



Πανεπιστήμιο Κύπρου  
Τμήμα Χημείας

ΕΡΕΥΝΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ  
PhD

«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ  
(ΡΑΔΙΟ)ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΠΕΥΚΟΒΕΛΟΝΩΝ  
ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ»

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΦΙΛΙΠΠΟΥ

2020



Πανεπιστήμιο Κύπρου  
Τμήμα Χημείας

ΕΡΕΥΝΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ  
PhD

«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ  
(ΡΑΔΙΟ)ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ  
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΕ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΠΕΥΚΟΒΕΛΟΝΩΝ  
ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ»

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΦΙΛΙΠΠΟΥ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε προς μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων  
απόκτησης του Διδακτορικού Χημείας του Τμήματος Χημείας του  
Πανεπιστημίου Κύπρου

Μάιος 2020

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΦΙΛΙΠΠΟΥ

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφια Διδάκτορας: Κατερίνα Φιλίππου

Τίτλος Διατριβής: «Προσρόφηση ουρανίου και άλλων (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων από υδατικά συστήματα σε εξανθράκωμα πευκοβελονών πριν και μετά από χημική τροποποίηση»

*Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και εγκρίθηκε στις ..... 2020 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.*

Εξεταστική Επιτροπή:

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

Υπογραφή: .....

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

Υπογραφή: .....

3. Μέλος Επιτροπής: Δρ. Τασιόπουλος Αναστάσιος, Καθηγητής 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. Καλδέρης Δημήτριος, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών, Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου

Υπογραφή: .....

**ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

Η παρούσα Διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Είναι 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 2017 και Μάιος 2020.

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

Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Oldenburg, της Γερμανίας.

**Ημερομηνία:** .....

**Όνοματεπώνυμο:** .....

**Υπογραφή:** .....

*Αφιερωμένο,  
Στους γονείς μου, στην αδερφή μου και στον σύζυγο μου,  
για την υπομονή και την αγάπη τους....*

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Το μεγάλο ταξίδι προς την επίτευξη του σημαντικού στόχου που έθεσα στον εαυτό μου έφτασε επιτέλους στο τέλος του. Αναλογιζόμενη την συνολική μου πορεία για την επίτευξη του διδακτορικού τίτλου νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με βοήθησαν, με στήριξαν και πίστεψαν σε μένα για να καταφέρω αυτό τον δημιουργικό στόχο.

Πρώτα από όλους, θα ήθελα να πω ένα τεράστιο ευχαριστώ στον επιβλέποντα σύμβουλο και μέντορα μου, Καθηγητή Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη για την αποδοχή στην ομάδα της Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, που με ενέπνευσε να ακολουθήσω τον τομέα αυτό μαθαίνοντας και ειδικεύοντας εις βάθος το παρόν αντικείμενο. Θέλω να τον ευχαριστήσω για τη συνεχή καθοδήγηση, τις συμβουλές και την υποστήριξη και υπομονή που μου έδειξε κατά την πορεία της εκπόνησης και συγγραφής της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Έμαθα πάρα πολλά με τη βοήθεια του, όπως πώς να αντιμετωπίζω κρίσιμες καταστάσεις και προβλήματα που τυχόν θα προκύψουν σε επιστημονικό επίπεδο, αποκτώντας την κατάλληλη ωριμότητα. Πέραν αυτού, όμως τον ευχαριστώ γιατί εκτός από ένας εξαιρετικός επιστήμονας είναι και πρώτα από όλα εξαιρετικός άνθρωπος, αφού πάντα στην όποια δυσκολία αντιμετώπιζα με στήριζε και με συμβούλευε. Πέρασαμε ευχάριστα και δημιουργικά μαζί, αλλά και με την ομάδα του, με ωραίες συζητήσεις και πολλές χαρούμενες στιγμές.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δρ. Ευτυχία Πινακουλάκη και τον Καθηγητή Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συμμετοχή τους στις επιτροπές αξιολόγησης της ερευνητικής μου εργασίας και για τις πολύτιμες και χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις που ήταν καθοριστικές για τη συνέχιση και τη βελτίωση της ερευνάς μου. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δρ. Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου, του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου, καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Δημήτριο Καλδέρη, του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών, Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου της Κρήτης 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, αλλά και την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της Διατριβής αυτής.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Dosche Carsten από το Τμήμα Χημείας, του Πανεπιστημίου Carl von Ossietzky στο Oldenburg της Γερμανίας για τις μετρήσεις XPS. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δρ. Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου, αλλά και τους Δρ. Ιωάννα Σάββα και Χρήστο Χρήστου μέλη της Ερευνητικής ομάδας Πολυμερών του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου, για τη συνεργασία και τη βοήθεια τους στην εκτέλεση των μετρήσεων SEM και SEM/EDX. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κύπρου και συγκεκριμένα το Τμήμα Χημείας όσον αφορά την παροχή υποτροφίας αλλά και τη χρηματοδότηση μου για συμμετοχή σε συνέδρια τόσο στο εξωτερικό όσο και στην Κύπρο. Ευχαριστώ ακόμη το Διοικητικό προσωπικό του Τμήματος Χημείας που ήταν πάντα δίπλα μου και με στήριζε και ιδιαίτερα την Γραμματέα του Τμήματος, Έλενα Αριστοτέλους που ήταν πάντοτε κοντά μου όποτε την χρειάζομαι και στεκόταν σαν πραγματική φίλη στα όποια προβλήματα αντιμετώπιζα καθόλη τη διάρκεια του Διδακτορικού.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω κυρίως στην ομάδα μου, της Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας που είχα κοντά μου αυτά τα χρόνια, τόσο κατά τη διάρκεια του Μεταπτυχιακού, όσο και του Διδακτορικού. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστώ την Δρ. Μαρία Ευσταθίου και Λουκία Χατζηττοφή για τη συμβολή τους στα αρχικά μου βήματα της ερευνητικής μου πορείας στον πρωτο χρόνο του μεταπτυχιακού, δίνοντας μου συμβουλές και καθοδηγήσεις. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στους συναδέλφους αλλά και φίλους μου Δρ. Ιωάννα Λιάτσου, Μαρία Αντρέου και Παντελή Χατζηγιάνη, με τους οποίους μοιραζόμασταν το εργαστήριο και το γραφείο της ομάδας, δίνοντας εμπύχωση και δύναμη ο ένας στον άλλο. Επίσης, ευχαριστώ και το νέο μέλος της ομάδας μας, Δρ. Ιωάννη Αναστόπουλο για την καλή συνεργασία που είχαμε μέχρι τώρα. Ακολούθως, ευχαριστώ τους προπτυχιακούς φοιτητές από το Τμήμα Χημείας Ηλιάνα Τσένκοβα, Αθηνά Κωνσταντίνου, Ελένη Νικολάου και από το Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής, Άγγελο Σολωμή για την πολύ καλή συνεργασία τους και την πειραματική συνεισφορά τους στα πλαίσια των Διπλωματικών τους εργασιών σε ένα μέρος της Διδακτορικής μου Διατριβής. Μαζί σας πέρασα πολύ όμορφες και χαρούμενες στιγμές και σας ευχαριστώ πολύ για αυτό.

Εκτός από την ερευνητική μου ομάδα, θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης και τους συναδέλφους μου Χρυσή Τομούζου από το Ερευνητικό Εργαστήριο Βιοφυσικής και Βιοαναλυτικής Χημείας, Δρ. Παναγιώτα Παντελή, Δρ. Δημήτρη Αποστολίδη, Δρ. Κιτιρή



Ελίνα και Υποψήφια Διδάκτωρ Κωνσταντίνα Βαρνάβα από το Ερευνητικό Εργαστήριο Επιστήμης Πολυμερών, και Δρ. Πολυξένη Πασχαλίδου και Δρ. Χαράλαμπο Παπατρύφωνος από το Ερευνητικό Εργαστήριο Ομάδας Πορώδων Υλικών, για τη βοήθεια και τη φιλία τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη φίλη και συνάδελφο μου Υποψήφια Διδάκτωρ Σάββια Αλεξανδράκη, η οποία στάθηκε δίπλα μου όλα τα χρόνια της ερευνητικής μου πορείας και μου έδινε δύναμη για να συνεχίσω.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους φίλους μου και κουμπάρους μου Μαριάννα Παπαδοπούλου, Άννα Γεωργιάδου, Άντρη Αντωνίου, Χριστίνα Χαραλάμπους, Λευκή Νικολάου, Γιάννη Παπαθεοδώρου και Μιχάλη Τσιάκκα για την αγάπη τους και τη ψυχολογική υποστήριξη τους που μου έδιναν και μου δίνουν κάθε μέρα. Χωρίς εσάς δεν θα μπορούσαν να περάσουν οι μέρες ομαλά και ευχάριστα.

Εκτός από τους παραπάνω, θα ήθελα να πω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου στην οικογένεια μου και ιδιαίτερα στους ξαδέρφους-αδερφούς μου Μαρία, Άντρο, Ροβέρτο και Έλενα, τον γαμπρό μου Κώστα και τα πεθερικά μου Γιώργο και Αντρούλα. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την απέραντη αγάπη που μου δίνεται καθημερινά, τη ζεστή αγκαλιά και υποστήριξη σας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το σημαντικότερο κομμάτι της ζωής μου, τον πατέρα μου Περικλή, την μητέρα μου Νίκη, την αδερφή μου Μαρία και τον σύζυγο μου Παναγιώτη, για την υπομονή, την αγάπη, τη συμπαράσταση και την αισιοδοξία τους καθόλη τη διάρκεια αυτού του ταξιδιού. Ήσασταν και είσαστε πάντα στήριγμα μου, και στα καλά και στα άσχημα, πιστέψατε σε μένα και είσαστε η αιτία που είμαι αυτό που είμαι μέχρι τώρα. Σας ευχαριστώ και σας υπεραγαπώ!!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο έρευνας της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η μελέτη της προσρόφησης U(VI) και άλλων (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων (Th(IV), Sm(III) και Cu(II)) σε βιομάζα σε ακατέργαστη και στη χημικά τροποποιημένη μορφή της, αλλά και οι μελέτες ανακύκλωσης και ανάκτησης των εν λόγω μεταλλοϊόντων και στερεών για επαναχρησιμοποίησή τους.

Συγκεκριμένα, στα πλαίσια της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν ξηρές πευκοβελόνες, που προέρχονται από τον κυπριακό πεύκο *Pinus brutia Pegeia*, πριν (**pn**) και μετά την απανθράκωση (**pnc**), οξείδωση με 8 M HNO<sub>3</sub> (οξειδωμένες – απανθρακωμένες πευκοβελόνες, **pncο**) και μαγνήτιση με οξείδια σιδήρου (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), (μαγνητικά απανθρακωμένες (**pncm**) και μαγνητικά οξειδωμένες – απανθρακωμένες (**pncom**) πευκοβελόνες). Η οξείδωση των απανθρακωμένων πευκοβελόνων πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του στερεού, ενώ για επιπλέον ενίσχυση παράχθηκαν νέα σύνθετα μαγνητικά υλικά. Τα παραγχθέντα υλικά χρησιμοποιήθηκαν στις μελέτες προσρόφησης U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II).

Στα πλαίσια των μελετών προσρόφησης, έχουν διερευνηθεί συστηματικά η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως το pH, η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, η ιοντική ισχύς, ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία και η μάζα του προσροφητή, μέσω πειραμάτων τύπου batch. Τα προσροφητικά υλικά πριν και σε ορισμένες περιπτώσεις μετά την προσρόφηση έχουν χαρακτηριστεί με οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, με φασματοσκοπία FTIR, XRD, SEM/EDX και XPS για την ταυτοποίηση των επιφανειακών ειδών, τον χαρακτηρισμό των σχηματιζόμενων στερεών φάσεων, την επαλήθευση των δομικών ιδιοτήτων και το χαρακτηρισμό της οξειδωτικής κατάστασης των χαρακτηριστικών ομάδων των προσροφητικών υλικών, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τις μελέτες χαρακτηρισμού οι πευκοβελόνες αποτελούνται από παράλληλους διευθετημένους σωλήνες με μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, η οποία δεν επηρεάζεται από τις διεργασίες απανθράκωσης, οξείδωσης και μαγνήτισης. Η μορφολογία αυτή προσδίδει στα υλικά μεγάλη χημική συγγένεια και προσροφητική ικανότητα για τα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα των μελετών της επίδρασης των διάφορων φυσικοχημικών παραμέτρων συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση U(VI), Th(IV), Sm(III) και

Cu(II) ευνοείται σε όξινες συνθήκες, εκτός στην περίπτωση του U(VI) στις **pncom** και Sm(III) στις **pnco**, **pncm** και **pncom**, που ευνοείται και σε pH 6. Συγκεκριμένα, με την εφαρμογή της ισοθέριμου Langmuir, υπολογίστηκαν οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των πέντε προσροφητών για τα τέσσερα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα ως εξής:  $q_{\max-U(VI)} = 71.4, 23.8, 285.6, 71.9$  και  $421.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 3 στις **pn**, **pnco**, **pnco**, **pncm** και **pncom** αντίστοιχα και  $623.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 6 στις **pncom**,  $q_{\max-Th(IV)} = 176.4$  και  $556.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 3 στις **pnco** και **pncom**,  $q_{\max-Sm(III)} = 195.5, 60.1$  και  $285.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 3 και  $691.7, 150.4$  και  $360.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 6 στις **pnco**, **pncm** και **pncom**, αντίστοιχα,  $q_{\max-Cu(II)} = 38.1, 57.2, 25.4$  και  $63.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 3 στις **pnco**, **pnco**, **pncm** και **pncom** αντίστοιχα. Συνεπώς, από τις τιμές αυτές είναι φανερό ότι η ενίσχυση του απανθρακωμένου υλικού με τις καρβοξυλομάδες (-COOH) και στη συνέχεια με τα οξείδια σιδήρου (-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, αφού αυξάνεται και ο αριθμός των ενεργών θέσεων της προσρόφησης. Επιπλέον, σύμφωνα με τις μέχρι τώρα βιβλιογραφικές μελέτες η ικανότητα προσρόφησης των προκύπτοντων υλικών φαίνεται να είναι αρκετά υψηλότερη συγκριτικά με αντίστοιχα συστήματα.

Για τη μελέτη επαναχρησιμοποίησης των καλύτερων προσροφητών (**pnco** και **pncom**) έχουν διεξαχθεί πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης U(VI) και Sm(III) σε 4 κύκλους με 0.1 M HCl ή/και 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια πολύ καλή αναγεννησιμότητα των δύο υλικών και επίσης, υψηλή ικανότητα ανάκτησης ειδικά για το U(VI). Το γεγονός αυτό θεωρείται πολύ σημαντικό, λόγω της ραγδαίας εξάντλησης των μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων (π.χ διάφορα βιομηχανικά μεταλλοϊόντα), ως αποτέλεσμα της παγκοσμιοποίησης και εκβιομηχανοποίησης.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ., οι πευκοβελόνες κυρίως μετά από χημική τροποποίηση (απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση), μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκλεκτικά για την απομάκρυνση και ανάκτηση (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων από επιρρυπασμένα υδατικά συστήματα.

**ABSTRACT**

The purpose of this PhD thesis is to study the adsorption of U(VI) and other (radio)toxic metals (Th(IV), Sm(III) and Cu(II)) by biomass by-products prior and after chemical modification. In addition, the recovery of metal ions and recycling of the adsorbents has been investigated.

Dry pine needles originating from the Cypriot pine *Pinus brutia Pegeia* were used in the present study before (**pn**) and after carbonization (**pnc**), oxidation with 8 M HNO<sub>3</sub> (**pnco**) and magnetization (**pncm** and **pncom**) with iron oxides (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Oxidation and following magnetization of the carbonized pine needles was carried out to increase the adsorption capacity of the material and produce new composite magnetic materials. The produced materials (five in total) were used for U(VI), Th(IV), Sm(III) and Cu(II) adsorption studies.

The effect of various parameters such as pH, initial metal concentration, ionic strength, contact time, temperature and adsorbent mass have been investigated through batch-type experiments. Before and (in some cases) after adsorption the materials have been characterized by acid-base titrations, FTIR, XRD, SEM / EDX and XPS spectroscopy to identify surface species, characterize the solid phases formed, verify the structures and determine the oxidation state of the adsorbent surface species, respectively.

According to SEM studies, pine needles consist of tubules with a large outer surface, which is only little affected by carbonization, oxidation and magnetization of the raw material. Because of this morphology the materials possess increased chemical affinity and adsorption capacity for (radio)toxic metals.

The studies on the effect of the various physicochemical parameters indicate that the adsorption of U(VI), Th(IV), Sm(III) and Cu(II) is favored under acidic conditions, except in the case of U(VI) on **pncom** and Sm(III) on **pnco**, **pncm** and **pncom**, which is favored at pH 6. Specifically, by applying Langmuir isotherm to the experimental data, the maximum adsorption capacities of the five adsorbents were evaluated as follows:  $q_{\max-U(VI)} = 71.4, 23.8, 285.6, 71.9$  and  $421.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at pH 3 on **pn**, **pnc**, **pnco**, **pncm** και **pncom** respectively, and  $623.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at pH 6 on **pncom**,  $q_{\max-Th(IV)} = 176.4$  and  $556.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at pH 3 on **pnco** and **pncom**,  $q_{\max-Sm(III)} = 195.5, 60.1$  and  $285.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at pH 3 and  $691.7, 150.4$  and  $360.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at pH 6 on **pnco**, **pncm** and **pncom**, respectively,  $q_{\max-Cu(II)} = 38.1, 57.2, 25.4$  and  $63.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at pH 3 on **pnc**, **pnco**, **pncm** και **pncom** respectively. The data clearly indicate that

the surface modification of carbonized materials with carboxyl groups (-COOH) and iron oxides (-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) results in enhancement of the chemical affinity and increased biochar's adsorption capacity. In addition, according to the literature, these values are generally higher than corresponding values obtained from similar systems.

Adsorption – desorption studies for U(VI) and Sm(III) have been carried out using 0.1 M HCl and / or 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to investigate the regeneration of the adsorbents and metal recovery. The results showed very good regeneration of **pnco** and **pncom** and also high recovery of U(VI). This is of particular interest, due to the rapid depletion of non-renewable natural resources (including various industrial metals) as a result of globalization and industrialization.

In conclusion, the results clearly showed that the pine needles after chemical modification (carbonization, oxidation and magnetization), could act as promising biosorbents for adsorption – based water treatment technologies and for recovery of (radio)toxic metals from contaminated aquatic systems.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ	I
ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ	II
ΑΦΙΕΡΩΣΗ	III
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	IV
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	VII
ABSTRACT	IX
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	XI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	XVII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	XXXIII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ	XIVI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	I
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	5
2.1 Επίδραση φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)	5
2.1.1 Επίδραση του pH	5
2.1.2. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[M^{n+}]_0$	24

2.1.3. Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, I	35
2.1.4. Επίδραση χρόνου επαφής (t) μεταξύ μετάλλου-προσροφητή – Κινητικά Μοντέλα Επίδραση της θερμοκρασίας	40
2.1.5. Επίδραση της θερμοκρασίας	51
2.1.6. Επίδραση της μάζας προσροφητή, m	56
2.2. Πευκοβελόνες σαν προσροφητές	60
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>64</b>
3.1. Παρασκευή και χημική τροποποίηση των πευκοβελονών	67
3.1.1. Συλλογή πευκοβελονών και απανθράκωση – pH και pHc	67
3.1.2. Στάδια ενεργοποίησης / οξείδωσης βιοεξανθρακώματος - pHco	68
3.1.3. Παρασκευή μαγνητικού υλικού με οξείδια σιδήρου – pHcm και pHcom	68
3.2. Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις	70
3.3. Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων	71
3.3.1. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR-KBr)	71
3.3.2. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Rays Diffraction, XRD)	71
3.3.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ενεργειακής Κατανομής Ακτίνων – X (EDX)	72
3.3.4. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)	73
3.4. Ποτενσιομετρικές μετρήσεις – Βαθμονόμηση πεχαμέτρου	73
3.5. Πειράματα προσρόφησης	74

3.5.1. Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου Υπεριώδους Ορατού (UltraViolet – Visible, UV-Vis)	76
3.5.2. Βαθμονόμηση εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού	79
3.5.3. Επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση των τεσσάρων μεταλλοϊόντων	80
3.5.3.1. Μελέτη επίδρασης pH	82
3.5.3.2. Μελέτη επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης	83
3.5.3.3. Μελέτη επίδρασης ιοντικής ισχύος	84
3.5.3.4. Μελέτη επίδρασης χρόνου επαφής	84
3.5.3.5. Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας	85
3.5.3.6. Μελέτη επίδρασης μάζας προσροφητή	85
3.5.3.7. Μελέτη επίδρασης μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητή – (pncο - Th(IV))	86
3.6. Πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης για επαναχρησιμοποίηση του προσροφητικού	87
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>89</b>
4.1. Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων	90
4.1.1. Χαρακτηρισμός με οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις	90
4.1.2. Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	91
4.1.3. Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	93
4.1.4. Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)	95



4.1.5. Επιβεβαίωση παρουσίας νανοσωματιδίων του μαγνητίτη και ταυτοποίηση με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων – X (XRD)	98
4.2. Πειράματα προσρόφησης	99
4.2.1. Προσρόφηση U(VI) στις πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική τροποποίηση	100
4.2.1.1. Μελέτη επίδρασης του pH	100
4.2.1.2. Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης	103
4.2.1.3. Μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος (I)	114
4.2.1.4. Κινητικές μελέτες προσρόφησης	115
4.2.1.5. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας	121
4.2.1.6. Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή	124
4.2.2. Προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο)	125
4.2.2.1. Μελέτη Επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης	125
4.2.2.2. Μελέτη Επίδρασης του χρόνου επαφής	129
4.2.2.3. Μελέτη Επίδρασης της Ιοντικής Ισχύος	132
4.2.2.4. Μελέτη Επίδρασης της Θερμοκρασίας	133
4.2.3. Προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm)	134
4.2.3.1. Μελέτη Επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης	134
4.2.3.2. Μελέτη Επίδρασης του χρόνου επαφής	138

4.2.3.3. Μελέτη Επίδρασης της Ιοντικής Ισχύος	140
4.2.3.4. Μελέτη Επίδρασης της Θερμοκρασίας	141
4.2.4. Προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες και μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες	142
4.2.4.1. Μελέτη Επίδρασης του pH	143
4.2.4.2. Μελέτη Επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης	145
4.2.4.3. Μελέτη Επίδρασης της Ιοντικής Ισχύος	150
4.2.4.4. Μελέτη Επίδρασης του χρόνου επαφής	151
4.2.4.5. Μελέτη Επίδρασης της Θερμοκρασίας	153
4.2.4.6. Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή	155
4.2.5. Προσρόφηση Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική οξείδωση	156
4.2.5.1. Μελέτη Επίδρασης του pH	157
4.2.5.2. Μελέτη Επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης	158
4.2.5.3. Μελέτη Επίδρασης του χρόνου επαφής	162
4.2.5.4. Μελέτη Επίδρασης της Θερμοκρασίας	165
4.2.5.5. Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή	167
4.2.6. Προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική οξείδωση	168
4.2.6.1. Μελέτη Επίδρασης του pH	168
4.2.6.2. Μελέτη Επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης	170

4.2.6.3. Μελέτη Επίδρασης του χρόνου επαφής	175
4.2.6.4. Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή	178
4.3. Πειράματα εκρόφησης U(VI) και Sm(III) από τα καλύτερα προσροφητικά – $\text{pncso}$ και $\text{pncsm}$	179
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>186</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	<b>191</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>192</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	<b>213</b>
8.1. Πίνακες και εξισώσεις που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2 – (Βιβλιογραφική Ανασκόπηση)	213
8.2. Εξισώσεις και Πρωτογενή δεδομένα που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3 – (Πειραματικό Μέρος)	215
8.3. Πρωτογενή δεδομένα, πίνακες, σχήματα και εξισώσεις που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4 – (Αποτελέσματα και Συζήτηση)	218
8.4. Προσδιορισμός σφαλμάτων	255

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σελ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

<b>Σχήμα 1.1:</b>	Ταξινόμηση των προσροφητικών υλικών σε τρεις κατηγορίες με βάση τα δομικά τους χαρακτηριστικά, σύμφωνα με μελέτη που έγινε (Vellingiri et al., 2018).	3
-------------------	---	---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

<b>Σχήμα 2.1.1.1:</b>	Κατανομή των ειδών ουρανίου, U(VI) σε υδατικό διάλυμα σε εύρος pH 3-9 (Fan et al., 2014).	14
<b>Σχήμα 2.1.1.2:</b>	Η επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε άχυρο ηλιοτροπίου (Ai et al., 2013).	14
<b>Σχήμα 2.1.1.3:</b>	Η επίδραση του pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από το φυτό <i>Luffa cylindrica</i> (Liatsou et al., 2017).	15
<b>Σχήμα 2.1.1.4:</b>	Η επίδραση του pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από ρίζα <i>Ficus microcarpa</i> (FMAR), πριν και μετά από τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο, KMnO <sub>4</sub> (Li et al., 2019).	16
<b>Σχήμα 2.1.1.5:</b>	Η επίδραση του pH στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από το φλοιό ρυζιού (Wang et al., 2018).	17
<b>Σχήμα 2.1.1.6:</b>	Κατανομή των ειδών θορίου, Th(IV) σε υδατικό διάλυμα (Wang et al., 2016).	18
<b>Σχήμα 2.1.1.7:</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση θορίου, Th(IV) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από το σπόγγο <i>Luffa cylindrica</i> (Liatsou et al., 2018).	19

<b>Σχήμα 2.1.1.8:</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο μαγνητικό οξείδιο του γραφενίου (Wu et al., 2019)	19
<b>Σχήμα 2.1.1.9:</b>	Κατανομή των ειδών Sm(III) σε υδατικά συστήματα σε διάφορες τιμές pH (Mahmoud et al., 2015)	20
<b>Σχήμα 2.1.1.10:</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Sm (III) πάνω σε θαλάσσια μακροφύκη, TCB (Vijayaraghavan et al., 2017).	21
<b>Σχήμα 2.1.1.11:</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από (α) κάκτο <i>Opuntia Ficus Indica</i> και (β) φυτό <i>Luffa Cyllindrica</i> (Liatsou et al., 2017; Hatzitofli et al., 2016).	21
<b>Σχήμα 2.1.1.12:</b>	Κατανομή των ειδών Cu(II) σε υδατικά συστήματα σε διάφορες τιμές pH (Sočo and Kalembkiewicz, 2015).	23
<b>Σχήμα 2.1.1.13:</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο, (Amin et al., 2019).	23
<b>Σχήμα 2.1.1.14:</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cu(II) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από πράσινα λαχανικά (Sabela et al., 2019).	24
<b>Σχήμα 2.1.2.1:</b>	Καμπύλες κλασικών μοντέλων ισοθέρμου προσρόφησης: α) Ισόθερμος γραμμικής προσρόφησης, β) Ισόθερμος Freundlich και γ) Ισόθερμος Langmuir (Kumar et al., 2020).	25
<b>Σχήμα 2.1.2.2:</b>	Ισόθερμες προσρόφησης U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από πριονίδια ξύλου με χημική τροποποίηση με ομάδες φωσφόρου (PA-PWS και PWS) (Zhou et al., 2015).	30
<b>Σχήμα 2.1.2.3:</b>	Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε ίνες οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος πριν και μετά από χημική τροποποίηση με MnO <sub>2</sub> , σε pH 3 (Ioannou et al., 2019).	30

<b>Σχήμα 2.1.2.4:</b>	<b>α)</b> Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (NZVI), <b>β)</b> Μετρήσεις περιθλασης ακτίνων-χ στο υλικό πριν και μετά την προσρόφηση του U(VI) σε αυτό (Lv et al., 2019)	31
<b>Σχήμα 2.1.2.5:</b>	<b>α)</b> Σχηματική αναπαράσταση του οξειδίου του γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης, <b>β)</b> Ισόθερμοι προσρόφησης του Th(IV) στο υλικό (GO-PDA) με βάση τα μοντέλα Langmuir και Freundlich (Li et al., 2018).	33
<b>Σχήμα 2.1.2.6:</b>	<b>α)</b> Γραφική αναπαράσταση των ινών βιοεξανθρακώματος από το φυτό <i>Luffa cylindrica</i> τροποποιημένου με 2-θειουρακίλη (LCA-2-Thiouราซิล) σε πραγματικά δείγματα από απόβλητα ορυχείου χαλκού, <b>β)</b> Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε LCA-Tu.	34
<b>Σχήμα 2.1.3.1:</b>	Σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ουρανυλίου (Payne et al., 2013)	36
<b>Σχήμα 2.1.3.2:</b>	Η επίδραση της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα με υδροθερμική απανθράκωση (HTC) (Zhang et al., 2013).	36
<b>Σχήμα 2.1.3.3:</b>	Η επίδραση της ιοντικής ισχύς του <b>α)</b> Na <sup>+</sup> και <b>β)</b> Ca <sup>2+</sup> στην προσρόφηση U(VI) σε βιοάνθρακες από στάχυ καλαμποκιού και λάσπη λυμάτων (Dai, et al., 2020)	37
<b>Σχήμα 2.1.3.4:</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύς και pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από μπαμπού τροποποιημένο με πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI) σε <b>α)</b> αλκαλικές και <b>β)</b> όξινες συνθήκες (Wang et al., 2020).	38
<b>Σχήμα 2.1.3.5:</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση Th(IV) σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) (Wang et al., 2007).	38

<b>Σχήμα 2.1.3.6:</b>	Επίδραση της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από ίνες κάκτου <i>Opuntia Ficus Indica</i> σε pH 3 και 6.5.	39
<b>Σχήμα 2.1.4.1:</b>	Μοντέλα <b>α)</b> ψευδο-πρώτης τάξης και <b>β)</b> ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο γραφένιο (Chen et al., 2018).	47
<b>Σχήμα 2.1.4.2:</b>	Κινητικά μοντέλα <b>α)</b> ψευδο-πρώτης και <b>β)</b> ψευδο-δευτέρας τάξεως για την προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από απόβλητα λαχανικών (Sabela et al., 2019)	48
<b>Σχήμα 2.1.5.1:</b>	<b>α)</b> Οι προσροφητικές ικανότητες, $q_{max}$ του GO-PDA στην προσρόφηση U(VI) και Th(IV) σε ως συνάρτηση με τη θερμοκρασία. <b>β)</b> Διαγράμματα του $\ln K_d$ έναντι του $1/T$ για την προσρόφηση U(VI) και Th(IV) σε GO-PDA (Li et al., 2018).	52
<b>Σχήμα 2.1.5.2:</b>	$\ln K_d$ σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για την προσρόφηση Sm(III) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα σε pH 3 και 6.5 (Hadjittofi et al., 2016).	54
<b>Σχήμα 2.1.6.1:</b>	Επίδραση δοσολογίας του προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση (R %) και ικανότητα προσρόφησης (q mg/g) U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από μπαμπού (Hu et al., 2018)	56
<b>Σχήμα 2.1.6.2:</b>	Επίδραση δοσολογίας του προσροφητή στην ικανότητα προσρόφησης (q mg/g) U(VI) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από ρίζα <i>Ficus Microcarpa</i> (Li et al. 2019)	56
<b>Σχήμα 2.1.6.3:</b>	Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Th(IV) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από το φυτό <i>Luffa Cylindrica</i> (Liatsou et al., 2018).	57

<b>Σχήμα 2.1.6.4:</b>	Επίδραση της αναλογίας προσροφητή – διαλύματος στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο οξείδιο του γραφενίου (Xiu et al., 2019).	58
<b>Σχήμα 2.1.6.5:</b>	Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα (Behdani et al., 2013).	58
<b>Σχήμα 2.1.6.6:</b>	Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση και ικανότητα προσρόφησης ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο (Amin et al., 2019).	59
<b>Σχήμα 2.2.1:</b>	Φάσματα FTIR α) πριν και β) μετά την προσρόφηση Cu(II) σε ακατέργαστες πευκοβελόνες (Malik et al., 2016).	61

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>Σχήμα 3.1.1.1:</b>	Οι ξηρές πευκοβελόνες, ρη, β) ειδικός φούρνος απανθράκωσης, γ) απανθρακωμένες πευκοβελόνες, ρnc.	67
<b>Σχήμα 3.1.2.1:</b>	Στάδια ενεργοποίησης / οξείδωσης του α) απανθρακωμένου υλικού με β) το σύστημα reflux για την παρασκευή των γ) απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών, ρncο.	68
<b>Σχήμα 3.1.3.1:</b>	Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής των βιοανθρακών (ρnc και ρncο) σε μαγνητικά υλικά, ρncm και ρncom.	69
<b>Σχήμα 3.1.3.2:</b>	Στάδια της μαγνήτισης των α) βιοανθρακών (ρnc και ρncο) για τη σύνθεση των β) μαγνητικά απανθρακωμένων, ρncm και μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών, ρncom.	70
<b>Σχήμα 3.4.1:</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου.	74
<b>Σχήμα 3.5.1:</b>	Δομή του μορίου Arsenazo(III) (Discovery Fine Chemicals, product details).	76



<b>Σχήμα 3.5.1.1:</b>	Φάσμα υπεριώδους – ορατού του συμπλόκου U(VI) – Arz(III)	77
<b>Σχήμα 3.5.1.2:</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης, $\epsilon$ για το σύμπλοκο U(VI) – Arz(III)	78
<b>Σχήμα 3.5.1.3:</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης, $\epsilon$ για το σύμπλοκο Th(IV) – Arz(III)	78
<b>Σχήμα 3.5.1.4:</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης, $\epsilon$ για το σύμπλοκο Sm(III) – Arz(III)	79
<b>Σχήμα 3.5.2.1:</b>	Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης, $\epsilon$ για το Cu(II)	80
<b>Σχήμα 3.6.1</b>	Φωτογραφία από το πείραμα ταυτοποίησης της αναδιάλυσης των οξειδίων σιδήρου με την προσθήκη 0.01 M NaSCN σε δείγματα με pH 2 που περιείχαν ποσότητα μαγνητικού βιοεξανθρακώματος.	87

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

<b>Σχήμα 4.1.1.1:</b>	Καμπύλες τιτλοδότησης που αντιστοιχούν στα υδατικά εναιωρήματα των δειγμάτων των μη τροποποιημένων (pn), απανθρακωμένων (pnc), απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένων (pnem) και μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών.	90
<b>Σχήμα 4.1.2.1:</b>	Φάσμα FTIR που αντιστοιχεί με τις ξηρές πευκοβελόνες, pn.	92
<b>Σχήμα 4.1.2.2:</b>	Φάσματα FTIR των πευκοβελονών μετά από απανθράκωση, pnc, χημική οξείδωση, pnco και μαγνήτιση, pnem και pncom.	92

<b>Σχήμα 4.1.3.1:</b>	Φωτογραφίες SEM για τις <b>α)</b> ξηρές (pn), <b>β)</b> απανθρακωμένες (pnc) και <b>γ)</b> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες.	94
<b>Σχήμα 4.1.3.2:</b>	Φωτογραφίες SEM για τις <b>α)</b> μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και <b>β)</b> μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.	94
<b>Σχήμα 4.1.4.1</b>	Συνολικά φάσματα XPS των <b>α)</b> απανθρακωμένων και <b>β)</b> απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών πριν και μετά τη μαγνήτιση.	96
<b>Σχήμα 4.1.4.2</b>	Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των <b>α)</b> C 1s και <b>β)</b> O 1s περιοχών των απανθρακωμένων και απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών πριν και μετά τη μαγνήτιση.	96
<b>Σχήμα 4.1.4.3</b>	Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της εστιασμένης περιοχής Fe 2p για τις <b>α)</b> μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και τις <b>β)</b> μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.	97
<b>Σχήμα 4.1.5.1</b>	Μαγνητικές πευκοβελόνες βιοεξανθρακώματος που προσελκύονται με εξωτερικό μαγνήτη	98
<b>Σχήμα 4.1.5.2</b>	Περιθλασσογράμματα XRD για τις μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.	98
<b>Σχήμα 4.2.1.1.1</b>	Προσρόφηση U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco) ως συνάρτηση του pH.	100
<b>Σχήμα 4.2.1.1.2</b>	Σχετική προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom) ως συνάρτηση του pH.	102

<b>Σχήμα 4.2.1.2.1</b>	Ισόθερμος προσρόφησης <i>Langmuir</i> για το U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε pH <b>α)</b> 3 και <b>β)</b> 6.	104
<b>Σχήμα 4.2.1.2.2</b>	Περιθλασογράμματα XRD των <b>α), β)</b> ξηρών, <b>γ), δ)</b> απανθρακωμένων και <b>ε), ζ)</b> απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [U(VI)] <sub>0</sub> , σε pH 3 και 6	106
<b>Σχήμα 4.2.1.2.3</b>	Φάσματα FTIR που αντιστοιχούν στις στερεές φάσεις των <b>α), β)</b> ξηρών (pn), <b>γ), δ)</b> απανθρακωμένων (pnc) και <b>ε), ζ)</b> απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pnco) πευκοβελονών σε pH 3 και 6, μετά την προσρόφηση U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις.	107
<b>Σχήμα 4.2.1.2.4</b>	Ισόθερμος προσρόφησης <i>Langmuir</i> για το U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.	109
<b>Σχήμα 4.2.1.2.5</b>	Περιθλασογράμματα XRD των <b>α), β)</b> μαγνητικά απανθρακωμένων (pncm) και <b>γ), δ)</b> μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις [U(VI)] <sub>0</sub> , σε pH 3 και 6	111
<b>Σχήμα 4.2.1.2.6</b>	Φάσματα FTIR των <b>α), β)</b> μαγνητικά απανθρακωμένων (pncm) και <b>δ), ε)</b> μαγνητικά απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών σε pH 3 και 6, μετά την προσρόφηση U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις.	113
<b>Σχήμα 4.2.1.3.1</b>	Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) από τις <b>α), β)</b> pn, pnc και pnco και <b>γ), δ)</b> pncm και pncom σε pH 3 και 6.	114

<b>Σχήμα 4.2.1.4.1</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε ρn, ρnc και ρncο σε pH 3 και 6.	116
<b>Σχήμα 4.2.1.4.2</b>	<b>α,β)</b> Κινητικές ψευδο-πρώτης και <b>γ,δ)</b> ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική στην προσρόφηση U(VI) σε ξηρές (ρn), απανθρακωμένες (ρnc) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (ρncο) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.	117
<b>Σχήμα 4.2.1.4.3</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε ρncm και ρncom σε pH 3 και 6.	119
<b>Σχήμα 4.2.1.4.4</b>	Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH α) 3 και β) 6.	119
<b>Σχήμα 4.2.1.4.5</b>	Κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH α) 3 και β) 6.	120
<b>Σχήμα 4.2.1.5.2</b>	Ισόθερμοι Langmuir που αντιστοιχούν στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (ρncom), σε pH 3 (αριστερά) και 6 (δεξιά) και σε θερμοκρασίες 25, 40 και 50°C.	121
<b>Σχήμα 4.2.1.6.1</b>	Σχετική προσρόφηση U(VI) σε συνάρτηση της μάζας του προσροφητή, σε α) pH 3 και β) 6.	124
<b>Σχήμα 4.2.2.1.1</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Th(IV) στην προσρόφηση σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (ρncο) διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ( $d > 500$ , $200 < d < 500$ , $100 < d < 200$ , $50 < d < 100$ και $d < 50 \mu\text{m}$ ).	126
<b>Σχήμα 4.2.2.1.2</b>	Τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\text{max}}$ ) του στερεού, ρncο σε συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων ( $d$ , $\mu\text{m}$ ).	126

<b>Σχήμα 4.2.2.1.3</b>	Φάσματα FTIR απανθρακωμένου – οξειδωμένου στερεού (pncο), με διάμετρο σωματιδίων $100 < d < 200 \mu\text{m}$ , μετά την προσρόφηση θορίου σε διάφορες συγκεντρώσεις σε pH 3.	128
<b>Σχήμα 4.2.2.1.4</b>	Περιθλασογράμματα XRD απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών μετά την προσρόφηση θορίου.	129
<b>Σχήμα 4.2.2.2.1</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση του θορίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ( $d > 500$ , $200 < d < 500$ , $100 < d < 200$ , $50 < d < 100$ και $d < 50 \mu\text{m}$ ) σε pH 3.	130
<b>Σχήμα 4.2.2.2.2</b>	Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες σε pH 3 σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ( $d > 500$ , $200 < d < 500$ , $100 < d < 200$ , $50 < d < 100$ και $d < 50 \mu\text{m}$ ) σε pH 3.	130
<b>Σχήμα 4.2.2.3.1</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση θορίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) με μέγεθος πόρων $100 < d < 200 \mu\text{m}$ (pH 3, $m = 0.01 \text{ g}$ , $V = 30 \text{ mL}$ , $[\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ).	132
<b>Σχήμα 4.2.2.4.1</b>	Οι τιμές $\ln K_d$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ), σε pH 3.	133
<b>Σχήμα 4.2.3.1.1</b>	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Th(IV) στην προσρόφηση σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm) ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	135
<b>Σχήμα 4.2.3.1.2</b>	Περιθλασογράμματα XRD μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών (pncοm) μετά την προσρόφηση θορίου, σε pH 3.	136

<b>Σχήμα 4.2.3.1.4</b>	Φάσματα FTIR μαγνητικά απανθρακωμένου – οξειδωμένου στερεού (pncom), με διάμετρο σωματιδίων $100 < d < 200 \mu\text{m}$ , μετά την προσρόφηση θορίου σε διάφορες συγκεντρώσεις σε pH 3.	137
<b>Σχήμα 4.2.3.2.1</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση θορίου σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH 3.	138
<b>Σχήμα 4.2.3.2.2</b>	Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, σε pH 3	139
<b>Σχήμα 4.2.3.2.3</b>	Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, σε pH 3.	139
<b>Σχήμα 4.2.3.3.1</b>	Μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH 3.	140
<b>Σχήμα 4.2.3.4.1</b>	Οι τιμές $\ln K_d$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3.	141
<b>Σχήμα 4.2.4.1.1</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (pnco), μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (pncm) και μαγνητικά οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (pncom) από πευκοβελόνες.	143
<b>Σχήμα 4.2.4.2.1</b>	Ισόθερμοι Langmuir για την προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο (pnco) και μαγνητικά τροποποιημένο (pncm και pncom) βιοεξανθράκωμα σε pH 3.	145

- Σχήμα 4.2.4.2.3** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Sm(III) σε ***α,β***) απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), ***γ,δ***) μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και ***ε,ζ***) μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6. 147
- Σχήμα 4.2.4.2.4** Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Sm(III) σε ***α,β***) απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), ***γ,δ***) μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και ***ε,ζ***) μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6. 149
- Σχήμα 4.2.4.3.1** Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH ***α***) 3 και ***β***) 6. 150
- Σχήμα 4.2.4.4.1** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση σαμαρίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες, μαγνητικά απανθρακωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm), σε pH ***α***) 3 και ***β***) 6. 151
- Σχήμα 4.2.4.4.2** Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική για την προσρόφηση Sm(III) στις pncο, pncm και pncοm, σε pH ***α***) 3 και ***β***) 6 152
- Σχήμα 4.2.4.4.3** Μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική για την προσρόφηση Sm(III) στις pncο, pncm και pncοm, σε pH ***α***) 3 και ***β***) 6. 152
- Σχήμα 4.2.4.5.1** Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH ***α***) 3 και ***β***) 6. 154

<b>Σχήμα 4.2.4.6.1</b>	Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην προσρόφιση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH <b>α)</b> 3 και <b>β)</b> 6.	156
<b>Σχήμα 4.2.5.1.1</b>	Επίδραση του pH στην προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες ( $[Cu(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$ , $V = 30 mL$ , $m_{\text{προσρ.}} = 0.01 g$ , $T = 298 K$ ).	157
<b>Σχήμα 4.2.5.2.1</b>	Ισόθερμοι Langmuir για την προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες σε pH 3.	158
<b>Σχήμα 4.2.5.2.2</b>	Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφιση Cu(II) σε <b>α)</b> απανθρακωμένες (pnc) και <b>β)</b> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3.	160
<b>Σχήμα 4.2.5.2.3</b>	Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφιση Cu(II) σε <b>α)</b> απανθρακωμένες (pnc) και <b>β)</b> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 6.	160
<b>Σχήμα 4.2.5.2.3</b>	Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφιση Cu(II) σε <b>α)</b> απανθρακωμένες και <b>β)</b> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3.	161
<b>Σχήμα 4.2.5.2.4</b>	Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφιση Cu(II) σε <b>α)</b> απανθρακωμένες και <b>β)</b> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 6.	162
<b>Σχήμα 4.2.5.3.1</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH <b>α)</b> 3 και <b>β)</b> 6.	163



- Σχήμα 4.2.5.3.2** Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική για την προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH **α)** 3 και **β)** 6. 163
- Σχήμα 4.2.5.3.3** Μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική για την προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH **α)** 3 και **β)** 6. 164
- Σχήμα 4.2.5.4.1** Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH **α)** 3 και **β)** 6. 166
- Σχήμα 4.2.5.5.1** Επίδραση της μάζας του προσροφητή σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες σε **α)** pH 3 και **β)** 6. 167
- Σχήμα 4.2.6.1.1** Επίδραση του pH στην προσρόφιση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες ( $[Cu(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$  M,  $V = 30$  mL,  $m_{\text{προσρ.}} = 0.01$  g,  $T = 298$  K). 169
- Σχήμα 4.2.6.2.1** Ισόθερμοι Langmuir για την προσρόφιση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες σε pH **α)** 3 και **β)** 6. 170
- Σχήμα 4.2.6.2.2** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφιση Cu(II) σε μαγνητικά **α)** απανθρακωμένες (pncm) και **β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 3. 171
- Σχήμα 4.2.6.2.3** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφιση Cu(II) σε μαγνητικά **α)** απανθρακωμένες (pncm) και **β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 6. 172

<b>Σχήμα 4.2.6.2.4</b>	Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά <i>α)</i> απανθρακωμένες και <i>β)</i> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3.	173
<b>Σχήμα 4.2.6.2.5</b>	Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά <i>α)</i> απανθρακωμένες και <i>β)</i> απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 6.	174
<b>Σχήμα 4.2.6.3.1</b>	Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH <i>α)</i> 3 και <i>β)</i> 6.	176
<b>Σχήμα 4.2.6.3.2</b>	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική για την προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH <i>α)</i> 3 και <i>β)</i> 6.	176
<b>Σχήμα 4.2.6.3.2</b>	Μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική για την προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH <i>α)</i> 3 και <i>β)</i> 6.	177
<b>Σχήμα 4.2.6.4.1</b>	Επίδραση της μάζας του προσροφητή σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες σε <i>α)</i> pH 3 και <i>β)</i> 6.	178
<b>Σχήμα 4.3.1</b>	Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του U(VI) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M HCl.	179
<b>Σχήμα 4.3.2</b>	Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του U(VI) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	180

<b>Σχήμα 4.3.3</b>	Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του U(VI) από τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	180
<b>Σχήμα 4.3.4</b>	Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M HCl.	183
<b>Σχήμα 4.3.5</b>	Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	183
<b>Σχήμα 4.3.6</b>	Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III) από τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	184
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>		187
<b>Σχήμα 5.1:</b>	Μέγιστες τιμές προσροφητικών ικανοτήτων ( $q_{\max}$ ) πευκοβελόνων πριν και μετά από απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση για το U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II).	188

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

<b>Πίνακας 2.1.1.1</b>	Τιμές pH και μέγιστης προσροφητικής ικανότητας, $q_{max}$ των διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών για τα (ραδιο)τοξικά μεταλλοϊόντα: U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II).	6
<b>Πίνακας 2.1.4.1</b>	Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφιση ιόντων ουρανυλίου.	41
<b>Πίνακας 2.1.4.2</b>	Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφιση ιόντων θορίου.	45
<b>Πίνακας 2.1.4.3</b>	Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφιση ιόντων σαμαρίου.	47
<b>Πίνακας 2.1.4.4</b>	Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφιση ιόντων χαλκού.	49
<b>Πίνακας 2.1.5.1</b>	Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ και $\Delta S^\circ$ που αντιστοιχούν στην προσρόφιση U(VI) σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από σιδηρίτη και φλοιό ρυζιού (Li et al., 2019)	52
<b>Πίνακας 2.1.5.2</b>	Τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων για την προσρόφιση U(VI) και Th(IV) σε GO-PDA (Li et al., 2018).	53

<b>Πίνακας 2.1.5.3</b>	Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ και $\Delta S^\circ$ που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικές νανοϊνες άνθρακα (Ahmad et al., 2020)	54
<b>Πίνακας 2.2.1</b>	Τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας, $q_{\max}$ , με τις αντίστοιχες τιμές pH, μοντέλα ισοθερμου και κινητικά μοντέλα για την προσρόφηση διαφόρων μεταλλοϊόντων σε προσροφητικά υλικά με βάση τις πευκοβελόνες.	62
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		75
<b>Πίνακας 3.5.3.1</b>	Τιμές pH διαλυμάτων με τα πέντε προσροφητικά υλικά ξεχωριστά, πριν τη ρύθμιση τους με οξύ ή/και βάση σε συγκέντρωση διαλύματος, $[M^{n+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M.	82
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>		103
<b>Πίνακας 4.2.1.2.1</b>	Τιμές $q_{\max}$ υπολογισμένες με προσομείωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 για τα pn, pnc και pnco.	105
<b>Πίνακας 4.2.1.2.2</b>	Τιμές $q_{\max}$ υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 και 6 για τα pncm και pncom.	110
<b>Πίνακα 4.2.1.4.1</b>	Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.	118
<b>Πίνακα 4.2.1.4.2</b>	Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων U(VI) σε μαγνητικά	120

	απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.	
<b>Πίνακας 4.2.1.5.1</b>	Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια του ουρανίου σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc), απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.	122
<b>Πίνακας 4.2.1.5.2</b>	Τιμές $q_{\max}$ από την προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH 3 και 6, σε θερμοκρασίες 25, 40 και 50°C.	123
<b>Πίνακας 4.2.2.1.1</b>	Τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\max}$ ) του στερεού, pnco σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ( $d > 500$ , $200 < d < 500$ , $100 < d < 200$ , $50 < d < 100$ και $d < 50$ $\mu\text{m}$ ).	127
<b>Πίνακα 4.2.2.2.1</b>	Σταθερές μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες στα διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων, σε pH 3.	131
<b>Πίνακας 4.2.2.4.1</b>	Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια του θορίου σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες ( $100 < d < 200$ $\mu\text{m}$ ), σε pH 3	134
<b>Πίνακας 4.2.3.2.1</b>	Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες σε pH 3.	140
<b>Πίνακας 4.2.3.4.1</b>	Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια του θορίου σε	142

	μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncm) πευκοβελόνες, σε pH 3.	
<b>Πίνακας 4.2.4.2.1</b>	Τιμές $q_{\max}$ υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 και 6 για τα pncm και pncm.	146
<b>Πίνακας 4.2.4.4.1</b>	Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm), σε pH 3 και 6.	153
<b>Πίνακας 4.2.4.5.1</b>	Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων σαμαρίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncm) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	155
<b>Πίνακας 4.2.5.2.1</b>	Τιμές $q_{\max}$ υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 για τα pnc και pncο.	159
<b>Πίνακας 4.2.5.3.1</b>	Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH 3 και 6.	165
<b>Πίνακας 4.2.5.4.1</b>	Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ και $\Delta G^\circ$ ) στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	167
<b>Πίνακας 4.2.6.2.1</b>	Τιμές $q_{\max}$ υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 για τις μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncm) πευκοβελόνες.	170

<b>Πίνακας 4.2.6.3.1</b>	Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	177
<b>Πίνακας 4.3.1</b>	Τιμές πειραματικών δεδομένων από τη μελέτη τεσσάρων κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης U(VI) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, με 10 mL 0.1 M HCl ή/και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	181
<b>Πίνακας 4.3.2</b>	Τιμές πειραματικών δεδομένων από τη μελέτη τεσσάρων κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης Sm(III) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, με 10 mL 0.1 M HCl ή/και Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .	185
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	187
<b>Πίνακας 5.1</b>	Ανακεφαλαίωση των βέλτιστων τιμών pH στην προσρόφηση των μεταλλοϊόντων ξεχωριστά για τα τέσσερα υπό μελέτη προσροφητικά.	188
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	213
<b>Πίνακας 8.1.1</b>	Τα ισόθερμα και κινητικά μοντέλα προσρόφησης και οι εξισώσεις για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων.	213
<b>Πίνακας 8.2.1:</b>	Πρωτογενή δεδομένα ενδεικτικής καμπύλης βαθμονόμησης πεχαμέτρου.	215



<b>Πίνακας 8.2.2:</b>	Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου U(VI)-Arsenazo(III).	215
<b>Πίνακας 8.2.3:</b>	Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Th(IV)-Arsenazo(III).	216
<b>Πίνακας 8.2.4:</b>	Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Sm(III)-Arsenazo(III).	216
<b>Πίνακας 8.2.5:</b>	Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου του χαλκού για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης.	217
<b>Πίνακας 8.3.1:</b>	Πρωτογενή δεδομένα καμπύλων τιτλοδότησης που αντιστοιχούν σε δείγματα των μη τροποποιημένων (pn), απανθρακωμένων (pnc), απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένων (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών.	218
<b>Πίνακας 8.3.2:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση.	222
<b>Πίνακας 8.3.3:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες.	222
<b>Πίνακας 8.3.4:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pnco), σε pH 3.	223
<b>Πίνακας 8.3.5:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε σε	223

	πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 6.	
<b>Πίνακας 8.3.6:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncοm), σε pH 3 και 6.	224
<b>Πίνακας 8.3.7:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.	224
<b>Πίνακας 8.3.8:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncοm), σε pH 3 και 6.	225
<b>Πίνακας 8.3.9:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.	225
<b>Πίνακας 8.3.10:</b>	Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.	226
<b>Πίνακας 8.3.11:</b>	Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.	227
<b>Πίνακας 8.3.12:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncοm), σε pH 3 και 6.	228

<b>Πίνακας 8.3.13:</b>	Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.	229
<b>Πίνακας 8.3.14:</b>	Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.	230
<b>Πίνακας 8.3.15:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pnco), σε pH 3 και 6.	231
<b>Πίνακας 8.3.16:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.	231
<b>Πίνακας 8.3.17:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε θερμοκρασίες 25, 40 και 50°C, σε pH 3 και 6.	232
<b>Πίνακας 8.3.18:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pnco), σε pH 3 και 6.	233
<b>Πίνακας 8.3.19:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.	233

<b>Πίνακας 8.3.20:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ( $d > 500$ , $200 < d < 500$ , $100 < d < 200$ , $50 < d < 100$ και $d < 50 \mu\text{m}$ , σε pH 3.	234
<b>Πίνακας 8.3.21:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων.	235
<b>Πίνακας 8.3.22:</b>	Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Th(IV) σε απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων.	236
<b>Πίνακας 8.3.23:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	237
<b>Πίνακας 8.3.24:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	237
<b>Πίνακας 8.3.25:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	238
<b>Πίνακας 8.3.26:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής, κινητικής κατά Lagergren και ψευδο- δευτέρας τάξεως κινητικής στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncοm), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	238

<b>Πίνακας 8.3.27:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	239
<b>Πίνακας 8.3.28:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).	239
<b>Πίνακας 8.3.29:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.	240
<b>Πίνακας 8.3.30:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες–οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3.	240
<b>Πίνακας 8.3.31:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες–οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 6.	241
<b>Πίνακας 8.3.32:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	241
<b>Πίνακας 8.3.33:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm)	242

	και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	
<b>Πίνακας 8.3.34:</b>	Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnc), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	243
<b>Πίνακας 8.3.35:</b>	Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnc), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	244
<b>Πίνακας 8.3.36:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnc), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	245
<b>Πίνακας 8.3.37:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnc), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	245
<b>Πίνακας 8.3.38:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pnc) πευκοβελόνες.	246
<b>Πίνακας 8.3.39:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pnc) πευκοβελόνες, σε pH 3.	246

<b>Πίνακας 8.3.40:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	247
<b>Πίνακας 8.3.41:</b>	Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	248
<b>Πίνακας 8.3.42:</b>	Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	249
<b>Πίνακας 8.3.43:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	250
<b>Πίνακας 8.3.44:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	250
<b>Πίνακας 8.3.45:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες.	251
<b>Πίνακας 8.3.46:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 3.	251
<b>Πίνακας 8.3.47:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά	252

	απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 6.	
<b>Πίνακας 8.3.48:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	252
<b>Πίνακας 8.3.49:</b>	Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	253
<b>Πίνακας 8.3.50:</b>	Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	254
<b>Πίνακας 8.3.51:</b>	Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.	255



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

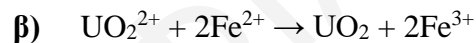
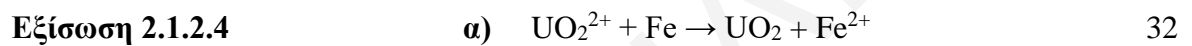
Σελ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Εξίσωση 2.1.2.1  $q_e = K_d \cdot C_e \rightarrow K_d = \frac{q_e}{C_e}$  26

Εξίσωση 2.1.2.2  $\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \rightarrow q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$  27

Εξίσωση 2.1.2.3  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \eta \quad q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$  28



Εξίσωση 2.1.4.1  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$  40

Εξίσωση 2.1.4.2  $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e}$  41

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ

Εξίσωση 3.3.2  $D_P = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta}$  72

Εξίσωση 3.5.1 %rel. ads. =  $100 \cdot \frac{C_o - C_{eq.}}{C_o}$  75

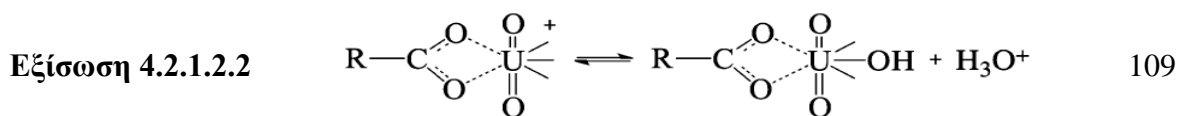
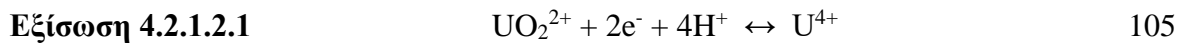
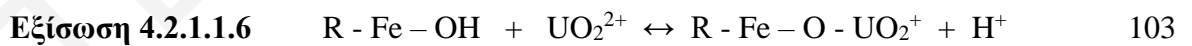
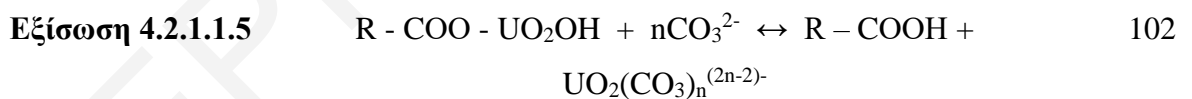
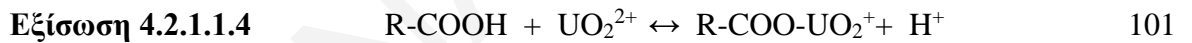
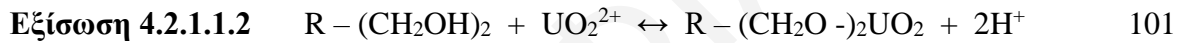
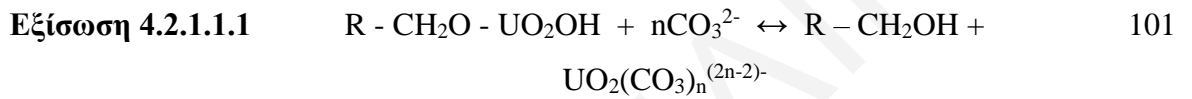
Εξίσωση 3.5.1.1  $A = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot d$  76

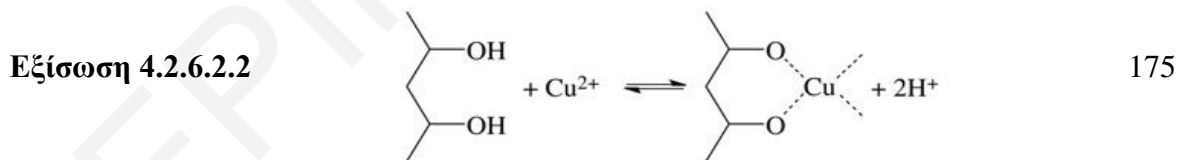
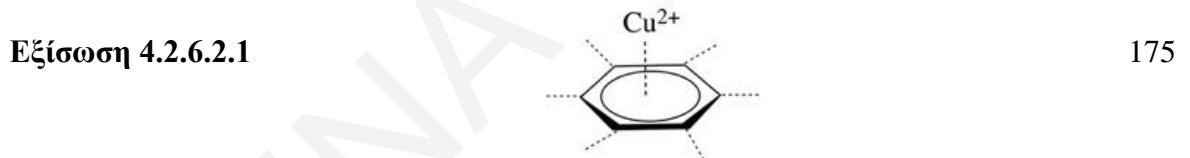
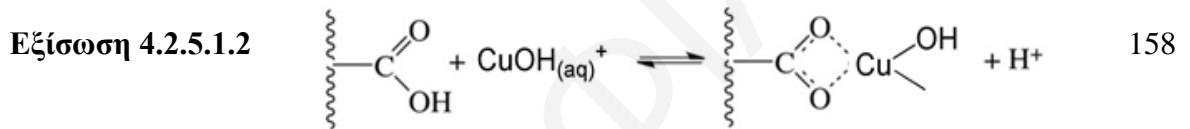
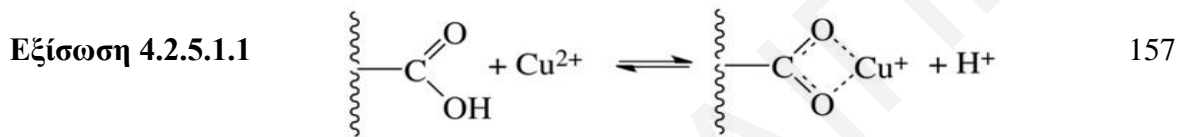
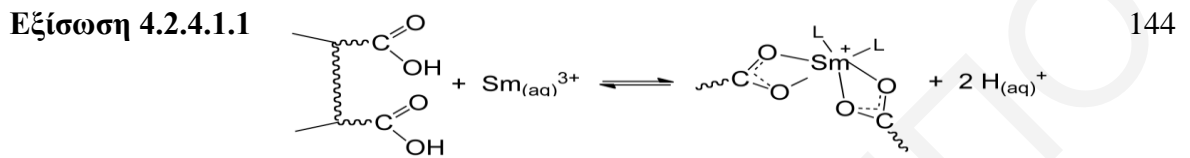
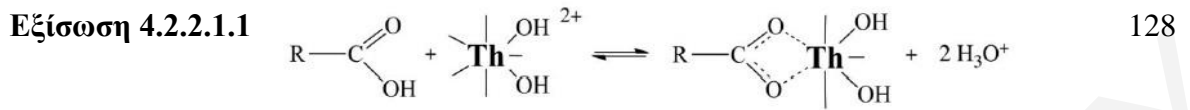
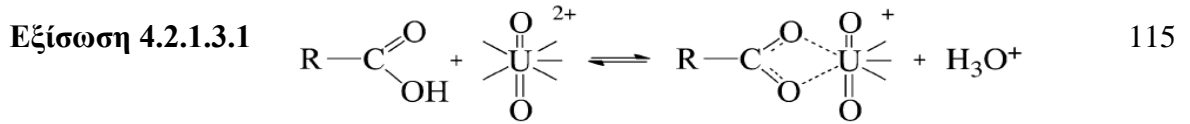
Εξίσωση 3.5.2.1  $C_{\text{ads}} = C_0 - C_{\text{eq}}$  79

Εξίσωση 3.5.2.2  $E = 244.62 - 26.352 \cdot \log[\text{Cu(II)}]$  80

Εξίσωση 3.6.1  $\text{Desorption \%} = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{des}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{ads}}} \cdot 100$  88

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ** 89





ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 213

Εξίσωση 8.1.1:  $q = \frac{\%rel. ads \cdot C_o \cdot V}{100 \cdot m}$  214

Εξίσωση 8.2.1:                      α)      $E = E^\circ - \frac{0.059}{2} \cdot \log[\text{Cu(II)}]$                       215

   β)      $E = \text{intercept} - \text{slope} \cdot \log[\text{Cu(II)}]$

Εξίσωση 8.4:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$
 255

**ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ**

AB	Activated Biochar
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
EDTA	Ethylenediaminetetra acetic Acid
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
h	Hours
I	Ionic Strenght
LCA	Luffa Carbon Activated
LCA-Sal	Luffa Carbon Activated-Salophen
m	Mass
M <sup>n+</sup>	Μεταλλοϊόν
MB	Magnetized Biochar
NZVI	Nano-zerovalent iron = Σίδηρος μηδενικού σθένους
p	Pressure (Πίεση)

pn	Pine Needles
pnc	Carbonized Pine Needles
pnco	Oxidized Pine Needles – derived Carbons
pncm	Magnetized Pine Needles – derived Carbons
pncom	Magnetized – Carbonized – Oxidized Pine needles
$q_{\max}$	Μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg/g)
SEM	Scanning Electron Microscopy
t	Time
UV-Vis	UltraViolet-Visible
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Το καθαρό νερό στις μέρες μας θεωρείται βασικό και σπάνιο αγαθό σε όλες τις χώρες του κόσμου. Η ταχεία ανάπτυξη του αστικού πληθυσμού, η απρογραμματίστη αστικοποίηση, η εκβιομηχανοποίηση και η ανεξέλεγκτη εκμετάλλευση των φυσικών υδάτινων πόρων αποτελούν μερικούς από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν αρνητικά την ποιότητα του νερού (De Gisi et al., 2016). Επιπρόσθετα, μεγάλο πρόβλημα θεωρείται και η εξάντληση των μη ανανεώσιμων φυσικών πόρων (π.χ. μέταλλα όπως U, Th, Sm, Ra, Ni, Cu, Pb, Fe κ.ά.) η οποία προκαλεί οικολογική κρίση που καθιστά αναγκαία την αλλαγή της στρατηγικής για την διαχείριση της (Khalil et al. 2012; Υπουργείο Περιβάλλοντος & Υγείας, 2018).

Οι υδάτινες πηγές ρυπαίνονται καθημερινά με διάφορους τοξικούς ρύπους, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται το οικοσύστημα και ταυτόχρονα η ανθρώπινη υγεία (Bulgariu et al., 2019). Ως εκ τούτου, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, που αποτελεί παγκοσμίως ένα σοβαρό πρόβλημα. Τα βιομηχανικά απόβλητα μπορούν να περιέχουν διάφορους τοξικούς ρύπους, όπως βαρέα μέταλλα, χρωστικές ουσίες, λιπάσματα, παρασιτοκτόνα, ραδιονουκλίδια κτλ. Τα ραδιονουκλίδια (π.χ. U(VI), Th(IV) κ.ά) είναι μια σημαντική κατηγορία ρύπων η οποία μπορεί να προέρχεται από διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως: δοκιμές όπλων, εκλύσεις τυχαίων ραδιονουκλιδίων, κύκλος πυρηνικού καυσίμου κτλ (Environmental Protection Agency, 2013; Montana et al., 2013). Εξαιτίας της (ραδιο)τοξικότητας τους τα ραδιονουκλίδια ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις, μπορούν να προκαλέσουν μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα (Philippou and Pashalidis, 2017). Για το λόγο αυτό, αλλά και ταυτόχρονα λόγω της έλλειψης επαρκούς ποσότητας ραδιονουκλιδίων για βιομηχανικούς αλλά και ιατρικούς σκοπούς (Fisher and Fahey, 2017; Wadas et al., 2014), είναι αναγκαίο να καθοριστούν αξιόπιστοι και αποτελεσματικοί τρόποι για την κατάλληλη επεξεργασία των ρυπασμένων υδάτων πριν από την απόρριψή τους στο περιβάλλον για σκοπούς απομάκρυνσης αλλά και ανάκτησης τους (Bleise et al., 2003; Philippou and Pashalidis, 2017).

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές και μέθοδοι απομάκρυνσης και ανάκτησης (ραδιο)τοξικών μετάλλων από τα υδατικά συστήματα. Μερικές από αυτές είναι η ιονανταλλαγή (Rosenberg et al., 2016), η κατακρήμνιση (Aly and Hamza, 2013), ο διαχωρισμός με μεμβράνη (Katsoyiannis and Zouboulis, 2013; Shen et al. 2009; Bodalo et al. 2009), η εκχύλιση με

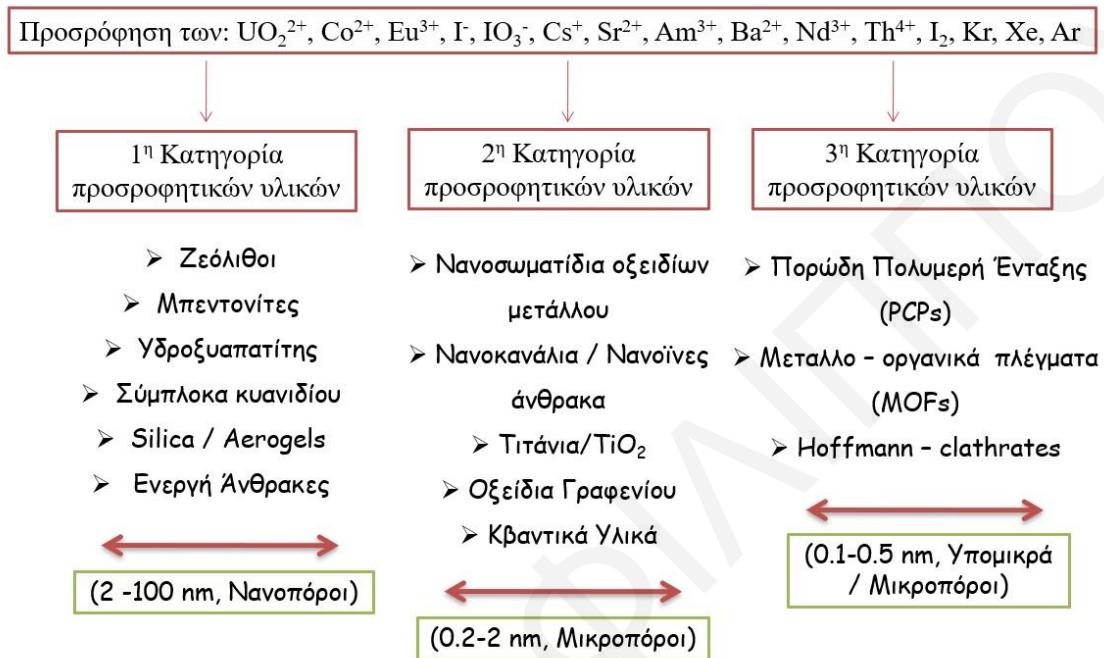
διαλύτη (Kiegiel et al., 2017; Burghoff et al. 2009; Yu et al. 2009), η επίπλευση (Aly and Hamza, 2013), η αντίστροφη όσμωση (Shen and Schafer, 2014), η υπερδιήθηση (Kryvoruchko et al., 2004), η νανοδιήθηση (Shen and Schafer, 2014), η εκχύλιση χρωματογραφίας (Aly and Hamza, 2013) και η προσρόφηση (Kausar and Bhatti, 2013; Liu et al., 2010). Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η προσρόφηση θεωρείται η πιο διαδεδομένη σήμερα εξαιτίας της εύκολης λειτουργίας της, του χαμηλού κόστους και της υψηλής αποδοτικότητας της (Gao et al., 2014; Kausar and Bhatti, 2013). Η προσρόφηση περιλαμβάνει τη στερεά φάση (τον προσροφητή) και την υγρή φάση (τον διαλύτη), η οποία περιέχει το διαλυμένο είδος (μεταλλοϊόν) που πρόκειται να προσροφηθεί. Χωρίζεται σε δυο κατηγορίες, στις οποίες πραγματοποιείται με διαφορετικούς μηχανισμούς, τη φυσική (δυνάμεις Van der Waals) και τη χημική προσρόφηση (συμπλοκοποίηση – εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας σύμπλοκα). Εξαιτίας της μεγάλης χημικής συγγένειας του προσροφητή με το μεταλλοϊόν, το τελευταίο δεσμεύεται πάνω στον προσροφητή μέσω αυτών των μηχανισμών (Bhalara et al., 2014).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν παραχθεί και μελετηθεί πολλά και διάφορα είδη προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση των (ραδιο)τοξικών μετάλλων από τα υδατικά συστήματα, όπως διάφοροι μύκητες (Das et al., 2012), άλγες (Lee et al., 2014), βακτήρια (Das et al., 2012), βιομάζες από φυτά (Mahmoud, 2013; Das et al., 2012; Ren et al., 2010), αργιλώδη πετρώματα (Hartmann et al., 2008) και ορυκτά (Bachmaf and Merkel, 2011), ενεργοί άνθρακες (Mishra et al., 2015; Bhalara et al., 2014), νανοκανάλια/νανοϊνες άνθρακα (Bhalara et al., 2014), βιοάνθρακες (Jin et al., 2018; Liatsou et al., 2017a,b; Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Zhang et al., 2013), νανοστιβάδες (Wang et al., 2019), μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) (Panagiotou et al., 2019; Liu et al., 2016; Feng et al., 2013) κ.ά (Σχήμα 1.1).

Σημαντικά προσροφητικά είναι τα υλικά με βάση τον άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων του ενεργού άνθρακα (Bhalara et al., 2014) και των ινών άνθρακα (Caccin et al., 2013; Prodromou and Pashalidis, 2013; Konstantinou and Pashalidis, 2007), που είναι ελκυστικά λόγω της υψηλής θερμικής και χημικής τους σταθερότητας, της μεγάλης επιφάνειας τους και της αξιοσημείωτης συγγένειας τους με μεταλλοϊόντα (Liatsou et al., 2017b; Hadjittofi et al., 2015). Ο ενεργός άνθρακας είναι αναμφίβολα ο πιο διαδεδομένος προσροφητής, αλλά η χρήση του είναι περιορισμένη λόγω του σχετικά υψηλού κόστους του (Güzel et al., 2017). Ωστόσο, η χρήση παραπροϊόντων γεωργικής βιομάζας (π.χ. πευκοβελόνες, λούφες, κέλυφοι, κτλ) για την παρασκευή βιοανθράκων μπορεί να αποτελέσει μια φθηνή και αποτελεσματική



λύση στη διαχείριση υγρών αποβλήτων. Αυτό συμφωνεί με τη στροφή που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια στην πράσινη χημεία και στο στόχο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, που είναι η κυκλική οικονομία.



**Σχήμα 1.1:** Ταξινόμηση των προσροφητικών υλικών σε τρεις κατηγορίες με βάση τα δομικά τους χαρακτηριστικά, σύμφωνα με μελέτη που έγινε (Vellingiri et al., 2018).

Οι βιοάνθρακες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως εξαιρετικοί προσροφητές για ανόργανους και οργανικούς ρύπους, λόγω των μεγάλων ειδικών επιφανειών τους που τους επιτρέπουν να έχουν υψηλή συγγένεια προσρόφησης για διάφορους ρύπους (Jang and Kan, 2019; Mahmoud et al., 2016). Η μεγάλη ικανότητα προσρόφησης των βιοανθράκων συνδέεται, κυρίως με τις διάφορες λειτουργικές τους ομάδες, όπως  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  και  $-\text{OH}$ , με τις οποίες μπορούν να αλληλεπιδράσουν και να δεσμευτούν πολλά μεταλλοϊόντα (Wang et al., 2018). Επιπρόσθετα, τα μεταλλοϊόντα που είναι θετικά φορτισμένα, μπορούν να δεσμευτούν με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ή να προσροφηθούν φυσικά στην επιφάνεια των βιοανθράκων ή να διαπεράσουν μέσα στους πόρους του υλικού (Lee et al., 2019; Gao et al., 2019). Επιπλέον, προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η ικανότητα προσρόφησης και η επιλεκτικότητα των βιοανθράκων, έχουν προταθεί διάφορες επεξεργασίες όπως: ενεργοποίηση με ατμό (Moreira et al., 2017), υδροθερμική απανθράκωση (Moreira et al., 2017; Liu et al., 2013; Zhang et al., 2013), οξείδωση με υπεροξείδιο του υδρογόνου,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Huff and Lee, 2016; Zuo et al., 2016), με νιτρικό οξύ,  $\text{HNO}_3$  (Liatsou et al., 2017a,b; Guzel

et al., 2017; ShamsiJazeyi and Kaghazchi, 2010), υπερθειικό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  και θειικό οξύ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Guzel et al., 2017; Pradhan and Sandle, 1999) και χημική τροποποίηση με υδροξείδιο του νατρίου,  $\text{NaOH}$  (Acemioğlu, 2019). Επιπρόσθετα, μια άλλη σημαντική μέθοδος προκατεργασίας είναι και η μετατροπή των βιοανθράκων σε μαγνητικά υλικά (μαγνήτιση), με τη χημική τροποποίηση τους με τη χρήση αλάτων σιδήρου και την κατακρήμνιση οξειδίων του σιδήρου πάνω στην επιφάνεια τους (Tan et al., 2016; Oliviera et al., 2002). Το πλεονέκτημα αυτής της επεξεργασίας είναι ότι το βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα να διαχωρίζεται από το διάλυμα μετά από την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Chen et al., 2011a). Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσής τους από το διάλυμα θα μπορούσε να βελτιωθεί με τον επιπρόσθετο εμποτισμό οξειδίων σιδήρου στον προσροφητή (Tan et al., 2016).

Ως εκ τούτου, κύριο **στόχο** της παρούσας Δ.Δ. αποτελεί η μελέτη της προσρόφησης U(VI) και άλλων (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων όπως θορίου, Th(IV), σαμαρίου, Sm(III) και χαλκού, Cu(II) με τη χρήση πευκοβελονών (από είδος κυπριακού πεύκου, *Pinus Brutia Pegeia*) ως προσροφητικά υλικά πριν και μετά από χημική τροποποίηση τους, δηλαδή απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση (π.χ. μη τροποποιημένες (**pn**), απανθρακωμένες (**pnco**), οξειδωμένες απανθρακωμένες (**pnco**), μαγνητικά απανθρακωμένες (**pncom**) και μαγνητικά οξειδωμένες απανθρακωμένες (**pncom**) πευκοβελόνες). Συγκεκριμένα, έχουν διερευνηθεί συστηματικά η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως το pH, η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, η ιοντική ισχύς, ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία και η μάζα του προσροφητή, μέσω πειραμάτων τύπου batch. Τα προσροφητικά υλικά έχουν εκτενώς χαρακτηριστεί με φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και μικροσκοπικές αναλύσεις, (οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, FTIR, XRD, SEM/EDX και XPS) για την προσδιορισμό των οξεοβασικών ιδιοτήτων τους, ταυτοποίηση των επιφανειακών ειδών, τον χαρακτηρισμό των σχηματιζόμενων στερεών φάσεων, των επιφανειακών ιδιοτήτων και της χημικής σύστασης και οξειδωτικής κατάστασης των στοιχείων των προσροφητικών υλικών, αντίστοιχα. Ακόμη, για τη μελέτη επαναχρησιμοποίησης του καλύτερου υλικού έχουν διεξαχθεί πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης. Πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή των τεσσάρων (ραδιο)τοξικών μετάλλων (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)) έγινε με σκοπό να μελετηθεί η χημική συμπεριφορά (κατά Lewis) σκληρών μεταλλοϊόντων σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Τα εν λόγω μέταλλα και τα ομόλογα τους παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον και υπάρχει η δυνατότητα μελέτης τους στο εργαστήριο μας.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

Στο παρόν κεφάλαιο, γίνεται μια εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά επιστημονικές μελέτες οι οποίες ασχολούνται με την προσρόφηση των τεσσάρων υπό μελέτη (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων, δηλαδή του ουρανίου U(VI), θορίου Th(IV), σαμαρίου Sm(III) και χαλκού Cu(II). Σύμφωνα με αυτές, φαίνεται ότι η προσρόφηση τους, πάνω σε διάφορα είδη προσροφητικών στερεών, επηρεάζεται αρκετά από ένα σύνολο φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH, την αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος,  $[M^{n+}]_0$ , την ιοντική ισχύ, I, το χρόνο επαφής μετάλλου – προσροφητή, t, τη θερμοκρασία, T και τη μάζα του προσροφητικού υλικού, m. Στα ακόλουθα υποκεφάλαια γίνεται αναφορά ξεχωριστά σε καθεμία φυσικοχημική παράμετρο και στην επίδραση της στην προσρόφηση των μεταλλοϊόντων. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε συγκεκριμένες μελέτες, οι οποίες ασχολούνται με τις πευκοβελόνες ως προσροφητικά υλικά, που είναι και τα υπό μελέτη στερεά που χρησιμοποιούνται σαν προσροφητές στην παρούσα Δ.Δ.

**2.1. Επίδραση φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)****2.1.1. Επίδραση του pH**

Η προσρόφηση των διαφόρων μεταλλοϊόντων σχετίζεται τόσο με την κατανομή των ειδών τους στο διάλυμα όσο και τις ενεργές ομάδες και τα φορτία στην επιφάνεια του προσροφητή και ως εκ τούτου με το pH του διαλύματος. Το pH είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους επειδή παίζει καθοριστικό ρόλο σχετικά με τη χημεία τους στο διάλυμα και το επιφανειακό φορτίο των προσροφητών (Srinivasu and Sundarajan, 2017; Atkins and De Paula, 2010; Bagherifam et al., 2010; Lefèvre et al., 2008). Στον Πίνακα 2.1.1.1 συνοψίζονται οι βέλτιστες τιμές pH που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία για την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II) σε τροποποιημένες και μη βιομάζες, αλλά και σε άλλα ανθρακούχα στερεά μαζί με τις αντίστοιχες τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας,  $q_{max}$ .

**Πίνακας 2.1.1.1:** Τιμές pH και μέγιστης προσροφητικής ικανότητας,  $q_{\max}$  των διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών για τα (ραδιο)τοξικά μεταλλοϊόντα: U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II).

Μεταλλοϊόν	Προσροφητικό Υλικό	pH	$q_{\max}$		Βιβλιογραφία
			(mg/g)	(mol/kg)	
<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>					
U(VI)	Μη τροποποιημένα/SDS-Φύλλα Bamboο	6.0	18.9-26.7	0.079-0.112	Ren et al., 2010
	Πριονίδια πεύκου με φωσφορικές ομάδες	5.0	74.1	0.31	Zhou et al., 2015
	Πριονίδια πεύκου με κιτρικό οξύ	6.5	71.6	0.30	Zhou et al., 2012
	Φλούδα πορτοκαλιού	4.0	15.9	0.067	Mahmoud, 2013
	Ίνες κάκτου επικαλυμμένες με MnO <sub>2</sub>	4.5	110.0	0.46	Prodromou and Pashalidis, 2013
	Σκόνη από ξύλο πεύκου (PW) και άχυρο σίτου (WS)	8-7	6.7-3.3	0.028-0.014	Bagherifam et al., 2010
	Κλαδιά δέντρου είδους <i>Salvadora Persica</i>	-	24.8	0.10	Nazal et al., 2019
	<i>Elodea nuttallii</i>	-	3.0	0.013	Yang et al., 2019
	Άχυρο ηλιοτροπίου	5	251.52	1.1	Ai et al., 2013
	<b>ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
	Βιοξανθράκωμα από φρούτο <i>Liquidambar styraciflua</i>	4.0	143.2	0.60	Mahmoud et al., 2019
	Βιοξανθράκωμα από στάχνα καλαμποκιού	5.0	100.0	0.42	Li et al., 2019b
	Βιοξανθράκωμα από φοινικόδεντρο <i>Macauba (Acronomiaaculeate)</i>	3.0	400.0	1.68	Guilhen et al., 2019
	Βιοξανθράκωμα από Bamboο ( <i>Acidosasa longiligula</i> )	4.0	32.3	0.14	Hu et al., 2018a
	Βιοξανθράκωμα από ξύλο ευκαλύπτου	5.5	27.2	0.11	Mishra et al., 2017
	Βιοξανθράκωμα από κόκκο ρυζιού	6.0	6.7	0.028	Dong et al., 2017

Βιοάνθρακες από στάχυ καλαμποκιού και λάσπη λυμάτων	6.0	163.2-96.7	0.69-0.40	Dai et al., 2020
HTC-Βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες	6.0	62.7	0.26	Zhang et al., 2013
HTC-Βιοεξανθράκωμα από χορτάρι <i>switchgrass</i>	3.9	2.1	$8.82 \cdot 10^{-3}$	Kumar et al., 2011
<b>ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από κοτσάνι κολοκύθας (p-PVB-ΡΑΑ)	5.0	207.0	0.87	Yi et al., 2019
Οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από άχυρο σίτου και κοπριά αγελάδων	4.5	355.6 – 73.3	1.49-0.31	Jin et al., 2018
HTC-COOH-Βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες	6.0	205.8	0.86	Liu et al., 2013
AB-MnO <sub>2</sub> από ρίζα <i>Ficus microcarpa</i>	4.0	27.9	0.12	Li et al., 2019c
MnO <sub>2</sub> -Οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από σπόγγο <i>Luffa Cylindrica</i>	3.0	904.0	3.80	Ioannou et al., 2019
Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα (LCA-Sal) από σπόγγο <i>Luffa Cylindrica</i>	5.5	833.0	3.50	Liatsou et al., 2018
AB – από σπόγγο <i>Luffa Cylindrica</i>	3.0	92.0	0.39	Liatsou et al., 2017b
Ίνες ενεργού άνθρακα τροποποιημένες με Salophen	6.0	142.8	0.60	Mishra et al., 2015
Οξειδωμένος βιοεξανθράκωμα από κόκκο ρυζιού	5.5	100.0	0.42	Yakout, 2016
Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από moso μπαμπού με πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI)	<6.0	185.6 – 212.7	0.78 – 0.89	Wang et al., 2020
AB – από το φυτό <i>Opuntia Ficus Indica</i>	3.0	214.0	0.90	Hatzitofi and Pashalidis, 2015
AB – από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα	4.0	51.8	0.22	Yi et al., 2014

AB – από πριονίδια πευκόξυλου	5.0	74.1	0.31	Zhou et al., 2015
AB – από φύλλα bamboo	4.5	26.7	0.11	Ren et al., 2010
AB – από άχυρο ηλίανθου	5.0	251.5	1.06	Ai et al., 2013
<b>ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>				
MB από Σιδηρίτη και φλοιό ρυζιού	4.0	52.6	0.221	Li et al., 2019a
MB από κίτρινο πεύκο με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (NZVI)	4.0	203.9	0.857	Lv et al., 2019
MB με οξείδια σιδήρου από το μύκητα <i>Paecilomyces</i> <i>catenulannulatus</i>	4.0	74.6	0.314	Li et al., 2018a
MB από φλοιό ρυζιού	7.0	53.2	0.223	Wang et al., 2018
MB από Ζαχαροκάλαμο <i>bagasse</i>	5.0	17.2	0.072	Yamamura et al., 2011
Μαγνητικά οξείδια γραφενίου	6.0	95.2	0.40	Tan et al., 2015
Νανοσωματίδια μαγνητίτη	7.0	5.0	0.021	Das et al., 2010
Νανοσωματίδια Μαγνητίτη - Fe(II) σε βιομάζα υδροφύτου	3.0	54.4	0.228	Hu et al., 2018b
<b>ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>				
Νανοστοιβάδες οξειδίου του γραφενίου	4.0	299.0	1.26	Li et al., 2012
Οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	5.5	718.0	3.02	Li et al., 2018b
Σύνθετη υδρογέλη οξειδίου του γραφενίου/αμιδοξίμης	6.0	398.4	1.67	Wang et al., 2016
Τρισδιάστατο στρώμα υβριδικού διπλού υδροξειδίου/γραφενίου	4.0	277.8	1.17	Tan et al., 2015
Σύνθετο οξείδιο γραφενίου – ενεργού άνθρακα (felt composite)	5.5	298.0	1.25	Chen et al., 2013

Th(IV)	Νανοςωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	5.0	39.5	0.17	Fasfous et al., 2012	
	Οξειδία γραφενίου (nanosheets)	5.0	97.5	0.41	Zhao et al., 2012	
	Οξειδωμένος πορώδης άνθρακας	4.5	397.0	1.7	Zhao et al., 2017	
	Σύνθετη αερογέλη οξειδίου του γραφενίου	-	513.4	2.2	Chen et al., 2019	
	<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>					
	CaCl <sub>2</sub> -Τροποποιημένη βιομάζα <i>Giant Kelp</i>	3.5	135.0	0.58	Zhou et al., 2016	
	Άλγη <i>Cystoseiraindica</i>	3.5	195.7	0.84	Riazi et al., 2014	
	Κλαδιά δέντρου είδους <i>Salvadora Persica</i>	-	21.2	0.090	Nazal et al., 2019	
	Φύλλα γκίνγκο (Ginkgo)	4.0	53.5	0.23	Huang et al., 2018	
	Ανεργά κύτταρα του <i>Rhizopusarrhizus</i>	4.0	170.0	0.73	Tsezos and Volesky, 1982	
	<i>Micrococcusluteus</i> Bacteria	6.5	77.0	0.33	Nakajima and Tsuruta, 2004	
	Βιομάζα από λιμνοειδή (duckweed) τροποποιημένη με NaOH	3.0	96.3	0.41	Chen et al., 2019	
	<b>ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>					
	Βιοξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού	3.0	0.0002	$8.6 \cdot 10^{-7}$	Dong et al., 2018	
	OB – από φλοιό ρυζιού	4.0	20.0	0.086	Salem and Yakoot, 2016	
	AB – από πυρηνόξυλο	4.0	20.2	0.087	Kutahyali et al., 2010	
	OB – από το φυτό <i>Luffa cylindrical</i>	3.0	70.0	0.30	Liatsou et al., 2018	
	OB – από κάκτο <i>Opuntia Ficus Indica</i>	3.0	81.0	0.35	Hadjittofi and Pashalidis, 2016	
	<b>ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>					
	Νανοςωματίδια μαγνητίτη καλυμμένα με αμιδοξιμη κολοφονίου	4.0	666.0	2.9	Atta and Akl, 2015	
	Σύνθετη κυτταρίνη εμποτισμένη με οξείδια σιδήρου (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.0	21.3	0.092	Bhalara et al., 2015	

	Σύνθετο μαγνητικό οξείδιο του γραφενίου με υδροθερμική μέθοδο	3.0	36.5	0.16	Wu et al., 2019
	Τροποποιημένος Μαγνητικός ενεργός άνθρακας	3.5	149.3	0.64	Mahmoud et al., 2019b
<b>ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>					
	AC - Τροποποιημένος με HNO <sub>3</sub>	5.5	16.0	0.069	Öter and Zorer, 2019
	AC - Τροποποιημένος με NaOH	3.5	19.8	0.085	Öter and Zorer, 2020
	Σύνθετο γραφένιο (aerogel)	-	66.8	0.29	Chen et al., 2018
	Σύνθετο οξείδιο του γραφενίου με υδροθερμική μέθοδο (MnO <sub>2</sub> -GONRs)	3.0	166.1	0.72	Xiu et al., 2019
	Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	2.0	62.1	0.27	Yavari et al., 2017
	Οξείδιο του γραφενίου	2.9	134.6	0.58	Li et al., 2014b
	Οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	4.0	703.0	3.0	Li et al, 2018b
	Σύνθεση ζεόλιθου – PAN	4.0	9.4	0.040	Kaygun and Akyil, 2007
	Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου	3.0	48.7	0.21	Pan et al., 2013
<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>					
	Καφέ θαλάσσια μακροφύκη <i>Turbinariaconoides</i>	4.0	151.6	1.0	Vijayaraghavan et al., 2017
	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	5.0	97.8	0.65	Oliveira et al., 2011
<b>ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>					
	AB – από κάκτο <i>Opuntia Ficus Indica</i>	3.0 - 6.5	90.0 – 350.0	0.60-2.3	Hadjittofi et al., 2016
	OB – από φυτό <i>Luffa Cylindrica</i>	3.0	360.0	2.4	Liatsou et al., 2017a

Sm(III)



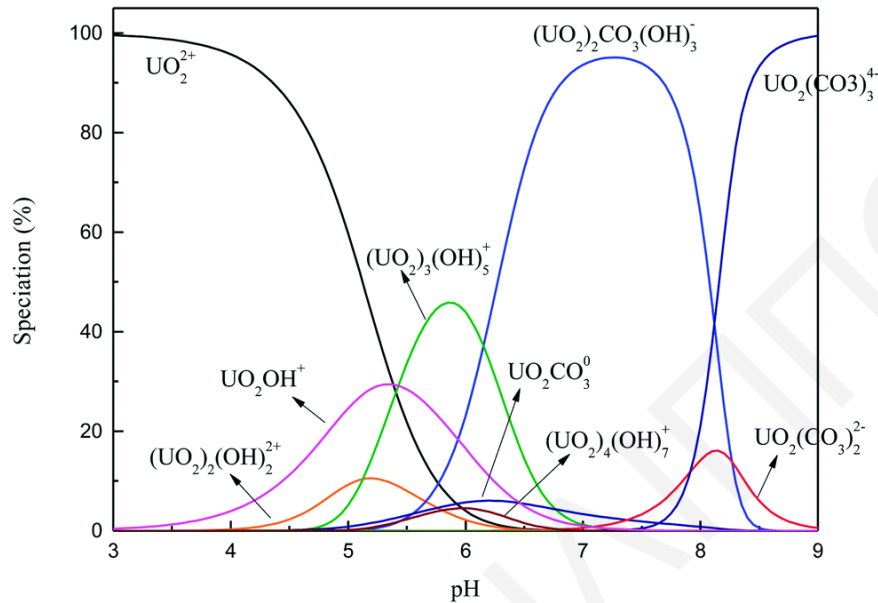
		ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ			
	Μαγνητικός νανο-υδροξυαπατίτης	5.5	370.0	2.5	Gok, 2014
		ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ			
	Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	-	89.3	0.55	Behdani et al., 2013
		ΒΙΟΜΑΖΕΣ			
	Φλοιός κέδρου	5.0	14.2	0.22	Hamdaoui, 2017
	Μύκητας <i>penicillium simplicissimum</i> ακινητοποιημένος σε σφουγγάρι λούφας	5.0	112.3	1.8	Li et al., 2008
	Φύκια <i>enteromorpha compressa</i>	5.5	137.0	2.2	Kim et al., 2016
	Σκόνη από σπόρους αραχίδας, σουσαμιού και καρύδας	5.5	3.7	0.058	Kumar et al., 2019
	Φλοιός φιστικιού	5	89.0	1.4	Tong et al., 2011
	Λιγνίνη Kraft	4.5	87.1	1.4	Mohan et al., 2006
		ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ			
Cu(II)	Βιοξανθράκωμα από ζαχαροκάλαμο	4.5-5.5	32.2	0.51	Hass et al., 2018
	Βιοξανθράκωμα από πυρόλυση σκληρού ξύλου	5.0	6.8	0.11	Chen et al., 2011
	Φρέσκια κοπριά χοίρων	5	17.7	0.28	Meng et al., 2014
	Βιοξανθράκωμα από ζυθοποιίες	7.0	10.3	0.16	Trakal et al., 2014
	Βιοξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού, απόβλητα ελαιοπυρήνα, πορτοκαλιού, κομπόστ	5.0-6.0	0.3 – 10.3	$4.7 \cdot 10^{-3}$ – 0.16	Pellera et al., 2012
	Βιοξανθράκωμα από φλοιό πράσινου φιστικιού	4.0	19.8	0.31	Jalayeri and Pepe, 2019
	Βιοξανθράκωμα από φοινικόδεντρο (date palm)	5.5	41.0	0.65	Amin et al., 2019a

Βιοεξανθράκωμα από φλούδα πορτοκαλιού	5.0	73.0	1.1	Amin et al., 2019b
Βιοεξανθράκωμα από φλούδα μπανάνας	5.5	142.9	2.2	Amin et al., 2018
Βιοεξανθράκωμα από λιγνίνη (απόβλητα βιομηχανικής ζάχαρης)	-	6.0	0.090	Balternaite-Gedienė et al., 2020
Βιοεξανθράκωμα από οστά βοοειδών	-	72.5 - 83.7	1.1 - 1.3	Wang et al., 2020b
Βιοάνθρακες από ξύλο ιτιάς και κοπριά βοοειδών	5.2	12.2-21.4	0.19 - 0.34	Wang et al., 2020
<b>ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
OB – από ίνες κάκτου	6.5	222.4	3.5	Hatzitofsi et al., 2014b
AC – από φλοιό φοινικίου (date stones)	5.5	18.7	0.29	Bouhamed et al., 2016
AB – από κέλυφος φουντουκιών	6	58.3	0.92	Demirbas et al., 2009
AB-από το φυτό <i>Luffa cylindrica</i>	3.0	248.0	3.9	Liatsou et al., 2017c
AC – από απόβλητα πράσινων λαχανικών	3.5	75.0	1.2	Sabela et al., 2019
Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από αλεύρι οστών αγελάδων	5.0	287.6	4.5	Xiao et al., 2020
Τροποποιημένα βιοεξανθράκωματα από άχυρο καλαμποκιού	5-6	152.6 - 187.8	2.4 - 3.0	Liu et al., 2020
Βιοεξανθράκωμα από <i>Luffa cylindrica</i> τροποποιημένες με 2-θειουρακίλη	3.0	486.9	7.7	Liatsou et al., 2020
Βιοεξανθράκωμα / Πηκτίνη /αλγινικά σφαιρίδια υδρογέλης – από φλούδα γκρέιπφρουτ	6.0	80.6	1.3	Zhang et al., 2020
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Βιοεξανθράκωμα από σπόρους <i>Cassia Fistula</i>	5.0	303.5	4.8	Hemavathy et al., 2020
AB – από μπαμπού	5.0	5.0	0.079	Wang et al., 2020c

Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με - MnO <sub>x</sub>	7.8	6.2	0.10	Zhu et al., 2020
<b>ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ</b>				
Γέλη άνθρακα με 2.0 % κ.β. ενώσεων παρεμβολής γραφίτη	3	8.6	0.14	Osinska, 2017
AC – τροποποιημένος με κίτρικό οξύ	4.9	0.2	3.6·10 <sup>-3</sup>	Chen et al., 2003
<b>ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>				
Μαγνητική χιτοζάνη τροποποιημένη με μελαμίνη	5.5	163.9	2.6	Wu et al., 2015
Μαγνητικό Βιοεξανθράκωμα	5.0	66.2	1.0	Kolodynska and Bak, 2018
MB – από υάκινθο	6.0	3.5	0.056	Nyamunda et al., 2019
MB – από απόβλητα θαλάσσιων αλγών ( <i>kelp</i> και <i>hijikia</i> )	-	69.4 63.5	1.1 – 1.0	Son et al., 2018
MB τροποποιημένος με χιτοζάνη	-	131.2	2.1	Song et al., 2016
MB – από φλοιό ρυζιού ενεργοποιημένος με πυρόλυση	5.0	85.9	1.4	Yin et al., 2018
Νανοσωματίδια οξειδίων σιδήρου	-	48.9	0.77	Gong et al., 2012
Μαγνητικές νανοϊνες άνθρακα	6.0	375.9	5.9	Ahmad et al., 2020
MB – από λυματολάσπη πυκνού φυσικού λάτεξ (CNRL)	-	40.4	0.64	Phoungthong and Suwunwong, 2020
MB – από υάκινθο <i>Eichhornia crassipes</i>	7.0	38.5	0.60	Chaiyaraksa et al., 2019

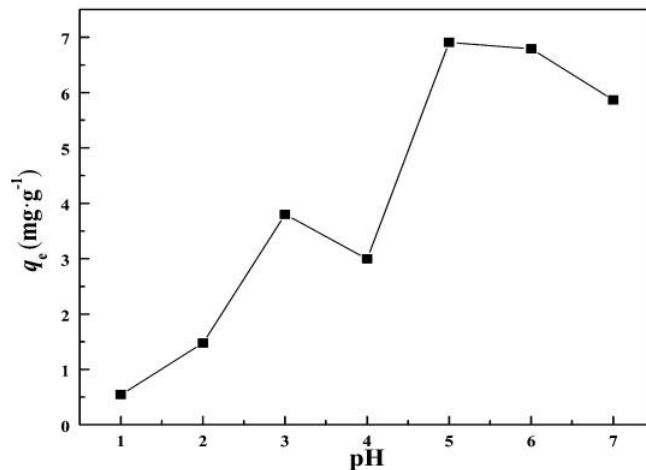
Όσον αφορά την προσρόφηση του ουρανίου (U(VI)), ο σχηματισμός των διάφορων συμπλόκων του στο διάλυμα φαίνεται να επηρεάζει πολύ, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Liatsou et al., 2017; Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Bagherifam et al., 2010). Το U(VI) μπορεί γενικά να βρεθεί στο διάλυμα σαν ελεύθερο ιόν ουρανυλίου (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), σαν σύμπλοκα υδρόλυσης, πολυπυρηνικά υδροξείδια και ανθρακικά σύμπλοκα (π.χ. UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>). Η

κατανομή των ειδών του ουρανίου στα υδατικά συστήματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.1.1.



Σχήμα 2.1.1.1: Κατανομή των ειδών ουρανίου, U(VI) σε υδατικό διάλυμα σε εύρος pH 3-9 (Fan et al., 2014).

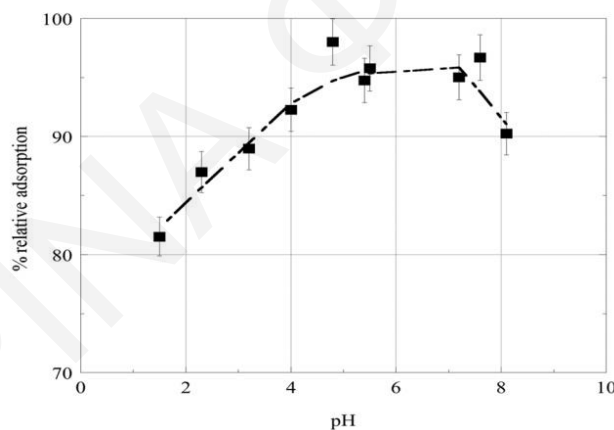
Σύμφωνα με την ομάδα του Ai το 2013, η προσρόφηση του εξασθενούς ουρανίου σε βιομάζα άχυρου ηλιοτροπίου, φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Τα σχετικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.1.2.



Σχήμα 2.1.1.2: Η επίδραση pH στην προσρόφηση U(VI) σε άχυρο ηλιοτροπίου (Ai et al., 2013).

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η προσρόφηση του U(VI) αυξάνεται με την αύξηση του pH, από 1 μέχρι 3, και στη συνέχεια φτάνει στη μέγιστη προσροφητική τιμή σε pH = 5. Σε pH > 5 η προσρόφηση παραμένει σχετικά σταθερή και αργότερα μειώνεται σε pH 7 (Ai et al., 2013). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και σε άλλες μελέτες με τη χρήση διαφόρων βιομαζών, όπου οι τιμές pH κυμαίνονταν από 4 - 8 (Mezagueur et al., 2013; Zou et al., 2012; Yi et al., 2012).

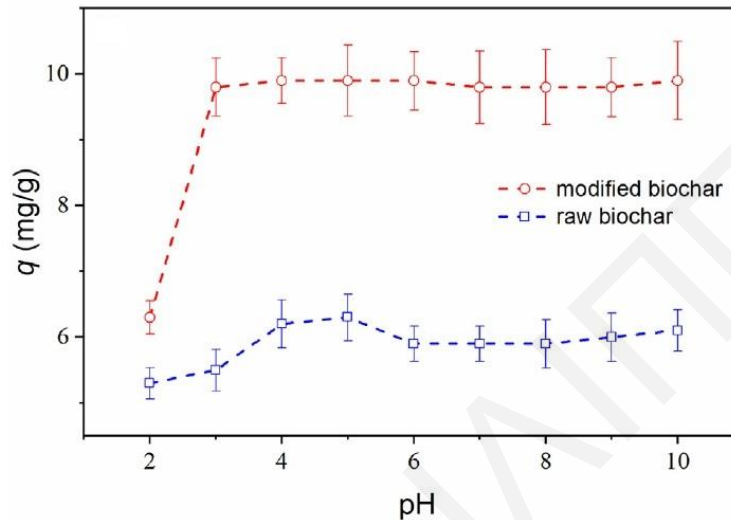
Επιπλέον, η χρήση βιομάζας τροποποιημένης σε βιοεξανθράκωμα φαίνεται να έχει παρόμοια αποτελέσματα. Η Liatsou et al. το 2017 παρατήρησαν επίσης, ότι η προσρόφηση ουρανιίου σε βιοεξανθράκωμα από το φυτό *Luffa Cylindrica*, αυξάνεται με αύξηση του pH φτάνοντας σε μέγιστη τιμή (~95%) σε ένα εύρος τιμών 5 – 7.5 (Σχήμα 2.1.1.3). Σε πιο ψηλές τιμές pH, η προσροφητική ικανότητα του υλικού φαίνεται να μειώνεται, λόγω του σχηματισμού των ανθρακικών συμπλόκων - U(VI) στο διάλυμα.



**Σχήμα 2.1.1.3:** Η επίδραση του pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από το φυτό *Luffa Cylindrica* (Liatsou et al., 2017).

Σε μια πρόσφατη έρευνα οι Li et al. (2019), μελέτησαν την προσρόφηση του U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από ένα είδος ρίζας *Ficus microcarpa* (FMAR), πριν και μετά την τροποποίηση του με υπερμαγγανικό κάλιο,  $\text{KMnO}_4$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 2.1.1.4), σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, το τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα παρουσίαζε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, ακόμη και σε χαμηλές τιμές pH (pH = 3). Γενικά, η χαμηλή προσροφητική ικανότητα των υλικών σε pH < 3, μπορεί να αποδοθεί κυρίως στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων  $\text{H}^+$  και  $\text{UO}_2^{2+}$ . Από την άλλη, σε

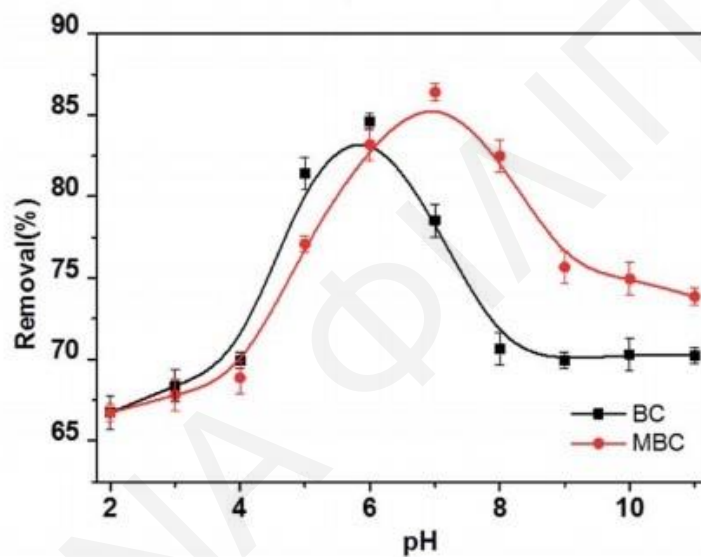
pH > 3, η αύξηση της προσρόφησης του U(VI) οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των MnO<sub>x</sub> και άλλων οξυγονούχων ομάδων με το U(VI). Συνεπώς, η ομάδα του Li επέλεξε την τιμή pH 4 για τα πειράματα τους, η οποία συμφωνεί και με άλλες παρόμοιες μελέτες (Xie et al., 2019; Linghu et al., 2017).



**Σχήμα 2.1.1.4:** Η επίδραση του pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από ρίζα *Ficus microcarpa* (FMAR), πριν και μετά από τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο, KMnO<sub>4</sub> (Li et al., 2019).

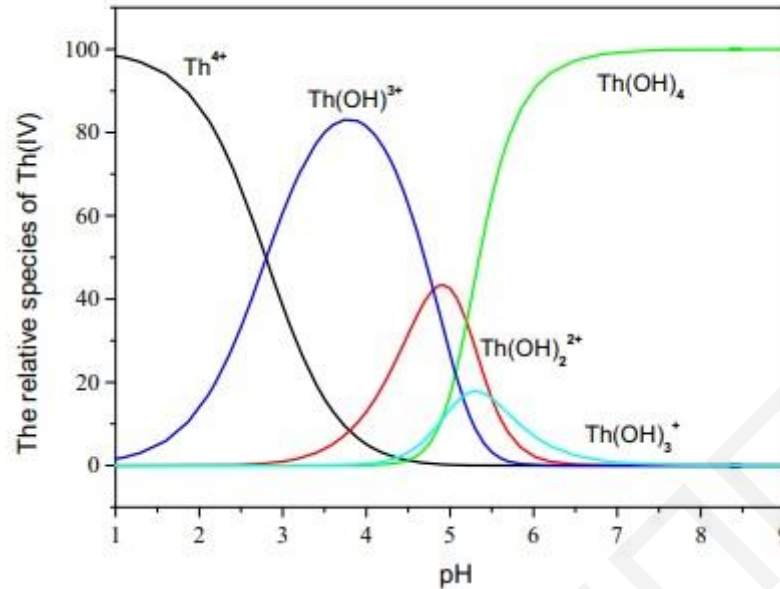
Επίσης, παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε μελέτες που ασχολήθηκαν με την προσρόφηση ουρανίου, αυτή την φορά σε μαγνητικά υλικά (-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Συγκεκριμένα, η ομάδα του Wang et al. το 2018 μελέτησε την επίδραση του pH στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού (MBC) σε σύγκριση με το απλό βιοεξανθράκωμα (BC) (Σχήμα 2.1.1.5). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αρχικά και στα δύο υλικά, η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται αργά και μετά αυξάνεται απότομα σε pH 4 – 6 για το BC και pH 4 – 7 για το MBC, φτάνοντας σε μέγιστη προσρόφηση. Σύμφωνα με την ομάδα (Wang et al., 2018), η χαμηλή προσροφητική ικανότητα των υλικών για το U(VI) σε χαμηλές τιμές pH (2–4) μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό των H<sup>+</sup> με το U(VI). Επίσης, σε pH < pH<sub>Hzc</sub> (pzc = Point of zero charge), το επιφανειακό φορτίο είναι θετικό λόγω της αντίδρασης της πρωτονίωσης και έτσι, τα θετικά ιόντα U(VI) προσροφούνται με δυσκολία στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του MBC λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης. Σε πιο ψηλές τιμές pH > 7, φαίνεται να μειώνεται η απόδοση, λόγω των υδροξο-ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, και τον σχηματισμό υδροξο-συμπλόκων με το U(VI) (π.χ. UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> και (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>2+</sup>).

Ολοκληρώνοντας παρατηρείται ότι το μαγνητικό υλικό φάνηκε να έχει καλύτερη απόδοση σε σχέση με το μη μαγνητικό, και αυτό αποδόθηκε κυρίως στην παρουσία του  $\text{Fe}^{3+}$  ο οποίος μέσω των υδροξυλομάδων συγκρατεί ισχυρότερα το  $\text{U(VI)}$ , εμποδίζοντας έτσι την καθίζηση των υδροξειδίων και επιτυγχάνοντας μέγιστες τιμές προσρόφησης σε υψηλότερες τιμές pH (pH 7) σε σχέση με το BC (pH 6). Έτσι, αυτή η τιμή χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω πειράματα προσρόφησης  $\text{U(VI)}$ . Γενικά οι τιμές pH που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία σε παρόμοιες μελέτες με μαγνητικά υλικά, για την προσρόφηση  $\text{U(VI)}$  κυμαίνονταν από 3.0 μέχρι 7 (Hu et al., 2018; Wang et al., 2018).



**Σχήμα 2.1.1.5:** Η επίδραση του pH στην προσρόφηση  $\text{U(VI)}$  σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από το φλοιό ρυζιού (Wang et al., 2018).

Όσον αφορά την προσρόφηση του *τετρασθενούς θορίου* ( $\text{Th(IV)}$ ), η διαλυτότητα του φαίνεται να αλλάζει δραματικά με το pH του διαλύματος. Σε pH 2, η διαλυτότητα του αυξάνεται και μπορεί να βρεθεί στο διάλυμα με κυρίαρχο είδος το  $\text{Th}^{4+}$ . Με την αύξηση του pH μειώνεται η διαλυτότητα του και έτσι μπορεί να υπάρχει στο διάλυμα σε μορφή διάφορων υδρολυμένων ειδών όπως  $\text{Th(OH)}^{3+}$ ,  $\text{Th(OH)}_2^{2+}$ ,  $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ ,  $\text{Th(OH)}_3^+$  και  $\text{Th}_6(\text{OH})_5^{9+}$  (Anirudhan et al., 2011; Tsezos and Volesky, 1982). Η κατανομή των ειδών του θορίου σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζεται στο *Σχήμα 2.1.1.6*.

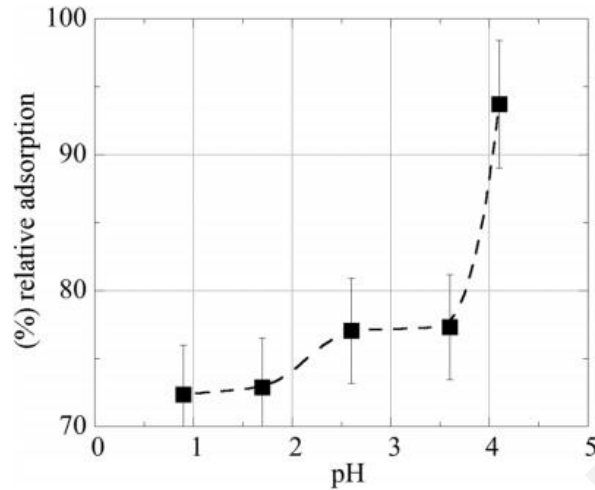


Σχήμα 2.1.1.6: Κατανομή των ειδών θορίου, Th(IV) σε υδατικό διάλυμα (Wang et al., 2016).

Οι Dong et al. το 2018 μελέτησαν την προσρόφηση του τετρασθενούς θορίου, Th(IV) σε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού και βρήκαν ότι η βέλτιστη τιμή pH ήταν 3.5 αφού πάνω από 3.6 το θόριο κατακρυμνίζεται σε μορφή  $\text{Th}(\text{OH})_4$  (Dong et al., 2018). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν επίσης από τους Zhang et al. και Wang et al. το 2016 με τη χρήση άλλων προσροφητικών υλικών (Zhang et al., 2016; Wang et al., 2016).

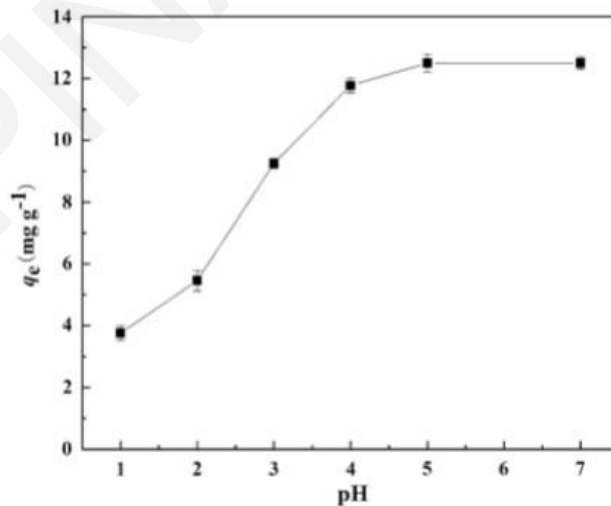
Επιπλέον, παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και στις μελέτες των Liatsou et al., και Hadzittofi et al. όπου χρησιμοποίησαν τροποποιημένους βιοάνθρακες με  $\text{HNO}_3$  (Σχήμα 2.1.1.7). Οι ερευνητές αυτοί χρησιμοποίησαν την τιμή pH 3 για την προσρόφηση Th(IV) σε όλα τα περαιτέρω πειράματα τους για τον ίδιο λόγο.





**Σχήμα 2.1.1.7.:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση θορίου, Th(IV) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από το σπόγγο *Luffa cylindrica* (Liatsou et al., 2018).

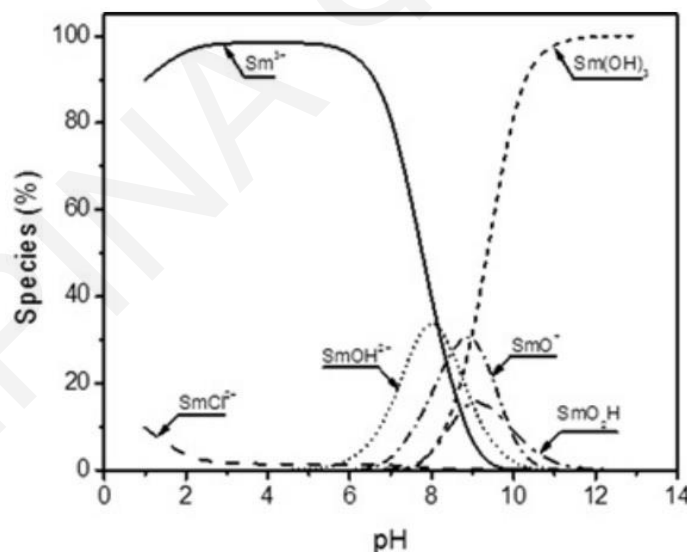
Από τις μελέτες που ασχολούνται με μαγνητικούς προσροφητές για την προσρόφηση του θορίου, επίσης παρατηρείται ότι η βέλτιστη τιμή pH που χρησιμοποιείται κυμαίνεται από 3 – 6. Σύμφωνα με το Wu et al., η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται με την αύξηση του pH και στη συνέχεια παρέμεινε σταθερή σε pH 5 (Σχήμα 2.1.1.8).



**Σχήμα 2.1.1.8:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο μαγνητικό οξείδιο του γραφενίου (Wu et al., 2019)

Όπως προαναφέρθηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση του Th(IV) μπορεί να οφείλεται στα διαφορετικά υδρολυμένα του είδη. Σε όξινο διάλυμα, ευνοείται η πρωτονίωση της επιφάνειας του στερεού κι έτσι δημιουργείται ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ  $\text{Th}^{4+}$  και του μαγνητικού προσροφητή (Wu et al., 2019). Γενικά, οι βέλτιστες τιμές pH για την προσρόφηση Th(IV), που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία κυμαίνονται από 2.9 – 6.5 (Li et al., 2014b; Nakajima and Tsuruta, 2004).

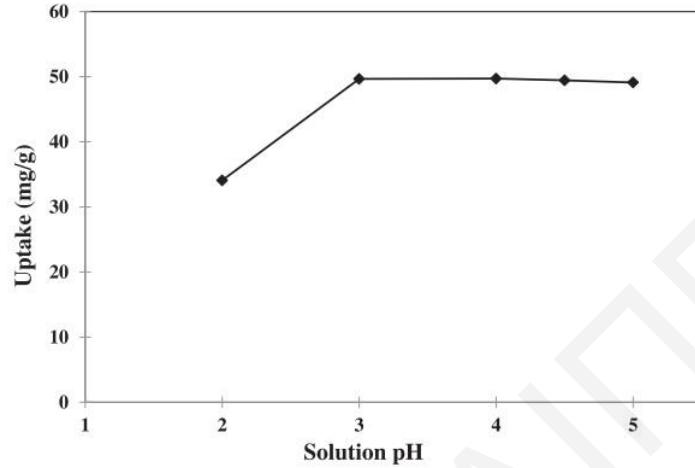
Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση **τρισθενούς σαμαρίου, Sm(III)** σε διάφορα προσροφητικά όπως βιομάζες και ανθρακούχα υλικά. Το Sm(III) ανάλογα με την τιμή pH μπορεί να σχηματίσει διαφορετικά ιοντικά είδη μέσα στο υδατικό διάλυμα. Το κυρίαρχο ιοντικό είδος του σαμαρίου (III) είναι το  $\text{Sm}^{3+}$  σε  $\text{pH} < 6$ , ενώ το αδιάλυτο  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  σχηματίζεται σε  $\text{pH} > 7.5$  και κυριαρχεί σε  $\text{pH} > 11.5$ . Εκτός από αυτά, τα είδη  $\text{SmOH}^{2+}$ ,  $\text{SmO}^+$  και  $\text{SmO}_2\text{H}$  εμφανίζονται στο υδατικό διάλυμα σε  $\text{pH} 6 - 11$  (Mahmoud et al., 2015). Η κατανομή των ειδών τρισθενούς σαμαρίου, Sm(III) στα υδατικά διαλύματα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.1.9.



**Σχήμα 2.1.1.9:** Κατανομή των ειδών Sm(III) σε υδατικά συστήματα σε διάφορες τιμές pH (Mahmoud et al., 2015)

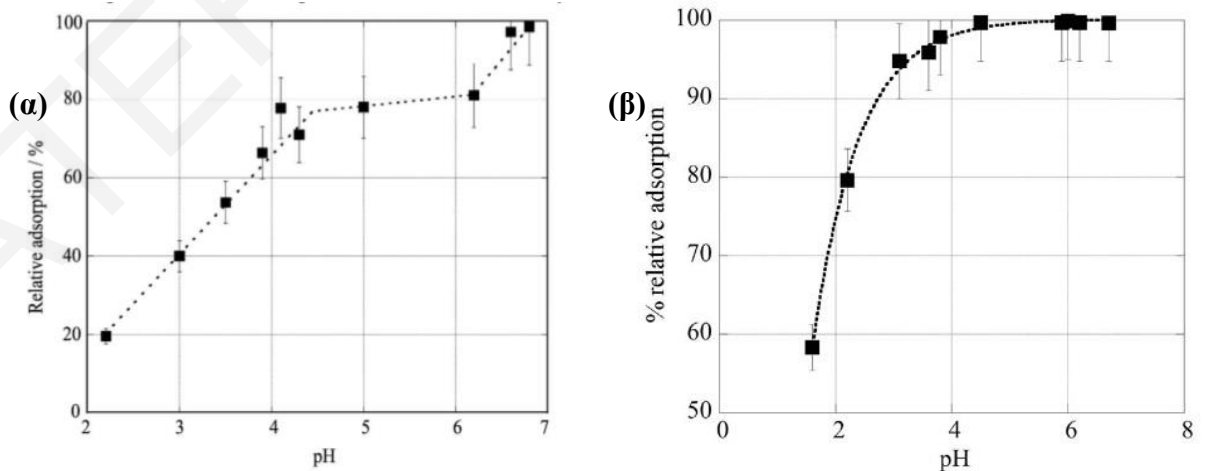
Η ομάδα Vijayaraghavan et al. το 2017, μελέτησε την επίδραση του pH στην προσρόφηση Sm(III) σε βιομάζα (θαλάσσια μακροφύκη, *Turbinaria conoides*) σε εύρος pH από 2 – 5. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 2.1.1.10), η βέλτιστη τιμή pH βρέθηκε να είναι 4,

αφού σε μεγαλύτερες τιμές το Sm(III) φαίνεται να καταβυθίζεται σε μορφή ανθρακικών συμπλόκων υδροξειδίων, π.χ.  $\text{Sm}(\text{OH})\text{CO}_3$  (Vijayaraghavan et al., 2017; Antoniou et al., 2011).



**Σχήμα 2.1.1.10:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Sm (III) πάνω σε θαλάσσια μακροφύκη, TCB (Vijayaraghavan et al., 2017).

Επιπλέον, αξιoσημείωτα αποτελέσματα έχουν βρεθεί από τους Hadjittofi et al. (2016) και Liatsou et al., (2017), που μελέτησαν την επίδραση του pH στην προσρόφηση σαμαρίου σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από κάκτο *Opuntia Ficus Indica* και από το φυτό *Luffa Cyllindrica* αντίστοιχα. Γενικά από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η σχετική προσρόφηση αυξάνεται με αύξηση του pH και φτάνει στη μέγιστη τιμή και για τα δυο υλικά σε pH 6.5 – 7, (Σχήμα 2.1.1.11α&β).

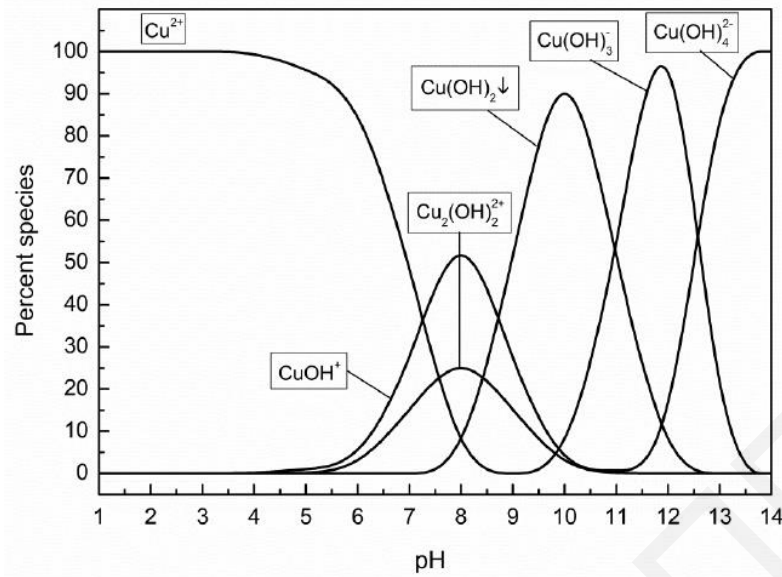


**Σχήμα 2.1.1.11:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από **(α)** κάκτο *Opuntia Ficus Indica* και **(β)** φυτό *Luffa Cyllindrica* (Liatsou et al., 2017; Hatzittofi et al., 2016).

Από την άλλη σε  $\text{pH} < 6$ , φαίνεται να μειώνεται λόγω του επιφανειακού φορτίου που εξουδετερώνεται σταδιακά. Επίσης, σε χαμηλά  $\text{pH}$  το  $\text{Sm(III)}$  είναι υπό τη μορφή θετικά φορτισμένου ιόντος (Antoniou et al., 2011; Baes et al., 1976) και άρα η προσρόφηση γίνεται με αντιδράσεις κατιοανταλλαγής. Παρόλα αυτά, σύμφωνα και με τους ερευνητές, οι συγκεκριμένοι προσρφητές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά και σε  $\text{pH}$  2, επειδή η απόδοση της σχετικής προσρόφησης είναι αξιοσημείωτη (~ 20% και 70% αντίστοιχα). Ωστόσο, σε  $\text{pH} > 4.5$  είναι επίσης πιθανή η κατακρήμνιση του σαμαρίου σε μορφή συμπλόκων υδροξειδίου,  $\text{Sm(OH)CO}_3$  (Antoniou et al., 2011).

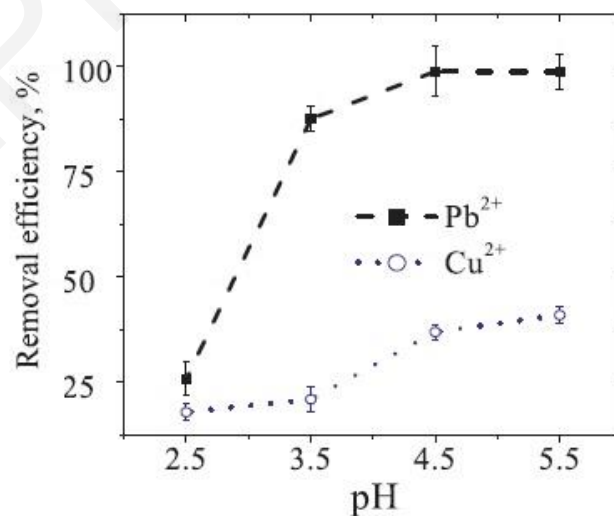
Επίσης, για την απομάκρυνση του  $\text{Sm(III)}$  μελετήθηκε ο μαγνητικός νανο-υδροξυαπατίτης από τον Gok (Gok, 2014), όπου παρατηρήθηκε ότι η βέλτιστη τιμή  $\text{pH}$  ήταν 5.5. Σε αυτή την περίπτωση τα πειράματα επίδρασης του  $\text{pH}$  πραγματοποιήθηκαν σε εύρος 3.5 – 7, λόγω του ότι το υλικό σε  $\text{pH} < 3.5$  διαλυόταν και επιπρόσθετα σε  $\text{pH} > 7$  γινόταν καταβύθιση ιζήματος. Γενικά, οι βέλτιστες τιμές  $\text{pH}$  για την προσρόφηση  $\text{Sm(III)}$  σε βιομάζες, ανθρακούχα και μαγνητικά υλικά κυμαίνονται από 3 – 6.5 (Liatsou et al., 2017; Hadjittofi et al., 2016a).

Στην περίπτωση της προσρόφησης δισθενούς χαλκού σε βιομάζες και ανθρακούχα υλικά, έχουν βρεθεί αρκετές μελέτες που ασχολούνται με την επίδραση του  $\text{pH}$ . Γενικά, ο χαλκός στα υδατικά συστήματα μπορεί να βρεθεί σε μορφή  $\text{Cu}^{2+}$  ή διάφορων ειδών συμπλόκων υδροξειδίων, ανάλογα με το  $\text{pH}$  του διαλύματος ( $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(OH)}_3^-$  και  $\text{Cu(OH)}_4^{2-}$ ) (Liu et al., 2020; Wan et al., 2018; Sočo and Kalembkiewicz, 2015). Η κατανομή των ειδών του δισθενούς χαλκού παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.1.12.



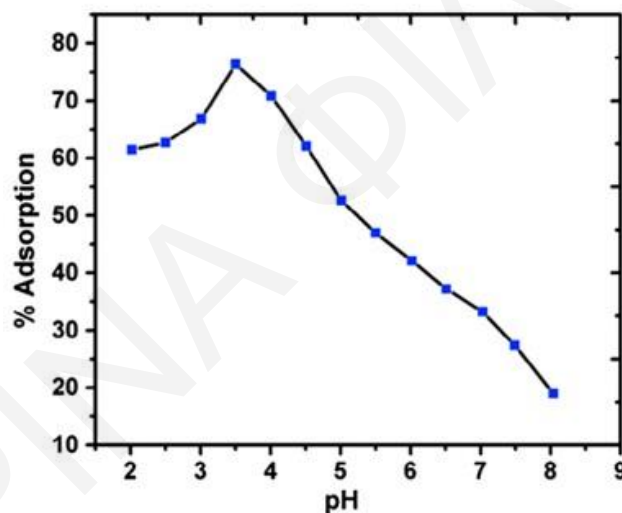
**Σχήμα 2.1.1.12:** Κατανομή των ειδών Cu(II) σε υδατικά συστήματα σε διάφορες τιμές pH (Soço and Kalembkiewicz, 2015).

Σύμφωνα με τις μελέτες που έχουν βρεθεί, γενικά οι βέλτιστες τιμές pH κυμαίνονται από 2 –7 (Liu et al., 2020; Chaiyaraksa et al., 2019; Bilal et al., 2013; Demirbas et al., 2009). Από μια μελέτη του 2019 από την ομάδα του Amin et al., σε βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας το pH αυξάνεται και η προσροφητική ικανότητα του, φτάνοντας στη μέγιστη τιμή σε pH = 5.5, (Σχήμα 2.1.1.13) (Amin et al., 2019).



**Σχήμα 2.1.1.13:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο, (Amin et al., 2019).

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και από τους Sabela et al., οι οποίοι χρησιμοποίησαν ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από πράσινα λαχανικά. Σε αυτήν την μελέτη, η μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε εύρος pH από 2 – 3.5, που αποδόθηκε από τους ερευνητές στην μερική υδρόλυση των ιόντων χαλκού(II). Από την άλλη, όπως προαναφέρθηκε, σε χαμηλότερα pH, η επιφάνεια του προσροφητικού πρωτονιώνεται και έτσι μειώνεται η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ αυτού και του μεταλλοϊόντος. Επιπλέον, λόγω των καρβοξυλομάδων (R-COOH) και υδροξυλομάδων (R-OH) πάνω στην επιφάνεια του υλικού, φαίνεται να βελτιώνεται η προσρόφηση ακόμη και σε χαμηλά pH, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.1.14. Σε pH > 4, πιθανόν να γίνεται σταδιακή κατακρήμνιση του συμπλόκου χαλκού(II). Για το λόγο αυτό το βέλτιστο pH για τα περαιτέρω πειράματα ήταν το 3.5 (Sabela et al., 2019). Τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται να είναι σύμφωνα και με άλλες μελέτες που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία (Runtti et al., 2014; Schiewer and Wong, 2000, Sheng et al., 2004).



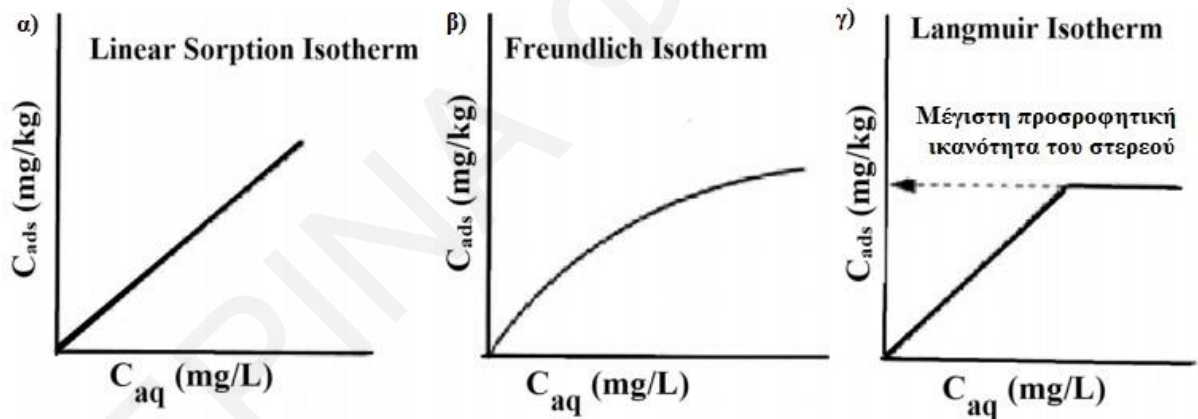
Σχήμα 2.1.1.14: Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Cu(II) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από πράσινα λαχανικά (Sabela et al., 2019).

### 2.1.2. Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης $[M^{n+}]_0$

Η δεύτερη σημαντική φυσικοχημική παράμετρος που επηρεάζει την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων στα υδατικά συστήματα είναι η αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος,  $[M^{n+}]_0$ . Στη μελέτη αυτή, υπολογίζεται η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητή σε ένα εύρος τιμών συγκεντρώσεων, με σταθερή θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της προσρόφησης παρατηρείται να επέρχεται ισορροπία μεταξύ της

συγκέντρωσης της επιφάνειας του προσροφητικού και της διαλυμένης ουσίας. Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνεται σταδιακά έως μια μέγιστη τιμή. Για τον υπολογισμό αυτής της μέγιστης τιμής, είναι αναγκαία η χρήση κατάλληλων μαθηματικών προσεγγίσεων, δηλαδή μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης, τα οποία περιγράφουν στοιχειωδώς την ισορροπία, σε μια καθορισμένη θερμοκρασία (Sathishkumar et al., 2015). Επειδή, όμως δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των τύπων ισόθερμων προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου.

Τα μοντέλα ισόθερμου μπορούν να διακριθούν σε απλές, εμπειρικές εξισώσεις, όπως για παράδειγμα τα κλασικά μοντέλα προσρόφησης (γραμμική ισόθερμος, ισόθερμος Langmuir και Freundlich) και σε πολύπλοκα, σύγχρονα μηχανιστικά μοντέλα, όπως είναι τα μοντέλα επιφανειακής συμπλοκοποίησης (Cussler, 1999). Τα κλασικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.2.1, τα οποία περιγράφονται στη συνέχεια.



**Σχήμα 2.1.2.1:** Καμπύλες κλασικών μοντέλων ισόθερμου προσρόφησης: α) Ισόθερμος γραμμικής προσρόφησης, β) Ισόθερμος Freundlich και γ) Ισόθερμος Langmuir (Kumar et al., 2020).

#### **Συντελεστής κατανομής $K_d$ - Γραμμική Ισόθερμος**

Ο συντελεστής κατανομής ( $K_d$ ) διαδραματίζει βασικό ρόλο στην κατανόηση της συμπεριφοράς ενός ραδιονουκλιδίου στο περιβάλλον. Επίσης, η τιμή  $K_d$  είναι χρήσιμη για τη σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας διαφόρων υλικών προσρόφησης για

οποιοδήποτε συγκεκριμένο ραδιονουκλίδιο υπό σταθερές πειραματικές συνθήκες (Basta and Tabatabai, 1992). Υπάρχουν αρκετές μελέτες που να ασχολούνται με τον υπολογισμό της τιμής  $K_d$  με πειράματα προσρόφησης. Από αυτές παρατηρείται ότι λόγω των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH του διαλύματος, τις φυσικοχημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες της επιφάνειας του στερεού στο οποίο προσροφάται, τη σύσταση του διαλύματος, το μέγεθος των σωματιδίων, τις συνθήκες οξείδωσης / αναγωγής, τη χημική μορφή του στοιχείου το οποίο προσροφάται κλπ., οι τιμές  $K_d$  μπορούν να κυμανθούν σε διαφορετικό εύρος τιμών (USEPA, 1999).

Στο μοντέλο γραμμικής προσρόφησης, η τιμή της  $K_d$  υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας της καμπύλης (Σχήμα 2.1.2.1α), η οποία 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, σε κατάσταση ισορροπίας, (Εξίσωση 2.1.2.1).

Μαθηματική εξίσωση της έκφραση της γραμμικής ισόθερμου (Ayawei et al., 2017; Τσιακάλη, 2016; Γεντεκάκης 1999):

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad \rightarrow \quad K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Εξίσωση 2.1.2.1})$$

Όπου,

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

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

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

Επιπρόσθετα, ας αναφερθεί ότι 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. Από την άλλη, όμως δεν μπορεί να εφαρμοστεί για άλλες συνθήκες εκτός από αυτές στις οποίες προσδιορίστηκε. Επιπλέον, δεν μπορεί να δώσει καμία πληροφορία όσον αφορά το μηχανισμό της προσρόφησης (Kumar et al., 2020; Ronald, 2004).



**Ισόθερμος Freundlich**

Η ισόθερμος Freundlich εφαρμόζεται σε ετερογενείς επιφάνειες που συμμετέχουν σε διεργασίες προσρόφησης (Ayawei et al., 2015α). Η ισόθερμος αυτή σχετίζεται με την ετερογένεια της επιφάνειας και την εκθετική κατανομή των ενεργών θέσεων και των ενεργειών τους (Ayawei et al., 2015β). Συγκεκριμένα, περιγράφει την παραδοχή ότι η ενέργεια προσρόφησης μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται ο βαθμός κάλυψης των θέσεων προσρόφησης (Σχήμα 2.1.2.1β). Η γραμμική και η λογαριθμική μορφή της ισόθερμου Freundlich, έχουν ως εξής (Borparai et al., 2011):

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \rightarrow q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Εξίσωση 2.1.2.2}$$

Όπου:

**$K_F$** : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού ( $L \cdot mg^{-1}$ )

**$\frac{1}{n}$** : ο εκθέτης Freundlich που υποδεικνύει την ενέργεια της προσρόφησης και την ετερογένεια των θέσεων προσρόφησης

Με την λογαριθμική μορφή της ισόθερμου μπορούν να υπολογιστούν τα  $K_F$  και  $n$ , σχεδιάζοντας γραφική παράσταση του  $\log(q_e)$  έναντι του  $\log(C_e)$ . Η γραφική αυτή δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση ίση με το  $1/n$  και εφαπτομένη το  $K_F$  (Sathishkumar et al., 2015).

Παρόλαυτα, από το μαθηματικό μοντέλο Freundlich, σε αντίθεση με το μοντέλο του Langmuir, δε μπορεί να υπολογιστεί η μέγιστη προσρόφηση. Από την άλλη όμως, 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).

**Ισόθερμος Langmuir**

Το μοντέλο ισόθερμου Langmuir, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την ποσοτικοποίηση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή, ως συνάρτηση της μερικής πίεσης ή της συγκέντρωσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (Elmorsi, 2011). Επίσης, το

μοντέλο αυτό αντιπροσωπεύει την κάλυψη όλων των θέσεων πρόσδεσης της επιφάνειας του προσροφητικού από το προσροφούμενο μεταλλοϊόν, έτσι ώστε να επέρχεται ισορροπία (σχηματισμός plateau και δυναμική ισορροπία).

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από το Σχήμα 2.1.2.1β και μπορεί να τροποποιηθεί σε γραμμική μορφή ως εξής (Dabrowski, 2001; Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{ή} \quad q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Εξίσωση 2.1.2.3}$$

Όπου:

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

$K_L$ : η σταθερά του Langmuir

Ωστόσο, για να εφαρμοστεί το μοντέλο ισοθέρμου Langmuir υπάρχουν κάποιες βασικές προϋποθέσεις. Αρχική 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 (μονομοριακό επίπεδο). Επίσης, τα μόρια προσροφούνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του προσροφητικού, σε μονοστοιβάδα και η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίδια για όλες τις θέσεις προσρόφησης. Το μοντέλο προϋποθέτει ότι δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφουμένων μορίων. Συνεπώς θεωρείται ότι υπάρχει περιορισμός στην ικανότητα προσρόφησης, η οποία ελαχιστοποιείται όταν έχει προσροφηθεί τόση ποσότητα ώστε να καλυφθεί η μονοστοιβάδα (Gauden et al., 2008).

Όλοι οι τύποι προσρόφησης δεν υπακούουν κατ' ανάγκη στην ισόθερμο Langmuir για το λόγο ότι η υπόθεση της ενεργειακής ισοδυναμίας όλων των κέντρων πολλές φορές δεν επαληθεύεται στην πράξη. Οι εξισώσεις που αντιστοιχούν στους τύπους των μοντέλων ισοθέρμου προσρόφησης Freundlich και Langmuir συνοψίζονται στον Πίνακα 8.1.1 του Παραρτήματος.

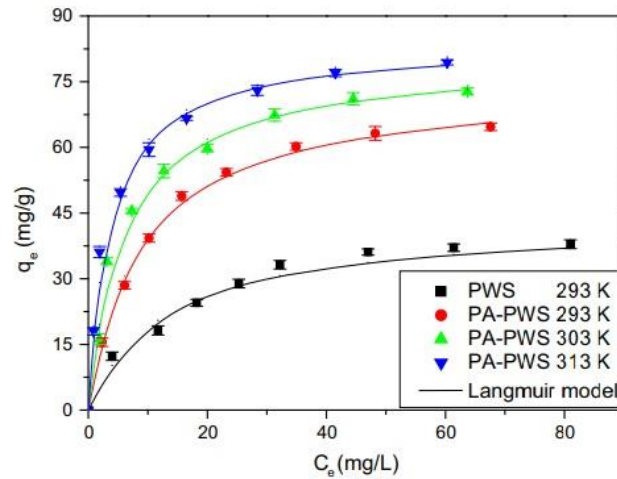
Ωστόσο, από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση παρατηρείται σε πολλές μελέτες η χρήση των πιο πάνω μοντέλων ισοθέρμων για την περιγραφή του φαινομένου προσρόφησης των (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)). Εκτός αυτού πραγματοποιείται και ο υπολογισμός της μέγιστης τιμής της προσροφητικής ικανότητας των

υλικών που χρησιμοποιούνται στις συγκεκριμένες μελέτες. Στον Πίνακα 2.1.1.1 (Υποκεφάλαιο 2.1.1), συνοψίζονται οι μέγιστες τιμές  $q_{\max}$ , των διαφόρων βιομαζών και ανθρακούχων υλικών που βρέθηκαν για την προσρόφηση εξασθενούς ουρανίου, τετρασθενούς θορίου, τρισθενούς σαμαρίου και δισθενούς χαλκού.

Για την προσρόφηση εξασθενούς ουρανίου, έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες, που είχαν ως προσροφητές διάφορα υλικά βιομάζας πριν και μετά την χημική τροποποίηση τους. Το 2010 οι Bagherifam et al., μελέτησαν την προσρόφηση του εξασθενούς ουρανίου σε σκόνη από ξύλο πεύκου (PW) και άχυρο σίτου (WS). Από τη σχετική μελέτη βρέθηκε ότι οι τιμές της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των δύο υλικών για το ουράνιο ήταν  $6.7$  και  $3.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα (Bagherifam et al., 2010). Άλλη μια μελέτη αναφέρεται στη χρήση βιομάζας από άχυρο ηλιοτροπίου, όπου παρατηρήθηκε μια μέγιστη προσρόφηση στα  $251.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (Ai et al., 2013). Ωστόσο, η τροποποίηση της βιομάζας σε βιοεξανθράκωμα φαίνεται να έχει γενικά καλύτερα αποτελέσματα, σε σχέση με το αρχικό υλικό.

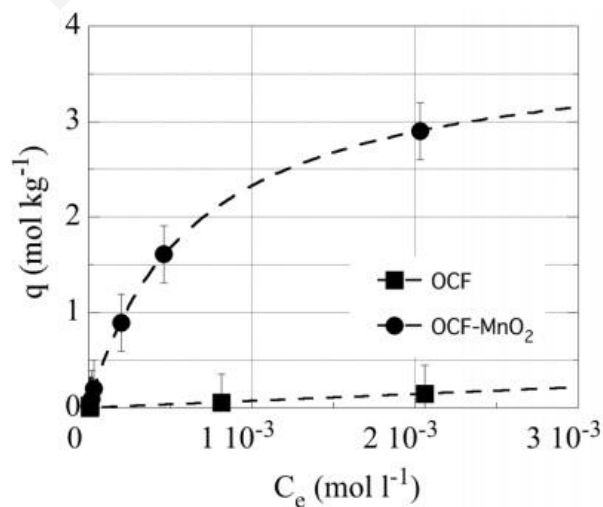
Σύμφωνα με μια πρόσφατη μελέτη όπου έγινε χρήση βιοεξανθρακώματος από ξύλο ευκαλύπτου και συγκεκριμένα από τα δεδομένα της ισοθέριμου Langmuir φάνηκε ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ήταν ίση με  $27.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε pH 5.5 (Mishra et al., 2017). Σε μια άλλη μελέτη, αναφέρεται η χρήση πριονιδίων ξύλου, που μετά από απανθράκωση, είχαν χημικά τροποποιηθεί με ομάδες φωσφόρου για καλύτερη απόδοση. Οι μετρήσεις FTIR έδειξαν ότι πιθανόν υπεύθυνες για την προσρόφηση U(VI) στο υπό μελέτη προσροφητικό ήταν οι καρβοξυλικές και φωσφορικές ομάδες στην επιφάνεια του υλικού.

Επίσης, τα αποτελέσματα από τα πειράματα ισορροπίας, προσωμειώθηκαν με μοντέλα Langmuir και Freundlich και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα, που λήφθηκε από την ισόθερμο Langmuir ήταν  $74.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε 293 K (Zhou et al., 2015). Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.2.2.



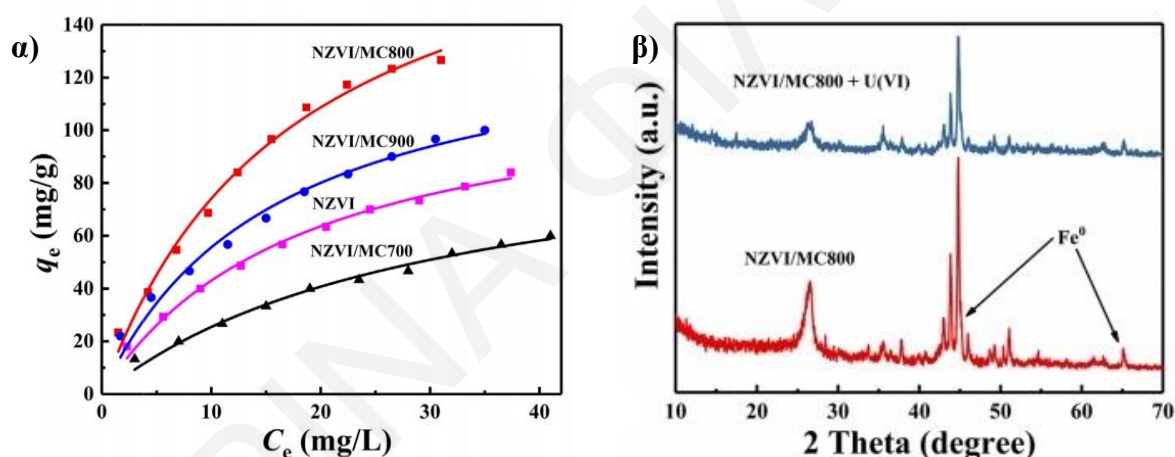
**Σχήμα 2.1.2.2:** Ισόθερμες προσρόφησης U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από πριονίδια ξύλου με χημική τροποποίηση με ομάδες φωσφόρου (PA-PWS και PWS) (Zhou et al., 2015).

Αξιοσημείωτα ήταν τα αποτελέσματα της μελέτης με χρήση οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος από σπόγγο *Luffa cylindrica* πριν και μετά από χημική τροποποίηση με οξείδια μαγγανίου,  $MnO_2$  (Ioannou et al., 2019). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού πριν και μετά την προσθήκη  $MnO_2$  βρέθηκε να είναι  $95.2$  και  $904.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα σε pH 3 (Σχήμα 2.1.2.3). Οι αυξημένες αυτές τιμές  $q_{max}$  σύμφωνα με τους ερευνητές, οφείλεται στις καρβοξυλικές ομάδες, ( $-COOH$ ) του υλικού, αλλά κυρίως αποδίδεται στα κolloειδή σωματίδια  $MnO_2$  που σχηματίζονται στην επιφάνεια του μετά την τροποποίηση, δίνοντας μεγάλη αποδοτικότητα στο υλικό.



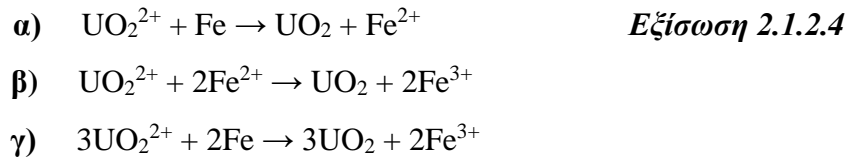
**Σχήμα 2.1.2.3:** Ισόθερμος προσρόφησης U(VI) σε ίνες οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος πριν και μετά από χημική τροποποίηση με  $MnO_2$ , σε pH 3 (Ioannou et al., 2019).

Επιπρόσθετα, σε μια πρόσφατη μελέτη (Hu et al., 2018), είχαν συγκριθεί η προσροφητική ικανότητα νανοσωματιδίων μαγνητίτη από χημική κατακρήμνιση Fe(II) και Fe(III), βιοεξανθρακώματος και μαγνητικού βιοεξανθρακώματος παρασκευασμένα με γρήγορη πυρόλυση υδροφύτου. Αυτή η μελέτη έδειξε υψηλή προσροφητική ικανότητα στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα ( $54.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), η οποία αποδίδεται στην υψηλή συγγένεια του U(VI) με τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του υλικού,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  και  $-\text{OH}$ . Μια άλλη ομάδα ερευνητών μελέτησε την απομάκρυνση του U(VI) χρησιμοποιώντας μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (MB) από νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (NZVI) με απλή απανθράκωση κίτρινου πεύκου, κάτω από ατμόσφαιρα αργού (Lv et al., 2019). Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich, όπου σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) το πρώτο μοντέλο προσαρμόζεται καλύτερα (Σχήμα 2.1.2.4α).



**Σχήμα 2.1.2.4:** α) Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (NZVI), β) Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-χ στο υλικό πριν και μετά την προσρόφηση του U(VI) σε αυτό (Lv et al., 2019)

Εδώ, η υψηλή προσροφητική ικανότητα του υλικού ( $203.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) αποδίδεται στην ύπαρξη του NZVI, το οποίο μπορεί να ανάγει γρήγορα το U(VI) σε U(IV), δεσμεύοντας το έτσι στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον, σύμφωνα με μετρήσεις XRD (Σχήμα 2.1.2.4β) και XPS που έγιναν η παρουσία του Fe(III) υποδεικνύει επίσης ότι ο Fe(II) θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως αναγωγικό για το U(VI). Επομένως, η προσρόφηση του U(VI) αποδόθηκε σε διαδικασίες αναγωγής, οι οποίες μπορούν να περιγραφούν σύμφωνα με τις ακόλουθες εξισώσεις:

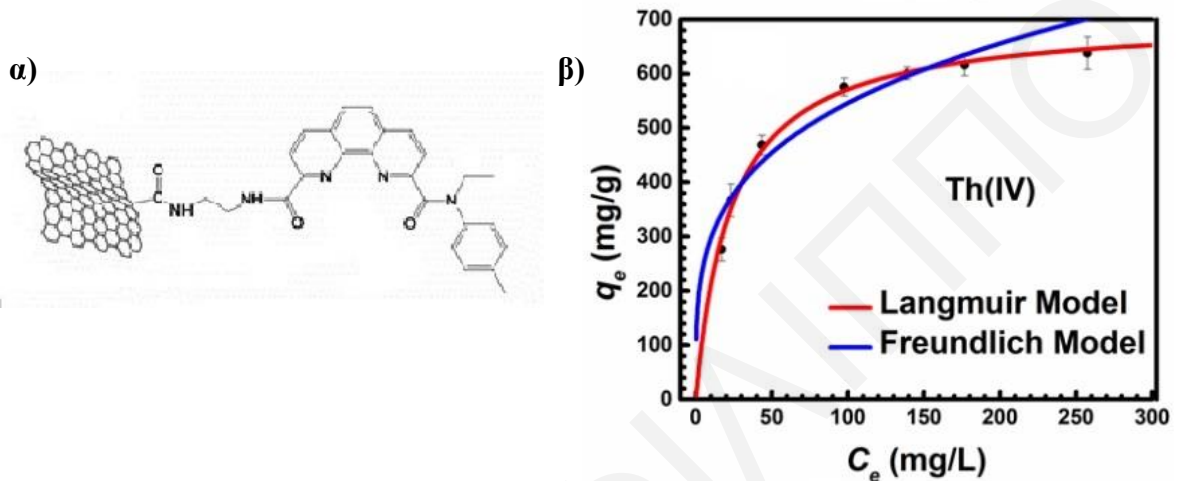


Γενικά, από τους διάφορους προσροφητές που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για την προσρόφηση U(VI), παρατηρείται ότι οι τιμές  $q_{\max}$  που βρέθηκαν με βάση το μοντέλο Langmuir κυμαίνονται από **3.0 - 251.52 mg·g<sup>-1</sup>** (0.014 - 1.06 mol·kg<sup>-1</sup>) για τις βιομάζες (Yang et al., 2019; Bagherifam et al., 2010), **2.1 – 400.0 mg·g<sup>-1</sup>** (8.8·10<sup>-3</sup> – 1.68 mol·kg<sup>-1</sup>) για βιοάνθρακες (Guilhenet et al., 2019; Kumar et al., 2011), **26.7 - 904.0 mg·g<sup>-1</sup>** (0.11 – 3.8 mol·kg<sup>-1</sup>) για τροποποιημένους βιοάνθρακες (Ioannou et al., 2019; Ren et al., (2010)), **5 – 666.7 mg·g<sup>-1</sup>** (μαγνητική χιτοζάνη) (0.021 - 2.8 mol·kg<sup>-1</sup>) για τα μαγνητικά υλικά (Galhoum et al., 2017; Das et al., 2010) και **39.5 – 718.0 mg·g<sup>-1</sup>** (0.17 – 3.0 mol·kg<sup>-1</sup>) για άλλα υλικά με άνθρακα (Li et al., 2018; Fafous et al., 2012).

Όσον αφορά την προσρόφηση του τετρασθενούς θορίου (Th(IV)), από την βιβλιογραφική ανασκόπηση (Πίνακας 2.1.2.1) παρατηρείται ότι χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί τύποι προσροφητικών υλικών, όπως άλγες (Riazi et al., 2014), βακτήρια (Nalajima and Tsuruta, 2004), ζεόλιθους (Kilincarslan Kaygun and Akyil, 2007; Metaxas et al., 2003), βιομάζες (Zhou et al., 2016; Bhalara et al., 2015), ενεργοποιημένοι άνθρακες (Liatsou et al., 2018; Hadjittofi and Pashalidis, 2016) και οξειδία γραφενίου (Li et al., 2014). Μεταξύ αυτών φαίνεται ότι την ψηλότερη τιμή προσροφητικής ικανότητας  $q_{\max}$  για το Th(IV), την κατείχε το υλικό οξειδίου του γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης (Li et al., 2018) με 703 mg·g<sup>-1</sup>, ακολουθούμενο από τα νανοσωματίδια μαγνητίτη καλυμμένα με αμιδοξίμη κολοφωνίου (DPAO-MNPs) με 666.7 mg·g<sup>-1</sup> (Atta and Akl, 2015).

Σύμφωνα με τους Li et al., η αυξημένη αυτή τιμή  $q_{\max}$  του εν μελέτη υλικού, οφείλεται κυρίως στις χηλικές ιδιότητες του υποκαταστάτη (διαμιδίου φαινανθρολίνης) και τη φυλλώδη δομή του προσροφητή (Σχήμα 2.1.2.5α). 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). Επιπλέον, οι ερευνητές προσομοίωσαν τα πειραματικά δεδομένα με τα μοντέλα Langmuir και Freundlich και συμπέραναν ότι σύμφωνα με τους συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) το μοντέλο Langmuir προσομοίωσε καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Παρόμοια αποτελέσματα βρήκαν και οι

Atta και Akl με το υπό μελέτη μαγνητικό υλικό που παρασκεύασαν (DPAO-MNPs), τα οποία υποδεικνύουν την ομοιογένεια της προσρόφησης του Th(IV) στο σύνθετο μαγνητιτή και το ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω μονοστρωματικής κάλυψης (Atta and Akl, 2015).



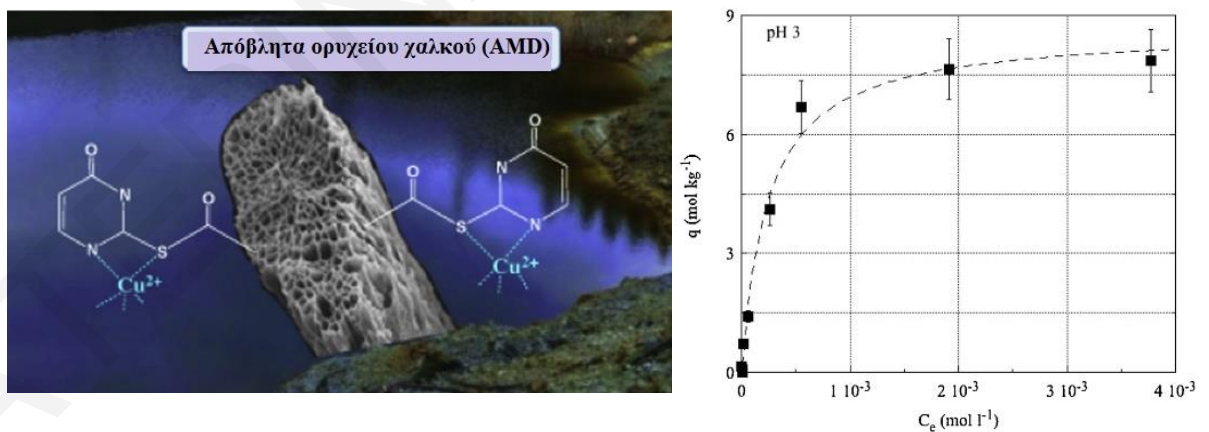
**Σχήμα 2.1.2.5:** *α)* Σχηματική αναπαράσταση του οξειδίου του γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης, *β)* Ισόθερμοι προσρόφησης του Th(IV) στο υλικό (GO-PDA) με βάση τα μοντέλα Langmuir και Freundlich (Li et al., 2018).

Γενικότερα, οι τιμές  $q_{\max}$  που παρατηρούνται στα διάφορα προσροφητικά υλικά για την προσρόφηση Th(IV), κυμαίνονται από **21.2 – 195.7 mg·g<sup>-1</sup>** (0.091 - 0.84 mol·kg<sup>-1</sup>) για τις βιομάζες (Nazal et al., 2019; Riazi et al., 2014), **0.0002 – 81.0 mg·g<sup>-1</sup>** ( $8.6 \cdot 10^{-7}$  – 0.35 mol·kg<sup>-1</sup>) για τους βιοάνθρακες (Dong et al., 2018; Hatzitofi et al., 2016b), **21.3 – 666.7 mg·g<sup>-1</sup>** (0.092 - 2.9 mol·kg<sup>-1</sup>) για τα μαγνητικά υλικά (Bhalara et al., 2015; Atta and Akl, 2015) και **9.4 – 703.0 mg·g<sup>-1</sup>** (0.040 – 3.03 mol·kg<sup>-1</sup>) για άλλα υλικά με άνθρακα (Li et al., 2018; Kaygun and Akyil, 2007).

Στην περίπτωση του τρισθενούς σμαρίου, *Sm(III)*, η μέγιστη τιμή προσροφητικής ικανότητας, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.1.1.1, προέκυψε με τη χρήση μαγνητικού νανο-υδροξυαπατίτη (HA, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>),  $q_{\max} = 370 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (2.5 mol·kg<sup>-1</sup>) (Gok, 2014), ακολουθούμενο από τους οξειδωμένους βιοάνθρακες προερχόμενοι από τα φυτά *Opuntia Ficus Indica*,  $q_{\max} = 360 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (2.4 mol·kg<sup>-1</sup>) και *Luffa Cylindrica*,  $q_{\max} = 350 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (2.3 mol·kg<sup>-1</sup>) (Liatsou et al., 2017; Hadjitofo et al., 2016a). Οι αυξημένες αυτές

τιμές  $q_{\max}$  των δυο τελευταίων μελετών, σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται στη μορφολογία των υλικών, τα οποία αποτελούνται από μικροκανάλια με μεγάλη εξωτερική επιφάνεια.

Τέλος, όσον αφορά την προσρόφηση του δισθενούς χαλκού από τα υδατικά συστήματα, σύμφωνα με τον Πίνακα 2.1.2.1 το ενδιαφέρον των ερευνητών παρουσιάζει αυξητική τάση, (Wang et al., 2020; Son et al., 2019; Bouhamed et al., 2016; Chen et al., 2003). Όπως και στα άλλα μεταλλοϊόντα, φαίνεται να χρησιμοποιούνται πολλά και διάφορα ανθρακούχα υλικά, μεταξύ αυτών οι βιοάνθρακες και τα μαγνητικά υλικά, με ή χωρίς χημική τροποποίηση. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση φαίνεται ότι τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα στην προσρόφηση Cu(II), την κατείχε το βιοεξανθράκωμα από το φυτό *Luffa cylindrica* τροποποιημένος με 2-θειουρακίλη (LCA-Tu) (Liatsou et al., 2020). Τα πειραματικά δεδομένα της μελέτης αυτής προσωμοιώθηκαν με το μοντέλο Langmuir και βρέθηκε  $q_{\max} = 486.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Liatsou et al., 2020). Η πολύ υψηλή τιμή  $q_{\max}$  του υλικού, φαίνεται να αποδίδεται στην ινώδη μορφή του προσροφητικού, αλλά κυρίως στη χημική τροποποίηση του με τον υποκαταστάτη 2-θειουρακίλη. Η 2-θειουρακίλη, σύμφωνα με τους ερευνητές, ενισχύει τη χημική συγγένεια και την εκλεκτικότητα των ινών προς τα μαλακά οξέα Lewis (π.χ. Cu(II), Cd(II)) και αυξάνει τον αριθμό των θέσεων πρόσδεσης στην επιφάνεια του προσροφητή (Liatsou et al., 2017a, b, Liatsou et al., 2017c).



**Σχήμα 2.1.2.6:** **α)** Γραφική αναπαράσταση του βιοεξανθρακώματος από το φυτό *Luffa cylindrica* τροποποιημένου με 2-θειουρακίλη (LCA-2-Thiouracil) σε πραγματικά δείγματα από απόβλητα ορυχείου χαλκού, **β)** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε LCA-Tu (Liatsou et al., 2020).

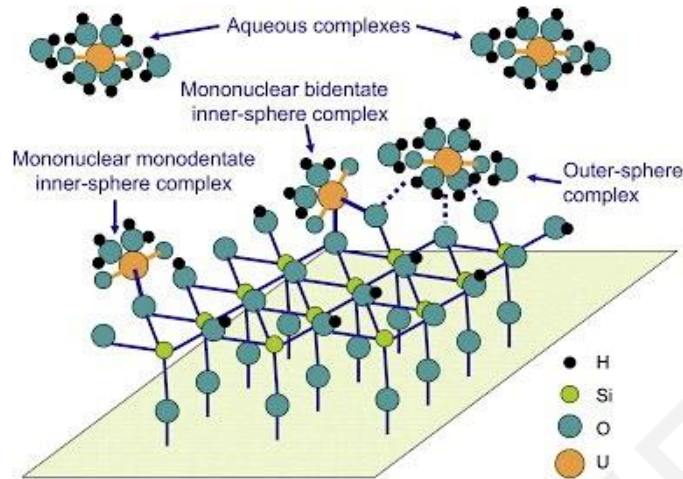


Γενικά, από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση παρατηρείται ότι και για τα τέσσερα μεταλλοϊόντα, όσον αφορά τα μοντέλα ισοθέρμου προσρόφησης, τα πιο χρησιμοποιούμενα μοντέλα είναι τα Langmuir και Freundlich. Σε σύγκριση με το μοντέλο Freundlich, το μοντέλο Langmuir φαίνεται να ταιριάζει καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα των περισσότερων μελετών, με σχετικά ψηλή τιμή συντελεστή συσχέτισης,  $R^2 \approx 0.99$ .

### 2.1.3. Επίδραση Ιοντικής Ισχύος, I

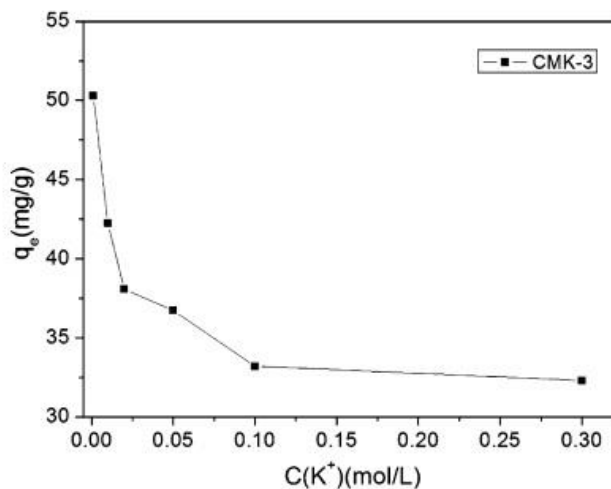
Η ιοντική ισχύς είναι μια άλλη φυσικοχημική παράμετρος που επηρεάζει την προσρόφηση. Από τη βιβλιογραφία φαίνεται να υπάρχουν πολύ λίγες αναφορές, όσον αφορά την παράμετρο αυτή για την προσρόφηση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)) σε βιομάζες και ανθρακούχα υλικά, από τα υδατικά συστήματα. Σύμφωνα με τις εν λόγω μελέτες, σκοπός των ερευνητών ήταν η λήψη πληροφοριών σχετικά με το μηχανισμό προσρόφησης μεταξύ του προσροφητή και του μεταλλοϊόντος. Οι δύο επικρατέστεροι μηχανισμοί που αναφέρονται στις μελέτες είναι τα σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας.

Γενικά, στα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, τα ιόντα δεσμεύονται άμεσα με τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας, ο δεσμός είναι γενικά ισχυρός και δεν εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος και από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, όταν η προσρόφηση εξαρτάται από το pH αλλά όχι από την ιοντική ισχύ, η προσρόφηση ελέγχεται κυρίως από την επιφανειακή συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας. Σε αντίθετη κατάσταση η προσρόφηση ελέγχεται κυρίως από επιφανειακή συμπλοκοποίηση εξωτερικής σφαίρας ή ανταλλαγή ιόντων (Hu et al., 2017; Sun et al., 2015; Sun et al., 2012; Wang et al., 2005; Bayens and Bradbury, 1997; Hayes and Leclie, 1987). Στο Σχήμα 2.1.3.1 απεικονίζονται ενδεικτικά τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, όπου καταλύεται η σφαίρα ενυδάτωσης του ιόντος και έτσι είναι άμεσα συνδεδεμένο με την επιφάνεια, και σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, όπου το ιόν διατηρεί τη σφαίρα ενυδάτωσης και προσκολλάται στην επιφάνεια μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων (Payne et al., 2013).



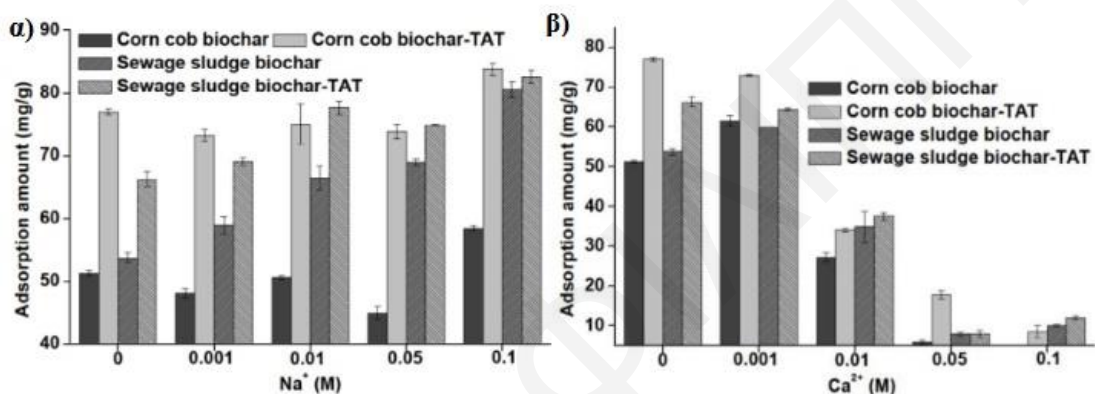
**Σχήμα 2.1.3.1:** Σύμπλοκα εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ουρανυλίου (Payne et al., 2013).

Όσον αφορά το ουρανύλιο, οι Zhang et al., μελέτησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα με υδροθερμική απανθράκωση, χρησιμοποιώντας  $\text{KNO}_3$ . Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι καθώς αυξανόταν η ιοντική ισχύς, μειωνόταν η συγκέντρωση των προσροφούμενων ιόντων ουρανυλίου (Σχήμα 2.1.3.1). Το φαινόμενο αυτό, σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται κυρίως στην παρουσία του  $\text{KNO}_3$  στο διάλυμα, το οποίο επηρεάζει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των φορτίων της επιφάνειας του προσροφητή και των ιόντων ουρανυλίων, και ανταγωνίζεται επίσης, το U(VI) για τις επιφανειακές θέσεις του προσροφητή (Zhang et al., 2013).



**Σχήμα 2.1.3.2:** Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα με υδροθερμική απανθράκωση (HTC) (Zhang et al., 2013).

Από την άλλη, οι Dong et al., χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις  $\text{NaClO}_4$  για την ρύθμιση της ιοντικής ισχύος, παρατήρησαν ότι η εν λόγω παράμετρος δεν επηρέαζε την προσρόφηση ουρανυλίου σε βιοεξανθράκωμα από κόκκο ρυζιού (Dong et al., 2017). Με αυτή την παρατήρηση, συμπέραναν ότι η προσρόφηση του  $\text{U(VI)}$  στην επιφάνεια του προσροφητικού πραγματοποιείται με το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Παρόμοια αποτελέσματα παρατήρησαν και οι Dai et al., οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύς των κατιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  στην προσρόφηση του  $\text{U(VI)}$  σε βιοάνθρακες από στάχυ καλαμποκιού και λάσπη λυμάτων (Σχήμα 2.1.3.3).

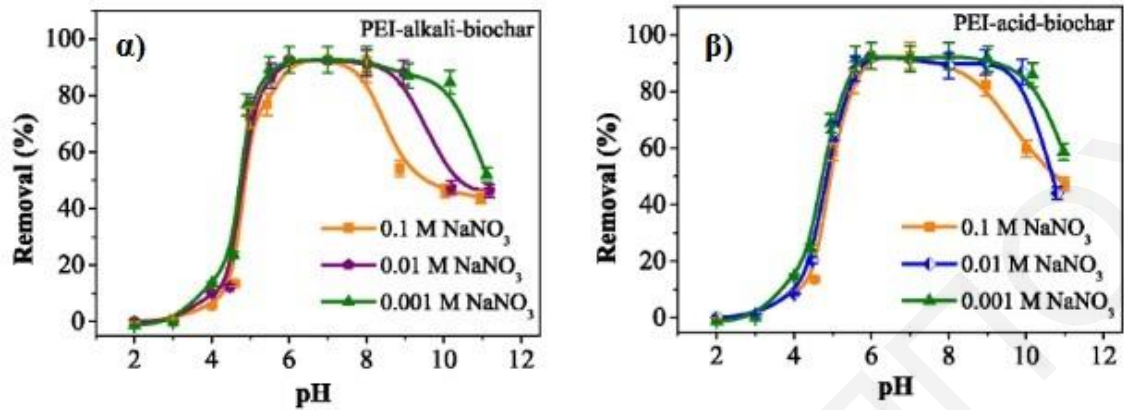


**Σχήμα 2.1.3.3:** Η επίδραση της ιοντικής ισχύς του **α)**  $\text{Na}^+$  και **β)**  $\text{Ca}^{2+}$  στην προσρόφηση  $\text{U(VI)}$  σε βιοάνθρακες από στάχυ καλαμποκιού και λάσπη λυμάτων (Dai, et al., 2020)

Από τα αποτελέσματα παρατήρησαν ότι η προσρόφηση  $\text{U(VI)}$  αυξάνεται ελάχιστα με την προσθήκη  $\text{Na}^+$ , υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας στην επιφάνεια των προσροφητών. Αντίθετα, με την προσθήκη  $\text{Ca}^{2+}$  φαίνεται να μειώνεται η προσρόφηση, γεγονός που οφείλεται σύμφωνα με τους ερευνητές, στο ότι το ουρανύλιο μπορεί να σχηματίσει εύκολα τριμερή σύμπλοκα με το  $\text{Ca}^{2+}$  ή ακόμη να δρα ανταγωνιστικά με αυτό, ως αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης του στην επιφάνεια του βιοεξανθράκωματος (Dai et al., 2020).

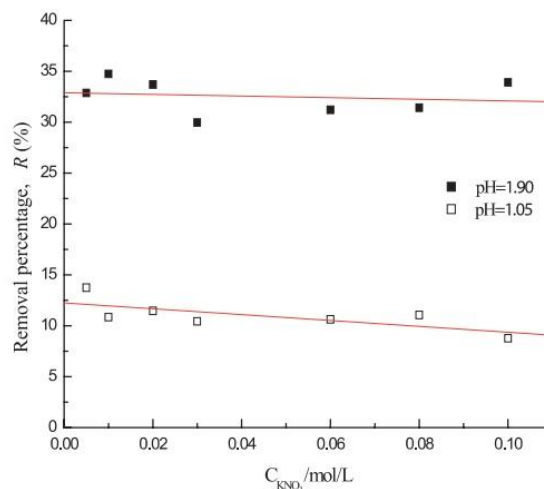
Επίσης, οι Wang et al., μελέτησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση  $\text{U(VI)}$  σε βιοεξανθράκωμα από μπαμπού τροποποιημένο με πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI) σε αλκαλικές και όξινες συνθήκες, με  $\text{NaNO}_3$  και σε ένα εύρος  $\text{pH} = 2 - 12$  (Wang et al., 2020). Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.3.4 και δείχνουν ότι η ιοντική ισχύς σε όξινες συνθήκες δεν επηρεάζει την προσρόφηση του  $\text{U(VI)}$ , υποδεικνύοντας και πάλι, το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Από την άλλη σε αλκαλικές

συνθήκες, με αύξηση της ιοντικής ισχύς φαίνεται να επηρεάζεται αρκετά η προσρόφηση του U(VI).



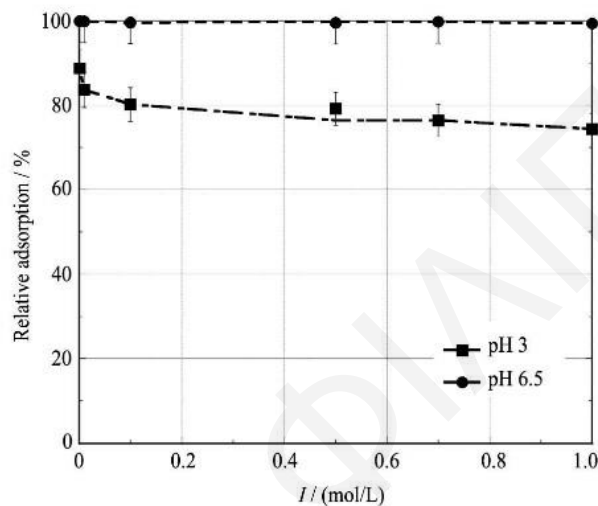
**Σχήμα 2.1.3.4:** Επίδραση ιοντικής ισχύς και pH στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από μαμπού τροποποιημένο με πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI) σε **α)** αλκαλικές και **β)** όξινες συνθήκες (Wang et al., 2020).

Για την επίδραση της αλατότητας του διαλύματος στην προσρόφηση Th(IV) υπάρχουν ελάχιστες μελέτες. Οι Wang et al., μελέτησαν την εν λόγω παράμετρο στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs). Συγκεκριμένα, πραγματοποίησαν πειράματα με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση  $\text{KNO}_3$  σε pH 1.05 και 1.9 και παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του Th(IV) επηρεάζεται ελάχιστα από την αλατότητα, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας **Σχήμα 2.1.3.5** (Wang et al., 2007).



**Σχήμα 2.1.3.5:** Επίδραση ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση Th(IV) σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) (Wang et al., 2007).

Όσον αφορά τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του τρισθενούς σαμαρίου, σύμφωνα με τους Hadjittofi et al., η προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από ίνες κάκτου *Opuntia Ficus Indica* (Hadjittofi et al., 2016) φαίνεται να μειώνεται με αύξηση της ιοντικής ισχύος σε pH 3. Αντίθετα, σε pH 6.5 παρατήρησαν ότι η προσρόφηση παραμένει ανεπηρέαστη, υποδεικνύοντας το σχηματισμό ενός ουδέτερου επιφανειακού συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας, (Σχήμα 2.1.3.6).



**Σχήμα 2.1.3.6:** Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από ίνες κάκτου *Opuntia Ficus Indica* σε pH 3 και 6.5 (Hadjittofi et al., 2016).

Επίσης, οι Wang et al., μελέτησαν την επίδραση διαφόρων ιόντων στην προσρόφηση του δισθενούς χαλκού σε βιοεξανθράκωμα από μπαμπού ενεργοποιημένο με ατμό (Wang et al., 2020). Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι με την προσθήκη NaCl η σχετική προσρόφηση  $\text{Cu}^{2+}$  μειώνεται ελάχιστα. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στον ανταγωνισμό των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Na}^+$  για τις επιφανειακές θέσεις του προσροφητή, στην καταστολή των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προσροφητή και μεταλλοϊόντος και τέλος, στον ανταγωνισμό των ιόντων  $\text{Cl}^-$  και  $\text{Cu}^{2+}$  για τις ενεργές θέσεις. Επιπλέον, σε αυτή τη μελέτη έγινε σύγκριση και με άλλα συνυπάρχοντα άλατα ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) τα οποία είχαν μεγαλύτερες επιπτώσεις στην προσρόφηση του  $\text{Cu}^{2+}$ , λόγω μεγαλύτερου φαινομένου. Επίσης, τα εν λόγω κατιόντα καταλάμβαναν τις δραστικές θέσεις προσρόφησης, οι οποίες ήταν διαθέσιμες για το  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 2.1.4. Επίδραση χρόνου επαφής (t) μεταξύ μετάλλου-προσροφητή – Κινητικά Μοντέλα

Η ισορροπία της προσρόφησης των μεταλλοϊόντων στον προσροφητή μπορεί να επέλθει μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ή και σχετικά γρήγορα. Έτσι για έναν πλήρη σχεδιασμό του συστήματος προσρόφησης, πρέπει να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης. Η επίδραση του χρόνου επαφής μεταξύ μετάλλου και προσροφητή γίνεται με την εφαρμογή συγκεκριμένων κινητικών μοντέλων. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, τα κινητικά μοντέλα χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν το μηχανισμό της αντίδρασης, αλλά και τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης αντίδρασης. Σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές μελέτες, τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι η ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική, η ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική, η Elovich και η ενδοσωματιδιακή διάχυση (Πίνακας 8.1.1, Παράρτημα), οι οποίες εξετάζουν το ρυθμό της διαδικασίας της προσρόφησης. Στη συνέχεια περιγράφονται τα δυο πρώτα μοντέλα κινητικής, τα οποία είναι τα πιο διαδεδομένα και χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλες τις μελέτες που αναφέρονται στην παρούσα Δ.Δ.

#### *Μοντέλο ψευδο – πρώτης τάξεως κινητική*

Ο Lagergren έδειξε ότι ο ρυθμός προσρόφησης του μεταλλοϊόντος στον προσροφητή βασίζεται στην προσροφητική του ικανότητα,  $q$  και ακολουθεί την ψευδο-πρώτης τάξεως εξίσωση που εκφράζεται ως εξής (Lagergren, 1898):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (\text{Εξίσωση 2.1.4.1})$$

Όπου,

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

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

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

$t$ : ο χρόνος επαφής ( $\text{min}$ )

#### *Μοντέλο ψευδο – δευτέρας τάξεως κινητική*

Η αντίδραση ψευδο – δευτέρας τάξεως επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια του προσροφητή, αλλά και από την ποσότητα του όταν βρεθεί σε ισορροπία. Ο ρυθμός αυτός είναι ευθέως ανάλογος προς τον αριθμό των ενεργών

επιφανειακών θέσεων. Η εξίσωση της ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική δίνεται ως εξής (Ho and Mckay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad (\text{Εξίσωση 2.1.4.2})$$

Όπου,

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

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

$k_2$ : η κινητική σταθερά του ψευδο-δευτέρας τάξεως μοντέλου ( $\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$t$ : ο χρόνος επαφής ( $\text{min}$ )

Με την κλίση των ευθειών, με την εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης κινητικής σε γραφική  $\ln(q_e - q_t)$  προς  $t$  και του μοντέλου ψευδο-δευτέρας τάξης κινητική σε  $\frac{t}{q_t}$  προς  $t$ , μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές σταθερές  $k_1$  και  $k_2$ .

Όσο αφορά για την προσρόφηση του εξασθενούς ουρανίου, στη βιβλιογραφία φαίνεται να χρησιμοποιήθηκαν πολλά υλικά βιομάζας και ανθρακούχα υλικά, έτσι ώστε να μελετηθεί ο χρόνος επαφής του μετάλλου με τον προσροφητή, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.4.1.

**Πίνακας 2.1.4.1:** Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφηση ιόντων ουρανυλίου.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητικό Υλικό	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t$ ( $\text{min}$ )	Βιβλιογραφία
<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>					
<b>U(VI)</b>	Πριονίδια πεύκου με φωσφορικές ομάδες	0.013	0.0009	240	Zhou et al., 2015
	Πριονίδια πεύκου με κιτρικό οξύ	0.042	0.00147	180	Zhou et al., 2013
	Ίνες κάκτου επικαλυμμένες με $\text{MnO}_2$	0.031	-	100	Prodromou et al., 2013
	Σκόνη από ξύλο πεύκου και άχυρο σίτου	0.053 – 0.063	0.0057 - 0.004	60	Bagherifam et al., 2010

Κλαδιά δέντρου είδους <i>Salvadora</i> <i>Persica</i>	0.106	0.0314	120	Nazal et al., 2019
<b>ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
Βιοεξανθράκωμα από φρούτο <i>Liquidambar</i> <i>styraciflua</i>	-	-	1	Mahmoud et al., 2019
Βιοεξανθράκωμα από στάχνα καλαμποκιού	0.017 – 0.032	$1.8 \cdot 10^{-47}$ – $7.3 \cdot 10^{-4}$	540 - 1440	Li et al., 2019
Βιοεξανθράκωμα από Bamboο( <i>Acidosasa</i> <i>longiligula</i> )	0.0080	0.0015	600	Hu et al., 2018
Βιοεξανθράκωμα από ξύλο ευκαλύπτου	0.13	0.026	20	Mishra et al., 2017
Βιοεξανθράκωμα από κόκκο ρυζιού	-	0.036 – 0.041 $R^2=0.999$	180	Dong et al., 2017
Βιοάνθρακες από στάχνη καλαμποκιού και λάσπη λυμάτων	-	-	10	Dai et al., 2020
HTC - Βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες	0.018	0.0054	50	Zhang et al., 2013
HTC - Βιοεξανθράκωμα από χορτάρι	-	-	8	Kumar et al., 2011
<b>ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από κοτσάνι κολοκύθας	0.027 – 0.063	0.0008-0.00112/ $R^2=0.998$	180	Yi et al., 2019
AB – από κέλυφος καρύδας	0.000666	0.0000113	2880	Caccin et al., 2013
Οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από άχυρο σίτου και κοπριά αγελάδων	0.033-0.034	0.0018-0.0026 $R^2=0.999$	720	Jin et al., 2018
HTC-COOH- Βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες	0.044	0.0013	10	Liu et al., 2013
AB-MnO <sub>2</sub> από ρίζα <i>Ficus microcarpa</i>	0.45/ $R^2=0.990$	0.095/ $R^2=0.997$	10	Li et al., 2019



MnO <sub>2</sub> -Οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από σπόγγο <i>Luffa Cylindrica</i>	<u>Δύο στάδια:</u> k <sub>1</sub> =0.06 k <sub>2</sub> =0.002	0.00159/ R <sup>2</sup> =0.999	50	Ioannou et al., 2019
Οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από κόκκο ρυζιού	-	-	30	Yakout, 2016
Τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από moso μπαμπού με πολυαιθυλενοϊμίνη	-	0.07-0.09/ R <sup>2</sup> =0.999	480	Wang et al., 2020
AB – από το φυτό <i>Opuntia Ficus Indica</i>	<u>Δύο στάδια:</u> k <sub>1</sub> =0.032 k <sub>2</sub> =0.014	-	180	Hadjittofi et al., 2015
AB – από κουκούτσι πυρήνα φοίνικα	0.0345	0.000839/ R <sup>2</sup> =0.997	120	Yi et al., 2014
<b>ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>				
MB από Σιδηρίτη και φλοιό ρυζιού	0.0021 - 0.043	0.0026-0.15 R <sup>2</sup> =0.999	300	Li et al., 2019
MB από κίτρινο πεύκο με σίδηρο μηδενικού σθένους (NZVI)	0.029	0.001/ R <sup>2</sup> =0.998	30	Lv et al., 2019
MB με οξείδια σιδήρου από το μύκητα <i>Raecilomyces catenlannulatus</i>	0.000635	0.00071	720	Li et al., 2018
Μαγνητικά οξείδια γραφενίου	0.0065	0.0382/ R <sup>2</sup> =0.998	360	Tan et al., 2015
MB από φλοιό ρυζιού	0.16	0.05/ R <sup>2</sup> =0.999	150	Wang et al., 2018
MB από Ζαχαροκάλαμο bagasse	-	-	20	Yamamura et al., 2011
Νανοσωματίδια Μαγνητίτη - Fe(II) σε βιομάζα υδροφύτου	0.0055- 0.0061	0.0911-0.164/ R <sup>2</sup> =0.996	720	Hu et al., 2018
<b>ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>				
Οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	0.0108	0.0026/ R <sub>2</sub> =0.999	60	Li et al., 2018

Σύνθετο οξείδιο γραφενίου – ενεργού άνθρακα	-	-	10	Chen et al., 2013
Οξειδωμένος πορώδης άνθρακας	0.0174	0.000989/ R <sub>2</sub> =0.999	10	Zhao et al., 2017
Νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	0.00245	1.48/ R <sub>2</sub> =0.999	60	Fasfous et al., 2012

Οι Bagherifam et al., παρατήρησαν σχετικά γρήγορη προσρόφηση U(VI) σε σκόνη από ξύλο πεύκου και άχυρο σίτου,  $t = 60$  min. Επίσης, χρησιμοποίησαν τρία κινητικά μοντέλα (Elovich, ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξεως), με το μοντέλο της ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητικής να ταιριάζει καλύτερα, με συντελεστή συσχέτισης,  $R^2 = 0.999$  (Bagherifam et al., 2010). Σε αντίστοιχα συμπεράσματα για το μοντέλο κινητικής προσρόφησης κατέληξαν και οι προσροφήσεις σε φύλλα μπαμπού ( $t = 50$  min,  $k_2 = -0.119$   $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0.985$ ), πριονίδια πεύκου τροποποιημένα με φωσφορικές ομάδες ( $t = 240$  min,  $k_2 = 0.90 \cdot 10^{-3}$   $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0.998$ ) και μαγνητικά οξείδια του γραφενίου ( $t = 360$  min,  $k_2 = 0.0382$   $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0.999$ ) (Tan et al., 2015; Zhou et al., 2015; Ren et al., 2010).

Σε μια άλλη μελέτη, οι Mahmoud et al., παρατήρησαν γρήγορη προσρόφηση U(VI) σε τροποποιημένο βιοάνθρακα από το φρούτο *Liquidambar Styraciflua* με νανοπυρίτια, στο μόλις πρώτο λεπτό της διαδικασίας (87% προσρόφηση). Αυτό οφείλεται, σύμφωνα με τους ερευνητές στην αποτελεσματική και καλή χημική συγγένεια μεταξύ του νανοσύνθετου υλικού και των ιόντων ουρανυλίου.

Επίσης οι Dai et al., παρατήρησαν ότι η προσρόφηση U(VI) σε βιοάνθρακες από στάχυ καλαμποκιού και λάσπη λυμάτων γίνεται σε δύο στάδια. Το αρχικό γρήγορο στάδιο (10 min) και το ακολουθούμενο αργό στάδιο της διαδικασίας προσρόφησης. Κατά το πρώτο στάδιο τα ιόντα U(VI) φαίνεται να προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του προσροφητή, με το σχηματισμό μονοστοιβάδας η οποία σε κάποια στιγμή φτάνει σε κορεσμό. Στη συνέχεια, σύμφωνα με τους ερευνητές, η αναδιάταξη του προσροφητικού μετά τον κορεσμό, τείνει να αυξάνει την ποσότητα των ιόντων ως αποτέλεσμα την επακόλουθη βραδύτερη διαδικασία προσρόφησης (Dai et al., 2020). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί από τους Hadjittofi & Pashalidis και Prodromou & Pashalidis σε ίνες κάκτου *Opuntia Ficus Indica* (Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Prodromou and Pashalidis, 2013). Σύμφωνα με αυτές τις δυο μελέτες,

η γρήγορη προσρόφηση των κατιόντων ουρανυλίου έχει να κάνει με την εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή, ενώ η αργή προσρόφηση με την εσωτερική επιφάνεια και πιθανότατα ελέγχεται από τη διάχυση των κατιόντων στα μικροκανάλια του υλικού.

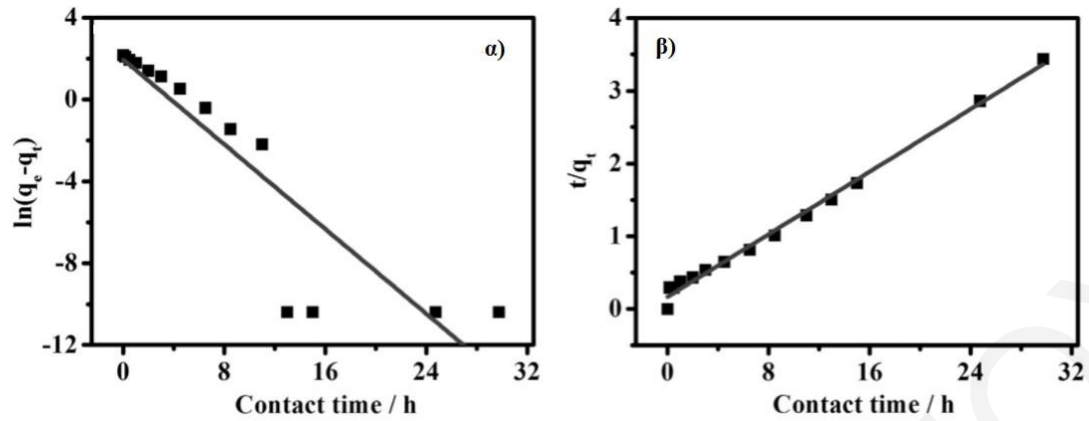
Ακολούθως, στον Πίνακα 2.1.4.2. συνοψίζονται οι διάφορες κινητικές σταθερές των δύο μοντέλων όσον αφορά την προσρόφηση ιόντων θορίου.

**Πίνακας 2.1.4.2:** Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφηση ιόντων θορίου.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητικό Υλικό	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t$ ( $\text{min}$ )	Βιβλιογραφία
<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>					
<b>Th(IV)</b>	CaCl <sub>2</sub> -Τροποποιημένες βιομάζες <i>Giant Kelp</i>	0.012 – 0.0017	0.00039 – 0.00083/ R <sup>2</sup> = 0.998	240 – 300	Zhou et al., 2016
	Κλαδιά δέντρου είδους <i>Salvadora Persica</i>	0.11	0.0168/ R <sup>2</sup> = 0.997	120	Nazal et al., 2019
	Φύλλα γκίνγκο (Ginkgo)	0.0028	0.004/ R <sup>2</sup> = 0.997	120	Huang et al., 2018
	<i>Micrococcus luteus</i> Bacteria	-	-	30	Nakajima and Tsuruta, 2004
	Βιομάζα από λιμνοειδή τροποποιημένη με NaOH	0.0391 – 0.156	0.00050 – 0.0062/ R <sup>2</sup> = 0.991	840	Chen et al., 2019
<b>ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>					
	OB – από φλοιό ρυζιού	0.021	0.0046/ R <sup>2</sup> = 0.999	100	Salem and Yakoot, 2016
	AB – από πυρηνόξυλο	-	0.015/ R <sup>2</sup> = 0.995	30	Kutahyali et al., 2010
	OB – από το φυτό <i>Luffa cylindrical</i>	<u>Δύο</u> <u>στάδια:</u> k <sub>1</sub> = 0.0241 k <sub>2</sub> = 0.0034	0.579/ R <sup>2</sup> =0.998	-	Liatsou et al., 2018
<b>ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>					

Νανοδομημένα μαγνητίτη καλυμμένα με αμιδοξίμη κολοφωνίου	-	-	150	Atta and Akl, 2015
Σύνθετη κυτταρίνη εμποτισμένη με οξείδια σιδήρου (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.0189	0.0311/ R <sup>2</sup> =0.990	10	Bhalara et al., 2015
HTC - Σύνθετο μαγνητικό οξείδιο του γραφενίου	0.00873	0.016/ R <sup>2</sup> =0.999	360	Wu et al., 2019
Τροποποιημένος Μαγνητικός ενεργός άνθρακας	0.101 – 0.131	0.0321 – 0.0621	40	Mahmoud et al., 2019
<b>ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>				
AC - Τροποποιημένος με HNO <sub>3</sub>	0.0548	0.065/ R <sup>2</sup> =0.998	10	Öter and Zorer, 2019
AC - Τροποποιημένος με NaOH	0.051 – 0.134	0.021 -0.668/ R <sup>2</sup> =0.998	4-10	Öter and Zorer, 2020
Σύνθετο γραφένιο (aerogel)	0.0087	0.00115/ R <sup>2</sup> =0.993	720	Chen et al., 2018
HTC - Σύνθετο οξείδιο του γραφενίου με (MnO <sub>2</sub> -GONRs)	0.0017	0.0010/ R <sup>2</sup> =0.998	900	Xiu et al., 2019
Οξείδιο γραφενίου ενεργοποιημένο με διαμίδιο φαινανθρολίνης	0.0107	0.00219/ R <sup>2</sup> =0.999	60	Li et al, 2018

Οι Öter & Zorer, παρατήρησαν ότι το 90 % των ιόντων *θωρίου* σε ενεργό άνθρακα τροποποιημένο με HNO<sub>3</sub> προσροφάται στα 10 πρώτα λεπτά, ενώ σύμφωνα με τον υψηλό συντελεστή συσχέτισης (R<sup>2</sup> = 0.998), πρόκειται για κινητική που ακολουθεί το μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξης (Öter and Zorer, 2019). Τα ίδια συμπεράσματα είχαν και οι Bhalara et al., με την προσρόφηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε σύνθετη κυτταρίνη εμποτισμένη με οξείδια σιδήρου (t = 10 min, k<sub>2</sub> = 0.031 g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, R<sup>2</sup> = 0.990) και οι Chen et al., σε σύνθετο γραφένιο (t = 12 h, k<sub>2</sub> = 0.069 g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, R<sup>2</sup> = 0.990 (Chen et al., 2018; Bhalara et al., 2015). Τα αποτελέσματα της τελευταίας μελέτης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.4.1.



**Σχήμα 2.1.4.1:** Μοντέλα *α)* ψευδο-πρώτης τάξης και *β)* ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο γραφένιο (Chen et al., 2018).

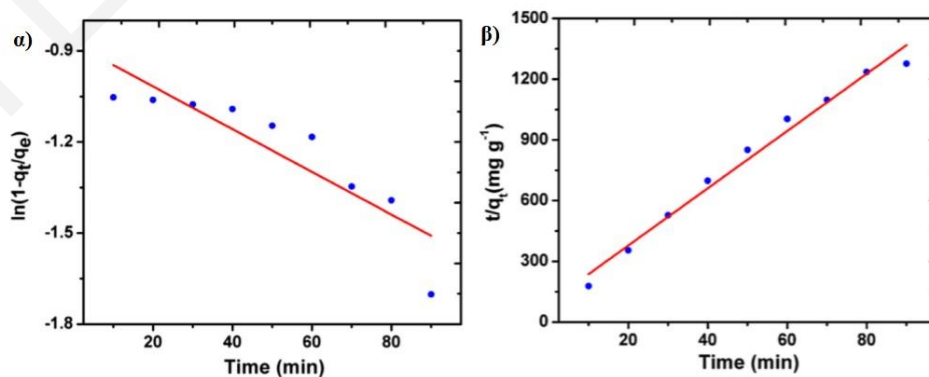
Για τη μελέτη κινητικής της προσρόφησης **τρισθενούς σαμαρίου**, έγινε χρήση βιομάζας από καφέ θαλάσσια μακροφύκη από τους Vijayaraghavan et al., όπου παρατήρησαν ότι το 90% των ιόντων προσροφάται σε 60 λεπτά. Επιπλέον, για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο κινητικής 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). Παρόμοια αποτελέσματα είχαν και οι Behdani et al., καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των ιόντων Sm(III) σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα πραγματοποιείται με χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) που συνεπάγεται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις ή ιονταλλαγή. Οι κινητικές σταθερές και οι χρόνοι επαφής για την προσρόφηση ιόντων σαμαρίου συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.4.3.

**Πίνακας 2.1.4.3:** Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφηση ιόντων σαμαρίου.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητικό Υλικό	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t$ (min)	Βιβλιογραφία
<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>					
Sm(III)	Καφέ θαλάσσια μακροφύκη <i>Turbinaria conoides</i>	0.060 – 0.081	0.0009 – 0.0054/ $R^2=0.995$	60	Vijayaraghavan et al., 2017
	Βιομάζα <i>Sargassum</i>	-	0.40-0.72/ $R^2=0.988-0.992$	40	Oliveira et al., 2011

ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ				
AB – από κάκτο <i>Opuntia Ficus Indica</i>	0.00166- 0.00783	-	<10	Hadjittofi et al., 2016a
ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ				
Μαγνητικός νανο- υδροξυαπατίτης	0.015 – 0.026	0.000302 – 0.0000554/ R <sup>2</sup> =0.993	150	Gok, 2014
ΔΙΑΦΟΡΑ ΥΛΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΑ				
Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα	0.234	0.260	-	Behdani et al., 2013

Τέλος, για την προσρόφηση *δισθενούς χαλκού*, παρατηρήθηκε γενικά στις περισσότερες μελέτες (Πίνακας 2.1.4.4) ότι ταίριαζε καλύτερα το μοντέλο της ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική, σε σχέση με το ψευδο-πρώτης τάξεως μοντέλο, υποδεικνύοντας ότι κυριαρχεί η διαδικασία της χημειορόφησης και της μεταφοράς μάζας (Zhu et al., 2020; Wang et al., 2020; Yin et al., 2018; Song et al., 2016; Pelleria et al., 2012). Επίσης, οι Sabela et al., παρατήρησαν ότι ο ρυθμός της προσρόφησης χαλκού σε ενεργοποιημένο βιοάνθρακα από απόβλητα πράσινων λαχανικών, αυξανόταν με την πάροδο του χρόνου, φτάνοντας σε ισορροπία στα 90 λεπτά. Επιπλέον, το μοντέλο της ψευδο-δευτέρας τάξεως και σε αυτή την περίπτωση, φαίνεται να ταίριαζε καλύτερα σε σχέση με της ψευδο-πρώτης τάξεως με  $R^2 = 0.9837$  and  $k_2 = 2.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , ( $k_1 = 0.07 \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0.7931$ ). Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των δύο αυτών μοντέλων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.4.2.



Σχήμα 2.1.4.2: Κινητικά μοντέλα *α)* ψευδο-πρώτης και *β)* ψευδο-δευτέρας τάξεως για την προσρόφηση Cu(II) σε ενεργοποιημένο βιοάνθρακα από απόβλητα λαχανικών (Sabela et al., 2019)

**Πίνακας 2.1.4.4:** Τιμές κινητικών σταθερών και χρόνου ισορροπίας διαφόρων βιομαζών, βιοανθράκων και άλλων ανθρακούχων υλικών για την προσρόφιση ιόντων χαλκού.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητικό Υλικό	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$t$ (min)	Βιβλιογραφία
Cu(II)	<b>ΒΙΟΜΑΖΕΣ</b>				
	Μύκητας <i>penicillium simplicissimum</i> ακινητοποιημένος σε σφουγγάρι λούφας	0.0560	0.0024/ $R^2=0.999$	60	Li et al., 2008
	Φύκια <i>enteromorpha compressa</i>	0.0006 – 0.00114	0.00012 – 0.00115/ $R^2=0.999$	-	Kim et al., 2016
	Λιγνίνη Kraft	0.0020- 0.00367	0.000045 – 0.000332/ $R^2=0.990$	2880	Mohan et al., 2006
	<b>ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
	Βιοεξανθράκωμα από φρέσκια κοπριά χοίρων	-	0.0036 – 0.0055/ $R^2=0.996-0.997$	1440	Meng et al., 2014
	Βιοεξανθράκωμα από πυρόλυση σκληρού ξύλου	0.083	0.003 - 0.011 $R^2=0.999$	120	Chen et al., 2011
	Βιοεξανθράκωμα από ζυθοποιίες	-	0.009/ $R^2=1$	120	Trakal et al., 2014
	Βιοεξανθρακώματα από φλοιό ρυζιού, απόβλητα ελαιοπυρήνα, πορτοκαλιού, κομπόστ	<u>Δύο</u> <u>στάδια:</u> 0.006 – 0.010	0.037 – 0.279/ $R^2=1$	120	Pellera et al., 2012
	Βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο (date palm)	0.00257/ $R^2=0.999$	0.016/ $R^2=0.999$	60	Amin et al., 2019
	Βιοεξανθράκωμα από λιγνίνη (απόβλητα βιομηχανικής ζάχαρης)	0.004	0.011/ $R^2=0.824$	80	Balternaite-Gedienė et al., 2020
	Βιοάνθρακες από ξύλο ιτιάς και κοπριά βοοειδών	-	0.60-0.70/ $R^2=0.921$	30	Wang et al., 2020
	<b>ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟΙ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΕΣ</b>				
	OB – από ίνες κάκτου	0.022/ $R^2=0.988$	-	-	Hatzitofli et al., 2014b
	AC – από φλοιό φοινικιού (date stones)	-	-	120	Bouhamed et al., 2016
AB – από κέλυφος φουντουκιών	0.0428/ $R^2=0.999$	0.0018/ $R^2=0.998$	60	Demirbas et al., 2009	

AC – από απόβλητα πράσινων λαχανικών	0.070	2.09/ R <sup>2</sup> =0.984	90	Sabela et al., 2019
Τροποποιημένα βιοεξανθράκωματα από άχυρο καλαμποκιού	0.725	0.0290/ R <sup>2</sup> =0.895	10	Liu et al., 2020
Βιοεξανθράκωμα από οστά βοοειδών	0.0185	0.00038	1440	Wang et al., 2020
Βιοεξανθράκωμα / Πηκτίνη /αλγινικά σφαιρίδια υδρογέλης – από φλούδα γκρέιπφρουτ	0.0062	0.0002/ R <sup>2</sup> =0.985	720	Zhang et al., 2020
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Βιοεξανθράκωμα από σπόρους <i>Cassia Fistula</i>	0.030-0.044	0.00008-0.0003	30	Hemavathy et al., 2020
Τροποποιημένος βιοεξανθράκωμα με - MnO <sub>x</sub>	0.0052	0.1009/ R <sup>2</sup> =0.999	-	Zhu et al., 2020
<b>ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ</b>				
Γέλη άνθρακα με 2.0 % κ.β. ενώσεων παρεμβολής γραφίτη	-	-	180	Osinska, 2017
AC – τροποποιημένος με κιτρικό οξύ	-	-	360	Chen et al., 2003
<b>ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>				
Μαγνητική χιτοζάνη τροποποιημένη με μελαμίνη	0.0416	0.0837/ R <sup>2</sup> =0.999	25	Wu et al., 2015
Μαγνητικό Βιοεξανθράκωμα	0.007-0.035	0.003-4.87/ R <sup>2</sup> =0.999	240	Kolodynska and Bak, 2018
MB – από υάκινθο	0.091	0.05/ R <sup>2</sup> =0.998	65	Nyamunda et al., 2019
MB τροποποιημένος με χιτοζάνη	0.049	0.000166/ R <sup>2</sup> =0.930	420	Song et al., 2016
MB – από φλοιό ρυζιού ενεργοποιημένος με πυρόλυση	0.09-0.38	0.001-0.052/ R <sup>2</sup> =0.983	600	Yin et al., 2018
MB – από λυματολάσπη πυκνού φυσικού λάτεξ (CNRL)	0.0041	0.0240/ R <sup>2</sup> =0.999	15	Phoungthong and Suwunwong, 2020
MB – από υάκινθο <i>Eichhorniacrassipes</i>	0.0143	0.0189/ R <sup>2</sup> =0.997	30	Chaiyaraksa et al., 2019



	Νανοσωματίδια οξειδίων σιδήρου	0.00002	0.0000267/ R <sup>2</sup> =0.999	120	Gong et al., 2012
	Μαγνητικές νανοϊνες άνθρακα	0.014/ R <sup>2</sup> =0.916	2.92	10	Ahmad et al., 2020

### 2.1.5. Επίδραση της θερμοκρασίας

Ακόμη μια άλλη φυσικοχημική παράμετρος που επηρεάζει τη διαδικασία της προσρόφησης είναι η θερμοκρασία. Η μελέτη αυτής της παραμέτρου πραγματοποιείται για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων (μεταβολών ενθαλπίας,  $\Delta H^\circ$ , εντροπίας,  $\Delta S^\circ$  και ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , Πίνακας 8.1.1, Παράρτημα).

Οι θερμοδυναμικές παράμετροι μπορούν να ληφθούν μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία χρησιμοποιώντας πειραματικά την τεχνική τύπου batch και στη συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός τους με την εξίσωση Van't Hoff (Πίνακας 8.1.1, Παράρτημα). Επιπλέον, από την τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μπορεί να προσδιοριστεί η μεταβολή εντροπίας και η ενθαλπία της διαδικασίας προσρόφησης. Η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας δείχνει εάν η διεργασία είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη, ενώ η τιμή της μεταβολής εντροπίας αντικατοπτρίζει την αταξία του συστήματος κατά την προσρόφηση (Abdallah et al., 2019).

Οι Dong et al., μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από κόκκο ρυζιού με την μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι αμελητέα σε χαμηλές συγκεντρώσεις ( $C_0 < 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), ενώ είναι σημαντική σε υψηλές συγκεντρώσεις ( $C_0 > 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Αυτό μπορεί να οφείλεται σύμφωνα με τους ερευνητές, στο ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχουν αρκετές θέσεις πρόσδεσης στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει την προσρόφηση παρέχοντας περισσότερη θερμική ενέργεια στο σύστημα (Dong et al., 2017).

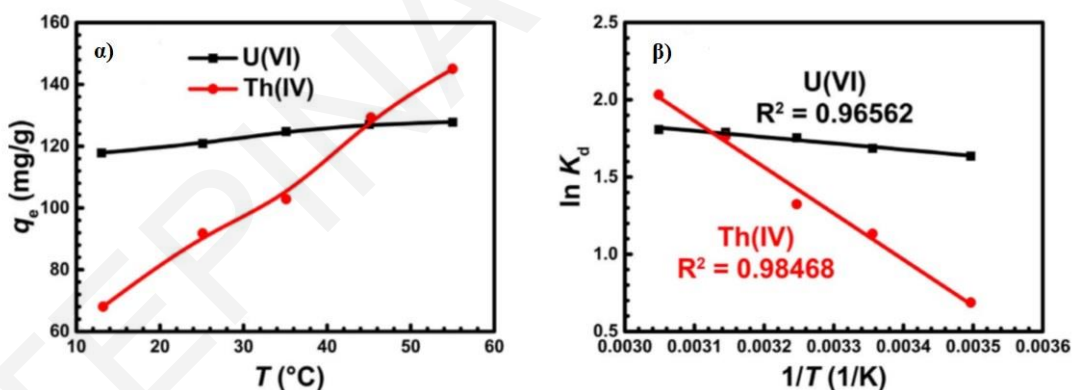
Σύμφωνα με τους Li et al., η προσροφητική ικανότητα του μαγνητικού βιοεξανθρακώματος από σιδηρίτη και φλοιό ρυζιού για τα ιόντα *ουρανιίου* ήταν υψηλότερη στους 318 K και χαμηλότερη στους 288 K. Επίσης, από τις τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων συμπεράναν ότι η διαδικασία της προσρόφησης είναι αυθόρμητη και ενδόθερμη και

αποδίδεται πιθανόν στην ανταγωνιστική διάλυση του U(VI) στο υδατικό διάλυμα (Li et al., 2019). Οι τιμές των παραμέτρων  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.5.1.

**Πίνακας 2.1.5.1:** Τιμές θερμοδυναμικών παραμέτρων  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  που αντιστοιχούν στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από σιδηρίτη και φλοιό ρυζιού (Li et al., 2019).

Μεταλλοϊόν	$\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )		
			288 K	303 K	318 K
U(VI)	2.7	22.4	-3.8	-5.2	-7.6

Παρόμοια αποτελέσματα είχε και η μελέτη επίδραση της θερμοκρασίας για την προσρόφηση U(VI) και Th(IV) σε οξείδια γραφενίου με διαμίδιο φαινανθρολίνης (GO-PDA), όπου υπολογίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι με πειράματα ισοθέρων προσρόφησης εξαρτώμενοι της θερμοκρασίας, (Σχήμα 2.1.5.1) (Li et al., 2018). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση και των δύο μεταλλοϊόντων ήταν ενδόθερμη αφού οι τιμές  $\Delta H^\circ$  ήταν θετικές, και αυθόρμητη λόγω των αρνητικών τιμών  $\Delta G^\circ$ .



**Σχήμα 2.1.5.1:** α) Τιμές  $q_{\max}$  του GO-PDA στην προσρόφηση U(VI) και Th(IV) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. β)  $\ln K_d$  έναντι του  $1/T$  για την προσρόφηση U(VI) και Th(IV) (Li et al., 2018).

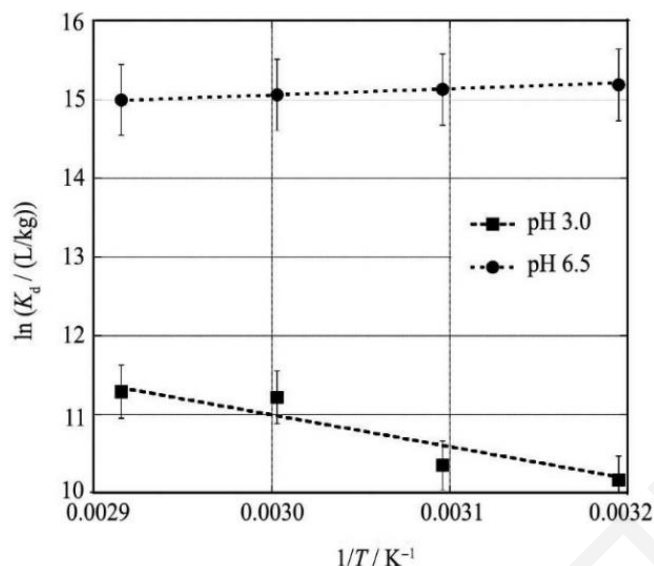
Επίσης, η θετική τιμή του  $\Delta S^\circ$  υποδεικνύει σύμφωνα με τους ερευνητές, μια αυθόρμητη διαδικασία προσρόφησης, καθώς και αυξημένη αταξία στην επιφάνεια του GO-PDA. Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων της εν λόγω μελέτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.5.2.

**Πίνακας 2.1.5.2:** Τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων για την προσρόφηση U(VI) και Th(IV) σε GO-PDA (Li et al., 2018).

Μεταλλοϊόν	$\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )				
			286 K	298 K	308 K	318 K	328 K
U(VI)	3.4	25.4	-3.9	-4.2	-4.5	-4.7	-5.0
Th(IV)	24.9	92.6	-1.6	-2.7	-3.6	-4.6	-5.5

Ανάλογα αποτελέσματα βρήκαν και οι Wu et al., οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση ιόντων *θωρίου* σε σύνθετο μαγνητικό οξείδιο του γραφενίου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (298, 303 και 308 K). Από τις τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων, συμπεράναν ότι η προσρόφηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος στο υλικό είναι ενδόθερμη διαδικασία ( $\Delta H^\circ = 29.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) και ότι η εντροπία παίζει καθοριστικό ρόλο ( $\Delta S^\circ = 158.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Επίσης, οι αρνητικές τιμές του  $\Delta G^\circ$  δείχνουν επιπλέον, ότι η διαδικασία της προσρόφησης είναι αυθόρμητη, ενώ η μείωση των τιμών αυτών με αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει σύμφωνα με τους ερευνητές, ότι η προσρόφηση του θωρίου είναι πιο ευνοϊκή σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Wu et al., 2019).

Για την μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση *τρισθενούς σαμαρίου* υπάρχουν ελάχιστες μελέτες στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους Gok και Hadjittofi et al., η προσρόφηση του Sm(III) σε μαγνητικό νανο-υδροξυαπατίτη και ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από ίνες κάκτου *Opuntia Ficus Indica* επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Ο Gok σε εύρος 20-50°C και pH 5.5, παρατήρησε θετικές τιμές της ενθαλπίας και εντροπίας, και αρνητικές τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, υποδεικνύοντας ενδόθερμη και αυθόρμητη διαδικασία προσρόφησης, που ευνοείται σε ψηλές θερμοκρασίες και ότι η εντροπία παίζει κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση (Gok, 2014). Στα ίδια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Hadjittofi et al., σε pH 3, ενώ αντίθετα σε pH 6.5 παρατήρησαν διαφορετικά αποτελέσματα (Σχήμα 2.1.5.2). Συγκεκριμένα, σε pH 3 η προσρόφηση του Sm(III) στο εν λόγω υλικό, φαίνεται να ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας (ενδόθερμη διαδικασία) με θετικές τιμές της  $\Delta H = 33.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $\Delta S = 192.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Από την άλλη, η προσρόφηση σε pH 6.5, φαίνεται να ευνοείται με τη μείωση της θερμοκρασίας (εξώθερμη διαδικασία), αφού οι αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας και εντροπίας βρέθηκαν να είναι  $\Delta H^\circ = -81.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $\Delta S^\circ = 100.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (Hadjittofi et al., 2016).



**Σχήμα 2.1.5.2:**  $\ln K_d$  σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για την προσρόφηση Sm(III) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα σε pH 3 και 6.5 (Hadjittofi et al., 2016).

Όσον αφορά την προσρόφηση *δισθενούς χαλκού* σε ανθρακούχα υλικά και βιομάζες, έχουν διεξαχθεί διάφορες θερμοδυναμικές μελέτες. Ανάμεσα σε αυτές, είναι μια πρόσφατη μελέτη των Ahmad et al., οι οποίοι διερεύνησαν την προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικές νανοϊνες άνθρακα (Ahmad et al., 2020). Η θερμοδυναμική αυτή μελέτη διεξάχθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (283 K, 303 K και 313 K), όπου προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι (Πίνακας 2.1.5.3).

**Πίνακας 2.1.5.3:** Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικές νανοϊνες άνθρακα (Ahmad et al., 2020).

Μεταλλοϊόν	$\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )		
			283 K	303 K	313 K
<b>Cu(II)</b>	87.2	29.2	-8.4	-8.9	-9.2

Οι αρνητικές τιμές που βρέθηκαν για το  $\Delta G^\circ$ , υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση Cu(II) στο εν λόγω υλικό είναι αυθόρμητη. Επιπλέον, έδειξαν ότι η προσρόφηση ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, αφού οι αρνητικές τιμές  $\Delta G^\circ$  αυξάνονται σε αυτές τις συνθήκες. Επιπλέον, οι θετικές τιμές της  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$  υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη

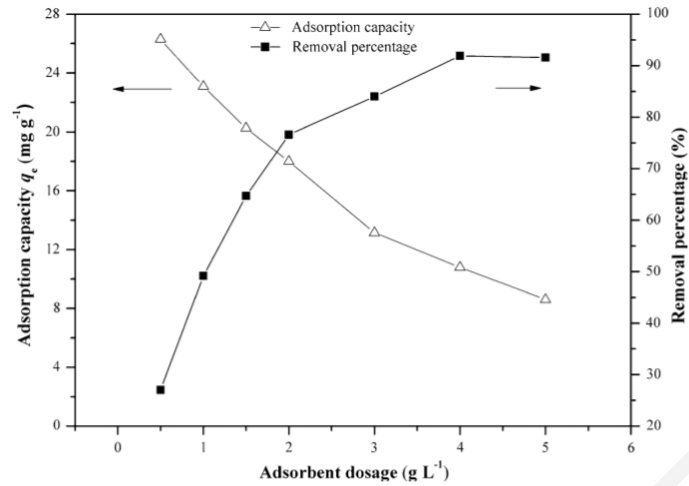
διαδικασία και ότι αυξάνεται η αταξία του συστήματος κατά τη δέσμευση του μεταλλοϊόντος, Cu(II), από τις ενεργές θέσεις του προσροφητή.

Από την άλλη οι Hemavathy et al., πραγματοποίησαν μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Cu(II) σε τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα από σπόρους *Cassia Fistula* (Hemavathy et al., 2020). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών τιμών, οι ερευνητές συμπέραναν ότι η προσρόφηση είναι εξώθερμη διαδικασία, λόγω των αρνητικών τιμών  $\Delta H$ . Επιπλέον, οι τιμές  $\Delta S$  ήταν επίσης αρνητικές, λόγω του ότι, πιθανόν τα ιόντα χαλκού να προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια του προσροφητή. Οι αρνητικές τιμές, επιπλέον της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση ήταν εφικτή και αυθόρμητη (Hemavathy et al., 2020).

#### 2.1.6. Επίδραση μάζας προσροφητή, m

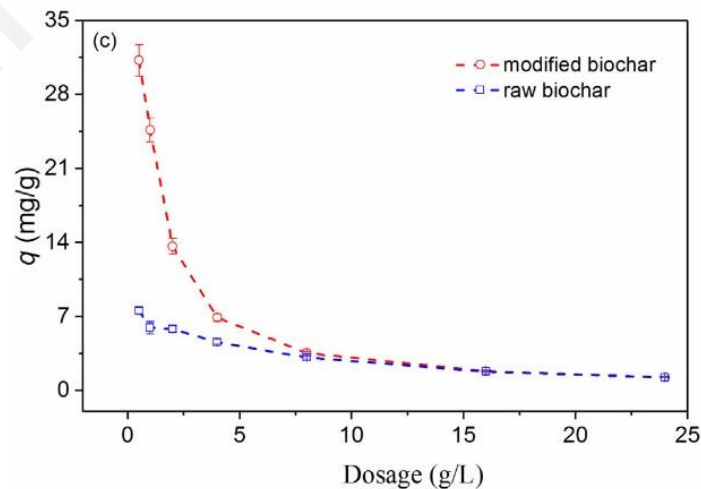
Άλλη φυσικοχημική παράμετρος, η οποία επιδρά στην προσρόφηση των μεταλλοϊόντων, καθορίζοντας την ισορροπία του συστήματος προσροφητικού – προσρόφησης είναι η μάζα ή δοσολογία του προσροφητή. Γενικά, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος με την αύξηση της μάζας του υποστρώματος (προσροφητής), σε κάποιες μελέτες παρατηρείται να αυξάνεται και σε ορισμένες φορές να μην παρατηρείται καμιά επίδραση.

Οι Hu et al., πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης ιόντων ουρανιλίου σε βιοεξανθράκωμα από μπαμπού (*Acidosasa Longiligula*), χρησιμοποιώντας διαφορετικές δοσολογίες προσροφητή σε εύρος  $0.5 - 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , έτσι ώστε να προσδιοριστεί η βέλτιστη τιμή της μάζας του προσροφητικού. Σύμφωνα με αποτελέσματα (Σχήμα 2.1.6.1), αύξηση της δόσης του προσροφητή, αυξάνει το ποσοστό απομάκρυνσης του U(VI), φτάνοντας σε κορεσμό σε  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Από την άλλη, το αντίθετο αποτέλεσμα είχε η προσροφητική ικανότητα του υλικού, η οποία μειώθηκε με αύξηση της δόσης του προσροφητή. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με τους ερευνητές, σε πιθανή συσσωμάτωση του υποστρώματος, αλλά και στην ακορεστότητα των ενεργών θέσεων πρόσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή σε υψηλές δοσολογίες (Hu et al., 2018a). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και από τους Guilhen et al., σε βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο, και όσον αφορά τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας με αύξηση της δοσολογίας, έδωσαν και μαθηματική εξήγηση, σύμφωνα με την Εξίσωση 8.1.1, Παράρτημα (Guilhen et al., 2017).



**Σχήμα 2.1.6.1:** Επίδραση δοσολογίας του προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση (R %) και ικανότητα προσρόφησης ( $q$  mg/g) U(VI) σε βιοεξανθράκωμα από μπαμπού (Hu et al., 2018).

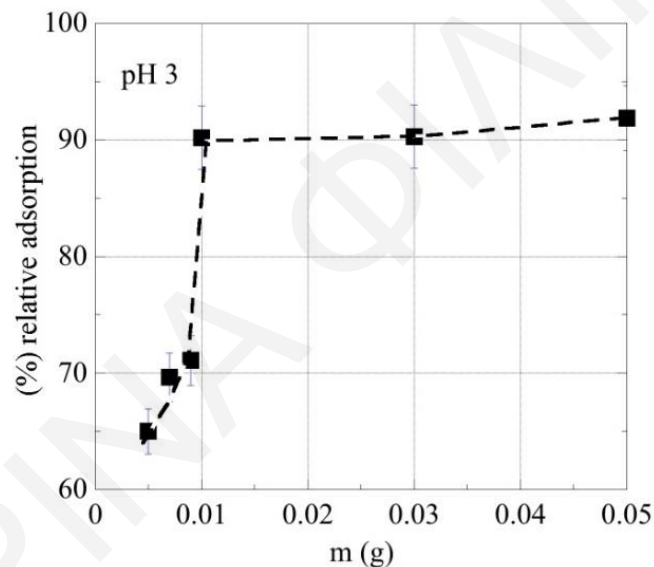
Επιπρόσθετα, οι Li et al., μελέτησαν την επίδραση της δοσολογίας του προσροφητή στην προσρόφηση U(VI) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από ρίζα *Ficus Microcarpa*, όπου και σε αυτή την περίπτωση, η προσροφητική ικανότητα μειωνόταν με αύξηση της ποσότητας του προσροφητή από 0.5 έως 24 g·L<sup>-1</sup> (Σχήμα 2.1.6.2). Η απότομη μείωση στο τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα, σύμφωνα με τους ερευνητές οφείλεται στο ότι το UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> προσροφήθηκε από τις επιφανειακές ομάδες του βιοεξανθρακώματος, προερχόμενες από την τροποποίηση με KMnO<sub>4</sub>. Ως εκ τούτου, στα περαιτέρω πειράματα τους η βέλτιστη δοσολογία του προσροφητή καθορίστηκε σε 1 g·L<sup>-1</sup> (Li et al., 2019).



**Σχήμα 2.1.6.2:** Επίδραση δοσολογίας του προσροφητή στην ικανότητα προσρόφησης ( $q$  mg·g<sup>-1</sup>) U(VI) σε ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα από ρίζα *Ficus Microcarpa* (Li et al. 2019).

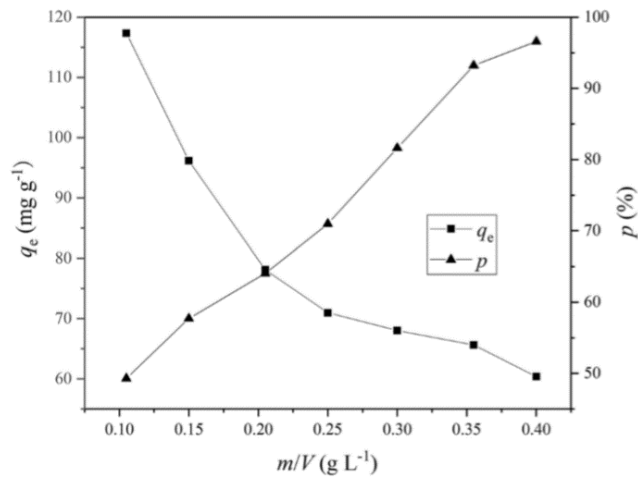
Οι Mahmoud et al., μελέτησαν την επίδραση της μάζας στην προσρόφηση ιόντων θορίου σε μαγνητικό ενεργό άνθρακα. Από τα αποτελέσματα της μελέτης παρατηρήθηκε ότι η σχετική προσρόφηση ιόντων Th(IV) αυξάνεται με την αύξηση της μάζας του προσροφητή, από 0.1 – 0.3 g, εξαιτίας των αυξημένων επιφανειοδραστικών ομάδων που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση. Μετά από 0.3 g προσροφητή, οι ερευνητές δεν παρατήρησαν αλλαγή στην τιμή της σχετικής προσρόφησης (Mahmoud et al., 2019).

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Liatsou et al., στην προσρόφηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από το φυτό *Luffa Cylindrica* με τη σχετική προσρόφηση να φτάνει πάνω από 60% ακόμη και σε 0.05 g προσροφητή (Σχήμα 2.1.6.3) (Liatsou et al., 2018).



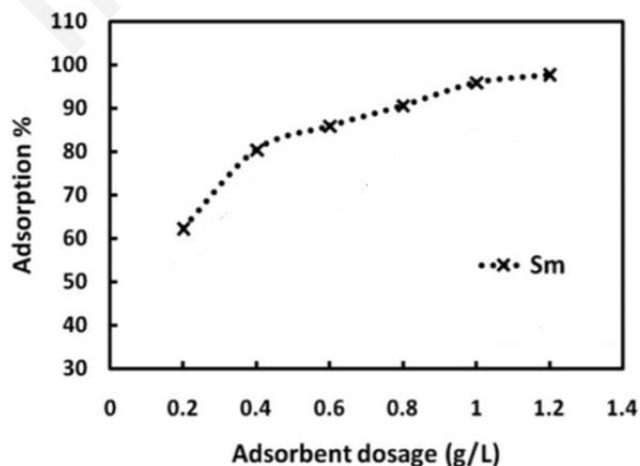
Σχήμα 2.1.6.3: Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Th(IV) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από το φυτό *Luffa Cylindrica* (Liatsou et al., 2018).

Επίσης, οι Xiu et al., στη μελέτη επίδρασης της αναλογίας διαλύματος – προσροφητικού στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο οξύδιο του γραφενίου, παρατήρησαν μείωση της προσροφητικής ικανότητας, με αύξηση της αναλογίας, ενώ η σχετική προσρόφηση αυξήθηκε (Σχήμα 2.1.6.4). Για να διατηρηθεί μια ισορροπία μεταξύ της προσροφητικής ικανότητας και της αποτελεσματικότητας της προσρόφησης θορίου, επιλέχθηκε η αναλογία του προσροφητή - διαλύματος  $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  για τα περαιτέρω πειράματα τους (Xiu et al., 2019).



**Σχήμα 2.1.6.4:** Επίδραση της αναλογίας προσροφητή – διαλύματος στην προσρόφηση Th(IV) σε σύνθετο οξείδιο του γραφενίου (Xiu et al., 2019).

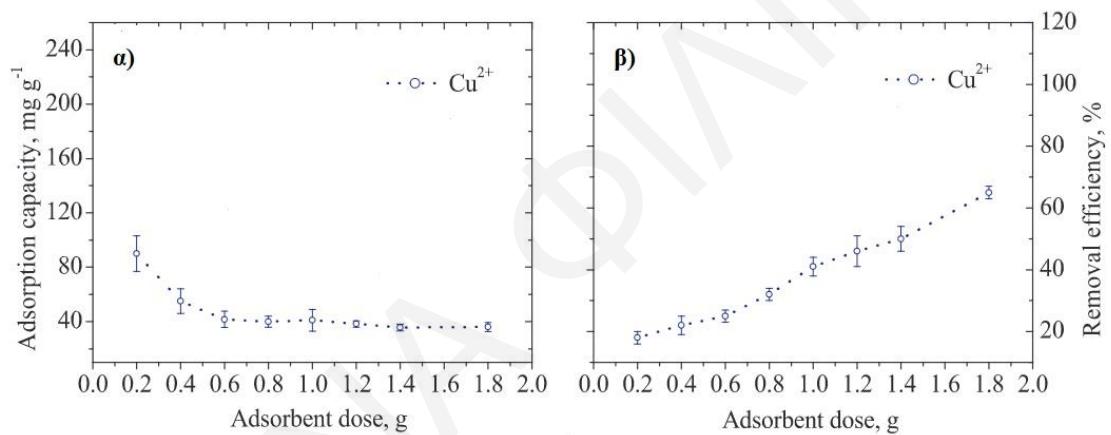
Επιπλέον, οι Behdani et al. ασχολήθηκαν με τη μελέτη επίδρασης της δοσολογίας του υποστρώματος στην προσρόφηση *τρισθενούς σαμαρίου* σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 2.1.6.5. Σύμφωνα με τους ερευνητές η αύξηση της σχετικής προσρόφησης με την αύξηση της δοσολογίας του υποστρώματος, οφείλεται κυρίως στις πολλές διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις πρόσδεσης του προσροφητή για τα κατιόντα σαμαρίου. Η σχετική προσρόφηση παραμένει σταθερή σε  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  και για αυτό επέλεξαν αυτή την τιμή ως τη βέλτιστη για τα περαιτέρω πειράματα (Behdani et al. 2013).



**Σχήμα 2.1.6.5:** Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα με πολλαπλά τοιχώματα (Behdani et al., 2013).



Στην περίπτωση των *δισθενών κατιόντων χαλκού* οι Amin et al., παρατήρησαν ότι τόσο η %σχετική προσρόφηση όσο και η προσροφητική ικανότητα επηρεάζονται από τη μάζα βιοεξανθρακώματος από φοινικόδεντρο (Σχήμα 2.1.6.6). Συγκεκριμένα, από τα πειραματικά δεδομένα του Σχήματος 2.1.6.6, η % σχετική προσρόφηση Cu(II) φαίνεται να αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της μάζας του υποστρώματος φθάνοντας 65% σε 1.8 g. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι η βέλτιστη προσρόφηση πραγματοποιείται σε μεγαλύτερη τιμή μάζας σε σχέση με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στα υπό μελέτη πειράματα (1.0 g). Σύμφωνα με τους ερευνητές, αυτό επιβεβαιώνει ότι με αύξηση της ποσότητας του προσροφητή, αυξάνονται σημαντικά και οι θέσεις προσρόφησης, λόγω του αυξημένου αριθμού των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του υπό μελέτη στερεού (Amin et al., 2019).



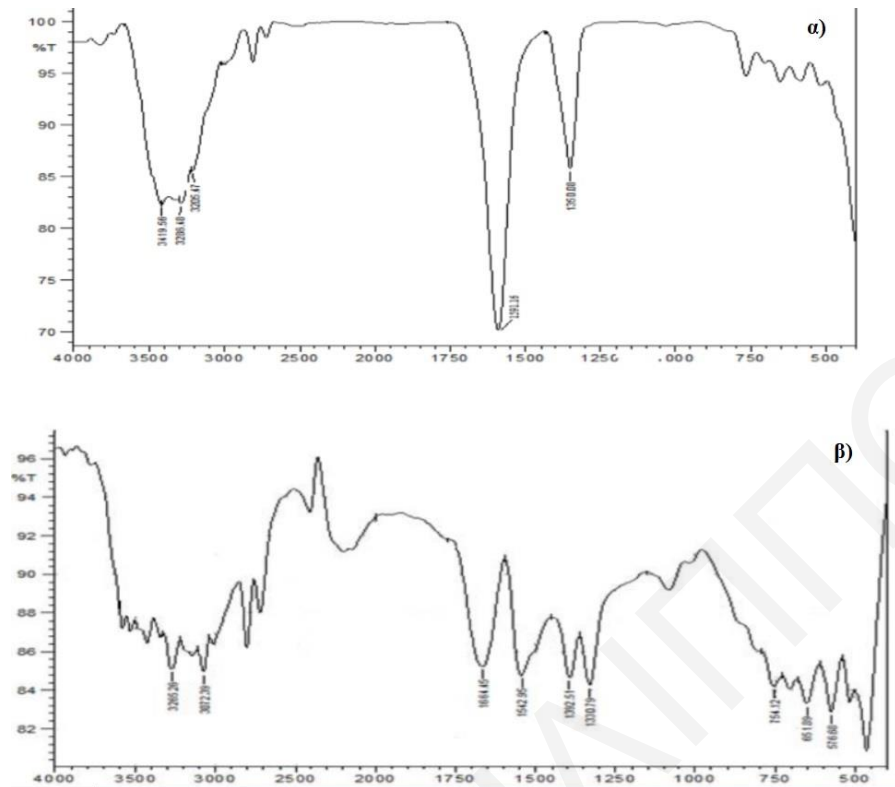
**Σχήμα 2.1.6.6:** Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην % σχετική προσρόφηση και ικανότητα προσρόφησης ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από φοινικόδεντρο (Amin et al., 2019)

## 2.2. Πευκοβελόνες σαν προσροφητές

Οι πευκοβελόνες, οι οποίες ανήκουν στους γρήγορα ανανεώσιμους πόρους, αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη και άλλες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (Pappa et al., 2000; Berg and Staaf, 1980). Η χρήση αποβλήτων βιομάζας από πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική τροποποίηση, σαν καινούριο και πρωτότυπο προσροφητικό υλικό, παρουσιάζει όλο και πιο πολύ ενδιαφέρον στους ερευνητές, λόγω της μεγάλης αφθονίας τους και της ανθεκτικότητας του υλικού (Ahmad et al., 2013).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, οι πευκοβελόνες έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση διάφορων μεταλλοϊόντων, όπως Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), La(III), Al(III), U(VI) και Cr(VI), άλλοτε σαν ακατέργαστες πευκοβελόνες ή/και μετά από χημική επεξεργασία για παραγωγή βιοεξανθρακώματος (τροποποιημένου ή μη). Στον Πίνακα 2.2.1 συνοψίζονται τα προσροφητικά με βάση τις πευκοβελόνες που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα με τις μέγιστες προσροφητικές ικανότητες,  $q_{\max}$ , των αναφερθέντων μεταλλοϊόντων με τις αντίστοιχες ισοθέρμους, κινητικά μοντέλα και τις τιμές pH.

Όσον αφορά τις ακατέργαστες πευκοβελόνες, χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση Cu(II) και Cr(VI) από υδατικά διαλύματα (Malik et al., 2016; Hadjmohommedi et al., 2011; Dakiky et al., 2002). Για την προσρόφηση Cu(II), σύμφωνα με πειράματα που έγιναν, η προσροφητική ικανότητα του υλικού βρέθηκε να είναι  $q_{\max} = 4.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε pH 6.5 με χρόνο ισορροπίας στα 30 λεπτά. Επιπλέον, από τις μετρήσεις FTIR (υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier), υποδεικνύεται ότι οι επαφανειοδραστικές ομάδες (-OH, -NH, -COO, -CH, -NH, -C=O) του υπό μελέτη προσροφητή, συμμετέχουν ενεργά στην προσρόφηση του δισθενούς χαλκού, Σχήμα 2.2.1 (Malik et al., 2016). Από την άλλη, για την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), οι βέλτιστες τιμές προσρόφησης που έχουν βρεθεί ήταν  $21.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , σε pH 2 και 120 λεπτά, σύμφωνα με τους Dakiky et al., ενώ για τους Hadjmohommedi et al.,  $40.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε pH 3 και 45 λεπτά (Hadjmohommedi et al., 2011; Dakiky et al., 2002).



*Σχήμα 2.2.1:* Φάσματα FTIR α) πριν και β) μετά την προσρόφηση Cu(II) σε ακατέργαστες πευκοβελόνες (Malik et al., 2016)

Επίσης, παρασκευάστηκαν ενεργοποιημένοι βιοάνθρακες (AC) από πευκοβελόνες έτσι ώστε να επιτευχθεί η προσρόφηση Cd(II) και Ni(II) από τους Damaj et al. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η μέγιστη προσρόφηση Cd(II) βρέθηκε  $43.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε pH 8, ενώ για το Ni(II) εκτιμήθηκε σε  $87.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  υλικό και pH 8 (Damaj et al., 2015). Σε μια πρόσφατη μελέτη από τους Wu et al., μελετήθηκε η προσρόφηση Al(III) και La(III) σε βιοάνθρακες από πευκοβελόνες ενεργοποιημένους με KOH και ενισχυμένους με άζωτο, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες απανθράκωσης (600 και 700°C). Το ενεργοποιημένο βιοεξανθράκωμα που παρασκευάστηκε στους 700°C φαίνεται να είχε καλύτερη ικανότητα προσρόφησης, πιθανόν λόγω της μεγάλης πορώδους επιφάνειας του υλικού εμπλουτισμένης με άτομα αζώτου. Επιπλέον, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση εξαρτάται από το pH και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα για το Al(III) και La(III) βρέθηκε  $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  και  $38.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε pH 2.7 και 5.0, αντίστοιχα (Wu et al., 2019).

**Πίνακας 2.2.1:** Τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας,  $q_{\max}$ , με τις αντίστοιχες τιμές pH, μοντέλα ισόθερμου και κινητικά μοντέλα για την προσρόφιση διαφόρων μεταλλοϊόντων σε προσροφητικά υλικά με βάση τις πευκοβελόνες.

Προσροφητής	Μεταλλοϊόν	pH	$q_{\max}$ (mg/g)	Ισόθερμος / κινητικό μοντέλο	Βιβλιογραφία
Πευκοβελόνες	Cu(II)	6.5	4.0	Langmuir, Freundlich και ψευδο-δευτέρας	Malik et al., 2016
Πευκοβελόνες	Cr(VI)	2.0	21.5	Freundlich και ψευδο-δευτέρας	Dakiky et al., 2002
Πευκοβελόνες	Cr(VI)	3.0	40.0	Langmuir	Hadjmohommadi et al., 2011
HTC – Βιοάνθρακας από πευκοβελόνες	U(VI)	6.0	62.7	Langmuir και ψευδο-δευτέρας	Zhang et al., 2013
HTC – COOH - Βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες	U(VI)	6.0	205.8	Langmuir και ψευδο-δευτέρας	Liu et al., 2013
AC – από θρυμματισμένες πευκοβελόνες	Cd(II)	8.0	43.5	Freundlich	Damaj et al., 2015
AC–από θρυμματισμένες πευκοβελόνες	Ni(II)	8.0	87.0	Freundlich	Damaj et al., 2015
Τροποποιημένες πευκοβελόνες	Pb(II)	-	318.3	Freundlich και ψευδο-δευτέρας	Li et al., 2014
Απανθρακωμένες πευκοβελόνες (700°C)	Al(III)	2.7	3.9	Freundlich και ψευδο-δευτέρας	Wu et al., 2019b
Απανθρακωμένες πευκοβελόνες (700°C)	La(III)	5.0	35.9	Freundlich και ψευδο-δευτέρας	Wu et al., 2019b

Μέχρι σήμερα, για την ανάκτηση του ουρανίου από υδατικά συστήματα έχουν διεξαχθεί μόνο δύο μελέτες, με προσροφητικά υλικά με βάση τις πευκοβελόνες. Σύμφωνα με αυτές, πραγματοποιήθηκε παραγωγή βιοεξανθρακώματος με τη μέθοδο της υδροθερμικής απανθράκωσης (Hydrothermal Carbonization, HTC) και στη συνέχεια μελετήθηκαν οι διάφοροι φυσικοχημικοί παράμετροι (pH, αρχική συγκέντρωση, χρόνος επαφής, ιοντική ισχύ και θερμοκρασίας). Από την ομάδα του Zhang, λήφθηκαν αποτελέσματα με μέγιστη

προσοφική ικανότητα του υλικού,  $q_{\max} = 62.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  σε pH 6 (Zhang et al., 2013), ενώ από την ομάδα των Liu et al., μετά από χημική οξείδωση του απανθρακωμένου υλικού (HTC-COOH)  $q_{\max} = 205.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (Liu et al., 2013). Ως εκ τούτου, η μελέτη της προσρόφησης U(VI), σε εξανθρακώματα από άλλη μέθοδο απανθράκωσης, αλλά και με διαφορετική τροποποίηση των πευκοβελόνων παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον και χρήζει περαιτέρω μελέτης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν μελέτες που να σχετίζονται με τη σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών με οξείδια σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) με βάση τις πευκοβελόνες και την εφαρμογή τους σε ραδιοτοξικά απόβλητα.

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

- Στη μελέτη προσρόφησης U(VI), Th(IV), Cu(II) και Sm(III) σε πευκοβελόνες, από κυπριακό πεύκο *Pinus brutia Pegeia*, πριν και μετά από χημική τροποποίηση, μαγνήτιση και σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών που έχουν παραχθεί.
- Στη μελέτη επίδρασης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, συγκέντρωση μεταλλοϊόντος, χρόνος επαφής, ιοντική ισχύς, θερμοκρασία και μάζα του προσροφητή) πριν και μετά την χημική τροποποίηση και μαγνήτιση των πευκοβελόνων.
- Στο φυσικοχημικό, φασματοσκοπικό και μικροσκοπικό χαρακτηρισμό της στερεάς φάσης πριν και μετά την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων.
- Στις μελέτες εκρόφησης U(VI) και Sm(III) από τα καλύτερα προσροφητικά υλικά από πευκοβελόνες.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα διάφορα χημικά/υλικά και όργανα, που χρησιμοποιήθηκαν και στη μεθοδολογία που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ. Επίσης, περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν για την παρασκευή/κατεργασία του προσροφητικού υλικού (ξηρές πευκοβελόνες), αλλά και για το χαρακτηρισμό του με οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις, φασματοσκοπικές (XRD, FTIR και XPS) και μικροσκοπικές (SEM και SEM-EDX) τεχνικές. Στη συνέχεια περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες για τη μελέτη προσρόφησης των υπό μελέτη ακτινίδων (U(VI), Th(IV)), λανθανίδας (Sm(III)) και χαλκού (Cu(II)) σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Η παρουσία των προσροφημένων ειδών επιβεβαιώνεται με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών, οι οποίες επίσης αναφέρονται στο κεφάλαιο αυτό. Τέλος, περιγράφονται τα πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης των ραδιονουκλιδίων U(VI) και Sm(III), από τα προσομοιωμένα υδατικά συστήματα..

**ΧΗΜΙΚΑ / ΥΛΙΚΑ**

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα μετά από αραιώση αλάτων ή/και πυκνών διαλυμάτων. Τα χημικά/υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ., παρουσιάζονται πιο κάτω:

- \* Ξηρές πευκοβελόνες από κυπριακό πεύκο *Pinus Brutia Pegeia* (Λευκωσία)
- \* Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 2, 4, 7 και 10 (εταιρεία: Scharlau)
- \* Άλας υπερχλωρικού νατρίου (NaClO<sub>4</sub>, M.B. = 140.46 g·mol<sup>-1</sup>, Merck)
- \* Θεϊκό αμμώνιο, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99.99% (MB: 132.14 g·mol<sup>-1</sup>, Merck)
- \* Αμμωνία, NH<sub>3</sub> 25% (MB: 17.03 g·mol<sup>-1</sup>, Merck)
- \* Άλας ένυδρου νιτρικού ουρανίου (UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, M.B. = 502.13 g·mol<sup>-1</sup>, Sigma-Aldrich)
- \* Άλας ένυδρου νιτρικού θορίου (Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, M.B. = 570.13 g·mol<sup>-1</sup>, Scharlau Chemie)
- \* Άλας ένυδρου νιτρικού σμαρείου, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (MB: 444.47 g·mol<sup>-1</sup>, Merck)
- \* Άλας ένυδρου θεϊκού χαλκού, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (MB: 249.68 g·mol<sup>-1</sup>, Merck)
- \* Άλας Arsenazo III (C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>As<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>, M.B. = 776.38 g·mol<sup>-1</sup>, Panreac)

- \* Άλας βρωμιούχου καλίου (KBr, M.B. = 119.00 g·mol<sup>-1</sup>, Sigma Aldrich)
- \* Ένυδρος Θεικός Σίδηρος, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (MB: 278.02 g·mol<sup>-1</sup>, d: g·cm<sup>-3</sup>, εταιρεία: Sigma-Aldrich)
- \* Χλωριούχος Σίδηρος, FeCl<sub>3</sub> (MB: 162.2 g·mol<sup>-1</sup>, d: 2.898 g·cm<sup>-3</sup>, εταιρεία: Sigma-Aldrich)
- \* Υδροξείδιο του νατρίου, NaOH (MB: 40.0 g·mol<sup>-1</sup>, εταιρεία: BDH Laboratory Supplies)
- \* Υδροχλωρικό οξύ, HCl (MB: 36.46 g·mol<sup>-1</sup>, d: 1.19 g·cm<sup>-3</sup>, Merck)
- \* Υπερχλωρικό οξύ, HClO<sub>4</sub> (MB: 100.46 g·mol<sup>-1</sup>, d: 1.54 g·cm<sup>-3</sup>, BDH Laboratory Supplies)
- \* Νιτρικό οξύ, HNO<sub>3</sub> 65-70 % (MB: 63.01 g·mol<sup>-1</sup>, d: 1.39 g·cm<sup>-3</sup>, εταιρεία: Scharlau)
- \* Οξικό Οξύ 99.8%, Glacial, CH<sub>3</sub>COOH (MB: 60.05 g·mol<sup>-1</sup>, d: 1.05 g·cm<sup>-3</sup>, εταιρεία: Scharlau Chemie)
- \* Μεθανόλη, CH<sub>3</sub>OH 99.8% (MB: 32.04 g·mol<sup>-1</sup>, Merck)
- \* Απιονισμένο νερό, H<sub>2</sub>O

#### **ΟΡΓΑΝΑ / ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ**

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα γυαλικά, οι συσκευές και τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ.:

- \* Δοχεία πολυαιθυλενίου PE (20, 50, 120, 250 mL)
- \* Ποτήρια ζέσεως (20 - 1000 mL)
- \* Ογκομετρικές φιάλες (25 - 1000 mL)
- \* Ογκομετρικοί κύλινδροι (5 - 500 mL)
- \* Πλαστικές σύριγγες (1, 2.5 και 5.0 mL)
- \* Φίλτρα μεμβράνης διαμέτρου πόρων 0.45 μm (Santorius Stedim Biotech GmbH)
- \* Γυάλινα και πλαστικά φιαλίδια (5 και 10 mL)
- \* Πλαστικές κυψελίδες 3 mL
- \* Μικροπιπέτες (5000, 1000, 200, 10, 5 μL)
- \* Μαγνητάκια (Teflon)
- \* Σπάτουλες
- \* Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (εταιρεία: KERN)

- \* Κόσκινα ( $d = 50 - 500 \mu\text{m}$ )
- \* Πεχάμετρο (Hanna Instruments) με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου (SENTEK)
- \* Petri dishes
- \* pHμετρικό χαρτί
- \* Διηθητικό χαρτί (Whatman)
- \* Σύστημα διήθησης υπό κενό με χωνί Buchner
- \* Συσκευή reflux με θερμαντικό μανδύα και σφαιρική φιάλη των 500 και 1000 mL
- \* Φούρνος
- \* Φυγόκεντρος (Hettich EBA 3S)
- \* Θερμαντική πλάκα με σύστημα ανάδευσης (Fisher Scientific)
- \* Θερμοστάτης με σύστημα ανάδευσης – Orbital Incubator (Gallenkamp)
- \* Θερμόμετρο υδραργύρου
- \* Ψηφιακό χρονόμετρο χεριού
- \* Εκλεκτικό ηλεκτρόδιο χαλκού - Ion Selective Electrode ISE (SENTEK)
- \* Ξηραντήρας (CHRIST, ALPHA 1 – 2)
- \* Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού, UV-Vis (UV-Vis recording Spectrophotometer, μοντέλο: UV-2401 Pc / Shimadzu)
- \* Φασματόμετρο υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Φουριέρ, FTIR - KBr (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, μοντέλο: FTIR spectrometer 8900, Shimadzu)
- \* Περιθλασσομέτρο ακτίνων –  $\chi$ , (X-Rays Diffraction, XRD, 600 Series 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 φωτοηλεκτρονίων (XPS ESCALAB 250 Xi, Thermo Fisher)

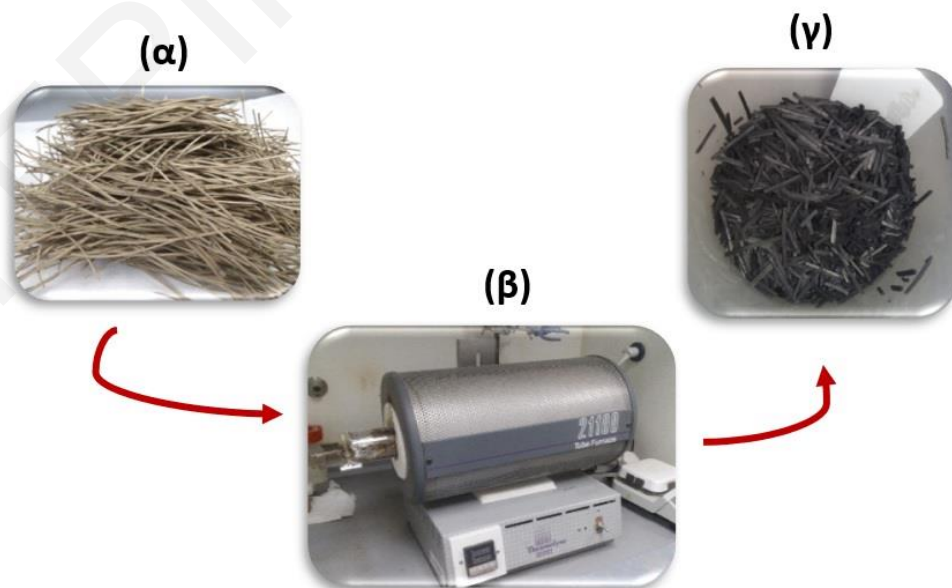


### 3.1 Παρασκευή και χημική τροποποίηση των πευκοβελονών

#### 3.1.1 Συλλογή πευκοβελονών και απανθράκωση – pH και pHc

Τα πειράματα προσρόφησης των υπό μελέτη μεταλλοιδόντων πραγματοποιήθηκαν με χρήση ξηρών / αποσαθρωμένων πευκοβελονών του Πεύκου *Pinus Brutia Pegeia*, οι οποίες συλλέχθηκαν από πάρκο της περιοχής Λευκωσίας – Κύπρου.

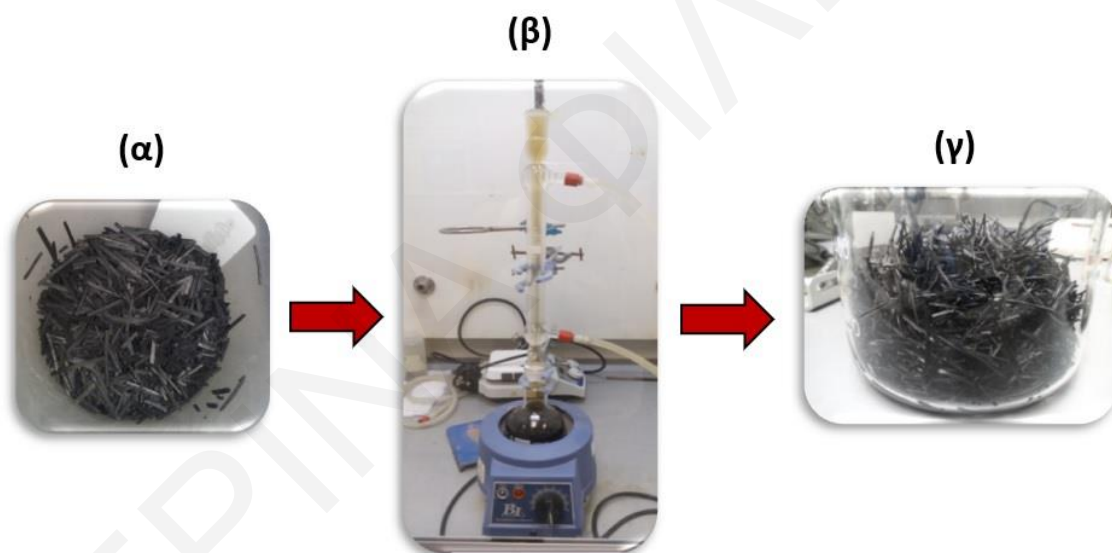
Αρχικά τα δείγματα πευκοβελονών καθαρίστηκαν και κόπηκαν σε κομμάτια μήκους ~2 mm και ξηράθηκαν πλήρως, υπό κενό στο φούρνο στους 110°C για 3 μέρες (Σχήμα 3.1.1.1α). Στη συνέχεια ένα μέρος τους φυλάχτηκε σε δοχείο πολυαιθυλενίου για να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια (μη τροποποιημένες πευκοβελόνες, **pH**), και το υπόλοιπο απανθρακώθηκε κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου (N<sub>2</sub>) σε ειδικό φούρνο στους 600°C για 1 ώρα (Σχήμα 3.1.1.1β). Μετά την τοποθέτηση τους σε απιονισμένο νερό, έγινε προσθήκη ποσότητας 2 M HNO<sub>3</sub> για την διαλυτοποίηση των αλκαλικών αλάτων. Ακολούθως, οι απανθρακωμένες πευκοβελόνες (**pHc**) διηθήθηκαν και ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό ως ότου το pH να γίνει ουδέτερο (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί) και στη συνέχεια ξηράθηκαν στους 110°C για μία μέρα και ζυγίστηκαν. Στο Σχήμα 3.1.1.1 δίνονται φωτογραφίες που λήφθηκαν στο εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής του απανθρακωμένου βιοεξανθρακώματος με το τελικό αποτέλεσμα.



Σχήμα 3.1.1.1: α) Οι ξηρές πευκοβελόνες, pH , β) ειδικός φούρνος απανθράκωσης, γ) απανθρακωμένες πευκοβελόνες, pHc.

### 3.1.2 Στάδια ενεργοποίησης / οξείδωσης βιοεξανθρακώματος - **pnco**

Μετά την παρασκευή των απανθρακωμένων πευκοβελονών (**pn**), πραγματοποιήθηκαν πειράματα χημικής τροποποίησης / οξείδωσης με τη χρήση 8 M HNO<sub>3</sub> υπό συνθήκες “reflux” στους 80°C. Για τον σκοπό αυτό, μισή ποσότητα **pn** αναμίχθηκε με 150 mL 8 M HNO<sub>3</sub> σε σφαιρική φιάλη των 500 mL και το μίγμα τοποθετήθηκε σε συσκευή reflux σε θερμοκρασία 70 – 80°C υπό συνεχή ανάδευση, για 3 ώρες (Σχήμα 3.1.2.1). Το ενεργοποιημένο στερεό (**pnco**) διηθήθηκε υπό κενό, ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και θέρμανση, μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στο φούρνο για ξήρανση στους 110°C για 24 ώρες. Στο Σχήμα 3.1.2.1 δίνονται φωτογραφίες που λήφθηκαν στο εργαστήριο κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευής του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος (**pnco**) με το τελικό αποτέλεσμα.



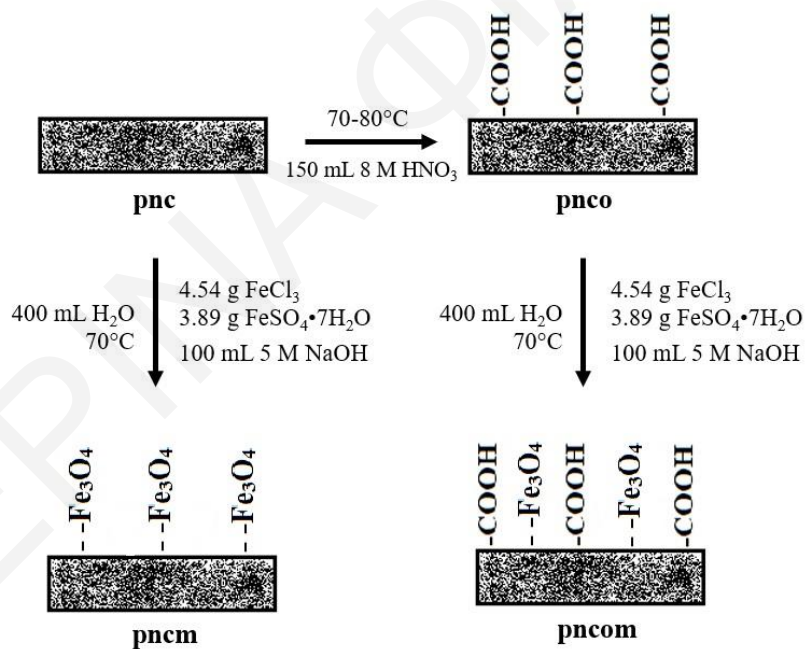
Σχήμα 3.1.2.1: Στάδια ενεργοποίησης / οξείδωσης του **α)** απανθρακωμένου υλικού με **β)** το σύστημα reflux για την παρασκευή των **γ)** απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών, **pnco**.

### 3.1.3 Παρασκευή μαγνητικού υλικού με οξείδια σιδήρου – **pncm** και **pncom**

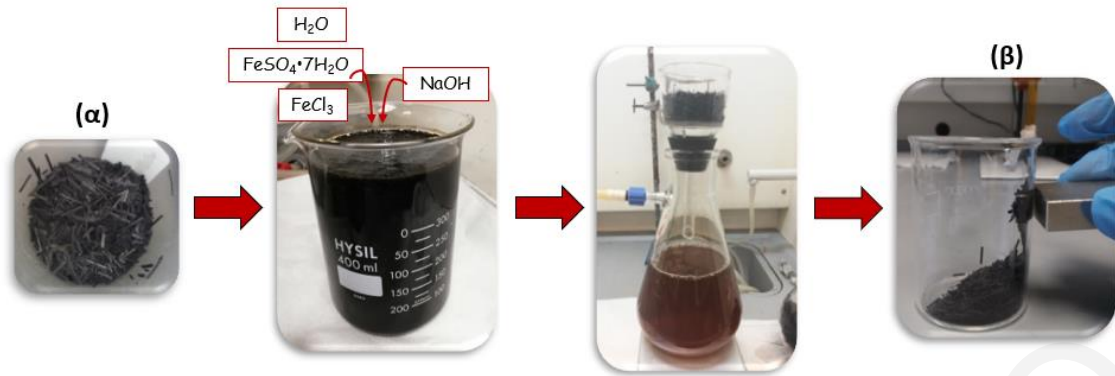
Για την παρασκευή του νέου προσροφητή με μαγνητικές ιδιότητες, διεξήχθη διαδικασία σύνθεσης με διάλυμα μίγματος οξειδίων του σιδήρου (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), με απανθρακωμένες πευκοβελόνες (**pn**) και στη συνέχεια με απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pnco**), όπως περιγράφεται από τους Oliviera et al. (2002) και Yamamura et al. (2011).

Συγκεκριμένα, για την εν λόγω χημική επεξεργασία αναμίχθηκαν 3.89 g ένυδρου θεικού σιδήρου,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  και 4.54 g χλωριούχου σιδήρου,  $\text{FeCl}_3$  με 9.72 g βιοεξανθρακώματος (pnc) (κ.β αναλογία βιοεξανθράκωμα / οξείδια σιδήρου 3:1) και 400 mL απιονισμένου νερού στους  $70^\circ\text{C}$ , υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκαν στάγδην 100 mL 5 M NaOH υπό συνεχή ανάδευση, έτσι ώστε να κατακρημνιστούν τα οξείδια σιδήρου ( $-\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) στην επιφάνεια του στερεού. Τέλος, οι μαγνητικές απανθρακωμένες πευκοβελόνες (pncm) διηθήθηκαν υπό κενό και ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό μέχρι να γίνει το pH ουδέτερο (έλεγχος με πεχαμετρικό χαρτί). Ακολούθησε ξήρανση στους  $110^\circ\text{C}$  για μία ημέρα και ζύγιση. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για την σύνθεση των μαγνητικών απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών (pncom).

Στο Σχήμα 3.1.3.1 παριστάνεται η σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής των βιοανθρακών σε μαγνητικά υλικά και επίσης ακολουθούν φωτογραφίες που λήφθηκαν κατά τη διαδικασία της μαγνήτισης των στερεών με τα τελικά αποτελέσματα, Σχήμα 3.1.3.2.



Σχήμα 3.1.3.1: Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής των βιοανθρακών (pnc και pnco) σε μαγνητικά υλικά, pncm και pncom.



**Σχήμα 3.1.3.2:** Στάδια της μαγνήτισης των α) βιοξυανθρακωμάτων (pnc και pnco) για τη σύνθεση των β) μαγνητικά απανθρακωμένων, pncm και μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών, pncom.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρασκευή μαγνητικών υλικών με τις ξηρές πευκοβελόνες (**pn**) ήταν αδύνατη, αφού κατά την προσπάθεια σύνθεσής τους το υλικό λάσπωνε και δεν μπορούσε να διαχωριστεί, λόγω αποσύνθεσης της κυτταρίνης και λιγνίνης.

### 3.2 Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις

Οι οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά την χημική τροποποίηση των πευκοβελονών με 0.1 M HCl ή 0.1 M NaOH. Σκοπός ήταν η εκτίμηση της οξεοβασικής συμπεριφοράς των πέντε ειδών προσροφητών (pn, pnc, pnco, pncm και pncom) και ο προσδιορισμός του αριθμού των καρβοξυλικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια τους. Συγκεκριμένα, γινόταν προσθήκη ορισμένης ποσότητας στερεού (0.05 g) σε 15 mL απεσταγμένου νερού μέσα σε ποτήρι ζέσεως. Το διάλυμα αναδευόταν συνεχώς και στο ποτήρι ζέσεως βρισκόταν τοποθετημένο ηλεκτρόδιο υάλου για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή του pH, η οποία γινόταν με τη βοήθεια βαθμονομημένου πεχαμέτρου (Υποκεφάλαιο 3.4 – Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις – Βαθμονόμηση πεχαμέτρου). Ακολούθως, σε ίσα χρονικά διαστήματα γινόταν προσθήκη καθορισμένων ποσοτήτων υδροχλωρικού οξέος (HCl 0.1 M) και καταγραφή του pH μέχρι να φτάσει περίπου 2. Στη συνέχεια, σε νέο διάλυμα γινόταν προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου (NaOH 0.1 M) όπως στην περίπτωση του οξέος και καταγραφόταν το pH μέχρι την τιμή 12. Για σκοπούς σύγκρισης έλαβε χώρα και η οξεοβασική τιτλοδότηση του νερού, με τον ίδιο ακριβώς πειραματικό τρόπο.

### 3.3 Φασματοσκοπικός και Μικροσκοπικός Χαρακτηρισμός Στερεών Φάσεων

#### 3.3.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR-KBr)

Για την ταυτοποίηση των επιφανειακών ειδών των υπό μελέτη προσροφητών εφαρμόστηκε η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR spectrometer 8900, Shimadzu), στο οποίο λαμβάνονταν τα φάσματα με το σχηματισμό συμπιεσμένων δισκίων KBr (ρυθμός 1 σάρωση το δευτερόλεπτο (sec) και διακριτική ικανότητα  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Συγκεκριμένα, η προς ανάλυση ουσία αναμιγνυόταν κάθε φορά με ποσότητα ξηρής σκόνης KBr σε αναλογία 1:10. Η ανάμειξη γινόταν με γουδί με την κονιορτοποίηση των δύο ουσιών και στη συνέχεια το μίγμα συμπιεζόταν σε ειδική μήτρα  $\sim 10000 \text{ psi}$ , για τη δημιουργία ενός διαφανούς δισκίου. Μετά το δίσκιο τοποθετούταν στην οπτική δέσμη του φασματόμετρου, για τη λήψη του φάσματος. Το KBr είναι διαπερατό σχεδόν σε ολόκληρη την υπέρυθη περιοχή με κατώτερο όριο περίπου στα  $400 \text{ cm}^{-1}$  (περιοχή συχνοτήτων  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Επίσης, για τη λήψη ενός ικανοποιητικού φάσματος FTIR θα έπρεπε το στερεό δείγμα να ήταν καθαρό όσον αφορά υγρασία αλλά και από άλλες βρωμιές. Τέλος, πριν από κάθε μέτρηση, γινόταν λήψη του υποστρώματος (background) για να ισοσταθμισθούν τυχόν μεταβολές υγρασίας και διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.

#### 3.3.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Rays Diffraction, XRD)

Για να χαρακτηριστούν οι σχηματιζόμενες στερεές φάσεις των υλικών, έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (XRD, X-rays Diffraction). Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο Shimadzu XRD-6000 Series με πηγή ακτινοβολίας CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), τάση ακτινοβολίας 40 kV και ένταση ρεύματος 30 mA. Επίσης, η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή  $2\theta = 10-80^\circ$ , με ταχύτητα σάρωσης  $2^\circ/\text{min}$ . Συγκεκριμένα, η διαδικασία της μέτρησης ήταν επαναλαμβανόμενη και τα στερεά δείγματα πριν τοποθετηθούν σε ειδικό γυάλινο δίσκιο και μετά στην ειδική θαλάμη του οργάνου, κονιορτοποιούνταν με γουδί. Στη συνέχεια, η ανάλυση του φάσματος εμφανιζόταν στον υπολογιστή και η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών στερεών φάσεων γινόταν με τη βοήθεια βάσης δεδομένων του λογισμικού του οργάνου.

Η τεχνική XRD επίσης, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πρωτογενών κρυσταλλιτών του μαγνητίτη,  $Fe_3O_4$  ο οποίος σχηματίστηκε μετά τη μαγνίτιση στην επιφάνεια των βιοανθρακών (**pnem** και **pncom**). Αυτό έγινε εφικτό, με τη χρήση της εξίσωσης Debye–Scherrer (Langford and Wilson, 1978), η οποία δίνεται ως εξής (Εξίσωση 3.3.2):

$$D_P = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \text{Εξίσωση 3.3.2}$$

Όπου

$D_P$ : το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών του μαγνητίτη,  $Fe_3O_4$

$K$ : σταθερά Scherrer, που συνήθως ισούται με 0.94

$\lambda$ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων – X, στη συγκεκριμένη περίπτωση  $\lambda = 1.4178 \text{ \AA}$ , ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )

$B$ : το πλάτος της κορυφής στο μισό της μέγιστης έντασης σήματος (*full weight half maximum, FWHM*)

$\theta$ : η αντίστοιχη γωνία συμβολής των περιθλώμενων από ένα υλικό ακτίνων – X (λαμβάνει ακριβώς καθορισμένες τιμές χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό, ( $\theta = 2\theta$  (°),  $Rad = angle \cdot 0.01746$ )

### 3.3.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Ενεργειακής Κατανομής Ακτίνων – X (EDX)

Για τον χαρακτηρισμό της μορφολογίας των προσροφητών πριν την προσρόφιση, λήφθηκαν φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μοντέλου VegaTC της εταιρείας Tescan, από το τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου. Για τη λήψη των φωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων, τάσης ακτινοβολίας 20 kV, έντασης ρεύματος 112 mA και η απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού και του δείγματος ήταν 25 mm. Συγκεκριμένα, τα δείγματα των προσροφητών τοποθετήθηκαν αρχικά σε κολλητική ταινία άνθρακα και επικαλύφθηκαν με αγωγίμο υλικό, συγκεκριμένα με χρυσό, Au με τη μέθοδο sputtering. Στη συνέχεια τοποθετούνταν στον κατάλληλο υποδοχέα αλουμινίου του οργάνου, όπου γινόταν η ανάλυση η οποία βασίζεται στη λήψη μεγάλου αριθμού μικροφωτογραφιών SEM από διάφορες περιοχές. Οι φωτογραφίες αυτές

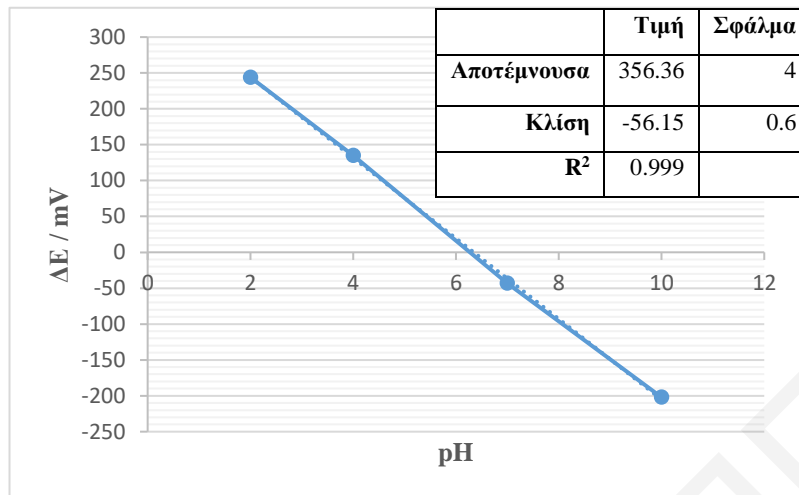
ήταν μαυρόασπρες σε μορφή 3D. Επιπλέον, στο ίδιο όργανο χρησιμοποιήθηκε και δεύτερος ανιχνευτής, EDX έτσι ώστε να χαρακτηριστεί και η σύσταση των υπό μελέτη στερεών. Με το SEM-EDX προσδιορίστηκε η κατανομή του ουρανίου, U(VI) στην επιφάνεια των στερεών μετά την προσρόφηση.

### 3.3.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)

Επιπλέον χαρακτηρισμός των υπό μελέτη υλικών (**pnc**, **pnco**, **pncm** και **pncom**) πριν καθώς και μετά την μαγνήτιση τους, πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (X-Rays Photoelectron Spectroscopy, XPS). Ο συγκεκριμένος χαρακτηρισμός έγινε για την εκτίμηση της χημικής σύστασης και της οξειδωτικής κατάστασης των στοιχείων με τον υπολογισμό της ενέργειας δέσμευσης τους. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο φωτοηλεκτρονίων μοντέλου XPS ESCALAB 250 Xi, Thermo Fisher από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Oldenburg, της Γερμανίας. Σύμφωνα με αυτούς τα φάσματα ευρείας σάρωσης μετρήθηκαν με ακτινοβολία 100 eV και τα λεπτομερή φάσματα για C 1s, O 1s και Fe 2p με 10 eV. Επίσης, για τη διέγερση γινόταν χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV). Τέλος, η ανάλυση των μετρήσεων διεξαγόταν με τη χρήση του λογισμικού Advantage (version 5.952).

### 3.4 Ποτενσιομετρικές μετρήσεις – Βαθμονόμηση πεχαμέτρου

Πριν από κάθε μέτρηση διαλύματος πραγματοποιείται έλεγχος του pH με τη χρήση ηλεκτροδίου του υάλου (Hanna Instruments pH 211) και ρυθμιζόταν ανάλογα στις επιθυμητές τιμές. Λόγω του ότι δε μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας ο νόμος του Nernst (*Εξίσωση 8.2.1α, Παράρτημα*), πριν τις μετρήσεις επαναλαμβανόταν η βαθμονόμηση του πεχαμέτρου με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα με τιμές pH 2, 4, 7 και 10 (Scharlau Chemie) για τα οποία μετρούνταν τα δυναμικά σε mV. Οι τιμές pH που αντιστοιχούσαν με τα δυναμικά των προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης πεχαμέτρου. Στο *Σχήμα 3.4.1*, παρουσιάζεται μια ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου, σύμφωνα με την οποία ρυθμιζόταν το pH των προς ανάλυση δειγμάτων. Τα πρωτογενή δεδομένα της καμπύλης βαθμονόμησης παρατίθενται στον *Πίνακα 8.2.1 του Παραρτήματος*.



Σχήμα 3.4.1: Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου

### 3.5 Πειράματα προσρόφησης

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές συνθήκες και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση:

- U(VI) σε πευκοβελόνες από πεύκο *Pinus Brutia Pegeia*, πριν και μετά την απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση τους (**pn**, **pnc**, **pnco**, **pncm** και **pncom**), σε pH 3 και 6.
- Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (**pnco**) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (**pncom**) πευκοβελόνες, σε pH 3.
- Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (**pnco**), μαγνητικά απανθρακωμένες (**pncm**) και μαγνητικά απανθρακωμένες– οξειδωμένες (**pncom**) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.
- Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες πριν και μετά την οξείδωση και μαγνήτιση (**pnc**, **pnco**, **pncm** και **pncom**), σε pH 3 και 6.

Η μελέτη προσρόφησης αυτών των μεταλλοϊόντων / ραδιονουκλιδίων διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων, έχει διεξαχθεί με πειράματα τύπου batch. Τα πειράματα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται πολύ συχνά από τους ερευνητές, λόγω της καλής αποτελεσματικότητάς τους. Στα εν λόγω πειράματα, παρασκευάζεται διάλυμα που περιέχει



την υπό μελέτη προσροφούμενη ουσία μαζί με ποσότητα μάζας του προσροφητή. Το σύστημα αφήνεται να έλθει σε ισορροπία, υπό συνεχή ανάδευση για κάποιο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια η υδατική φάση διαχωρίζεται από την στερεή, έτσι ώστε να αναλυθεί για τον περαιτέρω προσδιορισμό του ποσοστού του μεταλλοϊόντος που έχει προσροφηθεί. Η σχετική προσρόφηση (% rel.ads.) του μεταλλοϊόντος που προσροφήθηκε υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 3.5.1:

$$\%rel. ads. = 100 \cdot \frac{C_o - C_{eq.}}{C_o} \quad \text{Εξίσωση 3.5.1}$$

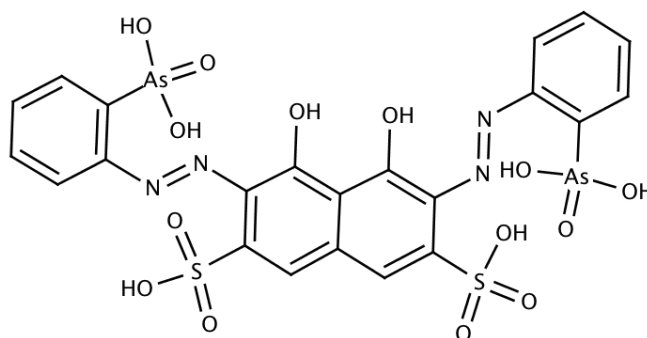
Όπου:

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

$C_{eq.}$ : η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα στην ισορροπία ( $mol \cdot L^{-1}$ )

Στην παρούσα Δ.Δ. ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εξασθενούς ουρανίου U(VI), τετρασθενούς θορίου, Th(IV) και τρισθενούς σαμαρίου, Sm(III) στα υπό μελέτη διαλύματα, έγινε φωτομετρικά με τη χρήση φασματοφωτομέτρου υπεριώδους ορατού, UV-vis (UV 2401 PC, Shimadzu), ενώ ο εν λόγω προσδιορισμός για τα ιόντα δισθενούς χαλκού, Cu(II) έγινε ποτενσιομετρικά με τη χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού, συνδεδεμένου σε ποτενσιόμετρο.

Η πρώτη διαδικασία προσδιορισμού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης των μεταλλοϊόντων με Arsenazo(III) ( $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$ ), μιας χρωμοφόρας ένωσης που χρησιμοποιείται για το φωτομετρικό προσδιορισμό των κατιόντων βαρέων μετάλλων και κυρίως των λανθανίδων (Lu et al., 2004; Hosten and Rohwer, 1997; Rohwer et al., 1995) και των ακτινίδων (Khan et al., 2006; Rohwer et al., 1997; Savvin, 1961). Το σύμπλοκο που σχηματίζεται  $M^{n+} - Arsenazo(III)$  είναι χηλικό και πολύ σταθερό. Η δομή του μορίου Arsenazo(III) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5.1.



Σχήμα 3.5.1: Δομή του μορίου Arsenazo(III) (Discovery Fine Chemicals, product details)

### 3.5.1 Βαθμονόμηση Φασματοφωτομέτρου Υπεριώδους Ορατού (UltraViolet – Visible, UV-Vis)

Πριν από κάθε μέτρηση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV) και Sm(III)) στο φασματοφωτόμετρο, γινόταν βαθμονόμηση του συστήματος  $M^{n+}$  - Arz(III) χρησιμοποιώντας γνωστές συγκεντρώσεις του καθενός μεταλλοϊόντος. Αυτό γινόταν έτσι ώστε να υπολογιστεί η τιμή του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου, ο οποίος προσδιορίζεται σύμφωνα με το νόμο του Beer – Lambert (Εξίσωση 3.5.1.1):

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot d \quad \text{Εξίσωση 3.5.1.1}$$

Όπου,

*A*: η απορρόφηση

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

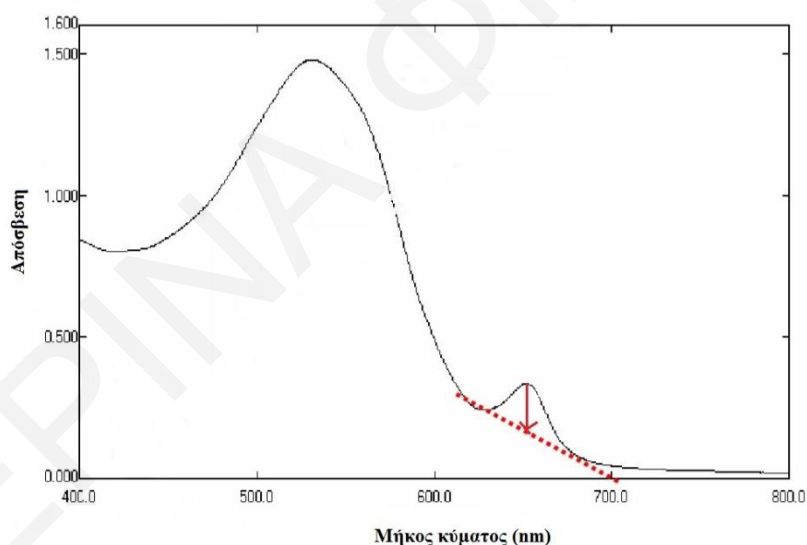
*C*: η συγκέντρωση της προς ανάλυση χημικής ουσίας ( $mol \cdot L^{-1}$ )

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

Από τη γραφική παράσταση της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση,  $A = f(C)$ , και συγκεκριμένα από την κλίση της ευθείας του γραφήματος μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής μοριακής απόσβεσης του κάθε συμπλόκου. Άρα με την παρασκευή διαλυμάτων μεταλλοϊόντος γνωστής συγκέντρωσης και μετά από μέτρηση τους στο φασματοφωτόμετρο, με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III), σε μήκος κύματος  $\lambda = 650 \text{ nm}$ , είναι εφικτός ο προσδιορισμός του  $\varepsilon_{\lambda}$  του συμπλόκου.

Η διαδικασία της βαθμονόμησης διεξήχθη ως εξής: Με αραιώση των διαλυμάτων U(VI), Th(IV) και Sm(III)  $10^{-2}$  και  $10^{-3}$  M παρασκευάζονταν 10 διαλύματα συγκεντρώσεων που κυμαίνονταν από  $5 \cdot 10^{-6}$  έως  $9 \cdot 10^{-3}$  M. Στη συνέχεια ποσότητα από τα αραιωμένα διαλύματα αναμίχθηκε με περίσσεια διαλύματος Arsenazo(III), έτσι ώστε να διασφαλίζεται η πλήρης συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος με την εν λόγω χρωμοφόρα ένωση. Επίσης με αυτό τον τρόπο μειώνεται και η πιθανότητα σφάλματος στον ποσοτικό προσδιορισμό. Από τις απόλυτες τιμές της απόσβεσης για κάθε μείγμα συμπλόκου U(VI) – Arz(III), Th(IV) – Arz(III) και Sm(III) – Arz(III) στα 650 nm κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης.

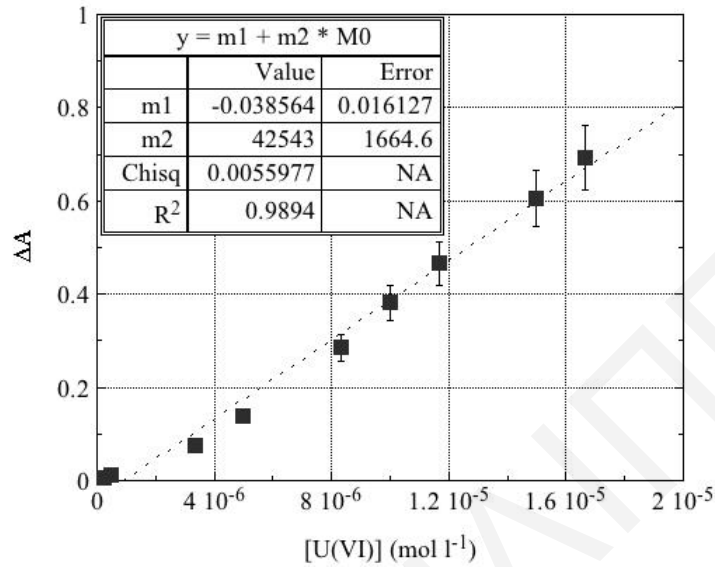
Το χαρακτηριστικό φάσμα υπεριώδους – ορατού όπως αυτό εμφανιζόταν κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου με διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης ουρανίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5.1.1. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 650 nm αντιστοιχεί με το σύμπλοκο U(VI) – Arz(III), όπου το ύψος της κορυφής αυτής αντιστοιχεί παράλληλα με την απόσβεση του κάθε δείγματος.



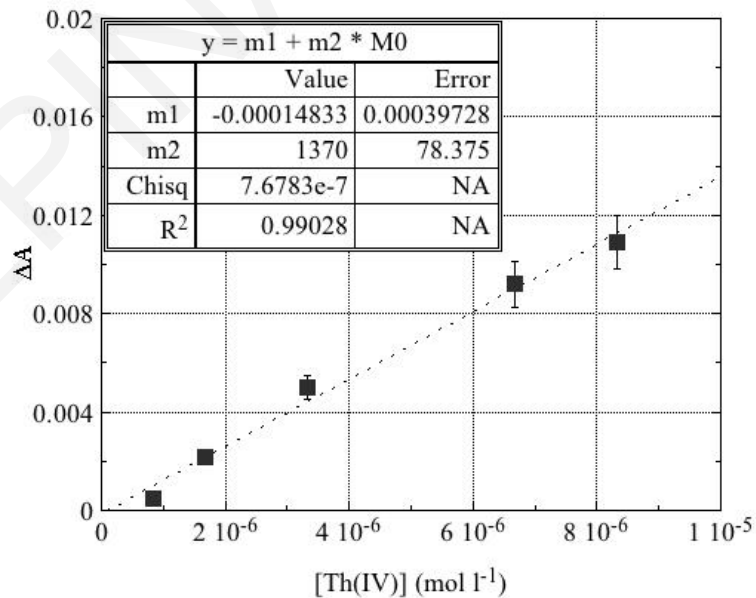
Σχήμα 3.5.1.1: Φάσμα υπεριώδους – ορατού του συμπλόκου U(VI) – Arz(III)

Επιπλέον, στα Σχήματα 3.5.1.2, 3.5.1.3 και 3.5.1.4, παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης των τριών συμπλόκων και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους Πίνακες 8.2.2, 8.2.3 και 8.2.4 του Παραρτήματος. Οι τιμές  $\epsilon$  που βρέθηκαν για τα σύμπλοκα U(VI) – Arz(III), Th(IV) –

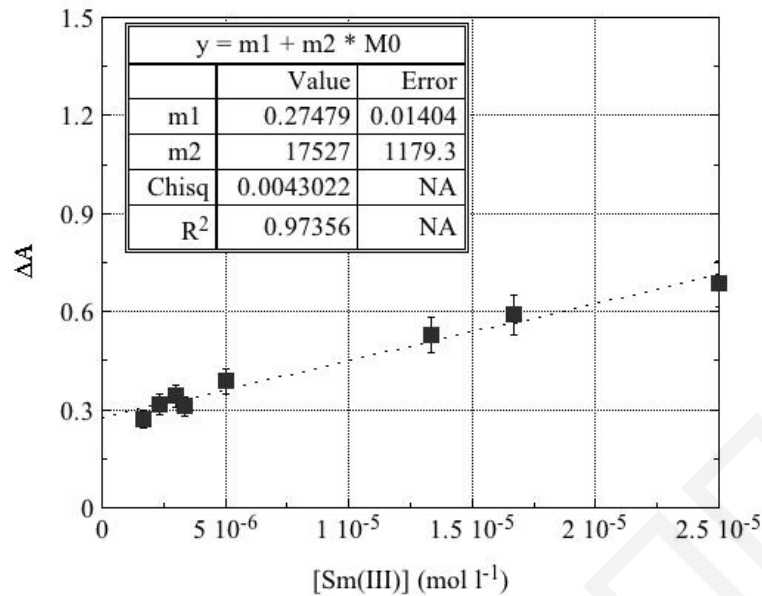
Arz(III) και Sm(III) – Arz(III) είναι  $(42543 \pm 1664.6)$ ,  $(1370 \pm 78.375)$  και  $(17527 \pm 1179.3)$   $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.5.1.2:** Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης,  $\epsilon$  για το σύμπλοκο U(VI) – Arz(III)



**Σχήμα 3.5.1.3:** Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης,  $\epsilon$  για το σύμπλοκο Th(IV) – Arz(III)



**Σχήμα 3.5.1.4:** Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης,  $\epsilon$  για το σύμπλοκο Sm(III) – Arz(III)

### 3.5.2 Βαθμονόμηση εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού

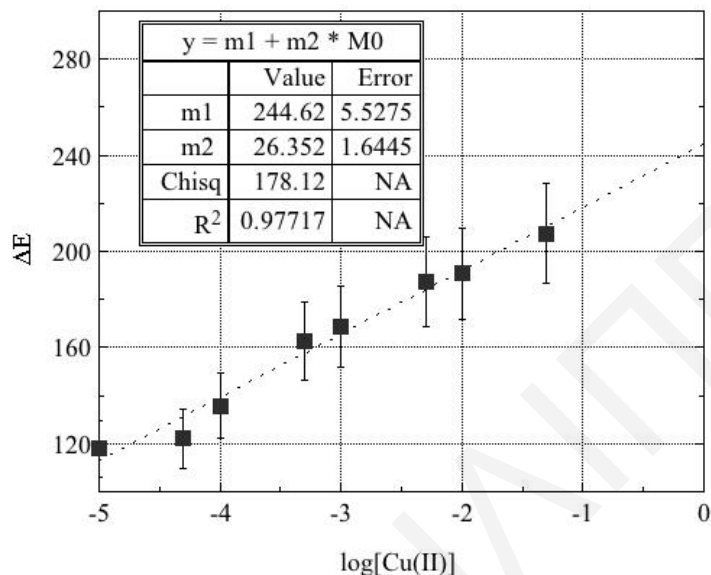
Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του δισθενούς χαλκού, Cu(II) γινόταν ποτενσιομετρικά με τη χρήση του εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού, συνδεδεμένο σε ποτενσιόμετρο. Ωστόσο, πριν από κάθε μέτρηση γινόταν βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου, με χρήση διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων του εν λόγω μεταλλοϊόντος. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονταν 8 διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων χαλκού από  $1 \cdot 10^{-6}$  έως  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Το ηλεκτρόδιο αποκρινόταν γραμμικά στο εύρος των συγκεντρώσεων αυτών. Με τις ενδείξεις που λαμβάνονταν, σχεδιάζοταν κάθε φορά μια καινούρια καμπύλη βαθμονόμησης, όπου με την οποία προσδιοριζόταν η συγκέντρωση του εναπομείναντος χαλκού μέσα στο διάλυμα, μετά την προσρόφηση. Επίσης, σε συνδυασμό με την Εξίσωση 3.5.2.1, που δίνεται στη συνέχεια, γινόταν εφικτός ο προσδιορισμός της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού στα υπό μελέτη στερεά. Ο υπολογισμός γινόταν σύμφωνα με την εξής εξίσωση:

$$C_{ads} = C_o - C_{eq} \quad \text{Εξίσωση 3.5.2.1}$$

Όπου,

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

Επίσης, στο Σχήμα 3.5.2.1 παρουσιάζεται μια ενδεικτική καμπύλη βαθμονόμησης του εκλεκτικού ηλεκτροδίου του χαλκού στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις και τα αντίστοιχα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.2.5 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 3.5.2.1:** Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης,  $\epsilon$  για το Cu(II)

Η καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου περιγράφεται από τη γενική εξίσωση Nernst (Εξίσωση 8.2.1α, Παράρτημα), όπου  $E$  είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό, με την κλίση (slope) και αποτέμνουσα (intercept) της ευθείας την καμπύλης (Εξίσωση 8.2.1β, Παράρτημα), Εξίσωση 3.5.2.1:

$$E = 244.62 - 26.352 \cdot \log[\text{Cu(II)}] \quad \text{Εξίσωση 3.5.2.2}$$

### 3.5.3 Επίδραση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφιση των τεσσάρων μεταλλοϊόντων

Η μελέτη της επίδρασης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων διεξήχθη και για τα τέσσερα υπό μελέτη μεταλλοϊόντα (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)) στα πέντε προσροφητικά που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., με πειράματα τύπου

batch (Υποκεφάλαιο 3.5). Γενικά, στα πειράματα αυτά, μεταβαλλόταν η υπό μελέτη φυσικοχημική παράμετρος και οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμεναν σταθερές.

Καταρχήν, όλα τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες ( $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.5} \text{ atm}$ ), εκτός από τις περιπτώσεις που μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα μετάλλων του ένυδρου νιτρικού ουρανίου ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ένυδρου νιτρικού θορίου ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), ένυδρου νιτρικού σμαρίου ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) και ένυδρου θειϊκού χαλκού,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , για να παρασκευαστούν υδατικά διαλύματα σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου συνολικού όγκου 30 mL (εκτός στις περιπτώσεις επίδρασης του χρόνου επαφής,  $V = 100 \text{ ml}$ ). Τα διαλύματα αυτά περιείχαν ποσότητα στερεού προσροφητή  $m_{\text{προσροφητή}} = 0.01 \text{ g}$  (εκτός στις περιπτώσεις επίδρασης της μάζας) και αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος  $[\text{M}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  για U(VI), Sm(III) και Cu(II) και  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  για Th(IV). Η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων παρέμεινε σταθερή 0.0 M, εκτός στην περίπτωση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση έξι φυσικοχημικών παραμέτρων όπως του pH σε εύρος 1 – 10, της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος ( $10^{-5} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), της ιοντικής ισχύος (0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.8 και 1 M  $\text{NaClO}_4$ ), του χρόνου επαφής (0 – 1440 min), της μάζας του προσροφητή από 0.005 – 0.05 g και της θερμοκρασίας από 25 – 70°C. Όλες οι παράμετροι μελετήθηκαν σε pH 3 και 6, εκτός στην περίπτωση της επίδρασης του pH που μελετήθηκε σε μεγαλύτερο εύρος τιμών. Όλα τα δείγματα τοποθετούνταν στον αναδευτήρα orbital shaker (Gallenkamp) για τρεις μέρες για τη διασφάλιση της αποκατάστασης της ισορροπίας. Για σκοπούς επαναληψιμότητας ορισμένα από τα πειράματα εκτελέστηκαν τουλάχιστον δύο φορές και λαμβανόταν η μέση τιμή.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα μετά την προσρόφηση (για [U(VI)], [Th(IV)] και [Sm(III)]) γινόταν φασματοφωτομετρικά με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo-III (Υποκεφάλαιο 3.5.1). Συγκεκριμένα, για το σκοπό αυτό λαμβάνονταν συγκεκριμένες ποσότητες διαλύματος μετά την προσρόφηση με φίλτρο 0.45  $\mu\text{m}$ , και διαλύματος Arsenazo(III), για συνολικό όγκο κυψελίδας 3 mL. Στη συνέχεια, με την καμπύλη του συμπλόκου και με συνδυασμό των Εξισώσεων 3.5.1, 3.5.1.1 και 3.5.2.1 γινόταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μεταλλοϊόντων. Επιπλέον, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Cu(II) γινόταν ποτενσιομετρικά με χρήση εκλεκτικού ηλεκτροδίου

χαλκού. Συγκεκριμένα, γινόταν προσδιορισμός του δυναμικού και από τη σχετική καμπύλη βαθμονόμησης (Εξίσωση 3.5.2.2) ήταν εφικτός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα του δείγματος.

Τέλος, η ανάλυση των δεδομένων και η γραφική απεικόνιση των διαγραμμάτων εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Kaleidagraph, ένα γραφικό και λογισμικό ανάλυσης δεδομένων. Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικότερα οι πειραματικές διεργασίες που εκτελέστηκαν για τις μελέτες επίδρασης των έξι φυσικοχημικών παραμέτρων στην προσρόφηση των τεσσάρων υπό μελέτη μεταλλοϊόντων.

### 3.5.3.1 Μελέτη επίδρασης pH

Η μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση [U(VI), Sm(III) και Cu(II)] πραγματοποιήθηκε σε όλα τα στερεά προσροφητικά που παρασκευάστηκαν από πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική οξείδωση και μαγνήτιση (**pn** (στην προσρόφηση U(VI) μόνο), **pnc** (στην προσρόφηση U(VI) και Cu(II)), **pnco**, **pncm** και **pncom** και στα τρία). Συγκεκριμένα, την πρώτη μέρα παρασκευάστηκαν 10 διαλύματα συνολικού όγκου 30 mL, μάζας προσροφητή 0.01 g (100-200 μm, μέγεθος κόκκων) και αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος, [U(VI) και Sm(III)] =  $5 \cdot 10^{-5}$  M και [Cu(II)] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M. Αφού αφήνονταν για ανάδευση για 24 h στο orbital shaker, 100 r/min σε θερμοκρασία ( $25 \pm 2$ )°C, για αποκατάσταση της ισορροπίας, ρυθμιζόταν το pH των διαλυμάτων ξεχωριστά το καθένα, σε εύρος 1 – 10. Πριν τη ρύθμιση, τα δείγματα αυτορυθμιζόνταν σε συγκεκριμένη τιμή pH ανάλογα με το προσροφητικό (Πίνακας 3.5.3.1).

**Πίνακας 3.5.3.1:** Τιμές pH διαλυμάτων με τα πέντε προσροφητικά υλικά ξεχωριστά, πριν τη ρύθμιση τους με οξύ ή/και βάση σε συγκέντρωση διαλύματος,  $[M^{n+}] = 5 \cdot 10^{-5}$  M.

Προσροφητικό	pH
pn	4.5 – 5.0
pnc	4.0 – 4.5
pnco	3.0 – 3.5
pncm	5.5 – 6.0
pncom	6.5 – 7.0



Η ρύθμιση του pH γινόταν με τη προσθήκη βάσης (NaOH) ή/και οξέος (HClO<sub>4</sub>) στο διάλυμα και ξανά τα δείγματα αφήνονταν υπό συνεχή ανάδευση για ακόμη 24 h. Στην τρίτη μέρα, ολοκληρωνόταν η διαδικασία με τη μέτρηση του pH των δειγμάτων και στη συνέχεια, με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας UV-Vis με τη χρήση της χρωμοφόρας ένωσης Arsenazo(III) διεξαγόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης του ουρανίου και σαμαρίου στα αντίστοιχα δείγματα. Η μέτρηση της συγκέντρωσης χαλκού πραγματοποιούνταν με ποτενσιομετρικές μετρήσεις στο εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του χαλκού (Υποκεφάλαιο 3.5.3).

### 3.5.3.2 Μελέτη επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης

Η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης [U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)] στα πέντε προσροφητικά (**pn** (στην προσρόφηση U(VI) μόνο), **pnc** (στην προσρόφηση U(VI) και Cu(II)), **pnco** (και στα τέσσερα μεταλλοϊόντα), **pncm** (σε U(VI), Sm(III) και Cu(II)) και **pncom** (σε U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II))), εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της συγκέντρωσης τους στα υπό μελέτη διαλύματα. Παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 30 mL, με 0.01 g προσροφητή (100-200 μm, μέγεθος κόκκων για U(VI), Sm(III) και Cu(II)) σε pH 3 και 6 (εκτός στην περίπτωση του θορίου). Στην περίπτωση της προσρόφησης θορίου έγιναν επιπλέον πειράματα για την επίδραση του μεγέθους των κόκκων του προσροφητή (**pnco**), όπου πριν τη ζύγιση τους, τα στερεά περνούσαν από κόσκινα μεγέθους: (> 50, 50 – 100, 100 – 200, 200 – 500 και >500) μm (Υποκεφάλαιο 3.5.3.7). Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μεταλλοϊόντων οι οποίες μελετήθηκαν ήταν οι εξής: ( $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $7 \cdot 10^{-3}$  και  $9 \cdot 10^{-3}$ ) M για το U(VI), Sm(III) και Cu(II) και ( $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 10^{-5}$ ,  $9 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  και  $5 \cdot 10^{-3}$ ) M για το Th(IV). Για το U(VI) μελετήθηκαν και οι συγκεντρώσεις  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$  και  $2 \cdot 10^{-3}$ . Αφού αφήνονταν για ανάδευση για 24 h στο orbital shaker (100 r/min,  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), όπως προαναφέρθηκε, την επόμενη μέρα ρυθμιζόταν το pH των διαλυμάτων ξεχωριστά το καθένα, σε pH 3 και 6 ώστε να μελετηθούν και οι δύο περιοχές του pH. Στην περίπτωση του θορίου, τα διαλύματα ρυθμιζόνταν μόνο σε pH 3. Πριν τη ρύθμιση, τα δείγματα αυτορυθμιζόνταν σε συγκεκριμένη τιμή pH ανάλογα με το προσροφητικό (Πίνακας 3.5.3.1). Η όλη 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 3.5.3).

### 3.5.3.3 Μελέτη επίδρασης ιοντικής ισχύος

Η μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση [U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)] στα πέντε προσροφητικά (**pn** (στην προσρόφηση U(VI) μόνο), **pnc** (στην προσρόφηση U(VI)), **pnco** (και στα τρία μεταλλοϊόντα), **pncm** (σε U(VI) και Sm(III)) και **pncom** (σε U(VI), Th(IV) και Sm(III))), εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της ιοντικής ισχύος στα υπό μελέτη διαλύματα. Παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 30 mL, με 0.01 g προσροφητή (100-200  $\mu\text{m}$ ), με αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος, [U(VI) και Sm(III)] =  $5 \cdot 10^{-5}$  M και [Th(IV)] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M σε pH 3 και 6 (εκτός στην περίπτωση του θορίου). Αφού αφήνονταν για ανάδευση για 24 h στο orbital shaker, (100 r/min,  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), όπως προαναφέρθηκε, την επόμενη μέρα ρυθμιζόταν το pH των διαλυμάτων ξεχωριστά το καθένα, σε pH 3 και 6 (εκτός στην περίπτωση του Th(IV)) ώστε να μελετηθούν και οι δύο περιοχές pH. Πριν τη ρύθμιση, τα δείγματα αυτορυθμιζόνταν σε συγκεκριμένη τιμή pH ανάλογα με το προσροφητικό (Πίνακας 3.5.3.1). 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).

### 3.5.3.4 Μελέτη επίδρασης χρόνου επαφής

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής του μεταλλοϊόντος, [U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)] με τον προσροφητή (**pn** (στην προσρόφηση U(VI) μόνο), **pnc** (στην προσρόφηση U(VI) και Cu(II)), **pnco** (και στα τέσσερα μεταλλοϊόντα), **pncm** (σε U(VI), Sm(III) και Cu(II)) και **pncom** (και στα τέσσερα μεταλλοϊόντα), καθώς και για τον υπολογισμό του βέλτιστου χρόνου προσρόφησης, μελετήθηκε ο ρυθμός της προσρόφησης του μεταλλοϊόντος. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα για το καθένα μεταλλοϊόν μαζί με τον αντίστοιχο προσροφητή, συνολικού όγκου 100 mL, αρχικής συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος [U(VI) και Sm(III)] =  $5 \cdot 10^{-5}$  M και [Th(IV) και Cu(II)] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M, μάζα προσροφητικού 0.033 g (100-200  $\mu\text{m}$ , μέγεθος σωματιδίων για U(VI), Sm(III) και Cu(II) και σε διαφορετικά μεγέθη για Th(IV), Υποκεφάλαιο 3.5.3.7), σε τιμές pH 3 και 6, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των κατιόντων θορίου μελετήθηκε μόνο η τιμή pH 3. Η ρύθμιση του pH, όπως προαναφέρθηκε, γινόταν με τη χρήση βάσης (NaOH) ή/και οξέος (HClO<sub>4</sub>). Αμέσως μετά τη ρύθμιση λαμβανόταν ποσότητα με σύριγγα απευθείας από το δοχείο και στη συνέχεια με φίλτρο τοποθετούνταν σε αριθμημένες κυψελίδες. Η λήψη του δείγματος γινόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, από ένα λεπτό έως και μια μέρα (1

min – 1 day), με τη χρήση ψηφιακού χρονομέτρου για την καλύτερη ακρίβεια των πειραμάτων. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν φασματοφωτομετρικές μετρήσεις για τα μεταλλοϊόντα U(VI), Sm(III) και Th(IV), και ποτενσιομετρικές μετρήσεις για το Cu(II) (Υποκεφάλαιο 3.5.3).

### 3.5.3.5 Μελέτη επίδρασης θερμοκρασίας

Η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας, εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της θερμοκρασίας, σε κλειστά δοχεία πολυαιθυλενίου υπό συνεχή ανάδευση. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 30 mL, με 0.01 g προσροφητή (100 – 200 μm), με αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος, [U(VI) και Sm(III)] =  $5 \cdot 10^{-5}$  M και [Th(IV) και Cu(II)] =  $5 \cdot 10^{-4}$  M σε pH 3 και 6 (εκτός στην περίπτωση του θορίου). Μετά τη ρύθμιση του pH, τα υπό μελέτη διαλύματα τοποθετούνταν στο θερμοστάτη (orbital shaker, 100 r/min) υπό συνεχή ανάδευση για 24 h, σε συγκεκριμένη καθορισμένη θερμοκρασία. Οι υπό μελέτη θερμοκρασίες ήταν T = (298.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 και 343.15) K, ((25 – 70)°C). Σε όλες τις θερμοκρασίες η διαδικασία του πειράματος ήταν η ίδια, όπου τα δείγματα διαλυμάτων παρασκευάζονταν από την αρχή με τις ίδιες συνθήκες. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν με τη λήψη των τελικών τιμών του pH και τη διεξαγωγή μετρήσεων της συγκέντρωσης του (Υποκεφάλαιο 3.5.3).

Επιπλέον πειράματα προσρόφησης για την μελέτη της επίδραση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκαν και με διαφορετικές συγκεντρώσεις ουρανίου, θορίου και σαμαρίου με τα υπό μελέτη μαγνητικά υλικά, **pncm** και **pncom**. Η διαδικασία ήταν ίδια με αυτήν που περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 3.5.3.2, με τη διαφορά εδώ της μεταβολής της θερμοκρασίας σε (30, 40 και 50)°C σε κάθε παρτίδα συγκεντρώσεων, σε pH 3 και 6 (εκτός στην περίπτωση του θορίου). Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν: V = 30 mL, [U(VI) και Th(IV)] =  $10^{-5}$  έως  $9 \cdot 10^{-3}$  M,  $m_{\text{προσροφητή}} = 0.01$  g, (orbital shaker, 100 r/min).

### 3.5.3.6 Μελέτη επίδρασης μάζας προσροφητή

Η μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση [U(VI), Sm(III) και Cu(II)] στα πέντε προσροφητικά (**pn** (για U(VI)), **pnc** (για U(VI) και Cu(II)), **pnco**, **pncm** και **pncom** (σε U(VI), Sm(III) και Cu(II)), εξετάστηκε με πειράματα μεταβολής της μάζας του υπό μελέτη προσροφητή. Αρχικά, ζυγίστηκαν 6 διαφορετικές ποσότητες από τον κάθε υπό μελέτη προσροφητή,  $m_{\text{προσροφητή}} = (0.005, 0.007, 0.009, 0.01, 0.03$  και  $0.05)$  g. Στη

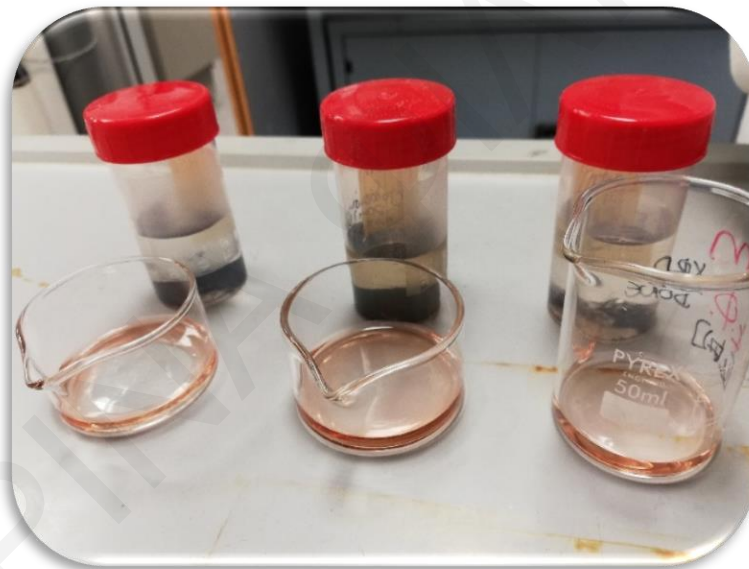
συνέχεια, παρασκευάστηκαν διαλύματα με αυτές τις ποσότητες, με συγκέντρωση μεταλλοϊόντος  $[U(VI)$  και  $Sm(III)] = 5 \cdot 10^{-5}$  M και  $[Cu(II)] = 5 \cdot 10^{-4}$  M, σταθερού όγκου 30 mL και τοποθετούνταν για ανάδευση για 24 h στο orbital shaker, (100 r/min,  $25 \pm 2^\circ C$ ), όπως προαναφέρθηκε. Την επόμενη μέρα ρυθμιζόταν το pH των διαλυμάτων ξεχωριστά το καθένα, σε pH 3 και 6, ώστε να μελετηθούν και οι δύο περιοχές pH. Πριν τη ρύθμιση, τα δείγματα αυτορυθμιζόνταν σε συγκεκριμένη τιμή pH ανάλογα με το προσροφητικό (Πίνακας 3.5.1.1). 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 δυο μεταλλοϊόντα U(VI) και Sm(III), και ποτενσιομετρικά για τα ιόντα Cu(II) (Υποκεφάλαιο 3.5.3).

### 3.5.3.7 Μελέτη επίδρασης μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητή – (pnco - Th(IV))

Για τη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητή στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco), διεξήχθησαν πειράματα με 5 διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων. Τα μεγέθη που εξετάστηκαν ήταν ( $> 50$ ,  $50 - 100$ ,  $100 - 200$ ,  $200 - 500$  και  $> 500$ )  $\mu m$ . Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα όγκου 30 mL, με αρχική συγκέντρωση  $[Th(IV)] = 5 \cdot 10^{-4}$  M και  $m_{\text{προσροφητή}} = 0.01$  g, όπου πριν τη ζύγιση τους, τα στερεά περνούσαν από κόσκινα για το επιθυμητό μέγεθος των κόκκων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες σε σταθερή θερμοκρασία  $25 \pm 2^\circ C$ . Η συγκεκριμένη διαδικασία πραγματοποιήθηκε παρόμοια με τις άλλες μελέτες επίδρασης της συγκέντρωσης και του χρόνου επαφής, όπως περιγράφονται πιο πάνω, ενώ οι υπόλοιπες μελέτες επίδρασης έγιναν με τη χρήση του καλύτερου μεγέθους των σωματιδίων του στερεού.

### 3.6 Πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης για επαναχρησιμοποίηση του προσροφητικού

Για τη μελέτη ανάκτησης του ουρανίου και σαμαρίου και της δυνατότητας επαναχρησιμοποίησης των καλύτερων υλικών (**pncο** και **pncom**) πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης. Συγκεκριμένα, η μελέτη πραγματοποιήθηκε για 4 κύκλους προσρόφησης – εκρόφησης σε μια μέρα και στα δυο υλικά, με 10 mL 0.1 M HCl ή/και 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, σε pH 6. Η χρήση του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> έγινε για να αποφευχθεί η υδρόλυση των οξειδίων του σιδήρου στο διάλυμα. Αυτό αποδεικνύεται σύμφωνα με ταυτοποίηση που έγινε σε διάλυμα με pH = 2, το οποίο περιείχε ποσότητα μαγνητικού βιοεξανθρακώματος. Το εν λόγω διάλυμα άλλαξε χρώμα (βαθύ ερυθρό) κατά την προσθήκη σταγόνων θειοκυανιούχου νατρίου, 0.01 M NaSCN όπως φαίνεται στη φωτογραφία (Σχήμα 3.6.1).



**Σχήμα 3.6.1:** Φωτογραφία από το πείραμα ταυτοποίησης της αναδιάλυσης των οξειδίων σιδήρου με την προσθήκη 0.01 M NaSCN σε δείγματα με pH 2 που περιείχαν ποσότητα μαγνητικού βιοεξανθρακώματος.

Αρχικά, διεξήχθη προσρόφηση των μεταλλοϊόντων στα υπό μελέτη στερεά, με διάλυμα όγκου 30 mL, με αρχική συγκέντρωση μεταλλοϊόντος, [U(VI) και Sm(III)] =  $5 \cdot 10^{-5}$  M, και ποσότητα προσροφητή,  $m_{\text{pncο}}$  ή  $m_{\text{pncom}} = 0.01$  g ( $100 < d < 200$  μm), σε pH 6 σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 3.5.3.2. Στη συνέχεια, αφού τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία, οι στερεές φάσεις διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση ή/και εξωτερικό μαγνήτη (στην περίπτωση του **pncom**), και έπειτα αναμείχθηκαν με 10 mL 0.1 M HCl ή/και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ακολούθως, τα νέα εναιωρήματα ανακινήθηκαν για 2 ώρες στον αναδευτήρα

(orbital shaker, 100 r/min,  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) και μετά την εκρόφηση η στερεά φάση διαχωρίζεται, ξεπλένοντας τρεις φορές με απιονισμένο νερό. Η διαδικασία αυτή προσρόφησης - εκρόφησης επαναλήφθηκε τέσσερις φορές χρησιμοποιώντας το ίδιο υλικό. Για τον υπολογισμό της απόδοσης της εκρόφησης (% εκρόφησης) μετά από φασματοφωτομετρικές μετρήσεις (UV-Vis), χρησιμοποιήθηκε εξίσωση ως εξής (Εξίσωση 3.6.1):

$$\text{Desorption \%} = \frac{[M^{n+}]_{\text{des}}}{[M^{n+}]_{\text{ads}}} \cdot 100 \quad \text{Εξίσωση 3.6.1}$$

Όπου,

$[M^{n+}]_{\text{ads}}$ : η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) που προσροφήθηκε.

$[M^{n+}]_{\text{des}}$ : η συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) που εκκροφάται στο διάλυμα.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

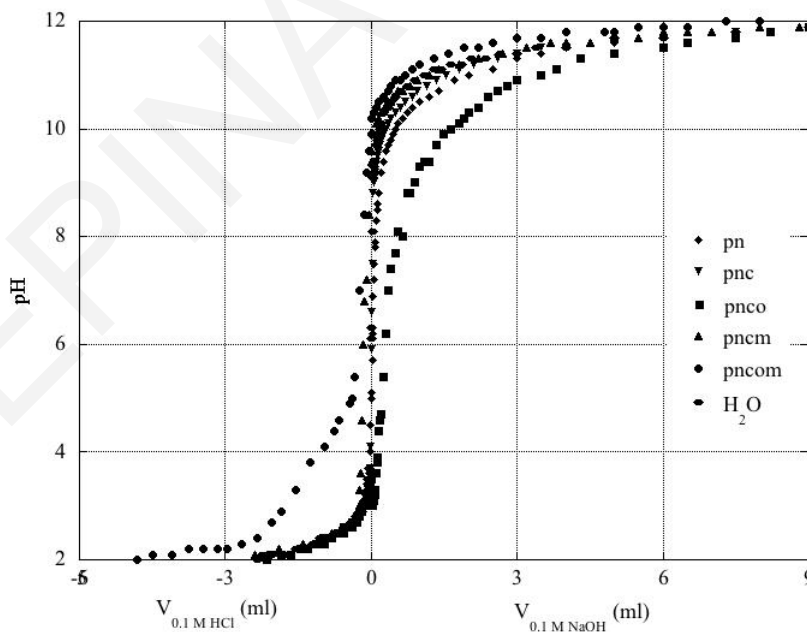
Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται και συζητούνται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από την παρούσα Δ.Δ. Αρχικά, γίνεται αναφορά στον χαρακτηρισμό των υπό μελέτη προσροφητικών υλικών (πευκοβελόνες από κυπριακό πεύκο *Pinus Brutia Pegeia*) πριν και μετά από απανθράκωση, χημική οξείδωση και μαγνήτιση, με οξεοβασικές τιτλομετρήσεις, με φασματοσκοπικές (FTIR, XRD και XPS) και με μικροσκοπικές τεχνικές (SEM και SEM-EDX). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα πειράματα προσρόφησης των τεσσάρων μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)) τύπου batch, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι ξηρές, απανθρακωμένες, απανθρακωμένες – οξειδωμένες, μαγνητικά απανθρακωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες. Τα προαναφερθέντα στερεά θα αναφέρονται στη συνέχεια ως **pn** (pine needles), **pnc** (pine needles – carbonized), **pnco** (pine needles carbonized – oxidized), **pncm** (pine needles – carbonized – magnetized) και **pncom** (pine needles – carbonized – oxidized – magnetized). Στα συγκεκριμένα πειράματα προσρόφησης μελετήθηκαν διάφοροι φυσικοχημικοί παράμετροι όπως το pH, την αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος ( $[M^{n+}]_0$ ), την ιοντική ισχύ (I), τη θερμοκρασία (T), τη μάζα του προσροφητή (m) και το μέγεθος των κόκκων του προσροφητή μόνο στην περίπτωση του Th(IV) στις **pnco**. Επίσης, γίνεται αναφορά και στα πειράματα προσρόφησης–εκρόφησης των μεταλλοϊόντων U(VI) και Sm(III) στα υλικά που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα.

#### 4.1 Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων

Τα προσροφητικά στερεά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. ήταν ξηρές πευκοβελόνες (**pn**), απανθρακωμένες (**pnc**), οξειδωμένες–απανθρακωμένες (**pncο**), μαγνητικά απανθρακωμένες (**pncm**) και μαγνητικά απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**). Μετά την απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις και διάφορες φασματοσκοπικές (XRD, FTIR, XPS) και μικροσκοπικές (SEM) τεχνικές.

##### 4.1.1 Χαρακτηρισμός με οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις

Τα πέντε είδη προσροφητών έχουν χαρακτηριστεί με οξεοβασικές τιτλοδοτήσεις με τη χρήση διαλυμάτων 0.1 M HCl ή/και 0.1 M NaOH. Οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά την οξείδωση και μαγνήτιση των πευκοβελόνων σε εναιωρήματα απιονισμένου νερού. Οι αντίστοιχες καμπύλες με τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.1.1 και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.1 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.1.1.1:** Καμπύλες τιτλοδότησης που αντιστοιχούν στα υδατικά εναιωρήματα δειγμάτων των μη τροποποιημένων (pn), απανθρακωμένων (pnc), απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένων (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένων–οξειδωμένων (pncom) πευκοβελόνων.



Καταρχάς, οι καμπύλες αυτές υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές, όσον αφορά την οξειδοβασική συμπεριφορά των πέντε διαφορετικών υλικών. Επίσης, φαίνεται η ικανότητα ιονανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange capacity, PEC), ειδικά για το απανθρακωμένο-οξειδωμένο υλικό (**pnco**). Για σκοπούς σύγκρισης στο σχήμα συμπεριλαμβάνεται και η καμπύλη τιτλοδότησης του νερού με ισχυρό οξύ και βάση.

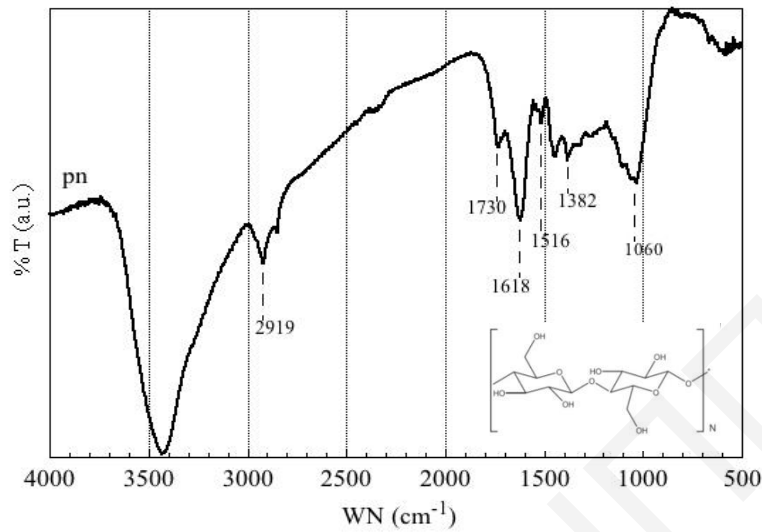
Σύμφωνα με τις καμπύλες τιτλοδότησης, η ποσότητα των όξινων ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια των ξηρών πευκοβελονών (**pn**) και των απανθρακωμένων πευκοβελονών (**pnco**) είναι χαμηλή και οι καμπύλες τιτλοδότησης είναι σχεδόν παρόμοιες με την καμπύλη του νερού. Από την άλλη, η καμπύλη τιτλοδότησης που αντιστοιχεί στο απανθρακωμένο-οξειδωμένο υλικό (**pnco**) παρουσιάζει χαρακτηριστικά πολυηλεκτρολυτών στην περιοχή του pH 3 και 4 με ισοδύναμο σημείο σε pH ~ 10. Επιπλέον, σύμφωνα με την ποσοτική αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων της καμπύλης τιτλοδότησης, η ικανότητα ιονανταλλαγής πρωτονίων (PEC) του υλικού (**pnco**) βρέθηκε να είναι ίση με  $3.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Η τιμή αυτή είναι παρόμοια με τις αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν για τις ίνες οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος που προέρχεται από τα φυτά *Opuntia Ficus* και *Luffa Cylindrica* (Liatsou et al., 2017a; Liatsou et al., 2017b; Hadjittofi et al., 2014; Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Prodromou and Pashalidis, 2013).

Επιπλέον, όσον αφορά τις καμπύλες των μαγνητικών προσροφητών (**pncm** και **pncom**) που τροποποιήθηκαν με οξείδια σιδήρου παρατηρείται ότι είναι σχεδόν παρόμοιες με αυτή της καμπύλης του νερού. Ωστόσο, σε όξινες συνθήκες η καμπύλη τιτλοδότησης του μαγνητικά οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος (**pncom**) φαίνεται να διαφέρει, λόγω πιθανόν αναδιάλυσης των οξειδίων του σιδήρου στο διάλυμα, στη συγκεκριμένη περιοχή pH. Η εν λόγω διαφοροποίηση της καμπύλης του **pncom** παρατηρείται στην περιοχή pH 2 – 5.

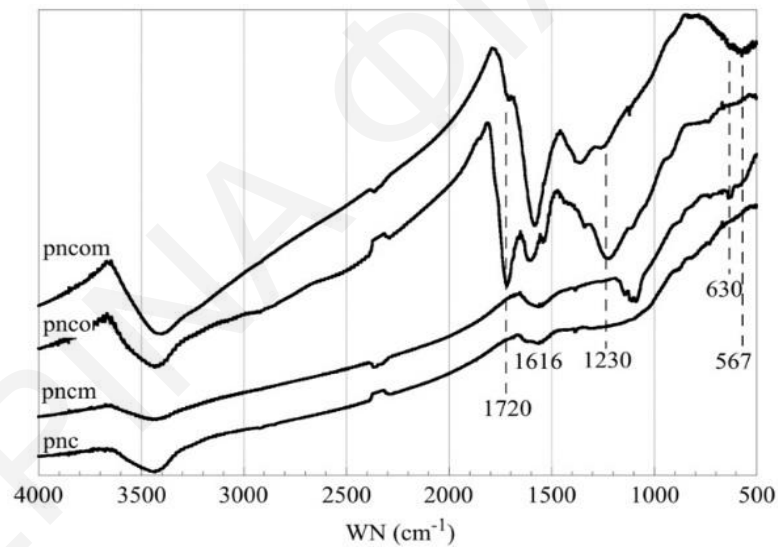
#### 4.1.2 Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Φουριέρ (FTIR)

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR πραγματοποιήθηκαν με σκοπό το χαρακτηρισμό των επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων και των πέντε στερεών προσροφητών πριν και μετά την οξείδωση και μαγνήτιση τους. Στο Σχήμα 4.1.2.1 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR πριν τη χημική τροποποίηση των πευκοβελονών, ενώ στο Σχήμα 4.1.2.2 συγκρίνονται τα

φάσματα FTIR που λήφθηκαν από τις μετρήσεις μετά από χημική τροποποίηση με  $\text{HNO}_3$  και με οξείδια σιδήρου,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Σχήμα 4.1.2.1: Φάσμα FTIR που αντιστοιχεί με τις ξηρές πευκοβελόνες, pn.



Σχήμα 4.1.2.2: Φάσματα FTIR των πευκοβελονών μετά από απανθράκωση, rnc, χημική οξείδωση, rncso και μαγνήτιση, rncm και rncsom.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων FTIR παρατηρούνται αρκετές αλλαγές στο στερεό μετά από χημική τροποποίηση (απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση). Αρχικά, πριν από οποιαδήποτε κατεργασία (pn), στο φάσμα (Σχήμα 4.1.2.1) εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην κυτταρίνη και λιγνίνη (2919, 1060  $\text{cm}^{-1}$  και 1618, 1516  $\text{cm}^{-1}$ ). Συγκεκριμένα, η περιοχή 3500 - 2919  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των δεσμών των υδροξυλομάδων (-OH) και -CH ομάδες του νερού και των

πολυσακχαριτών, αντίστοιχα. Επίσης, η περιοχή της απορρόφησης στους 1400, 1382, 1060 και  $896\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης και κάμψης των δεσμών  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}$ ,  $-\text{OH}$  και  $\text{C-O}$  της κυτταρίνης.

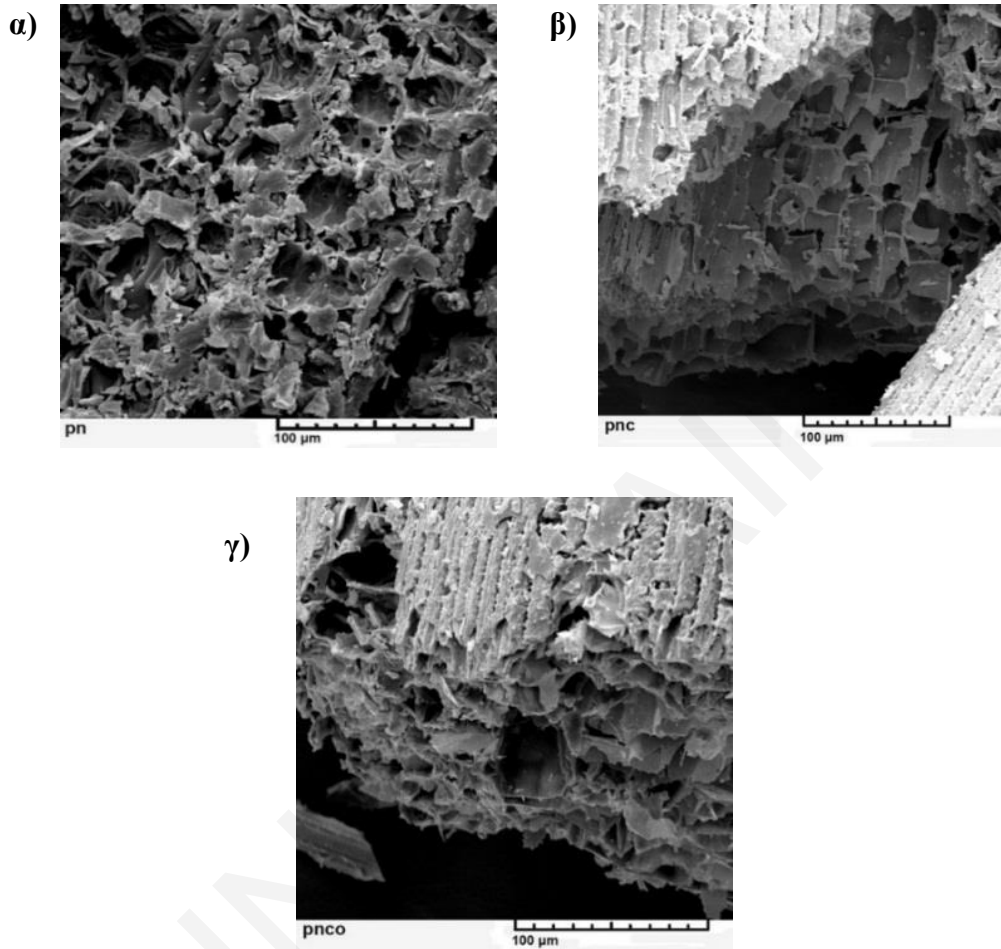
Από το Σχήμα 4.1.2.2, μετά από απανθράκωση του υλικού (**pnc**), παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στις κορυφές και παρατηρούνται μόνο αυτές που αντιστοιχούν στις κορυφές του γραφίτη ( $\text{C}=\text{C}$ ) του βιοεξανθρακώματος στους 1600, 1400 και  $875\text{ cm}^{-1}$ . Από την άλλη, μετά από οξείδωση με  $\text{HNO}_3$  στο φάσμα FTIR εμφανίζονται κορυφές στις περιοχές 1225, 1616, και  $1720\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των καρβοξυλομάδων ( $\text{O-C-O}$ ) και τάσης των καρβονυλίων (συμμετρική δόνηση  $-\text{C}=\text{O}$  και αντισυμμετρική δόνηση μεσομερούς δομής). Τα φάσματα είναι πανομοιότυπα με τα αντίστοιχα φάσματα που λαμβάνονται μετά από απανθράκωση και ακολουθούμενη οξείδωση άλλων κυτταρινικών υλικών όπως ο κάκτος *opuntia ficus indica* και οι ίνες *luffa cylindrica* αντίστοιχα (Liatsou et al., 2017a; Hadjittofi et al., 2016a; Hadjittofi et al., 2015). Ωστόσο, και από την βιβλιογραφική ανασκόπηση, συμπεραίνεται ότι η χημική οξείδωση του βιοεξανθρακώματος έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό καρβονυλ/καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των στερεών.

Επιπλέον, οι μετρήσεις FTIR των βιοεξανθρακωμάτων μετά από χημική τροποποίηση με οξείδια σιδήρου,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , πραγματοποιήθηκαν για επιβεβαίωση του σχηματισμού του μαγνητίτη στην επιφάνεια των στερεών (**pncm** και **pncom**). Από τα φάσματα FTIR (Σχήμα 4.1.2.2) παρατηρείται ότι μετά την εν λόγω τροποποίηση, εμφανίζονται επιπλέον κορυφές στους 630 και  $567\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν με τις χαρακτηριστικές κορυφές του μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (δονήσεις τάσεις του δεσμού  $\text{Fe-O}$ ). Επιπρόσθετα, η δραματική μείωση της κορυφής στους  $1720\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στην καρβοξυλομάδα, υποδεικνύει τον ενεργό της ρόλο στο σχηματισμό του μαγνητίτη στην επιφάνεια του στερεού. Αυτό πιθανόν να γίνεται, αφού η καρβοξυλομάδα συμπλοκοποιεί τα κατιόντα σιδήρου και δρα ως ενεργό κέντρο για τον σχηματισμό των οξειδίων του. Τέλος, σε όλα τα φάσματα εμφανίζεται η κορυφή στους  $3401\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί στην υδροξυλομάδα, ( $-\text{OH}$ ) των μορίων του νερού.

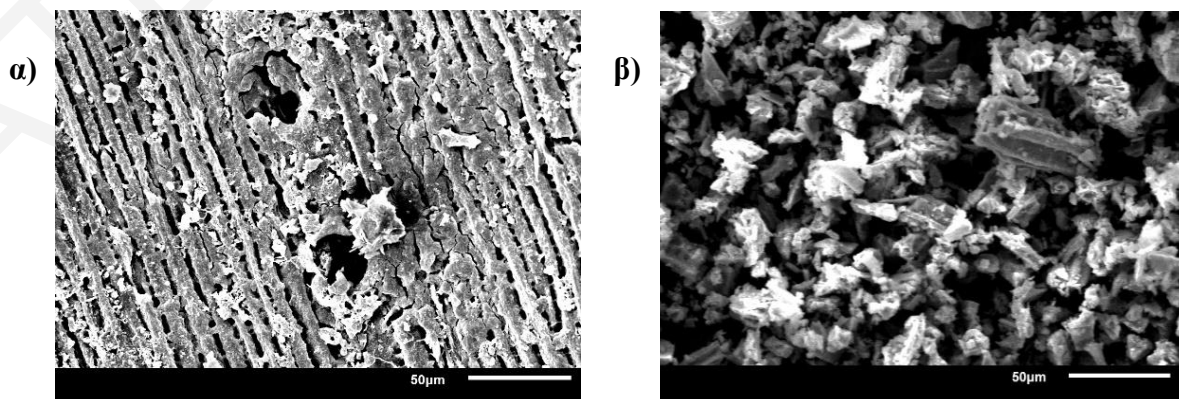
#### 4.1.3 Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ταυτοποίηση της μορφολογίας των υλικών πριν την προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις SEM και τη λήψη των σχετικών φωτογραφιών. Οι φωτογραφίες αυτές λήφθηκαν

για τα στερεά των ξηρών πευκοβελόνων πριν και μετά από απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1.3.1 για τα στερεά **pn**, **pn<sub>c</sub>** και **pn<sub>co</sub>** και 4.1.3.2 για τα **pn<sub>cm</sub>** και **pn<sub>com</sub>**, αντίστοιχα.



*Σχήμα 4.1.3.1:* Φωτογραφίες SEM για τις **α)** ξηρές (pn), **β)** απανθρακωμένες (pn<sub>c</sub>) και **γ)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pn<sub>co</sub>) πευκοβελόνες.



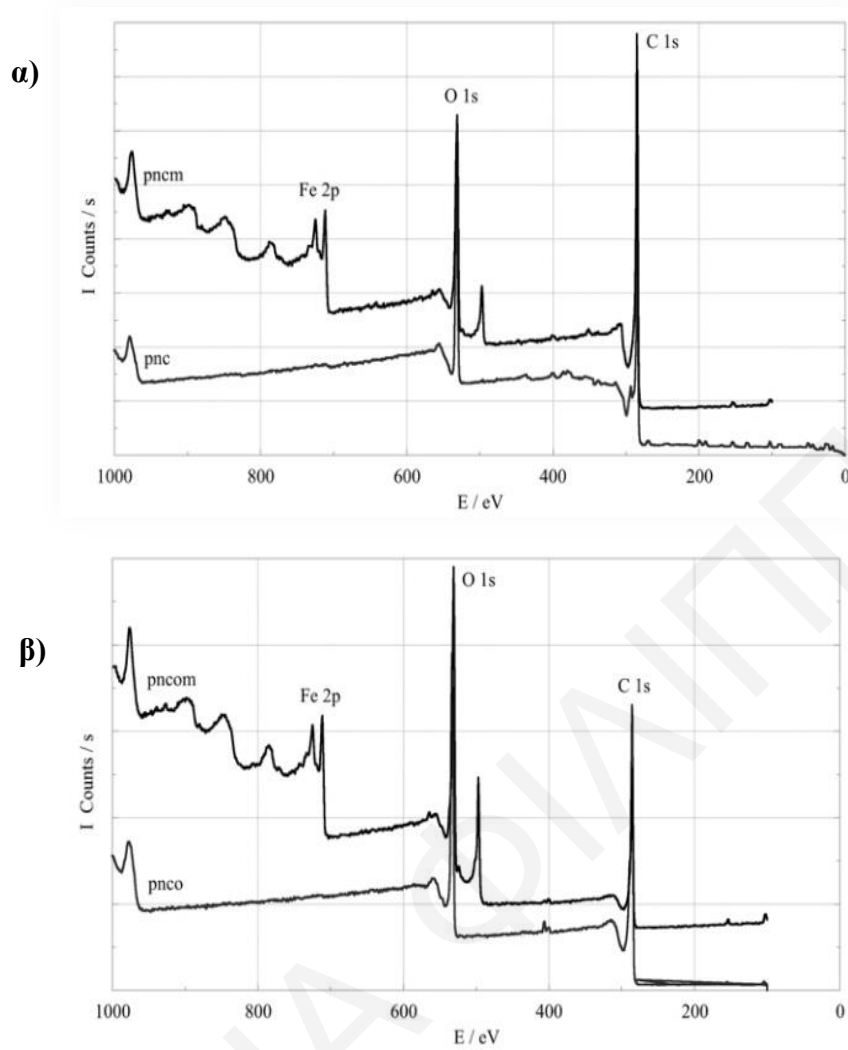
*Σχήμα 4.1.3.2:* Φωτογραφίες SEM για τις **α)** μαγνητικά απανθρακωμένες (pn<sub>cm</sub>) και **β)** μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pn<sub>com</sub>) πευκοβελόνες.

Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM (Σχήμα 4.1.3.1, 4.1.3.2), οι πευκοβελόνες από τον πεύκο *Pinus Brutia Pegeia* αποτελούνται από μικροκανάλια παράλληλα διευθετημένα μεταξύ τους. Αυτή τους η μορφή, με μικροκανάλια διαμέτρου  $d = 10\text{--}20 \mu\text{m}$ , δίνει τη δυνατότητα στο υλικό να επιτρέπει γρήγορη ροή και ανταλλαγή συστατικών, αλλά και μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, εύκολα προσβάσιμη και διαθέσιμη για προσρόφηση. Επίσης, παρά τη δραματική αλλαγή στη χημική σύσταση, εξαιτίας της απανθράκωσης και της ακολουθούμενης οξειδωσης και μαγνήτισης, φαίνεται καθαρά ότι τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των πευκοβελονών δεν επηρεάζονται σημαντικά. Πρέπει να σημειωθεί ακόμη, ότι παρά την μεγάλη εξωτερική τους επιφάνεια, η επιφάνεια των μεσοπόρων είναι σχετικά χαμηλή ( $< 5 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$ ), λόγω της απανθράκωσης του υλικού σε θερμοκρασία  $< 650^\circ\text{C}$  και επομένως δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των μεταλλοϊόντων (Liatsou et al., 2017b; Hadjittofi et al., 2014).

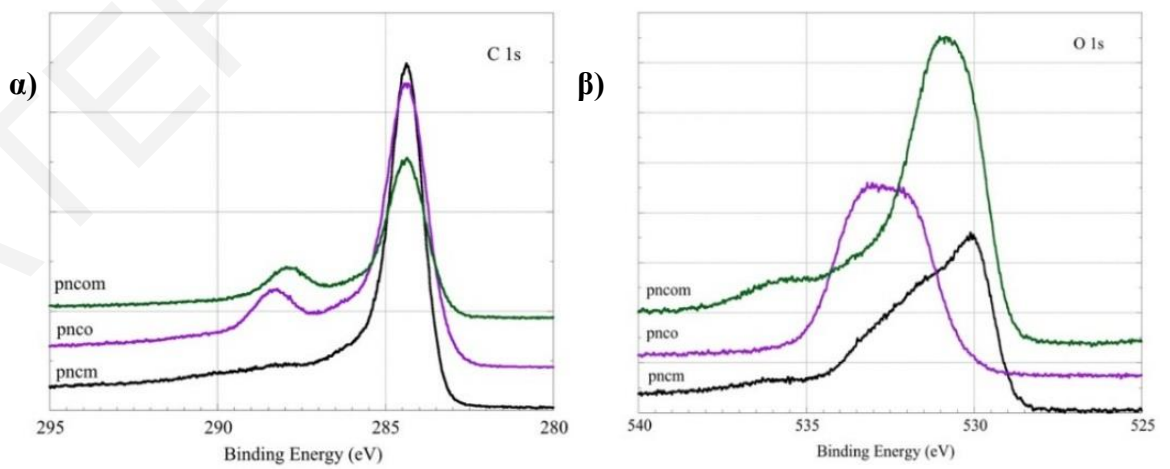
#### 4.1.4 Χαρακτηρισμός στερεών φάσεων με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων – X (XPS)

Για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης και της οξειδωτικής κατάστασης των στοιχείων, που βρίσκονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών πριν και μετά από χημική τροποποίηση με οξείδια σιδήρου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων–X (XPS). Στο Σχήμα 4.1.4.1 παρουσιάζονται τα συνολικά φάσματα XPS πριν και μετά τη μαγνήτιση των υπό μελέτη στερεών και στο Σχήμα 4.1.4.2 απεικονίζονται τα φάσματα XPS στις εστιασμένες περιοχές C 1s και O 1s.

Αρχικά, από τα Σχήματα 4.1.4.1α,β υποδεικνύεται καθαρά η παρουσία των νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου στα στερεά μετά από μαγνήτιση, αφού εμφανίζονται κορυφές στην περιοχή  $\sim 700\text{--}950 \text{ eV}$ . Η επιπλέον κορυφή στα  $\sim 500 \text{ eV}$  οφείλεται κυρίως σε υπολείμματα ηλεκτρολυτών, και συγκεκριμένα σε Na KL Auger (μεταπτώσεις). Επίσης, από το συνολικό φάσμα XPS του βιοεξανθρακώματος πριν τη μαγνήτιση, καθώς και την αντίστοιχη εστιασμένη περιοχή C 1s (Σχήμα 4.1.4.2α) φαίνονται χαρακτηριστικά οι αντίστοιχες κορυφές των διαφορετικών ειδών άνθρακα στα  $284 \text{ eV}$  (C-C),  $286 \text{ eV}$  (C-O) και  $288 \text{ eV}$  (C=O). Σύμφωνα με το Σχήμα 4.1.4.2α το φάσμα C 1s φαίνεται να αλλάζει δραματικά μετά από την οξείδωση του υλικού, λόγω του σχηματισμού των C-O και C=O δεσμών, και επίσης αλλάζει  $\sim 0.5 \text{ eV}$  λόγω της μαγνήτισης. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των σχηματιζόμενων σωματιδίων του μαγνητίτη με την επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.



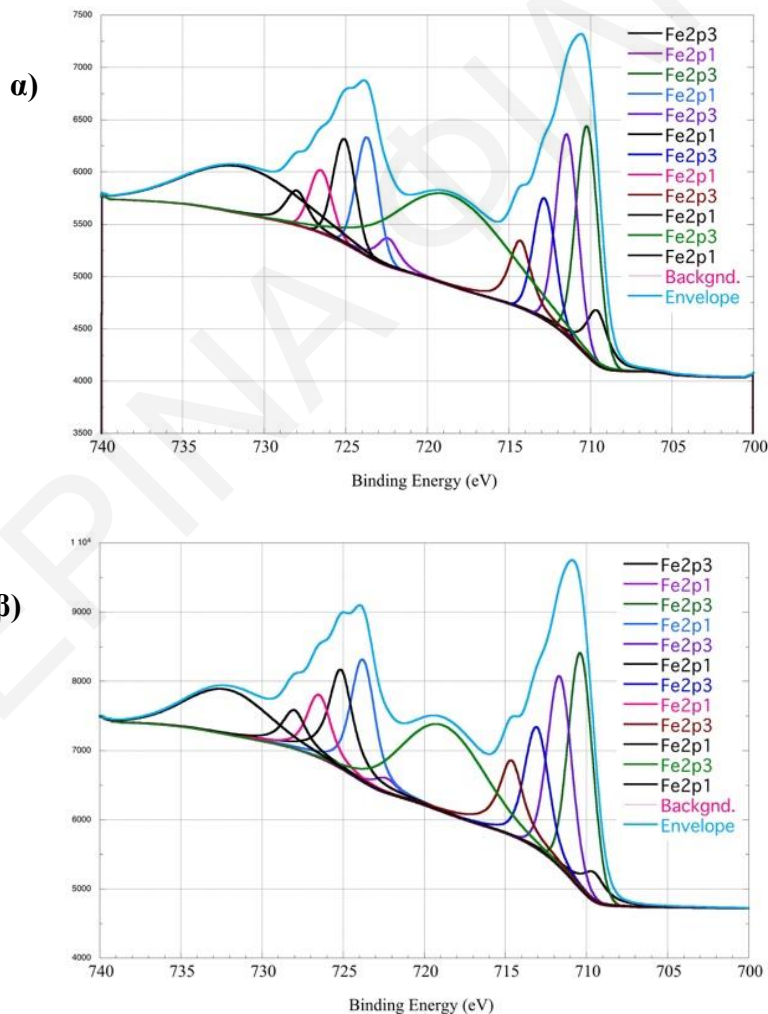
Σχήμα 4.1.4.1: Συνολικά φάσματα XPS των **α)** απαυθρακωμένων και **β)** απαυθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών πριν και μετά τη μαγνήτιση.



Σχήμα 4.1.4.2: Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS των **α)** C 1s και **β)** O 1s περιοχών των απαυθρακωμένων και απαυθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών πριν και μετά τη μαγνήτιση.

Ακολουθώντας, συγκρίνοντας τα συνολικά φάσματα XPS αλλά και την εστιασμένη περιοχή O 1s (Σχήμα 4.1.4.2β) των απανθρακωμένων και ενεργοποιημένων ινών πριν και μετά τη μαγνήτιση παρατηρείται ότι διαφέρουν σημαντικά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία του δεσμού C με O (531.01 eV O-C/OH, 532.32 eV C=O και 533.31 eV C-OH) στο οξειδωμένο υλικό και δεσμού O με Fe (π.χ. Fe-O) στα μαγνητικά υλικά. Επιπλέον, οι δεσμοί Fe-O και O-H παρατηρούνται στα 529 και 533 eV, αντίστοιχα.

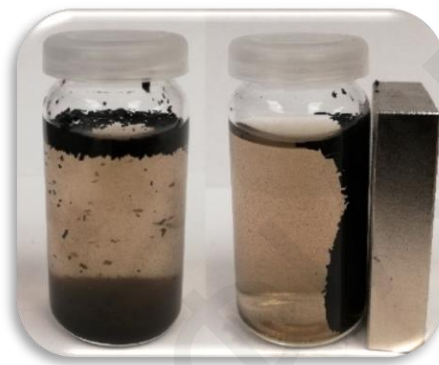
Τέλος, στα Σχήματα 4.1.4.3α,β παρουσιάζονται οι κορυφές της εστιασμένης περιοχής Fe 2p. Οι κορυφές με ενέργειες δέσμευσης 711 - 713 και 725 eV είναι χαρακτηριστικές των οξειδωμένων φάσεων Fe 2p<sub>3/2</sub> και Fe 2p<sub>1/2</sub> αντίστοιχα. Η κορυφή Fe 2p<sub>3/2</sub> στα 711 eV φαίνεται να αποικοδομείται σε πολλές κορυφές λόγω της πολλαπλής διάσπασης του (Grosvenor et al., 2004).



**Σχήμα 4.1.4.3:** Φάσματα υψηλής ευκρίνειας XPS της εστιασμένης περιοχής Fe 2p για τις **α)** μαγνητικά απανθρακωμένες (rncm) και τις **β)** μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (rncom) πευκοβελόνες.

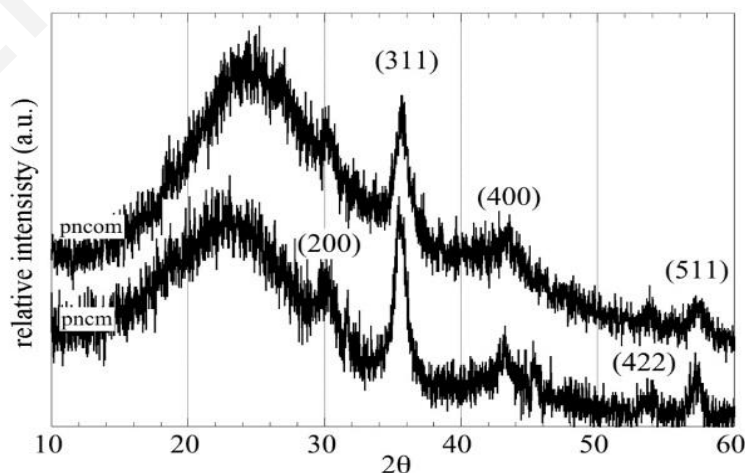
#### 4.1.5 Επιβεβαίωση παρουσίας νανοσωματιδίων του μαγνητίτη και ταυτοποίηση με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων – X (XRD)

Για να επιβεβαιωθεί περαιτέρω η παρουσία των οξειδίων του μαγνητίτη στην επιφάνεια των στερεών, έγινε εφαρμογή εξωτερικού μαγνήτη σε αιώρημα μαγνητικού στερεού σε απιονισμένο νερό (Σχήμα 4.1.5.1). Όπως φαίνεται στη φωτογραφία οι μαγνητικές πευκοβελόνες έλκονται προς στην πλευρά του μαγνήτη, υποδεικνύοντας τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Με βάση αυτό, στα περισσότερα πειράματα ο στερεός προσροφητής διαχωριζόταν με τη βοήθεια εξωτερικού μαγνήτη.



**Σχήμα 4.1.5.1:** Μαγνητικές πευκοβελόνες βιοεξανθρακώματος που προσελκύονται με εξωτερικό μαγνήτη.

Επιπρόσθετα, εκτός από αυτό, αλλά και από τις μετρήσεις FTIR και XPS, η επιτυχής τροποποίηση των παραγόμενων σύνθετων υλικών (**pn<sub>cm</sub>**, **pn<sub>com</sub>**) επιβεβαιώνεται και με μετρήσεις φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων – X (XRD) (Σχήμα 4.1.5.2).



**Σχήμα 4.1.5.2:** Περιθλασογράμματα XRD για τις μαγνητικά απανθρακωμένες (pn<sub>cm</sub>) και τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pn<sub>com</sub>) πευκοβελόνες.



Στο Σχήμα 4.1.5.2 παρουσιάζονται τα περιθλασσογράμματα XRD για τα μαγνητικά βιοεξανθρακώματα πριν και μετά από χημική οξείδωση, δηλαδή **pncm** και **pncom**, με τη σχετική ένταση ως συνάρτηση της γωνίας Bragg ( $2\theta$ ). Γενικά, σε περιθλασσογράμματα των στερεών βιοεξανθρακώματος περιλαμβάνεται μια πλατιά κορυφή στην τιμή περίπου  $2\theta = 25.78^\circ$  που αντιστοιχεί στις ίνες βιοεξανθρακώματος. Έτσι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.5.2 η συγκεκριμένη κορυφή είναι παρόμοια και στα δύο αυτά υλικά, μαγνητικά οξειδωμένου και μη βιοεξανθρακώματος υποδεικνύοντας ότι το βιοεξανθράκωμα είναι η κύρια βάση του υλικού και ότι η οξείδωση λαμβάνει χώρα κυρίως στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος.

Επιπρόσθετα, μετά τη μαγνήτιση παρατηρείται η εμφάνιση νέων κορυφών στα περιθλασσογράμματα στις τιμές  $2\theta = 30.27^\circ, 35.71^\circ, 43.40^\circ, 53.81^\circ$  και  $57.41^\circ$ . Οι τιμές αυτές, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αντιστοιχούν στα επίπεδα του μαγνητίτη,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (δείχτες Miller) (220), (311), (400), (422) και (511), αντίστοιχα και όπως φαίνεται συμφωνούν με τις βιβλιογραφικές τιμές παρόμοιων υλικών (Majumder et al., 2018; Lyu et al., 2017). Επίσης, σύμφωνα με την εξίσωση Debye – Scherrer (Εξίσωση 3.3.2) ( $K = 0.94$ ,  $\lambda = 1.4178 \text{ \AA}$ ,  $B_{\text{pncom}} = 1.21^\circ$ ,  $B_{\text{pncm}} = 0.97^\circ$ ,  $2\theta = 35.60^\circ$ ) υπολογίστηκε το μέγεθος των πρωτογενών κρυσταλλιτών του  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , και βρέθηκε να είναι 9 και 7 nm για το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα και μαγνητικό οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα, αντίστοιχα.

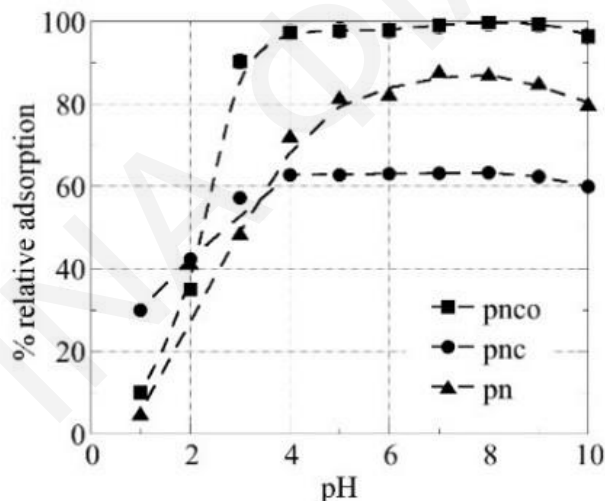
## 4.2 Πειράματα προσρόφησης

Στο παρόν κεφάλαιο συνοψίζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τα πειράματα προσρόφησης των (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων από υδατικά διαλύματα, σε πευκοβελόνες από τον κυπριακό πεύκο *Pinus Brutia Pegeia* πριν και μετά από χημική τροποποίηση (απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση). Συγκεκριμένα θα συζητηθούν τα αποτελέσματα για την προσρόφηση U(VI), Sm(III) και Cu(II) σε pH 3 και 6, και Th(IV) σε pH 3, που λήφθηκαν με τη χρήση κλασικών τεχνικών φασματοσκοπίας υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) και ποτενσιομετρίας (περίπτωση προσρόφησης Cu(II)).

## 4.2.1 Προσρόφηση U(VI) στις πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική τροποποίηση

## 4.2.1.1 Μελέτη επίδρασης του pH

Η προσρόφηση U(VI) σχετίζεται τόσο με την κατανομή των ειδών του U(VI) στο διάλυμα όσο και τις ενεργές ομάδες και τα φορτία στην επιφάνεια του προσροφητή και ως εκ τούτου με το pH του διαλύματος. Το pH είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους επειδή παίζει καθοριστικό ρόλο σχετικά με τη χημεία του U(VI) στο διάλυμα και το επιφανειακό φορτίο των προσροφητών (Srinivasu and Sundarajan, 2017; Atkins and De Paula, 2010; Lefèvre et al., 2008). Η επίδραση του pH στην σχετική προσρόφηση του U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (**pn**, **pnc** και **pncο**) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.1.1.1. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.2 του Παραρτήματος.



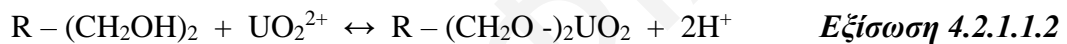
Σχήμα 4.2.1.1.1: Προσρόφηση U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) ως συνάρτηση του pH.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.1.1.1, στην περίπτωση των ξηρών πευκοβελονών (**pn**) η σχετική προσρόφηση φαίνεται να αυξάνεται με αύξηση του pH και φτάνει σε μέγιστη τιμή (~85%) σε pH 6 με 8. Οι τιμές αυτές φαίνεται να συμφωνούν με αντίστοιχες τιμές που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία, οι οποίες κυμαίνονται από 5.0 – 8.0 (Ai et al., 2013; Bagherifam et al., 2010). Στη συνέχεια, η σχετική προσρόφηση μειώνεται σε pH > 8 και αυτό οφείλεται στη συμπλοκοποίηση του U(VI) με τα ανθρακικά (π.χ.  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_n^{(2n-2)-}$ ), λόγω της σταθεροποίησης του στο διάλυμα (Maher et al. 2012; Konstantinou and Pashalidis, 2004;

Pashalidis et al., 1997). Στην *Εξίσωση 4.2.1.1.1* δίνεται ένα παράδειγμα της ανταγωνιστικής συμπλοκοποίησης ανθρακικών συμπλόκων ουρανίου με την επιφανειακή συμπλοκοποίηση.



Επίσης, σε  $pH < 6$  η σχετική προσρόφηση μειώνεται σταδιακά και γίνεται μηδενική σε  $pH \sim 1$ . Από το διάγραμμα κατανομής ειδών του ουρανίου, φαίνεται ότι σε  $pH < 6$  τα κυρίαρχα είδη του U(VI) στο διάλυμα είναι θετικά φορτισμένα (π.χ.  $UO_2^{2+}_{(aq)}$ ,  $UO_2OH^+_{(aq)}$ ), αφού οι ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού αποπρωτονιώνονται σταδιακά. Επομένως, ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών ομάδων της βιομάζας και των κατιόντων ουρανίου. Συμπερασματικά, η προσρόφηση των κατιόντων U(VI) καθορίζεται αποκλειστικά από τις αντιδράσεις κατιοανταλλαγής και τη συγκέντρωση των πρωτονίων στο διάλυμα, όπως φαίνεται στις *Εξισώσεις 4.2.1.1.2 και 4.2.1.1.3*.



Όσον αφορά τις απανθρακωμένες πευκοβελόνες (**pnc**), φαίνεται να παρουσιάζουν γενικά την χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα με μέγιστη σχετική προσρόφηση (~62%) στην περιοχή  $pH 4 - 8$ . Η χαμηλή αυτή προσρόφηση μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση του U(VI) με το π-σύστημα του γραφίτη (Yorita et al., 2008).

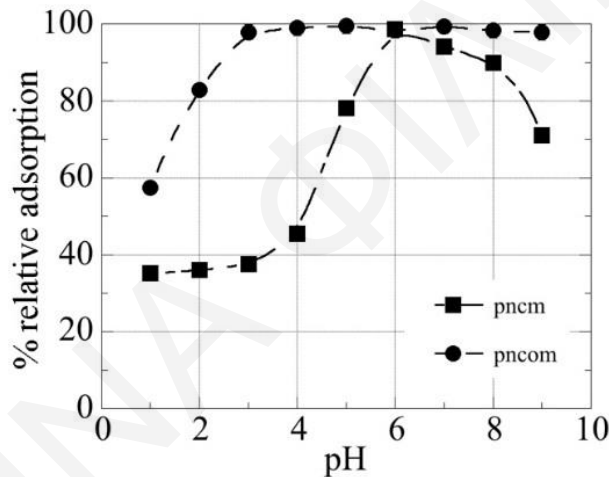
Από την άλλη, η επιφάνεια του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος (**pncο**) έχει την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (~100 %) ακόμη και σε  $pH \sim 3$ , η οποία παραμένει σταθερή μέχρι το  $pH = 8$ . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εξαιρετική συγγένεια των καρβοξυλικών ενώσεων ( $-COOH$ ), που βρίσκονται στην επιφάνεια των pncο, με τα σκληρά οξέα Lewis, όπως τα κατιόντα U(VI) (π.χ.  $UO_2^{2+}$ ). Η αντίστοιχη αντίδραση μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων και των κατιόντων  $UO_2^{2+}$  στις οξειδωμένες πευκοβελόνες, περιγράφεται από την εξίσωση *Εξίσωση 4.2.1.1.4*.



Επίσης, όπως προαναφέρθηκε και για τις ξηρές, αλλά και για τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pnco**), σε  $\text{pH} > 8$  η σχετική προσρόφηση φαίνεται να μειώνεται λόγω του σχηματισμού ανθρακικών συμπλόκων, όπως περιγράφεται από την *Εξίσωση 4.2.1.1.5*.



Στη συνέχεια, μελετάται η επίδραση του  $\text{pH}$  στην προσρόφηση U(VI) και στα μαγνητικά προσροφητικά (**pncm** και **pncom**) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο *Σχήμα 4.2.1.1.2*. Τα πρωτογενή δεδομένα των της μελέτης αυτής συνοψίζονται στον *Πίνακα 8.3.3* του *Παραρτήματος*.

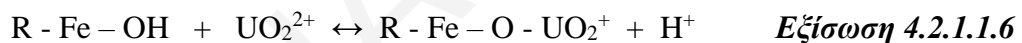


*Σχήμα 4.2.1.1.2:* Σχετική προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (**pncm**) και μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**) ως συνάρτηση του  $\text{pH}$ .

Στην περίπτωση των μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών (**pncom**) από το *Σχήμα 4.2.1.1.2* φαίνεται ότι η προσρόφηση αυξάνεται με αύξηση του  $\text{pH}$  και φτάνει σε μια ισορροπία με μέγιστη προσρόφηση (~100%) σε  $\text{pH}$  3 με 9. Αυτή η αξιοσημείωτη υψηλή τιμή της προσρόφησης, μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων που έχουν μεγάλη χημική συγγένεια με τα κατιόντα U(VI) (Liatsou et al., 2017; Hadjittofi and Pashalidis, 2015), αλλά και επιπρόσθετα στην ενίσχυση της επιφάνειας με τις υδροξο - ομάδες του μαγνητίτη. Οι υδροξυλομάδες αυτές, όπως φαίνεται μπορούν να δώσουν επιπλέον δυνατότητα προσρόφησης U(VI) στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης, αυτή η αύξηση οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης πρωτονίων που ευνοεί τον σχηματισμό επιφανειακού συμπλόκου U(VI), όπως φαίνεται στην *Εξίσωση 4.2.1.1.4*.

Ακόμη, η σχετική προσρόφηση φαίνεται να μειώνεται σε  $\text{pH} > 8$ . Η μείωση αυτή της σχετικής προσρόφησης σε  $\text{pH} > 8$  οφείλεται κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό ανθρακικών συμπλόκων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Επομένως, η αύξηση της σχετικής προσρόφησης σε  $\text{pH} 1 - 3$  μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή συμπλοκοποίηση ή/και στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή με τα θετικά ιόντα ουρανυλίου ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). Από την άλλη, η μείωση της προσρόφησης U(VI) σε  $\text{pH} > 8$  αποδίδεται στην ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ του αρνητικά φορτισμένου προσροφητή και των αρνητικά φορτισμένων ειδών ουρανυλίου όπως  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$  και  $(\text{UO}_2)_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . Σε  $\text{pH} 3 - 9$  η σχετική προσρόφηση φαίνεται να ισορροπεί και να φτάνει στο μέγιστο.

Από την άλλη, η προσρόφηση στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncm**) πραγματοποιείται κυρίως μέσω των υδροξο-ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του μαγνητίτη με αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση της σχετικής προσρόφησης σε  $\text{pH} > 3$ . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, σύμφωνα με πειράματα που έγιναν, το μηδενικό φορτίο (Point zero of charge,  $\text{pzc}$ ) του μαγνητίτη βρέθηκε να είναι 3.8 (Milonjić et al., 1983) και επομένως η απότομη αύξηση της σχετικής προσρόφησης γίνεται μετά από την αντίστοιχη τιμή  $\text{pH}$ . Η σχετική αντίδραση μεταξύ των υδροξο-ομάδων και των κατιόντων  $\text{UO}_2^{2+}$  στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα, περιγράφεται από την εξίσωση *Εξίσωση 4.2.1.1.6*.

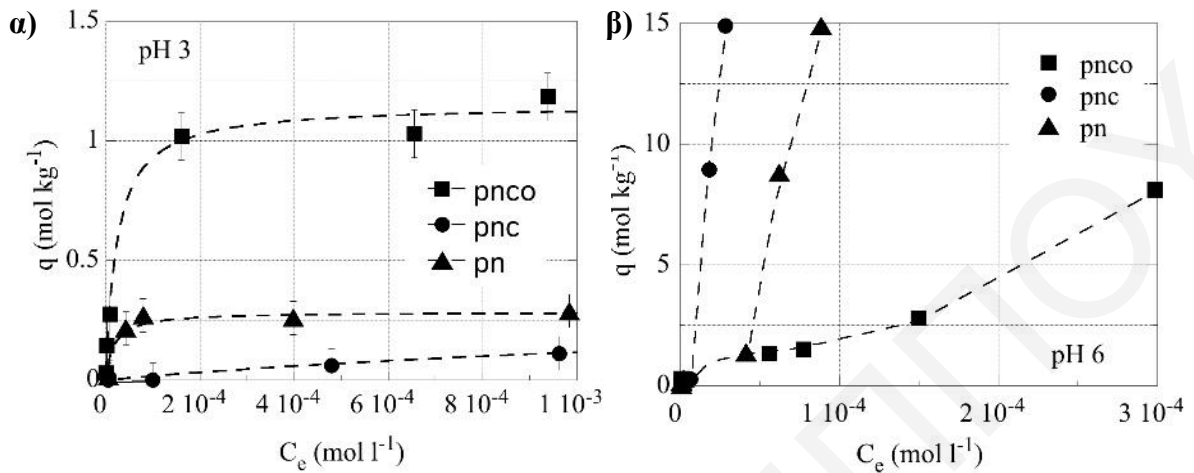


Τέλος, η μείωση της σχετικής προσρόφησης σε  $\text{pH} > 6$  μπορεί να σχετίζεται και πάλι, με το σχηματισμό ανθρακικών συμπλόκων και την σταθεροποίηση του U(VI) στο διάλυμα (*Εξίσωση 4.2.1.1.5*).

#### 4.2.1.2 Μελέτη επίδρασης αρχικής συγκέντρωσης

Για τον προσδιορισμό της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\text{max}}$ ) των υπό μελέτη υλικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διάφορες συγκεντρώσεις ουρανίου σε  $\text{pH} 3$  και  $6$ . Τα πειραματικά δεδομένα για τα **pn**, **pnc** και **pnco**, που προσομοιώθηκαν με το μοντέλο της ισόθερμου *Langmuir* (*Εξίσωση 2.1.2.3*) παρουσιάζονται στο *Σχήμα 4.2.1.2.1*, ενώ για τα **pncm** και **pncom** στο *Σχήμα 4.2.1.2.3*. Τα πρωτογενή δεδομένα, συνοψίζονται στον *Πίνακα 8.3.4* και *8.3.5* του *Παραρτήματος*.

Για τα τρία πρώτα προσροφητικά, τα αντίστοιχα δεδομένα, τα οποία υπολογίστηκαν μόνο για pH 3 συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.1.2.1.



**Σχήμα 4.2.1.2.1:** Ισόθερμος προσρόφησης *Langmuir* για το U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε pH **α)** 3 και **β)** 6.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.1.2.1, φαίνεται ότι σε pH 3 η προσροφητική ικανότητα των υλικών αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης U(VI) και στη συνέχεια φτάνει σε κορεσμό, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια καλύφθηκε μέχρι κορεσμού με το προσροφούμενο είδος. Επίσης, τα δεδομένα μέχρι το σημείο του κορεσμού φαίνεται να προσομοιώνονται πολύ καλά με την ισόθερμο *Langmuir*. Συγκριτικά μεταξύ των τριών προσροφητών (**pn**, **pnc** και **pnco**) τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα για το U(VI) την κατέχουν οι απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pnco**), ακολουθούμενες από τις ξηρές (**pn**) και τις απανθρακωμένες (**pnc**) (Πίνακας 4.2.1.2.1). Επιπρόσθετα, από τις τιμές του  $q_{\max}$ , φαίνεται καθαρά ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των στερεών καθορίζεται από τον αριθμό των εν λόγω ενεργών θέσεων και η αυξημένη προσροφητική ικανότητα για τα κατιόντα U(VI) αποδίδεται από την παρουσία των επιφανειακών ομάδων που αλληλεπιδρούν σαν σκληρές βάσεις *Lewis*. Επίσης, οι τιμές αυτές είναι αρκετά ψηλές σε σχέση με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας (Liatsou et al., 2017; Yakout, 2016; Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Zhu et al., 2015; Yi et al., 2014; Ai et al., 2013; Liu et al., 2013; Ren et al., 2010).

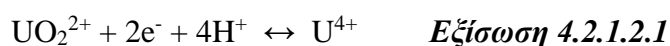
**Πίνακας 4.2.1.2.1:** Τιμές  $q_{\max}$  υπολογισμένες με προσωμείωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 για τα pn, pnc και pncο.

	pn	pnc	pncο
$q_{\max}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	0.3	0.1	1.2
$q_{\max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	71.4	23.8	285.6
$R^2$	0.98 5	0.993	0.995

Από την άλλη, ο προσδιορισμός των πειραματικών δεδομένων για το pH 6 ήταν αδύνατος σε αυτά τα στερεά, επειδή σε αυτό το pH το U(VI) καταβυθιζόταν πριν φτάσει στην μέγιστη προσροφητική ικανότητα, με τη μορφή κίτρινου ιζήματος.

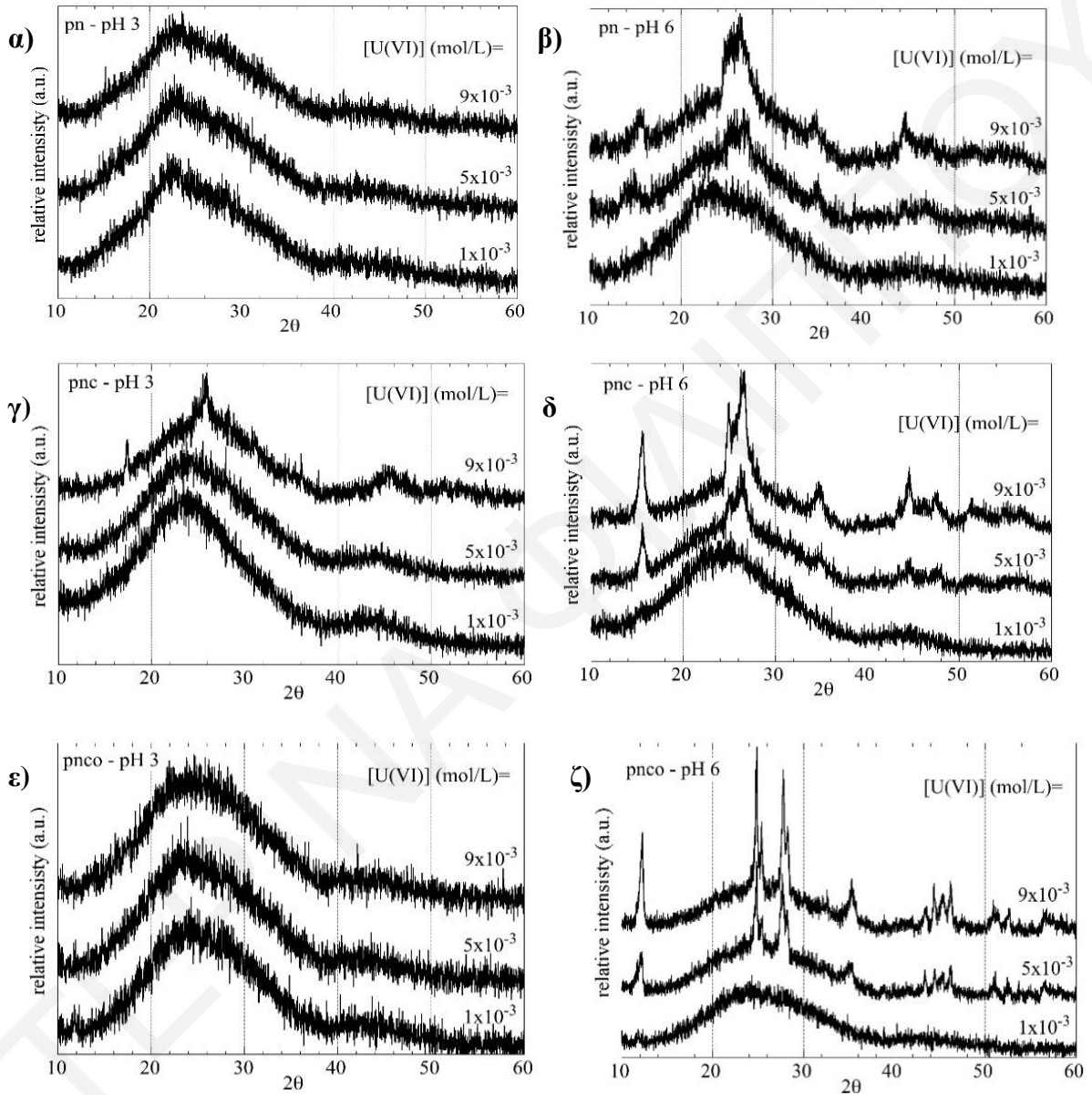
Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD), έτσι ώστε να μελετηθεί εάν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ουρανίου, η προσρόφηση είναι επιφανειακός πολυμερισμός ή καταβύθιση στερεάς φάσης (Σχήμα 4.2.1.2.2).

Σύμφωνα με τα περιθλασογράμματα XRD, σε pH 3 στο **pn** και **pncο** υλικό (Σχήμα 4.2.1.2.2α&ε) παρατηρείται μια πλατιά κορυφή, αποτέλεσμα της ύπαρξης άμορφου υλικού. Επίσης, δεν παρατηρούνται κορυφές κάποιας στερεάς φάσης του U(VI) και συνεπώς δε υποδεικνύεται καταβύθιση στη συγκεκριμένη περιοχή pH. Άρα οι ψηλές τιμές  $q_{\max}$  που βρέθηκαν στα εν λόγω στερεά οφείλεται στην αυξημένη τους χημική συγγένεια τους για το U(VI). Από την άλλη, στο περιθλασογράμμα του **pnc** υλικού (Σχήμα 4.2.1.2.2γ) σε [U(VI)] > 9·10<sup>-3</sup> παρατηρούνται οξείες κορυφές, που φανερώνουν την οξείδωση της επιφάνειας μετά την προσρόφηση U(VI) στο π-σύστημα του γραφίτη και την αναγωγή του U(VI) σε U(IV) σύμφωνα με την εξίσωση του Nerst (Εξίσωση 4.2.1.2.2). Σε αυτήν την περίπτωση το βιοεξανθράκωμα, πάνω στην επιφάνεια του περιέχει αναγωγικά κέντρα (π.χ. διπλοί δεσμοί, C=C, κινόνες κτλ.) που μπορούν να οξειδωθούν. Αυτό έχει ως συνέπεια το U(VI) να ανάγεται σε μορφή U(OH)<sub>4</sub> ή UO<sub>2</sub> (ουρανίτης).



Αντίθετα, σε pH 6 στα περιθλασογράμματα και των τριών προσροφητών (Σχήμα 4.2.1.2.2β,δ&ζ) παρατηρούνται οξείες κορυφές σε [U(VI)] > 5·10<sup>-3</sup>, υποδεικνύοντας το σχηματισμό στερεάς φάσης, που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ένωση που καταβυθίζεται στην επιφάνεια των στερεών είναι ο σεπίτης, UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Σε αυτή την περιοχή pH δεν γίνεται

αναγωγή του U(VI) αφού το ουράνιο σταθεροποιείται στην εξασθενή του μορφή με τη μείωση της συγκέντρωσης των πρωτονίων και το σχηματισμό επιφανειακών ειδών του ουρανίου.

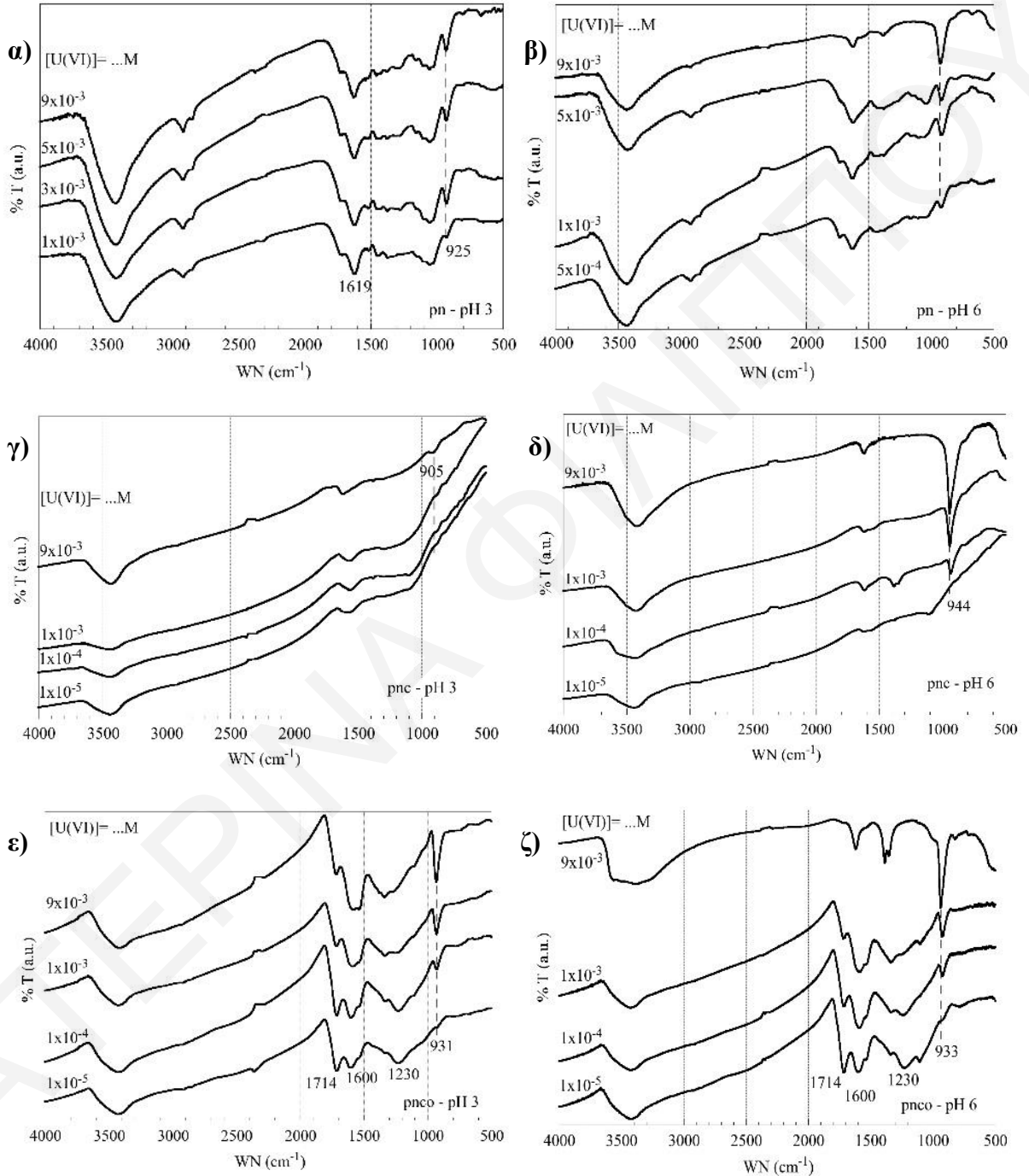


**Σχήμα 4.2.1.2.2:** Περιθλασογράμματα XRD των *α), β)* ξηρών, *γ), δ)* απανθρακωμένων και *ε), ζ)* απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 3 και 6.

Μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR-KBr πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα των τριών προσροφητών (**pn**, **pnc** και **pnco**) μετά από την προσρόφηση ουρανίου, στις συγκεντρώσεις που προαναφέρθηκαν, σε pH 3 και 6. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερίθρου



πραγματοποιήθηκαν για περαιτέρω κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.2.3.

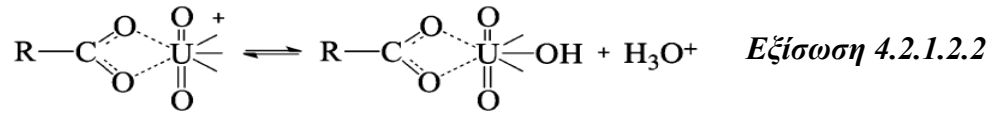


Σχήμα 4.2.1.2.3: Φάσματα FTIR που αντιστοιχούν στις στερεές φάσεις των α), β) ξηρών (pn), γ), δ) απανθρακωμένων (pnc) και ε), ζ) απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pncO) πευκοβελονών σε pH 3 και 6, μετά την προσρόφηση U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις.

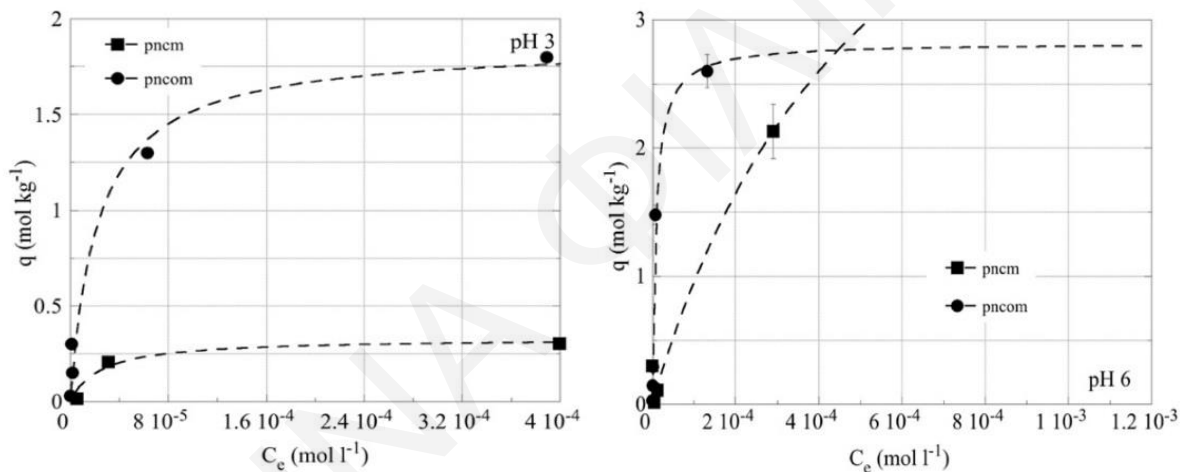
Όσον αφορά τις ξηρές πευκοβελόνες (**pn**) το αντίστοιχο φάσμα (Σχήμα 4.2.1.2.3α) δείχνει ότι επηρεάζονται ελάχιστα από την προσρόφηση U(VI) σε pH 3 και υποδεικνύουν κυρίως το σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας. Αντιθέτως, σε pH 6 από τα φάσματα FTIR των **pn** (Σχήμα 4.2.1.2.3β) φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά και παρουσιάζονται κορυφές στην περιοχή μεταξύ 1600 και 1000  $\text{cm}^{-1}$ , υποδεικνύοντας το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Επιπλέον, η ένταση της κορυφής στους 930  $\text{cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί με τις ασυμμετρικές δονήσεις τάσης του ουρανυλίου, O=U=O γίνεται ισχυρότερη λόγω της αυξανόμενης ποσότητας προσροφημένου U(VI) (Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Prodromou and Pashalidis, 2013). Επιπρόσθετα, σε pH 6 η κορυφή αυτή (930  $\text{cm}^{-1}$ ) φαίνεται να μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (~ 920  $\text{cm}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας την αποδυνάμωση του δεσμού του ουρανίου με το οξυγόνο, (U=O) λόγω του σχηματισμού των τριμερών υδροξυ-επιφανειακών συμπλόκων U(VI) (Hadjittofi et al., 2014). Μόνο σε αυξημένες συγκεντρώσεις U(VI) η κορυφή του ουρανυλίου, (O=U=O) εμφανίζεται και πάλι στους 930  $\text{cm}^{-1}$  λόγω του σχηματισμού της στερεάς φάσης  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , η οποία κυριαρχεί για συγκεντρώσεις ουρανίου,  $[\text{U(VI)}] > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Στα φάσματα του Σχήματος 4.2.1.2.3γ και 4.2.1.2.3δ που αντιστοιχούν σε φάσματα του προσροφημένου U(VI) σε **pn**, η κορυφή του ουρανυλίου εμφανίζεται σε διαφορετικούς κυματαριθμούς για pH 3 και 6, υποδεικνύοντας διαφορετικούς τύπους αλληλεπίδρασης μεταξύ του U(VI) και της αρωματικής επιφάνειας των **pn**. Η μετατόπιση της ασυμμετρικής δόνησης ( $\nu_3$ ) από 930  $\text{cm}^{-1}$ , πριν από την προσρόφηση U(VI), σε 908  $\text{cm}^{-1}$  (pH 3) και 937  $\text{cm}^{-1}$  (pH 6) μετά την προσρόφηση U(VI), μπορεί να αποδοθεί σε αλλαγές που έχουν συμβεί στη δομή του U(VI), όπως αυξημένη μεταφορά φορτίου από τις **pn** στο ουρανύλιο (Liatsou et al., 2017) ή/και υδρόλυση του U(VI), αντίστοιχα.

Όσον αφορά τα φάσματα των απανθρακωμένων-οξειδωμένων πευκοβελονών (**pnco**) (Σχήματος 4.2.1.2.3γ&δ), μετά την επιφανειακή προσρόφηση του U(VI), παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αλλαγή και συγκεκριμένα στις περιοχές των κορυφών καρβονυλίου (1726  $\text{cm}^{-1}$ ), αντισυμμετρικών τάσεων καρβοξυλικών (1596  $\text{cm}^{-1}$ ) και δονήσεων κάμψης καρβοξυλικών (τριπλή κορυφή μεταξύ 1145 και 1080  $\text{cm}^{-1}$ ). Αυτές οι δραματικές αλλαγές υποδηλώνουν το σχηματισμό συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας μεταξύ U(VI) και επιφανειακών καρβοξυλομάδων (Liatsou et al., 2017; Hadjittofi and Pashalidis, 2015; Prodromou and Pashalidis, 2013). Σε αυξημένες συγκεντρώσεις η κορυφή του ουρανυλίου γίνεται εντονότερη λόγω του σχηματισμού στερεάς φάσης (Εξίσωση 4.2.1.2.2).



Στη συνέχεια περιγράφονται τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης ουρανίου στα υπό μελέτη μαγνητικά προσροφητικά (**pncm** και **pncom**). Τα πειραματικά δεδομένα που προσομοιώθηκαν με το μοντέλο της ισόθερμου *Langmuir* παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.2.3 και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.6 του Παραρτήματος. Επίσης, τα αντίστοιχα δεδομένα, τα οποία υπολογίστηκαν για pH 3 και 6 για το **pncm** και **pncom** συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.1.2.2.



**Σχήμα 4.2.1.2.4:** Ισόθερμος προσρόφησης *Langmuir* για το U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (**pncm**) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (**pncom**) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.

Από το Σχήμα 4.2.1.2.4 φαίνεται ότι η προσροφητική ικανότητα των **pncm** και **pncom** αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης σε pH 3. Όσον αφορά δε σε pH 6, ο υπολογισμός των πειραματικών δεδομένων για το **pncm** ήταν αδύνατος, λόγω πιθανής κατακρήμνισης ιζήματος.

Οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες, που υπολογίστηκαν με το μοντέλο ισόθερμου *Langmuir* για το **pncm** σε pH 3 είναι 0.302 mol·kg<sup>-1</sup> (71.9 mg·g<sup>-1</sup>) και για το **pncom** σε pH 3 και 6 ήταν 1.77 και 2.62 mol·kg<sup>-1</sup> αντίστοιχα (421.3 και 623.6 mg·g<sup>-1</sup>). Αυτή η αυξημένη προσρόφηση από το οξειδωμένο μαγνητικό υλικό μπορεί να αποδοθεί στη συμπλοκοποίηση

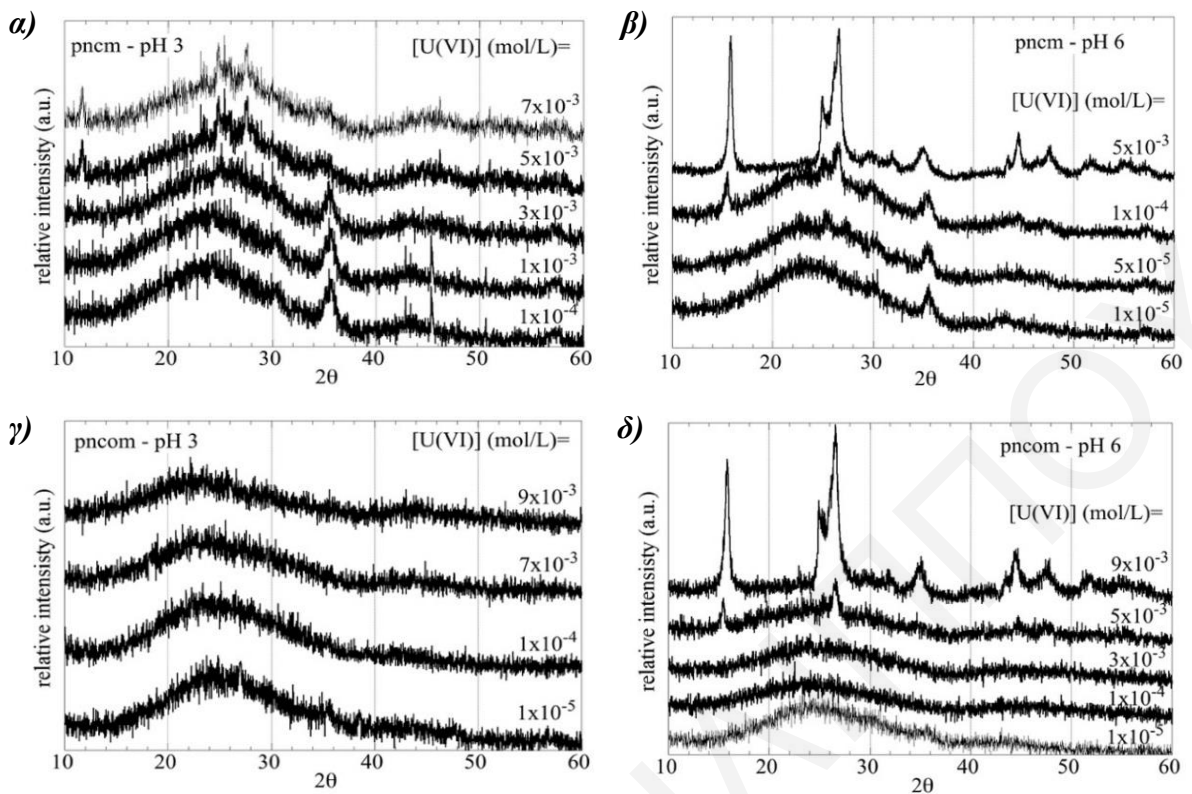
του U(VI) με τις διάφορες επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος όπως  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  και  $-\text{OH}$  ομάδες. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση δείχνει ότι οι τιμές προσρόφησης U(VI) στις μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτών των αντίστοιχων προσροφητών που βρίσκονται στη βιβλιογραφία (Li et al., 2019; Lv et al., 2019; Hu et al., 2018; Wang et al., 2018; Yamamura et al., 2011). Επιπλέον, σύμφωνα και με τα προηγούμενα αποτελέσματα, οι τιμές αυτές είναι πολύ υψηλότερες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υπό μελέτη υλικά [ $q_{\max, \text{pnc}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $23.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_{\max, \text{pncO}} = 1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $285.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )]. Αυτό μπορεί να οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ενίσχυση του υλικού με περισσότερες διαθέσιμες θέσεις πρόσδεσης, που προκύπτουν από την αύξηση διαφόρων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον, από τον Πίνακα 4.2.1.2.2, φαίνεται ότι οι τιμές προσρόφησης προσαρμόζονται ικανοποιητικά με το μοντέλο ισοθέριμου Langmuir με ψηλό συντελεστή  $R^2 \approx 0.99$ .

**Πίνακας 4.2.1.2.2:** Τιμές  $q_{\max}$  υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 και 6 για τα pncm και pncom.

pH	pncm		pncom	
	3	6	3	6
$q_{\max}$ ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	0.302	-	1.77	2.62
$q_{\max}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	71.9	-	421.3	623.6
$R^2$	0.972	-	0.989	0.992

Τα αποτελέσματα των ισόθεριμων υποδεικνύουν ότι το μαγνητικά οξειδωμένο υλικό είναι ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσυγκέντρωση και την απομάκρυνση του ουρανίου από τα περιβαλλοντικά υδατικά συστήματα..

Για τον χαρακτηρισμό των σχηματιζόμενων στερεών φάσεων μετά από την προσρόφηση U(VI) στους μαγνητικούς βιοάνθρακες (**pncm** και **pncom**) έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X (XRD, X-rays Diffraction) και τα αποτελέσματα φαίνονται στα περιθλασογράμματα του Σχήματος 4.2.1.2.5.



**Σχήμα 4.2.1.2.5:** Περιθλασογράμματα XRD των **α), β)** μαγνητικά απανθρακωμένων (pncm) και **γ), δ)** μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών μετά από προσρόφηση U(VI), σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις  $[U(VI)]_0$ , σε pH 3 και 6.

Σύμφωνα με τα περιθλασογράμματα για το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα, **pncm** σε pH 3, φαίνεται ότι εμφανίζονται οξείες κορυφές σε συγκεντρώσεις  $[U(VI)] > 3 \cdot 10^{-3}$  M, υποδεικνύοντας την οξείδωση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος και την αναγωγή του εξασθενούς ουρανίου, U(VI) σε τετρασθενές ουράνιο, U(IV), σύμφωνα με την εξίσωση του Nerst (Εξίσωση 4.2.1.2.1), όπως συμβαίνει παρόμοια και στις **pnc**. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή η αναγωγή του ουρανίου εννοείται σε χαμηλές τιμές pH (pH = 3), αφού αυξάνεται η συγκέντρωση των πρωτονίων και έτσι η αντίδραση αυτή εννοείται προς τα δεξιά. Με βάση αυτό, σχηματίζεται το τετρασθενές ουράνιο ( $UO_2$  ή  $U(OH)_4$ ), το οποίο καταβυθίζεται στην επιφάνεια του μαγνητικού βιοεξανθρακώματος.

Όσον αφορά το μαγνητικά οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα, **pncom**, στα περιθλασογράμματα που αντιστοιχούν σε pH = 3, δεν παρατηρείται καταβύθιση στερεής φάσης σε καμιά συγκέντρωση ουρανίου ( $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-5}$  M –  $9 \cdot 10^{-3}$  M). Αυτό υποδεικνύει ότι το U(VI)

συμπλοκοποιείται και σταθεροποιείται από τις καρβοξυλικές ομάδες με αποτέλεσμα την αυξημένη προσρόφηση στην επιφάνεια του **pncom**.

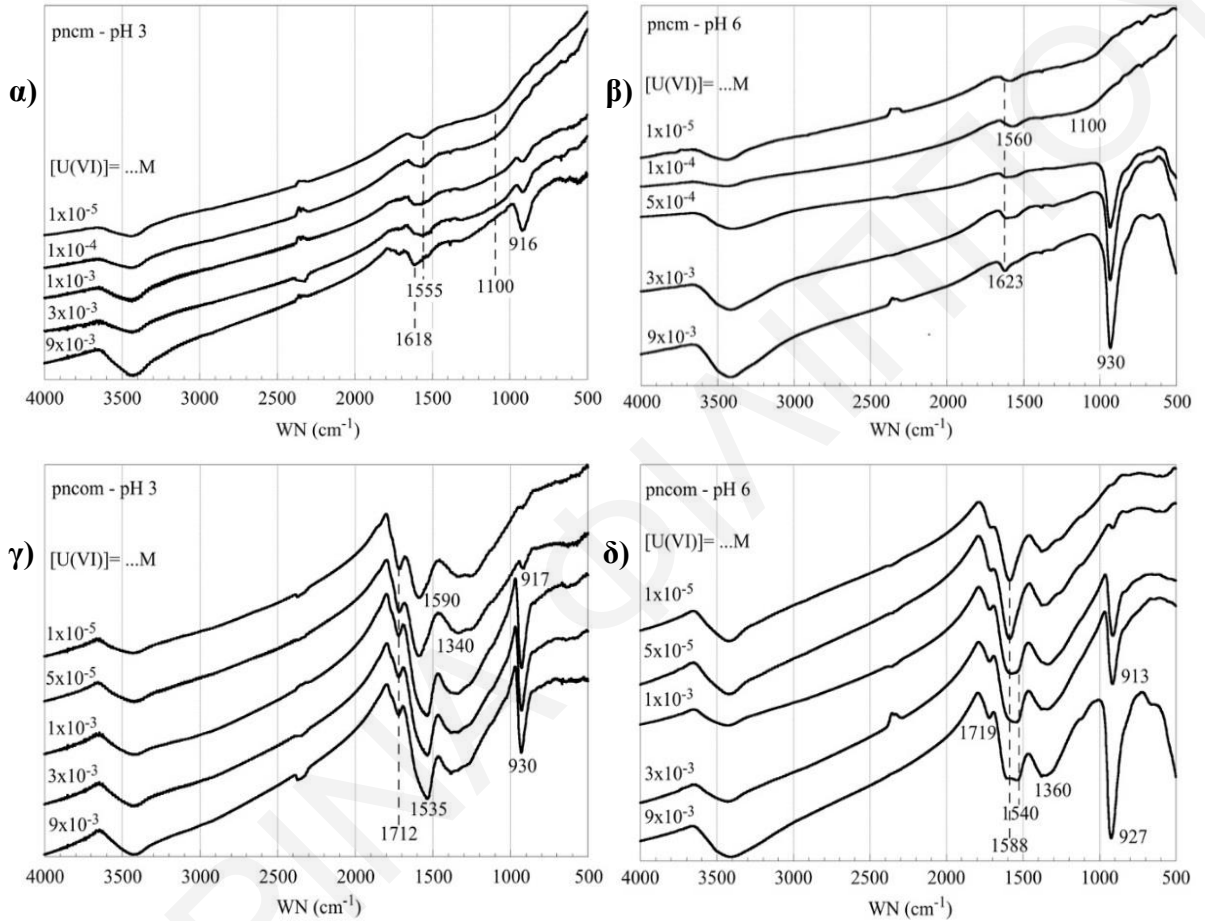
Από την άλλη σε pH 6 και στα δύο μαγνητικά υλικά παρατηρείται ο σχηματισμός κίτρινης στερεής φάσης σε  $[U(VI)] > 5 \cdot 10^{-5}$  M για το **pncom** και  $[U(VI)] > 3 \cdot 10^{-3}$  M για το **pncom**, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση ουρανίου διεξάγεται μέσω σχηματισμού επιφανειακών συμπλόκων και διαδικασίας χημικής καθίζησης. Σε αυτή την περίπτωση (**pncom**) το U(VI) δεν ανάγεται, εξαιτίας της σταθεροποίησης της εξασθενούς μορφής με τη μείωση της συγκέντρωσης των πρωτονίων  $[H^+]$ .

Για περαιτέρω κατανόηση του μηχανισμού των μαγνητικών στερεών μετά την προσρόφηση ουρανίου, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου FTIR και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.2.5.

Όσον αφορά το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncom**), από το αντίστοιχο φάσμα σε pH 3 (Σχήμα 4.2.1.2.5α) παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης ουρανίου η κορυφή που αντιστοιχεί με τα καρβονύλια του βιοεξανθρακώματος (C=C) μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους  $cm^{-1}$  και στην  $[U(VI)] = 9 \cdot 10^{-3}$  M φτάνει σε  $1618 cm^{-1}$ . Επιπλέον, παρατηρείται ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στο ουρανύλιο είναι σχετικά μικρή σε αυτή τη περιοχή pH. Με αυτές τις αλλαγές, υποδεικνύεται η οξείδωση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, που έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του U(VI) σε U(IV), σύμφωνα με τις μετρήσεις XRD. Επιπρόσθετα, σε pH 6 (Σχήμα 4.2.1.2.5β) η κορυφή του καρβονυλίου εμφανίζεται σε μεγαλύτερους  $cm^{-1}$  ( $1618 cm^{-1}$ ), υποδεικνύοντας και πάλι την οξείδωση αυτή της επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση, όμως η κορυφή του ουρανυλίου είναι εντονότερη και κυριαρχεί στο φάσμα, λόγω της καταβύθισης και σταθεροποίησης του U(VI) με τη μορφή  $UO_2(OH)_2$ .

Όσον αφορά τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**) το αντίστοιχο φάσμα (Σχήμα 4.2.1.2.5γ&δ) δείχνει ότι επηρεάζεται σημαντικά από την προσρόφηση U(VI) σε pH 3 και 6. Συγκεκριμένα, με αύξηση της συγκέντρωσης U(VI) σε pH 3 και 6 παρατηρείται μια σημαντική αλλαγή στην αναλογία των κορυφών των καρβοξυλικών δονήσεων. Αυτό υποδεικνύει καθαρά ότι οι καρβοξυλικές ομάδες συμμετέχουν ενεργά στη δέσμευση του U(VI). Επιπλέον, το εύρος της κορυφής που αντιστοιχεί στην ασυμμετρική δόνηση ( $\nu_3$ ) ουρανυλίου στους  $930 cm^{-1}$  μετά την

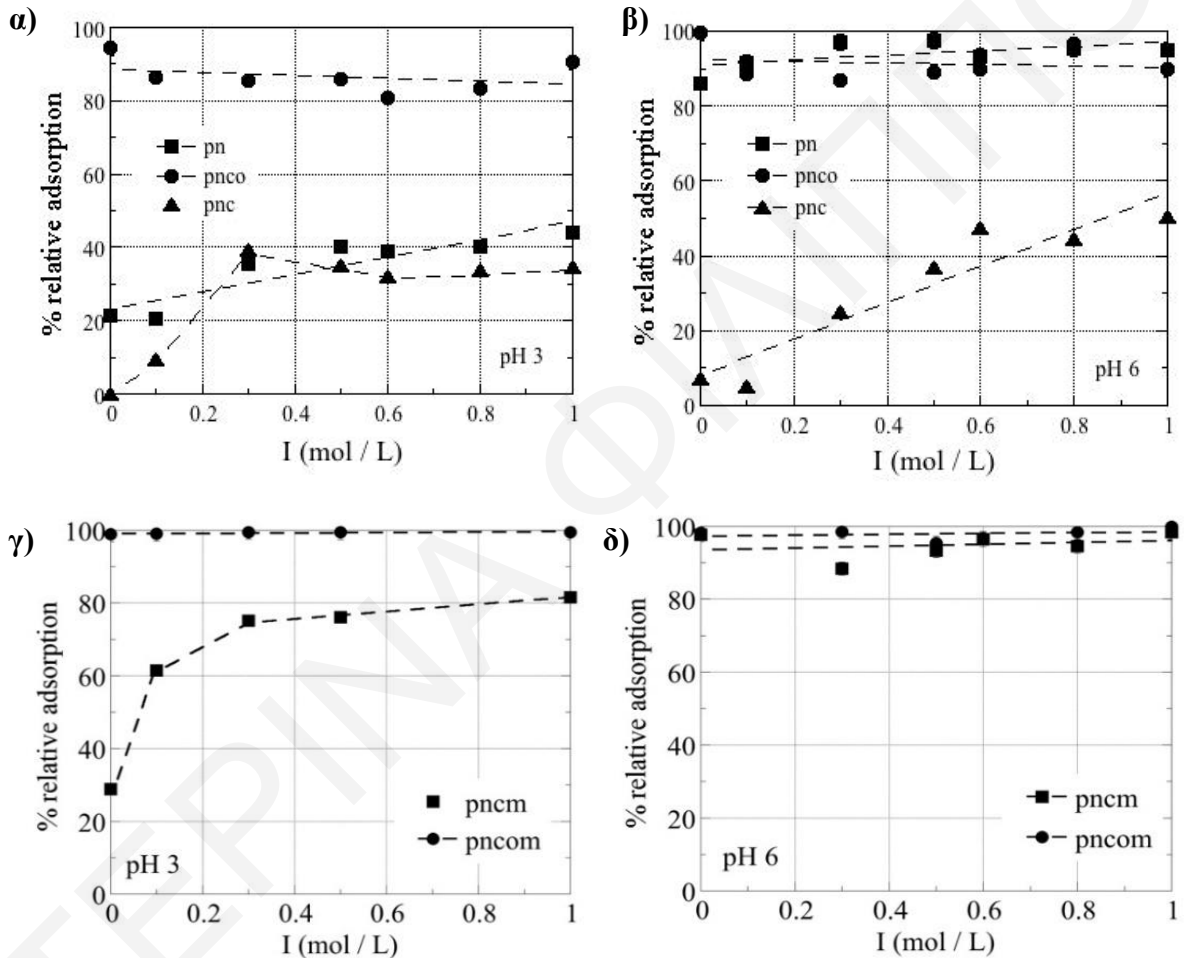
προσρόφηση U(VI) φαίνεται να μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματάριθμους ( $927\text{ cm}^{-1}$ ). Αυτό μπορεί να γίνεται λόγω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ U(VI) και επιφανειακών καρβοξυλομάδων ( $-\text{COOH}$ ) σε pH 3 και 6, αλλά και σχηματισμού στερεάς φάσης σε pH 6.



**Σχήμα 4.2.1.2.6:** Φάσματα FTIR των **α), β)** μαγνητικά απανθρακωμένων (pncm) και **δ), ε)** μαγνητικά απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών σε pH 3 και 6, μετά την προσρόφηση U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις.

## 4.2.1.3 Μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος (I)

Η μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στη σχετική προσρόφηση U(VI) πραγματοποιήθηκε για την κατανόηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης και τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα αντίστοιχα πειράματα σε pH 3 και 6 και για τα πέντε προσροφητικά υλικά, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.3.1. Τα πρωτογενή δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3.7 και 8.3.8 του Παραρτήματος.

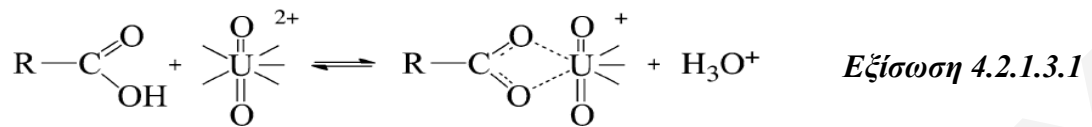


Σχήμα 4.2.1.3.1: Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) από τις α), β) pn, pnc και pnco και γ), δ) pncm και pncom σε pH 3 και 6.

Από τα Σχήματα 4.2.1.3.1α-δ παρατηρείται ότι η προσρόφηση του U(VI) στις **pnco** και **pncom** σε pH 3 και 6 επηρεάζεται ελάχιστα, σχεδόν καθόλου από τις αλλαγές της ιοντικής ισχύος, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των



κατιόντων U(VI) και των επιφανειακών ομάδων των στερεών, σύμφωνα με την *Εξίσωση 4.2.1.3.1*.



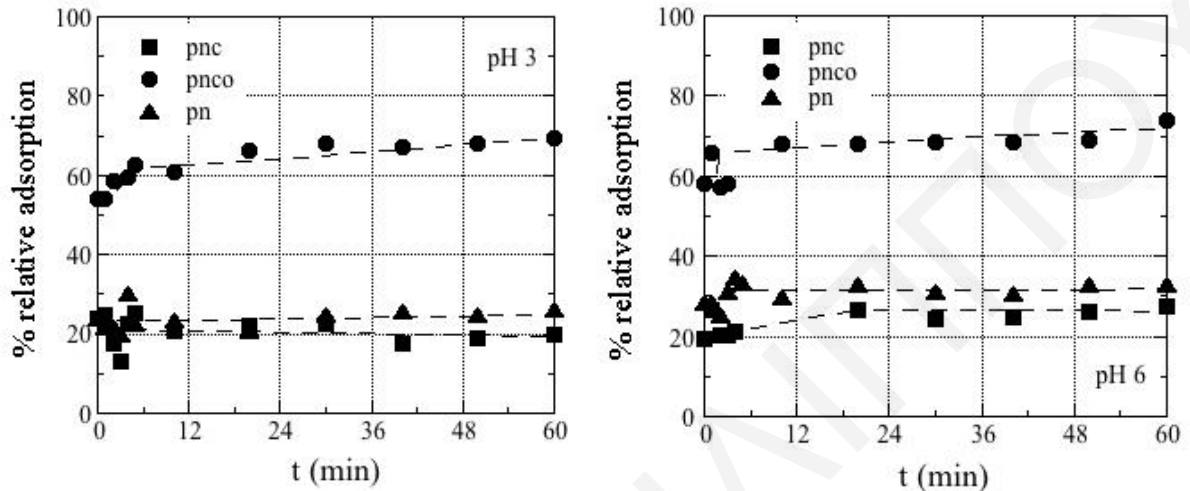
Από την άλλη, η προσρόφηση του U(VI) στις **pnc** (Σχήματα 4.2.1.3.1α,β), φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά αφού αυξάνεται με την αύξηση της αλατότητας σε pH 3 και 6. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε μη ειδικές κατιοντικές π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ουρανίου και του π-συστήματος του γραφίτη. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στις **pncm** σε pH 3 για τον ίδιο λόγο Σχήματα 4.2.1.3.1γ. Επιπρόσθετα, στο υλικό αυτό η αλατότητα επηρεάζει την προσρόφηση U(VI) εξαιτίας της τιμής του σημείου μηδενικού φορτίου του μαγνητίτη ( $pzc = 3.8$ ) σε αυτό το pH οι υδροξο-ομάδες έχουν πρωτονιωθεί και δεν ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Το αντίθετο αποτέλεσμα παρατηρείται σε pH 6 (Σχήματα 4.2.1.3.1δ), όπου η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση U(VI) στο υπό μελέτη στερεό είναι σχεδόν αμελητέα, υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.

Σύμφωνα με την προσρόφηση U(VI) από τις ξηρές πευκοβελόνες, είναι προφανές ότι η αλατότητα επηρεάζει σημαντικά σε pH 3. Αυτό υποδεικνύει ότι σε χαμηλότερα pH οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου – ιόντος διπόλου μεταξύ  $\text{UO}_2^{2+}$  και υδροξυλομάδων της κυτταρίνης παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της προσρόφησης. Από την άλλη, με την αύξηση του pH, που ευνοεί η αποπρωτονίωση των υδροξυλίων, το U(VI) δεσμεύεται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας (Σχήματα 4.2.1.3.1α,β).

#### 4.2.1.4 Κινητικές μελέτες προσρόφησης

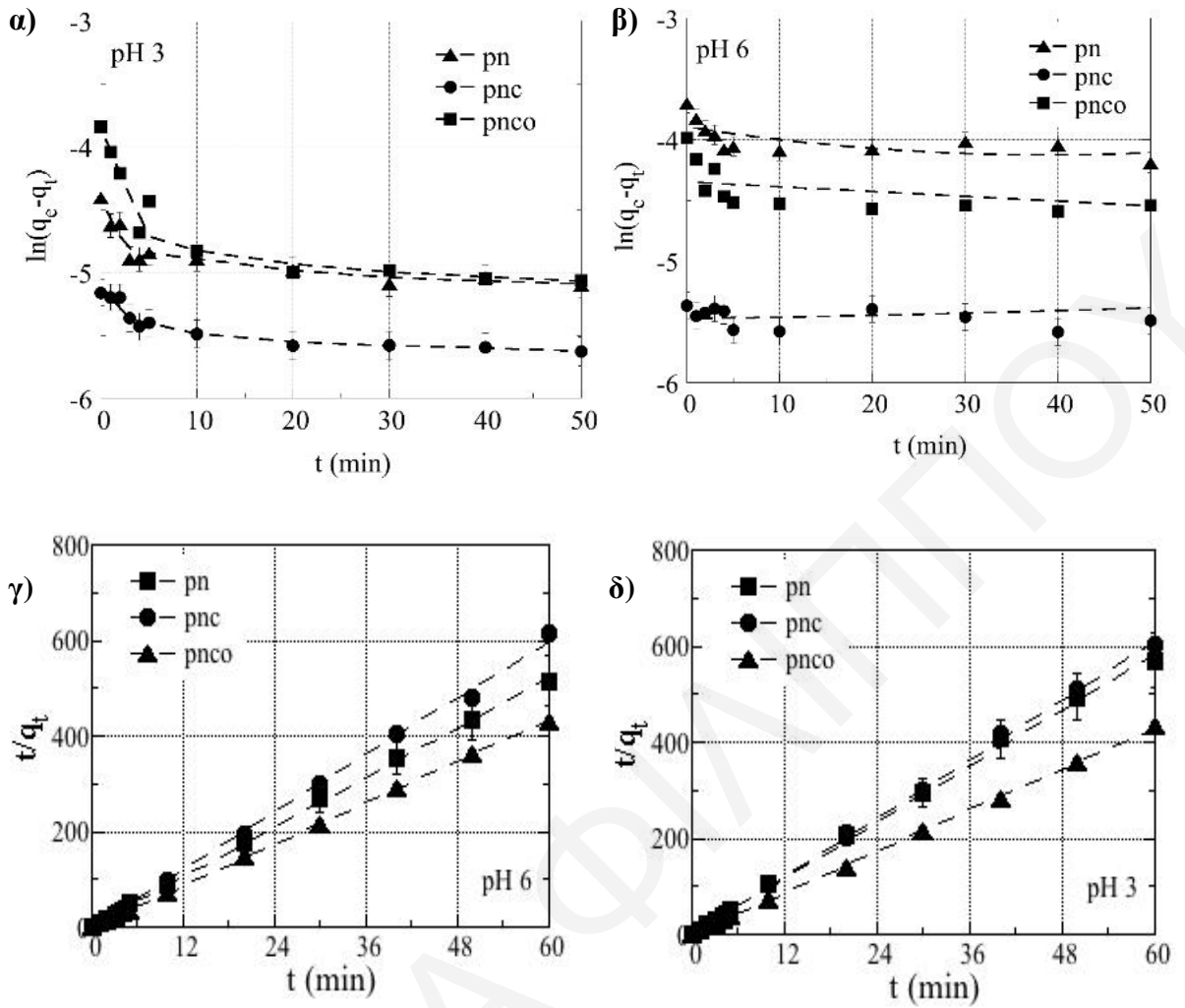
Στο υποκεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του ουρανίου, για τον υπολογισμό του ελάχιστου χρόνου επαφής μεταξύ διαλύματος και προσροφητή, έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία. Τα πειραματικά δεδομένα της σχετικής προσρόφησης ουρανίου σε συνάρτηση του χρόνου, για τα **pn**, **pnc** και **pnco** παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.4.1, ενώ τα αντίστοιχα δεδομένα για τα **pncm** και **pncom**

στο Σχήμα 4.2.1.4.3. Επιπλέον, η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με την ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητική για τα αντίστοιχα στερεά παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.1.4.2 και 4.2.1.4.4, αντίστοιχα. Τα σχετικά πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.9, 8.3.10, 8.3.11, 8.3.12, 8.3.13 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.2.1.4.1: Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε pn, pnc και pnco σε pH 3 και 6.

Η προσρόφηση του U(VI) στις ξηρές (pn) και στις απανθρακωμένες πευκοβελόνες (pnc) σε pH 3 και 6, είναι γενικά σχετικά γρήγορη διαδικασία, αφού η μεγαλύτερη ποσότητα U(VI) προσροφάται στα πρώτα ~10 λεπτά. Στη συνέχεια, με την πάροδο του χρόνου φτάνει σε αποκαθίσταται η ισορροπία και στα δύο υλικά. Από την άλλη στις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες αν και η σχετική προσρόφηση φτάνει γύρω στα 10 λεπτά, σε μια μέγιστη τιμή 60 – 65% σε pH 3 και 6, φαίνεται να αυξάνεται αργά με την πρόοδο του χρόνου. Επιπλέον, σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.1.4.1, η γρηγορότερη διαδικασία προσρόφησης παρατηρείται στις απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco), ενώ η πιο αργή στις απανθρακωμένες πευκοβελόνες (pnc). Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης (Σχήμα 4.2.1.4.2α-β) και ψευδο-δευτέρας (Σχήμα 4.2.1.4.2γ-δ) τάξεως κινητική στα πειραματικά δεδομένα και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές  $k_{ads}$  (Πίνακα 4.2.1.4.1). Συγκρίνοντας τους συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ) και τις θεωρητικές και πραγματικές τιμές της προσροφητικής ικανότητας ( $q_{e, exp}$  και  $q_{e, cal}$ ) είναι προφανές ότι το μοντέλο κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα της εν λόγω προσρόφησης.

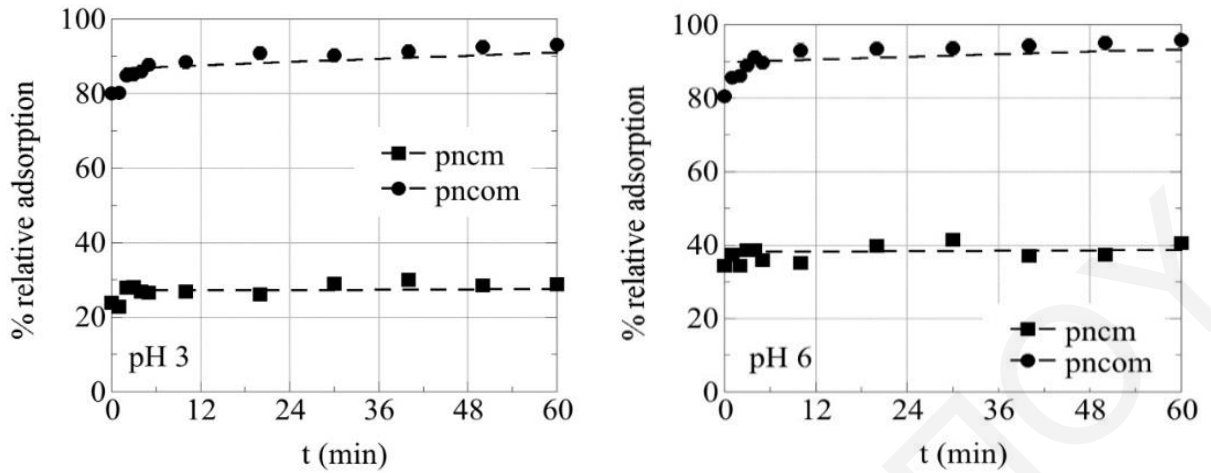


Σχήμα 4.2.1.4.2: α,β) Κινητικές ψευδο-πρώτης και γ,δ) ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική στην προσρόφηση U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.

*Πίνακα 4.2.1.4.1:* Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.

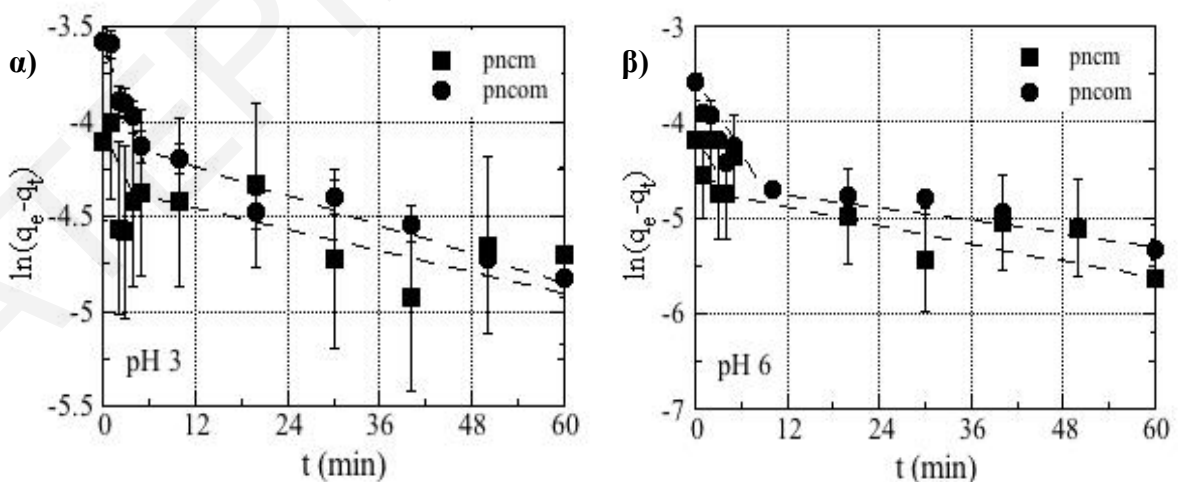
Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal1}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$R^2$
<b>Προσροφητής</b>	<b>pH 3</b>				
<b>pn</b>	26.2	33.3	0.09	0.005	0.977 / 0.381
<b>pnc</b>	2.4	33.3	0.06	0.02	0.983 / 0.329
<b>pnco</b>	33.3	33.3	0.14	0.02	0.986 / 0.423
	<b>pH 6</b>				
<b>pn</b>	30.9	4.8	0.07	0.004	0.988 / 0.243
<b>pnc</b>	23.8	5.3	0.03	0.008	0.341 / 0.361
<b>pnco</b>	33.3	3.2	0.10	0.002	0.838 / 0.379
	<b>Ψευδο-δευτέρας τάξη κινητική</b>				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal2}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )		$R^2$
	<b>pH 3</b>				
<b>pn</b>	26.2	24.5	0.04		0.999
<b>pnc</b>	2.4	23.5	0.04		0.999
<b>pnco</b>	33.3	33.3	0.03		0.999
	<b>pH 6</b>				
<b>pn</b>	30.9	27.4	0.04		0.999
<b>pnc</b>	23.8	23.7	0.04		0.999
<b>pnco</b>	33.3	33.0	0.03		0.999

Όσον αφορά τους μαγνητικούς βιοάνθρακες (**pncom** και **pncom**) από το Σχήμα 4.2.1.4.3 φαίνεται ότι η προσρόφηση γίνεται αρκετά γρήγορα. Συγκεκριμένα σε pH 6 παρατηρείται καλύτερη προσρόφηση με το χρόνο σε σχέση με το pH 3, αφού σε χρόνο 6 λεπτών φτάνει στην τιμή ~40% και 91%, αντίστοιχα για το pncom και pncom. Η μέγιστη σχετική προσρόφηση φτάνει στα ~ 100% σε χρόνο 100 min και για τα δύο υλικά.

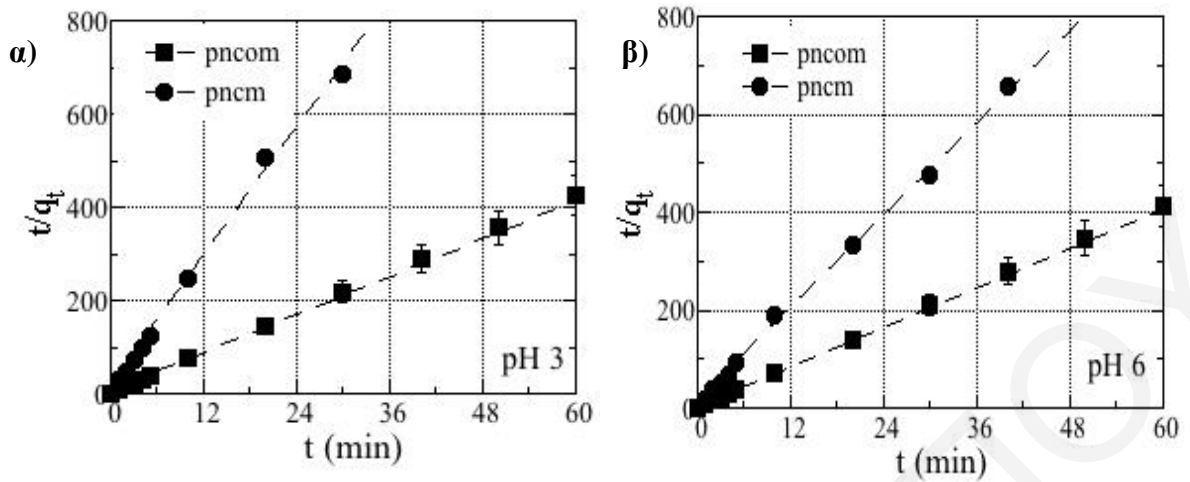


Σχήμα 4.2.1.4.3: Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε pncm και pncom σε pH 3 και 6.

Επιπλέον, σύμφωνα με τα Σχήματα 4.2.1.4.4 και 4.2.1.4.5, η προσρόφηση φαίνεται να περιγράφεται καλύτερα από τη ψευδο-δευτέρας τάξης κινητική σε pH 3 ( $R^2 = 0.99$ ) και 6 ( $R^2 = 0.99$ ) σε σύγκριση με την ψευδο-πρώτης τάξεως (pH 3,  $R^2 = 0.92 - 0.85$  και pH 6,  $R^2 = 0.42 - 0.78$ , αντίστοιχα) (Πίνακας 4.2.1.4.2). Επιπλέον, από την αντίστοιχη κινητική μελέτη προσρόφησης, φαίνεται να υπάρχουν δυο στάδια προσρόφησης, όπου στο πρώτο στάδιο (γρήγορο) πραγματοποιείται η προσρόφηση στην επιφάνεια του υλικού και στο δεύτερο στάδιο (αργό) πιθανόν να γίνεται διάχυση στα κανάλια.



Σχήμα 4.2.1.4.4: Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH **α)** 3 και **β)** 6.



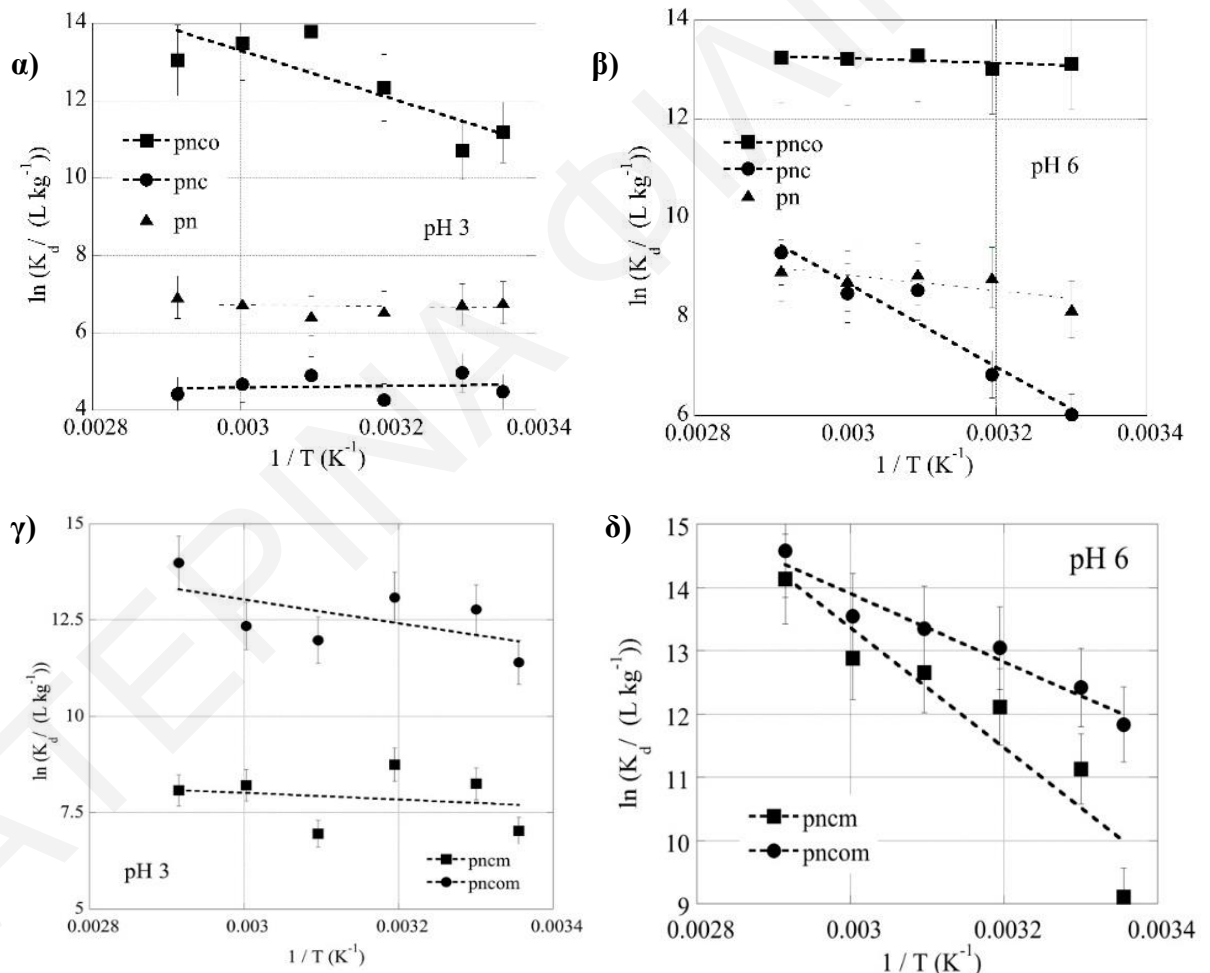
Σχήμα 4.2.1.4.5: Κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH *α)* 3 και *β)* 6.

Πίνακα 4.2.1.4.2: Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες ( $pncom$ ) και μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες ( $pncom$ ) πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.

Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal1}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$R^2$
<b>pH 3</b>					
<b>pncom</b>	12.5	4.2	0.080	0.007	0.925/0.495
<b>pncom</b>	33.0	3.47	0.157	0.008	0.853/0.763
<b>pH 6</b>					
<b>pncom</b>	16.0	3.2	0.060	0.010	0.417/0.541
<b>pncom</b>	33.9	4.1	0.319	0.007	0.792/0.645
Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-δευτέρας τάξη κινητική				$R^2$
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal2}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )		
<b>pH 3</b>					
<b>pncom</b>	12.5	10.5	0.100		0.998
<b>pncom</b>	33.0	33.4	0.097		0.998
<b>pH 6</b>					
<b>pncom</b>	16.0	15.2	0.070		0.998
<b>pncom</b>	33.9	34.5	0.177		0.999

## 4.2.1.5 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) στα υπό μελέτη υλικά, προσδιορίστηκε για την εκτίμηση των θερμοδυναμικών δεδομένων βασισμένα στην εξίσωση Van't Hoff (Πίνακας 8.1.1, Παράρτημα). Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.5.1 όπου φαίνεται η σχέση του  $\ln K_d$  ( $K_d$  = συντελεστής κατανομής) σε συνάρτηση της τιμής του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ( $1/T$ ). Η εξίσωση που συνδέει τον συντελεστή κατανομής με τη συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος φαίνεται στην Εξίσωση 8.2.2 του Παραρτήματος. Οι αντίστοιχες τιμές για τις θερμοδυναμικές παραμέτρους συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.1.5.1 και τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.15 και 8.3.16 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.1.5.1:** Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση U(VI) σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (rnc), απανθρακωμένες-οξειδωμένες (rncso), μαγνητικά απανθρακωμένες (rncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (rncom) πευκοβελόνες, σε α,γ) pH 3 και β,δ) 6.

Γενικά, σύμφωνα από τα Σχήματα 4.2.1.5.1α,β,γ&δ φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το ποσοστό προσρόφησης αυξάνεται, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση του U(VI) στην επιφάνεια των πέντε προσροφητών είναι ενδόθερμη διαδικασία. Επίσης, τα θερμοδυναμικά δεδομένα (Πίνακα 4.2.1.5.1) υποδεικνύουν διαφορετικούς μηχανισμούς προσρόφησης σε pH 3 και 6. Οι αρνητικές τιμές του  $\Delta G^\circ$  δείχνουν ότι η προσρόφηση U(VI) στα υπό μελέτη στερεά είναι αυθόρμητη διαδικασία που ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, η θετική τιμή της μεταβολής της εντροπίας ( $\Delta S^\circ$ ) δείχνει ότι αυτή παίζει κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση του μεταλλοϊόντος. Ακόμη, οι θετικές τιμές της μεταβολής ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ) σε pH 3 στις περιπτώσεις των **pn**, **pnco**, **pnem** και **pncom**, και σε pH 6 για τα **pnc**, **pnem** και **pncom** υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση του U(VI) είναι ενδόθερμη διαδικασία. Αντίθετα, οι αρνητικές τιμές υποδεικνύουν διαφορετικούς τρόπους αλληλεπίδρασης.

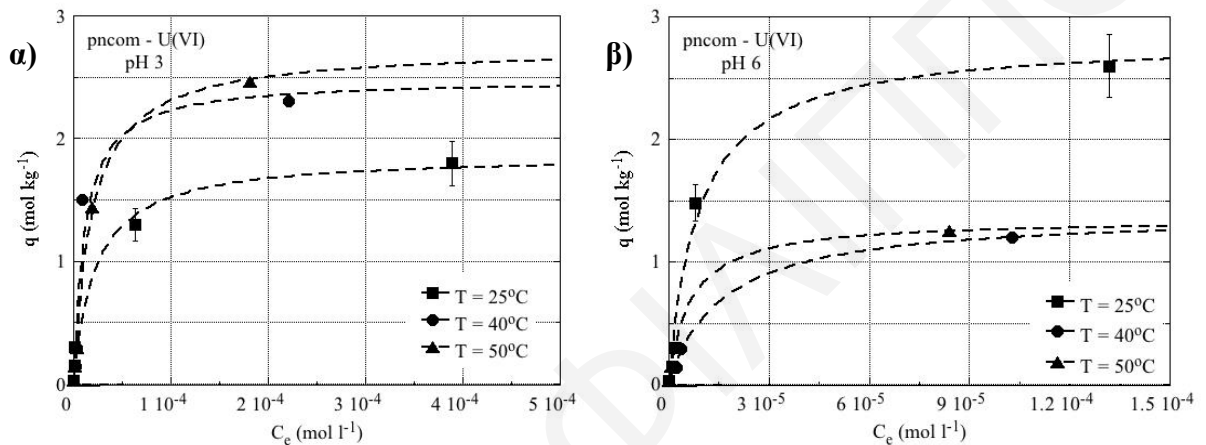
Τέλος, γενικά από τις τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων φαίνεται ότι το ιόν του ουρανιίου προσροφάται μάλλον στις επιφάνειες των καρβοξυλικών και υδρόξο-ομάδων και επίσης, ότι οι τιμές συμφωνούν με τις αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία (Li et al., 2019; Liatsou et al., 2017; Hadjittofi et al., 2015).

**Πίνακας 4.2.1.5.1:** Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια του ουρανίου σε ξηρές (pn), απανθρακωμένες (pnc), απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH 3 και 6.

	pH	$\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ/mol)					
				298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
<b>pn</b>	3	1.7	60.8	-16.4	-16.8	-17.4	-18.0	-18.6	-19.2
	6	-6.9	52.5	-22.3	-22.7	-23.3	-23.8	-24.3	-24.8
<b>pnc</b>	3	-1.7	32.9	-11.3	-11.7	-12.0	-12.4	-12.7	-13.0
	6	70.4	283.6	-14.3	-15.5	-18.3	-21.2	-24.0	-26.9
<b>pnco</b>	3	50.5	262.1	-28.1	-28.9	-31.5	-34.2	-36.8	-39.4
	6	-3.6	99.0	-32.5	-33.5	-34.5	-35.5	-36.5	-37.5
<b>pnem</b>	3	7.1	87.9	-19.1	-19.5	-20.4	-21.3	-22.1	-23.0
	6	78.7	347.2	-24.8	-26.5	-30.0	-33.5	-36.9	-40.4
<b>pncom</b>	3	25.7	185.6	-29.6	-30.5	-32.4	-34.2	-36.1	-37.9
	6	44.8	250.2	-29.7	-30.9	-33.4	-35.9	-38.4	-40.9



Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα προσρόφησης U(VI) στο καλύτερο προσροφητικό υλικό (pncom) με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης ( $[U(VI)] = 1 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) και της θερμοκρασίας από (25 – 50) °C, σε pH 3 και 6. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν καλά με την ισόθερμο Langmuir ( $R^2 > 0.96$ ) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.1.2.6 (Πρωτογενή δεδομένα στον Πίνακα 8.3.17 του Παραρτήματος). Επίσης, τα πειραματικά δεδομένα για τις τιμές μέγιστης προσρόφησης  $q_{\max}$ , σε pH 3 και 6 συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.1.5.2.



Σχήμα 4.2.1.5.2: Ισόθερμοι Langmuir που αντιστοιχούν στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH *α)* 3 και *β)* 6 και σε θερμοκρασίες 25, 40 και 50°C.

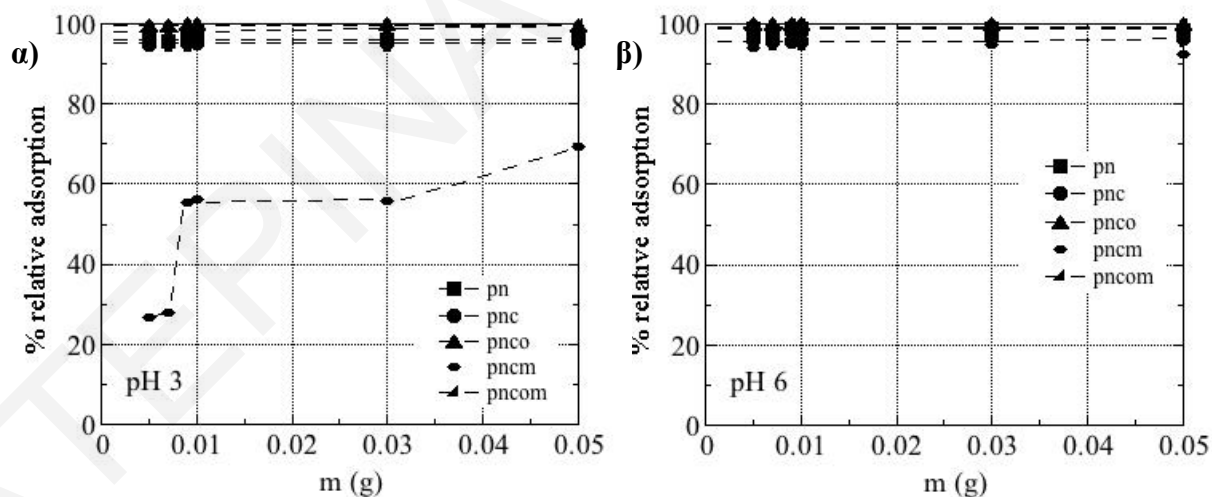
Πίνακας 4.2.1.5.2: Τιμές  $q_{\max}$  από την προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH 3 και 6, σε θερμοκρασίες 25, 40 και 50°C.

Σύμπλοκο	U(VI) – pncom					
	3			6		
pH						
T (K)	298	313	323	298	313	323
$q_{\max}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	1.8	2.3	2.5	2.6	1.2	1.2
$q_{\max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	421.3	547.5	595.1	623.6	285.6	285.6
R <sup>2</sup>	0.989	0.969	0.992	0.999	0.999	0.999

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, φαίνεται ότι σε pH 3, με αύξηση της θερμοκρασίας από 25 έως 50°C η προσροφητική ικανότητα του **pncom** αυξάνεται από 1.8 έως 2.5 mol·kg<sup>-1</sup>. Από την άλλη, σε pH 6 παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο και η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά την προσροφητική ικανότητα. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στους διαφορετικούς τύπους επιφανειακών ειδών U(VI) που σχηματίζονται σε αυτή την περιοχή pH στην επιφάνεια του **pncom**. Συγκεκριμένα, σε ψηλά pH (pH 6) σχηματίζονται τριμερή επιφανειακά σύμπλοκα, λόγω της αυξημένης ποσότητας του υδροξο- και ανθρακικών ανιόντων στο διάλυμα (Liatsou et al., 2017).

#### 4.2.1.6 Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης ποσότητας της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση του U(VI) στα πέντε διαφορετικά είδη στερεών πραγματοποιήθηκαν πειράματα με μεταβολή της μάζας του προσροφητή από 0.001 έως 0.05 g και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.1.6.1 (Πρωτογενή δεδομένα στον Πίνακα 8.3.18 και 8.3.19 του Παρατήματος).



Σχήμα 4.2.1.6.1: Σχετική προσρόφηση U(VI) σε συνάρτηση της μάζας του προσροφητή, σε α) pH 3 και β) 6.

Από το Σχήμα 4.2.1.6.1 φαίνεται ότι η σχετική προσρόφηση επηρεάζεται ελάχιστα από την αύξηση της μάζας του προσροφητή και φτάνει στη μέγιστη τιμή ~95 - 100% σε pH 3 και 6, ακόμη και από τα 0.001 g. Από την άλλη, η μέγιστη προσρόφηση στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα σε pH 3, επιτυγχάνεται σε 0.05 g με 70% προσρόφηση. Αυτό μπορεί να

αποδοθεί στον ανταγωνισμό που υπάρχει ανάμεσα στα πρωτόνια και τα κατίοντα ουρανιίου για τις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητή, σε όξινο διάλυμα (pH 3). Αντίθετα, σε pH 6 ο ανταγωνισμός είναι ελάχιστος, αφού η επιφάνεια του προσροφητή αποπρωτονιώνεται, άρα οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες είναι περισσότερες.

#### 4.2.2 Προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο)

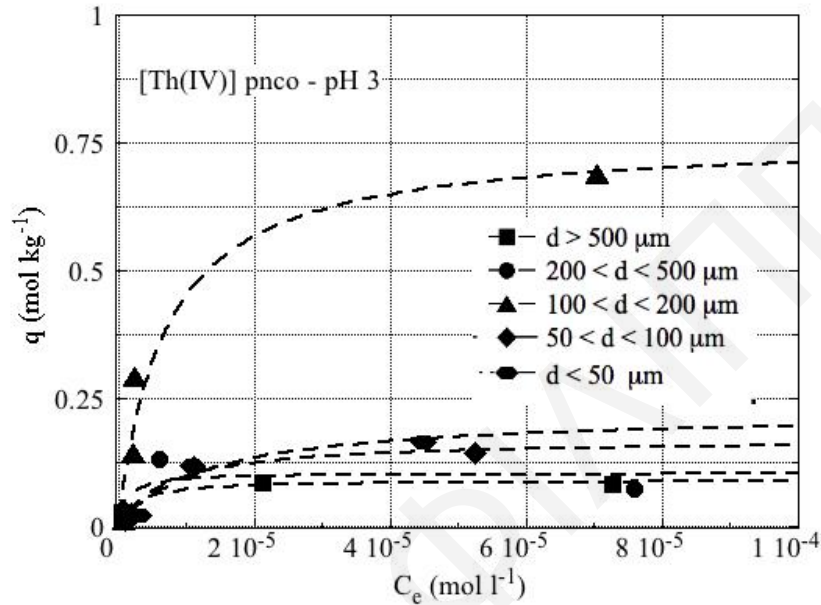
Το παρόν υποκεφάλαιο ασχολείται με την προσρόφηση του τετρασθενούς θορίου και συγκεκριμένα με την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων ( $d = 50 - 500 \mu\text{m}$ ) στην προσρόφηση του εν λόγω μεταλλοϊόντος σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο). Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με πειράματα τύπου batch και μελετήθηκαν η επίδραση της συγκέντρωσης ( $q_{\text{max}}$ ), του χρόνου επαφής, της ιοντικής ισχύς και της θερμοκρασίας. Για να αποφευχθεί η υδρόλυση του Th(IV) και ο σχηματισμός κolloειδών σωματιδίων ή και φαινομένων επιφανειακής καταβύθισης ( $\text{Th}(\text{OH})_4$ ) που ευνοούνται σε pH  $> 3$  (Σχήμα 2.1.1.6), οι μελέτες προσρόφησης Th(IV) έχουν διεξαχθεί σε pH = 3.

##### 4.2.2.1 Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης

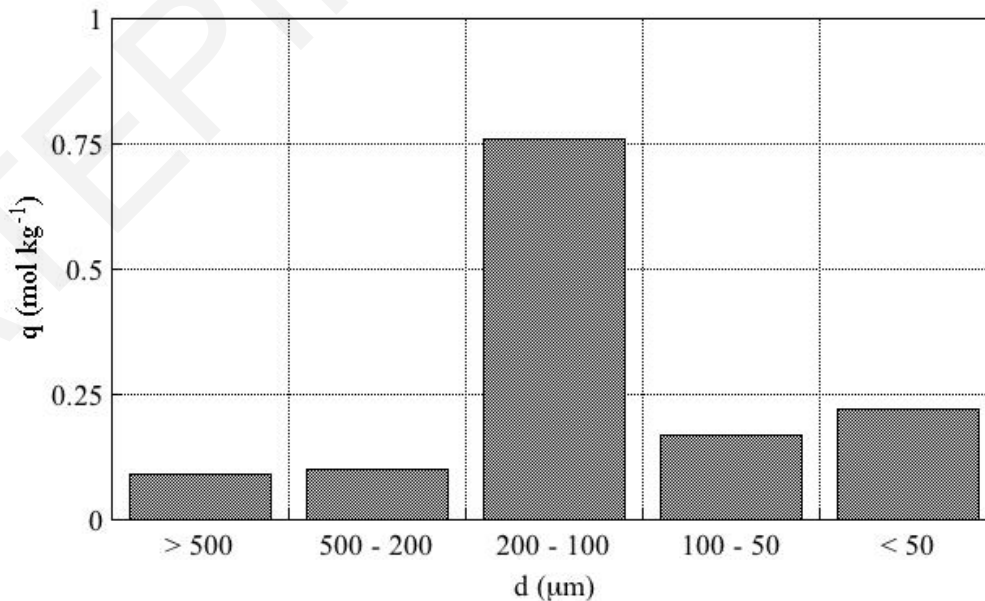
Η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης τετρασθενούς θορίου στην προσρόφηση του σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες (pncο) πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μέγιστης χωρητικότητας προσρόφησης ( $q_{\text{max}}$ ) του στερεού, σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων του pncο. Τα πειραματικά αποτελέσματα, που προσομοιώθηκαν με την ισόθερμο Langmuir (Εξίσωση 2.1.2.3), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.2.1.1, ενώ οι τιμές  $q_{\text{max}}$  σε συνάρτηση με το μέγεθος των σωματιδίων ( $d, \mu\text{m}$ ) στο Σχήμα 4.2.2.1.2. Επιπλέον, οι αντίστοιχες τιμές  $q_{\text{max}}$  συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.2.1.1 και τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων στον Πίνακα 8.3.20 του Παραρτήματος.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.2.1.1 παρατηρείται ότι σε όλα τα μεγέθη των σωματιδίων, η προσρόφηση του θορίου σε pH 3, αυξάνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εν λόγω μεταλλοϊόντος, φτάνοντας στη συνέχεια σε κορεσμό. Παρατηρείται επίσης, από το Σχήμα 4.2.2.1.2 ότι το pncο με διάμετρο σωματιδίων  $100 < d < 200 \mu\text{m}$  κατείχε τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα, με τιμή  $q_{\text{max}} = 0.76 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $176.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), ακολουθούμενη από τα υπόλοιπα μεγέθη, στα οποία είναι σχετικά χαμηλή και δεν ξεπερνά τα  $0.22 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $51.0$

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), ( $d < 50 \mu\text{m}$ ) (Πίνακας 4.2.2.1.1). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα σωματίδια του στερεού (pnco) σε αυτή τη διάμετρο μπορούν να προσφέρουν τη μέγιστη δυνατή προσροφητική ικανότητα, αφού είναι ιδανική έτσι ώστε τα σωματίδια να μην κολλούν το ένα με το άλλο μεταξύ τους και το στερεό να έχει μεγάλη εξωτερική επιφάνεια για αυξημένη προσρόφηση.



**Σχήμα 4.2.2.1.1:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Th(IV) στην προσρόφηση σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco) διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ( $d > 500$ ,  $200 < d < 500$ ,  $100 < d < 200$ ,  $50 < d < 100$  και  $d < 50 \mu\text{m}$ ).



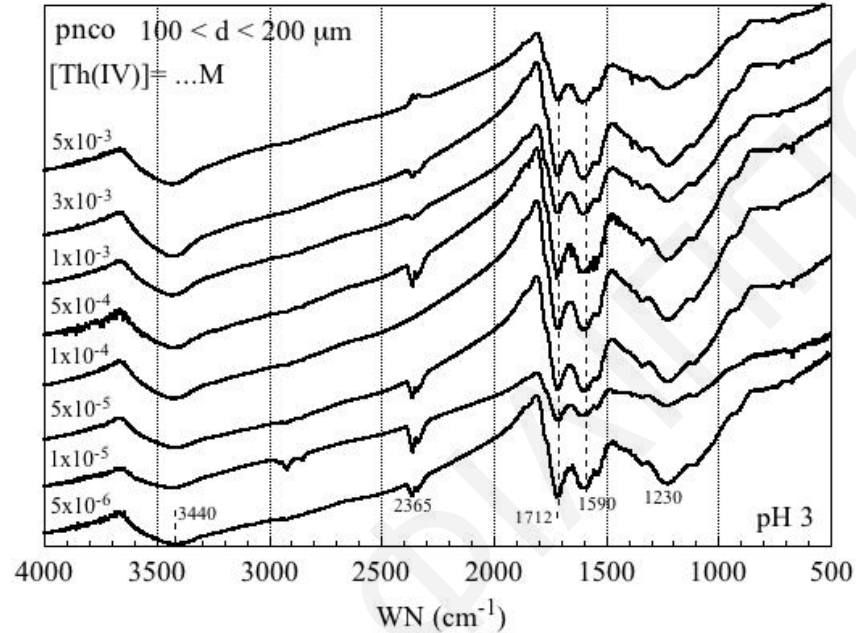
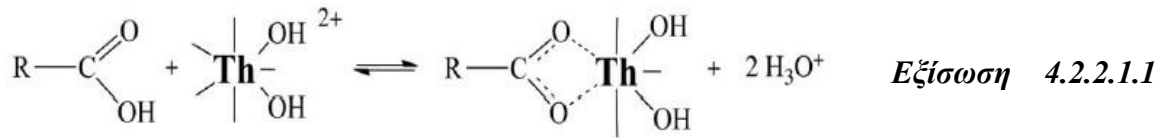
**Σχήμα 4.2.2.1.2:** Τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\text{max}}$ ) του στερεού, pnco σε συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων ( $d$ ,  $\mu\text{m}$ ).

*Πίνακας 4.2.2.1.1:* Τιμές μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\max}$ ) του στερεού, pHco σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ( $d > 500$ ,  $200 < d < 500$ ,  $100 < d < 200$ ,  $50 < d < 100$  και  $d < 50$   $\mu\text{m}$ ).

Μεγέθη σωματιδίων ( $\mu\text{m}$ )	$q_{\max}$ ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$q_{\max}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
> 500	0.09	20.9	0.94
500 - 200	0.10	23.2	0.79
200 - 100	0.76	176.4	0.97
100 – 50	0.17	39.4	0.98
< 50	0.22	51.0	0.98

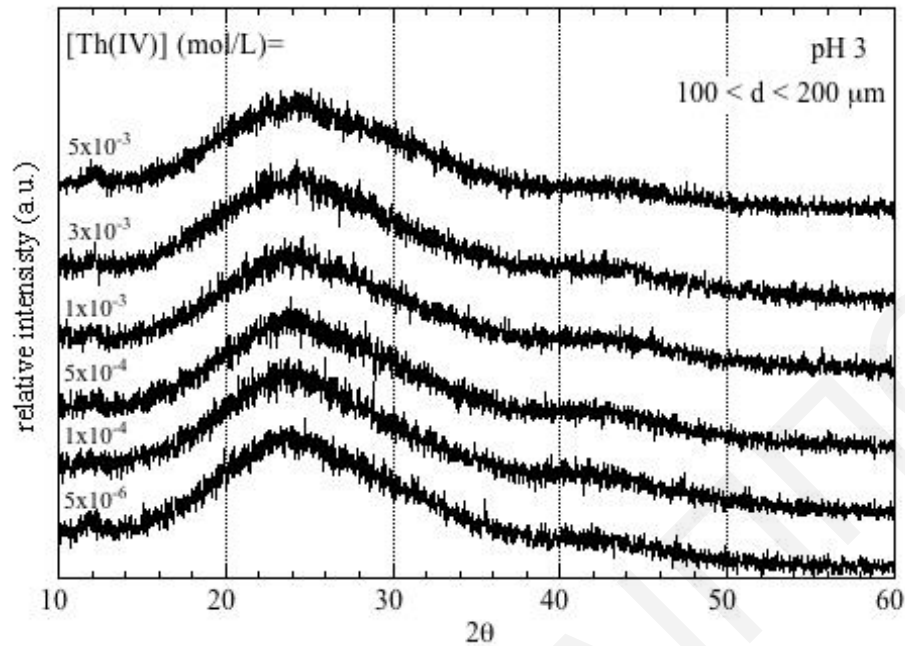
Επιπλέον, οι τιμές  $q_{\max}$  των απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών είναι αρκετά ψηλές για το θόριο σε σύγκριση με τιμές αντίστοιχων υλικών που λαμβάνονται από άλλα παραπροϊόντα βιομάζας και ανθρακούχα υλικά ( $8.6 \cdot 10^{-7} - 0.84 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $0.0002 - 195.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Liatsou et al., 2018; Dong et al., 2018; Zhou et al., 2016; Salem and Yakoot, 2016; Hatjittofi and Pashalidis, 2015; Riazi et al., 2014). Αυτό μπορεί να οφείλεται στη σχετικά μεγάλη επιφάνεια τους, ικανής για προσρόφιση λόγω της κυψελοειδούς μορφολογίας τους, η οποία παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη ακόμη και μετά από πυρόλυση και χημική οξείδωση.

Πραγματοποιήθηκε επίσης ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των επιφανειακών ειδών του στερεού, με το καλύτερο μέγεθος των σωματιδίων, μετά από προσρόφιση Th(IV) στις διάφορες συγκεντρώσεις. Ο χαρακτηρισμός έγινε με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR-KBr) και τα αντίστοιχα φάσματα παρουσιάζονται στο *Σχήμα 4.2.2.1.3*. Σύμφωνα με το *Σχήμα 4.2.2.1.3*, στο φάσμα FTIR εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στους 3440, 1712, 1600, 1369, 1230, 1098 και  $620 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H και C=O, στις δονήσεις κάμψης των O-H και C-O ( $1230 \text{ cm}^{-1}$ ), τάσης των C-O ( $1098 \text{ cm}^{-1}$ ) και κάμψης των C-H ομάδων, αντίστοιχα. Η κορυφή στους  $2365 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί με το μόριο του  $\text{CO}_2$ . Επιπλέον, με την αύξηση της συγκέντρωσης του θορίου παρατηρείται μια σημαντική αλλαγή στην αναλογία των κορυφών στους 1712 και  $1590 \text{ cm}^{-1}$  υποδεικνύοντας την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ Th(IV) και καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια και το σχηματισμό συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας. Το θόριο σε pH 3 βρίσκεται με την υδροξυλομένη του μορφή ( $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ ) και επομένως η προσρόφιση πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων κατιονανταλλαγής. Η αλληλεπίδραση αυτή μεταξύ των ιόντων θορίου (Th(IV)) και καρβοξυλικών ομάδων περιγράφεται σύμφωνα με την *Εξίσωση 4.2.2.1.1*.



**Σχήμα 4.2.2.1.3:** Φάσματα FTIR απανθρακωμένου – οξειδωμένου στερεού (pnco), με διάμετρο σωματιδίων  $100 < d < 200 \mu\text{m}$ , μετά την προσρόφηση θορίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε pH 3.

Για την καλύτερη κατανόηση και τον χαρακτηρισμό των σχηματιζόμενων στερεών φάσεων στο καλύτερο μέγεθος του υλικού, έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας περίθλασης ακτινών-X (XRD, X-rays Diffraction) και τα αποτελέσματα φαίνονται στα περιθλασογράμματα του Σχήματος 4.2.2.1.4.



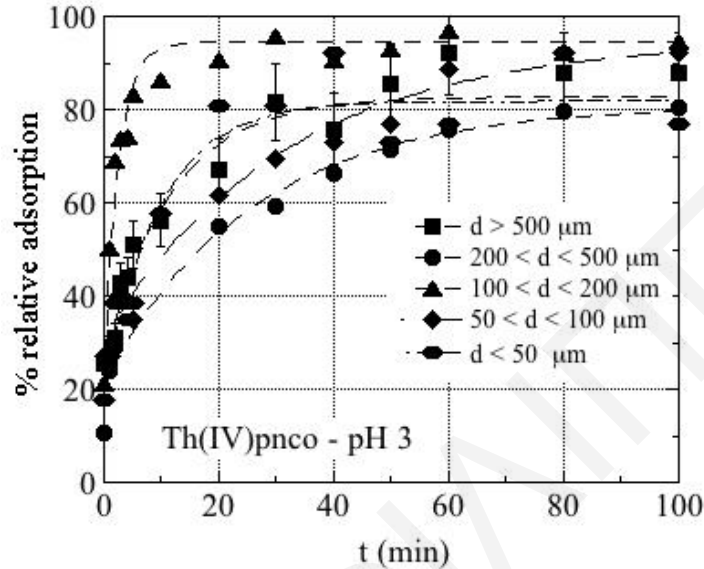
**Σχήμα 4.2.2.1.4:** Περιθλασογράμματα XRD απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών μετά την προσρόφηση θορίου.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD (Σχήμα 4.2.2.1.4), παρατηρείται ότι δεν εμφανίζονται οξείες κορυφές στα περιθλασογράμματα στις διαφορετικές συγκεντρώσεις  $[\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , υποδεικνύοντας ότι δεν πραγματοποιείται καταβύθιση ιζήματος ή επιφανειακός πολυμερισμός. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί στην αυξημένη συγγένεια του προσροφητή για το Th(IV), στο συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων, που οδηγεί σε αυξημένη προσρόφηση. Έτσι, οι συγκεντρώσεις του θορίου στο υδατικό διάλυμα να είναι κάτω από το όριο διαλυτότητας για το πιθανόν σχηματιζόμενο σύμπλοκο.

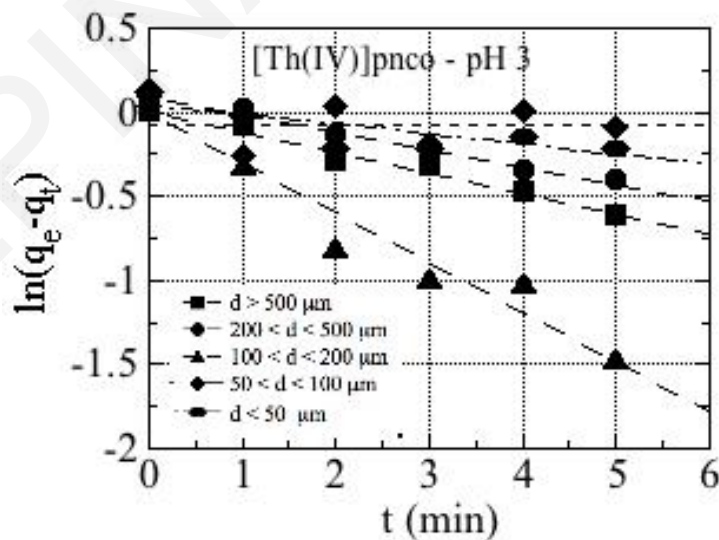
#### 4.2.2.2 Μελέτη επίδρασης χρόνου επαφής

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του θορίου, για τον υπολογισμό του ελάχιστου χρόνου επαφής μεταξύ διαλύματος και προσροφητή, έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία σε πειραματικές συνθήκες: pH 3,  $m = 0.03 \text{ g}$ ,  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Τα πειραματικά δεδομένα της σχετικής προσρόφησης (%) θορίου στα διάφορα μεγέθη των σωματιδίων του υλικού (pncο), σε συνάρτηση του χρόνου, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.2.2.1, ενώ στο Σχήμα

4.2.2.2.2 η κινητική μελέτη της ψευδο-πρώτης τάξεως (μοντέλο Lagergren). Επιπλέον, τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.21 και 8.3.22 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.2.2.1:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση του θορίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco) διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων ( $d > 500$ ,  $200 < d < 500$ ,  $100 < d < 200$ ,  $50 < d < 100$  και  $d < 50$   $\mu\text{m}$ ) σε pH 3.



**Σχήμα 4.2.2.2.2:** Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε pH 3 σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ( $d > 500$ ,  $200 < d < 500$ ,  $100 < d < 200$ ,  $50 < d < 100$  και  $d < 50$   $\mu\text{m}$ ) σε pH 3.



Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.2.2.2.1), φαίνεται ότι η σχετική προσρόφηση του Th(IV) στα διάφορα μεγέθη σωματιδίων του **pnco**, είναι γενικά σχετικά γρήγορη διαδικασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση των κατιόντων θορίου με τις καρβοξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του στερεού, ενώ το δεύτερο στάδιο στη διάχυση του μεταλλοϊόντος μέσα στα κανάλια του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος. Επιπρόσθετα, όσον αφορά τη μελέτη των κινητικών μοντέλων παρατηρείται ότι η προσρόφηση Th(IV) περιγράφεται καλύτερα με τη ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική με  $R^2 > 0.999$ , και διαφέρει από το ένα μέγεθος στο άλλο (Σχήμα 4.2.2.2.3).

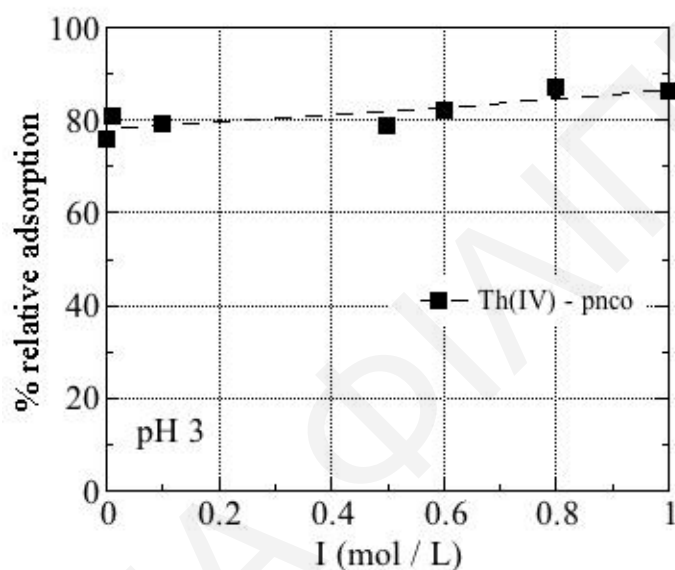
Οι τιμές που υπολογίστηκαν για τις σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης ( $k_{ads}$ ) με βάση το μοντέλο Lagergren (ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική) συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.2.2.1. Οι τιμές αυτές των  $k_{ads}$  βρίσκονται γενικά στην περιοχή αντίστοιχων τιμών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για παρόμοια συστήματα (Liatsou et al., 2018; Hadjittofi and Pashalidis, 2016). Τέλος, από τα αποτελέσματα φαίνεται καθαρά ότι η γρηγορότερη διαδικασία προσρόφησης πραγματοποιείται στο μέγεθος των σωματιδίων  $100 < d < 200 \mu\text{m}$ , με  $k_1$  (1<sup>st</sup> step) =  $0.29 \text{ min}^{-1}$  και  $k_2$  (2<sup>nd</sup> step) =  $0.075 \text{ min}^{-1}$ , με τα υπόλοιπα μεγέθη να βρίσκονται περίπου στο ίδιο επίπεδο χρόνου.

**Πίνακα 4.2.2.2.1:** Σταθερές μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες στα διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων, σε pH 3.

Μέγεθος σωματιδίων ( $\mu\text{m}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $\text{min}^{-1}$ )
$d > 500$	0.097	0.021
$200 < d < 500$	0.100	0.016
$100 < d < 200$	0.290	0.075
$50 < d < 100$	0.047	0.035
$d < 50$	0.068	0.054

## 4.2.2.3 Μελέτη Επίδρασης της Ιοντικής Ισχύος (I)

Η μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στη σχετική προσρόφηση Th(IV) πραγματοποιήθηκε για την κατανόηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης των συμπλόκων θορίου – **pncο**. Τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν από τα αντίστοιχα πειράματα στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων του **pncο** ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.2.3.1 (Πρωτογενή δεδομένα στον Πίνακα 8.3.23 του Παραρτήματος).

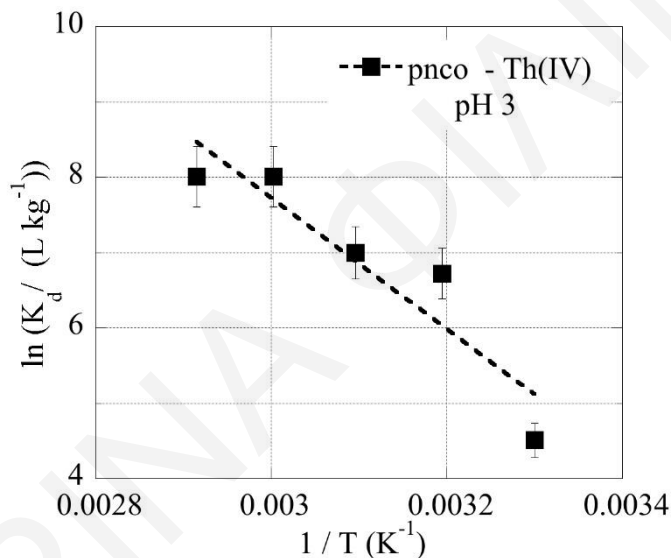


**Σχήμα 4.2.2.3.1:** Επίδραση ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση θορίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncο**) με μέγεθος πόρων  $100 < d < 200 \mu\text{m}$  (pH 3,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $V = 30 \text{ mL}$ ,  $[\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και μέσα στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος (~10%), φαίνεται ότι η προσρόφηση του Th(IV) από τις **pncο** σε pH 3 επηρεάζεται ελάχιστα με την αύξηση της αλατότητας. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε ειδικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος Th(IV) – **pncο** και στο σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τις μετρήσεις FTIR-KBr που συζητήθηκαν στο Υποκεφάλαιο 4.2.2.1.

## 4.2.2.4 Μελέτη Επίδρασης της Θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Th(IV) με το υπό μελέτη στερεό (pncο), προσδιορίστηκε για την εκτίμηση των θερμοδυναμικών δεδομένων βασισμένα στην εξίσωση *van't Hoff* (Πίνακας 8.1.1, Παράρτημα). Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές της προσρόφησης, μεταβολές ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$ ), εντροπίας ( $\Delta S^\circ$ ) και ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.2.4.1 και οι αντίστοιχες τιμές για τις θερμοδυναμικές παραμέτρους συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.2.4.1. Τα πρωτογενή δεδομένα του πειράματος συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.24 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.2.4.1:** Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ), σε pH 3.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα στο Σχήμα 4.2.2.4.1, φαίνεται ότι η προσρόφηση του Th(IV) ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη διαδικασία γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την τιμή της μεταβολής ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ = 36.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Επίσης, σύμφωνα με τις τιμές των άλλων θερμοδυναμικών παραμέτρων του Πίνακα 4.2.2.4.1, παρατηρείται ότι η τιμή της μεταβολής εντροπίας είναι θετική, ενώ οι τιμές της μεταβολής ελεύθερης ενέργειας Gibbs αρνητικές, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση του μετάλλου στο υπόστρωμα αποτελεί μια αυθόρμητη διαδικασία, με

την εντροπία να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση του θορίου στις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pnco**).

**Πίνακα 4.2.2.4.1:** Θερμοδυναμικοί παραμέτροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια του θορίου σε απανθρακωμένες-οξειδωμένες (**pnco**) πευκοβελόνες ( $100 < d < 200$   $\mu\text{m}$ ), σε pH 3

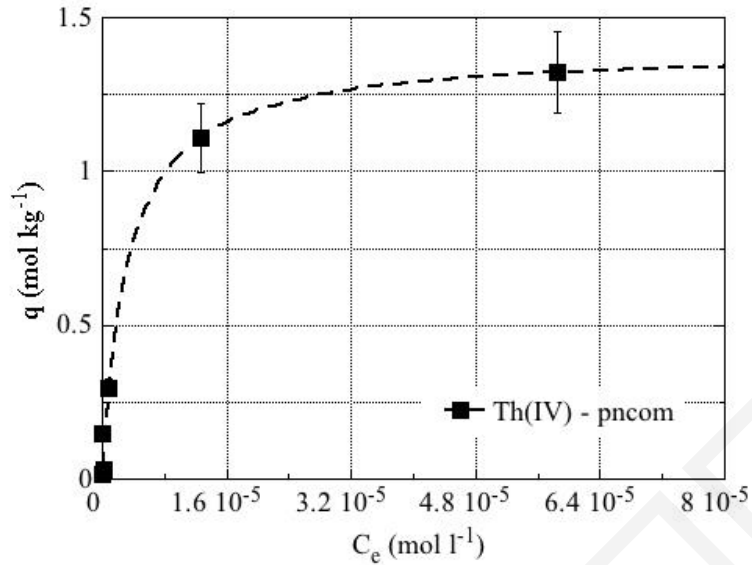
Μεταλλοϊόν	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G$ (kJ/mol)					
			298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
<b>pnco</b>	36.7	173.8	-15.1	-16.0	-17.7	-19.5	-21.2	-22.9

#### 4.2.3 Προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**)

Η προσρόφηση του τετρασθενούς θορίου στις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**) πραγματοποιήθηκε στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων του προσροφητή ( $100 < d < 200$   $\mu\text{m}$ ), σε pH 3 για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε στο Υποκεφάλαιο 4.2.2. Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με πειράματα τύπου batch και μελετήθηκαν η επίδραση της συγκέντρωσης ( $q_{\text{max}}$ ), του χρόνου επαφής, της ιοντικής ισχύος και της θερμοκρασίας.

##### 4.2.3.1 Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης

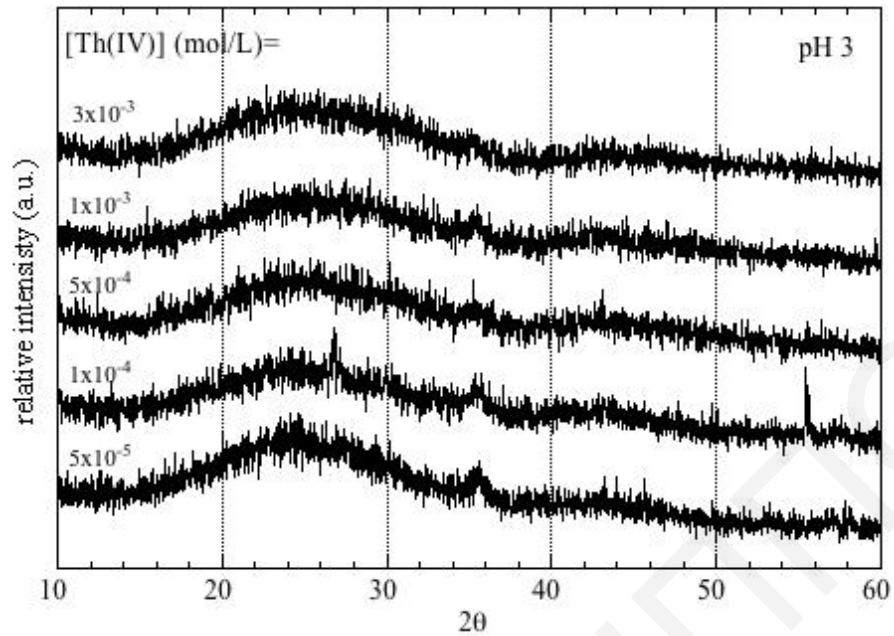
Η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης τετρασθενούς θορίου στην προσρόφηση του σε μαγνητικά οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες (**pncom**) πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{\text{max}}$ ). Τα πειραματικά αποτελέσματα, που προσομοιώθηκαν με την ισόθερμο Langmuir (Εξίσωση 2.1.2.3), παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.3.1.1, ενώ τα πρωτογενή δεδομένα των πειραμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.25 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.3.1.1:** Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Th(IV) στην προσρόφηση σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom) ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η ποσότητα του μεταλλοϊόντος [Th(IV)] που προσροφάται, αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα, μέχρι να φτάσει σε μια μέγιστη τιμή ( $q_{\text{max}} = 1.32 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $306.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και τις τιμές  $q_{\text{max}}$  του Πίνακα 2.1.1.1 η μέγιστη αυτή τιμή είναι αρκετά υψηλή σε σύγκριση με αντίστοιχες τιμές από παρόμοια μαγνητικά υλικά (Wu et al., 2019; Mahmoud et al., 2019; Bhalara et al., 2015). Επιπρόσθετα, σε σύγκριση με το αντίστοιχο μη μαγνητικό υλικό, η μέγιστη αυτή τιμή είναι υψηλότερη, υποδεικνύοντας ότι η ενίσχυση της επιφάνειας του προσροφητικού με υδροξυλομάδες του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) αυξάνει τη χημική συγγένεια του στερεού με τα κατιόντα θορίου.

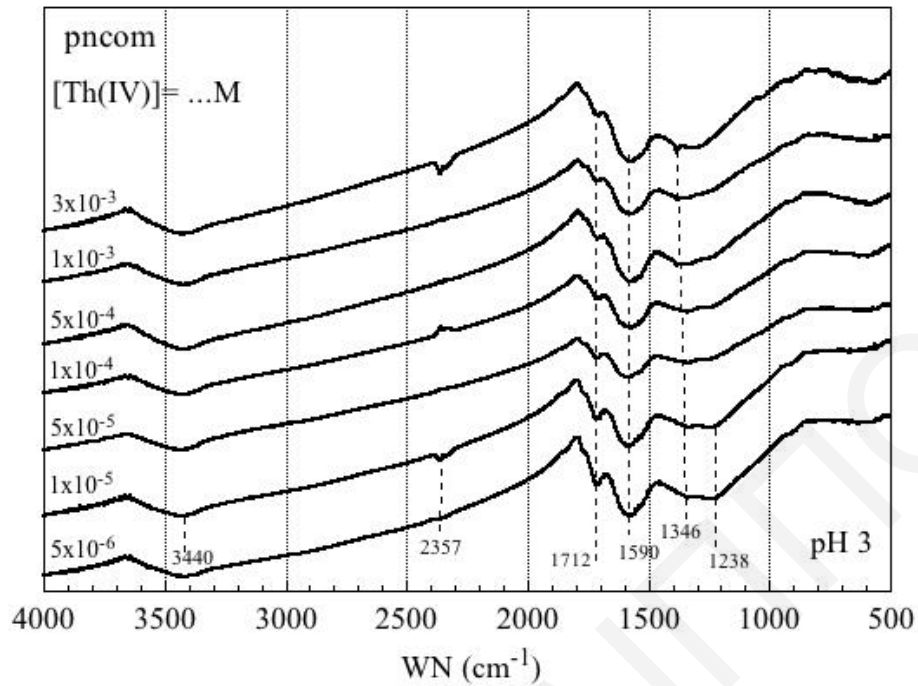
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XRD έτσι ώστε να εξακριβωθεί αν πραγματοποιείται καταβύθιση ή επιφανειακός πολυμερισμός στο στερεό σε υψηλότερες συγκεντρώσεις θορίου (Σχήμα 4.2.3.1.2).



**Σχήμα 4.2.3.1.2:** Περιθλασογράμματα XRD μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων πευκοβελονών (rncom) μετά την προσρόφιση θορίου, σε pH 3.

Από τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.2.3.1.2), παρατηρείται ότι δεν εμφανίζονται αντίστοιχες κορυφές στερεάς φάσης σε καμιά από τις συγκεντρώσεις θορίου, υποδεικνύοντας ότι το όριο διαλυτότητας της στερεάς φάσης δεν έχει ξεπεραστεί. Επίσης, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο μαγνητίτη φαίνεται να αποδυναμώνονται με αύξηση της συγκέντρωσης, και αυτό να οφείλεται πιθανόν σε μερική αναδιάλυση των οξειδίων του σιδήρου στην περιοχή pH 3.

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις FTIR-KBr έτσι ώστε να ταυτοποιηθούν οι επιφανειακές ομάδες του προσροφητή και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.3.1.4.

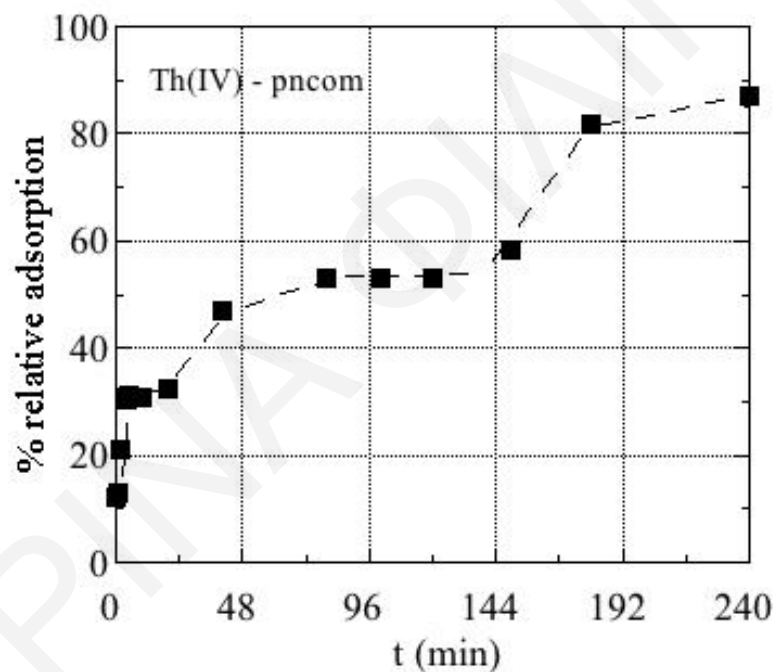


**Σχήμα 4.2.3.1.4:** Φάσματα FTIR μαγνητικά απανθρακωμένου – οξειδωμένου στερεού (pncom), με διάμετρο σωματιδίων  $100 < d < 200 \mu\text{m}$ , μετά την προσρόφηση θορίου σε διάφορες συγκεντρώσεις σε pH 3.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.2.1.4, στο φάσμα FTIR εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στους 3440, 1712, 1590, 1346, 1238 και  $620 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H και C=O, στις δονήσεις κάμψης των O-H και C-O ( $1238 \text{ cm}^{-1}$ ) και κάμψης των C-H ομάδων, αντίστοιχα, όπως παρόμοια και στο αντίστοιχο φάσμα FTIR του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος (pncο), Σχήμα 4.2.2.1.3. Επιπλέον, και σε αυτήν την περίπτωση με αύξηση της συγκέντρωσης του θορίου η αναλογία των κορυφών στους 1712 και  $1600 \text{ cm}^{-1}$  αλλάζει, υποδεικνύοντας και εδώ την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ Th(IV) και καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια και το σχηματισμό συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας (Εξίσωση 4.2.2.1.1).

## 4.2.3.2 Μελέτη επίδρασης χρόνου επαφής

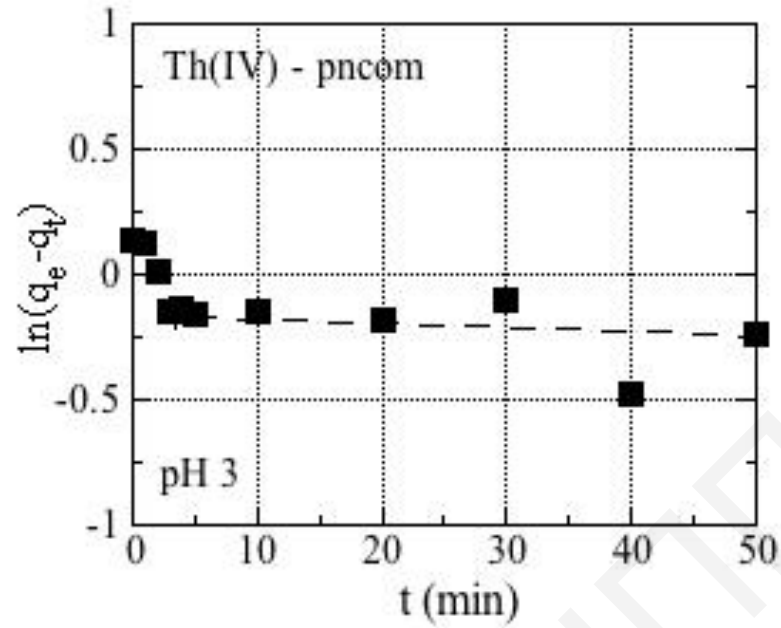
Για τον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου επαφής του τετρασθενούς θορίου με τον προσροφητή (**pncom**) πραγματοποιήθηκαν κινητικές μελέτες σε χρόνο μιας ημέρας (1440 min) με  $[\text{Th(IV)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , σε pH 3. Τα πειραματικά δεδομένα της σχετικής προσρόφησης (%) θορίου σε συνάρτηση με τον χρόνο ( $t$ , min) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.3.2.1, ενώ οι κινητικές μελέτες με την προσομοίωση των μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξεως παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.3.2.2 και 4.2.3.2.3. Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα για τις κινητικές σταθερές συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.3.2.1 και τα πρωτογενή δεδομένα στον Πίνακα 8.3.26 του Παραρτήματος.



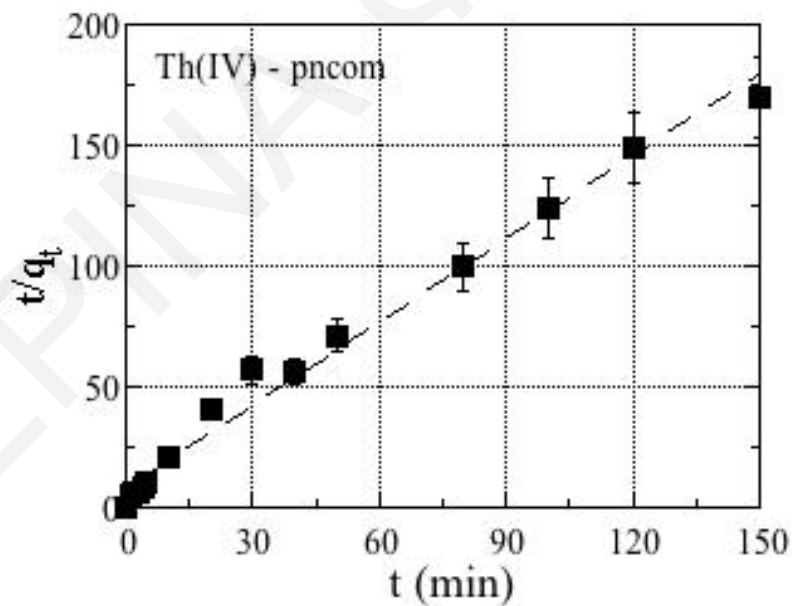
Σχήμα 4.2.3.2.1: Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση θορίου σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH 3.

Από το Σχήμα 4.2.3.2.2 παρατηρείται ότι η σχετική προσρόφηση του τετρασθενούς θορίου στο μαγνητικό οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (**pncom**) αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου φτάνοντας σε ισορροπία σε ποσοστό 87% ( $t = 240 \text{ min}$ ). Επιπλέον, σύμφωνα με τις κινητικές προσομοιώσεις βάσει του μοντέλου ψευδοπρώτης (Σχήμα 4.2.3.2.2) και του μοντέλου ψευδο-δευτέρας τάξης (Σχήμα 4.2.3.2.3) φαίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται καλύτερα με το δεύτερο μοντέλο με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0.985$ .





*Σχήμα 4.2.3.2.2:* Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, σε pH 3.



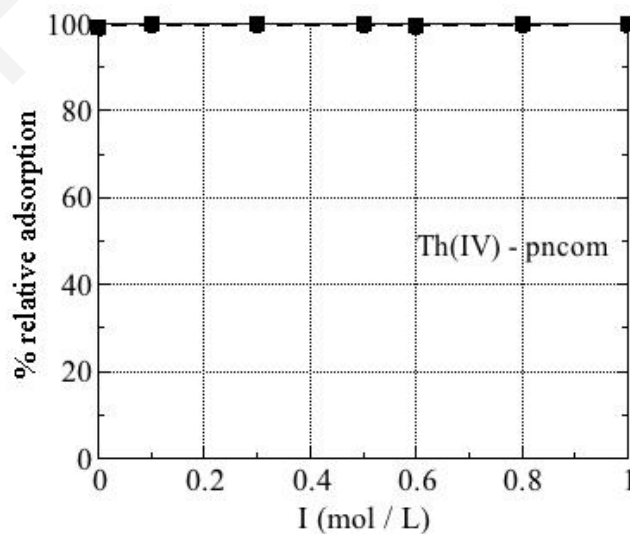
*Σχήμα 4.2.3.2.3:* Κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, σε pH 3.

*Πίνακα 4.2.3.2.1:* Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες σε pH 3.

Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal1}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$R^2$
<b>Pncom</b>	308.6	273.8	0.082	0.0013	0.868/0.530
Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-δευτέρας τάξη κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal2}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )		$R^2$
<b>Pncom</b>	308.6	202.5	0.0049		0.985

#### 4.2.3.3 Μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος

Για τον προσδιορισμό του μηχανισμού προσρόφησης τετρασθενούς θορίου στις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες πραγματοποιήθηκε η μελέτη της ιοντικής με μεταβολή της συγκέντρωσης του  $NaClO_4$  στο διάλυμα ( $I = 0 - 1.0 M$ ,  $[Th(IV)] = 5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $V = 30 mL$ ,  $m_{προσρ.} = 0.01 g$ ,  $pH = 3$ ). Τα αποτελέσματα από αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.3.3.1 και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.27 του Παραρτήματος.

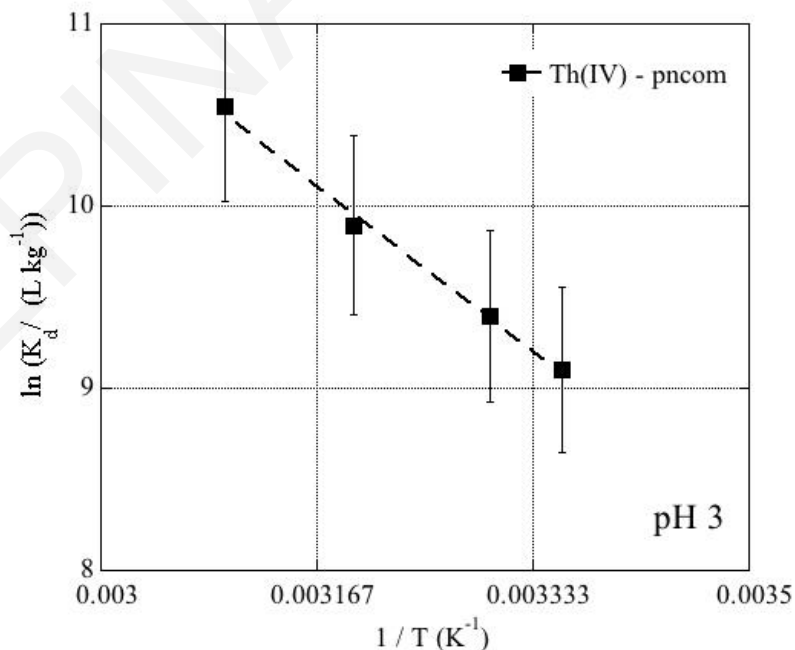


*Σχήμα 4.2.3.3.1:* Μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες σε pH 3.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.2.3.3.1) φαίνεται καθαρά ότι με την μεταβολή της ιοντικής ισχύος η σχετική προσρόφηση Th(IV) σε **pncom** δεν επηρεάζεται, υποδεικνύοντας και πάλι τον σχηματισμό εσωτερικής σφαίρας, όπως αποδείχτηκε και από τις μετρήσεις FTIR-KBr στο Υποκεφάλαιο 4.2.2.1, (Σχήμα 4.2.2.1.4). Επιπλέον, το στερεό φαίνεται να δείχνει πολύ καλή αποδοτικότητα ακόμη και σε  $I = 0$  M φτάνοντας σε 100% σχετική προσρόφηση (%rel.ads.)

#### 4.2.3.4 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας

Για να προσδιοριστούν οι τιμές των τριών θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση τετρασθενούς θορίου σε **pncom**, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία του συστήματος ( $T = 298 - 323$  K). Τα πειραματικά αποτελέσματα του  $\ln(K_d)$  σε συνάρτηση με το αντιστρόφως ανάλογο της θερμοκρασίας ( $1/T$ ) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.3.4.1, ενώ οι τιμές των προσδιορισμένων θερμοδυναμικών παραμέτρων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.3.4.1. Τα πρωτογενή δεδομένα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3.28 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.2.3.4.1: Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (**pncom**) πευκοβελόνες, σε pH 3.

Από το Σχήμα 4.2.3.4.1, παρατηρείται ότι η προσρόφηση του Th(IV) αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (μείωση της τιμής  $1/T$ ), υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση είναι και σε αυτή την περίπτωση ενδόθερμη διαδικασία, με βάση την ενθαλπία. Αυτό υποδεικνύεται και από την θετική τιμή της μεταβολής ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ = 45.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Επίσης, με τον προσδιορισμό και των υπολοίπων θερμοδυναμικών παραμέτρων του Πίνακα 4.2.3.4.1, υποδεικνύεται ότι η προσρόφηση του εν λόγω μετάλλου στο υπόστρωμα αποτελεί μια αυθόρμητη διαδικασία (αρνητικές τιμές  $\Delta G^\circ$ ), με την εντροπία ( $\Delta S^\circ = 228.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση του θορίου στις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncο**).

**Πίνακας 4.2.3.4.1:** Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων στην επιφάνεια του θορίου σε μαγνητικά απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3.

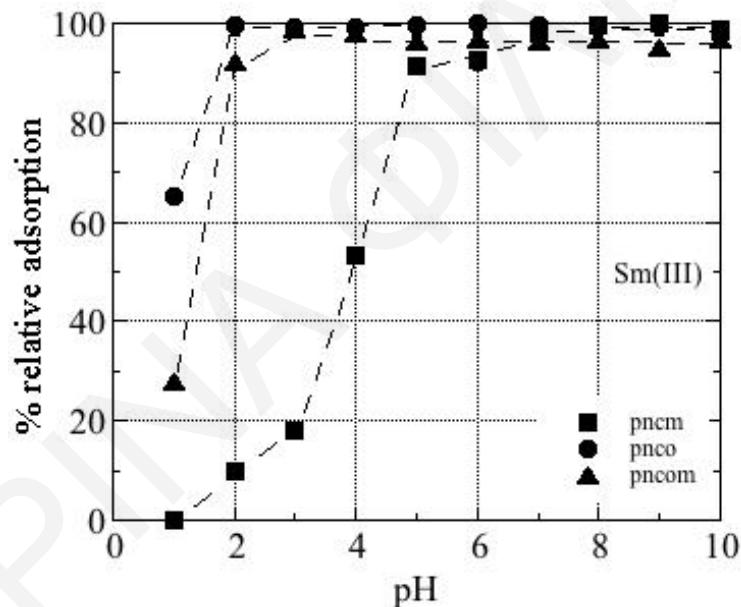
Μεταλλοϊόν	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G$ (kJ/mol)			
			298 K	303 K	313 K	323 K
<b>pncom</b>	45.6	228.6	-22.5	-23.6	-25.9	-28.2

#### 4.2.4 Προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες και μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η προσρόφηση του τρισθενούς σαμαρίου, Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (**pncο**) και μαγνητικά τροποποιημένες (**pncm** και **pncom**) πευκοβελόνες, όπου μελετήθηκαν οι διάφοροι παράμετροι (pH,  $[\text{Sm(III)}]_0$ , χρόνος επαφής, ιοντική ισχύς, θερμοκρασία και μάζα προσροφητή). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε pH 3 και 6 (εκτός στη μελέτη επίδρασης του pH), με σταθερή συγκέντρωση  $[\text{Sm(III)}] = 5\cdot 10^{-5} \text{ M}$  (εκτός στη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης). Επίσης, τα στερεά χαρακτηρίστηκαν μετά την προσρόφηση Sm(III) με περίθλαση ακτίνων – X (XRD) και υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR-KBr).

## 4.2.4.1 Μελέτη επίδρασης του pH

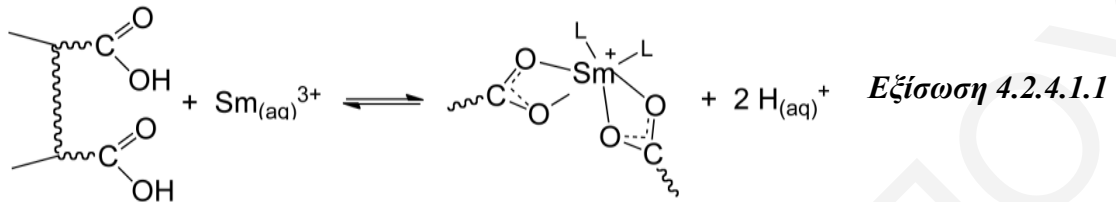
Πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε είναι η επίδραση του pH στην προσρόφηση του τρισθενούς σμαρίου, Sm(III) σε απανθρακωμένες - οξειδωμένες (**pnco**) και μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες (**pncm** και **pncom**), μεταβάλλοντας την τιμή pH του διαλύματος σε εύρος 1 - 10 ( $V = 30 \text{ mL}$ ,  $[\text{Sm(III)}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $m = 0.01 \text{ g}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ). Στη συνέχεια θα συζητηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης αυτής, σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.4.1.1, στο οποίο παρουσιάζεται η (%) σχετική προσρόφηση Sm(III) σε συνάρτηση του pH. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.2.29 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.2.4.1.1: Επίδραση του pH στην προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (pnco), μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (pncm) και μαγνητικά οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (pncom) από πευκοβελόνες.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.2.4.1.1), φαίνεται καθαρά ότι η σχετική προσρόφηση Sm(III) στα δύο οξειδωμένα στερεά (**pnco** και **pncom**) αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της τιμής pH ακόμη και σε  $\text{pH} = 2$  φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή  $> 90\%$ . Συγκεκριμένα, η προσρόφηση αυξάνεται λόγω της ποσοτικής αποπρωτονίωσης των καρβοξυλικών ομάδων και των υδρόξο-ομάδων του μαγνητίτη για το **pncom**, στην επιφάνεια του στερεού και έτσι ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας,

αφού τα κυρίαρχα είδη σε  $\text{pH} < 8$  είναι θετικά φορτισμένα ( $\text{Sm}^{3+}$ ) (Σχήμα 2.1.1.9). Μια πιθανή αντίδραση μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων καρβοξυλομάδων του στερεού και των κατιόντων σαμαρίου παρουσιάζεται στην Εξίσωση 4.2.4.1.1 (Liatsou et al., 2017).



Αξίζει να σημειωθεί ότι τα εν λόγω στερεά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ακόμη για την αποκατάσταση όξινων επιρρυπασμένων υδάτων ( $\text{pH} > 2$ ).

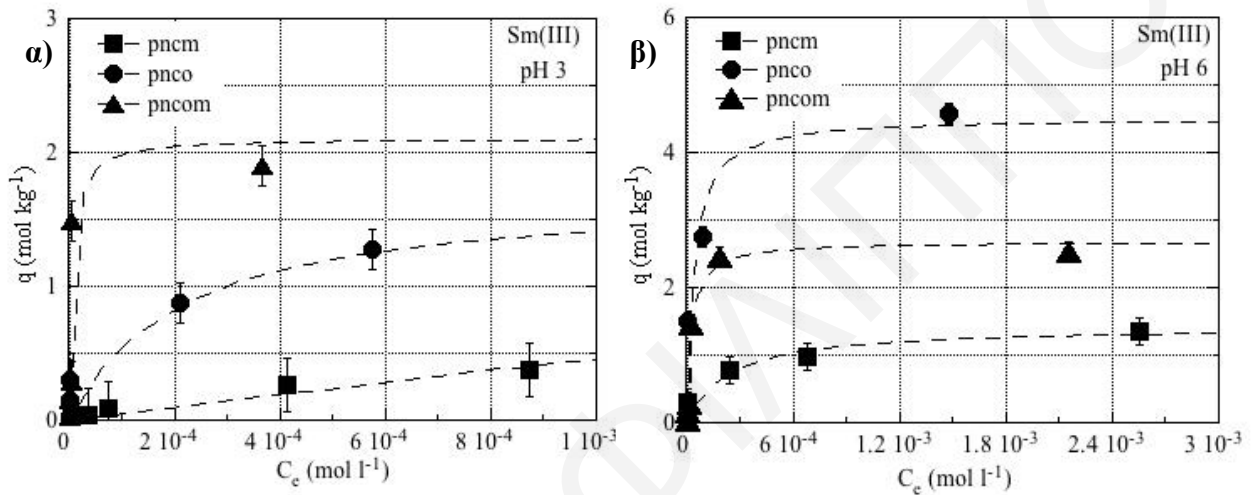
Όσον αφορά το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncm**), φαίνεται ότι η σχετική προσρόφηση αυξάνεται αργά και σταδιακά μέχρι το  $\text{pH} 3$  με την αποπρωτονίωση της επιφάνειας, φτάνοντας σε  $\sim 20\%$ . Στη συνέχεια, σε  $\text{pH} > 3$  αυξάνεται απότομα φτάνοντας σε μέγιστη τιμή  $\sim 100\%$  σε  $\text{pH} > 7$ . Η απότομη αυτή αύξηση οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε και στα πειράματα προσρόφησης ουρανίου (Υποκεφάλαιο 4.2.1.1), στην τιμή του μηδενικού φορτίου (Point zero of charge, pzc) του μαγνητίτη που ισούται με 3.8 και επομένως η απότομη αύξηση της σχετικής προσρόφησης γίνεται μετά από την αντίστοιχη αυτή τιμή  $\text{pH}$ .

Ως εκ τούτου, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η βέλτιστη τιμή  $\text{pH}$  κυμαίνεται από 2 – 3 (**pnco** και **pncom**), ενώ για τομαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncm**) 6.5 – 7. Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, φαίνεται ότι είναι πολύ λίγες οι μελέτες που ασχολούνται με την προσρόφηση σαμαρίου σε αντίστοιχα προσροφητικά και μεταξύ αυτών οι τιμές  $\text{pH}$  κυμαίνονται από 3 – 6.5 (Liatsou et al., 2017; Hadjittofi et al., 2016).

#### 4.2.4.2 Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης

Άλλη παράμετρος που έχει μελετηθεί είναι η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση  $\text{Sm}(\text{III})$  σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (**pnco**), μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncom**) και μαγνητικό οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (**pncom**) από πευκοβελόνες. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης  $[\text{Sm}(\text{III})] = 1 \cdot 10^{-5}$

–  $9 \cdot 10^{-3}$  M, και με προσωμοίωση των πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμο Langmuir (Εξίσωση 2.1.2.3) για την εύρεση της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των υλικών ( $q_{\max}$ ). Στο Σχήμα 4.2.4.2.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά, ενώ στον Πίνακα 4.2.4.2.1 συνοψίζονται οι μέγιστες τιμές προσροφητικής ικανότητας των στερεών σε pH 3 και 6. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.30 και 8.3.31 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.2.4.2.1: Ισόθερμοι Langmuir για την προσρόφηση Sm(III) σε οξειδωμένο (pnco) και μαγνητικά τροποποιημένο (pncm και pncom) βιοεξανθράκωμα σε pH **α)** 3 και **β)** 6.

Γενικά, από τα Σχήματα 4.2.4.2.1, παρατηρείται ότι η προσροφητική ικανότητα των τριών στερεών αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης σε pH 3 και 6, φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή προσροφητικής ικανότητας,  $q_{\max}$  μέχρις ότου να επέλθει το σύστημα σε κορεσμό (Πίνακας 4.2.4.2.1). Συγκεκριμένα, με βάση τις αντίστοιχες ισοθέριμους προσρόφησης σε pH 3 φαίνεται ότι την μέγιστη προσροφητική ικανότητα την κατέχουν οι μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**) με μια αντίστοιχη μέγιστη τιμή  $q_{\max} = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $285.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), ακολουθούμενες από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες και τέλος τις μαγνητικά απανθρακωμένες πευκοβελόνες. Από την άλλη, σε pH 6 φαίνεται να κυριαρχεί το οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα με  $q_{\max} = 4.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $691.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Οι υψηλές αυτές τιμές αποδίδονται στη μορφολογία (μικροκανάλια) των υπό μελέτη στερεών και στη μεγάλη εξωτερική τους επιφάνεια ενισχυμένη με τις χαρακτηριστικές ομάδες (-COOH) και νανοσωματίδια (-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), οι οποίες έχουν υψηλή συγγένεια με το Sm(III). Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης του

μεταλλοϊόντος μετά από την περιοχή του κορεσμού, έχει ως αποτέλεσμα τον επιφανειακό πολυμερισμό ή την επιφανειακή καταβύθιση.

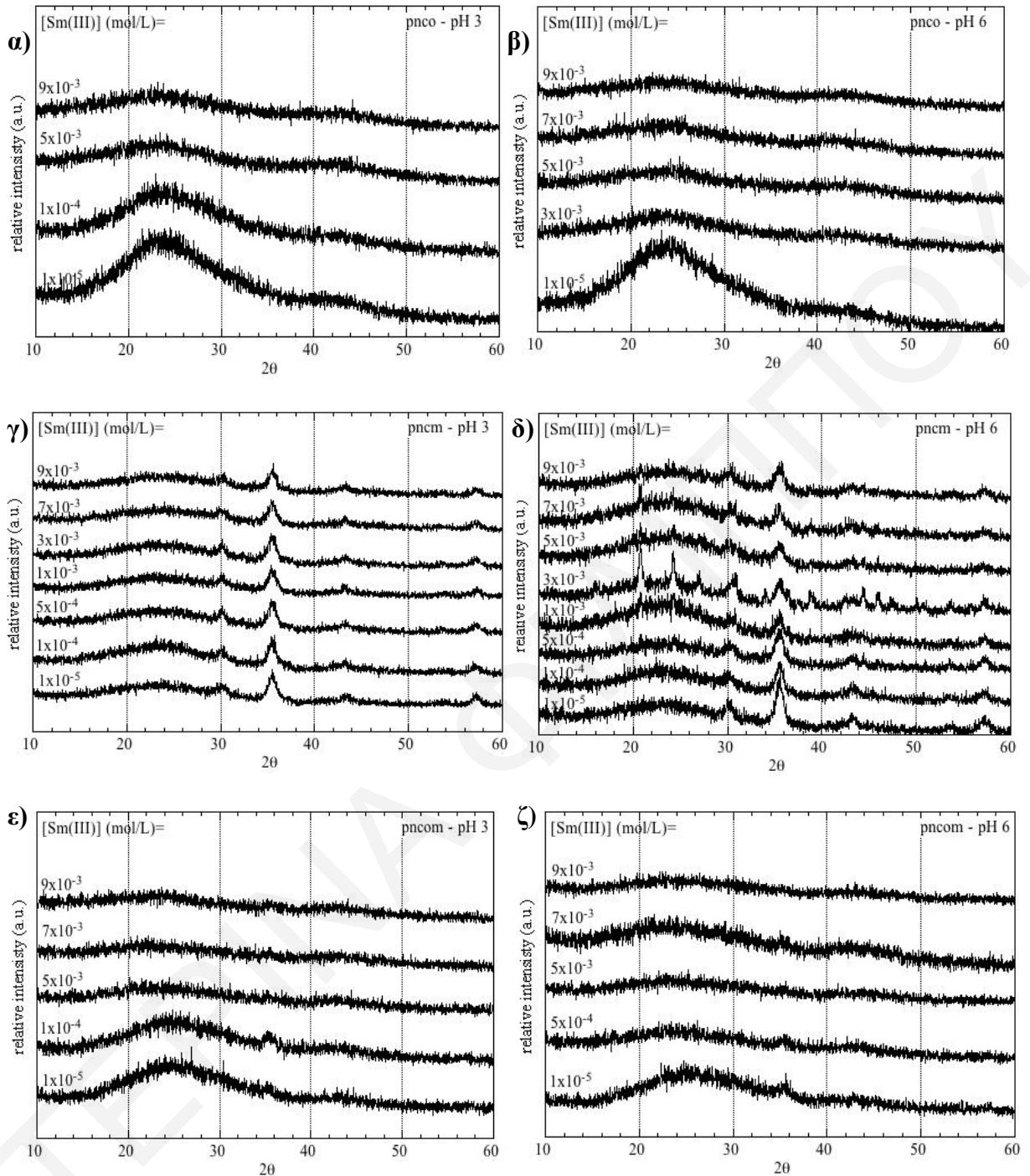
Σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία του Πίνακα 2.1.1.1, όσον αφορά τις τιμές  $q_{\max}$  των μαγνητικών υλικών φαίνεται να κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αντίστοιχα συστήματα (Liatsou et al., 2017; Hadjittofi et al., 2016; Gok, 2014). Ωστόσο, η τιμή  $q_{\max}$  του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος είναι αρκετά υψηλή και ξεπερνά τα αντίστοιχα δεδομένα καθιστώντας και το καλύτερο προσροφητικό από πευκοβελόνες για την απομάκρυνση του τρισθενούς σαμαρίου από υδατικά συστήματα σε pH 6.

**Πίνακας 4.2.4.2.1:** Τιμές  $q_{\max}$  υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 και 6 για τα pncm και pncom.

pH	pnco		pncm		pncom	
	3	6	3	6	3	6
$q_{\max}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	1.3	4.6	0.4	1.0	1.9	2.4
$q_{\max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	195.5	691.7	60.1	150.4	285.7	360.9
R <sup>2</sup>	0.995	0.991	0.972	0.989	0.989	0.992

Στη συνέχεια για να επιβεβαιωθεί τι πραγματικά συμβαίνει ποιοτικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Sm(III) (επιφανειακός πολυμερισμός ή καταβύθιση ιζήματος) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XRD στα αντίστοιχα δείγματα στερεών σε pH 3 και 6. Τα περιθλασογράμματα XRD για τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες και μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.4.2.2 α,β & γ,δ & ε,ζ, αντίστοιχα.





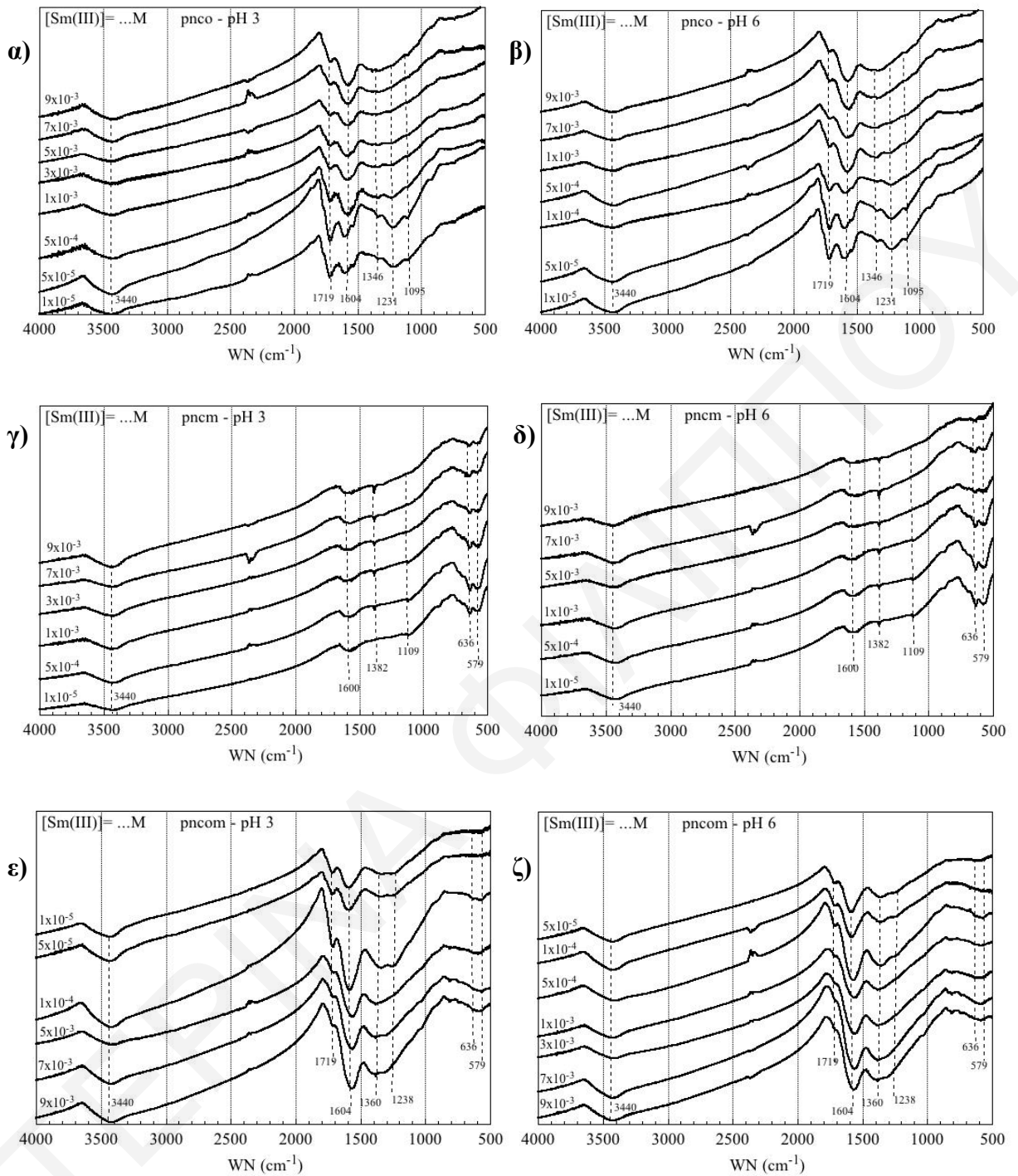
**Σχήμα 4.2.4.2.2:** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Sm(III) σε *α,β*) απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), *γ,δ*) μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και *ε,ζ*) μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

Από τα περιθλασσογράμματα (Σχήματα 4.2.4.2.2 *α,β* & *ε,ζ*) υποδεικνύεται ότι στα δύο οξειδωμένα στερεά (pncο και pncοm) δεν πραγματοποιείται σχηματισμός στερεάς φάσης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις  $[Sm(III)] > 1 \cdot 10^{-5}$  M στις δύο περιοχές pH 3 και 6. Από την άλλη, στα περιθλασσογράμματα που αντιστοιχούν στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα

(Σχήματα 4.2.4.2.2 ε,ζ) παρατηρούνται διαφορές σε pH 3 και 6. Συγκεκριμένα, σε pH 6 φαίνονται καθαρά οι οξείες κορυφές που σχηματίζονται πάνω στην ευρεία κορυφή του βιοεξανθρακώματος σε  $[\text{Sm}(\text{III})] > 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , ενώ σε pH 3 μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν με τα οξείδια του σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Το γεγονός αυτό, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Xie et al., 2009), υποδεικνύει το σχηματισμό του υδρόξο-ανθρακικού συμπλόκου του σαμαρίου,  $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$  που καθιζάνει σαν ίζημα πάνω στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αποδυνάμωση των κορυφών που αντιστοιχούν στον μαγνητίτη στο **pncom**, σε σύγκριση με το **pnem** οφείλεται απλά στο ότι δεν σχηματίστηκαν μεγάλα σωματίδια μαγνητίτη στα εν λόγω δείγματα στερεών κατά την παρασκευή και δεν επηρεάζει την αναγνώριση στερεάς φάσης στις μετρήσεις XRD.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις FTR-KBr στα ίδια στερεά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν πιο πάνω, για να ταυτοποιηθούν οι σχηματιζόμενες ομάδες πάνω στην επιφάνεια των βιοανθράκων σε pH 3 και 6. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.4.2.3 α,β & γ,δ & ε,ζ.

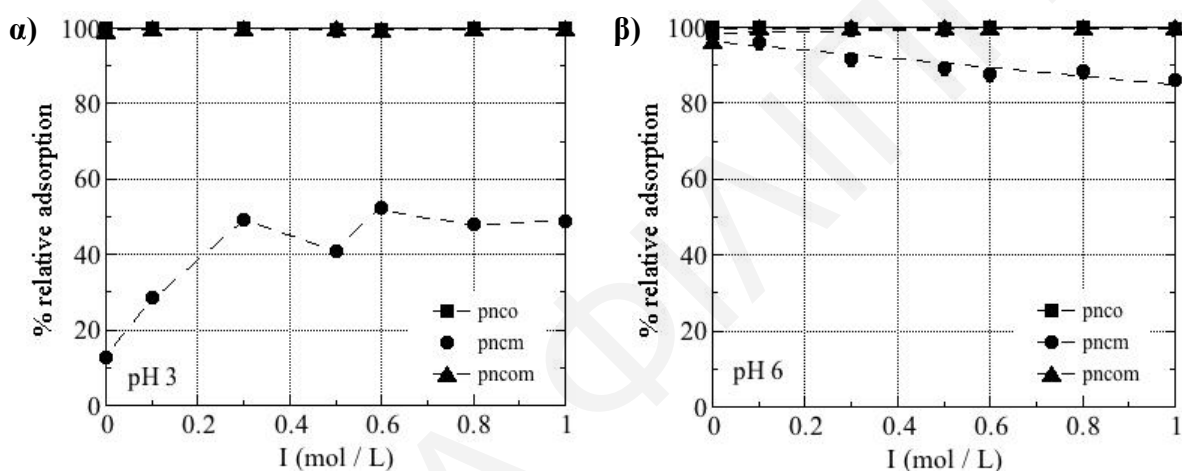
Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν σημαντικές αλλαγές στα φάσματα FTIR που αντιστοιχούν στα δύο οξειδωμένα υλικά (**pnco** και **pncom**) (Σχήμα 4.2.4.2.3 α,β & ε,ζ) με την αύξηση της συγκέντρωσης  $\text{Sm}(\text{III})$  σε σύγκριση με αυτά πριν την προσρόφηση (Σχήμα 4.1.2.2). Συγκεκριμένα παρατηρείται μείωση της αναλογίας των κορυφών στην περιοχή των καρβονυλίων ( $1719 \text{ cm}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας ανάμεσα στα κατιόντα σαμαρίου ( $\text{Sm}^{3+}$ ) και τις καρβοξυλικές ομάδες. Επιπλέον, στην περιοχή των δονήσεων τάσης του δεσμού Fe–O στα δύο μαγνητικά στερεά (**pncom** και **pnem**) εμφανίζονται εντονότερες οι κορυφές στους  $636$  και  $579 \text{ cm}^{-1}$  που φανερώνουν την αλληλεπίδραση των κατιόντων σαμαρίου με τις υδρόξο-ομάδες του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).



**Σχήμα 4.2.4.2.3:** Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Sm(III) σε **α,β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), **γ,δ)** μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και **ε,ζ)** μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncοm) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

## 4.2.4.3 Μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος

Για την επιβεβαίωση του μηχανισμού της προσρόφησης Sm(III) στα τρία καλύτερα υπό μελέτη στερεά (**pnco**, **pncm** και **pncom**) πραγματοποιήθηκαν πειράματα τύπου batch για μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος με μεταβολή της συγκέντρωσης του NaClO<sub>4</sub> στο διάλυμα ( $I = 0.0 - 1.0$  M). Τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν σε pH 3 και 6, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.4.3.1 α,β και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.32 του Παραρτήματος.



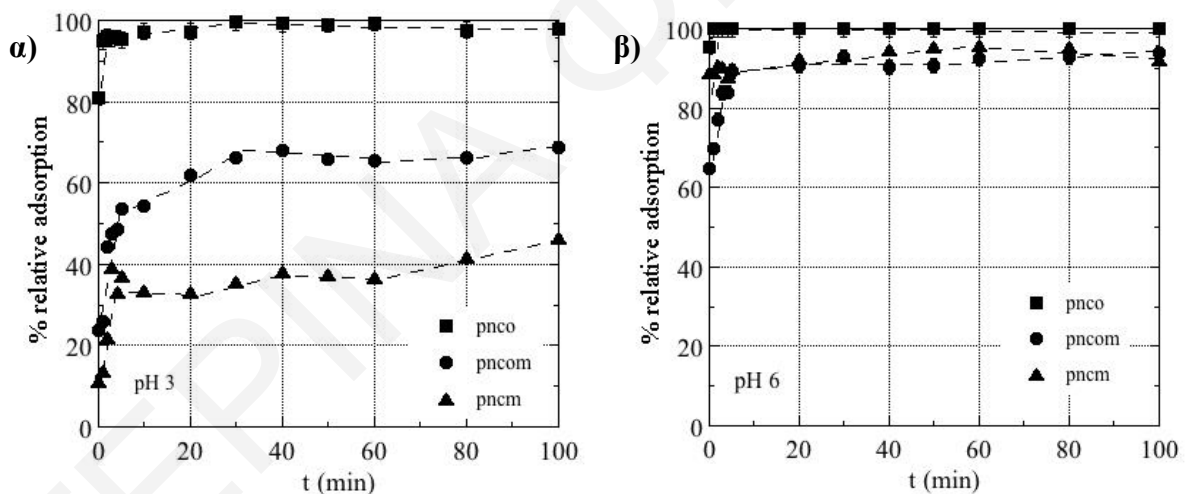
**Σχήμα 4.2.4.3.1:** Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH *α)* 3 και *β)* 6.

Όσον αφορά τα δύο οξειδωμένα στερεά πριν και μετά τη μαγνήτιση και στις δύο περιοχές pH, είναι φανερό ότι η σχετική προσρόφηση Sm(III) δεν επηρεάζεται με την αύξηση της αλατότητας, παραμένοντας ίση με 98 – 100% (Σχήμα 4.2.4.3.1α,β). Από την άλλη στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncm**) παρατηρείται να υφίστανται διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης σε pH 3 και 6. Ειδικότερα, σε pH 3 με την αύξηση της αλατότητας φαίνεται να αυξάνεται η σχετική προσρόφηση, γεγονός που οφείλεται σε μη ειδικές κατιοντικές π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ του σαμαρίου και του π-συστήματος του γραφίτη. Άλλος λόγος είναι ότι εξαιτίας της τιμής του σημείου μηδενικού φορτίου του μαγνητίτη ( $pzc = 3.8$ ) σε αυτό το pH οι υδροξο-ομάδες έχουν πρωτονιωθεί και δεν ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας. Σε pH 6, μέσα στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος

(~10%), αντίθετα η αύξηση της αλατότητας επηρεάζει ελάχιστα την σχετική προσρόφηση Sm(III) με κάποιες διακυμάνσεις, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας.

#### 4.2.4.4 Μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής

Για την εύρεση της τιμής του βέλτιστου χρόνου επαφής της προσρόφηση Sm(III) στα υπό μελέτη προσροφητικά (**pnco**, **pncom** και **pncm**) πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε pH 3 και 6. Τα αποτελέσματα της (%) σχετικής προσρόφησης σε συνάρτηση του χρόνου ( $t$ , min) παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.4.4.1α,β, ενώ τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης στα Σχήματα 4.2.4.4.2α,β και 4.2.4.4.3α,β. Οι κινητικές σταθερές  $k_{ads}$  και τα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.4.4.1 και Πίνακα 8.3.33, 8.3.34 και 8.3.35 του Παραρτήματος, αντίστοιχα.

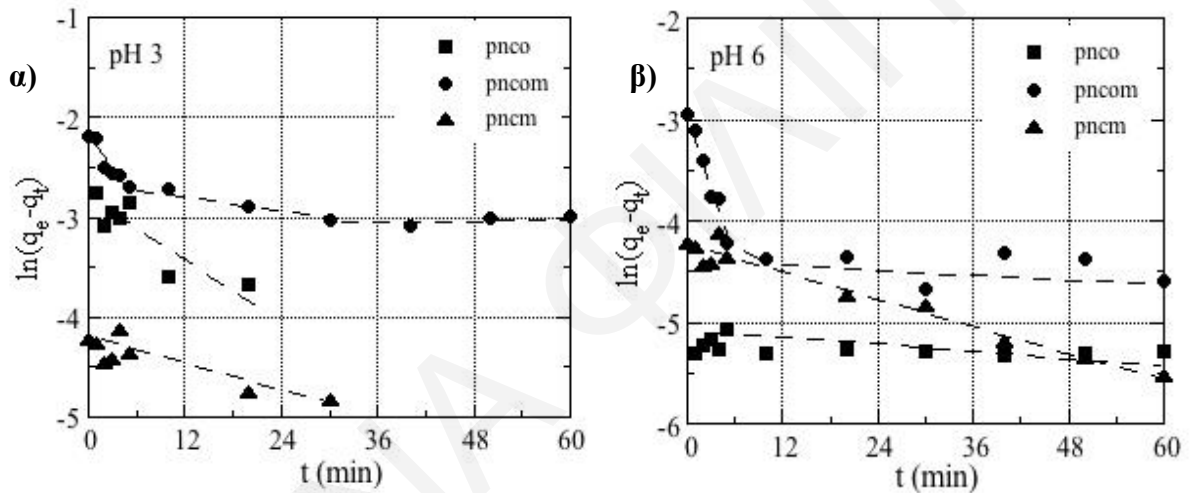


**Σχήμα 4.2.4.4.1:** Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση σαμαρίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες, μαγνητικά απανθρακωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH **α)** 3 και **β)** 6.

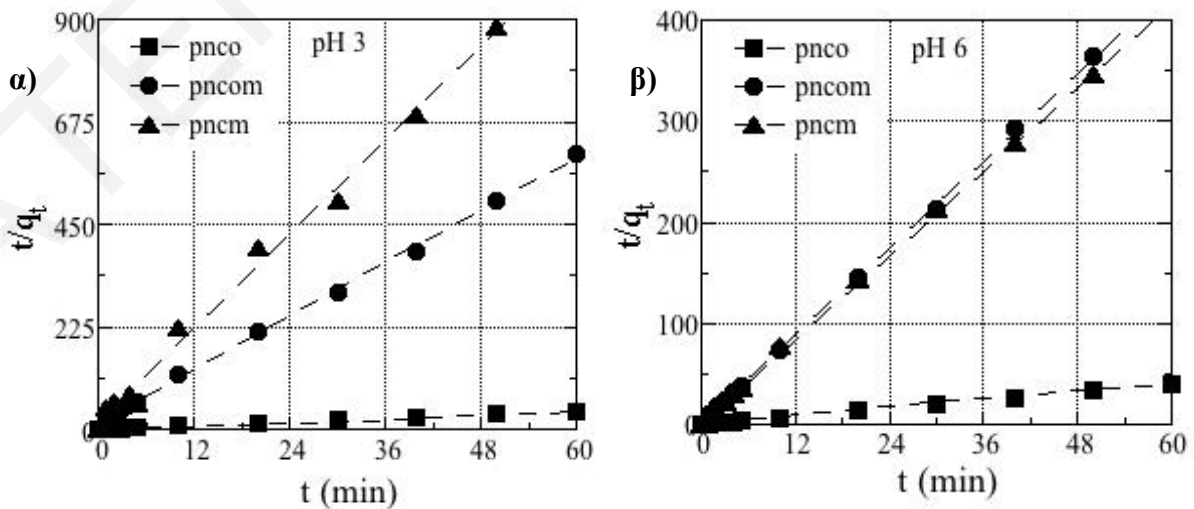
Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται καθαρά ότι η γρηγορότερη διαδικασία προσρόφησης Sm(III) στις δύο περιοχές pH συμβαίνει στο οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα, αφού από τα 1–3 min η % σχετική προσρόφηση φτάνει σε ποσοστό > 97%. Στην συνέχεια ακολουθούν ο μαγνητικά οξειδωμένο και μαγνητικό βιοεξανθράκωμα όπου στα αντίστοιχα λεπτά προσροφάται 55 – 38% σε pH 3, αντίστοιχα. Από την άλλη σε pH 6, η προσρόφηση

στα εν λόγω υλικά πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα, φτάνοντας στον ίδιο περίπου χρόνο σε ποσοστό > 95%. Ως εκ τούτου η διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης τρισθενούς σαμαρίου επιλέχθηκε να πραγματοποιείται σε διάρκεια μιας μέρας (1440 min).

Τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν στη συνέχεια με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης (μοντέλο Lagergren) και ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική (Σχήμα 4.2.4.4.2 & 4.2.4.4.3). Σύμφωνα με τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης ( $R^2$ ) που συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.4.4.1, αλλά και από τις αντίστοιχες τιμές  $q_e$  υποδεικνύεται ότι και στα τρία προσροφητικά η διαδικασία της προσρόφησης ταιριάζει πολύ καλύτερα με το μοντέλο της ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητικής με  $R^2 > 0.996$ .



Σχήμα 4.2.4.4.2: Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική για την προσρόφηση Sm(III) στις rncso, rncm και rncom, σε pH *α)* 3 και *β)* 6.



Σχήμα 4.2.4.4.3: Μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική για την προσρόφηση Sm(III) στις rncso, rncm και rncom, σε pH *α)* 3 και *β)* 6.

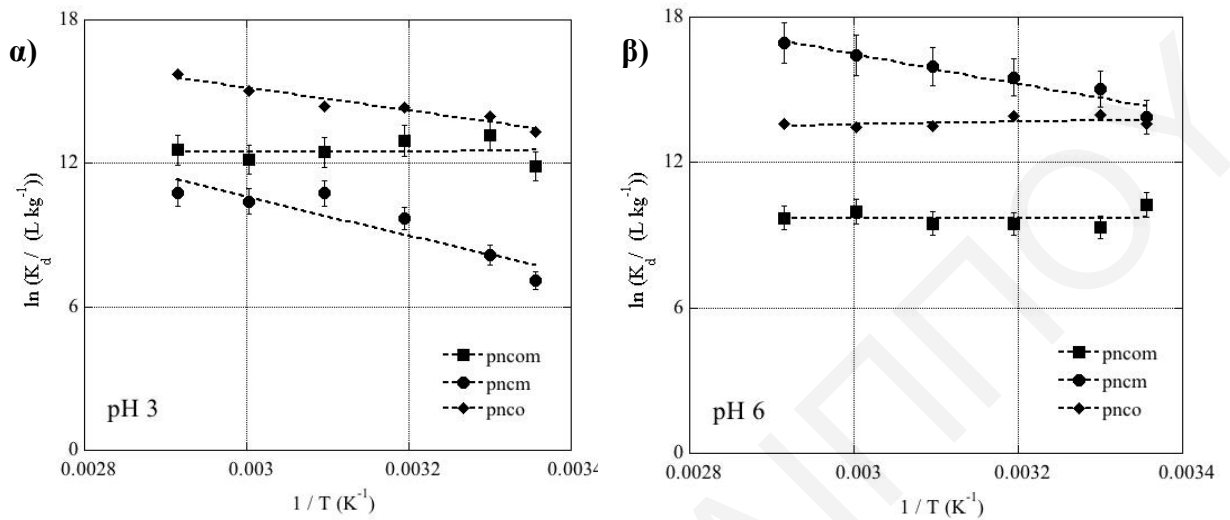
**Πίνακας 4.2.4.4.1:** Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν για τον σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε pH 3 και 6.

Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal1}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$R^2$
Προσροφητής	<b>pH 3</b>				
pncο	227.0	18.9	0.008	-	0.377
pncm	10.2	2.7	0.020	-	0.779
pncom	22.4	16.8	0.110	0.005	0.871 / 0.436
	<b>pH 6</b>				
pncο	228.5	1.1	0.002	-	0.245
pncm	22.4	2.7	0.019	-	0.569
pncom	22.6	8.1	0.246	0.002	0.960 / 0.183
	<b>Ψευδο-δευτέρας τάξη κινητική</b>				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal2}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )		$R^2$
	<b>pH 3</b>				
pncο	227.0	226.8	0.004		0.999
pncm	10.2	8.7	0.110		0.996
pncom	22.4	15.4	0.065		0.999
	<b>pH 6</b>				
pncο	228.5	227.8	0.004		1.000
pncm	22.4	21.8	0.046		0.999
pncom	22.6	20.9	0.048		0.999

#### 4.2.4.5 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας

Για την εκτίμηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) μελετήθηκε η παράμετρος της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Sm(III) ( $V = 30$  mL,  $[Sm(III)] = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $m_{προ} = 0.01$  g, σε pH 3 και 6) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (pncο) και μαγνητικά τροποποιημένους βιοάνθρακες (pncm και pncom) από πευκοβελόνες. Τα

αποτελέσματα από τη μελέτη αυτή παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.4.5.1α,β και τα πρωτογενή δεδομένα βρίσκονται στον Πίνακα 8.3.36 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.4.5.1:** Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (rncm), μαγνητικά απανθρακωμένες (rncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (rncm) πευκοβελόνες, σε pH **α)** 3 και **β)** 6.

Από τα Σχήματα 4.2.4.5.1α,β, και με τη βοήθεια των εξισώσεων Van't Hoff (Πίνακας 8.2.2, Παράρτημα) υπολογίστηκαν οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων (Πίνακας 4.2.4.5.1) Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η προσρόφηση Sm(III) ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας στα διαφορετικά είδη προσροφητών σε pH 3 και 6, εκτός στο μαγνητικό οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα που παραμένει σταθερή. Συγκεκριμένα, με τις τιμές μεταβολών της ενθαλπίας και τις εντροπίας και των τριών προσροφητών υποδεικνύεται ότι η προσρόφηση είναι μια ενδοενθαλπιακή διαδικασία (θετικές τιμές ενθαλπίας), στην οποία κύρια κινητήρια δύναμη της αντίδρασης είναι η εντροπία. Τέλος, οι αρνητικές τιμές της μεταβολής ενέργειας Gibbs φανερώνουν ότι οι ενεργές επιφανειακές ομάδες των στερεών δεσμεύονται ισχυρά με τα κατιόντα Sm(III), υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία της προσρόφησης γίνεται αυθόρμητα. Τα θερμοδυναμικά δεδομένα φαίνεται να συμφωνούν με τις βιβλιογραφικές τιμές παρόμοιων συστημάτων (Liatsou et al., 2017; Gok, 2014).



*Πίνακας 4.2.4.5.1:* Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) για τον σχηματισμό συμπλόκων σαμαρίου σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

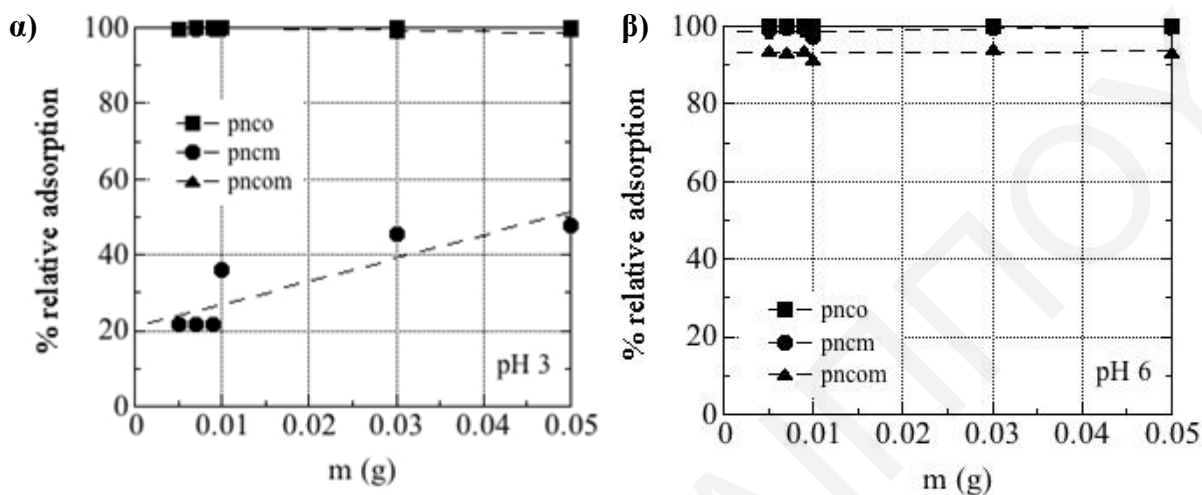
Μεταλλοϊόν	$\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ/mol)					
			298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
<b>pH 3</b>								
<b>pnco</b>	39.5	244.5	-33.4	-34.6	-37.0	-39.5	-41.9	-44.4
<b>pncm</b>	67.3	290.5	-19.3	-20.7	-23.6	-26.5	-29.4	-32.3
<b>pncom</b>	11.7	138.0	-29.4	-30.1	-31.5	-32.9	-34.2	-35.6
<b>pH 6</b>								
<b>pnco</b>	1.2	115.9	-33.4	-33.9	-35.1	-36.3	-37.4	-38.6
<b>pncm</b>	50.9	289.9	-35.5	-37.0	-39.9	-42.8	-45.7	-48.6
<b>pncom</b>	5.9	97.9	-23.3	-23.8	-24.8	-25.8	-26.7	-27.7

#### 4.2.4.6 Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή

Άλλη φυσικοχημική παράμετρος που μελετήθηκε και η οποία μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση Sm(III) στα υπό μελέτη καλύτερα στερεά (**pnco**, **pncm** και **pncom**) είναι η επίδραση της μάζας του προσροφητή. Η εν λόγω μελέτη διεξήχθη με μεταβάλλοντας την ποσότητα της μάζας των προσροφητών από  $m = 0.001 - 0.05$  g, σε pH 3 και 6 ( $V = 30$  mL,  $[Sm(III)] = 5 \cdot 10^{-5}$  M). Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.4.6.1α,β και τα πρωτογενή δεδομένα στον Πίνακα 8.3.37 του Παραρτήματος.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αύξηση της ποσότητας της μάζας των οξειδωμένων βιοανθρακών πριν και μετά από μαγνήτιση (**pnco** και **pncom**) φαίνεται να μην επηρεάζει τη % σχετική προσρόφηση Sm(III), σε pH 3 και 6. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και με το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncm**) σε pH 6, ενώ αντίθετα σε όξινο περιβάλλον φαίνεται ότι η αύξηση της μάζας του εν λόγω προσροφητή επηρεάζει τη % σχετική προσρόφηση Sm(III) αυξάνοντας την μέχρι 49% με  $m_{\text{προσροφ.}} = 0.05$  g. Αυτό προφανώς να

οφείλεται στην αύξηση των διαθέσιμων για προσρόφηση θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή.



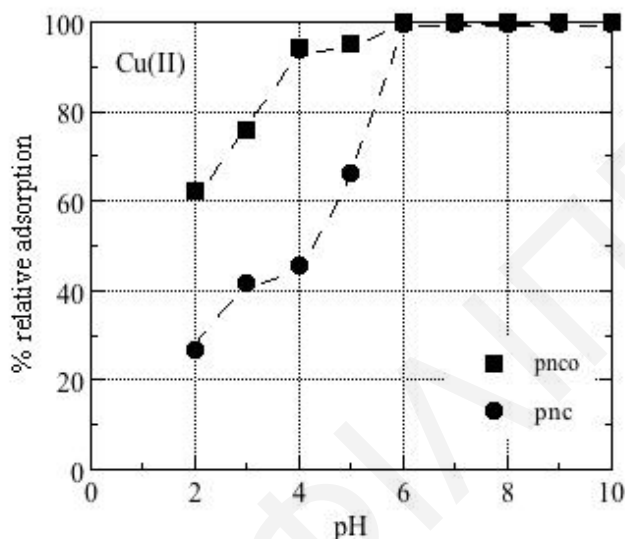
**Σχήμα 4.2.4.6.1:** Επίδραση της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnc0), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH *α)* 3 και *β)* 6.

#### 4.2.5 Προσρόφηση Cu(II) σε βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική οξείδωση

Στο υποκεφάλαιο αυτό, θα αναλυθούν και θα συζητηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα όσον αφορά την προσρόφηση δισθενούς χαλκού σε πευκοβελόνες μετά από απανθράκωση (pnc) και οξείδωση (pnc0). Τα εν λόγω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH 3 και 6 (εκτός από την μελέτη επίδρασης του pH) και σε σταθερή θερμοκρασία,  $T = 298 \text{ K}$  (εκτός από την μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας). Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι διάφοροι φυσικοχημικοί παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος ( $[\text{Cu(II)}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , εκτός στην μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης), δηλαδή το pH, αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος, χρόνος επαφής, θερμοκρασία και μάζα του προσροφητή. Τέλος, τα στερεά χαρακτηρίστηκαν μετά την προσρόφηση Cu(II) με περίθλαση ακτίνων – X (XRD) και υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR-KBr).

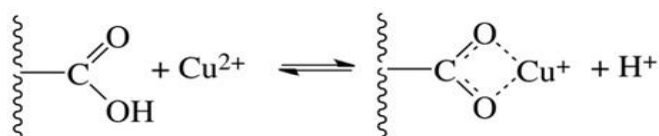
## 4.2.5.1 Μελέτη επίδρασης του pH

Η μελέτη επίδρασης του pH πραγματοποιήθηκε σε εύρος 2 – 10, και τα αποτελέσματα της % σχετικής προσρόφησης σε συνάρτηση με το pH παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.5.1.1, ενώ τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.38 του Παραρτήματος.

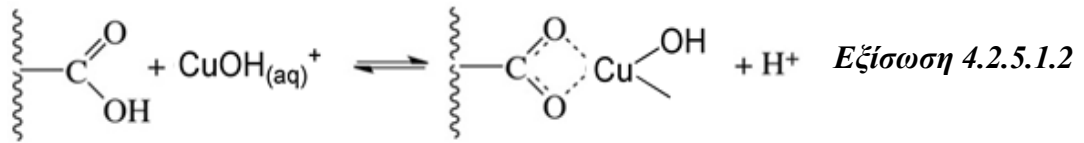


**Σχήμα 4.2.5.1.1:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες ( $[Cu(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $V = 30 mL$ ,  $m_{\text{προσρ.}} = 0.01 g$ ,  $T = 298 K$ ).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι γενικά η % σχετική προσρόφηση Cu(II) αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση του pH, φτάνοντας και στα δύο στερεά σε μέγιστη τιμή ~100% σε pH 6. Επίσης, σε  $pH < 6$ , φαίνεται ότι στο βιοεξανθράκωμα πριν την οξείδωση η σχετική προσρόφηση είναι σχετικά χαμηλή σε σύγκριση με το οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα. Συγκεκριμένα, το οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα φαίνεται να έχει πολύ καλή αποδοτικότητα ακόμη και σε χαμηλά pH (3 – 4), αφού σε αυτή την περιοχή η προσρόφηση φτάνει 75–95%. Γενικά η υψηλή προσρόφηση Cu(II) στις **pnco** μπορεί να αποδοθεί στην αποπρωτονίωση των επιφανειακών καρβοξυλικών ομάδων, η οποία ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των θετικά φορτισμένων ειδών του χαλκού ( $Cu^{2+}$  και  $CuOH^+$ ) και των ανιοντικών επιφανειακών ομάδων του υλικού ( $-COO^-$ ). Ο σχηματισμός των συμπλόκων αυτών παρουσιάζονται στις Εξισώσεις 4.2.5.1.1 και 4.2.5.1.2.

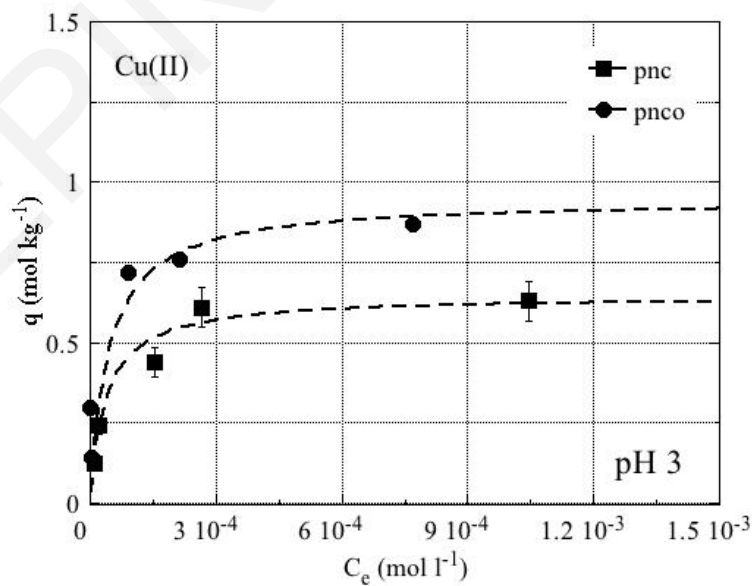


Εξίσωση 4.2.5.1.1



#### 4.2.5.2 Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης

Για τον υπολογισμό της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των βιοανθρακών πριν και μετά την οξείδωση τους πραγματοποιήθηκε η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης με χρήση διαφορετικών  $[\text{Cu(II)}]_0 = 1 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , στις δύο περιοχές pH (3 και 6). Τα πειραματικά δεδομένα που προσωμοιώθηκαν με βάση την ισόθερμο Langmuir (Εξίσωση 2.1.2.3) παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2.5.2.1 και οι τιμές  $q_{\text{max}}$  μόνο σε pH 3 συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.5.2.1 και τα πρωτογενή δεδομένα στον Πίνακα 8.3.39 του Παραρτήματος. Ο προσδιορισμός των πειραματικών δεδομένων για το pH 6 ήταν αδύνατος σε αυτή την περίπτωση, λόγω του ότι με αύξηση της συγκέντρωσης  $[\text{Cu(II)}]$  γινόταν καταβύθιση στερεού πριν φτάσει στη μέγιστη προσροφητική ικανότητα και στα δύο στερεά. Το ίζημα διακρινόταν στο διάλυμα σαν γαλάζιο αιώρημα, που ταυτοποιήθηκε με τις μετρήσεις XRD, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια (Σχήμα 4.2.5.2.2).



Σχήμα 4.2.5.2.1: Ισόθερμοι Langmuir για την προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncO) πευκοβελόνες σε pH 3.

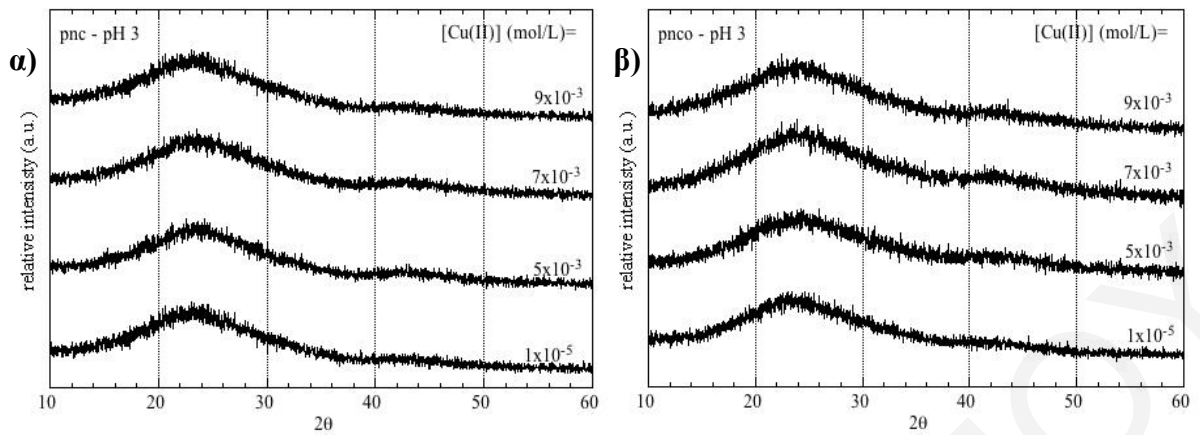
**Πίνακας 4.2.5.2.1:** Τιμές  $q_{\max}$  υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 για τα  $pnc$  και  $pnco$ .

	<b>pnc</b>	<b>pnco</b>
<b><math>q_{\max}</math> (mol·kg<sup>-1</sup>)</b>	0.6	0.9
<b><math>q_{\max}</math> (mg·g<sup>-1</sup>)</b>	40.1	55.2
<b>R<sup>2</sup></b>	0.979	0.924

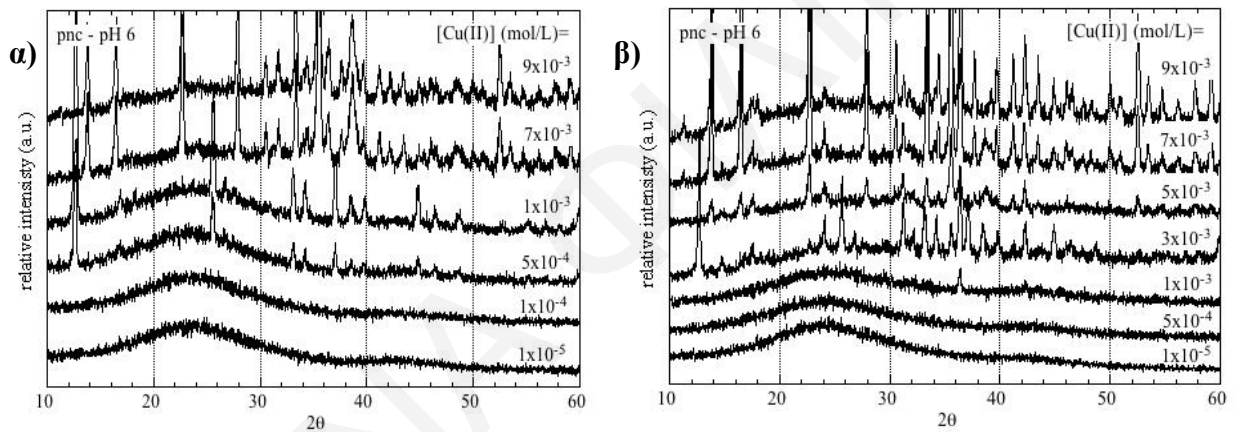
Με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.2.5.2.1 και του Πίνακα 4.2.5.2.1 φαίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώνονται καλά με την ισόθερμο Langmuir με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 > 0.92$ . Συγκεκριμένα, με αύξηση της συγκέντρωσης του δισθενούς χαλκού η προσροφητική ικανότητα των δύο υπό μελέτη στερεών φαίνεται να αυξάνεται φτάνοντας σε ισορροπία (plateau) με μια μέγιστη τιμή ( $q_{\max}$ ). Από τις υπολογισμένες τιμές  $q_{\max}$  παρατηρείται ότι το οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα έχει καλύτερη απόδοση για τον Cu(II) σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με  $q_{\max} = 0.9 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (55.2 mg·g<sup>-1</sup>). Αυτό αποδίδεται κυρίως στην ενίσχυση της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος με τις καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες αυξάνουν την ικανότητα προσρόφησης. Επίσης, λόγω καλής χημικής συγγένειας με τα κατιόντα χαλκού σχηματίζονται σταθερά σύμπλοκα, που περιγράφονται από τις Εξισώσεις 4.2.5.1.1 και 4.2.5.1.2.

Σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία οι τιμές που έχουν βρεθεί  $q_{\max}$  κυμαίνονται στα πλαίσια του εύρους αντίστοιχων προσροφητικών με βάση τη βιομάζα, (0.3 – 486.9 mg·g<sup>-1</sup>) (Liatsou et al., 2020; Pelleria et al., 2012), καθιστώντας τα δύο προσροφητικά ικανά για απομάκρυνση και ανάκτηση του δισθενούς χαλκού από υδατικά συστήματα.

Επίσης, έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων – X (XRD) στα δύο προσροφητικά έτσι ώστε να ταυτοποιηθεί το ίζημα γαλάζιου χρώματος, στην επιφάνεια των βιοανθράκων μετά την προσρόφηση Cu(II). Τα αποτελέσματα φαίνονται στα Σχήματα 4.2.5.2.2 και 4.2.5.2.3 για τις περιοχές pH 3 και 6 αντίστοιχα.



**Σχήμα 4.2.5.2.2:** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε **α)** απανθρακωμένες (pnc) και **β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncO) πευκοβελόνες, σε pH 3.



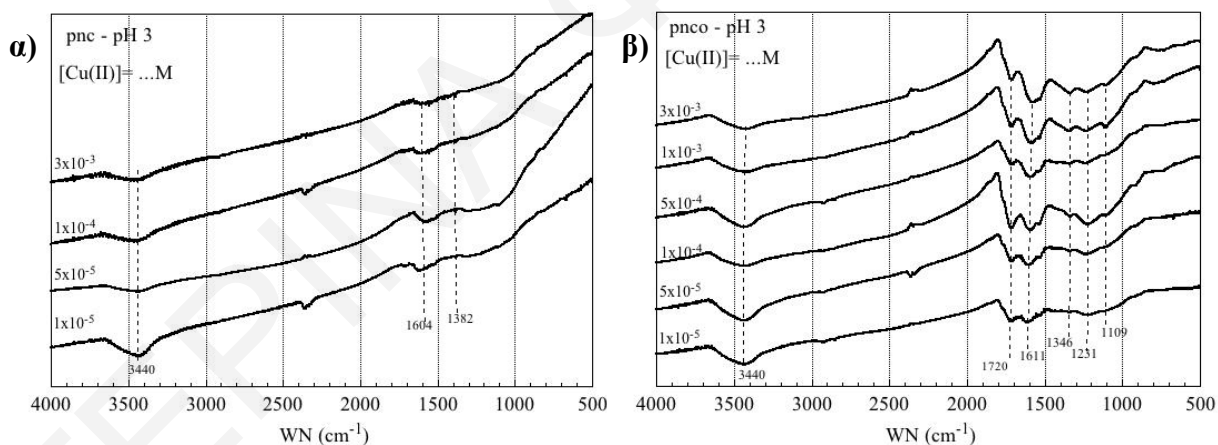
**Σχήμα 4.2.5.2.3:** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε **α)** απανθρακωμένες (pnc) και **β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncO) πευκοβελόνες, σε pH 6.

Όπως φαίνεται καθαρά στα Σχήματα 4.2.5.2.2α&β σε συγκεντρώσεις  $[Cu(II)] = 1 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-3}$  M στην όξινη περιοχή pH δεν εμφανίζονται κορυφές στερεάς φάσης στην επιφάνεια των δύο προσροφητικών. Από την άλλη σε pH 6 (Σχήματα 4.2.5.2.2α&β) σύμφωνα με τα περιθλασσογράμματα σε  $[Cu(II)] > 1 \cdot 10^{-4}$  M για τις απανθρακωμένες πευκοβελόνες και  $[Cu(II)] > 5 \cdot 10^{-4}$  M για τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες πραγματοποιείται καταβύθιση ιζήματος. Συγκεκριμένα, η στερεά φάση που σχηματίζεται αντιστοιχεί με την σταθερή ένωση  $Cu(OH)_2$  (Devamani and Alagar, 2013).

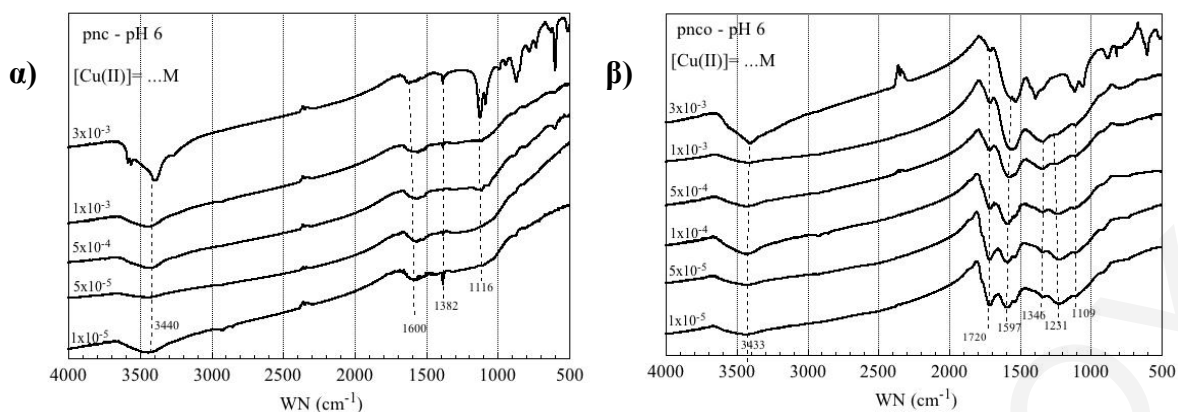
Ακολούθως, στα Σχήματα 4.2.5.2.3 και 4.2.5.2.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις FTIR-KBr που πραγματοποιήθηκαν μετά την προσρόφηση Cu(II) στα δύο υπό

μελέτη στερεά σε pH 3 και 6, αντίστοιχα, για να ταυτοποιηθούν οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες.

Στα φάσματα FTIR-KBr σε pH 3, του απανθρακωμένου στερεού εμφανίζονται οι κορυφές στην περιοχή  $1600$  και  $1382\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν με τον γραφίτη, όπως και πριν την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος (Σχήμα 4.1.2.2). Το ίδιο ισχύει και στα φάσματα των απανθρακωμένων-οξειδωμένων πευκοβελονών, αφού εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές προσρόφησης στους  $3440$ ,  $1720$ ,  $1611$ ,  $1346$ ,  $1231$  και  $1109\text{ cm}^{-1}$ . Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των O-H και C=O (διπλή κορυφή), κάμψης των O-H και C-O ( $1231\text{ cm}^{-1}$ ) και τάσης των C-O ( $1109\text{ cm}^{-1}$ ), αντίστοιχα. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αλλαγή στην ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στις καρβοξυλικές ομάδες, C=O ( $1720$ ,  $1600$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$ ). Αυτές οι έντονες αλλαγές υποδηλώνουν το σχηματισμό συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας μεταξύ Cu(II) και των επιφανειακών καρβοξυλομάδων (R-COO-CuOH ή R-COO-Cu), λόγω αποπρωτονίωσης και μετατόπισης της ισορροπίας (Εξίσωση 4.2.5.1.2).



Σχήμα 4.2.5.2.3: Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε α) απανθρακωμένες και β) απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3.



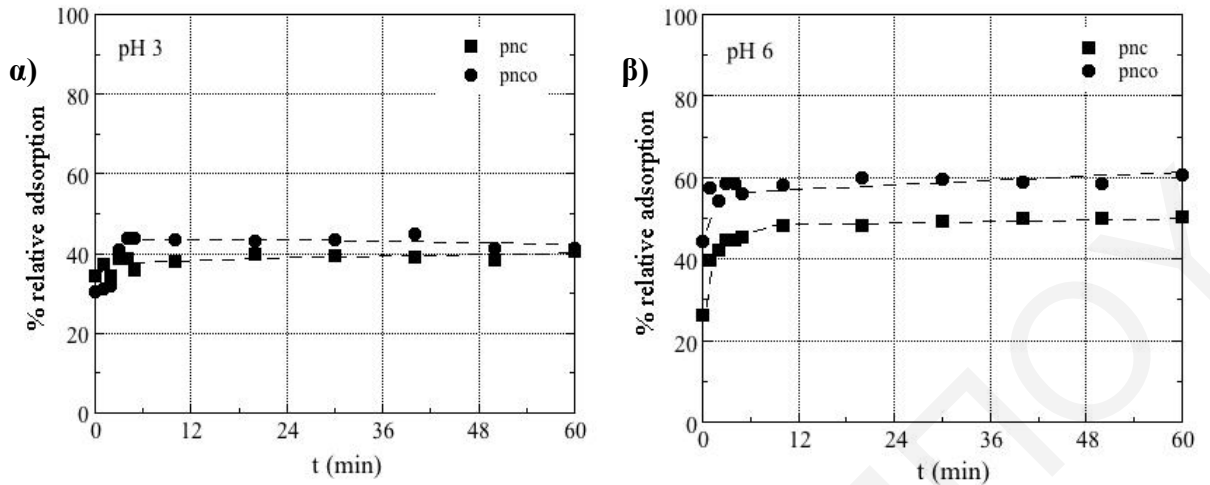
**Σχήμα 4.2.5.2.4:** Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε *α)* απανθρακωμένες και *β)* απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH 6.

Εκτός από αυτά, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση Cu(II) στην περιοχή του pH 6 (Σχήμα 4.2.5.2.4) εμφανίζονται επιπλέον κορυφές και στα δύο στερεά που αντιστοιχούν με τους δεσμούς του υδροξειδίου του χαλκού ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) και υποδεικνύουν τον σχηματισμό στερεάς φάσης (Devamani and Alagar, 2013). Συγκεκριμένα, εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές στους 3569, 1366 – 1382 και  $881 \text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν με τους δεσμούς O-H και στις δονήσεις κάμψης και τάσης του δεσμού Cu-OH, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων FTIR έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD.

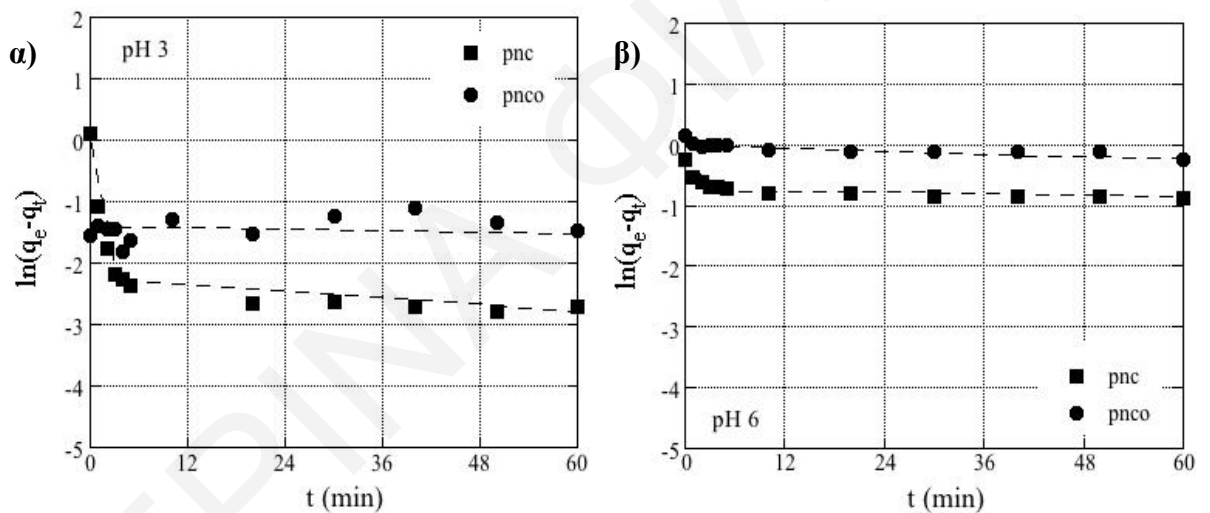
#### 4.2.5.3 Μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής

Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του δισθενούς χαλκού σε πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική οξείδωση (**pnc** και **pncο**). Για τον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν πειράματα, σε pH 3 και 6, σε χρόνο μιας μέρας (1440 min). Επίσης, τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική και υπολογίστηκαν οι σταθερές προσρόφησης  $k_{\text{ads}}$ . Τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.5.3.1*α,β*, 4.2.5.3.2*α,β* και 4.2.5.3.3*α,β* και οι τιμές  $k_{\text{ads}}$  συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.5.3.1. Τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στους Πίνακες 8.3.40, 8.3.41 και 8.3.42 του Παραρτήματος.

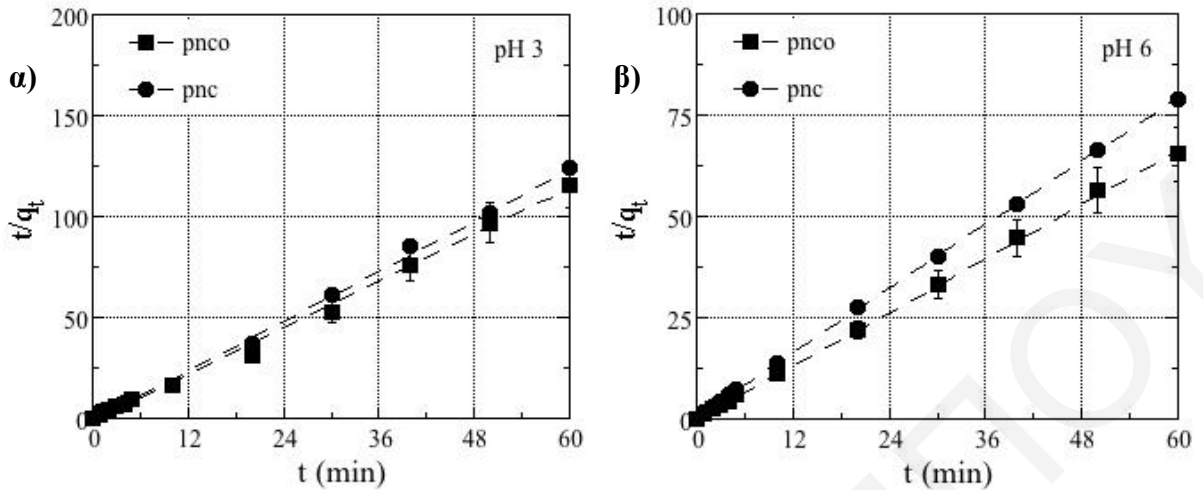




Σχήμα 4.2.5.3.1: Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco), σε pH  $\alpha$ ) 3 και  $\beta$ ) 6.



Σχήμα 4.2.5.3.2: Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική για την προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pnco), σε pH  $\alpha$ ) 3 και  $\beta$ ) 6.



**Σχήμα 4.2.5.3.3:** Μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική για την προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (rnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (rncO), σε pH **α)** 3 και **β)** 6.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η προσρόφηση Cu(II) στους δύο βιοάνθρακες είναι γρήγορη διαδικασία, φτάνοντας σε ισορροπία στα πρώτα ~5 min με ποσοστό 38 – 45% αντίστοιχα για το **rnc** και **rncO**. Επίσης από τις κινητικές μελέτες υποδεικνύεται ότι η προσρόφηση γίνεται σε δύο στάδια, όπου αρχικά πραγματοποιείται η προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού και στη συνέχεια γίνεται διάχυση στα κανάλια του βιοεξανθρακώματος. Από τις τιμές  $k_{ads}$ , και των δύο κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξεως, παρατηρείται ότι το δεύτερο μοντέλο ταιριάζει καλύτερα με τα πειραματικά δεδομένα με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 > 0.998$ .

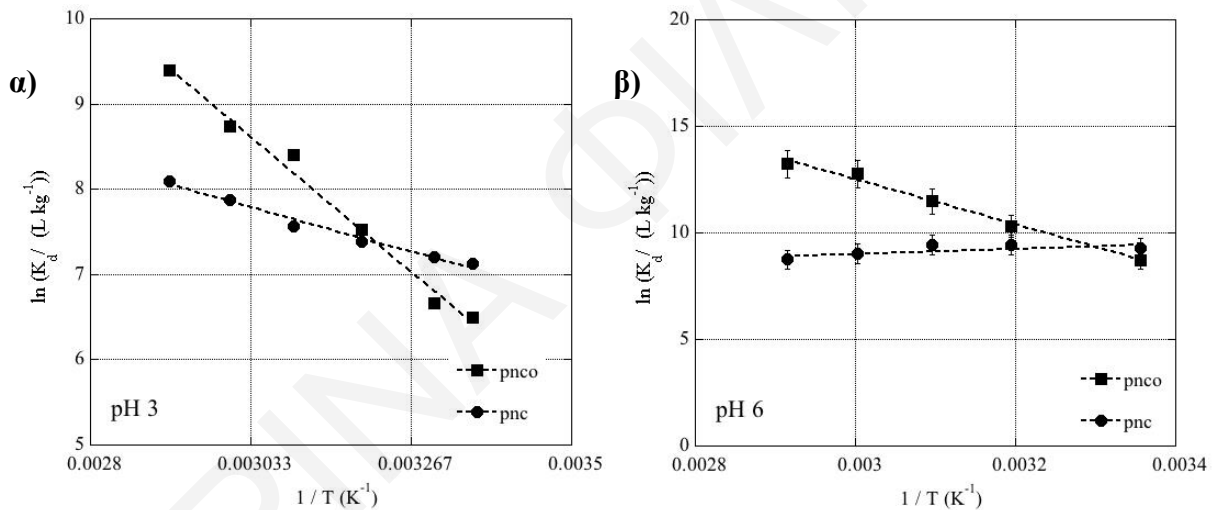
**Πίνακας 4.2.5.3.1:** Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH 3 και 6.

Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal1}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$R^2$
<b>Προσροφητής</b>	<b>pH 3</b>				
<b>pnc</b>	38.5	31.2	0.464	0.003	0.788/0.443
<b>pncο</b>	44.3	15.2	0.047	0.0006	0.559 /0.178
	<b>pH 6</b>				
<b>pnc</b>	55.0	46.5	0.139	0.003	0.780/0.630
<b>pncο</b>	75.1	72.0	0.055	0.002	0.540/ 0.733
	<b>Ψευδο-δευτέρας τάξη κινητική</b>				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal2}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )		$R^2$
	<b>pH 3</b>				
<b>pnc</b>	38.5	30.7	0.033		0.999
<b>pncο</b>	44.3	33.1	0.030		0.998
	<b>pH 6</b>				
<b>pnc</b>	55.0	48.5	0.021		0.999
<b>pncο</b>	75.1	57.5	0.017		0.999

#### 4.2.5.4 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας

Για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) με βάση την εξίσωση Van't Hoff (Πίνακας 8.1.1, Παράρτημα) πραγματοποιήθηκαν μελέτες επίδρασης της θερμοκρασίας ( $T = 298 - 343$  K) στην προσρόφηση Cu(II) στα δύο υπό μελέτη στερεά, σε pH 3 και 6. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στα Σχήματα 4.2.5.4.1α,β, καθώς οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.5.4.1. Επίσης, τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.43 του Παραρτήματος.

Από τα εν λόγω αποτελέσματα παρατηρείται ότι η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος στα δύο στερεά σε pH 3 και 6, εκτός για το **pnc** σε pH 6 που παραμένει σχεδόν αμελητέα. Αυτό μαζί με τις τιμές της μεταβολής ενθαλπίας που είναι θετικές στο όξινο περιβάλλον αλλά και στο pH 6 στο **pncο**, υποδεικνύουν την ενδοενθαλπιακή φύσεως διεργασία της προσρόφησης. Από την άλλη μέσα στα πλαίσια του σφάλματος (10%) του ηλεκτροδίου του χαλκού, η τιμή της μεταβολής ενθαλπίας σε pH 6 στο **pnc** βρίσκεται να είναι αρνητική ( $\Delta H^\circ = -10.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), υποδεικνύοντας το αντίθετο αποτέλεσμα. Επιπρόσθετα, από τις τιμές της εντροπίας (θετικές τιμές) και της ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), φαίνεται ότι η εντροπία παίζει κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση και υποδεικνύεται η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Cu(II) και των ενεργών επιφανειακών ομάδων των προσροφητών.



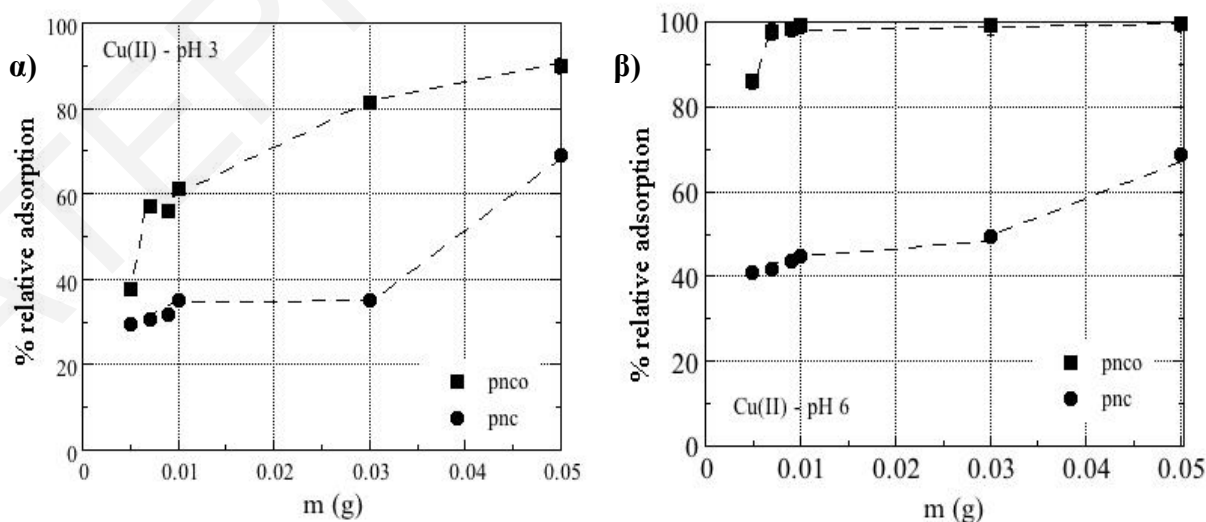
**Σχήμα 4.2.5.4.1:** Οι τιμές  $\ln K_d$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH **α)** 3 και **β)** 6.

**Πίνακας 4.2.5.4.1:** Θερμοδυναμικοί παράμετροι ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  και  $\Delta G^\circ$ ) στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

Προσροφητικό	$\Delta H^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )					
			298 K	303 K	313 K	323 K	333 K	343 K
<b>pH 3</b>								
pnc	18.4	120.5	-17.5	-18.1	-19.3	-20.5	-21.7	-22.9
pnco	56.6	243.4	-15.9	-17.1	-19.6	-22.0	-24.4	-26.9
<b>pH 6</b>								
pnc	-10.4	44.1	-23.5	-23.7	-24.2	-24.6	-25.1	-25.5
pnco	89.1	371.3	-21.6	-23.4	-27.1	-30.8	-34.6	-38.2

**4.2.5.5 Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή**

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επίδραση της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Cu(II) στις πευκοβελόνες πριν και μετά τη χημική οξείδωση (pnc και pnco) με μεταβολή από 0.001 – 0.05 g προσροφητή. Τα εν λόγω αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.5.5.1α,β σε pH 3 και 6 αντίστοιχα, και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.44 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.5.5.1:** Επίδραση της μάζας του προσροφητή σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες σε **α)** pH 3 και **β)** 6.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα φαίνεται ότι και στους δύο βιοάνθρακες η % σχετική προσρόφηση ευνοείται με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας προσροφητή. Αυτό είναι λογικό αφού αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των στερεών και ως εκτούτου αυξάνεται και η πρόσδεση του μεταλλοϊόντος. Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η προσρόφηση στο οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (**pncο**) σε pH 6 είναι  $\geq 95\%$  ακόμη και για σχετικά μικρή ποσότητα μάζας προσροφητή ( $m = 0.003$  g). Τέλος, τα εν λόγω αποτελέσματα φαίνεται να βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Amin et al., 2019).

#### **4.2.6 Προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικό βιοεξανθράκωμα από πευκοβελόνες πριν και μετά από χημική οξείδωση**

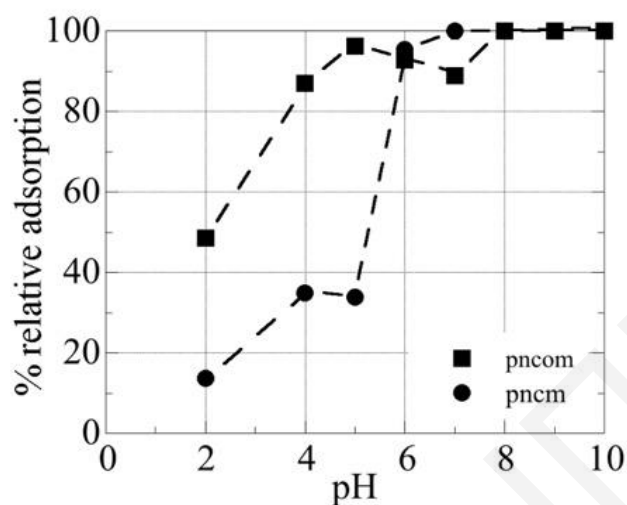
Στο υποκεφάλαιο αυτό, αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα όσον αφορά την προσρόφηση δισθενούς χαλκού σε πευκοβελόνες μετά από απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση με οξείδια σιδήρου (**pncm** και **pncom**). Ακολουθούν οι μελέτες επίδρασης των διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων.

##### **4.2.6.1 Μελέτη επίδρασης του pH**

Η μελέτη της επίδρασης του pH πραγματοποιήθηκε για την κατανόηση της κατανομής των ειδών του Cu(II) στο διάλυμα, με την αποπρωτονίωση των όξινων επιφανειακών ομάδων, οι οποίες καθορίζουν το επιφανειακό φορτίο των προσροφητικών υλικών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουν χρησιμοποιηθεί τα δύο μαγνητικά υπό μελέτη προσροφητικά υλικά πριν και μετά από οξείδωση (**pncm** και **pncom**) για να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός.

Αρχικά πρέπει να αναφερθεί ότι όσον αφορά την επιφανειακή φόρτιση του μαγνητικού βιοεξανθρακώματος (**pncm**), αυτή σχετίζεται με το σημείο μηδενικού φορτίου ( $pzc$ , point zero charge) του μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ). Συγκεκριμένα, επειδή το  $pzc$  του μαγνητίτη αναμένεται να είναι 3.8 (Milonjic et al., 1983), τα αρνητικά φορτία κυριαρχούν στην επιφάνεια του **pncm** σε  $pH > pzc$ . Από την άλλη, το επιφανειακό φορτίο του **pncom** εξαρτάται και από την αποπρωτονίωση των υδρόξο – ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια λόγω του μαγνητίτη αλλά και από τις καρβοξυλικές ομάδες λόγω χημικής οξείδωσης του βιοεξανθρακώματος. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της % σχετικής προσρόφησης σε

συνάρτηση με το pH φαίνονται στο Σχήμα 4.2.6.1.1, ενώ τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.45 του Παραρτήματος.

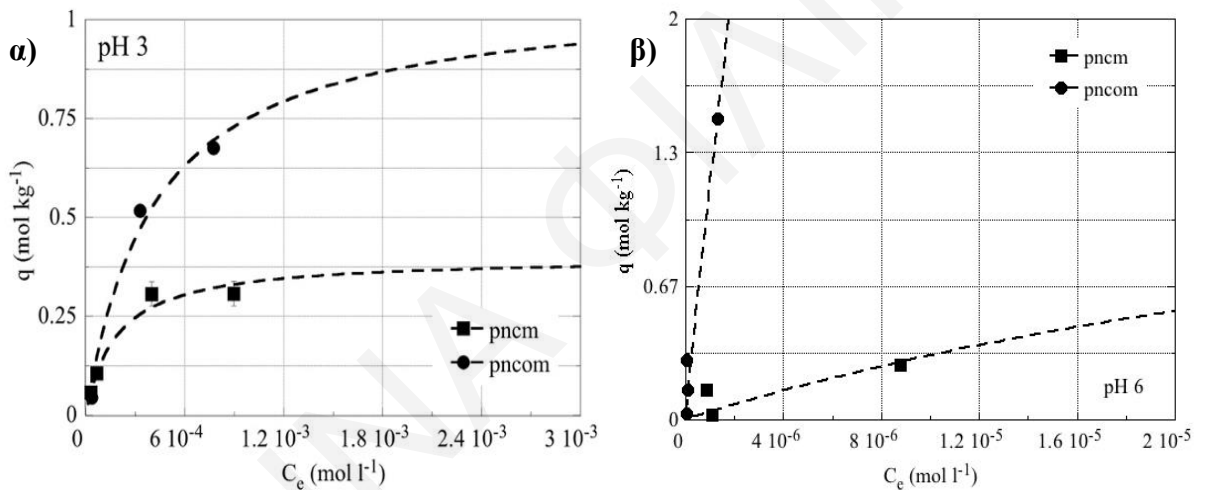


**Σχήμα 4.2.6.1.1:** Επίδραση του pH στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες ( $[Cu(II)]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $V = 30 mL$ ,  $m_{\text{προσρ.}} = 0.01 g$ ,  $T = 298 K$ ).

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.2.6.1.1 παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ της προσρόφησης Cu(II) στις **pncm** και **pncom**, ιδιαίτερα σε όξινο περιβάλλον ( $pH < 6$ ). Ειδικότερα, η προσρόφηση του δισθενούς χαλκού στις **pncm**, φαίνεται να αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του pH, φτάνοντας σε μέγιστη % σχετική προσρόφηση (~ 100%) σε  $pH = 5$ . Από την άλλη η προσρόφηση Cu(II) στις **pncm** ισορροπεί στην περιοχή  $pH = 4 - 5$  (~ 35%) και στη συνέχεια αυξάνεται απότομα, φτάνοντας σε μέγιστη % σχετική προσρόφηση (~ 100%) σε  $pH > 6$  (στα πλαίσια σφάλματος 10%). Η διαφορετική συμπεριφορά των δύο μαγνητικών προσροφητικών μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του **pncm**, που παρουσιάζουν αυξημένη χημική συγγένεια για τα κατιόντα χαλκού ( $Cu^{2+}$ ) ακόμη και σε όξινες συνθήκες. Επίσης, όσον αφορά την απότομη αύξηση της % σχετικής προσρόφησης στις **pncm** σε  $pH > 5$ , εκτός στο ότι οφείλεται λόγω της τιμής του  $pzc$ , αυτό μπορεί να αποδοθεί και στον σχηματισμό στερεάς φάσης και στην επιφανειακή κατακρήμνιση του υδροξειδίου του χαλκού ( $Cu(OH)_2$ ). Το γεγονός αυτό φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις XRD, που διεξήχθησαν στη συνέχεια μετά από προσρόφηση Cu(II) σε διάφορες συγκεντρώσεις (Σχήματα 4.2.6.2.2α,β και 4.2.6.2.2α,β).

4.2.6.2 Μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης

Με σκοπό να προσδιοριστεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ( $q_{max}$ ) των δυο μαγνητικών υπό μελέτη προσροφητικών (**pncm** και **pncom**) πραγματοποιήθηκε η μελέτη της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης με μεταβολή της  $[Cu(II)] = 1 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-3} M$ , σε pH 3 και 6. Τα πειραματικά δεδομένα που προσομοιώθηκαν με βάση το μοντέλο Langmuir (Εξίσωση 2.1.2.3) παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.6.2.1α,β και οι αντίστοιχες τιμές  $q_{max}$  σε pH 3 συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.6.2.1. Ο προσδιορισμός της τιμής  $q_{max}$  στην περιοχή pH 6 ήταν αδύνατος λόγω του ότι στη συγκεκριμένη περιοχή παρατηρείται ότι ο Cu(II) καταβυθίζεται πριν φτάσει στη μέγιστη τιμή προσρόφησης. Επίσης, τα πρωτογενή δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3.46 και 8.3.47 του Παραρτήματος.



Σχήμα 4.2.6.2.1: Ισόθερμοι Langmuir για την προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες σε pH *α)* 3 και *β)* 6.

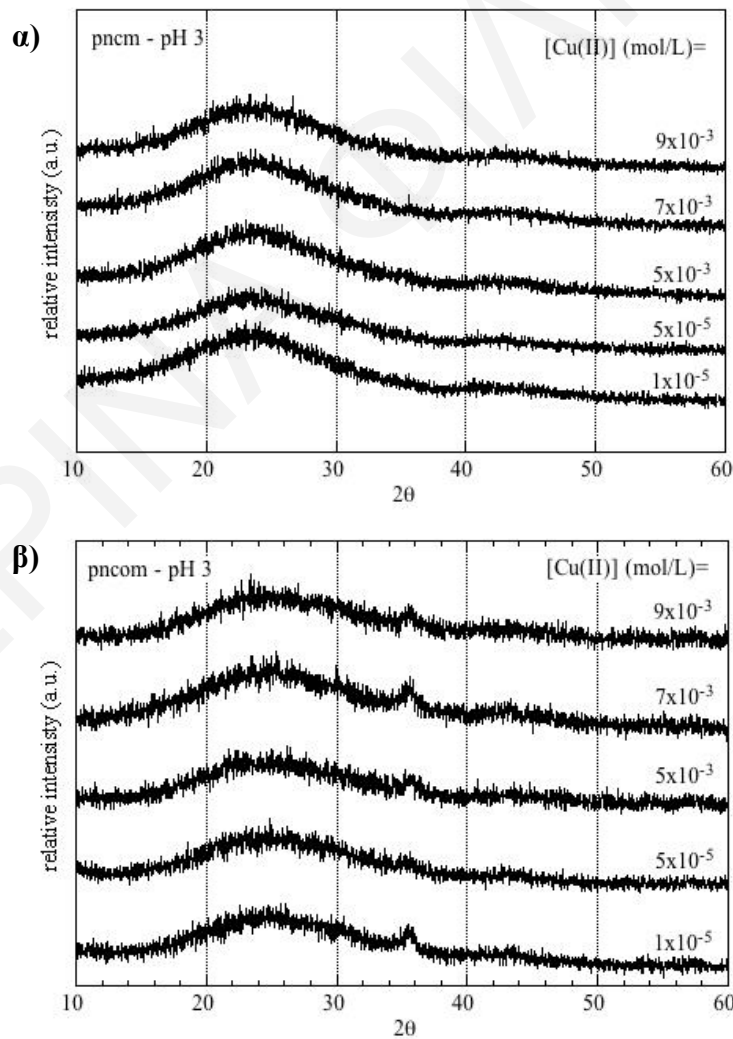
Πίνακας 4.2.6.2.1: Τιμές  $q_{max}$  υπολογισμένες με προσομοίωση του μοντέλου Langmuir σε pH 3 για τις μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.

	pncm	pncom
$q_{max}$ (mol·kg <sup>-1</sup> )	0.4	1.0
$q_{max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )	25.4	63.5
$R^2$	0.984	0.943

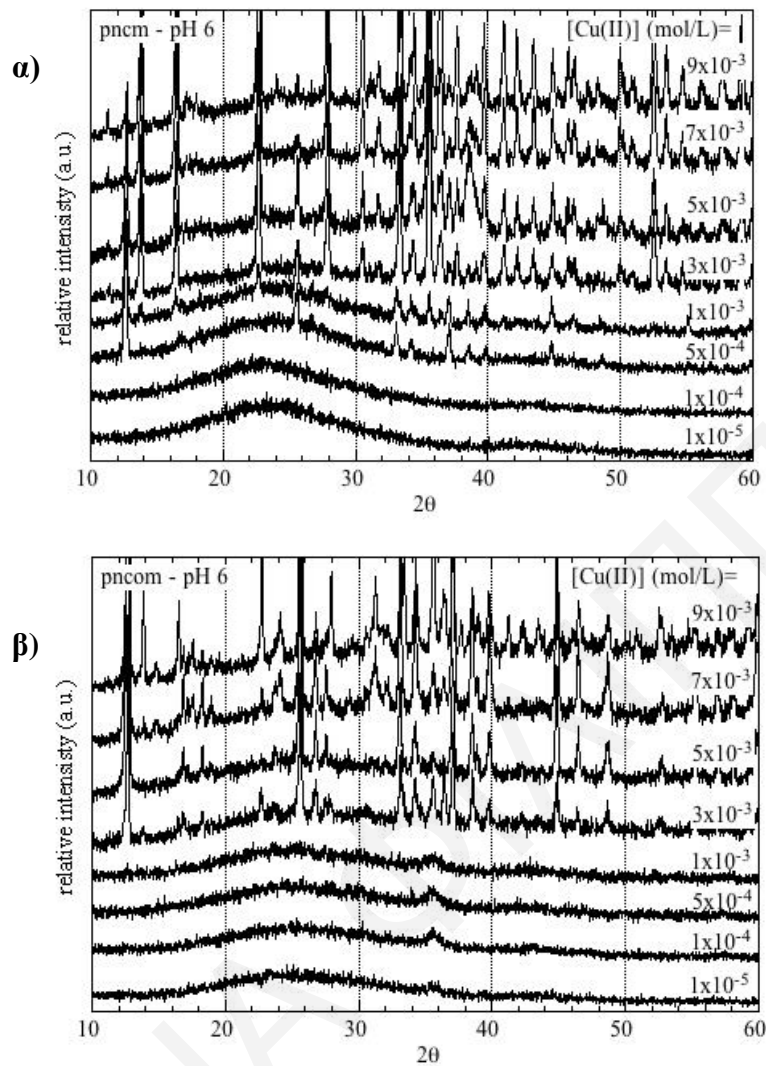


Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης Cu(II) η προσροφητική ικανότητα των προσροφητικών αυξάνεται φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή  $q_{\max} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $25.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) στις **pncm** και  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $63.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) στις **pncom**. Οι τιμές αυτές σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση φαίνεται να βρίσκονται μέσα στο εύρος των τιμών που βρέθηκαν σε αντίστοιχους μαγνητικούς τροποποιημένους βιοάνθρακες (Nyamunda et al., 2019; Son et al., 2018; Kolodynska and Bak, 2018; Yin et al., 2018; Song et al., 2016).

Για την επιβεβαίωση του σχηματισμού στερεάς φάσης ή επιφανειακής καταβύθισης σε ψηλές συγκεντρώσεις Cu(II) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.6.2.2α,β και 4.2.6.2.2α,β.



**Σχήμα 4.2.6.2.2:** Περιθλασογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά **α)** απανθρακωμένες (pncm) και **β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3.

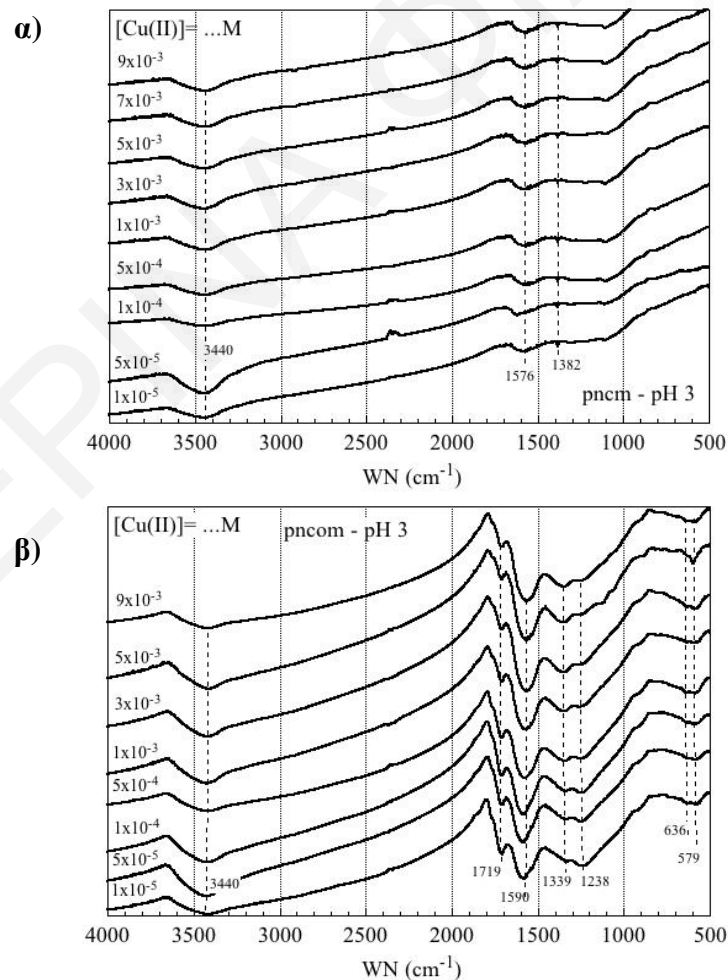


**Σχήμα 4.2.6.2.3:** Περιθλασσογράμματα XRD που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά **α)** απανθρακωμένες (pncm) και **β)** απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 6.

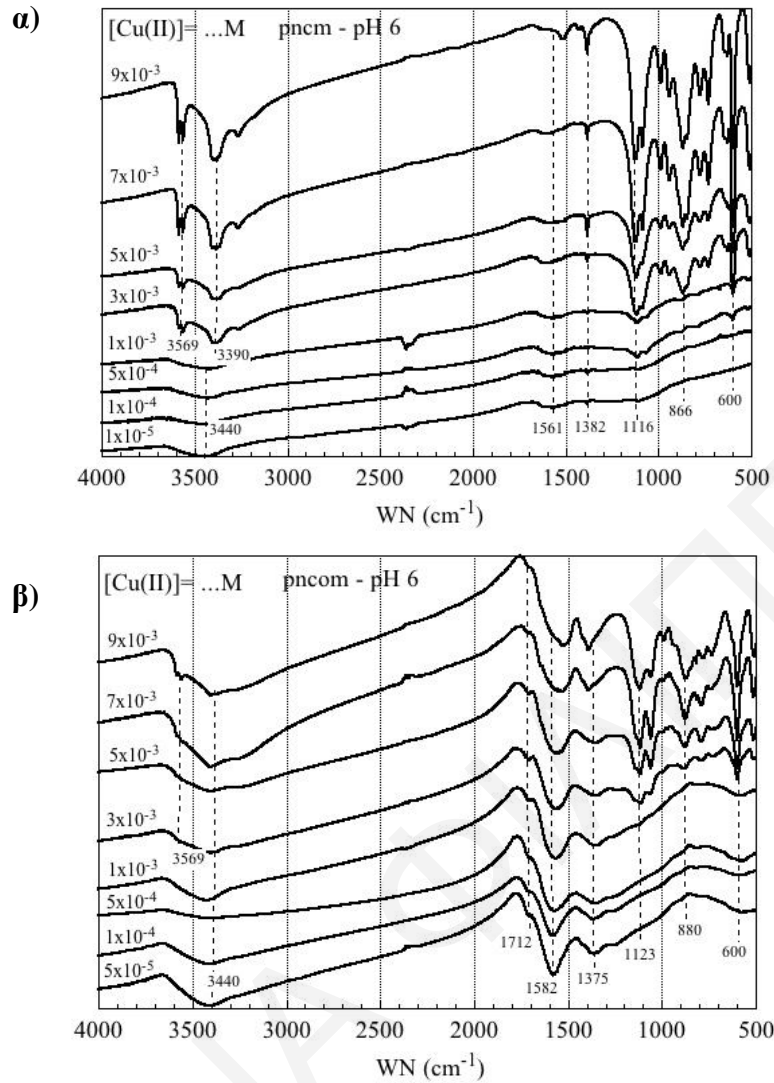
Σύμφωνα με τα περιθλασσογράμματα που αντιστοιχούν στην περιοχή pH 3 (Σχήματα 4.2.6.2.2α,β) παρατηρείται ότι δεν εμφανίζονται οξείες κορυφές στερεάς φάσης του χαλκού. Αυτό αποδίδεται στο ότι σε όξινες συνθήκες στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις Cu(II) ο δισθενής χαλκός βρίσκεται κάτω από το όριο διαλυτότητας για το σχηματισμό στερεού ιζήματος. Εκτός από αυτό στα περιθλασσογράμματα που αντιστοιχούν στις **pncm** εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του μαγνητίτη στις  $2\theta = 36^\circ$ , όπως και πριν την προσρόφηση του μεταλλοϊόντος. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι εξασθενημένες αντίστοιχες κορυφές του μαγνητίτη στα περιθλασσογράμματα των **pncm**, υποδεικνύουν ότι στο οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (**pncom**) ο σχηματισμός του μαγνητίτη ήταν πιο αποτελεσματικός με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων στην επιφάνεια του στερεού.

Όσον αφορά τα περιθλασσογράμματα που αντιστοιχούν σε pH 6 (Σχήματα 4.2.6.2.3α,β), αντίθετα παρουσιάζεται η εμφάνιση οξείων κορυφών που αντιστοιχούν σε καταβύθιση ιζήματος σε  $[Cu(II)] > 1 \cdot 10^{-4} M$  και  $> 3 \cdot 10^{-3} M$  στις **pncm** και **pncom**, αντίστοιχα. Επίσης, ο σχηματισμός στερεάς φάσης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις **pncom** σε σύγκριση με τις **pncm**, υποδεικνύει καθαρά την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμό στερεάς φάσης σε pH 6 φανερώνει ότι τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της τιμής της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{max}$ ) των δύο προσροφητικών.

Ακολούθως, αναλύονται οι μετρήσεις FTIR-KBr που πραγματοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων των υπό μελέτη προσροφητικών μετά από την προσρόφηση Cu(II) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.6.2.4α,β και 4.2.6.2.5α,β για pH 3 και 6.



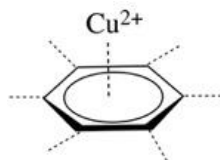
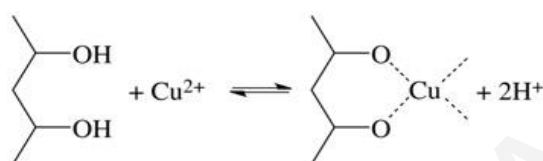
Σχήμα 4.2.6.2.4: Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά *α)* απανθρακωμένες και *β)* απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncso) πευκοβελόνες, σε pH 3.



**Σχήμα 4.2.6.2.5:** Φάσματα FTIR-KBr που αντιστοιχούν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά *α)* απανθρακωμένες και *β)* απανθρακωμένες – οξειδωμένες ( $pH_{pco}$ ) πευκοβελόνες, σε pH 6.

Τα φάσματα FTIR και ιδιαίτερα αυτά που αντιστοιχούν στις  $pH_{ncm}$  δείχνουν σημαντικές αλλαγές στην περιοχή καρβονυλίου, υποδεικνύοντας τη συμμετοχή των καρβοξυλικών ομάδων στην δέσμευση του Cu(II) στην επιφάνεια. Επιπλέον, στα φάσματα που αντιστοιχούν σε pH 6 εμφανίζονται επιπρόσθετες κορυφές στις περιοχές 3569 και 1100 - 500  $cm^{-1}$  οι οποίες υποδεικνύουν τον σχηματισμό στερεάς φάσης ( $Cu(OH)_2$ ). Οι ίδιες κορυφές εμφανίζονται και στα στερεά πριν την μαγνήτιση όπως περιγράφεται στο Υποκεφάλαιο 4.2.5.2. Επίσης, τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν πλήρως με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις αντίστοιχες μετρήσεις XRD και επιβεβαιώνουν την επιφανειακή καθίζηση του  $Cu(OH)_2$  σε τιμές pH > 6, οι οποίες ευνοούν την υδρόλυση του δισθενούς χαλκού.

Επιπρόσθετα, στην *Εξίσωση 4.2.6.2.1* περιγράφονται οι  $\pi$  – αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος (**pncom**) με τα κατιόντα χαλκού και στην *Εξίσωση 4.2.6.2.2* η επιφανειακή συμπλοκοποίηση του με τις υδρόξο-ομάδες των σωματιδίων του μαγνητίτη. Η συμπλοκοποίηση των ειδών χαλκού ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ) με τις καρβοξυλικές ομάδες των **pncom** περιγράφεται στις *Εξισώσεις 4.2.5.1.1* και *4.2.5.1.2*.

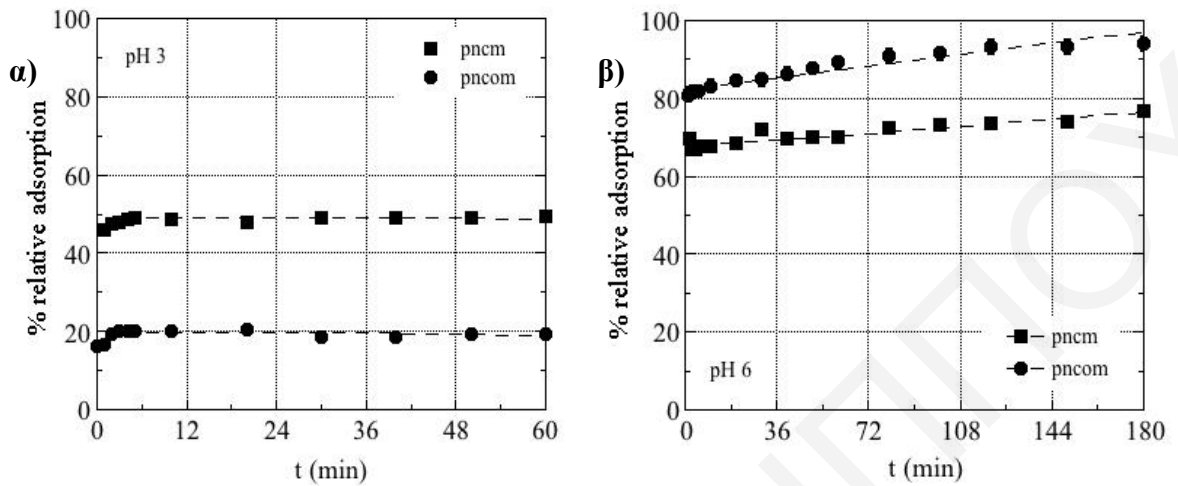
*Εξίσωση 4.2.6.2.1**Εξίσωση 4.2.6.2.2*

#### 4.2.6.3 Μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής

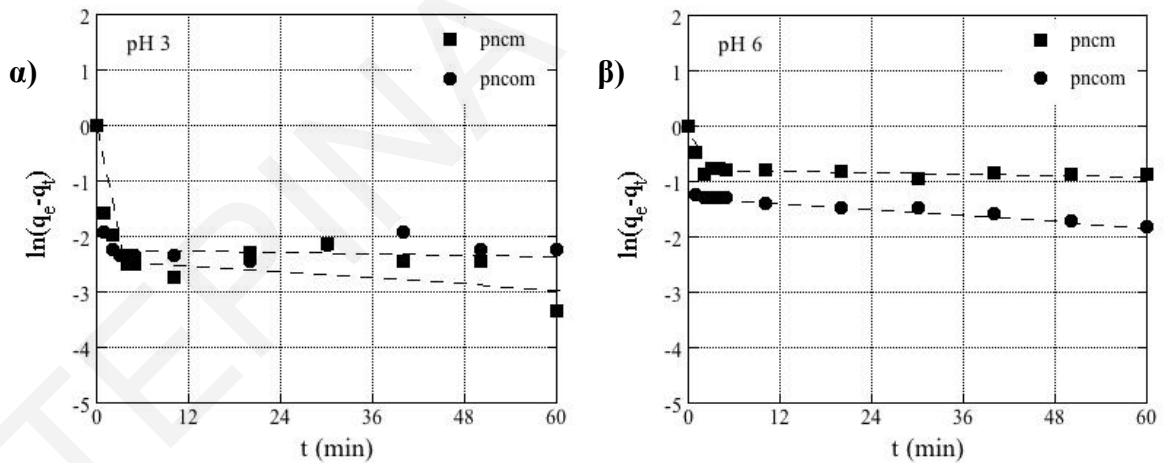
Οι κινητικές μελέτες της προσρόφησης  $\text{Cu(II)}$  στους δυο μαγνητικούς βιοάνθρακες (**pncom** και **pncom**) μελετήθηκαν σε εύρος 0 – 1440 min ( $V = 100 \text{ mL}$ ,  $[\text{Cu(II)}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $m_{\text{προσρ.}} = 0.033 \text{ g}$ ). Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα *Σχήματα 4.2.6.3.1α,β* και τα αντίστοιχα δεδομένα που προσομοιώθηκαν με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική στα *Σχήματα 4.2.6.3.2α,β* και *4.2.6.3.3α,β*. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι κινητικές σταθερές  $k_{\text{ads}}$  οι οποίες συνοψίζονται στον *Πίνακα 4.2.6.3.1*. Τα πρωτογενή δεδομένα επίσης συνοψίζονται στον *Πίνακα 8.3.48*, *8.3.49* και *8.3.50* του *Παραρτήματος*.

Γενικά, από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η προσρόφηση γίνεται σχετικά γρήγορα και η περισσότερη ποσότητα  $\text{Cu(II)}$  προσροφάται σε λιγότερο από ~10 min. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα των κινητικών μοντέλων και με σύγκριση των τιμών  $R^2$  και  $q_e$  παρατηρείται ότι το μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα για τα υπό μελέτη συστήματα προσρόφησης. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται να συμφωνούν με τη βιβλιογραφία, αφού το μοντέλο κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξης είναι

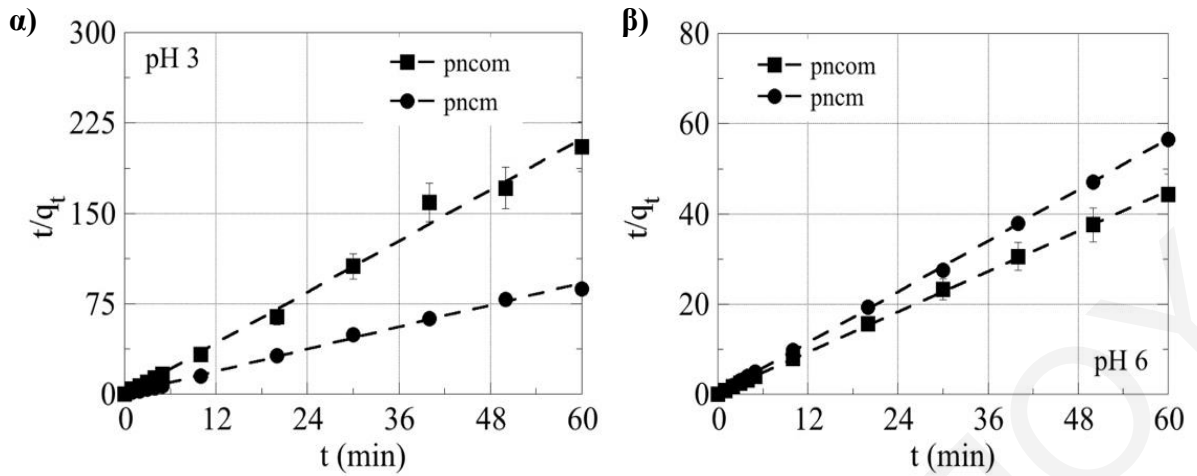
χαρακτηριστικό στους μαγνητικούς βιοάνθρακες και οι τιμές  $k_2$  είναι παρόμοιες με αυτές αντίστοιχων συστημάτων (Xiao et al., 2019; Nyamunda et al., 2019; Son et al., 2018).



Σχήμα 4.2.6.3.1: Επίδραση χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε pH *α)* 3 και *β)* 6.



Σχήμα 4.2.6.3.2: Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική για την προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο) πευκοβελόνες, σε pH *α)* 3 και *β)* 6.



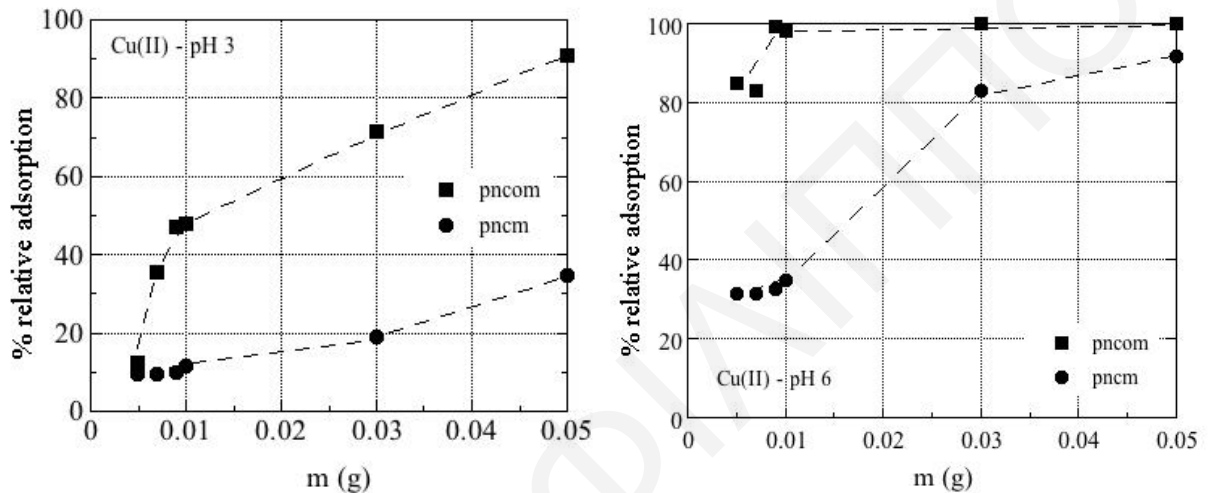
Σχήμα 4.2.6.3.3: Μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική για την προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH α) 3 και β) 6.

Πίνακας 4.2.6.3.1: Σταθερές μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δευτέρας τάξης κινητικής που προσδιορίστηκαν στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

Κινητικό Μοντέλο	Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal1}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$ (1 <sup>st</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$k_1$ (2 <sup>nd</sup> step) ( $min^{-1}$ )	$R^2$
<b>Προσροφητής</b>	<b>pH 3</b>				
<b>pncm</b>	48.6	32.7	0.436	0.011	0.691/0.471
<b>pncom</b>	25.3	25.1	0.374	0.004	0.460 /0.398
	<b>pH 6</b>				
<b>pncm</b>	94.1	48.4	0.134	0.001	0.491/0.457
<b>pncom</b>	96.2	35.1	0.189	0.008	0.676/ 0.944
	<b>Ψευδο-δευτέρας τάξη κινητική</b>				
	$q_{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_{cal2}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )		$R^2$
	<b>pH 3</b>				
<b>pncm</b>	48.6	41.7	0.024		0.999
<b>pncom</b>	25.3	18.2	0.055		0.998
	<b>pH 6</b>				
<b>pncm</b>	94.1	66.7	0.015		0.999
<b>pncom</b>	96.2	83.3	0.012		0.999

## 4.2.6.4 Μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή

Για προσδιορισμό της βέλτιστης ποσότητας μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Cu(II) στις μαγνητικές τροποποιημένες πευκοβελόνες έγινε μελέτη με μεταβολή της μάζας σε εύρος 0.001–0.05 g. Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2.6.4.1α,β και τα πρωτογενή δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 8.3.51 του Παραρτήματος.



**Σχήμα 4.2.6.4.1:** Επίδραση της μάζας του προσροφητή σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες σε *α)* pH 3 και *β)* 6.

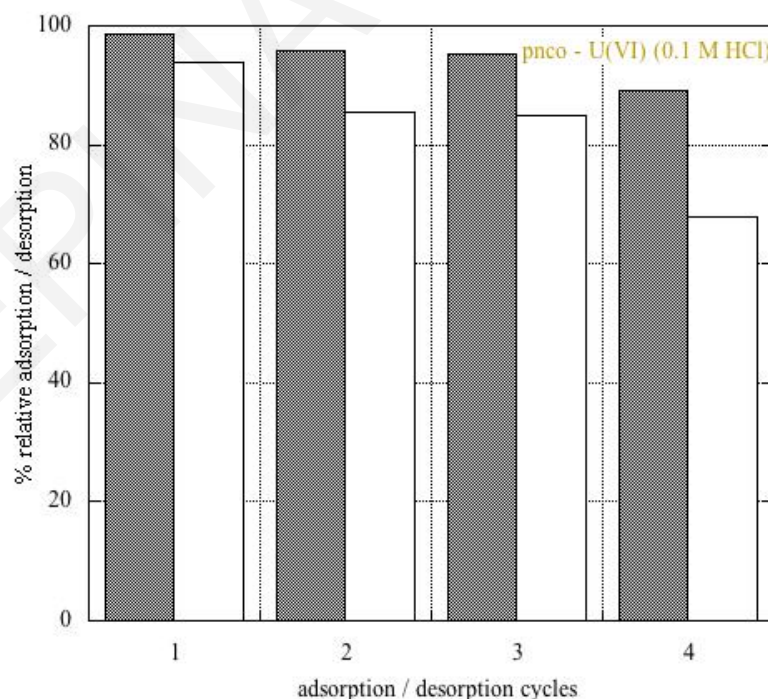
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα φαίνεται ότι και στους δύο βιοάνθρακες η % σχετική προσρόφηση ευνοείται με την αύξηση της μάζας του προσροφητή, αφού αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των στερεών. Συγκεκριμένα σε pH 3, η βέλτιστη ποσότητα του προσροφητή είναι 0.05 g φτάνοντας σε σχετική προσρόφηση 35–90% στις **pncm** και **pncom** αντίστοιχα. Από την άλλη σε pH 6, φαίνεται να βελτιώνεται, αφού σε 0.05 g η σχετική προσρόφηση Cu(II) στις **pncm** αυξάνεται σε 90% και σε ακόμη 0.01 g στις **pncom** ανέρχεται ~100%. Τέλος, τα εν λόγω αποτελέσματα φαίνεται να βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα (Amin et al., 2019a).



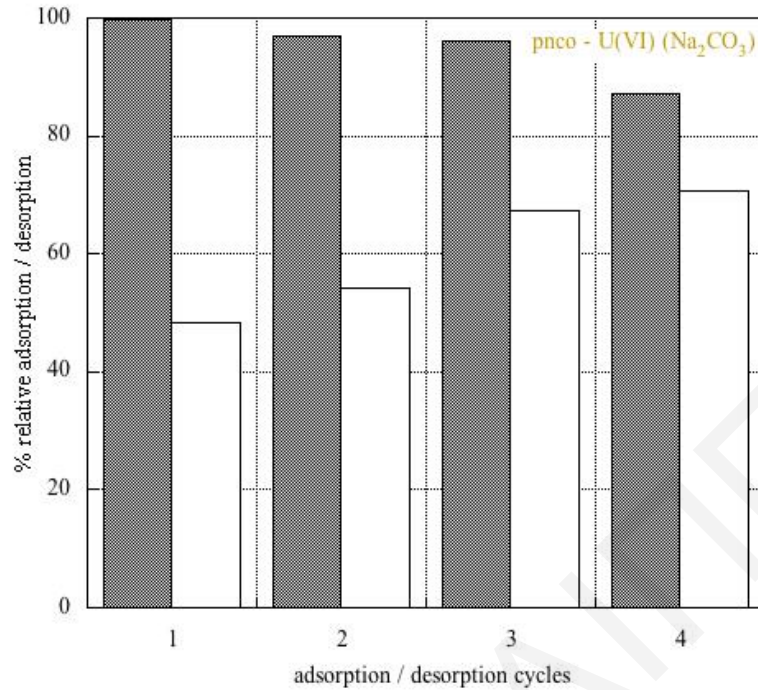
### 4.3 Πειράματα εκρόφησης U(VI) και Sm(III) από τα καλύτερα προσροφητικά – **pnco** και **pncom**

Μετά από τις μελέτες προσρόφησης ακολούθησαν μελέτες εκκρόφησης του U(VI) και Sm(III) στα καλύτερα προσροφητικά υλικά (**pnco** και **pncom**) ( $[M^{n+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ mL}$ ,  $m_{\text{προσρ.}} = 0.01 \text{ g}$ ,  $\text{pH} = 6$ ). Κύριος στόχος αυτών των μελετών ήταν να ελεγχθεί η ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων για επαναχρησιμοποίηση τους αλλά και ανάκτηση των εν λόγω μεταλλοϊόντων από αυτά. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν 4 κύκλοι προσρόφησης – εκρόφησης σε 4 μέρες, με τη χρήση 10 mL 0.1 M HCl και 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Η χρήση του Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> έγινε για να αποφευχθεί η υδρόλυση των οξειδίων του σιδήρου στο διάλυμα όπως επιβεβαιώνεται με το πείραμα που αναφέρετε στο Υποκεφάλαιο 3.6 (Σχήμα 3.6.1) με τη χρήση θειοκυανούχου άλατος.

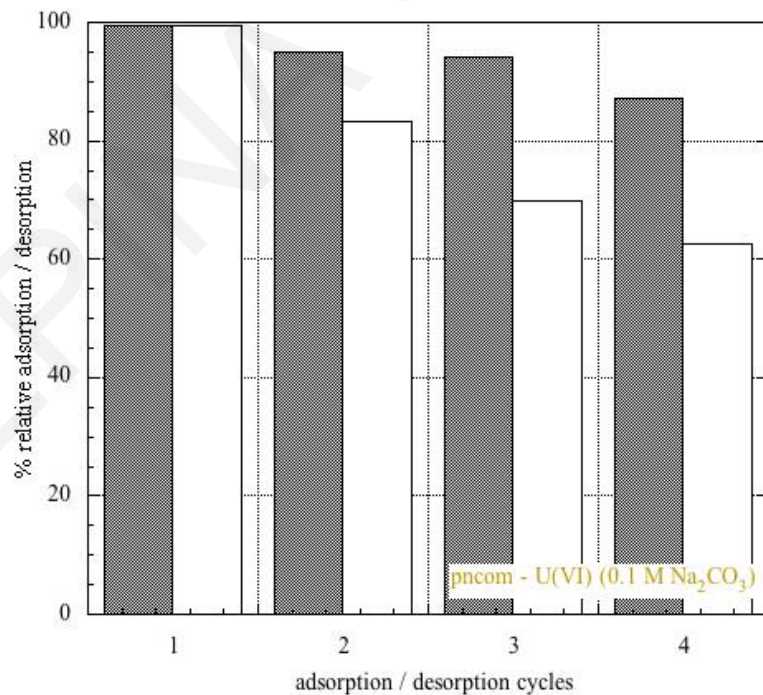
Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα των 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης U(VI) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα πριν και μετά από μαγνήτιση παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.3.1, 4.3.2 (**pnco**) και 4.3.3 (**pncom**) και τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν τις τιμές της % σχετικής προσρόφησης / εκρόφησης συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3.1.



**Σχήμα 4.3.1:** Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του U(VI) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M HCl. Ποσοστό προσρόφησης: αριστερές στήλες, ποσοστό εκρόφησης: δεξιά στήλες.



**Σχήμα 4.3.3:** Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του U(VI) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (rncom) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 4.3.4:** Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του U(VI) από τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (rncom) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα και τις τιμές της % σχετικής προσρόφησης/εκρόφησης του Πίνακα 4.3.1, φαίνεται καθαρά ότι η αναγέννηση του οξειδωμένου (**pncο**) και του μαγνητικά οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος (**pncοm**) μπορεί να γίνει με επιτυχία και τουλάχιστον μέχρι 4 κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης.

**Πίνακας 4.3.1:** Τιμές πειραματικών δεδομένων από τη μελέτη τεσσάρων κύκλων προσρόφησης /εκρόφησης U(VI) από τις pncο και pncοm, με 10 mL 0.1 M HCl ή/και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

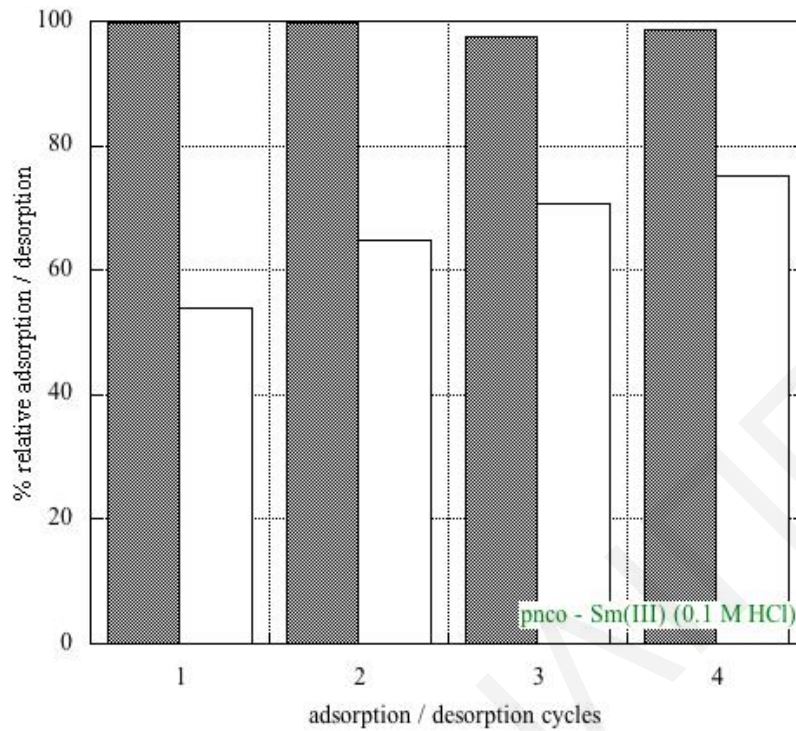
Μεταλλοϊόν	Προσροφητής	Κύκλος	Μελέτες προσρόφησης		Εκρόφηση (%)
			q (mol·kg <sup>-1</sup> )	Προσρόφηση (%)	
U(VI)	<b>pncο</b> (0.1 M HCl)	1	1.48·10 <sup>-1</sup>	98.59	93.84
		2	1.44·10 <sup>-1</sup>	95.74	85.44
		3	1.43·10 <sup>-1</sup>	95.26	84.98
		4	1.34·10 <sup>-1</sup>	89.22	67.97
	<b>pncο</b> (0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1	1.50·10 <sup>-1</sup>	99.78	48.34
		2	1.47·10 <sup>-1</sup>	96.90	54.29
		3	1.44·10 <sup>-1</sup>	96.21	67.43
		4	1.31·10 <sup>-1</sup>	87.14	70.57
	<b>pncοm</b> (0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1	1.49·10 <sup>-1</sup>	99.84	99.58
		2	1.42·10 <sup>-1</sup>	94.98	83.30
		3	1.41·10 <sup>-1</sup>	94.05	69.88
		4	1.31·10 <sup>-1</sup>	87.19	62.60

Συγκεκριμένα, με την προσθήκη 0.1 M HCl στις **pncο** παρατηρείται ότι ο μέσος όρος του ποσοστού εκρόφησης για το U(VI) φτάνει σε 83.1%, ενώ με την προσθήκη 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε 60.2%. Επίσης, τα ποσοστά αυτά υποδεικνύουν ξεκάθαρα ότι το οξύ (HCl) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καλύτερος εκροφητής για την επαναχρησιμοποίηση του υλικού αλλά και για ανάκτηση του U(VI) από το εν λόγω στερεό. Επιπλέον, μετά από τέσσερις κύκλους προσρόφησης / εκρόφησης σε 0.1 M HCl παρατηρείται μείωση των ποσοστών προσρόφησης και αναγέννησης από 98.6 - 89.2% και 93.8 - 68.0%, ενώ μείωση της προσρόφησης και αύξηση της εκρόφησης παρατηρείται με 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99.8 - 87.1% και 48.3 - 70.6%).

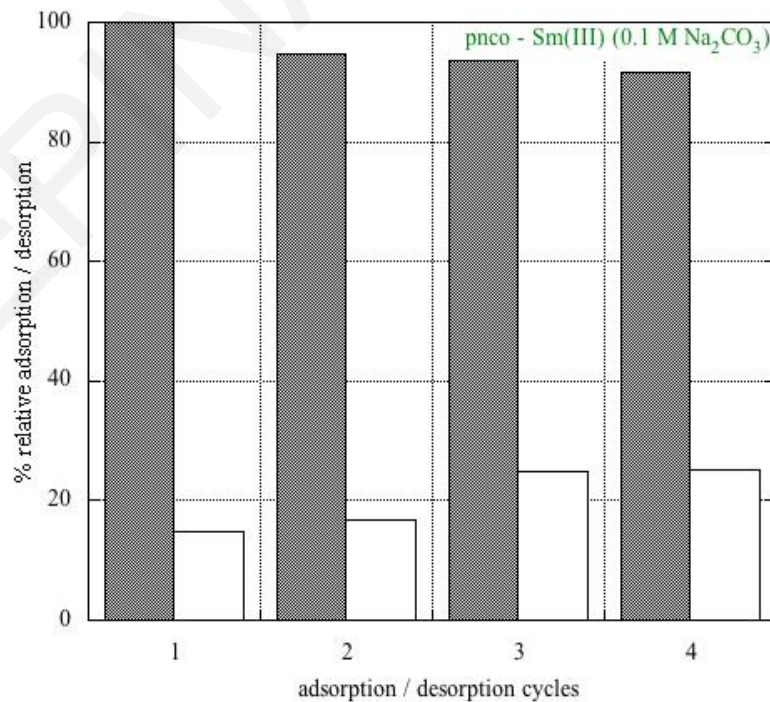
Γενικά, η μείωση της % σχετικής προσρόφησης U(VI) μπορεί να αποδοθεί στο ότι πιθανόν μικρή ποσότητα του μεταλλοϊόντος μετά από κάθε κύκλο, να παραμένει στο στερεό αλλά και ακόμη ποσότητα του προσροφητή να χάνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης/εκρόφησης.

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και στα πειράματα προσροφησης / εκρόφησης U(VI) στις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (**pncom**) με τη χρήση 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Μετά από κάθε κύκλο η προσροφητική ικανότητα (q) των **pncom** για το U(VI) μειώνεται σταδιακά, ενώ η % σχετική προσρόφηση και εκρόφηση μειώνεται από 99.5–87.2% και 99.6–62.6%, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η παρατηρούμενη μείωση της προσρόφησης κατά τους τέσσερις κύκλους μπορεί να οφείλεται κατά κύριο λόγο στην παρουσία ασθενέστερων ομάδων στην επιφάνεια του υλικού, αλλά και για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε πιο πάνω για τις **pnco**. Όμως, παρά την μείωση στις τιμές προσρόφησης, φαίνεται ότι το τροποποιημένο μαγνητικό υλικό παρουσιάζει πολύ υψηλή προσροφητική ικανότητα για το U(VI) και πολύ καλή ικανότητα επαναχρησιμοποίησης του στην απομάκρυνση του μεταλλοϊόντος. Ας σημειωθεί ότι σύμφωνα με πειράματα της ομάδας του Wang et al., τα ιόντα σιδήρου δεν απομακρύνονται εύκολα από το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα κατά την διαδικασία της εκρόφησης, υποδεικνύοντας ότι είναι δεσμευμένα πολύ ισχυρά πάνω στην επιφάνεια του στερεού (Wang et al., 2018).

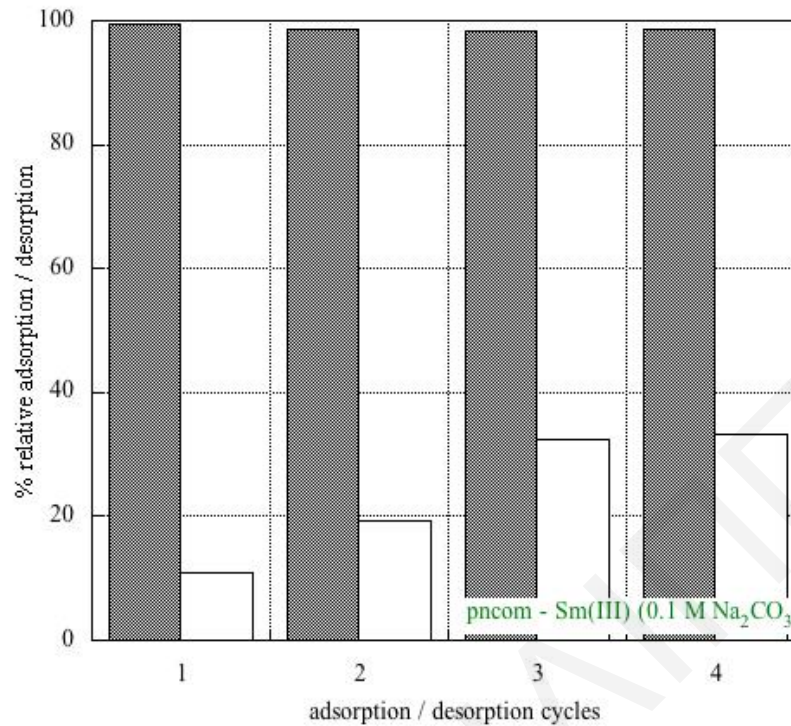
Ακολούθως, τα αποτελέσματα των τεσσάρων κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης Sm(III) σε οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα πριν και μετά από μαγνήτιση παρουσιάζονται στα *Σχήματα 4.3.4, 4.3.5 (pnco) και 4.3.6 (pncom)* και τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν τις τιμές της % σχετικής προσρόφησης / εκρόφησης συνοψίζονται στον *Πίνακα 4.3.2*.



**Σχήμα 4.3.4:** Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M HCl.



**Σχήμα 4.3.5:** Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 4.3.6:** Μελέτες 4 κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III) από τις μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom) με τη προσθήκη διαλύματος 10 mL 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Από τα αποτελέσματα, παρατηρείται ότι και στις τρεις περιπτώσεις της μελέτης προσρόφησης / εκρόφησης του Sm(III), η προσροφητική ικανότητα των δύο βιοανθρακών πριν και μετά την μαγνήτιση μειώνεται ελάχιστα, ενώ η % σχετική προσρόφηση και εκρόφηση μειώνεται και αυξάνεται, αντίστοιχα. Επιπλέον, στο οξειδωμένο βιοεξανθράκωμα (**pnco**) φαίνεται ότι η χρήση οξέος (HCl) για την διαδικασία της ανάκτησης Sm(III) και αναγέννησης του στερεού είναι πιο αποτελεσματική σε σχέση με τη χρήση άλατος ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), με μέσο όρο του ποσοστού αποδοτικότητας 66.1 και 20.4%, αντίστοιχα. Όσον αφορά το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncom**), τα ποσοστά εκρόφησης είναι σχετικά καλύτερα σε σχέση με τα αντίστοιχα του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος με μέσο όρο 23.9%.

**Πίνακας 4.3.2:** Τιμές πειραματικών δεδομένων από τη μελέτη τεσσάρων κύκλων προσρόφησης / εκρόφησης Sm(III) από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες και μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες, με 10 mL 0.1 M HCl ή/και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Μεταλλοϊόν	Προσροφητής	Κύκλος	Μελέτες προσρόφησης		Εκρόφηση (%)
			q (mol·kg <sup>-1</sup> )	Προσρόφηση (%)	
Sm(III)	pnco (0.1 M HCl)	1	1.50·10 <sup>-1</sup>	99.85	53.95
		2	1.50·10 <sup>-1</sup>	99.85	64.70
		3	1.46·10 <sup>-1</sup>	97.64	70.65
		4	1.48·10 <sup>-1</sup>	98.64	75.26
	pnco (0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1	1.50·10 <sup>-1</sup>	99.93	14.90
		2	1.42·10 <sup>-1</sup>	94.68	16.65
		3	1.40·10 <sup>-1</sup>	93.65	24.90
		4	1.37·10 <sup>-1</sup>	91.66	25.09
	pncom (0.1 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	1	1.50·10 <sup>-1</sup>	99.45	10.79
		2	1.48·10 <sup>-1</sup>	98.64	19.20
		3	1.48·10 <sup>-1</sup>	98.34	32.40
		4	1.48·10 <sup>-1</sup>	98.51	33.12

Ως εκ τούτου, από τις μελέτες προσρόφησης / εκρόφησης των δύο μεταλλοϊόντων (U(VI) και Sm(III)) φαίνεται ότι τα δύο υπό μελέτη προσροφητικά (**pnco** και **pncom**) έχουν μεγαλύτερη αποδοτικότητα για τα κατιόντα ουρανίου σε σχέση με το Sm(III), με σύγκριση των τιμών της % σχετικής εκρόφησης (Πίνακας 4.3.1 και 4.3.2).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή συνοψίζονται στη συνέχεια και συγκεκριμένα διακρίνονται σε αυτά που λήφθηκαν από το χαρακτηρισμό των προσροφητών πριν και μετά την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων και αυτά των πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης.

Αρχικά, είναι φανερό ότι η πυρόλυση των πευκοβελονών από κυπριακό πεύκο *Pinus Brutia Pegeia* σε αδρανή ατμόσφαιρα  $N_2$  έχει ως αποτέλεσμα την επιτυχή απανθράκωση τους και στη συνέχεια τη χημική οξείδωση τους με βρασμό του απανθρακωμένου προϊόντος με 8 M  $HNO_3$  σύμφωνα με τις μετρήσεις XRD και FTIR-KBr. Τα φάσματα FTIR-KBr αλλά και XPS έδειξαν επίσης, ότι οι κύριες λειτουργικές επιφανειακές ομάδες του προσροφητή μετά από οξείδωση είναι οι καρβοξυλομάδες, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στη μετέπειτα προσρόφηση. Μετά από ποσοτική αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων από τις οξεοβασικές τιτλομετρήσεις αποδείχθηκε ότι η ικανότητα ιονανταλλαγής πρωτονίων (PEC) του οξειδωμένου υλικού (**pnco**) είναι ίση με  $3.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Η μικροσκοπική ανάλυση SEM έδειξε ότι ακόμη και μετά από τη χημική τροποποίηση (απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση) των πευκοβελονών η μορφολογία τους δεν επηρεάζεται σημαντικά από τις θερμοχημικές διεργασίες. Ειδικότερα, σύμφωνα με τις φωτογραφίες SEM των πέντε προσροφητών, πρόκειται για υλικά που αποτελούνται από κανάλια (10-20  $\mu\text{m}$ ) παράλληλα διευθετημένα σαν σωλήνες. Η μορφολογία τους αυτή τους προσδίδει μεγάλη μηχανική αντοχή και εξωτερική επιφάνεια.

Επιπλέον, η χημική τροποποίηση των πευκοβελονών με μαγνήτιση για την παρασκευή νέων σύνθετων μαγνητικών βιοανθρακών πραγματοποιήθηκε και εφαρμόστηκε με επιτυχία για την απομάκρυνση των υπό μελέτη μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)). Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις XRD, FTIR-KBr, XPS και SEM/EDX με την παρουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ) στα εν λόγω περιθλασσογράμματα (XRD) και φάσματα (FTIR, XPS και SEM/EDX). Συγκεκριμένα, από την τεχνική XRD υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μαγνητίτη το οποίο βρέθηκε να είναι 9 και 7 nm στις **pncm** και **pncom** αντίστοιχα. Επίσης, τα φάσματα FTIR-KBr έδειξαν ότι οι καρβοξυλομάδες στην επιφάνεια του οξειδωμένου βιοεξανθρακώματος παίζουν σημαντικό ρόλο στην παρασκευή του μαγνητίτη, αφού μειώνεται σημαντικά η αντίστοιχη κορυφή ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ). Επιπλέον, τα φάσματα XPS φαίνεται ότι μετά την μαγνήτιση διαφέρουν αρκετά αφού επέρχεται αλλοίωση των κορυφών που αντιστοιχούν με



τους δεσμούς C-O. Επιπρόσθετα, εκτός από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού οι μαγνητικές ιδιότητες τους επιβεβαιώθηκαν με εφαρμογή εξωτερικού μαγνήτη. Ως εκ τούτου, ο διαχωρισμός των στερεών από το διάλυμα θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με την χρήση μαγνήτη.

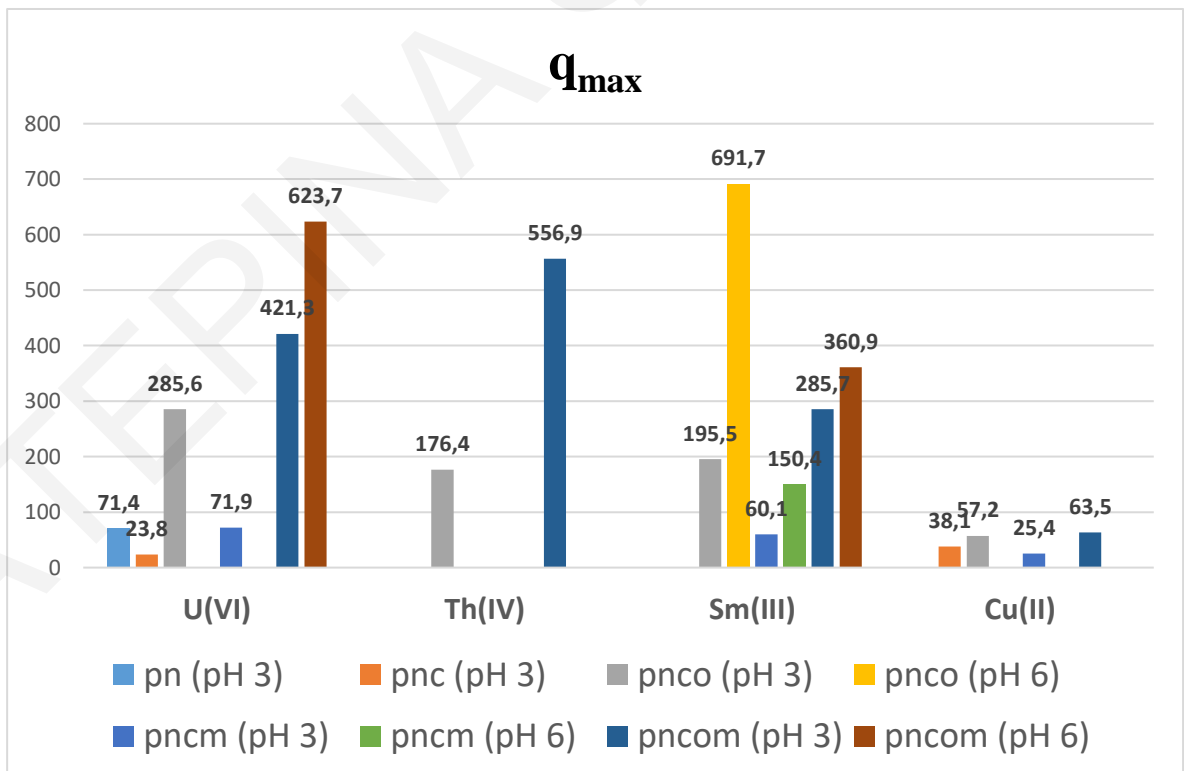
Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των στερεών μετά την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων, οι μετρήσεις XRD δείχνουν σε όλα τα στερεά μια πλατιά κορυφή, υποδεικνύοντας ότι το υλικό είναι άμορφο. Σε pH 6 σε ψηλές συγκεντρώσεις [U(VI)] (εκτός στις **pnc** σε pH 3), [Sm(III)] (στις **pncm**) και [Cu(II)], σχηματίζεται ίζημα (οξείες κορυφές στο φάσμα) και αναλόγως του μεταλλοϊόντος είναι  $UO_2(OH)_2$ ,  $Sm(OH)CO_3$  και  $Cu(OH)_2$ . Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της προσρόφησης ψηλών συγκεντρώσεων U(VI) στις **pncm** η εμφάνιση κορυφών στο φάσμα οφείλεται στην αναγωγή του U(VI) σε U(IV) και σχηματισμού ιζήματος  $U(OH)_4$ . Όσον αφορά τα φάσματα FTIR-KBr στα οξειδωμένα προσροφητικά (**pnco** και **pncom**), διακρίνονται αλλαγές στις κορυφές που αντιστοιχούν με τις δονήσεις τάσης των καρβονυλίων και καρβοξυλομάδων, υποδεικνύοντας ότι το U(VI), Th(IV), Sm(III) και ο Cu(II) συμπλοκοποιείται επιφανειακά με τις καρβοξυλομάδες.

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων έδειξε ότι η προσρόφηση U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II) στα πέντε υπό μελέτη προσροφητικά (**pn**, **pnc**, **pnco**, **pncm** και **pncom**) επηρεάζεται από τις διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους. Συγκεκριμένα ανάλογα με το κυρίαρχο είδος του υπο μελέτη μεταλλοϊόντος και την οξειδωτική κατάσταση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων η προσρόφηση φθάνει σε μέγιστη τιμή % σχετικής προσρόφησης σε συγκεκριμένη περιοχή pH. Οι βέλτιστες τιμές pH συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1 εκτός για το Th(IV) όπου δεν μελετήθηκε. Επίσης, όσον αφορά την προσρόφηση ουρανίου στις ξηρές πευκοβελόνες (**pn**) και στο μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (**pncm**) παρατηρείται ότι σε  $pH > 8$  η % σχετική προσρόφηση μειώνεται λόγω της σταθεροποίησης του στο διάλυμα με τη συμπλοκοποίηση με τα ανθρακικά. Γενικά, σε  $pH < 3$  η μείωση της προσρόφησης οφείλεται στον ανταγωνισμό των μεταλλοϊόντων με τα πρωτόνια για τις θέσεις πρόσδεσης της επιφάνειας.

**Πίνακας 5.1:** Ανακεφαλαίωση των βέλτιστων τιμών pH στην προσρόφηση των μεταλλοϊόντων ξεχωριστά για τα τέσσερα υπό μελέτη προσροφητικά.

	pH	pnc	pnco	pncm	pncom
<b>U(VI)</b>	6 – 8	4 – 8	3 – 8	3 – 9	6
<b>Sm(III)</b>	-	-	2 – 10	3 - 10	7 – 10
<b>Cu(II)</b>	-	6 – 10	6 – 10	5 - 10	7 – 10

Η μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στην προσρόφηση δίνει τη δυνατότητα για υπολογισμό της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας ( $q_{max}$ ), με την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμο Langmuir. Οι μέγιστες προσροφητικές ικανότητες των υλικών για τα τέσσερα μεταλλοϊόντα συνοψίζονται γραφικά στο Σχήμα 5.1.



**Σχήμα 5.1:** Μέγιστες τιμές προσροφητικών ικανοτήτων ( $q_{max}$ ) πευκοβελόνων πριν και μετά από απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση για το U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II).

Από τα αποτελέσματα φαίνεται καθαρά ότι τις υψηλότερες τιμές  $q_{\max}$  τις κατέχουν οι απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες πριν και μετά την μαγνήτιση τους (**pncο** και **pncοm**), με τις μαγνητικές να είναι κυρίαρχες στην πλειοψηφία των μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV) και Cu(II)). Μόνο στην περίπτωση του Sm(III) παρατηρείται να ξεχωρίζουν οι **pncο** με  $q_{\max} = 691.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε pH 6. Οι αυξημένες τιμές προσροφητικής ικανότητας για τα εν λόγω μεταλλοϊόντα οφείλονται κυρίως στις ενεργές λειτουργικές επιφανειακές ομάδες των προσροφητών, συγκεκριμένα καρβοξυλομάδες (-COOH) και οξείδια σιδήρου (-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (στην περίπτωση του μαγνητικού βιοεξανθρακώματος). Οι ομάδες αυτές προσδίδουν αυξημένη προσροφητικότητα λόγω της αυξημένης χημικής συγγένειας τους με τα μεταλλοϊόντα.

Όσον αφορά τη συμπλοκοποίηση των μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια των προσροφητών, οι μελέτες επίδρασης της ιοντικής ισχύος έδειξαν ότι πρόκειται για σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, εκτός στην περίπτωση των **pnc** (σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας) σε pH 3 και 6 και **pncm** σε pH 3. Αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλοϊόντων με το π – σύστημα του γραφίτη. Επιπλέον, με αύξηση της μάζας του προσροφητή ευνοείται η % σχετική προσρόφηση των εν λόγω μεταλλοϊόντων, αφού αυξάνεται ο αριθμός των θέσεων πρόσδεσης για την προσρόφηση. Οι θερμοδυναμικές παράμετροι έδειξαν ότι η προσρόφηση στις περισσότερες περιπτώσεις, αποτελεί ενδοενθαλπιακή και εξώθερμη διεργασία με κινητήρια δύναμη την εντροπία. Επιπρόσθετα, από τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση, φαίνεται ότι γενικά η προσρόφηση γίνεται σχετικά γρήγορα σε όλα τα συστήματα και τα πειραματικά δεδομένα ταιριάζουν καλύτερα με την κινητική ψευδοδευτέρας τάξης.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης–εκρόφησης U(VI) και Sm(III) από τα καλύτερα προσροφητικά (**pncο** και **pncοm**) σε τέσσερις κύκλους. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν καθαρά ότι η ανάκτηση των δύο μεταλλοϊόντων και η επαναχρησιμοποίηση των στερεών μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιτυχία. Σε σύγκριση με το Sm(III), το U(VI) φαίνεται να εκροφάται με μεγαλύτερο ποσοστό % σχετικής εκρόφησης από τις απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες πριν και μετά τη μαγνήτιση.

Ως εκ τούτου, οι πευκοβελόνες θα μπορούσαν να είναι πολύ ελκυστικοί βιοπροσροφητές, λόγω της απεριόριστης διαθεσιμότητάς τους και της σχετικά υψηλής επιφάνειάς τους, ικανής για προσρόφηση λόγω της κυψελοειδούς μορφολογίας τους, η οποία παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη ακόμη και μετά από πυρόλυση και χημική οξείδωση. Επιπρόσθετα, θα

μπορούσαν να είναι ιδανικές για την παραγωγή νανοσύνθετων βιοϋλικών για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που έχουν ρυπανθεί από U(VI) και άλλα (ραδιο)τοξικά μέταλλα, αλλά και για την ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από αυτά.

ΚΑΤΕΡΙΝΑ ΦΙΛΙΠΠΟΥ

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Ολοκληρώνοντας την παρούσα Διδακτορική Διατριβή θα μπορούσαν να προταθούν οι ακόλουθες μελέτες για σκοπούς συμπλήρωσης καθώς και επέκτασης της παρούσας ερευνητικής εργασίας:

- Προσρόφηση άλλων (ραδιο)τοξικών μεταλλοϊόντων (π.χ. Eu(III), Pb(II), Cr(VI)) στις χημικά τροποποιημένες πευκοβελόνες από τον πεύκο *Pinus Brutia Pegeia*
- Μελέτες προσρόφησης Th(IV) σε απανθρακωμένες πευκοβελόνες (pnc) από τον πεύκο *Pinus Brutia Pegeia*
- Χημική τροποποίηση των πευκοβελονών (*Pinus Brutia Pegeia*) με άλλους χηλικούς υποκαταστάτες, όπως EDTA, αμιδοξίμη κολωφονίου και Salophen και σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης με τη ρητίνη Chelex-100
- Πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης μεταξύ των μεταλλοϊόντων (U(VI), Th(IV), Sm(III) και Cu(II)) σε πευκοβελόνες μετά από απανθράκωση, οξείδωση και μαγνήτιση
- Χαρακτηρισμός των χημικά τροποποιημένων πευκοβελόνων με την τεχνική SEM/EDX μετά από προσρόφηση U(VI), Sm(III) και Cu(II) και εφαρμογή mapping για κατανόηση της επιφανειακής κατανομής των μεταλλοϊόντων
- Χαρακτηρισμός των χημικά τροποποιημένων πευκοβελόνων με τεχνικές XPS και EXAFS μετά από προσρόφηση U(VI), Sm(III) και Cu(II)
- Χαρακτηρισμός των απανθρακωμένων πευκοβελονών μετά την προσρόφηση Cu(II) με τη τεχνική της κυκλοβολταμετρίας για εύρεση της οξειδωτικής κατάστασης του μεταλλοϊόντος στην επιφάνεια των στερεών
- Μελέτη χαρακτηρισμού των μαγνητικών προσροφητών από πευκοβελόνες (*Pinus Brutia Pegeia*) με την τεχνική της μαγνητομετρίας
- Μελέτες προσρόφησης – εκρόφησης για τα μεταλλοϊόντα Th(IV) και Cu(II) στα καλύτερα προσροφητικά στερεά.
- Εφαρμογή των καλύτερων προσροφητικών από πευκοβελόνες σε πραγματικά δείγματα υδάτων (υπόγειου και θαλασσινού νερού) με  $\alpha$ -φασματοσκοπία.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

**Acemioğlu B.** (2019) Removal of a reactive dye using NaOH-activated biochar prepared from peanut shell by pyrolysis process, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, DOI: 10.1080/19392699.2019.1644326

**Ahmad M., Lee S.S., Rajapaksha A.U., Vithanage M., Zhang M., Cho J.S., Lee S-E, Ok Y.S.** (2013) Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 143:615-622

**Ahmad M., Wang J., Xu J., Zhang Q., Zhang B.** (2020) Magnetic tubular carbon nanofibers as efficient Cu(II) ion adsorbent from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 252:119825

**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*, 298:1823–1834

**Aly M.M., Hamza M.F.** (2013) A review: studies on uranium removal using different techniques. Overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34:182-213

**Amin M.T., Alazba A.A., Shafiq M.** (2018) Removal of Copper and Lead using Banana Biochar in Batch Adsorption Systems: Isotherms and Kinetic Studies. *Arab J Sci Eng* 43:5711–5722

**Amin M.T., Alazba A.A., Shafiq M.** (2019b) Application of the biochar derived from orange peel for effective biosorption of copper and cadmium in batch studies: isotherm models and kinetic studies. *Arabian Journal of Geosciences*, 12: 46

**Amin M.T., Alazba A.A., Shafiq M.** (2019a) Application of biochar derived from date palm biomass for removal of lead and copper ions in a batch reactor: Kinetics and isotherm scrutiny. *Chemical Physics Letters*, 722:64-73

**Antonίου 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

**Atta** AM and Akl, Z.F (2015) Removal of thorium from water using modified magnetite nanoparticles capped with rosin amidoxime. *Materials Chemistry and Physics*, 163:253 – 261

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

**Ayawei** N., Ebelegi A.N. and Wankasi D. (2017) Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, 3039817:11

**Bachmaf** S., Merkel B.J. (2011) Sorption of uranium (VI) at the clay mineral–water interface, *Environmental Earth Sciences*, 63:925-934

**Baeyens**, B., Bradbury, M. H.: A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part I: titration and sorption measurements. *J. Contamin. Hydro.* 27, 199 (1997).

**Bagherifam** S., Lakzian A., Ahmadi S.J., Rahimi M.F., Halajnia A. (2010) Uranium removal from aqueous solutions by wood powder and wheat straw. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283:289–296

**Behdani** F.N., Rafsanjani A.T., Torab-Mostaedi M., Mohammadpour S.M.A.K. (2013) Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30:448–455

**Berg** B., Staaf H. (1980) Decomposition rate and chemical changes of Scots pine needle litter. II. Influence of chemical composition. *Ecological Bulletins*, 373-90

**Bhalara** P.D., 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.

**Bhalara** P.D., Deepesh P., Balasubramanian K. (2014) A review of potential remediation techniques for uranium(VI) ion retrieval from contaminated aqueous environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2:1621-1634

**Bharathi** K., Ramesh S. (2013) Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3:773-790.

- Blanchard** G., Maunaye M., Martin G. (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, 18:1501-1507.
- Bleise** A., Danesi P.R., Burkart W. (2003) Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *Journal of Environmental Radioactivity*, 64:93-112
- 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 Pollution Research*, 23:15801–15806
- Bulgariu** L., Escudero L.B., Bello O.S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras F., Kornaros M., Anastopoulos I. (2019) The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids* 276:728-747.
- 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*, 297:9-18
- Chaiyaraksa** C., Boonyakiat W., Bukkontod W., Ngakom W. (2019) Adsorption of Copper (II) and Nickel (II) by Chemical Modified Magnetic Biochar Derived from Eichhornia crassipes. *Environment Asia*, 12(2):14 – 2
- Chen** By C.L., X.L. Li and Wang X.K. (2007) Application of oxidized multi-wall carbon nanotubes for Th(IV) adsorption. *Radiochimica Acta*, 95:261–266
- 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
- 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** J.P., Wu S., Chong K.H. (2003) Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, 41(10):1979-1986



**Chen T.**, Zhang N., Xu Z., Hu X. and Ding Z. (2019) Integrated comparisons of thorium(IV) adsorption onto alkali-treated duckweed biomass and duckweed-derived hydrothermal and pyrolytic biochar, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26(3):2523-2530.

**Chen T.**, Zhang J., Li M., Ge H., Li Y., Duan T. and Zhu W. (2019) Biomass-derived composite aerogels with novel structure for removal/recovery of uranium from simulated radioactive wastewater. *Nanotechnology*, 30:45

**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

**Cussler E.L.** (1999) *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 2<sup>nd</sup> edition

**Dai L.**, Li L., Zhu W., Huang H.M.H., Lu Q., Yang M., Ran Y. (2020) Post-engineering of biochar via thermal air treatment for highly efficient promotion of uranium(VI) adsorption. *Bioresource Technology*, 298:122576.

**Dakiky M.**, Khamis M., Manassra A., Mer'Eb M. (2002) Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advances in environmental research*, 6:533-540

**Damaj A.**, Ayoub G.M., Al-Hindi M., El Rassy H. (2015) Activated carbon prepared from crushed needles used for the removal of Ni and Cd. *Desalination and Water Treatment*, 12:3371-3380

**Das D.**, Sureshkumar M.K., Koley S., Mithal N., Pillai C.G.S. (2010) Sorption of uranium on magnetite nanoparticles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 285:447-454.

**De Gisi S.**, G. Lofrano, Grassi M., Notarnicola M. (2016) Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9:10-40

**Demirbas E.**, Düzge, N. Sulak, M.T. Kobyas, M. (2009) Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3):480-487

- Devamani** RH.P., Alagar M. (2013) Synthesis and Characterisation of Copper II Hydroxide Nano Particles. *Nano Biomedicine and Engineering* 5(3)
- Dong** G., Zhu Y., Tian H., Li F., Xin S., Qin Y. (2015) Solid phase microextraction and determination of dichromate in aqueous solution based on pine needle powder modified carbon paste electrode by potentiometry. *Research on Chemical Intermediates*, 41:1191-1201
- Dong**, L., Yang, J., Mou, Y., Sheng G., Wang L., Linghu W., Asiri A.M, Alamry K.A. (2017) Effect of various environmental factors on the adsorption of U(VI) onto biochar derived from rice straw. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314:377–386
- Dong** L., Chang K., Wang L., Linghu W., Zhao D., Asiri A.M., Alamry K.A., Alsaedi A., Hayat T., Li X., Wu X. (2018) Application of biochar derived from rice straw for the removal of Th(IV) from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 53:(10)1511-1521
- Elwakeel** K.Z., Atia A.A. (2014) Uptake of U(VI) from aqueous media by magnetic Schiff's base chitosan composite, *Journal of Cleaner Production*, 70:292-302.
- Elwakeel** K.Z., Atia A.A., Guibal E. (2014) Fast removal of uranium from aqueous solutions using tetraethylenepentamine modified magnetic chitosan resin. *Bioresource Technology*, 160:107-114.
- Environmental Protection Agency**. Report on the Workshop on Radionuclides in Wastewater Infrastructure Resulting from Emergency Situations. EPA 600/R-13/159, August 2013, [www.epa.gov/ord](http://www.epa.gov/ord), page 8.
- Fasfous** II, Dawoud JN (2012) Uranium (VI) sorption by multiwalled carbon nanotubes from aqueous solution. *ApplSurfSci*. 259:433-440
- Feng** Y., Jiang H., Li S., Wang J., Jing X., Wang Y., Chen M. (2013) Metal–organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 431:87-92
- Fisher** DR, Fahey FH. (2017) Appropriate Use of Effective Dose in Radiation Protection and Risk Assessment. *Health Physics* 113(2):102–109. doi:10.1097/HP.0000000000000674
- Freundlich** H. (1906) Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 57:385–470.

- Gok C.** (2014) Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite. *J Radioanal Nucl Chem* 301:641–651
- Gong J.L., Wang X.Y., Zeng G.M., Chen L., Deng J.H., Zhang X.R., Niu Q.Y.** (2012) Copper (II) removal by pectin–iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 185–186:100-107
- Grosvenor P., Kobe B.A., Biesinger M.C. and McIntyre N.S.** (2004) Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36:1564–1574
- Guilhen S.N., Coleti J., Tenório J.A.S. and Fungaro D.A.** (2017) Influence of pyrolytic temperature on uranium adsorption capability by biochar derived from macauba coconut residue. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2017, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN*
- Guo X., Chen R., Liu Q., Liu J., Zhang H., Yu J., Li R., Zhang M., Wang J.** (2018) Superhydrophilic phosphate and amide functionalized magnetic adsorbent: a new combination of anti-biofouling and uranium extraction from seawater. *Environmental Science: Nano*, 5 2346-2356.
- Güzel F., Saygılı H., Saygılı G.A., Koyuncu F., Yılmaz C.** (2017) Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 144:260-265.
- Hadjmohammadi M.R., Salary M., Biparva P.,** (2011) Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution Using Pine Needles Powder As A Biosorbent. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6:1-13.
- Hadjittofi L., Pashalidis I.** (2016) Thorium removal from acidic aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibers. *Desalination and Water Treatment*, 57:27864-27868
- 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*, 304:897-904

- Hadjittofi** L, Charalambous S, Pashalidis I (2016) Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres. *Journal of Rare Earths* 34(1):99-104
- Hadjittofi** L., Prodromou M., Pashalidis I. (2014) Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresources 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
- Hartmann** E., Geckeis H., Rabung T., Lützenkirchen J., Fanghänel T. (2008) Sorption of radionuclides onto natural clay rocks. *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology*, 96:699-707
- 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
- Hayes** KF, Leclie JO (1987) Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *J Colloid Interface Sci* 115:564–572 46.
- Hemavathy** R.V., Senthil Kumar P., Kanmani K., Jahnavi N. (2020) Adsorptive separation of Cu(II) ions from aqueous medium using thermally/chemically treated Cassia fistula based biochar. *Journal of Cleaner Production*, 249:119390
- Ho** Y.-S., McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Hosten** E., Rohen H. (1997) Interaction of anions with arsenazo III – lanthanide(III) complexes. *Analytical Chimica Acta* 345, 227 – 233
- Huang** Y, Hu Y, Chen L, Yang T, Huang H, Shi R, et al. (2018) Selective biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions by ginkgo leaf. *PLoS ONE* 13(3):e0193659
- Hu** B, Hu Q, Li X, Pan H, Tang X, Chen C, Huang C (2017) Rapid and highly efficient removal of Eu(III) from aqueous solutions using graphene oxide. *J Mol Liq* 229:6–14

**Hu H.**, Zhang X., Wang T., Sun L., Wu H., Chen X. (2018a) Bamboo (*Acidosasa longiligula*) shoot shell biochar: its potential application to isolation of uranium(VI) from aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 316:349–362.

**Hu Q.**, Zhu Y., Hu B., Lu S., Sheng G. (2018b) Mechanistic insights into sequestration of U(VI) toward magnetic biochar: Batch, XPS and EXAFS techniques. *Journal of Environmental Sciences*, 70 217-225.

**Ioannou K.**, Hadjiyiannis P., Liatsou I., Pashalidis I. (2019) U(VI) adsorption by biochar fiber–MnO<sub>2</sub> composites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 320:425-432.

**Jalayeri H.**, Pepe F. (2019) Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu(II) removal from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168:64-71

**Jin J.**, Li S., Peng X., Liu W., Zhang C., Yang Y., Han L., Du Z., Sun K., Wang X. (2018) HNO<sub>3</sub> modified biochars for uranium (VI) removal from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 256:247-253.

**Juang R.S.** and Chen M.L. (1997) Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:813-820

**Katsoyiannis I.**, Zouboulis A. (2013) Removal of uranium from contaminated drinking water: a mini review of available treatment methods. *Desalination and water treatment*, 51:2915-2925.

**Kaygun A.K.**, Akyil S. (2007) Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):357-362

**Khalil H.P.S.A.**, Bhat A.H., Yusra A.F.I. (2012) Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87:963-979

**Khan M.H.**, Warwick P., Evans N. (2006) Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. *Chemosphere*, 63:1165-1169

**Kiegiel K.**, Abramowska A., Biełuszka P., Zakrzewska-Kołtuniewicz G., Wołkowicz S. (2017) Solvent extraction of uranium from leach solutions obtained in processing of Polish low-grade ores. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 311:589-598.

- KilincarslanKaygun** A. and Akyil S., Study of the behaviour of thorium adsorption on PAN/zeolite composite adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 357–362
- Kim** B., Lee H.W., Park S.H., Baek K., Jeon J.K., Cho H.J., Jung S.C., Kim S.C., Park Y.K. (2016) Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  by biochars derived from green macroalgae. *Environmental Science Pollution Research*, 23:985–994
- Kolodynska** D, Bak J. (2018) Use of three types of magnetic biochar in the removal of copper(II) ions from wastewaters. *Separation Science and Technology*, 53:7, 1045-1057
- Konstantinou** M., Pashalidis I. (2007) Adsorption of hexavalent uranium on biomass by product. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273-2095:2102
- Konstantinou** M., Pashalidis I. (2004) Speciation and spectrophotometric determination of uranium in seawater. *Mediterranean Marine Science*, 5: 5-17
- Kryvoruchko** A.P., Yurlova L.Y., Atamanenko I.D., Kornilovich B.Y. (2004) Ultrafiltration removal of U(VI) from contaminated water. *Desalination*, 162:229-236
- Kumar** G.V.S.R.P., Malla K.A., Yerra B., Rao K.S. (2019) Removal of Cu(II) using three low-cost adsorbents and prediction of adsorption using artificial neural networks. *Applied Water Science*, 9:44
- Kumar** S., Loganathan V.A., Gupta R.B., Barnett M.O. (2011) An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 92(10):2504-2512
- Kutahyali** C., Eral M. (2010) Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Nuclear Materials*, 396 251-256.
- Lagergren** S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar*, 24:1-39.
- Langmuir** I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361-1403.

- Langford J.I., Wilson A.J.C. (1978)** Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *Journal of Applied Crystallography*, 11:102-113
- Lefèvre G., Kneppers J., Fédoroff M. (2008)** Sorption of uranyl ions on titanium oxide studied by ATR-IR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327:15–20
- Lee K., Kim K., Baek Y., Chung D., Lee E., Lee S., Moon J. (2014)** Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution by biomass of brown algae *Laminaria japonica*, *Water Science and Technology*, 70:136-143
- Li F., Li X., Cui P. (2018a)** Adsorption of U(VI) on magnetic iron oxide/*Paecilomyces catenulannulatus* composites. *Journal of Molecular Liquids*, 252:52-57.
- Li F., Yang Z., Weng H., Chen G., Lin M., Zhao C. (2018b)** 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 M., Liu H., Chen T., Dong C., Sun Y. (2019a)** Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium (VI) adsorption. *Science of the Total Environment*, 651:1020-1028.
- Li L., Yang M., Lu Q., Zhu W., Ma H., Dai L. (2019b)** Oxygen-rich biochar from torrefaction: A versatile adsorbent for water pollution control. *Bioresource Technology*, 294:122142
- Li N., Yin M., Tsang D.C.W., Yang S., Liu J., Li X., Song G., Wang J. (2019c)** Mechanisms of U(VI) removal by biochar derived from *Ficus microcarpa* aerial root: A comparison between raw and modified biochar. *Science of The Total Environment*, 697:134115
- Li H., Liu L., Han X., Liu G. (2014a)** Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by modified pine needles. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8(9):3755-3760
- Li Y., Wang C., Guo Z., Liu C. and 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

- Li X.**, Liao D., Xu X., Yang Q., Zeng G., Zheng W., Guo L. (2008) Kinetic studies for the biosorption of lead and copper ions by *Penicillium simplicissimum* immobilized within loofa sponge. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3):610-615
- Liatsou I.**, Christodoulou E., Pashalidis I. (2018) Thorium adsorption by oxidized biochar fibres derived from *Luffa cylindrica* sponges. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317:1065–1070
- Liatsou I.**, Pashalidis I., Dosche C. (2020) Cu(II) adsorption on 2-thiouracil-modified *Luffa cylindrica* biochar fibres from artificial and real samples, and competition reactions with U(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 383:120950.
- Liatsou I.**, Pashalidis I., Oezaslan M., Dosche C. (2017a) Surface characterization of oxidized biochar fibers derived from *Luffa Cylindrica* and lanthanide binding. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5:4069-4074
- Liatsou I.**, Michael G., Demetriou M., Pashalidis I. (2017b) Uranium binding by biochar fibres derived from *Luffa cylindrical* after controlled surface oxidation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311: 871-875
- Liatsou I.**, Constantinou P., Pashalidis I. (2017c) Copper Binding by Activated Biochar Fibres Derived from *Luffa cylindrica*. *Water Air and Soil Pollution*, 228(255)
- 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
- Liu Y.**, Wang Y., Zhang Z., Cao X., Nie W., Li Q., Hua R. (2013) Removal of uranium from aqueous solution by low cost and high efficient adsorbent. *Applied Surface Science*, 273:68–74
- Liu J.**, Cheng W., Yang X., Bao Y. (2020) Modification of biochar with silicon by one-step sintering and understanding of adsorption mechanism on copper ions. *Science of The Total Environment*, 704:135252
- Liu S.**, Luo M., Li J., Luo F., Ke L., Ma J. (2016) Adsorption equilibrium and kinetics of uranium onto porous azo-metal–organic frameworks. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310:353-362



- Lu** Y.W., Laurent G., Pereira H. (2004) A novel methodology for evaluation of formation constants of complexes: example of lanthanide – Arsenazzo III complexes. *Talanta*, 62:959-970
- Lv** Z., Yang S., Chen L., Alsaedi A., Hayat T., Chen C. (2019) Nanoscale zero-valent iron/magnetite carbon composites for highly efficient immobilization of U(VI). *Journal of Environmental Science*, 76:377-387.
- Lyu** H., Tang J., Huang Y., Gai L., Zeng E.Y., Liber K., Gong Y. (2017) Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chemical engineering Journal*, 322 : 516-524.
- Maher** K, Bargar JR, Brown GE Jr (2012) Environmental speciation of actinides. *Inorganic Chemistry* 52(7):3510-3532
- Mahmoud** M.A. (2013) Removal of uranium(VI) from aqueous solution using low cost and ecofriendly adsorbents. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 4:6
- Mahmoud** M.A., Khalifa M.A., Wakeel Y.M.E, M.S. Header, El-Sharkawy R.M., Kumar S., Abdel-Fattah T.M. (2019a) A novel nanocomposite of Liquidambar styraciflua fruit biochar-crosslinked-nanosilica for uranyl removal from water. *Bioresource Technology*, 278:124-129
- Mahmoud** M.A., Abutaleb A., Maafa I.M.H., Qudsieh I.Y., Elshehy E.A. (2019b) Synthesis of polyvinylpyrrolidone magnetic activated carbon for removal of Th (IV) from aqueous solution. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 11:100191
- Majumder** S., Sardar M., Satpati B., Kumar S., Banerjee S. (2018) Magnetization Enhancement of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by Attaching onto Graphene Oxide: An Interfacial Effect, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122:21356-21365.
- Malik** D., Jain C., Yadav A.K., Pathak R.K.V.V. (2016) Determination of Adsorption Isotherms and Kinetic Parameters for Biosorption of Cu (II) on Raw Pine Needles: An Experimental Study, 5 17755-17763.
- 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 Pollution Research*, 21:7035–7046

**Milonjić S.**, Kopečni M., Ilić Z. (1983) The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 78:15-24.

**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 Advance* 5:33023-33036

**Mishra V.**, Sureshkumar M.K., Gupta N., Kaushik C.P. (2017) Study on sorption characteristics of uranium onto biochar derived from eucalyptus wood. *Water Air Soil Pollution*, 228:309

**Montaña M.**, Camacho A., Devesa R., Vallés I., Céspedes R., Serrano I., Blázquez S., Barjola V. (2013) The presence of radionuclides in wastewater treatment plants in Spain and their effect on human health. *Journal of Cleaner Production*, 60:77-82.

**Moreira M.T.**, Noya I., Feijoo G., (2017) The prospective use of biochar as adsorption matrix – A review from a lifecycle perspective. *Bioresource Technology*, 246:135-141

**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

**Nakajima A.**, Sakaguchi T. (1990) Recovery and Removal of Uranium by Using Plant Wastes. *Biomass*, 21:55-63

**Nakajima A.**, Tsuruta T. (2004) Competitive biosorption of thorium and uranium by *Micrococcus luteus*, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 260 13–18

**Nazal M.K.**, Al-Bayyari M., Khalili F.I. (2019) *Salvadora Persica* branches biomass adsorbent for removal of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solution: kinetics and thermodynamics study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 321:985–996

**Nyamunda B.C.**, Chivhanga T., Guyo U. (2019) Removal of Zn (II) and Cu (II) Ions from Industrial Wastewaters Using Magnetic Biochar Derived from Water Hyacinth *Hindawi Journal of Engineering*, 5656983:11

**Oliveira** L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. (2002) Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* 40:2177-2183.

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

**Öter** Ç., Zorer Ö.S. (2019) Adsorption behaviours of Th(IV) and U(VI) using nitric acid (HNO<sub>3</sub>) modified activated carbon: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1691184>

**Öter** Ç., Zorer Ö.S. (2020) Kinetic, isothermal and thermodynamic studies on Th(IV) adsorption by different modified activated carbons. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 323:341–351

**Osińska** M. (2017) 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*, 81:678–692

**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.

**Panagiotou** N., Liatsou I., Pournara A., Angeli G.K., Giappa R.M., Tylianakis E., Manos M.J., Froudakis G.E., Trikalitis P.N., Pashalidis I. and Tasiopoulos A.J. (2019) Water-stable 2-D Zr MOFs with exceptional UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sorption capability. *Journal of Materials Chemistry A*, 8:1849

**Pappa** A., Tzamtzis N., Statheropoulos M., Fasseas C. (2000) The pyrolytic behavior of Pinushalepensis needles observed by transmission light microscopy and stereoscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55:195-202

**Pashalidis** I., Czerwinski K.R., Kim J.I. (1997) A study of solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. Determination of the carbonate stability constants. *Radiochimica Acta*, 76:55-62

- Pashalidis I.**, Runde W., Kim J. (1993) A study of solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. *Radiochimica Acta*, 61:141-146.
- Payne T.E.**, Brendler V., Ochs M., Baeyens B., Brown P.L., Davis J.A., ... Altmann S. (2013) Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling and Software*, 42:143-156
- Pellera F.M.**, Giannis A., Kalderis D., Anastasiadou K., Stegmann R., Wang J.Y., Gidaracos E. (2012) Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96(1):35-42
- Philippou K.**, Pashalidis I. (2017) Uranium analysis in drinking waters in Cyprus. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 312:361-365
- Phoungthong K.**, Suwunwong T. (2020) Magnetic biochar derived from sewage sludge of concentrated natural rubber latex (CNRL) for the removal of Al<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions from wastewater. *Research on Chemical Intermediates*, 46:385–407.
- Pradhan B.K.**, Sandle N.K. (1999) Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*, 37:1323–1332
- Prodromou M.**, Pashalidis I. (2013) Uranium adsorption by non-treated and chemically modified cactus fibres in aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298:1587-1595
- Ren P.**, Hu S.L., Cao Y., Chen K., T J.B. (2010) Bamboo leaf: A green and economical adsorbent for uranium (VI) removal. *Bioinformatics and Biomedical Engineering International Conference Proceedings*.
- Riazi M.**, Keshtkar A.R. and Moosavian M.A. (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
- Rohwer H.**, Collier N., Hosten E. (1995) Spectrophotometric study of arsenazzo III and its interactions with lanthanides. *Analytica Chimica Acta*, 314(3):219-223
- Rohwer H.**, Rheeder N., Hosten E. (1997) Interactions of uranium and thorium with Arsenazzo III in an aqueous medium. *Analytica Chimica Acta*, 341:263-268

**Rosenberg E.**, Pinson G., Tsosie R., Tutu H., Cukrowska E. (2016) Uranium remediation by ion exchange and sorption methods: a critical review. *Johnson Matthey Technology Review*, 60:59-77

**Sabela M.I.**, Kunene K., Kanchi S., Xhakaza N.M., Bathinapatla A., Mdluli P., Sharma D., Bisetty K. (2019) Removal of copper (II) from wastewater using green vegetable waste derived activated carbon: An approach to equilibrium and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8):4331-4339

**Salem N.A.**, Yakout (2016) Adsorption kinetic and mechanism studies of thorium on nitric acid oxidized activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 57:58

**Savvin S.B.** (1961) Analytical use of Arsenazo III, Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. *Talanta* 8(9):673-685

**ShamsiJazeyi H.** and Kaghazchi T. (2010) Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16:852-858

**Shen J.**, Schäfer A. (2014) Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review, *Chemosphere*, 117:679-691

**Son E.B.**, Poo K.M., Chang J.S., Chae K.J. (2018) Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. *Science of the Total Environment*, 615:161-168.

**Song, Q.**, Yang, H.W., & Cao, Y. (2016). Effective Removal of Copper (II) and Cadmium (II) by Adsorbent Prepared from Chitosan-modified Magnetic Biochar. *Engineering*, DOI:10.12783/issn.1544-8053/13/3/3

**Srinivasu K.**, Sundarajan M. (2017) Can uranyl complexes encapsulate to carbon nanotubes? A periodic DFT study. *Journal of Chemical Sciences* 129:783–790

**Stopa L.C.B.**, Yamaura M. (2010) Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption. *International Journal of Nuclear Energy Science and Technology*, 5:283-289

**Sun YB, Yang SB, Chen Y, Ding CC, Cheng WC, Wang XK (2015)** Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study. *Environmental Science and Technology*, 49:4255–4262 47.

**Sun YB, Wang Q, Chen CL, Tan XL, Wang XK (2012)** Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques. *Environmental Science and Technology*, 46:6020–6027

**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

**Tan X., Liu Y., Gu Y., Xu Y., Zeng G., Hu X., Liu S., Wang X., Liu S., Li J. (2016)** Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review. *Bioresources Technology*, 212:318-333.

**Tong X., Li J., Yuan J., Xu R. (2011)** Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. *Chemical Engineering Journal*, 172(2–3):828-834

**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

**Tsezos M., Volesky B., (1982)** The mechanism of thorium biosorption by *Rhizopus arrhizus*. *Biotechnology Bioenergy*, 24(4):955-69

**Vellingiri K., Kim Ki-Hyun, Pournara A., Deep A. (2018)** Towards high-efficiency sorptive capture of radionuclides in solution and gas. *Progress in Material Science*, 94:1-67

**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

**Wadas T.J., Pandya D.N., Solingapuram Sai K.K., Mintz A. (2014)** Molecular targeted  $\alpha$ -particle therapy for oncologic applications. *AJR. American Journal of Roentgenology*, 203(2):253–260, doi:10.2214/AJR.14.12554

**Wang D.**, Xu Y., Xiao D., Qiao Q., Yin P., Yang Z., Li J., Winchester W., Wang Z., Hayat T. (2019) Ultra-thin iron phosphate nanosheets for high efficient U(VI) adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 371 83-93.

**Wang J.**, Chen Z., Chen W., Li Y., Wu Y., Hu J., Alsaedi A., Alharbi N.S., Dong J., Linghu W. (2016) Effect of pH, ionic strength, humic substances and temperature on the sorption of Th(IV) onto NKF-6 zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310:597–609

**Wang S.**, Kwak J.H., Islam M.S., Naeth M.A., El-Din M. G., Chang S.X. (2020a) Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. *Science of The Total Environment*, 712:136538

**Wang M.**, Liu Y., Yao Y., Han L., Liu X. (2020b) Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. *Science of the Total Environment*, 700:134470.

**Wang R.Z.**, Huang D.L., Liua Y.G., Zhanga C., Laia C., Wang X., Zenga G.M., Zhanga Q., Gong X.M., Xua P. (2020c) Synergistic removal of copper and tetracycline from aqueous solution by steam-activated bamboo-derived biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 384:121470

**Wang S.**, Guo W., Gao F., Wang Y., Gao Y. (2018) Lead and uranium sorptive removal from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis rice husk biochars. *RSC Advances*, 8:13205-13217.

**Wang X.**, Feng J., Cai Y., Fang M., Kong M., Alsaedi A., Hayat T., Tan X (2020) Porous biochar modified with polyethyleneimine (PEI) for effective enrichment of U(VI) in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 708: 134575

**Wang X. K.**, Chen C. L., Du J. Z., Tan X. L., Xu D., Yu S.M. (2005) Effect of pH and aging time on the kinetic dissociation of  $^{243}\text{Am}(\text{III})$  from humic acid coated  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : a chelating resin exchange study. *Environmental Science Technology*, 39(18):7084

**Wu P.**, Wang Y., Hu X., Yuan D., Liu Y., Liu Z. (2019a) Synthesis of magnetic graphene oxide nanoribbons composite for the removal of Th(IV) from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 319:1111–1118

- Wu Z.C.**, Wang Z.Z., Liu J., Yin J.H., Kuang S.P. (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
- Wu R.**, Wang Y., Xue X., Hu T., Gao J., An F. (2019b) Selective adsorption and removal ability of pine needle-based activated carbon towards Al(III) from La(III). *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40:186-191.
- Xiao J.**, Hu R., Chen G. (2020) Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II). *Journal of Hazardous Materials*, 387:121980
- Xiu T.**, Liu Z., Wang Y., Wu P., Du Y., Cai Z. (2019) Thorium adsorption on graphene oxide nanoribbons/manganese dioxide composite material. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319:1059–1067
- Xie J.**, Wu Q., Zhang D., Ding Y. (2009) Biomolecular-Induced Synthesis of Self-Assembled Hierarchical La(OH)CO<sub>3</sub> One-Dimensional Nanostructures and Its Morphology-Held Conversion toward La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La(OH)<sub>3</sub>. *Crystal Growth & Design* 9:3889-3897
- Yakout S.M.** (2016) Effect of porosity and surface chemistry on the adsorption-desorption of uranium(VI) from aqueous solution and groundwater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 308:555–565
- Yamamura A.P.**, Yamamura M., Costa C.H. (2011) Magnetic biosorbent for removal of uranyl ions. *International Journal of Nuclear Energy Science and Technology*, 6:8-16.
- Yang H.**, Luo X., Ding H., Zhang X. (2019) Adsorption of U(VI) by *Elodea nuttallii*: equilibrium, kinetic and mechanism analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 319:227–235
- Yavari R.**, Asadollahi N., Mohsen M.A. (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 J.**, Huo Z., Tan X., Chen C., Asiri A.M, Alamry K.A., Li J. (2019) Plasma-facilitated modification of pumpkin vine-based biochar and its application for efficient elimination of uranyl from aqueous solution. *Plasma Science and Technology*, 21:095502



- Yi, Z.**, Yao, J., Xu J., Chen M., Li W., Chen H.I., 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
- Yin Z.**, Liu Y., Liu S., Jiang L., Tan X., Zeng G., Li M., Liu S., Tian S., Fang Y. (2018) Activated magnetic biochar by one-step synthesis: Enhanced adsorption and coadsorption for 17 $\beta$ -estradiol and copper. *Science of The Total Environment*, 639:1530-1542
- Yorita H.**, Otomo K., Hiramatsu H., Toyama A., Miura T., Takeuchi H. (2008) Evidence for the Cation- $\pi$  Interaction between Cu<sup>2+</sup> and Tryptophan. *Journal of the American Chemical Society*, 130:15266–15267
- Zhang Z.**, Cao X., Liang P., Liu Y. (2013) Adsorption of uranium from aqueous solution using biochar produced by hydrothermal carbonization. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295:1201–1208
- Zhang W.**, Song J., He Q., Wang H., Lyu W., Feng H., Xiong W., Guo W., Wu J., Chen L. (2020) Novel pectin based composite hydrogel derived from grapefruit peel for enhanced Cu(II) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 384:121445.
- Zhou Z.**, Zhao B., Zhang Y., Suna H., Chena J., Huang T. (2019) Efficient removal of copper and lead from aqueous solution by magnetic biochar: Magnetization, adsorption, separation, and desorption. *Desalination and Water Treatment* 166:24–34
- Zhou L.**, Huang Z., Luo T., Jia Y., Liu Z., Adesina A.A. (2015) Biosorption of uranium(VI) from aqueous solution using phosphate-modified pine wood sawdust. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303:1917–1925
- Zhou L.**, Shang C., Liu Z., Huang G., Adesina A.A., (2012) Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 366:165-172.
- Zhou L.**, Wang Y., Zou H., Liang X., Zeng K., Liu Z. and Adesina A.A. (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 T.**, Zhang X., Bian W., Han Y., Liu T., Liu H. (2020) DeNO<sub>x</sub> of Nano-Catalyst of Selective Catalytic Reduction Using Active Carbon Loading MnO<sub>x</sub>-Cu at Low Temperature. *Catalysts* 2020, 10(1):135

**Zhukov A.** and Karlsson R. (2007) Statistical aspects of Van't Hoff analysis: a simulation study. *Journal of Molecular Recognition*, 20:379 – 385

**Zou W.**, Zhao L. (2012) Removal of uranium(VI) from aqueous solution using citric acid modified pine sawdust: batch and column studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292:585–595

**Γεντεκάκης Ι** (1999) Φυσικές Διεργασίες. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών

**Διαδίκτυο (Internet)**

Arsenazzo(III), High Purity, Discovery Fine Chemicals:  
<https://discofinechem.com/products/arsenazo-iii-high-purity/>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## 8.1 Πίνακες και εξισώσεις που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 2 – (Βιβλιογραφική Ανασκόπηση)

*Πίνακας 8.1.1:* Τα ισόθερμα και κινητικά μοντέλα προσρόφησης και οι εξισώσεις για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων.

Τύπος	Εξίσωση	Γραφική
Μη γραμμική Langmuir (Langmuir, 1918)	$q_e = q_m \frac{b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	–
Γραμμική Langmuir-1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_L q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$
Γραμμική Langmuir-2	$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{b_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Γραμμική Langmuir-3	$q_e = q_m - \left( \frac{1}{b_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$	$q_e$ vs. $\frac{q_e}{C_e}$
Γραμμική Langmuir-4	$\frac{q_e}{C_e} = b_L q_m - b_L q_e$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs. $q_e$
Μη γραμμική Freundlich (Freundlich, 1906)	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	–
Γραμμική Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Μη γραμμική ψευδο- πρώτης τάξεως κινητική	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	–
Γραμμική ψευδο-πρώτης τάξεως κινητική (Lagergren, 1898)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs. $t$
Μη γραμμική ψευδο- δευτέρας τάξεως κινητική (Blanchard et al., 1984)	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	–

Γραμμική ψευδο-δευτέρας τάξεως κινητική (Ho and McKay, 1999)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t$ vs $t$
Κινητική Elovich (Juang and Chen, 1997)	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-bq_t)$ $q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$	$q_t$ vs $\ln t$
Κινητική Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης	$q_t = k_3 * t^{\frac{1}{2}} + c$	$q_t$ vs $t^{1/2}$
Ελεύθερη ενέργεια Gibbs	$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right)$ $\Delta G^0 = -RT \ln K$	–
Van't Hoff (Zhukov and Karlsson, 2007)	$\ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ $\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$	$\ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right)$ vs $\frac{1}{T}$ $\ln(K)$ vs $\frac{1}{T}$

**Εξίσωση 8.1.1:** Μαθηματική εξήγηση για την μελέτη της επίδρασης της μάζας του προσροφητή (Guilhen et al., 2017)

$$q = \frac{\%rel.ads \cdot C_0 \cdot V}{100 \cdot m}$$

Όπου,

$q$ : η προσροφητική ικανότητα του υλικού ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$C_0$ : η αρχική συγκέντρωση ( $g \cdot L^{-1}$ ).

$\% rel. ads.$ : η σχετική προσρόφηση του μεταλλοϊόντος

$V$ : ο όγκος του διαλύματος (L)

$m$ : η μάζα του προσροφητή (g)

## 8.2 Εξισώσεις και Πρωτογενή δεδομένα που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 3 – (Πειραματικό Μέρος)

**Πίνακας 8.2.1:** Πρωτογενή δεδομένα ενδεικτικής καμπύλης βαθμονόμησης πεχαμέτρου.

pH	E (mV)
2	244
4	135
7	-43
10	-202

**Εξίσωση 8.2.1:** Νόμος του Nernst

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

$$\beta) \quad E = \text{intercept} - \text{slope} \cdot \log[\text{Cu(II)}]$$

**Πίνακας 8.2.2:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου U(VI)-Arsenazo(III).

$\Delta A$	[U(VI)] (mol·L <sup>-1</sup> )
0.00680	2.50·10 <sup>-7</sup>
0.0110	5.00·10 <sup>-7</sup>
0.0750	3.33·10 <sup>-6</sup>
0.138	5.00·10 <sup>-6</sup>
0.286	8.33·10 <sup>-6</sup>
0.382	1.00·10 <sup>-5</sup>
0.606	1.50·10 <sup>-5</sup>
0.692	1.66·10 <sup>-5</sup>
0.466	1.17·10 <sup>-5</sup>
0.639	9.00·10 <sup>-6</sup>

**Πίνακας 8.2.3:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Th(IV)-Arsenazo(III).

$\Delta A$	[Th(III)] (mol·L <sup>-1</sup> )
0.0005	$8.33 \cdot 10^{-7}$
0.0022	$1.67 \cdot 10^{-6}$
0.0109	$8.33 \cdot 10^{-6}$
0.0092	$6.67 \cdot 10^{-6}$
0.005	$3.33 \cdot 10^{-6}$

**Πίνακας 8.2.4:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης του συμπλόκου Sm(III)-Arsenazo(III).

$\Delta A$	[Sm(III)] (mol·L <sup>-1</sup> )
0.00240	$2.50 \cdot 10^{-6}$
0.0414	$6.67 \cdot 10^{-6}$
0.685	$2.50 \cdot 10^{-5}$
0.590	$1.67 \cdot 10^{-5}$
0.529	$1.33 \cdot 10^{-5}$
0.310	$3.33 \cdot 10^{-6}$
0.388	$5.00 \cdot 10^{-6}$
0.270	$1.67 \cdot 10^{-6}$
0.317	$2.33 \cdot 10^{-6}$
0.342	$3.00 \cdot 10^{-6}$

**Πίνακας 8.2.5:** Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης του ηλεκτροδίου του χαλκού για τον προσδιορισμό του συντελεστή μοριακής απόσβεσης.

$\Delta A$	$\log[\text{Cu(II)}]$
118.00	-5.0000
122.10	-4.3010
135.80	-4.0000
162.60	-3.3010
168.60	-3.0000
187.50	-2.3010
190.70	-2.0000
207.50	-1.3010

**Εξίσωση 8.2.2:** Σχέση συντελεστή κατανομής  $k_d$  με τη συγκέντρωση ισορροπίας

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad \rightarrow \quad K_d = q_e / C_e$$

Όπου,

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

$K_d$ : ο συντελεστής κατανομής ( $\text{L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ )

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

### 8.3 Πρωτογενή δεδομένα, πίνακες, σχήματα και εξισώσεις που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 4 – (Αποτελέσματα και Συζήτηση)

*Πίνακας 8.3.1:* Πρωτογενή δεδομένα καμπύλων τιτλοδότησης που αντιστοιχούν σε δείγματα των μη τροποποιημένων (pn), απανθρακωμένων (pnc), απανθρακωμένων-οξειδωμένων (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένων (pnctm) και μαγνητικά απανθρακωμένων – οξειδωμένων (pncom) πευκοβελονών.

H <sub>2</sub> O		pn		pnc		pnco	
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
0.00	6.3	0.00	5.10	0.00	6.6	0	3.2
0.02	8.1	0.02	5.70	0.02	7.5	0.02	3.2
0.04	9.1	0.03	6.20	0.04	8.8	0.03	3.2
0.05	9.3	0.04	6.90	0.05	9.0	0.04	3
0.06	9.3	0.05	7.20	0.06	9.1	0.05	3.1
0.07	9.2	0.06	7.50	0.07	9.2	0.06	3.1
0.08	9.4	0.07	7.8	0.08	9.3	0.07	3.2
0.11	9.7	0.08	7.9	0.10	9.4	0.08	3.3
0.12	9.8	0.10	8.3	0.12	9.5	0.1	3.6
0.13	9.8	0.12	8.5	0.13	9.6	0.12	3.8
0.15	9.9	0.13	8.6	0.15	9.6	0.13	3.9
0.17	10.0	0.15	8.8	0.17	9.7	0.15	4.4
0.18	10.0	0.20	9.2	0.18	9.7	0.17	4.6
0.20	10.1	0.25	9.4	0.20	9.8	0.18	4.6
0.25	10.3	0.30	9.6	0.25	9.9	0.2	4.7
0.36	10.4	0.35	9.7	0.30	10.0	0.25	5.4
0.35	10.5	0.40	9.8	0.35	10.1	0.3	6.2
0.40	10.5	0.45	9.9	0.40	10.2	0.35	7
0.50	10.6	0.50	10.0	0.50	10.3	0.4	7.4
0.60	10.7	0.55	10.1	0.60	10.4	0.5	7.7



0.75	10.8	0.65	10.2	0.70	10.5	0.55	8.1
0.90	10.9	0.75	10.3	0.85	10.6	0.65	8
1.10	11.0	0.85	10.4	0.95	10.7	0.75	8.8
1.30	11.1	1.00	10.5	1.15	10.8	0.8	8.8
1.45	11.1	1.20	10.6	1.35	10.9	0.9	9
1.65	11.2	1.40	10.7	1.55	11.0	1	9.3
1.85	11.2	1.70	10.9	1.80	11.1	1.1	9.4
2.05	11.3	2.00	11.0	2.10	11.2	1.2	9.4
2.35	11.3	2.50	11.1	2.60	11.3	1.35	9.7
2.65	11.4	3.00	11.3	3.00	11.4	1.5	9.9
3.00	11.4	3.50	11.4	3.50	11.5	1.65	10
3.40	11.5	4.00	11.5	4.00	11.5	1.8	10.1
4.00	11.5	5.00	11.6	5.00	11.6	1.9	10.2
5.00	11.7	6.00	11.7	6.00	11.7	2	10.3
6.00	11.7	7.50	11.8	7.50	11.8	2.2	10.4
7.50	11.8	9.50	12.0	9.00	11.9	2.4	10.6
9.00	11.9			9.50	12.0	2.6	10.7
9.60	12.0					2.8	10.8
<b>V (mL)</b> <b>HCl 0.1</b> <b>M</b>	<b>pH</b>	<b>V (mL)</b> <b>HCl 0.1</b> <b>M</b>	<b>pH</b>	<b>V (mL)</b> <b>HCl 0.1</b> <b>M</b>	<b>pH</b>	3	10.9
0.00	6.1	0.00	5.0	0.00	5.9	3.5	11
0.05	3.7	0.02	4.5	0.02	4.1	3.8	11.1
0.06	3.5	0.03	4.0	0.03	3.7	4.3	11.3
0.07	3.4	0.04	3.7	0.06	3.3	5	11.4
0.09	3.2	0.05	3.6	0.07	3.2	6	11.5
0.10	3.1	0.06	3.5	0.08	3.2	6.5	11.6
0.11	3.1	0.07	3.4	0.09	3.1	7.5	11.7
0.12	3.1	0.08	3.3	0.10	3.1	8.2	11.8
0.14	3.1	0.10	3.2	0.12	3.0	9	11.9
0.20	2.9	0.12	3.1	0.15	3.0	9.5	11.9
0.25	2.9	0.15	3.1	0.20	2.9	9.6	11.9

0.30	2.8	0.20	3.0	0.25	2.8	9.65	12
0.35	2.7	0.25	2.9	0.30	2.8	<b>V (mL) HCl 0.1 M</b>	<b>pH</b>
0.40	2.7	0.30	2.8	0.35	2.7	0.00	3.5
0.50	2.6	0.35	2.8	0.40	2.7	0.02	3.4
0.60	2.5	0.40	2.7	0.45	2.6	0.04	3.3
0.75	2.5	0.45	2.7	0.55	2.6	0.05	3.2
0.90	2.4	0.55	2.5	0.65	2.5	0.06	3.2
1.06	2.4	0.65	2.5	0.80	2.4	0.07	3.1
1.20	2.3	0.80	2.4	0.95	2.4	0.08	3.1
1.40	2.2	0.95	2.4	1.10	2.3	0.09	3.1
1.55	2.2	1.10	2.3	1.30	2.2	0.10	3.0
1.70	2.1	1.30	2.2	1.45	2.2	0.12	3.0
1.86	2.1	1.45	2.2	1.65	2.1	0.20	2.9
2.05	2.1	1.65	2.1	1.85	2.1	0.25	2.8
2.25	2.1	1.85	2.1	2.05	2.1	0.30	2.7
2.35	2.0	2.05	2.1	2.15	2.0	0.35	2.7
		2.15	2.1			0.40	2.6
		2.20	2.0			0.45	2.6
<b>pncm</b>				<b>pncm</b>		0.65	2.5
<b>V (mL) NaOH 0.1 M</b>	<b>pH</b>	<b>V (mL) HCl 0.1 M</b>	<b>pH</b>	<b>V (mL) NaOH 0.1 M</b>	<b>pH</b>	0.80	2.4
0.00	9.7	0.00	9.5	0.00	10.3	0.95	2.3
0.06	9.8	0.06	9.3	0.02	10.3	1.10	2.3
0.09	9.8	0.13	9.3	0.08	10.4	1.30	2.2
0.13	9.9	0.19	9.3	0.14	10.4	1.45	2.2
0.18	9.9	0.25	9.3	0.22	10.5	1.65	2.1
0.23	9.9	0.30	8.2	0.30	10.5	1.85	2.1
0.31	10.0	0.35	7.0	0.40	10.6	2.15	2.0
0.39	10.0	0.40	5.3	0.50	10.7	<b>pncm</b>	

						<b>V (mL) HCl 0.1 M</b>	<b>pH</b>
0.47	10.1	0.425	3.5	0.65	10.8		
0.57	10.1	0.445	3.2	0.80	10.8	0.00	10.1
0.67	10.1	0.47	3.0	0.95	10.9	0.06	9.9
0.87	10.1	0.49	3.0	1.15	11.0	0.12	9.4
1.07	10.2	0.51	2.9	1.40	11.1	0.18	8.7
1.47	10.2	0.54	2.8	1.65	11.1	0.24	7.8
1.87	10.2	0.60	2.7	1.90	11.2	0.30	6.9
2.47	10.3	0.65	2.7	2.20	11.3	0.38	5.7
3.27	10.3	0.735	2.6	2.50	11.4	0.43	5.4
4.07	10.3	0.82	2.6	2.80	11.4	0.51	5.0
4.97	10.4	0.90	2.5	3.20	11.5	0.61	4.9
5.87	10.4	1.00	2.5	3.60	11.6	0.71	4.9
6.87	10.4	1.20	2.4	4.10	11.7	0.86	4.7
8.87	10.4	1.70	2.3	4.70	11.7	1.16	4.5
10.87	10.4	2.00	2.3	5.50	11.8	1.56	3.7
12.87	10.4	2.55	2.2	6.30	11.9	2.10	2.8
14.87	10.4	3.05	2.1	7.80	11.9	2.60	2.5
17.87	10.4	3.65	2.0	9.30	12.0	2.80	2.4
22.87	10.4					3.00	2.4
27.87	10.7					3.20	2.3
32.87	11.0					3.60	2.2
37.87	11.4					4.10	2.2
40.87	11.6					4.70	2.1
43.87	11.8					5.30	2.0
46.87	11.9						
48.87	12.0						

**Πίνακας 8.3.2:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση.

pH	% rel. ads		
	pn	pnc	pnco
1.0	9.5	30.6	8.0
2.0	36.9	40.4	41.5
3.0	93.3	57.2	48.7
4.0	97.3	62.7	72.4
5.0	97.8	62.8	81.6
6.0	96.9	63.0	82.5
7.0	99.1	63.2	85.0
8.0	99.7	62.3	84.3
9.0	99.4	61.3	83.2
10.0	96.4	59.9	80.9

**Πίνακας 8.3.3:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά τροποποιημένες πευκοβελόνες.

pH	% rel. ads	
	pncm	pncom
1.0	35.2	57.5
2.0	36.0	82.9
3.0	37.5	97.8
4.0	45.4	99.0
5.0	78.1	99.5
6.0	98.7	98.3
7.0	94.2	99.4
8.0	89.9	98.3
9.0	71.0	97.8

**Πίνακας 8.3.4:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφιση U(VI) σε σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 3			q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 3		
pn	pnc	pncο	Pn	pnc	pncο
4.9819e-06	6.4994e-06	2.1945e-07	0.015100	0.010500	0.029300
4.2785e-05	4.9749e-06	1.9984e-06	0.021600	0.00075300	0.14400
7.9449e-05	9.9858e-05	8.4464e-06	0.061700	0.00042700	0.27500
0.00039816	0.00047961	0.00016129	0.30600	0.061200	1.0200
0.00098373	0.00096314	0.00018847	0.048800	0.111100	0.33500
0.0029916	0.0023410	0.00048080	0.025200	1.9800	0.95800
0.0049607	0.0049880	0.00065554	0.11800	0.036100	1.0300
0.0068790	0.0069448	0.00068495	0.36300	0.16600	3.9500
0.0089940	0.0057808	0.0029391	0.017900	9.6600	0.18300
		0.0049819			0.054300
		0.0069826			0.052200

**Πίνακας 8.3.5:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφιση U(VI) σε σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 6.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 6			q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 6		
pn	pnc	pncο	Pn	pnc	pncο
2.5680e-07	2.8481e-07	1.5408e-07	0.0292	0.0291	0.035
4.2722e-07	3.7819e-06	2.4279e-07	0.149	0.139	0.149
1.5128e-06	6.0931e-06	2.8948e-07	0.295	0.282	0.299
4.1111e-05	0.00016732	5.5574e-05	1.380	22.0	1.330
0.00013391	0.00050412	0.00014960	23.0	27.0	2.800
6.1982e-05	1.7859e-05	0.00029835	8.81	8.95	8.100
0.00064994	2.8090e-05	1.7649e-06	29.000	14.9	0.250
8.8246e-05	0.00013027	0.00073398	14.900	20.6	18.800
0.00016108	0.00038940	7.7040e-05	26.500	25.8	1.500

**Πίνακας 8.3.6:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 3		q (mol·kg <sup>-1</sup> )		Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 6		q (mol·kg <sup>-1</sup> )	
pncm	pncom	Pncm	pncom	pncm	pncom	pncm	pncom
5.14·10 <sup>-6</sup>	1.87·10 <sup>-7</sup>	0.0146	0.029	4.33·10 <sup>-6</sup>	1.541·10 <sup>-7</sup>	0.017	0.0295
3.63·10 <sup>-5</sup>	1.62·10 <sup>-6</sup>	0.041	0.15	1.25·10 <sup>-5</sup>	1.065·10 <sup>-6</sup>	0.113	0.147
3.10·10 <sup>-5</sup>	1.09·10 <sup>-6</sup>	0.207	0.30	4.20·10 <sup>-7</sup>	1.947·10 <sup>-6</sup>	0.299	0.294
0.0003993	6.29·10 <sup>-5</sup>	0.302	1.30	0.0003695	7.844·10 <sup>-6</sup>	0.391	1.48
0.0006836	3.88·10 <sup>-4</sup>	0.949	1.80	0.00029	0.0001318	2.13	2.60
0.002486	1.86·10 <sup>-3</sup>	1.54	3.40	0.00056	0.00101	7.33	5.97
0.004967	2.13·10 <sup>-3</sup>	0.0991	8.6	0.00071	0.0003362	12.900	14.0
0.006282	4.22·10 <sup>-3</sup>	2.15	8.4	0.0030256	0.002003	11.900	15.0
0.002984	5.11·10 <sup>-3</sup>	18.0	12.0	0.0016388	0.00018210	22.100	26.5

**Πίνακας 8.3.7:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pnco), σε pH 3 και 6.

I	% rel. ads (pH 3)			% rel. ads (pH 6)		
	pn	pnc	pnco	pn	pnc	pnco
0.0	21.503	0.086380	94.304	86.133	7.3841	99.654
0.1	20.327	9.4852	86.488	91.624	5.0870	88.663
0.3	35.567	39.369	85.667	97.058	24.837	86.768
0.5	40.080	35.090	85.923	97.451	37.079	89.186
0.6	38.982	32.065	80.726	93.291	47.641	89.775
0.8	40.245	33.578	83.205	95.280	44.335	96.512
1.0	44.055	34.782	90.461	95.069	50.442	89.719

**Πίνακας 8.3.8:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφιση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.

I	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	Pncm	pncom	pncm	pncom
0.0	28.815	98.907	97.759	98.193
0.1	61.480	99.004	81.230	98.235
0.3	75.207	99.502	88.430	98.529
0.5	76.118	99.471	93.277	95.406
0.6	78.149	99.771	96.414	96.694
0.8	79.479	99.554	94.537	98.347
1.0	81.510	99.455	98.375	99.846

**Πίνακας 8.3.9:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφιση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pnco), σε pH 3 και 6.

t (min)	% rel. ads (pH 3)			% rel. ads (pH 6)		
	pn	pnc	pnco	pn	pnc	pnco
0.0000	23.745	23.801	54.196	28.283	19.458	58.146
1.0000	21.531	24.893	54.224	28.591	26.434	65.962
2.0000	21.559	17.525	58.623	25.145	20.187	57.334
3.0000	19.795	12.903	81.258	31.168	20.355	57.950
4.0000	30.104	22.400	59.407	34.642	21.251	88.654
5.0000	22.680	25.341	62.797	33.354	36.911	87.450
10.000	23.605	20.943	60.640	29.824	35.511	68.232
20.000	20.859	22.148	66.383	32.793	26.686	61.564
30.000	25.000	22.344	67.811	25.622	21.419	68.596
40.000	25.482	17.778	67.000	30.524	17.750	68.568
50.000	25.000	19.000	67.951	37.752	18.702	66.383
60.000	26.042	19.626	69.212	32.793	27.302	73.919
80.000	32.205	18.674	69.044	29.151	16.349	68.176

100.00	19.346	19.178	68.232	29.460	19.206	73.834
120.00	23.156	20.383	65.626	25.229	16.769	72.602
150.00	17.862	11.446	73.358	36.323	15.760	79.353
180.00	28.171	13.491	76.216	32.653	23.520	72.322
240.00	17.693	17.946	76.300	39.993	23.408	82.099
1440.0	24.165	18.534	99.188	57.726	23.352	98.543

**Πίνακας 8.3.10:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.

t (min)	ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 3)			ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 6)		
	pn	pnc	pncο	pn	pnc	pncο
0.0000	-4.4084	-5.1619	-3.8421	-3.7058	-6.3972	-4.0028
1.0000	-4.6275	-5.9934	-4.0457	-3.8326	-5.4595	-4.1859
2.0000	-4.6147	-5.6782	-4.2125	-3.9271	-1.1428	-4.4530
3.0000	-4.8915	-5.3644	-0.43109	-3.9667	-6.9646	-4.2642
4.0000	-0.49550	-5.4293	-4.6819	-4.0906	-6.1304	-4.5016
5.0000	-0.44258	-5.4010	-4.4304	-3.5480	-5.0683	-4.5567
10.000	-4.3947	-5.4885	-4.8282	-4.1008	-5.5870	-4.4458
20.000	-4.5813	-7.2813	-4.9996	-4.0906	-5.4014	-4.3658
30.000	-5.0888	0.0000	-4.8334	-4.0244	-4.9905	-4.5791
40.000	-4.7316	-5.5195	-5.0508	-3.4510	-4.8509	-4.4231
50.000	-4.9977	-0.62845	-4.6647	-4.2005	-5.9044	-4.4380
60.000	-5.8620	-8.0786	-4.6917	-4.3112	-4.6725	-4.5486
80.000	-4.5372	-6.3790	-0.48134	-4.5139	-5.3376	-4.6543
100.00	-5.6146	-0.49276	-5.0618	-4.3531	-5.3645	-5.0669
120.00	-5.1816	-0.47332	-5.1304	-4.2558	-5.3554	-4.8283
150.00	-4.6850	-5.1546	-5.0508	-4.2147	-4.9067	-4.8736
180.00	-4.8694	-5.4784	-0.55693	-4.2955	-4.4716	-4.9757
240.00	-5.3703	-6.0276	-6.1025	-4.4428	-4.7237	-5.4041
1440.0	-9.0769	-5.7158	0.0000	-8.6516	-4.5953	-5.4573



**Πίνακας 8.3.11:** Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.

t (min)	t/q <sub>t</sub> (pH 3)			t/q <sub>t</sub> (pH 6)		
	pn	pnc	pncο	pn	pnc	pncο
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.0000	10.200	10.300	7.6600	9.2300	9.7300	7.4200
2.0000	20.400	20.700	15.000	18.100	18.700	14.500
3.0000	29.900	31.500	22.300	27.000	28.300	22.100
4.0000	39.600	41.900	28.800	35.300	38.200	28.800
5.0000	52.100	52.400	36.700	49.400	49.600	35.800
10.000	105.00	104.00	71.400	88.200	96.800	72.300
20.000	205.00	202.00	141.00	177.00	195.00	146.00
30.000	295.00	300.00	214.00	268.00	299.00	215.00
40.000	407.00	417.00	282.00	355.00	403.00	290.00
50.000	494.00	510.00	360.00	435.00	480.00	362.00
60.000	570.00	602.00	432.00	515.00	614.00	430.00
80.000	822.00	815.00	571.00	672.00	783.00	569.00
100.00	958.00	1080.0	705.00	854.00	977.00	696.00
120.00	1170.0	1320.0	844.00	1040.0	1170.0	845.00
150.00	1520.0	1590.0	1060.0	1300.0	1510.0	1050.0
180.00	1790.0	1880.0	1250.0	1550.0	1880.0	1260.0
240.00	2320.0	2460.0	1640.0	2030.0	2450.0	1650.0
1440.0	13300	14900	9690.0	11100	14900	9590.0

*Πίνακας 8.3.12:* Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.

t (min)	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.0000	23.913	79.998	34.362	80.474
1.0000	22.820	80.166	37.388	85.601
2.0000	27.891	84.900	34.390	85.993
3.0000	28.031	85.096	38.620	88.906
4.0000	26.882	85.965	38.620	91.147
5.0000	26.518	87.758	35.931	89.607
10.000	26.882	88.402	35.146	93.024
20.000	26.126	90.867	39.853	93.473
30.000	28.927	90.251	41.506	93.585
40.000	30.020	91.287	37.051	94.341
50.000	28.507	92.464	33.382	95.013
60.000	28.815	93.052	40.581	95.798
80.000	24.697	96.498	38.592	97.843
100.00	28.283	96.582	38.844	98.039
120.00	30.160	97.815	39.125	98.767
150.00	29.319	98.459	44.195	96.834
180.00	28.199	98.263	44.363	99.160
240.00	29.235	98.375	41.310	99.188
1440.0	34.782	99.998	53.356	99.474

**Πίνακας 8.3.13:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.

t (min)	ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 3)		ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.0000	-4.1063	-3.5830	-3.5496	-3.5731
1.0000	-4.0105	-3.5922	-3.7234	-3.8970
2.0000	-4.5620	-3.8940	-3.5511	-3.9267
3.0000	-4.5825	-3.9087	-3.8039	-4.1803
4.0000	-4.4254	-3.9765	-3.8039	-4.4314
5.0000	-4.3803	-4.1330	-3.6359	-4.2522
10.000	-4.4254	-4.1959	-3.5918	-4.7045
20.000	-4.3340	-4.4810	-3.8914	-4.7825
30.000	-4.7250	-4.4017	-4.0223	-4.8030
40.000	-4.9315	-4.5389	-3.7025	-4.9535
50.000	-4.6557	-4.7214	-3.4992	-5.1093
60.000	-4.7060	-4.8269	-3.9470	-5.3284
80.000	-4.1812	-5.8815	-3.8020	-6.3463
100.00	-4.6206	-5.9282	-3.8192	-6.5320
120.00	-4.9614	-7.1364	-3.8388	-7.9505
150.00	-4.7943	0.0000	-4.2804	-5.7195
180.00	-4.6077	-9.0575	-4.2989	0.0000
240.00	-4.7791	0.0000	-4.0058	0.0000
1440.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

*Πίνακας 8.3.14:* Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncom), σε pH 3 και 6.

t (min)	t/q <sub>t</sub> (pH 3)		t/q <sub>t</sub> (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.0000	28.900	8.2300	9.7300	17.700
2.0000	47.300	15.500	18.700	38.400
3.0000	70.600	23.300	28.300	51.300
4.0000	98.200	30.700	38.200	68.400
5.0000	124.00	37.600	49.600	91.800
10.000	246.00	74.700	96.800	188.00
20.000	505.00	145.00	195.00	331.00
30.000	684.00	219.00	299.00	477.00
40.000	879.00	289.00	403.00	658.00
50.000	1160.0	357.00	480.00	817.00
60.000	1370.0	426.00	614.00	943.00
80.000	2140.0	547.00	783.00	1370.0
100.00	2330.0	683.00	977.00	1700.0
120.00	2630.0	810.00	1170.0	2020.0
150.00	3380.0	1010.0	1510.0	2240.0
180.00	4210.0	1210.0	1880.0	2680.0
240.00	5420.0	1610.0	2450.0	3830.0
1440.0	27300	27300	14900	17800

**Πίνακας 8.3.15:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (p<sub>n</sub>, p<sub>nc</sub> και p<sub>nco</sub>), σε pH 3 και 6.

1/T (K)	ln(k <sub>a</sub> ) (pH 3)			ln(k <sub>a</sub> ) (pH 6)		
	p <sub>n</sub>	p <sub>nc</sub>	p <sub>nco</sub>	p <sub>n</sub>	p <sub>nc</sub>	p <sub>nco</sub>
0.0033557	6.7800	4.4725	11.185	9.9600	5.7175	13.671
0.0033003	6.7300	4.9640	10.718	8.1400	6.0172	13.105
0.0031949	6.5500	4.2572	12.338	8.7900	6.8295	13.002
0.0030960	6.4300	4.8940	13.786	8.8600	8.5311	13.273
0.0030030	6.7400	4.6741	13.474	8.7200	8.4710	13.202
0.0029155	6.9200	4.4133	13.045	8.9300	9.2922	13.237

**Πίνακας 8.3.16:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (p<sub>ncm</sub> και p<sub>ncom</sub>), σε pH 3 και 6.

1/T (K)	ln(k <sub>a</sub> ) (pH 3)		ln(k <sub>a</sub> ) (pH 6)	
	p <sub>ncm</sub>	p <sub>ncom</sub>	p <sub>ncm</sub>	p <sub>ncom</sub>
0.0033557	7.0288	11.400	9.1086	11.834
0.0033003	8.2511	12.777	11.133	12.418
0.0031949	8.7438	13.089	12.110	13.045
0.0030960	6.9538	11.978	12.651	13.349
0.0030030	8.2123	12.345	12.878	13.544
0.0029155	8.0753	13.987	14.133	14.576

**Πίνακας 8.3.17:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), σε θερμοκρασίες 25, 40 και 50°C, σε pH 3 και 6.

T (K)	Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 3	q (mol·kg <sup>-1</sup> )	Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 6	q (mol·kg <sup>-1</sup> )
298	1.8676e-07	0.029000	1.5410e-07	0.029500
	1.6248e-06	0.15000	1.0650e-06	0.14700
	1.0926e-06	0.30000	1.9470e-06	0.29400
	6.2892e-05	1.3000	7.8440e-06	1.4800
	0.00038884	1.8000	0.00013180	2.6000
	0.0018574	3.4000	0.0010100	5.9700
	0.0021291	8.6000	0.00033620	14.000
	0.0042162	8.4000	0.0020030	15.000
	0.0051056	12.000	0.00018210	26.500
313	2.0077e-07	0.029000	8.4043e-08	0.030000
	2.2482e-06	0.14000	2.4162e-06	0.14000
	3.7679e-06	0.29000	3.7119e-06	0.29000
	8.9646e-06	1.5000	0.00010267	1.2000
	0.00022096	2.3000	0.00021396	2.4000
	0.00054908	7.4000	0.00068215	7.0000
	0.0011276	12.000	0.0037539	3.7000
	4.6690e-09	0.030000	3.2680e-08	0.029900
323	1.5760e-06	0.14500	7.9140e-07	0.14800
	3.1940e-06	0.29000	1.8350e-06	0.29400
	1.8350e-05	1.4400	8.4040e-05	1.2500
	0.00018140	2.4600	0.00030010	2.1000
	0.00096650	6.1000	0.00076200	6.7100

**Πίνακας 8.3.18:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση U(VI) σε πευκοβελόνες πριν και μετά από απανθράκωση και οξείδωση (pn, pnc και pncο), σε pH 3 και 6.

m	% rel. ads (pH 3)			% rel. ads (pH 6)		
	pn	pnc	pncο	pn	pnc	pncο
0.005	95.830	95.032	99.447	98.756	95.871	99.815
0.007	95.686	95.272	99.460	98.188	95.587	99.833
0.009	96.304	95.219	99.942	98.785	95.781	99.951
0.010	96.197	95.360	99.949	98.801	95.542	99.981
0.030	96.172	95.319	99.995	98.759	96.274	99.980
0.050	96.564	95.696	99.756	98.562	96.510	99.928

**Πίνακας 8.3.19:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση U(VI) σε μαγνητικά απανθρακωμένες και απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncm και pncοm), σε pH 3 και 6.

m	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	pncm	pncοm	pncm	pncοm
0.005	26.882	96.078	94.060	98.932
0.007	27.835	98.767	96.418	98.890
0.009	55.270	99.048	94.808	99.600
0.010	56.251	99.188	99.359	99.549
0.030	55.831	99.272	95.008	98.915
0.050	69.464	99.440	92.605	99.483

**Πίνακας 8.3.20:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Th(IV) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ( $d > 500$ ,  $200 < d < 500$ ,  $100 < d < 200$ ,  $50 < d < 100$  και  $d < 50$   $\mu\text{m}$ , σε pH 3.

Μέγεθος ( $\mu\text{m}$ )	Ce ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	q ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Μέγεθος ( $\mu\text{m}$ )	Ce ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	q ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
d > 500	9.3984e-07	0.012200	50 < d < 100	9.5902e-07	0.012100
	4.0279e-07	0.028800		1.9180e-06	0.024200
	2.1098e-05	0.086700		1.1125e-05	0.11700
	7.2630e-05	0.082100		5.2426e-05	0.14300
	0.00036059	0.41800		0.00018221	0.95300
	0.00062144	1.1400		0.00019180	2.4200
	0.0021866	2.4400		0.00061377	13.200
	0.00061377	13.200			
200 < d < 500	3.8361e-07	0.013800	d < 50	1.1508e-06	0.011500
	7.8639e-07	0.027600		3.0689e-06	0.020800
	5.9459e-06	0.13200		1.0741e-05	0.11800
	7.5858e-05	0.072400		4.4754e-05	0.16600
	0.00042580	0.22300		0.00034525	0.46400
	0.00020331	2.3900		0.00046033	1.6200
	0.00078640	6.6400		0.0019180	3.2500
	0.0025510	7.3500		0.00061377	13.200
100 < d < 200	6.0098e-07	0.013200			
	1.1316e-06	0.026600			
	2.0331e-06	0.14400			
	1.9569e-05	0.15100			
	2.3483e-05	0.20000			
	2.3016e-06	0.29300			
	7.0450e-05	0.68900			
	0.00024167	0.77500			
	0.00061377	1.1600			
	0.0016112	4.1700			
0.0025510	7.3500				



*Πίνακας 8.3.21:* Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφιση Th(IV) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων.

t (min)	% rel. ads				
	d > 500	200 < d < 500	100 < d < 200	50 < d < 100	d < 50
0.0000	25.580	10.620	21.361	27.115	17.524
1.0000	25.772	23.854	50.131	44.377	27.115
2.0000	31.143	28.841	68.928	27.115	38.623
3.0000	42.843	38.815	73.915	40.541	38.623
4.0000	43.802	45.528	74.298	29.033	34.787
5.0000	50.898	49.747	83.121	34.787	38.623
10.000	56.269	52.241	86.190	57.803	57.803
20.000	67.010	54.926	90.793	61.639	80.820
30.000	81.587	59.146	95.780	69.311	80.820
40.000	75.833	66.243	90.793	73.147	92.328
50.000	85.423	71.229	93.095	76.984	73.147
60.000	92.328	75.833	96.931	88.492	76.984
80.000	87.725	79.669	92.328	92.328	92.328
100.00	87.725	80.436	94.630	92.328	76.984
120.00	83.505	87.725	98.466	92.328	80.820
150.00	79.669	91.561	98.466	92.328	73.147
180.00	67.010	93.479	97.698	96.164	73.147
240.00	83.121	96.931	98.466	92.328	92.328
1440.0	90.580	98.620	99.361	97.115	97.524

**Πίνακας 8.3.22:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Th(IV) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων.

t (min)	ln(q <sub>e</sub> – q <sub>t</sub> )				
	d > 500	200 < d < 500	100 < d < 200	50 < d < 100	d < 50
0.0000	0.0030283	0.096974	0.14779	0.032345	0.11944
1.0000	-0.080782	0.026597	-0.31844	-0.25660	-0.017275
2.0000	-0.29207	-0.13102	-0.80957	0.032345	-0.21063
3.0000	-0.31154	-0.25309	-0.99379	-0.18479	-0.21063
4.0000	-0.46879	-0.33822	-1.0095	0.0040657	-0.14194
5.0000	-0.60674	-0.39215	-1.4613	-0.085911	-0.21063
10.000	-0.95751	-0.45368	-1.6828	-0.55847	-0.64993
20.000	-0.18020	-0.55875	-2.1478	-0.66459	-1.7345
30.000	-1.3808	-0.76493	-3.1735	-0.91807	-1.7345
40.000	-2.2314	-0.94036	-2.1478	-1.0739	-5.6005
50.000	-5.6005	-0.11352	-2.4989	-1.2585	-1.2321
60.000	-2.6198	-0.13327	-3.7059	-2.1956	-1.4520
80.000	-2.6198	-1.3773	-2.3677	-2.9244	-5.6005
100.00	-1.9938	-1.9462	-2.8279	-2.9244	-1.4520
120.00	-1.6411	-2.4626	-6.4773	-2.9244	-1.7345
150.00	-0.95751	-2.8750	-6.4773	-2.9244	-1.2321
180.00	-1.9524	-5.3866	-4.3384	0.0000	-1.2321
240.00	0.61036	0.64768	-6.4773	-2.9244	-5.6005
1440.0	0.0030283	0.096974	0.14779	0.032345	0.11944

**Πίνακας 8.3.23:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφιση Th(IV) σε απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

I	% rel. ads
0.0	75.833
0.1	80.820
0.3	79.285
0.5	78.902
0.6	82.354
0.8	86.957
1.0	86.190

**Πίνακας 8.3.24:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφιση Th(IV) σε απανθρακωμένες–οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncο), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

1/T (K)	ln(ka)
0.0033003	4.5078
0.0031949	6.7212
0.0030960	6.9980
0.0030030	8.0064
0.0029155	8.0064

**Πίνακας 8.3.25:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφιση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

$C_e$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$q$ ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
5.7541e-08	0.014800
1.9180e-07	0.029400
7.6721e-08	0.15000
9.0148e-07	0.29700
1.2660e-05	1.1084
5.8500e-05	1.3200
0.00018413	2.4500
0.00026852	8.1900

**Πίνακας 8.3.26:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής, κινητικής κατά Lagergren και ψευδο- δευτέρας τάξεως κινητικής στην προσρόφιση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

$t$ (min)	% rel. ads	$\ln(q_e - q_t)$	$t/q_t$
0.0000	12.154	0.13541	0.0000
1.0000	12.921	0.12521	5.1100
2.0000	21.169	0.0083900	6.2400
3.0000	30.759	-0.14721	6.4400
4.0000	30.375	-0.14049	8.6900
5.0000	31.334	-0.15736	10.500
10.000	30.951	-0.15058	21.300
20.000	32.485	-0.17798	40.600
30.000	28.265	-0.10437	70.100
40.000	46.870	-0.47965	56.300
50.000	35.746	-0.23882	92.300

60.000	37.896	-0.33892	98.700
80.000	53.008	-0.64244	99.600
100.00	53.200	-0.64798	124.00
120.00	53.200	-0.64798	149.00
150.00	58.379	-0.81050	170.00
180.00	81.970	-2.4397	145.00
240.00	86.957	-4.4546	182.00
1440.0	87.725	-5.8446	1080.0

**Πίνακας 8.3.27:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφιση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες – οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

I	% rel. ads
0.0	99.358
0.1	99.942
0.3	99.869
0.5	99.847
0.6	99.474
0.8	99.891
1.0	99.869

**Πίνακας 8.3.28:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφιση Th(IV) σε μαγνητικά απανθρακωμένες– οξειδωμένες πευκοβελόνες (pncom), στο καλύτερο μέγεθος σωματιδίων ( $100 < d < 200 \mu\text{m}$ ).

1/T (K)	ln(ka)
0.0033557	9.1030
0.0033003	9.3959
0.0031949	9.8950
0.0030960	10.550

**Πίνακας 8.3.29:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.

pH	% rel. ads		
	pncο	pncm	pncom
1.0	99.453	0.058390	27.693
2.0	99.285	10.055	92.321
3.0	99.226	17.938	98.876
4.0	99.460	53.276	98.058
5.0	99.912	91.418	96.175
6.0	99.518	92.577	96.723
7.0	99.328	98.273	96.197
8.0	99.577	99.586	96.949
9.0	97.547	99.883	95.095
10.0	99.453	98.599	96.555

**Πίνακας 8.3.30:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 3			q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 3		
pncο	pncm	pncom	pncο	pncm	pncom
5.1095e-07	1.8905e-06	3.2117e-07	0.028500	0.024300	0.029000
2.4088e-07	3.5606e-05	1.0292e-06	0.14900	0.043200	0.14700
3.6131e-07	7.1934e-05	3.9197e-06	0.29900	0.084200	0.28800
0.00020934	0.00041124	4.2044e-06	0.87200	0.26600	1.4900
0.00057372	0.00087372	0.00036569	1.2800	0.37900	1.9000
0.0025456	0.0026387	0.0025000	1.3600	1.0800	2.2500
0.0045000	0.0044672	0.0049818	1.5000	1.6000	0.054700
0.0063504	0.0063066	0.0068212	1.9500	2.0800	0.53600

**Πίνακας 8.3.31:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφιση Sm(III) σε απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 6.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 6			q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 6		
pncο	pncm	pncom	pncο	pncm	pncom
5.4435e-08	1.2409e-07	1.0730e-06	0.029800	0.029600	0.026800
9.7410e-08	1.3869e-07	3.3650e-06	0.15000	0.15000	0.14000
7.2580e-08	5.4744e-08	7.6971e-06	0.30000	0.30000	0.27700
2.8765e-06	0.00023759	1.9905e-05	1.4900	0.78700	1.4400
8.5950e-05	0.00067445	0.00018175	2.7400	0.97700	2.4500
0.0014726	0.0025511	0.0021569	4.5800	1.3500	2.5300
0.0047674	0.0044343	0.0048723	0.69800	1.7000	0.38300
0.00037818	0.0026058	0.0069161	19.900	13.200	0.25200
0.0054492	0.0083650	0.0069854	10.700	1.9100	6.0400

**Πίνακας 8.3.32:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύς στην προσρόφιση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

I	% rel. ads (pH 3)			% rel. ads (pH 6)		
	pncο	pncm	pncom	pncο	pncm	pncom
0.0	99.934	12.847	99.358	99.847	97.825	96.606
0.1	99.956	28.613	99.942	99.891	95.905	99.891
0.3	99.869	49.197	99.869	99.628	91.504	99.847
0.5	99.810	41.095	99.847	99.540	89.270	99.934
0.6	99.635	52.260	99.474	99.847	87.628	99.978
0.8	99.869	47.883	99.891	99.869	88.394	99.934
1.0	99.869	48.978	99.869	99.781	86.109	99.912

**Πίνακας 8.3.33:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφιση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	% rel. ads (pH 3)			% rel. ads (pH 6)		
	pnco	pncm	pncom	pnco	pncm	pncom
0.0000	80.804	11.314	23.796	95.445	88.701	64.635
1.0000	94.832	13.504	25.985	99.991	88.920	69.781
2.0000	95.971	21.825	44.380	99.963	90.584	77.080
3.0000	95.577	39.124	47.664	99.947	90.365	83.796
4.0000	95.752	33.212	48.540	99.982	87.650	83.942
5.0000	95.161	37.080	53.577	99.901	89.796	89.197
10.000	97.175	33.577	54.343	99.991	85.153	90.657
20.000	97.307	32.993	61.788	99.982	92.555	90.511
30.000	99.650	35.606	66.277	99.987	93.037	92.847
40.000	99.234	38.248	67.920	99.998	94.657	90.255
50.000	99.037	37.372	65.839	99.996	95.182	90.693
60.000	99.387	36.796	65.401	99.985	95.708	92.336
80.000	97.591	41.752	66.168	99.919	95.489	92.883
100.00	97.781	46.569	68.796	99.980	92.248	93.869
120.00	96.963	42.117	67.482	99.989	93.606	92.993
150.00	97.416	52.482	68.686	99.989	94.175	98.467
180.00	98.015	50.657	73.723	99.985	96.759	98.029
240.00	97.664	54.599	74.380	99.996	98.336	99.234
1440.0	99.800	88.000	98.358	99.945	98.701	99.635



**Πίνακας 8.3.34:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	ln(q <sub>e</sub> – q <sub>t</sub> ) (pH 3)			ln(q <sub>e</sub> – q <sub>t</sub> ) (pH 6)		
	pnco	pncm	pncom	pnco	pncm	pncom
0.0000	-2.0000	-4.2264	-2.1809	-2.6056	-4.2264	-2.9552
1.0000	-2.7623	-4.2494	-2.2107	-5.3021	-4.2494	-3.1174
2.0000	-3.0814	-4.4438	-2.5040	-5.2190	-4.4438	-3.4049
3.0000	-2.9590	-4.4159	-2.5668	-5.1770	-4.4159	-3.7707
4.0000	-3.0116	-4.1229	-2.5842	-5.2758	-4.1229	-3.7803
5.0000	-2.8443	-4.3470	-2.6909	-5.0606	-4.3470	-4.2096
10.000	-3.5882	-4.4000	-2.7081	-5.3021	-4.5220	-4.3708
20.000	-3.6629	-4.7369	-2.8935	-5.2758	-4.7369	-4.3535
30.000	0.0000	-4.8239	-3.0246	-5.2888	-4.8239	-4.6753
40.000	0.0000	-5.1885	-3.0771	-5.3223	-5.1885	-4.3238
50.000	0.0000	-5.3425	-3.0110	-5.3155	-5.3425	-4.3752
60.000	0.0000	-5.5245	-2.9976	-5.2823	-5.5245	-4.5955
80.000	-3.8470	-5.4446	-3.0211	-5.1034	-5.4446	-4.6812
100.00	-3.9916	-4.6853	-3.1064	-5.2693	-4.6853	-4.8569
120.00	-3.4784	-4.9374	-3.0628	-5.2955	-4.9374	-4.6993
150.00	-3.7297	-5.0656	-3.1026	-5.2955	-5.0656	-7.1218
180.00	-4.2044	-6.0343	-3.2888	-5.2823	-6.0343	-6.5219
240.00	-3.9001	-11.957	-3.3158	-5.3155	-11.957	0.0000
1440.0	-4.0000	-11.2264	-3.3809	-5.6056	-4.2264	-6.7775

**Πίνακας 8.3.35:** Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pnco), μαγνητικά απανθρακωμένες (pnctm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	t/q <sub>t</sub> (pH 3)			t/q <sub>t</sub> (pH 6)		
	pnco	pnctm	pncom	pnco	pnctm	pncom
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.0000	0.69600	48.900	25.400	0.66000	7.4200	9.4600
2.0000	1.3800	60.500	29.700	1.3200	14.600	17.100
3.0000	2.0700	50.600	41.500	1.9800	21.900	23.600
4.0000	2.7600	79.500	54.400	2.6400	30.100	31.500
5.0000	3.4700	57.800	61.600	3.3000	36.800	37.000
10.000	6.7900	123.00	121.00	6.6000	77.500	72.800
20.000	13.600	400.00	214.00	13.200	143.00	146.00
30.000	19.900	916.00	299.00	19.800	213.00	213.00
40.000	26.600	690.00	389.00	26.400	279.00	293.00
50.000	33.300	883.00	501.00	33.000	347.00	364.00
60.000	39.800	1660.0	605.00	39.600	414.00	429.00
80.000	54.100	1260.0	798.00	52.800	553.00	568.00
100.00	67.500	3980.0	959.00	66.000	715.00	703.00
120.00	81.700	2470.0	1170.0	79.200	846.00	852.00
150.00	102.00	1890.0	1440.0	99.000	1050.0	1010.0
180.00	121.00	2920.0	1610.0	119.00	1230.0	1210.0
240.00	162.00	3550.0	2130.0	158.00	1610.0	1600.0
1440.0	170.00	9500.0	9660.0	166.00	9500.0	9670.0

**Πίνακας 8.3.36:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

1/T (K)	ln(k <sub>a</sub> ) (pH 3)			ln(k <sub>a</sub> ) (pH 6)		
	pncο	pncm	pncom	pncο	pncm	pncom
0.0033557	13.337	7.1007	11.869	13.596	13.891	9.5600
0.0033003	13.945	8.1761	13.169	13.345	15.046	9.3379
0.0031949	14.352	9.7020	12.953	13.494	15.516	9.4573
0.0030960	14.380	10.758	12.470	13.484	15.963	9.4846
0.0030030	15.046	10.414	12.169	13.467	16.433	9.7844
0.0029155	15.739	10.770	12.572	13.596	16.944	9.7137

**Πίνακας 8.3.37:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφηση Sm(III) σε απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncο), μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες – οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

m	% rel. ads (pH 3)			% rel. ads (pH 6)		
	pncο	pncm	pncom	pncο	pncm	pncom
0.005	99.533	21.460	99.869	99.987	99.051	95.168
0.007	99.942	21.606	99.978	99.993	99.635	95.182
0.009	99.956	21.825	99.956	99.985	99.489	80.613
0.010	99.934	35.839	99.529	99.997	97.494	84.355
0.030	99.978	45.693	98.599	99.999	99.805	68.066
0.050	99.901	47.664	99.168	99.998	99.878	82.153

**Πίνακας 8.3.38:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες.

pH	% rel. ads	
	pnc	pnco
2.0	26.697	62.300
3.0	41.563	75.697
4.0	45.563	94.135
5.0	66.344	95.242
6.0	99.897	99.999
7.0	99.822	100.000
8.0	99.743	99.998
9.0	99.993	99.991
10.0	100.00	100.000

**Πίνακας 8.3.39:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 3		q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 3	
pnc	pnco	pnc	pnco
8.7651e-06	1.0706e-05	0.12400	0.0021200
1.9684e-05	2.5000e-06	0.24100	0.14200
0.00015219	1.4490e-06	0.44000	0.29600
0.00026498	9.2312e-05	0.61000	0.72000
0.0010456	0.00021499	0.63000	0.76000
0.0019400	0.00076757	9.1800	0.87000
0.0025023	0.0012655	13.500	11.200
0.0032571	0.0019050	17.200	15.300

**Πίνακας 8.3.40:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	pnc	pnco	pnc	pnco
0.0000	34.362	30.616	26.093	44.362
1.0000	37.388	31.345	39.650	57.388
2.0000	34.390	31.920	42.145	54.390
3.0000	38.620	40.920	44.536	58.620
4.0000	38.620	43.884	44.536	58.620
5.0000	35.931	43.723	45.465	55.931
10.000	38.146	43.592	48.159	58.146
20.000	39.853	43.055	48.159	59.853
30.000	39.506	43.399	49.456	59.506
40.000	39.051	44.952	49.881	59.051
50.000	38.382	41.181	49.881	58.382
60.000	40.581	41.490	50.302	60.581
80.000	38.592	43.723	51.545	68.592
100.00	38.844	40.982	51.953	68.844
120.00	39.125	42.906	52.757	69.125
150.00	44.195	42.413	53.939	74.195
180.00	44.363	41.952	56.214	74.363
240.00	41.310	43.844	59.074	71.310
1440.0	53.356	50.407	76.515	73.356

**Πίνακας 8.3.41:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 3)		ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 6)	
	pnc	pnco	pnc	pnco
0.0000	0.099810	-1.5520	-0.24251	0.16487
1.0000	-1.0893	-1.4015	-0.54603	0.033180
2.0000	-1.7557	-1.4375	-0.61352	-0.027860
3.0000	-2.1909	-1.4375	-0.68279	0.0028700
4.0000	-2.2692	-1.8183	-0.68279	0.0028700
5.0000	-2.3534	-1.6345	-0.71104	0.0028700
10.000	0.0000	-1.2991	-0.79781	-0.074760
20.000	-2.6537	-1.5127	-0.79781	-0.10661
30.000	-2.6380	-1.2349	-0.84242	-0.10661
40.000	-2.7087	-1.1149	-0.85748	-0.10661
50.000	-2.7757	-1.3323	-0.85748	-0.10661
60.000	-2.7176	-1.4746	-0.87265	-0.25633
80.000	-1.1521	-1.6345	-0.91877	-0.25633
100.00	-1.3233	-2.4644	-0.93436	-0.25633
120.00	-1.8643	-2.8841	-0.96589	-0.25633
150.00	-1.2521	-1.8689	-1.0141	-0.25633
180.00	-1.1204	-2.6541	-1.1139	-0.25633
240.00	-1.1204	-3.1775	-1.2555	-0.25633
1440.0	-1.2521	0.0000	-3.8786	-0.41848

*Πίνακας 8.3.42:* Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	t/q <sub>t</sub> (pH 3)		t/q <sub>t</sub> (pH 6)	
	pnc	pnco	pnc	pnco
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.0000	3.7100	1.1500	1.6600	1.6600
2.0000	4.6200	2.4300	3.1300	3.1300
3.0000	6.0700	3.3800	4.4500	4.4500
4.0000	7.9600	4.5000	5.9300	5.9300
5.0000	9.7900	5.9000	7.2600	7.2600
10.000	16.500	11.400	13.700	13.700
20.000	37.300	22.100	27.400	27.400
30.000	61.400	33.300	40.000	40.000
40.000	85.500	44.700	52.900	52.900
50.000	102.00	56.500	66.200	66.200
60.000	124.00	65.400	78.700	78.700
80.000	276.00	77.000	102.00	102.00
100.00	294.00	95.900	127.00	127.00
120.00	266.00	115.00	150.00	150.00
150.00	469.00	133.00	184.00	184.00
180.00	643.00	160.00	211.00	211.00
240.00	858.00	222.00	268.00	268.00
1440.0	4500.0	1300.0	1240.0	1240.0

**Πίνακας 8.3.43:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

1/T (K)	ln(ka) (pH 3)		ln(ka) (pH 6)	
	pnc	pnco	pnc	pnco
0.0033557	7.1300	6.4900	9.2970	8.7200
0.0033003	7.2000	6.6600	-	-
0.0031949	7.3900	7.5300	9.4300	10.310
0.0030960	7.5700	8.3986	9.4300	11.480
0.0030030	7.8700	8.7367	9.0300	12.778
0.0029155	8.1000	9.4000	8.7500	13.230

**Πίνακας 8.3.44:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφιση Cu(II) σε απανθρακωμένες (pnc) και απανθρακωμένες– οξειδωμένες (pnco) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

m (g)	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	pnc	pnco	pnc	pnco
0.005	29.363	37.613	40.907	85.944
0.007	30.523	57.018	41.832	97.650
0.009	31.664	55.937	43.578	98.546
0.010	34.976	61.083	44.899	99.179
0.030	34.976	81.375	49.277	99.100
0.050	68.879	89.990	68.879	99.647



**Πίνακας 8.3.45:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες.

pH	% rel. ads	
	pncm	pncom
2.0	13.685	48.562
3.0	-	69.593
4.0	34.965	87.098
5.0	33.904	96.196
6.0	95.381	92.909
7.0	99.949	88.936
8.0	99.981	99.975
9.0	99.951	99.984
10.0	100.000	100.000

**Πίνακας 8.3.46:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 3		q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 3	
pncm	pncom	pncm	pncom
3.0876e-05	3.5150e-05	0.057400	0.044500
6.4562e-05	6.4830e-05	0.10600	0.10600
0.00039804	0.00032790	0.30600	0.51600
0.00089751	0.00077510	0.30700	0.67500
	0.0028170		0.55000

**Πίνακας 8.3.47:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 6.

Ce (mol·L <sup>-1</sup> ) pH 6		q (mol·kg <sup>-1</sup> ) pH 6	
pncm	pncom	pncm	pncom
1.0799e-06	6.7790e-08	0.026800	0.029800
8.5745e-07	9.7054e-08	0.14700	0.15000
8.7596e-06	5.2463e-08	0.27400	0.30000
1.0000e-04	1.3257e-06	1.2000	1.5000
0.00047350	0.00032792	1.5800	2.0200
8.4292e-05	0.00089871	8.7500	6.3000
1.1864e-06	0.00051135	15.000	13.500
1.5527e-05	0.00013601	21.000	20.600

**Πίνακας 8.3.48:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.0000	40.069	16.250	91.506	87.731
1.0000	45.979	16.584	82.534	80.869
2.0000	47.368	19.284	69.812	81.488
3.0000	47.823	19.945	67.073	81.790
4.0000	48.722	19.945	66.786	81.790
5.0000	49.165	19.945	67.640	81.790
10.000	48.581	19.945	67.920	83.228
20.000	48.077	20.601	68.472	84.679
30.000	49.044	18.617	72.082	84.929
40.000	49.091	18.584	69.549	86.346
50.000	49.091	19.284	70.073	87.831
60.000	49.507	19.284	70.073	89.244

80.000	50.473	15.895	72.563	90.951
100.00	50.473	8.6831	73.269	91.665
120.00	47.823	12.363	73.729	93.325
150.00	40.044	17.945	73.956	93.325
180.00	45.032	19.284	76.938	94.196
240.00	48.722	26.267	80.616	95.684
1440.0	2.4712	45.862	97.513	99.890

**Πίνακας 8.3.49:** Πρωτογενή δεδομένα κινητικής κατά Lagergren της προσρόφησης Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες- οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 3)		ln(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> ) (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.0000	0.0000	0.0000	-2.3600	-1.6900
1.0000	-1.5772	-1.9192	-1.4700	-1.2400
2.0000	-1.9761	-2.2461	-0.86100	-1.2800
3.0000	-12.297	-2.3456	-0.76700	-1.2900
4.0000	-2.5000	-2.3456	-0.75800	-1.2900
5.0000	-2.5000	-2.3456	-0.78600	-1.2900
10.000	-2.7445	-2.3456	-0.79500	-1.3800
20.000	-2.2806	-2.4551	-0.81400	-1.4700
30.000	-2.1382	-2.1549	-0.94500	-1.4800
40.000	-2.4436	-1.9192	-0.85100	-1.5800
50.000	-2.4436	-2.2461	-0.87000	-1.7000
60.000	-3.3497	-2.2461	-0.87000	-1.8200
80.000	0.0000	-1.8505	-0.96400	-2.0000
100.00	0.0000	-1.3227	-0.99300	-2.0800
120.00	-12.297	-1.5575	-1.0100	-2.3000
150.00	-2.1382	-2.0707	-1.0200	-2.3000
180.00	-3.1631	-2.2461	-1.1600	-2.4500
240.00	0.0000	-22.312	-1.3500	-2.7500
1440.0	-0.37519	0.0000	-5.7300	-8.1500

**Πίνακας 8.3.50:** Πρωτογενή δεδομένα ψευδο - δευτέρας τάξεως κινητικής της προσρόφησης Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

t (min)	t/q <sub>t</sub> (pH 3)		t/q <sub>t</sub> (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.0000	1.4400	3.9800	0.79967	0.81613
2.0000	2.7900	6.8500	1.8908	1.6199
3.0000	4.1400	9.9300	2.9520	2.4208
4.0000	5.4200	13.200	3.9529	3.2278
5.0000	6.7100	16.500	4.8788	4.0347
10.000	15.100	33.100	9.7173	7.9300
20.000	32.100	64.100	19.278	15.588
30.000	49.400	106.00	27.469	23.313
40.000	62.700	159.00	37.959	30.575
50.000	78.400	171.00	47.094	37.572
60.000	87.000	205.00	56.512	44.373
80.000	105.00	332.00	72.764	58.054
100.00	131.00	760.00	90.079	72.001
120.00	166.00	641.00	107.42	84.864
150.00	247.00	552.00	133.86	106.08
180.00	264.00	616.00	154.41	126.12
240.00	325.00	603.00	196.49	165.54
1440.0	38500	2070.0	974.64	951.44

**Πίνακας 8.3.51:** Πρωτογενή δεδομένα για τη μελέτη επίδρασης της μάζας του προσροφητή στην προσρόφιση Cu(II) σε μαγνητικά απανθρακωμένες (pncm) και απανθρακωμένες-οξειδωμένες (pncom) πευκοβελόνες, σε pH 3 και 6.

m (g)	% rel. ads (pH 3)		% rel. ads (pH 6)	
	pncm	pncom	pncm	pncom
0.005	9.5003	12.519	31.323	84.882
0.007	9.5003	35.536	31.435	83.120
0.009	10.063	46.960	32.714	99.230
0.010	11.774	47.852	34.914	98.201
0.030	18.948	71.683	82.960	99.995
0.050	34.757	90.912	91.651	99.997

#### 8.4 Προσδιορισμός σφαλμάτων

Τα σφάλματα στην παρούσα εργασία δίνονται είτε ως τυπική απόκλιση από επαναληπτικές μετρήσεις, σύμφωνα με την *Εξίσωση 8.4*:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

*Εξίσωση 8.4*

Όπου,

*S*: η τυπική απόκλιση

*N*: ο αριθμός πειραματικών μετρήσεων

*x*: ο μέσος όρος των μετρήσεων

*x<sub>i</sub>*: η τιμή μέτρησης

είτε είναι σφάλματα που προσδιορίζονται από την αντίστοιχη γραμμική παλινδρόμηση όπως υπολογίζονται από εξειδικευμένα λογισμικά (KaleidaGraph).

Τα σφάλματα συνδυασμένων μεγεθών, υπολογίζονται από τα σφάλματα των παραμέτρων που προκύπτουν, από τους τύπους της μετάδοσης σφαλμάτων.