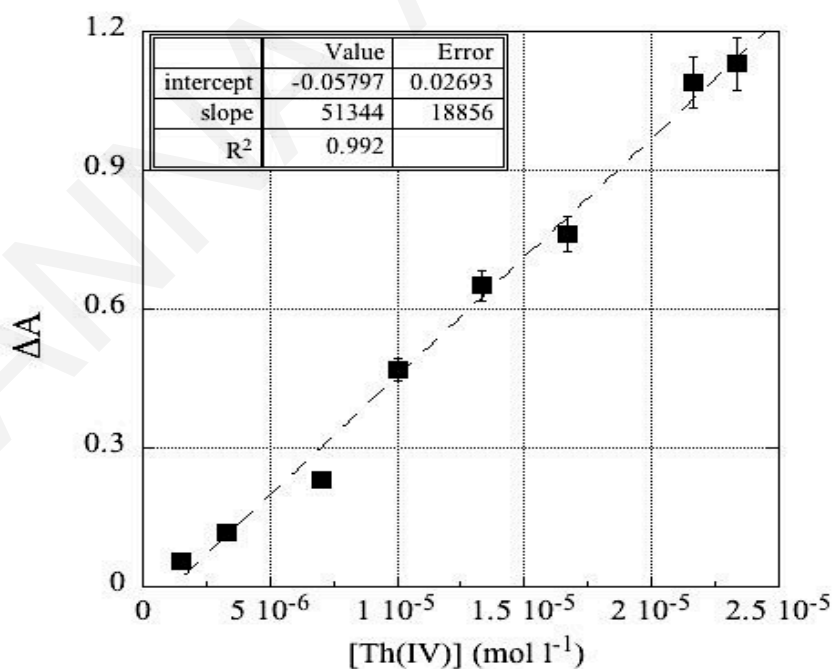
χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III), με στόχο την ελαχιστοποίηση του πιθανού σφάλματος από μερική συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος με τη χρωμοφόρα ένωση. Από τις απόλυτες τιμές της απορρόφησης για το κάθε μίγμα συμπλόκου  $M^{Z+}$ -Arz(III), στα 650 nm, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης. Στα **Σχήματα 3.4, 3.5** και **3.6**, δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης των συμπλόκων U(VI), Sm(III) και Th(IV)-Arsenazo(III), καθώς τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους **Πίνακες 8.2, 8.3** και **8.4** του **Παραρτήματος**. Σύμφωνα με τις καμπύλες βαθμονόμησης οι  $\epsilon_{(650)} \text{ U(VI)-Arz(III)}$ ,  $\epsilon_{(650)} \text{ Sm(III)-Arz(III)}$  και  $\epsilon_{\text{Th(IV)-Arz(III)}}$  ισούνται με  $(89900 \pm 4166)$ ,  $(5930 \pm 330)$  και  $(51344 \pm 18856) \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.4:** Καμπύλη βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου U(VI)-Arsenazo(III)



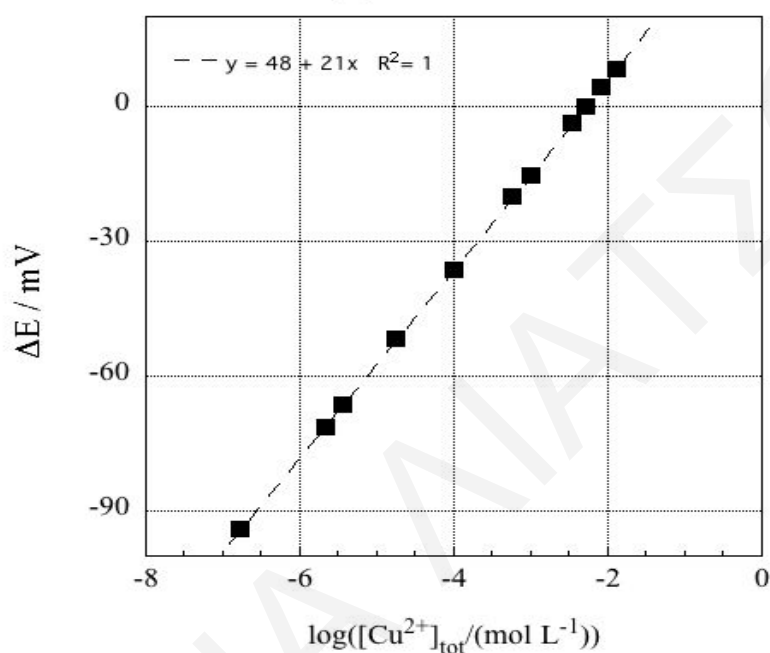
**Σχήμα 3.5:** Καμπύλη βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Sm(III)-Arsenazo(III)



**Σχήμα 3.6:** Καμπύλη βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Th(IV)-Arsenazo(III)

### 3.4.2 Βαθμονόμηση Εκλεκτικού Ηλεκτροδίου Χαλκού

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των ιόντων [Cu(II)] στα υπό μελέτη διαλύματα, πραγματοποιήθηκε μετά από βαθμονόμηση του συστήματος με τη χρήση γνωστών συγκεντρώσεων του μεταλλοϊόντος. Μια ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο **Σχήμα 3.7**. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.5** του **Παράρτηματος**.



**Σχήμα 3.7:** Καμπύλη βαθμονόμησης ηλεκτροδίου Cu(II)

Η καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου περιγράφεται από τη γενική εξίσωση Nernst, σύμφωνα με τις **Εξισώσεις 3.2, 3.3 και 3.4**:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu(II)}] \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

$$E = \text{intercept} - \text{slope} \times \log [\text{Cu(II)}] \quad (\text{Εξίσωση 3.3})$$

$$E = 48 - 21x \log [\text{Cu(II)}] \quad (\text{Εξίσωση 3.4})$$

### 3.4.3 Επίδραση Διάφορων Φυσικοχημικών Παραμέτρων στην Προσρόφηση Μεταλλοϊόντων U(VI), Sm(III), Th(IV) και Cu(II) σε Ενεργοποιημένες Ύνες *Luffa Cylindrica*

Η εκτέλεση όλων των πειραμάτων προσρόφησης έλαβε χώρα σε υδατικά διαλύματα υπό κανονικές-ατμοσφαιρικές συνθήκες [ $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.5}$  atm,  $T = (25 \pm 2)$  °C]. Επίσης πειράματα διεξήχθησαν στους 30, 40, 50, 60 και 70 °C. Η ρύθμιση της ιοντικής ισχύος ( $I = 1.0, 0.1, 0.01$  και  $0.0001$  M) πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη ένυδρου υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων U(VI), Sm(III) και Th(IV) γινόταν φασματοφωτομετρικά, με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III). Για το σκοπό αυτό, λαμβανόταν καθορισμένος όγκος φιλτραρισμένου δείγματος (φίλτρο 0.45  $\mu\text{m}$  Millex, τύπου GV) από τα υπό μελέτη διαλύματα και από το Arsenazo(III) ούτως ώστε ο συνολικός όγκος που θα μεταφερόταν στη φωτομετρική κυψελίδα να είναι ίσος με 3 mL. Από την απορρόφηση των αγνώστων δειγμάτων και γνωρίζοντας το συντελεστής μοριακής απόσβεσης και τη διάμετρο της κυψελίδας, ήταν εφικτός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων στην κυψελίδα του δείγματος με χρήση του νόμου Beer-Lambert (Εξίσωση 3.1). Έπειτα με χρήση του νόμου της αραίωσης υπολογιζόταν η συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων στο διάλυμα του δείγματος.

Για τα ιόντα Cu(II) ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γινόταν ποτενσιομετρικά με χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου χαλκού. Συγκεκριμένα, γινόταν προσδιορισμός του δυναμικού και από τη σχετική καμπύλη βαθμονόμησης (Εξίσωση 3.4) ήταν εφικτός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα του δείγματος.

Επίσης, με χρήση της εξίσωσης που ακολουθεί (Εξίσωση 3.5), και γνωρίζοντας την αρχική συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων  $[\text{U(VI)}]_0$ ,  $[\text{Sm(III)}]_0$ ,  $[\text{Th(IV)}]_0$  και  $[\text{Cu(II)}]_0$  στο δείγμα, ήταν εφικτός ο υπολογισμός της προσροφούμενης συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων.

$$C_{\text{ads}} = C_{\text{tot}} - C_{\text{eq}} \quad (\text{Εξίσωση 3.5})$$

Όπου,

$C_{\text{ads}}$ : η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος που προσροφήθηκε (mol/L)

$C_{\text{tot}}$ : η αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο δείγμα (mol/L)

$C_{eq}$ : η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα/υδατική φάση (mol/L)

Διεξήχθησαν πέντε και ένας διαφορετικοί τύποι πειραμάτων για τις επιφάνειες LCA και LCA-Ligand (Ligand = Salophen και 2-Thiouracil), αντίστοιχα. Στα πειράματα αυτά, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση, όπως του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, της ιοντικής ισχύος, του χρόνου επαφής μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητικού υλικού και της θερμοκρασίας. Σε κάθε τύπο πειράματος που διεξαγόταν, μεταβαλλόταν η υπό μελέτη παράμετρος και οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμεναν σταθερές. Αναλόγως με το κάθε πείραμα και για σκοπούς επαναληψιμότητας, ορισμένα από τα πειράματα εκτελέστηκαν περισσότερο από δύο φορές.

Σε όλα τα πειράματα προσρόφησης που εκτελέστηκαν, ο όγκος των διαλυμάτων ήταν ίσος με  $V = 30$  mL και η ποσότητα του στερεού υποστρώματος ίση με  $m = 0.01$  g. Τα πειράματα έγιναν σε δοχεία πολυαιθυλενίου και οι συγκεντρώσεις του μεταλλοϊόντος κυμαίνονταν στα  $(10^{-5}-9 \times 10^{-3})$  M.

Ακολουθεί αναλυτικότερη περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών προσρόφησης που εκτελέστηκαν για τη μελέτη της επίδρασης των προαναφερθέντων φυσικοχημικών παραμέτρων.

### 3.4.3.1 Επίδραση pH

Η μελέτη της επίδρασης του pH στη σχετική απόδοση της προσρόφησης του προσροφητικού υλικού (LCA) πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής του pH στα υπό μελέτη δείγματα. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 30 mL, μάζας προσροφητικού υλικού 0.01 g, ιοντικής ισχύος 0.1 M και αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος  $[U(VI), Sm(III), Th(IV) \text{ και } Cu(II)] = 5 \times 10^{-4}$  M. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν για 24 ώρες σε θερμοκρασία  $(25 \pm 2)$  °C και έπειτα ακολούθησε μέτρηση του pH των διαλυμάτων, το οποίο είχε αυτορυθμιστεί περίπου στο 3. Κατόπιν, έγινε ρύθμιση του pH με τη χρήση οξέος ( $HClO_4$ ) ή/και βάσης ( $NaOH$ ) στο κάθε δείγμα, ούτως ώστε να μελετηθεί το εύρος τιμών pH 1.5-9 για το U(VI), Sm(III) και Cu(II), καθώς για το Th(IV) μελετήθηκε το εύρος τιμών pH 0.9-4.1. Για σκοπούς αποκατάστασης της ισορροπίας, το σύστημα υγρού-στερεού παρέμενε κλειστό και αναδευόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα στους  $(25 \pm 2)$  °C για 24 ώρες.

Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη μέτρηση της τιμής pH και της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος μέσα από εφαρμογή της φασματοσκοπίας UV-Vis με χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III) για τα τρία μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Th(IV) και με ποτενσιομετρικές μετρήσεις για τα ιόντα Cu(II) (**Υποκεφάλαιο 3.4.3**).

#### 3.4.3.2 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, (I)

Για τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 30 mL, μάζας προσροφητικού υλικού 0.01 g και αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος [U(VI), Sm(III), Th(IV) και Cu(II)] =  $5 \times 10^{-4}$  M. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τιμές pH 3 και 5.5 για τα τρία μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Cu(II) και pH 3 για το Th(IV), και τιμές ιοντικής ισχύος ίσες με (0.001, 0.01, 0.1, 0.5, 0.7 και 1) M. Η ρύθμιση της ιοντικής ισχύος γινόταν με προσθήκη ένυδρου υπερχλωρικού νατρίου ( $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), στα υπό μελέτη διαλύματα. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν για 24 ώρες σε θερμοκρασία ( $25 \pm 2$ ) °C και έπειτα ακολούθησε μέτρηση του pH των διαλυμάτων, το οποίο είχε αυτορυθμιστεί περίπου στο 3. Εν συνεχεία, έγινε ρύθμιση στα μισά δείγματα των μεταλλοϊόντων U(VI), Sm(III) και Cu(II), στη βέλτιστη τιμή pH (5.5) με τη χρήση βάσης (NaOH) ή/και οξέος ( $\text{HClO}_4$ ). Το σύστημα υγρού-στερεού παρέμενε κλειστό και αναδεύονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα στους ( $25 \pm 2$ ) °C για 24 ώρες.

Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη μέτρηση της τιμής pH και της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III) για τα τρία μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Th(IV), και ποτενσιομετρικά για τα ιόντα Cu(II) (**Υποκεφάλαιο 3.4.3**).

#### 3.4.3.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, $[M^{n+}]_0$

Για μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων U(VI), Sm(III), Th(IV) και Cu(II) στην προσροφητική ικανότητα των ενεργοποιημένων με 8 M  $\text{HNO}_3$  για 3 h, ινών της βιομάζας (LCA) πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με μεταβαλλόμενη τη συγκέντρωση των μεταλλοϊόντων στα υπο μελέτη δείγματα. Οι υπόλοιπες παράμετροι των πειραμάτων παρέμεναν σταθερές, με τη μάζα του προσροφητή να

είναι ίση με 0.01 g, το συνολικό όγκο του διαλύματος 30 mL, την ιοντική ισχύ 0.1 M και το pH 3 στα 9 δείγματα και 5.5 στα υπόλοιπα 9, για τα τρία μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Cu(II) και όλα τα δείγματα σε pH 3 για το Th(IV). Η θερμοκρασία ( $25 \pm 2$  °C) και η πίεση (κανονική ατμοσφαιρική, 100 kPa) ήταν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μεταλλοϊόντων οι οποίες μελετήθηκαν ήταν οι εξής: ( $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $7 \times 10^{-3}$  και  $9 \times 10^{-3}$ ) M για το U(VI), Sm(III) και Cu(II). Σε pH = 3 εξετάστηκε και η αρχική συγκέντρωση  $2.5 \times 10^{-4}$  M για το ουράνιο. Καθώς, για το Th(IV) μελετήθηκαν οι αρχικές συγκεντρώσεις: ( $1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$  και  $5 \times 10^{-3}$ ) M. Τα διαλύματα παρασκευάζονταν και αναδεύονταν για 24 ώρες υπό τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν ( $25 \pm 2$  °C και 100 kPa) με αποτέλεσμα να αυτορυθμίζεται η τιμή του pH γύρω στο 3. Κατόπιν, πραγματοποιείτο ρύθμιση του pH στη βέλτιστη τιμή, περίπου 5.5, στα μισά δείγματα ούτως ώστε να μελετηθούν και οι δύο περιοχές του pH. Η ρύθμιση του pH γινόταν για τα μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Cu(II).

Η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων με βάση την πιο πάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα χημικά τροποποιημένα στερεά, LCA-Sal και LCA-Tu μετά από προσρόφηση ιόντων U(VI) και Cu(II), αντίστοιχα.

#### 3.4.3.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής, (t), Μεταξύ Μετάλλου και Προσροφητικού Υλικού

Για μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στο βαθμό προσρόφησης καθώς και για την εύρεση του βέλτιστου χρόνου μελετήθηκε ο ρυθμός της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος. Έτσι, παρασκευάστηκαν δύο πανομοιότυπα διαλύματα συνολικού όγκου  $V = 100$  mL, αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος  $5 \times 10^{-4}$  M, μάζα προσροφητικού υλικού 0.033 g και τιμή pH 3 και 5.5, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των ιόντων Th(IV) μελετήθηκε μόνο η τιμή pH 3. Η ρύθμιση του pH γινόταν με τη χρήση βάσης (NaOH) ή/και οξέος (HClO<sub>4</sub>).

Έπειτα από την προσθήκη του στερεού δείγματος στα υπό μελέτη διαλύματα, με τη χρήση σύριγγας λαμβανόταν δείγμα σε τακτά χρονικά διαστήματα, από ένα λεπτό έως και μια ημέρα. Για την καλύτερη ακρίβεια των πειραμάτων ο χρόνος μετρήθηκε με τη χρήση ψηφιακού χρονομέτρου. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές μετρήσεις για τα μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Th(IV), και ποτενσιομετρικές μετρήσεις για το Cu(II) (Υποκεφάλαιο 3.4.3).

### 3.4.3.5 Επίδραση Μάζας Προσροφητή, (m)

Η μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στη σχετική απόδοση της προσρόφησης του προσροφητικού υλικού (LCA) πραγματοποιήθηκε με πειράματα μεταβολής της μάζας των ενεργοποιημένων ιών της *Luffa Cylindrica*. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου 30 mL, συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος ίσης με  $5 \times 10^{-4}$  M και μάζας προσροφητή ίσης με (0.005, 0.007, 0.009, 0.01, 0.03 και 0.05) g. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν και αναδεύθηκαν για 24 ώρες υπό τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν ( $25 \pm 2$  °C και 100 kPa) με αποτέλεσμα να αυτορυθμίζεται η τιμή του pH γύρω στο 3. Κατόπιν, έγινε ρύθμιση στα μισά δείγματα των μεταλλοϊόντων U(VI), Sm(III) και Cu(II), στη βέλτιστη τιμή pH (5.5) με τη χρήση βάσης (NaOH) ή/και οξέος (HClO<sub>4</sub>). Το σύστημα υγρού-στερεού παρέμενε κλειστό και αναδευόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα στους ( $25 \pm 2$ ) °C για 24 ώρες.

Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη μέτρηση της τιμής pH και της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος με φασματοσκοπία UV-Vis και χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III) για τα τρία μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Th(IV), και με ποτενσιομετρικές μετρήσεις για τα ιόντα Cu(II) (Υποκεφάλαιο 3.4.3).

### 3.4.3.6 Επίδραση Θερμοκρασίας, (T)

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος έλαβε χώρα μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία στην οποία θα διεξαγόταν το πείραμα. Συγκεκριμένα, σε δοχεία πολυαιθυλενίου, παρασκευάστηκαν διαλύματα συνολικού όγκου ίσου με  $V = 30$  mL, ιοντικής ισχύος  $I = 0.1$  M, συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος  $5 \times 10^{-4}$  M και μάζας προσροφητή 0.01 g. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τιμές pH 3 και 5.5 για τα μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Cu(II) και μόνο σε pH 3 για το Th(IV).

Τα υπό μελέτη διαλύματα τοποθετούνταν σε θερμοστατημένο και ανακινούμενο θάλαμο για μία μέρα σε καθορισμένη θερμοκρασία και υπό συνεχή ανακίνηση. Οι θερμοκρασίες οι οποίες εξετάστηκαν ήταν οι εξής:  $T = (30, 40, 50, 60$  και  $70)$  °C. Για κάθε διαφορετική θερμοκρασία τα διαλύματα παρασκευάζονταν από την αρχή, έτσι ώστε να επικρατούν οι ίδιες συνθήκες σε όλα τα υπό μελέτη διαλύματα. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη λήψη των τελικών τιμών του pH και τη διεξαγωγή μετρήσεων της συγκέντρωσης του



μεταλλοϊόντος (**Υποκεφάλαιο 3.4.3**).

Με τη μελέτη αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών σταθερών της προσρόφησης.

#### **3.4.4 Πειράματα Ανταγωνιστικής Προσρόφησης U(VI)-Cu(II) σε Οξειδωμένες και Χημικά Τροποποιημένες με 2-Thiouracil Ίνες *Luffa Cylindrica***

Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των εξασθενών ιόντων ουρανίου και των δισθενών ιόντων χαλκού. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ενεργοποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* (8 M HNO<sub>3</sub> για 3 h, LCA), καθώς και σε χημικά τροποποιημένες ίνες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil, (LCA-Tu).

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν 14 δείγματα (7 με προσροφητή LCA και 7 με LCA-Tu) με μάζα προσροφητή ίση με 0.01 g, συνολικό όγκο διαλύματος 30 mL, ιοντική ισχύ 0.1 M (με χρήση [NaClO<sub>4</sub>] = 0.1 M) και αρχική συγκέντρωση Cu(II) ίση με 5x10<sup>-3</sup> M. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν και αναδεύθηκαν για 24 ώρες (25 ± 2 °C και 100 kPa). Κατόπιν, έγινε ρύθμιση της τιμής pH στο 3 με τη χρήση οξέος (0.01 και 0.1 M HClO<sub>4</sub>). Το σύστημα υγρού-στερεού παρέμενε κλειστό και αναδεύονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα στους (25 ± 2) °C για 24 ώρες. Την τρίτη μέρα γινόταν προσθήκη καθορισμένου όγκου U(VI), έτσι ώστε η συγκέντρωση ουρανίου στα δείγματα LCA και LCA-Tu να είναι ίση με: (4.98x10<sup>-4</sup>, 9.90x10<sup>-4</sup>, 2.91x10<sup>-3</sup>, 4.76x10<sup>-3</sup>, 6.54x10<sup>-3</sup>, 8.26x10<sup>-3</sup> και 9.09x10<sup>-3</sup>) M. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη μέτρηση της τιμής pH και της συγκέντρωσης χαλκού με ποτενσιομετρικές μετρήσεις (**Υποκεφάλαιο 3.4.3**).

Επιπλέον, για προσδιορισμό της προσροφημένης συγκέντρωσης ουρανίου στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με α-φασματοσκοπία (Alpha Analyst Integrated Spectrometer της εταιρείας Canberra) μετά από ηλεκτροεναπόθεση. Συγκεκριμένα, σε δοχείο ηλεκτροεναπόθεσης μεταφέρονταν 15 ml διαλύματος (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.15 M και pH 2.5), 1000 ή 500 μL δείγματος (αναλόγως της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου στο δείγμα) και 25 μL ιχνηθέτη (1.25 Bq/g U-232). Στη συνέχεια, ακολουθούσε ηλεκτροεναπόθεση του δείγματος για 2 ώρες. Για τερματισμό της ηλεκτροεναπόθεσης μετά το πέρας των δύο ωρών προστίθετο 1 mL διαλύματος NH<sub>3</sub> (28-30 % κ.ό.) και μετά από πλύσιμο και ξήρανση το πλακίδιο μεταφερόταν στον α-φασματογράφο για ραδιομέτρηση (24 h).

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

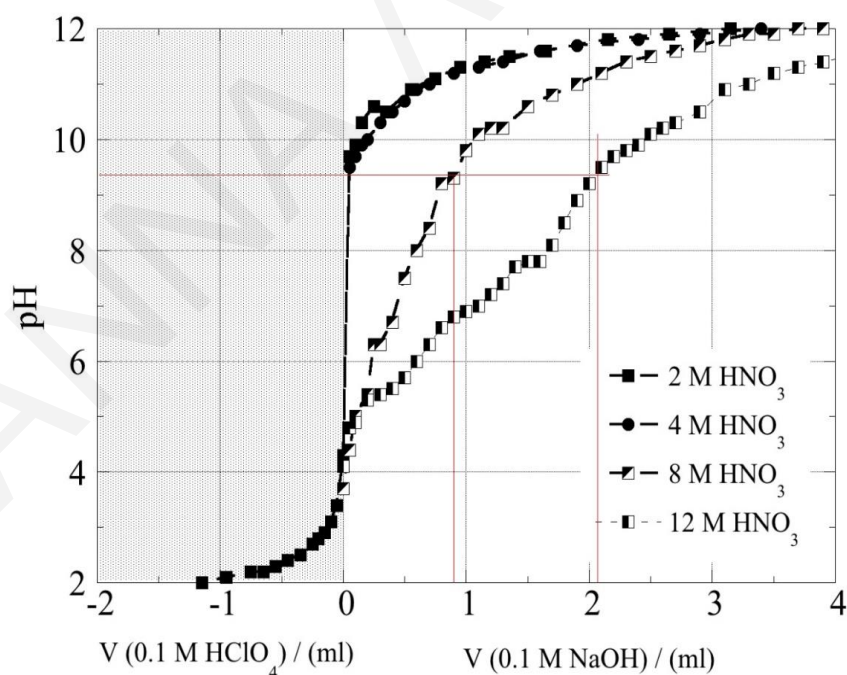
Στο τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία λήφθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Το κεφάλαιο χωρίζεται σε δύο βασικά υποκεφάλαια. Το πρώτο αφορά το χαρακτηρισμό των στερεών φάσεων-ινών *Luffa Cylindrica* πριν και μετά από κατεργασία-χημική τροποποίηση με οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, φασματοσκοπικές (XRD, FTIR, XPS, Raman και Fluorescence Spectroscopy) και μικροσκοπικές τεχνικές (SEM και SEM-EDX). Το δεύτερο υποκεφάλαιο αφορά τα πειράματα προσρόφησης τύπου batch των μεταλλοϊόντων U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II). Ως προσροφητές χρησιμοποιήθηκαν ίνες LCA (*Luffa carbon activated*) και LCA-Ligand (Ligand = Salophen και 2-Thiouracil). Στα πειράματα προσρόφησης μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως του pH, της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος, της ιοντικής ισχύος, του χρόνου επαφής μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητικού υλικού και της θερμοκρασίας. Επίσης, στο δεύτερο υποκεφάλαιο γίνεται αναφορά στα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ U(VI)-Cu(II) τα οποία διεξήχθησαν σε οξειδωμένες (LCA) και χημικά τροποποιημένες ίνες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil (LCA-Tu).

#### 4.1 Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

Με σκοπό τον χαρακτηρισμό των ινών βιοάνθρακα του φυτού *Luffa Cylindrica* που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικό υλικό στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έλαβαν χώρα οξεοβασικές τιτλομετρήσεις και εφαρμόστηκαν διάφορες φασματοσκοπικές (XRD, FTIR, XPS, Raman) και μικροσκοπικές τεχνικές (SEM και SEM-EDX).

##### 4.1.1 Οξεοβασικές Τιτλομετρήσεις

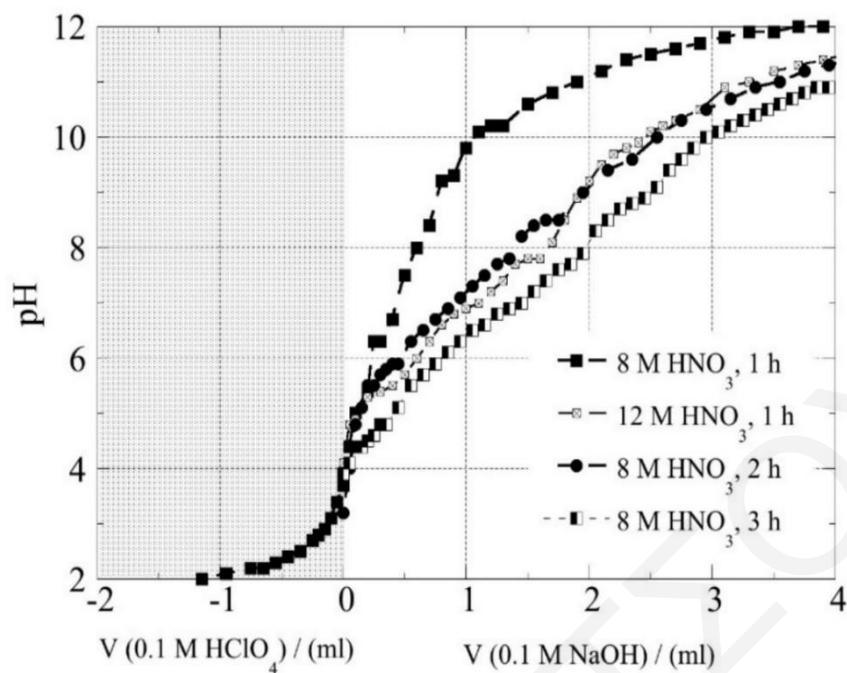
Στα πλαίσια αξιολόγησης της συμπεριφοράς των ινών *Luffa Cylindrica* σε όξινο και βασικό περιβάλλον έγιναν οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις με χρήση διαλυμάτων 0.1 M HClO<sub>4</sub> ή/και 0.1 M NaOH. Στο **Σχήμα 4.1** που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι καμπύλες τιτλοδότησης που λήφθηκαν για τις απανθρακωμένες ίνες μετά από ενεργοποίηση με διαφορετική συγκέντρωση νιτρικού οξέος (2, 4, 8 και 12 M) για μια ώρα επίδρασης του οξέος. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.6** του **Παραρτήματος**.



**Σχήμα 4.1:** Καμπύλες τιτλοδότησης απανθρακωμένων ινών *Luffa Cylindrica* μετά από ενεργοποίηση με 2, 4, 8 και 12 M HNO<sub>3</sub>, για 1 ώρα

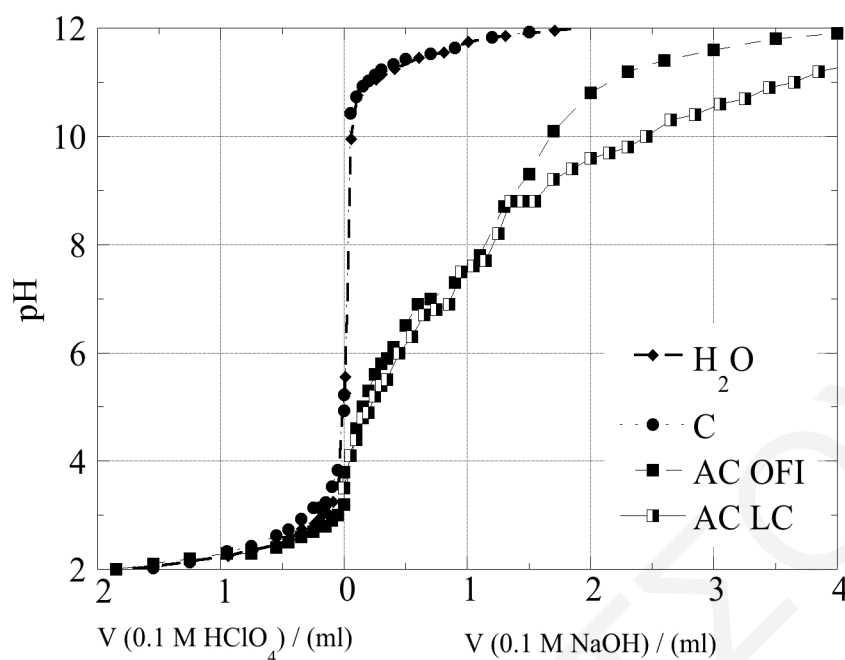
Από τις καμπύλες τιτλοδότησης, παρατηρείται ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε ενεργοποιήσεις με 2 και 4 M νιτρικού οξέος παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, καθώς οι καμπύλες του στερεού που ενεργοποιήθηκε με τα πιο ισχυρά οξέα διαφοροποιούνται σημαντικά από τις άλλες και μεταξύ τους. Επιπρόσθετα, το σημείο καμπής για τις καμπύλες από τις τέσσερις διαφορετικές ενεργοποιήσεις εντοπίζεται σε pH 9.3(5), μετά την προσθήκη 0.1 ml, 0.1 ml, 0.9 ml και 2.1 ml βάσης για τις ίνες που ενεργοποιήθηκαν με 2 M, 4 M, 8 M και 12 M HNO<sub>3</sub> οξέος, αντίστοιχα. Επομένως, από τα δεδομένα των εν λόγω καμπυλών τιτλοδότησης επιβεβαιώνεται ο διαφορετικός βαθμός ενεργοποίησης/οξειδωσης των ινών *Luffa Cylindrica* με χρήση διαφορετικής συγκέντρωσης οξέος, καθώς και ότι με αύξηση της συγκέντρωσης νιτρικού οξέος αυξάνεται ο αριθμός των επιφανειακών όξινων ομάδων.

Στο **Σχήμα 4.2** παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία λήφθηκαν από την τιτλοδότηση των ινών βιοάνθρακα με 8 και 12 M HNO<sub>3</sub> για 1 ώρα επίδρασης, καθώς και με 8 M HNO<sub>3</sub> για 2 και 3 ώρες επίδρασης του οξέος. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.7** του **Παραρτήματος**. Αρχικά, από τις σχετικές καμπύλες τιτλοδότησης, είναι φανερό ότι η ενεργοποίηση των ινών για μεγαλύτερο χρόνο επίδρασης του οξέος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των όξινων ομάδων στην επιφάνειά τους, εφόσον απαιτείται περισσότερος όγκος βάσης για να φθάσει στο σημείο καμπής, pH 9.3(5). Επιπλέον, συγκρίνοντας τις καμπύλες τιτλοδότησης που αντιστοιχούν στις ενεργοποιήσεις με 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 ώρες και 12 M HNO<sub>3</sub> για 1 ώρα, παρατηρείται ότι στην πρώτη περίπτωση ο όγκος της βάσης που απαιτείται για να φθάσει σε pH 9.3(5), δηλαδή στο σημείο καμπής, είναι περισσότερος (V = 2.75 ml αντί για 2.20 ml). Συνεπώς, οι όξινες επιφανειακές ομάδες στις ίνες βιοάνθρακα είναι περισσότερες στην περίπτωση της ενεργοποίησης με 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 ώρες και οι εν λόγω συνθήκες θεωρούνται οι βέλτιστες σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα.



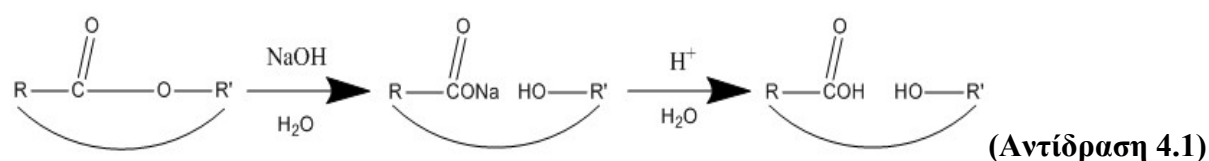
**Σχήμα 4.2:** Καμπύλες τιτλοδότησης απανθρακωμένων ιών *Luffa cylindrica* μετά από ενεργοποίηση με 8 και 12 M HNO<sub>3</sub>, για 1 ώρα, καθώς και 8 HNO<sub>3</sub>, για 2 και 3 ώρες επίδρασης του οξέος

Για αξιολόγηση του αριθμού των όξινων ομάδων στην επιφάνεια των ιών βιοάνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης, πραγματοποιήθηκε οξεοβασική τιτλοδότηση των ιών μετά από την ενεργοποίησή τους με 8 M HNO<sub>3</sub>, για 3 ώρες (**Πίνακας 8.8** του **Παραρτήματος**). Τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται στο **Σχήμα 4.3**. Για σκοπούς σύγκρισης στο σχήμα συμπεριλαμβάνεται και η καμπύλη τιτλοδότησης του νερού με ισχυρό οξύ και βάση, καθώς και αυτή των ιών ενεργού βιοάνθρακα από τον κάκτο *Opuntia Ficus Indica*. Η καμπύλη τιτλοδότησης του τελευταίου διαφέρει σημαντικά από αυτή των ιών ενεργού βιοάνθρακα από το φυτό *Luffa cylindrica*, εξαιτίας των διαφορετικών ομάδων που χαρακτηρίζουν τις δύο επιφάνειες (Dabbs et al. 2012; Johnson et al. 2012). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι κυριότερες ομάδες οι οποίες σχηματίζονται μετά από μια τέτοια διεργασία μπορεί να είναι καρβοξυλικά οξέα, οι ανυδρίτες οξέων και λακτόνες (Lam et al. 2014).

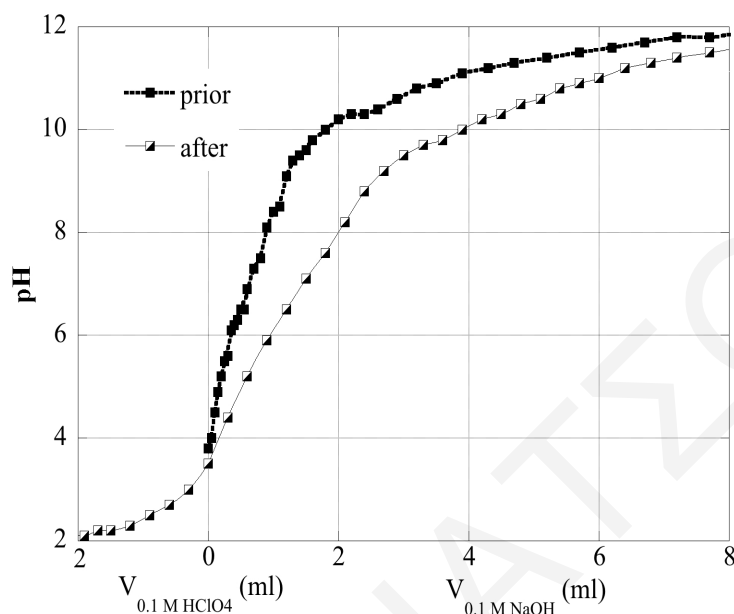


**Σχήμα 4.3:** Καμπύλες τιτλοδότησης ινών βιοάνθρακα που λήφθησαν από τα φυτά *Opuntia Ficus Indica* (AC OFI) και *Luffa Cylindrica* (AC LC) μετά από χημική επεξεργασία με 8 M HNO<sub>3</sub> και εναίωρησή τους σε απιονισμένο νερό. Καθώς και του H<sub>2</sub>O και μη-οξειδωμένων ινών βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica*

Οπότε, για προσδιορισμό των κυρίαρχων ομάδων στην επιφάνεια του υπό μελέτη υλικού πραγματοποιήθηκαν πειράματα αλκαλικής υδρόλυσης (0.1 M NaOH για τη διάρκεια 16 ωρών και πρωτονίωση) και μετέπειτα τιτλοδότησης (**Πίνακας 8.9** του **Παραρτήματος**). Στο **Σχήμα 4.4**, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες τιτλοδότησης των οξειδωμένων ινών πριν και μετά την αλκαλική κατεργασία τους. Από το εν λόγω σχήμα, είναι εμφανές ότι οι δύο καμπύλες τιτλοδότησης παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά. Ειδικότερα, μετά την αλκαλική κατεργασία οι ίνες βιοάνθρακα παρουσιάζουν ισχυρότερη οξύτητα σε pH 4-10, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στην αλκαλική υδρόλυση και τη μετέπειτα πρωτονίωση των λακτονών σε καρβοξυλικά οξέα, σύμφωνα με την **Αντίδραση 4.1**.



Επίσης, η ποσοτική αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων της καμπύλης τιτλοδότησης έδειξε ότι η ικανότητα ιονανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange capacity, PEC) του υλικού είναι ίση με 5.7 mmol/g.

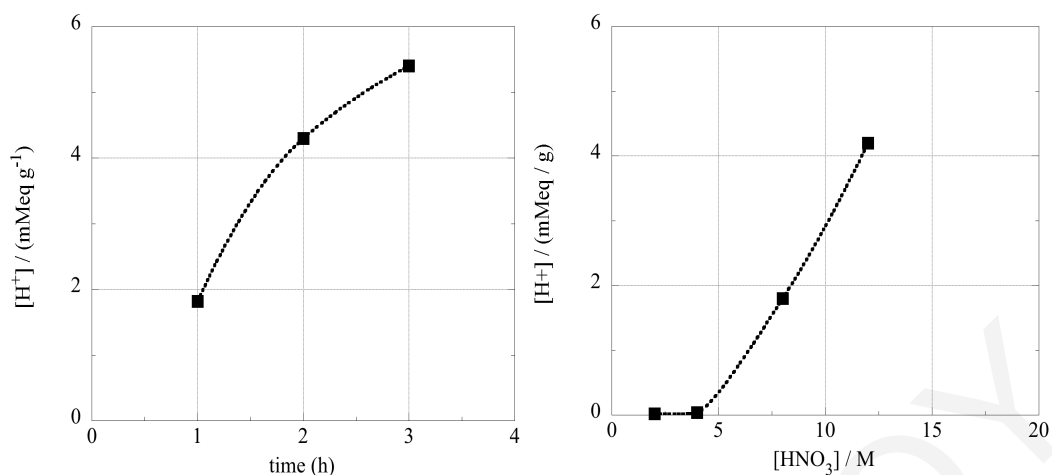


**Σχήμα 4.4:** Καμπύλες τιτλοδότησης οξειδωμένων ιών βιοάνθρακα οι οποίες λήφθηκαν από το φυτό *Luffa cylindrica* (AC LC) πριν και μετά από αλκαλική κατεργασία (0.1 M NaOH)

#### - Απόδοση Ενεργοποίησης Υλικού

Μετά από τις οξεοβασικές τιτλομετρήσεις και με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ενεργοποίησης των ιών βιοάνθρακα του φυτού *Luffa cylindrica* (2, 4, 8 ή 12 M HNO<sub>3</sub> για 1, 2 ή 3 ώρες), κατασκευάστηκαν γραφήματα στα οποία παρουσιάζεται η απόδοση της ενεργοποίησης των ιών όπως αυτή υπολογίζεται από τη συγκέντρωση οξέος ([H<sup>+</sup>]) του τελικού προϊόντος και τη μάζα του τελικού προϊόντος [% yield = 100\*(m<sub>τελική</sub>/m<sub>αρχική</sub>)] (Σχήματα 4.5(a) και 4.5(b) και Σχήμα 4.6, αντίστοιχα). Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στους Πίνακες 8.10 και 8.11 του Παραρτήματος.

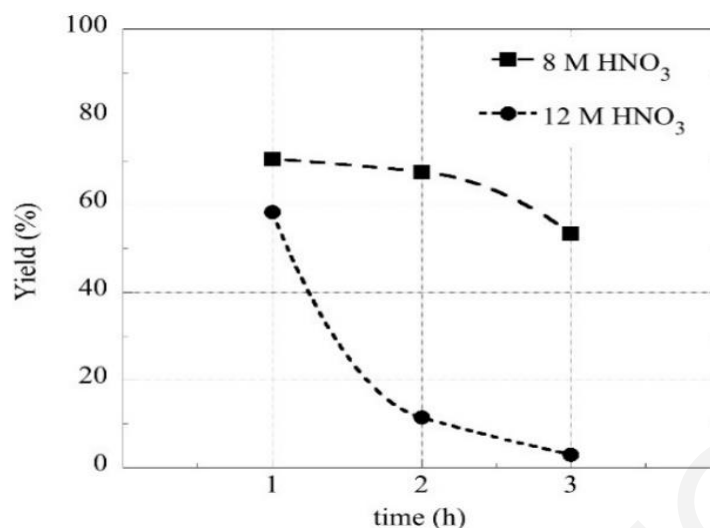
Από τα πειραματικά δεδομένα των Σχημάτων 4.5(a) και 4.5(b), είναι φανερό ότι με αύξηση του χρόνου επίδρασης του οξέος, καθώς και με αύξηση της συγκέντρωσης του, αυξάνεται ο αριθμός όξινων ομάδων του τελικού προϊόντος και κατ' επέκταση η ενεργοποίηση είναι πιο αποτελεσματική.



**Σχήματα 4.5:** (α) Οξύτητα ινών *Luffa cylindrica* συναρτήσει τη διάρκεια επίδρασης 8 M  $\text{HNO}_3$  (1, 2 και 3 ώρες) **(Στα Αριστερά)** και (β) Οξύτητα ινών συναρτήσει τη συγκέντρωση  $\text{HNO}_3$  (2, 4, 8 και 12 M) για 1 ώρα επίδρασης **(Στα Δεξιά)**

Επιπλέον, με βάση το **Σχήμα 4.6**, παρατηρείται ότι η απόδοση του υλικού που υπολογίζεται από την τελική μάζα του προϊόντος μετά τις διάφορες ενεργοποιήσεις, είναι μεγαλύτερη και ικανοποιητική, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε 8 M  $\text{HNO}_3$ , ανεξάρτητα από το χρόνο επίδρασης του οξέος. Με την απόδοση να φθάνει σχεδόν στο μηδέν όταν το υλικό ενεργοποιείται με 12 M  $\text{HNO}_3$  για 2 και 3 ώρες. Επομένως, τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα που εξήχθηκε από τα πειραματικά δεδομένα των οξεοβασικών τιτλοδοτήσεων που υποδείκνυαν ότι η ενεργοποίηση με 8 M  $\text{HNO}_3$  για 3 ώρες δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.





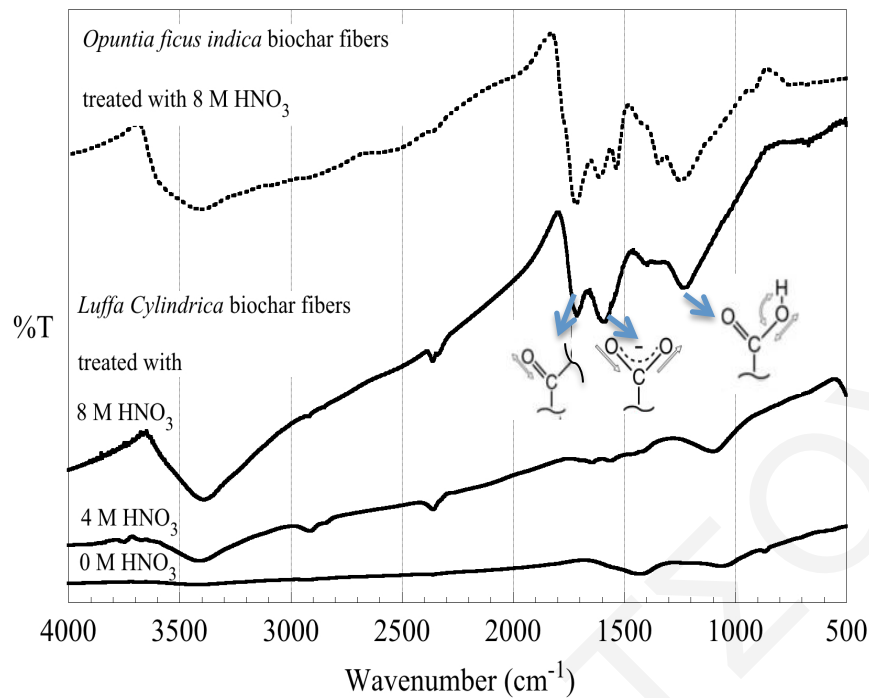
**Σχήμα 4.6:** Απόδοση ενεργοποίησης ινών *Luffa cylindrica* για ενεργοποιήσεις με 8 και 12 M HNO<sub>3</sub> για 1, 2 και 3 ώρες επίδρασης

#### 4.1.2 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

##### 4.1.2.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

##### -Χαρακτηρισμός Οξειδωμένων Ινών Βιοάνθρακα *Luffa cylindrica* με FTIR

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου έλαβαν χώρα για τον προσδιορισμό του είδους των όξινων ομάδων και του βαθμού οξείδωσης του υλικού, ανάλογα με τη συγκέντρωση νιτρικού οξέους που χρησιμοποιήθηκε και το χρόνο της αντίδρασης. Στο **Σχήμα 4.7**, παρουσιάζονται τα φάσματα που αντιστοιχούν στις ίνες βιοάνθρακα του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από οξείδωση με 8 M HNO<sub>3</sub>, για 3 ώρες. Επίσης, για σκοπούς σύγκρισης παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ινών βιοάνθρακα πριν την κατεργασία με οξύ και έπειτα από οξείδωση με 4 M HNO<sub>3</sub>, καθώς και από τις οξειδωμένες ίνες βιοάνθρακα από το φυτό *Opuntia Ficus Indica* (Dabbs et al. 2012; Johnson et al. 2012). Από τα εν λόγω φάσματα είναι φανερό ότι δίχως καμία κατεργασία οι κορυφές που παρουσιάζονται είναι χαρακτηριστικές φάσματος βιοάνθρακα (Hadjitoffi et al. 2015), ενώ η οξείδωση με τα 4 M HNO<sub>3</sub> δεν είναι επαρκής για την οξείδωση της επιφάνειας και σχηματισμό όξινων ομάδων.



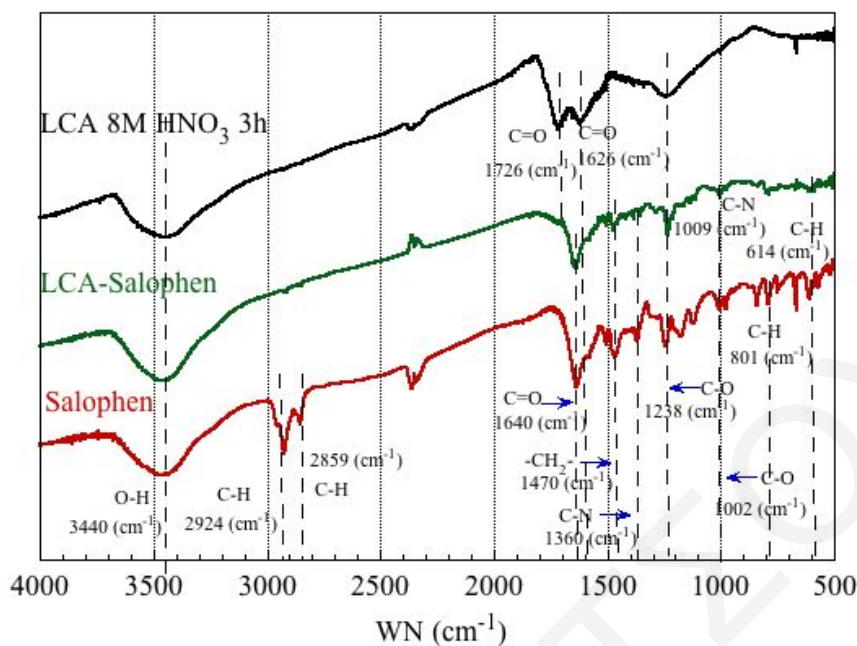
**Σχήμα 4.7:** Φάσματα FTIR των ινών βιοάνθρακα του φυτού *Luffa cylindrica* πριν και μετά την κατεργασία με 4 και 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 ώρες, στους 80 °C σε reflux. Το πάνω φάσμα αντιστοιχεί στο βιοάνθρακα από τις ίνες του φυτού *Opuntia Ficus Indica*, μετά από οξείδωση με 8 M HNO<sub>3</sub>

Εν αντιθέση, στο φάσμα του υλικού που οξειδώθηκε με το πιο ισχυρό οξύ (Σχήμα 4.7), παρουσιάζονται κορυφές απορρόφησης στους 1713, 1597 και 1242 cm<sup>-1</sup>, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των καρβονυλίων (συμμετρική δόνηση -C=O και αντισυμμετρική δόνηση μεσομερούς δομής) και κάμψης των καρβοξυλικών ομάδων, αντίστοιχα (Hadjittofi et al. 2016a; Hadjittofi et al. 2015; Chen et al. 2011). Επομένως, η οξείδωση των ινών βιοάνθρακα οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό καρβονυλομάδων στην επιφάνεια των ινών. Παρόλαυτα, το φάσμα διαφέρει σημαντικά στην περιοχή των (1500-1800) cm<sup>-1</sup>, σε σχέση με το φάσμα των ινών του φυτού *Opuntia Ficus Indica*, υποδεικνύοντας τα διαφορετικά είδη καρβονυλομάδων τα οποία είναι κυρίαρχα στην επιφάνεια του βιοάνθρακα (π.χ. οξέα, ανυδρίτες οξέων, λακτόνες) (Lam et al. 2014).

### -Χαρακτηρισμός Χημικά Τροποποιημένων με Salorphen Ινών Βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica* με FTIR

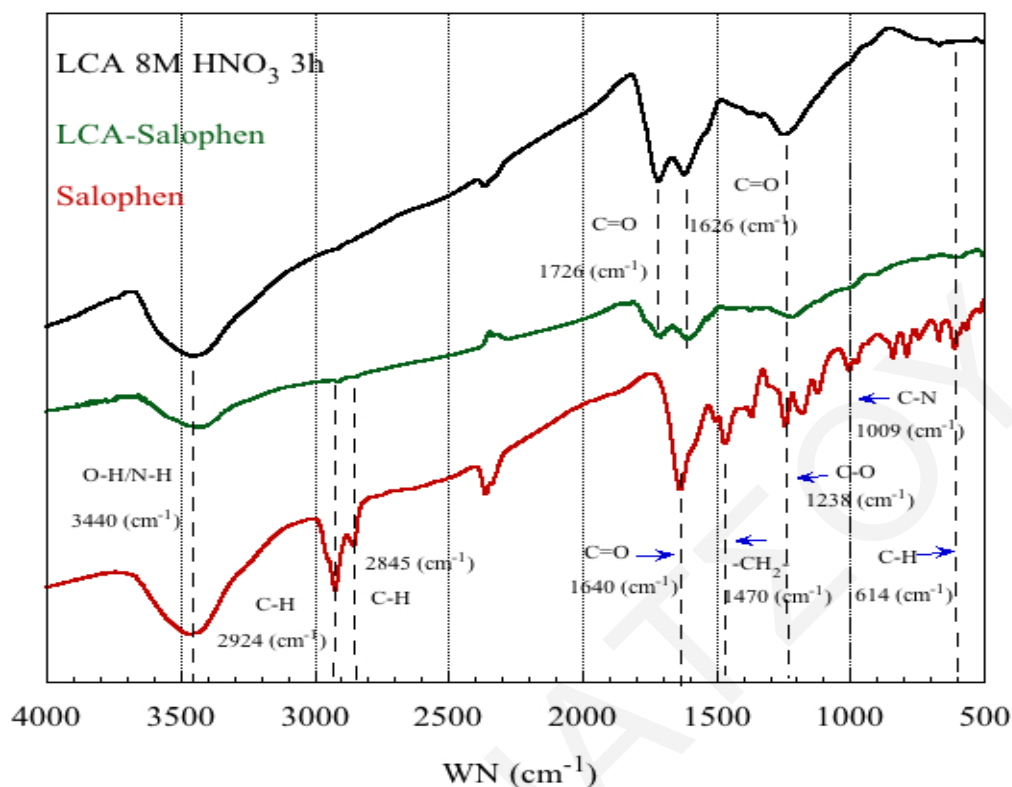
Για το υλικό το οποίο τροποποιήθηκε χημικά με τη χρήση υποκαταστάτη Salorphen, πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι πειραμάτων. Στον ένα κύκλο χρησιμοποιήθηκε περίσσεια υποκαταστάτη Salorphen και στον άλλο η αναλογία LCA-Salorphen ήταν στοιχειομετρική σύμφωνα με την **Αντίδραση 3.1**. Οι χημικά τροποποιημένες ίνες χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR-KBr) πριν και μετά την προσρόφηση ουρανίου.

Στο **Σχήμα 4.8** το οποίο ακολουθεί, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του υποκαταστάτη Salorphen, των ινών της ενεργοποιημένης *Luffa*, LCA (*Luffa activated carbon*) και των τροποποιημένων LCA-Salorphen ινών (με χρήση περίσσειας). Σύμφωνα με τα εν λόγω φάσματα η χημική τροποποίηση των ινών της *Luffa Cylindrica* ήταν επιτυχής. Πριν από τη χημική τροποποίηση των ινών, οι χαρακτηριστικές κορυφές ήταν στους 3440, 1726, 1626 και 1238  $\text{cm}^{-1}$  και αντιστοιχούσαν στις δονήσεις τάσης των υδροξυλομάδων και καρβονυλομάδων (1726 και 1626  $\text{cm}^{-1}$ ) και δονήσεις κάμψης των καρβοξυλομάδων, αντίστοιχα. Μετά τη χημική τροποποίηση των ινών οι χαρακτηριστικές κορυφές στους 3440, 2924, 2845, 1640, 1360, 1238, 1009 και 614  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H, C-H (διπλή κορυφή), C=O και C=N, κάμψης των C-O, τάσης των C-N, καθώς και στις δονήσεις κάμψης των C-H ομάδων, αντίστοιχα, επιβεβαιώνουν την επιτυχημένη χημική τροποποίηση των ινών.



**Σχήμα 4.8:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (8M HNO<sub>3</sub> 3h, LCA), από χημικά τροποποιημένες με Salophen ίνες *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen) και του υποκαταστάτη Salophen

Στο **Σχήμα 4.9** δίνονται τα φάσματα FTIR του υποκαταστάτη Salophen, των ιών της ενεργοποιημένης *Luffa*, LCA (*Luffa activated carbon*) και των τροποποιημένων LCA-Salophen ιών που λήφθησαν από τον άλλο κύκλο πειραμάτων. Στην προκειμένη περίπτωση το φάσμα του LCA-Salophen είναι πιο απλό σε σχέση με αυτό του **Σχήματος 4.8**, επειδή δεν υπάρχει περίσσεια Salophen. Συγκεκριμένα, στο φάσμα οι χαρακτηριστικές κορυφές βρίσκονται στους 3440, 2924, 2845, 1726, 1626, 1238, 1009 και 614 cm<sup>-1</sup> και αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H ή/και N-H, C-H (2924 και 2845 cm<sup>-1</sup>) και C=O (διπλή κορυφή), κάμψης των C-O, τάσης των C-N και κάμψης των C-H ομάδων, αντίστοιχα. Γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την επιτυχημένη χημική τροποποίηση των ιών.

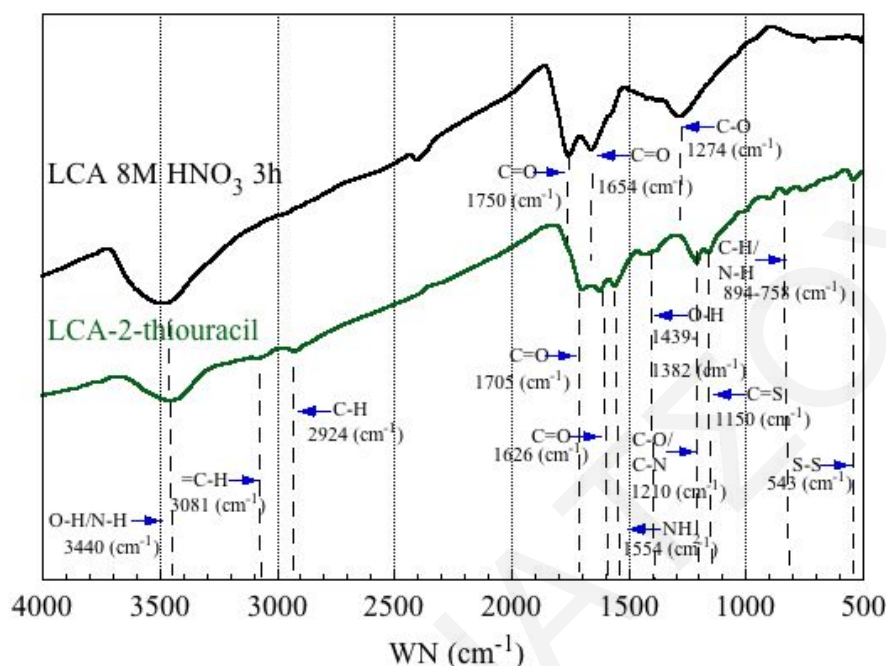


**Σχήμα 4.9:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα (LCA) και χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen) και υποκαταστάτη Salophen

#### -Χαρακτηρισμός Χημικά Τροποποιημένων με 2-Thiouracil Ινών Βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica* με FTIR

Ο χαρακτηρισμός των ινών διεξήχθη τόσο πριν, όσο και μετά την προσρόφηση χαλκού. Στο **Σχήμα 4.10** παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ινών της ενεργοποιημένης *Luffa* (LCA, *Luffa activated carbon*) και των τροποποιημένων LCA-2-Thiouracil ινών. Σύμφωνα με τα σχετικά φάσματα οι χαρακτηριστικές κορυφές του υποκαταστάτη των τροποποιημένων ινών υποδεικνύουν ότι η χημική τροποποίηση ήταν επιτυχής. Πριν από τη χημική τροποποίηση των ινών, οι χαρακτηριστικές κορυφές εμφανίζονταν στους 3440, 1750, 1654 και 1238  $\text{cm}^{-1}$  και αντιστοιχούσαν στις δονήσεις τάσης των υδροξυλομάδων και καρβονυλομάδων (1750 και 1654  $\text{cm}^{-1}$ ) και κάμψης των καρβοξυλομάδων, αντίστοιχα. Καθώς, μετά τη χημική τροποποίηση των ινών οι χαρακτηριστικές κορυφές στους 3440, 3081, 2924, 1704, 1626, 1554, 1210, 1150, 894-758 και 543  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H και/ή N-H, =C-H, C-H, C=O (διπλή κορυφή), κάμψης των  $\text{NH}_2$  και C-O και/ή C-N, τάσης

των C=S, κάμψης των C-H και/ή N-H και τάσης των S-S ομάδων, αντίστοιχα, επιβεβαιώνουν την επιτυχημένη χημική τροποποίηση των ινών.



**Σχήμα 4.10** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (8M HNO<sub>3</sub> 3h, LCA) και χημικά τροποποιημένων με 2-Thiouracil ινών *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouracil)

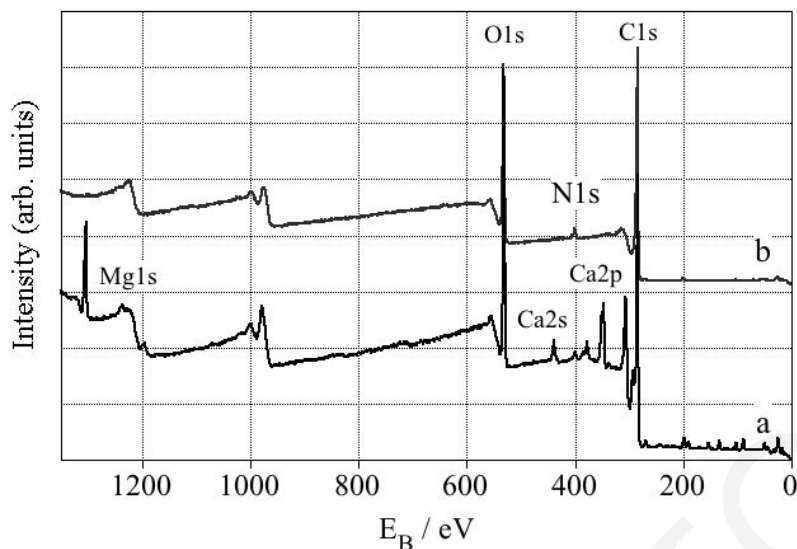
#### 4.1.2.2 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Οι ίνες βιοάνθρακα αναλύθηκαν με φασματοσκοπία XPS πριν και μετά την οξείδωση (ενεργοποίηση) με νιτρικό οξύ. Στα **Σχήματα 4.11** παρουσιάζονται τα συνολικά φάσματα XPS και στα **Σχήματα 4.12** παρουσιάζονται τα φάσματα XPS των περιοχών C 1s και O 1s, για τις απανθρακωμένες **(a)** και ενεργοποιημένες με οξύ ίνες **(b)**. Για σκοπούς ποσοτικοποίησης οι σχετικές συνεισφορές του άνθρακα στην C 1s περιοχή, όπως αυτές υπολογίστηκαν με χρήση κατάλληλου προγράμματος, συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.1**. Με βάση το συνολικό φάσμα XPS του βιοάνθρακα πριν την ενεργοποίηση (**Σχήμα 4.11(a)**), καθώς και την αντίστοιχη εστιασμένη περιοχή C 1s (**Σχήμα 4.12(a)**), οι ίνες βιοάνθρακα παρουσιάζουν ισχυρό σήμα στα 284.3 eV υποδεικνύοντας τον άνθρακα τύπου γραφίτη. Μόνο ελάχιστες συνεισφορές των C-O (1.6 at. %) και C=O (0.2 at. %) ειδών

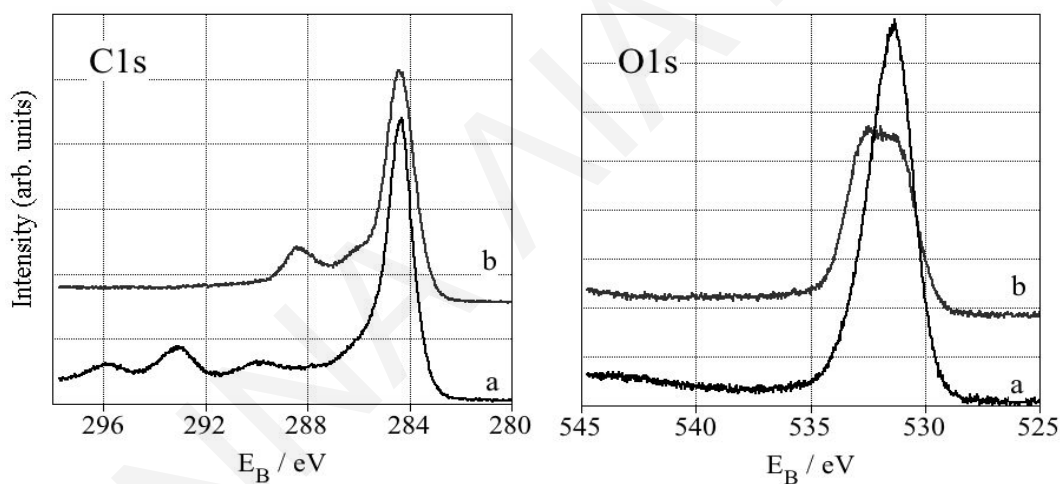
παρατηρήθηκαν στις ενέργειες 286 και 288 eV, αντίστοιχα. Ακολούθως, συγκρίνοντας τα συνολικά φάσματα XPS (**Σχήματα 4.11(a)** και **(b)**), αλλά και την εστιασμένη περιοχή O 1s των απανθρακωμένων και ενεργοποιημένων ινών (**Σχήματα 4.12(a)** και **(b)**) παρατηρείται ότι διαφέρουν σημαντικά. Γεγονός, το οποίο οφείλεται σε υπολείματα ανόργανων στοιχείων μετά την απανθράκωση, τα οποία απομακρύνονται κατά την οξείδωση των ινών. Συγκεκριμένα, το συνολικό φάσμα XPS του βιοάνθρακα πριν την ενεργοποίηση, υποδεικνύει την παρουσία ανόργανων συστατικών, όπως αναμενόταν για φυτά, συμπεριλαμβανομένων αλάτων πυριτίου, φωσφορικών, χλωριούχων, ανθρακικών, ασβεστίου, μαγνησίου και καλίου. Η παρουσία των ανθρακικών και του καλίου έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση επιπλέον σημάτων στα 290 και 293 eV, για τα ανθρακικά και το K 2p (διπλή κορυφή), αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην περιοχή C 1s (**Σχήμα 4.12(a)**). Επίσης, ανάλογα με τα είδη μαγνησίου και ασβεστίου, το σύνολο των ανόργανων συστατικών απαιτεί την παρουσία οξυγόνου σε περιεκτικότητα 19-27 at. %, η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με την περιεκτικότητα που μετρήθηκε στα εν λόγω πειράματα και ήταν ίση με 26 at. %.

Μετά την κατεργασία με νιτρικό οξύ, όλα τα ανόργανα συστατικά απομακρύνθηκαν από τις ίνες βιοάνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των ανθρακικών αλάτων και αλάτων καλίου, τα οποία δεν εμφανίζονται πλέον στο C 1s XPS φάσμα (**Σχήμα 4.12(b)**). Μόνο μια μικρή ποσότητα νιτρικού αμμωνίου η οποία παρήχθη από το HNO<sub>3</sub>, βρέθηκε μέσα στις ενεργοποιημένες ίνες βιοάνθρακα. Επίσης, η οξείδωση του υλικού επιβεβαιώνεται από τα δύο ενισχυμένα σήματα στην C 1s περιοχή, στα 286 και 288 eV, τα οποία αντιστοιχούν στα C-O (286 eV) εστέρων ή/και αλκοολών και C=O (288 eV) καρβονυλίων. Στην O 1s περιοχή (**Σχήμα 4.12(b)**) φαίνονται ξεκάθαρα δύο σήματα, τα οποία θα μπορούσαν να αποδοθούν στα C-O και C=O, αντίστοιχα. Η συνολική συνεισφορά οξυγόνου (22.6 at. %) είναι ελάχιστα υψηλότερη από το άθροισμα των C-O και C=O ανθράκων (15.2 at. %). Αυτό πιθανώς να οφείλεται σε επιπλέον ποσότητα νερού ή σε COOH ομάδες.

Επίσης πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της πρώτης στοιβάδας (sputtering) με ιόντα αργού στα εν λόγω δείγματα και με βάση τα πειραματικά δεδομένα παρατηρήθηκε ότι η συνεισφορά των C-O και C=O ανθράκων είχε μειωθεί δραματικά. Αυτό υποδηλώνει ότι η ενεργοποίηση των ινών βιοάνθρακα με οξύ επηρεάζει μόνο την επιφάνεια των ινών.



**Σχήματα 4.11:** Φάσματα XPS (a) απαυθρακωμένων (LC) και (b) ενεργοποιημένων ινών *Luffa cylindrica* (LCA)



**Σχήματα 4.12:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των C 1s και O 1s περιοχών των (a) απαυθρακωμένων (LC) και (b) ενεργοποιημένων ινών *Luffa cylindrica* (LCA)

**Πίνακας 4.1:** Συνεισφορά ειδών άνθρακα στη συνολική περιεκτικότητα επιφανειακού άνθρακα των ινών *Luffa cylindrica*, σε at. %.

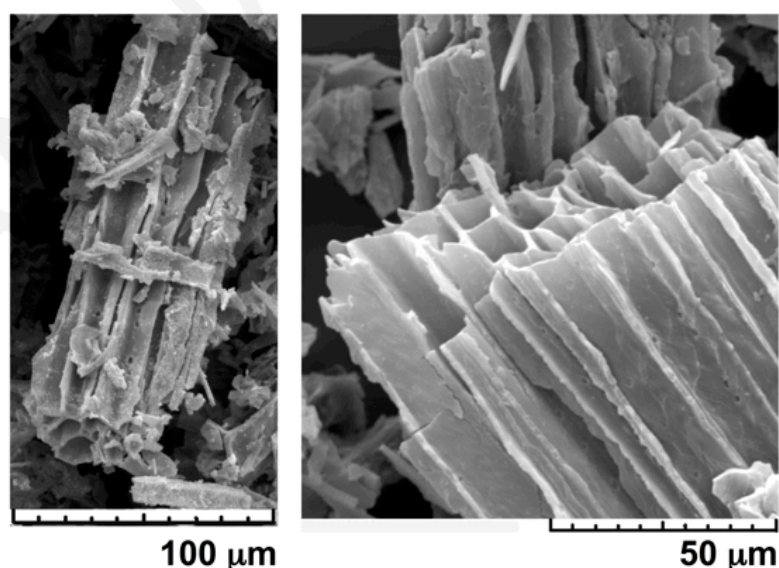
Τυπες <i>Luffa cylindrica</i>	sp <sup>2</sup> C-C (284 eV)	C-O (286 eV)	C=O (288 eV)
Απαυθρακωμένες (LC)	98.2	1.6	0.2
Ενεργοποιημένες (LCA)	79.4	8.2	12.4
Ενεργοποιημένες και μετά από ψεκασμό με Ar	92.6	1.8	5.6



#### 4.1.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Για χαρακτηρισμό της μορφολογίας του βιοπροσροφητή λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης των ινών μετά την ενεργοποίησή τους με νιτρικό οξύ (LCA, 8 M HNO<sub>3</sub>, 3h).

Με βάση τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Σχήμα 4.13) οι ίνες βιοάνθρακα από τη *Luffa Cylindrica* αποτελούνται από κανάλια παράλληλα διευθετημένα σαν σωλήνες, τα οποία δίνουν στο υλικό δύναμη/μηχανική αντοχή με λιγότερη μάζα και μεγαλύτερη εξωτερική επιφάνεια. Επίσης, τα κανάλια στο απανθρακωμένο και ενεργοποιημένο υλικό έχουν διάμετρο μεταξύ 10-20 μm και είναι παρόμοια με αυτά στις μη-απανθρακωμένες ίνες, υποδηλώνοντας ότι η απανθράκωση και η χημική τροποποίηση δεν επηρεάζουν σημαντικά τη σωληνωτή μορφολογία του υλικού. Σε αντίθεση με τη μεγάλη τους εξωτερική επιφάνεια (μακροπορώδες λόγω καναλιών) οι ίνες βιοάνθρακα έχουν πολύ μικρή εσωτερική επιφάνεια (BET επιφάνεια < 5 m<sup>2</sup>/g), γεγονός αναμενόμενο για θερμοκρασίες απανθράκωσης μικρότερες από 700 °C (Hadjittofi et al. 2015). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η εσωτερική επιφάνεια βιοανθράκων αποδίδεται κυρίως σε μικροπόρους (d < 2 nm), που είναι σημαντικοί μόνο στην προσρόφηση αερίων, αφού είναι σχεδόν μηδαμινής σημασίας στην προσρόφηση μεταλλοϊόντων από υδατικά συστήματα (Antonίου et al. 2015).



Σχήμα 4.13: Φωτογραφία SEM οξειδωμένων ινών βιοάνθρακα

## 4.2 Πειράματα Προσρόφησης

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα τα οποία λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης των μεταλλοϊόντων U(VI), Sm(III) και Cu(II) σε pH 3 και 5.5, και του Th(IV) σε pH 3, σε ενεργό άνθρακα παρασκευασμένο από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*.

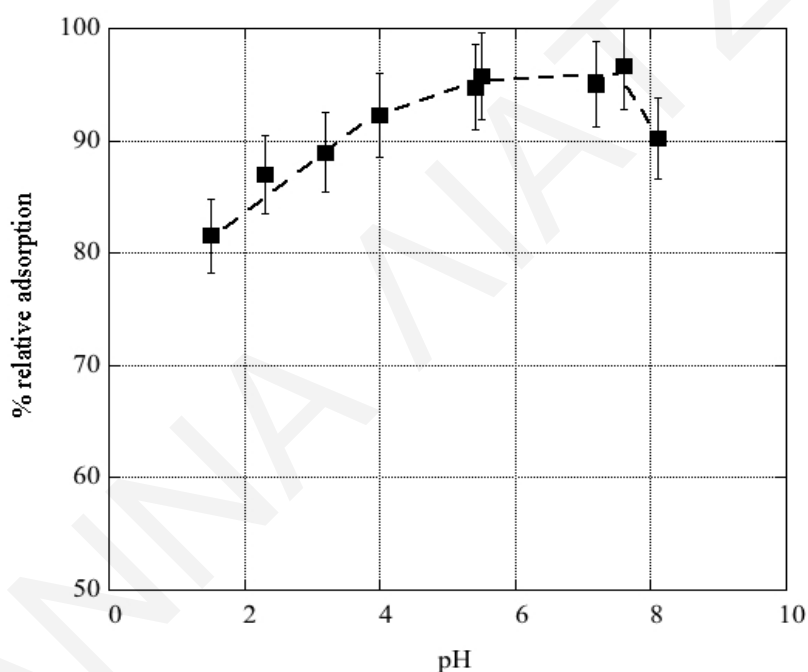
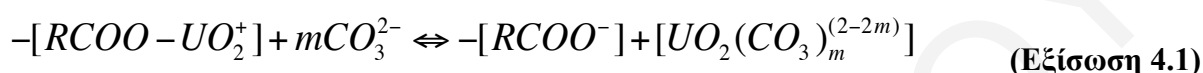
### 4.2.1 Πειράματα Προσρόφησης Ουρανίου [U(VI)] σε Ενεργό Άνθρακα από Ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*

#### 4.2.1.1 Επίδραση pH

Στο υποκεφάλαιο αυτό τα πειραματικά δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται και συζητούνται αφορούν την επίδραση του pH στη σχετική προσρόφηση ιόντων εξασθενούς ουρανίου σε ενεργοποιημένες ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*. Η επίδραση του pH θεωρείται ως η σημαντικότερη παράμετρος στο φαινόμενο της προσρόφησης. Γεγονός, το οποίο οφείλεται στην επίδραση που έχει στο βαθμό διάστασης των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, αλλά και στο κυρίαρχο είδος και κατ' επέκταση τη χημική συμπεριφορά των μεταλλοϊόντων στο διάλυμα.

Στο **Σχήμα 4.14** παρουσιάζεται το διάγραμμα επίδρασης του pH ως συνάρτηση της % σχετικής προσρόφησης U(VI) στο προσροφητικό υλικό. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.12** του **Παραρτήματος**. Από το γράφημα διακρίνονται τρεις περιοχές. Σε τιμές pH μέχρι 5.5, η αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σχετικής προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια της βιομάζας. Σε τιμές pH μεταξύ 5.4-7.6 η % σχετική προσρόφηση παραμένει σταθερή, καθώς σε υψηλότερες τιμές pH (> 7.6) το ποσοστό σχετικής προσρόφησης μειώνεται με αύξηση του pH, μέχρι το 90 %. Η διάκριση της σχετικής προσρόφησης στις τρεις περιοχές pH σχετίζεται με το κυρίαρχο είδος του ουρανίου στις περιοχές αυτές και κατ' επέκταση των συμπλόκων που σχηματίζει το ουράνιο με τις ενεργές θέσεις προσρόφησης του υλικού. Συγκεκριμένα, στις χαμηλές τιμές pH (< 5.4) οι ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού αποπρωτονιώνονται σταδιακά με αύξηση του pH και τα κυρίαρχα είδη του ουρανίου είναι θετικά φορτισμένα (σε pH < 5 κυρίαρχο είδος είναι το ουρανύλιο  $UO_2^{2+}$  και σε  $5 < pH < 5.5$  το  $(UO_2)_3(OH)_5^+$ ). Επομένως, ευννοείται ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων

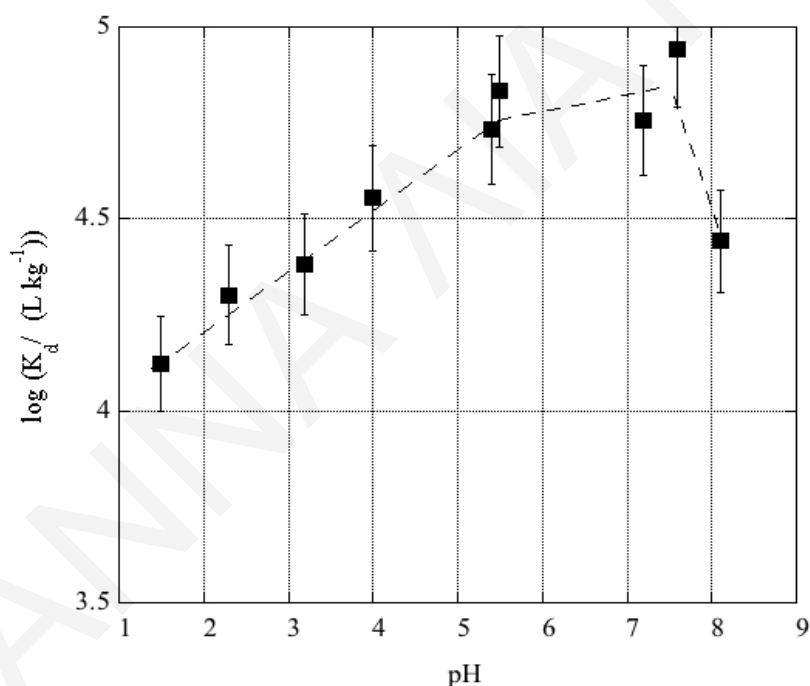
επιφανειακών ομάδων της βιομάζας και των κατιόντων ουρανίου. Ακολούθως, σε τιμές pH < 7.6 η προσρόφηση παραμένει σταθερή εξαιτίας του σχηματισμού σταθερού συμπλόκου μεταξύ των επιφανειακών ομάδων του υλικού και του ουρανίου. Καθώς, σε υψηλότερες τιμές pH παρατηρείται μείωση της προσρόφησης του ουρανίου ως αποτέλεσμα του σχηματισμού αρνητικά φορτισμένων ανθρακικών συμπλόκων ουρανίου ( $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ ) τα οποία σταθεροποιούν το ουράνιο στο διάλυμα, σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί (Maher et al. 2012).



**Σχήμα 4.14:** Επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* ( $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[U(VI)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M  $NaClO_4$ )

Σε συνέχεια της μελέτης της επίδρασης του pH στην προσρόφηση ουρανίου σε ενεργό άνθρακα από ίνες *Luffa cylindrica*, κατασκευάστηκε γραφική παράσταση που συσχετίζει το pH με το συντελεστή κατανομής  $K_d$  (Σχήμα 4.15). Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.13 του Παραρτήματος.

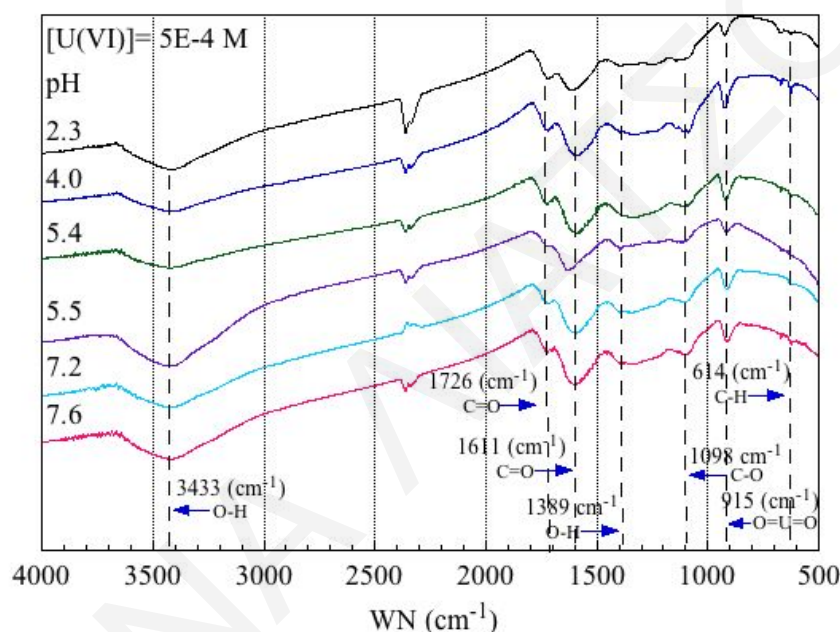
Με βάση τα δεδομένα του **Σχήματος 4.15**, ο δεκαδικός λογάριθμος του  $K_d$  αυξάνεται με αύξηση της τιμής του pH, υποδεικνύοντας έτσι την αύξηση της χημικής συγγένειας της επιφάνειας της βιομάζας με το ουράνιο, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως. Σε υψηλότερες όμως τιμές pH ( $> 7.6$ ) παρατηρείται μείωση του λογαρίθμου  $K_d$ , γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα δεδομένα του προηγούμενου γραφήματος (μείωση % σχετικής προσρόφησης σε  $\text{pH} > 7.6$ ) (**Σχήμα 4.14**). Η εν λόγω μείωση είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού ανθρακικών συμπλόκων ουρανίου που είναι σταθερά στο διάλυμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί (Maher et al. 2012). Επιπλέον, παρατηρείται ότι η χημική συγγένεια του υλικού είναι πολύ υψηλή σε όλο το εύρος του pH το οποίο έχει μελετηθεί, με τη μέγιστη να βρίσκεται στα  $9 \times 10^4 \text{ L/Kg}$ . Γεγονός πολύ σημαντικό, εφόσον η τιμή αυτή είναι υψηλότερη σε σύγκριση με αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας οι οποίες σχετίζονται με την προσρόφηση ουρανίου σε ενεργό άνθρακα από άλλες βιομάζες (**Πίνακας 2.1**).



**Σχήμα 4.15:** Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* ( $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $[\text{U(VI)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR-KBr του ενεργοποιημένου στερεού μετά από την προσρόφηση ουρανίου, στις διάφορες τιμές pH. Στα

φάσματα που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.16** παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης των O-H και C=O (διπλή κορυφή), κάμψης των O-H, τάσης των C-O και O=U=O και κάμψης των C-H ομάδων. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στους 3433, 1726, 1611, 1389, 1098, 915 και 614  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος παρατηρείται αλλαγή στην ένταση των κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των C=O και O=U=O υποδεικνύοντας την άμεση αλληλεπίδραση των κατιόντων ουρανίου με τις επιφανειακές ομάδες του υλικού και συγκεκριμένα το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.



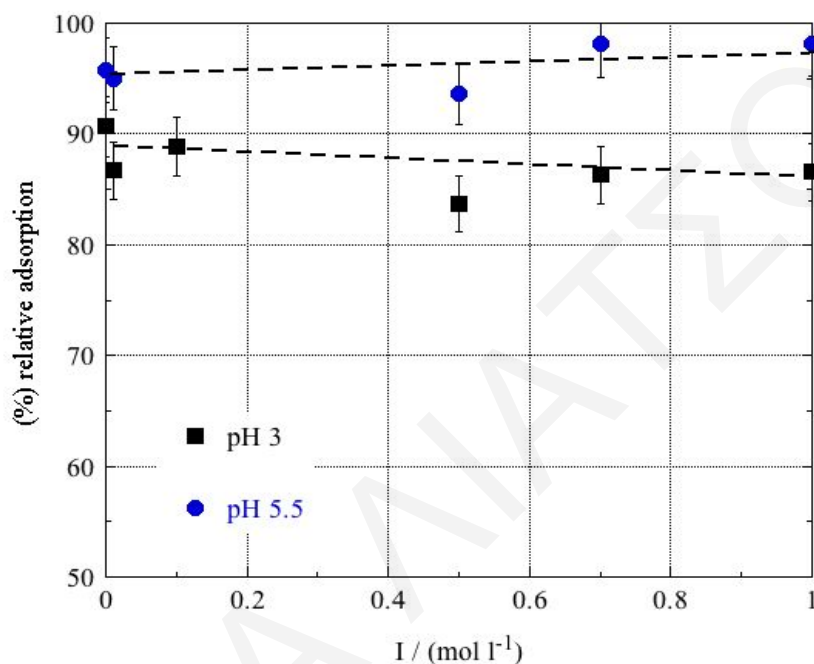
**Σχήμα 4.16:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές τιμές pH

#### 4.2.1.2 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, (I)

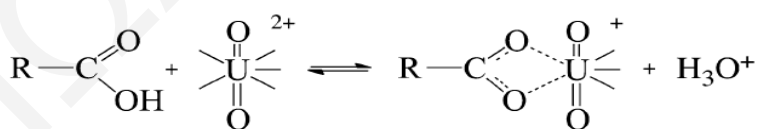
Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3 και 5.5. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.14** του **Παραρτήματος**.

Από το **Σχήμα 4.17** παρατηρείται ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) στο υπό μελέτη στερεό είναι σχεδόν αμελητέα, υποδεικνύοντας ότι η δέσμευση του

μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του προσροφητή οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.2** που ακολουθεί. Τα πειραματικά δεδομένα λοιπόν βρίσκονται σε συμφωνία με τα φάσματα FTIR τα οποία παρουσιάστηκαν στο **Υποκεφάλαιο 4.2.1.1**. Τα αποτελέσματα είναι επίσης σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές από τη βιβλιογραφία στις οποίες μελετήθηκε η προσρόφηση ουρανίου (Mishra et al. 2017; Hadjittofi et al. 2015).



**Σχήμα 4.17:** Επίδραση I στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5, m = 0.01 g, V<sub>δ/τος</sub> = 30 mL, [U(VI)]<sub>0</sub> = 5x10<sup>-4</sup> M, T = 25 °C, t = 24 h)



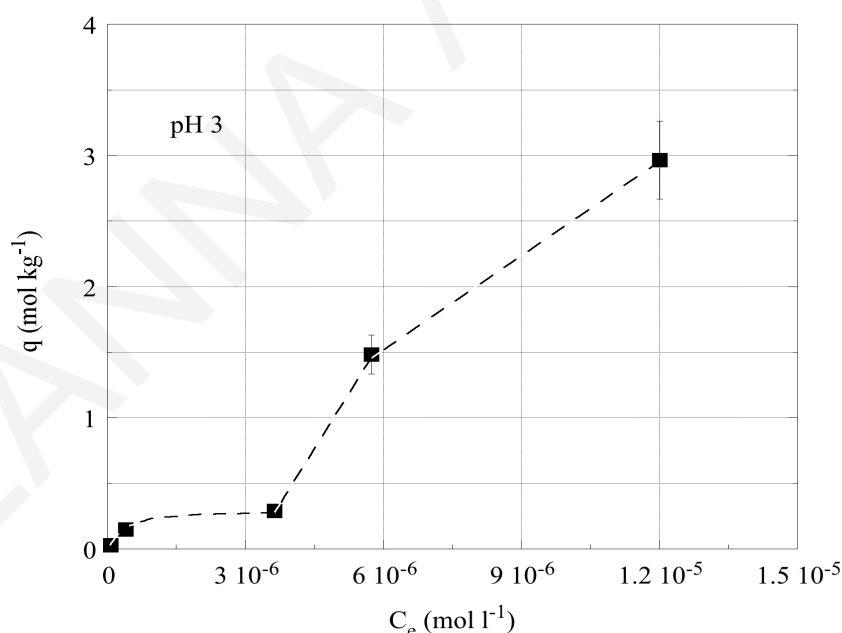
(Εξίσωση 4.2)

#### 4.2.1.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, [U(VI)]<sub>0</sub>

Για αξιολόγηση της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) των ενεργοποιημένων με

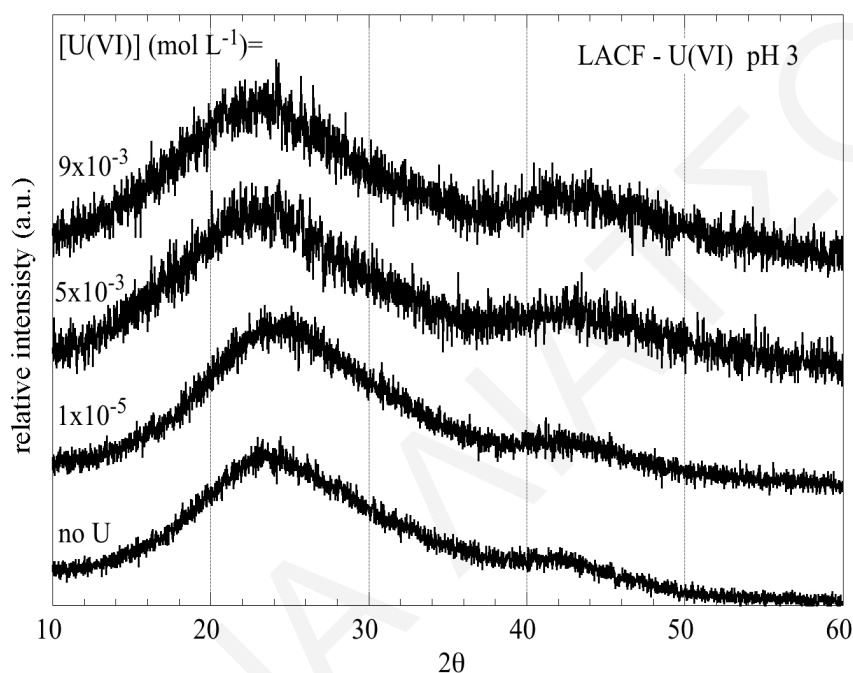
νιτρικό οξύ ιών *Luffa Cylandrica* (LCA, ενεργοποιημένες με 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 h), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [U(VI)]<sub>0</sub> σε δύο περιοχές pH (3 και 5.5). Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα σχετικά πειραματικά δεδομένα για τις δύο τιμές pH, καθώς και ανάλυση και σύγκριση των εν λόγω δεδομένων. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους Πίνακες 8.15 και 8.16 του Παραρτήματος.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (Σχήμα 4.18), σε pH 3 η ποσότητα του μεταλλοϊόντος [U(VI)] που προσροφάται, αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, μέχρι να φτάσει σε μια μέγιστη τιμή ( $q_{\max} = 0.3 \text{ mol/kg} = 92 \text{ g/kg}$ ). Επίσης, τα δεδομένα μέχρι το σημείο του κορεσμού προσομοιώνονται πολύ ικανοποιητικά με την ισόθερμο Langmuir, υποδεικνύοντας σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων με τις επιφανειακές ομάδες και ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των ιών καθορίζεται από τον αριθμό αυτών των ενεργών θέσεων, τουλάχιστο στην εξεταζόμενη περιοχή του pH. Πέραν από τη συγκέντρωση κορεσμού, επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος οδηγεί σε επιφανειακό πολυμερισμό ή/και καταβύθιση.



**Σχήμα 4.18:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylandrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )

Για να μελετηθεί το τι συμβαίνει στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου στα διαλύματα των δειγμάτων, εάν δηλαδή είναι επιφανειακός πολυμερισμός ή καταβύθιση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Στα περιθλασιγράμματα τα οποία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.19**, παρατηρείται μια πλατιά κορυφή, αποτέλεσμα της ύπαρξης άμορφου υλικού. Δεν παρατηρούνται κορυφές κάποιας στερεάς φάσης του U(VI) και συνεπώς δε γίνεται καταβύθιση στη συγκεκριμένη περιοχή pH, αλλά μάλλον επιφανειακός πολυμερισμός του U(VI).

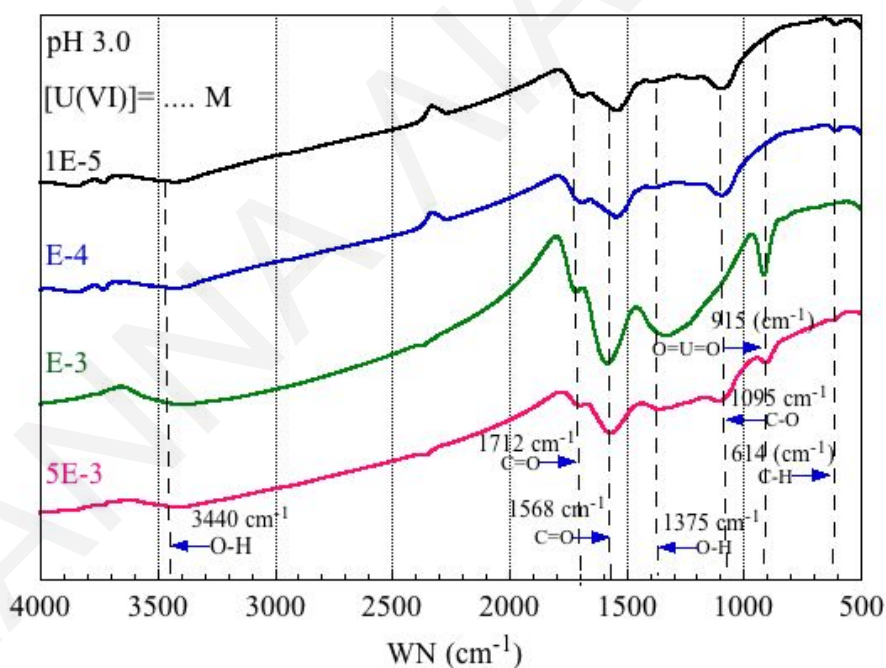


**Σχήμα 4.19:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 3

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR-KBr του ενεργοποιημένου στερεού μετά από την προσρόφηση ουρανίου, στις διάφορες συγκεντρώσεις που αναφέρθηκαν, σε pH 3. Στα φάσματα που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.20**, παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές που αναφέρθηκαν και στη μελέτη της επίδρασης του pH (**Σχήμα 4.16**). Εντούτοις, υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά στην ένταση και το σχήμα των κορυφών στους 1712, 1568 και 1375-1095 (τριπλή κορυφή)  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των καρβονυλομάδων, τις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβοξυλικών ομάδων και στις δονήσεις κάμψης των καρβοξυλομάδων, αντίστοιχα.



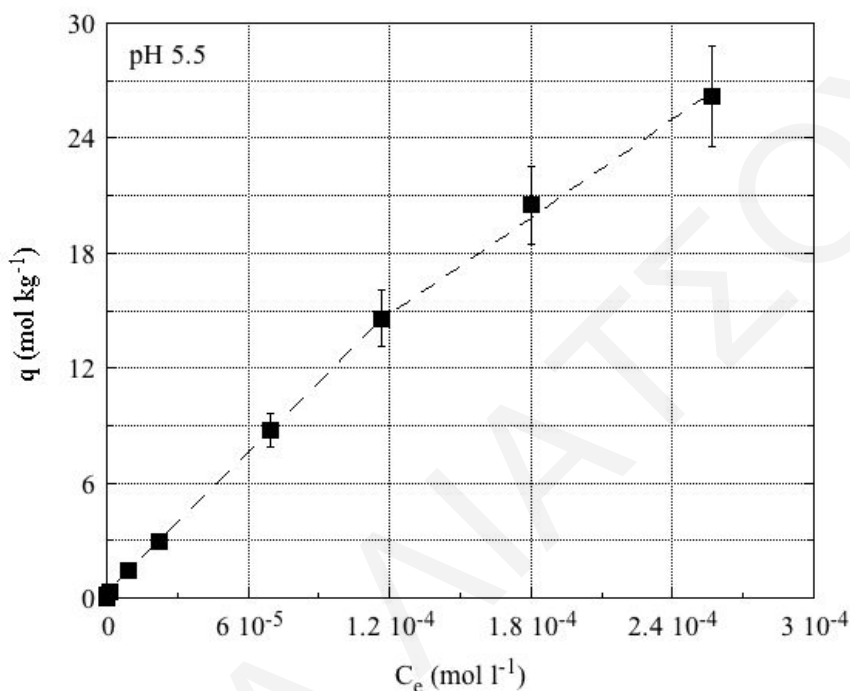
Επιπλέον, η ένταση της κορυφής στους  $915\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του  $\text{O}=\text{U}=\text{O}$  αυξάνεται, εξαιτίας της αύξησης του ποσοστού προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στη βιομάζα (Hadjittofi et al. 2015; Wruck et al. 1999). Οι σημαντικές αυτές διαφορές στα φάσματα FTIR και κυρίτερα στην περιοχή των δονήσεων των καρβονυλομάδων, υποδεικνύουν το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ του U(VI) και των καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια του βιοάνθρακα, σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.2**. Ο σχηματισμός ισχυρών συμπλόκων ανάμεσα στα κατιόντα ουρανίου και ανθρακικές και καρβοξυλικές ομάδες περιγράφεται εκτεταμένα στη βιβλιογραφία και οφείλεται κυρίως στις χηλικές ιδιότητες του υποκαταστάτη (Konstantinou et al. 2004; Pashalidis et al. 2007; Sun et al. 2015). Ως εκ τούτου, η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης, καθώς και αποτελεσματικότερης μεθόδου ενεργοποίησης του βιοάνθρακα, με σκοπό το αυξημένο ποσοστό καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνειά του παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον.



**Σχήμα 4.20:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{U(VI)}]_0$ , σε pH 3

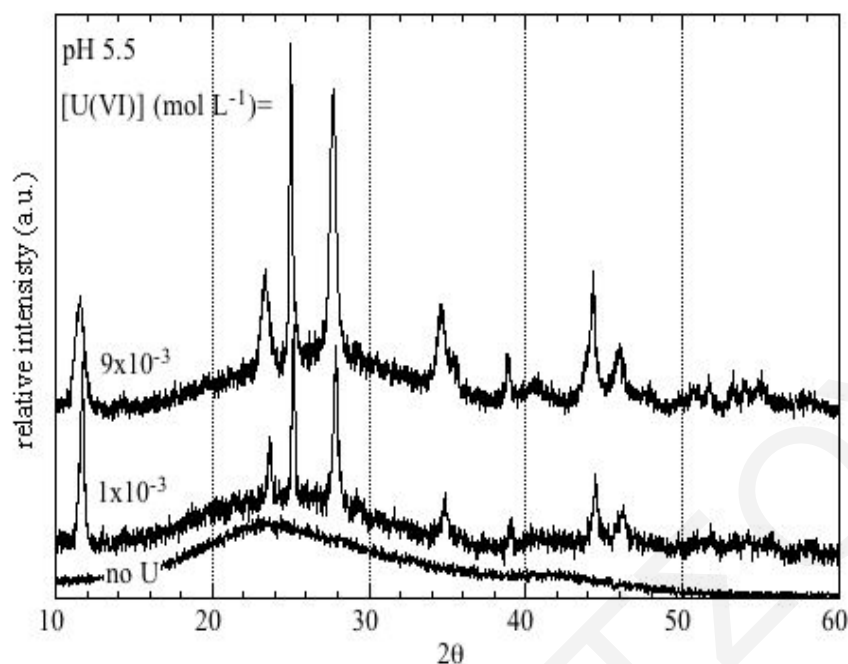
Ακολούθως, στο **Σχήμα 4.21** παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του ουρανίου στις ενεργοποιημένες ίνες της βιομάζας (LCA) στις διάφορες συγκεντρώσεις που

μελετήθηκαν, στη βέλτιστη τιμή pH (5.5). Με βάση τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα, δεν παρατηρείται κορεσμός, γεγονός που οφείλεται στο ότι το γινόμενο διαλυτότητας του U(VI) ξεπερνιέται προτού πραγματοποιηθεί επιφανειακός κορεσμός. Επιπλέον, σε συγκεντρώσεις υψηλότερες/και ίσες από  $1 \times 10^{-3}$  M παρατηρείται υπερκορεσμός και καταβύθιση κίτρινου στερεού.



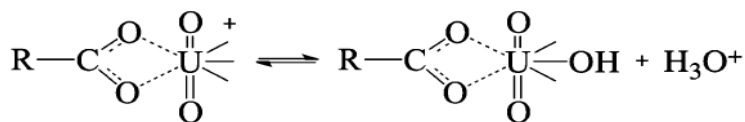
**Σχήμα 4.21:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[U(VI)]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Επιπρόσθετα, λήφθηκαν ενδεικτικά περιθλασιγράμματα XRD στη βέλτιστη τιμή pH (5.5) για το χαρακτηρισμό του προσροφημένου υλικού, καθώς και του στερεού που καταβυθίστηκε. Με βάση τα φάσματα που παρατίθενται στο **Σχήμα 4.22**, καθώς και με βιβλιογραφικά δεδομένα, οι οξείες κορυφές στα φάσματα αποδίδονται στην καταβύθιση στερεάς φάσης στα δείγματα. Η στερεά αυτή φάση αντιστοιχεί στο Schoepite  $[UO_2(OH)_2]$ , που είναι και η πιο σταθερή στερεά φάση του U(VI) κάτω από τις δεδομένες συνθήκες (Hadjittofi et al. 2015; Pashalidis et al. 2007).

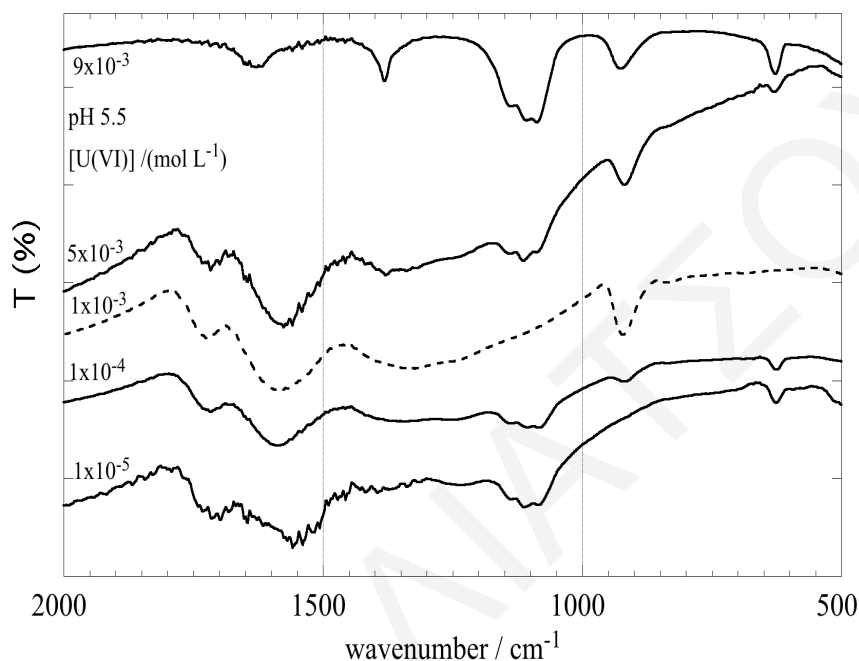


**Σχήμα 4.22:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [U(VI)]<sub>0</sub>, σε pH 5.5

Στο **Σχήμα 4.23** παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR-KBr τα οποία λήφθηκαν στη συγκεκριμένη τιμή pH (5.5) για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών, στις διάφορες συγκεντρώσεις του μεταλλοϊόντος. Τα εν λόγω φάσματα είναι πολύ παρόμοια με αυτά που λήφθηκαν στην πιο όξινη περιοχή pH (3) (**Σχήμα 4.20**). Η μόνη σημαντική διαφορά είναι η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του O=U=O, σε χαμηλότερους κυματάρθμους (περίπου  $10\text{ cm}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας ότι τα σχηματιζόμενα στις δυο περιοχές pH είδη, είναι παρόμοια (Hadjittofi et al. 2015). Η συγκεκριμένη μετατόπιση της κορυφής θα μπορούσε να αποδοθεί στο σχηματισμό ενός ουδέτερου επιφανειακού είδους, εξαιτίας της αποπρωτονίωσης ενός μορίου νερού που βρίσκεται σε συντονισμό με ιόντα U(VI), με την αύξηση του pH (από 3 σε 5.5), όπως φαίνεται στην **Εξίσωση 4.3** που ακολουθεί (Müller et al. 2008; Pashalidis et al. 2007). Ακόμη, στο pH 5.5, όπως επιβεβαιώθηκε και από τα περιθλασιγράμματα XRD σε συγκεντρώσεις ουρανίου μεγαλύτερες και ίσες από  $1 \times 10^{-3}$  M, παρατηρείται σχηματισμός κίτρινης στερεάς φάσης, [UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] (Hadjittofi et al. 2015; Pashalidis et al. 2007).



(Εξίσωση 4.3)



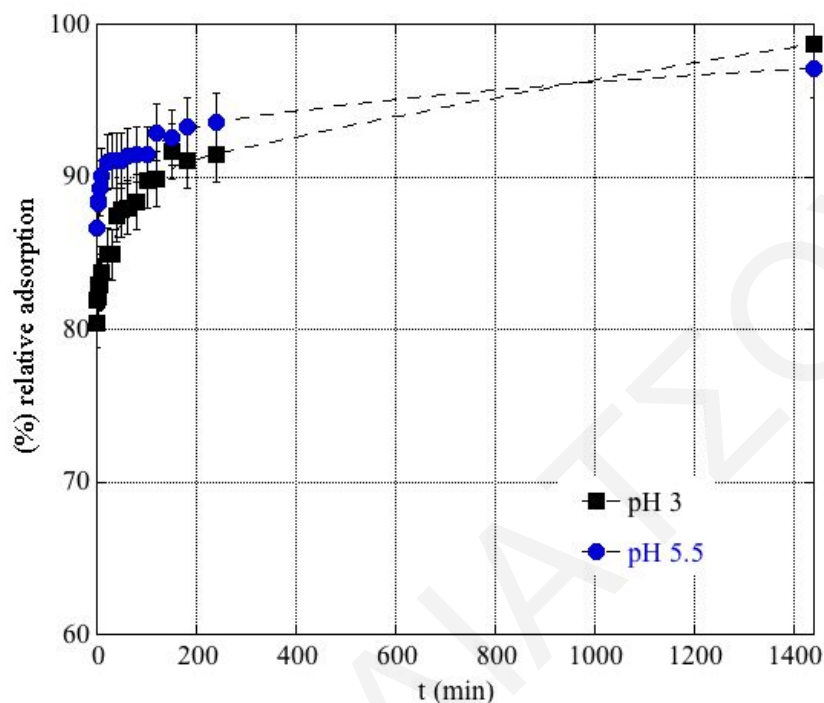
**Σχήμα 4.23:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [U(VI)]<sub>0</sub>, σε pH 5.5

#### 4.2.1.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής, (t), Μεταξύ Μετάλλου και Προσροφητικού Υλικού

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της κινητικής της (%) σχετικής προσρόφησης του U(VI) σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3 και 5.5. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.17** του **Παραρτήματος**.

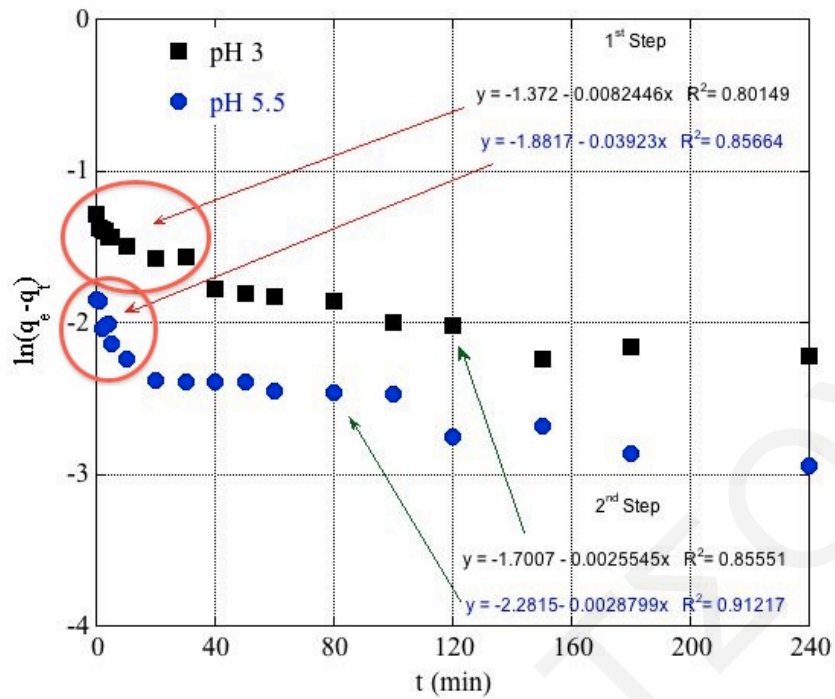
Όπως παρατηρείται από το **Σχήμα 4.24** η % σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στον ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία. Συγκεκριμένα, ακόμη και από τα πρώτα λεπτά βρίσκεται περίπου στο 80 %, ενώ από το εικοστό και σαραντακοστό λεπτό αποκαθίσταται η ισορροπία στο 90-95 % για τα δείγματα σε pH 5.5 και 3, αντίστοιχα. Επιπλέον, τα γραφήματα των δύο τιμών pH έχουν την ίδια συμπεριφορά, με τη μόνη διαφορά ότι το γράφημα το οποίο αντιστοιχεί στο υψηλότερο pH

παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση σε όλη τη χρονική περίοδο που μελετήθηκε. Επομένως, για τη μελέτη των πειραμάτων προσρόφησης επιλέχθηκε χρόνος επαφής ίσος με μια ημέρα για την πλήρη αποκατάσταση της ισορροπίας.

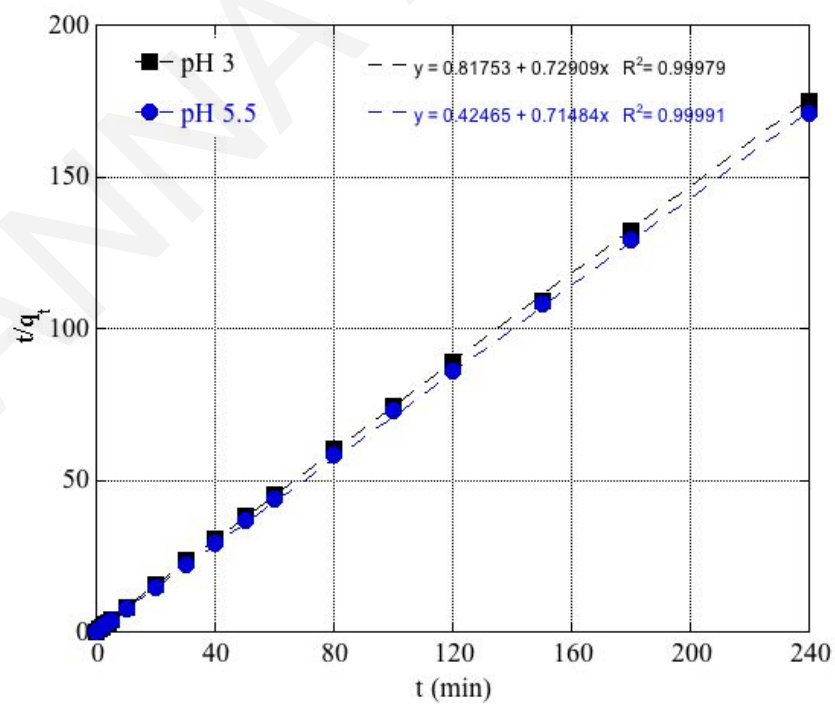


**Σχήμα 4.24:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

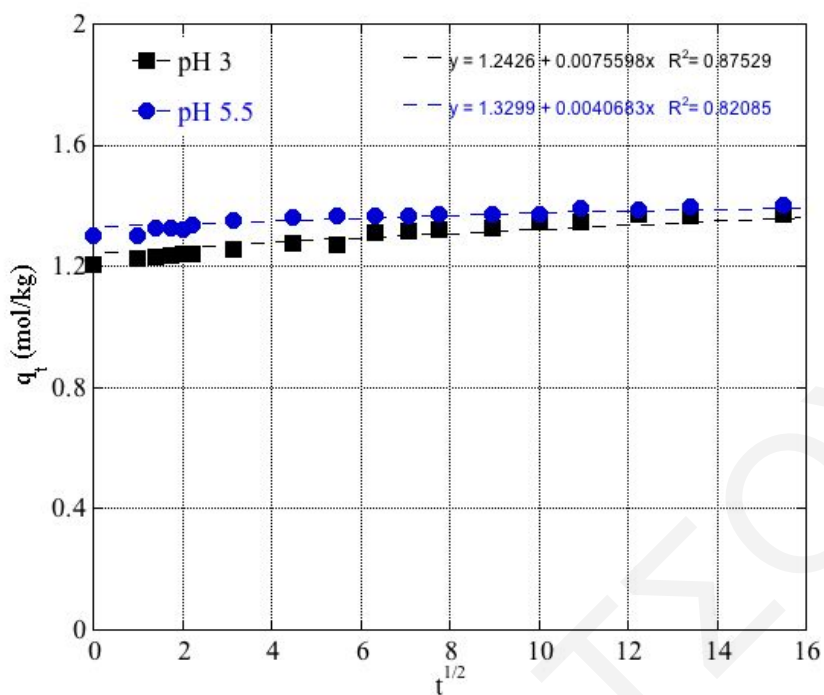
Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, τα πειραματικά δεδομένα από τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης ουρανίου στις ίνες LCA προσομοιώθηκαν με τα κινητικά μοντέλα Lagergren ψευδοπρώτης τάξης (Εξίσωση 2.6, Σχήμα 4.25), Ho και McKay ψευδοδευτέρας τάξης (Εξίσωση 2.7, Σχήμα 4.26) και το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης (Εξίσωση 2.8, Σχήμα 4.27) (Πίνακας 4.2) (Simonin 2016). Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους Πίνακες 8.18, 8.19 και 8.20 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.25: Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*, σε pH 3 και 5.5



Σχήμα 4.26: Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*, σε pH 3 και 5.5



**Σχήμα 4.27:** Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*, σε pH 3 και 5.5

**Πίνακας 4.2:** Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση U(VI) σε ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

Κινητικό Μοντέλο	Κινητική Σταθερά $K_n$	$q_{e,exp}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$R^2$
pH 3				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.0082 $min^{-1}$	1.4812	0.2534	0.8015
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0025 $min^{-1}$		0.1826	0.8555
Ho και McKay	0.6502 mol x $Kg^{-1}$ x $min^{-1}$		1.3716	0.9998
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0076 mol x $Kg^{-1}$ x $min^{-1/2}$		-	0.8753

pH 5.5				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.0392 min <sup>-1</sup>	1.4571	0.1523	0.8566
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0029 min <sup>-1</sup>		0.1021	0.9122
Ho και McKay	1.2033 mol x Kg <sup>-1</sup> x min <sup>-1</sup>		1.3989	0.9999
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0041 mol x Kg <sup>-1</sup> x min <sup>-1/2</sup>		-	0.8209

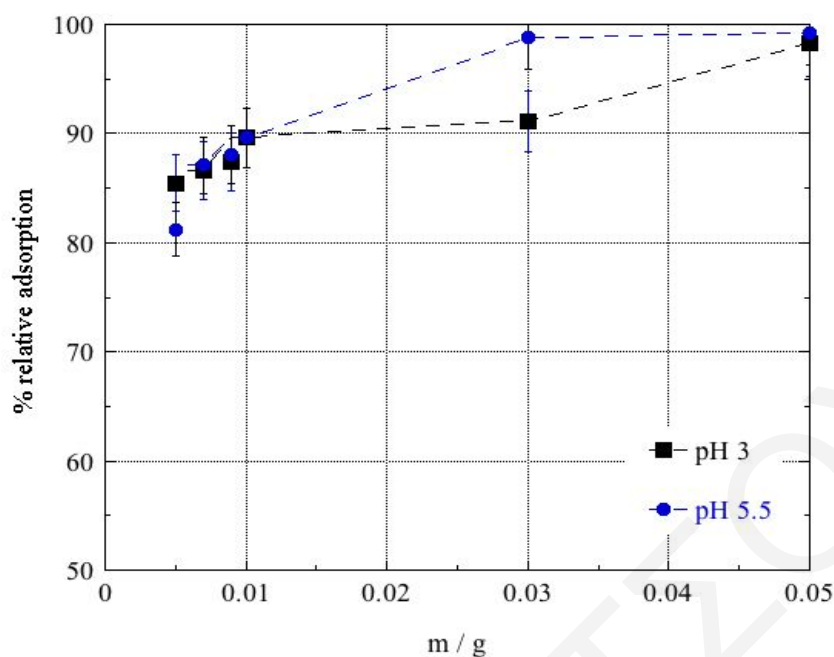
Συγκρίνοντας τα  $R^2$  και τα  $q_{e, \text{exp}}$  και  $q_{e, \text{cal}}$  είναι προφανές ότι το μοντέλο κινητικής ψευδοδευτέρας τάξης περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα της εν λόγω προσρόφησης.

#### 4.2.1.5 Επίδραση Μάζας Προσροφητή, (m)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση U(VI) σε pH 3 και 5.5. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.21** του **Παραρτήματος**.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.28**, το οποίο ακολουθεί, είναι φανερό ότι και στις δύο τιμές pH η αύξηση της μάζας του προσροφητή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της % σχετικής προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του υλικού. Σε pH 3 η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται με 0.05 g προσροφητή, καθώς σε pH 5.5 με 0.03 g. Ο λόγος για τον οποίο ο βαθμός προσρόφησης είναι μικρότερος στην πιο όξινη περιοχή (pH 3) είναι ο ανταγωνισμός που υπάρχει ανάμεσα στα πρωτόνια και τα κατιόντα ουρανυλίου για τις αρνητικά φορτισμένες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητή. Εν αντιθέση σε pH 5.5 οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες είναι περισσότερες και ο ανταγωνισμός αμελητέος.





**Σχήμα 4.28:** Επίδραση μάζας στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 30$  mL,  $[U(VI)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

#### 4.2.1.6 Επίδραση Θερμοκρασίας, (T)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε pH 3 και 5.5. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.22** του **Παραρτήματος**. Τα σχετικά πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.29**, το οποίο δείχνει τη σχέση μεταξύ του φυσικού λογαρίθμου του συντελεστή κατανομής  $K_d$  ( $\ln K_d$ ) και του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ( $1/T$ ).

Ο συντελεστής κατανομής  $K_d$  είναι ευθέως ανάλογος της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος που προσροφάται, όπως φαίνεται από την **Εξίσωση 4.4** που ακολουθεί. Επομένως, για pH 3 όπου με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ποσοστό προσρόφησης, είναι σαφές ότι η προσρόφηση ουρανίου στον ενεργό άνθρακα είναι ενδόθερμη διεργασία. Ωστόσο, σε pH 5.5 η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ποσοστού προσρόφησης και κατά συνέπεια πρόκειται για εξώθερμη διεργασία.

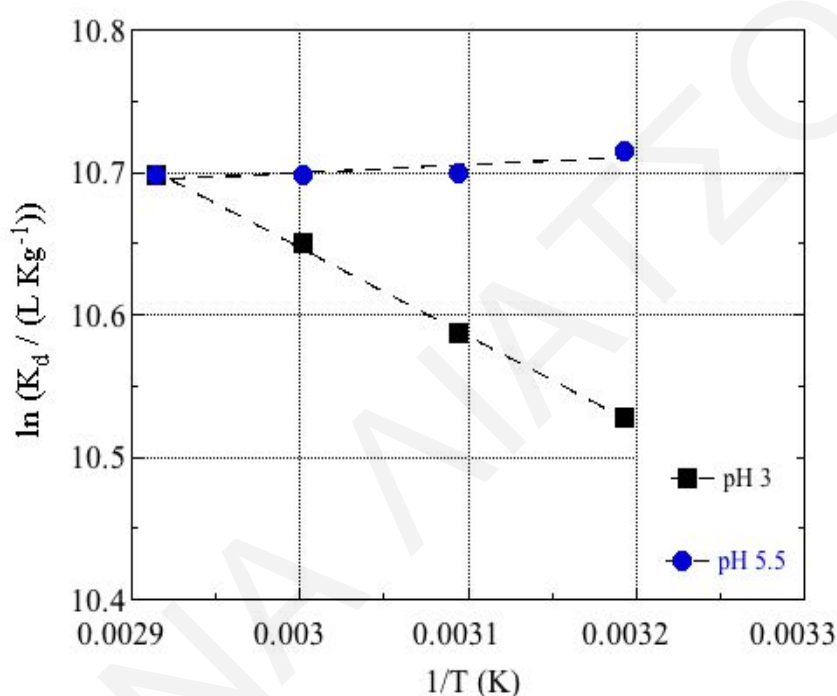
$$q_e = K_d \times C_e \longrightarrow K_d = q_e / C_e \quad (\text{Εξίσωση 4.4})$$

Όπου,

$q_e$ : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [moles/Kg]

$K_d$ : ο συντελεστής κατανομής [L/Kg]

$C_e$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης στο διάλυμα ουσίας σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [moles/L]



**Σχήμα 4.29:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $U(VI)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M  $NaClO_4$ )

Η μελέτη προσρόφησης κατιόντων ουρανίου στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε και σε χημικά τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* με χρήση του υποκαταστάτη Salophen με σκοπό την αύξηση της χωρητικότητας και εκλεκτικότητας των ινών για το υπό μελέτη μεταλλοϊόν. Τα σχετικά πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται και συζητούνται στο **Υποκεφάλαιο 4.2.2**.

## 4.2.2 Πειράματα Προσρόφησης Ουρανίου [U(VI)] σε Χημικά Τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen)

### 4.2.2.1 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, [U(VI)]<sub>0</sub>

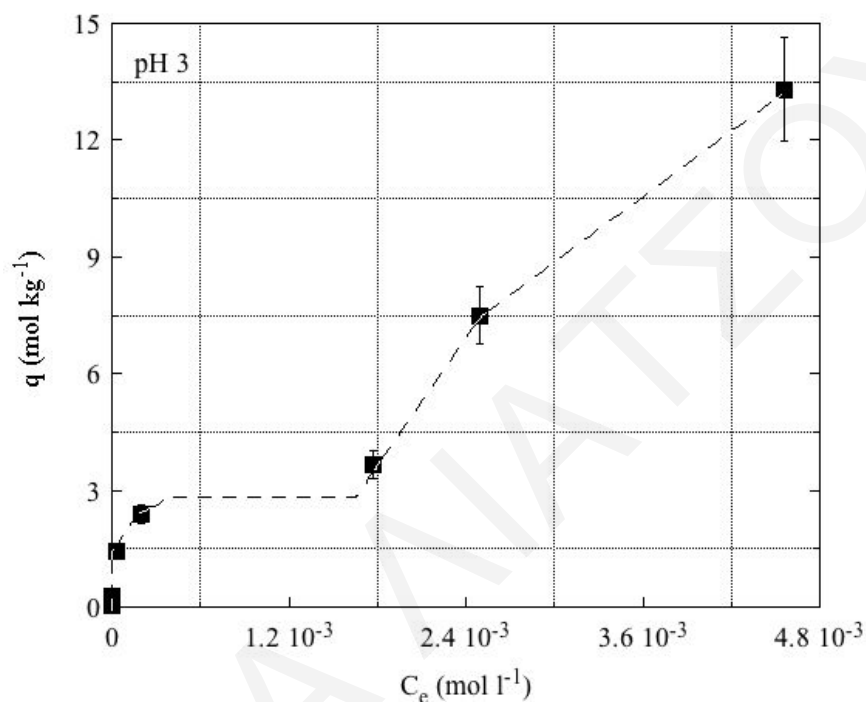
Μετά από τη χημική τροποποίηση των ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη Salophen (LCA-Cl:Salophen, 0.5:1) σε LCA-Salophen, έλαβαν χώρα κάποια πειράματα προσρόφησης με σκοπό τη μελέτη της ικανότητας προσρόφησης των εν λόγω ινών σε σχέση με το ουράνιο [U(VI)]. Στα **Σχήματα 4.30** και **4.31**, φαίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης που λήφθησαν από τα σχετικά πειράματα προσρόφησης με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα (**Πίνακες 8.23** και **8.24** του **Παραρτήματος**).

Από τις ισοθέρμους, με χρήση της ισοθέρμου Langmuir, προσδιορίζεται η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) των ινών LCA-Salophen για το ουράνιο σε pH 3 και 5.5 ίση με 714 g/kg και 833 g/kg, αντίστοιχα. Σε αρχικές συγκεντρώσεις ουρανίου μεγαλύτερες από  $3 \times 10^{-3}$  και στις δύο τιμές pH υπάρχει απότομη αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του υλικού, που υποδηλώνει πιθανό επιφανειακό πολυμερισμό ή και καταβύθιση, εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων ουρανίου στην επιφάνεια της βιομάζας. Για να προσδιοριστεί αν πρόκειται για πολυμερισμό ή καταβύθιση, λήφθησαν περιθλασιγράμματα XRD.

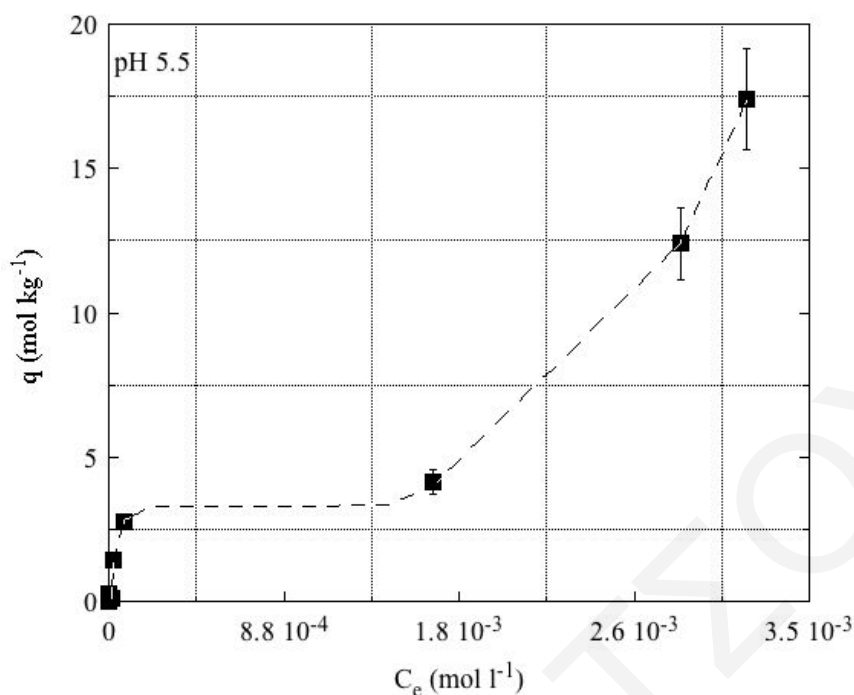
Οι τιμές  $q_{\max}$  που προσδιορίστηκαν για το ουράνιο είναι πολύ υψηλότερες σε σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα από την προσρόφηση ουρανίου σε άλλες βιομάζες και ανθρακούχα υλικά (**Πίνακας 2.2**), ακόμη και σε όξινες συνθήκες (pH 3). Η μεγάλη ικανότητα προσρόφησης των χημικά τροποποιημένων ινών που μελετήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή στις δύο περιοχές pH (3 και 5.5), οφείλεται στην ιώδη δομή της *Luffa Cylindrica*, στη μεγάλη εξωτερική της επιφάνεια, καθώς και στη μεγάλη χημική συγγένεια του υποκαταστάτη Salophen για τα ιόντα U(VI). Η υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης των ινών στο pH 5.5, είναι αποτέλεσμα του μεγαλύτερου βαθμού αποπρωτονίωσης των ενεργών ομάδων της επιφάνειας, σε σύγκριση με το  $q_{\max}$  σε pH 3. Εντούτοις, οι δύο τιμές  $q_{\max}$  είναι αρκετά κοντινές, γεγονός που υποδεικνύει πιθανή εκλεκτικότητα του χηλικού υποκαταστάτη για τα κατιόντα ουρανυλίου (Mishra et al. 2015). Επιπλέον, συγκρίνοντας τις μέγιστες χωρητικότητες προσρόφησης των ινών (714 g/kg και 833 g/kg σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα) με αυτή που λήφθηκε για τις οξειδωμένες ίνες *Luffa Cylindrica* (92 g/kg σε pH 3) (**Υποκεφάλαιο 4.2.1.3**) παρατηρείται ότι είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αύξησης των ενεργών θέσεων

προσρόφησης, καθώς και της εκλεκτικότητας του υποκαταστάτη Salophen ως προς το μεταλλοϊόν.

Ως εκ τούτου, το εν λόγω χημικά τροποποιημένο βιοϋλικό (LCA-Salophen) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό επιρυσασμένων από μεταλλοϊόντα υδάτων με μεγάλη επιτυχία.



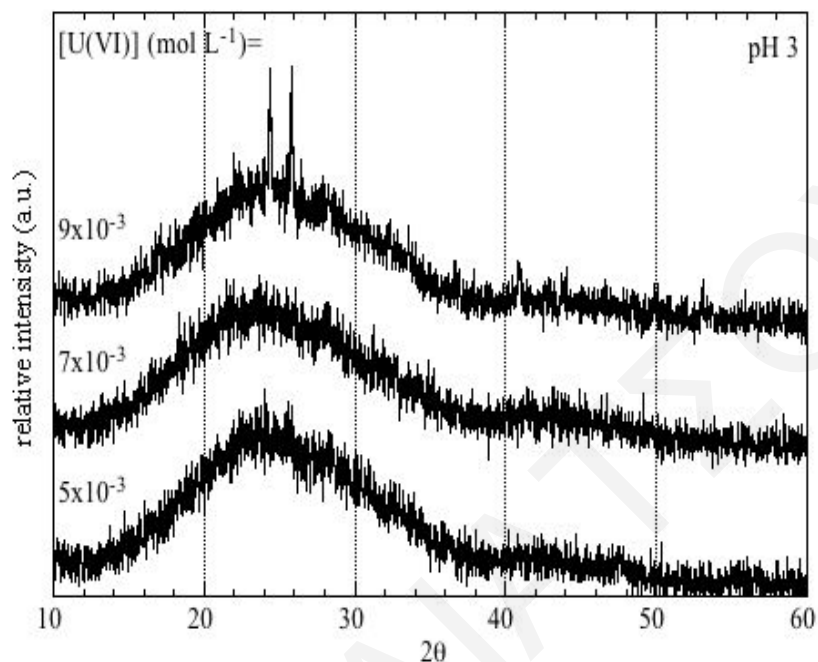
**Σχήμα 4.30:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[U(VI)]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)



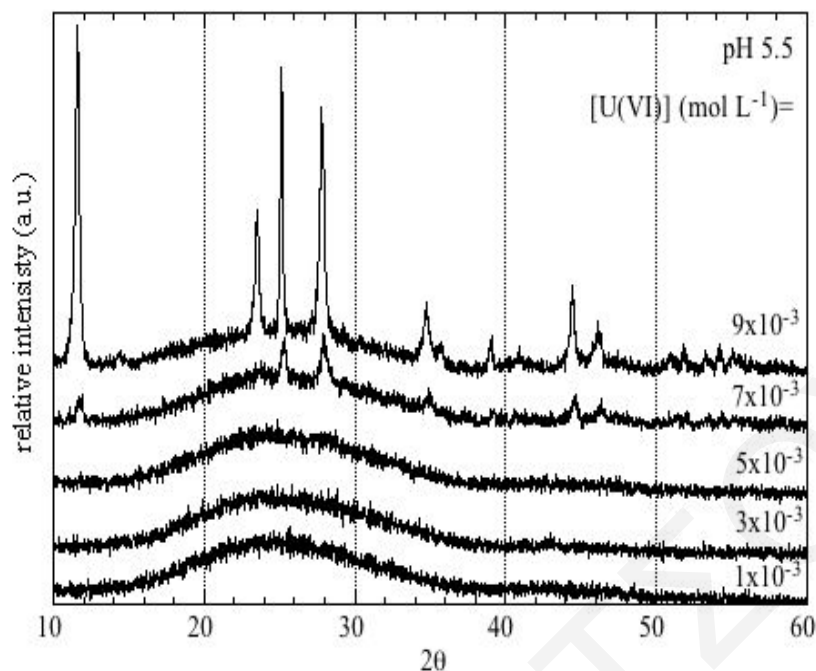
**Σχήμα 4.31:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[U(VI)]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) (pH 5.5,  $V_{\delta/\tau_{05}}$  = 30 mL,  $m$  = 0.01 g,  $T$  = 25 °C,  $t$  = 24 h,  $I$  = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>)

Με βάση τις ισοθέρμους προσρόφησης που προηγήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι σε αρχικές συγκεντρώσεις ουρανίου μεγαλύτερες από  $3 \times 10^{-3}$  και στις δύο τιμές pH, υπάρχει απότομη αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του υλικού. Γεγονός, το οποίο υποδηλώνει πιθανό επιφανειακό πολυμερισμό ή και καταβύθιση και ως εκ τούτου λήφθησαν τα αντίστοιχα περιθλασιγράμματα XRD. Για pH 3, τα σχετικά πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα περιθλασιγράμματα του **Σχήματος 4.32**. Από τα εν λόγω περιθλασιγράμματα σε συγκεντρώσεις μικρότερες από  $9 \times 10^{-3}$  M παρατηρείται μια πλατιά κορυφή, αποτέλεσμα της ύπαρξης μόνο άμορφου υλικού, υποδηλώνοντας μάλλον επιφανειακό πολυμερισμό. Σε pH 5.5, όπως φαίνεται από τα περιθλασιγράμματα του **Σχήματος 4.33**, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες και ίσες με  $7 \times 10^{-3}$  M παρατηρούνται οξείες κορυφές ως αποτέλεσμα καταβύθισης  $UO_2(OH)_2$  (Hadjittofi et al. 2015; Pashalidis et al. 2007). Επιπλέον, αξιοσημείωτη είναι η σύγκριση των εν λόγω πειραματικών δεδομένων με τα αντίστοιχα που λήφθησαν για το οξειδωμένο υλικό (**Υποκεφάλαιο 4.2.1.3**). Όπου σε pH 5.5 ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος καταβυθιζόταν ίζημα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ούτε ο προσδιορισμός της τιμής  $q_{max}$ , κάτι το οποίο δε συμβαίνει μετά τη χημική

τροποποίηση των ιών, υποδεικνύοντας ότι το μεταλλοϊόν συμπλοκοποιείται με τον υποκαταστάτη Salophen πριν την καταβύθιση του ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις και σχεδόν ουδέτερο pH.



**Σχήμα 4.32:** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 3

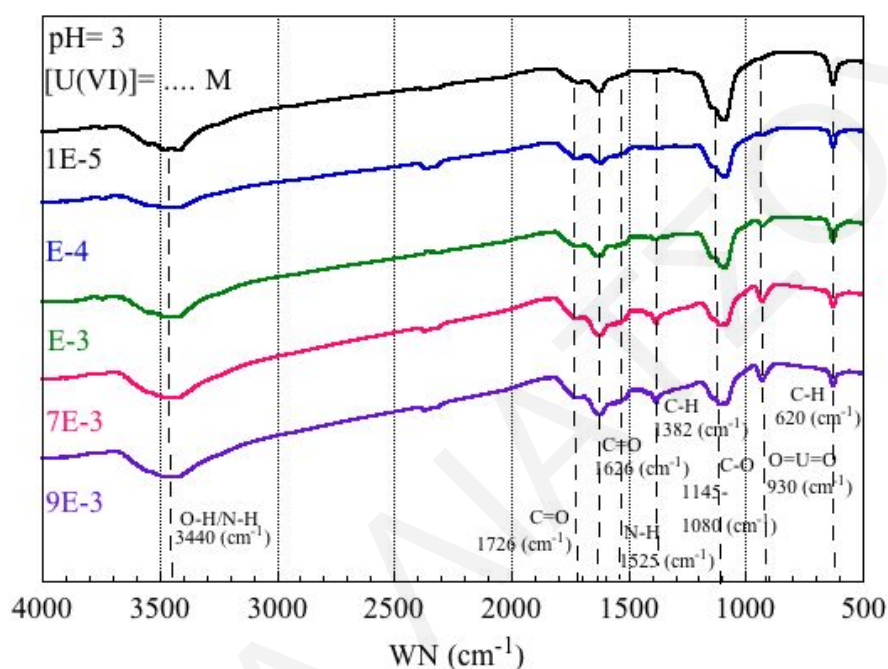


**Σχήμα 4.33:** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 5.5

Στα **Σχήματα 4.34** και **4.35**, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ινών LCA-Salophen έπειτα από την προσρόφηση ουρανίου στις δύο περιοχές pH (3 και 5.5). Σύμφωνα με τα φάσματα, και στις δύο περιοχές pH, καθώς και σε όλες τις συγκεντρώσεις ουρανίου, οι χαρακτηριστικές κορυφές βρίσκονται στους 3440, 1726, 1626, 1525, 1382, 1145-1080 (διπλή κορυφή), 923 και 620  $\text{cm}^{-1}$  και αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H ή/και N-H, C=O (διπλή κορυφή), N-H και C-H και κάμψης των δεσμών C-O του υποκαταστάτη Salophen που αλληλεπιδρούν με το U(VI), τάσης των O=U=O και στις δονήσεις κάμψης των C-H ομάδων, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η κορυφή του O=U=O έχει μετατοπισθεί από τους 923 στους 915  $\text{cm}^{-1}$  σε pH 5.5 και σε συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος  $\geq 7 \times 10^{-3}$  M, και στα εν λόγω δείγματα παρατηρήθηκε σχηματισμός κίτρινου στερεού. Από το pH και τα φάσματα FTIR, η στερεά φάση που σχηματίζεται είναι μάλλον το  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  (Hadjittofi et al. 2015; Pashalidis et al. 2007).

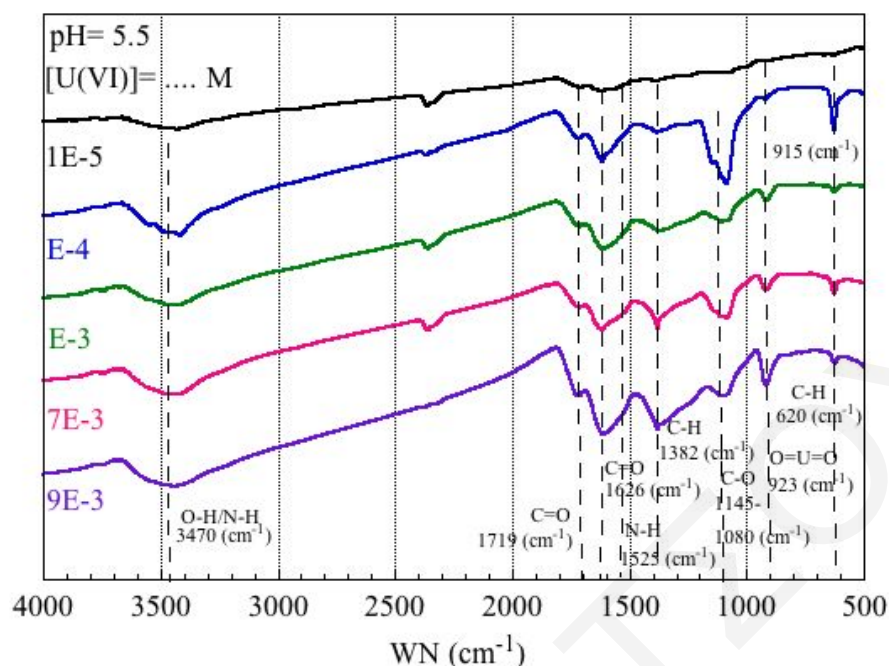
Επίσης, η ένταση της κορυφής του O=U=O αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου στο δείγμα και επομένως με αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων ινών. Καθώς, η ένταση

της κορυφής στους  $1238\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των C-O δεσμών στο φάσμα του LCA-Salophen (Σχήμα 4.9) έχει πλέον μειωθεί και μετατοπιστεί στους  $1080\text{-}1145\text{ cm}^{-1}$  (διπλή κορυφή, στα Σχήματα 4.34 και 4.35), εξαιτίας της συμπλοκοποίησης του δεσμού C-O του LCA-Salophen μετά από την προσρόφηση του ουρανίου (Amini et al. 2012).



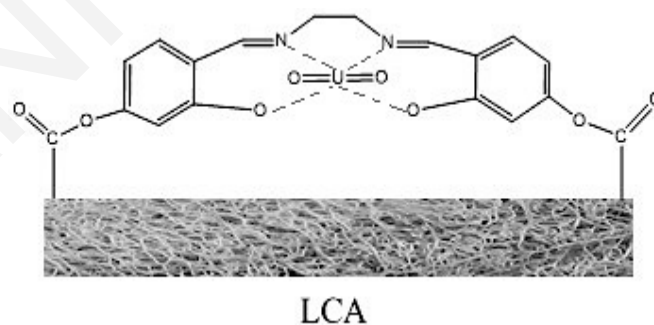
**Σχήμα 4.34:** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 3





**Σχήμα 4.35:** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 5.5

Με βάση τα πιο πάνω, στο **Σχήμα 4.36** παρουσιάζεται παραστατικά ένα πιθανό σύμπλοκο που σχηματίζεται μετά την προσρόφηση ουρανίου στην επιφάνεια των ινών LCA-Salophen.



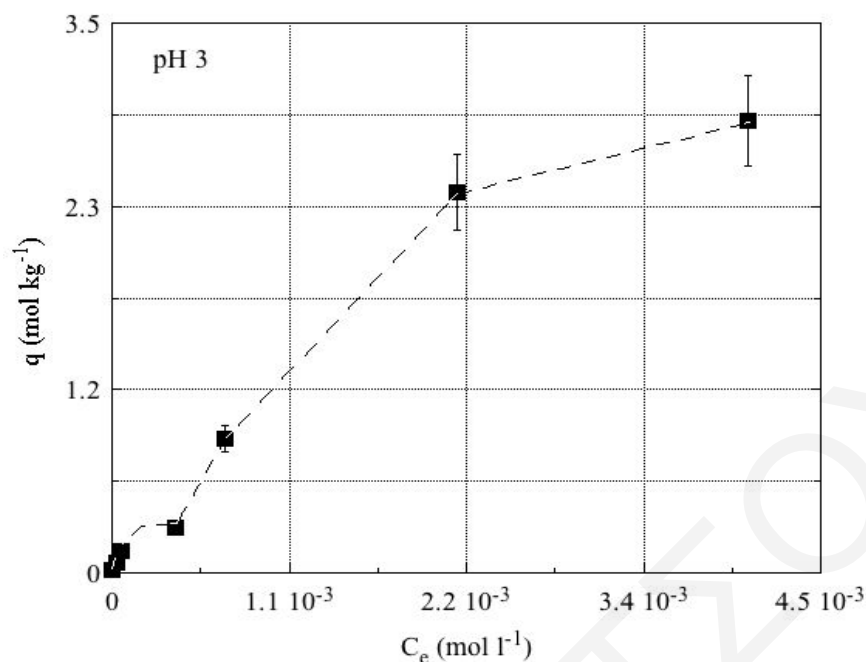
**Σχήμα 4.36:** Πιθανό σύμπλοκο LCA-Salophen-U(VI)

Για σκοπούς σύγκρισης των πειραματικών δεδομένων που λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης ουρανίου στην επιφάνεια LCA-Salophen, καθώς και των πειραμάτων προσρόφησης ουρανίου σε LCA, επαναλήφθηκε η παρασκευή του LCA-Salophen με

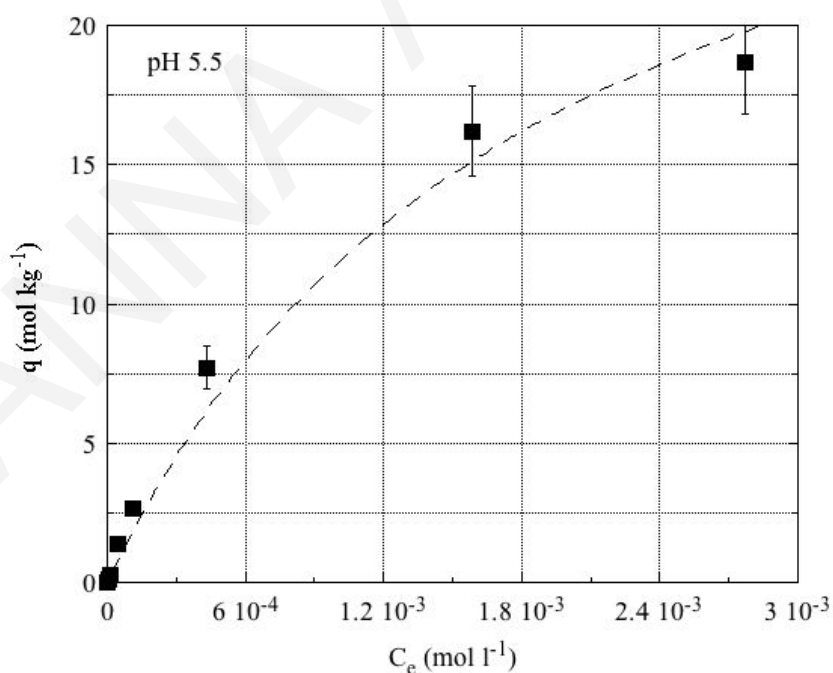
διαφορετική ποσότητα υποκαταστάτη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε περίσσεια Salorphen κατά τη χημική τροποποίηση των ινών, ούτως ώστε να μελετηθεί κατά πόσο η περίσσεια του υποκαταστάτη στο διάλυμα δρα ανταγωνιστικά ή εάν ευνοεί την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια της βιομάζας.

Στα **Σχήματα 4.37** και **4.38**, τα οποία ακολουθούν, παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης που λήφθησαν έπειτα από τα πειράματα προσρόφησης με μεταβαλλόμενη αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους **Πίνακες 8.25** και **8.26** του **Παραρτήματος**. Από τις ισοθέρμους προσδιορίζεται η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) των ινών LCA-Salorphen για το ουράνιο σε pH 3 ίση με 71.4 g/kg. Εντούτοις, στο pH 5.5 δεν είναι σαφές το σημείο που αντιστοιχεί στον επιφανειακό κορεσμό από το U(VI), λόγω του ότι υπο τις δεδομένες συνθήκες ο κορεσμός της επιφάνειας επέρχεται σε συγκεντρώσεις ψηλότερες από αυτές που ορίζει το γινόμενο διαλυτότητας. Επιπλέον, είναι φανερό ότι σε αρχικές συγκεντρώσεις ουρανίου μεγαλύτερες και ίσες από  $10^{-3}$  και  $3 \times 10^{-3}$  M σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα, υπάρχει απότομη αύξηση της τιμής  $q_{\max}$ , υποδεικνύοντας πιθανό επιφανειακό πολυμερισμό ή καταβύθιση, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων ουρανίου στην επιφάνεια της βιομάζας.

Συγκρινόμενη με άλλα βιοϋλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση ουρανίου, η ικανότητα προσρόφησης του LCA-Salorphen είναι αρκετά υψηλή, λαμβάνοντας υπόψη τις όξινες συνθήκες (pH 3) ( $0.4 \text{ g/kg} < q_{\max} < 271 \text{ g/kg}$ ) (Ai et al. 2013; Caccin et al. 2013). Εντούτοις, η  $q_{\max}$  είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τον πρώτο κύκλο πειραμάτων, οπότε η περίσσεια του υποκαταστάτη Salorphen στο διάλυμα δρα ανταγωνιστικά, συμπλοκοποιώντας ποσότητα του μεταλλοϊόντος και σταθεροποιώντας το στο διάλυμα. Η παρουσία συμπλόκων U(VI)-Salorphen επιβεβαιώθηκε με πειράματα φθορισμού σε επιλεγμένα διαλύματα από τους δύο κύκλους πειραμάτων και τα πειραματικά δεδομένα τα οποία λήφθησαν θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν στο τέλος του υποκεφαλαίου.

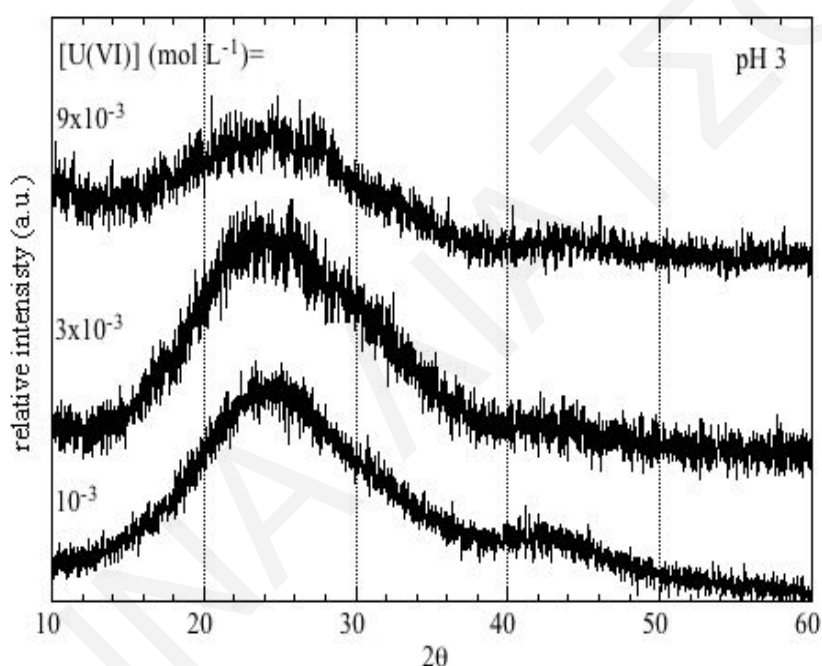


**Σχήμα 4.37:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[U(VI)]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

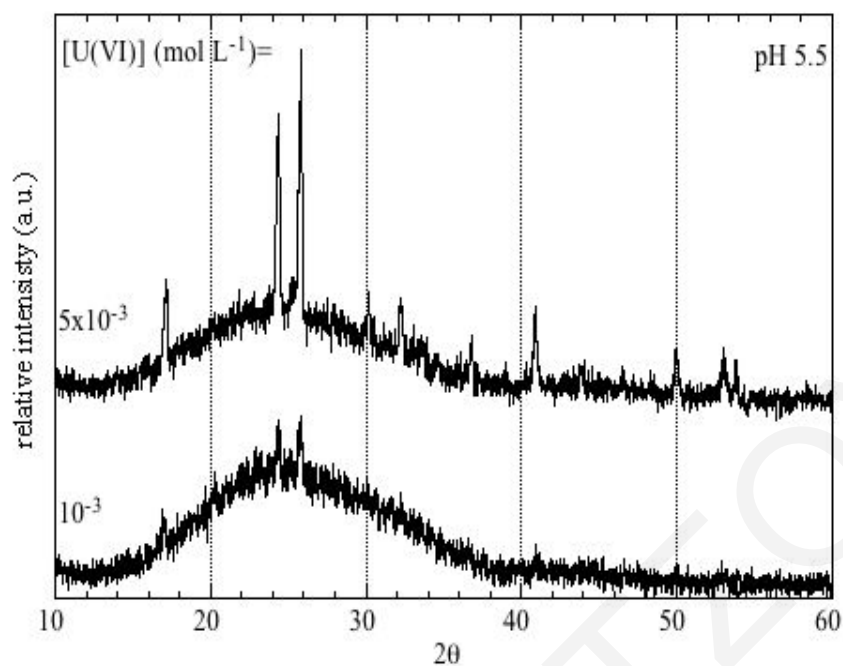


**Σχήμα 4.38:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[U(VI)]_0$  στην προσρόφηση του U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) (pH 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Επίσης, για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου στα διαλύματα των δειγμάτων σε pH 3 και 5.5 έγιναν φασματοσκοπικές μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) για να διαπιστωθεί εάν πραγματοποιείται επιφανειακός πολυμερισμός ή καταβύθιση. Για pH 3, τα σχετικά πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα περιθλασιγράμματα του **Σχήματος 4.39**. Από τα εν λόγω περιθλασιγράμματα παρατηρείται μόνο μια πλατιά κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στον άμορφο βιοάνθρακα και προφανώς λαμβάνει χώρα μόνο επιφανειακός πολυμερισμός. Αντίθετα, σε pH 5.5, όπως φαίνεται από τα περιθλασιγράμματα του **Σχήματος 4.40**, παρατηρούνται οξείες κορυφές ως αποτέλεσμα καταβύθισης  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  (Hadjittofi et al. 2015; Pashalidis et al. 2007).



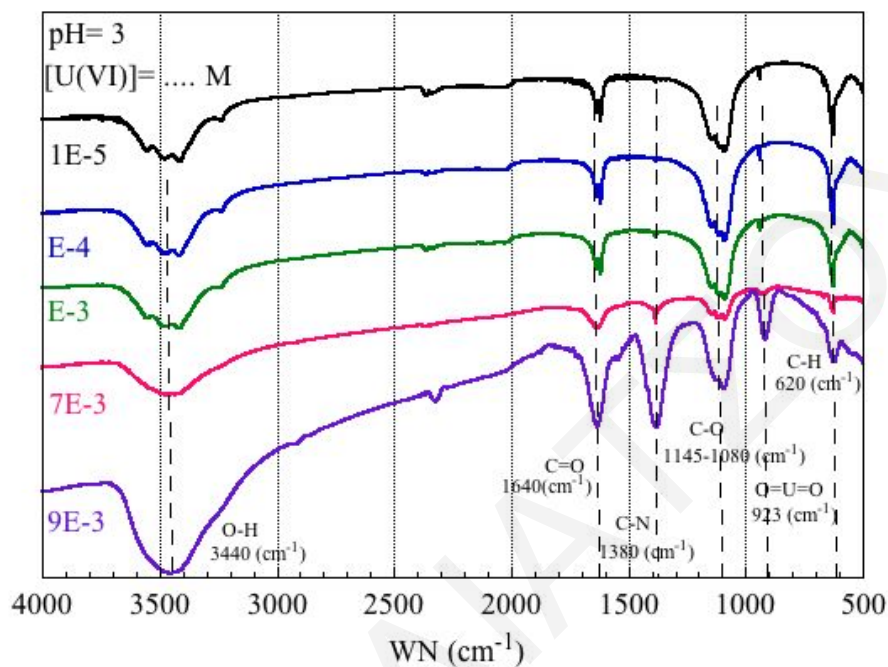
**Σχήμα 4.39:** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφιση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [U(VI)]<sub>0</sub>, σε pH 3



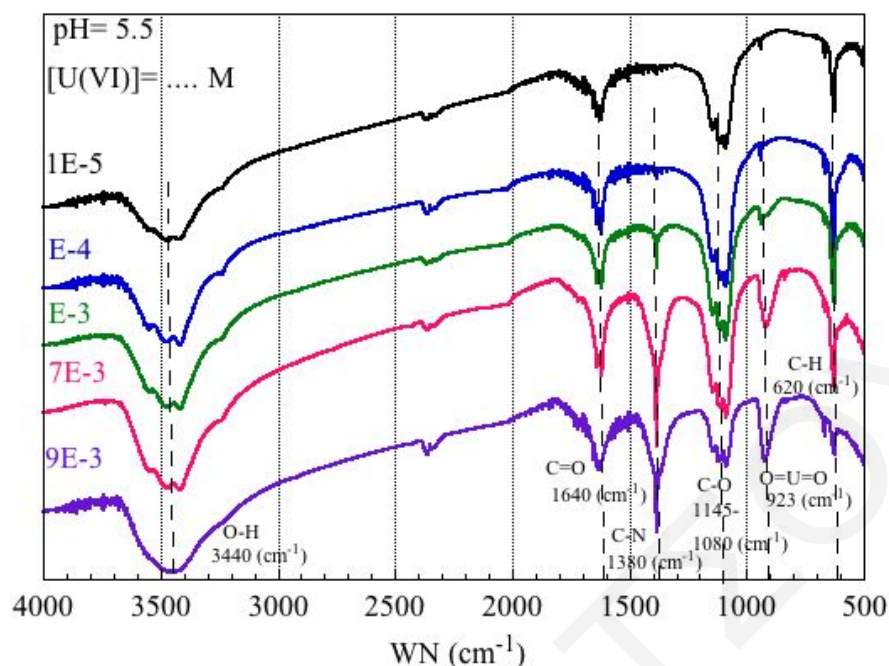
**Σχήμα 4.40:** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 5.5

Σε συνδυασμό με τα πειράματα προσρόφησης, λήφθησαν φάσματα FTIR και στα **Σχήματα 4.41** και **4.42**, παρουσιάζονται τα εν λόγω φάσματα των ιών LCA-Salophen έπειτα από την προσρόφηση ουρανίου στις δύο περιοχές pH (3 και 5.5). Με βάση τα φάσματα, και στις δύο περιοχές pH, καθώς και σε όλες τις συγκεντρώσεις ουρανίου, οι χαρακτηριστικές κορυφές βρίσκονται στους 3440, 1640, 1380, 1145-1080, 923 και 620  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H και/ή N-H, C=O και C-N και κάμψης των C-O δεσμών του υποκαταστάτη Salophen που αλληλεπιδρούν με το U(VI), στις δονήσεις τάσης των O=U=O και στις δονήσεις κάμψης των C-H, αντίστοιχα. Ακόμη, η ένταση της κορυφής του O=U=O αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου στο δείγμα και επομένως με αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ουρανίου στην επιφάνεια των χημικά τροποποιημένων ιών. Σε σύγκριση με το φάσμα των ιών LCA-Salophen του **Σχήματος 4.9**, η κορυφή στους 3440  $\text{cm}^{-1}$  διαφέρει μετά από την προσρόφηση ουρανίου (**Σχήματα 4.41** και **4.42**), γεγονός το οποίο οφείλεται στις δονήσεις τάσης των N-H, αλλά και των O-H, όταν σχηματίζεται το σύμπλοκο U(VI)-(LCA)Salophen. Επίσης, η ένταση της κορυφής στους 1238  $\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται στη δόνηση κάμψης των C-O δεσμών στο φάσμα

του LCA-Salophen (Σχήμα 4.9) έχει πλέον μειωθεί και μετατοπιστεί στους  $1080-1145\text{ cm}^{-1}$  (τριπλή κορυφή, στα Σχήματα 4.41 και 4.42), εξαιτίας της συμμετοχής του δεσμού C-O του LCA-Salophen στην προσρόφηση του ουρανίου (Amini et al. 2012).



**Σχήμα 4.41:** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 3

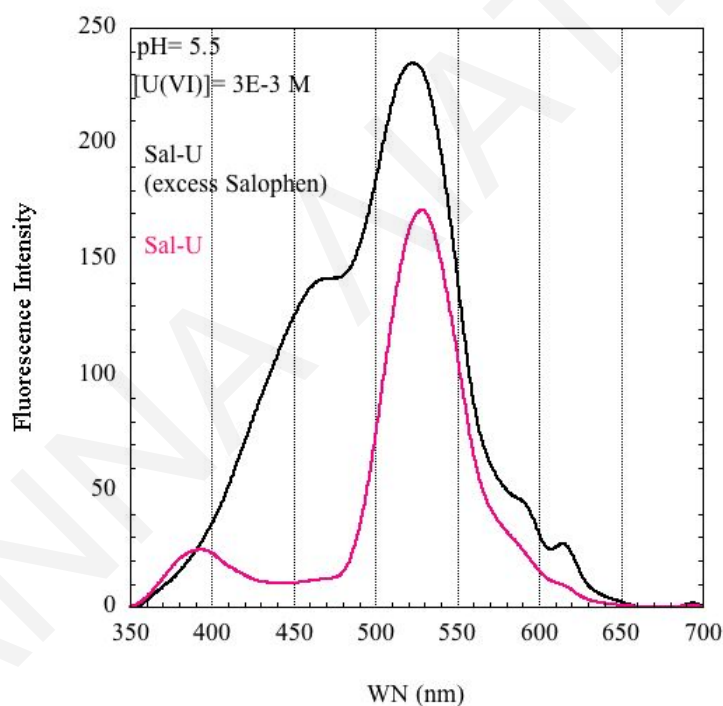


**Σχήμα 4.42:** Φάσματα FTIR χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle) μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 5.5

Εν κατακλείδι, συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα και συγκεκριμένα τις ισοθέρμους προσρόφησης που λήφθηκαν για την προσρόφηση ουρανυλίου στις τροποποιημένες με Salophen ίνες (Σχήματα 4.30, 4.31, 4.37 και 4.38) και τις οξειδωμένες ίνες (Σχήμα 4.18), είναι σαφές ότι η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στα διαλύματα των δειγμάτων ( $C_e$ ) των τροποποιημένων ινών είναι πολύ υψηλότερη. Επιπλέον, έχοντας υπόψη ότι η περίσσεια του υποκαταστάτη δρα ανταγωνιστικά, συμπλοκοποιώντας το ουρανύλιο, έχουν γίνει μελέτες φθορισμού και τα σχετικά πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.43 και 4.44.

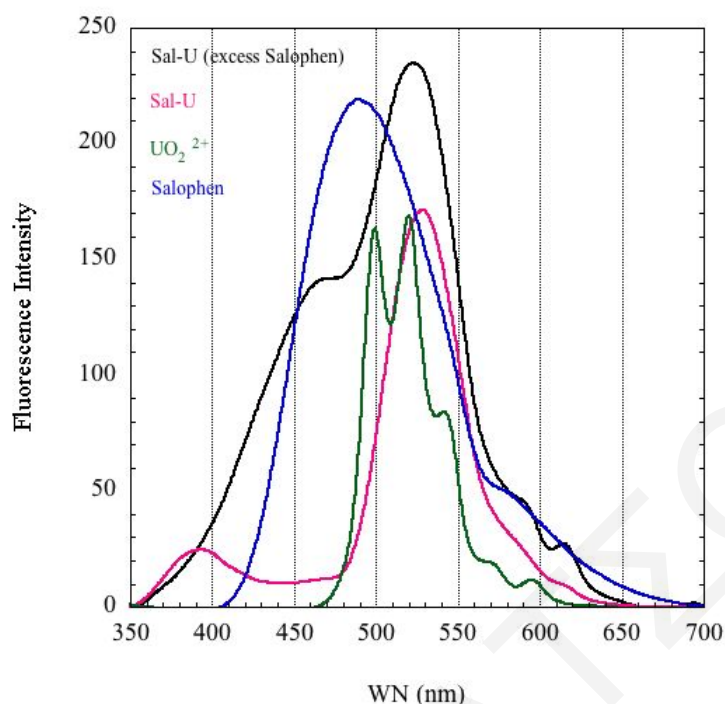
Από το Σχήμα 4.43, είναι εμφανής η παρουσία δύο κορυφών στα 465 και 525 nm στην περίπτωση του διαλύματος που λήφθηκε παρουσία περίσσειας υποκαταστάτη. Οι κορυφές σε 580 nm και πάνω είναι εξαιτίας σφάλματος του οργάνου. Στο δεύτερο φάσμα το οποίο λήφθηκε από το διάλυμα του δείγματος του πρώτου κύκλου πειραμάτων, επίσης εμφανίζονται δύο κορυφές, στα 390 και 535 nm. Για καλύτερη κατανόηση των φασμάτων λήφθηκαν και τα καθαρά φάσματα του ουρανυλίου και του υποκαταστάτη Salophen. Στο

φάσμα του ουραυλίου, **Σχήμα 4.44**, είναι εμφανές ότι υπάρχουν πέντε χαρακτηριστικές κορυφές στα 498, 519, 540, 570 και 594 nm. Οι κορυφές αυτές συμφωνούν με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας και οφείλονται στις μεταπτώσεις από την πρώτη διεγερμένη ενεργειακή στάθμη στη συμμετρική και αντισυμμετρική στάθμη δόνησης του ουραυλίου (Wang et al. 2011). Ακολούθως, στο φάσμα του υποκαταστάτη Salophen, παρατηρείται μια κορυφή στα 488 nm. Συνεπώς οι δύο έντονες κορυφές στα φάσματα του ουραυλίου-Salophen (525 και 535 nm) οφείλονται στο σχηματισμό του συμπλόκου. Οι μετατοπίσεις σε σχέση με τις κορυφές του ουραυλίου οφείλονται στον προσανατολισμό του κεντρικού ιόντος (ουραυλίου) ως προς τον οργανικό υποκαταστάτη (Salophen) (Chen et al. 2013) και η ένταση των δύο κορυφών στα φάσματα των συμπλοκών αυξάνεται στην παρουσία περίσσειας υποκαταστάτη.



**Σχήμα 4.43:** Φάσματα φθορισμού από διαλύματα δειγμάτων *Luffa Cylindrica* μετά από χημική τροποποίηση με υποκαταστάτη Salophen και προσρόφηση U(VI) για τους δύο κύκλους πειραμάτων



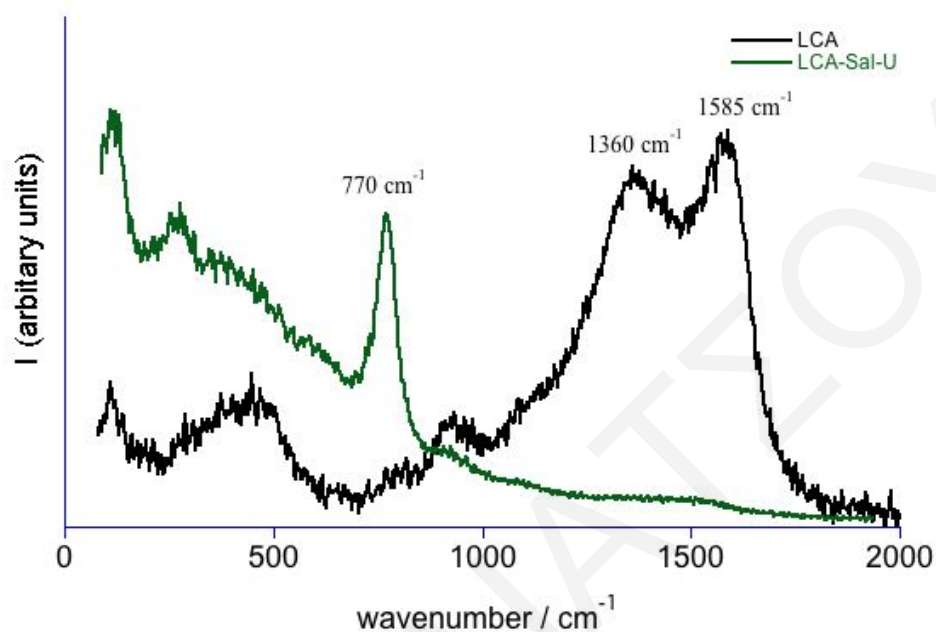


**Σχήμα 4.44:** Φάσματα φθορισμού από διαλύματα δειγμάτων *Luffa Cylindrica* μετά από χημική τροποποίηση με υποκαταστάτη Salophen και προσρόφηση U(VI) για τους δύο κύκλους πειραμάτων, διαλύματος νιτρικού ουρανυλίου και υποκαταστάτη Salophen

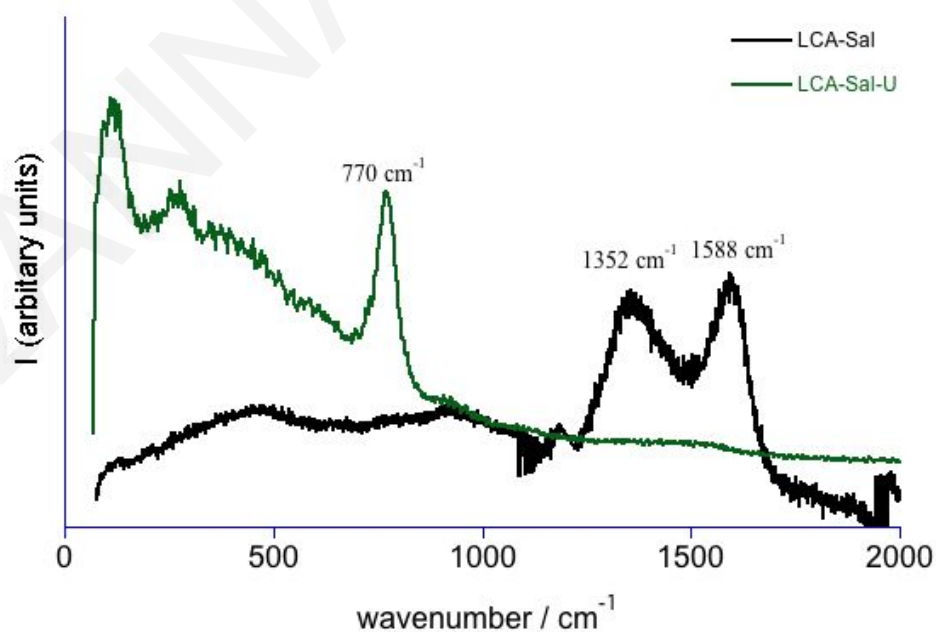
Στα πλαίσια χαρακτηρισμού των χημικά τροποποιημένων ινών βιοάνθρακα πριν και μετά την προσρόφηση ουρανυλίου λήφθησαν φάσματα Raman των εξής δειγμάτων: οξειδωμένες ίνες βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica*, LCA, ίνες βιοάνθρακα χημικά τροποποιημένες με τον υποκαταστάτη Salophen, LCA-Salophen, καθώς και χημικά τροποποιημένες ίνες βιοάνθρακα μετά από προσρόφηση ουρανυλίου, LCA-Sal-U. Σκοπός της λήψης των φασμάτων Raman ήταν η επιβεβαίωση της δέσμευσης ουρανίου στα εν λόγω δείγματα από την εμφάνιση χαρακτηριστικής κορυφής.

Από τα φάσματα των ινών πριν την προσρόφηση ουρανίου (LCA και LCA-Salophen) στα **Σχήματα 4.45** και **4.46**, τα οποία ακολουθούν, εντοπίζονται δύο έντονες κορυφές, χαρακτηριστικές βιοάνθρακα στους  $(1360$  και  $1585)$   $\text{cm}^{-1}$  και  $(1352$  και  $1588)$   $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα (Li et al. 2014a). Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε δονήσεις τάσης δακτυλίου. Επίσης, στο φάσμα που λήφθηκε μετά την προσρόφηση ουρανίου (LCA-Sal-U) εντοπίζεται μια χαρακτηριστική κορυφή του ουρανυλίου στους  $770$   $\text{cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε συμμετρική δόνηση τάσης του  $(\text{UO}_2)^{2+}$  (Frost et al. 2007; Driscoll et al. 2014),

επιβεβαιώνοντας την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια της βιομάζας και όντας σε συμφωνία με τα δεδομένα της φασματοσκοπίας FTIR.



Σχήμα 4.45: Φάσματα Raman ιών *Luffa cylindrica* πριν και μετά τη χημική τροποποίηση με υποκαταστάτη Salophen και την προσρόφηση U(VI)



Σχήμα 4.46: Φάσματα Raman χημικά τροποποιημένων ιών *Luffa cylindrica* με υποκαταστάτη Salophen, πριν και μετά την προσρόφηση U(VI)

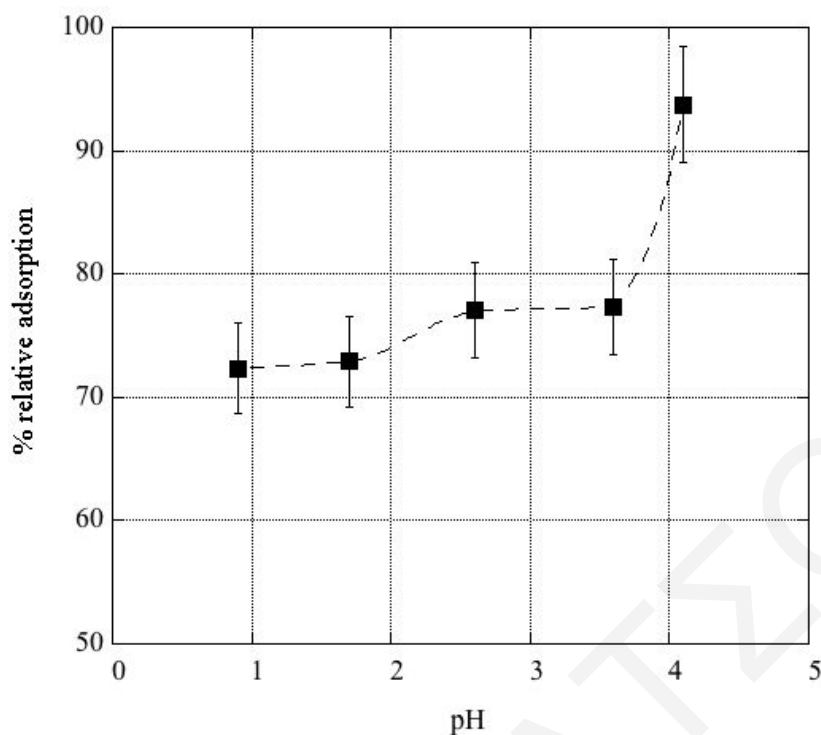
### 4.2.3 Πειράματα Προσρόφησης Θορίου [Th(IV)] σε Ενεργό Άνθρακα

#### 4.2.3.1 Επίδραση pH

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία αφορούν την επίδραση του pH στη σχετική προσρόφηση ιόντων τετρασθενούς θορίου σε ενεργοποιημένες ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

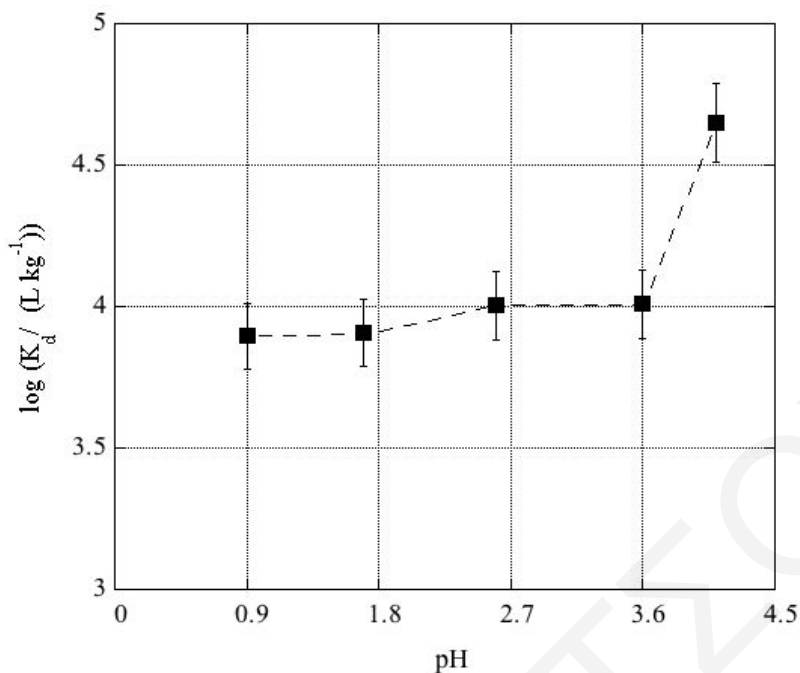
Σύμφωνα με το **Σχήμα 2.1** στο οποίο παρουσιάζεται το διάγραμμα κατανομής ειδών θορίου σε σχέση με το pH, το  $\text{Th}^{4+}$  κυριαρχεί σε  $\text{pH} < 3$ , τα 1:1 και 1:2 υδροξυ-σύμπλοκα σε pH από 3-4.5 και το  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$  σε  $\text{pH} > 4.5$ . Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία με αύξηση του pH πάνω από την τιμή 4, σχηματίζονται σταθερά σύμπλοκα όπως  $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$ ,  $\text{Th}_3(\text{OH})_6^{7+}$  και  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$  τα οποία δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση του Th(IV). Επομένως, η επίδραση του pH μελετήθηκε μέχρι το 4 (Langmuir 1980).

Στο **Σχήμα 4.47**, παρουσιάζεται το διάγραμμα επίδρασης του pH σαν συνάρτηση της % σχετικής προσρόφησης Th(IV) στο προσροφητικό υλικό. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.27** του **Παραρτήματος**. Σύμφωνα, λοιπόν, με τα πειραματικά δεδομένα του **Σχήματος 4.47**, η % σχετική προσρόφηση είναι πολύ υψηλή (> 70 %), ακόμη και σε pH 1. Γεγονός, το οποίο οφείλεται αρχικά στην ινώδη δομή του υλικού, η οποία χαρακτηρίζεται από μικροκανάλια που προσδίδουν σε αυτό μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, αλλά και στις επιφανειακές του ομάδες (καρβοξυλομάδες). Έπειτα, γίνεται αντιληπτό ότι με αύξηση του pH η προσροφητική ικανότητα της βιομάζας αυξάνεται μέχρις ότου φτάσει σε ένα μέγιστο σημείο 77 %, σε pH περίπου 2.5-3.5. Αποτέλεσμα της μείωσης του ανταγωνισμού μεταξύ των πρωτονίων και των κατιόντων θορίου για τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των ινών, καθώς αυξάνεται το pH. Μετά το μέγιστο σημείο η σχετική προσρόφηση παραμένει σταθερή μέχρι το pH να φτάσει περίπου στο 4. Ακολούθως, σε μεγαλύτερες τιμές pH παρατηρείται απότομη αύξηση η οποία μπορεί να οφείλεται σε επιφανειακό πολυμερισμό ή ακόμη και καταβύθιση. Συνεπώς, η βέλτιστη τιμή pH για μελέτη της προσρόφησης Th(IV) στις ίνες της υπό μελέτη βιομάζας είναι το 3 και για αυτό το λόγο τα σχετικά πειράματα έγιναν σε αυτή την τιμή pH.



**Σχήμα 4.47:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* ( $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[Th(IV)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Στο **Σχήμα 4.48** δίνεται γραφικά η συσχέτιση του συντελεστή κατανομής  $K_d$  με το pH, καθώς τα αντίστοιχα δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.28** του **Παραρτήματος**. Από το **Σχήμα 4.48**, είναι σαφές ότι ο δεκαδικός λογάριθμος του  $K_d$  αυξάνεται με αύξηση της τιμής του pH, σταθεροποιείται στο 4 για  $2.6 < \text{pH} < 3.6$  και τέλος αυξάνεται απότομα για pH 4. Η τιμή της μέγιστης χημικής συγγένειας του ενεργού άνθρακα της υπό μελέτη βιομάζας για το θόριο ( $K_d = 10^4$  L/Kg) είναι πολύ υψηλότερη από αντίστοιχες της βιβλιογραφίας (Metaxas et al. 2003; Milani et al. 2017).

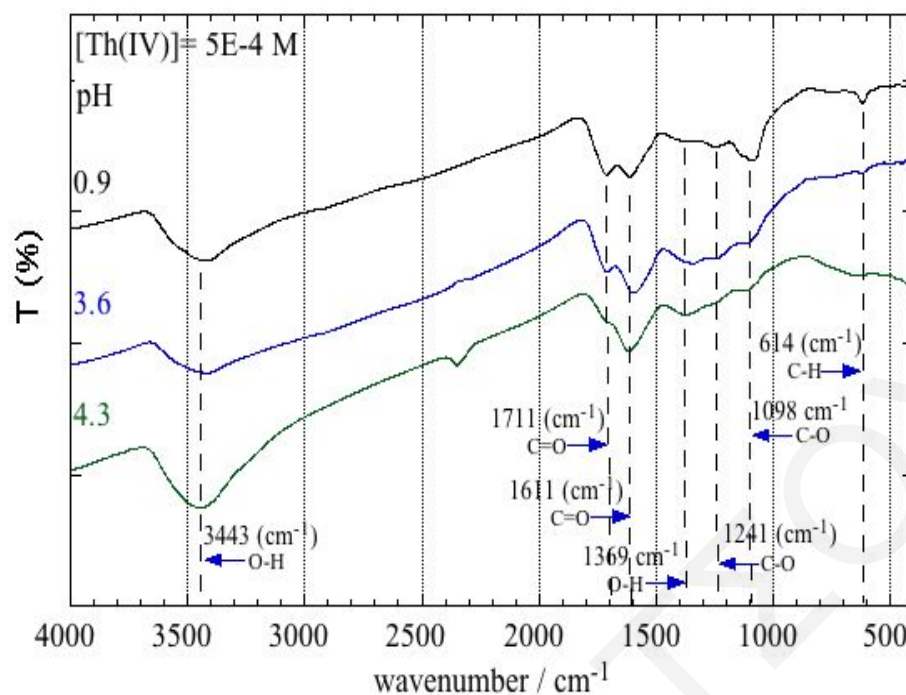


**Σχήμα 4.48:** Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* ( $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[\text{Th(IV)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Τα φάσματα από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR-KBr του ενεργοποιημένου στερεού μετά από την προσρόφηση θορίου, σε διαφορετικές τιμές pH συνοψίζονται στο **Σχήμα 4.49**. Τα φάσματα δείχνουν χαρακτηριστικές κορυφές στους 3443, 1711, 1611, 1369, 1241, 1098 και 614  $\text{cm}^{-1}$ , οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης των O-H και C=O (διπλή κορυφή), τις δονήσεις κάμψης των O-H και C-O (1241  $\text{cm}^{-1}$ ), τάσης των C-O (1098  $\text{cm}^{-1}$ ) και κάμψης των C-H ομάδων, αντίστοιχα. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των φασμάτων είναι στην ένταση και το λόγο των κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των C=O (διπλή κορυφή), γεγονός που οφείλεται στην αποπρωτονίωση των καρβοξυλομάδων, σύμφωνα με την **Αντίδραση 4.2** και την μετατόπιση της ισορροπίας προς σχηματισμό του συμπλόκου.



(Αντίδραση 4.2)

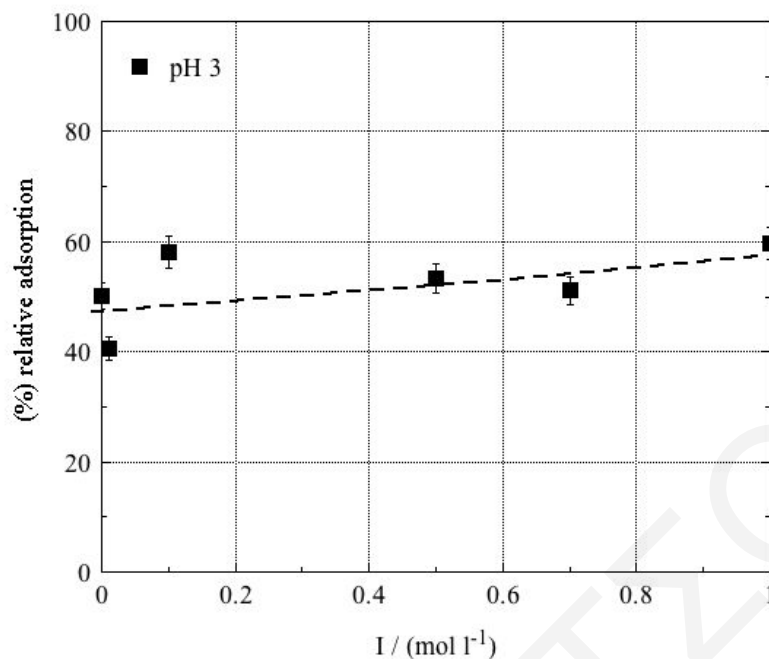


**Σχήμα 4.49:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση Th(IV), σε διαφορετικές τιμές pH

#### 4.2.3.2 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, (I)

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3 μελετήθηκε με σκοπό την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν το σχηματισμό των επιφανειακών συμπλόκων του μεταλλοϊόντος με τις λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του βιοάνθρακα.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.50**, ενώ τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.29** του **Παραρτήματος**. Με βάση τα πειραματικά δεδομένα του σχήματος και στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος (~ 10 %), η αύξηση της ιοντικής ισχύος στα δείγματα επιδρά ασήμαντα στην % σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στο υπόστρωμα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η δέσμευση του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του προσροφητή οφείλεται σε ειδικές αλληλεπιδράσεις και σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται σε συμφωνία με τα φάσματα FTIR τα οποία παρουσιάστηκαν στο **Υποκεφάλαιο 4.2.3.1** και με αντίστοιχες βιβλιογραφικές αναφορές (Hadjitofi et al. 2016b).

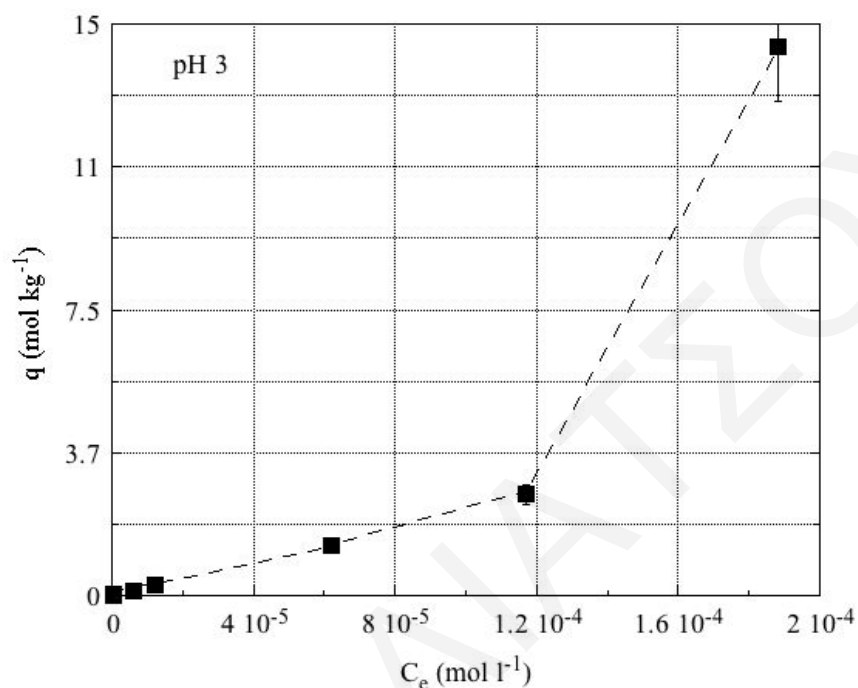


**Σχήμα 4.50:** Επίδραση I στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3, m = 0.01 g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[Th(IV)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M, T = 25 °C, t = 24 h)

#### 4.2.3.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, $[Th(IV)]_0$

Για αξιολόγηση της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) των ενεργοποιημένων με νιτρικό οξύ ινών της *Luffa cylindrica* (LCA, ενεργοποιημένες με 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 h), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[Th(IV)]_0$ , σε pH 3. Τα πειράματα δε διεξήχθησαν σε υψηλότερη τιμή pH λόγω του ότι, όπως αναφέρθηκε και στο **Υποκεφάλαιο 4.2.3.1** επίδρασης του pH, παρατηρούνται φαινόμενα επιφανειακού πολυμερισμού και καταβύθισης σε  $pH \geq 4$ . Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (**Σχήμα 4.51**, **Πίνακας 8.30** του **Παραρτήματος**) μελέτης της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού βιοάνθρακα για τα τετρασθενή ιόντα θορίου, παρατηρείται ότι αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των ινών. Πέραν όμως μιας καθορισμένης τιμής ( $q_{\max} = 0.3$  mol/kg = 70 g/kg), η % σχετική προσρόφηση αυξάνεται δραματικά. Η τιμή αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως η τιμή της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης των ινών για το Th(IV). Μετά από την τιμή αυτή, πιθανότατα να λαμβάνει χώρα επιφανειακός πολυμερισμός ή καταβύθιση. Η υπολογιζόμενη τιμή  $q_{\max}$  των ινών είναι συγκρίσιμη ή ακόμη και

υψηλότερη από αντίστοιχες της βιβλιογραφίας για το θόριο, σε όξινο περιβάλλον, σύμφωνα με τον Πίνακα 2.2.

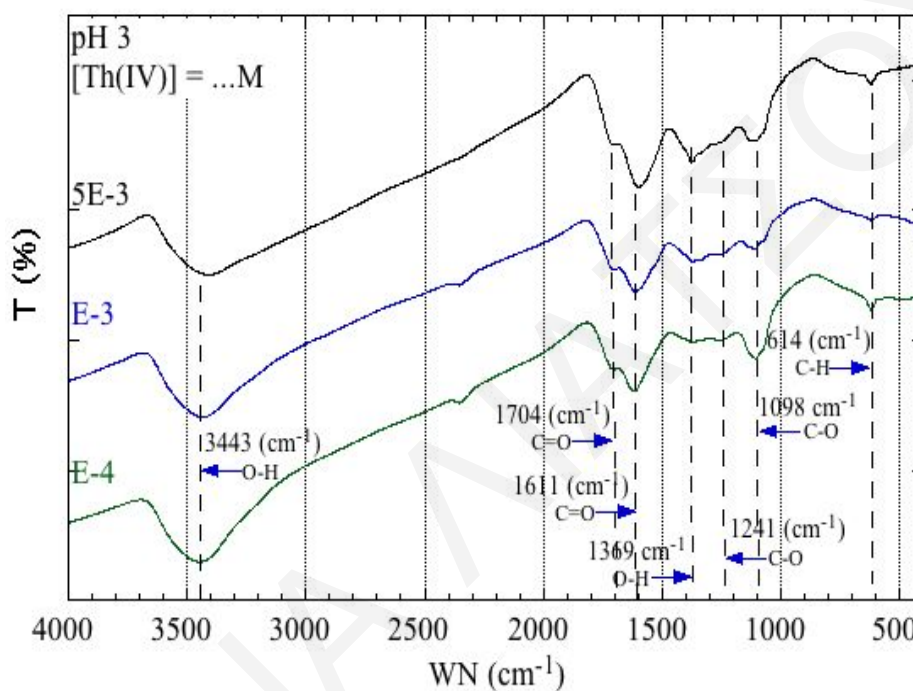
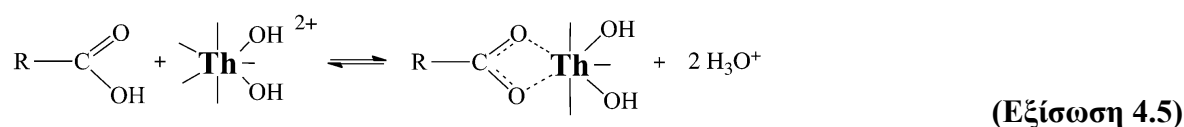


**Σχήμα 4.51:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Th(IV) στην προσρόφηση του Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Ακολουθώς για χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος λήφθησαν φάσματα FTIR τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.52. Με βάση το Σχήμα 4.52, στα εν λόγω φάσματα παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές (3443, 1704, 1611, 1369, 1241, 1098 και 614  $\text{cm}^{-1}$ ) που αναφέρθηκαν και στη μελέτη της επίδρασης του pH (Σχήμα 4.49). Εντούτοις, υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά στο λόγο των κορυφών που αντιστοιχούν στις καρβοξυλομάδες (στα 1704 : 1611  $\text{cm}^{-1}$ ) στις διαφορετικές συγκεντρώσεις του μεταλλοϊόντος, υποδηλώνοντας ότι τα κατιόντα θορίου αναπτύσσουν άμεσα δεσμούς με τις επιφανειακές καρβοξυλομάδες, μέσω συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Επομένως, έχοντας υπόψη το όξινο περιβάλλον (pH 3) στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα προσρόφησης τύπου batch, το θόριο είναι κατά κύριο λόγο υπό

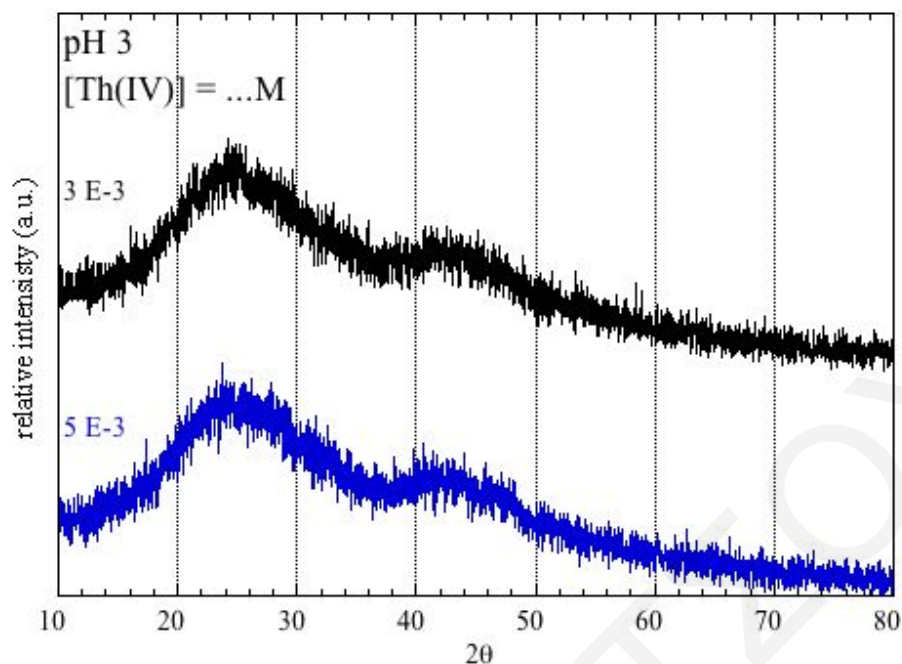


την υδροξυλομένη του μορφή και η προσρόφηση διεξάγεται μέσω αντιδράσεων κατιονανταλλαγής, σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.5** (Langmuir 1980):



**Σχήμα 4.52:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση Th(IV), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Th(IV)]<sub>0</sub>, σε pH 3

Επιπρόσθετα, λήφθηκαν ενδεικτικά περιθλασιγράμματα XRD σε pH 3, για χαρακτηρισμό της στερεάς φάσης, καθώς και για να διαπιστωθεί εάν στις υψηλές συγκεντρώσεις θορίου πραγματοποιείται επιφανειακός πολυμερισμός ή καταβύθιση. Με βάση τα φάσματα που παρατίθενται στο **Σχήμα 4.53**, και στα οποία παρατηρούνται μόνο ευρείες κορυφές, είναι προφανές ότι δεν λαμβάνει χώρα κάποια καταβύθιση αλλά μόνο επιφανειακός πολυμερισμός για [Th(IV)]  $\geq 5 \times 10^{-4}$  mol/L.

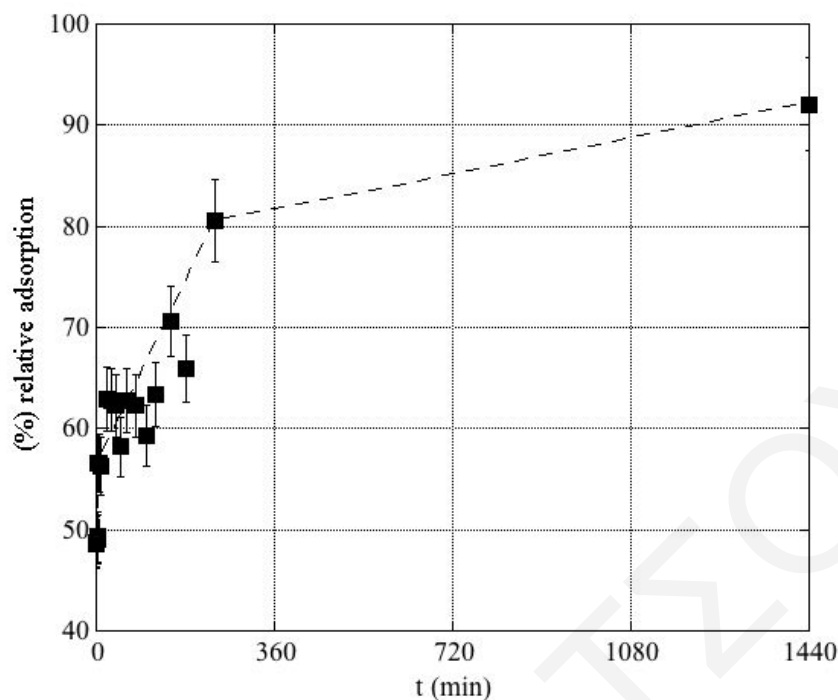


**Σχήμα 4.53:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση Th(IV), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Th(IV)], σε pH 3

#### 4.2.3.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής, (t), Μεταξύ Μετάλλου και Προσροφητικού Υλικού

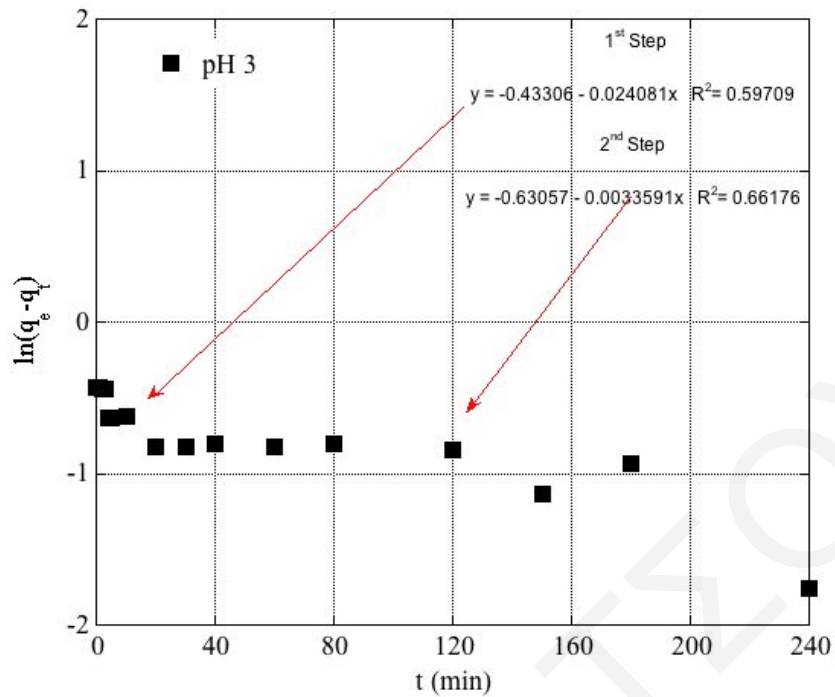
Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της κινητικής της % σχετικής προσρόφησης του Th(IV) σε ενεργό άνθρακα και τα πρωτογενή δεδομένα αναγράφονται στον **Πίνακα 8.31** του **Παραρτήματος**.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (**Σχήμα 4.54**) φαίνεται ότι το ποσοστό σχετικής προσρόφησης αυξάνει με τον χρόνο επαφής. Συγκεκριμένα, από τα πρώτα μόλις λεπτά το ποσοστό προσρόφησης θορίου βρίσκεται στο 50 %, ενώ μετά από 24 ώρες η ισορροπία αποκαθίσταται με τη μέγιστη τιμή προσρόφησης να είναι ίση με 92 %. Επομένως, στις μελέτες των πειραμάτων προσρόφησης θορίου για πλήρη αποκατάσταση της ισορροπίας επιλέχθηκε σαν χρόνος επαφής η μια ημέρα.

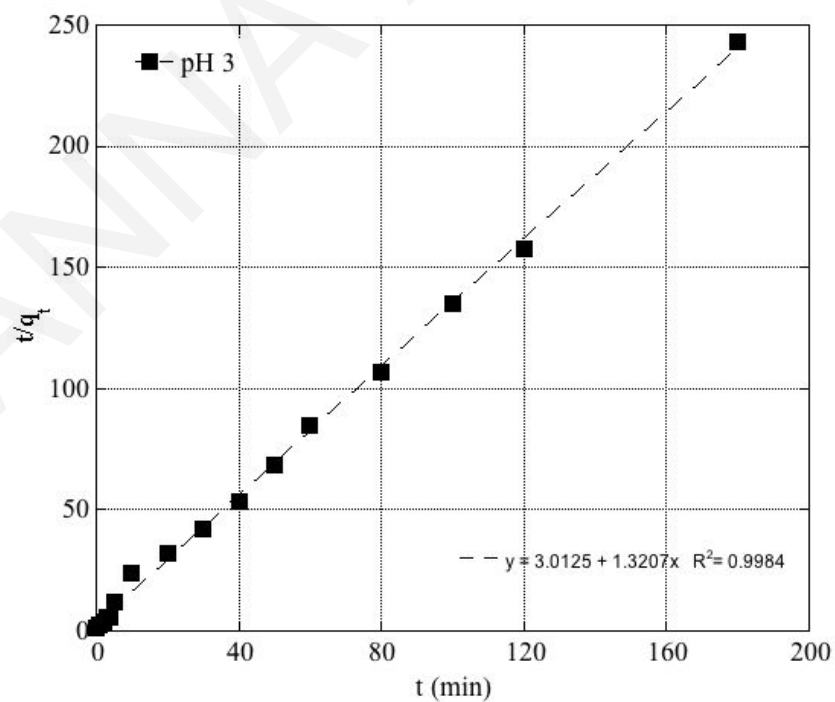


**Σχήμα 4.54:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[Th(IV)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

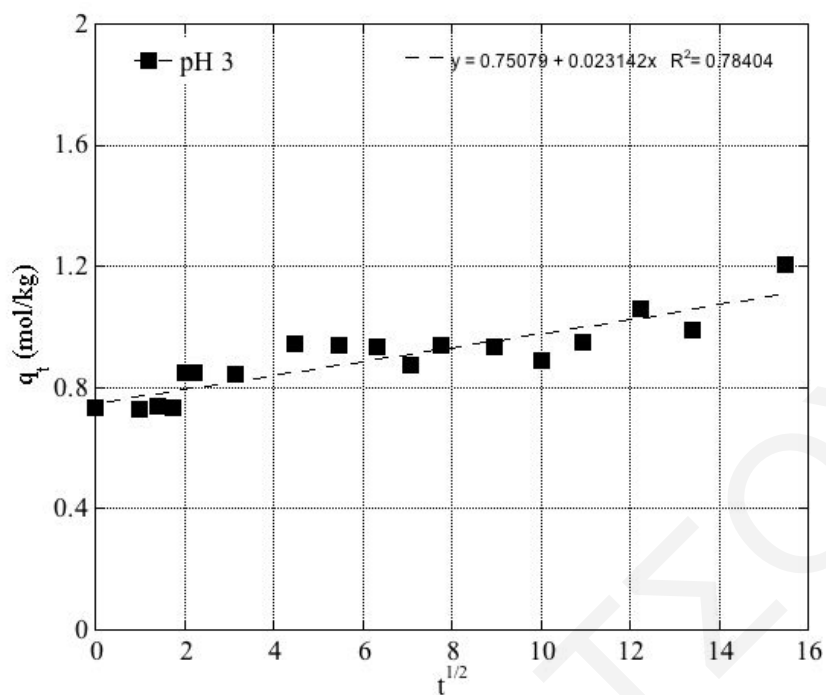
Τα δεδομένα από τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης θορίου στις ίνες LCA προσομοιώθηκαν με τα κινητικά μοντέλα Lagergren ψευδοπρώτης τάξης (**Εξίσωση 2.6**, **Σχήμα 4.55**), Ho και McKay ψευδοδευτέρας τάξης (**Εξίσωση 2.7**, **Σχήμα 4.56**) και το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης (**Εξίσωση 2.8**, **Σχήμα 4.57**) (**Πίνακας 4.3**) (Simonin 2016). Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους **Πίνακες 8.32**, **8.33** και **8.34** του **Παραρτήματος**. Συγκρίνοντας τα  $R^2$  και τα  $q_{e, \text{exp}}$  και  $q_{e, \text{cal}}$  παρατηρείται ότι το μοντέλο κινητικής ψευδοδευτέρας τάξης περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για το υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης.



Σχήμα 4.55: Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3



Σχήμα 4.56: Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3



**Σχήμα 4.57:** Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3

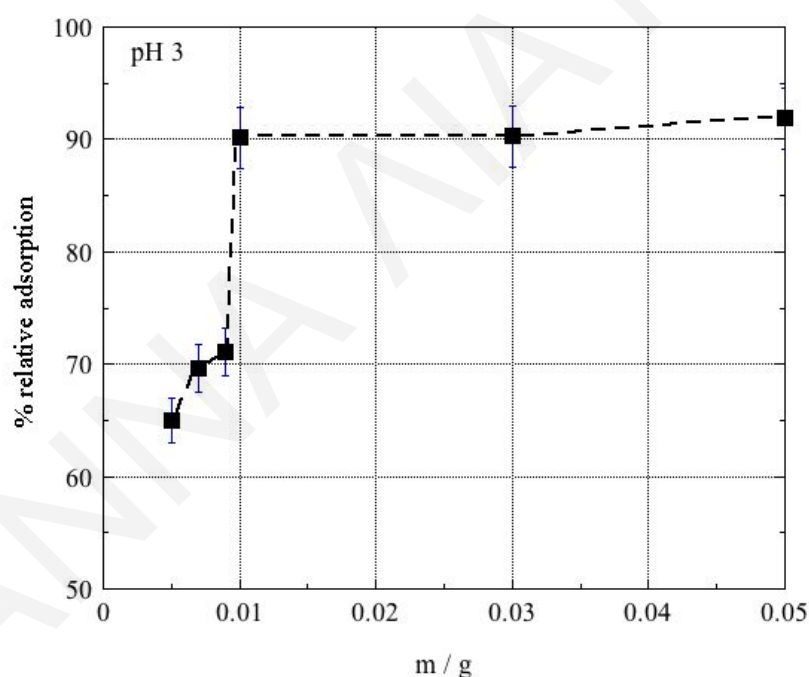
**Πίνακας 4.3:** Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση Th(IV) σε ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

Κινητικό Μοντέλο	Κινητική Σταθερά $K_n$	$q_{e,exp}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$R^2$
pH 3				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.0241 $min^{-1}$	1.3810	0.6485	0.5971
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0034 $min^{-1}$		0.5323	0.6618
Ho και McKay	0.5790 mol x $Kg^{-1}$ x $min^{-1}$		0.7572	0.9984
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0231 mol x $Kg^{-1}$ x $min^{-1/2}$		-	0.7840

#### 4.2.3.5 Επίδραση Μάζας Προσροφητή

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία λήφθηκαν από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητικού υλικού, στην προσρόφηση των ιόντων θορίου σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3. Τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα συνοψίζονται στο **Σχήμα 4.58** και τα πρωτογενή δεδομένα παρατίθενται στον **Πίνακα 8.35** του **Παραρτήματος**.

Από το σχετικό γράφημα, παρατηρείται ότι η σχετική προσρόφηση του θορίου σε ενεργό άνθρακα αυξάνεται με αύξηση της μάζας του προσροφητικού υλικού. Αυτό οφείλεται στο ότι αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια της βιομάζας. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η % σχετική προσρόφηση είναι μεγαλύτερη από 60 % ακόμη και στις μικρές ποσότητες μάζας του προσροφητή.



**Σχήμα 4.58:** Επίδραση μάζας στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[Th(IV)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

#### 4.2.3.6 Επίδραση Θερμοκρασίας, (T)

Στα πλαίσια μελέτης της επίδρασης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση θορίου στις ίνες *Luffa Cylindrica*, η τελευταία παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η θερμοκρασία. Σκοπός της εν λόγω μελέτης ήταν ο προσδιορισμός των διαφόρων θερμοδυναμικών παραμέτρων της προσρόφησης ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ). Στο **Σχήμα 4.59**, που ακολουθεί, παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του φυσικού λογάριθμου του συντελεστή κατανομής  $K_d$  ( $\ln K_d$ ) ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας ( $1/T$ ) και τα πρωτογενή δεδομένα παρατίθενται στον **Πίνακα 8.36** του **Παραρτήματος**.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας (μείωση  $1/T$ ) η σχετική προσρόφηση αυξάνει. Επομένως, η προσρόφηση του θορίου στις ίνες του βιοάνθρακα είναι ενδόθερμη διεργασία, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την τιμή της ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ = 61.08$  kJ/mol). Ακόμη, υπολογίζοντας τις υπόλοιπες θερμοδυναμικές παραμέτρους παρατηρείται ότι η κινητήριος δύναμη για την προσρόφηση του θορίου είναι η εντροπία ( $\Delta S^\circ = 276$  J/mol).

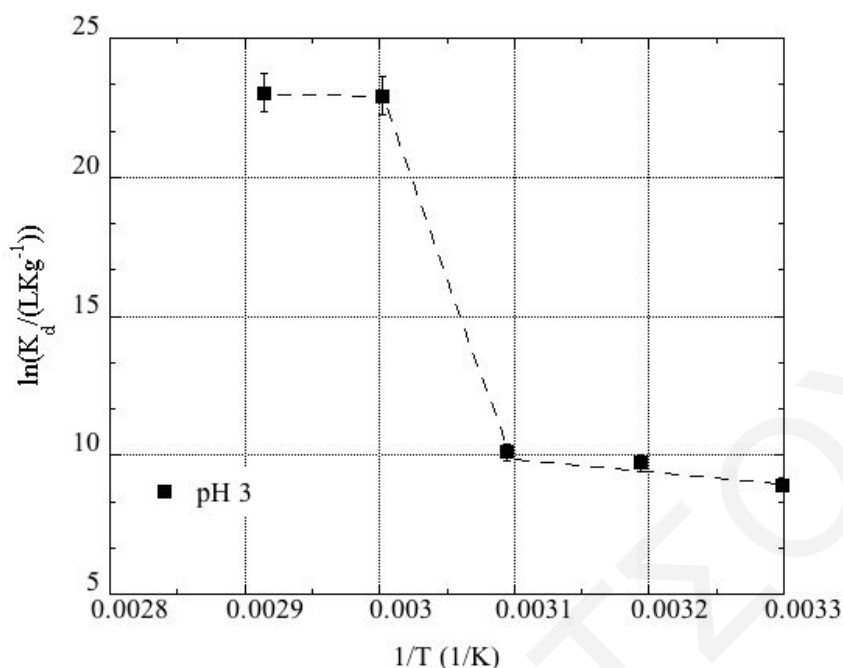
Ο υπολογισμός των προαναφερθέντων θερμοδυναμικών παραμέτρων έγινε με χρήση της γραμμικής μορφής της εξίσωσης Van't Hoff (**Εξίσωση 4.6**) και της εξίσωσης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (**Εξίσωση 4.7**) (Sud et al. 2008). Στον **Πίνακα 4.4**, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος στις υπό μελέτη θερμοκρασίες.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Εξίσωση 4.6})$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (\text{Εξίσωση 4.7})$$

**Πίνακας 4.4:** Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) του σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων Th(IV) με ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

pH	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)				
			303K	313K	323K	333K	343K
<b>3</b>	61.08	276	-22.54	-25.30	-27.15	-63.48	-65.74



**Σχήμα 4.59:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[Th(IV)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

#### 4.2.4 Πειράματα Προσρόφησης Σαμαρίου [Sm(III)] σε Ενεργό Άνθρακα

##### 4.2.4.1 Επίδραση pH

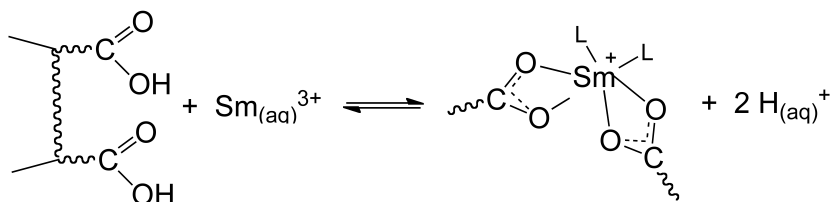
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα τα οποία αφορούν την επίδραση του pH στη σχετική προσρόφηση ιόντων τρισθενούς σαμαρίου σε ενεργοποιημένες ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*.

Στο **Σχήμα 4.60**, παρουσιάζεται το διάγραμμα επίδρασης του pH ως συνάρτηση της % σχετικής προσρόφησης Sm(III) στο προσροφητικό υλικό. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.37** του **Παραρτήματος**. Από το γράφημα γίνεται φανερό η μεγάλη σχετική προσροφητική ικανότητα του υλικού για τρισθενή μεταλλοϊόντα, εφόσον, ακόμη και σε πολύ όξινο περιβάλλον (pH ~2) η σχετική προσρόφηση είναι μεγαλύτερη από 80 %.

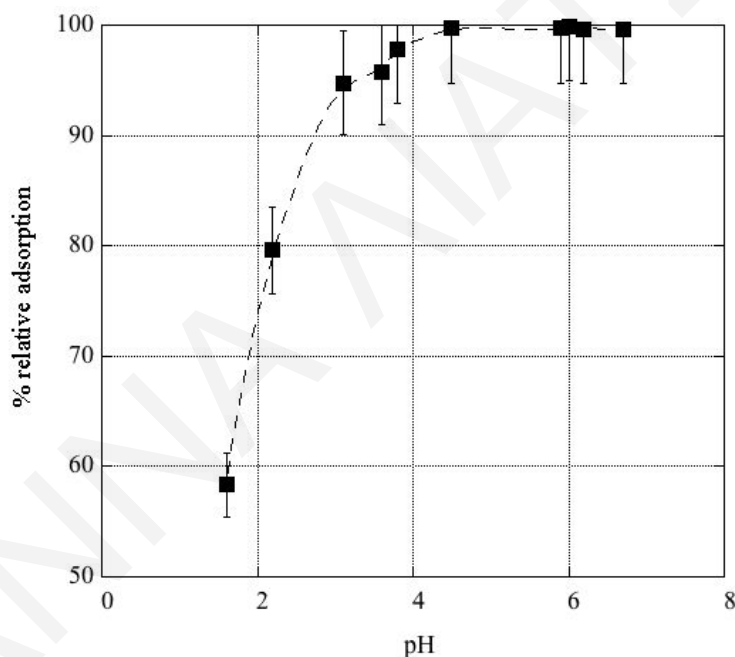
Άρχικά σε χαμηλές τιμές pH (< 4.5) παρατηρείται σταδιακή αύξηση της % σχετικής προσρόφησης. Οι ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού αποπρωτονιώνονται



σταδιακά με αύξηση του pH ( $2 < \text{pK} < 4.5$ ), ενώ τα κυρίαρχα είδη του μεταλλοϊόντος είναι θετικά φορτισμένα ( $\text{Sm}^{3+}$  σε  $\text{pH} < 8$ ) (Mahmoud 2015). Επομένως, ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (Εξίσωση 4.8) μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων της βιομάζας και των κατιόντων σαμαρίου. Ακολούθως, σε  $\text{pH} > 6$  η % σχετική προσρόφηση φθάνει στο 100 %.



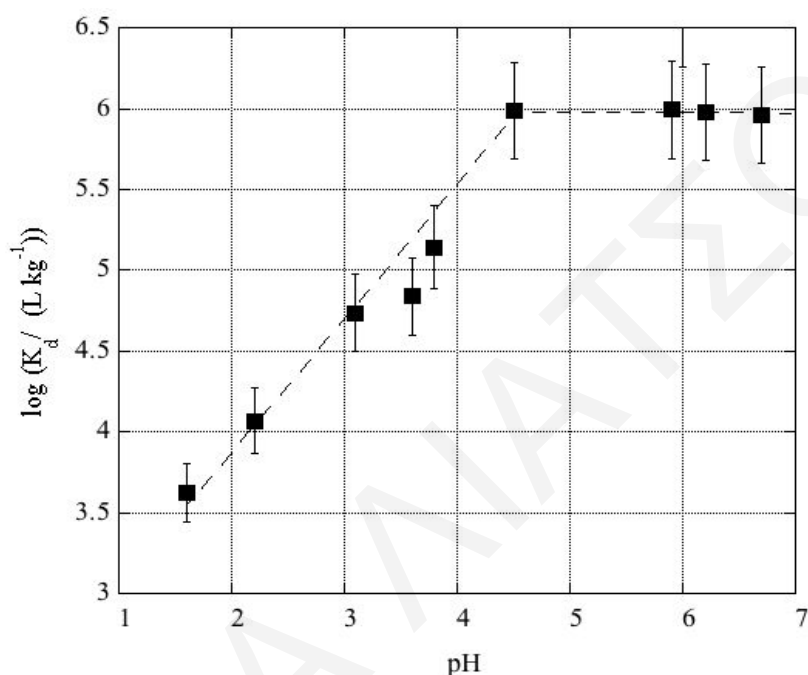
(Εξίσωση 4.8)



**Σχήμα 4.60:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* ( $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )

Στο **Σχήμα 4.61**, παρουσιάζεται γραφικά ο συντελεστής κατανομής σε σχέση με το pH για την προσρόφηση σαμαρίου σε ενεργό άνθρακα από ίνες *Luffa cylindrica* και τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.38** του **Παραρτήματος**. Με βάση τα

δεδομένα του **Σχήματος 4.61**, ο δεκαδικός λογάριθμος του  $K_d$  αυξάνεται με αύξηση της τιμής του pH, υποδεικνύοντας έτσι την αύξηση της χημικής συγγένειας της επιφάνειας της βιομάζας για τα ιόντα σαμαρίου. Αυτό οφείλεται στην αποπρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων ( $-\text{COO}^-$ ), η οποία ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων με τα θετικά φορτισμένα είδη της λανθανίδας ( $\text{Sm}^{3+}$ ). Ακολούθως, σε  $\text{pH} \geq 4$  η τιμή του δεκαδικού λογαρίθμου του  $K_d$  φθάνει σε μία μέγιστη τιμή.



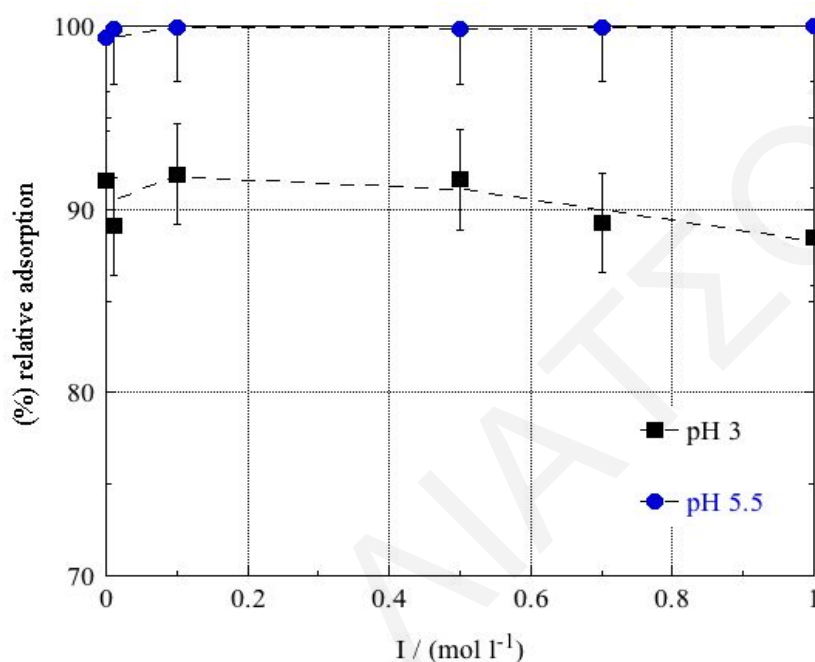
**Σχήμα 4.61:** Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* ( $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $[\text{Sm(III)}]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )

#### 4.2.4.2 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, (I)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3 και 5.5. Τα σχετικά πειραματικά δεδομένα συνοψίζονται στο **Σχήμα 4.62**, ενώ τα πρωτογενή δεδομένα αναγράφονται στον **Πίνακα 8.39**, του **Παραρτήματος**.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα του **Σχήματος 4.62**, είναι φανερό ότι η επίδραση της αύξησης της ιοντικής ισχύος στην % σχετική προσρόφηση είναι αμελητέα και στις δύο τιμές

pH. Συγκεκριμένα, σε pH 5.5 η σχετική προσρόφηση είναι ίση με 100 %, σε όλο το εύρος αλατότητας του διαλύματος που μελετήθηκε. Στις όξινες συνθήκες (pH 3), η σχετική προσρόφηση είναι μέσα στα πλαίσια του σφάλματος γύρω στα 90 %, υποδηλώνοντας το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων της βιομάζας και των κατιόντων σαμαρίου.



**Σχήμα 4.62:** Επίδραση I στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[Sm(III)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h)

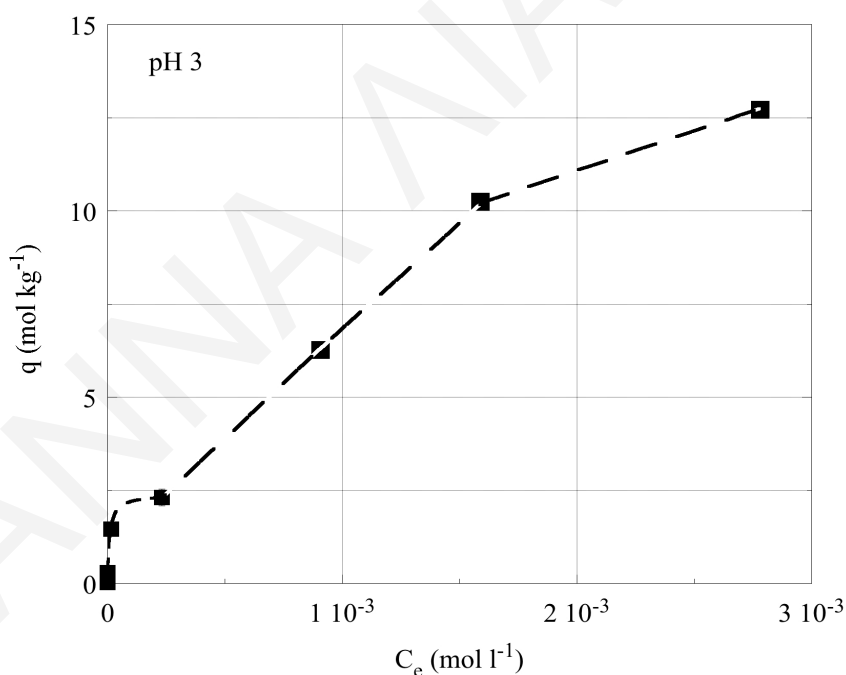
#### 4.2.4.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, $[Sm(III)]_0$

Για αξιολόγηση της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης ( $q_{max}$ ) των ενεργοποιημένων με νιτρικό οξύ ινών της *Luffa cylindrica* (LCA, με 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 h), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[Sm(III)]_0$  και στις δύο περιοχές pH (3 και 5.5) και τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στους **Πίνακες 8.40** και **8.41** του **Παραρτήματος**.

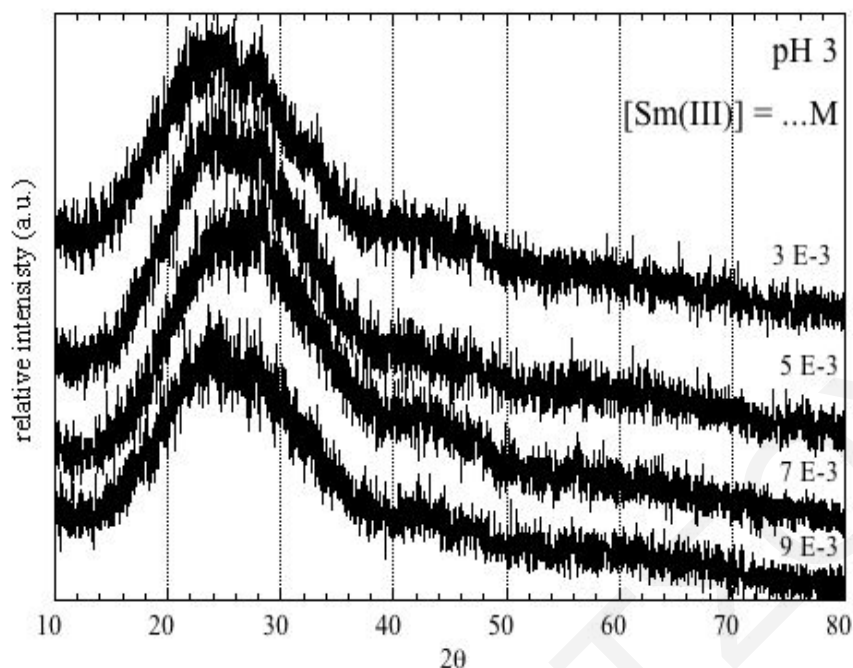
Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα και με βάση την προσομοίωσή τους με την ισόθερμο Langmuir (**Σχήμα 4.63**), σε **pH 3** η ποσότητα του μεταλλοϊόντος  $[Sm(III)]$  που

προσροφάται, αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, μέχρι να φτάσει σε μια μέγιστη τιμή ( $q_{\max} = 2.4 \text{ mol/kg} = 361 \text{ g/kg}$ ). Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.2, η εν λόγω τιμή είναι αρκετά υψηλή σε σύγκριση με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας και αυτό οφείλεται μάλλον στην ιώδη δομή του υλικού και κατ' επέκταση τη μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς επίσης και την παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική συγγένεια για 'σκληρά' μεταλλοϊόντα όπως του Sm(III). Επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος (πέραν από τη συγκέντρωση κορεσμού) οδηγεί μάλλον σε επιφανειακό πολυμερισμό όπως δείχνουν τα σχετικά περιθλασιγράμματα (Σχήμα 4.64).

Επίσης, υπολογίστηκε ο λόγος της ικανότητας ιονανταλλαγής πρωτονίων ως προς τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ( $PEC/q_{\max}$ ) των ιόντων σαμαρίου για το υλικό σε pH 3 ίσος με 2.3. Τιμή η οποία υποδηλώνει ότι περίπου δύο καρβοξυλικές ομάδες αντιστοιχούν σε ένα δεσμευμένο μεταλλοϊόν.

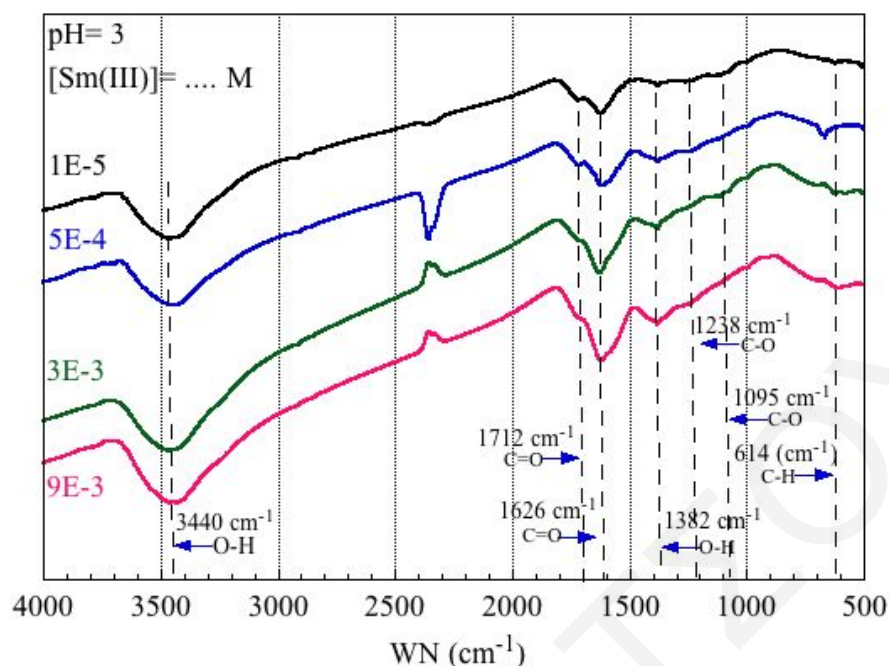


**Σχήμα 4.63:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[Sm(III)]_0$  στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )



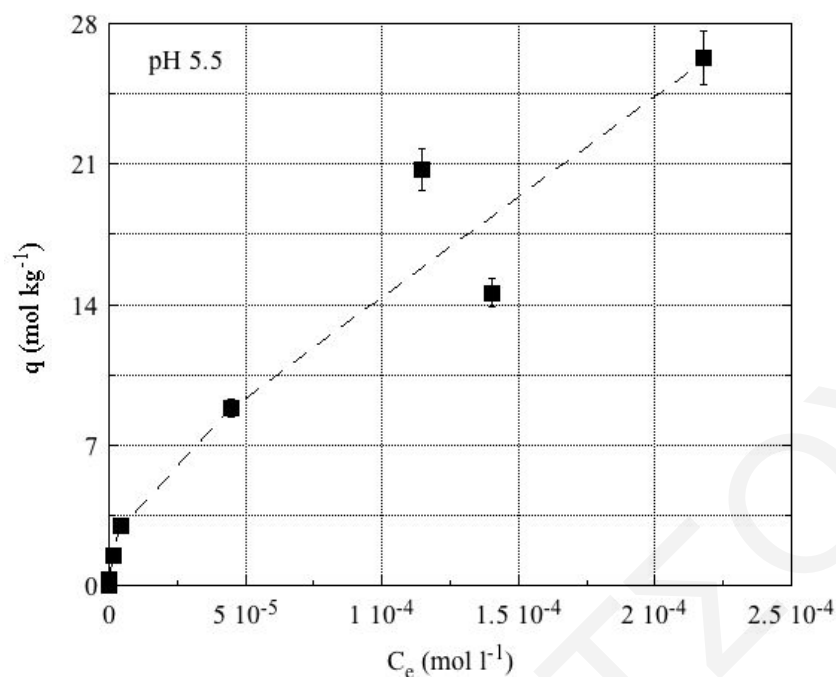
**Σχήμα 4.64:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[Sm(III)]_0$ , σε pH 3

Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR του ενεργοποιημένου στερεού μετά από την προσρόφηση σαμαρίου, σε pH 3 (Σχήμα 4.65) είναι φανερό ότι με την πρόοδο της προσρόφησης αλλάζει σημαντικά το σχήμα και η ένταση των κορυφών σε σχέση με τα φάσματα που λήφθηκαν πριν την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος (Σχήμα 4.7). Ειδικά στην περιοχή των καρβονυλίων ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας ανάμεσα στα κατιόντα σαμαρίου και τις καρβοξυλικές ομάδες, σύμφωνα με την **Εξίσωση 4.8** που προηγήθηκε (Hadjittofi et al. 2016a).



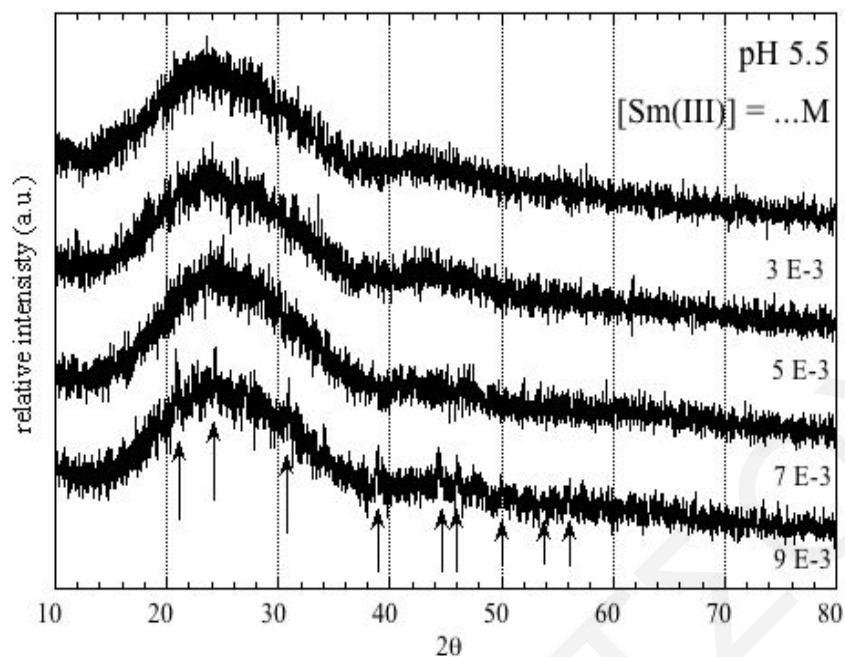
**Σχήμα 4.65:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφιση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Sm(III)]<sub>0</sub>, σε pH 3

Στο **Σχήμα 4.66**, παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα προσρόφισης σαμαρίου στις ενεργοποιημένες ίνες βιοάνθρακα (LCA) σε pH 5.5. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός της μέγιστης ικανότητας προσρόφισης ( $q_{\max}$ ), εφόσον υπο τις δεδομένες συνθήκες ο κορεσμός της επιφάνειας επέρχεται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από αυτές που ορίζει το γινόμενο διαλυτότητας.



**Σχήμα 4.66:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[Sm(III)]_0$  στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

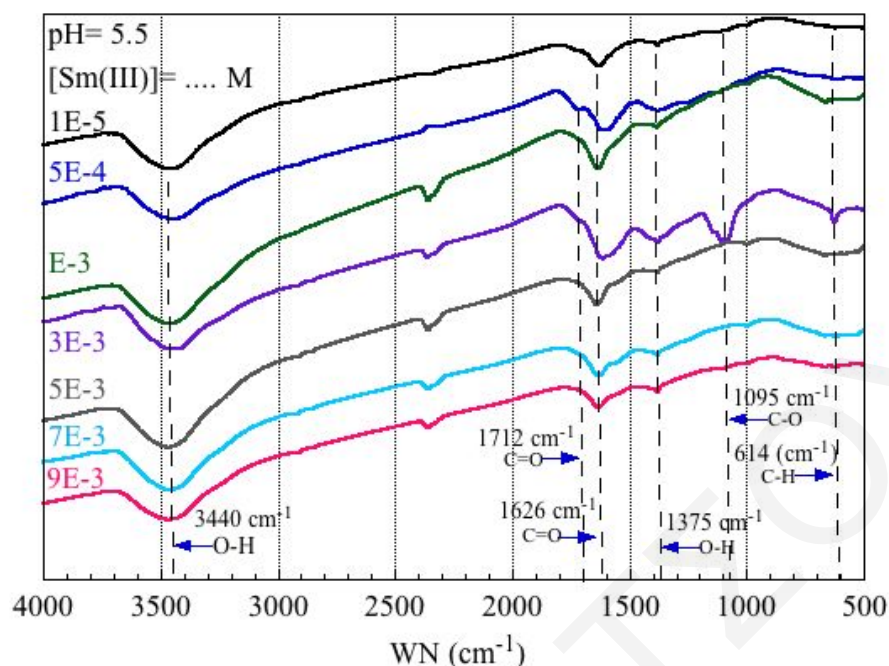
Επιπρόσθετα, λήφθησαν επιλεκτικά περιθλασιγράμματα ακτίνων-X σε pH 5.5 (Σχήμα 4.67), τα οποία δείχνουν ότι σε συγκεντρώσεις Sm(III) ίσες με  $3 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  και  $7 \times 10^{-3}$  M δεν έχει πραγματοποιηθεί καταβύθιση του μεταλλοϊόντος και υφίσταται μάλλον επιφανειακός πολυμερισμός. Αντιθέτως, σε συγκέντρωση μεταλλοϊόντος ίση με  $9 \times 10^{-3}$  M, εμφανίζονται λεπτές κορυφές πάνω στην ευρεία κορυφή του βιοάνθρακα, γεγονός που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία υποδεικνύει το σχηματισμό του υδρόξο-ανθρακικού ιζήματος του σμαμαρίου,  $Ln(OH)CO_3$  (Xie et al. 2009).



**Σχήμα 4.67:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[Sm(III)]_0$ , σε pH 5.5

Τα φάσματα FTIR (**Σχήμα 4.68**), τα οποία λήφθηκαν σε pH 5.5 για χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών είναι πολύ παρόμοια με αυτά που λήφθηκαν στην πιο όξινη περιοχή (pH 3) (**Σχήμα 4.65**). Συγκεκριμένα, δείχνουν αλλαγή στο σχήμα και την ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης καρβονυλίων και υποδεικνύουν το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ του σμαμπίου και των επιφανειακών καρβοξυλομάδων.

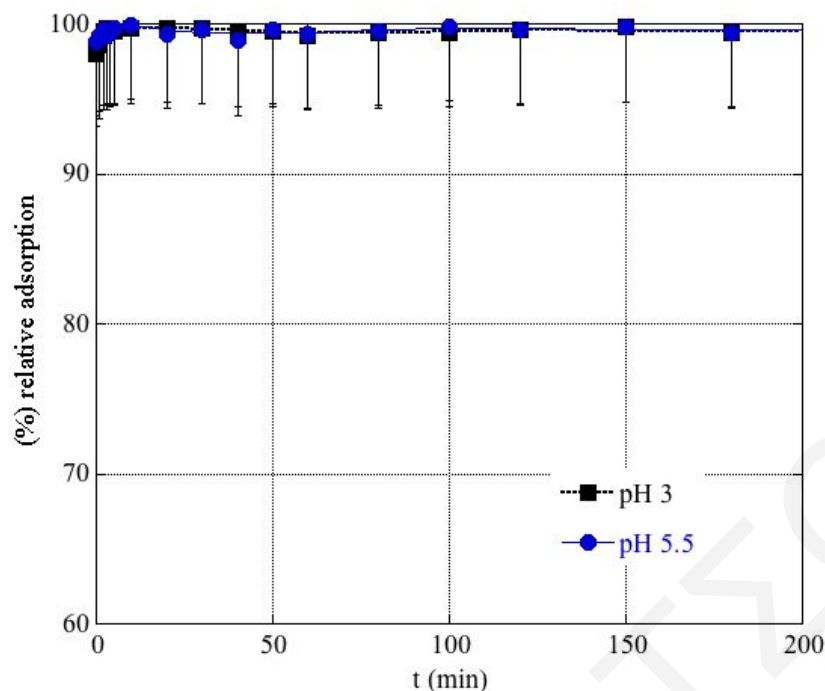




**Σχήμα 4.68:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση Sm(III), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Sm(III)]<sub>0</sub>, σε pH 5.5

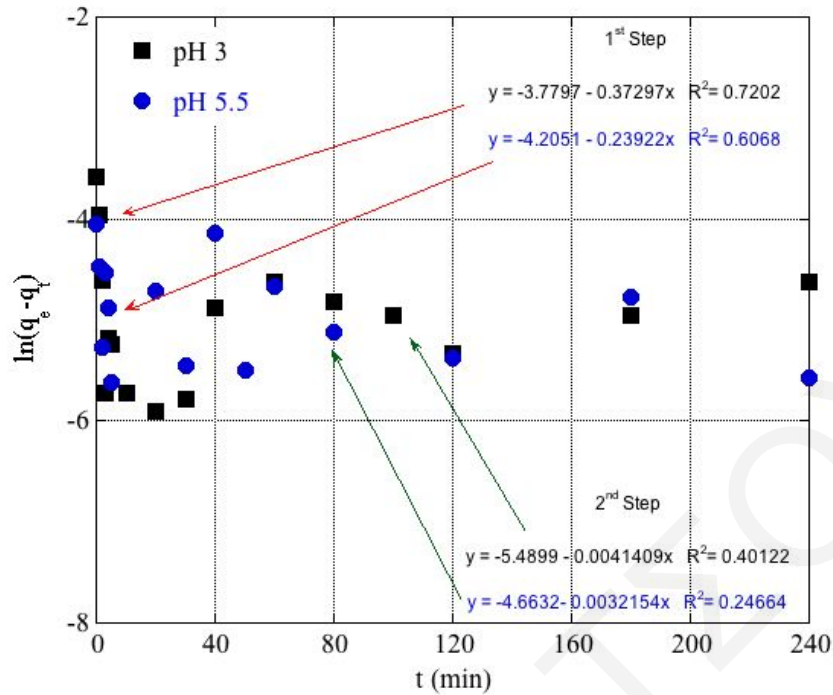
#### 4.2.4.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής, (t), Μεταξύ Μετάλλου και Προσροφητικού Υλικού

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της % σχετικής προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα, σε σχέση με το χρόνο επαφής. Τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στον **Πίνακα 8.42** του **Παραρτήματος**. Από τα πειραματικά δεδομένα (**Σχήμα 4.69**), είναι φανερό ότι η σχετική προσρόφηση είναι μια πολύ γρήγορη διαδικασία, επειδή από τα πρώτα μόλις λεπτά η % σχετική προσρόφηση είναι > 95 %. Ως εκ τούτου, για τη μελέτη των πειραμάτων προσρόφησης σαμαρίου επιλέχθηκε χρόνος επαφής ίσος με μια ημέρα.

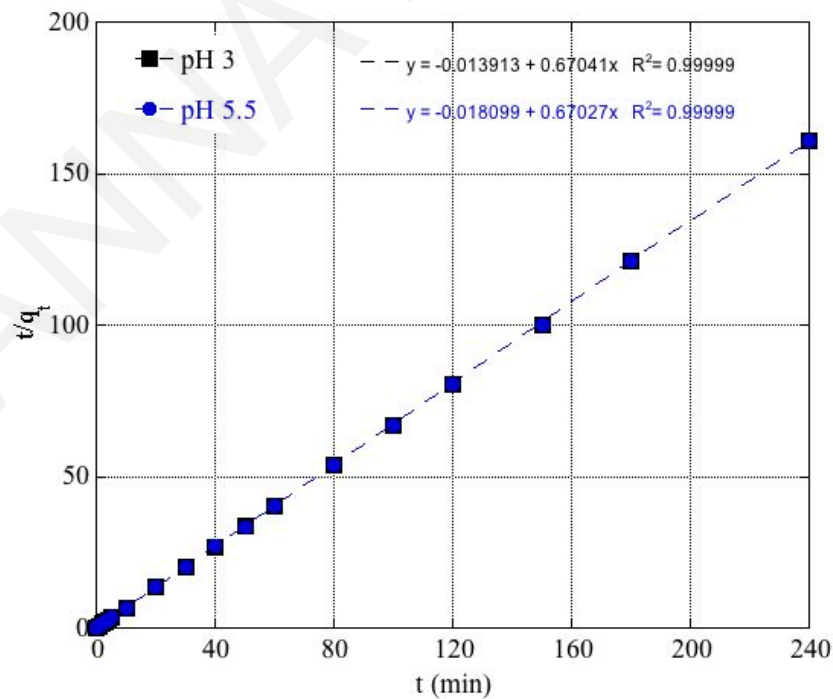


**Σχήμα 4.69:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[Sm(III)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $I = 0.1$  M  $NaClO_4$ )

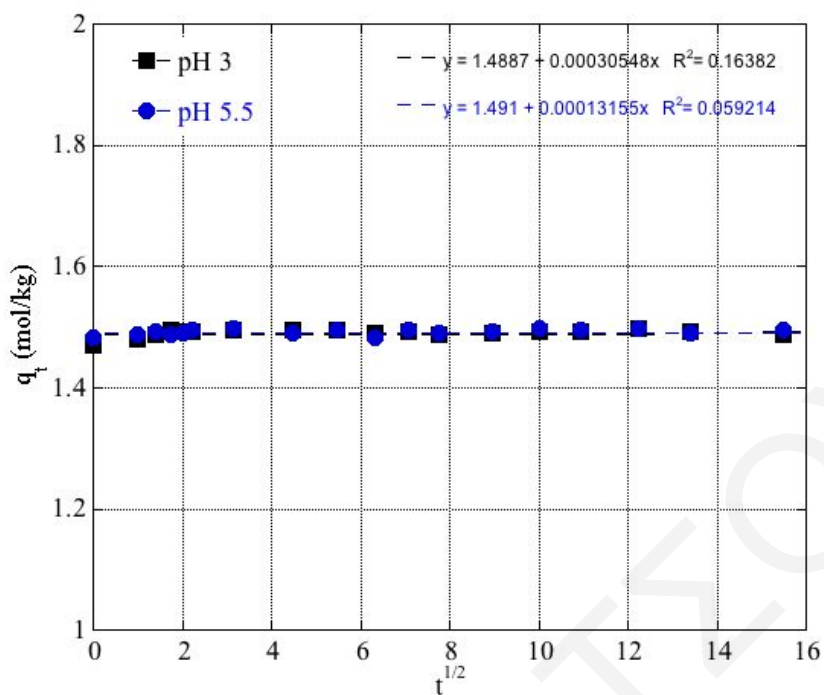
Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορική Διατριβής, τα πειραματικά δεδομένα από τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης σμαμρίου στις ίνες LCA προσομοιώθηκαν με τα κινητικά μοντέλα Lagergren ψευδοπρώτης τάξης (Εξίσωση 2.6, Σχήμα 4.70), Ho και McKay ψευδοδευτέρας τάξης (Εξίσωση 2.7, Σχήμα 4.71) και το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης (Εξίσωση 2.8, Σχήμα 4.72) (Πίνακας 4.5) (Simonin 2016). Τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στους Πίνακες 8.43, 8.44 και 8.45 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.70: Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5



Σχήμα 4.71: Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5



**Σχήμα 4.72:** Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*, σε pH 3 και 5.5

**Πίνακας 4.5:** Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση Sm(III) σε ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

Κινητικό Μοντέλο	Κινητική Σταθερά $K_n$	$q_{e,exp}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$R^2$
pH 3				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.3730 min <sup>-1</sup>	1.4986	0.0228	0.7202
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0041 min <sup>-1</sup>		0.0041	0.4012
Ho και McKay	-32.3042 mol x $Kg^{-1}$ x min <sup>-1</sup>		1.4916	0.9999
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0003 mol x $Kg^{-1}$ x min <sup>-1/2</sup>		-	0.1638

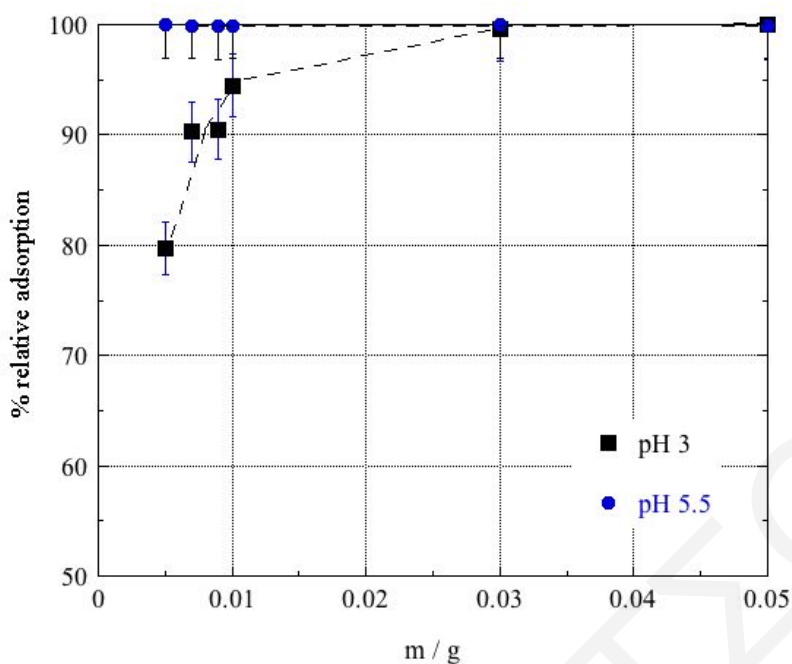
pH 5.5				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.2392 min <sup>-1</sup>	1.4990	0.1492	0.6068
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0032 min <sup>-1</sup>		0.0094	0.2466
Ho και McKay	-24.8225 mol x Kg <sup>-1</sup> x min <sup>-1</sup>		1.4919	0.9999
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0001 mol x Kg <sup>-1</sup> x min <sup>-1/2</sup>		-	0.0592

Επομένως, συγκρίνοντας τα  $R^2$  και τα  $q_{e, \text{exp}}$  και  $q_{e, \text{cal}}$  παρατηρείται ότι το μοντέλο κινητικής ψευδοδευτέρας τάξης περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για το υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης.

#### 4.2.4.5 Επίδραση Μάζας Προσροφητή, (m)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Sm(III) σε pH 3 και 5.5 και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.46** του **Παραρτήματος**.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.73**, σε pH 3 η σχετική προσρόφηση αυξάνεται με αύξηση της μάζας του προσροφητή, επειδή αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του. Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η προσρόφηση είναι  $\geq 80$  % ακόμη και για σχετικά μικρή ποσότητα μάζας προσροφητή ( $m = 0.005$  g). Σε pH 5.5 η σχετική προσρόφηση είναι ποσοτική (~ 100 %) και ανεξάρτητη της μάζας του ενεργού βιοάνθρακα και τα εν λόγω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Cadogan et al. 2014).



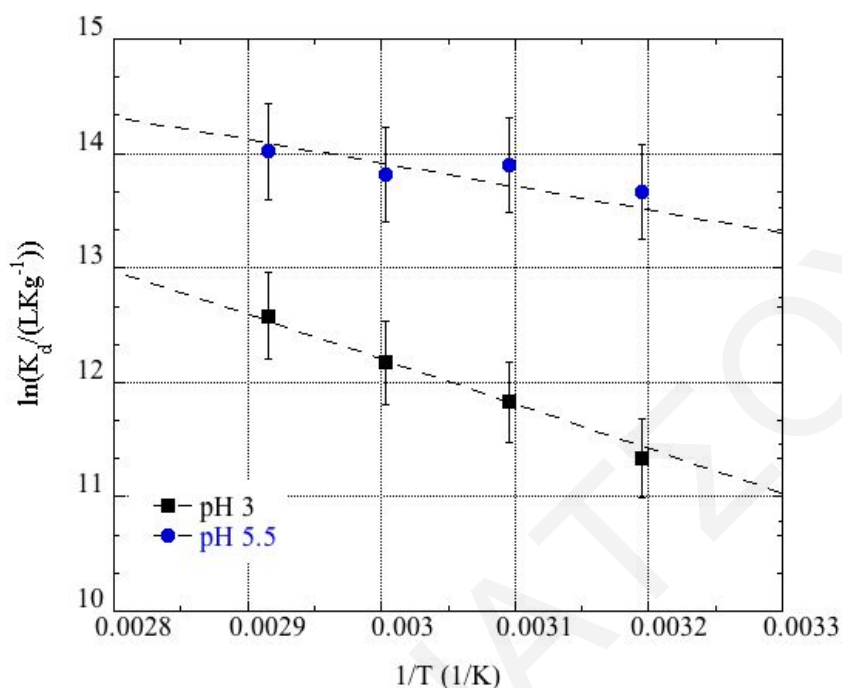
**Σχήμα 4.73:** Επίδραση μάζας στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $[Sm(III)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

#### 4.2.4.6 Επίδραση Θερμοκρασίας, (T)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στη σχετική προσρόφηση  $[Sm(III)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M, σε pH 3 και 5.5 και τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στον Πίνακα 8.47 του Παραρτήματος.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα του Σχήματος 4.74, καθώς και με χρήση των εξισώσεων Van't Hoff και ελεύθερης ενέργειας Gibbs (Εξισώσεις 4.6 και 4.7) έχουν υπολογιστεί οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) (Li et al. 2014a). Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η προσρόφηση ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας (ενδόθερμη διαδικασία,  $\Delta H^\circ = 32.3$  και  $16.8$  kJ/mol σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα) και η εντροπία είναι η κινητήριος δύναμη ( $\Delta S^\circ = 198.4$  και  $166.0$  J/Kmol σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα). Ενώ, η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ_{298K} = -26.8$  και  $-32.7$  kJ/mol σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα) υποδεικνύει την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Sm(III) και των ενεργών επιφανειακών ομάδων του προσροφητή. Η θερμοδυναμική

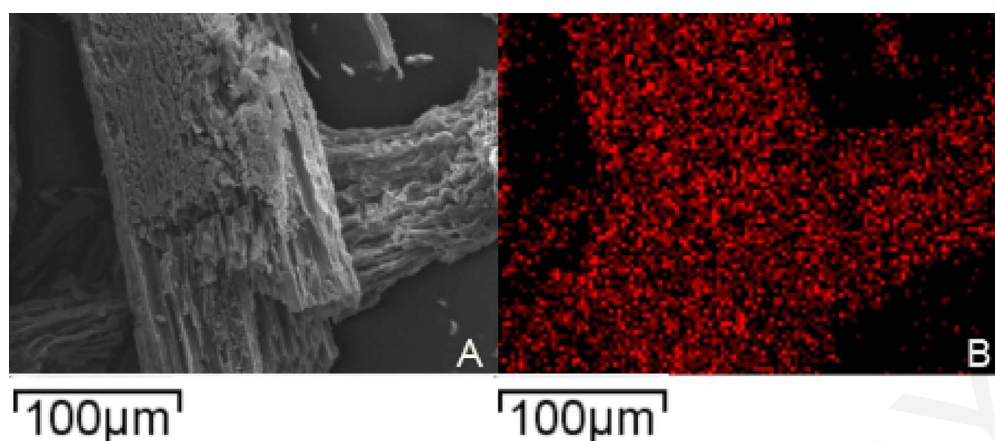
συμπεριφορά του συστήματος και οι τιμές των παραμέτρων που υπολογίστηκαν είναι παρόμοιες με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές (Li et al. 2014a).



**Σχήμα 4.74:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[Sm(III)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

#### 4.2.4.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Ενεργειακής Κατανομής Ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-rays, SEM-EDX)

Για χαρακτηρισμό του βιοπροσροφητή μετά την προσρόφηση κατιόντων σαμαρίου λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ενεργειακής κατανομής ακτίνων-X (SEM-EDX), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4.75**. Συγκεκριμένα, από τη φωτογραφία SEM-EDX του **Σχήματος 4.75** είναι φανερή η ομοιόμορφη κατανομή των τρισθενών ιόντων σαμαρίου στην ινώδη επιφάνεια του βιοάνθρακα.



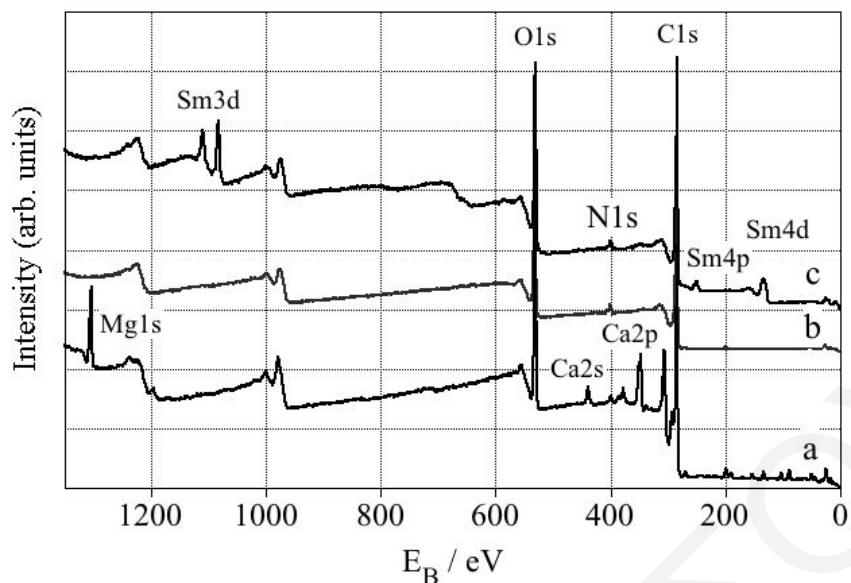
**Σχήματα 4.75:** (a) Φωτογραφίες SEM οξειδωμένων ινών βιοάνθρακα (**Στα Αριστερά**) και (b) Επικάλυψη EDX χάρτη Sm(III) με φωτογραφία SEM της επιφάνειας των ινών (**Στα Δεξιά**)

#### 4.2.4.8 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

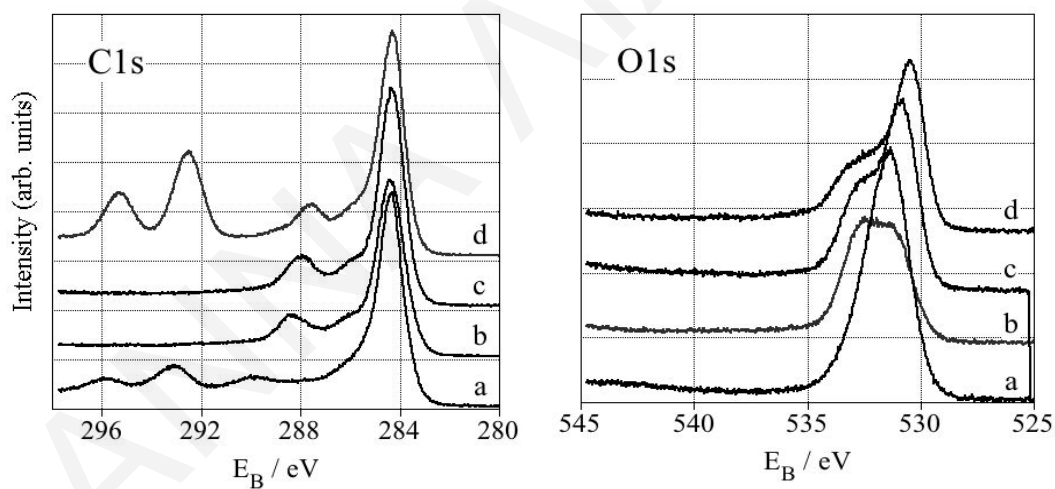
Για χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS). Συγκεκριμένα, λήφθηκαν φάσματα XPS των ινών πριν την απανθράκωση και μετά την ενεργοποίηση τους με οξύ, καθώς επίσης και μετά την αλκαλική υδρόλυση τους με χρήση υδροξειδίου του καλίου. Επίσης, λήφθηκαν φάσματα μετά την προσρόφηση ιόντων σαμαρίου. Με σύγκριση των φασμάτων XPS μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τις επιφανειακές ενεργές ομάδες των ινών στις οποίες πραγματοποιείται η προσρόφηση.

Τα συνολικά φάσματα XPS, καθώς και τα εστιασμένα στις περιοχές C 1s και O 1s φάσματα XPS υψηλής ευκρίνειας παρουσιάζονται στα **Σχήματα 4.76** και **4.77**, αντίστοιχα. Από τα εν λόγω φάσματα είναι φανερό ότι έχει επιτευχθεί η προσρόφηση σαμαρίου, επειδή εμφανίζονται οι κορυφές στα 131.48, 248.87 και διπλή στα 1112.87 και 1082.35 eV, οι οποίες αντιστοιχούν στα Sm 4d, 4p και 3d (διπλή κορυφή), αντίστοιχα.





**Σχήματα 4.76:** Φάσματα XPS (a) απανθρακωμένων ινών (LC), (b) ενεργοποιημένων ινών (LCA) και (c) ινών *Luffa Cylindrica* μετά την προσρόφηση Sm(III) (LCA-Sm)



**Σχήματα 4.77:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των C 1s και O 1s περιοχών των (a) απανθρακωμένων ινών (LC), (b) ενεργοποιημένων ινών (LCA), (c) ινών μετά την προσρόφηση Sm(III) (LCA-Sm) και (d) ινών *Luffa Cylindrica* μετά από αλκαλική υδρόλυση (LCA-KOH)

Ακολούθως, για σκοπούς ποσοτικοποίησης υπολογίστηκαν οι σχετικές συνεισφορές του άνθρακα στην C 1s περιοχή, με χρήση κατάλληλου προγράμματος και συνοψίζονται στον Πίνακα 4.6. Από τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα παρατηρείται ότι η συνεισφορά του

C=O στη συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα μετά την οξείδωση ήταν περίπου ( $12 \pm 0.4$ ) at. %. Ποσότητα η οποία βρέθηκε και μετά την προσρόφηση του σαμαρίου στην επιφάνεια των ινών, καθώς και μετά την αλκαλική κατεργασία τους με KOH (υδρόλυση λακτονών, αποπρωτονίωση καρβοξυλομάδων). Συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα των ενεργοποιημένων ινών με αυτά που λήφθηκαν για τα δείγματα μετά την προσρόφηση σαμαρίου παρατηρείται ότι το σήμα του C=O στα δείγματα μετά την προσρόφηση είχε μετατοπισθεί κατά 0.4 eV σε χαμηλότερες ενέργειες δέσμησης. Αυτό οφείλεται στην αποπρωτονίωση των -COOH ομάδων που δεσμεύουν το σαμάριο, εφόσον το εναπομένον αρνητικό φορτίο από τα πρωτόνια που απομακρύνονται, μειώνει την ενέργεια που απαιτείται για απόσπαση ηλεκτρονίων. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ακόμη πιο έντονο μετά την αποπρωτονίωση με KOH. Με σκοπό να αποδειχθεί ότι η εν λόγω συμπεριφορά σχετίζεται με την αποπρωτονίωση, πρότυπες μετρήσεις με σαλυκλικό οξύ και σαλυκλικό νάτριο έλαβαν χώρα. Σε σύγκριση με το ελεύθερο οξύ, το σήμα C 1s του C=O του άλατος νατρίου μετατοπίζεται κατά 0.8 eV σε χαμηλότερες ενέργειες δέσμησης. Όμως, στην περίπτωση της συμπλοκοποίησης του σαμαρίου, η μετατόπιση είναι μικρότερη επειδή μέρος του φορτίου απαιτείται για το σχηματισμό των Sm-O δεσμών.

Τα εν λόγω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από τα φάσματα της περιοχής O 1s, στα οποία φαίνεται ότι μολονότι ο λόγος οξυγόνου/άνθρακα δεν αλλάζει σημαντικά, η ένταση του σήματος μετατοπίζεται από το O 1s σήμα των ηλεκτρονιόφιλων C=O ομάδων (electron deficient groups) (533 eV) προς χαμηλότερες ενέργειες δέσμησης (**Σχήματα 4.77 (c) και (d)**). Αυτό, υποδεικνύει ότι τα ιόντα σαμαρίου είναι δεσμευμένα κατά κύριο λόγο μέσω των επιφανειακών καρβοξυλομάδων.

Από τα πειραματικά δεδομένα του XPS η περιεκτικότητα σαμαρίου στην επιφάνεια των ινών μπορεί να εκτιμηθεί ίση με 1.6 at. %. Αν θεωρηθεί ότι κάθε ιόν σαμαρίου δεσμεύεται με 2-3 καρβοξυλομάδες, τότε μόνο περίπου το 50 % των καρβοξυλομάδων λαμβάνουν μέρος στην προσρόφηση σαμαρίου.

**Πίνακας 4.6:** Συνεισφορά ειδών άνθρακα στη συνολική περιεκτικότητα επιφανειακού άνθρακα των μη κατεργασμένων και κατεργασμένων ιών βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica*, σε at. %.

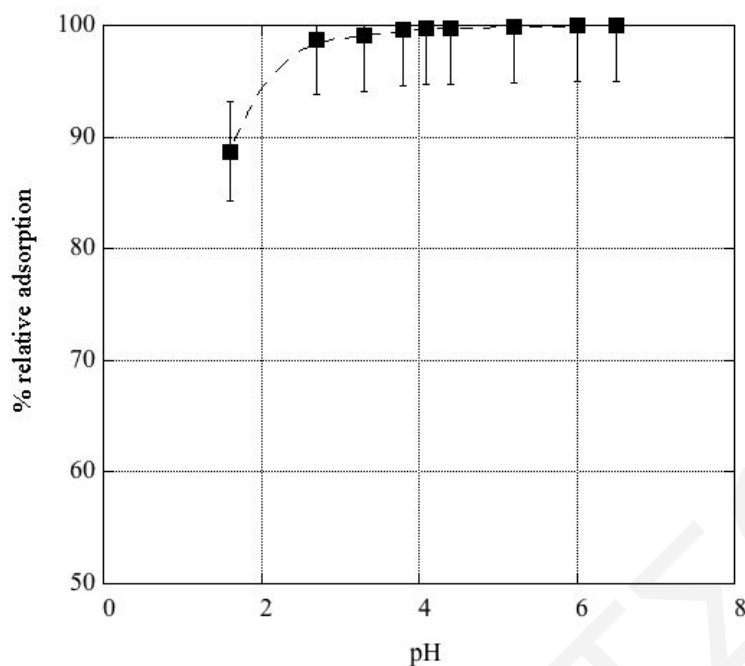
Ίνες <i>Luffa Cylindrica</i>	$sp^2$ C-C (284 eV)	C-O (286 eV)	C=O (288 eV)
Απανθρακωμένες (LC)	98.2	1.6	0.2
Ενεργοποιημένες (LCA)	79.4	8.2	12.4
Ενεργοποιημένες και μετά από ψεκασμό με Ag	92.6	1.8	5.6
Ενεργοποιημένες και μετά από προσρόφηση Sm (LCA-Sm)	84.8	3.5	11.7
Ενεργοποιημένες και υδρολυμένες (LCA-KOH)	80.8	7.3	11.9

#### 4.2.5 Πειράματα Προσρόφησης Χαλκού [Cu(II)] σε Ενεργό Άνθρακα

##### 4.2.5.1 Επίδραση pH

Στο υποκεφάλαιο αυτό τα πειραματικά δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται και συζητούνται αφορούν την επίδραση του pH στη σχετική προσρόφηση ιόντων δισθενούς χαλκού σε ενεργοποιημένες ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

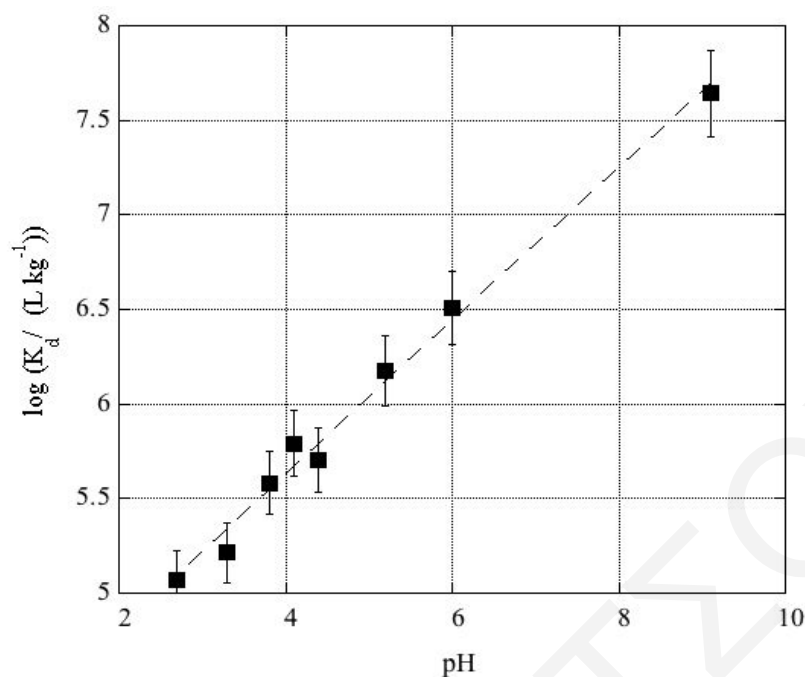
Στο **Σχήμα 4.78**, παρουσιάζεται το διάγραμμα επίδρασης του pH ως συνάρτηση της % σχετικής προσρόφησης Cu(II) στο προσροφητικό υλικό. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.48** του **Παραρτήματος**. Από το γράφημα παρατηρείται ότι ακόμη και σε χαμηλή περιοχή pH (< 4) η σχετική προσρόφηση του χαλκού είναι πάρα πολύ υψηλή (~ 90 %), καθώς για υψηλότερες τιμές pH ( $\geq 4$ ) φθάνει μέχρι και 100 %, υποδηλώνοντας έτσι την αποδοτικότητα του ενεργού βιοάνθρακα για την απορρόπηση όξινων υδατικών διαλυμάτων.



**Σχήμα 4.78:** Επίδραση pH στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* ( $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau_{05}} = 15$  mL,  $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

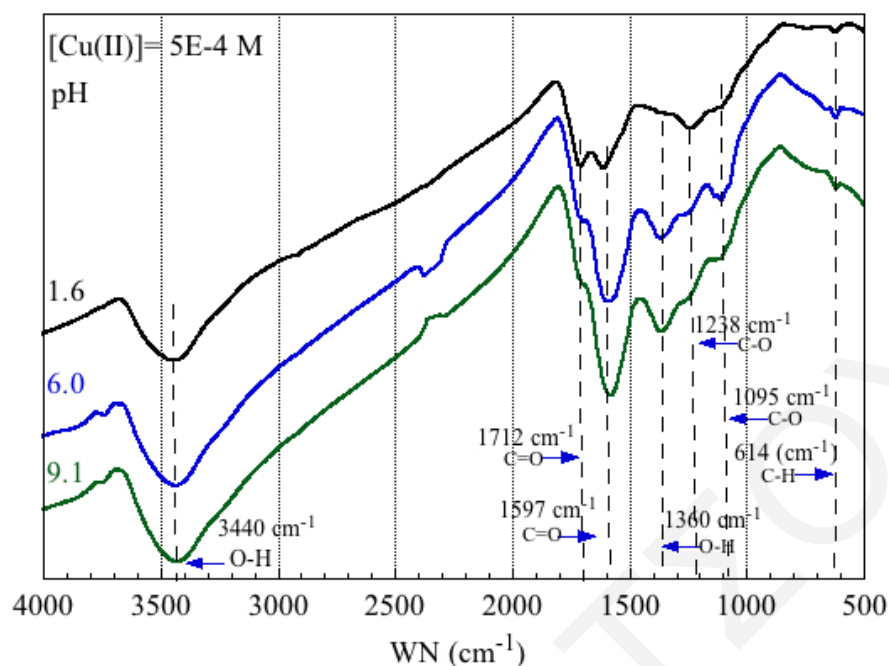
Η γραφική παράσταση που συσχετίζει τον συντελεστή κατανομής  $K_d$  με το pH για την προσρόφηση χαλκού σε ενεργό άνθρακα από ίνες *Luffa cylindrica* δίνεται στο **Σχήμα 4.79** και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.49** του **Παραρτήματος**.

Με βάση τα δεδομένα του **Σχήματος 4.79**, η τιμή του δεκαδικού λογάριθμου του συντελεστή κατανομής ( $\log K_d$ ) αυξάνεται γραμμικά με το pH, υποδεικνύοντας την αύξηση της χημικής συγγένειας της επιφάνειας της βιομάζας για τα ιόντα χαλκού με αύξηση του pH. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αποπρωτονίωσης των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων, η οποία ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των θετικά φορτισμένων ειδών του χαλκού ( $Cu^{2+}$  και  $CuOH^+$ ) και των ανιονικών επιφανειακών ομάδων του υλικού ( $-COO^-$ ). Επιπρόσθετα, οι τιμές του συντελεστή κατανομής  $K_d$  ( $5 < \log K_d < 8$ ) υποδεικνύουν το σχηματισμό πολύ σταθερών επιφανειακών συμπλόκων, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να αποδοθεί στις χηλικές ιδιότητες των καρβοξυλικών υποκαταστατών (Sun et al. 2015; Pashalidis et al. 2007).



**Σχήμα 4.79:** Επίδραση pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* ( $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$  mL,  $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Επίσης, λήφθηκαν φάσματα FTIR-KBr στα πλαίσια χαρακτηρισμού του υλικού μετά την προσρόφηση ιόντων χαλκού, στις διαφορετικές τιμές pH διαλύματος. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν φάσματα για τιμές pH ίσες με 1.6, 6.0 και 9.1 (**Σχήμα 4.80**), που δείχνουν επτά χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης, στους 3440, 1712, 1597, 1360, 1238, 1095 και 614  $\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H και C=O (διπλή κορυφή), κάμψης των O-H και C-O (1238  $\text{cm}^{-1}$ ), τάσης των C-O (1095  $\text{cm}^{-1}$ ) και κάμψης των C-H, αντίστοιχα. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται το pH του διαλύματος παρατηρείται αλλαγή στην ένταση των κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των C=O, εξαιτίας της αποπρωτονίωσης των καρβοξυλομάδων και μετατόπισης της ισορροπίας προς σχηματισμό του συμπλόκου.

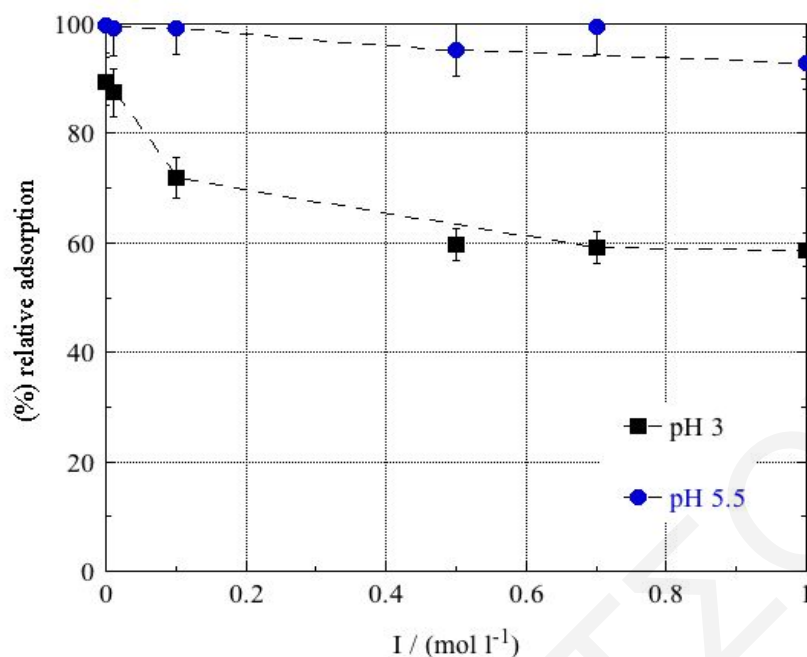


**Σχήμα 4.80:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές τιμές pH

#### 4.2.5.2 Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, (I)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3 και 5.5 και τα σχετικά πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.50** του **Παραρτήματος**.

Με βάση το **Σχήμα 4.81**, είναι φανερός ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας ανάμεσα στα ιόντα χαλκού και τις επιφανειακές ομάδες του ενεργού βιοάνθρακα σε pH 5.5 και εξωτερικής σφαίρας σε pH 3. Συγκεκριμένα, η % σχετική προσρόφηση χαλκού σε pH 5.5 δε μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου με αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία σταθερών επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Ακολούθως, σε pH 3 η αύξηση της αλατότητας του διαλύματος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της % σχετικής προσρόφησης χαλκού. Γεγονός, το οποίο υποδεικνύει σε κάποιο βαθμό το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας σε χαμηλές τιμές pH και το σημαντικό ρόλο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στη διαδικασία σχηματισμού των επιφανειακών συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας.



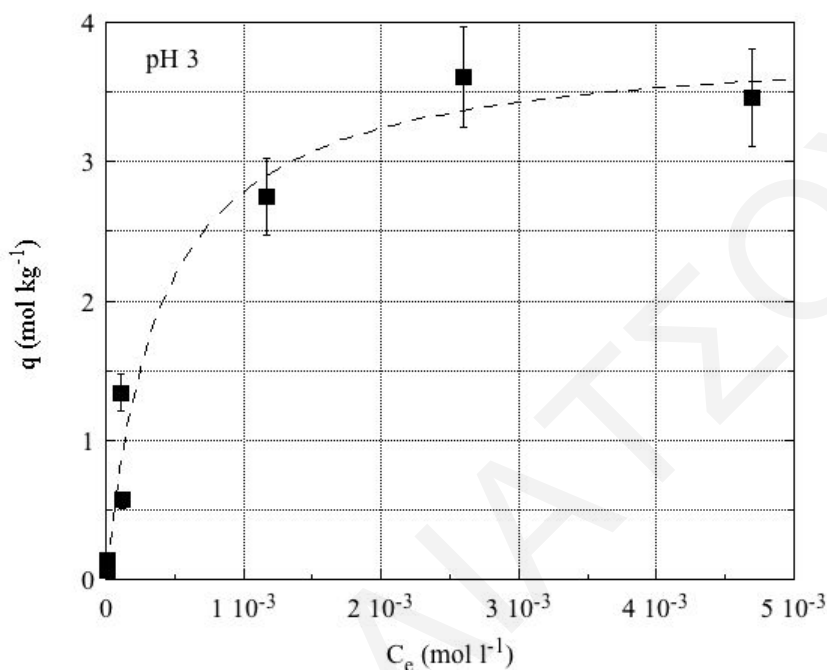
**Σχήμα 4.81:** Επίδραση  $I$  στην προσρόφηση  $\text{Cu(II)}$  σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $m = 0.01$  g,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$  mL,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h)

#### 4.2.5.3 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, $[\text{Cu(II)}]_0$

Για εκτίμηση της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) των ενεργοποιημένων με νιτρικό οξύ ιών της *Luffa Cylindrica* (LCA, ενεργοποιημένες με 8 M  $\text{HNO}_3$  για 3 h), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{Cu(II)}]_0$  σε δύο περιοχές pH (pH 3 και pH 5.5) και τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους **Πίνακες 8.51** και **8.52** του **Παραρτήματος**.

Σύμφωνα με το **Σχήμα 4.82**, σε pH 3 τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται πολύ καλά με την ισόθερμο Langmuir ( $R = 0.98$ ) και η τιμή της  $q_{\max}$  υποδηλώνει ότι ο ενεργός βιοάνθρακας παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη ικανότητα προσρόφησης για τα ιόντα χαλκού. Συγκεκριμένα, επέρχεται επιφανειακός κορεσμός στα  $3.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $q_{\max} = 248 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) υποδηλώνοντας την παρουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ συγκεκριμένων επιφανειακών ομάδων και του δισθενούς χαλκού, και κατ' επέκταση το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Επιπλέον, με βάση τα δεδομένα του **Πίνακα 2.2**, η τιμή  $q_{\max}$  του υλικού για το χαλκό είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αντίστοιχες τιμές άλλων υλικών

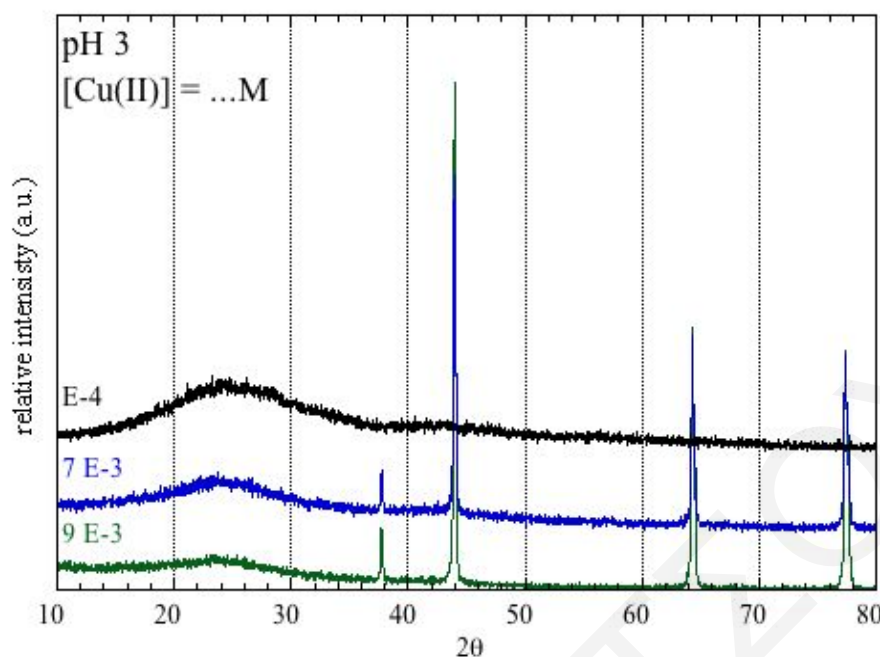
της βιβλιογραφίας. Η υψηλή προσροφητική ικανότητα του υπό μελέτη βιοάνθρακα θα μπορούσε να αποδοθεί στο ινώδες αγγειακό σύστημα των ινών του, που έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και στην παρουσία των ενεργών επιφανειακών ομάδων (καρβοξυλικών ομάδων) που έχουν υψηλή χημική συγγένεια για κατιόντα.



**Σχήμα 4.82:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[Cu(II)]_0$  στην προσρόφηση του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

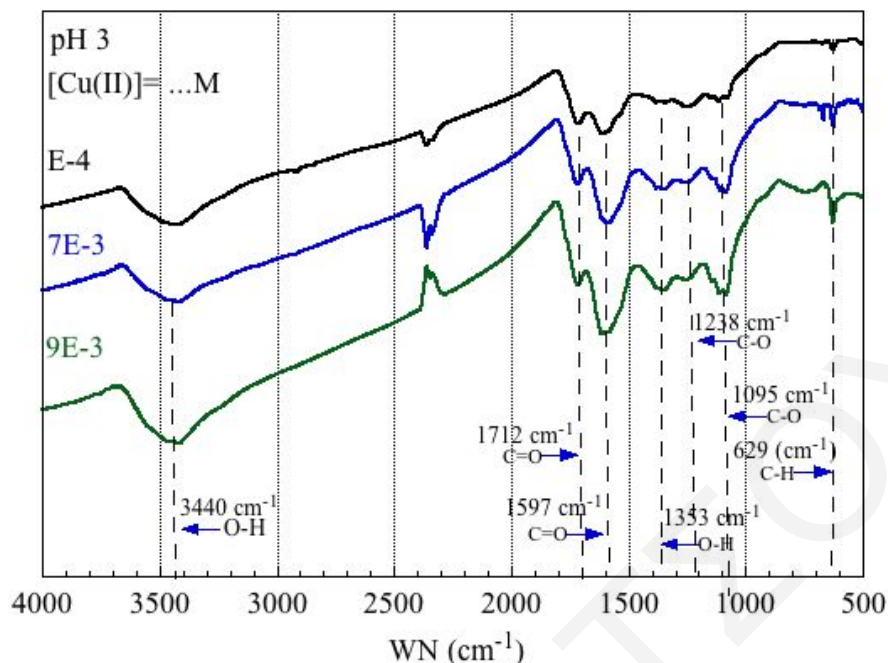
Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (**Σχήμα 4.83**), έδειξαν ότι στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού παρατηρούνται οξείες κορυφές που μάλλον οφείλονται στην καταβύθιση στερεών φάσεων του χαλκού (Yu et al. 2012). Συνεπώς, η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των ινών για τα ιόντα χαλκού είναι  $3.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $q_{\max} = 191 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).





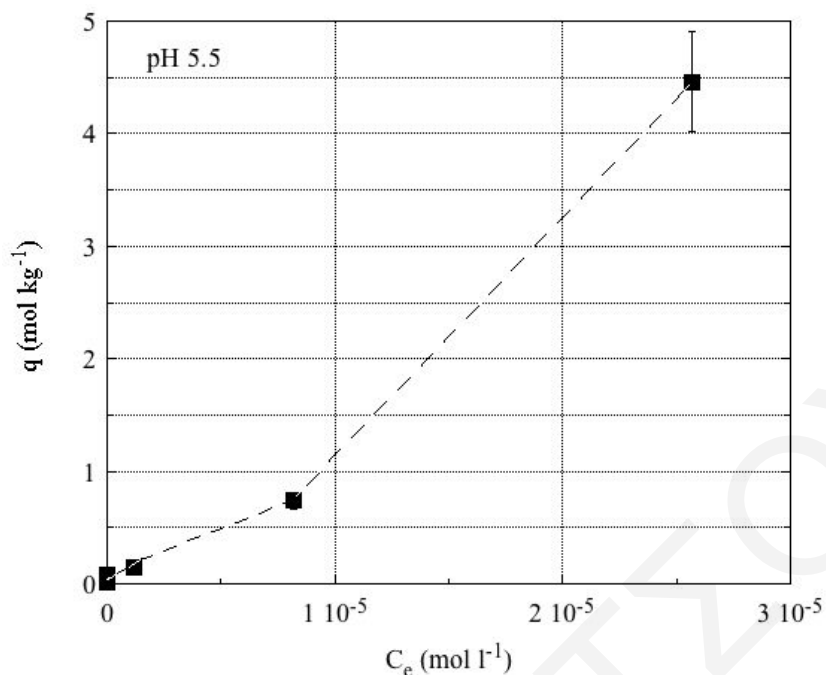
**Σχήμα 4.83:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)]<sub>0</sub>, σε pH 3

Στα φάσματα FTIR του ενεργοποιημένου στερεού μετά από την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος σε pH 3 (Σχήμα 4.84), παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές που αναφέρθηκαν και στη μελέτη της επίδρασης του pH (Σχήμα 4.80). Όμως, υπάρχει σημαντική διαφορά στην περιοχή του φάσματος στην οποία οι κορυφές είναι αποτέλεσμα των δονήσεων των ενεργών επιφανειακών ομάδων του υλικού. Συγκεκριμένα παρατηρούνται αλλαγές στις κορυφές στους 1712, 1597 και 1360-1088 (τριπλή κορυφή)  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των καρβονυλομάδων, τις αντισυμμετρικές δονήσεις τάσης των καρβοξυλικών ομάδων και στις δονήσεις κάμψης των καρβοξυλομάδων, αντίστοιχα. Η ένταση των κορυφών στους 1712 και 1597  $\text{cm}^{-1}$  αλλάζει με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού στα υπό μελέτη δείγματα υποδεικνύοντας την άμεση αλληλεπίδραση των κατιόντων χαλκού με τις επιφανειακές ομάδες του υλικού.



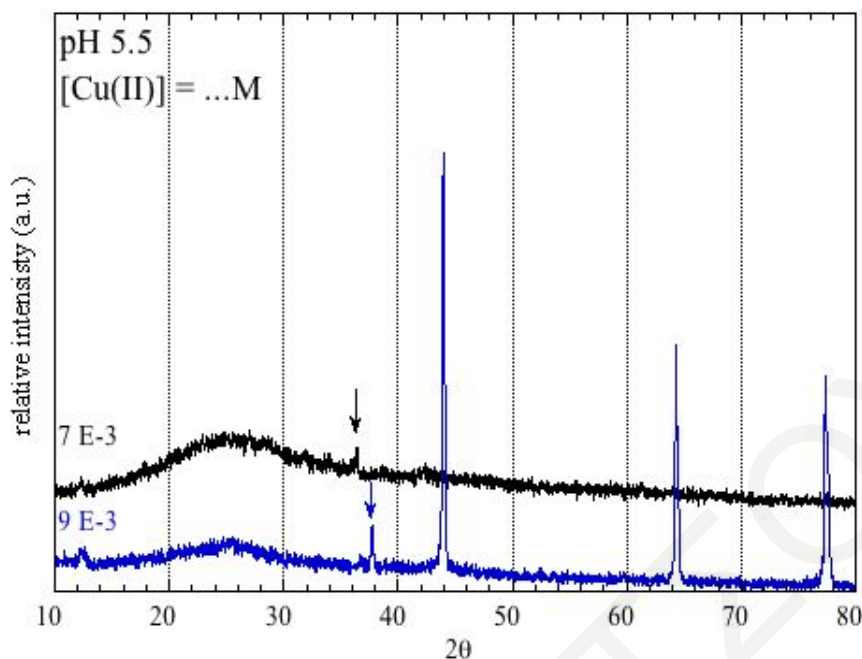
**Σχήμα 4.84:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)]<sub>0</sub>, σε pH 3

Στο **Σχήμα 4.85**, παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του χαλκού στις ενεργοποιημένες ίνες της βιομάζας (LCA) στις διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, σε pH 5.5. Με βάση τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα δεν είναι σαφές το σημείο που αντιστοιχεί στον επιφανειακό κορεσμό από το Cu(II), λόγω του ότι υπό τις δεδομένες συνθήκες ο κορεσμός της επιφάνειας επέρχεται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από αυτές που ορίζει το γινόμενο διαλυτότητας. Επομένως, δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης. Επιπλέον, σε συγκεντρώσεις υψηλότερες και ίσες από  $1 \times 10^{-3}$  M παρατηρείται υπερκορεσμός και καταβύθιση γαλάζιου κρυσταλλικού στερεού.



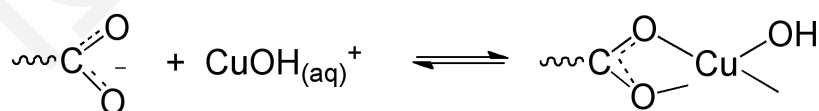
**Σχήμα 4.85:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης [Cu(II)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 5.5, V<sub>δ/τος</sub> = 15 mL, m = 0.01 g, T = 25 °C, t = 24 h, I = 0.1 M NaClO<sub>4</sub>)

Για χαρακτηρισμό του προσροφημένου υλικού, καθώς και του γαλάζιου στερεού που καταβυθίστηκε λήφθησαν ενδεικτικά περιθλασιγράμματα XRD σε pH 5.5. Με βάση τα περιθλασιγράμματα που παρατίθενται στο **Σχήμα 4.86**, καθώς και με βιβλιογραφικά δεδομένα, παρατηρείται ότι στις υψηλές συγκεντρώσεις πιθανώς να σχηματίζεται ίζημα Cu<sub>2</sub>O (Yu et al. 2012).

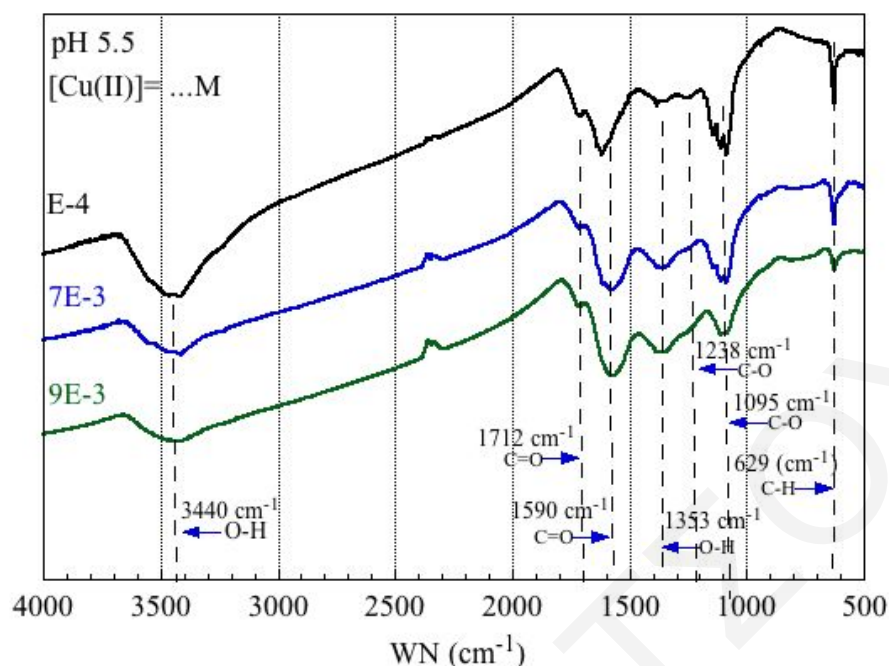


**Σχήμα 4.86:** Περιθλασιγράμματα XRD ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)]<sub>0</sub>, σε pH 5.5

Τα φάσματα FTIR (**Σχήμα 4.87**), τα οποία λήφθηκαν σε pH 5.5 για το χαρακτηρισμό των προσροφημένων ειδών είναι σχετικά όμοια με αυτά που λήφθηκαν στην όξινη περιοχή (pH 3) (**Σχήμα 4.84**). Η μόνη σημαντική διαφορά είναι η αύξηση του λόγου των κορυφών  $1590\text{ cm}^{-1}:1712\text{ cm}^{-1}$  η οποία υποδεικνύει το σχηματισμό σταθερών επιφανειακών συμπλόκων με παρόμοια γεωμετρία. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη ότι σε  $\text{pH} > 5$  η υδρόλυση των κατιόντων χαλκού Cu(II) πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό, προτείνεται ο σχηματισμός ουδέτερου επιφανειακού συμπλόκου, R-COO-CuOH, με βάση την **Εξίσωση 4.9** που ακολουθεί (Hadjittofi et al. 2014):



(**Εξίσωση 4.9**)

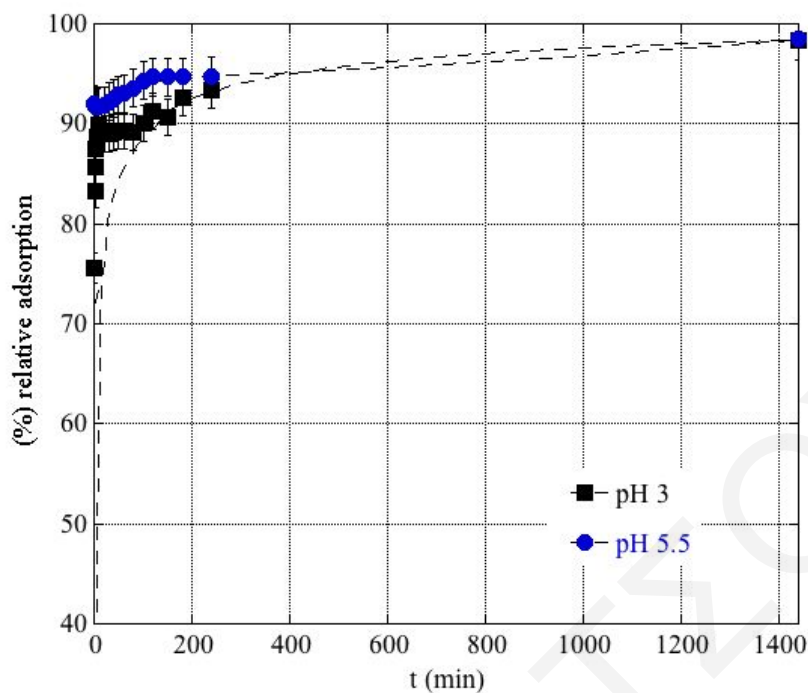


**Σχήμα 4.87:** Φάσματα FTIR ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [Cu(II)]<sub>0</sub>, σε pH 5.5

#### 4.2.5.4 Επίδραση Χρόνου Επαφής, (t), Μεταξύ Μετάλλου και Προσροφητικού Υλικού

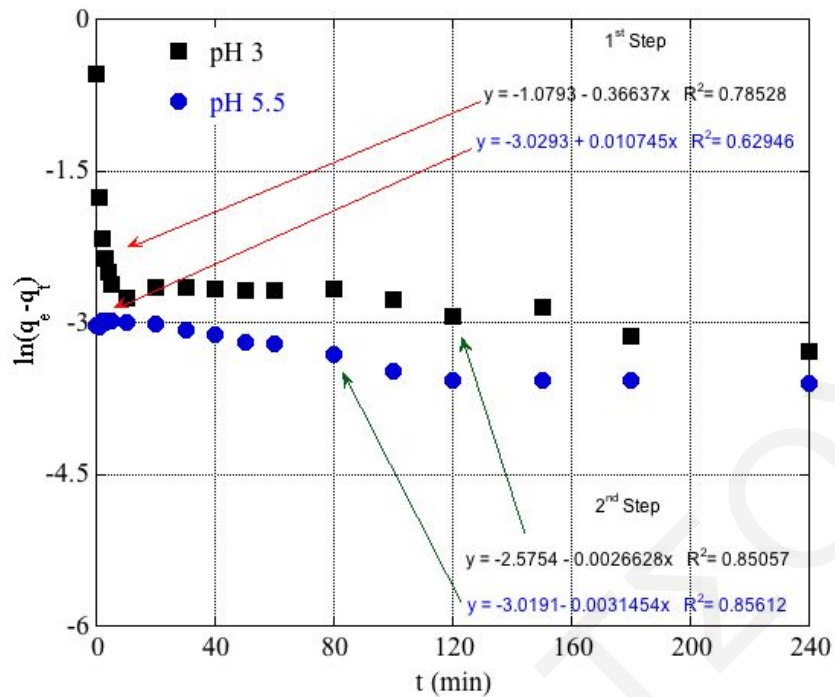
Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της κινητικής της (%) σχετικής προσρόφησης του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα, σε pH 3 και 5.5 και τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον **Πίνακα 8.53** του **Παραρτήματος**.

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 4.88**, η % σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος στον ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* είναι σχετικά γρήγορη διαδικασία. Συγκεκριμένα, ακόμη και σε ελάχιστο χρόνο βρίσκεται περίπου στο 75 και 90 % για pH 3 και 5.5, αντίστοιχα. Ενώ από το δέκατο και δεύτερο λεπτό αποκαθίσταται η ισορροπία στο 90-95 % για τα δείγματα σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα. Επομένως, για τη μελέτη των πειραμάτων προσρόφησης επιλέχθηκε χρόνος επαφής ίσος με μια ημέρα για την πλήρη αποκατάσταση της ισορροπίας.

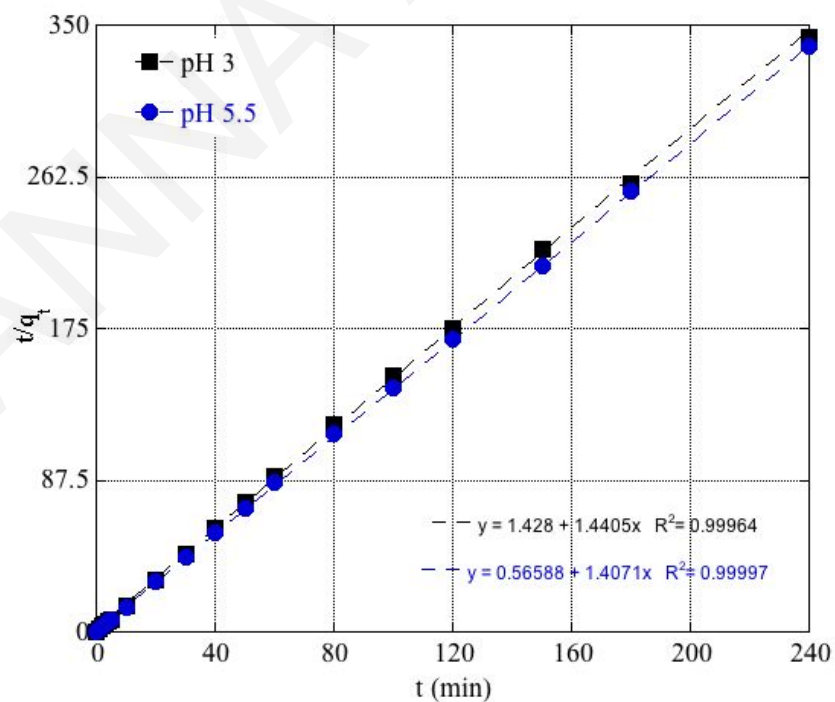


**Σχήμα 4.88:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

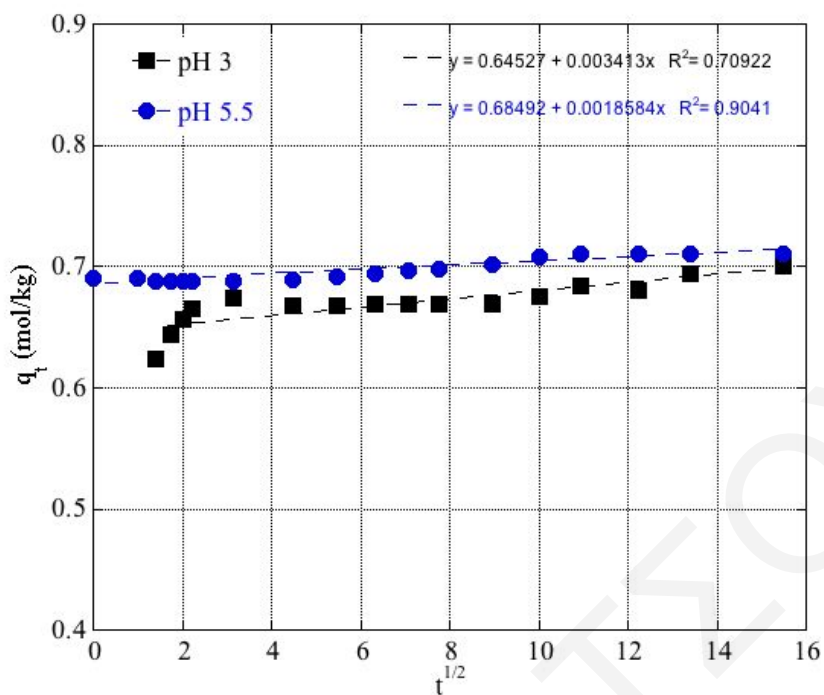
Τα πειραματικά δεδομένα από τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης χαλκού στις ίνες LCA προσομοιώθηκαν με τα κινητικά μοντέλα Lagergren ψευδοπρώτης τάξης (**Εξίσωση 2.6, Σχήμα 4.89**), Ho και McKay ψευδοδευτέρας τάξης (**Εξίσωση 2.7, Σχήμα 4.90**) και το ενδοσωματιδιακό μοντέλο διάχυσης (**Εξίσωση 2.8, Σχήμα 4.91**) (**Πίνακας 4.7**) (Simonin 2016). Τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στους **Πίνακες 8.54, 8.55 και 8.56** του **Παραρτήματος**. Συγκρίνοντας τα  $R^2$  και τα  $q_{e, \text{exp}}$  και  $q_{e, \text{cal}}$  παρατηρείται ότι το μοντέλο κινητικής ψευδοδευτέρας τάξης περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για το υπό μελέτη σύστημα προσρόφησης και ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται γρηγορότερα σε pH 5.5.



Σχήμα 4.89: Κινητική κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5



Σχήμα 4.90: Κινητική κατά Ho και McKay της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5



**Σχήμα 4.91:** Μοντέλο κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica*, σε pH 3 και 5.5

**Πίνακας 4.7:** Σταθερές κινητικών μοντέλων προσρόφησης για την προσρόφηση Cu(II) σε ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

Κινητικό Μοντέλο	Κινητική Σταθερά $K_n$	$q_{e,exp}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ (mol x $Kg^{-1}$ )	$R^2$
pH 3				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.3664 $min^{-1}$	0.7379	0.3398	0.7853
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0027 $min^{-1}$		0.0761	0.8506
Ho και McKay	1.4531 mol x $Kg^{-1}$ x $min^{-1}$		0.6942	0.9996
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0034 mol x $Kg^{-1}$ x $min^{-1/2}$		-	0.7092

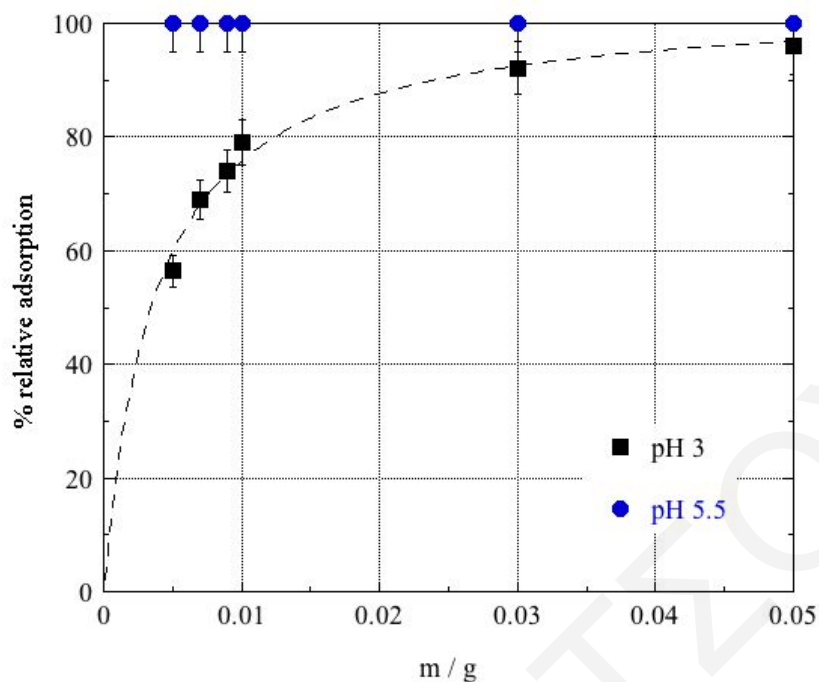


pH 5.5				
Lagergren (1 <sup>st</sup> Step)	0.0107 min <sup>-1</sup>	0.7383	0.0483	0.6295
Lagergren (2 <sup>nd</sup> Step)	0.0031 min <sup>-1</sup>		0.0488	0.8561
Ho και McKay	3.4989 mol x Kg <sup>-1</sup> x min <sup>-1</sup>		0.7107	0.9999
Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	0.0019 mol x Kg <sup>-1</sup> x min <sup>-1/2</sup>		-	0.9041

#### 4.2.5.5 Επίδραση Μάζας Προσροφητή, (m)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Cu(II) σε pH 3 και 5.5. Τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στον **Πίνακα 8.57** του **Παραρτήματος**.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα τα οποία παρουσιάζονται στο **Σχήμα 4.92**, σε pH 3 η % σχετική προσρόφηση αυξάνεται με αύξηση της μάζας του προσροφητή, επειδή αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των ινών βιοάνθρακα. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση είναι > 50 % ακόμη και για πολύ μικρή ποσότητα μάζας προσροφητή (m = 0.005 g). Σε υψηλότερη τιμή pH (5.5) η σχετική προσρόφηση είναι ποσοτική (~ 100 %) και ανεξάρτητη της μάζας του προσροφητή. Τα εν λόγω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Madhava et al. 2006; Demirbas et al. 2009).



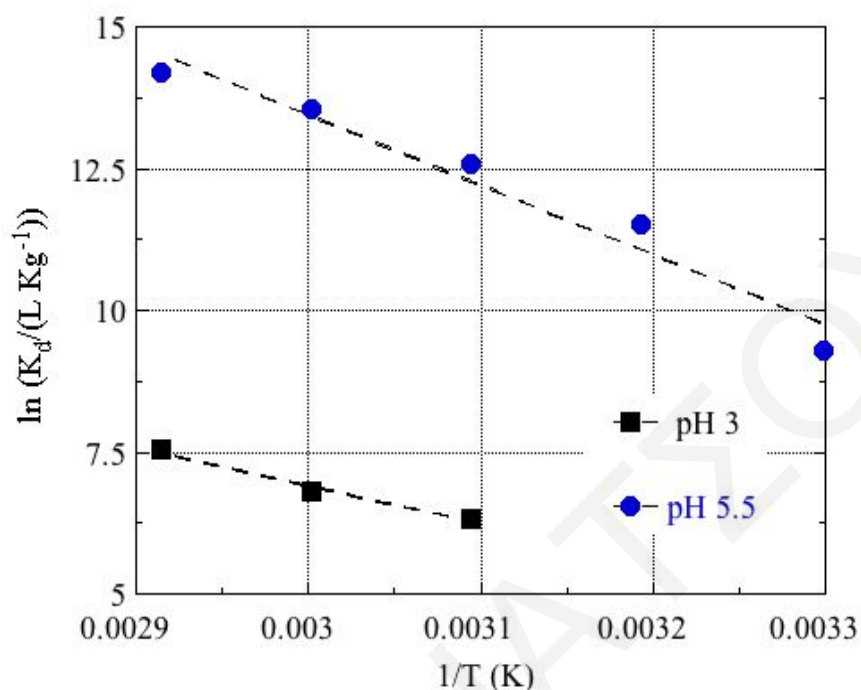
**Σχήμα 4.92:** Επίδραση μάζας στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$  mL,  $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

#### 4.2.5.6 Επίδραση Θερμοκρασίας, (T)

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II), σε pH 3 και 5.5 και τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στον **Πίνακα 8.58** του **Παραρτήματος**.

Με εφαρμογή των εξισώσεων Van't Hoff και ελεύθερης ενέργειας Gibbs (**Εξισώσεις 4.6** και **4.7**, αντίστοιχα) στα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από την επίδραση της θερμοκρασίας (**Σχήμα 4.93**) (Atkins et al. 2010) υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  που συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.8**. Από τα εν λόγω δεδομένα παρατηρείται ότι η θερμοδυναμική 'συμπεριφορά' της προσρόφησης χαλκού στο βιοάνθρακα είναι παρόμοια στις δύο περιοχές pH, με τη ρόφηση να ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας (ενδόθερμη διαδικασία) και την εντροπία να είναι η κινητήριος δύναμη. Επιπλέον, οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν είναι υψηλότερες από αντίστοιχες της βιβλιογραφίας, υποδηλώνοντας τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια των

υπο μελέτη ιών βιοάνθρακα ως προς τα ιόντα Cu(II) (Hadjittofi et al. 2014; Meng et al. 2014).



**Σχήμα 4.93:** Επίδραση θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (pH 3 και 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 15$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[Cu(II)]_0 = 5 \times 10^{-4}$  M,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

**Πίνακας 4.8:** Θερμοδυναμικές παράμετροι ( $\ln K_d$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) του σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων Cu(II) με ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

pH	$\ln K_d$ (273K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/Kmol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
				298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
3.0	2.45	56.0	225.5	-11.2	-12.3	-14.6	-16.8	-19.1	-21.3
5.5	5.24	102.9	420.5	-22.4	-24.5	-28.7	-32.9	-37.1	-41.3

#### 4.2.6 Πειράματα Προσρόφησης Cu(II) σε Χημικά Τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouracil)

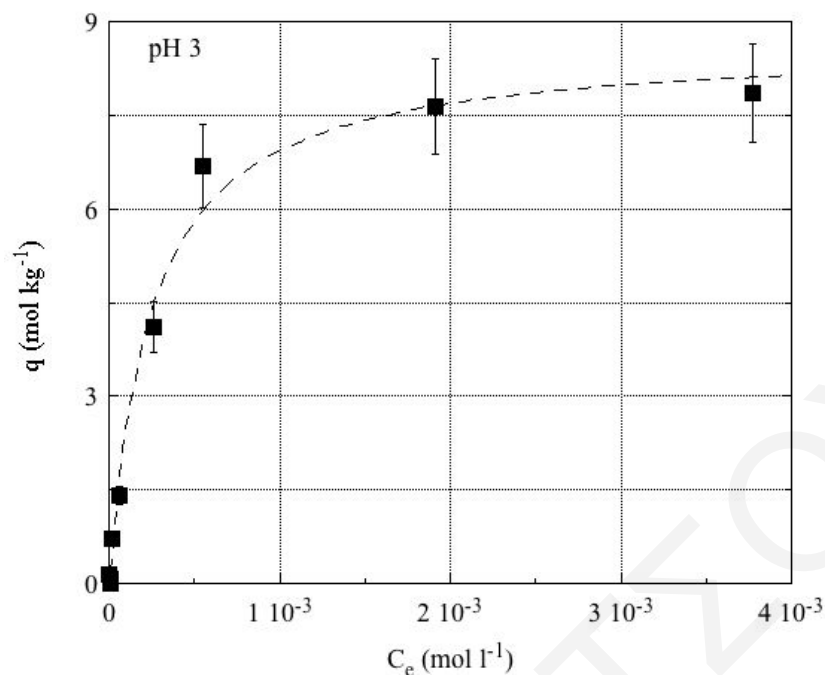
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τη μελέτη προσρόφησης δισθενούς χαλκού σε ίνες *Luffa Cylindrica* χημικά τροποποιημένες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil.

##### 4.2.6.1 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Μεταλλοϊόντος, [Cu(II)]<sub>0</sub>

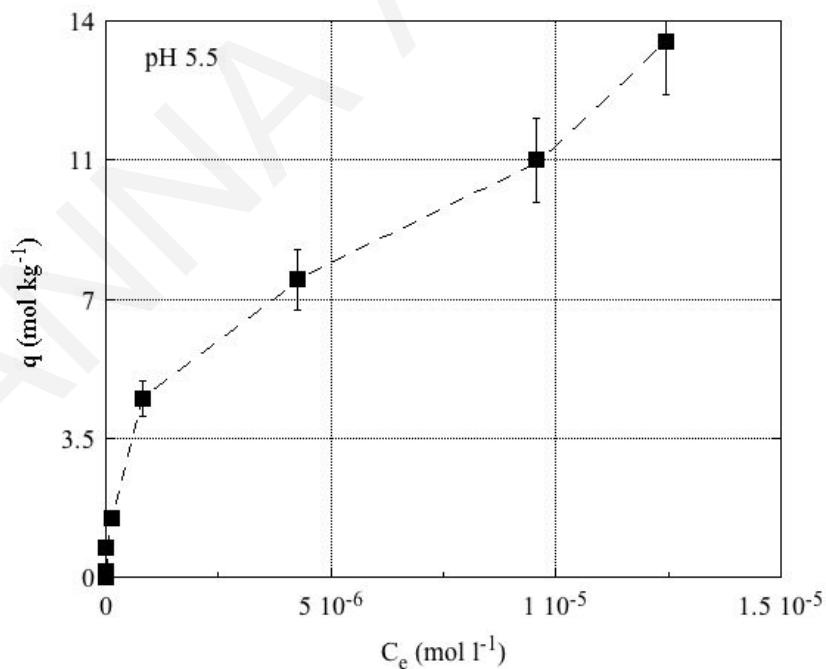
Μετά από τη χημική τροποποίηση των ινών *Luffa Cylindrica* με τη χρήση του υποκαταστάτη 2-Thiouracil (LCA-Tu), πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με σκοπό τη μελέτη της ικανότητας προσρόφησης των τροποποιημένων ινών ως προς τα κατιόντα χαλκού, [Cu(II)]. Στα **Σχήματα 4.94** και **4.95**, φαίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης που λήφθηκαν σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος σε pH 3 και 5.5, αντίστοιχα και τα σχετικά πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους **Πίνακες 8.59** και **8.60** του **Παραρτήματος**.

Από τις ισοθέρμους προσδιορίστηκε η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ( $q_{\max}$ ) των ινών LCA-Tu για το χαλκό σε pH 3 ίση με 486.9 g/kg. Σε pH 5.5 δεν είναι σαφές το σημείο που αντιστοιχεί στον επιφανειακό κορεσμό, λόγω του ότι υπό τις δεδομένες συνθήκες ο κορεσμός της επιφάνειας επέρχεται σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από αυτές που ορίζει το γινόμενο διαλυτότητας. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού μεγαλύτερες από  $10^{-3}$  M και στις δύο τιμές pH, υπάρχει απότομη αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του υλικού. Γεγονός, το οποίο υποδηλώνει πιθανό επιφανειακό πολυμερισμό/ή και καταβύθιση.

Η ικανότητα προσρόφησης του LCA-Tu για το Cu(II) στις όξινες συνθήκες που μελετήθηκαν (pH 3), είναι πολύ υψηλή συγκρινόμενη με άλλα βιοϋλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση του, ( $q_{\max}$  0.23-222.4 g/kg, σε pH  $\geq$  5) (Chen et al. 2003; Hadjittofi et al. 2014). Γεγονός, το οποίο όπως προαναφέρθηκε οφείλεται στη μεγάλη χημική συγγένεια του υποκαταστάτη 2-Thiouracil ως προς τα ιόντα χαλκού. Επίσης, σημαντική είναι η αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης έπειτα από τη χημική τροποποίηση των ινών με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil.

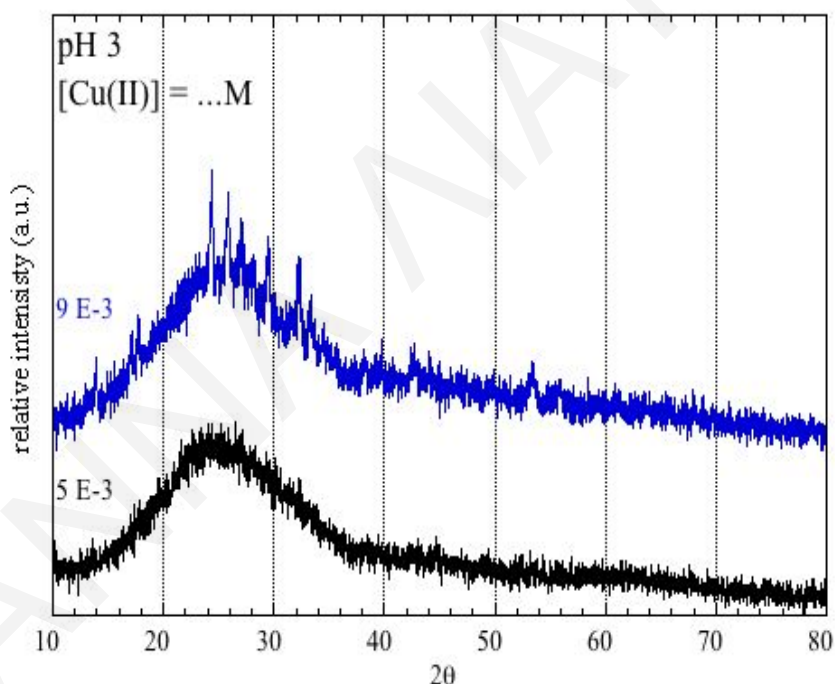


**Σχήμα 4.94:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[Cu(II)]_0$  στην προσρόφηση του Cu(II) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouracil) (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

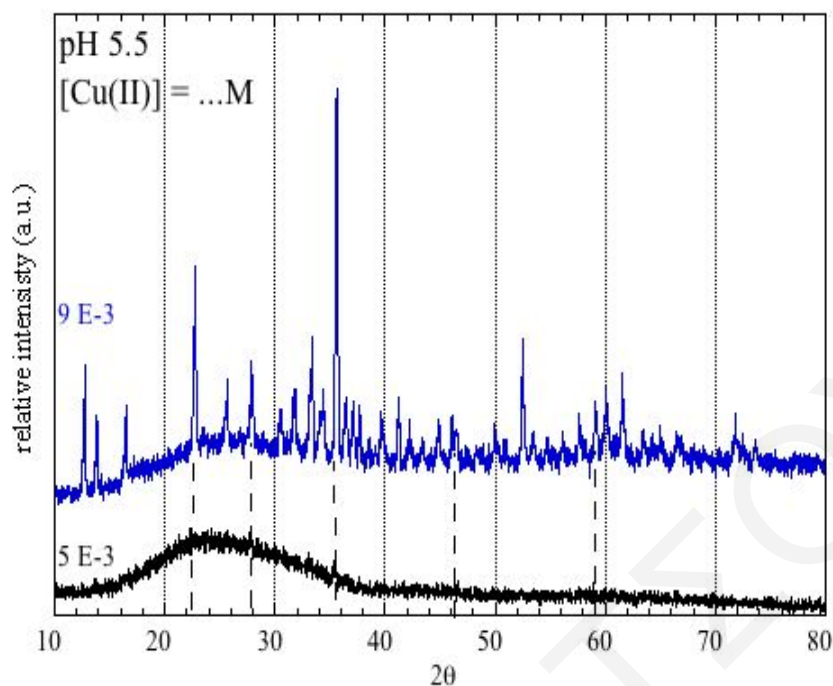


**Σχήμα 4.95:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης  $[Cu(II)]_0$  στην προσρόφηση του Cu(II) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouracil) (pH 5.5,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $T = 25$  °C,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M NaClO<sub>4</sub>)

Όσον αφορά το σχηματισμό στερεών φάσεων χαλκού σε υψηλές συγκεντρώσεις του μεταλλοϊόντος, λήφθησαν ενδεικτικά περιθλασιγράμματα XRD στις δύο τιμές pH που μελετήθηκαν, για επιβεβαίωση της καταβύθισης και πιθανή ταυτοποίηση των στερεών φάσεων. Με βάση τα **Σχήματα 4.96** και **4.97**, φαίνεται ότι και στις δύο περιοχές pH, στη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος λαμβάνει χώρα καταβύθιση όπως υποδεικνύουν οι οξείες κορυφές στα εν λόγω περιθλασιγράμματα. Σε pH 3 και μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις (π.χ.  $5 \times 10^{-3}$  M) δεν παρατηρείται καταβύθιση. Όμως, σε pH 5.5 παρατηρούνται οξείες κορυφές ακόμη και σε αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος ίση με  $5 \times 10^{-3}$  M, υποδεικνύοντας σχηματισμό ιζήματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κάποιες πιθανές στερεές φάσεις χαλκού που καταβυθίζονται σε παρόμοια συστήματα είναι το  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  και  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , με το τελευταίο να σχηματίζεται σε  $\text{pH} > 5$  (Chouyyok et al. 2010; Yu et al. 2012).

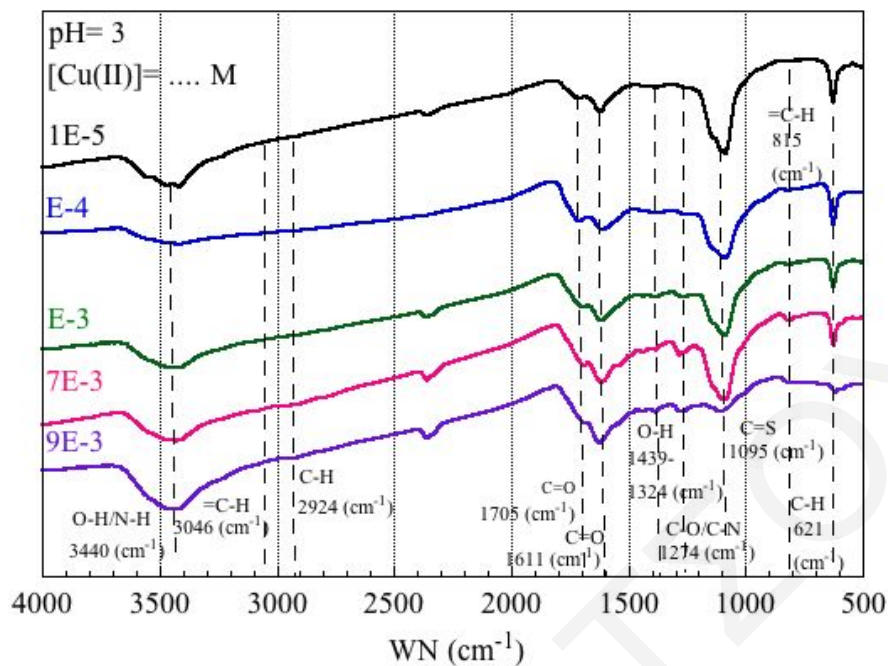


**Σχήμα 4.96:** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouuracil) μετά από προσρόφηση  $\text{Cu}(\text{II})$ , σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[\text{Cu}(\text{II})]_0$ , σε pH 3

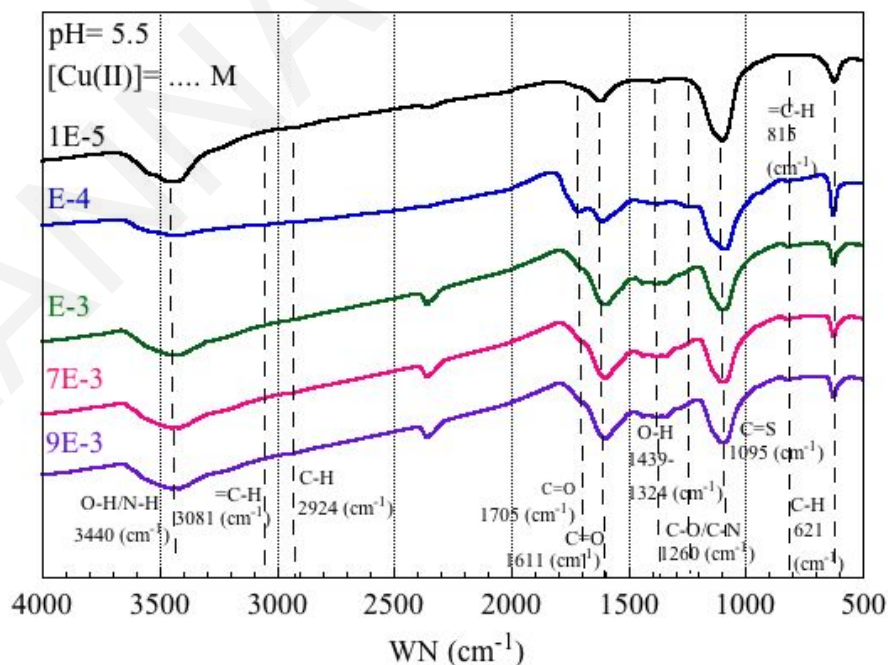


**Σχήμα 4.97:** Περιθλασιγράμματα XRD χημικά τροποποιημένου ενεργού άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouราซิล) μετά από προσρόφηση Cu(II), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[Cu(II)]_0$ , σε pH 5.5

Τα φάσματα FTIR (**Σχήματα 4.98** και **4.99**), τόσο σε pH 3 όσο και σε pH 5.5, καθώς και σε όλες τις συγκεντρώσεις χαλκού, παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές στους 3440, 3081, 2924, 1705, 1611, 1439-1324, 1274, 1095, 815 και 621  $cm^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των O-H και/ή N-H, =C-H, C-H, C=O (διπλή κορυφή), στις δονήσεις κάμψης O-H (τριπλή κορυφή) και C-N και/ή C-O, τάσης των C=S και κάμψης των =C-H και C-H, αντίστοιχα. Επίσης, από τα φάσματα των **Σχημάτων 4.98** και **4.99**, παρατηρείται ότι στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος το σχήμα και η σχετική ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στις δονήσεις των C=O, C-N/O και C=S, αλλάζει σημαντικά. Γεγονός, το οποίο υποδεικνύει την άμεση αλληλεπίδραση των κατιόντων χαλκού με τις λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη 2-Thiouราซิล, καθώς και με τις καρβοξυλομάδες της LCA στην επιφάνεια του υπό μελέτη βιοάνθρακα και συνεπώς σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.



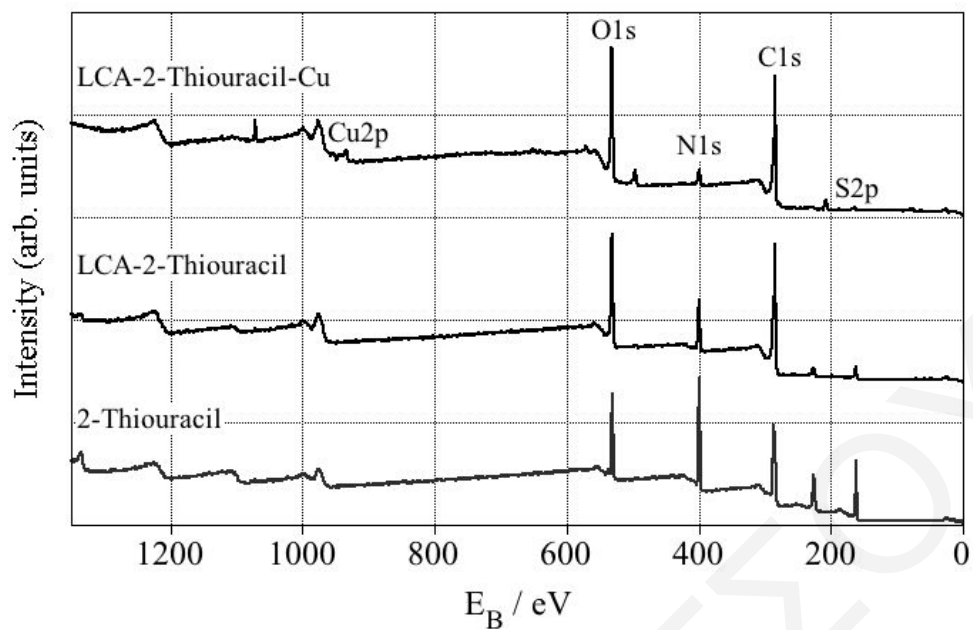
**Σχήμα 4.98:** Φάσματα FTIR προσροφητικού υλικού (LCA-2-Thiouราซิล) μετά την προσρόφηση Cu(II) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος, σε pH 3



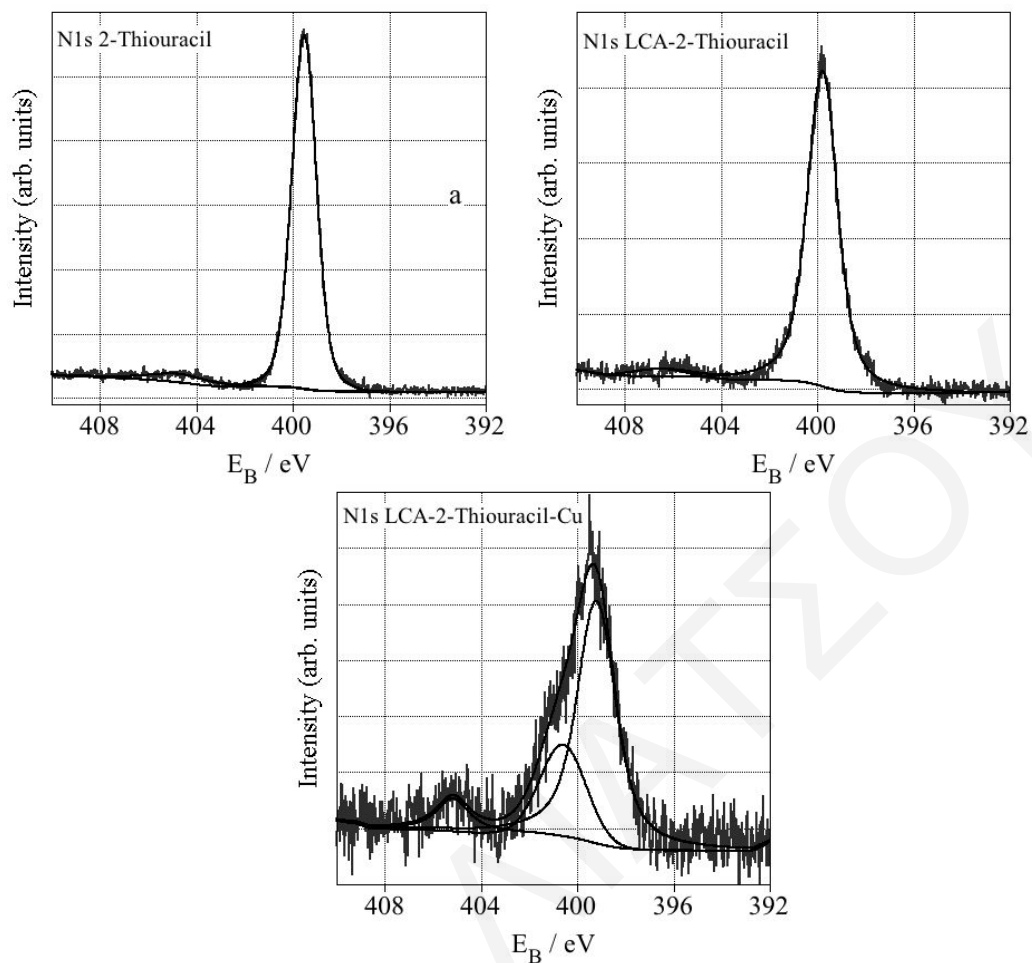
**Σχήμα 4.99:** Φάσματα FTIR προσροφητικού υλικού (LCA-2-Thiouราซิล) μετά την προσρόφηση Cu(II) σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις μεταλλοϊόντος, σε pH 5.5



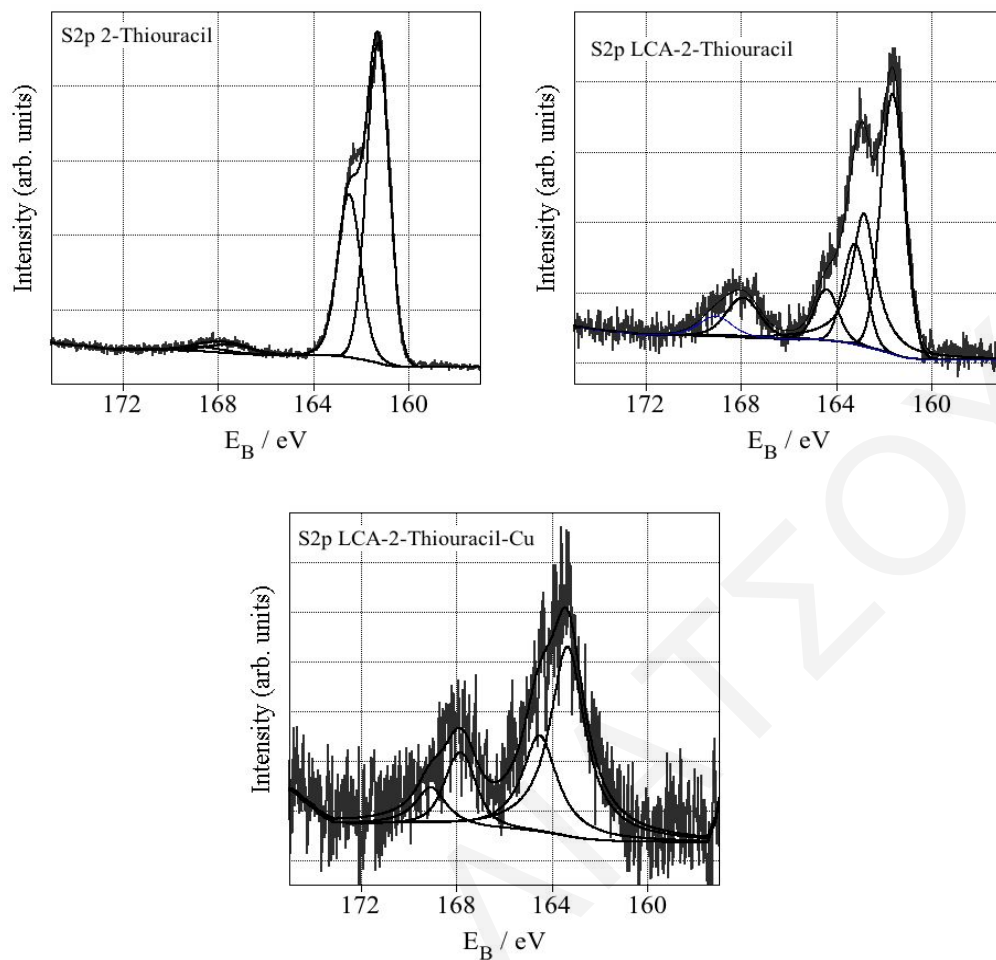
Οι χημικά τροποποιημένες ίνες βιοάνθρακα LCA-2-Thiouracil αναλύθηκαν με φασματοσκοπία XPS πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού. Στα **Σχήματα 4.100** παρουσιάζονται τα συνολικά φάσματα XPS και στα **Σχήματα 4.101, 4.102** παρουσιάζονται τα φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των περιοχών N 1s και S 2p, του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu). Με βάση τα φάσματα XPS υπολογίστηκαν οι λόγοι των εντάσεων των N:S, O:S, C:S, O:N, C:O και C:N κορυφών (**Σχήμα 4.103**). Τα φάσματα XPS και συγκεκριμένα η εμφάνιση νέων κορυφών ειδικά στην περιοχή του S 2p, στα (163.22 και 164.41) eV, καθώς και η αλλαγή στους λόγους των εντάσεων των κορυφών υποδεικνύουν ότι η τροποποίηση των ινών πραγματοποιείται μέσω σχηματισμού του δεσμού **LCA-C(=O)-S-Tu (Αντίδραση 3.2)**. Επίσης, συγκρίνοντας τα συνολικά και τα εστιασμένα φάσματα XPS πριν και μετά την προσρόφηση του χαλκού παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη μεταβολή στην ένταση αλλά και στη θέση (eV) των κορυφών είναι στο -S και το -N (**Σχήμα 4.103**), υποδηλώνοντας ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω συμπλοκοποίησης του χαλκού με το θείο και το άζωτο του υποκαταστάτη 2-Thiouracil. Αυτά συμφωνούν με τα αντίστοιχα φάσματα FTIR (**Σχήματα 4.98 και 4.99**). Στα **Σχήματα 8.1, 8.2 και 8.3** του **Παραρτήματος**, παρουσιάζονται τα φάσματα XPS των εστιασμένων C 1s, O 1s και Cu 2p περιοχών, αντίστοιχα, για τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil και τις ενεργοποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu).



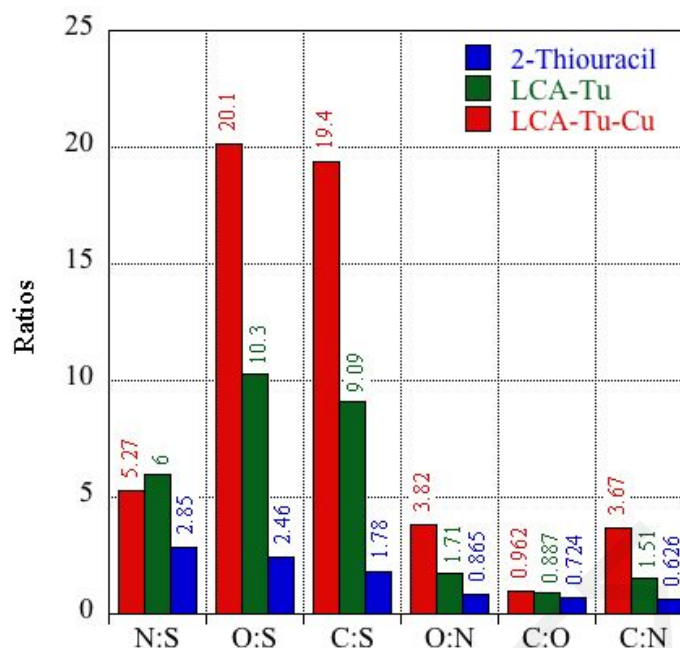
**Σχήματα 4.100:** Φάσματα XPS υποκαταστάτη 2-Thiouracil και ενεργοποιημένων ιών *Luffa Cylindrica* με υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)



**Σχήματα 4.101:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της N 1s περιοχής του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ιών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)



**Σχήματα 4.102:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της S 2p περιοχής του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)



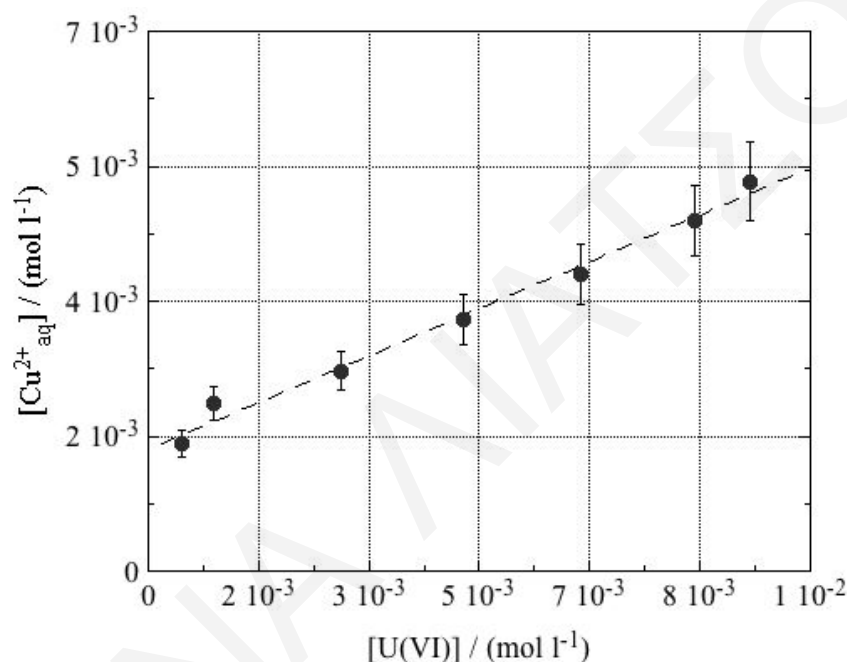
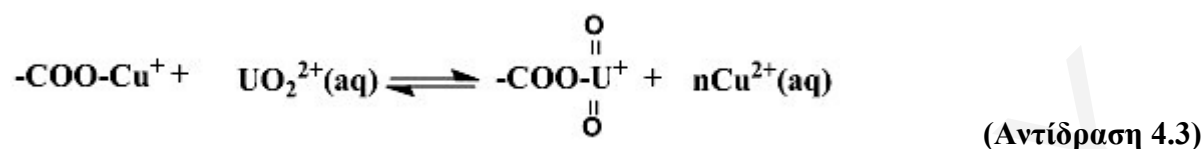
**Σχήμα 4.103:** Λόγοι εντάσεων N:S, O:S, C:S, O:N, C:O και C:N από τα φάσματα XPS του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)

#### 4.2.7 Πειράματα Ανταγωνιστικής Προσρόφησης U(VI)-Cu(II) σε Οξειδωμένες και Χημικά Τροποποιημένες με 2-Thiouracil Ίνες *Luffa Cylindrica*

Στον παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης εξασθενούς ουρανίου και δισθενούς χαλκού σε οξειδωμένες/ενεργοποιημένες ίνες βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica* (LCA) και χημικά τροποποιημένες με 2-Thiouracil ίνες του βιοάνθρακα (LCA-Tu), σε pH 3. Σκοπός των εν λόγω πειραμάτων ήταν η μελέτη της εκλεκτικότητας των καρβοξυλομάδων, καθώς και του υποκαταστάτη 2-Thiouracil στην επιφάνεια του βιοπροσροφητή ως προς τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα. Τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στους Πίνακες 8.61, 8.62 και 8.63 του Παραρτήματος.

Στα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης η αρχική συγκέντρωση του χαλκού στα δείγματα ήταν σταθερή ενώ η συγκέντρωση του ουρανίου μεταβαλλόταν. Στο Σχήμα 4.104, παρουσιάζεται η σχέση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα του δείγματος ως προς τη συνολική συγκέντρωση ουρανίου που προστίθετο, στην περίπτωση που ο προσροφητής

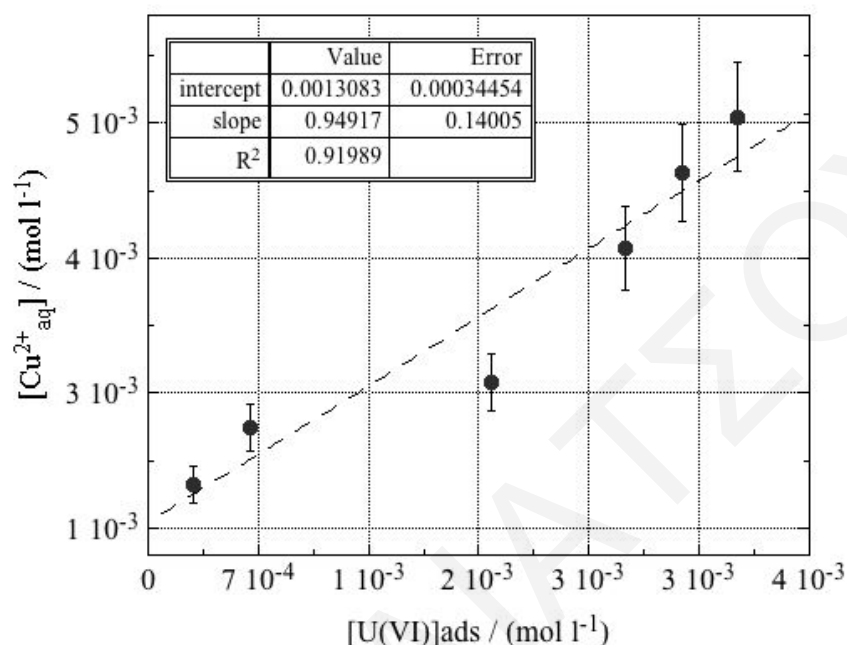
ήταν οι ίνες LCA. Από τα πειραματικά δεδομένα του σχήματος είναι φανερό ότι με αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας ουρανίου στο διάλυμα, αυξάνεται γραμμικά και η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα. Προφανώς, το ουρανύλιο εκτοπίζει και αντικαθιστά τα κατιόντα χαλκού στις ενεργές θέσεις προσρόφησης του βιοπροσροφητή, σύμφωνα με την **Αντίδραση 4.3**.



**Σχήμα 4.104:** Συγκέντρωση  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς τη συνολική συγκέντρωση  $\text{U(VI)}$  που προστίθεται, σε ίνες LCA ( $\text{pH } 3$ ,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30 \text{ mL}$ ,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ )

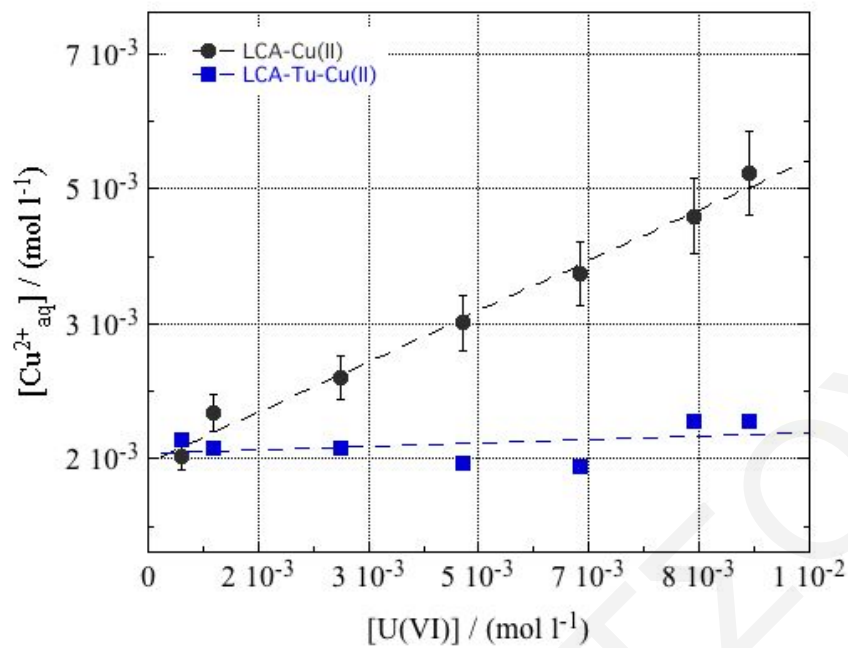
Για προσδιορισμό της προσροφημένης συγκέντρωσης ουρανίου και κατ' επέκταση της αναλογίας με την οποία τα κατιόντα χαλκού αντικαθιστώνται από τα κατιόντα ουρανυλίου πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με α-φασματοσκοπία (**Πίνακας 8.62** του **Παραρτήματος**). Στο **Σχήμα 4.105** παρουσιάζεται η σχέση της συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα του δείγματος ως προς το προσροφημένο ουρανύλιο. Τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα επιβεβαιώνουν ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ουρανίου που προσροφάται στην επιφάνεια του βιοπροσροφητή, αυξάνεται γραμμικά και η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα του δείγματος. Η κλίση της γραφικής παράστασης είναι περίπου

ιση με 1, υποδεικνύοντας ότι κάθε ένα κατιόν ουρανυλίου που προσροφείται αντικαθιστά ένα κατιόν χαλκού. Παράλληλα εκφράζει τη μεγαλύτερη χημική συγγένεια του σκληρού οξέος, ουρανυλίου, με τις καρβοξυλομάδες που είναι σκληρές βάσεις, σε σχέση με το ενδιάμεσο/μαλακό οξύ, το δισθενή χαλκό.



**Σχήμα 4.105:** Συγκέντρωση  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς την προσροφημένη συγκέντρωση  $\text{U(VI)}$ , σε ίνες LCA (pH 3,  $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  M,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M  $\text{NaClO}_4$ )

Κάτι τέτοιο, δε συμβαίνει στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων ιών του βιοπροσροφητή με 2-Thiouacil, όπου σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του **Σχήματος 4.106**, δεν επηρεάζεται η συγκέντρωση του χαλκού στα διαλύματα των δειγμάτων με αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης ουρανίου σε αυτά. Επομένως, υποδεικνύεται η μεγάλη εκλεκτικότητα του υποκαταστάτη 2-Thiouacil, ο οποίος έχει άτομα θείου και αζώτου στο μόριο του και είναι πιο μαλακιά βάση, για τα κατιόντα χαλκού σε σχέση με τα κατά πολύ σκληρότερα κατιόντα ουρανυλίου.



**Σχήμα 4.106:** Συγκέντρωση  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς τη συνολική συγκέντρωση  $\text{U(VI)}$  που προστίθεται, σε ίνες LCA και LCA-2-Thiouracil (pH 3,  $V_{\delta/\text{τος}} = 30$  mL,  $m = 0.01$  g,  $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \times 10^{-3}$  M,  $t = 24$  h,  $I = 0.1$  M  $\text{NaClO}_4$ )



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Από το χαρακτηρισμό των οξειδωμένων ινών βιοάνθρακα του φυτού *Luffa cylindrica* μέσω των οξεοβασικών τιτλομετρήσεων, προκύπτει ότι οι βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης είναι με 8 M HNO<sub>3</sub> για 3 ώρες επίδρασης του οξέος. Οι όξινες επιφανειακές ομάδες των ινών σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν είναι καρβοξυλομάδες, λακτόνες και ανυδρίτες οξέων. Οι τελευταίοι υδρολύονται πολύ εύκολα σε καρβοξυλικά οξέα, ενώ οι λακτόνες χρειάζονται βασικές συνθήκες για να υδρολυθούν σε καρβοξυλικά οξέα, όπως επιβεβαιώθηκε και από τα αντίστοιχα πειράματα αλκαλικής υδρόλυσης των ινών. Η ποσοτική αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων της καμπύλης τιτλοδότησης έδειξε ότι η ικανότητα ιονανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange capacity, PEC) του υλικού στις βέλτιστες συνθήκες οξείδωσης είναι ίση με 5.7 mmol/g.

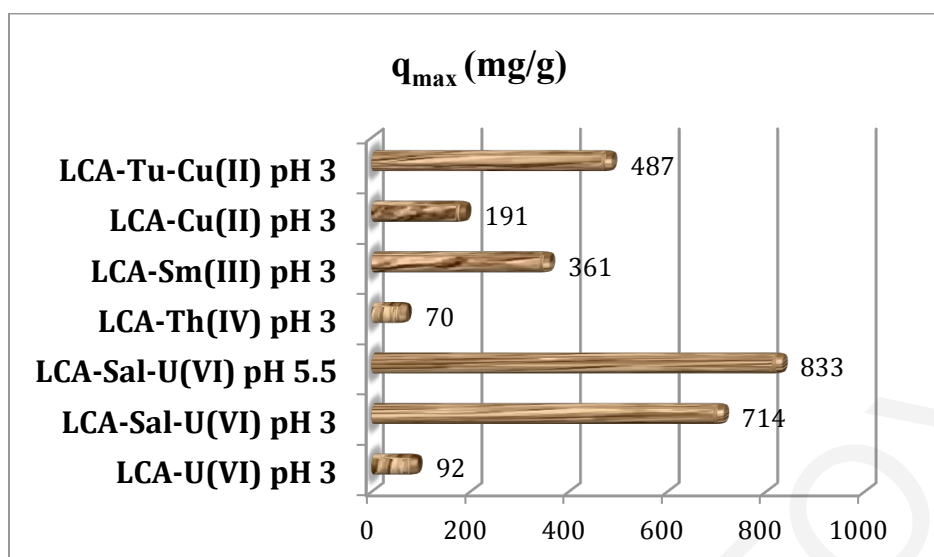
Από τα πειραματικά δεδομένα τα οποία λήφθηκαν για χαρακτηρισμό των ινών πριν την οξείδωση τους με φασματοσκοπία XPS, προκύπτει ότι πρόκειται για άνθρακα τύπου γραφίτη. Μετά την κατεργασία με νιτρικό οξύ, παρατηρούνται σήματα χαρακτηριστικά C-O (286 eV) εστέρων ή/και αλκοολών και C=O (288 eV) καρβονυλίων, επιβεβαιώνοντας την οξείδωση των ινών. Η οξείδωση των ινών είναι επιφανειακή, σύμφωνα με κατεργασία sputtering που πραγματοποιήθηκε και σύγκριση των συνεισφορών των C-O και C=O πριν και μετά.

Οι οξειδωμένες ίνες *Luffa cylindrica* χαρακτηρίστηκαν μικροσκοπικά με SEM για τη μελέτη της μορφολογίας τους. Σύμφωνα με τις φωτογραφίες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης, πρόκειται για ίνες αποτελούμενες από κανάλια (10-20 μm) παράλληλα διευθετημένα σαν σωλήνες, γεγονός που τους προσδίδει μεγάλη μηχανική αντοχή και εξωτερική επιφάνεια.

Από τις μελέτες προσρόφησης των μεταλλοϊόντων U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II) είναι φανερό η άμεση και σημαντική επίδραση του pH στην % σχετική προσρόφησή τους. Συγκεκριμένα, ανάλογα με το κυρίαρχο είδος του υπο μελέτη μεταλλοϊόντος και την οξειδωτική κατάσταση των επιφανειακών καρβοξυλομάδων η προσρόφηση φθάνει σε μέγιστο στις ακόλουθες περιοχές pH 5.4-7.6, 2.5-3.5, > 4.5 και ≥ 4 για το U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II), αντίστοιχα. Όσον αφορά τη φύση των συμπλόκων για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα με βάση τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η προσρόφηση

πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας για το U(VI) σε pH 3 και 5.5, για το Th(IV) σε pH 3, το Sm(III) σε pH 3 και 5.5 και το Cu(II) σε pH 5.5. Όμως, στην περίπτωση του Cu(II) σε pH 3 η προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Αναφορικά με την επίδραση της μάζας του προσροφητή στα πειράματα προσρόφησης των εν λόγω μεταλλοϊόντων, έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της μάζας οδηγεί σε αύξηση της % σχετικής προσρόφησης, επειδή προφανώς αυξάνεται ο αριθμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι που υπολογίστηκαν για τα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης δείχνουν ότι οι αντιδράσεις προσρόφησης είναι αυθόρμητες και στις πλείστες περιπτώσεις ενδόθερμες διεργασίες, με εξαίρεση την προσρόφηση U(VI) σε pH 5.5. Τα κινητικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις προσρόφησης των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων στις οξειδωμένες ίνες *Luffa Cylindrica* ακολουθούν κινητική ψευδοδευτέρας τάξης. Οι μετρήσεις SEM-EDX σε επιλεγμένα δείγματα σαμαρίου προσροφημένου σε βιοίνες έδειξαν ότι η κατανομή του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των ινών είναι ομοιόμορφη.

Η σημαντικότερη παράμετρος η οποία μελετήθηκε ήταν η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στην προσρόφηση, εφόσον μέσω της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμο Langmuir είναι δυνατός ο υπολογισμός της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας. Η μελέτη της εν λόγω παραμέτρου πραγματοποιήθηκε στις οξειδωμένες, καθώς και στις χημικά τροποποιημένες ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* με τους υποκαταστάτες Salophen και 2-Thiouracil, οι οποίοι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία θεωρούνται εκλεκτικοί για το U(VI) και το Cu(II), αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν συνοψίζονται γραφικά στο **Σχήμα 5.1**.



**Σχήμα 5.1:** Μέγιστες προσροφητικές ικανότητες ( $q_{\max}$ ) οξειδωμένων (LCA) και χημικά τροποποιημένων ινών (LCA-Sal και LCA-Tu) για τα κατιόντα ουρανυλίου, θορίου, σαμαρίου και χαλκού

Σύμφωνα με τα δεδομένα του **Σχήματος 5.1**, είναι φανερό ότι η χημική τροποποίηση με τους υποκαταστάτες Salophen και 2-Thiouracil οδηγεί σε πολύ υψηλότερες τιμές  $q_{\max}$  σε σύγκριση με τις οξειδωμένες ίνες, καθώς και με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές (**Πίνακας 2.2**). Η αύξηση στα  $q_{\max}$  είναι αποτέλεσμα της αύξησης των ενεργών θέσεων προσρόφησης, καθώς και της υψηλής χημικής συγγένειας των λειτουργικών ομάδων των εν λόγω υποκαταστατών ως προς τα κατιόντα ουρανυλίου και χαλκού, αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τις τιμές  $q_{\max}$  στα pH 3 και 5.5 είναι φανερό ότι δε διαφέρουν σημαντικά. Επομένως, υποδεικνύεται εκλεκτικότητα του εν λόγω υποκαταστάτη για τα κατιόντα ουρανυλίου και μικρή επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση του.

Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των κατιόντων ουρανυλίου και χαλκού σε οξειδωμένες και χημικά τροποποιημένες ίνες με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil. Από τα πειραματικά δεδομένα είναι φανερή η εκλεκτικότητα των καρβοξυλομάδων ως προς τα κατιόντα ουρανυλίου, τα οποία εκτοπίζουν και αντικαθιστούν αυτά του χαλκού στην επιφάνεια των οξειδωμένων ινών. Στην περίπτωση των τροποποιημένων ινών επιβεβαιώνεται η εκλεκτικότητα των λειτουργικών ομάδων του υποκαταστάτη ως προς τα κατιόντα χαλκού, εφόσον αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση χαλκού στα διαλύματα των δειγμάτων.

Ως εκ τούτου, η χρήση οξειδωμένων και χημικά τροποποιημένων ινών βιοάνθρακα από το σπόγγο του φυτού *Luffa Cylindrica* αποτελεί μια ελκυστική πρόταση για (εκλεκτικό) καθαρισμό (ραδιο)τοξικά επιρυσασμένων υδάτων και ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από βιομηχανικά υδατικά απόβλητα.

ΙΩΑΝΝΑ ΛΙΑΤΣΟΥ

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

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

- Προσρόφηση άλλων μεταλλοϊόντων (π.χ. Eu(III), Cd(II)) σε οξειδωμένες ή περαιτέρω χημικά τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica*.
- Πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ άλλων μεταλλοϊόντων (π.χ. Th(IV)-Cu(II)) σε οξειδωμένες ή περαιτέρω χημικά τροποποιημένες ίνες *Luffa Cylindrica* με υποκαταστάτες οι οποίοι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία θεωρούνται εκλεκτικοί για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα.
- Χαρακτηρισμός των δειγμάτων μετά τα πειράματα προσρόφησης με EXAFS για τη μελέτη της δομής και κατανόηση της προσρόφησης σε ατομικό επίπεδο.
- Πειράματα προσρόφησης U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II) σε απανθρακωμένες ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.
- Χημική τροποποίηση των ινών *Luffa Cylindrica* με άλλους χηλικούς υποκαταστάτες (π.χ. Salen και EDTA), καθώς και με MnO<sub>2</sub>, και προσρόφηση μεταλλοϊόντων.
- Πειράματα προσρόφησης σε πραγματικά δείγματα (π.χ. όξινες απορροές από ορυχεία) με χρήση των οξειδωμένων και χημικά τροποποιημένων ινών *Luffa Cylindrica*.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Abd El-Magied MO, Galhoum AA, Atia AA, Tolba AA, Maize MS, Vincent T, Guibal E (2017) Cellulose and chitosan derivatives for enhanced sorption of erbium(III). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 529:580-593

Abdelwahab O, Amin NK, El-Ashtoukhy E-S (2009) Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 163:711-716

Ai L, Luo X, Lin X, Zhang S (2013) Biosorption behaviors of uranium (VI) from aqueous solution by sunflower straw and insights of binding mechanism. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 298(3):1823-1834

Amin NAS, Akhtar J, Rai HK (2010) Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal. *Chemical Engineering Journal* 158:520-527

Amini M, Younesi H, Bahramifar N (2012) Biosorption of U (VI) from Aqueous Solution by *Chlorella vulgaris*: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Journal of Environmental Engineering* 139:410-421

Antoniou S, Pashalidis I, Gessner A, Kumke MU (2011) The effect of humic acid on the formation and solubility of secondary solid phases (Nd(OH)CO<sub>3</sub> and Sm(OH)CO<sub>3</sub>). *Radiochimica Acta* 99:217-223

Arruda MAZ, Tarley CRT (2003) Natural adsorbents: potential and applications of natural sponge (*Luffa Cylindrica*) in lead removal in wastewater laboratory. *Analytica* 4:25-31

Atkins P, De Paula J (2010) *Physical chemistry*. Oxford University Press, Oxford

Baes CF, Mesmer RE (1976) *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York

Barrow NJ, Cartes P, Mora ML (2005) Modification to the Freundlich equation to describe anion sorption over large range and to describe competition between pairs of ions. *European Journal of Soil Science* 56:601-606

Belgacem A, Rebiai R, Hadoun H, Khemaissia S, Belmedani M (2014) The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon developed from grinded used tire. *Environmental Science and Pollution Research* 21(1):684-694

- Belgacem A, Rebiai R, Hadoun H, Khemaissia S, Belmedani M (2014) The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto activated carbon developed from grinded used tire. *Environmental Science and Pollution Research* 21:684-694
- Bhainsa KC, D'Souza SF (2009) Thorium biosorption by *Aspergillus fumigatus*, a filamentous fungal biomass. *Journal of Hazardous Materials* 165:670-676
- Bhalara PD, Punetha D, Balasubramanian K (2015) Kinetic and isotherm analysis for selective thorium(IV) retrieval from aqueous environment using eco-friendly cellulose composite. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12:3095-3106
- Bodalo A, Gomez E, Hidalgo AM, Gomez M, Murcia MD, Lopez I (2009) Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination* 245:680-686
- Bouhamed F, Elouear Z, Bouzid J, Ouddane B (2016) Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. *Environmental Science and Pollution Research* 23:15801-15806
- Buasri A, Chaiyut N, Tapang K, Jaroensin S, Panphrom S (2012) Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Water Hyacinth as a Low Cost Biosorbent. *Civil and Environmental Research* 2(2):17-25
- Burghoff B, de Haan, AB (2009) Liquid-liquid equilibrium study of phenol extraction with Cyanex 923. *Separation Science and Technology* 44:1753-1771
- Caccin M, Giacobbo F, Da Ros M, Besozzi L, Mariani M (2013) Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 297(1):9-18
- Cadogan EI, Lee CH, Popuri SR, Lin HY (2014) Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: Synthesis and characterization. *International Biodeterioration and Biodegradation* 95(PA):232-240
- Chedeville O, Debacq M, Porte C (2009) Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. *Desalination* 249:865-869

Chen F, Wang C, Shi W, Zhang M, Liu C, Zhao Y, Chai Z (2013) Two new uranyl fluoride complexes with UVIO-alkali (Na, Cs) interactions: Experimental and theoretical studies. *CrystEngComm* 15(39):8041-8048

Chen JP, Wu S, Chong KH (2003) Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41:1979-1986

Chen JP, Wu S, Chong KH (2003) Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41:1979-1986

Chen M, Li Z, Geng Y, Zhao H, He S, Li Q, Zhang L (2018) Adsorption behavior of thorium on N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel. *Talanta*, 181:311-317

Chen S, Hong J, Yang H, Yang J (2013) Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite. *J Environ Radioactiv.* 126:253-258

Chen X, Chen G, Chen L, Chen Y, Lehmann J, McBride MB, Hay AG (2011) Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology* 102:8877-8884

Choi J, Lee JY, Yang JS (2009) Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials* 161(1):157-162

Chouyyok W, Shin Y, Davidson J, Samuels WD, Lafemina NH, Rutledge RD, ... Yantasee W (2010) Selective removal of copper(II) from natural waters by nanoporous sorbents functionalized with chelating diamines. *Environmental Science and Technology* 44(16):6390-6395

Cussler EL (1999) *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 2nd edition

Dabbs DM, Aksay IA (2012) Multifunctional and low-density inorganic nanocomposites. *JOM* 64:226-233

Dabrowski A (2001) Adsorption, from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93(1-3):135-224



Davis TA, Volesky B, Mucci A (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*. Elsevier Ltd. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)

Demirbas E, Dizge N, Sulak MT, Kobya M (2009) Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 148:480-487

Deniz F, Karabulut A (2017) Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design. *Ecological Engineering* 106:101-108

Diniz V, Volesky B (2005) Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass. *Water Research* 39(1):239-247

Djeribi R, Hamdaoui O (2008) Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick. *Desalination* 225(1-3):95-112

Driscoll RJP, Wolverson D, Mitchells JM, Skelton JM, Parker SC, Molinari M, ... Allen GC (2014) A Raman spectroscopic study of uranyl minerals from Cornwall, UK

El-Ashtoukhy E-SZ, El-Taweel YA, Abdelwahab O, Nassef EM (2013) Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor'. *International Journal of Electrochemical Science* 8:1534-1550

Elsalamouny AR, Desouky OA, Mohamed SA, Galhoum AA, Guibal E (2017) Uranium and neodymium biosorption using novel chelating polysaccharide. *International Journal of Biological Macromolecules* 104:963-968

Elwakeel KZ, El-Bindary AA, Koute EY, Guibal Eric (2018) Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) metal ions. *Chemical Engineering Journal* 332:727-736

Fasfous II, Dawoud JN (2012) Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. *Appl Surf Sci.* 259:433-440

Feng N, Guo X, Liang S (2009) Adsorption study of copper (II) by chemically modified

orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 164:1286-1292

Frost RL, Čejka J, Ayoko GA, Weier ML (2007) Raman spectroscopic and SEM analysis of sodium-zippeite. *Journal of Raman Spectroscopy* 38(10):1311-1319

Galhoum AA, Hassan KM, Desouky OA, Masoud AM, Akashi T, Sakai Y, Guibal E (2017) Aspartic acid grafting on cellulose and chitosan for enhanced Nd(III) sorption. *Reactive and Functional Polymers* 113:13-22

Granados-Correa F, Vilchis-Granados J, Jiménez-Reyes M, Quiroz-Granados LA (2013) Adsorption Behaviour of La(III) and Eu(III) Ions from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2013/751696>

Grimm A, Zanzi R, Bjornbom E, Cukierman AL (2008) Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresource Technology* 99:2559-2565

Gupta NK, Sengupta A (2017) Understanding the sorption behavior of trivalent lanthanides on amide functionalized multi walled carbon nanotubes. *Hydrometallurgy* 171:8-15

Gustafsson J (2011) Visual MINTEQ ver. 3.0. KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novogradac KJ, MINTEQA2 ver 4:1991

Hadjittofi L, Charalambous S, Pashalidis I (2016a) Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres. *Journal of Rare Earths* 34(1):99-104

Hadjittofi L, Pashalidis I (2015) Uranium sorption from aqueous solutions by activated biochar fibres investigated by FTIR spectroscopy and batch experiments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 304(2):897-904

Hadjittofi L, Pashalidis I (2016b) Thorium removal from acidic aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibers. *Desalin Water Treat* 57:27864-27868

Hadjittofi L, Prodromou M, Pashalidis I (2014) Activated biochar derived from cactus fibres- Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 159:460-464

- Hamdaoui O (2017) Adsorption of Cu(II) from aqueous phase by Cedar bark. *Journal of Dispersion Science and Technology* 38(8):1087-1091
- Hamza MF, Roux JC, Guibal E (2018) Uranium and europium sorption on amidoxime-functionalized magnetic chitosan micro-particles. *Chemical Engineering Journal* 344:124-137 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.029>
- Han R, Li H, Li Y, Zhang J, Xiao H, Shi J (2006) Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials* 137:1569-1576
- Harmita H, Karthikeyan KG, Pan XJ (2009) Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. *Bioresource Technology* 100(24):6183-6191
- Hass A, Lima IM (2018) Effect of feed source and pyrolysis conditions on properties and metal sorption by sugarcane biochar. *Environmental Technology and Innovation* 10:16-26
- Hossain MA, Ngo HH, Guo WS, Nguyen TV (2012) Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent. *International Journal of Geomate* 2(2):227-234
- Hosseini-Bandegharai A, Khamirchi R, Hekmat-Shoar R, Rahmani-Sani A, Rastegar A, Pajohankia Z, Fattahi E (2016) Sorption efficiency of three novel extractant-impregnated resins containing vesuvin towards Pb(II) ion: Effect of nitrate and amine functionalization of resin backbone. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 504:62-74
- Jin J, Li S, Peng X, Liu W, Zhang C, Yang Y, ... Wang X (2018) HNO<sub>3</sub> modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution. *Bioresource Technology* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.022>
- Johnson BE, Santschi PH, Chuang CY, Otosaka S, Addleman RS, Douglas M, ... Schwantes JM (2012). Collection of lanthanides and actinides from natural waters with conventional and nanoporous sorbents. *Environmental Science and Technology* 46(20):11251-11258
- Kabwadza-Corner P, Munthali M, Johan E, Matsue N (2014) Comparative Study of Copper Adsorptivity and Selectivity toward Zeolites. *American Journal of Analytical Chemistry* 5:395-405

Kapur M, Mondal MK (2014) Adsorption Kinetics and Isotherms for Cu (II) and Ni (II) Ions Removal from Electroplating Industrial Wastewater. *International Journal of Applied Engineering Research* 9(1):47-52

Khalil HPSA, Bhat AH, Yusra AFI (2012) Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydrate Polymers* 87:963-979

Kim BS, Lee HW, Park SH, Baek K, Jeon JK, Cho HJ, Jung SC, Kim SC, Park YK (2016) Removal of Cu<sup>2+</sup> by biochars derived from green macroalgae. *Environmental Science and Pollution Research* 23:985-994

Kimuro T, Gandhi MR, Kunda UMR, Hamada F, Yamada M (2017) Palladium(II) sorption of a diethylphosphate-modified thiacalix[6]arene immobilized on amberlite resin. *Hydrometallurgy* 171:254-261

Kołodzyńska D, Hałas P, Franus M, Hubicki Z (2017) Zeolite properties improvement by chitosan modification-Sorption studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 52:187-196

Konstantinou M, Pashalidis I (2004) Speciation and spectrophotometric determination of uranium in seawater. *Mediterranean Marine Science* 5(1):55-60

Krol M, Mikula A (2017) Synthesis of the zeolite granulate for potential sorption application. *Microporous and Mesoporous Materials* 243:201-205

Kumar S, Loganathan VA, Gupta RB, Barnett MO (2011) An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management* 92(10):2504-2512

Kutahyalı C, Eral M (2010) Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Nuclear Materials* 396:251-256

Lam E, Luong JHT (2014) Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catalysis* 4(10):3393-3410

Langmuir D, Herman JS (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44(11):1753-1766

Li D, Zhang B, Xuan F (2015) The sorption of Eu(III) from aqueous solutions by magnetic graphene oxides: A combined experimental and modeling studies. *Journal of Molecular Liquids* 211:203-209

Li F, Yang Z, Weng H, Chen G, Lin M, Zhao C (2018) High efficient separation of U(VI) and Th(IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide. *Chemical Engineering Journal* 332:340-350

Li J, Ren Z, Ren Y, Zhao L, Wang S, Yu J (2014a) Activated carbon with micrometer-scale channels prepared from luffa sponge fibers and their application for supercapacitors. *RSC Advances* 4(67):35789-35796

Li Y, Wang C, Guo Z, Liu C, Wu W (2014b) Sorption of thorium(IV) from aqueous solutions by graphene oxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299:1683-1691

Li Z, Chen F, Yuan L, Liu Y, Zhao Y, Chai Z, Shi W (2012) Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 210:539-546

Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Jiang J-P, Li N (2010) Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal* 157(2-3):348-356

López-Vásquez A, Suárez A, Gómez C (2012) Assessment of Dye Adsorption by *Luffa Cylindrica* fibers Using Experimental Design Methodology. *Proceedings of the World Congress on Engineering* 1:664-650

Lukashova MS, Belikov KN, Bryleva EYu, Kharchenko SG, Vishnevskii SG, Kalchenko VI (2014) Sorption of Eu(III) on Merrifield resin modified with thiacalix[4]arenes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 50(5):608-612

Lusa M, Bomberg M, Aromaa H, Knuutinen J, Lehto J (2015) The microbial impact on the sorption behaviour of selenite in an acidic, nutrient-poor boreal bog. *Journal of Environmental Radioactivity* 147:85-96

Madhava RM, Ramesh A, Purna CRG, Seshaiyah K (2006) Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials* 129(1-3):123-129

Maher K, Bargar JR, Brown GE Jr (2012) Environmental speciation of actinides. *Inorganic Chemistry* 52(7):3510-3532

Mahmoud ME, Abou Ali SAA, Elweshahy SMT (2018) Microwave functionalization of titanium oxide nanoparticles with chitosan nanolayer for instantaneous microwave sorption of Cu(II) and Cd(II) from water. *International Journal of Biological Macromolecules* 111:393-399

Mahmoud MR, Soliman MA, Allan KF (2015) Adsorption behavior of samarium(III) from aqueous solutions onto PAN@SDS core-shell polymeric adsorbent. *Radiochimica Acta* 103(6):443-456

Marshall WE, Champagne ET (1995) Agricultural by-products as adsorbents for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewater. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic/Hazardous Substance Control* 30:241-261

Marshall WE, Wartelle LH (2006) Chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) and copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water Research* 40:2541-2548

Martinez RE, Pourret O, Takahashi Y (2014) Modeling of rare earth element sorption to the Gram positive *Bacillus subtilis* bacteria surface. *Journal of Colloid and Interface Science* 413:106-111

Meng J, Feng X, Dai Z, Liu X, Wu J, Xu J (2014) Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. *Environmental Science and Pollution Research* 21(11):7035-7046

Metaxas M, Kasselouri-Rigopoulou V, Galiatsatou P, Konstantopoulou C, Oikonomou D (2003) Thorium removal by different adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* B97:71-82

Michard P, Guibal E, Vincent T, Le Cloirec P (1996) Sorption and desorption of uranyl ions

by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous Materials* 5:309-324

Milani SA, Karimi M (2017) Isotherm, kinetic and thermodynamic studies for Th(IV) sorption by amino group-functionalized titanosilicate from aqueous solutions, *Korean Journal of Chemical Engineering* 34:1159-1169

Mishra S, Dwivedi J, Kumar A, Sankararamakrishnan N (2015) Studies on salophen anchored micro/meso porous activated carbon fibres for the removal and recovery of uranium. *RSC Adv* 5:33023-33036

Mishra V, Sureshkumar MK, Gupta N, Kaushik CP (2017) Study on Sorption Characteristics of Uranium onto Biochar Derived from Eucalyptus Wood. *Water, Air, and Soil Pollution* 228(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3480-8>

Mohan D, Pittman Jr CU, Steele PH (2006) Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on raft lignin-a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 297:489-504

Müller K, Brendler V, Foerstendorf H (2008) Aqueous Uranium(VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Inorganic Chemistry* 47:10127-10134

Naeem H, Bhatti HN, Sadaf S, Iqbal M (2017) Uranium remediation using modified *Vigna radiata* waste biomass. *Applied Radiation and Isotopes* 123:94-101

Oliveira RC, Jouannin C, Guibal E, Garcia O (2011) Samarium(III) and praseodymium(III) biosorption on *sargassum* sp.: Batch study. *Process Biochemistry* 46(3):736-744

Omar HA, Moloukhia H (2008) Use of activated carbon in removal of some radioisotopes from their waste solutions. *Journal of Hazardous Materials* 157:242-246

Osinska M (2016) Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 81(3):678-692

Pagnanelli F, Mainelli S, Veglio F, Toro L (2003) Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science* 58:4709-4717

- Pan D, Fan Q, Fan F, Tang Y, Zhang Y, Wu W (2017) Removal of uranium contaminant from aqueous solution by chitosan@attapulgite composite. *Separation and Purification Technology* 177:86-93
- Pan N, Deng J, Guan D, Jin Y, Xia C (2013) Adsorption characteristics of Th(IV) ions on reduced graphene oxide from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 287:478-483
- Pashalidis I, Buckau G (2007) U(VI) mono-hydroxo humate complexation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273(2):315-322
- Patnukao P, Kongsuwan A, Pavasant P (2008) Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Bark. *Journal of Environmental Sciences* 20:1028-1034
- Payne TE, Brendler V, Ochs M, Baeyens B, Brown PL, Davis JA, ... Altmann S (2013) Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling and Software* 42:143-156
- Prodromou M, Pashalidis I (2013) Uranium adsorption by non-treated and chemically modified cactus fibres in aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 298(3):1587-1595
- Psareva TS, Zakutevskyy OI, Chubar NI, Strelko VV, Shaposhnikova TO, Carvalho JR, Correia MJN (2005) Uranium sorption on cork biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252(2-3):231-236
- Qadeer R, Hanif J, Saleem M, Afzal M (1992) Adsorption of gadolinium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 159(1):155-165
- Qadeer R, Saleem M, Khalid N (2010) Adsorption capacity of activated charcoal for lanthanides (III) ions. *The Nucleus* 47(2):143-147
- Qu C, Du H, Ma M, Chen W, Cai P, Huang Q (2018) Pb sorption on montmorillonite-bacteria composites: A combination study by XAFS, ITC and SCM. *Chemosphere* 200:427-436



- Riazi M, Keshtkar AR, Moosavian MA (2014) Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium(IV) from aqueous solutions: Equilibrium and dynamic modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 301:493-503
- Robidillo CJT, Villarante NR, Trinidad LC (2014) Biosorption of copper (II) by live biomasses of two indigenous bacteria isolated from copper-contaminated water. *Philippine Science Letters* 7(2):356-371
- Ronald GW (2004) Review of Geochemistry and Available Kd Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium. *Understanding Variation in Partition Coefficient, Kd, Values, Environmental Protection Agency* 3
- Sadovsky D, Brenner A, Astrachan B, Asaf B, Gonen R (2016) Biosorption potential of cerium ions using *Spirulina* biomass. *Journal of Rare Earths* 34(6):644-652
- Saleem M, Qadeer R, Hanif J, Afzal M (1994) Effect of pH on the adsorption of  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  and  $Gd^{3+}$  ions on activated charcoal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 182(2):415-419
- Saleem M. Afzal M. Qadeer R. Hanif J. (1992) Selective adsorption of europium on activated charcoal from aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology* 9:1-16
- Salem NA, Yakoot SME (2016) Adsorption kinetic and mechanism studies of thorium on nitric acid oxidized activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 57:28313-28322
- Samsuri AW, Sadegh-Zadeh F, She-Bardan BJ (2014) Characterization of biochars produced from oil palm and rice husks and their adsorption capacities for heavy metals. *Environmental Science and Technology International Journal* 11:967-976
- Santschi PH, Murray JW, Baskaran M, Benitez-Nelson CR, Guo LD, Hung CC, ... Roy-Barman M (2006) Thorium speciation in seawater. *Marine Chemistry* 100(3-4 SPEC. ISS.):250-268
- Semnani F, Asadi Z, Samadfam M, Sepehrian H (2012) Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate. *Annals of Nuclear Energy* 48:21-24

Sert Ş., Kütahyalı C, Inan S, Talip Z, Çetinkaya B, Eral M (2008) Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder. *Hydrometallurgy* 90(1):13-18

Shao DD, Fan QH, Li JX, Niu ZW, Wu WS, Chen YX, Wang XK (2009) Removal of Eu(III) from aqueous solution using ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 123(1-3):1-9

Shen SF, Smith KH, Cook S, Kentish SE, Perera JM, Bowser T, Stevens GW (2009) Phenol recovery with tributyl phosphate in a hollow fiber membrane contactor: experimental and model analysis. *Separation and Purification Technology* 69:48-56

Simonin JP (2016) On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300:254-263

Sparks DL (2003) *Environmental soil chemistry*. Academic Press

Sud D, Mahajan G, Kaur M (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review. *Bioresource Technology* 99:6017-6027

Sun Y, Shao D, Chen C, Yang S, Wang X (2013) Highly Efficient Enrichment of Radionuclides on Graphene Oxide-Supported Polyaniline. *Environmental Science and Technology* 47:9904-9910

Sun Y, Yang S, Chen Y, Ding C, Cheng W, Wang X (2015) Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study. *Environmental Science and Technology* 49:4255-4262

Tan L, Wang Y, Liu Q, Wang J, Jing X, Liu L, Liu J, Song D (2015) Enhanced adsorption of uranium (VI) using a three-dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material. *Chemical Engineering Journal* 259:752-760

Trakal L, Roman SR, Sillerova H, Faturykova D, Komarek M (2014) Copper removal from aqueous solution using biochar: effect of chemical activation. *Arabian Journal of Chemistry* 7:43-52

Tran HH, Roddick FA, O'Donnell FA (1999) Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions-I. Adsorption and kinetics. *Water Research* 33(13):2992-3000

Tsezos M, Keller DM (1983) Adsorption of Radium-226 by Biological Origin Absorbents. *Biotechnology and Bioengineering* 25:201-215

Varala S, Kumari A, Dharanija B, Bhargava SK, Parthasarathy R, Satyavathi B (2016) Removal of thorium (IV) from aqueous solutions by deoiled karanja seed cake: Optimization using Taguchi method, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4:405-417

Vergili I, Gonder ZB, Kaya Y, Gurdag G, Cavuş S (2017) Sorption of Pb (II) from battery industry wastewater using a weak acid cation exchange resin. *Process Safety and Environmental Protection* 107:498-507

Vijayaraghavan K, Rangabhashiyam S, Ashokkumar T, Arockiaraj J (2017) Assessment of samarium biosorption from aqueous solution by brown macroalga *Turbinaria conoides*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74:113-120

Vijayaraghavan K, Yun YS (2008) Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26:266-291

Wang F, Li H, Liu Q, Li Z, Li R, Zhang H, Liu L, Emelchenko GA, Wang J (2016) A Graphene Oxide/Amidoxime Hydrogel for Enhanced Uranium Capture. *Scientific Reports* doi:10.1038/srep19367

Wang KX, Chen JS (2011) Extended structures and physicochemical properties of uranyl-organic compounds. *Accounts of Chemical Research* 44(7):531-540

Wruck DA, Brachmann A, Sylwester ER, Allen PG, Palmer CEA (1999) Sorption of Np(V) by U(W) hydroxide solids UCRL-JC- 135791. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore

Wu ZC, Wang ZZ, Liu J, Yin JH, Kuang SP (2015) A new porous magnetic chitosan modified by melamine for fast and efficient adsorption of Cu(II) ions. *International Journal of Biological Macromolecules* 81:838-846

- Xie J, Wu Q, Zhang D, Ding Y (2009) Biomolecular-Induced Synthesis of Self-Assembled Hierarchical  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  One-Dimensional Nanostructures and Its Morphology-Held Conversion toward  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}(\text{OH})_3$ . *Crystal Growth & Design* 9:3889-3897
- Yao T, Xiao Y, Wu X, Guo C, Zhao Y, Chen X (2016) Adsorption of Eu(III) on sulfonated graphene oxide: Combined macroscopic and modeling techniques. *Journal of Molecular Liquids* 215:443-448
- Yavari R, Asadollahi N, Abbas Mohsen M (2017) Preparation, characterization and evaluation of a hybrid material based on multiwall carbon nanotubes and titanium dioxide for the removal of thorium from aqueous solution. *Progress in Nuclear Energy* 100:183-191
- Yi Z-ji, Yao J, Chen H-lun, Wang F, Yuan Z-min, Liu X (2016) Uranium biosorption from aqueous solution onto *Eichhornia crassipes*. *Journal of Environmental Radioactivity* 154:43-51
- Yi Z, Yao J, Wang F, Chen F, Liu H, Yu C (2013) Removal of uranium(VI) from aqueous solution by apricot shell activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295(3):2029-2034
- Yi ZJ, Yao J, Xu JS, Chen MS, Li W, Chen HL, Wang F (2014) Removal of uranium from aqueous solution by using activated palm kernel shell carbon: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 301: 695-701
- Yu P, Chang Z, Ma Y, Wang S, Cao H, Hua C, Liu H (2009) Separation of p-Nitrophenol and o-Nitrophenol with three-liquid-phase extraction system. *Separation and Purification Technology* 70(2):199-206
- Yu Y, Zhang L, Wang J, Yang Z, Long M, Hu N, Zhang Y (2012) Preparation of hollow porous  $\text{Cu}_2\text{O}$  microspheres and photocatalytic activity under visible light irradiation. *Nanoscale Research Letters* 7:1-15
- Zacaria R (2002) Adsorption of several metal ions onto low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology* 36:2067-2073

Zhang Y, Zhao H, Fan Q, Zheng X, Li P, Liu S, Wu W (2011) Sorption of U(VI) onto a decarbonated calcareous soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 288(2):395-404

Zhang ZB, Cao XH, Liang P, Liu YH (2013) Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 295(2):1201-1208

Zhou L, Wang Y, Zou H, Liang X, Zeng K, Liu Z, Adesina AA (2016) Biosorption characteristics of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solution using CaCl<sub>2</sub>-modified Giant Kelp biomass. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 307: 635-644

Zhu J, Huang Q, Pigna M, Violante A (2012) Competitive sorption of Cu and Cr on goethite and goethite-bacteria complex. *Chemical Engineering Journal* 179:26-32

Γεντεκάκης Ι (1999) Φυσικές Διεργασίες. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών

Λέκκας ΔΘ (1996) Διαχείριση Υδατικών Πόρων. Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ****Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων Υποκεφαλαίου 3.3****Πίνακας 8.1:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης πεχαμέτρου.

pH	E(mV)
2	253.5
4	139.6
7	-34.9
10	-205.2

**Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων Υποκεφαλαίου 3.4****Πίνακας 8.2:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου U(VI)-Arsenazo(III).

$\Delta\lambda$	[U(VI)] (mol l <sup>-1</sup> )
2.291e-01	3.333333e-06
9.281e-01	1e-05
1.094e+00	1.166667e-05
4.99e-02	3.333333e-07
1.511e+00	5e-06
1.322e+00	1.666667e-05
6.41e-02	1.5e-06
8.03e-02	1e-06
1.343e-01	1.666667e-06
4.07e-02	3.333333e-08

**Πίνακας 8.3:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Sm(III)-Arsenazo(III).

$\Delta\lambda$	[Sm(III)] (mol l <sup>-1</sup> )
9.65E-01	0.006666667
6.76E-01	0.0003
8.03E-01	0.000116667

2.01E-01	8.33333E-06
9.04E-02	0.000002
1.29E-01	3.33333E-07
7.69E-02	1.66667E-08
1.36E-01	3.33333E-09

**Πίνακας 8.4:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Th(IV)-Arsenazo(III).

$\Delta A$	[Th(IV)] (mol l <sup>-1</sup> )
0.055000	1.5000e-06
0.11900	3.3333e-06
0.47000	1.0000e-05
0.76300	1.6667e-05
1.1300	2.3333e-05
0.65100	1.3333e-05
0.23000	7.0000e-06
1.0900	2.1667e-05

**Πίνακας 8.5:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης ηλεκτροδίου Cu(II).

-94.100	-6.7667
-71.200	-5.6762
-66.400	-5.4476
-51.700	-4.7476
-36.200	-4.0095
-19.900	-3.2333
-15.200	-3.0095
-3.8000	-2.4667
0.0000	-2.2857
4.3000	-2.0810

## Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων Υποκεφαλαίου 4.1

**Πίνακας 8.6:** Πρωτογενή δεδομένα καμπυλών τιτλοδότησης απανθρακωμένων ιόνων *Luffa cylindrica* μετά από ενεργοποίηση με 2, 4, 8 και 12 M HNO<sub>3</sub>, για 1 ώρα.

2M HNO <sub>3</sub>				4M HNO <sub>3</sub>		8M HNO <sub>3</sub>		12M HNO <sub>3</sub>	
V(μL) HClO <sub>4</sub> 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH
0	4.3	0	4.3	0	4.3	0	3.7	0	4.1
50	3.4	50	9.7	50	9.5	50	4.4	50	4.8
100	3.1	100	9.9	100	9.7	100	5	100	4.9
150	2.9	150	10.3	150	9.9	200	5.4	200	5.3
200	2.8	250	10.6	200	10	250	6.3	300	5.4
250	2.7	350	10.5	300	10.3	300	6.3	400	5.5
350	2.5	550	10.9	400	10.5	400	6.7	500	5.7
450	2.4	750	11.1	500	10.7	500	7.5	600	6
550	2.3	950	11.3	600	10.9	600	8	700	6.3
650	2.2	1150	11.4	700	11	700	8.4	800	6.6
750	2.2	1350	11.5	900	11.2	800	9.2	900	6.8
950	2.1	1650	11.6	1100	11.3	900	9.3	1000	6.9
1150	2	2150	11.8	1300	11.4	1000	9.8	1100	7
1350	1.9	2650	11.9	1600	11.6	1100	10.1	1200	7.2
		3150	12	1900	11.7	1200	10.2	1300	7.4
		3650	12.1	2400	11.8	1300	10.2	1400	7.7
				2900	11.9	1500	10.6	1500	7.8
				3400	12	1700	10.8	1600	7.8
				3900	12.1	1900	11	1700	8.1
				4400	12.1	2100	11.2	1800	8.5
						2300	11.4	1900	8.9
						2500	11.5	2000	9.2
						2700	11.6	2100	9.5
						2900	11.7	2200	9.7
						3100	11.8	2300	9.8



						3300	11.9	2400	9.9
						3500	11.9	2500	10.1
						3700	12	2600	10.2
						3900	12	2700	10.3
								2900	10.5
								3100	10.9
								3300	11
								3500	11.2
								3700	11.3
								3900	11.4
								4100	11.5
								4300	11.6
								4500	11.7
								4800	11.8
								5100	11.9
								5400	12
								5700	12

**Πίνακας 8.7:** Πρωτογενή δεδομένα καμπυλών τιτλοδότησης τιτλοδότησης απανθρακωμένων ινών *Luffa Cylindrica* μετά από ενεργοποίηση με 8 και 12 M HNO<sub>3</sub>, για 1 ώρα, καθώς και 8 HNO<sub>3</sub>, για 2 και 3 ώρες επίδρασης του οξέος.

8M HNO <sub>3</sub> 1h				8M HNO <sub>3</sub> 2h		8M HNO <sub>3</sub> 3h		12M HNO <sub>3</sub> 1h	
V(μL) NaOH 0.1 M	pH	V(μL) HClO <sub>4</sub> 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH	V(μL) NaOH 0.1 M	pH
0	3.7	0	3.7	0	3.2	0	3.9	0	4.1
50	4.4	50	3.3	50	4	50	4.1	50	4.8
100	5	100	3.0	100	4.8	100	4.4	100	4.9
200	5.4	150	2.9	150	5.1	150	4.4	200	5.3
250	6.3	200	2.8	200	5.5	200	4.5	300	5.4
300	6.3	250	2.7	250	5.5	250	4.6	400	5.5
400	6.7	350	2.5	300	5.7	300	4.8	500	5.7

500	7.5	450	2.4	350	5.8	350	4.8	600	6
600	8	550	2.3	400	5.9	450	5.1	700	6.3
700	8.4	650	2.2	450	5.9	550	5.5	800	6.6
800	9.2	750	2.1	550	6.3	650	5.7	900	6.8
900	9.3	950	2.1	650	6.5	750	5.9	1000	6.9
1000	9.8	1150	2	750	6.7	850	6.1	1100	7
1100	10.1	1350	1.9	850	6.9	950	6.3	1200	7.2
1200	10.2			950	7.1	1050	6.5	1300	7.4
1300	10.2			1050	7.3	1150	6.6	1400	7.7
1500	10.6			1150	7.5	1250	6.8	1500	7.8
1700	10.8			1250	7.7	1350	6.9	1600	7.8
1900	11			1350	7.8	1450	7	1700	8.1
2100	11.2			1450	8.2	1550	7.2	1800	8.5
2300	11.4			1550	8.4	1650	7.4	1900	8.9
2500	11.5			1650	8.5	1750	7.6	2000	9.2
2700	11.6			1750	8.5	1850	7.7	2100	9.5
2900	11.7			1950	9	1950	7.9	2200	9.7
3100	11.8			2150	9.4	2050	8.3	2300	9.8
3300	11.9			2350	9.6	2150	8.5	2400	9.9
3500	11.9			2550	10	2250	8.7	2500	10.1
3700	12			2750	10.3	2350	8.8	2600	10.2
3900	12			2950	10.5	2450	8.9	2700	10.3
				3150	10.7	2550	9.1	2900	10.5
				3350	10.9	2650	9.4	3100	10.9
				3550	11	2750	9.6	3300	11
				3750	11.2	2850	9.8	3500	11.2
				3950	11.3	2950	10	3700	11.3
				4150	11.4	3050	10.1	3900	11.4
				4350	11.5	3150	10.2	4100	11.5
				4550	11.6	3250	10.3	4300	11.6
				4750	11.7	3350	10.4	4500	11.7
				4950	11.8	3450	10.5	4800	11.8

				5150	11.8	3550	10.6	5100	11.9
				5350	11.9	3650	10.7	5400	12
				5750	12	3750	10.8	5700	12
				5950	12	3850	10.9		
						3950	10.9		
						4050	11		
						4250	11.2		
						4450	11.3		
						4650	11.4		
						4850	11.5		
						5050	11.6		
						5250	11.7		
						5450	11.8		
						5650	11.8		
						5950	11.9		
						6250	12		
						6550	12		

**Πίνακας 8.8:** Πρωτογενή δεδομένα καμπυλών τιτλοδότησης ιών βιοάνθρακα που λήφθηκαν από τα φυτά *Opuntia Ficus Indica* (AC OFI) και *Luffa Cylindrica* (AC LC) μετά από χημική επεξεργασία με 8 M HNO<sub>3</sub> και εναιώρηση τους σε απιονισμένο νερό. Καθώς και του H<sub>2</sub>O και μη-οξειδωμένων ιών βιοάνθρακα *Luffa Cylindrica*.

Απ. H <sub>2</sub> O		Luffa Carbon (C)		Activated Carbon <i>Opuntia Ficus Indica</i> (AC OFI)		Activated Luffa Carbon (AC LC)	
V(mL) NaOH 0.1 M	pH	V(mL) NaOH 0.1 M	pH	V(mL) NaOH 0.1 M	pH	V(mL) NaOH 0.1 M	pH
2.21	12.05	2.9	12.1	5	12.1	0	3.5
1.71	11.95	2.4	12.03	4.5	12	0.05	4.1
1.31	11.85	1.9	12.03	4	11.9	0.1	4.4
1.01	11.75	1.5	11.93	3.5	11.8	0.15	4.8

0.81	11.55	1.2	11.83	3	11.6	0.2	4.9
0.61	11.45	0.9	11.63	2.6	11.4	0.25	5.2
0.41	11.25	0.7	11.53	2.3	11.2	0.3	5.4
0.31	11.15	0.5	11.43	2	10.8	0.35	5.5
0.26	11.05	0.4	11.33	1.7	10.1	0.45	6
0.21	11.05	0.3	11.23	1.5	9.3	0.55	6.3
0.16	10.95	0.25	11.13	1.3	8.7	0.65	6.7
0.11	10.75	0.2	11.03	1.1	7.8	0.75	6.8
0.06	9.95	0.15	10.93	0.9	7.3	0.85	6.9
0.01	5.25	0.1	10.73	0.7	7	0.95	7.5
0.01	5.55	0.05	10.43	0.6	6.9	1.05	7.6
<b>V(mL) HClO<sub>4</sub> 0.1 M</b>	<b>pH</b>	<b>V(mL) HClO<sub>4</sub> 0.1 M</b>	<b>pH</b>	0.5	6.5	1.15	7.7
0.04	3.55	0	4.93	0.4	6.1	1.25	8.2
0.09	3.25	0.05	3.83	0.35	5.9	1.35	8.8
0.14	3.05	0.1	3.53	0.3	5.8	1.45	8.8
0.19	2.95	0.15	3.23	0.25	5.6	1.55	8.8
0.24	2.85	0.2	3.13	0.2	5.3	1.7	9.2
0.34	2.75	0.25	3.13	0.15	5	1.85	9.4
0.44	2.55	0.35	2.93	0.1	4.6	2	9.6
0.54	2.45	0.45	2.73	0.05	4.1	2.15	9.7
0.74	2.35	0.55	2.63	0	3.2	2.3	9.8
0.94	2.25	0.75	2.43	<b>V(mL) HClO<sub>4</sub> 0.1 M</b>	<b>pH</b>	2.45	10
1.24	2.15	0.95	2.33	0	3.8	2.65	10.3
1.54	2.05	1.25	2.13	0.05	3	2.85	10.4
1.94	1.95	1.55	2.03	0.1	2.9	3.05	10.6
2.44	1.85	1.95	1.93	0.15	2.8	3.25	10.7
		2.45	1.83	0.25	2.7	3.45	10.9
		2.95	1.73	0.35	2.6	3.65	11

		0	4.93	0.45	2.5	3.85	11.2
				0.55	2.4	4.05	11.3
				0.75	2.3	4.25	11.4
				0.95	2.3	4.45	11.5
				1.25	2.2	4.65	11.6
				1.55	2.1	4.85	11.6
				1.85	2	5.05	11.7
				2.35	1.9	5.25	11.7
				2.85	1.9	5.45	11.8
				3.35	1.8	5.7	11.8
				3.85	1.8	5.95	11.9
				4.35	1.7	6.2	11.9
				5.35	1.7	6.45	12
				6.35	1.6		

**Πίνακας 8.9:** Πρωτογενή δεδομένα καμπυλών τιτλοδότησης οξειδωμένων ιόνων βιοάνθρακα οι οποίες λήφθηκαν από το φυτό *Luffa cylindrica* (AC LC) πριν και μετά από αλκαλική κατεργασία (0.1 M NaOH).

<i>Luffa cylindrica</i> (AC LC) πριν από αλκαλική κατεργασία		<i>Luffa cylindrica</i> (AC LC) μετά από αλκαλική κατεργασία			
V(mL) NaOH 0.1 M	pH	V(mL) HClO <sub>4</sub> 0.1 M	pH	V(mL) NaOH 0.1 M	pH
0.0000	3.8000	2.6000	2.0000	0.30000	4.4000
0.050000	4.0000	2.5500	2.0000	0.60000	5.2000
0.10000	4.5000	2.5000	2.0000	0.90000	5.9000
0.15000	4.9000	2.4000	2.0000	1.2000	6.5000
0.20000	5.2000	2.3000	2.0000	1.5000	7.1000
0.25000	5.5000	2.2000	2.1000	1.8000	7.6000
0.30000	5.6000	2.1000	2.1000	2.1000	8.2000
0.35000	6.1000	1.9000	2.1000	2.4000	8.8000
0.40000	6.2000	1.7000	2.2000	2.7000	9.2000
0.45000	6.3000	1.5000	2.2000	3.0000	9.5000

0.50000	6.5000	1.2000	2.3000	3.3000	9.7000
0.55000	6.5000	0.90000	2.5000	3.6000	9.8000
0.60000	6.9000	0.60000	2.7000	3.9000	10.000
0.70000	7.3000	0.30000	3.0000	4.2000	10.200
0.80000	7.5000			4.5000	10.300
0.90000	8.1000			4.8000	10.500
1.0000	8.4000			5.1000	10.600
1.1000	8.5000			5.4000	10.800
1.2000	9.1000			5.7000	10.900
1.3000	9.4000			6.0000	11.000
1.4000	9.5000			6.4000	11.200
1.5000	9.6000			6.8000	11.300
1.6000	9.8000			7.2000	11.400
1.8000	10.000			7.7000	11.500
2.0000	10.200			8.2000	11.600
2.2000	10.300			8.7000	11.600
2.4000	10.300			9.2000	11.700
2.6000	10.400			9.7000	11.700
2.9000	10.600				
3.2000	10.800				
3.5000	10.900				
3.9000	11.100				
4.3000	11.200				
4.7000	11.300				
5.2000	11.400				
5.7000	11.500				
6.2000	11.600				
6.7000	11.700				
7.2000	11.800				
7.7000	11.800				
8.2000	11.900				

**Πίνακας 8.10:** Πρωτογενή δεδομένα (a) Οξύτητας ιών *Luffa Cylindrica* συναρτήσει τη διάρκεια επίδρασης 8 M HNO<sub>3</sub> (1, 2 και 3 ώρες) και (b) Οξύτητας ιών συναρτήσει τη συγκέντρωση HNO<sub>3</sub> (2, 4, 8 και 12 M) για 1 ώρα επίδρασης.

[H <sup>+</sup> ]/(mMeq g <sup>-1</sup> )	Time (h)	[H <sup>+</sup> ]/(mMeq g <sup>-1</sup> )	[HNO <sub>3</sub> ]/M
1.9	1	0	2
4.2	2	0	4
5.4	3	1.9	8
		4.1	12

**Πίνακας 8.11:** Πρωτογενή δεδομένα απόδοσης ενεργοποίησης ιών *Luffa Cylindrica* για ενεργοποιήσεις με 8 και 12 M HNO<sub>3</sub> για 1, 2 και 3 ώρες επίδρασης.

Yield (%)	<i>Luffa Cylindrica</i> activated with 8 M HNO <sub>3</sub>	Yield (%)	<i>Luffa Cylindrica</i> activated with 12 M HNO <sub>3</sub>
70	1	58	1
68	2	11	2
52	3	3	3

#### Πρωτογενή Δεδομένα Σχημάτων και Σχήματα Υποκεφαλαίου 4.2

**Πίνακας 8.12:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	rel ads (%)
1.5	81.52614
2.3	86.98554
3.2	88.95884
4	92.26974
5.4	94.75017
5.5	95.77664
7.2	95.02336
7.6	96.68359

8.1	90.24917
-----	----------

**Πίνακας 8.13:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	LogKd
1.5	4.121860491
2.3	4.302142146
3.2	4.383295802
4	4.553986704
5.4	4.733555737
5.5	4.832722826
7.2	4.758015346
7.6	4.941805512
8.1	4.443522676

**Πίνακας 8.14:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης I στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

I(M)	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.001	90.70801	95.75195
0.01	86.72970	95.01696
0.1	88.85873	89.78420
0.5	83.65740	93.63826
0.7	86.30145	98.09700
1	86.56507	98.11924

**Πίνακας 8.15:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
7.53924E-08	2.98E-02
4.00668E-07	1.49E-01



9.26787E-07	2.97E-01
5.73971E-06	1.48E+00
1.20133E-05	2.96E+00
8.40934E-05	8.75E+00
0.000168521	1.45E+01
0.00038376	1.98E+01
0.000497219	2.55E+01

**Πίνακας 8.16:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[U(VI)]_0$  στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 5.5.

Ce (mol/L) pH 5.5	q (mol/kg) pH 5.5
1.6741E-08	2.99E-02
5.01392E-08	1.50E-01
1.04116E-06	2.97E-01
9.21023E-06	1.47E+00
2.20912E-05	2.93E+00
6.94105E-05	8.79E+00
0.000116796	1.46E+01
0.0001802	2.05E+01
0.000256952	2.62E+01

**Πίνακας 8.17:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

t(min)	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.00E+00	80.37820	86.66963
1.00E+00	81.87987	86.69188
2.00E+00	82.10679	88.43159
3.00E+00	82.28031	88.32481
4.00E+00	82.88765	88.23137
5.00E+00	82.93437	89.25918

1.00E+01	83.75528	90.03782
2.00E+01	84.98331	90.94994
3.00E+01	84.88988	91.03671
4.00E+01	87.47275	91.05006
5.00E+01	87.83315	91.03671
6.00E+01	87.97998	91.38376
8.00E+01	88.35373	91.45717
1.00E+02	89.71524	91.49055
1.20E+02	89.88209	92.90545
1.50E+02	91.65072	92.57175
1.80E+02	91.08343	93.32592
2.40E+02	91.51724	93.61958
1.44E+03	98.74527	97.13682

**Πίνακας 8.18:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

<b>t(min)</b>	<b>ln(qe-qt) pH 3</b>	<b>ln(qe-qt) pH 5.5</b>
0.00E+00	-1.2891	-1.8515
1.00E+00	-1.3744	-1.8536
2.00E+00	-1.3880	-2.0358
3.00E+00	-1.3985	-2.0236
4.00E+00	-1.4361	-2.0130
5.00E+00	-1.4390	-2.1357
1.00E+01	-1.4923	-2.2398
2.00E+01	-1.5778	-2.3773
3.00E+01	-1.5710	-2.3914
4.00E+01	-1.7773	-2.3936
5.00E+01	-1.8098	-2.3914
6.00E+01	-1.8234	-2.4500
8.00E+01	-1.8587	-2.4628
1.00E+02	-1.9991	-2.4687

1.20E+02	-2.0178	-2.7572
1.50E+02	-2.2404	-2.6813
1.80E+02	-2.1635	-2.8618
2.40E+02	-2.2217	-2.9420
1.44E+03	-1.2891	-1.8515

**Πίνακας 8.19:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Ho και McKay της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

t(min)	t/q <sub>t</sub> pH 3	t/q <sub>t</sub> pH 5.5
0.00E+00	0.0000	0.0000
1.00E+00	0.81420	0.76900
2.00E+00	1.6200	1.5100
3.00E+00	2.4300	2.2600
4.00E+00	3.2200	3.0200
5.00E+00	4.0200	3.7300
1.00E+01	7.9600	7.4000
2.00E+01	15.700	14.700
3.00E+01	23.600	22.000
4.00E+01	30.500	29.300
5.00E+01	38.000	36.600
6.00E+01	45.500	43.800
8.00E+01	60.400	58.300
1.00E+02	74.300	72.900
1.20E+02	89.000	86.100
1.50E+02	109.00	108.00
1.80E+02	132.00	129.00
2.40E+02	175.00	171.00

**Πίνακας 8.20:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

$t^{1/2}$	$q_t$ pH 3	$q_t$ pH 5.5
0.0000	1.2057	1.3000
1.0000	1.2282	1.3004
1.4142	1.2316	1.3265
1.7321	1.2342	1.3249
2.0000	1.2433	1.3235
2.2361	1.2440	1.3389
3.1623	1.2563	1.3506
4.4721	1.2747	1.3642
5.4772	1.2733	1.3656
6.3246	1.3121	1.3658
7.0711	1.3175	1.3656
7.7460	1.3197	1.3708
8.9443	1.3253	1.3719
10.000	1.3457	1.3724
10.954	1.3482	1.3936
12.247	1.3748	1.3886
13.416	1.3663	1.3999
15.492	1.3728	1.4043
37.947	1.4812	1.4571

**Πίνακας 8.21:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης μάζας στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

m(g)	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.005	85.47720	81.20578
0.007	86.61179	87.10300
0.009	87.42336	88.10011
0.01	89.61958	89.62403
0.03	91.14016	98.84538

0.05	98.23982	99.21666
------	----------	----------

**Πίνακας 8.22:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

1/T(K)	LnKd pH 3	LnKd pH 5.5
0.003193358	10.52729	10.71439
0.003094538	10.58663	10.7
0.003001651	10.65	10.69835
0.002914177	10.69835	10.69835

**Πίνακας 8.23:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle).

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
1.3348e-07	0.029600
1.6018e-07	0.15000
7.6752e-07	0.29800
2.7030e-05	1.4200
0.00019955	2.4000
0.0017753	3.6700
0.0024994	7.5000
0.0045584	13.300

**Πίνακας 8.24:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 5.5 (LCA-Salophen 1<sup>st</sup> cycle).

Ce (mol/L) pH 5.5	q (mol/kg) pH 5.5
3.6708e-08	0.029900
1.7353e-05	0.097900
1.6685e-06	0.29500
1.9355e-05	1.4400

7.6752e-05	2.7700
0.0016218	4.1300
0.0028598	12.400
0.0031902	17.400

**Πίνακας 8.25:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle).

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
3.5526e-07	0.028900
5.7300e-06	0.13300
1.4898e-05	0.25500
4.6986e-05	1.3600
0.00010887	2.6700
0.00042975	7.7100
0.0015872	16.200
0.0027733	18.700

**Πίνακας 8.26:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης [U(VI)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση U(VI) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 5.5 (LCA-Salophen 2<sup>nd</sup> cycle).

Ce (mol/L) pH 5.5	q (mol/kg) pH 5.5
2.5126e-06	0.022500
2.6656e-05	0.070000
5.4435e-05	0.13700
0.00040225	0.29300
0.00071510	0.85500
0.0021934	2.4200
0.0040397	2.8800

**Πίνακας 8.27:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	rel ads (%)
0.9	72.36257
1.7	72.88889
2.6	77.05263
3.6	77.30994
4.1	93.72320

**Πίνακας 8.28:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	LogKd
0.9	3.8951
1.7	3.9066
2.6	4.0032
3.6	4.0095
4.1	4.6512

**Πίνακας 8.29:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης I στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

I(M)	rel ads (%)
0.001	50.15205
0.01	40.63158
0.1	58.03509
0.5	53.40351
0.7	51.08772

**Πίνακας 8.30:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[Th(IV)]_0$  στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
3.50877E-07	1.39E-02

6.23782E-07	2.81E-02
6.02339E-06	1.32E-01
1.23392E-05	2.63E-01
6.22222E-05	1.31E+00
0.000116959	2.65E+00
0.000391813	7.82E+00
0.000188304	1.44E+01

**Πίνακας 8.31:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης χρόνου επαφής στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

<b>t(min)</b>	<b>rel ads (%) pH 3</b>
0.00E+00	48.81871
1.00E+00	48.63158
2.00E+00	49.28655
3.00E+00	49.05263
4.00E+00	56.58480
5.00E+00	56.60819
1.00E+01	56.30409
2.00E+01	62.90058
3.00E+01	62.83041
4.00E+01	62.29240
5.00E+01	58.19883
6.00E+01	62.78363
8.00E+01	62.29240
1.00E+02	59.32164
1.20E+02	63.36842
1.50E+02	70.61988
1.80E+02	65.91813
2.40E+02	80.53801
1.44E+03	92.07018



**Πίνακας 8.32:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3.

<b>t(min)</b>	<b>ln(qe-qt) pH 3</b>
0.00E+00	-0.43349
1.00E+00	-0.42917
2.00E+00	-0.44437
3.00E+00	-0.43891
4.00E+00	-0.63157
5.00E+00	-0.63223
1.00E+01	-0.62369
2.00E+01	-0.82778
3.00E+01	-0.82538
4.00E+01	-0.80712
5.00E+01	-0.67817
6.00E+01	-0.82378
8.00E+01	-0.80712
1.00E+02	-0.71192
1.20E+02	-0.84397
1.50E+02	-1.1356
1.80E+02	-0.93712
2.40E+02	-1.7576

**Πίνακας 8.33:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Ho και McKay της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3.

<b>t(min)</b>	<b>t/qt pH 3</b>
0.00E+00	1.3700
1.00E+00	2.7400
2.00E+00	4.0600
3.00E+00	5.4400
4.00E+00	5.8900
5.00E+00	11.800
1.00E+01	23.700

2.00E+01	31.800
3.00E+01	42.400
4.00E+01	53.500
5.00E+01	68.700
6.00E+01	84.900
8.00E+01	107.00
1.00E+02	135.00
1.20E+02	158.00
1.50E+02	170.00
1.80E+02	243.00
2.40E+02	1190.0

**Πίνακας 8.34:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3.

$t^{1/2}$	$q_t$ pH 3
0.0000	0.73228
1.0000	0.72947
1.4142	0.73930
1.7321	0.73579
2.0000	0.84877
2.2361	0.84912
3.1623	0.84456
4.4721	0.94351
5.4772	0.94246
6.3246	0.93439
7.0711	0.87298
7.7460	0.94175
8.9443	0.93439
10.000	0.88982
10.954	0.95053
12.247	1.0593
13.416	0.98877

15.492	1.2081
37.947	1.3811

**Πίνακας 8.35:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης μάζας στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

<b>m(g)</b>	<b>rel ads (%) pH 3</b>
0.005	64.99415
0.007	69.62963
0.009	71.07212
0.01	90.17544
0.03	90.29240
0.05	91.87135

**Πίνακας 8.36:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης θερμοκρασίας στην προσρόφηση Th(IV) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

<b>1/T(K)</b>	<b>LnKd pH 3</b>
0.0032987	8.9435
0.0031934	9.7189
0.0030945	10.102
0.0030017	22.925
0.0029142	23.040

**Πίνακας 8.37:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

<b>pH</b>	<b>rel ads (%)</b>
1.6	58.33142
2.2	79.58973
3.1	94.77424
3.6	95.81996
3.8	97.86959
4.5	99.69287

5.9	99.69516
6	99.92207
6.2	99.68676
6.7	99.67148

**Πίνακας 8.38:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	log( $K_d$ )
1.6	3.6232
2.2	4.0681
3.1	4.7357
3.6	4.8374
3.8	5.1393
4.5	5.9885
5.9	5.9917
6	6.5851
6.2	5.9799
6.7	5.9591

**Πίνακας 8.39:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης I στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

I(M)	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.001	91.54252	99.38689
0.01	89.09772	99.82428
0.1	91.90351	99.96562
0.5	91.62274	99.83383
0.7	89.26771	99.95989
1	88.48270	99.97135

**Πίνακας 8.40:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[Sm(III)]_0$  στην προσρόφηση  $Sm(III)$  σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
1.10356E-07	2.97E-02
5.53242E-08	1.50E-01
4.584E-08	3.00E-01
1.44969E-05	1.46E+00
0.000231034	2.31E+00
0.000909924	6.27E+00
0.001584346	1.02E+01
0.002779051	1.27E+01
0.003506761	1.65E+01

**Πίνακας 8.41:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[Sm(III)]_0$  στην προσρόφηση  $Sm(III)$  σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 5.5.

Ce (mol/L) pH 5.5	q (mol/kg) pH 5.5
1.146E-07	2.97E-02
1.3831E-08	1.50E-01
1.00848E-07	3.00E-01
1.3752E-06	1.50E+00
4.2402E-06	2.99E+00
4.4694E-05	8.87E+00
0.000140385	1.46E+01
0.0001146	2.07E+01
0.00021774	2.63E+01

**Πίνακας 8.42:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης χρόνου επαφής στην προσρόφηση  $Sm(III)$  σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

t(min)	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.00E+00	98.04034	98.77378
1.00E+00	98.63626	99.16342

2.00E+00	99.24364	99.58744
3.00E+00	99.69058	99.20926
4.00E+00	99.53014	99.42700
5.00E+00	99.55306	99.69058
1.00E+01	99.69058	99.93124
2.00E+01	99.72496	99.33532
3.00E+01	99.70204	99.64474
4.00E+01	99.40408	98.86546
5.00E+01	99.48430	99.65620
6.00E+01	99.25510	99.30094
8.00E+01	99.36970	99.53014
1.00E+02	99.43846	99.85102
1.20E+02	99.58744	99.62182
1.50E+02	99.78226	99.77080
1.80E+02	99.43846	99.36970
2.40E+02	99.25510	99.67912
1.44E+03	99.90832	99.53014

**Πίνακας 8.43:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

t(min)	ln(qe-qt) pH 3	ln(qe-qt) pH 5.5
0.00E+00	-3.5748	-4.0535
1.00E+00	-3.9591	-4.4639
2.00E+00	-4.6082	-5.2674
3.00E+00	-5.7242	-4.5255
4.00E+00	-5.1721	-4.8844
5.00E+00	-5.2346	-5.6241
1.00E+01	-5.7242	-21.609
2.00E+01	-5.8960	-4.7174
3.00E+01	-5.7782	-5.4497
4.00E+01	-4.8844	-4.1360
5.00E+01	-5.0577	-5.4905

6.00E+01	-4.6255	-4.6613
8.00E+01	-4.8184	-5.1132
1.00E+02	-4.9550	-6.7227
1.20E+02	-5.3364	-5.3728
1.50E+02	-6.2707	-6.0295
1.80E+02	-4.9550	-4.7768
2.40E+02	-4.6255	-5.5776

**Πίνακας 8.44:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Ho και McKay της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

t(min)	t/q <sub>t</sub> pH 3	t/q <sub>t</sub> pH 5.5
0.00E+00	0.0000	0.0000
1.00E+00	0.67588	0.67229
2.00E+00	1.3400	1.3400
3.00E+00	2.0100	2.0200
4.00E+00	2.6800	2.6800
5.00E+00	3.3500	3.3400
1.00E+01	6.6900	6.6700
2.00E+01	13.400	13.400
3.00E+01	20.100	20.100
4.00E+01	26.800	27.000
5.00E+01	33.500	33.400
6.00E+01	40.300	40.300
8.00E+01	53.700	53.600
1.00E+02	67.000	66.800
1.20E+02	80.300	80.300
1.50E+02	100.00	100.00
1.80E+02	121.00	121.00
2.40E+02	161.00	161.00

**Πίνακας 8.45:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

$t^{1/2}$	$q_t$ pH 3	$q_t$ pH 5.5
0.0000	1.4706	1.4816
1.0000	1.4795	1.4875
1.4142	1.4887	1.4938
1.7321	1.4954	1.4881
2.0000	1.4930	1.4914
2.2361	1.4933	1.4954
3.1623	1.4954	1.4990
4.4721	1.4959	1.4900
5.4772	1.4955	1.4947
6.3246	1.4911	1.4830
7.0711	1.4923	1.4948
7.7460	1.4888	1.4895
8.9443	1.4905	1.4930
10.000	1.4916	1.4978
10.954	1.4938	1.4943
12.247	1.4967	1.4966
13.416	1.4916	1.4905
15.492	1.4888	1.4952
37.947	1.4986	1.4930

**Πίνακας 8.46:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης μάζας στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

$m(g)$	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.005	79.72725	99.97708
0.007	90.28192	99.90832
0.009	90.49966	99.85675
0.01	94.49920	99.91978
0.03	99.66766	99.94728



0.05	100.00000	99.88769
------	-----------	----------

**Πίνακας 8.47:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης θερμοκρασίας στην προσρόφηση Sm(III) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

1/T(K)	LnKd pH 3	LnKd pH 5.5
0.003193358	11.126	13.136
0.003094538	11.340	13.662
0.003001651	11.827	13.900
0.002914177	12.177	13.812

**Πίνακας 8.48:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	rel ads (%)
1.6	88.69135
2.7	98.73809
3.3	99.09182
3.8	99.60960
4.1	99.75902
4.4	99.70320
5.2	99.89976
6	99.95347
6.5	99.99858
9.1	99.99658

**Πίνακας 8.49:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης pH στο συντελεστή κατανομής  $K_d$  του Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*.

pH	LogKd
1.6	4.070561553
2.7	5.069545965
3.3	5.213956203
3.8	5.582886283

4.1	5.793061053
4.4	5.702341805
5.2	6.174625719
6	6.508192489
6.5	8.022674128
9.1	7.641713065

**Πίνακας 8.50:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης I στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

I(M)	rel ads (%) pH 3	rel ads (%) pH 5.5
0.001	89.52684	99.77188
0.01	87.51846	99.10172
0.1	71.90371	99.33919
0.5	59.65480	95.24423
0.7	59.20999	99.44552
1	58.76028	92.86472

**Πίνακας 8.51:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης [Cu(II)]<sub>0</sub> στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3.

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
2.59589E-05	-2.39E-02
7.94328E-06	6.31E-02
9.89095E-06	1.35E-01
0.000119176	5.71E-01
0.000107978	1.34E+00
0.001165914	2.75E+00
0.002595887	3.61E+00
0.004692762	3.46E+00
0.005471359	5.29E+00

**Πίνακας 8.52:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[Cu(II)]_0$  στην προσρόφηση  $Cu(II)$  σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 5.5.

<b>Ce (mol/L) pH 5.5</b>	<b>q (mol/kg) pH 5.5</b>
1.7302E-09	1.50E-02
1.78806E-08	7.50E-02
1.16591E-06	1.48E-01
8.20891E-06	7.38E-01
3.64674E-06	1.49E+00
2.56758E-05	4.46E+00
1.58489E-05	7.48E+00
4.59097E-06	1.05E+01
7.2762E-06	1.35E+01

**Πίνακας 8.53:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης χρόνου επαφής στην προσρόφηση  $Cu(II)$  σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

<b>t(min)</b>	<b>rel ads (%) pH 3</b>	<b>rel ads (%) pH 5.5</b>
0.00E+00	20.657	91.972
1.00E+00	75.632	92.066
2.00E+00	83.236	91.686
3.00E+00	85.766	91.783
4.00E+00	87.484	91.686
5.00E+00	88.733	91.686
1.00E+01	89.858	91.783
2.00E+01	88.994	91.878
3.00E+01	88.994	92.249
4.00E+01	89.122	92.516
5.00E+01	89.248	92.941
6.00E+01	89.248	93.023
8.00E+01	89.122	93.571
1.00E+02	90.093	94.347
1.20E+02	91.288	94.668
1.50E+02	90.655	94.668

1.80E+02	92.603	94.668
2.40E+02	93.419	94.791
1.44E+03	98.381	98.437

**Πίνακας 8.54:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

t(min)	ln(qe-qt) pH 3	ln(qe-qt) pH 5.5
0.00E+00	-0.53969	-3.0265
1.00E+00	-1.7683	-3.0410
2.00E+00	-2.1752	-2.9831
3.00E+00	-2.3580	-2.9976
4.00E+00	-2.5043	-2.9831
5.00E+00	-2.6261	-2.9831
1.00E+01	-2.7501	-2.9976
2.00E+01	-2.6535	-3.0120
3.00E+01	-2.6535	-3.0702
4.00E+01	-2.6672	-3.1143
5.00E+01	-2.6809	-3.1888
6.00E+01	-2.6809	-3.2038
8.00E+01	-2.6672	-3.3106
1.00E+02	-2.7780	-3.4842
1.20E+02	-2.9337	-3.5659
1.50E+02	-2.8482	-3.5659
1.80E+02	-3.1387	-3.5659
2.40E+02	-3.2910	-3.5991

**Πίνακας 8.55:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Ho και McKay της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

t(min)	t/q <sub>t</sub> pH 3	t/q <sub>t</sub> pH 5.5
0.00E+00	0.0000	0.0000
1.00E+00	1.7600	1.4500

2.00E+00	3.2000	2.9100
3.00E+00	4.6600	4.3600
4.00E+00	6.1000	5.8200
5.00E+00	7.5100	7.2700
1.00E+01	14.800	14.500
2.00E+01	30.000	29.000
3.00E+01	44.900	43.400
4.00E+01	59.800	57.600
5.00E+01	74.700	71.700
6.00E+01	89.600	86.000
8.00E+01	120.00	114.00
1.00E+02	148.00	141.00
1.20E+02	175.00	169.00
1.50E+02	221.00	211.00
1.80E+02	259.00	254.00
2.40E+02	343.00	338.00

**Πίνακας 8.56:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής ενδοσωματιδιακής διάχυσης της προσρόφησης Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica*, σε pH 3 και 5.5.

$t^{1/2}$	$q_t$ pH 3	$q_t$ pH 5.5
0.0000	0.15493	0.68979
1.0000	0.56724	0.69049
1.4142	0.62427	0.68764
1.7321	0.64325	0.68837
2.0000	0.65613	0.68764
2.2361	0.66550	0.68764
3.1623	0.67394	0.68837
4.4721	0.66745	0.68909
5.4772	0.66745	0.69187
6.3246	0.66841	0.69387
7.0711	0.66936	0.69706

7.7460	0.66936	0.69767
8.9443	0.66841	0.70178
10.000	0.67570	0.70760
10.954	0.68466	0.71001
12.247	0.67991	0.71001
13.416	0.69452	0.71001
15.492	0.70064	0.71093
37.947	0.73786	0.73828

**Πίνακας 8.57:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης μάζας στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

<b>m(g)</b>	<b>rel ads (%) pH 3</b>	<b>rel ads (%) pH 5.5</b>
0.005	56.43625	99.93171
0.007	68.98968	99.94921
0.009	73.97950	99.96304
0.01	79.10330	99.96688
0.03	92.12468	99.97159
0.05	95.92100	99.98285

**Πίνακας 8.58:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* σε pH 3 και 5.5.

<b>1/T(K)</b>	<b>LnKd pH 3</b>	<b>LnKd pH 5.5</b>
0.0032987	-	9.2983
0.0031934	-	11.506
0.0030945	6.3349	12.591
0.0030017	6.8093	13.537
0.0029142	7.5525	14.183

**Πίνακας 8.59:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[Cu(II)]_0$  στην προσρόφηση Cu(II) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouracil) σε pH 3.

Ce (mol/L) pH 3	q (mol/kg) pH 3
5.7797e-06	0.0063300
8.2089e-06	0.062700
4.0693e-06	0.14400
1.3743e-05	0.72900
6.2408e-05	1.4100
0.00025959	4.1100
0.00054714	6.6800
0.0019096	7.6400
0.0037687	7.8500

**Πίνακας 8.60:** Πρωτογενή δεδομένα επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης  $[Cu(II)]_0$  στην προσρόφηση Cu(II) σε χημικά τροποποιημένο ενεργό άνθρακα από ίνες του φυτού *Luffa Cylindrica* (LCA-2-Thiouracil) σε pH 5.5.

Ce (mol/L) pH 5.5	q (mol/kg) pH 5.5
3.8102e-11	0.015000
7.1969e-09	0.075000
6.6651e-09	0.15000
2.2510e-10	0.75000
1.1788e-07	1.5000
8.2089e-07	4.5000
4.2518e-06	7.4900
9.5709e-06	10.500
7,2762e-06	1,35e+01

**Πίνακας 8.61:** Πρωτογενή δεδομένα συγκέντρωσης  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς τη συνολική συγκέντρωση U(VI) που προστίθεται, σε ίνες LCA.

[U(VI)] (mol/L) pH 3	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L) pH 3
4.98e-04	0.0016544
9.9e-04	0.0021743
2.91e-03	0.0025985
4.76e-03	0.0032567
6.54e-03	0.0038460
8.26e-03	0.0045421
9.09e-03	0.0050548

**Πίνακας 8.62:** Πρωτογενή δεδομένα συγκέντρωσης  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς την προσροφημένη συγκέντρωση U(VI), σε ίνες LCA.

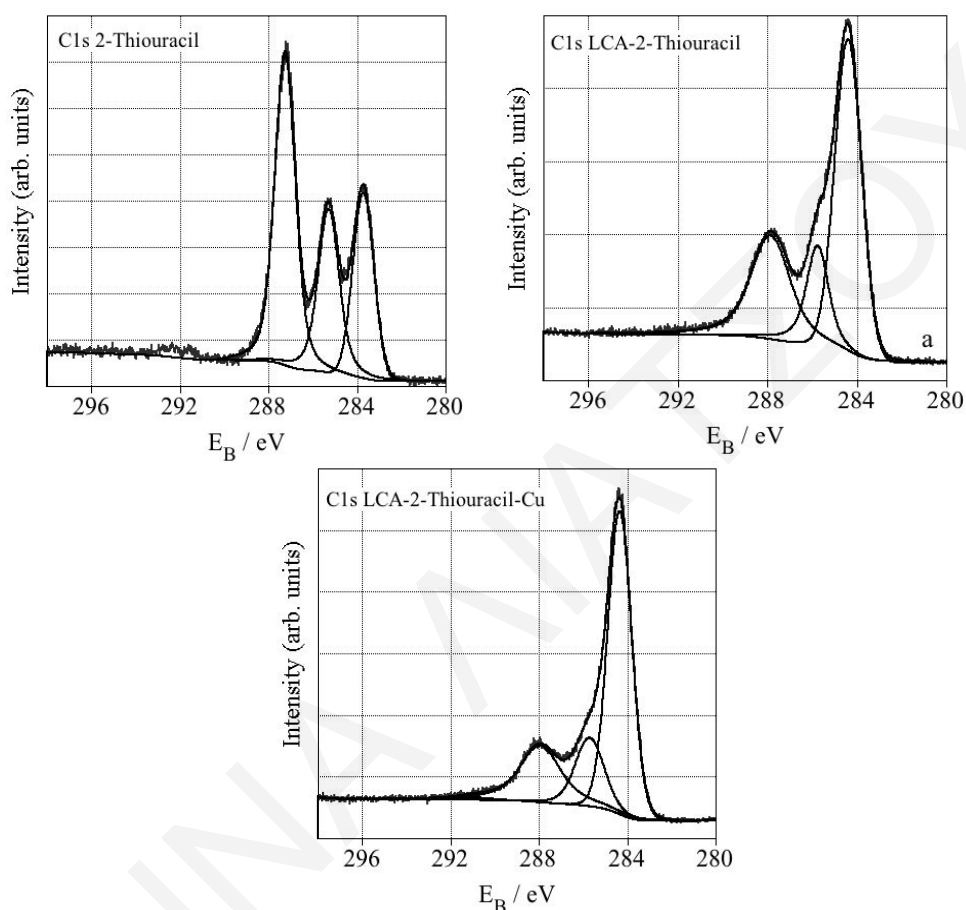
[U(VI)] <sub>ads</sub> (mol/L) pH 3	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L) pH 3
0.00027700	0.0016544
0.00061700	0.0021743
0.0020800	0.0025985
0.0030900	0.0032567
0.0028900	0.0038460
0.0032300	0.0045421
0.0035700	0.0050548

**Πίνακας 8.63:** Πρωτογενή δεδομένα συγκέντρωσης  $\text{Cu}^{2+}$  στο διάλυμα των δειγμάτων ως προς τη συνολική συγκέντρωση U(VI) που προστίθεται, σε ίνες LCA και LCA-2-Thiouracil.

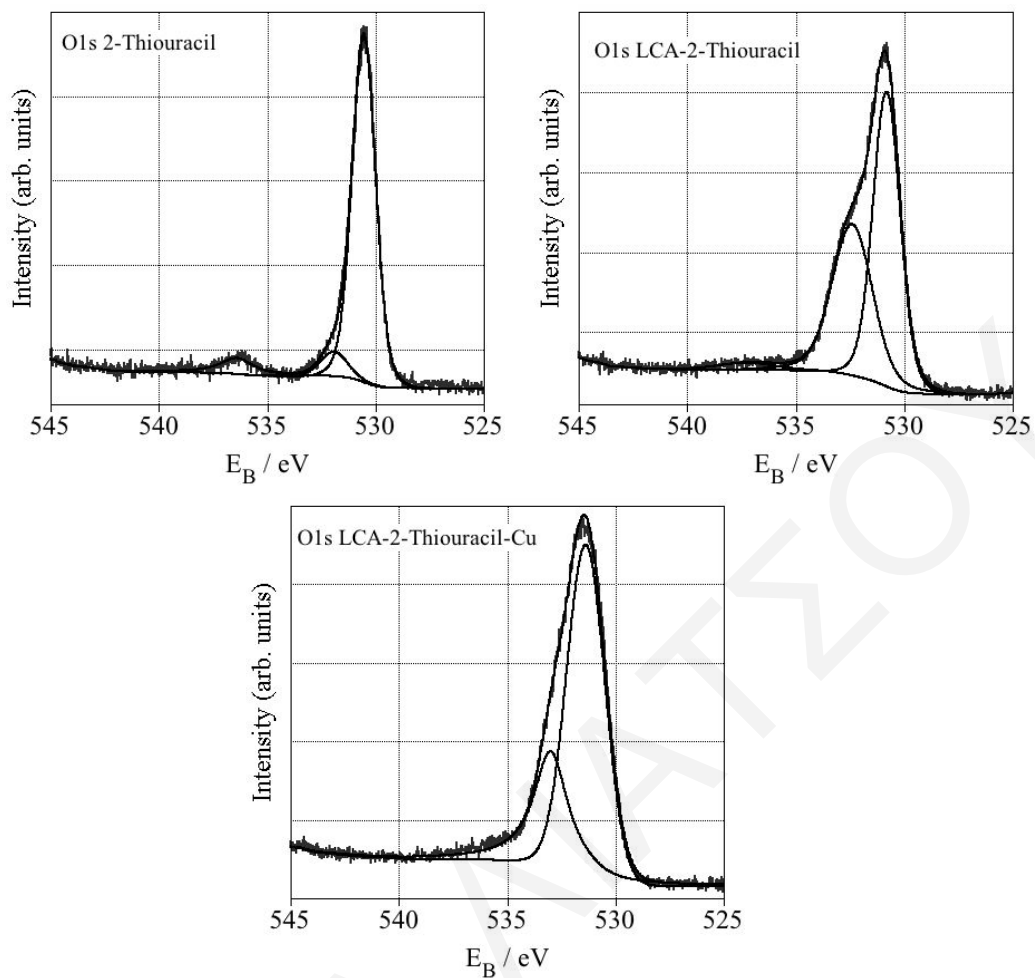
[U(VI)] (mol/L) pH 3	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L) για ίνες	[Cu(II)] <sub>aq</sub> (mol/L) για ίνες
	LCA, pH 3	LCA-Tu, pH 3
4.98e-04	0.0016544	0.001863121
9.9e-04	0.0021743	0.001755658
2.91e-03	0.0025985	0.001755658
4.76e-03	0.0032567	0.001577603
6.54e-03	0.0038460	0.001522359



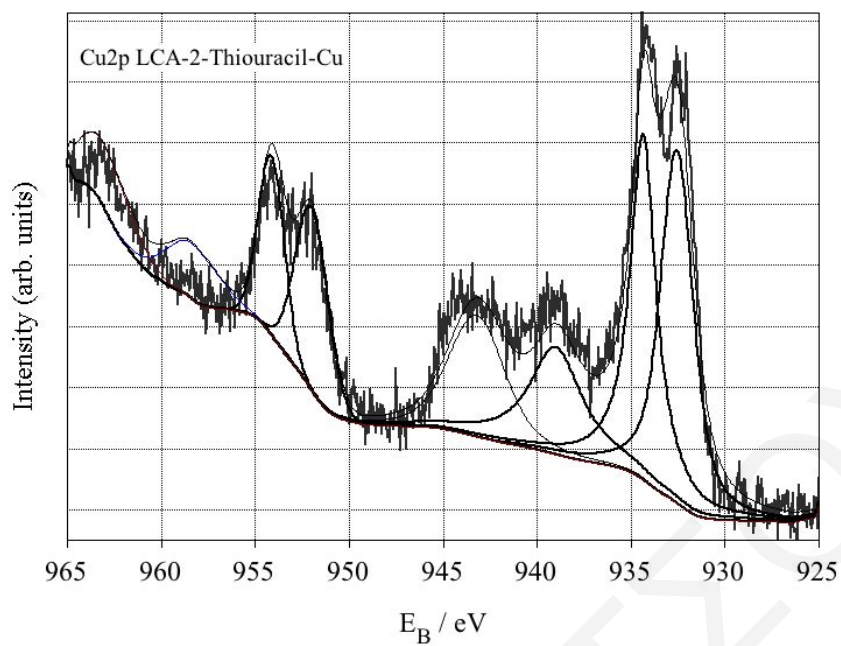
8.26e-03	0.0045421	0.0020734
9.09e-03	0.0050548	0.0020734



**Σχήματα 8.1:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της C 1s περιοχής του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)



**Σχήματα 8.2:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της O 1s περιοχής του υποκαταστάτη 2-Thiouracil και των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil πριν και μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil και LCA-2-Thiouracil-Cu)



**Σχήμα 8.3:** Φάσμα υψηλής ευκρίνειας XPS της Cu 2p περιοχής των ενεργοποιημένων ινών *Luffa Cylindrica* με τον υποκαταστάτη 2-Thiouracil μετά από την προσρόφηση κατιόντων χαλκού (LCA-2-Thiouracil-Cu)