

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ

ΑΞΙΟΠΟΤΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ - ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑ - ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΔΑΦΙΚΩΝ

ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

**Μελέτη της χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα στην προσρόφηση
βαρέων μετάλλων**

ΦΩΤΕΙΝΗ ΚΩΝ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ Κ. ΧΑΪΝΤΟΥΤΗ

Αθήνα 2014

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Μελέτη της χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα στην προσρόφιση βαρέων μετάλλων

ΦΩΤΕΙΝΗ Κ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

Κ. ΧΑΪΝΤΟΥΤΗ, ΟΜΟΤΙΜΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ.

ΜΕΛΗ:

Δ. ΓΕΩΡΓΑΚΑΚΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Μ. ΨΥΧΟΓΙΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος και ειδικά των υδάτινων και εδαφικών πόρων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της σύγχρονης εποχής. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί πολλές νέες τεχνολογίες για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων περιοχών. Η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική, αφού οι ιδιότητες και η δομή των υλικών αυτών, δύναται να συμβάλλουν ουσιαστικά στην απομάκρυνση ανόργανων, και οργανικών ρύπων και ραδιονουκλιδίων.

Ο κύριος στόχος της μεταπτυχιακής μελέτης ήταν η διερεύνηση της χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα στην προσρόφιση βαρέων μετάλλων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφισης για να μελετηθεί η χρήση των πολυφλοϊϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} και Zn^{2+}) από υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση των ιόντων. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων που καθορίζουν την προσρόφιση του Ni^{2+} από τους πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, όπως τα μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των MWCNTs, το είδος της χημικής τροποποίησης, ο χρόνος εξισορρόπησης, το pH και η αναλογία όγκου διαλύματος προς μάζα MWCNTs.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των MWCNTs προσδιορίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM και TEM), με φασματοσκοπία Raman, με θερμοβαρυσμετρική ανάλυση, με προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας και της φαινομενικής πυκνότητας. Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η προσρόφιση των MWCNTs ήταν υψηλή, ανεξάρτητα από το είδος και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, ιδιαίτερα στις χαμηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων (98-80%). Οι κύριες ιδιότητες των MWCNTs που ελέγχουν την προσρόφιση του Ni^{2+} , είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η διάμετρος, η βέλτιστη κρυσταλλικότητα και η απουσία ατελειών στη δομή των νανοσωλήνων. Η χημική τροποποίηση οδηγεί σε αύξηση της προσρόφισης του Ni^{2+} από τους MWCNTs, εξαιτίας της παρουσίας ενεργών ομάδων στην επιφάνειά τους και συνεπώς της παρουσίας στην επιφάνεια προσρόφισης περισσότερων αρνητικών φορτίων, ικανών να προσροφήσουν Ni^{2+} . Η χημική

τροποποίηση με NaClO ευνοεί περισσότερο την προσρόφιση του Ni²⁺ από τους MWCNTs σε σχέση με τη χημική τροποποίηση με HNO₃. Ο χρόνος εξισορρόπησης, το pH του διαλύματος καθώς και ο όγκος διαλύματος προς μάζα MWCNTs επηρεάζουν καθοριστικά το βαθμό προσρόφισης του Ni²⁺ από τους MWCNTs. Συνεπώς με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης προέκυψε ότι οι MWCNTs ως προσροφητικά μέσα δύνανται να έχουν πολλές εφαρμογές για την απορρύπανση υδάτων και λυμάτων.

ABSTRACT

Removal of heavy metal ions from wastewaters and industrial wastes has received considerable attention in the recent years due to the toxicity and environmental issues that can be raised. Among the methods developed for treatment processes, the potential use of carbon nanotubes is considered as a promising technique. The carbon nanotubes exhibit significant adsorption capacity for many kinds of inorganic and organic pollutants, such as heavy metals, radionuclides and herbicides due to their properties and structure.

The main purpose of the current study was to investigate the ability of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) to remove heavy metals ions from aqueous solutions. Batch experiments were adopted to study the Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} sorption behavior on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) under different experimental conditions as pH, initial ion concentration, contact time and the presence of surface functional groups. The morphological and structural characteristics of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were also studied. Specifically MWCNTs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), micro-Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and specific surface area (BET) techniques.

The tested Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) showed high ability for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, especially at low initial ion concentration. The high adsorption capacity of MWCNTs was attributed to their highly porous and hollow structure, their diameter and their large surface area. The presence of surface functional groups enhanced sorption ability of MWCNTs. The presence of NaClO improved better the sorption of Ni^{2+} ions by MWCNTs than HNO_3 . Sorption processes of MWCNTs are mainly affected by pH, initial ion concentration and contact time.

The results of the present study suggests that MWCNTs can be utilized for the removal of heavy metals ions from aqueous solutions and that they can be a promising candidate adsorbent for environmental applications and wastewater treatment.

Η έγκριση της παρούσας διατριβής από το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν.5343/1932, άρθρο 202§2)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Ομότιμη Καθηγήτρια κ. Κ. Χαϊντούτη που με εμπιστεύτηκε και μου ανέθεσε την εκπόνηση της παρούσας μελέτης. Θα ήθελα επίσης να την ευχαριστήσω θερμά για την ουσιαστική συνεργασία, την επιστημονική και την ηθική στήριξή της, σε όλα τα στάδια των σπουδών μου και της ολοκλήρωσης της μεταπτυχιακής μελέτης.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω τα μέλη της επιτροπής κ. Γεωργακάκη και κ. Ψυχογιού για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση της μελέτης.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην εταιρεία Glonatech SA για την παροχή των νανοσωλήνων άνθρακα και τη διάθεση των εργαστηρίων της για την πραγματοποίηση μέρους των πειραμάτων, καθώς και τους ερευνητές της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το Επιστημονικό και Διοικητικό προσωπικό του Εργαστηρίου Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας για την ουσιαστική συμβολή του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, στον αδελφό μου και στους φίλους μου για την πλήρη στήριξή τους και την υπομονή τους.

Αφιερωμένο στη Γραμματή, στον Κώστα και στο Γιάννη

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
1.1	Η έννοια της Νανοτεχνολογίας.....	1
1.1.1	Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα	3
1.1.1.1	Ιδιότητες του άνθρακα	3
1.1.1.2	Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα.....	5
1.1.2	Δομικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα.....	10
1.1.2.1	Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (single wall nanotubes - SWCNTs)	12
1.1.2.2	Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (multi wall nanotubes - MWCNTs).....	13
1.1.3	Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα	13
1.1.4	Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	14
1.2	Η έννοια της προσρόφησης	17
1.2.1	Ικανότητα προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα	19
1.2.2	Παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση των νανοσωλήνων άνθρακα	20
1.2.2.1	Θέσεις προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα.....	20
1.2.2.2	Τύπος νανοσωλήνων άνθρακα	21
1.2.2.3	Καθαρότητα νανοσωλήνων άνθρακα.....	22
1.2.2.4	Παρουσία ενεργών ομάδων στους νανοσωλήνων άνθρακα.....	22
1.2.3	Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από νανοσωλήνες άνθρακα.....	23
1.2.4	Προσρόφηση ραδιονουκλιδίων από νανοσωλήνες άνθρακα.....	24
1.2.5	Προσρόφηση οργανικών ενώσεων από νανοσωλήνες άνθρακα	25
1.2.6	Προσρόφηση των νανοσωλήνων άνθρακα σε εδάφη.....	26
1.2.7	Δυνητικοί κίνδυνοι από τη χρήση των CNTs.....	27

2	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	28
2.1	Χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα.....	28
2.1.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	28
2.1.1.1	Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	28
2.1.1.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	29
2.1.2	Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).....	30
2.1.3	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)	30
2.1.4	Ανάλυση Ειδικής Επιφάνειας Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	31
2.1.5	Φαινομενική Πυκνότητα	32
2.2	Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα	32
2.2.1	Τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα με HNO ₃	33
2.2.2	Τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα με NaClO	33
2.3	Πειράματα προσρόφησης	34
2.4	Μοντέλα προσρόφησης	36
2.4.1	Η εξίσωση του Freundlich	36
2.4.2	Εξίσωση Langmuir	37
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	39
3.1	Ποιοτικά χαρακτηριστικά νανοσωλήνων άνθρακα	39
3.1.1	Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα	39
3.1.2	Χαρακτηρισμός νανοσωλήνων άνθρακα.....	40
3.1.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) MWCNTs.....	40
3.1.2.2	Θερμοσταθμική ανάλυση.....	46
3.1.2.3	Φασματοσκοπική μέθοδο Raman.....	48

3.1.2.4	Ειδική επιφάνεια και φαινόμενη πυκνότητα νανοσωλήνων άνθρακα	51
3.1.3	Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	52
3.2	Αποτελέσματα από τα πειράματα προσρόφησης	53
3.2.1	Επίδραση του είδους του βαρέου μετάλλου και της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση τους από νανοσωλήνες άνθρακα	53
3.2.1.1	Προσρόφηση Μολύβδου από τους MWCNTs	55
3.2.1.2	Προσρόφηση Χαλκού από τους MWCNTs	57
3.2.1.3	Προσρόφηση Ψευδαργύρου από τους MWCNTs	59
3.2.1.4	Προσρόφηση Νικελίου από τους MWCNTs	62
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
4.1	Πειράματα χαρακτηρισμού	73
4.2	Πειράματα προσρόφησης	73
5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Error! Bookmark not defined.

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1:	Ενδεικτικές ιδιότητες των CNTs σε οργανικούς και ανόργανους ρύπους	19
Πίνακας 2:	Απώλεια μάζας TGA	48
Πίνακας 3:	Παράμετροι που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μέθοδο Raman	49
Πίνακας 4:	Βασικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα	52
Πίνακας 5:	Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Pb^{2+} από τους MWCNTs	57
Πίνακας 6:	Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Cu^{2+} από τους MWCNTs	59

Πίνακας 7: Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Zn^{2+} από τους MWCNTs ..61

Πίνακας 8: Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Ni^{2+} από τους MWCNTs...63

EΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση των διαστάσεων της ύλης	1
Εικόνα 2: Έξι χαρακτηριστικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: a) διαμάντι, b) γραφίτης, c) γραφένιο, d) άμορφος άνθρακας, e) C60 φουλερένιο, f) μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα.....	5
Εικόνα 3: (α) Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη και (β) Κρυσταλλική δομή γραφίτη	6
Εικόνα 4: (α) Πλευρική άποψη των επιπέδων του διαμαντιού και (β) Κρυσταλλική δομή διαμαντιού	7
Εικόνα 5: Κρυσταλλική δομή άμορφου άνθρακα.....	7
Εικόνα 6: (α) Πλευρική άποψη των επιπέδων του C60 φουλερενίων και (β) Κρυσταλλική δομή C ⁶⁰	8
Εικόνα 7: Μερικές από τις πρώτες εικόνες νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχίου από τον Sumio Iijima (Iijima, 1991).....	9
Εικόνα 8: Γεωμετρική άποψη των νανοσωλήνων (1) και των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (2)	10
Εικόνα 9: Δομές CNT –Μηχανισμός δημιουργίας CNT	11
Εικόνα 10: Γραφιτικό πλέγμα και απεικόνιση διανύσματος chiral	11
Εικόνα 11: Απεικόνιση μονοφλοιϊκού (SWCNT) νανοσωλήνα άνθρακα.....	12
Εικόνα 12: Απεικόνιση πολυφλοιϊκού (MWCNT) νανοσωλήνα άνθρακα	13

Εικόνα 13: Σχηματική διαμόρφωση νανοσωλήνων, φουλερενίων και γραφενίων	16
Εικόνα 14: Διαφορετικές θέσεις προσρόφησης σε ανοιχτού τύπου SWCNTs: (1) internal, (2) interstitial channel, (3) external groove sites, και (4) external surface	20
Εικόνα 15: SEM εικόνες των δειγμάτων των MWCNTs τύπου I	41
Εικόνα 16: SEM εικόνες των δειγμάτων των MWCNTs τύπου II	42
Εικόνα 17: SEM εικόνες των δειγμάτων των MWCNTs τύπου III.....	43
Εικόνα 18: TEM νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I και τύπου II	44
Εικόνα 19: Κατανομή της διαμέτρου των πολυφλουικών νανοσωλήνων άνθρακα στα δείγματα τύπου I και τύπου II	45

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση του κύριου μηχανισμού προσρόφησης των δισθενών μετάλλων από την επιφάνεια των CNTs (Rao et al. 2007)	24
Σχήμα 2: Πιθανή διαδικασία προσρόφησης Eu από CNTs (Chen et al., 2008)	25
Σχήμα 3: Μηχανισμός τροποποίησης MWCNTs με ισχυρά οξειδωτικά μέσα	33
Σχήμα 4: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) των δειγμάτων νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I και τύπου II	47
Σχήμα 5: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) των δειγμάτων νανοσωλήνων άνθρακα τύπου III	48
Σχήμα 6: Φασματοσκοπική μέθοδο Raman για MWCNTs τύπου I	50
Σχήμα 7: Φασματοσκοπική μέθοδο Raman για MWCNTs τύπου II.....	51
Σχήμα 8: Φασματοσκοπική μέθοδο Raman για MWCNTs τύπου III	51
Σχήμα 9: Ποσοστό των ιόντων Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ και Zn ²⁺ (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων...53	

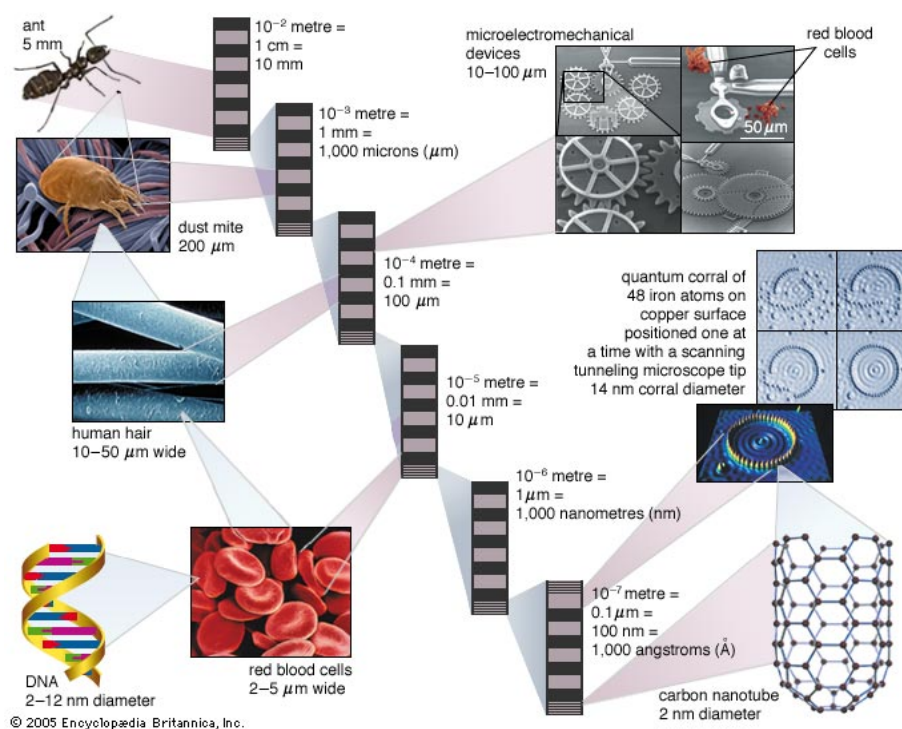
Σχήμα 10: Οι συντελεστές κατανομής του Pb^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου	56
Σχήμα 11: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφιση του Pb^{2+} από τους MWCNTs.....	56
Σχήμα 12: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφιση του Pb^{2+} από τους MWCNTs.....	57
Σχήμα 13: Οι συντελεστές κατανομής του Cu^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου	58
Σχήμα 14: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφιση του Cu^{2+} από τους MWCNTs	59
Σχήμα 15: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφιση του Cu^{2+} από τους MWCNTs	59
Σχήμα 16: Οι συντελεστές κατανομής του Zn^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου	60
Σχήμα 17: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφιση του Zn^{2+} από τους MWCNTs	61
Σχήμα 18: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφιση του Zn^{2+} από τους MWCNTs	61
Σχήμα 19: Οι συντελεστές κατανομής του Ni^{+2} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου	62
Σχήμα 20: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφιση του Ni από τους MWCNTs.....	63
Σχήμα 21: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφιση του Ni^{2+} από τους MWCNTs.....	63
Σχήμα 22: Ποσοστό των ιόντων Ni^{+2} (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs-τύπου I και MWCNTs-τύπου II	65
Σχήμα 23: Ποσοστό των ιόντων Ni^{+2} (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs-τύπου I, MWCNTs-τύπου III και MWCNTs-τύπου IV	66

Σχήμα 24: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού προσρόφησης των MWCNTs μετά από χημική τροποποίηση με NaClO	67
Σχήμα 25: Ποσοστό των ιόντων Ni ⁺² (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με το χρόνο εξισορρόπησης	69
Σχήμα 26: Ποσοστό των ιόντων Ni ²⁺ (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με το pH.....	70
Σχήμα 27: Ποσοστό των ιόντων Ni ⁺² (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με την αναλογία όγκος διαλύματος προς μάζα MWCNTs	72

1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Η έννοια της Νανοτεχνολογίας

Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιστήμη της νανοτεχνολογίας έχει προσελκύσει το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και σε σχέση με την τεχνολογική αξιοποίηση των νανοϋλικών, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που μπορούν να προσφέρουν στις υπάρχουσες τεχνολογίες (Bhushan, 2010). Ως *νανοτεχνολογία* ορίζεται το πεδίο της επιστήμης που μελετά τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων στη μία τους τουλάχιστον διάσταση, όπου φυσικά φαινόμενα επιτρέπουν πρωτότυπες εφαρμογές (Braun et al., 1997). Αντίστοιχα σύμφωνα με σύσταση που εξέδωσε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή τον Οκτώβρη του 2011, ως *νανοϋλικά* ορίζονται τα υλικά των οποίων τα κύρια συστατικά έχουν διαστάσεις μεταξύ ενός και 100 δισεκατομμυριοστών του μέτρου. Συγκριτικά, η διατομή μιας ανθρώπινης τρίχας είναι περίπου 50.000nm, ενός μορίου DNA από 2 έως 12 nm, και ενός μορίου νερού σχεδόν 0,3nm (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση των διαστάσεων της ύλης

Η ύλη, στα επίπεδα που την εξετάζει η νανοτεχνολογία, εμφανίζει ιδιότητες κβαντικής φύσεως, τελείως διαφορετικές από τις ιδιότητες των μακροσκοπικών μεγεθών (Filiponi and Sutherland, 2007). Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αναγνώρισε από το 2004 ότι οι νανοεπιστήμες και η νανοτεχνολογία συνιστούν νέες προσεγγίσεις στην έρευνα και την ανάπτυξη, που αποτελούν το θεμέλιο πολλών πρακτικών εφαρμογών διαθέτοντας το δυναμικό για περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας της ζωής, την προστασία του περιβάλλοντος και την τόνωση της ανταγωνιστικότητας της ευρωπαϊκής βιομηχανίας (Royal Society and Royal Academy of Engineering 2004). Συνεπώς, η νανοτεχνολογία έχει χαρακτήρα διεπιστημονικό, αφού συνδυάζεται άριστα με τις υπόλοιπες επιστήμες των οποίων οι δομές που τις απαρτίζουν μετρώνται και αυτές στην ίδια κλίμακα (νανοκλίμακα), όπως η κβαντική φυσική, η χημεία, οι γεωτεχνικές επιστήμες, η βιολογία, η πληροφορική, η μικροηλεκτρονική κτλ.

Αν και η θεώρηση ότι η ύλη συνίσταται από πολύ μικρά και αδιαίρετα άτομα, είχε αναφερθεί πρώτη φορά από το φιλόσοφο Δημόκριτο, εντούτοις ο John Dalton το 1803 αφού συγκέντρωσε 150 ετών παρατηρήσεις σε μία συνεδρίαση της Φιλοσοφικής Εταιρίας του Μάντσεστερ, ανέπτυξε τη θεωρία που υποστήριξε ότι η ύλη φτιάχνεται από άτομα, τα οποία είναι όμοια σε κάθε στοιχείο, έχουν ξεχωριστές μάζες και ιδιότητες, είναι αδιαίρετα και ακατάλυτα και συνδυάζονται σε ακέραιους αριθμούς. Η ύπαρξη του ατόμου αποδείχθηκε 100 χρόνια αργότερα το 1908 από τον Γάλλο φυσικό Jean Perrin.

Ωστόσο η έννοια της νανοτεχνολογίας εισήχθηκε το 1959 από τον φυσικό Richard Feynman κατά τη διάρκεια μίας διάλεξης του στην Αμερικανική Φυσική Εταιρεία (American Physical Society). Η ομιλία του βασιζόταν στη θεώρηση ότι υπήρχε η δυνατότητα οι επιστήμονες να χειρίζονται κάθε υλικό σε ατομικό επίπεδο, έτσι ώστε να αποθηκεύονται τεράστιες ποσότητες πληροφορίας σε πολύ μικρό χώρο ή να κατασκευαστούν πολύ μικρές σε μέγεθος συσκευές, οι οποίες θα παράγουν και θα αποθηκεύουν ενέργεια (Boisseau, 2007). Επιπλέον, όσο πιο μικρές θα ήταν οι συσκευές αυτές, οι ιδιότητες της ύλης, όπως οι ελκτικές δυνάμεις Van Der Waals και οι επιφανειακές τάσεις δε θα θεωρούνταν πια αμελητέες, σε αντίθεση με τη βαρύτητα (Amy Couch Schultz, 2007).

Μεγάλοι σταθμοί στην ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας ήταν το 1981 η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) (Van Riessen, A., et al., 1994), αλλά και η πρώτη δημοσίευση που έκανε λόγο για μοριακή μηχανική με ακρίβεια ατόμου από τον Eric Drexler. Το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων και το 1986 η ανακάλυψη του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM) (Sujka, 2009) έδωσαν μεγάλη δυναμική στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και των υλικών με νανοδιαστάσεις.

Την τελευταία δεκαετία η Νανοτεχνολογία και η Νανοεπιστήμη έχει εισάγει νέες τεχνολογίες στους τομείς Ενέργειας, Υγείας, Διαχείρισης του Περιβάλλοντος, στις Μεταφορές και Επικοινωνίες, στους Υπολογιστές και στην Πληροφορική, καθώς επίσης και στον τομέα της Εκπαίδευσης και της Έρευνας (Braun, 1997)

1.1.1 Εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα

1.1.1.1 Ιδιότητες του άνθρακα

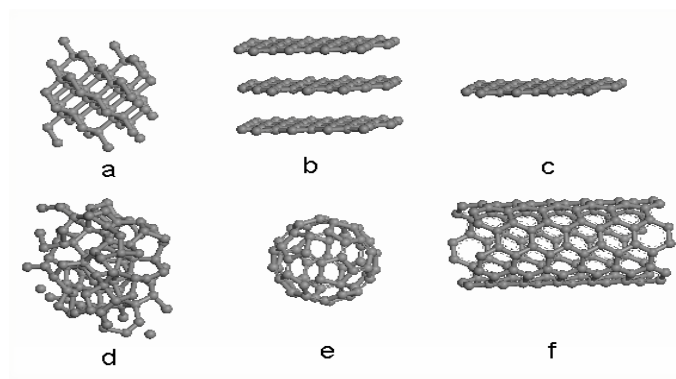
Ο άνθρακας συναντάται στη φύση είτε ελεύθερος σε διάφορες μορφές, κρυσταλλικές (αδάμας, γραφίτης) ή άμορφες (γαιάνθρακες), είτε με τη μορφή πολυάριθμων ενώσεων. Πρόκειται για ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο το οποίο είναι 19^ο σε σειρά αφθονίας κατά βάρος στο φλοιό της γης. Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του περιοδικού συστήματος και έχει το μικρότερο ατομικό αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει 6 ηλεκτρόνια, τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Στην κρυσταλλική φάση τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τα οποία συμβάλλουν στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα διάφορα υλικά του άνθρακα. Η ανάμιξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός και μπορεί να προκύψουν στον άνθρακα τρεις πιθανοί υβριδισμοί¹, οι sp , sp^2 , sp^3 , ενώ άλλα στοιχεία της ομάδας IV, όπως το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si), εμφανίζουν πρωτίστως sp^3 υβριδισμό. Επίσης ο άνθρακας έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα, καθώς και με άλλα στοιχεία και να δίνει μακρομοριακές ενώσεις. Έχουν ήδη καταγραφεί περισσότερες από δέκα εκατομμύρια

¹ Ο δεσμός sp προκαλεί δομές αλυσίδας, ο δεσμός sp^2 επίπεδες δομές, και ο sp^3

καθαρές οργανικές ενώσεις, γεγονός που κατατάσσει τον άνθρακα ως βασικότερο στοιχείο οργανικών ενώσεων στη γη (Ash, Russell, 2006).

Πολλά στοιχεία και ενώσεις παρουσιάζουν περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **πολυμορφισμός** ή **αλλοτροπία**. Ένα χημικό στοιχείο εκτίθεται σε αλλοτροπία (allotropy) όταν εμφανίζεται με δύο ή περισσότερες ταυτόσημες μορφές με διαφορετική φυσική κατάσταση. Οι αλλότροπες μορφές γενικά διαφέρουν σε φυσικές ιδιότητες, όπως είναι το χρώμα και η σκληρότητα μπορεί επίσης να διαφέρουν σε μοριακή δομή η χημική δραστηριότητα, αλλά είναι συνήθως όμοιες στις περισσότερες χημικές ιδιότητες.

Στη φύση ο άνθρακας απαντάται σε δυο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές (allotropic crystalline forms), ως **γραφίτης** και ως **διαμάντι**. Μέχρι το 1985 ήταν γνωστές 6 κρυσταλλικές αλλότροπες μορφές του άνθρακα: ο α- και ο β- γραφίτης, ο αδάμας, μια σπάνια εξαγωνική δομή του αδάμαντα (londaleite), ο χαοίτης και ο άνθρακας IV. Ωστόσο νέες μοριακές δομές του άνθρακα ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας να έχει εστιαστεί σε αυτές (Εικόνα 2). Οι κυριότερες νέες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι τα φουλερένια, οι νανοίνες, ο νανοαφρός, ο υαλώδης άνθρακας, οι νανοσωλήνες και οι νανοβλαστοί άνθρακα. Ο σχηματισμός τους στηρίζεται στο γεγονός ότι ένα γραφιτικό φύλλο έχει στα άκρα του πολλά άτομα άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι αντιστοιχούν σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Συνακόλουθα, η συνολική ενέργεια ενός σχετικά μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) εξαλείφοντας τους ελεύθερους δεσμούς μειώνεται, ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό κλειστών δομών άνθρακα, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (Dresselhaus and Endo, 2001).

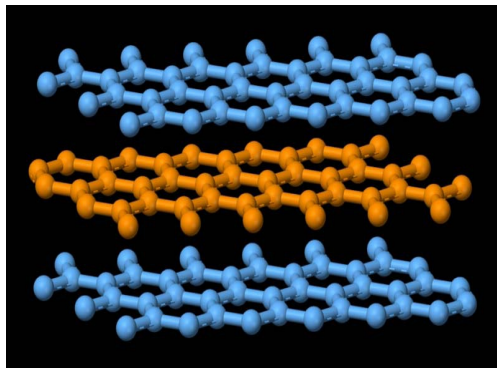


Εικόνα 2: Έξι χαρακτηριστικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα: a) διαμάντι, b) γραφίτης, c) γραφένιο, d) άμορφος άνθρακας, e) C60 φουλερένιο, f) μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα

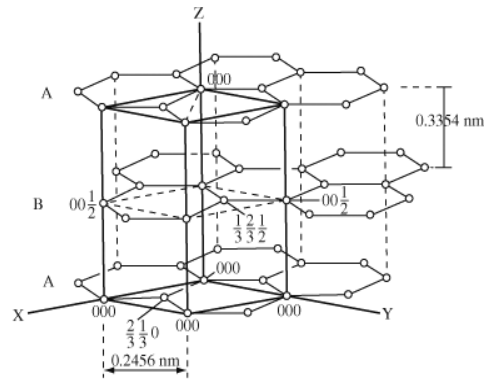
1.1.1.2 Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

1.1.1.2.1 Γραφίτης (Graphite)

Ο γραφίτης αποτελείται από παράλληλα επίπεδα, όπου τα άτομα του άνθρακα συντάσσονται στην sp^2 κατάσταση σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομή εξαγώνων (Εικόνα 3). Οι δεσμοί σε κάθε επίπεδο του γραφίτη είναι δυνατοί και αρκετά άκαμπτοι, τόσο ώστε αυτός να παραμένει σε στερεή κατάσταση (απουσία οξυγόνου) μέχρι και τους $3300^{\circ}C$. Αντίθετα, οι δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα του άνθρακα μεταξύ δυο επιπέδων είναι σχετικά ασταθείς τύπου van der Waals και έχουν χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση. Στο γραφένιο, που απομονώθηκε και μελετήθηκε μόλις το 2004, τα άτομα του άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους με σ δεσμούς και συντάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα με ενδιάμεση απόσταση (μήκος δεσμού) 0.142 nm. Η απόσταση μεταξύ των γραφένιων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van Der Waals είναι σταθερή στα 0.335 nm.



(α)

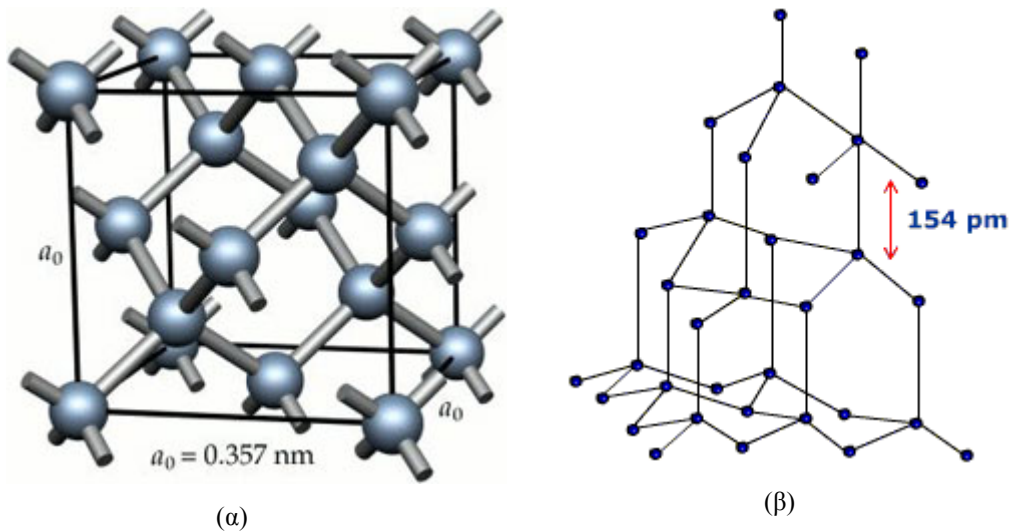


(β)

Εικόνα 3: (α) Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη και (β) Κρυσταλλική δομή γραφίτη

1.1.1.2.2 Διαμάντι (Diamond)

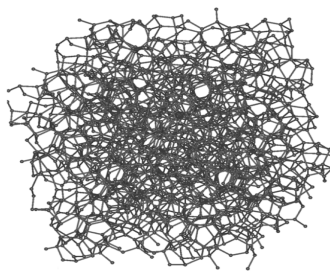
Στο κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού, τα άτομα του άνθρακα έχουν sp^3 υβριδισμό κατά τον οποίο κάθε άτομο C ενώνεται τετραεδρικά με τέσσερα άλλα άτομα C με ομοιοπολικούς δεσμούς, το μήκος των οποίων έχει υπολογιστεί στα 0.154 nm, με αποτέλεσμα οι δεσμοί να είναι άκαμπτοι και με υψηλή αντοχή (Εικόνα 4). Τα τετράεδρα που σχηματίζονται συνδέονται στις κορυφές και δημιουργείται το κρυσταλλικό πλέγμα με μήκος πλευράς 0.3567nm. Το διαμάντι κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και κάθε τρίτη στοιβάδα του πλέγματος είναι όμοια. Το διαμάντι εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες από τον γραφίτη, όπως πολύ υψηλό σημείο τήξης και μεγάλη πυκνότητα ($\sim 3.5 \text{ g/cm}^3$). Παράλληλα, παρουσιάζει μεγάλη συνεκτικότητα και σκληρότητα, γεγονός που αποδίδεται στην φύση των χημικών δεσμών και την κρυσταλλικότητά του. Στο διαμάντι, εν αντιθέσει με τον γραφίτη, δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, οπότε δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αντιθέτως, παρουσιάζει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, που κυμαίνεται συνήθως από 900 ως 3200 W/ m K. Είναι θερμικά πολύ σταθερό και η θερμοκρασία καύσης του με οξυγόνο προς CO_2 ξεπερνάει τους 800°C Είναι ικανό να διατηρήσει τη δομή του μέχρι τους 1800°C πέραν των οποίων μετατρέπεται σε γραφίτη, εξαιτίας της μεγάλης ενεργειακής σταθερότητας της sp^2 κατάστασης πάνω από τις θερμοκρασίες αυτές. Επιπλέον, η πυκνότητά του, ίση με 3.515 g/cm^3 , είναι μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, ίση με 2.26 gr/cm^3 .



Εικόνα 4: (α) Πλευρική άποψη των επιπέδων του διαμαντιού και (β) Κρυσταλλική δομή διαμαντιού

1.1.1.2.3 Άμορφος Άνθρακας (Amorphous Carbon)

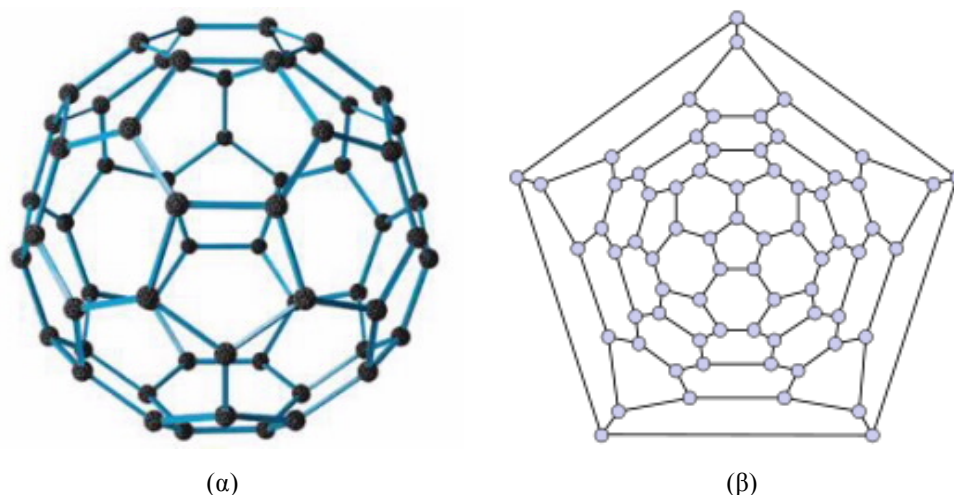
Πρόκειται για τη μη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα, στην οποία δεν παρατηρείται μεγάλης κλίμακας διάταξη των ατομικών θέσεων (Εικόνα 5). Μπορεί όμως να σημειωθεί μια μικρής τάξης ατομική διάταξη, δηλαδή σε μια περιοχή του 1 nm, οπότε θεωρούνται πολυκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά υλικά. Παρατηρούνται αποκλίσεις των διατομικών αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών C-C. Σε αυτή τη μορφή του άνθρακα, η συντριπτική πλειοψηφία των δεσμών είναι συνήθων sp^2 και οι υπόλοιποι sp^3 . Δεν εμφανίζονται δεσμοί sp^1 .



Εικόνα 5: Κρυσταλλική δομή άμορφου άνθρακα

1.1.1.2.4 Φουλερένια (Fullerenes)

Το 1985, στη διάρκεια ενός πειράματος, κατά την εκπομπή μιας δέσμης laser σε γραφίτη, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που ονομάστηκε «φουλερένιο» (fullerene) από τους Kroto & Smalley, επίτευγμα που τους απέφερε και το βραβείο Nobel το 1996. Τα μοριά των φουλλερενίων απαρτίζονται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σε πεντάγωνα και εξαγωνα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός σφαιρικού μορίου. Το πιο κοινό μόριο φουλλερενίων είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}). Το C_{60} μόριο που δημιουργείται όταν ένα άτομο άνθρακα τοποθετείται σε κάθε κορυφή της συγκεκριμένης δομής, έχει όλα τα σθένη ικανοποιημένα με δύο απλούς δεσμούς και έναν διπλό (Εικόνα 6).

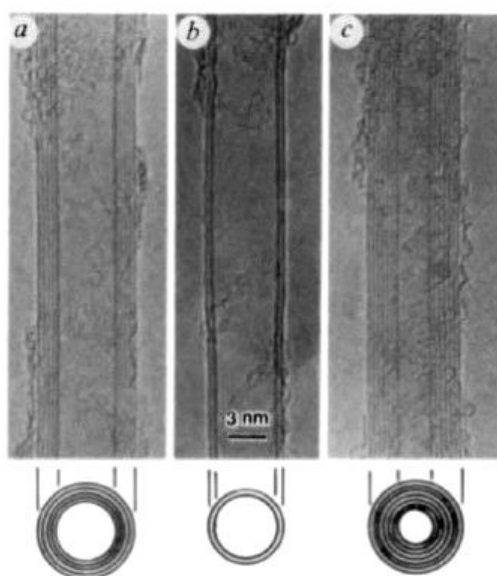


Εικόνα 6: (α) Πλευρική άποψη των επιπέδων του C_{60} φουλερενίων και (β) Κρυσταλλική δομή C_{60}

1.1.1.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes)

Το 1991 ανακαλύφθηκε μια νέα αλλοτροπική δομή άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά στρώματα ατόμων άνθρακα σε εξαγωνική διάταξη, ανοικτά στο άκρο ή με κατάληξη σε ημισφαιρικές δομές (Iijima, 1991). Ωστόσο, ήδη από το 1952 είχαν δημοσιευτεί εικόνες σωλήνων από άνθρακα διαμέτρου 50nm από τους Radushkevich και Lukyanovich σε ρώσικο επιστημονικό περιοδικό. Το 1976 μια επιστημονική εργασία των Oberlin, Endo and

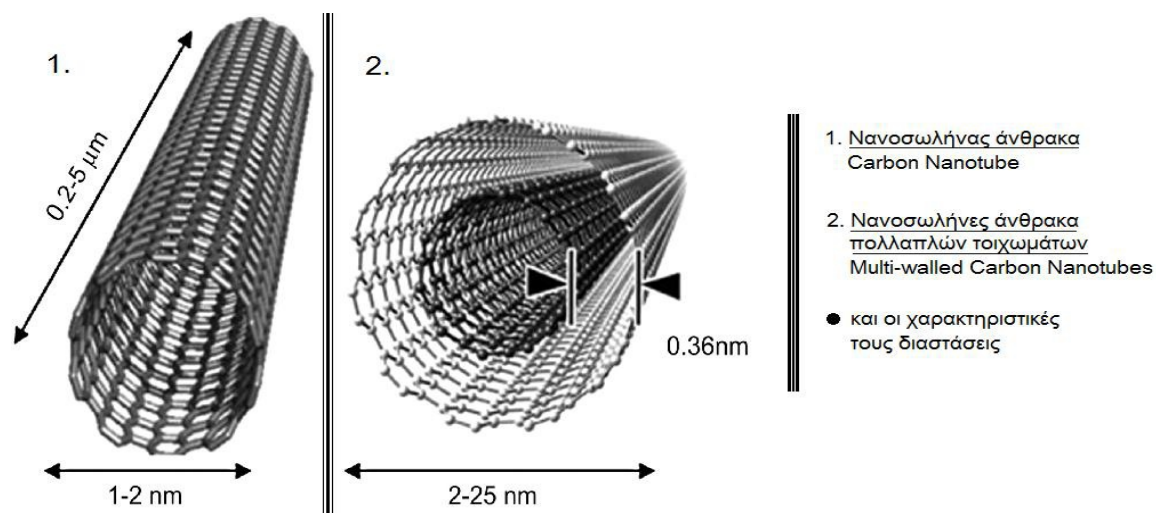
Κογama περιλάμβανε εικόνες κοίλων ινών άνθρακα με διαμέτρους νανομέτρων παρασκευασμένα με χρήση κάποιας τεχνική εναπόθεσης ατμού. Ωστόσο η μελέτη του Sumio Iijima, ο οποίος στην προσπάθειά του να παρασκευάσει φουλερένια παρατήρησε σχηματισμό νανοσωλήνων που περιείχαν τουλάχιστον δυο στρώματα με εξωτερική διάμετρο 3-30nm, υπήρξε ιδιαίτερης βαρύτητας (Εικόνα 7), καθώς τράβηξε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στον τομέα αυτό (Iijima, 1991).



Εικόνα 7: Μερικές από τις πρώτες εικόνες νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχείου από τον Sumio Iijima (Iijima, 1991)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να θεωρηθούν μορφολογικά ως μοριακοί σωλήνες από γραφίτη που τα φύλλα των ατόμων άνθρακα διπλώνουν σε μια δομή σαν κλωβός. Η βασική δομική μονάδα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ένας μεγάλου μήκους κυλινδρικός σωλήνας αποτελούμενος από μονοατομικά φύλλα άνθρακα με τα άτομα σε ομοιόμορφη εξαγωνική διάταξη γραφιτικού πλέγματος (graphite sheet) στο οποίο δεν εμφανίζεται γραμμή σύνδεσης (ραφή). Το τοίχωμα ενός νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερα μονοατομικά στρώματα άνθρακα και οι δομές χαρακτηρίζονται αντίστοιχα ως μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (single-wall carbon nanotubes ή SWCNTs) ή πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (multi-wall carbon nanotubes ή MWCNTs), όπως φαίνεται στην Εικόνα 8. Η διάμετρος των νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να φτάσει και τα μερικές εκατοντάδες νανόμετρα, ανάλογα με τον αριθμό των φλοιών

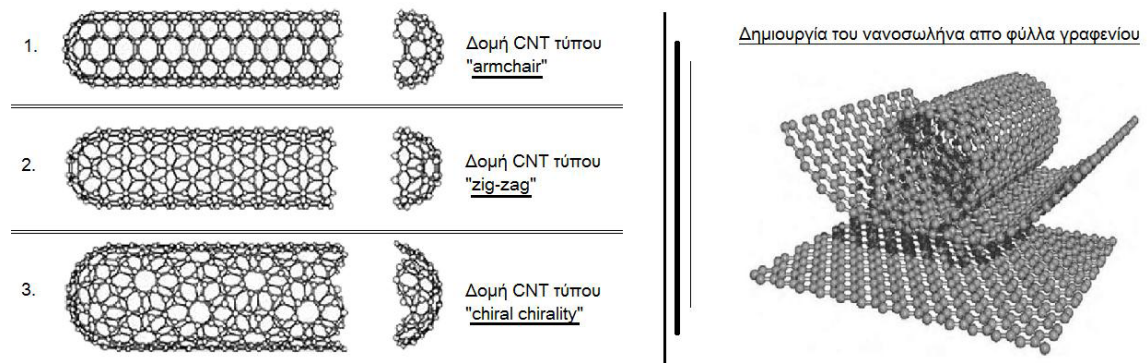
από τους οποίους απαρτίζονται, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει και μερικά μικρόμετρα. Ο υβριδισμός στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι sp^2 , όπως και στην περίπτωση του γραφίτη και των φουλερενίων (Wilder et al., 1998, Saito et al., 1992).



Εικόνα 8: Γεωμετρική άποψη των νανοσωλήνων (1) και των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (2)

1.1.2 Δομικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα

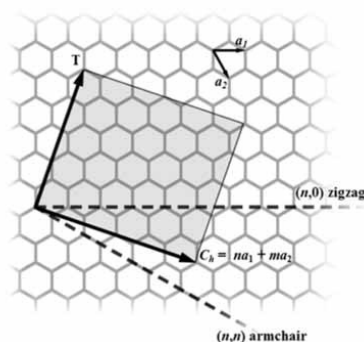
Η δομή των νανοσωλήνων εκτός από εξαγωνικούς δακτυλίους μπορεί να περιέχει τόσο πενταμελείς όσο και επταμελείς δακτυλίους, οι οποίοι δίνουν θετική ή αρνητική καμπυλότητα στο νανοσωλήνα άνθρακα αντίστοιχα. Οι τύποι δομών που είναι δυνατό να αναπτύξουν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι πολυθρονικοί (armchair), οι σπειροειδής (zig-zag) και οι χειρόμορφοι (chiral chirality), όπως φαίνεται στην Εικόνα 9. Η μορφή που θα αποστήσει ο νανοσωλήνας εξαρτάται από τον τρόπο διάταξης του φύλου γραφίτη.



Εικόνα 9: Δομές CNT –Μηχανισμός δημιουργίας CNT

Για την περιγραφή της δομής ενός νανοσωλήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η έννοια του χειραλικού διανύσματος $h C$ (chiral vector). Θεωρώντας το νανοσωλήνα σαν αποτέλεσμα δίπλωσης ενός γραφιτικού δισδιάστατου φύλλου το διάνυσμα $h C$ υποδεικνύει την διεύθυνση της δίπλωσης αυτής. Κατά αυτόν τον τρόπο, μετά τη δίπλωση, το άτομο στην αρχή και το τέλος του διανύσματος $h C$ συμπίπτουν. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται νανοσωλήνας άνθρακα.

Επιλέγονται δύο άτομα στο γραφιτικό πλέγμα, Ο και Α. Έπειτα τυλίγεται το φύλλο, ώστε το Ο να συμπίσει με το Α και το Β με το Β'. Το διάνυσμα chiral έχει αρχή το Ο, πέρας το Α και το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα chiral (Ch), το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του διδιάστατου γραφιτικού πλέγματος, a_1 και a_2 , ως $Ch = n a_1 + m a_2$, όπου n και m ακέραιοι. Η γωνία θ είναι η γωνία του διανύσματος Ch με το διάνυσμα a_1 . Για $m=0$ ($\theta = 00$) ο αντίστοιχος νανοσωλήνας ονομάζεται 'zigzag'. Αν $m=n$ ($\theta=300$), τότε προκύπτει ο 'armchair' νανοσωλήνας, ενώ για $m \neq n$ ($0 < \theta < 300$) έχουμε τον 'chiral νανοσωλήνα' (Εικόνα 10).

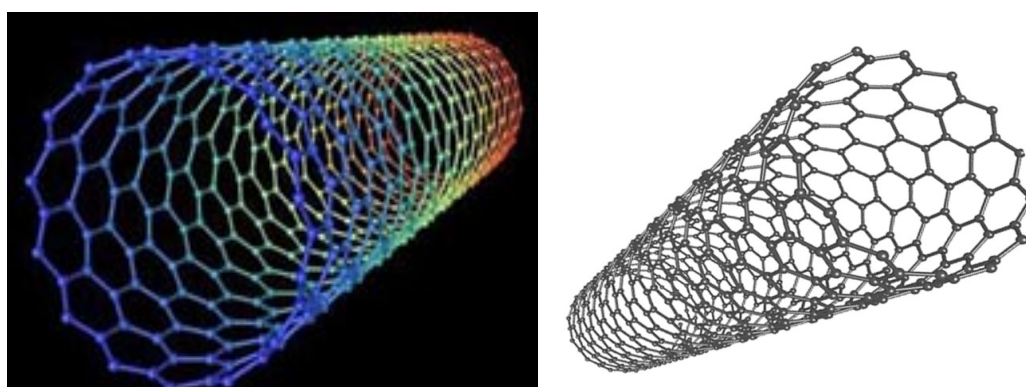


Εικόνα 10: Γραφιτικό πλέγμα και απεικόνιση διανύσματος chiral

1.1.2.1 Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες (single wall nanotubes - SWCNTs)

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες είναι οι πιο σημαντικοί από την οικογένεια των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς είναι πολύ δύσκολη η παραγωγή τους και η επίτευξη υψηλής καθαρότητας. Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) μπορούν να θεωρηθούν ως ένα τυλιγμένο γραφιτικό φύλλο με τυπική διάμετρο και τυπικό μήκος ~ 1 nm και πάνω από $1 \mu\text{m}$, αντίστοιχα, δημιουργώντας έτσι ένα ιδανικό μονοδιάστατο ηλεκτρονικό σύστημα (Εικόνα 11). Η δομή ενός μονοφλοιϊκού νανοσωλήνα μπορεί να αποτυπωθεί περιελίσσοντας μια μονοατομική φλοίδα γραφίτη σε λεπτό κύλινδρο. Οι SWCNTs μπορεί να είναι κλειστοί στα άκρα τους με ημισφαιρική δομή, όπως αυτή των φουλερενίων. Συνεπώς, περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξάγωνα. Η διάμετρός τους κυμαίνεται από $1.2\text{-}1.4\text{nm}$, ενώ το μήκος τους πολλές φορές φτάνει και τα $5 \mu\text{m}$ (Journet and Bernier, 1998). Ανάλογα με τη διάμετρο τους και την ελικοειδή διαρρύθμιση (chirality or helicity) μπορεί να συμπεριφέρεται ως μέταλλο ή ως ημιαγωγός.

Αναλυτικότερα, ένας μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα αποτελείται από δύο χωριστές περιοχές με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι SWCNTs είναι εύκαμπτοι και μπορούν να συστραφούν, να συμπιεστούν και να μορφοποιηθούν σε βρόχους.

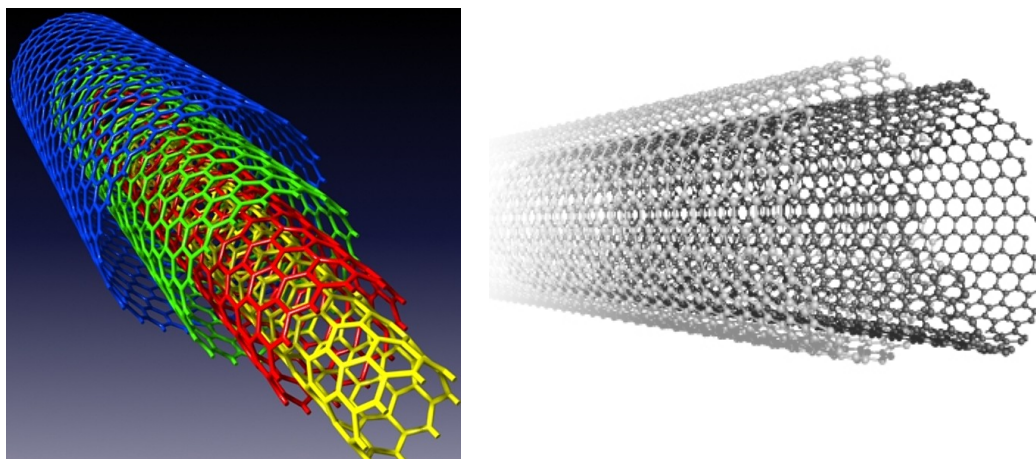


Εικόνα 11: Απεικόνιση μονοφλοιϊκού (SWCNT) νανοσωλήνα άνθρακα

1.1.2.2 Πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες (*multi wall nanotubes - MWCNTs*)

Οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) μπορούν να θεωρηθούν ως μια συλλογή ομόκεντρων μονοφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs) με διαφορετικές διαμέτρους, όπου ο ένας βρίσκεται μέσα στον άλλο και συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals (Εικόνα 12). Το μήκος και η διάμετρος αυτών των δομών διαφέρουν πολύ από τα αντίστοιχα μεγέθη των μονοφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα και οι ιδιότητές τους εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις (Dresselhaus et al., 1996). Η ενδοστρωματική απόσταση των MWCNTs είναι σχεδόν όμοια με την ενδοστρωματική απόσταση του γραφίτη, η οποία είναι ίση με το μισό της μοναδιαίας παραμέτρου c ($0.5c = 0.3355 \text{ nm} = 3.4 \text{ \AA}$), ενώ η διάμετρος των MWCNTs κυμαίνεται από 10 σε 50 nm (Dai, 2002).

Για την περιγραφή της δομής τους χρησιμοποιούνται δυο μοντέλα. Σύμφωνα με την με το μοντέλο «Russian Doll», τα φύλλα γραφίτη είναι διατεταγμένα σε ομόκεντρους κύκλους, ενώ με βάση το μοντέλο «Parchment» ένα μόνο φύλλο γραφίτη περιτυλίσσεται γύρω από τον εαυτό του (Duclaux 2002).



Εικόνα 12: Απεικόνιση πολυφλοϊικού (MWCNT) νανοσωλήνα άνθρακα

1.1.3 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρασκευάζονται με τους εξής τρόπους: 1) εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (arc discharge), 2) εξάχνωση άνθρακα με τη χρήση λέιζερ (laser ablation), 3) καταλυτική

διάσπαση αερίων ενώσεων του άνθρακα με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση (καταλυτική χημική απόθεση από ατμό; chemical vapor deposition-CVD), και 4) διάσπαση αερίων ή υγρών ενώσεων του άνθρακα με τη χρήση τόξου εκκένωσης. Μεταλλικοί καταλύτες χρησιμοποιούνται όχι μόνο στη μέθοδο χημικής απόθεσης από ατμό αλλά και στις άλλες μεθόδους.

Στη χημική απόθεση από ατμό με υποστηριγμένο καταλύτη, νανοσωλήνες παράγονται διοχετεύοντας μίγματα ενώσεων του άνθρακα (συνήθως CO ή υδρογονάνθρακες) πάνω από πούδρες οξειδίων μετάλλων (π.χ. Al_2O_3 , SiO_2 και MgO) στις οποίες έχει γίνει διασπορά καταλυτών (συνήθως Fe, Co ή Ni και συνδυασμοί τους), με ή χωρίς άλλα μέταλλα. Νανοδομημένος άνθρακας, σε μορφή νανοσωλήνων ή μη, δημιουργείται από τη διάσπαση ανθρακούχων ενώσεων συνήθως σε θερμοκρασίες μεταξύ $500^{\circ}C$ και $1000^{\circ}C$. Διάφοροι αέριοι και υγροί υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία για την παραγωγή νανοσωλήνων μέσω θερμικής καταλυτικής διάσπασης. Μεταξύ των συνήθως χρησιμοποιούμενων πηγών άνθρακα είναι τα αέρια αιθυλένιο και ακετυλένιο και τα αρωματικά υγρά ξυλένιο (ξυλόλιο) και βενζόλιο.

1.1.4 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Η σχηματική διαμόρφωση νανοσωλήνων, φουλερενίων και γραφενίων απεικονίζεται στην Εικόνα 13.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίστηκαν ως το υλικό του 21^{ου} αιώνα εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, όπως ηλεκτρικές, θερμικές, και μηχανικές ιδιότητες που οφείλονται στη νανοδομή τους (Tasis et al. 2006). Συγκεκριμένα οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαρακτηριστεί ως τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους. Έχει αναφερθεί ότι ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 GPa. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή 1 mm^2 να αντέχει βάρος 15000 Kg. Επίσης οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο

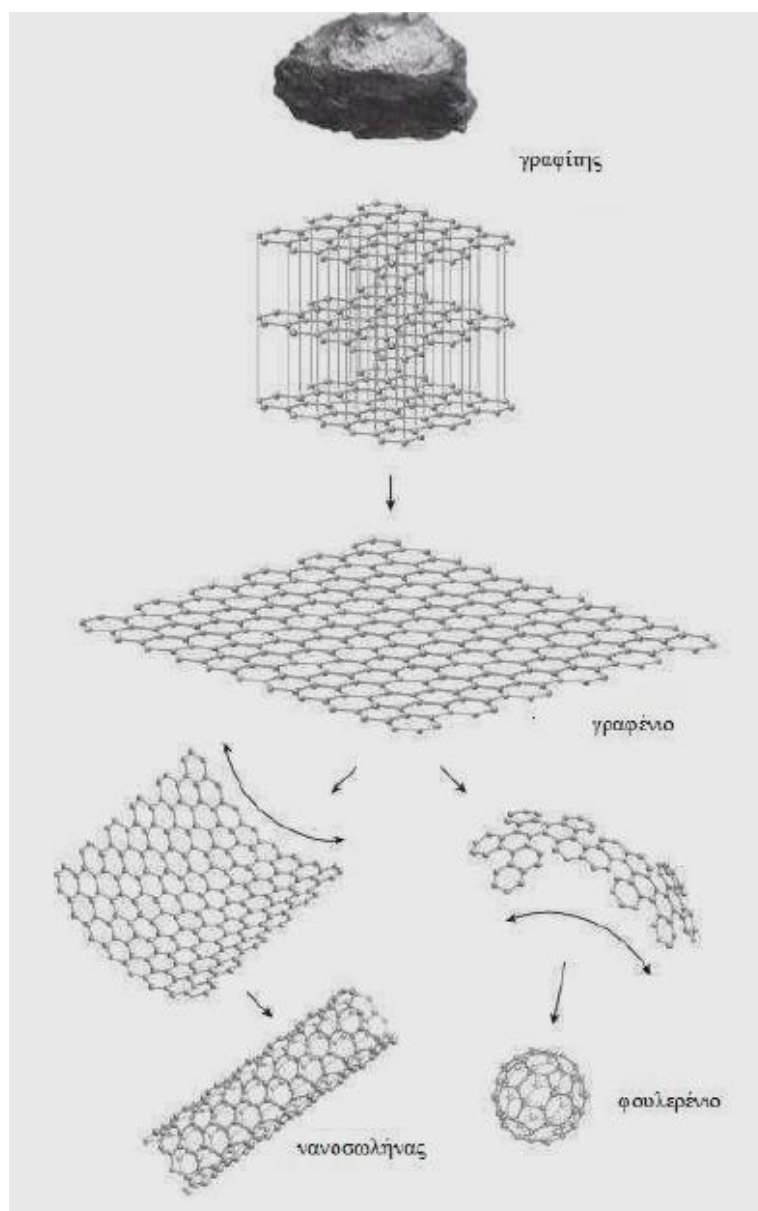
ελαστικότητας κατά την αξονική διεύθυνση. Επίσης στο σύνολό τους, είναι πολύ ευλύγιστοι λόγω του μεγάλου τους μήκους.

Όσο αναφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει τη δυνατότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να τις εμφανίζουν είναι ότι τα ηλεκτρόνια είναι χωρικά περιορισμένα, καθώς μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη και όχι κατά την κάθετη στον άξονα του διεύθυνση. Επίσης, εξαιτίας του γεγονότος ότι η διάμετρός τους είναι πολύ μικρότερη απ' ότι το μήκος τους, η περιφερειακή διεύθυνση επιτρέπει πολύ λιγότερες ηλεκτρονικές καταστάσεις από αυτές της αξονικής. Συνεπώς, εισάγονται οριακές συνθήκες, οι οποίες αποφέρουν διακριτές ενεργειακές στάθμες και έχουν ως αποτέλεσμα είτε τη μεταλλική είτε την ημιαγώγιμη συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα, ανάλογα με τον τρόπο που έχει τυλιχτεί το φύλλο του γραφίτη. Η ηλεκτρική τους αντίσταση καθορίζεται από κβαντομηχανική προσέγγιση και είναι ανεξάρτητη του μήκους του νανοσωλήνα. Επίσης κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται από το ένα άκρο του, εξέρχεται από το άλλο άκρο του σωλήνα. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται από την ύπαρξη ατελειών. Ένα σύνηθες αποτέλεσμα είναι η μειωμένη αγωγιμότητα δια μέσω της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα. Συνεπώς εξαιτίας των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα στα υλικά τα καθιστά αγωγιμα. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στη δημιουργία υλικών που απορροφούν την ακτινοβολία ραντάρ ('stealth' εφαρμογές) και άλλων που επιτρέπουν την ηλεκτροστατική βαφή τους, όπως στη βιομηχανία αυτοκινήτων.

Επίσης όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί, κατά μήκος τους και καλοί μονωτές, πλευρικά του άξονά τους. Οι υψηλής συχνότητας δονήσεις του δεσμού C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη και από αυτήν του διαμαντιού. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά με την συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους, καθώς και ότι η θερμική τους σταθερότητα μειώνεται με την ύπαρξη ατελειών στη δομή τους, αλλά και με την μείωση της διαμέτρου τους.

Τα τελευταία χρόνια η πιθανή χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα σε εφαρμογές που αφορούν το περιβάλλον και ειδικά την απορρύπανση υδατικών και

εδαφικών πόρων αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνική. Η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα για την αποκατάσταση των επιβαρυμένων περιοχών έγκειται στις ιδιότητες και στη δομή των υλικών αυτών, που δύναται να συμβάλλουν ουσιαστικά στην απομάκρυνση ανόργανων, οργανικών ρύπων και ραδιονουκλιδίων. Μελέτες έχουν δείξει ότι η ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να προσροφούν βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλίδια και οργανικές χημικές ουσίες είναι πολύ υψηλή (Ren et al., 2011).



Εικόνα 13: Σχηματική διαμόρφωση νανοσωλήνων, φουλερενίων και γραφενίων

1.2 Η έννοια της προσρόφησης

Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση μιας ουσίας στη δι-επιφάνεια του στερεού υλικού και του διαλύτη μέσα στον οποίο βρίσκεται. Η προσρόφηση περιλαμβάνει, την απομάκρυνση των μορίων της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα, την απομάκρυνση του διαλύτη από την επιφάνεια του στερεού υλικού και την προσκόλληση των μορίων της διαλυμένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του στερεού υλικού. Η προσρόφηση δεν περιλαμβάνει τη διαδικασία του πολυμερισμού ή της κατακρήμνισης. Με τον όρο ρόφηση χαρακτηρίζονται οι διεργασίες της επιφανειακής κατακρήμνισης, του πολυμερισμού και της προσρόφησης, όταν τα φαινόμενα συγκράτησης ουσιών στις επιφάνειες των στερεών υλικών και οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα δεν είναι γνωστοί (Sposito, 1984).

Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent). Ο όρος προσρόφηση χρησιμοποιείται συχνότερα στο πλαίσιο της αλληλεπίδρασης μιας στερεής επιφάνειας με υγρά ή αέρια.

Η προσρόφηση είναι από τις σημαντικότερες χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα νερά, στα εδάφη και στα ιζήματα. Ελέγχει την ποσότητα των θρεπτικών συστατικών, των μετάλλων, των μικροβιοκτόνων και άλλων οργανικών ουσιών που συγκρατούνται στις επιφάνειές τους. Συνεπώς επηρεάζει σημαντικά τη ρύπανση και την απορρύπανση των υδάτινων και εδαφικών πόρων. Επίσης επηρεάζει τις ηλεκτροστατικές τους ιδιότητες, όπως τη θρόμβωση και την κατακρήμνιση των αιρούμενων σωματιδίων και των κolloειδών.

Κατά την προσρόφηση σε ένα αιώρημα, συμμετέχουν τόσο χημικές όσο και φυσικές δυνάμεις. Οι φυσικές ιδιότητες περιλαμβάνουν τις δυνάμεις Van der Waals, που διαμορφώνουν τη διάχυση των ιόντων στον όγκο του διαλύματος.

Οι δυνάμεις αυτές σχηματίζουν σύμπλοκα εξωτερικής επιφανείας. Αντίθετα οι χημικές δυνάμεις δημιουργούν σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας

Εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση έχει δείξει ότι η προσρόφηση θεωρείται ο κυριότερος μηχανισμός που ελέγχει και καθορίζει τη συμπεριφορά των ρυπαντών στη βιόσφαιρα (Cornell, 1993, Delvaux et al., 2001). Σύμφωνα με το Sposito (1984), προσρόφηση καλείται το φαινόμενο της συγκράτησης των ιόντων, ατόμων και μορίων στις επιφάνειες των κολλοειδών ή των στερεών.

Υπάρχουν τρεις τύποι προσρόφησης:

1. η φυσική προσρόφηση, που παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων και οφείλεται στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων Van der Waals,
2. η χημική προσρόφηση που προκαλείται από πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων και
3. η προσρόφηση ιοντικής ανταλλαγής, η οποία χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς φάσης της επιφάνειας του προσροφούμενου μέσου.

Η προσρόφηση των ρυπαντών έχει μελετηθεί σε ένα ευρύτερο φάσμα γεωχημικών συστημάτων (ύδατα, εδάφη, ιζήματα και ορυκτά) με σημαντικά αποτελέσματα για τη συμπεριφορά και τη μεταφορά τους στο περιβάλλον. Η μελέτη της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και στα εδάφη μπορεί να δώσει πληροφορίες για την κινητικότητά τους στο υδατικό και εδαφικό σύστημα, τη διαθεσιμότητά τους στα φυτικά είδη και κατά συνέπεια τη μεταφορά τους στην τροφική αλυσίδα (Carini et al., 2006). Επίσης, πολλές έρευνες για την ικανότητα συγκράτησης των βαρέων μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν τα ποσοστά μετακίνησης τους σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα. Τέλος, η μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την προσρόφηση των ρυπαντών οδηγεί στην ανεύρεση τεχνικών για την απορρύπανση των ρυπασμένων υδατικών και εδαφικών συστημάτων.

1.2.1 Ικανότητα προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα

Η ικανότητα προσρόφησης των νανοϋλικών για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων αποτελεί ένα ερευνητικό πεδίο που αναπτύσσεται με έντονους ρυθμούς από την επιστημονική κοινότητα την τελευταία πενταετία. Οι προσροφητικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα αποδίδονται σε ένα πλήθος παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τα συγκεκριμένα υλικά. Η χημικά αδρανής τους επιφάνεια επιτρέπει τη φυσική προσρόφηση, ενώ η μεγάλη ειδική επιφάνεια που εμφανίζουν, καθώς και η καθορισμένη και σταθερή δομή τους σε επίπεδο ατόμου διαφοροποιούν τους νανοσωλήνες από τις υπόλοιπες ενώσεις του ενεργού άνθρακα.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν ισχυρή ικανότητα προσρόφησης στα υδρόφοβα μόρια στην εσωτερική τους κοιλότητα και στην επιφάνειά τους και αναπτύσσουν ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Κατά συνέπεια, η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται στην επιφάνεια των CNTs από δυνάμεις τύπου Van der Waals (Asensio-Ramos et al., 2009).

Παράλληλα το υψηλό πορώδες, η κυλινδρική τους δομή, η ενδοστρωματική απόσταση, η καθαρότητα του υλικού και η ισχυρή αλληλεπίδραση των CNTs με θετικά και αρνητικά φορτία επιτρέπουν τη χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα για την απομάκρυνση ρυπογόνων ενώσεων από υδατικά διαλύματα, εδάφη και λύματα. Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση των CNTs παρουσιάζονται ως Πίνακας 1:

Πίνακας 1: Ενδεικτικές ιδιότητες των CNTs σε οργανικούς και ανόργανους ρύπους

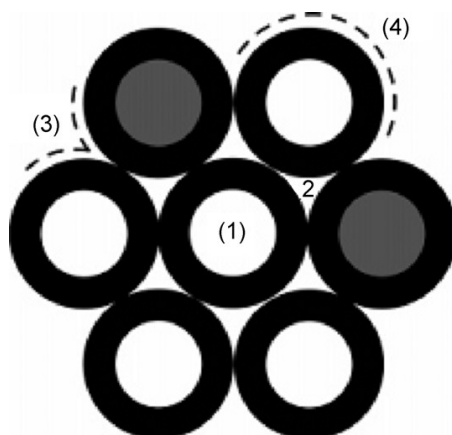
Προσοροφητικό Υλικό	Προσοροφητικό Μέσο	Παράμετρος					
		Θέσεις Προσρόφησης		Ειδική Επιφάνεια	Επιφανειακές ενεργές ομάδες	Καθαρότητα	Πορώδες
		Πυκνότητα θέσεων	Κλειστές ή ανοιχτές σφαιρές				
MWCNTs	Cd(II)(l)			✓	✓		
MWCNTs	Pb(II)(l)			✓	✓		
MWCNTs	Pb(II)(l)	✓			✓		
SWCNTs	N ₂ (g)		✓			✓	
SWCNTs	Εξάνιο (g)		✓	✓			
SWCNTs				✓			
MWCNTs	Συνθετικές οργανικές Ενώσεις			✓	✓		
MWCNTs	Ατραζίνη (l)				✓		
MWCNTs	Νιτροαρωματικές ενώσεις			✓	✓		
MWCNTs	Χουμικά οξέα και αρωματικές ενώσεις		✓			✓	✓

1.2.2 Παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφιση των νανοσωλήνων άνθρακα

1.2.2.1 Θέσεις προσρόφισης των νανοσωλήνων άνθρακα

Πειράματα προσρόφισης που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα και αλκανίων έδειξαν ότι υπάρχουν διαφορετικές θέσεις προσρόφισης στους CNTs, που εμφανίζουν διαφορετική εκλεκτικότητα ανάλογα με την προσροφητική ουσία (Gatica et al., 2001, Agnihotri et al., 2005). Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να προσροφήσουν δυνητικά στις ακόλουθες θέσεις (Εικόνα 14):

1. Στην εσωτερική τους επιφάνεια (internal), δηλαδή στις κοίλες εσωτερικές επιφάνειες του κάθε νανοσωλήνα άνθρακα, οι οποίες είναι προσβάσιμες μόνο στην περίπτωση που οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ανοιχτού τύπου
2. Στα διάκενα (interstitial channel), που σχηματίζονται μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και των δεσμών
3. Στις αυλακώσεις (external groove sites) που σχηματίζονται στην περιφέρεια των δεσμών των νανοσωλήνες άνθρακα και στην εξωτερική επιφάνεια, όπου δυο γειτονικοί παράλληλοι σωλήνες συνδέονται
4. Στην εξωτερική επιφάνεια (external surface), δηλαδή στην καμπύλη της επιφάνειας που σχηματίζεται εξωτερικά του κάθε νανοσωλήνα άνθρακα και των δεσμών.



Εικόνα 14: Διαφορετικές θέσεις προσρόφισης σε ανοιχτού τύπου SWCNTs: (1) internal, (2) interstitial channel, (3) external groove sites, και (4) external surface

Τα περισσότερα βιβλιογραφικά δεδομένα συγκλίνουν ότι η προσρόφηση στους κλειστού τύπου CNTs λαμβάνει χώρα στις αυλακώσεις, στην εξωτερική επιφάνεια, καθώς και στα μεγάλου διαμέτρου διάκενα που σχηματίζονται μεταξύ των δεσμών. Με δεδομένο ότι οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κλειστού τύπου αρχικά η προσρόφηση πραγματοποιείται στις αυλακώσεις που σχηματίζονται μεταξύ γειτονικών σωλήνων στην περιφέρεια των δεσμών. Οι Muris et al. (2000) παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του Kr και του CH₄ πραγματοποιήθηκε στα διάκενα των νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ στην περίπτωση των μεγαλύτερων μορίων, όπως του Xe και του SF₆ πραγματοποιήθηκε μόνο στις αυλακώσεις των CNTs (Muris et al., 2001). Στη συνέχεια η προσρόφηση συνεχίζει στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα (Babba et al., 2004).

Στην περίπτωση που οι δεσμοί των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ανοιχτού τύπου, η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα αρχικά στην εσωτερική τους επιφάνεια, καθώς και στις αυλακώσεις μεταξύ των δεσμών. Στη συνέχεια γίνεται πλήρωση των θέσεων που βρίσκονται στις ημι-εξαγωνικές κοιλότητες που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα στην εξωτερική τους επιφάνεια (Rols et al., 2005).

Η ισορροπία της προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα, σε όμοιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα όταν αυτή πραγματοποιείται στις εξωτερικές θέσεις (εξωτερική επιφάνεια και αυλακώσεις), από ότι στις εσωτερικές θέσεις (εσωτερική επιφάνεια και διάκενα). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι στις εσωτερικές θέσεις η διαδικασία της προσρόφησης ξεκινάει από τα άκρα των πόρων και στη συνέχεια γίνεται η διάχυση της προσροφούμενης ουσίας στο εσωτερικό, ενώ στις εξωτερικές θέσεις η πρόσβαση των μορίων/ατόμων είναι άμεση.

1.2.2.2 Τύπος νανοσωλήνων άνθρακα

Το ποσοστό των ανοιχτών νανοσωλήνων άνθρακα δύναται να επηρεάσει καθοριστικά την ολική ικανότητα προσρόφησης τους, αφού παρέχουν περισσότερες θέσεις προσρόφησης. Οι Babba et al. (2004) παρατήρησαν ότι τα ευγενή αέρια,

Κρύπτον και Ξένον, προσροφούνται σε υψηλότερα ποσοστά σε ανοιχτούς από ό,τι σε κλειστούς SWCNTs.

1.2.2.3 Καθαρότητα νανοσωλήνων άνθρακα

Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει καθοριστικά την ικανότητα προσρόφησης των CNTs είναι η καθαρότητά τους. Οι προσμίξεις που μπορεί να έχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, που μπορεί να προέρχονται είτε από κατάλοιπα του καταλύτη, είτε άλλες μορφές άνθρακα, επηρεάζουν αρνητικά την ικανότητα προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα (Agnihotri et al., 2006). Είναι γενικά αποδεκτό ότι η ειδική επιφάνεια και η διάμετρος των πόρων των CNTs μπορούν να επιφέρουν μεταβολές όχι μόνο στην δομή του υλικού, αλλά και στην καθαρότητά του. Η καθαρότητα των MWCNTs κυμαίνεται από 90-98%. Οι Li et al. (2004) μελέτησαν την προσρόφηση του N₂ σε διαφορετικής καθαρότητας νανοσωλήνες άνθρακα, σε θερμοκρασία 77K και παρατήρησαν ότι η παρουσία άμορφων οξειδίων του άνθρακα μείωσε σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα.

1.2.2.4 Παρουσία ενεργών ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα

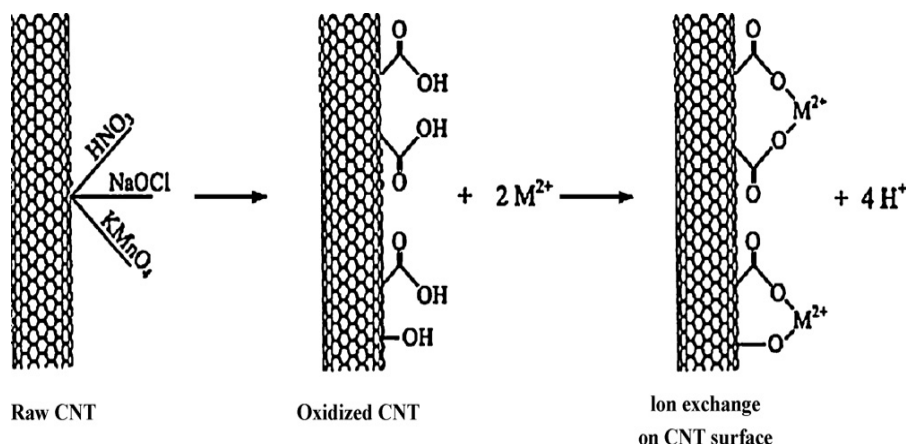
Η περιεκτικότητα του οξυγόνου στους CNTs επηρεάζει σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα. Οι CNTs δύνανται να περιέχουν οξυγόνο σε ομάδες, όπως -OH, -OO, και -COOH, που δημιουργούνται στις επιφάνειες των CNTs. Η προσθήκη τέτοιων ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με χημική τροποποίηση ή θερμική επεξεργασία των CNTs αυξάνοντας σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης. Οι Wang et al. (2007) μελετώντας την προσρόφηση ιόντων Pb²⁺ σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας τροποποιημένους MWCNTs, παρατήρησαν ότι η κατεργασία των MWCNT με πυκνό HNO₃, αύξησε σημαντικά την προσρόφηση του Pb²⁺ δημιουργώντας ισχυρά χημικά σύμπλοκα. Συνεπώς οι προσροφητικές ικανότητες των CNTs επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις ενεργές ομάδες τους, οι οποίες μπορούν να μεταβάλλουν την ικανότητα διαβροχής της επιφάνειάς τους, να αυξήσουν της υδροφιλικότητά τους, να αυξήσουν την προσρόφηση ατόμων μικρού μοριακού βάρους, καθώς και να ενισχύσουν τη δημιουργία πολικών ενώσεων. Ωστόσο οι ενεργές ομάδες αυτές

μπορούν να επιφέρουν και αντίθετα αποτελέσματα, δηλαδή να περιορίσουν την εκλεκτική προσρόφηση κάποιων οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια τους, παρακωλύοντας την πρόσβαση των μορίων στην εσωτερική επιφάνεια των κλειστών σωλήνων. Οι Chen et al. (2008) μελέτησαν την επίδραση τροποποιημένων MWCNTs στην προσρόφηση της ατραζίνης. Χρησιμοποίησαν τρία δείγματα, με διαφορετική περιεκτικότητα σε ενεργές ομάδες -O (MWCNT-O 0,85%, MWCNT-O 2,16%, και MWCNT-O 7,07%) και διαπίστωσαν αρνητική συσχέτιση ανάμεσα στη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης και στην παρουσία ενεργών ομάδων (καρβοξυλικές, όξινες ή συνολική περιεκτικότητα σε οξυγόνο) στην επιφάνεια των MWCNTs.

1.2.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από νανοσωλήνες άνθρακα

Τα περισσότερα ερευνητικά δεδομένα συγκλίνουν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων, μετά από πειράματα που έγιναν σε υδατικά διαλύματα. Οι Stafiej και Pyrzynska (2007) παρατήρησαν ότι η ικανότητα προσρόφησης των CNTs ακολουθεί την εξής σειρά: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ σε pH 9. Αντίστοιχα, οι Ruparelia et al. (2008) διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση των CNTs αυξάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Οι Rao et al. (2007), χρησιμοποίησαν τροποποιημένους CNTs και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσροφητική ικανότητα είναι: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Με δεδομένο ότι η ιοντική ακτίνα των μετάλλων είναι: $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) (1.19\text{\AA}) > \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) (0.97\text{\AA}) > \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) (0.74\text{\AA}) > \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) (0.72\text{\AA}) > \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) (0.69\text{\AA})$, διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση δεν εξαρτάται από την ιοντική ακτίνα των μεταλλικών ιόντων, αλλά από τις ιδιότητες των CNTs (Ren et al., 2011).

Ο μηχανισμός που διέπει την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από τους τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα αποτελεί μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία περιγράφεται στο Σχήμα 1 (Lu et al. 2006).



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση του κύριου μηχανισμού προσρόφησης των δισθενών μετάλλων από την επιφάνεια των CNTs (Rao et al. 2007)

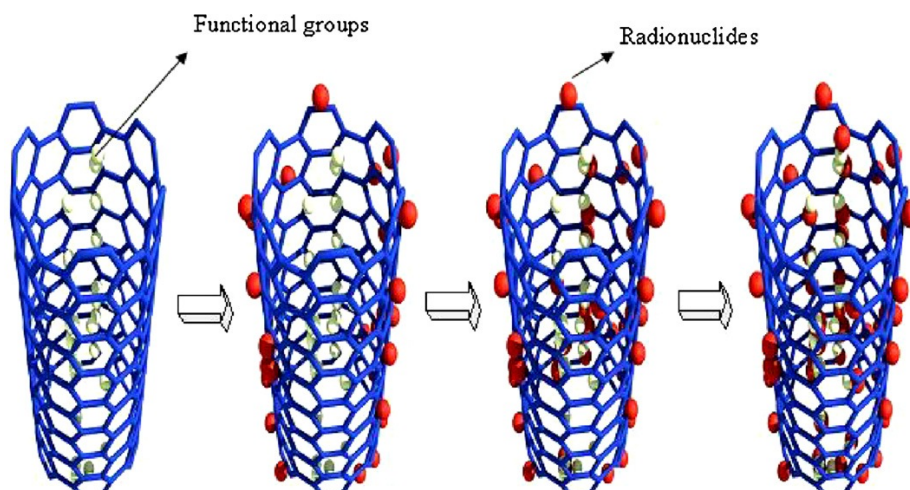
Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από CNTs εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: την αρχική συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα ισορροπίας, την ιοντική ισχύ του ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία, το χρόνο εξισορρόπησης του ιόντος, το pH του διαλύματος, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, τις ιδιότητες της επιφάνειας προσρόφησης των CNTs, καθώς και την παρουσία ή μη ενεργών ομάδων. Οι Xu` et al. (2008) υποστηρίζουν ότι η προσρόφηση του Pb από τροποποιημένους MWCNTs εξαρτάται από τις τιμές του pH και δεν επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.

Παρόλο που ο μηχανισμός προσρόφησης των βαρέων μετάλλων από CNTs ή από τροποποιημένους CNTs δεν έχει απόλυτα κατανοηθεί, οι έρευνες συγκλίνουν στο αποτέλεσμα ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό μέσο που θα μπορούσε να έχει πολλές εφαρμογές στην απορρύπανση υδάτων και εδαφών στο εγγύς μέλλον.

1.2.4 Προσρόφηση ραδιονουκλιδίων από νανοσωλήνες άνθρακα

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας προέκυψε ότι η μελέτη της χρήσης των CNTs ως προσροφητικά μέσα για την μείωση της διαθεσιμότητας των ραδιενεργών υλικών βρίσκεται σε πρώιμα στάδια. Οι Tan et al. (2008) μελετώντας την ικανότητα προσρόφησης των ραδιονουκλιδίων ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu και ²⁴³Am από MWCNTs σε υδατικά διαλύματα διαπίστωσαν ότι ο κύριος μηχανισμός που ελέγχει την προσρόφηση είναι η χημική ρόφηση και η ανάπτυξη ισχυρών επιφανειακών

συμπλόκων. Αρχικά η προσρόφηση πραγματοποιείται στις εξωτερικές επιφάνειες των MWCNTs και στη συνέχεια στις εσωτερικές επιφάνειες της δομής του. Η κύρια παράμετρος που επηρεάζει την διαδικασία είναι ο χρόνος προσρόφησης. Η εκρόφιση των προσροφημένων ραδιονουκλιδίων από τις εσωτερικές επιφάνειες δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί, με αποτέλεσμα οι MWCNTs να θεωρούνται ως ένα σταθερό προσροφητικό μέσο που μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη διαχείριση των ραδιενεργών αποβλήτων. Οι Chen et al. (2008), μελετώντας την ικανότητα προσρόφησης του Sr και του Eu από τροποποιημένους MWCNTs, διαπίστωσαν ότι η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH του διαλύματος και μειώνεται όσο αυξάνεται η ιοντική ισχύς (Σχήμα 2). Επίσης παρατήρησαν ότι οι πιο σημαντικές θέσεις προσρόφησης των τροποποιημένων MWCNTs βρίσκονται στις καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες.



Σχήμα 2: Πιθανή διαδικασία προσρόφησης Eu από CNTs (Chen et al., 2008)

1.2.5 Προσρόφηση οργανικών ενώσεων από νανοσωλήνες άνθρακα

Οι CNTs εμφανίζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης για διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως διοξίνες, βενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο, τριαλομεθάνια και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) (Long et al., 2001, Tournus et al., 2005, Peng et al., 2003, Lu et al., 2005). Αντίστοιχα όπως και στην περίπτωση των ανόργανων ενώσεων, οι πιθανές θέσεις προσρόφησης των CNTs είναι η εξωτερική επιφάνεια, η εσωτερική επιφάνεια και διαστήματα μεταξύ των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή τα διάκενα που σχηματίζονται μεταξύ των

ομοαξονικών σωλήνων των MWCNTs. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης των οργανικών ρύπων από τους CNTs είναι οι ιδιότητες των CNTs (μέγεθος, σχήμα, ειδική επιφάνεια, μέγεθος-διάμετρος-όγκος των πόρων, μορφολογία, παρουσία ενεργών ομάδων, καθαρότητα υλικού), το είδος και οι ιδιότητες των οργανικών ενώσεων (υδρόφοβη ή μη, πολικότητα, μέγεθος, ενεργές ομάδες) και οι πειραματικές συνθήκες (pH, ιοντική ισχύ κτλ).

Οι Yang και Xing (2010) μελετώντας την ικανότητα προσρόφησης οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποίησαν διαφορετικά νανοϋλικά και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέγιστη προσρόφηση ενός δεδομένου οργανικού ρύπου εξαρτάται από την επιφάνεια των CNTs, την παρουσία των ενεργών ομάδων στην επιφάνειά τους, τους πόρους που σχηματίζουν τα συσσωματώματα των CNTs και την καμπυλότητα της επιφάνειάς τους. Επίσης η επίδραση του είδους και της δομής της οργανικής ένωσης επηρέασε εξίσου την προσρόφηση τους.

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης διαφορετικοί μηχανισμοί δρουν ταυτόχρονα μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των CNTs, όπως υδρόφοβες αντιδράσεις, π-π δεσμοί, ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δεσμοί υδρογόνου. Ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης μεταβάλλεται ανάλογα τον τύπο της οργανικής ένωσης (όπως πολικές ή μη), με αποτέλεσμα οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα να μην είναι όμοιες για κάθε περίπτωση.

Οι Yan et al. (2008) μελετώντας την προσρόφηση και την εκρόφηση της αλταζίνης σε νανοσωλήνες άνθρακα σε υδατικά διαλύματα παρατήρησαν ότι η προσρόφηση περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο προσρόφησης του Freundlich, του Langmuir και των Polanyi- Manes και ότι η αντίδραση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη.

1.2.6 Προσρόφηση των νανοσωλήνων άνθρακα σε εδάφη

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρονται στην επίδραση των CNTs στην προσρόφηση ανόργανων ή οργανικών ρύπων στα εδάφη είναι ελάχιστα. Οι Nuraimi και Taha (2009), υποστηρίζουν ότι η προσθήκη MWCNTs στα εδάφη αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης των βαρέων μετάλλων και μεταβάλλει τις βασικές εδαφικές

ιδιότητες. Οι Asensio-Ramos et al. (2009), μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα των MWCNTs για την εκχύλιση των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων σε εδάφη γεωργικά, δασικά και με καλλωπιστικές καλλιέργειες και παρατήρησαν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι MWCNTs για την απορρύπανση εδαφών. Ωστόσο με δεδομένο ότι οι έρευνες που έχουν γίνει είναι ελάχιστες απαιτείται διεξοδική μελέτη για τη χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα στο έδαφος και την αύξηση της ικανότητας προσρόφησης των ρύπων από διαφορετικούς εδαφικούς τύπους.

1.2.7 Δυνητικοί κίνδυνοι από τη χρήση των CNTs

Η χρήση των CNTs και άλλων νανοϋλικών σε βιοτικά και αβιοτικά περιβάλλοντα είναι πιθανό να εμπεριέχει δυνητικούς κινδύνους για το περιβάλλον και τους εδαφικούς και υδάτινους πόρους. Οι Cheng et al. (2007) υποστηρίζουν ότι οι CNTs δύναται να επηρεάσουν αρνητικά τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα οι Li et al. (2013) μελετώντας τη βιοσυσσώρευση των MWNCTs σε γαιοσκώληκες παρατήρησαν χαμηλό συντελεστή βιοσυσσώρευσης, της τάξεως των $0,015 \pm 0,004$, διαπιστώνοντας ότι η παρουσία των MWNCTs δεν επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη του πληθυσμού.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα

Για τους σκοπούς της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα (multi-walled carbon nanotubes) από την εταιρεία Glonatech SA. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τεσσάρων τύπων: α) χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπου I), β) χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >97% (τύπου II), γ) με χημική τροποποίηση των καθαρών MWCNTs τύπου I με προσθήκη καρβοξυλικών ομάδων (τύπου III) και δ) με χημική τροποποίηση των καθαρών MWCNTs τύπου I με προσθήκη υποχλωριώδους νατρίου (τύπου IV). Ο χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε σε Εργαστήρια του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και στις εγκαταστάσεις της εταιρείας Glonatech SA και έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία (Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM), με φασματοσκοπία Raman, με θερμοβαρμετρική ανάλυση, με προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (ανάλυση BET) και της φαινομενικής πυκνότητας.

2.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Τα δείγματα των νανοσωλήνων άνθρακα χαρακτηρίστηκαν με μεθόδους Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM). Οι μέθοδοι της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας υιοθετήθηκαν κυρίως για τη λεπτομερή ανάλυση της δομής και των χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων άνθρακα. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία εκμεταλλεύεται τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων.

2.1.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προσεγγίζει τα 3 nm και παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία του δείγματος, το

σχήμα, το μέγεθος και τη διάταξη των σωματιδίων που αποτελούν την επιφάνειά του. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών η οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Για την μικροανάλυση του υλικού και τη λήψη φωτογραφιών, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL FEG 7401F, με διακριτική ικανότητα από σημείο σε σημείο κάτω από 1nm και ρεύμα δέσμης 10 μA και ενέργεια ηλεκτρονίων ίση με 3600 eV. Εξαιτίας της αγωγίμης συμπεριφοράς των νανοσωλήνων άνθρακα, τα δείγματα δεν χρειάστηκε να επιμεταλλωθούν με λευκόχρυσο (Pt), αλλά τοποθετήθηκαν πάνω σε κυλινδρική βάση αλουμινίου. Έπειτα, η κυλινδρική βάση τοποθετήθηκε στο θάλαμο μέτρησης του οργάνου και ακολούθησε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης των δειγμάτων.

2.1.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης χρησιμοποιείται για την εξακρίβωση της μορφολογίας ενός δείγματος, όπως και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Εξαιτίας όμως της μεγαλύτερης διακριτής του ικανότητας, μπορεί να δώσει αποκλειστικές πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα ενός δείγματος, τη διάταξη των ατόμων, το βαθμό της αταξίας τους και τις ενδοατομικές αποστάσεις. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, χρησιμοποιούνται ηλεκτρομαγνητικοί φακοί για τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σε μια πολύ λεπτή δέσμη, η οποία πρόκειται να αλληλεπιδράσει με το δείγμα. Έτσι, στις φωτογραφίες των εξεταζόμενων δειγμάτων, οι σκοτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε σημεία που δεν τα διαπερνούν τα ηλεκτρόνια (ηλεκτρονιόφιλα ή ηλεκτρονικά πυκνά σημεία) και οι φωτεινές περιοχές στα διαπερατά σημεία (ηλεκτρονικά διαφανή).

Για την ανάλυση των δειγμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης υψηλής διακριτικής ικανότητας τύπου Philips CM20.

1.1.1 Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ερευνητικό εργαλείο για τη χημική ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό μοριακών δομών. Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για την εξακρίβωση της διάταξης των δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα και τον προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών ενός δεδομένου δείγματος. Η μέθοδος αυτή επίσης παρέχει πληροφορίες για την ποιοτική σύσταση και το είδος των νανοσωλήνων άνθρακα, την πιθανή ύπαρξη ατελειών στα τοιχώματά τους και προσμείξεων.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στο ότι όταν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας προσπίπτει σε ένα δείγμα, τότε το φως αυτό θα αλληλεπιδράσει με το δείγμα και είναι δυνατό να ανακλαστεί, να απορροφηθεί ή να σκεδαστεί. Η Raman φασματοσκοπία χρησιμοποιεί τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια για να συλλέξει πληροφορίες για τη μοριακή δομή των δειγμάτων

Ο λόγος I_D / I_G των εντάσεων της D και G κορυφής θεωρείται ως δείκτης για την κρυσταλλική τάξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο λόγος μειώνεται όταν το πλέγμα των νανοσωλήνων παρουσιάζει λίγες ατέλειες και η ποσότητα του εναποτιθέμενου άνθρακα είναι αμελητέα (Aghababazadeh et al., 2006, Jorio et al., 2003). Επιπλέον, ο βαθμός της κρυσταλλικότητας στο υλικό μπορεί να εκτιμηθεί από το πλάτος της κορυφής G στο ύψος που συμπίπτει με τη μισή της ένταση (Full Width Half Maximum, FWHM). Μια άμορφη δομή άνθρακα οδηγεί τυπικά σε μια τιμή του FWHM της τάξης των 200 cm^{-1} περίπου. Οι οξείες κορυφές (FWHM $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) φανερώνουν πολύ μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας. Είναι γενικά αποδεκτό ότι μικρότερα σωματίδια και ατέλειες στη δομή οδηγούν στην διαπλάτυνση των κορυφών του γραφίτη (Zhao et al., 2006).

1.1.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermo-Gravimetric Analysis, TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια αναλυτική τεχνική που υιοθετείται για να εκτιμηθεί η θερμική σταθερότητα ενός υλικού και το κλάσμα των πτητικών του συστατικών, καταγράφοντας την μεταβολή του βάρους που λαμβάνει χώρα καθώς το δείγμα θερμαίνεται. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την

ταυτοποίηση των ειδών του άνθρακα που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της θερμικής εναπόθεσης των ατμών των υδρογονανθράκων.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο θερμοσταθμικός αναλυτής SETARAM SETSYS Evolution 18. Ο φούρνος του χαρακτηρίζεται από χαμηλή μάζα και αυλακωτές θερμαινόμενες σπείρες που προσφέρουν γρήγορο και ακριβό προγραμματισμό της θερμοκρασίας σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Ο κατακόρυφος ζυγός παραμένει ακίνητος ενώ ο φούρνος είναι μετακινούμενος και καλύπτει κατά την διάρκεια του πειράματος το δοχείο με το δείγμα που κρέμεται στον ζυγό. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του οργάνου είναι: α) θερμοκρασιακό εύρος: 250°C μέχρι 1750°C, β) μέγιστη μάζα ζύγισης: 2000mg, γ) ευαισθησία: 0.1mg, δ) ακρίβεια ζυγού: +/- 0.1%. Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης τοποθετήθηκε ποσότητα 5 mg από MWCNTs πάνω σε καψίδιο από πλατίνα. Το καψίδιο εισήλθε στο φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε να υπάρχει ροή αερίου αζώτου (N₂) μέσα στο φούρνο και η θερμοκρασία να αυξάνεται 10°C ανά λεπτό, με εύρος θερμοκρασιών 25–810°C.

1.1.3 Ανάλυση Ειδικής Επιφάνειας Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Η ειδική επιφάνεια ενός υλικού ισούται με τη συνολική επιφάνεια του ανά μονάδα βάρους του υλικού. Η καθιερωμένη μέθοδος μέτρησης της ειδικής επιφάνειας (Specific Surface Area, SSA), του όγκου πόρων (Pore Volume, V_p) και της κατανομής του μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution) των υλικών βασίζεται στη φυσική προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου, πάνω στην επιφάνειά τους σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196°C). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική BET, που αναπτύχθηκε το 1938 από τους Brunauer, Emmett και Teller. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη θεώρηση ότι κάθε προσροφημένο μόριο καλύπτει στην επιφάνεια του πορώδους υλικού εμβαδόν ίσο με την διατομή του. Υπολογίζοντας τον αριθμό των μορίων που απαιτούνται για να επιτευχθεί μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός υλικού και γνωρίζοντας το εμβαδόν της διατομής, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας του δείγματος μέσω της φυσικής προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου, σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Η ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET (N₂

@77K) σε ποροσίμετρο NOVA 2200 (Quantachrome). Η απαέρωση των δειγμάτων πριν την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, πραγματοποιήθηκε υπό κενό σε θερμοκρασία 300°C για 12h.

1.1.4 Φαινομενική Πυκνότητα

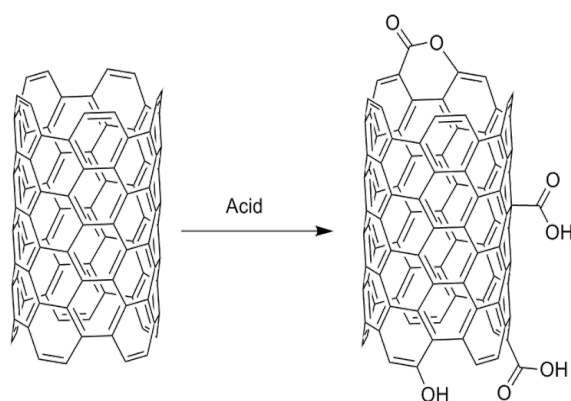
Η φαινομενική πυκνότητα εκφράζεται από το λόγο της μάζας του ξηρού στερεού δείγματος και του συνολικού όγκου του δείγματος, δηλαδή του αθροίσματος του όγκου των στερεών τεμαχιδίων και του όγκου των πόρων. Η φαινομενική πυκνότητα των νανοσωλήνων άνθρακα υπολογίστηκε από τον ακριβή προσδιορισμό της μάζας και του όγκου των δειγμάτων.

2.2 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων πραγματοποιήθηκε με την προσκόλληση λειτουργικών-ενεργών ομάδων στα τοιχώματά τους, με αποτέλεσμα να προσδίδουν επιπλέον ιδιότητες σε σχέση με τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα. Η τεχνική που ακολουθήθηκε βασίστηκε στην ομοιοπολική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της χημείας προσθήκης. Κατά τη διάρκεια ανάπτυξης των μεθοδολογιών ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην αποφυγή των αλλοιώσεων στη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα, ώστε αφενός να μην μειωθεί η ένταση σκέδασης Raman και αφετέρου να μην προκληθούν αλλαγές στη συμμετρία και τάση των δεσμών άνθρακα των νανοσωλήνων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης, όπου το ποσοστό απώλειας βάρους του δείγματος είναι και το ποσοστό κατά βάρος της τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα. Η σύνθεση των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα συνοδεύτηκε και από ποιοτικό χαρακτηρισμό των υλικών με μεθόδους μικροσκοπίας. Πραγματοποιήθηκαν δυο ειδών τροποποιήσεις χρησιμοποιώντας καθαρούς MWCNTs τύπου I. Οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου III τροποποιήθηκαν με HNO₃ ενώ οι τύπου IV με NaClO.

2.2.1 Τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα με HNO₃

Για την πρώτη τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα ακολουθήθηκε η τεχνική του οξειδωτικού καθαρισμού από οξειδωτικά μέσα υγρής ή αέριας φάσης (Σχήμα 3). Η κατεργασία των MWCNTs με ισχυρά οξειδωτικά είχε ως σκοπό το σχηματισμό καρβοξυλικών ομάδων. Συγκεκριμένα για τη σύνθεση χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα με καρβοξυλικές ομάδες προστέθηκαν στους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I, 1M HNO₃ και ακολούθησε θέρμανση. Μετά το τέλος της αντίδρασης η περίσσεια του οξέως απομακρύνθηκε με απιονισμένο νερό, ώσπου το pH του διαλύματος να γίνει ουδέτερο. Οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα ξηράνθηκαν σε 70⁰C για 2 ώρες. Κατά τη διάρκεια της μεθοδολογίας η απώλεια βάρους των MWCNTs ήταν >2κ.β%. Οι νανοσωλήνες που αναπτύχθηκαν με αυτή τη μεθοδολογία ονομάστηκαν τύπου III.



Σχήμα 3: Μηχανισμός τροποποίησης MWCNTs με ισχυρά οξειδωτικά μέσα

2.2.2 Τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα με NaClO

Για τη δεύτερη τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα ακολουθήθηκε η τεχνική κατεργασίας των MWCNTs με NaClO. Οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I θερμάνθηκαν στους 350⁰C για 20min για την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα. Μετά από αυτή τη θερμική επεξεργασία προστέθηκαν στους MWCNTs 40% NaClO και το διάλυμα αναμείχθηκε για 20 min με υπερήχους. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθήθηκε και η περίσσεια του NaClO απομακρύνθηκε με απιονισμένο νερό, ώσπου το pH του διαλύματος να γίνει ουδέτερο. Οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα ξηράνθηκαν σε 70⁰C για 2 ώρες. Κατά τη διάρκεια της μεθοδολογίας η απώλεια

βάρους των MWCNTs ήταν >4κ.β%. Οι νανοσωλήνες που αναπτύχθηκαν με αυτή τη μεθοδολογία ονομάστηκαν τύπου IV.

2.3 Πειράματα προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εδαφολογίας και Γεωργικής Χημείας του Τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 6 πειράματα προσρόφησης.

Με το 1ο πείραμα διερευνήθηκε η επίδραση του είδους του μετάλλου στην προσρόφηση από νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπος I). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με νικέλιο, ψευδάργυρο, χαλκό και μόλυβδο. Επίσης 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις (1, 5, 10, 20 mg L⁻¹) προστέθηκαν σε 0.2g νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I, με ηλεκτρολύτη διαλύματος 0.01M NaNO₃. Η εξισορρόπηση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 24 ώρες στους 20°C και η αναλογία διάλυμα-CNTs ήταν 100:1 και pH=6.

Στο 2ο πείραμα ερευνήθηκε η επίδραση του τύπου των νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς χημική τροποποίηση στην προσρόφηση του νικελίου. Οι τύποι νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπου I), χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >97% (τύπου II). Διαλύματα με 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni²⁺ (1, 5, 10, 20, και 40 mg L⁻¹) προστέθηκαν σε 0.2 g νανοσωλήνων άνθρακα- τύπου I, με ηλεκτρολύτη διαλύματος 0.01M NaNO₃. Η εξισορρόπηση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 24 ώρες στους 20°C και η αναλογία διάλυμα- CNTs ήταν 100:1.

Στο 3ο πείραμα ερευνήθηκε η επίδραση του είδους της τροποποίησης στην προσρόφηση του νικελίου. Η χημική τροποποίηση που έγινε ήταν με HNO₃ (τύπου III) και με NaClO (τύπου IV). Διαλύματα με 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni²⁺ (1, 5, 10, 20, και 40 mg L⁻¹) προστέθηκαν σε 0.2 g νανοσωλήνων άνθρακα- τύπου I, με ηλεκτρολύτη διαλύματος 0.01M NaNO₃. Η εξισορρόπηση των διαλυμάτων

πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 24 ώρες στους 20°C και η αναλογία διάλυμα-CNTs ήταν 100:1.

Με το 4ο πείραμα προσρόφησης μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εξισορρόπησης στην προσρόφηση του Ni^{2+} από νανοσωλήνες άνθρακα χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπος I). Τα πειράματα διεξήχθησαν σε έξι επίπεδα χρόνου εξισορρόπησης. Η εξισορρόπηση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 15 λεπτά, 60 λεπτά, 150 λεπτά, 24 ώρες και 48 ώρες. Διαλύματα με αρχική συγκέντρωση νικελίου 5 και 20 mg L^{-1} προστέθηκαν σε 0.2 g νανοσωλήνων άνθρακα με ηλεκτρολύτη διαλύματος 0.01M NaNO_3 . Η εξισορρόπηση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 24 ώρες στους 20°C και η αναλογία διάλυμα-CNTs ήταν 100:1.

Με το 5ο πείραμα διερευνήθηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση του Ni^{2+} από τους νανοσωλήνες άνθρακα χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπος I). Διαλύματα με συγκέντρωση Ni^{2+} 7.5 και 20 mg L^{-1} προστέθηκαν σε 0.2 g νανοσωλήνων άνθρακα με ηλεκτρολύτη διαλύματος 0.01M NaNO_3 . Για να επιτευχθεί το επιθυμητό pH στα διαλύματα προστέθηκε 0.01M HCl ή NaOH ώστε να ρυθμιστούν τα διαλύματα με pH 4, 5, 7 και 8. Η εξισορρόπηση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 24 ώρες στους 20°C και η αναλογία διάλυμα-CNTs ήταν 100:1.

Με το 6ο πείραμα διερευνήθηκε η επίδραση της αναλογίας αναλογία διάλυμα-CNTs στην προσρόφηση του Ni^{2+} από νανοσωλήνες άνθρακα χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπος I). Διαλύματα με συγκεντρώσεις Ni^{2+} 5 και 20 mg L^{-1} προστέθηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα με ηλεκτρολύτη διαλύματος 0.01M NaNO_3 και η εξισορρόπηση των διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με ανακίνηση για 24 ώρες στους 20°C. Οι αναλογίες διάλυμα-CNTs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 50, 100, 200, 275.

Σε όλα τα πειράματα μετά την εξισορρόπηση ακολούθησε φυγοκέντρηση του διαλύματος για 15 λεπτά και στο υπερκείμενο αιώρημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μετάλλου σε φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (Varian SpectrAA 300). Σε όλα τα πειράματα έγιναν τρεις επαναλήψεις και αναφέρονται οι

μέσοι όροι. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφήθηκε υπολογίστηκε από τη διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου που προστέθηκε και της συγκέντρωσης του μετάλλου που παρέμεινε στο διάλυμα ισορροπίας. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν με το συντελεστή κατανομής (distribution coefficient, k_d) μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης:

$$k_d = \frac{q}{C}$$

όπου q = η προσροφούμενη ποσότητα μετάλλου (mg g^{-1})

και C = η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα ισορροπίας (mg mL^{-1}).

Επίσης τα αποτελέσματα της προσρόφησης εκφράστηκαν και με το ποσοστό μετάλλου (%) που προσροφήθηκε από τους νανοσωλήνες άνθρακα και σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων με βάση τον τύπο.

$$\%A = \frac{100 * k_d}{k_d + \frac{v}{m}}$$

όπου v : η ποσότητα του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσρόφησης (mL) και

m : τα γραμμάρια των νανοσωλήνων άνθρακα (g)

2.4 Μοντέλα προσρόφησης

Για την αποτύπωση των αποτελεσμάτων προσρόφησης χρησιμοποιούνται διάφορα μοντέλα προσρόφησης. Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν η εξίσωση του Langmuir και η εξίσωση του Freundlich.

1.1.5 Η εξίσωση του Freundlich

Το μοντέλο προσρόφησης του Freundlich χρησιμοποιείται, όταν οι θέσεις προσρόφησης είναι ετερογενείς, δηλαδή έχουν διαφορετικές ενέργειες δεσμού, και αποτελεί ένα εμπειρικό μαθηματικό μοντέλο (Sparks, 1985). Η μαθηματική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich είναι:

$$q = k_f C_L^{1/n}$$

όπου q : η προσροφούμενη ποσότητα του ιόντος στη στερεά φάση (mg/g)

C_L : η συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα ισορροπίας (mg/ml)

n και k_f : σταθερές

Για το γραφικό υπολογισμό των σταθερών k_f και n χρησιμοποιείται η λογαριθμική μορφή της εξίσωσης του Freundlich:

$$\log_{10} q = \log_{10} k_f + \frac{1}{n} \log_{10} C_L$$

Κύριο μειονέκτημα της εξίσωσης Freundlich αποτελεί η αδυναμία του μαθηματικού μοντέλου να προβλέψει τη μέγιστη προσρόφηση. Ωστόσο, ο Sposito (1984) υποστηρίζει ότι από τις τιμές της σταθεράς n είναι δυνατό να αξιολογηθεί η ομοιογένεια της επιφάνειας προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση της από τη μονάδα τόσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια προσρόφησης. Σύμφωνα με τους Donat et al. (2005) όσο μεγαλύτερες είναι οι τιμές του συντελεστή k_f τόσο υψηλότερη είναι η ικανότητα προσρόφησης ενός ιόντος στην επιφάνεια προσρόφησης. Αντίθετα, ο Selim (1992) υποστηρίζει ότι η εξίσωση δεν προσφέρει καμιά πληροφορία για το μηχανισμό της προσρόφησης, αλλά είναι ικανή να δώσει καλές προσεγγίσεις, ακόμη και σε πολύπλοκα συστήματα, ανεξάρτητα από τον ακριβή μηχανισμό προσρόφησης.

1.1.6 Εξίσωση Langmuir

Η εξίσωση Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων σε στερεά αλλά συχνά χρησιμοποιείται για την περιγραφή της προσρόφησης ιόντων σε εδαφικά συστατικά αλλά και εδάφη (Goldberg, 1997).

Η μορφή της εξίσωσης είναι η εξής:

$$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$$

όπου:

x = ποσό προσροφημένου στοιχείου (mg/kg),

C_e = συγκέντρωση στοιχείου στο διάλυμα ισορροπίας (mg/L),
 k = σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης προσρόφησης που σχετίζεται
με την ενέργεια σύνδεσης (L/mg) και
 q_m = μέγιστο προσρόφησης (mg/kg).

Οι παραδοχές ώστε να ισχύει η εξίσωση αυτή είναι οι εξής:

1. Η επιφάνεια προσρόφησης είναι ομοιόμορφη, δηλαδή οι θέσεις προσρόφησης είναι ισοδύναμες,
2. δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και
3. η προσρόφηση γίνεται σε μονο μοριακό στρώμα. Κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις η παράμετρος k είναι σταθερή και ανεξάρτητη από το βαθμό κάλυψης της επιφάνειας και επίσης το μέγιστο της προσρόφησης επιτυγχάνεται όταν όλες οι θέσεις προσρόφησης καταληφθούν από ένα μόριο προσροφούμενης ουσίας η κάθεμια. Παρόλα αυτά, θεωρώντας πως υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων η ιδανική περίπτωση είναι υποθετική (Goldberg, 1993, Sparks, 1995).

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά νανοσωλήνων άνθρακα

3.1.1 Μηχανισμός ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD) από την Glonatech SA. Η μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες μεθοδολογίες για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγάλες ποσότητες, με μειωμένο κόστος και πραγματοποιείται μόνο με παρουσία καταλύτη.

Στη μέθοδο CVD χρησιμοποιείται αντιδραστήρας ροής, από χαλαζία, που είναι κατακόρυφα τοποθετημένος στο εσωτερικό ενός φούρνου για τη διάσπαση της αέριας πηγής του άνθρακα. Ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχείων χρησιμοποιούνται αέρια υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα ως αέρια πρόδρομη ένωση άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μεθάνιο (CH_4), το ακετυλένιο (C_2H_2) και το αιθυλένιο (C_2H_4), αλλά και αλκοόλη όπως η μεθανόλη (CH_3OH) ή η αιθανόλη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Παράλληλα με την πηγή του άνθρακα εισέρχεται στον αντιδραστήρα αδρανές αέριο N_2 . Οι ρυθμιστές ροής μάζας (mass flow meters) ελέγχουν την ογκομετρική ροή τόσο των αερίων που μετέχουν στην αντίδραση. Επίσης, μεταξύ των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα και του φούρνου τοποθετούνται δυο θερμοστοιχεία (thermocouple). Η θερμοκρασία της διεργασίας κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 600 και 800 °C. Ο καταλύτης είναι σε στερεή μορφή και η πίεση διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα (1 bar). Ως επί το πλείστον, ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στη μέθοδο CVD αποτελείται από σωματίδια ενός μετάλλου μεταπτώσεως (π.χ. Fe, Ni, Co) διότι σε υψηλές θερμοκρασίες ο άνθρακας εμφανίζει ορισμένη διαλυτότητα σε αυτά. Ο καταλύτης καθορίζει το ρυθμό της ανάπτυξης, την καθαρότητα και τα δομικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Η αντίδραση διαρκεί λίγες ώρες και στη συνέχεια ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί για να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα συλλέγονται οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα.

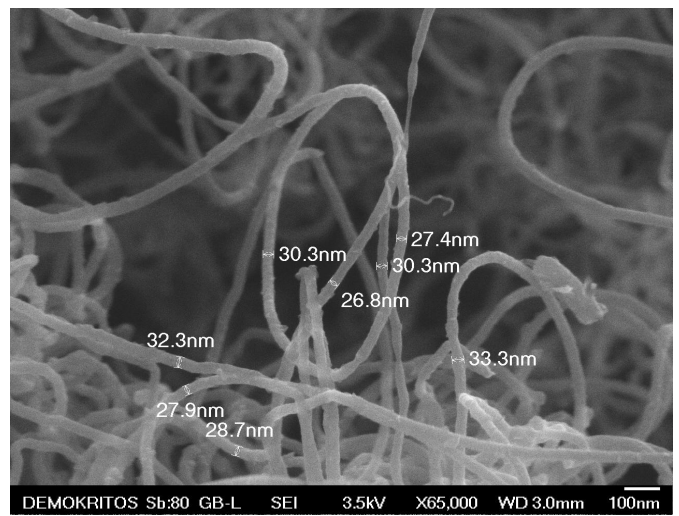
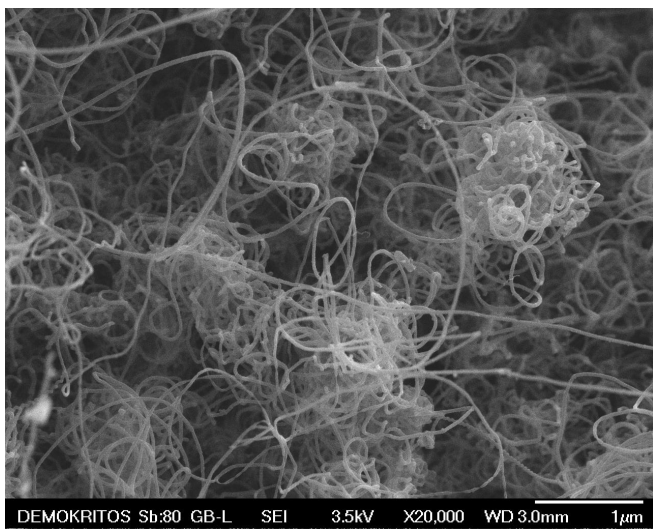
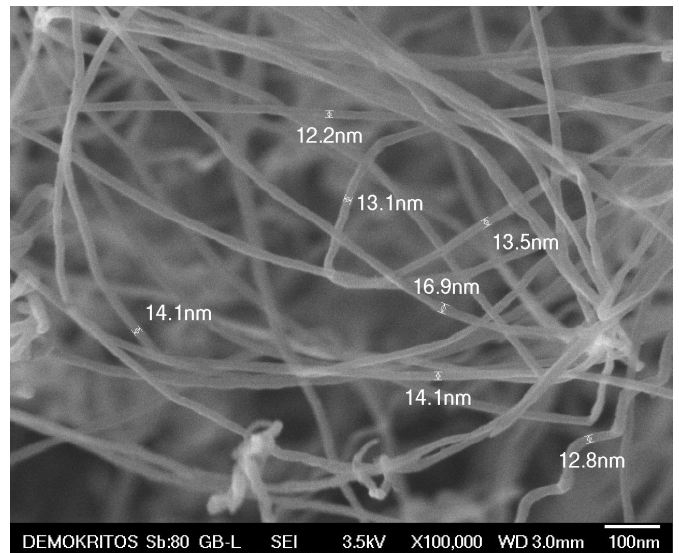
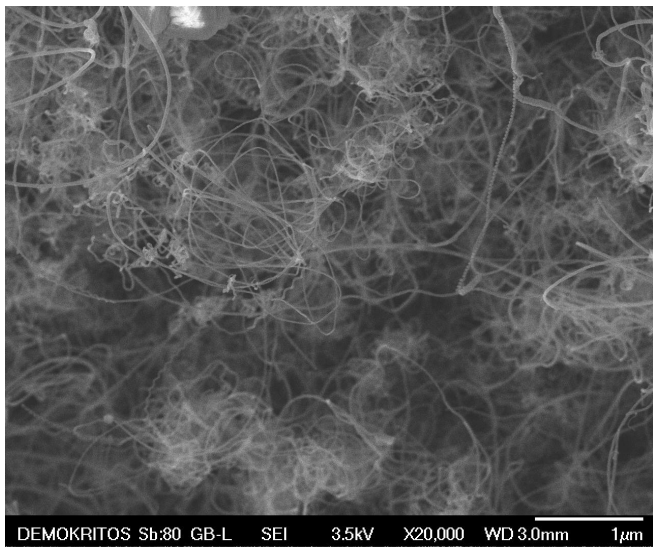
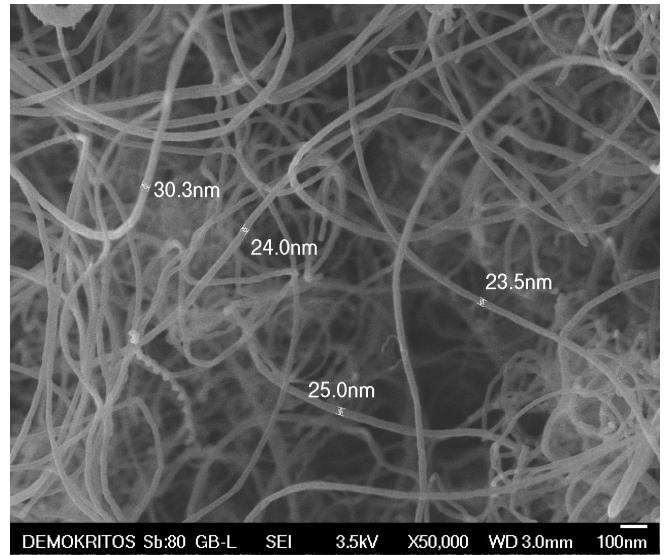
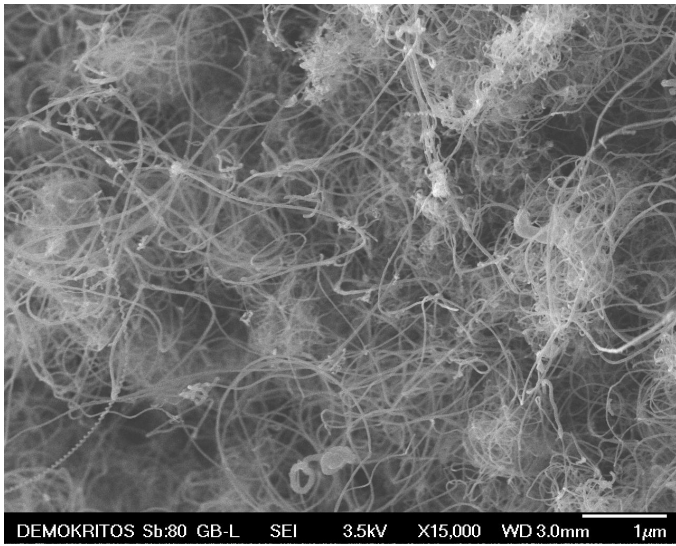
Σύμφωνα με τον κατασκευαστή οι MWCNTs τύπου I και τύπου II αναπτύχθηκαν με διαφορετικές συνθήκες. Ωστόσο η ακριβής συνθήκες ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και η σύσταση του καταλύτη εμπίπτουν στο βιομηχανικό απόρρητο.

3.1.2 Χαρακτηρισμός νανοσωλήνων άνθρακα

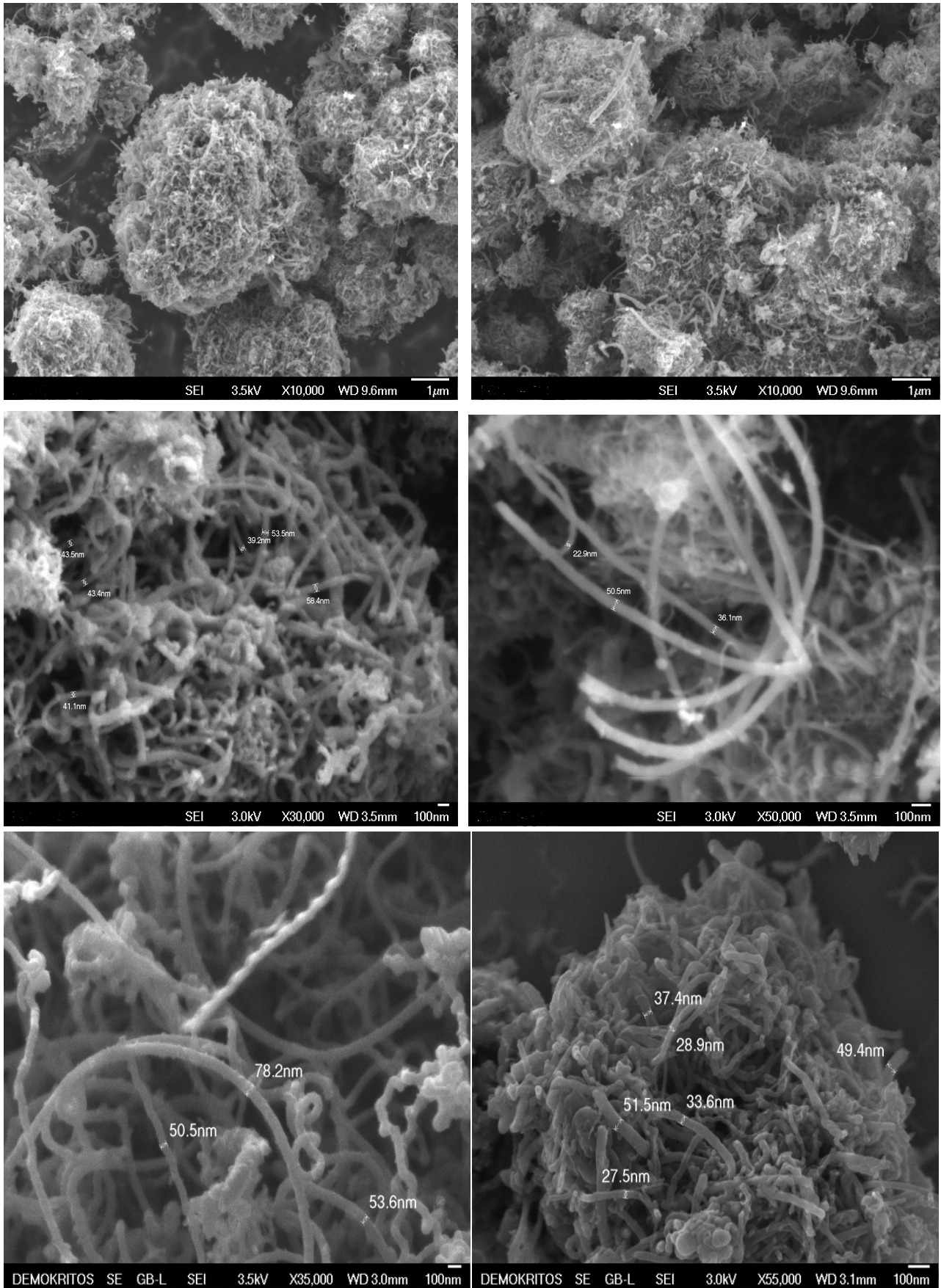
Στις παρακάτω εικόνες 15, 16, 17 παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας των δειγμάτων νανοσωλήνων άνθρακα. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I, η ανάλυση των εικόνων φανερώνει ότι τα παραγόμενα υλικά περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα με μέση διάμετρο 3-23 nm (πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα), ενώ το μήκος τους είναι κυμαίνεται από 2-5 μm (Εικόνα 15 και Εικόνα 19). Οι νανοσωλήνες τύπου II, φέρουν μέση διάμετρο 25-50 nm (πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα), ενώ το μήκος τους κυμαίνεται από 5-10 μm (Εικόνα 16 και Εικόνα 19). Αντίστοιχα οι νανοσωλήνες τύπου III εμφανίζουν διάμετρο 13-33 nm (πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα), με μήκος από 1-5 μm (Εικόνα 17). Επιπλέον, η επιφάνεια των MWCNTs φαίνεται μάλλον ομαλή υποδηλώνοντας την απουσία άμορφου εναπόθεση άνθρακα στις επιφάνειές τους.

3.1.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) MWCNTs

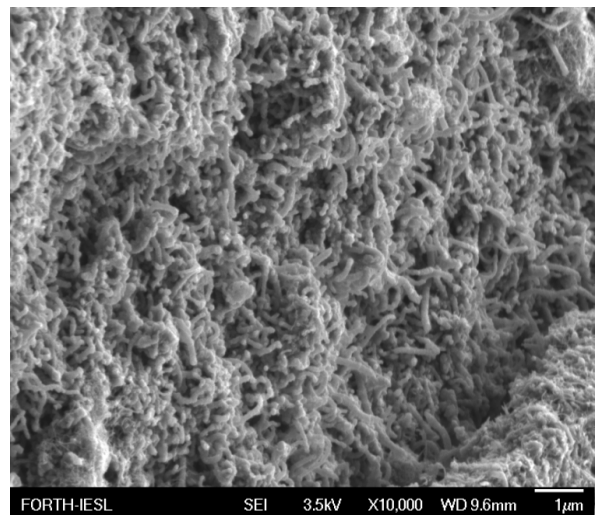
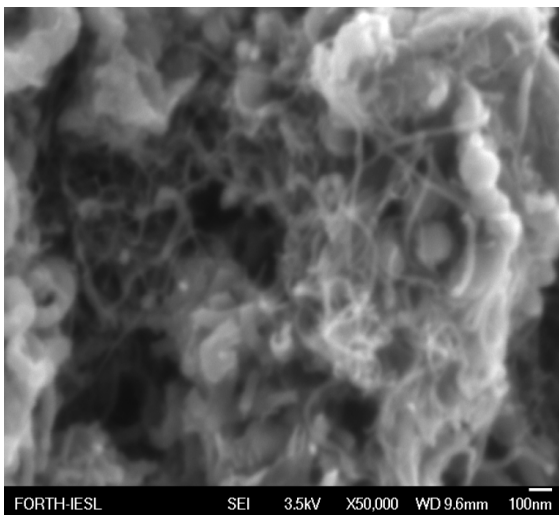
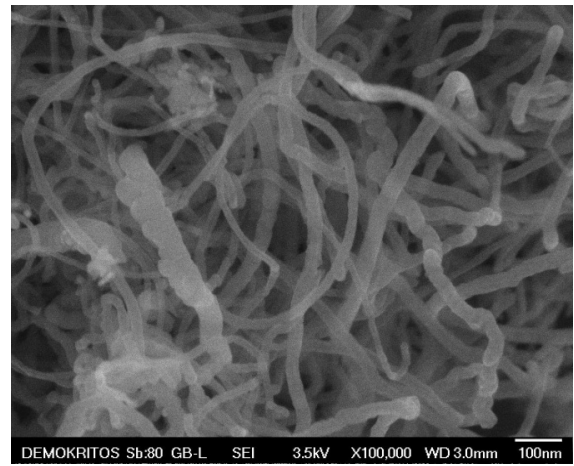
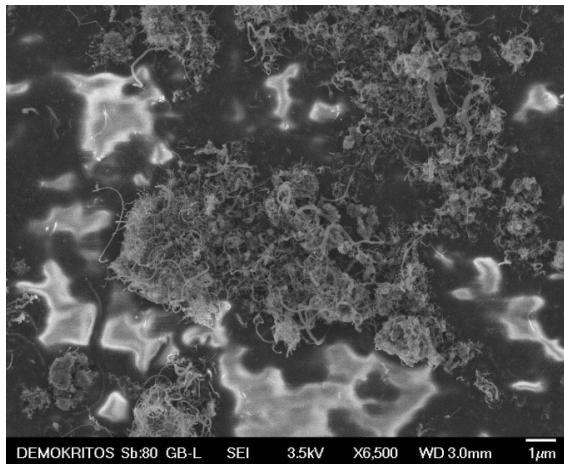
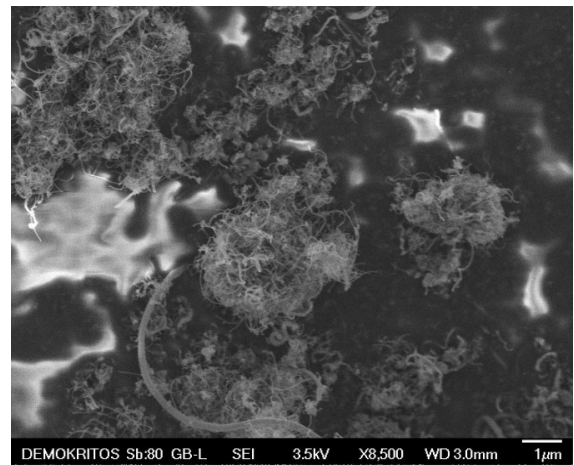
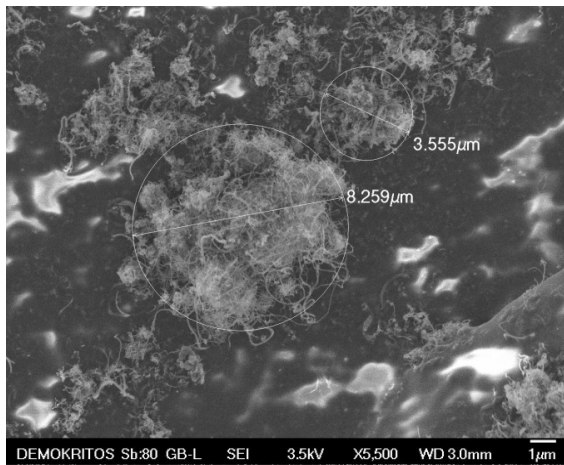
Η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) επιτρέπει τον έλεγχο της δομής των σωματιδίων και την εκτίμηση της διαμέτρου των MWCNTs. Επίσης μπορεί να αποτυπωθεί η παρουσία του άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια των CNTs και τις ατέλειες της δομής των CNTs. Παρατηρώντας την Εικόνα 18 εκτιμάται ότι οι MWCNTs αποτελούνται από περίπου 18-37 γραφιτικά φύλλα ανάλογα με τη διάμετρο. Η εσωτερική διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I είναι 8nm, ενώ η εξωτερική 30 nm και φέρουν μήκος από 0.6 μm -1.64 μm . Αντίστοιχα η εσωτερική τους διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα τύπου II είναι 20nm, ενώ η εξωτερική 50 nm και το μήκος μεγαλύτερο από 2 μm .



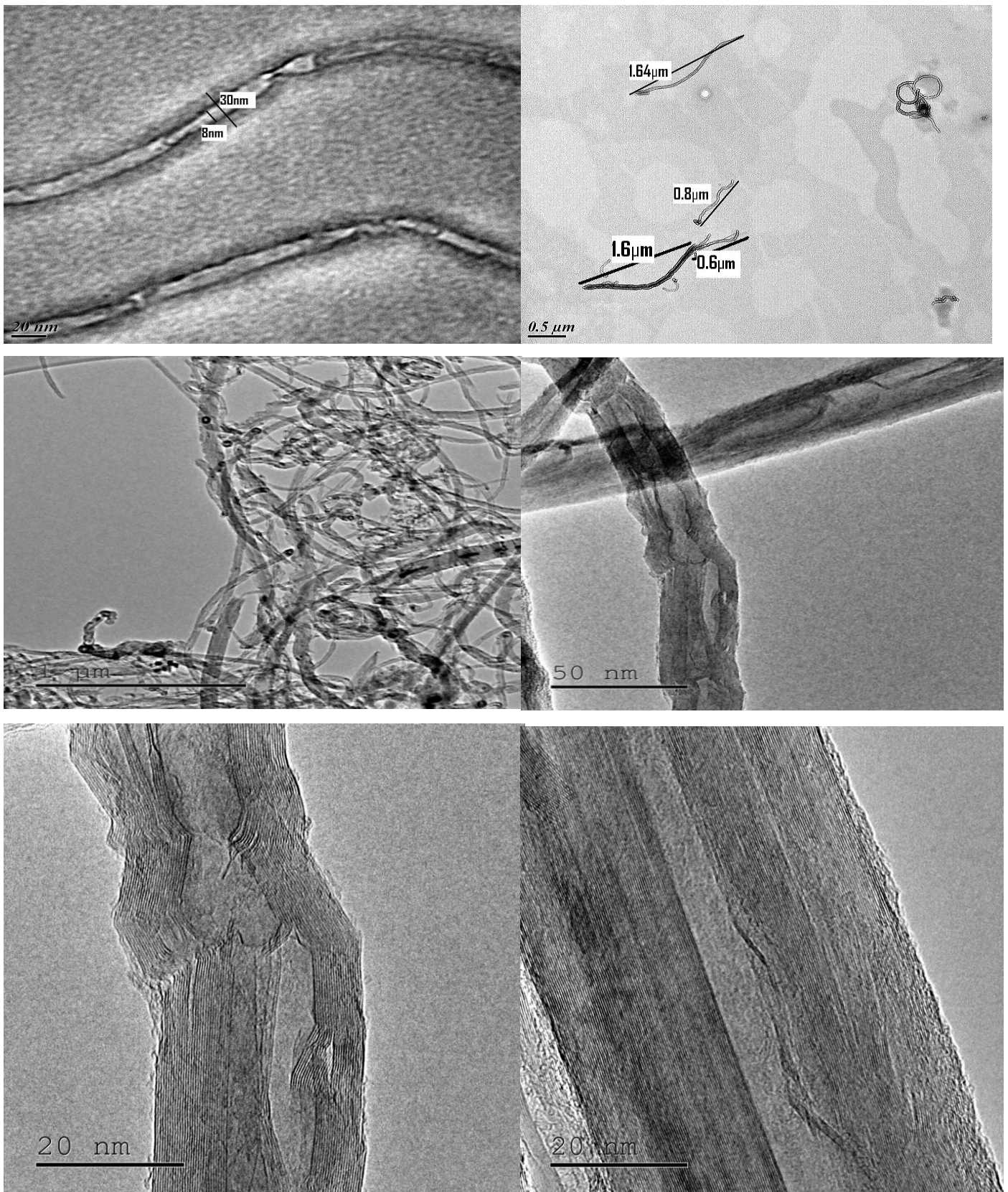
Εικόνα 15: SEM εικόνες των δειγμάτων των MWCNTs τύπου I



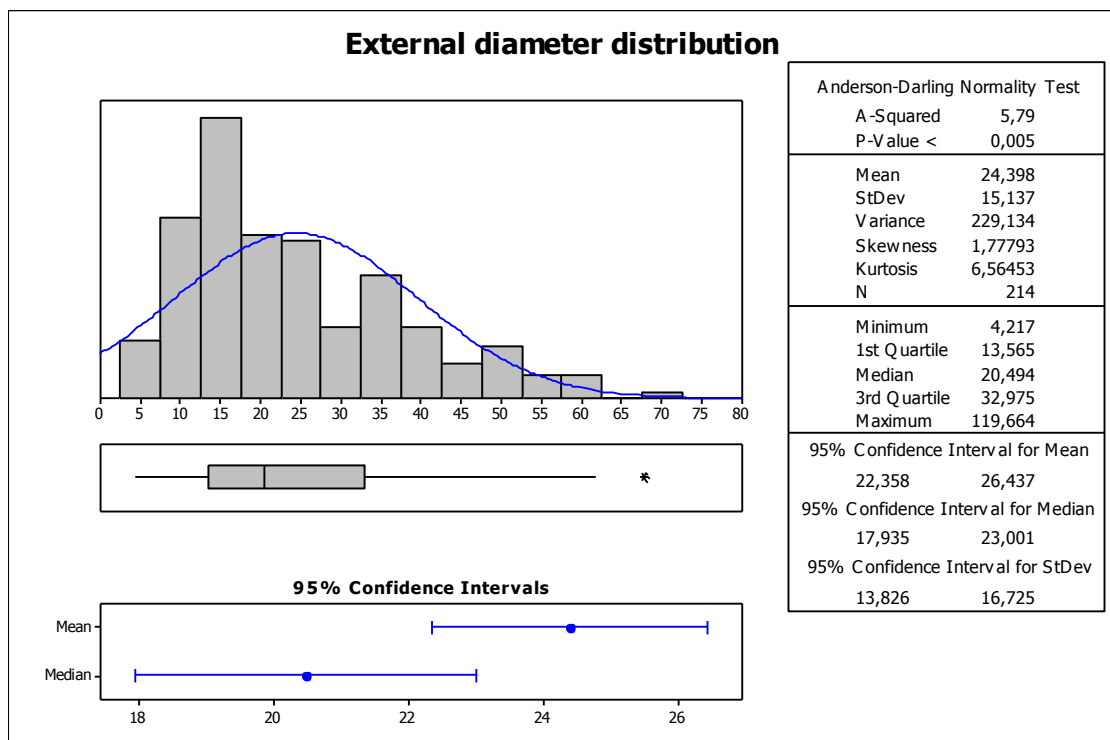
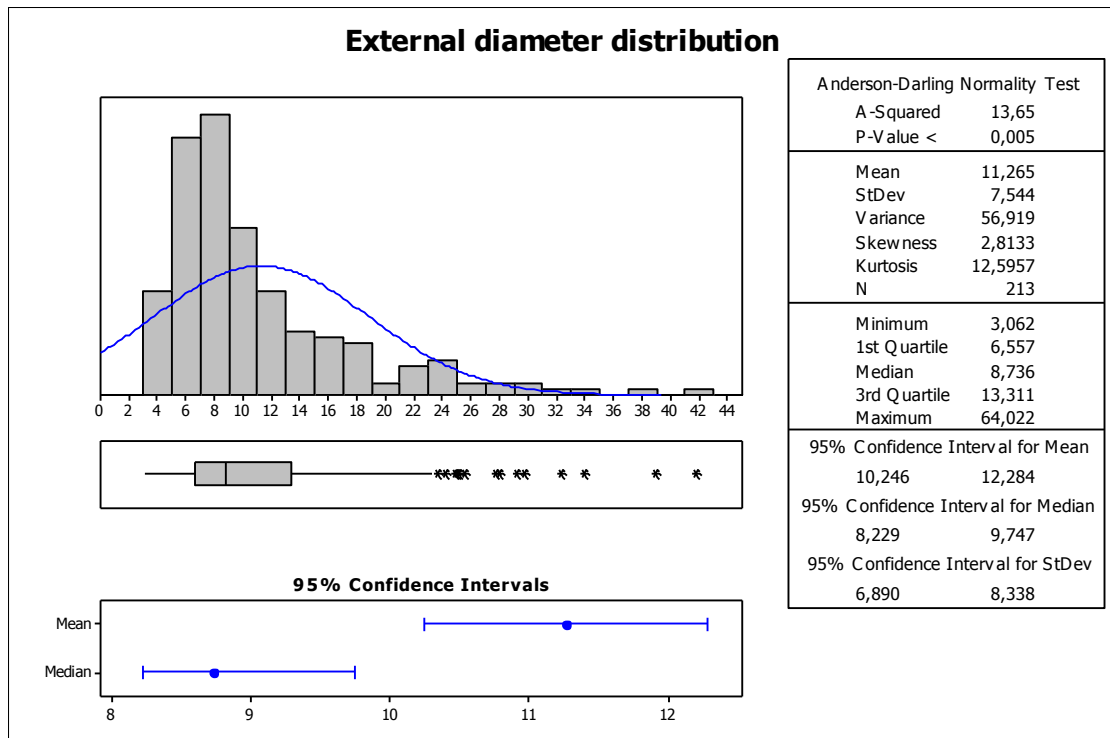
Εικόνα 16: SEM εικόνες των δειγμάτων των MWCNTs τύπου II



Εικόνα 17: SEM εικόνες των δειγμάτων των MWCNTs τύπου III



Εικόνα 18: TEM νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I και τύπου II



Εικόνα 19: Κατανομή της διαμέτρου των πολυφλοιικών ναοσωλήνων άνθρακα στα δείγματα τύπου I και τύπου II

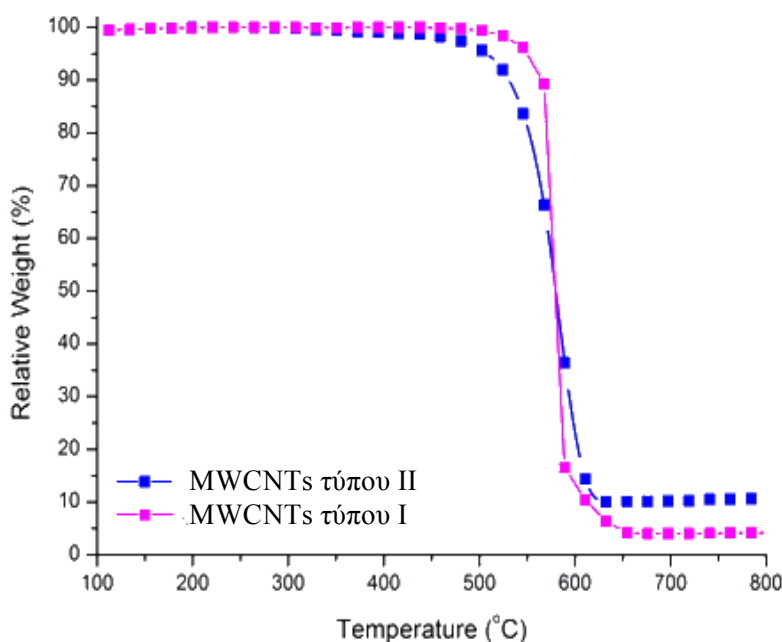
3.1.2.2 Θερμοσταθμική ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά των MWCNTs. Με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης προσδιορίζονται οι μεταβολές στη μάζα σε σχέση με τις μεταβολές στη θερμοκρασία ενός υλικού. Από τα αποτελέσματα των TGA αναλύσεων των δειγμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα, εκτιμήθηκε η καθαρότητα του δείγματος, που σχετίζεται με την μάζα του υλικού που έχει απομείνει μετά την διαδικασία καύσης και αντιστοιχεί στον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης, υπολογίστηκε η θερμοκρασία οξείδωσης του υλικού, που σχετίζεται με το είδος των νανοσωλήνων άνθρακα του δείγματος, καθώς και με την πιθανή ύπαρξη προσμείξεων σε αυτό, όπως άμορφος άνθρακας, φουλερίνες και γραφίτης.

Οι διαφορετικές δομικές μορφές του άνθρακα μπορούν να εμφανίσουν διαφορετική συμπεριφορά οξείδωσης που εξαρτάται από τον αριθμό των διαθέσιμων αντιδρώντων θέσεων (reactive sites). Συγκεκριμένα, ο άμορφος άνθρακας τείνει να οξειδωθεί γύρω στους 500 °C (Berhan et al., 2004) εξαιτίας των χαμηλών ενεργειών ενεργοποίησης για οξείδωση ή εξαιτίας της παρουσίας υψηλού αριθμού ενεργών περιοχών. Αντίθετα, η γραφιτική δομή ξεκινά να οξειδώνεται σε σχετικά υψηλότερη θερμοκρασία μεταξύ 600–700 °C, που εξαρτάται από τον τύπο των νανοσωλήνων άνθρακα. Για τους νανοσωλήνες έχουν προσδιοριστεί τρεις θερμοκρασιακές περιοχές, από 200-400 °C οι απώλειες βάρους οφείλονται στην παρουσία άμορφου άνθρακα στα δείγματα, από 400-700 °C είναι η περιοχή που πραγματοποιείται η καύση των νανοσωλήνων άνθρακα και από 700-900 °C όπου γίνεται ολική καύση των CNTs και τα υπολείμματα αντιστοιχούν στην ποσότητα του καταλύτη που έχει παραμένει στους CNTs.

Τα πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης που διεξήχθησαν στα δείγματα των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Σύμφωνα με τα θερμοδιαγράμματα, παρατηρήθηκε ότι τα υλικά εμφανίζουν μια σταθερότητα έως τους 400°C με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου Π, μέχρι την θερμοκρασία των 400°C, ανιχνεύεται μία απώλεια βάρους περίπου 0.5%, που οφείλεται στην καύση του άμορφου άνθρακα. Στη συνέχεια, η παρατηρούμενη υποβάθμιση αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους 2.170% στους 550 °C και

αντιπροσωπεύει την ποσότητα του καταλύτη που έχει παραμείνει στο δείγμα. Συνεπώς η καθαρότητα των MWCNTs τύπου II που προσδιορίστηκε ήταν 97.8%, ενώ το ποσοστό του άμορφου άνθρακα 0.5%. Αντίστοιχα η καθαρότητα των MWCNTs τύπου I που προσδιορίστηκε ήταν 92%, ενώ το ποσοστό του άμορφου άνθρακα 0.5%. Το γεγονός της μη ύπαρξης κορυφής σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C, υποδηλώνει ότι τα συγκεκριμένα δείγματα δεν περιέχουν γραφίτη.



Σχήμα 4: Θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) των δειγμάτων νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I και τύπου II

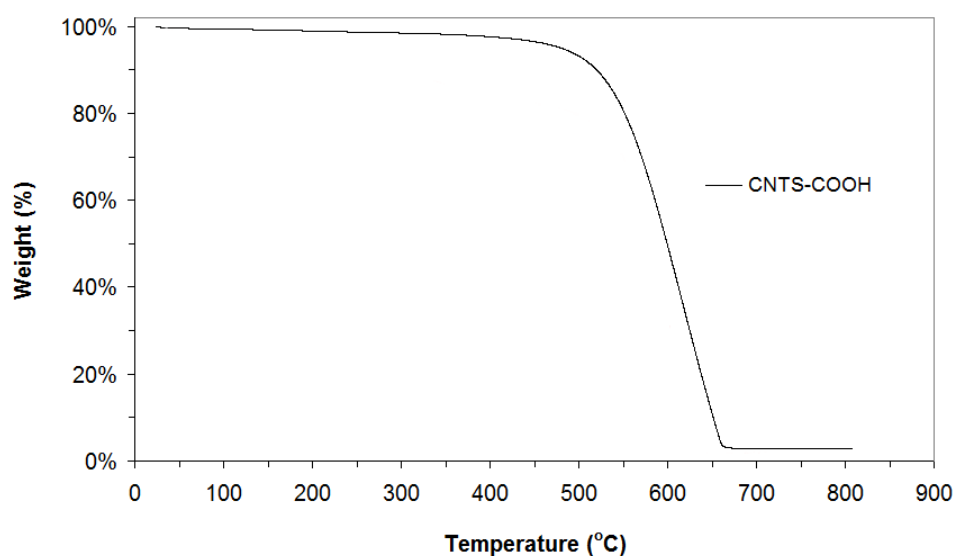
Για τους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου III, που έχουν χημικά τροποποιηθεί, μέχρι την θερμοκρασία των 150⁰C, ανιχνεύτηκε μία απώλεια βάρους περίπου 0.81% (Πίνακας 2), που οφείλεται στην εξάτμιση του προσροφημένου νερού και την καύση του άμορφου άνθρακα. Το δεύτερο στάδιο από τους 150 °C στους 350 °C αντιστοιχεί στην αποκαρβοξυλίωση των καρβοξυλικών ομάδων που είναι παρούσες στα τοιχώματα των MWCNTs. Η θερμική υποβάθμιση μεταξύ των 350 °C και 500 °C μπορεί να εξηγηθεί από την εξάλειψη των υδροξυλίων που είναι προσαρτημένα πάνω στα τοιχώματα των MWCNTs (Σχήμα 5). Η παρατηρούμενη υποβάθμιση αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους 7%. Παρατηρείται δηλαδή ότι ενώ η απώλεια βάρους για τους καθαρούς νανοσωλήνες ήταν περίπου 2.2%, όταν τροποποιήθηκαν αυξήθηκε σε 7%. Η διαφορά αυτή αντιπροσωπεύει το ποσοστό κατά βάρος των MWCNTs των

λειτουργικών ομάδων που προστέθηκαν κατά τη διαδικασία της τροποποίησης των MWCNTs. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι MWCNTs δεν επηρεάζονται, ενώ μετά από κάποια θερμοκρασία τα μόρια που έχουν προστεθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων αρχίζουν να διασπώνται θερμικά, γεγονός που αντανακλάται στο διάγραμμα της θερμοσταθμικής ανάλυσης.

Με βάση τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης η υψηλή θερμοκρασία καύσης των νανοσωλήνων των δειγμάτων, μπορεί να αποδοθεί και στο σχηματισμό νανοσωλήνων με ελάχιστες δομικές ατέλειες μετά την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα από τα τοιχώματά τους.

Πίνακας 2: Απώλεια μάζας TGA

Νανοσωλήνες άνθρακα	Initial mass	Final mass	Mass @150°C	Mass loss @150°C	% mass loss @150°C	Mass @500°C	mass loss @500°C	% mass loss @500°C
Τύπου III	11.2471	0.3168	11.1587	0.0884	0.81	10.4817	0.2656	7.00



Σχήμα 5: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) των δειγμάτων νανοσωλήνων άνθρακα τύπου III

3.1.2.3 Φασματοσκοπική μέθοδο Raman

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπικής μεθόδου Raman για να προσδιοριστεί η ποιότητα του γραφιτικού πλέγματος των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή η ύπαρξη ή μη ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα (Πίνακας 3). Στην συγκεκριμένη φασματοσκοπική μέθοδο

(Raman) οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες παρουσιάζουν 3 βασικές χαρακτηριστικές κορυφές. Αρχικά όταν η κορυφή εμφανίζεται στα 1600 cm^{-1} (G Band) αντιπροσωπεύει τις δονήσεις C-C κατά μήκος του νανοσωλήνα άνθρακα. Με δεδομένο ότι είναι ανεξάρτητο μέγεθος τα φάσματα όλα κανονικοποιούνται με βάση αυτή την κορυφή. Η δεύτερη χαρακτηριστική κορυφή παρατηρείται στους 1300 cm^{-1} (D Band) και αποτυπώνει τις ατέλειες στο γραφитικό πλέγμα για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Όσο υψηλότερη ένταση έχει η συγκεκριμένη κορυφή (στα κανονικοποιημένα φάσματα) τόσο περισσότερες είναι οι ατέλειες στη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Τέλος, υπάρχει και η κορυφή στους 2700 cm^{-1} (G' ή 2D Band), η οποία αποτυπώνει τη συνολική γραφитική κρυσταλλικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα. Συνεπώς όσο υψηλότερη ένταση εμφανίζει η κορυφή αυτή τόσο πιο τακτικά είναι διευθετημένα τα άτομα του άνθρακα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης όσο αυξάνεται ο λόγος I_D/I_G πραγματοποιείται μετατροπή του υβριδισμού από sp^2 σε sp^3 .

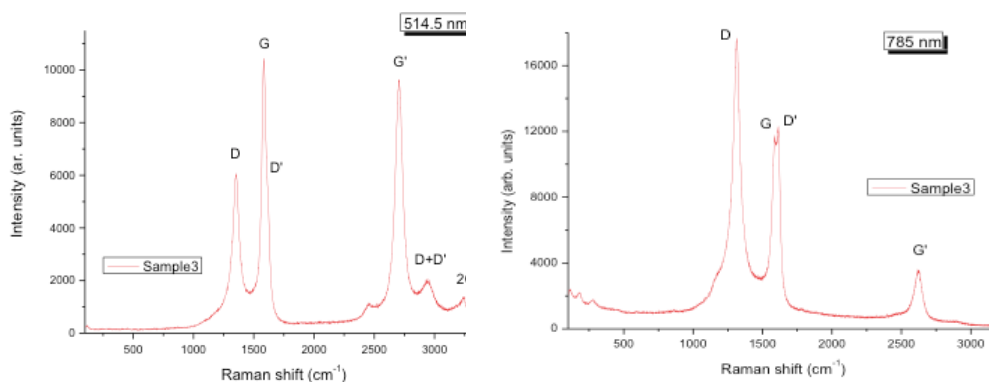
Πίνακας 3: Παράμετροι που προέκυψαν από τη φασματοσκοπική μέθοδο Raman

MWCNTs	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	I_{D4}/I_G	I_{D3}/I_G	$I_{D+D'}/I_G$	I_{2D}/I_G
Τύπου I	0.81	0.21	0.29	0.65	0.40	1.81
Τύπου II	1.18	0.34	0.34	0.60	0.68	1.81
Τύπου III	1.35	0.24	0.52	0.50	0.74	1.43

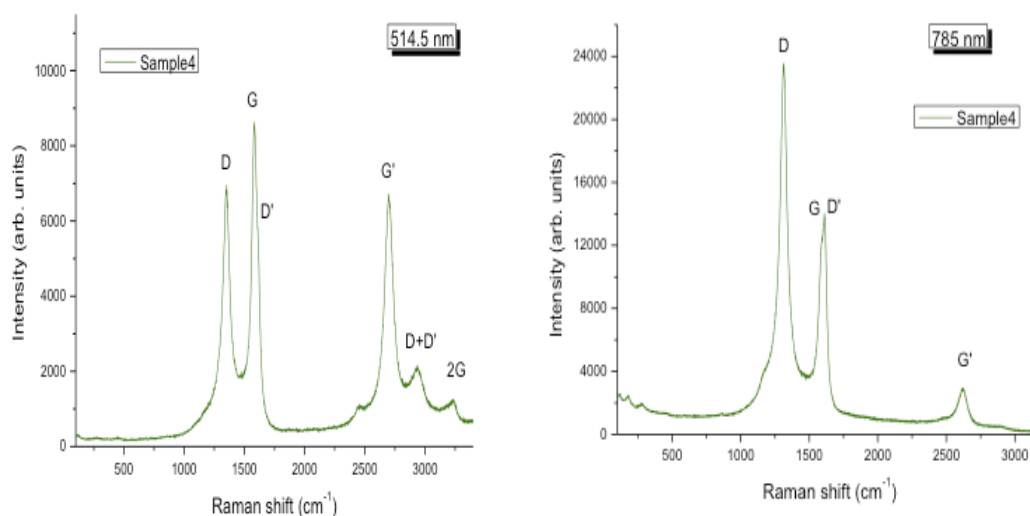
Η μικρότερη τιμή του λόγου I_D/I_G υπολογίστηκε για το δείγμα CNTs, τύπου I (Σχήμα 6), με καθαρότητα >92% ($I_D/I_G=0.81$), γεγονός που υποδηλώνει τη βέλτιστη κρυσταλλικότητα μεταξύ των εξεταζόμενων δειγμάτων CNTs. Στα υπόλοιπα δείγματα φαίνεται να υπάρχουν αρκετές δομικές ατέλειες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου II (

Σχήμα 7), παρόλο που η καθαρότητα τους είναι υψηλότερη σε σχέση με τους MWCNTs τύπου I, εμφανίζουν αφενός περισσότερες ατέλειες στη δομή τους -όπως αποτυπώνεται από την αυξημένη ένταση της D κορυφής- και αφετέρου χαμηλότερη κρυσταλλικότητα, γεγονός που αποτυπώνεται στη χαμηλότερη ένταση της G' κορυφής. Οι διαφορές αυτές πιθανό να οφείλονται στον διαφορετικό τρόπο παραγωγής των δύο τύπων νανοσωλήνων άνθρακα.

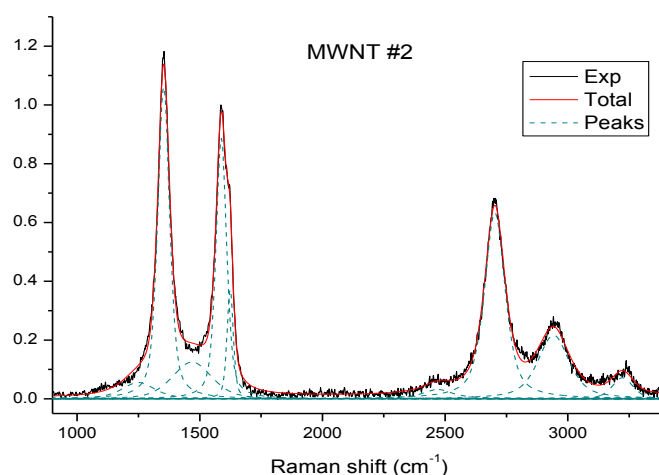
Σύμφωνα με την ανάλυση των φασμάτων προέκυψε σημαντική διαφοροποίηση του λόγου των σχετικών εντάσεων I_D/I_G πριν και μετά τη χημική τροποποίηση. Συγκεκριμένα η τιμή του λόγου για τους νανοσωλήνες τύπου III (Σχήμα 8) μεταβλήθηκε από 0.81 (που βρέθηκε για τους καθαρούς νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I) σε 0.35. Η συμπεριφορά αυτή είναι σύνηθης στις περιπτώσεις της ομοιοπολικής χημικής τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο λόγος των εντάσεων μεταξύ D και G, είναι ανάλογος με το ποσοστό των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα. Κάθε διαταραχή της περιοδικότητας του γραφιτικού πλέγματος στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου αυτού. Επίσης η χημική τροποποίηση δεν αυξάνει σημαντικά το ποσοστό των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, αφού η τροποποίηση λαμβάνει χώρα στο εξωτερικό γραφιτικό τοίχωμα. Επίσης, στο σχηματισμό της D κορυφής, εκτός της παρουσίας των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, συνεισφέρει και ο άμορφος άνθρακας, ο οποίος απομακρύνθηκε σε μεγάλο ποσοστό με τη χρήση των ισχυρών οξειδωτικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση. Συνεπώς η αύξηση της έντασης της D κορυφής, εξαιτίας της χημικής τροποποίησης εξαιρείται από την ταυτόχρονη μείωση της έντασης που λαμβάνει χώρα λόγω της απομάκρυνσης του άμορφου άνθρακα και για αυτό η αύξηση που παρατηρείται στο λόγο δεν είναι τόσο υψηλή.



Σχήμα 6: Φασματοσκοπική μέθοδο Raman για MWCNTs τύπου I



Σχήμα 7: Φασματοσκοπική μέθοδο Raman για MWCNTs τύπου II



Σχήμα 8: Φασματοσκοπική μέθοδο Raman για MWCNTs τύπου III

3.1.2.4 Ειδική επιφάνεια και φαινόμενη πυκνότητα νανοσωλήνων άνθρακα

Με τη μέθοδο BET εκτιμήθηκε η ειδική επιφάνεια (SSA) των δειγμάτων των πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η ειδική επιφάνεια ήταν $180 \text{ m}^2/\text{g}$ και $65 \text{ m}^2/\text{g}$ για τους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I και τύπου II αντίστοιχα. Επίσης, με την ίδια μέθοδο προσδιορίστηκε ο συνολικός όγκος των πόρων των δειγμάτων, που ήταν 15 και 52 cc/g αντίστοιχα, ενώ η μέση διάμετρος πόρων ίση με 31 και 75 nm για τους νανοσωλήνες τύπου I και

τύπου II αντίστοιχα. Η φυσική έννοια των πόρων στα συγκεκριμένα δείγματα πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα αντιστοιχεί κυρίως στο εσωτερικό των MWCNTs και στην απόσταση μεταξύ των MWCNTs. Η επίδραση των προσμείξεων στις παραπάνω τιμές θεωρείται αμελητέα.

Αντίστοιχα σημαντική διαφοροποίηση προσδιορίστηκε μεταξύ των διαφορετικών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα στη φαινομενική πυκνότητα. Η φαινομενική πυκνότητα των νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I ήταν 0.07 g/cm^3 και 0.20 g/cm^3 για του τύπου II.

3.1.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν τα βασικά χαρακτηριστικά των τεσσάρων τύπων νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Βασικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα

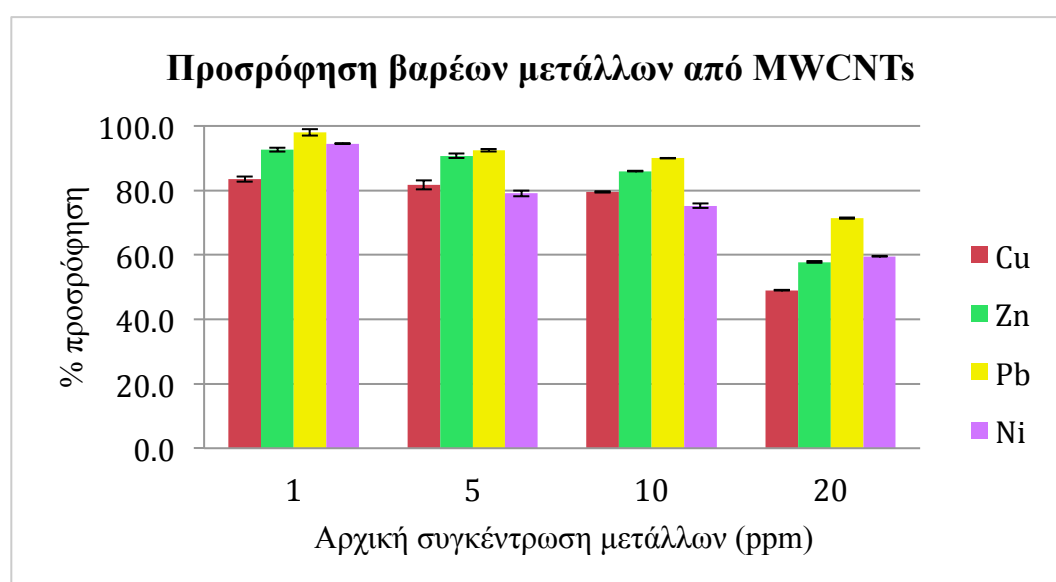
Πολυφλοϊικοί Νανοσωλήνες Άνθρακα	Τύπου I	Τύπου II	Τύπου III	Τύπου IV
Μέθοδος παραγωγής	CVD	CVD	CVD	CVD
Τροποποίηση	----	-----	Τροποποιημένοι με καρβοξύλια 5%	Τροποποιημένοι με NaClO 5%
Διάμετρος	13-33 nm	25-50 nm	13-33 nm	13-33 nm
Μήκος	$\geq 5 \mu\text{m}$	$\geq 10 \mu\text{m}$	$\geq 5 \mu\text{m}$	$\geq 5 \mu\text{m}$
Καθαρότητα	$\geq 92\%$	$\geq 97\%$	$\geq 92\%$	$\geq 92\%$
Υπολείματα καταλύτη	7.8%	1.8%	7.8%	7.8%
Άμορφος Άνθρακας	< 0.2%	< 0.2%	< 0.2%	< 0.2%
Φαιν. Πυκνότητα	0.07 g/cm^3	0.20 g/cm^3	0.07 g/cm^3	0.07 g/cm^3
Ειδική επιφάνεια	$180 \text{ m}^2/\text{g}$	$65 \text{ m}^2/\text{g}$	$180 \text{ m}^2/\text{g}$	$180 \text{ m}^2/\text{g}$
I_D/I_G	0.81	1.18	1.35	-----

3.2 Αποτελέσματα από τα πειράματα προσρόφησης

3.2.1 Επίδραση του είδους του βαρέος μετάλλου και της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση τους από νανοσωλήνες άνθρακα

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης για να μελετηθεί η χρήση των πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+}) από υδατικά διαλύματα. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ιόντος στο διάλυμα ισορροπίας στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από MWCNTs.

Η μελέτη της προσρόφησης των ιόντων Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+} σε υδατικά διαλύματα από πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή πειραμάτων προσρόφησης, σε ένα μεγάλο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων. Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης εκφράζονται με δύο τρόπους, το συντελεστή κατανομής (k_d) και το ποσοστό (%) του μετάλλου που προσροφήθηκε από νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) χωρίς χημική τροποποίηση με καθαρότητα >92% (τύπος I). Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται τα ποσοστά των ιόντων Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+} (%) που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs (τύπου I) σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στους 20°C.



Σχήμα 9: Ποσοστό των ιόντων Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+} (%) που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων

Σύμφωνα με το Σχήμα 9, παρατηρείται μεγάλη διαφοροποίηση στις τιμές του συντελεστή κατανομής ανάλογα με το είδος του μετάλλου και τη συγκέντρωση του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα η κατάταξη των μετάλλων με βάση την ικανότητά των νανοσωλήνων άνθρακα να προσροφούν βαρέα μέταλλα ακολουθεί την εξής σειρά:

Για αρχική συγκέντρωση 1 ppm: $Pb^{2+} > Ni^{+2} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$

Για αρχική συγκέντρωση 5 ppm: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{+2}$

Για αρχική συγκέντρωση 10 ppm: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{+2}$

Για αρχική συγκέντρωση 20 ppm: $Pb^{2+} > Ni^{+2} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$

Ωστόσο η προσροφητική ικανότητα που παρουσίασαν οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν υψηλή, ανεξάρτητα από το είδος του μετάλλου, ιδιαίτερα στις χαμηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων (98-80%). Οι κύριες ιδιότητες των MWCNTs, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι ισχυρές δυνάμεις Van der Waals και οι συγκεκριμένες θέσεις προσρόφησης που υπάρχουν στη δομή του υλικού, φαίνεται ότι είναι οι κύριες ιδιότητες για την υψηλή προσροφητική ικανότητα των μετάλλων από τους MWCNTs.

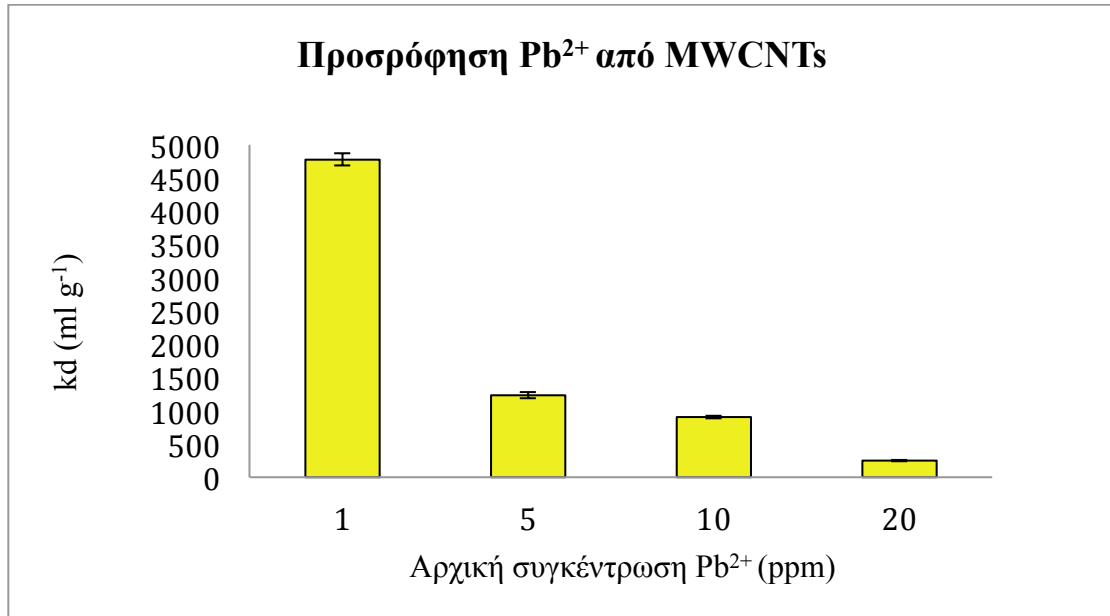
Η υψηλότερη προσροφητική ικανότητα που παρατηρήθηκε για το μόλυβδο, πιθανό να οφείλεται και στην ιοντική του ακτίνα (1.19 Å), που είναι η μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα ιόντα. Παράλληλα η χαμηλή ενυδατωμένη ακτίνα του ιόντος Pb επιτρέπει την πιο εύκολη πρόσβαση του ιόντος στις θέσεις προσρόφησης των MWCNTs. Ωστόσο τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η σειρά προσρόφησης δεν ακολουθεί τη σειρά της ιοντικής ακτίνας των μετάλλων 1.19Å $Pb^{2+} > 0.74Å Zn^{2+} > 0.72Å Cu^{2+} > 0.69Å Ni^{+2}$. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται από τους Ren et al. (2011), οι οποίοι υποστηρίζουν ότι ο μηχανισμός που ελέγχει και καθορίζει την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από τους νανοσωλήνες άνθρακα αποτελεί μια περίπλοκη διαδικασία και φαίνεται ότι μπορεί να αποδοθεί στη φυσική προσρόφηση, στην ηλεκτροστατική έλξη και στη χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα ιόντα και στις επιφάνειες των MWCNTs, καθώς και θέσεις προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα (Ren et al., 2011).

Ανεξάρτητα από το είδος του ιόντος ο συντελεστής κατανομής τους μειώνεται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Η συμπεριφορά αυτή του K_d

οφείλεται στην ετερογένεια που εμφανίζουν οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης ως προς την εκλεκτικότητά τους, καθώς και στον προοδευτικό κορεσμό τους από τα ιόντα των μετάλλων. Συγκεκριμένα στις χαμηλές συγκεντρώσεις η προσρόφηση επικρατεί στις θέσεις των νανοσωλήνων άνθρακα με ισχυρή εκλεκτικότητα στα ιόντα. Όσο όμως η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται οι θέσεις αυτές σταδιακά καλύπτονται και η προσρόφηση μειώνεται, με αποτέλεσμα ο συντελεστής κατανομής να ελαττώνεται. Ωστόσο ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η τάση μείωσης που εμφανίζει το k_d με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων μεταβάλλεται ανάλογα με είδος του μετάλλου. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Li et al. (2003), οι οποίοι αναφέρουν ότι η προσρόφηση του Pb^{2+} από πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα είναι υψηλότερη από ότι του Cu^{2+} .

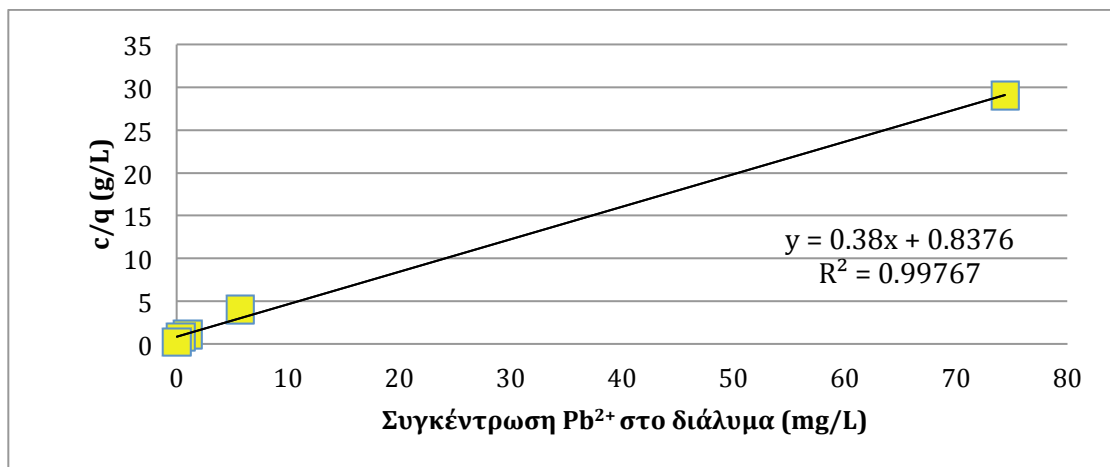
3.2.1.1 Προσρόφηση Μολύβδου από τους MWCNTs

Η τιμή του k_d του Pb^{2+} από τους MWCNTs κυμαίνεται από 4778 ml g^{-1} (συγκέντρωση 1 mg L^{-1}) έως 250 ml g^{-1} (συγκέντρωση 20 mg L^{-1}), που αντιπροσωπεύει αντίστοιχα το 98-71 % των ιόντων Pb^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs (Σχήμα 10). Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται κατά είκοσι φορές, από 1 mg L^{-1} σε 20 mg L^{-1} , ο συντελεστής κατανομής του Pb^{2+} μειώνεται κατά 19 φορές. Υψηλή προσρόφηση Pb(II) τόσο από μη τροποποιημένους όσο και από χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες παρατήρησαν και οι Xu et al. (2008). Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές το ποσοστό προσρόφησης του Pb(II) από τους MWCNTs είναι συνάρτηση του χρόνου εξισορρόπησης των διαλυμάτων, του pH και της ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα.

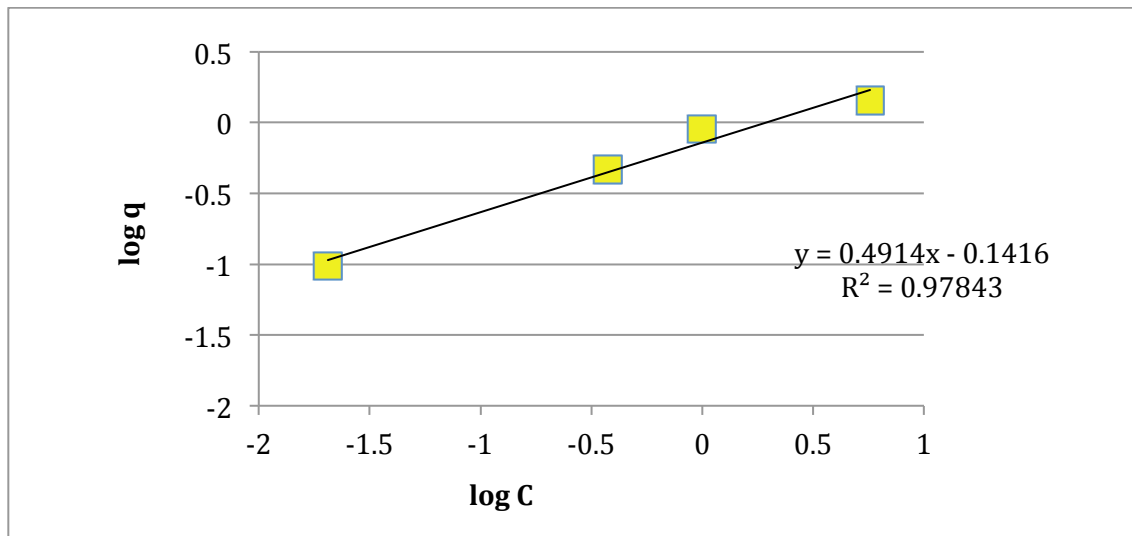


Σχήμα 10: Οι συντελεστές κατανομής του Pb²⁺ που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Pb²⁺ προσαρμόστηκαν στην ισόθερμο καμπύλη του Langmuir και του Freundlich. Σύμφωνα με τους συντελεστές γραμμικότητας (R^2) φαίνεται ότι οι ισόθερμοι του Langmuir (Σχήμα 11) και του Freundlich (Σχήμα 12) περιγράφουν ικανοποιητικά την προσρόφηση του Pb²⁺ από τους MWCNTs (Πίνακας 5). Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με πολλούς ερευνητές, που υποστηρίζουν ότι οι ισόθερμοι του Langmuir και Freundlich περιγράφουν ικανοποιητικά την προσρόφηση του Pb²⁺ από τους MWCNTs (Ruparelia et al., 2008, Li et. al., 2003).



Σχήμα 11: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφηση του Pb²⁺ από τους MWCNTs



Σχήμα 12: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφηση του Pb^{2+} από τους MWCNTs

Σύμφωνα με τον πίνακα 5 παρατηρείται ότι η σταθερά n δεν είναι πολύ κοντά στη μονάδα, γεγονός που αποδεικνύει ότι η επιφάνεια προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι ιδιαίτερα ομοιογενής. Σύμφωνα με τη σταθερά q_m , το μέγιστο προσρόφησης των MWCNTs για τον Pb^{+2} είναι 2.631 mg/g για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

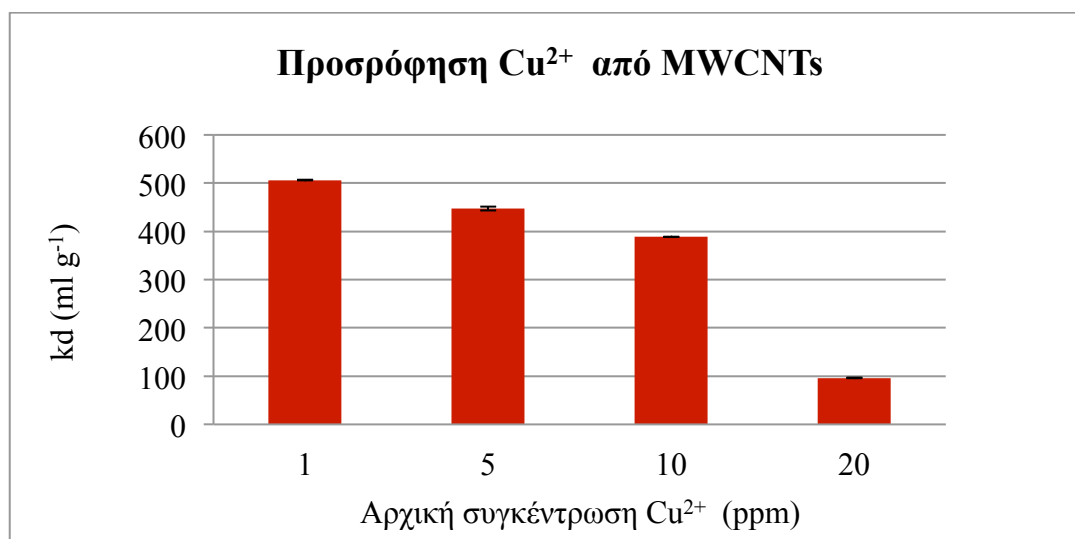
Πίνακας 5: Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Pb^{2+} από τους MWCNTs

Ισόθερμη Langmuir		
q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
2.631	0.454	0.998
Ισόθερμη Freundlich		
k_f (mg g^{-1})	n	R^2
0.868	0.419	0.978

3.2.1.2 Προσρόφηση Χαλκού από τους MWCNTs

Η τιμή του k_d του Cu^{+2} από τους MWCNTs κυμαίνεται από 506 ml g^{-1} (συγκέντρωση 1 mg L^{-1}) έως 96 ml g^{-1} (συγκέντρωση 20 mg L^{-1}), που αντιπροσωπεύει αντίστοιχα το 84-49 % των ιόντων Cu^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs (Σχήμα 13). Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται κατά είκοσι φορές, από 1 mg L^{-1} σε 20 mg L^{-1} , ο συντελεστής κατανομής του Cu^{2+} μειώνεται κατά 19 φορές, όπως και στην περίπτωση του Pb^{2+} . Οι Bystrzejewski and Pyrzynska (2011)

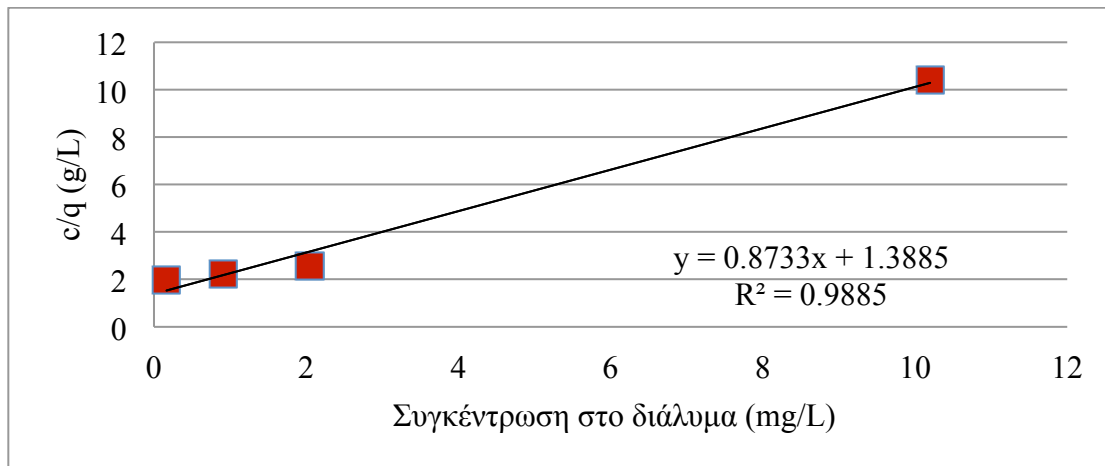
που μελέτησαν την ικανότητα προσρόφησης του Cu^{2+} από τους νανοσωλήνες άνθρακα και από ενεργό άνθρακα διαπίστωσαν ότι οι MWCNTs έχουν υψηλότερη ικανότητα να προσροφούν Cu^{2+} , εξαιτίας των διαφορετικών δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών των δυο μορφών του άνθρακα.



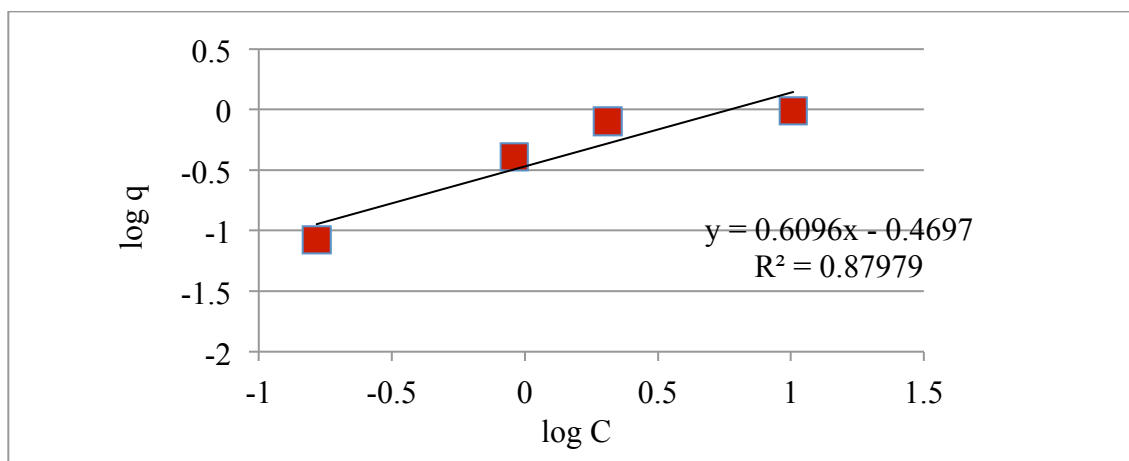
Σχήμα 13: Οι συντελεστές κατανομής του Cu^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Cu^{2+} προσαρμόστηκαν στην ισόθερμο καμπύλη του Langmuir και του Freundlich. Σύμφωνα με τους συντελεστές γραμμικότητας (R^2) φαίνεται ότι η ισόθερμος του Langmuir (Σχήμα 14) περιγράφει ικανοποιητικότερα την προσρόφηση του Cu^{2+} από τους MWCNTs, σε σχέση με την ισόθερμο του Freundlich (Σχήμα 15) (Πίνακας 6). Αντίστοιχα αναφέρονται και από τους Rosenzweig et al., (2013) που περιέγραψαν τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Cu^{2+} από τους MWCNTs με τις ισόθερμες καμπύλες του Langmuir και Freundlich.

Σύμφωνα με τον πίνακα 6 παρατηρείται ότι η σταθερά n δεν είναι πολύ κοντά στη μονάδα γεγονός που αποδεικνύει ότι η επιφάνεια προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι ιδιαίτερα ομοιογενής. Σύμφωνα με τη σταθερά q_m , το μέγιστο προσρόφησης των MWCNTs για τον Cu^{2+} είναι 1.145 mg/g για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 14: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφηση του Cu^{2+} από τους MWCNTs



Σχήμα 15: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφηση του Cu^{2+} από τους MWCNTs

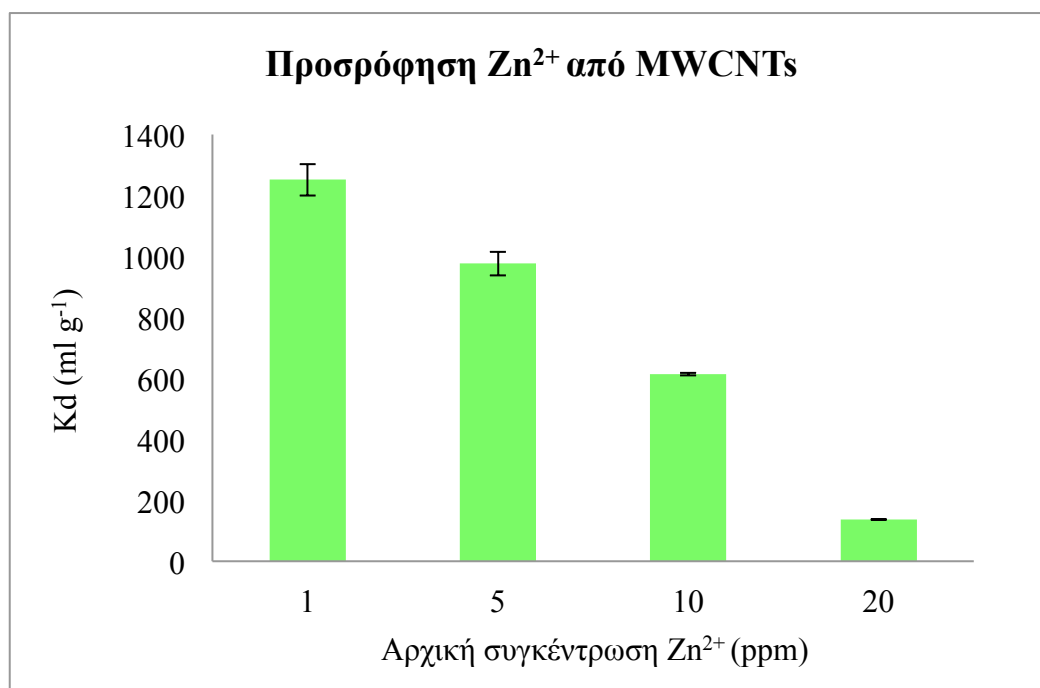
Πίνακας 6: Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Cu^{2+} από τους MWCNTs

Ισόθερμη Langmuir		
qm (mg/g)	b (l/mg)	R^2
1.145	0.610	99
Ισόθερμη Freundlich		
kf (mg g^{-1})	n	R^2
0.625	0.629	88

3.2.1.3 Προσρόφηση Ψευδαργύρου από τους MWCNTs

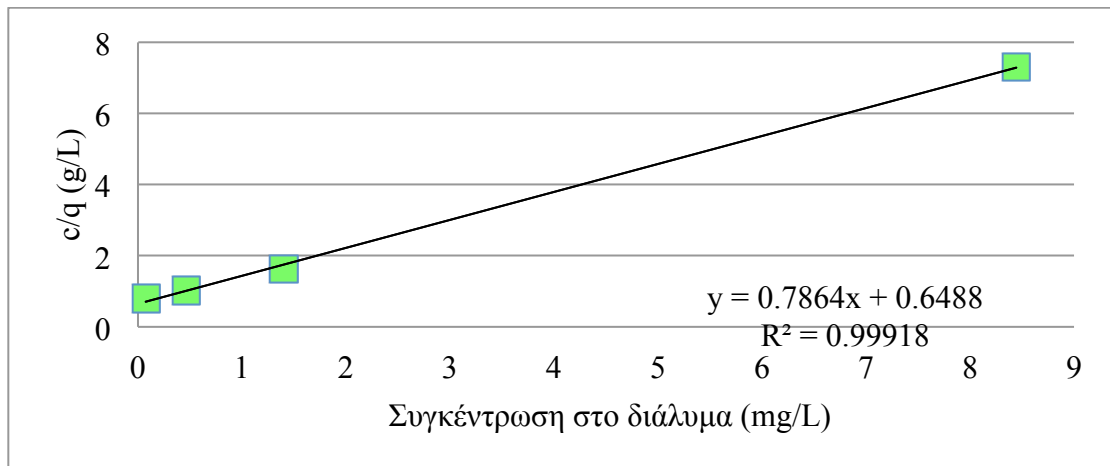
Η τιμή του k_d του Zn^{2+} από τους MWCNTs κυμαίνεται από 1251 ml g^{-1} (συγκέντρωση 1 mg L^{-1}) έως 137 ml g^{-1} (συγκέντρωση 20 mg L^{-1}), που

αντιπροσωπεύει αντίστοιχα το 93-58 % των ιόντων Zn^{+2} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs (Σχήμα 16). Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται κατά είκοσι φορές, από 1 mg L^{-1} σε 20 mg L^{-1} , ο συντελεστής κατανομής του Zn^{+2} μειώνεται κατά 11 φορές. Οι Lu et al (2006) και Lan et al. (2013) υποστηρίζουν η προσρόφηση του Zn^{2+} από χημικά τροποποιημένους και μη νανοσωλήνες είναι μια αντίδραση αυθόρμητη και ενδόθερμη.

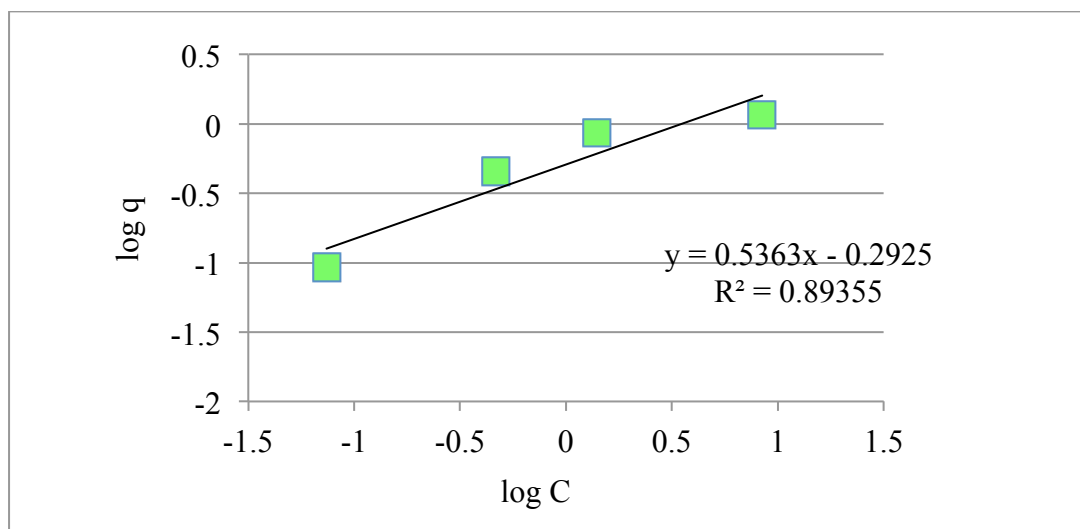


Σχήμα 16: Οι συντελεστές κατανομής του Zn^{+2} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Zn^{+2} προσαρμόστηκαν στην ισόθερμο καμπύλη του Langmuir και του Freundlich. Σύμφωνα με τους συντελεστές γραμμικότητας (R^2) φαίνεται ότι η ισόθερμος του Langmuir (Σχήμα 17) περιγράφει ικανοποιητικότερα την προσρόφηση του Zn^{+2} από τους MWCNTs, σε σχέση με την ισόθερμο του Freundlich (Σχήμα 18) (Πίνακας 7). Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τους Lu and Chui (2006), που υποστηρίζουν ότι η ισόθερμος του Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση του Zn^{+2} από τους MWCNTs. Σύμφωνα με τη σταθερά q_m , το μέγιστο προσρόφησης των MWCNTs για τον Zn^{+2} είναι 1.272 mg/g για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.



Σχήμα 17: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφηση του Zn^{2+} από τους MWCNTs



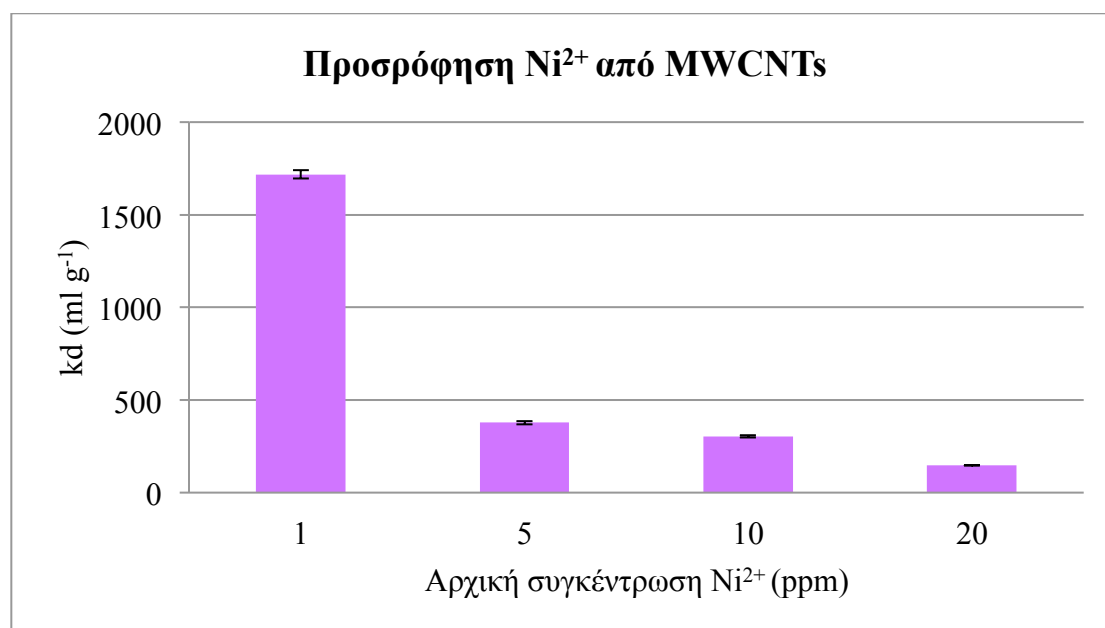
Σχήμα 18: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφηση του Zn^{2+} από τους MWCNTs

Πίνακας 7: Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R^2) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Zn^{2+} από τους MWCNTs

Ισόθερμη Langmuir		
qm (mg/g)	b (l/mg)	R^2
1.272	1.212	0.99
Ισόθερμη Freundlich		
kf ($mg\ g^{-1}$)	n	R^2
0.746	0.536	0.89

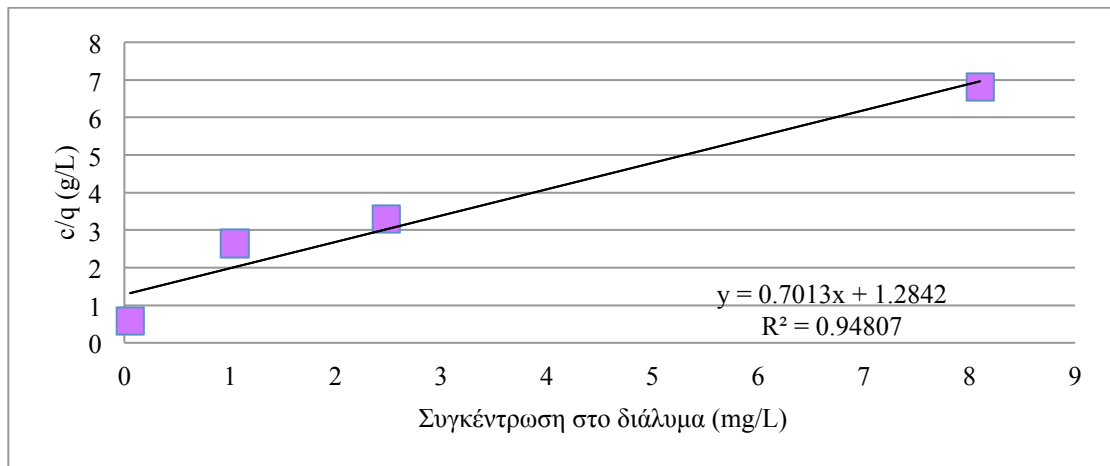
3.2.1.4 Προσρόφηση Νικελίου από τους MWCNTs

Η τιμή του k_d του Ni^{2+} από τους MWCNTs κυμαίνεται από 1718 ml g^{-1} (συγκέντρωση 1 mg L^{-1}) έως 147 ml g^{-1} (συγκέντρωση 20 mg L^{-1}), που αντιπροσωπεύει αντίστοιχα το 95-60 % των ιόντων Ni^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs (Σχήμα 19). Καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται κατά είκοσι φορές, από 1 mg L^{-1} σε 20 mg L^{-1} , ο συντελεστής κατανομής του Ni^{2+} μειώνεται κατά 8.5 φορές.

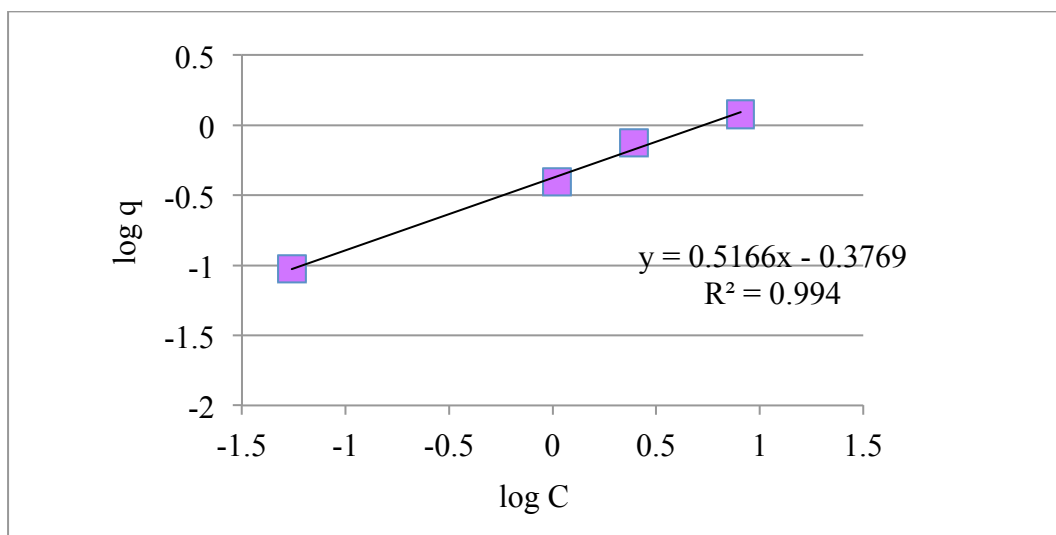


Σχήμα 19: Οι συντελεστές κατανομής του Ni^{2+} που προσροφήθηκαν από τους MWCNTs σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου

Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Ni^{2+} προσαρμόστηκαν στην ισόθερμο καμπύλη του Langmuir και του Freundlich. Σύμφωνα με τους συντελεστές γραμμικότητας (R^2) φαίνεται ότι η ισόθερμος του Freundlich (Σχήμα 21) περιγράφει ικανοποιητικότερα την προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs, σε σχέση με την ισόθερμη του Langmuir (Σχήμα 20) (Πίνακας 8). Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με πολλούς ερευνητές, που υποστηρίζουν ότι η ισόθερμη καμπύλη του Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs (Yang et al. 2009, Lu and Su, 2009).



Σχήμα 20: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Langmuir για την προσρόφηση του Ni από τους MWCNTs



Σχήμα 21: Γραμμική έκφραση της εξίσωσης του Freundlich για την προσρόφηση του Ni²⁺ από τους MWCNTs

Πίνακας 8: Σταθερές προσρόφησης και συντελεστές προσδιορισμού (R²) από τις εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich του Ni²⁺ από τους MWCNTs

Ισόθερμη Langmuir		
qm (mg/g)	b (l/mg)	R ²
1.425	10.5461	0.95
Ισόθερμη Freundlich		
kf (mg g ⁻¹)	n	R ²
0.686	0.517	0.99

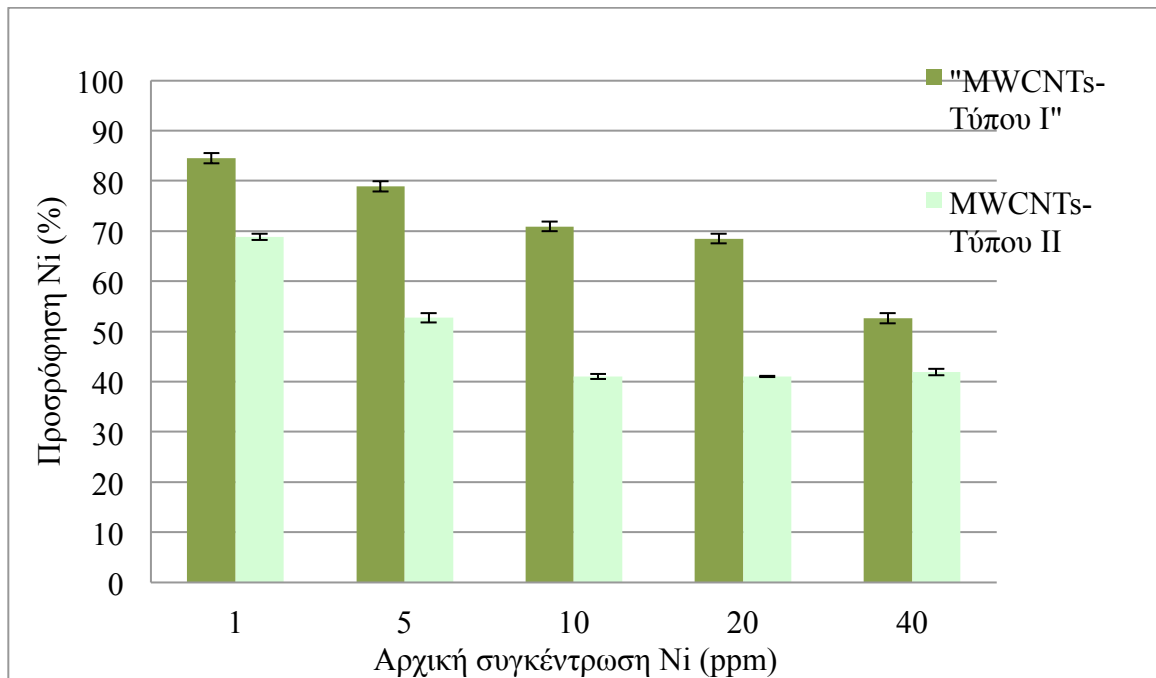
Με βάση τα αποτελέσματα αυτά για την προσρόφηση των μετάλλων από τους νανοσωλήνες άνθρακα επιλέχθηκε το Ni²⁺ για να μελετηθούν οι παράμετροι που

επηρεάζουν την προσρόφηση όπως το είδος των νανοσωλήνων, το είδος της χημικής τροποποίησης, ο χρόνος εξισορρόπησης, το pH του διαλύματος καθώς και η αναλογία όγκου διαλύματος με μάζα MWCNTs.

3.2.1.4.1 Επίδραση του είδους των νανοσωλήνων άνθρακα στην προσρόφηση του νικελίου

Για τη μελέτη της επίδρασης του τύπου νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς χημική τροποποίηση στην προσρόφηση του Ni^{+2} επιλέχθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I και τύπου II, που παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές ως προς τα χαρακτηριστικά τους. Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν η προσρόφηση του Ni^{+2} ήταν σημαντικά υψηλότερη όταν χρησιμοποιήθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I. Η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, η υψηλότερη φαινομενική πυκνότητα, καθώς και η μικρότερη διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα τύπου I είναι πιθανό να είναι οι κύριες αιτίες που εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης, σε σχέση με τους νανοσωλήνες τύπου II. Παρόλο που οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου II είχαν υψηλότερη καθαρότητα από τους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I φαίνεται ότι αυτή η ιδιότητα δεν επηρέασε την προσροφητική τους ικανότητα.

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά επιλέχθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I να χρησιμοποιηθούν για τα πειράματα της παρούσας μελέτης, καθώς και για τη χημική τροποποίησή τους. Η επίδραση των ιδιαίτερων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων άνθρακα για τη χρήση τους ως μέσα προσρόφησης των ρύπων και κυρίως των βαρέων μετάλλων αναφέρεται και από τους Ruparelia et al. (2008) που υποστηρίζουν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά, ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής τους, τη μετέπειτα επεξεργασία τους και το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξή τους.

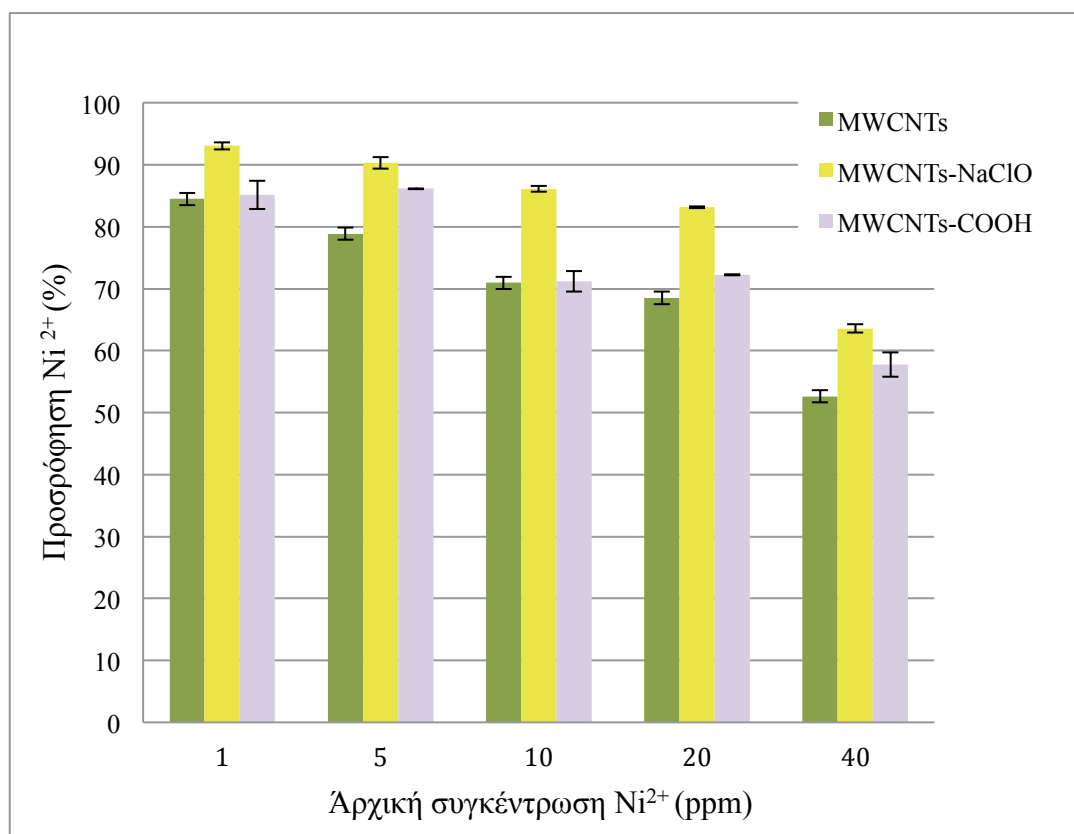


Σχήμα 22: Ποσοστό των ιόντων Ni⁺² (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs-τύπου I και MWCNTs-τύπου II

3.2.1.4.2 Επίδραση της χημικής τροποποίησης στην προσρόφηση του Νικελίου από MWCNTs

Για τη μελέτη της επίδρασης της χημικής τροποποίησης των MWCNTs στην προσρόφηση του Ni από τους νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν πειράματα εργαστηρίου με 5 διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Ni⁺². Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χωρίς χημική τροποποίηση (τύπου I), με χημική τροποποίηση με HNO₃ (τύπου III) και με χημική τροποποίηση με NaClO (τύπου IV), όπως φαίνεται στο Σχήμα 23. Σύμφωνα με το σχήμα παρατηρήθηκε ότι οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα με NaClO (τύπου IV) εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης του Ni⁺² σε σχέση με τους μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (τύπου I), καθώς και με τους τροποποιημένους με HNO₃ (τύπου III). Πιο συγκεκριμένα η αύξηση της προσρόφησης του Ni⁺² από τους τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα με NaClO, σε σχέση με τους μη τροποποιημένους MWCNTs κυμάνθηκε από 10-20%, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του Ni⁺² στα διαλύματα. Αντίστοιχα οι νανοσωλήνες άνθρακα με χημική τροποποίηση με HNO₃ (τύπου III) εμφάνισαν περιορισμένη αυξημένη

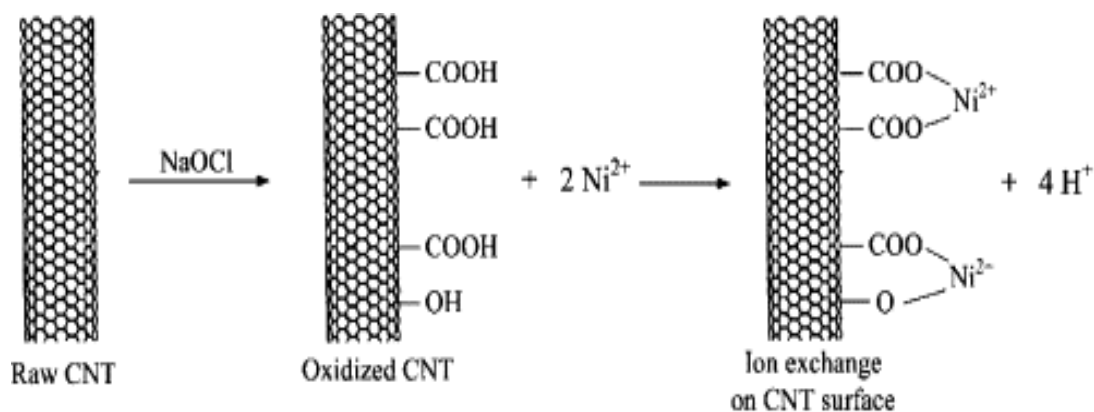
προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τους μη τροποποιημένους MWCNTs, της τάξης του 2-9%. Από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης διαπιστώθηκε ότι η τροποποίηση με NaClO, έναντι του HNO₃, ευνοεί την προσρόφηση του Ni²⁺ από τους MWCNTs. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Lu and Liu (2006), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του νικελίου ήταν υψηλότερη όταν οι MWCNTs τροποποιήθηκαν με NaOCl, από ότι με HNO₃.



Σχήμα 23: Ποσοστό των ιόντων Ni²⁺ (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs-τύπου I, MWCNTs-τύπου III και MWCNTs-τύπου IV

Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η προσθήκη στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα ενεργών ομάδων μεταβάλλει τη φύση της επιφάνειας των MWCNTs, αυξάνοντας αφενός τις συνολικές όξιμες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης και αφετέρου αυξάνοντας το αρνητικό φορτίο των ατόμων του άνθρακα. Επίσης με τη χημική τροποποίηση οι MWCNTs γίνονται πιο υδρόφιλοι, που ευνοούν την προσρόφηση του Ni²⁺. Ο μηχανισμός προσρόφησης που αναπτύσσεται μεταξύ των τροποποιημένων MWCNT και των ιόντων Ni²⁺ οφείλεται τόσο στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις όσο και στις χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Ni²⁺ και της επιφάνειας

των MWCNTs. Πιο συγκεκριμένα ο μηχανισμός που επικρατεί κατά τη διάρκεια της προσρόφησης του νικελίου από τους τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα με NaClO περιγράφεται στο Σχήμα 24.



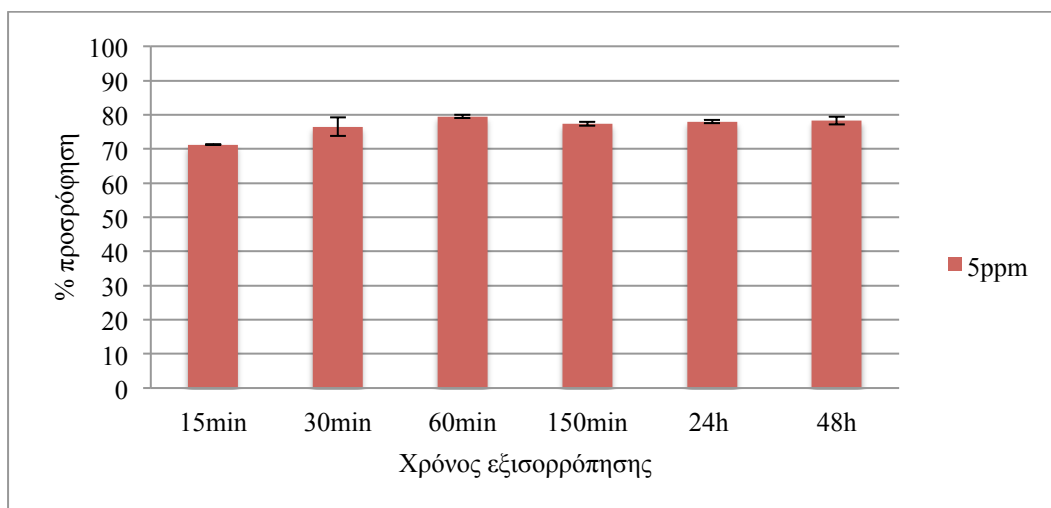
Σχήμα 24: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού προσρόφησης των MWCNTs μετά από χημική τροποποίηση με NaClO

Για την επίτευξη της μέγιστης προσρόφησης ενός ιόντος από τους νανοσωλήνες άνθρακα και συνεπώς την απομάκρυνσή του από τα υδατικά διαλύματα, συνιστάται η τροποποίησή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των CNTs με χημικές μεθόδους. Ωστόσο ανάλογα με τις ιδιότητες του μετάλλου διαφοροποιείται και το είδος της χημικής ουσίας που επιφέρει τη μέγιστη προσρόφηση του μετάλλου από τους MWCNTs. Οι Chiu et al. (2005) τροποποίησαν τους MWCNTs με HCl, H₂SO₄, H₂O₂, O₃, 30ml HNO₃+10ml H₂SO₄, HNO₃, KMnO₄ και NaOCl. Παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του Zn²⁺ από τους διαφορετικά τροποποιημένους MWCNTs ακολουθούσε την εξής σειρά: NaOCl, KMnO₄, HNO₃, 30ml HNO₃ +10ml H₂SO₄, O₃, H₂O₂, H₂SO₄ και HCl. Οι Li et al. (2003) τροποποίησαν τους MWCNTs με KMnO₄, HNO₃ και H₂O₂ για την απομάκρυνση του Cd²⁺ από υδατικά διαλύματα. Οι τροποποιημένοι MWCNTs (KMnO₄) εμφάνισαν υψηλότερη προσρόφηση Cd²⁺, ακολούθησαν οι MWCNTs(HNO₃) και στη συνέχεια οι MWCNTs(H₂O₂).

Με βάση τα αποτελέσματα και με δεδομένο ότι οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τα ίδια χαρακτηριστικά πριν την τροποποίηση προκύπτει ότι η κύρια παράμετρος που καθορίζει την προσρόφηση του νικελίου από τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι η οξειδωμένη επιφάνεια των MWCNTs που προκύπτει από την κατεργασία τους με NaClO.

3.2.1.4.3 Επίδραση του χρόνου στην προσρόφηση του Νικελίου από τους MWCNTs

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου εξισορρόπησης στην προσρόφηση του Ni από τους νανοσωλήνες άνθρακα επιλέχθηκαν έξι χρονικά διαστήματα, τα 15 λεπτά, τα 60 λεπτά, τα 150 λεπτά, οι 24 ώρες και οι 48 ώρες, για αρχική συγκέντρωση νικελίου 5 mg L^{-1} . Σύμφωνα με το Σχήμα 25 μέσα στα πρώτα 60 λεπτά η προσρόφηση νικελίου από τους σταθεροποιείται. Παρατηρείται λοιπόν ότι ο χρόνος εξισορρόπησης του νικελίου γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, γεγονός που είναι πολύ σημαντικό και από οικονομικής άποψης, στην περίπτωση που οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιηθούν για την απορρύπανση επιβαρυσμένων υδάτων από βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται από τους Chen et al., (2009), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η εξισορρόπηση του νικελίου από MWCNTs πραγματοποιείται μέσα στα πρώτα σαράντα λεπτά. Οι Lu et al (2008) υποστηρίζουν ότι η προσρόφηση του Ni^{2+} επιτυγχάνεται στα 60 έως 120 λεπτά για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 10 και 60 mg/L, αντίστοιχα. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις η προσρόφηση ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ιόντα του μετάλλου μπορούν να προσροφηθούν στις πιο εύκολα προσβάσιμες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι Li et al. (2005) διαπίστωσαν ότι για αρχική συγκέντρωση Pb^{2+} 10, 20 και 30 mg/L ο χρόνος εξισορρόπησης ήταν 20, 50 και 60 λεπτά, αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Xu et al. (2008) που υποστηρίζουν ότι η προσρόφηση του μολύβδου από τους νανοσωλήνες άνθρακα επιτυγχάνεται μέσα σε μια ώρα. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης στην παρούσα μελέτη επιλέχτηκε τα υδατικά διαλύματα να εξισορροπούνται για 24 ώρες, για την εξασφάλιση της πλήρους επίτευξης της ισορροπίας μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης των δειγμάτων.

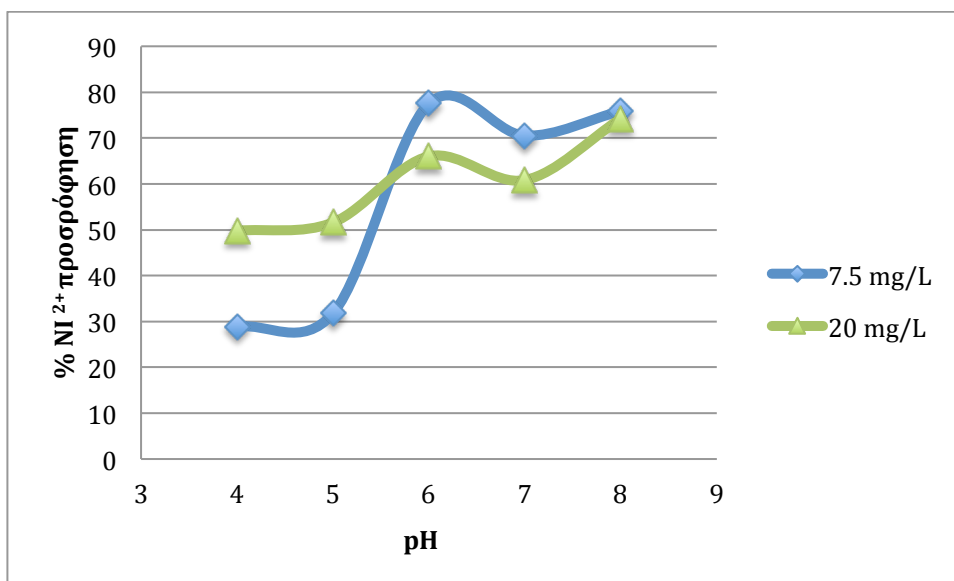


Σχήμα 25: Ποσοστό των ιόντων Ni²⁺ (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με το χρόνο εξισορρόπησης

3.2.1.4.4 Επίδραση του pH στην προσρόφηση του Νικελίου από τους MWCNTs

Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του Ni²⁺ από τους MWCNTs τύπου I χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικές συγκεντρώσεις 7.5 και 20 mg L⁻¹ Ni²⁺ και επιλέχθηκαν πέντε διαφορετικές τιμές pH (4, 5, 6, 7 και 8). Στο **Error! Reference source not found.** αποτυπώνεται η σχέση του pH και του ποσοστού προσρόφησης του Ni²⁺ από τους MWCNTs. Παρατηρείται ότι η επίδραση του pH στην προσρόφηση του Ni²⁺ από τους MWCNTs παρουσίασε μια παρόμοια μορφή, η ένταση της οποίας διέφερε ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου.

Ο συντελεστής κατανομής του Ni²⁺ εμφανίζεται ιδιαίτερα χαμηλός σε όλες τις συγκεντρώσεις στις χαμηλές τιμές pH. Η συμπεριφορά αυτή του Ni²⁺ στα χαμηλά pH αποδίδεται στον ανταγωνισμό των ιόντων Ni²⁺ με τα ιόντα H⁺ για την κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία και με τους Chen et al (2006) και τους Yang et al. (2009), οι οποίοι υποστηρίζουν ότι σε όξινα περιβάλλοντα αυξάνεται η διαθεσιμότητα του Ni²⁺.

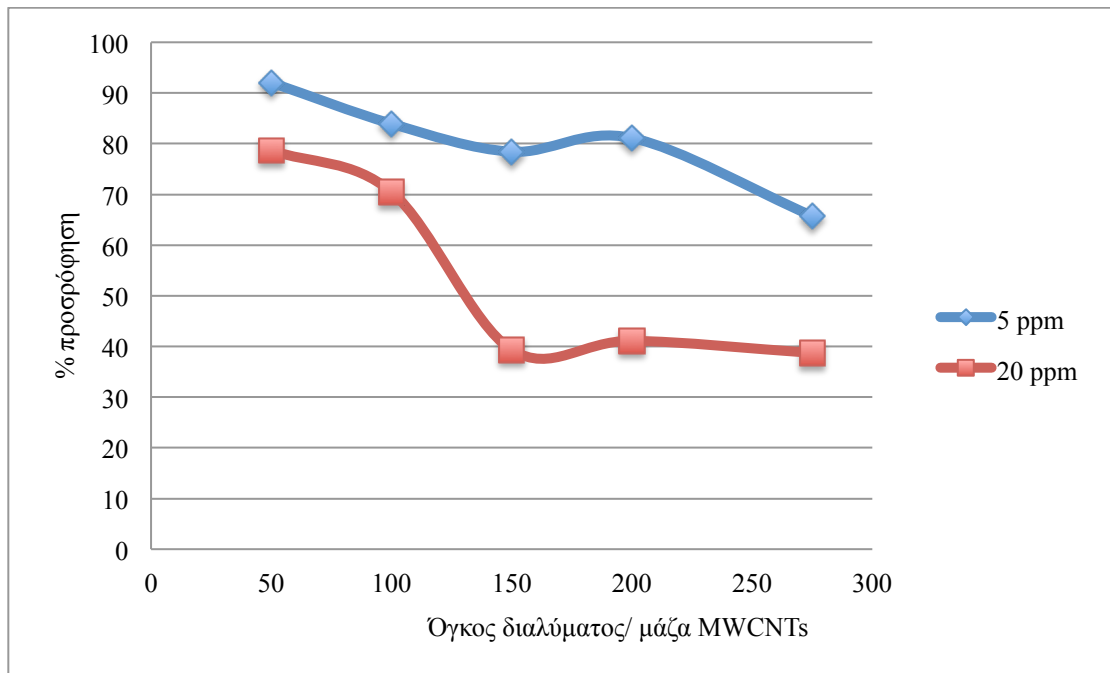


Σχήμα 26: Ποσοστό των ιόντων Ni²⁺ (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με το pH

Σύμφωνα με το Σχήμα 26 όταν το pH αυξάνεται στο 6 , στο 7 και στο 8 η προσρόφηση του Ni²⁺ σε όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν εμφανίζεται ιδιαίτερα υψηλή, εξαιτίας της μείωσης του ανταγωνισμού των ιόντων H⁺ με τα ιόντα Ni²⁺ για την κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Σύμφωνα με τις τιμές του k_d φαίνεται ότι όταν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 20 mg L⁻¹ επηρεάζεται περισσότερο σε σχέση με τις άλλες συγκεντρώσεις, από τις μεταβολές του pH. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, όταν το pH είναι 6, ο συντελεστής κατανομής του Ni²⁺ στη συγκέντρωση 20 mg L⁻¹ εμφανίζεται 2.15 φορές υψηλότερος, από την αντίστοιχη τιμή του k_d που παρατηρείται στη συγκέντρωση 7.5 mg L⁻¹. Η υψηλή ικανότητα προσρόφησης του Ni²⁺ από τους MWCNTs διατηρείται και στο pH 8 ιδιαίτερα στη συγκέντρωση 20 mg L⁻¹. Οι Lu and Liu (2006) υποστηρίζουν ότι η απομάκρυνση του Ni²⁺ από τους CNTs αυξάνεται με την αύξηση του pH 1–8. Τα δισθενή κατιόντα μπορούν να εμφανίζονται στα διαλύματα με τη μορφή M²⁺, M(OH)⁺, M(OH)₂⁰, M(OH)₃⁻¹. Σε περιοχές του pH ≤ 8 το νικέλιο εμφανίζεται με τη μορφή Ni²⁺. Συνεπώς όσο αυξάνεται το pH όχι μόνο μειώνεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων H⁺ και Ni²⁺ για τις ίδιες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, αλλά αυξάνεται το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ιόντων Ni²⁺ και των MWCNTs.

3.2.1.4.5 Επίδραση της αναλογίας στην προσρόφηση του Νικελίου από MWCNTs

Για τη μελέτη της επίδρασης αναλογίας μάζας MWCNTs και όγκου διαλύματος στην προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs τύπου I χρησιμοποιήθηκαν 5 αναλογίες (50, 100, 150, 200 και 275) και ως αρχικές συγκεντρώσεις Ni^{2+} 5 και 20 mg L^{-1} . Στο Σχήμα 27 αποτυπώνεται η σχέση της αναλογίας και του ποσοστού προσρόφησης του Ni^{2+} από τους MWCNTs. Παρατηρείται ότι η μεταβολή της αναλογίας επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs. Συγκεκριμένα όσο αυξάνεται η αναλογία τόσο μειώνεται γραμμικά το ποσοστό της προσρόφησης και στις δυο συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Η μείωση του ποσοστού προσρόφησης του Ni^{2+} από τους MWCNTs είναι περίπου 30% και 50% για αρχική συγκέντρωση Ni^{2+} 5 και 20 mg L^{-1} αντίστοιχα, για αύξηση της αναλογίας από 50 σε 275, δηλαδή για αύξηση της αναλογίας 5.5 φορές. Το γεγονός αυτό οφείλεται ότι όσο μικρότερη είναι η αναλογία όγκος διαλύματος / μάζα MWCNTs τόσο περισσότερες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης υπάρχουν για τα ιόντα Ni^{2+} . Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται και από τους Lu and Liu (2006), που υποστηρίζουν ότι όσο η μάζα των MWCNTs αυξάνεται 0.01 σε 0.05 g, εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερων θέσεων προσρόφησης, αυξάνεται και το ποσοστό προσρόφησης του Ni^{2+} τόσο από τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα όσο και από μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα. Συνεπώς για την επίτευξη της μέγιστης προσρόφησης του Ni^{2+} από τους MWCNTs είναι αναγκαίο να λαμβάνεται υπόψη και η αναλογία της μάζας των MWCNTs.



Σχήμα 27: Ποσοστό των ιόντων Ni^{+2} (%) που προσροφήθηκε από τους MWCNTs σε σχέση με την αναλογία όγκος διαλύματος προς μάζα MWCNTs

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

4.1 Πειράματα χαρακτηρισμού

- Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο CVD
- Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπιστώθηκε η μέση διάμετρος των πολυφλοϊϊκών νανοσωλήνων άνθρακα- τύπου I ήταν 3-23 nm και το μήκος τους 2-5 μm . Ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα τύπου II είχαν μέση διάμετρο 25-50 nm και μήκος 5-10 μm .
- Με θερμοβαρυμετρική ανάλυση προέκυψε ότι οι MWCNTs είχαν αμελητέα ποσότητα άμορφου άνθρακα, ενώ η καθαρότητα για τους MWCNTs τύπου I ήταν >92% και για τους τύπου II >97%.
- Με τη φασματοσκοπία Raman διαπιστώθηκε ότι οι MWCNTs- τύπου I εμφάνιζαν καλύτερη κρυσταλλικότητα και λιγότερες δομικές ατέλειες σε σχέση με τους MWCNTs- τύπου II .
- Η ειδική επιφάνεια ήταν 180 m^2/g και 65 m^2/g για τους νανοσωλήνες άνθρακα τύπου I και τύπου II αντίστοιχα, ενώ η φαινομενική πυκνότητα ήταν για τους MWCNTs- τύπου I 0.07 g/cm^3 και για τους MWCNTs- τύπου II 0.20 g/cm^3

4.2 Πειράματα προσρόφησης

- Η προσρόφηση των ιόντων Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+} από τους MWCNTs ήταν υψηλή σε όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, με υψηλότερη αυτή του Pb^{2+} .
- Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης των ιόντων Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+} από τους MWCNTs περιγράφονται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες καμπύλες του Freundlich και του Langmuir.
- Οι συντελεστές κατανομής (kd) των Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{+2} και Zn^{2+} μειώνονται όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, εξαιτίας της

ετερογένειας που εμφανίζουν οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης των MWCNTs ως προς την εκλεκτικότητά τους για τα ιόντα των μετάλλων και τον προοδευτικό κορεσμό τους από αυτά.

- Οι νανοσωλήνες άνθρακα με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, υψηλότερη φαινομενική πυκνότητα, καθώς και μικρότερη διάμετρο εμφανίζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης Ni^{2+} , γεγονός που αποδεικνύει ότι τα χαρακτηριστικά των MWCNTs καθορίζουν το βαθμό προσρόφησης των μετάλλων.
- Η χημική τροποποίηση οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης του Ni^{2+} από τους MWCNTs, εξαιτίας της παρουσίας ενεργών ομάδων στην επιφάνειά τους και συνεπώς της παρουσίας στην επιφάνεια προσρόφησης περισσότερων αρνητικών φορτίων, ικανών να προσροφήσουν Ni^{2+} . Η χημική τροποποίηση με NaClO ευνοεί περισσότερο την προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs σε σχέση με τη χημική τροποποίηση με HNO_3 .
- Οι παράμετροι που καθορίζουν την προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, ο χρόνος εξισορρόπησης, η αναλογία όγκου διαλύματος με μάζα MWCNTs και το pH.
- Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της αναλογίας όγκου διαλύματος και μάζας MWCNTs έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης του Ni^{2+} ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωσή του.
- Διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του Ni^{2+} από τους MWCNTs αποτελεί μια διαδικασία που ολοκληρώνεται στα πρώτα εξήντα λεπτά.
- Ο μηχανισμός της προσρόφησης του Ni^{2+} από τους MWCNTs επηρεάζεται σημαντικά από τις μεταβολές του pH. Όσο αυξάνεται το pH αυξάνεται και η προσρόφηση του Ni^{2+} από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Σε χαμηλές τιμές pH η προσρόφηση του Ni^{2+} είναι ιδιαίτερα χαμηλή.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aghababazadeh R., Mirhabibi A.R., Rand B. (2006) Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors. *Surface Science*, 601: 2881-2889.

Agnihotri S., Mota J.P.B., Rostam-Abadi M., Rood M.J. (2006) Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon*, 44: 2376–2383.

Agnihotri S., Mota J.P.B., Rostam-Abadi M., Rood M.J. (2005) Structural characterization of single-walled carbon nanotube bundles by experiment and molecular simulation. *Langmuir*, 21: 896–904.

Amy Couch Schultz (2007) Nanotechnology: Industrial Revolution or Emerging Hazard. *Environmental Claims Journal*, 19(3):199–205

Asensio-Ramos M., D’Orazio G., Hernandez-Borges J., Fanali S. (2010) Multi-walled carbon nanotubes–dispersive solid-phase extraction combined with nano-liquid chromatography for the analysis of pesticides in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400: 1113-1123.

Asensio-Ramos M., Hernandez –Borges J., Borges-Miquel T.M., Rodriguez Delgado M.A. (2009) Evaluation of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils, *Analytica Chimica Acta*, 647(2):167-76.

Ash Russell, *The Top 10 of Everything*, (2006) The ultimate Book of Lists, Dk Pub, ISBN 0756613213

Babaa M.R., Dupont-Pavlovsky N., McRae E., Masenelli-Varlot K. (2004) Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes. *Carbon*, 42: 1549– 1554.

Berhan L., Yi Y.B., Sastry A.M., Munoz E., Selvidge M., Baughman R.H. (2004) Mechanical properties of nanotubesheets: alterations in joint morphology and achievable mod-uli in manufacturable materials. *Journal of Applied Physics*, 95:4335–4345

Bhushan, Bharat (Ed.) (2010), 3rd ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*

Boisseau P., Houdy P., Lahmani M. (2007) *Nanoscience: Nanobiotechnology and Nanobiology*, Springer France

- Braun, T., Schubert, A., Zsindely, S. (1997) Nanoscience and nanotechnology on the balance. *Scientometrics*, 38: 321-325.
- Braun, T., Schubert A., Zsindely S. (1997) Nanoscience and nanotechnology on the balance. *Scientometrics*, 38: 321-325.
- Bystrzejewski M., Pyrzyńska K. (2011) Kinetics of copper ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377: 402–408.
- Carini F., Green N., Spalla S. (2006) The Radionuclides in fruit systems: A review of experimental studies. *Science of the Total Environment*, 359: 188-193.
- Chen C., Wang X., (2006) Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 9144–9149.
- Chen G.C., Shan X.Q, Wang Y.S., Pei Z.G., Shen X.E., Wen B., Owens G. (2008) Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes. *Environmental Science Technology*. 42: 8297–8302.
- Cheng J., Flahaut E., Cheng S.H. (2007) Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26: 708-716.
- Chiu H., (2005) Adsorption of Zinc (II) from Water with Purified Carbon Nanotubes, National ChungHsing University.
- Cornell R.M. (1993). Adsorption of cesium on minerals: A review. *Journal of Nuclear Chemistry*, 171: 483-500.
- Dai H. (2002) Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*. 500: 218-241
- Delvaux B., Kruyts N., Maes E., Smolders E. (2001) Fate of radiocesium in soil and rhizosphere. In: G.R. Gobran, W.W. Wenzel and E. Lombi, Editors, *Trace Elements in the Rhizosphere*, CRC Press, Boca Raton: 61–91.
- Donat R., Akdogan A., Erdem E. and Cetisli H. (2005) Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286: 43-52.

- Dresselhaus M.S., Endo M. (2001) Topics in Applied Physics. 80: 11-28
- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. (1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, Inc., New York
- Duclaux O. (2002) 3D-air quality model evaluation using the Lidar technique. Atmospheric Environment, 36(32): 5081-5095.
- Filiponi L., Sutherland D., (2007) Nanotechnology: A brief introduction, Interdisciplinary Nanoscience Center, University of Aarhus, Denmark
- Gatica S.M., BojanStan M.J., G., Cole M.W. (2001) Quasi-one- and two-dimensional transitions of gases adsorbed on nanotube bundles. The Journal of Chemical Physics, 114: 3765–3769.
- Goldberg, S. (1993) Chemistry and mineralogy of boron in soils. p. 3–44. In U.C. Gupta (ed) Boron and its role in crop production. CRC Press Inc. Boca Raton, USA. XLVIII, 1964, pp. 1577
- Goldberg S. (1997) Reactions of boron with soils. Plant and Soil 193: 35-48
- Iijima S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354: 56–58.
- Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., M.S. (2003) Dresselhaus Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. New Journal of Physics, 5:139.1–139.17
- Journet, C., Bernier, P. (1998) Production of carbon nanotubes. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 67: (1), 1.
- Li F.X., Wang Y., Wang D.Z., Wei F., (2004) Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption. Carbon, 42:2375–2383.
- Li S., Irin F, Atore F.O., Green M.J., Cañas-Carrell J.E. (2013) Determination of multi-walled carbon nanotube bioaccumulation in earthworms measured by a microwave-based detection technique. Science of the Total Environment, 5:445-446.
- Li Y.H., Wang S., Zhang X., Wei J., Xu C., Luan Z., Wu D. (2003) Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes, Mater. Res. Bull. 38: 469–476
- Long R.Q., Yang R.T. (2001) Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. Journal of the American Chemical Society, 123:2058–2059.
- Lu C., C. Liu, Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes, J. Chem. Technol. Biotechnol. 81 (2006) 1932–1940

Lu C.S, Chiu H., Liu C.T. (2006) Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45:2850–2855.

Lu C.S., Chung Y.L., Chang K.F. (2005) Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Resources*, 39:1183–1189.

Lu C., Chiu H. (2006) Adsorption of Zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 61: 1138-1145.

Muris M., Dufau N., Bienfait M., Dupont-Pavlovsky N., Grillet Y., Palmari J.P. (2000) Methane and krypton adsorption on single-walled carbon nanotubes, *Langmuir*, 16:7019–7022.

Muris M., Dupont-Pavlovsky N., Bienfait M., Zeppenfeld P. (2001) Where are the molecules adsorbed on single-walled nanotubes. *Surface Science*, 492:67–74.

Nuraini R., Taha M.R. (2009) Adsorption of heavy metals from contaminated soil using multiwalled carbon nanotubes on Meta Sediment Residual soil, *Proceeding of the Regional Engineering Postgraduate Conference*

Peng X.J., Li Y.H., Luan Z.K., Di Z.C., Wang H.Y., Tian B.H., Jia Z.P. (2003) Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 376:154–155

Rao G.P., Lu C., Su F. (2007) Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separation and Purification Technology* -58:224–231.

Ren X., Changlun C., Masaaki N., Xiangke W. (2011) Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal* 170:395–410.

Rols S., Johnson M.R., Zeppenfeld P., Bienfait M., Vilches O.E., Schneble J. (2005) Argon adsorption in open-ended single-wall carbon nanotubes. *Physics Review*, B 71: 155-411.

Rosenzweig S, Sorial G.A., Sahle-Demessie E. Mack J. (2013) Effect of acid and alcohol network forces within functionalized multiwall carbon nanotubes bundles on adsorption of copper (II) species. *Chemosphere*, 90(2): 395-402.

Royal Society and Royal Academy of Engineering, UK. (2004) *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*

- Ruparelia J.P., Duttagupta S.P., Chatterjee A.K., Mukherji S. (2008) Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water. *Desalination*, 232: 145–156.
- Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (1992) Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physics Review*, 46: 1804-1810.
- Selim H.M., Buchter B., Hinz C. Ma L. (1992) Modeling the transport and retention of cadmium in soils: multireaction and multicomponent approaches. *Soil Science Society of America Journal*, 56: 1004-1015.
- Sparks D.L. (1985) *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Sposito G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
- Stafiej A., K. Pyrzyńska (2007) Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58: 49–52.
- Sujka M., Jamroz J. (2009) Amylolysis of native potato and corn starches β SEM, AFM, nitrogen and iodine sorption investigations. *Food Science and Technology*. 42: 1219-1224.
- Tan X.L., Xu D., Chen C.L., Wang X.K., Hu W.P. (2008) Adsorption and kinetic desorption study of $^{152+154}\text{Eu}$ (III) on multiwall carbon nanotubes from aqueous solution by using chelating resin and XPS methods. *Radiochemical Acta*, 96:23–29.
- Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A. (2006) Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106:1105–36.
- Tournus F., Charlier J.C. (2005) An initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Physical Review*, 71: 165-170
- Van Riessen A., (1994) An analysis of SEM techniques used to profile chemical etching on the semiconductor $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{T}$. *Micron*, 25: 511-517
- Wang H.J., Zhou A.L., F. Peng, Yu H., Yang J. (2007) Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II), *Journal of Colloid Interface Science*. 316:277–283.
- Wilder J. W. G., Venema L. C., Rinzler A.G., Smalley R. E., Dekker C. (1998) *Nature* 391:59-62

Xu D., Tan X., Chen C., Wang X. (2008) Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Material*, 154:407-16

Yan X.M., Shi B.Y., Lu J.J., Feng C.H., Wang D.S., Tang H.X. (2008) Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 32:130-138.

Yang K., Xing B. (2010) Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. *Chemical Review*, 110(10): 5989-6008.

