

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Sergej
ŠEMČUK

Grafeno oksido nanokompozitų ir Šaltiškių molio taikymas šalinant radionuklidus iš skystųjų užterštųjų terpių

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai,
Fizika 02P

VILNIUS 2018

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Valstybiniame mokslų tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute.

Mokslinė vadovė:

dr. Galina Lujanienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P, fizika – 02P).

Gynimo taryba:

Pirmininkė – **doc. Raselė Girgždienė** (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Nariai:

prof. dr. Artūras Jukna (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

dr. Jixin Qiao (Danijos technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

habil. dr. Elena Danutė Marčiulionienė-Petronytė (Gamtos tyrimų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P);

dr. Genrik Mordas (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2018 m. lapkričio mėn. 23 d. 13 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. spalio 22 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU svetainėje adresu: <http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
STATE RESEARCH INSTITUTE
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Sergej
ŠEMČUK

Application of graphene oxide based nanocomposites and Šaltiškiai clay for radionuclides removal from contaminated solutions

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Physical sciences,
Physics 02P

VILNIUS 2018

The dissertation was prepared at the State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology in 2013 – 2017.

Scientific supervisor: **dr. Galina Lujanienė** (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Chemistry – 03P, Physics – 02P)

Doctoral dissertation will be defended at the Council of Physical sciences of Vilnius University:

Chairman – **doc. Raselė Girgždienė** (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P).

Members:

Prof. Dr. Artūras Jukna (Vilnius Gediminas Technical University, Physical sciences, Physics – 02P);

Dr. Jixin Qiao (Technical University of Denmark, Physical sciences, Physics – 02P);

Habil. Dr. Elena Danutė Marčiulionienė-Petronytė (Nature Research Center, Physical sciences, Physics – 02P);

Dr. Genrik Mordas (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P).

The official defense of the dissertation will be held at 1PM on 23th of November 2018 at the open session at SRI Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania.

Summary of doctoral dissertation was sent on 22nd of October 2018.

The dissertation is available for preview at the libraries of Vilnius University, SRI CPST and VU website: <http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

Santrumpų sąrašas

CS – chitozanas;

CSGO – chitozano grafeno oksidas;

GO – grafeno oksidas;

MGO – magnetinis grafeno oksidas;

MPB – magnetinis Berlyno mėlis;

MPBGO – magnetinis Berlyno mėlio grafeno oksidas;

NE – nuosekli ekstrakcija;

PB – Berlyno mėlis;

PBGO – Berlyno mėlio grafeno oksidas;

RSD – rentgeno spindulių difrakcija (X-Ray diffraction).

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas;

TEM – tunelinis elektroninis mikroskopas;

IVADAS

Per pastaruosius šimtmečius sparčiai išsivystė pramonė, o tai lėmė įvairių sričių tobulinimą. Gyvenimo lygis išaugo daugelyje šalių, o kaip žinoma, kartu su šiuo rodikliu auga išteklių ir energijos suvartojimas, aplinkos ir vandens užterštumas. Pigiausias būdas gaminti energiją – branduolinės elektrinės naudojimas, bet tai nesaugu ir kelia aplinkos saugos problemų dėl įvairių radionuklidų sklaidos naudojant branduolinį kurą. Labiausiai užteršiamas vanduo radionuklidais ir sunkiaisiais metalais. Gamtoje įvairiose terpėse teršalai išlieka nuo kelių dešimtmečių iki šimtų tūkstančių metų. Keliami griežti aplinkos apsaugos reikalavimai, lemiantys valymo technologijų tobulinimą ir spartinantys naujų medžiagų kūrimą bei taikymą. Populiariausi valymo metodai pagrįsti sorbcija, naudojant įvairius sorbentus. Tačiau taikant šiuos metodus iškyla daugybė problemų, susijusių su atrankumu labiausiai toksiškiems elementams, efektyvumu ir kitais sorbcijos parametrais.

XXI-ame amžiuje nanomedžiagos yra viena iš sparčiausiai besivystančių mokslo sričių. Nanodydžių dariniai taikomi įvairiose srityse: medicinoje (vaistai, jutikliai, biosensoriai), elektrotechnikoje, maisto pramonėje ir kt. Be dėmesio neliko ir nanodydžio sorbentų sintezė. Labiausiai tyrinėjami yra anglies dariniai ir jos alotropai, tarp kurių yra ir grafeno oksidas. Mokslininkai juo vėl susidomėjo po 2010 metų, kai prof. A.K. Geim ir prof. K.S.Novoselov gavo Nobelio premiją fizikos srityje už grafeno monosluoksnio specifinių savybių atradimą.

Šiame darbe pateikiami susintetintų grafeno oksido ir jo modifikuotų nanokompozitų sorbcijos rezultatai, gauti atliekant eksperimentus su radionuklidais ir metalais. Nors atlikti tyrimai nepilnai parodė medžiagų taikymo potencialą teršalams valyti, tačiau leido įvertinti pasirinktų sorbentų sorbcijos efektyvumus, savybes ir reakcijų mechanizmus. Disertacijoje pateikti rezultatai papildė žinias apie nanokompozitų taikymą šalinant radionuklidus iš skystųjų terpių,

jų panaudojimo galimybes valant užterštus skysčius ir leidžia praplėsti kompozitų taikymo sritis.

Disertacijos darbo tikslas

Darbo tikslas - ištirti grafeno oksido, jo pagrindu susintetintų nanokompozitų ir molio mineralų potencialą skysčių teršalų sorbcijai, siekiant pritaikyti juos užterštų skysčių valymui.

Tikslams pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Oksiduoti grafitą iki grafeno oksido ir pritaikyti jį kaip pagrindą, modifikuojant Berlyno mėliu, chitozanu ir magnetitu.
2. Ištirti grafeno oksido ir modifikuotų nanokompozitų potencialą sorbuoti radionuklidus iš skystųjų terpių, atliekant sorbcijos eksperimentus su ^{134}Cs (I), ^{241}Am (III), ^{239}Pu (IV) ir ^{239}Pu (V), bei Cu (II), Co (II), Ni (II) ir Pb (II) elementais – stabiliais radionuklidų analogais.
3. Nustatyti pusiausvyros ir kinetikos radionuklidų sorbcijos parametrus, esant skirtingoms pradinėms koncentracijoms ir plačiame pH intervale. Ištirti optimaliausias radionuklidų sorbcijos sąlygas.
4. Ištirti Pu izotopų sorbcijos molio mineraluose mechanizmus. Nustatyti Pu oksidacijos būvio kaitą ir jo įtaką sorbcijos parametrams.

Darbo naujumas

1. Chitozано grafeno oksido nanokompozitas pirmą kartą panaudotas Am (III) ir Pu (IV, V) šalinimui iš skystųjų terpių.
2. Didesnio grafeno oksido (GO) oksidacijos lygio, kaip substrato naudojimas, modifikuojant nanokompozitus, plačiame pH intervale užtikrina 95 % adsorbcijos efektyvumą ^{241}Am ir ^{239}Pu izotopams.

Praktinė svarba

1. Šiame darbe nagrinėjami sorbentai, susintetinti grafeno oksido pagrindu ir skirti radionuklidų atskyrimui iš skystų užterštų terpių. Be to, kaip alternatyvus sorbentas ištirtas Šaltiškių gamtinis molis. Apibūdinti jų fizikiniai ir cheminiai rodikliai, darantys įtaką sorbcijos efektyvumui, yra naudingi šalinant galimų avarijų pasekmes branduolinių jėgainių ir atliekų saugyklų aplinkoje.
2. Susintetintas magnetinis Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozitas demonstruoja didelį efektyvumą sorbuojant radioaktyvų Cs (I) iš užterštų terpių.
3. Žinios apie plutonio oksidacijos laipsnio pokyčius ir mobilių cheminių formų buvimą yra svarbūs vertinant Pu (V) sklaidą ne tik natūralioje aplinkoje, bet ir atliekant saugos analizę atliekų saugyklose.

Ginamieji teiginiai

1. Grafeno oksidacijos lygis, magnetinio grafeno oksido nanokompozito sintezės metu, lemia prijungiamo modifikatoriaus kiekį, todėl sorbuojant radionuklidus iš užterštos terpės pH intervale nuo 5 iki 9 sorbcijos efektyvumas padidėja 1,3 karto.
2. Magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido (MPBGO) nanokompozito efektyvumas sorbuoti Cs (I) yra didžiausias, lyginant su kitais darbe tirtais sorbentais, ir nekinta esant didelėms K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ir kitų jonų koncentracijoms.
3. Pu (V) sklaidą aplinkoje lemia šio cheminio elemento izotopų susijungimas su Šaltiškių molio mineralais, esančiais dalelių paviršiaus plėvelėse, ir mobilių (karbonatinių bei pakaitinių) geocheminių formų susidarymas.

Darbo aprobacija:

Disertacijoje pateikti rezultatai publikuoti 4 straipsniuose, recenzuojamuose moksliniuose leidiniuose. Pateikti rezultatai pristatyti 14-oje tarptautinių konferencijų.

Publikacijos, susijusios su disertacijos tema:

1. Lujanienė G., Šemčuk S., Leščinskytė A., Kulakauskaitė I., Mažeika K., Valiulis D., Pakštas V., Skapas M., Tumėnas S., 2017. Magnetic graphene oxide based nanocomposites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions, *Journal of environmental radioactivity*. 166, 166 – 174;
2. Šemčuk S., Lujanienė G., Tautkus S., Juškėnas R., Laurinavičius D., 2017. Application of graphene oxide and the chitozan-graphene oxide composite for the removal of radionuclides and metals from contaminated solutions. *Proceedings of the 4th international conference on environmental radioactivity "Radionuclides as tracers of environmental processes" (ENVIRA 2017), Vilnius, Lithuania*, 133 – 136;
3. Lujanienė G., Šemčuk S., Kulakauskaitė I., Mažeika K., Valiulis D., Juškėnas R., Tautkus S., 2016. Sorption of radionuclides and metals to graphene oxide and magnetic graphene oxide. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 307, 2267 – 2275;
4. Lujanienė G., Štamberg K., Pakštas V., Juškėnas R., Kulakauskaitė I., Šemčuk S., Mažeika K., Vopalka D., 2015. Study of Pu sorption behavior in natural clay. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 304, 53 – 59.

Konferencijų, kuriose pristatyti disertacijos rezultatai, sąrašas:

1. Šemčuk S., Lujanienė G., 2017. Study of radionuclides and heavy metals sorption on graphene oxide and chitosan graphene oxide composite. *International Conference on Chemistry and Material Science, October 18 – 20, Rome, Italy*, 60;
2. Leščinskytė A., Lujanienė G., Šemčuk S., Mažeika K., Juškėnas R., 2017. Application of Prussian blue based nanocomposites for radiocesium pre-concentration from seawater. *4th international conference on environmental radioactivity: Radionuclides as tracers of environmental proceses (ENVIRA 2017), May29 – June 2, Vilnius, Lithuania*, 148;
3. Šemčuk S., Lujanienė G., Valiulis D., Leščinskytė A., Tautkus S., Laurinavičius D., 2017. Radionuclides and heavy metal removal using chitosan-graphene oxide composite. *4th international conference on environmental radioactivity: Radionuclides as tracers of environmental proceses (ENVIRA 2017), May 29 – June 2, Vilnius, Lithuania*, 243;
4. Lujanienė G., Levinskaitė L., Juškėnas R., Štamberg K., Kačergius A., Kulakauskaitė I., Šemčuk S., Vodopalka D., 2016. Study of Cs, Pu and Am sorption to natural clay and bottom sediments. *9th international conference on nuclear and radiochemistry, August 29 – September 2, Helsinki, Finland*, 65;
5. Šemčuk S., Lujanienė G., Leščinskytė A., Tautkus S., Kulakauskaitė I., Juškėnas R., 2016. Sorption of Cs, Pu and Am to graphene oxide based nanosorbents. *9th international conference on nuclear and radiochemistry, August 29 – September 2, Helsinki, Finland*, 179;

6. Leščinskytė A., Lujanienė G., **Šemčuk S.**, Mažeika K., Juškėnas R., 2016. Prussian blue based nanocomposites for radiocesium removal. *International conference of Lithuanian Society of Chemistry "Chemistry and Chemical Technology 2016", April 28 – 29, Vilnius, Lithuania*, 141;
7. **Šemčuk S.**, Lujanienė G., Leščinskytė A., Tautkus S., Juškėnas R., 2016. Study of radionuclides and heavy metals sorption on GO. *International conference of Lithuanian Society of Chemistry "Chemistry and Chemical Technology 2016", April 28 – 29, Vilnius, Lithuania*, 142;
8. Lujanienė G., Levinskaitė L., Juškėnas R., Štamberg K., Kačergius A., Kulakauskaitė I., Gavutis M., **Šemčuk S.**, Vopalka D., 2016. Sorption behavior of Cs, Pu and Am to natural clay: effect of various components. *International conference on radioanalytical and nuclear chemistry (RANC-2016), April 10 – 15, Budapest, Hungary*, 56;
9. Lujanienė G., **Šemčuk S.**, Kulakauskaitė I., Mažeika K., Tautkus S., Valiulis D., Juškėnas R., 2015. Application of graphene oxide and magnetic graphene oxide for removal of radionuclides and heavy metals from contaminated wastewater. *International conference "Environmental radioactivity" (ENVIRA2015), September 21 – 25, Thessaloniki, Greece*, 281;
10. Lujanienė G., Kulakauskaitė I., **Šemčuk S.**, Tautkus S., Valiulis D., Mažeika K., Motiejūnas S., 2015. Sorption of radionuclides and heavy metals to natural clay, graphene oxide and graphene oxide-ferrous oxide composite. *Tenth international conference on methods and applications of radioanalytical chemistry (MARC X), April 12 – 17, Kailua–Kona, USA*, 207;
11. Kulakauskaitė I., Lujanienė G., **Šemčuk S.**, Mažeika K., Tautkus S., 2014. Synthesis and characterization of graphene oxide and graphene oxide-ferrous oxide composite. *Radiation interaction with materials : fundamentals and applications. 5th*

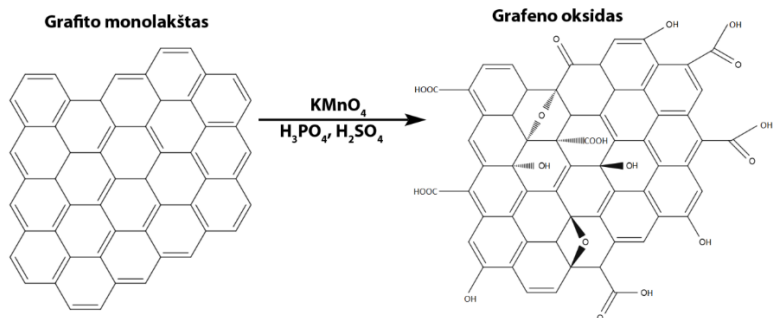
international conference, May 12 – 15, Kaunas , Lithuania, 254 – 255;

12. **Šemčuk S.**, Lujanienė G., Kulakauskaitė I., Tautkus S., 2014. Kinetics of Pu and Am sorption to graphene oxide and graphene oxide-ferrous oxide composite. *Radiation interaction with materials : fundamentals and applications. 5th international conference, May 12 – 15, Kaunas, Lithuania, 256 – 257;*
13. Lujanienė G., Juškėnas R., Levinskaitė L., Kulakauskaitė I., Gavutis M., **Šemčuk S.**, 2013. Pu oxidation state transformation by natural clay and their various component. *18th international scientific conference "EcoBalt 2013", October 25 – 27, Vilnius, Lithuania, 32;*
14. **Šemčuk S.**, Lujanienė G., Tautkus S., Suchockaja D., 2013. Synthesis and application of graphene oxide for radionuclides removal from contaminated solution. *18th international scientific conference "EcoBalt 2013", October 25 – 27, Vilnius, Lithuania, 31.*

1. METODINĖ DALIS

1.1. Grafeno oksido ir jo pagrindu susintetinti nanokompozitai

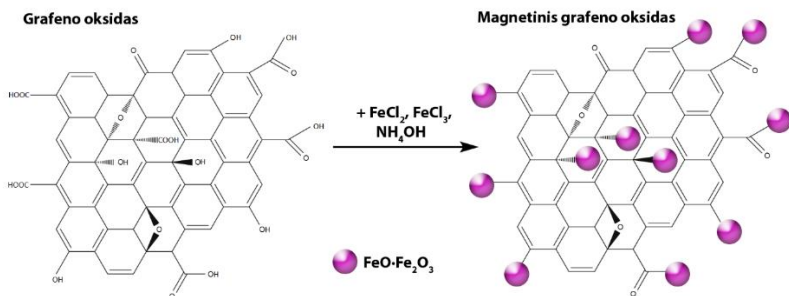
1.1.1. Grafeno oksido sintezė



1 pav. Grafeno oksido sintezės schema

Iš išnagrinėtų grafeno oksido sintezės metodų, aprašytų literatūros apžvalgoje, pasirinktas Hummerio metodas. GO sintezei panaudoti $<20\ \mu\text{m}$ dydžio grafito milteliai (synthetic, Sigma Aldrich, Switzerland) (Hummers ir kt., 1958; Marcano ir kt., 2010). Anglies milteliai suberiami į sieros (H_2SO_4) ir fosforo (H_3PO_4) rūgščių mišinį. Vėliau į šį tirpalą lėtai beriamas kalio permanganatas (KMnO_4). Naudojant magnetinę maišyklę tirpalas paliekamas maišytis 24 valandoms $50\ ^\circ\text{C}$ temperatūroje. Reakcija stabdoma tirpalą pilant į ledo ir peroksido (H_2O_2) mišinį. Tirpalas tampa geltonas, o tai rodo, kad grafenas oksidavosi. Po to visas gautas mišinys filtruojamas ir plaunamas Milli-Q vandeniu, alkoholiu ir propilo eteriu, vėliau džiovinamas $70\ ^\circ\text{C}$ vakume.

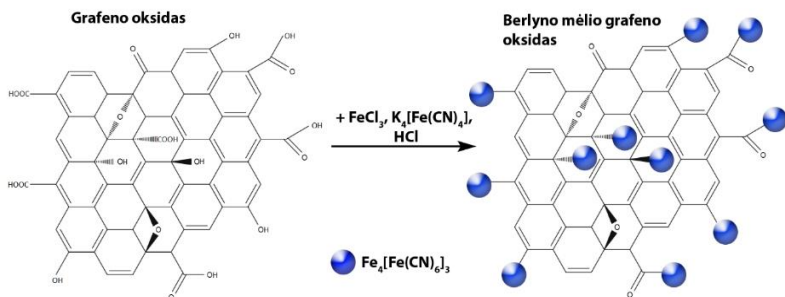
1.1.2. Magnetinio grafeno oksido nanokompozito sintezė



2 pav. Magnetinio grafeno oksido nanokompozito sintezės schema

Magnetinis grafeno oksidas sintetinamas prijungiant geležies oksidą GO paviršiuje (Prakash ir kt., 2012). Oksiduoto grafeno vandeninė suspensija intensyviai išmaišyta azoto (N_2) aplinkoje. Tuomet lėtai į tirpalą sulašinamas trivalentės ($FeCl_3$) ir divalentės ($FeCl_2$) geležies druskų mišinys. Temperatūra pakeliama iki $80\text{ }^\circ\text{C}$ ir įpilama amoniako ($NH_3 \cdot H_2O$) tirpalo. Pridėtas hidrazino hidratas, kad būtų užtikrinta visiška geležies redukcija į tirpalą. Mišinys atšaldomas iki kambario temperatūros, keletą kartų plaunamas Milli-Q vandeniu ir atskiriamas naudojant magnetą.

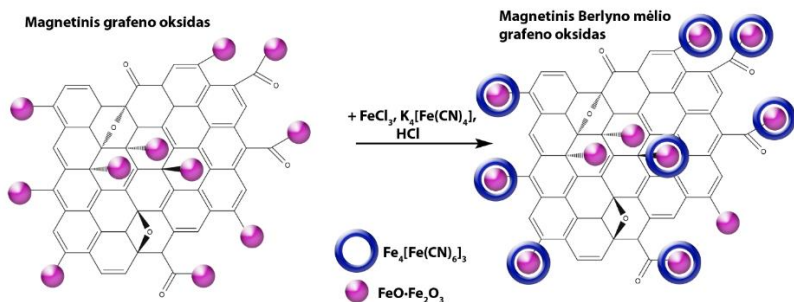
1.1.3. Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozito sintezė



3 pav. Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozito sintezės schema

Sausas grafeno oksidas sumaišomas su vandeniu ir mišinys disperguojamas ultragarso vonelėje. Į gerai išmaišytą tirpalą supilamas vandeninis geležies chlorido (FeCl_3) tirpalas ir lėtai sulašinamas vandeninis $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tirpalas. Tirpalas paliekamas maišytis naudojant magnetinę maišyklę dar vienai valandai, vėliau parūgštinamas 10 % rūgšties tirpalu. Gautas nanokompozitas plaunamas su Milli-Q vandeniu iki pH 7 ir vėliau paliekamas vienai parai džiovinimo krosnelėje esant 60 °C temperatūrai (Xia-Wang ir kt. 2010).

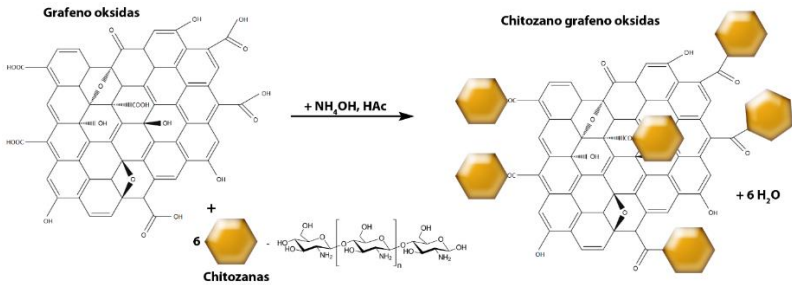
1.1.4. Magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozito sintezė



4 pav. Magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozito sintezės schema

Berlyno mėlio magnetinio grafeno oksido sorbentas sintetinamas iš pradžių sumaišant vandeninius GO ir magnetito tirpalus disperguojant juos ultragarsinėje vonelėje, kitaip tariant susintetinant MGO kompozitą. Susidariusios rudos nuosėdos atskirtos magnetu, plaunamos ir iš naujo disperguotos vandenyje. Vėliau pridėtas vandeninis FeCl_3 tirpalas, įpilant į nuosėdų suspensiją ir lėtai sulašinamas vandeninis $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tirpalas. Gautas mišinys paliktas vienai valandai maišytis. Gautos nuosėdos plaunamos Milli-Q vandeniu ir paliktos džiuoti 50 °C temperatūroje džiovinimo krosnyje vienai parai (Hongjun Y. ir kt. 2014).

1.1.5. Chitozano grafeno oksido nanokompozito sintezė

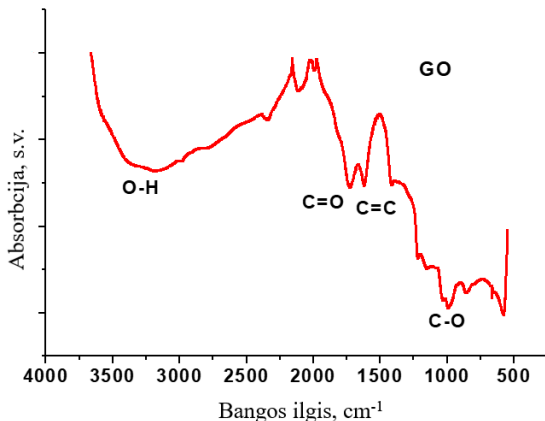


5 pav. Chitozano grafeno oksido nanokompozito sintezės schema

CSGO kompozito sintezė atlikta paruošiant hidrogelį, kaip minėta Heng Zhao ir kt., 2015 m. Paruošta ultragarso vonioje grafeno oksido (2 mg/ml) vandeninė dispersija sumaišoma su chitozano (30,0 mg/ml, 1 % acto rūgšties (HAc) tirpale) tirpalu. Norint gauti homogeninę geliacijos būseną, hidrogelis veikiamas 10 minučių ultragarsu, vėliau nusodinamas naudojant natrio hidroksido (1M NaOH) ir etanolio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) mišinį. Paruoštas kompozitas buvo plaunamas kelis kartus, naudojant etanolį ir acetonitrilą. Prieš naudojant CSGO sorbcijos eksperimentuose, jis plaunamas Milli-Q vandeniu iki neutralaus pH ~ 7.

1.2. Susintetintų nanokompozitų charakterizavimas

Mokslininkai, pavyzdžiui, Haremė ir kt., 2018 m., Santosh ir kt., 2014 m. naudojo FTIR (Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija) spektrus, siekdami gauti informaciją apie funkines grupes medžiagoje ir patvirtindami susintetinto kompozito kokybę.

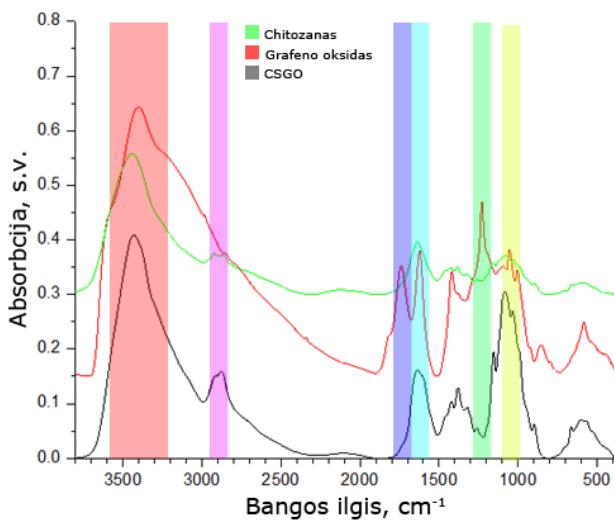


6 pav. Grafeno oksido FTIR spektras

Supresuota 50 kPa slėgio 5 mm storio išdžiovinto grafeno oksido tabletė dedama ant kalio bromido padėklo ir matuojama su FTIR prietaisu. 6 pav. pateiktas susintetinto grafeno oksido spektras, kuriame matomos grafeno oksido susidarymą patvirtinančios C=O, C=C, O–H, C–H ryšių virpesių smailės tiriamojoje medžiagoje. Spektre stebimos smailės ties $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (O–H tempimo virpesiai), $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ (C=O tempimo svyravimai), $\sim 1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ (C–O) ir $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ (C=C skeleto virpesiai iš neoksiduoto grafito lakšto) ilgio bangomis. Nustatyta, kad grafeno okside yra įvairių deguonį turinčių funkciinių grupių, tokių kaip hidroksi, karboksi ir etoksi.

7 pav. palyginti grafeno oksido, chitozono ir chitozono grafeno oksido kompozito FTIR spektrai. Raudonai pažymėtas GO spektras,

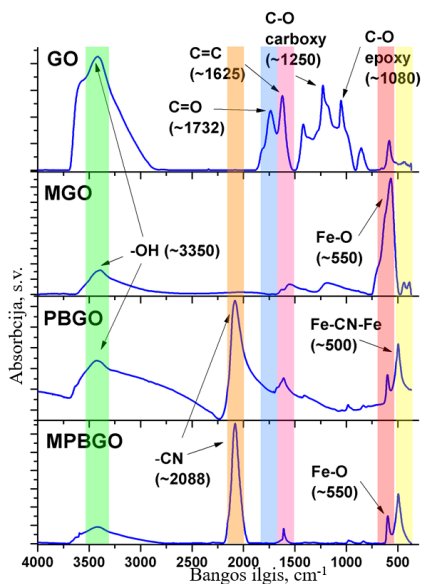
kuriame matomos charakteringos O–H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1740\text{ cm}^{-1}$), C=C ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$), C–OH ($\sim 1080\text{ cm}^{-1}$) ir C–O–C ($\sim 1250\text{ cm}^{-1}$) grupių smailės. Chitozaną apibūdina žaliai pažymėtas spektras, kuriame matomos smailės priklausančios O–H ($\sim 3450\text{ cm}^{-1}$), C–H ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$), C–OH ($\sim 1080\text{ cm}^{-1}$), N–H ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) grupėms. Pilkai pažymėtas spektras priklauso chitozano grafeno oksido kompozitui. Kaip matyti, jame yra sutampančios smailės tiek iš grafeno oksido, tiek ir iš chitozano spektrų išskyrus grafeno oksido smailes esančias ties $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 1230\text{ cm}^{-1}$. 1740 cm^{-1} smailė reiškia aldehido arba esterio C=O grupės buvimą tiriamoje medžiagoje. Smailė ties 1230 cm^{-1} rodo C–O (karboksi) jungtį šalia dvigubos jungties. Šių grupių išnykimas gali reikšti, kad grupės dalyvavo chitozano prisijungimo grafeno oksido paviršiuje reakcijose.



7 pav. Susintetintų chitozano grafeno oksido kompozito (CSGO), grafeno oksido ir chitozano FTIR spektrai

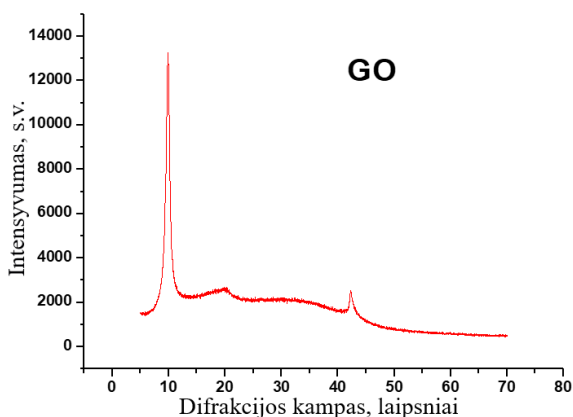
Chitozano FTIR spektras pateiktas 7 pav. Smailė ties $3411 - 3248\text{ cm}^{-1}$ būdinga intra- ir tarp- molekulinėms O–H vibracijoms. $2950 - 2865\text{ cm}^{-1}$ smailė atitinka simetriškus ir asimetrinius C–H virpesius. Pastebėta amido I vibracijos juosta ties

1640 cm^{-1} (C–O acetilo grupės ruože) ir amido II juosta priskiriama N–H vibracijoms ties 1552 cm^{-1} . Absorbcijos smailė ties 1062 cm^{-1} priklauso C–O ryšio gniuždymo vibracijai. Chitozано grafeno oksido plėvelių būdingoji sugerties smailė 2878 cm^{-1} gali būti priskiriama C–H asimetrinei vibracijai dėl chitozано prijungimo. Nauja vibracijos smailė pasirodė ties 1694 cm^{-1} priskiriama C–O ryšiui, tuo tarpu dingsta karboksilinės grupės juostos 1724 ir 1221 cm^{-1} būdingos grafeno oksidui. Kai prie GO prijungtas chitozanas, absorbcijos smailė 3411–3248 cm^{-1} išsiplėtė. FTIR analizė aiškiai rodo, kad grafeno oksidas sąveikauja su chitozanu per tarpmolekulines vandenilio jungtis, todėl GO ir chitozано tirpalai sintezės metu turi būti gerai sumaišyti (Santosh K. ir kt., 2014).



8 pav. Grafeno oksido, magnetinio grafeno oksido, Berlyno mëlïo grafeno oksido ir magnetinio Berlyno mëlïo grafeno oksido kompozitų FTIR spektrai

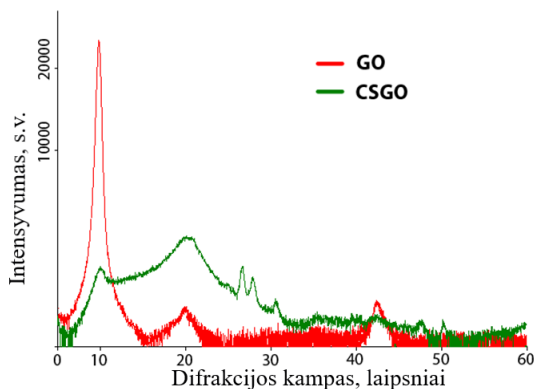
8 pav. pateikti GO, MGO, PBGO ir MPBGO FTIR spektrai. Grafeno oksido FTIR spektre sugerties juosta esanti ties 1732 cm^{-1} charakterizuoja C=O ryšį. Smailė ties $3450 - 3300\text{ cm}^{-1}$ būdinga intra- ir tarpmolekulinėms O–H vibracijoms. Smailės esanti ties 1625 cm^{-1} priskiriama aromatiniam C=C ryšiui. Smailės esančios ties 1250 cm^{-1} ir 1080 cm^{-1} būdingos atitinkamai karboksi ir epoksi funkcinėms grupėms. Gautas GO FTIR spektras sutampa su spektrais, pateiktais straipsniuose kitų tyrėjų (Si ir kt., 2008). Taip pat 8 pav. pateikti susintetintų magnetinio grafeno oksido ir magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido kompozitų FTIR spektrai, kuriose dingo charakteringos smailės karboksilinės grupės: $\sim 1732\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$. Būdingi geležies oksidui (Fe–O) pikai nustatyti ties $\sim 550\text{ cm}^{-1}$, o Berlyno mėlyje esančius ryšius tarp C–N ir CN–Fe identifikuoja atitinkamos smailės ties $\sim 2088\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 500\text{ cm}^{-1}$. Taip pat Berlyno mėlio grafeno oksido kompozito FTIR spektre matomos charakteringos smailės CN–Fe ir C–N grupėms, bet vėl dingo smailės ties 1732 cm^{-1} ir 1250 cm^{-1} . Šių smailių išnykimas leidžia manyti, kad karboksilinės grupės dalyvauja prijungimo reakcijoje.



9 pav. Susintetinto grafeno oksido RSD spektras

Rentgeno spindulių difrakcija (X-Ray Diffraction) naudojama kristalų struktūros ir grotelių parametrams nustatyti. Oksidacijos

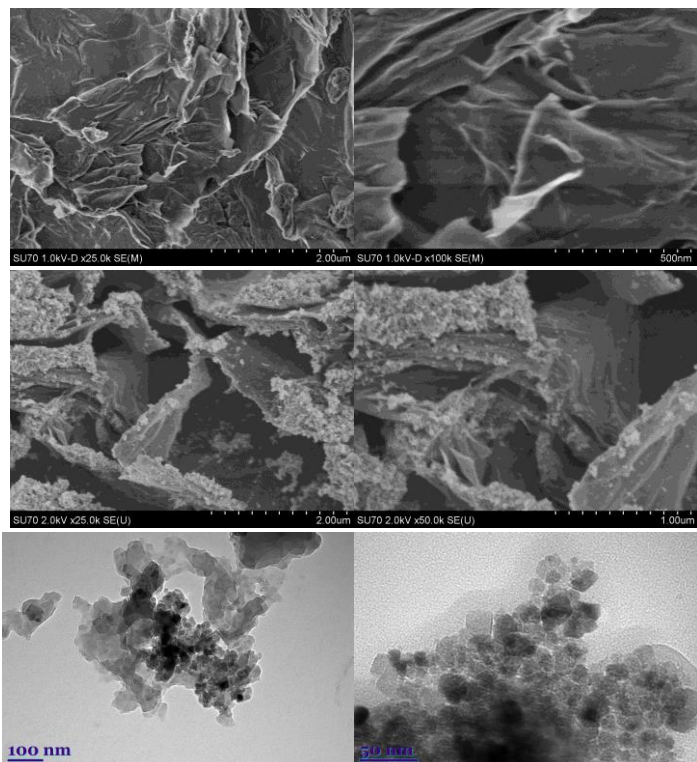
proceso metu pastebėta, kad intensyvios grafito dribsnių plokštumos smailės palaipsniui silpnėja ir išnyksta, o tai padidina atstumą tarp plokščių nuo 3,4 Å iki 7,5 Å ir pakeičia plokštumos difrakcijos viršūnę nuo 26,47° iki 11,8°, kaip parodyta 9 pav. Toks tarpsluoksniu atstumo didėjimas atsiranda dėl deguonies turinčių funkcinių grupių tarp grafeno oksido lakštų prijungimo (oksidacijos).



10 pav. Susintetintų grafeno oksido ir chitozано grafeno oksido kompozito RSD spektrai

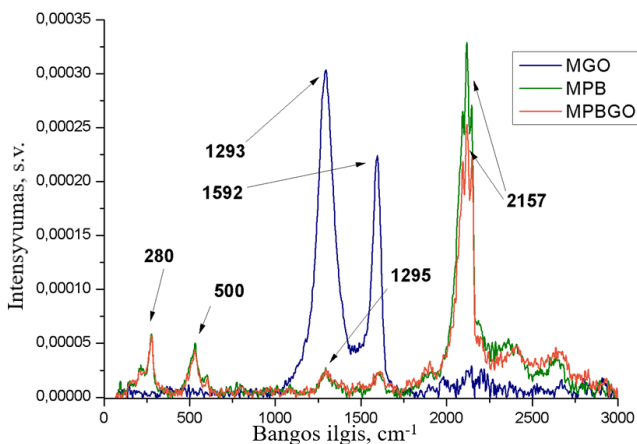
Smailė esanti ties kampu $2\theta = 10^\circ$ (10 pav.) rodo atstumą tarp grafeno lakštų, kai jie lygiagretūs difraktometro stalo paviršiui. Maksimalus smailės dydis proporcingas atstumui tarp plokštumų. Lyginant GO ir grafitą, gautas atstumo santykis 2,67 : 1 (Prakash ir kt., 2012). Tai rodo, kad atstumas tarp grafeno plokštumų, gautų sintetinant GO, yra 2,67 karto didesnis už atstumą grafito. Šis atstumo padidėjimas yra dėl deguonies turinčių grupių ($-\text{OH}$, $-\text{O}-$) prijungimo tarp sluoksnių. Smailė ties kampu $2\theta = 20^\circ$ parodo atstumą tarp šešiagonalinių struktūrų grafeno lakšto plokštumoje. Smailė intensyvesnė, kai grafeno lakštas lygiagretus difraktometro padėklo paviršiaus atžvilgiu. Smailės ties 26° ir 29° priklausančios CSGO kompozito spektrui parodo, kad yra kristalinių priemaišų. Pasinaudojus duomenų baze priemaišos identifikuojamos kaip kvarco

smėlis. Prieš atliekant rentgeno spindulių difrakcinę analizę, mėginys supresuojamas į tabletę. Mažos funkcinės grupės, tokios kaip –OH, –O– netrukdo grafeno lakštams išsidėstyti lygiagrečiai vienas kitam, todėl ties $2\theta = 10^\circ$ stebima mažesnio intensyvumo smailė charakterizuojanti GO ir smailės ties $2\theta = 20^\circ$ išplėtimas rodo, kad heksogonalinės formos struktūros išsidėsčiusios įvairiais kampais padėklo atžvilgiu charakterizuoja chitozано prijungimą. Smailių intensyvumo sumažėjimas susietas su junginio modifikavimu chitozanu.



11 pav. Susintetinto GO ir magnetinio grafeno oksido SEM nuotraukos, bei chitozано grafeno oksido nanokompozito TEM nuotraukos

Siekiant nustatyti susintetinto grafeno oksido ir jo pagrindu pagamintų nanokompozitų paviršiaus morfologiją padarytos jų SEM ir TEM nuotraukos, pateiktos 11 pav. GO SEM nuotraukose matome struktūros išsidėstymą, kuris neturi grafito charakteringų bruožų. Magnetinio grafeno oksido SEM nuotraukose matoma, kad GO paviršiuje atsirado magnetito dalelės, tai dar kartą patvirtina, kad sintetinant MGO, magnetito prisijungimas vyksta paviršiuje. Chitozano grafeno oksido TEM nuotraukose matome dvejų medžiagų nanokompozitą, kuriame matomas chitozano polimeras prisijungęs prie GO.



12 pav. Susintetintų kompozitų Ramano spektrų palyginimas

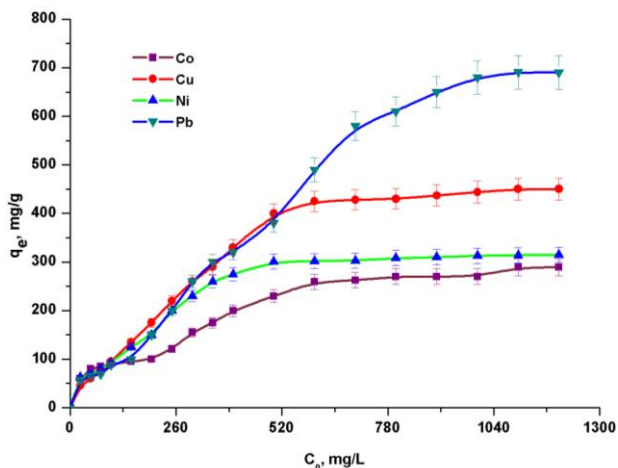
12 paveiksle pateikti magnetinio grafeno oksido, magnetinio Berlyno mėlio ir magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozitų Ramano spektrai. Juose matomos dvi pagrindinės grafeno oksidą charakterizuojančios smailės ties 1293 cm^{-1} ir ties 1592 cm^{-1} . MPB ir MPBGO spektrai rodo, kad Berlyno mėlio smailės randamos ties 217 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 500 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} ir 2157 cm^{-1} . MPBGO spektre nėra charakteringų grafeno oksido smailių, kas

leidžia padaryti išvadą, kad Berlyno mėlis prisijungė prie aktyviųjų grupių esančiu GO lakštuose, o ne prie magnetito. Tai rodo esant skirtingai sintezuotą sudėtinę struktūrą, tai apibūdinta Yang ir kt. 2014 m. straipsnyje, kuriame pastebima, kad padengtas tik magnetitas Berlyno mėlio dalelėmis.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Metalų ir radionuklidų sorbcijos tyrimas naudojant grafeno oksidą

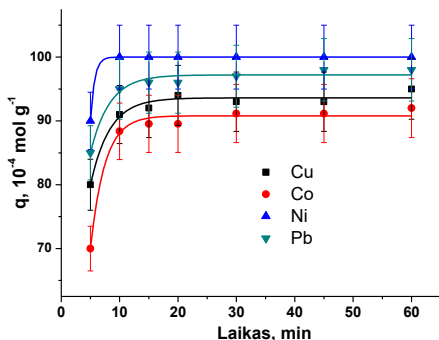
Sorbcijos eksperimentai atlikti su radionuklidais ir toksiškais metalais. Naudoti chemiškai gryni reagentai. Tirpalai paruošti naudojant Milli-Q vandenį. Susintetinti sorbentai išvalyti nuo galimų priemaišų ir išdžiovinti tiksliam dozavimui. Sorbcijos eksperimentai atlikti su sunkiaisiais metalais. Tyrimui naudojami metalų jonai, tokie kaip nikelis (Ni^{2+}), kobaltas (Co^{2+}), švinas (Pb^{2+}) ir varis (Cu^{2+}).



13 pav. Pradinės metalų Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ir Pb^{2+} jonų koncentracijos įtaka sorbuoto metalo kiekiui naudojant grafeno oksidą kaip sorbentą

13 pav. pateiktas maksimalus sorbuotų sunkiųjų metalų jonų kiekis, esant skirtingai pradinei koncentracijai, naudojant GO. Matoma, kad jie skiriasi kiekvieno metalo atžvilgiu, pavyzdžiui, Co^{2+} yra tik 289 ± 8 mg/g, Ni^{2+} 315 ± 9 mg/g, Cu^{2+} 450 ± 11 mg/g ir Pb^{2+} – 691 ± 17 mg/g. Grafeno oksido koncentracija – 1 mg/ml. Lyginant su rezultatais, gautais Sheng ir kt., 2011, Xing ir kt., 2015, Wenbao ir kt.,

2014, Wu ir kt., 2013 straipsniuose, nustatytas didesnis grafeno oksido sorbcijos efektyvumas.

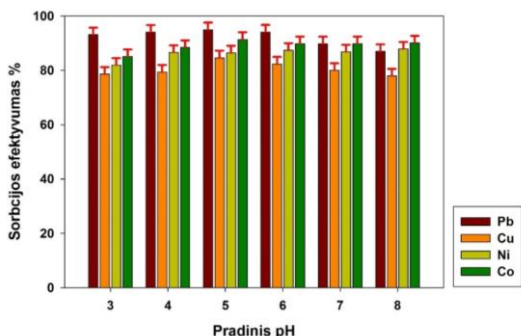


14 pav. Sorbuotų Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ir Pb^{2+} metalų jonų kiekio priklausomybė nuo sąlyčio laiko naudojant grafeno oksidą kaip sorbentą

Tiriam toksinio elemento pašalinimą iš tirpalo, viena svarbiausių savybių – reakcijos kinetika. 14 pav. pateiktos sunkiųjų metalų jonų sorbcijos priklausomybės nuo sąlyčio laiko. Rezultatai parodė, kad grafeno oksidas greičiau sorbavo sunkiuosius metalus negu tai paminėta Zhao ir kt., 2011. Sorbuotų Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ir Pb^{2+} kiekis per 5 min. kito nuo $70 \cdot 10^{-4}$ iki $90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$. Po 10 – 60 minučių trukmės sąlyčio su grafeno oksidu sorbuotų metalų jonų kiekiai buvo intervale nuo $90 \cdot 10^{-4}$ iki $100 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$. pH sumažėjo nuo $5,4 \pm 0,1$ (pradinė pH vertė) iki $3,3 \pm 0,1$ (sorbcijos eksperimentų pabaigoje).

15 pav. pateikiami rezultatai sunkiųjų metalų jonų sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pradinio pH. Metalų jonų (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) pradinė koncentracija buvo 0,1 mol/L. Sorbcijos eksperimentas naudojant GO sorbentą vykdytas 24 val. Gauti rezultatai parodė, kad metalų sorbcijos efektyvumas viršijo 85 % esant pradiniam pH nuo 3 iki 8. Ni^{2+} sorbcija siekė nuo 85 iki 95 %. Cu^{2+} ir Pb^{2+} geriausiai sorbavosi esant pradiniam pH nuo 5 iki 6 atitinkamai

nuo 90 iki 92 % ir 90 %. Efektyviausiai sorbcija nustatyta Co^{2+} metalo jonams esant pradiniam $\text{pH} = 8$, ant grafeno oksido sorbavosi 96 %. Palyginus su rezultatais, pateiktais Zhao ir kt., 2011 straipsnyje, nustatytas geresnis susintetinto grafeno oksido sorbcijos efektyvumas sorbuojant sunkiuosius metalus.

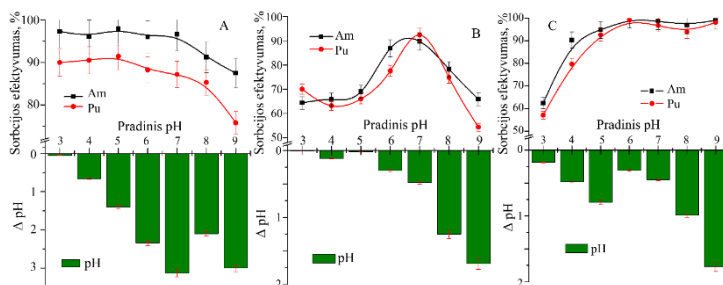


15 pav. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} sorbcijos efektyvumo palyginimas esant skirtingam pradiniam pH , naudojant grafeno oksidą kaip sorbentą

16 pav. A grafike pateikta Am ir Pu radionuklidų sorbcijos priklausomybė esant skirtingoms pradinėms pH vertėms. Kaip matyti, maksimali sorbcija naudojant grafeno oksidą pasiekta esant pradiniam $\text{pH} 5$ ir siekė americiui 98 %, plutoniui – 88 %. Visame tirtame verčių diapazone sorbcija vyksta su teigiama dinamika. Tai rodo, kad sorbentas gali reaguoti su metalais esant rūgščioms arba šarminėms sąlygoms, kaip minėjo Sitko ir kt., 2013. Visame tyrimo intervale sorbcijos vertės Pu viršijo 75 % ir Am viršijo 85 %.

Siekiant iširti pH pokyčius mėginyje po sorbcijos eksperimentų išmatuotas galutinis pH . Kaip matoma 16 pav. pH vertės sumažėjo. Nustatytas ΔpH naudojant grafeno oksidą (A) nuo 0,15 iki 3,14, magnetinį grafeno oksido 1 kompozitą (B) nuo 0,19 iki 1,77 ir magnetinį grafeno oksido 2 kompozitą (C) nuo 0,30 iki 1,69. Šio reiškinio priežastis gali būti sorbcijos mechanizmas.

Didžiausia plutonio ir americio sorbcija į GO nustatyta esant pradiniam pH nuo 3 iki 5 (15 (A) pav.) ir esant pradiniam pH 7 MGO1. Pu ir Am sorbcija padidėjo nuo 60 % iki ≈ 100 % sąveikaujant su MGO2 kompozitu esant pH intervalui nuo 3 iki 9 (16 (C) pav.). Galima pastebėti, kad galutinės pH vertės skiriasi nuo pradinių. Labai sumažėjusios galutinių pH vertės, naudojant GO kompozitą pH vertės sumažėjo per 3,01 – 3,14, parodė, kad sorbcijos metu tikėtinas jonų mainų mechanizmas. Tikėtina, kad elementų sorbavimas –COOH ir –OH grupėse su protonų išleidimu į tirpalą visuose eksperimentuose su grafeno oksidu (16 (A) pav.) Tačiau eksperimentai su kitais kompozitais rodo skystos fazės pH stabilumą, o tai reiškia kad sorbcijos procesas vyksta dalyvaujant kitoms grupėms arba pagal kitus mechanizmus.



16 pav. Am ir Pu (IV) sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pradinio pH. Naudoti sorbentai: grafeno oksidas (A), magnetinio grafeno oksido kompozitai: MGO1 (B) ir MGO2 (C), foninis elektrolitas 0,01 mol/l NaClO₄, sorbcijos trukmė 24 val.

Pagrindinis Pu ir Am sorbcijos elgesio skirtumas gali būti siejamas su GO, MGO1 ir MGO2 ląstų turimomis skirtingomis sorbcijos vietomis. MGO1 mažesnė geležies koncentracija ir atitinkamai mažesnis magnetinių nanodalelių kiekis grafeno oksido

paviršiuje. Jo lakštų paviršius buvo iš dalies padengtas magnetito dalelėmis, o radionuklidams įsisavinti buvo tiek oksiduoto grafeno, tiek ir magnetito paviršiaus vietos, analogiška išvada paminėta Jia ir kt., 2014 straipsnyje.

2.2. Cs sorbcijos eksperimentai, naudojant grafeno oksidą ir GO pagrindu pagamintus kompozitus

Sorbcijos izotermos pateikia svarbią informaciją apie tirtų elementų sorbcijos mechanizmus. Metalų jonų pasiskirstymas tarp skystosios fazės ir kietos fazės gali būti aprašomas naudojant Langmuiro ir Freundlichio modelius. Langmuiro modelis, taikomas esant monosluoksnei sorbcijai ant paviršiaus su ribotu identišku sorbcijos vietų skaičiumi. Modelis aprašo nevienodą energijos ir adsorbato pasiskirstymą paviršiaus plokštumoje (Langmuir, 1916).

Linijinis Langmuir modelis yra:

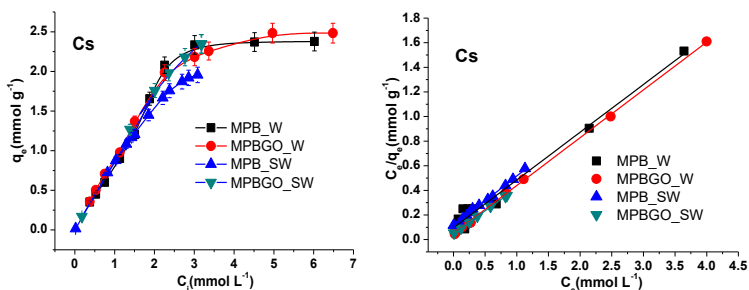
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (1)$$

čia C_e yra metalo jonų (mg/L) pusiausvyros koncentracija, q_e yra sorbuoto metalo jonų kiekis (mg/g), b - Langmuirio konstanta, susijusi su sorbcijos energija (L/mg); Q_{max} yra maksimali sorbcijos talpa (mg/g).

Linijinis Freundlichio modelis yra:

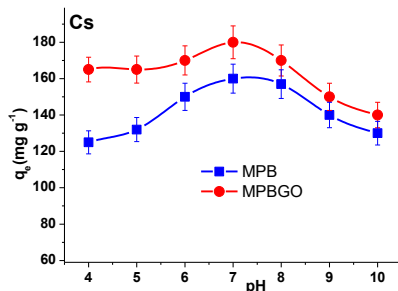
$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

čia $1/n$ yra Freundlichio intensyvumo parametras ir k žymi sorbento sorbcijos gebą.



17 pav. Kairėje pateikta Cs^+ sorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos, naudojant magnetinį Berlyno mėlį (MPB) ir magnetinį Berlyno mėlio grafeno oksido kompozitus jūriniame ir distiliuotame vandenyje. Dešinėje – Langmuir izotermos Cs^+ sorbcijai

Cs^+ jonų sorbcija esant skirtingoms pradinėms CsCl koncentracijoms tirta 24 val. kambario temperatūroje esant $\text{pH} = 7$. Be to, Cs^+ sorbcija tirta esant skirtingoms pradinėms CsCl koncentracijoms jūriniame vandenyje (druskingumas 35 ‰) esant $\text{pH} = 7$. Cezio sorbcijos izoterma pateikta 17 pav. dešinėje, izotermos konstantos ir koreliacijos koeficientai – 1 lentelėje. Cs^+ katijono izotermi, pritaikytas Langmuir modelis (R^2 svyravo nuo 0,981 iki 0,999). Q_{\max} svyravo nuo 333 mg/g iki 362 mg/g. Lyginant Q_{\max} vertės, gautas po Cs^+ sorbcijos, naudojant MPB ir MPBGO kompozitus, iš gryno ir jūrinio vandens svyravimai nežymūs. Eksperimentuose su jūros vandeniu nustatytos didžiausios $Q_{\max} = 2,72$ mmol/g MPBGO kompozitui. Tai gali būti siejama su geresniu MPBGO selektyvumu Cs^+ jonams.



18 pav. Pradinio pH poveikis Cs sorbcijai naudojant magnetinį Berlyno mėlio ir magnetinį Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozitus

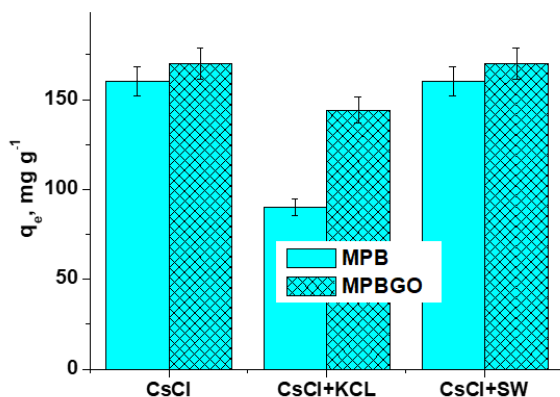
pH verčių pokyčiai gali žymiai paveikti sorbento sorbcijos gebą. pH įtaka tirta esant skirtingoms pradinėms pH reikšmėms nuo 4 iki 10, 200 mg/L CsCl tirpale (18 pav.). q_e verčių sumažėjimas pastebėtas rūgštinėje ir šarminėje terpėje, o tai atitinka kitų tyrėjų pastabas (Yang ir kt., 2014). Šis reiškinys gali būti paaiškintas PB tirpumu esant rūgščioms sąlygoms ir skilimu esant šarminėms. Didžiausi q_e vertė nustatyta neutraliomis sąlygomis, kai pH = 7.

1 lentelė. Langmuirio izotermos konstantos ir jų koreliacijos koeficientai Cs⁺ sorbcijai naudojant magnetinio grafeno oksido ir magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido kompozitus.

Kompozitas ir tirpalas	R^2	b	Q_{max} , mg/g	Q_{max} , mmol/g
MPB_W	0,981	0,030	347 ± 16	2,58 ± 0,12
MPBGO_W	0,999	0,057	343 ± 14	2,57 ± 0,09
MPB_SW	0,996	0,027	333 ± 18	2,46 ± 0,09
MPBGO_SW	0,999	0,076	362 ± 14	2,72 ± 0,08

Rezultatai parodė Cs jonų sorbcijos sumažėjimą naudojant magnetinį Berlyno mėlio kompozitą ir aptikti nedideli Cs⁺ sorbcijos

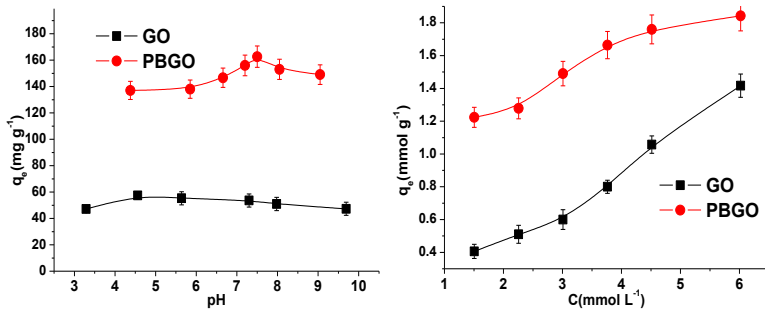
pokyčiai MPBGO sorbentui jūriniame vandenyje. Taigi MPBGO nanokompozitas gali efektyviai sorbuoti Cs^+ net esant didelėms K^+ , Na^+ ir kitų jonų koncentracijoms, natūraliai egzistuojantiems jūros vandenyje (18 pav.). Gerai žinoma, kad dėl panašių savybių kalio jonai gali konkuruoti su Cs sorbcijos vietose PB paviršiuje. Sąveikaujančių jonų poveikis dažniausiai susijęs su katijonų hidratacijos spinduliais ir mažėja tokia tvarka: Cs^+ (3.25 Å) K^+ (3.3 Å) Na^+ (3.6 Å) Ca^{2+} (4.1 Å) Mg^{2+} (4.25 Å) (Conway ir kt., 1981).



19 pav. Sąveikaujančių jonų įtaka Cs^+ sorbcijai

Manoma, kad Cs^+ sorbcijos mechanizmas susijęs su jonų mainais tarp kalio ir cezio, kuris įvyksta be PB kristalinės gardelės pokyčių (Loos-Neskovic ir kt., 2004; Ca ir Cox, 2004). Kitas galimas sorbcijos mechanizmas susijęs su fizine sorbcija, kuri siejama su katijoniniu įterpimu ir priklauso nuo kristalo struktūros gardelės pokyčių (Avramenko ir kt., 2011). Šio tyrimo metu pastebėtas sorbcijos selektyvumas panašus į fizikinį sorbcijos mechanizmą. Susintetintų nanokompozitų apibūdinimas parodė, kad jie buvo padengti PB. Taigi kompozitų sorbcinės savybės turėtų būti panašios į PB, o sorbcijos grupės, esančios Berlyno mėlio paviršiuje, atsakingos už padidintą MPB ir MPBGO kompozitų selektyvumą.

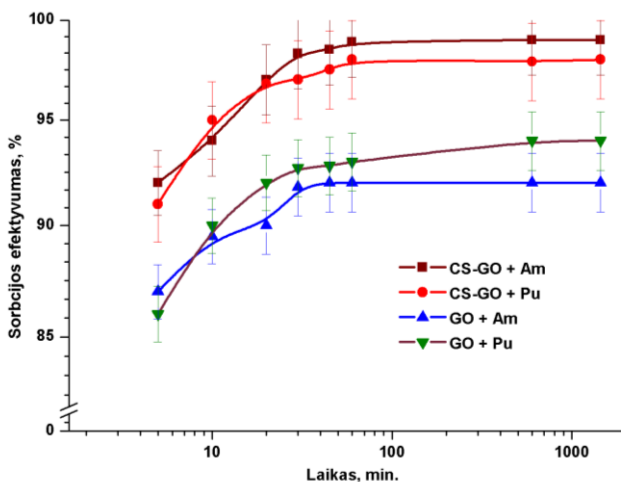
Ekspimentai, atlikti su natūraliu jūros vandeniū, parodė didelį MPBGO kompozito efektyvumą Cs^+ jonų sorbcijai. ^{137}Cs išgautas iš 30 L jūros vandens mėginių, surinktų Baltijos jūroje. Prieš koncentravimo procedūrą pridėtas ^{134}Cs tam tikras kiekis kaip žymeklis. Mėginiai išmatuoti su gama spektrometru, aktyvumas svyravo nuo 20 iki 30 Bq/m^3 . Nustatyta, kad MPBGO kompozitas efektyviai sorbuoja Cs^+ natūraliame jūros vandenyje, sorbcija siekė 100 %.



20 pav. Pradinių koncentracijų ir pH įtaka Cs sorbcijai naudojant grafeno oksidą ir Berlyno mėlio grafeno oksido kompozitus

Cezio sorbcijos eksperimentai atlikti naudojant grafeno oksidą ir jo pagrindu pagamintą Berlyno mėlio grafeno oksido kompozitą (PBGO). Šių tyrimų rezultatai pateikti 20 pav. Kaip matyti, kairiame grafike pavaizduoti Cs^+ sorbuoto kiekio priklausomybė nuo pradinio pH. GO parodė stabilius rezultatus visame tirtame pH ruože. Jo sorbcija svyravo nuo 45 iki 58 mg/g . Tai leidžia teigti, kad grafeno oksidas gali efektyviai sorbuoti radionuklidus esant įvairioms sąlygomis - rūgštiniuose arba šarminiuose tirpaluose. Naudotas Berlyno mėlio grafeno oksido nanokompozitas parodė geresnius rezultatus. Iš grafiko matoma, kad šis junginys sorbavo 155 mg/g Cs esant pradiniam $\text{pH} = 7,5$. Tai parodo, kad neutralioje terpėje PBGO kompozitas 2,67 karto efektyvesnis už GO. Šarminėje ir rūgščioje terpėje jo sorbcijos rodikliai mažėja ir atitinkamai jis įsisavino nuo 140 iki 150 mg/g . Dešiniame grafike pavaizduotos koncentracijų

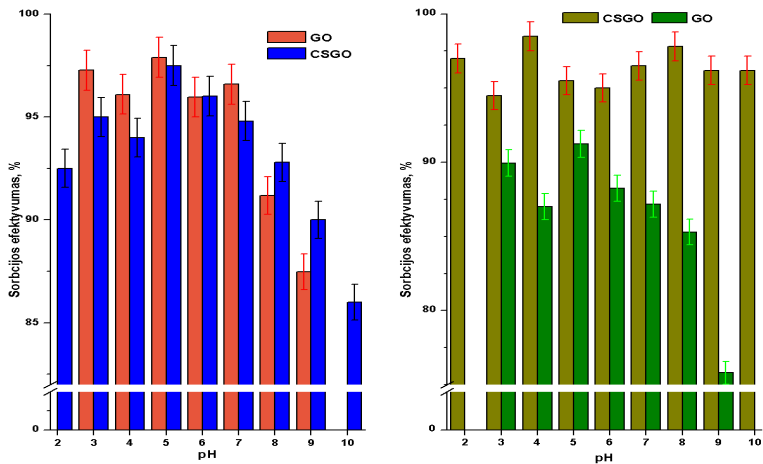
įtakos sorbavimui ant tiriamųjų nanokompozitų. Berlyno mėlio kompozitas įsisavino tris kartus daugiau Cs esant pradinei sorbento koncentracijai 1,5 mmol/L. Didinant pradines koncentracijas sorbavimo rodikliai gerėja. Padidinus 4 kartus pradinę Cs koncentraciją iki 6 mmol/L jo sorbcija ant GO padidėjo 3,25 karto ir siekė 1,4 mmol/g. Naudojant PBGO kompozitą pakanka padidinti pradinę Cs koncentraciją vos 1,5 karto, kad sorbcija padidėtų iki 1,8 mmol/g.



21 pav. Am ir Pu sorbcijos priklausomybė nuo sąlyčio laiko. Grafeno oksido ir chitozано grafeno oksido kompozitų sorbentų palyginimas

Pateikti duomenys 21 pav. apie sorbcijos kinetiką parodė greitą Am ir Pu radionuklidų sorbciją, naudojant grafeno oksidą ir chitozано grafeno oksido nanokompozitą. Sorbcijos pusiausvyrą pasiekta praėjus 10 – 60 min. Am ir Pu kiekis, sorbuotas grafeno oksidu po 10 min., buvo atitinkamai 94 % ir 92 %, o chitozано grafeno oksido kompozito – 99 % ir 98 %. Panašiai buvo ir po 90 min. sąlyčio 97 % (Am) ir 98 % (Pu), taip pat 99 % ir 97 %, sorbuota atitinkamai į GO ir CSGO. Kaip matome, abu sorbentai parodė gerą sorbcijos našumą, o

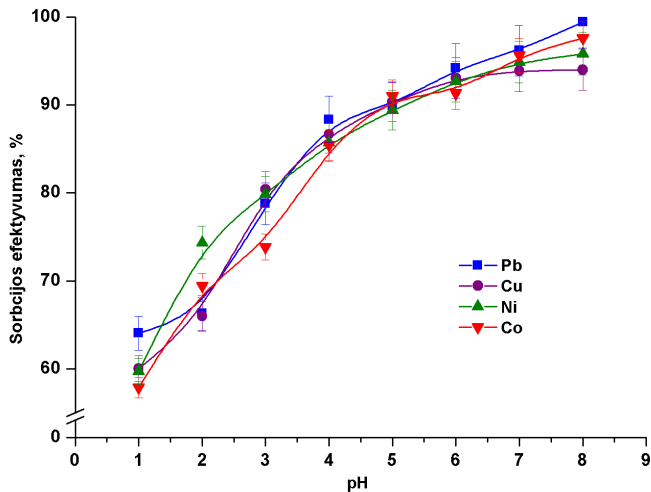
kontakto laikas neilgas, pavyzdžiui, jei turėsime kelis radionuklidus pašalinimui, pakaks 10 min. kontakto, kad skysta terpė būtų išvalyta nuo radionuklidų, tačiau CSGO kompozitas efektyvesnis sorbentas, lyginant su GO.



22 pav. Pradinio pH įtakos Am(kairėje) ir Pu(dešinėje) sorbcijai ant grafeno oksido ir chitozано grafeno oksido nanokompozito palyginimas

Chitozано grafeno oksido nanokompozitas naudotas siekiant gauti geresnį sorbcijos efektyvumą radionuklidams. Eksperimentas taip pat atliktas tiriant Am ir Pu (IV) sorbcijos priklausomybę nuo pradinio pH (22 pav.). Nustatyta, kad CSGO nanokompozitas pasižymi geresnėmis sorbcijos savybėmis, lyginant su grafeno oksidu. Radionuklidų sorbcija naudojant GO ir CSGO buvo tiriama pH intervale nuo 2 iki 10. Didžiausia 99 % ir 98 % Pu ir Am sorbcija CSGO buvo pasiekta atitinkamai prie pH 4 ir 5. Be to, nustatyta, kad plutonio ir americio sorbcija naudojant GO prie didesniu pH verčių krenta nuo 98 % iki 87 % ir nuo 92 % iki 80 %. Šie eksperimentai parodė geresnius CSGO sorbcijos rezultatus Am ir Pu radionuklidams. Eksperimento metu taip pat nustatyta, kad geresnis gebėjimas Am izotopams sorbuotis ant CSGO kompozito, kurių įsisavinimas

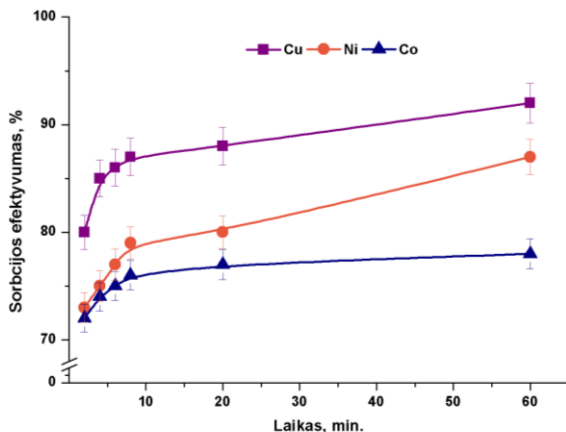
didesnis nei 90 % visame tiriamajame pH intervale. Dėl Pu izotopų galima teigti, kad jų įsisavinimas didesnis nei 80 % prie pradinių pH verčių nuo 3 iki 8, prie didesnio pradinio pH jis sumažėjo. Tokia išvada paminėta Sitko ir kt. 2013; Wenbao ir kt., 2014 straipsniuose.



23 pav. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ir Ni^{2+} sorbcijos priklausomybė nuo pradinio pH naudojant chitozano grafeno oksido nanokompozitą

CSGO nanokompozitas taip pat panaudotas kaip sorbentas iširti sunkiųjų metalų sorbciją. Tikslas buvo iširti Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ir Co^{2+} sorbcijos priklausomybę nuo pradinio pH. Nustatyta, kad CSGO nanokompozitas sorbuoja sunkiuosius metalus visame tirtame pH verčių intervale, kaip parodyta 23 paveiksle. Maksimalus kiekvieno tirto metalo jono sorbcijos gebėjimas aptiktas intervale nuo 7 iki 8 pH. Aukštesnės pH vertės netirtos dėl metalo gebėjimo sudaryti nuosėdas, metalų hidroksidus. Kaip matyti iš paveikslo, sorbcija buvo atliekama pradėdant pH ~ 1 ir pasiekė apie 60 % visų tirtų metalų įsisavinimo vertę. Didinant pradinio pH vertes nuo 1 iki 6 sorbcijos efektyvumas atitinkamai padidėjo nuo 60% iki 90%. Prie neutralaus pH sorbcijos efektyvumas, naudojant CSGO, kiekvienam iš tirtų metalo jonų

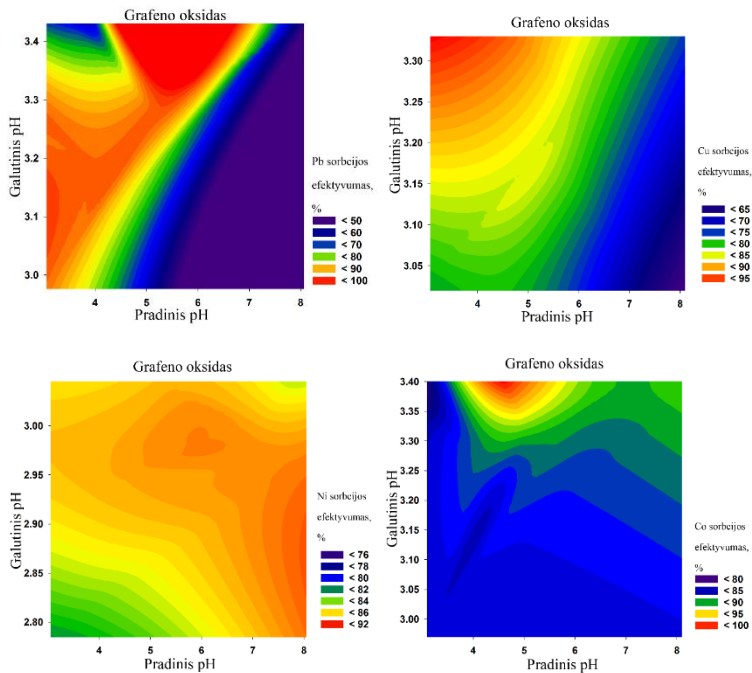
pasiekė sorbcijos maksimalias vertes ir siekė $98,4 \pm 3,0$ % – švinui, $97,3 \pm 2,9$ % – kobaltui, $92,5 \pm 2,8$ % nikeliumi ir variui – $91,2 \pm 2,7$ %.



24 pav. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sorbcijos priklausomybė nuo sąlyčio laiko naudojant chitozano grafeno oksido nanokompozitą

Pateikti duomenys 24 pav. apie sorbcijos kinetiką parodė greitą sunkiųjų metalų sorbciją, naudojant CSGO nanokompozitą. Po 10 min. sąlyčio laiko sorbcijos pusiausvyra pasiekta kobalto (Co^{2+}) metalui. Kitiems tirtiems metalų jonams, Ni^{2+} ir Cu^{2+} , sorbcijos pusiausvyra pasiekta praėjus 30 min. kontaktui su tiriamu sorbentu. Kaip matoma, abu sorbentai, kiek GO – tirtas anksčiau, tiek ir jo pagrindu pagamintas CSGO nanokompozitas parodė gerus sorbcijos rezultatus, o kontaktinis laikas neilgas. Pavyzdžiui, jei turėsime kelis radionuklidus pašalinimui iš skystos fazės, tai pakaktų 30 – 60 min. kontakto su sorbentu, kad atskirtume teršalus.

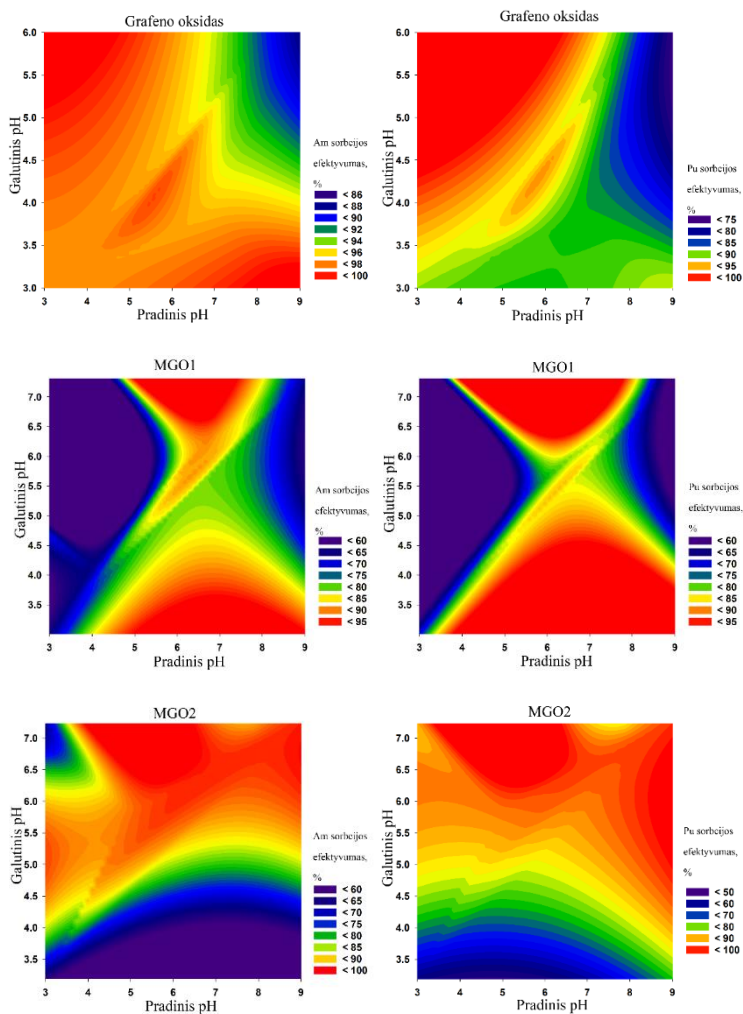
2.3. Grafeno oksido ir jo pagrindu pagamintų kompozitų sorbcijos efektyvumo teorinis pasiskirstymas



25 pav. pH įtaka Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ir Co^{2+} sorbcijos efektyvumui naudojant grafeno oksidą kaip sorbentą

Pastebėti Pu ir Am sorbcijos efektyvumo pokyčiai greičiausiai susiję su "GO" paviršiuje esančiomis „aktyviomis grupėmis“. MGO2 sorbente didesnė Fe koncentracija ir vienodas GO paviršiaus padengimas magnetito nanodalelėmis. Daugiausia sorbcijos vietų, būdingų magnetitui ir dėl šios priežasties pastebėtas kitoks Pu ir Am sorbcijos modelis. Tokiu atveju sorbcijos mechanizmas turėtų būti panašus į Pu ir Am sorbciją ant magnetito sudarant kompleksą. Sudaryti teoriniai sorbcijos efektyvumo grafikai, naudojant SigmaPlot 13.0 programą, kad būtų galima palyginti trijų tiriamųjų sorbentų

sorbcijos efektyvumą metalų jonų šalinimui iš skystųjų terpių (25 pav.). Rezultatai parodė gana didelį sorbcijos efektyvumą Cu^{2+} , Pb^{2+} ir Co^{2+} esant rūgštinėms sąlygoms, Ni^{2+} pasireiškė didelė sorbcija esant visoms pradinėms pH vertėms.



Pav. 26 pH įtaka americio ir plutonio sorbcijai naudojant grafeno oksidą ir MGO1, MGO2 nanokompozitus

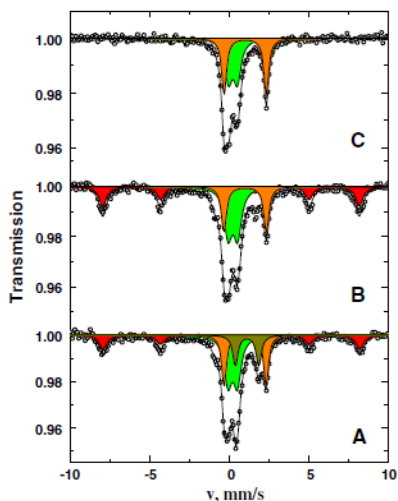
Visos tyrinėtos pradinio pH reikšmės yra palankios Am sorbcijai (26 pav.). Pradinis pH intervalas nuo 3 iki 6 palankesnis Pu(IV) izotopų sorbcijai. MGO1 (su mažu magnetito kiekiu) stebimi du sorbcijos mechanizmai, kurie gali būti interpretuojami kaip sorbcija skirtingose vietovėse, esančias GO lakštuose, tinkamiems sorbcijai rūgštinėje zonoje ir prieinamos magnetito dalelėse, kad būtų galima įsisavinti esant didesnėms pH vėrtėms. Nepaisant to, nustatyta, kad sorbentai su dideliu magnetito kiekiu, tokiu kaip MGO2, sorbcija vyksta ant magnetito paviršiaus esančio nanokompozite, nes magnetinės daleles slopina sorbcijos vietas grafeno oksido lakštuose.

2.4. Natūralūs radionuklidų šalinimo sorbentai

Trys gerai apibūdinti mėginiai iš Šaltiškių pramoninės eksploatavimo vietos Šiaurės Lietuvoje naudoti tyrinėjant Pu(V) sorbcijos kinetiką ir oksidacijos būklę natūraliose molio sistemose. Šiame tyrime naudojamas nuosekliosios ekstrakcijos metodas (metodas modifikuotas pH matuojant prieš ir po sorbcijos eksperimento, bei atliekant oksidacijos būklės tyrimą (EPA, 1999)).

Sorbcija tiriama naudojant gruntinį vandenį (kieto:skysčio santykis - 1:1000) tokios sudėties: SO_4^{2-} – 40,3 mg/L, Cl^- – 22,4 mg/L, Na^+ – 10,4 mg/L, K^+ – 1,9 mg/L, Ca^{2+} – 139 mg/L, Mg^{2+} – 39,7 mg/L, HCO_3^- – 517 mg/L, pH – 7,16, Eh – (-71,7 mV). pH matuojamas po nuolatiniu argono srautu, siekiant išvengti CO_2 sorbcijos ir pH pokyčiui matuoti naudotas WTW pH-elektrodas SenTix 41, kalibruotą standartiniais buferiais DIN 19266 ir WTW inoLab Multi Level 1. Tirpalai sumaišyti su pasvertų kietųjų dalelių kiekiu polipropilėniniame butelyje, kai kieto:skysčio santykis 1:1000. Norint pasiekti pradinę koncentraciją 10^{-10} mol/l, pridėta plutonio izotopų Pu (IV) ir Pu (V) kaip ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu ir ^{241}Pu mišinio. Pu (IV) ir Pu (V) oksidacijos laipsnio izotopai pridėti į skirtingus mėginius ir lygiagrečiai atliekami sorbcijos eksperimentai nuoseklios ekstrakcijos metodu. Po pasirinkto sorbcijos laiko kietosios medžiagos atskirtos nuo skystos fazės centrifuguojant, esant 10 000 G jėgai.

Plutonio izotopų pasiskirstymas ir ryšio prigimtis su kietąją faze tirtas nuosekliosios ekstrakcijos metodu. Tyrimo sekos frakcijos ir naudoti reagentai: F1 – 0,1 mol/L $MgCl_2$ (jonų mainų); F2 – 1 mol/L CH_3COONH_4 , 25 % CH_3COOH (karbonatinis prijungimas), F3 – 0,04 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$, 25 % CH_3COOH (oksidai), F4 – 30 % H_2O_2 , pH = 2 (HNO_3) – 4 mol/L HNO_3 (tirpus rūgštyje) ir F5 – 1:3 $HNO_3:HCl$ (likutis). Molio mineralinių plėvelių sudėtis ir jų pokytis po nuosekliosios ekstrakcijos procedūrų tiriamos Mössbauer spektroskopija ir rentgeno difrakcija.

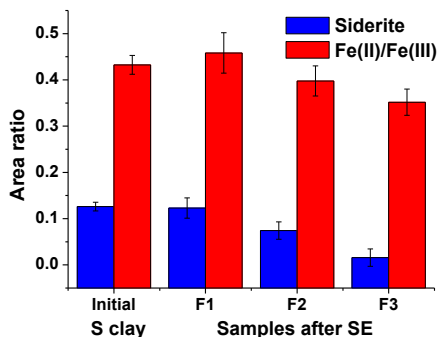


27 pav. Mössbauer molio mineralų spektrai, naudoti sorbcijos eksperimentuose

Mössbauer spektrai užregistruoti naudojant Mössbauer spektrometrą, generuojant perdavimo geometriją pastovaus pagreičio režimu. Naudotas ^{57}Co šaltinis Rh matricoje. Mössbauer duomenys (27 pav.) parodė skirtingą molių sudėtį, kurioje geležies atomų pasiskirstymas atspindimas taip: A spektre S molis - Fe^{2+} – 18 %, Fe^{3+} – 43 %, $FeCO_3$ – 13 %, $\alpha-Fe_2O_3$ – 26 %; B spektre molis Nr. 6 - Fe^{2+} – 19 %, Fe^{3+} – 47 %, $\alpha-Fe_2O_3$ – 34 % ir C spektre molis Nr. 7 - Fe^{2+} – 37 %, Fe^{3+} – 63 %. Po kiekvienos NE pakopos atliekami matavimai

parodė, kad siderito mineralas išplaunamas iš molio matricos (29 pav.).

Sideritas (FeCO_3) išplautas iš molio dalelių paviršiaus su karbonatų frakcija (frakcija F2), o kita dalis – su oksidais (frakcija F3). Tai gali būti siejama su mineralinių plėvelių sluoksniuotąja struktūra. Atrodytų, kad siderito paviršius iš dalies padengtas geležies oksidu ir apsaugo jį nuo išplovimo karbonatų ekstrakcijos metu.

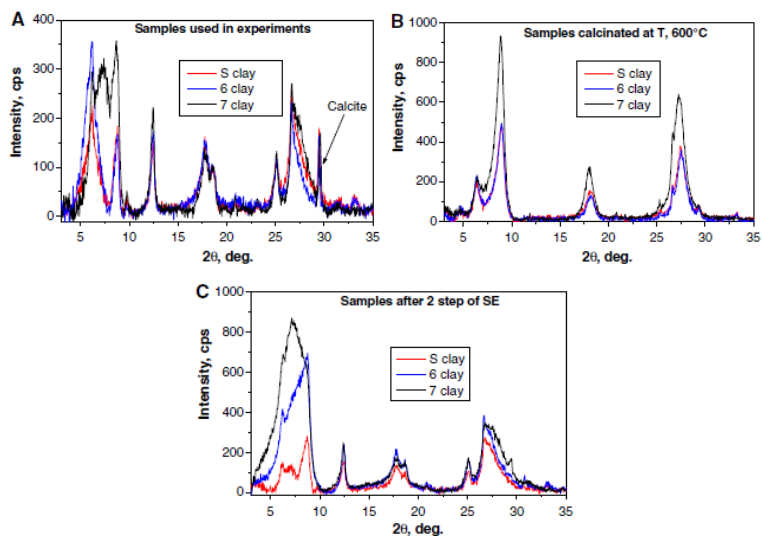


28 pav. Siderito ir Fe (II) / Fe (III) variacijos S molyje po nuosekliosios ekstrakcijos

Rentgeno spindulių difrakcijos (RSD) tyrimai atlikti naudojant D8 (Bruker AXS) rentgeno difraktometrą. Analizėms skirtos $<1 \mu\text{m}$ molio dalelės atskirtos nusodinimo metodais. Trys kiekvieno mėginio spektrai užrašyti naudojant: 1) ant stiklo nusodintų ir išdžiovintų molio mineralus; 2) nusodinimas ir džiovinimas esant 600°C oro atmosferoje; 3) apdorota etilenglikolio 12 val. Fazės identifikavimui taikomi cheminiai tyrimai ir interaktyvus "Diffrac. Suite EVA" versijos 1.4 programinės įrangos paketas (2010 m.), kuriame naudojama su programa susijusi miltelių difrakcijos failų duomenų bazė. RSD duomenys parodė, kad yra šių mineralų: Ilytas ($\text{K}_{0.65}\text{Al}_{2.0}[\text{Al}_{0.65}\text{Si}_{3.35}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), montmorilonitas ($(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Kaolinitas ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), klinochloras ($(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$). Nepastebėtas nuoseklus ekstrahavimo poveikis mineralams.

Pilnas kalcito mineralo pašalinimas po antrosios NE pakopos nustatytas „S molio“ ir molio Nr. 6 mėginiuose, o mažas kiekis išplautas iš molio Nr. 7 bandinio (28 pav.). Ištirtų mėginių sudėtyje bendras kalcito kiekis (molis Nr. 7 – 34,0 % > molis S – 19,8 % > molis Nr. 6 – 19,0 %) ir TOC (molis Nr. 7 – 0,062 % > molis Nr. 6 – 0,035 % > molis S – 0,034 %).

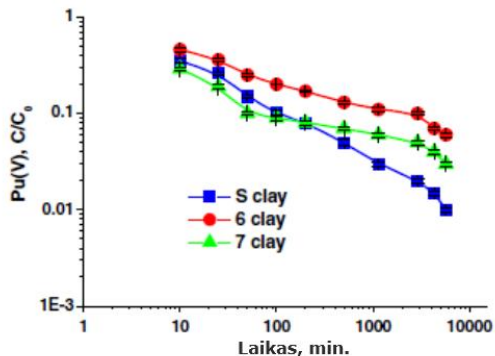
Nuosekliosios ekstrakcijos frakcijos tirpalai išgarinti ir apdoroti HCl, HClO₄, HNO₃, H₂O₂. Pu izotopai po radiocheminio atskyrimo naudojant UTEVA ir TRU (Eichrom Industries) kolonėles matuojami naudojant alfa spektrometriją. Atskyrimo procedūroje, kaip vidinis standartas, naudotas ²⁴²Pu.



29 pav. Sorbcijos eksperimentuose panaudotų (A), degintų (B) ir po antro nuosekliosios ekstrakcijos etapo (C) panaudotų molių mineralų RSD spektrai

Ekspimento metu nustatyta, kad geresnė Pu (V) sorbcija į „S molį“ (30 pav.), lyginant su Nr. 6 ir Nr. 7 moliais. Modeliavimo metu naudoti eksperimentiniai duomenys, gauti iš kinetikos sorbcijos eksperimentų. Duomenys įvertinti montuojant šešis skirtingus

kinetinių tipų modelius, išvestus šiems šešioms valdymo procesams: masės perdavimui (*DM*), plėvelės difuzijai (*FD*), difuzijai inertiniame sluoksnyje (*ID*), difuzijai reaguojančiame sluoksnyje (*RLD*), cheminės reakcijos (*CR*) ir gelio difuzijos (*GD*).



30 pav. Pu (V) sorbcijos priklausomybė nuo sąlyčio laiko, naudojant tyrinėjamus molius

Diferencinės modelių lygtys, apibūdinančios šiuos valdymo procesus, apibendrintos 2 lentelėje. Eksperimentų duomenų, kurie atlikti naudojant netiesinės regresijos procedūrą, derinio cikle, iš kurio įmanoma nustatyti K_{DM} , K_{FD} , K_{ID} , K_{RLD} , K_{CR} ir K_{GD} vertės. Apskaičiuotas $WSOS/DF$ (svertinis kvadratų, padalintų iš laisvės laipsnių), skaičiavimo kriterijus, atspindintis susitarimą tarp apskaičiuotų ir eksperimentinių verčių. Paprastai susitarimas priimtinas, jei $0,1 \leq WSOS/DF \leq 20$.

2 lentelė. Sorbcijos kinetikos modelių lygtys.

Kontrolės procesas	Modelis	Diferencialinės lygtys
Masinis perdavimas	<i>DM</i>	$dq/dt = K_{DM} \cdot (q^* - q)$
Plėvelės difuzija	<i>FD</i>	$dq/dt = K_{FD} \cdot (C - C^*)$ $K_{FD} = 3 \cdot D/(\delta \cdot R \cdot h_s)$
Difuzija inertiniame sluoksnyje	<i>ID</i>	$dq/dt = K_{ID} \cdot (C - C^*)/[1 - (q/q^*)]^{-1/3} - 1$ $K_{ID} = 3 \cdot D/(R^2 \cdot h_s)$
Difuzija sąlyčio ribos sluoksnyje	<i>RLD</i>	$dq/dt = K_{RLD} \cdot (q^* - q)/[1 - (q/q^*)]^{-1/3} - 1$ $K_{RLD} = 3 \cdot D/(R^2 \cdot h_s)$
Cheminė reakcija (vykstanti reakcijos zonoje), 1-osios eilės grįžtama reakcija	<i>CR</i>	$dq/dt = K_{CR} \cdot r_{CR} \cdot [1 - (q/q^*)]^{2/3}$ $K_{CR} = 3/(R \cdot h_s)$ $r_{CR} = k_{CR} \cdot (C - C^*)$
Gelio difuzija	<i>GD</i>	$dq/dt = K_{GD} \cdot [(q^* - q_0)^2 - (q - q_0)^2]/(q - q_0)$ $K_{GD} = D \cdot \pi^2/(2 \cdot R^2)$

Čia t – laikas, C – komponento koncentracija tirpale esant laikui t , C^* – komponento pusiausvyros koncentracija tirpale, atitinkanti komponento koncentraciją kietoje fazėje metu t , q – koncentracija komponentas dirvožemyje laiko t , q^* – pusiausvyros komponento koncentracija dirvožemyje, atitinkanti komponento koncentraciją skystoje fazėje metu t , q_0 – komponento pradinė koncentracija dirvožemis, D – komponento difuzijos koeficientas, K_{DM} – masės perdavimo koeficientas, K_{FD} , K_{ID} , K_{RLD} , K_{CR} , K_{GD} – bendri kinetiniai koeficientai, k_{CR} kinetikos cheminės reakcijos koeficientas, r_{CR} – cheminės reakcijos greitis, R – vidutinis dirvožemio dalelių spindulys, h_s – specifinė dirvožemio masė, δ – skysčio plėvelės storis ant dirvos dalelių paviršiaus.

Visų eksperimentų metu nustatytos $WSOS/DF$ vertės, apskaičiuotos atliekant modeliavimo procedūras, pateikiamos 4 lentelėje. Duomenys rodo, kad difuzija inertiniame sluoksnyje pagrindinis veiksnys aprašantis vyksmus sorbcijos eksperimentuose su moliu „S“, nes geriausiai tinka, t. y. mažiausios vertės $WSOS/DF$

gautos naudojant *ID* kinetikos modelį. Molių Nr. 6 ir Nr. 7 atveju nustatyta, kad jų kinetikai turi įtakos difuzija inertiniame sluoksnyje ir difuzija sąlyčio ribos sluoksnyje.

3 lentelė. Eksperimentų duomenų vertinimas šešiais kinetiniais modeliais – *WSOS/DF* vertės.

Kietoji fazė (tirpalo pH)	Kinetinis modelis					
	<i>DM</i>	<i>FD</i>	<i>ID</i>	<i>RLD</i>	<i>CR</i>	<i>GD</i>
S Molis (pH 7,5 – 8)	52,70	54,30	5,22	10,30	53,40	12,30
Molis Nr. 6 (pH 7,5 – 8)	23,70	28,10	4,62	4,68	22,20	9,76
Molis Nr. 7 (pH 7,5 – 8)	59,70	72,60	9,36	8,20	68,10	9,88

Tipiški sorbcijos kinetikos parametrai, gauti iš modelių kreivių, pateikti 3 lentelėje. Kinetikos koeficientai didėjo tokia tvarka: molis Nr. 6 (*RLD*) > molis Nr. 7 (*RLD*) > molis S (*ID*) > molis Nr. 6 (*ID*) > molis Nr. 7 (*ID*). Didžiausias plutonio K_d ($1,10 \cdot 10^5$ ml/g) vertės molio S tikėtinos dėl esančio stipraus reduktoriaus – siderito mėginyje. Pu K_d vertė molio Nr. 6 ir Nr. 7 mėginiuose buvo $3,9 \cdot 10^4$ ml/g. Pu K_d vertės, gautos eksperimentuose su Pu (IV) ir molio mineralais, buvo intervale nuo $8,39 \cdot 10^3$ ml/g iki $2,35 \cdot 10^4$ ml/g. Kinetikos koeficientai eksperimentuose su Pu (IV) svyravo nuo $3,30 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹ iki 2,31 min⁻¹, o Pu (V) svyravo nuo $1,78 \cdot 10^{-1}$ min⁻¹ iki 1,06 min⁻¹.

Visose trijose sistemose gauti oksidacijos būsenos paskirstymo duomenys pateikti 31 pav. Stebėtas greitas Pu (V) sumažėjimas sistemose. Visose trijose molio rūšyse (31 pav., A, C, E) rasta nedidelis Pu (V) kiekis skystoje fazėje, o kietoje fazėje jis aptiktas tik eksperimentuose su moliu S ir moliu Nr. 6 (31 pav. B, D pav.). Pu (VI) nerasta nei viename pavyzdyje. Molio S ir Nr. 6 kietoje fazėje tyrimo

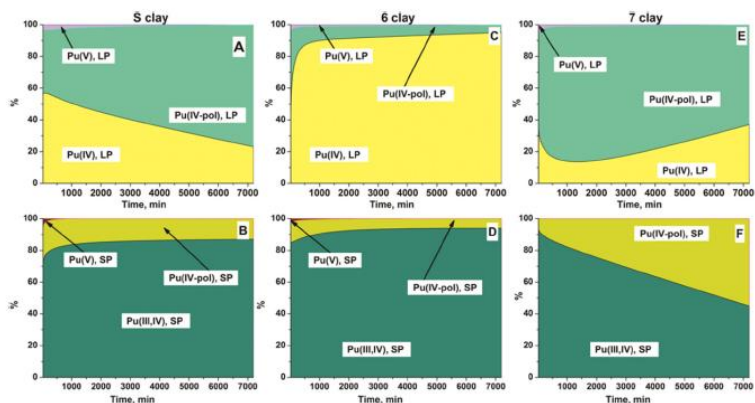
metu pastebėtas gana panašus Pu oksidacijos būklės pasiskirstymas, o Nr. 7 molyje rastas šiek tiek didesnis Pu (IV-pol) kiekis. Pu (III, IV) kiekis sumažėjo seka Nr. 6 > S > Nr. 7 kietoje fazėje. Skysčio fazėje Pu (III) neaptikta, o Pu (IV) kiekis sumažėjo panašia seka. Greitoji kinetika ir didžiausios Kd vertės, apskaičiuotos Pu (V) sorbcijai į S molį, gali būti paaiškintos dėl greitos siderito redukcijos ir galimai indikuoti Pu (V) redukcijos iki Pu (IV) vyksmus, valdančius Pu sorbciją ant molio mineralų. Eksperimento su moliu Nr. 6 didesnis Pu (IV) kiekis, rastas kietose ir skystose fazėse, greičiausiai paaiškina Pu (IV) ir Pu (IV-pol) dideliu gimingumu geležies oksido paviršiams ir/arba Pu (IV) komplekso susidarymo dėl eksperimento metu pasikeitusios skystos fazės sudėties. Greita Pu (V) redukcija, pastebėta tirtuose molio mėginiuose, gali būti siejama su esančiomis geležies turinčiomis mineralinėmis medžiagomis. Nors geležies mineralų kiekis molyje Nr. 7 mažesnis už Mössbauer spektroskopijoje nustatytą aptikimo ribą, mėginiai randami gana dideliu struktūriniu Fe^{2+} kiekiu. Be to, gruntiniame vandenyje esančios humuso medžiagos gali turėti įtakos Pu (V) sumažėjimui skystoje fazėje.

4 lentelė. Pu sorbcijos kinetikos modeliavimo rezultatai:

Tirtas mėginys	Pradinė Pu koncentracija, [mol/l]	Lemiantis modelis	Kinetiniai koeficientai i^* [min^{-1}]	Sorbcijos pusiausvyros laikas [min]	K_d [ml/g]	$WSOS/DF$
S molis	$1,00 \cdot 10^{-10}$	ID	$1,78 \cdot 10^{-1} \pm 3,72 \cdot 10^{-4}$	< 5	$1,10 \cdot 10^5 \pm 5,6 \cdot 10^3$	5,22
Molis Nr. 6	$1,00 \cdot 10^{-10}$	ID	$6,90 \cdot 10^{-1} \pm 6,29 \cdot 10^{-2}$	< 1	$3,59 \cdot 10^4 \pm 1,8 \cdot 10^3$	4,62
Molis Nr. 6	$1,00 \cdot 10^{-10}$	RLD	$3,92 \cdot 10^{-5} \pm 6,38 \cdot 10^{-7}$	< 1	$3,59 \cdot 10^4 \pm 1,8 \cdot 10^3$	4,68
Molis Nr. 7	$1,00 \cdot 10^{-10}$	ID	$1,06 \pm 4,42 \cdot 10^{-3}$	< 1	$3,35 \cdot 10^4 \pm 1,7 \cdot 10^3$	9,36
Molis Nr. 7	$1,00 \cdot 10^{-10}$	RLD	$4,49 \cdot 10^{-5} \pm 3,39 \cdot 10^{-7}$	< 1	$3,35 \cdot 10^4 \pm 1,7 \cdot 10^3$	8,20

* – neapibrėžtys, atitinkančios kinetinio koeficiento apibrėžimą, yra vienas standartinis nuokrypis ($k = 1$).

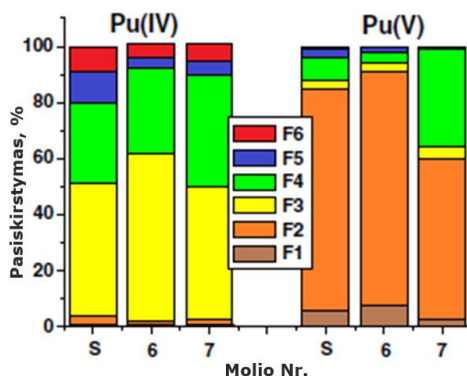
Skirtingu oksidacijos laipsnių, Pu (IV) ir Pu (V), pasiskirstymas tirtų molių - tyrimų rezultatai pateikti 31 pav. Eksperimentuose su Pu (V) didžiausia Pu dalis susijungusi su karbonatais molio S (79 ± 5) % ir molio Nr. 6 (83 ± 6) %. Tačiau (57 ± 4) % Pu susijungė su karbonatais ir (35 ± 3) % prisijungė prie organinės medžiagos, esančio Nr. 7 molio sudėtyje. Reikėtų pažymėti, kad Nr. 7 molio sudėtyje didesnis kalcito ir organinių medžiagų kiekis, lyginant su moliais S ir Nr. 6. Pastebėtas pasiskirstymas rodo skirtingus redukcijos mechanizmus fazių sąlyčio riboje (skystis/kieta) tarp tiriamų molių ir tirpalo, dėl molio dangų mineraloginės sudėties pokyčių ir atspindi sudėtingas kompleksines paviršiaus oksidacijos-redukcijos reakcijas sistemose.



31 pav. Pu (V) oksidacijos būklės kaita kinetikos sorbcijos eksperimentuose su moliais (skystos fazės (LP) ir kietos fazės (SP)). Kietą fazę – molis, skystą fazę – gruntinis vanduo (santykiu 1:1000), $[Pu(V)] = 1 \cdot 10^{-10}$ mol/l

Kineticos ir Pu (V) redukcijos mechanizmų pokyčiai tirtose sistemose su molio mėginiais, kurių sudėtyje yra mineralų, sideritas, klinochloras, montmorilonitas ir hematitas gali būti atsakingi už skirtingus Pu ryšius su molio paviršiumi. Pu oksidacijos būklės kaitos analizė parodė Pu (III) buvimą jonų mainų (F1) ir karbonatinio prijungimo (F2) nuosekliosios ekstrakcijos frakcijose dugno

nuosėdose. Kadangi Pu (III) taip pat aptiktos eksperimentuose su molio mineralais, galima manyti, kad panašus sorbcijos mechanizmas. Gauti duomenys atskleidė skirtingą Pu ryšį su moliais sorbcijos eksperimentuose su Pu (IV). Pu izotopai daugiausia susijungia su oksidais (47 ± 3) % – (60 ± 5) % ir organinėmis medžiagomis (30 ± 2) % – (40 ± 3) % (32 pav.).



32 pav. Pu (IV) ir Pu (V) oksidacijos laipsnių pasiskirstymas sorbentuose, sorbuotu ant tirtų molių po 7 dienų sąlyčio. F1 – pakaitinis, F2 – karbonatinis ryšys, F3 – oksidai, F4 – organinės medžiagos, F5 – rūgštyje tirpios ir F6 – likutinės.

Šiuos pokyčius paaikšina Pu (IV) ir Pu (V) cheminės formos skystoje fazėje, taip pat su redokso ir sorbcijos reakcijomis su skirtingais kietosios fazės sandais. Pu sudėtingas elgesys gali būti iš dalies paaikšintas modeliniais eksperimentais su grynais sandais laboratorinėse sąlygose pagrindu, nes aplinkoje egzistuoja sudėtingi mišiniai. Tačiau panašūs duomenys, gauti iš trijų molio bandinių ir dugno nuosėdų iš Baltijos jūros bandymų, parodė, kad aplinkoje natūraliai esantis karbonato oksido-molio kompleksas veikia panašiai. Be to, atrodo, kad į aplinką patekusio Pu (V) judėjimas turėtų būti didesnis ne tik vandens sistemose, bet ir nuosėdose. Dėl šios priežasties Pu oksidacijos būsenos kaita radioaktyviųjų atliekų išmetimuose turėtų būti kontroliuojama.

IŠVADOS

1. GO oksidacijos lygis lemia modifikatoriaus kiekio prijungimą, nanokompozito sorbcijos efektyvumas didėja 25 % ir jis tinkamesnis naudoti radionuklidų sorbcijai iš skystos terpės platesniame rūgštingumo ruože. Gauti rezultatai, taikant magnetinio grafeno oksido 2 (MGO2) nanokompozitą Am ir Pu šalinimui iš skystos terpės esant pH nuo 5 iki 9 sorbcijos efektyvumas viršijo 90 %.
2. Magnetinio Berlyno mėlio grafeno oksido (MPBGO) nanokompozitas atrankiai sorbuoja Cs (I), šalinant jo izotopus iš skystųjų terpių esant didelei konkuruojančių K^+ , Na^+ ir kitų jonų koncentracijai. Sorbcijos efektyvumas šalinant Cs (I) iš natūralaus jūros vandens, naudojant MPBGO nanokompozitą siekė 100 %, jo maksimalus sorbcijos kiekis sudarė 362 ± 14 mg/g.
3. Grafeno oksidą naudojant kaip sorbentą Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ir Ni^{2+} metalų šalinimui iš skystųjų terpių, būdinga greita kinetika. Pakanka 20 min. sąlyčio su užteršta terpe, kad būtų sorbuota $Ni^{2+} - 95$ %, $Cu^{2+} - 92$ %, $Co^{2+} - 96$ % ir $Pb^{2+} - 90$ %.
4. Nustatyta, kad Am ir Pu šalinimui esant skirtingam terpės rūgštingumui iš visų tirtų sorbentų tinkami naudoti chitozано grafeno oksido (CSGO) ir magnetinio grafeno oksido (MGO) nanokompozitai. Am ir Pu izotopų šalinimui iš skysčių pH intervale nuo 3 iki 6 CSGO sorbcijos efektyvumas viršija 93 % ir intervale nuo 5 iki 9 MGO sorbcijos efektyvumas viršija 94 % .
5. Pu (V) ryšys su molio mineralais silpnas, nepaisant jo greitos redukcijos iki Pu (IV) ir dar geresnių, lyginant su Pu (IV), sorbcijos kinetikos parametrų bei K_d verčių. Nuoseklios ekstrakcijos tyrimai parodė galimą didesnę pasklidimą aplinkoje, nes didelė Pu dalis susijusi su mobiliomis frakcijomis (pakaitinė ir karbonatais).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Avramenko V., Bratskaya S., Zneleznov V., Sheveleva I., Voitenko O., Sergienko V., 2011. Colloid stable sorbents for cesium removal: preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides. *J. Hazard Mater.* 186, 1343 – 1350.

Ca D.V., Cox J.A., 2014. Solid phase extraction of cesium from aqueous solution using sol-gel encapsulates cobalt hexacyanoferrate. *Microchim Acta.* 147, 31 – 37.

Delchet C., Tokarev A., Dumail X., Toquer G., Barré Y., Guari Y., Guerin Ch., Larionova J., Grandjean A., 2012. Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. *RSC Adv.* 2, 5707 – 5716.

Hareema S., Mobeen H., Hina Y. Abbasi, 2018. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics* 204, 1 – 7.

Heng Z., Tifeng J., Lexin Z., Jingxin Z., Qingrui Z., Qiuming P., Xuehai Y., 2015. Preparation and adsorption capacity evaluation of graphene oxide-chitosan composite hydrogels. *Sci China Mater* 58, 811 – 818.

Hongjun Y., Lei S., Jiali Z., Haiyan L., Yan Z., Hongwen Y., 2014. In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water. *J. Mater. Chem. A*, 2, 326 – 332.

Hummers W.S., Offeman R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 80, 1339 – 1341.

Yang H., Li H., Zhai J., Sun L., Zhao Y., Yu H., 2014. Magnetic prussian blue/graphene oxide nanocomposites caged in calcium alginate microbeads for elimination of cesium ions from water and soil. *Chem. Eng. J.* 246, 10 – 19.

Jia W., Lu S., 2014. Few-layered graphene oxides as superior adsorbents for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions. *Korean J Chem Eng* 31(7), 1265 – 1270.

Jianchang L., Xiangqiong Z., Tianhui R., Emile H., 2014. The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems, *Lubricants* 2, 137 – 161.

Loos-Neskovic C., Ayrault S., Badillo V., Jimenes B., Garnier E., Fedoroff M., Jones D.J., Merinov B., 2004. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. *J. Solid State Chem.* 177, 1817 – 1828.

Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu, W., Tour J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 4, 4806 – 4814.

Park J.H., Chang B.U., Kim Y.J., Seo J.S., Choi S.W., Yun J.Y., 2008. Determination of low (¹³⁷Cs) concentration in seawater using ammonium 12-molybdophosphate adsorption and chemical separation method. *J Environ Radioact.* 99(12), 1815.

Pike M., Buesseler K.O., Breier C.F., Dulaiova H., Stastna K., Sebesta F., 2013. Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, 369 – 374.

Prakash A., Chandra S., Bahadur D., 2012. Structural, magnetic, and textural properties of iron oxide-reduced graphene oxide hybrids and their use for the electrochemical detection of chromium. *Carbon* 50, 4209 – 4219.

Santosh K., Joonseok K., 2014. Physicochemical and optical properties of chitosan based graphene oxide bionanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules* 70, 559 – 564.

Sheng G., Yang S., Sheng J., Zhao D., Wang X., 2011. Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titanate nanotubes. *Chem Eng J* 168, 178 – 182.

Si Y., Samulski E.T., 2008. Synthesis of water soluble grapheme. *Nano Lett* 8, 1679 – 1682.

Sitko R., Turek E., Zawisza B., Malicka E., Talik E., Heimann J., Gagor A., Feist B., Wrzalik R., 2013. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton Trans.* 42, 5682 – 5689.

Ubara H., Yki E., Tsukiyama K., Kamizawa M., Senoh K., Ohta K., Shimamoto F., Ohta N., 2014. Treatment of water contaminated with radiocesium using novel complexes between Prussian-Blue and bivalent transition metal hydroxides. *Trans. Atomic Energy Soc. Japan.*13 (4), 127 – 135.

Wenbao J. W., Lu S., 2014. Few-layered graphene oxides as superior adsorbents for the removal of Pb(II) ions from aqueous solutions. *Korean J Chem Eng*, 31(7), 1265 – 1270.

Wu W., Yang Y., Zhou H, Ye T., Huang Z., Liu R., Kuang Y., 2013. Highly Efficient Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Using Graphene Oxide. *Water Air Soil Pol* 224, 1372 – 1378.

Xiao-Wang L., Zi-Jian Y., Yue-Feng W., Xian-Wen W., 2010. Graphene oxide sheet–prussian blue nanocomposites: Green synthesis and their extraordinary electrochemical properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81, 508 – 512.

Xing H. T., Chen J. H., Sun X., Huang Y. H., Su Z.B., Hu S.R., Weng W., Li S.X., Guo H.X., Wu W.B., He Y.S., Li F.M., Huang Y., 2015. NH₂-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Chem Eng J* 263, 280 – 289.

Zhao G., Li J., Ren X., Chen C., Wang X., 2011. Few-Layered Graphene Oxide Nanosheets As Superior Sorbents for Heavy Metal Ion Pollution Management Environ. Sci Technol 45, 10454 – 10462.

SANTRAUKA ANGLŲ KALBA (SUMMARY)

The environment constantly suffers from human anthropogenic activity. Releases of radionuclides into the environment harmfully affect humanity and nature. Therefore, their removal from contaminated liquid media is one of the most important goals of the environmental protection. Recently, various nanosorbents have been widely used for this purpose due to their efficiency, eco-friendly and specific properties. At the same time, analytical methods are being improved and new promising materials for safe waste disposal are being proposed. The long-term storage of radioactive waste requires the minimal environmental impact, forecasting and monitoring the possible release of radionuclides into the environment and understanding their migration processes.

The main task of this work was to synthesize the graphene oxide and graphene oxide-based nanocomposites and to investigate the potential of synthesized sorbents for the sorption of radionuclides (^{134}Cs (I), ^{60}Co (II), ^{241}Am (III), ^{239}Pu (IV) and ^{239}Pu (V) as well as Cu (II), Co (II), Ni (II) and Pb (II) as stable radionuclide analogues) from solutions in order to apply them to the cleaning of contaminated fluids. Also, to investigate mechanisms of Pu isotope sorption on Šaltyškių clay minerals and to determine changes in the Pu oxidation state.

The modified Hummers' method was chosen for the synthesis of the graphene oxide (GO). The graphite powder and KMnO_4 were added to the mixture of H_2SO_4 and H_3PO_4 acids. The prepared GO was used in sorption experiments as well as for the further modifications with Prussian blue, magnetite and chitosan. The magnetic graphene oxide (MGO) nanocomposite was prepared by the co-precipitation reaction of Fe (II) and Fe (III) ions on the synthesized GO sheets. The magnetic Prussian blue magnetic graphene oxide (MPBGO) sorbent was synthesized using the prepared MGO composite. The MGO was dispersed in water and aqueous solution of FeCl_3 under stirring was added. Then, aqueous solution of $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was slowly introduced

into the mixture. The Prussian blue graphene oxide (PBGO) nanocomposite was prepared by adding ferrous chloride (FeCl_3) into a well stirred solution of GO, then the potassium iron cyanide solution ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) was slowly introduced and after an hour it was acidified with acid. The chitosan graphene oxide (CSGO) nanocomposite was synthesized by mixing the aqueous dispersion of GO with chitosan solution prepared in acetic acid. All synthesized nanosorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscope (SEM), Raman, Transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the surface of GO, MGO, PBGO, MPBGO and CSGO had many functional groups, such as hydroxyl, epoxy, carboxyl, ciano and amino. The batch technique was used to study the sorption of target ions. The effect of initial pH, contact time, concentration, coexisting ions were studied during the sorption experiments and three sets were performed for each attempt.

Sorption results showed that for the removal of Am and Pu from liquids most suitable were CSGO and MGO nanocomposites with sorption efficiency more than 93 % ($3 \leq \text{pH} \leq 6$) and 94 % ($5 \leq \text{pH} \leq 9$) respectively. The synthesized MPBGO nanocomposite selectively sorbs Cs (I) isotopes even at high concentration of K^+ , Na^+ and other competing ions with 100 % efficiency and the maximum sorption capacity of $362 \pm 14 \text{ mg g}^{-1}$. Experiments on the dependence of contact time showed that for Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} metals removal from a liquid media it is enough 20 minutes contact for GO sorption of 95 % - Ni^{2+} , 92 % - Cu^{2+} , 96 % - Co^{2+} and 90 % - Pb^{2+} . Also, the results of this study have indicated a rather weak Pu (V) bonding to clay in spite of its fast reduction to Pu (IV). Sequential extraction studies have shown its possible higher spreading in the environment since a large portion of Pu was associated with mobile fractions (exchangeable and carbonates). The obtained results can be used to predict sorption behaviour of Pu isotopes in the radioactive waste repository environment.

TRUMPOS ŽINIOS APIE DOKTORANTĄ

Vardas Pavardė: Sergej Šemčuk
Gimimo data: 1988 m. birželio 30 d.
Adresas: A.Kojelavičiaus 155-3, Vilnius, Lietuva
Telefonas: +370 (616) 90405
El. paštas: sergej.semчук@gmail.com

Išsilavinimas:

2007 m. Vilniaus „Žaros“ vidurinė mokykla;
2011 m. Vilniaus Universitetas, Chemijos bakalauro laipsnis;
2013 m. Vilniaus Universitetas, Chemijos magistro laipsnis;
2013 – 2017 Doktorantūros studijos, VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, Fizikos institutas

Darbo patirtis:

Nuo 2011 m. sausio mėn. iki dabar: VMTI Fizinių ir technologijų mokslų centras, Aplinkotyros skyrius, Radiochemijos laboratorija, inžinierius.

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 32 egz.