



Τεχνολογικό
Πανεπιστήμιο
Κύπρου

Σχολή Γεωτεχνικών
Επιστημών και Διαχείρισης
Περιβάλλοντος

Πτυχιακή εργασία

Μελέτη και Χαρακτηρισμός Υλικών με βάση τον
Καολινίτη και τον Βιοάνθρακα

Μαίρη Πάτσαλου

Λεμεσός, Μάιος 2025

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Πτυχιακή εργασία
Μελέτη και Χαρακτηρισμός υλικών με βάση
τον Καολινίτη και τον Βιοάνθρακα
της
Μαίρης Πάτσαλου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Δρ. Μελίτα Μενελάου

Λεμεσός, Μάιος 2025

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Μαίρη Πάτσαλου, 2025

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Χημικής Μηχανικής του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την καθηγήτρια και επιβλέπουσα της πτυχιακής μου άσκησης Δρ. Μελίτα Μενελάου, για την επιστημονική της καθοδήγηση, τις συμβουλές, την επιμονή της, το ενδιαφέρον της, την συμπαράσταση και υποστήριξη της, καθώς και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για εμένα. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδακτορική φοιτήτρια Ειρήνη Κωνσταντίνου μέλος της ερευνητικής ομάδας του Αν. Καθ. Μ. Κουτίνα για την σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε, για τον σωστό εγκλιματισμό μου μέσα στον χώρο του εργαστηρίου αλλά και για την βοήθεια εξοικείωσης μου με συσκευές και μεθόδους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία επικεντρώνεται στη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και γενικότερα την μελέτη υλικών που αποτελούνται από καολινίτη ή/και βιοάνθρακα. Η ανάπτυξη και η χρήση των υλικών στη μέσο- και ναοκλίμακα, αποτελεί αναπόφευκτο φαινόμενο στην καθημερινή μας ζωή αφού με την κατάλληλη αξιοποίηση τους γίνονται αρωγοί σε πλήθος χρήσιμων εφαρμογών που βελτιώνουν την ποιότητα ζωής του ανθρώπου, της υγείας και του περιβάλλοντος. Ο καολινίτης είναι ένα παράδειγμα υλικού στο οποίο μετά και τον μετασχηματισμό του από την κλίματα όγκου στην ναοκλίμακα οι ιδιότητες τους όπως θερμικές ιδιότητες ενισχύονται και βελτιώνονται. Ο μετασχηματισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί με χημικές, φυσικές ή και μηχανικές μεθόδους συμπεριλαμβανομένου της υδροθερμικής μεθόδου και της λειοτρίβησης με σφαιρόμυλο. Ένα δεύτερο παράδειγμα είναι ο βιοάνθρακας, ένα υλικό το οποίο παράγεται από την πυρόλυση βιομάζας κάτω από αναερόβιες συνθήκες, καθιστώντας τον μια βιώσιμη πρώτη ύλη. Η βιομάζα ορίζεται ως ‘οποιοδήποτε οργανικό υλικό που προέρχεται από φυτά, ζώα ή απόβλητα οργανικής προέλευσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας’. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε βιομάζα από τα κελύφη φιστικιών Αιγίνης.

Ο βασικός στόχος της παρούσας εργασίας ήταν ο σχηματισμός υλικών στηριζόμενα στο καολινίτη ή/και βιοάνθρακα στην μέσο- και ναοκλίμακα αξιοποιώντας συνδυαστικά τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζουν το κάθε ένα από αυτά. Σύνθετα υλικά επομένως θα μπορούσαν κάτω από καλά στοχευμένες συνθετικές συνθήκες να παρουσιάσουν ιδιότητες όπως αυξημένη σταθερότητα, μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεγάλο πορώδες και ικανότητα για περαιτέρω λειτουργική τροποποίηση. Η διερεύνηση και η μελέτη των σχηματιζόμενων υλικών έγινε μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και περίθλασης ακτινών X (XRD). Η τεχνική FT-IR χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων του βιοάνθρακα και του καολινίτη, και η τεχνική XRD επέτρεψε την ανάλυση της κρυσταλλικότητας και την αναγνώριση των σχηματιζόμενων φάσεων όπου ήταν δυνατόν.

Λέξεις κλειδιά: καολινίτης, βιοάνθρακας, φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), περίθλαση ακτινών X (XRD).

ABSTRACT

This undergraduate thesis focuses on the synthesis, characterization, and overall study of materials composed of kaolinite and/or biochar. The development and use of materials at the meso- and nanoscale has become an inevitable aspect of everyday life, as their proper utilization contributes to a wide range of useful applications that improve human quality of life, health, and the environment. Kaolinite is an example of a material whose properties - such as thermal properties - are enhanced and improved after transformation from bulk to nanoscale. This transformation can be achieved through chemical, physical, or mechanical methods, including hydrothermal treatment and ball milling. A second example is biochar, a material produced by the pyrolysis of biomass under anaerobic conditions, making it a sustainable raw material. Biomass is defined as “any organic material derived from plants, animals, or organic waste that can be used as an energy source.” In this work, biomass from *Aegina pistachio* shells was used.

The main objective therefore of the present work was the development of materials based on kaolinite and/or biochar at the meso- and nanoscale, aiming to combine the interesting properties of each material. Composite materials, therefore, could, under well-targeted synthetic conditions, exhibit properties such as increased stability, large specific surface area, high porosity, and potential for further functional modification. The investigation and study of the formed materials were conducted through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-ray Diffraction (XRD). The FT-IR technique was used to identify the functional groups of biochar and kaolinite, while XRD enabled the analysis of crystallinity and, where possible, the identification of the formed phases.

Keywords: kaolinite, biochar, infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xii
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	xiv
1 Εισαγωγή	1
1.1 Καολινίτης	1
1.1.1 Εισαγωγή	1
1.1.2 Χρήσεις	1
1.1.3 Δομή και σύσταση	2
1.1.4 Πολύμορφα υλικά	2
1.2 Αστριοειδή (Felspathoids)	3
1.2.1 Καλσιλίτης (Kalsilite).....	3
1.2.2 Κανκρινίτης (Cancrinite)	3
1.3 Αλουνίτης (Alunite).....	4
1.4 Βιοάνθρακας (biochar)	4
1.4.1 Εισαγωγή	4
1.4.2 Χρήσεις	5
1.4.3 Παραγωγή βιοάνθρακα από κελύφη φιστικιών Αιγίνης.....	5
1.4.4 Δομή και σύσταση	6
1.4.5 Χαρακτηριστικά του βιοάνθρακα	6
1.5 Μέθοδοι σύνθεσης βιοάνθρακα και καολινίτη.....	7
1.5.1 Μέθοδοι σύνθεσης βιοάνθρακα	7

1.5.1.1	Πυρόλυση	8
1.5.1.2	Παραδοσιακοί μέθοδοι πυρόλυσης.....	8
1.5.1.3	Σύγχρονοι μέθοδοι πυρόλυσης	9
1.5.2	Μέθοδοι σύνθεσης καολινίτη στη νανοκλίμακα	10
1.5.2.1	Υδροθερμική μέθοδος.....	10
1.5.2.2	Σφαιρόμυλος (ball milling).....	11
1.6	Φασματοσκοπικές μέθοδοι προσδιορισμού και ταυτοποίησης υλικών.....	13
1.6.1	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου.....	13
1.6.1.1	Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.....	14
1.6.1.2	Η φασματοσκοπία των δονήσεων.....	16
1.6.2	Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD).....	21
1.6.2.1	Μεθοδολογία.....	22
1.7	Σκοπός	24
2	Πειραματική διαδικασία και Μεθοδολογία	25
2.1	Αντιδραστήρια και μέθοδοι σύνθεσης.....	25
2.1.1	Μεθοδολογία Σύνθεσης.....	26
2.1.1.1	Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal synthesis).....	26
2.1.2	Σφαιρόμυλος	28
2.1.2.1	Πειραματική διαδικασία	28
2.1.3	Σύνθεση Βιοάνθρακα.....	29
2.1.3.1	Αργή Πυρόλυση.....	29
2.1.3.2	Πειραματική διαδικασία	29
2.1.4	Σύνθετο υλικό	30
2.1.4.1	Βιοάνθρακας και υλικά στηριγμένα στον καολινίτη: Τέσσερις τρόποι	
	30	
2.1.4.2	1 ^{ος} Τρόπος	31

2.1.4.3	2 ^{ος} Τρόπος	31
2.1.5	3 ^{ος} Τρόπος	32
2.1.6	4 ^{ος} Τρόπος	32
3	Συζήτηση Αποτελέσματα.....	33
3.1	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR).....	33
3.1.1	Βιοάνθρακας	33
3.1.2	Καολινίτης	34
3.1.2.1	Καολινίτης Εμπορίου.....	35
3.1.2.2	Πρώτο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου.....	36
3.1.2.3	Δεύτερο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου	37
3.2	Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD).....	41
3.2.1	Καολινίτης	42
3.2.2	Καολινίτης στην νάνο κλίμακα	43
3.2.2.1	Πρώτο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου.....	43
3.2.2.2	Δεύτερο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου	45
3.2.3	Σύνθεση του τελικού προϊόντος	48
3.2.3.1	1 ^{ος} τρόπος.....	48
3.2.3.2	2 ^{ος} τρόπος.....	49
3.2.3.3	3 ^{ος} τρόπος.....	50
3.2.3.4	4 ^{ος} τρόπος.....	50
4	Συμπεράσματα	51
4.1	Τελικά συμπεράσματα	51
4.2	Προτάσεις για μελλοντικά σχέδια	52
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Σύγκριση αργής και γρήγορης πυρόλυσης.....	9
Πίνακας 1.2: Συνοπτικός πίνακας με δονήσεις τάσης και κάμψης υδρογονανθράκων..	19
Πίνακας 1.3: Συνοπτικός πίνακας με χαρακτηριστικές απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων.....	21
Πίνακας 2.1: Τρόποι σύνθεσης των δύο υλικών και η διαδικασία που αντιστοιχεί για τον καθένα.....	30
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικές δονήσεις βιοάνθρακα από πυρόλυση.	34
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικές δονήσεις $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	36
Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.3	37
Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.4.....	38
Πίνακας 3.5: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.5.....	39
Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.6.....	40
Πίνακας 3.7: Αριθμός δειγμάτων, το υλικό που αντιστοιχούν και οι κύριες φάσεις που ανιχνεύτηκαν ή δεν ανιχνεύτηκαν για το κάθε δείγμα.	51

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1.1: Δομή του καολινίτη.....	
Εικόνα 1.2: Βιοάνθρακας που παράχθηκε από κελύφη φιστικιών Αιγίνης στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας.....	6
Εικόνα 1.3: Σφαιρόμυλος PULVERISETTE 6.....	13
Εικόνα 1.4: Περιοχή ορατού φωτός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.....	14
Εικόνα 1.5: Φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πτυχιακή εργασία.....	16
Εικόνα 2.1: Διαρρύθμιση πρώτου βήματος της υδροθερμικής μεθόδου.....	27
Εικόνα 2.2: Διαρρύθμιση δεύτερου βήματος της υδροθερμικής μεθόδου.....	27
Εικόνα 2.3: Τελικό προϊόν μετά την άλεση στο σφαιρόμυλο με τη χρήση σφαιρών από stainless steel.....	29
Εικόνα 2.4: Κελύφη φιστικιών Αιγίνης, μέσα στις κάψες έτοιμα για να ξεκινήσει η πυρόλυση.....	30
Εικόνα 2.5: Το υλικό πριν την πυρόλυση.....	32
Εικόνα 3.1: Φάσμα FT-IR του βιοάνθρακα από φιστίκια Αιγίνης.....	34
Εικόνα 3.2: Φάσμα FT-IR του καολινίτη εμπορίου.....	35
Εικόνα 3.3: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR με την χρήση δύο διαφορετικών βάσεων, (NaOH 4M – μπλε γραμμή και KOH 4 M – πορτοκαλί γραμμή) στο πρώτο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου.....	37
Εικόνα 3.4: Φάσμα FT-IR του υλικού μετά και την αντίδραση καολινίτης + KOH 4 M + HNO ₃ 0.7 M.....	38
Εικόνα 3.5: Φάσμα FT-IR υλικού μετά την αντίδραση καολινίτης + KOH 4 M + H ₂ SO ₄ 0.7 M.....	39
Εικόνα 3.6: Φάσμα FT-IR του υλικού μετά και την αντίδραση καολινίτης + NaOH 4 M + H ₂ SO ₄ 0.7 M.....	40
Εικόνα 3.7: Σύγκριση φασμάτων υπέρυθρου.....	41

Εικόνα 3.8: Γράφημα XRD εμπορικού καολινίτη.....	43
Εικόνα 3.9: Ανίχνευση φάσεων εμπορικού καολινίτη (δείγμα 6).....	43
Εικόνα 3.10: Γράφημα XRD του δείγματος 1.....	44
Εικόνα 3.11: Ανίχνευση φάσεων υδροξειδίου του καλίου με τον καολινίτη (Δείγμα 1)	44
Εικόνα 3.12: Γράφημα XRD του Δείγματος 5.....	45
Εικόνα 3.13: Ανίχνευση φάσεων υδροξειδίου του νατρίου με τον καολινίτη (Δείγμα 5)	45
Εικόνα 3.14: Γράφημα XRD του Δείγματος 2.....	
Εικόνα 3.15: Γράφημα XRD του Δείγματος 3.....	46
Εικόνα 3.16: Ανίχνευση φάσεων του καολινίτη με υδροξείδιο του καλίου 4 M και θειικό οξύ 0.7 M (Δείγμα 3).....	47
Εικόνα 3.17: Γράφημα XRD του Δείγματος 4.....	47
Εικόνα 3.18: Ανίχνευση φάσεων του καολινίτη με υδροξείδιο του νατρίου 4 M και θειικό οξύ 0.7 M (Δείγμα 4).....	48
Εικόνα 3.19: Γράφημα XRD του Δείγματος 7.....	49
Εικόνα 3.20: Γράφημα XRD του Δείγματος 8.....	49
Εικόνα 3.21: Γράφημα XRD του δείγματος 9.....	50
Εικόνα 3.22: Γράφημα XRD του Δείγματος 10.....	50

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΤΕΠΑΚ: Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου

MMT: Million Metric Tonnes

ΗΠΑ: Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής

Si: Πυρίτιο

O₂: Διατομικό οξυγόνο

Al: Αργίλιο

KOH: Υδροξείδιο του Καλίου

NaOH: Υδροξείδιο του Νατρίου

H₂SO₄: Θειϊκό οξύ

HNO₃: Νιτρικό οξύ

XRD: X-Ray Diffraction

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

PI: Pistachio Shells

1 Εισαγωγή

1.1 Καολινίτης

1.1.1 Εισαγωγή

Ο καολίνης (kaolin) είναι ορυκτό, δηλαδή μια πρώτη ύλη που λαμβάνεται από την γη, και το βασικό συστατικό από το οποίο αποτελείται είναι ο καολινίτης. Εκτός από τον καολινίτη, ο καολίνης αποτελείται και από άλλα ορυκτά όπως quartz (χαλαζίας), feldspar, mica, smectite, αλλά και άλλες ουσίες οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τον χώρο και το σημείο που γίνεται η εξόρυξη του ορυκτού. Για εκατοντάδες χρόνια χρησιμοποιούνταν στην Κίνα για την παραγωγή και την εξαγωγή κεραμικών και πορσελάνων κρατώντας κρυφό το υλικό από τον έξω κόσμο. Στις αρχές του 1700 ο Γάλλος Pere d'Entrecolles ανακάλυψε το υλικό και άρχισε να φέρνει δείγματα στην Ευρώπη. ¹ Σήμερα, τα αποθέματα καολινίτη που υπάρχουν ανά το παγκόσμιο, φτάνουν μέχρι και τους 22,2 δισεκατομμύρια τόνους, σε αντίθεση με τον καολινίτη ανώτερης ποιότητας ο οποίος είναι σπανιότερος. Ο καολινίτης εξορύσσεται σε πάνω από 60 χώρες και στατιστικά δεδομένα έχουν δείξει ότι το 2022 η πρώτη χώρα σε εξόρυξη και παραγωγή καολινίτη ήταν η Κίνα, με ποσοστό παραγωγής 8,5 MMT (Million Metric Tonnes), αμέσως μετά είναι οι ΗΠΑ με ποσοστό παραγωγής 4,6 MMT και στην συνέχεια ακολουθεί η Τουρκία, το Ιράν, η Ρωσία και η Βραζιλία ^{2,3}.

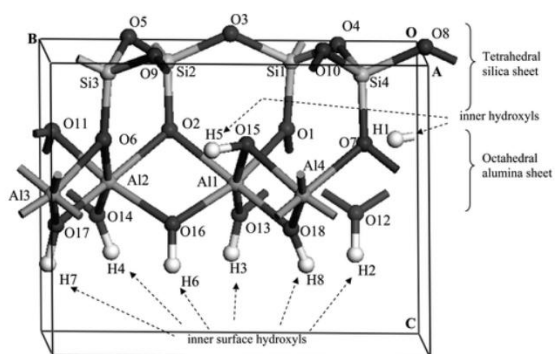
1.1.2 Χρήσεις

Στην εποχή μας, ο καολινίτης έχει ευρεία χρήση σε πλήθος βιομηχανιών, όπως στην παραγωγή κεραμικών, χρωμάτων, στην κοσμετολογία, στην γεωργία, μέχρι και για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Αυτό που καθιστά τον καολινίτη ιδανικό για αυτές της χρήσεις, είναι η ικανότητα του να απορροφά μεγάλες ποσότητες νερού, η μεγάλη επιφάνεια που έχει και η αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Στα παλαιότερα χρόνια, ο καολινίτης ήταν ένα εξαιρετικά σημαντικό υλικό για την ιατρική και τη φαρμακευτική. Καταναλωνόταν κάτω από το όνομα Bolus alba και είχε θεραπευτικό ρόλο για βακτηριακές λοιμώξεις, για εκζέματα και για πληγές από ατυχήματα. ¹

1.1.3 Δομή και σύσταση

Ο καολινίτης είναι ορυκτό λευκού χρώματος έως και γκριζόλευκου χρώματος. Ωστόσο, μπορεί να εμφανιστεί και σε άλλες αποχρώσεις όπως κιτρινωπό, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία προσμίξεων διαφόρων χημικών στοιχείων ή ενώσεων. Είναι μαλακό στερεό και αποτελείται από λεπτούς κόκκους. Επιπρόσθετα, είναι ένα στερεό το οποίο είναι σταθερό και ανθεκτικό λόγω της στρωματώδους δομής του καθώς και των δεσμών από τους οποίους αποτελείται. Ανήκει στην ομάδα των Caolin- Serpentine και ο χημικός του τύπος είναι $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ και αποτελείται από δύο αργιλοπυριτικά στρώματα ⁴. Το ένα στρώμα αποτελείται από πυρίτιο (Si) και οξυγόνο (O) όπου και σχηματίζεται ένα τετράεδρο της μορφής SiO_4 το οποίο έχει εξαγωνική δομή και το δεύτερο στρώμα αποτελείται από αργίλιο (Al) και οξυγόνο (O) και είναι της μορφής AlO_6 το οποίο έχει οκτάεδρη δομή. Αυτά τα 2 στρώματα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου κατά μήκος του άξονα c, δημιουργώντας ένα πλατύ κρύσταλλο. Δύο από τα οξυγόνα είναι ενωμένα με τα κορυφαία οξυγόνα, ενώ άλλα 6 υδρογόνα είναι ενωμένα με τα κατώτερα οξυγόνα. Οι δεσμοί που ενώνουν το Al–O–Si είναι η σύνδεση που συμβάλλει στη σταθερότητα της δομής και καθορίζει της ιδιότητες του ορυκτού, ενώ οι ομάδες των υδροξυλίων συμβάλουν στην χαμηλή διαλυτότητα του καολινίτη στο νερό. (Εικόνα 1.1)

4



Εικόνα 1.1: Δομή του καολινίτη

1.1.4 Πολύμορφα υλικά

Ο καολινίτης είναι ένα πολυμορφικό υλικό, δηλαδή μπορεί να έχει την ίδια χημική σύσταση με κάποια άλλα υλικά, αλλά η κρυσταλλική τους δομή είναι διαφορετική. Αυτό οφείλεται κυρίως στις συνθήκες σχηματισμού τους οι οποίες είναι κυρίως η θερμοκρασία

και η πίεση. Διαφέρουν επίσης στις ιδιότητες τους ανάλογα με την δομή των κρυστάλλων. Μπορούν να διαφέρουν ακόμη και στο σημείο τήξης τους, στην σκληρότητα ή και στην διαλυτότητα τους. Υπάρχουν 3 γνωστά πολύμορφα, ο νακρίτης (Nacrite), όπου σχηματίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και έχει διαφορετική διάταξη των στρωμάτων. Το ορυκτό dickite το οποίο εμφανίζεται και αυτό σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ έχει πιο ινώδη δομή και είναι αρκετά πιο άμορφο από τον καολινίτη, και ο χαολίτης (Halloysite), ο οποίος έχει υγροποιημένη μορφή, εμφανίζεται κυρίως σε σφαιρικές δομές με μια αδιάτακτη ή ημιτακτική κρυσταλλική διάταξη ^{1,5}.

1.2 Αστριοειδή (Felspathoids)

Τα αστριοειδή είναι μια ομάδα αλκαλικών αλουμινοπυριτικών ορυκτών που μοιάζουν χημικά με τους άστριους (feldspars), αλλά έχουν είτε χαμηλότερο λόγο πυριτίου προς αλκάλια, είτε περιέχουν χλωρίδια, σουλφίδια, θειϊκά ή ανθρακικά ιόντα. Αποτελούν χαρακτηριστικά ορυκτά των αλκαλικών πυριγενών πετρωμάτων, όπου τα αλκάλια όπως νάτριο ή κάλιο υπερεισχύουν του διαθέσιμου πυριτίου. Ορυκτά αυτής της ομάδας είναι ο νεφελίνης (nepheline), ο καλσιλίτης (calsilite), ο λευκίτης (leucite), ο σοδαλίτης (sodalite) και ο κανκρινίτης (cancrinite). ⁶

1.2.1 Καλσιλίτης (Kalsilite)

Ο καλσιλίτης είναι ένα πλούσιο σε κάλιο αστριοειδές ορυκτό και εξαιρετικά σπάνιο πυριγενές πέτρωμα, δηλαδή που βρίσκεται σε ηφαιστειακές περιοχές.⁷ Η χημική του δομή περιγράφεται ως $KAlSiO_4$ και συνήθως εμφανίζεται σε αποχρώσεις του άσπρου και του γκριζού. Η δομή του αποτελείται από τετράεδρα AlO_4 και SiO_4 όπου σχηματίζουν εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα.⁸

1.2.2 Κανκρινίτης (Cancrinite)

Ο κανκρινίτης είναι ένα σπάνιο αστριοειδές ορυκτό το οποίο πήρε το όνομα του από τον Ρώσο υπουργό οικονομικών και λάτρη των ορυκτών Count Georg von Cancrin μετά που ανακαλύφθηκε το 1839 στα Ουράλια Όρη. Η χημική του δομή είναι $Na_6Ca_2[(CO_3)_2Al_6Si_6O_{24}] \cdot 2H_2O$ και αποτελείται από εξαγωνικά ή τριγωνικά τεκτο-αλουμινοπυριτικά, με πλέγματα που αποτελούνται από στρώσεις που περιέχουν εξαμελείς δακτυλίους από τετράεδρα Si και Al.⁹

1.3 Αλουνίτης (Alunite)

Ο αλουνίτης (η γνωστή στυπτηρία ή στύψη) είναι ένα ένυδρο θειικό ορυκτό αργιλίου και καλίου με χημικό τύπο $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, και είναι γνωστό για τον κρυσταλλικό σχηματισμό και τον ρόλο του τόσο σε φυσικές γεωχημικές διεργασίες όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ο αλουνίτης χρησιμοποιούταν από τις αρχές του 15^{ου} αιώνα ως πηγή θειικού αργιλίου και ποτάσα αλουμινίου γνωστή και ως «Ρωμαϊκή αλατόπετρα», μέχρι που η χρήση του ως πηγή αλουμινίου αντικαταστάθηκε από τον βωξίτη.¹⁰ Κατά την διάρκεια του πρώτου παγκόσμιου πολέμου, ο αλουνίτης χρησιμοποιήθηκε ως εφεδρική πηγή λιπάσματος θειικού καλίου στις ΗΠΑ και την Αυστραλία. Από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα και έπειτα άρχισε να αναπτύσσεται η βιομηχανική παραγωγή αλουμινίου από αλουνίτη, ειδικά από χώρες που εξαρτώνται από την εισαγωγή βωξίτη και αλουμίνας.¹¹

Ο αλουνίτης δημιουργείται κυρίως μέσα σε ηφαιστειακά πετρώματα τα οποία αντιδρούν με διαλύματα που περιέχουν θείο. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται υδροθερμική αλλοίωση¹⁰. Το χρώμα του ορυκτού μπορεί να βρεθεί σε άσπρο, γκρίζο, κοκκινωπό ή και κιτρινωπό. Η δομή του είναι τριγωνική και αποτελείται από οκτάεδρα και τετράεδρα στρώματα¹².

1.4 Βιοάνθρακας (biochar)

1.4.1 Εισαγωγή

Ο βιοάνθρακας είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα πορώδες στερεό προϊόν της πυρόλυσης της βιομάζας. Οργανικά υλικά κάτω από θερμική διάσπαση και αναερόβιες συνθήκες παράγουν τον βιοάνθρακα. Αν και τον 21^ο αιώνα έχουν αρχίσει να γίνονται πολλές έρευνες για αυτό το υλικό, η ιστορία του και η χρήση του πηγαίνουν πίσω μέχρι και 7000 χρόνια. Έχει βρεθεί σε αρχαιολογικές χώρους και τεχνουργήματα, όπως μαύρα πήλινα αγγεία τα οποία είναι φτιαγμένα από πηλό και άνθρακα, αφού είχαν παρατηρήσει ότι από την ανάμειξη αυτών των 2 υλικών είχαν πιο σταθερά αγγεία. Επίσης, υπάρχουν αναφορές για την χρήση του βιοάνθρακα στον Αμαζόνιο 2500 χρόνια πριν, όπου γινόταν η ανάμειξη του μαζί με γόνιμο έδαφος. Αυτό το υλικό ονομάζεται *tetra preta* το οποίο μεταφράζεται από τα πορτογαλικά ως «μαύρη γη» και έχει υψηλή περιεκτικότητα σε

θρεπτικά συστατικά, γι' αυτό μέχρι και σήμερα το χόμα αυτό είναι από τα πιο παραγωγικά στον κόσμο ¹³.

1.4.2 Χρήσεις

Αρχικά, ο βιοάνθρακας ξεκίνησε να χρησιμοποιείται μόνο στην γεωργία, από τα αρχαία χρόνια. Σήμερα όμως, οι χρήσεις του έχουν τεράστιο εύρος σε πάρα πολλούς τομείς. Στην κτηνοτροφία για παράδειγμα, αξιοποιείται για συμπληρώματα στην τροφή των ζώων, καθαρισμό αποβλήτων από ζώα αφού μειώνει την οσμή, καθώς και καθαρισμό του νερού σε φάρμες ψαριών. Επιπρόσθετα, χρησιμεύει ως βελτιωτικό εδάφους όπως ακριβώς το terra preta και για την απορρύπανση του εδάφους, και ακόμη, γίνεται η χρήση του στον τομέα των οικοδομών για ρύθμιση υγρασίας, καθαρισμό του αέρα, για μόνωση και για προστασία από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοαερίων, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και νερού, μέχρι και για την παραγωγή υφασμάτων ^{14,15}.

1.4.3 Παραγωγή βιοάνθρακα από κελύφη φιστικιών Αιγίνης

Ένα από το οργανικά υλικά που μπορεί να παραχθεί ο βιοάνθρακας, είναι τα κελύφη των φιστικιών Αιγίνης (Εικόνα 1.1). Η Αμερική, το Ιράν και η Τουρκία είναι οι χώρες που παράγουν και βγάζουν στην αγορά τους περισσότερους τόνους φιστικιών Αιγίνης παγκοσμίως. Το 2022-2023 η παραγωγή ανά 1.000 μετρικούς τόνους ήταν 747,31 ¹⁶. Από αυτού του είδους βιομηχανίες, υπάρχουν ακόμη και πολλοί τόνοι αποβλήτων από τα παραπροϊόντα των φιστικιών όπως τα κελύφη. Πλέον, έτσι ώστε να γίνει σωστή εκμετάλλευση αυτών των παραπροϊόντων και να αυξηθούν τα κέρδη της εταιρίας, γίνεται μεταπώληση αυτών των αποβλήτων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων προϊόντων, όπως βιοκαύσιμα, βιοέλαιο, βιομάζα πρωτεΐνης για μύκητες καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν με την κατάλληλη ή μη επεξεργασία για την ακινητοποίηση ενζύμων ¹⁷.



Εικόνα 1.2: Βιοάνθρακας που παράχθηκε από κελύφη φιστικιών Αιγίνης στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας

1.4.4 Δομή και σύσταση

Τα κύρια συστατικά που αποτελούν την δομή του βιοάνθρακα είναι ανθρακούχες ομάδες, όπου οι περισσότερες αποτελούν αρωματικές ενώσεις, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο. Ακόμη, μπορεί να υπάρξουν ιόντα μαγνησίου (Mg), καλίου (K), ασβεστίου (Ca), νατρίου (Na) και αργιλίου (Al). Το άζωτο βρίσκεται συνήθως στην επιφάνεια του βιοάνθρακα, σχηματίζοντας δεσμούς άζωτου-οξυγόνου. Πάνω στους αρωματικούς δακτυλίους από τους οποίους αποτελείται ο βιοάνθρακας, υπάρχουν λειτουργικές ομάδες όπως καρβονυλικές ομάδες, υδροξύλια, φαινόλες, αιθέρες, κετόνες και αλδεΐδες ¹³. Ο τρόπος και οι συνθήκες παραγωγής του βιοάνθρακα επηρεάζουν άμεσα την δομή και την επιφάνεια του υλικού, κάτι το οποίο θα μελετηθεί σε επόμενη ενότητα ¹⁸.

1.4.5 Χαρακτηριστικά του βιοάνθρακα

Ο λόγος για την ευρεία χρήση του βιοάνθρακα στους πλείστους τομείς είναι οι φυσικοχημικές του ιδιότητες που περιλαμβάνουν την χημική σταθερότητα, την ειδική επιφάνεια, τις λειτουργικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του, και το πορώδες ^{19 20}. Αρχικά, η θερμική και χημική σταθερότητα του οφείλονται κυρίως στον βαθμό αρωματικής συμπίκνωσής, δηλαδή το επίπεδο στο οποίο τα αρωματικά οργανικά μόρια είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς καθιστώντας μια ανθεκτική και σταθερή δομή. Η πυρόλυση είναι η αιτία για τον βαθμό αρωματικής συμπίκνωσης, αφού όσο πιο ψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται στην πυρόλυση, τόσο πιο πολύ αυξάνεται ο βαθμός αρωματικής συμπίκνωσης ¹⁹.

Επιπλέον, η αργή πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες (500 °C και πάνω), συνδράμει στην αυξημένη ειδική επιφάνεια και κατά συνέπεια στην αύξηση των πόρων σε αυτήν την επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει διότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στην πυρόλυση κάποια προϊόντα αποσυντίθενται σε εκρηκτικά αέρια για να διαφύγουν αυξάνοντας των αριθμό των πόρων αλλά μειώνοντας το μέγεθος τους ταυτόχρονα. Έχοντας μεγάλη ειδική επιφάνεια, διευκολύνεται η αυξημένη προσρόφηση χημικών μορίων, κύτταρα και ένζυμα^{13,21}.

1.5 Μέθοδοι σύνθεσης βιοάνθρακα και καολινίτη

1.5.1 Μέθοδοι σύνθεσης βιοάνθρακα

Ο βιοάνθρακας, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό που παράγεται μέσω της θερμικής αποδόμησης βιομάζας σε χαμηλό ή μηδενικό οξυγόνο. Οι κύριες μέθοδοι παραγωγής περιλαμβάνουν την αεριοποίηση, υδροθερμική καρβουνοποίηση, την πυρόλυση όπου χωρίζεται στους παραδοσιακούς και σύγχρονους μεθόδους.

Η αεριοποίηση είναι η βασική θερμοχημική μέθοδος για την μετατροπή ανθρακούχων υλικών σε syn-gas αλλά ταυτόχρονα παράγεται ένα αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό βιοάνθρακα σαν παραπροϊόν. Η αεριοποίηση γίνεται κάτω από την παρουσία ελεγχόμενης παροχής οξυγόνου ή ατμού ή διοξειδίου του άνθρακα και χρειάζεται υψηλές θερμοκρασίες (700-1000 °C). Σε αυτήν την διεργασία το syn-gas είναι το κύριο προϊόν και ο βιοάνθρακας το δευτερεύον προϊόν. Η διαδικασία της αεριοποίησης ξεκινά με την ξήρανση έτσι ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία από την βιομάζα. Στην συνέχεια, γίνεται θέρμανση της βιομάζας για να διασπαστούν τα οργανικά μόρια και ακολουθεί η οξειδοαναγωγή.

Η υδροθερμική καρβουνοποίηση, αντίθετα από την αεριοποίηση δεν χρειάζεται να ξηραθεί πριν να αρχίσει η διεργασία αφού χρειάζεται την υγρασία της βιομάζας. Το μείγμα θερμαίνεται περίπου στους 220-240 °C κάτω από υψηλής πίεσης αντιδραστήρα για αρκετές ώρες. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως σε παραγωγή βιοάνθρακα με σκοπό την βελτίωση του εδάφους αφού θα έχει υψηλές συγκεντρώσεις σε άζωτο (N) και φώσφορο (P)¹⁸.

1.5.1.1 Πυρόλυση

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος και ταυτόχρονα η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα πτυχιακή εργασία είναι η πυρόλυση. Η πυρόλυση είναι μια θερμική αποδόμηση, με την θερμοκρασία να κυμαίνεται από 250-900 °C, κατά την οποία η βιομάζα θερμαίνεται κάτω από αναερόβιες συνθήκες, δηλαδή εκτοπίζεται το οξυγόνο χρησιμοποιώντας άζωτο, έτσι ώστε να παραχθεί ο βιοάνθρακας. Ανάλογα με την βιομάζα που θα χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την πυρόλυση, χρειάζεται και διαφορετικές συνθήκες, όπως για παράδειγμα την θερμοκρασία, τον ρυθμό θέρμανσης και τον χρόνο παραμονής. Οι ‘παραδοσιακές’ μέθοδοι της πυρόλυσης είναι η αργή και η γρήγορη πυρόλυση, ενώ οι ‘σύγχρονες’ μέθοδοι χωρίζονται στην στιγμιαία πυρόλυση, καταλυτική πυρόλυση, και πυρόλυση με μικροκυμάτα.

1.5.1.2 Παραδοσιακοί μέθοδοι πυρόλυσης

Η αργή πυρόλυση (slow pyrolysis) συμβαίνει όταν, ο ρυθμός θέρμανσης είναι σχετικά μικρός, μεταξύ των 5-7 °C/min και διαρκεί περισσότερη ώρα από μια συνηθισμένη πυρόλυση. Η θερμοκρασία στην οποία θερμαίνετε είναι 300-600°C. Το κύριο προϊόν είναι ο βιοάνθρακας με ποσοστό 35-45% και σε λιγότερο ποσοστό βρίσκεται το βιοέλαιο 25-35% και το syn-gas 20-30%. Έτσι ώστε να γίνει εφικτή η αργή πυρόλυση, χρειάζεται ένα συνεχές πυρολυτικό αντιδραστήρα με κοχλία/έλικα ²². Η αργή πυρόλυση παρουσιάζει την μεγαλύτερη μετατροπή της βιομάζας σε βιοάνθρακα σε σχέση με τις άλλες μεθόδους της πυρόλυσης. Η καρβουνοποίηση θεωρείται ως ένα είδος αργής πυρόλυσης ²³.

Αντίθετα, η γρήγορη πυρόλυση (fast pyrolysis) η οποία θεωρείται ως μια θερμοχημική μέθοδος, έχει σχετικά μεγάλο ρυθμό θέρμανσης >100 °C/min καθώς και πολύ σύντομο χρόνο θέρμανσης των δοκιμών μεταξύ 0,5-2 s. Η θερμοκρασία στην γρήγορη πυρόλυση πρέπει να είναι >500 °C. Το κύριο προϊόν της γρήγορης πυρόλυσης είναι το βιοέλαιο με ποσοστό παραγωγής 60%, ενώ ο βιοάνθρακας έχει ποσοστό παραγωγής 20% και το syn-gas ποσοστό παραγωγής 20%. Αυτό το είδος πυρόλυσης χρησιμοποιείται κυρίως για παραγωγή του βιοάνθρακα σε μεγάλη κλίμακα.

Πίνακας 1.1: Σύγκριση αργής και γρήγορης πυρόλυσης

Μέθοδος	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός θέρμανσης	Διάρκεια	Ποσοστά (%)
Αργή Πυρόλυση	300-600	5-7 (°C/ min)	Λεπτά-μέρες	35-45 βιοάνθρακας 25-35 βιοέλαιο 20-30 syn gas
Γρήγορη Πυρόλυση	>500	>100 (°C/ sec)	0.5-2s	20 βιοάνθρακας 60 βιοέλαιο 20 syn gas

1.5.1.3 Σύγχρονοι μέθοδοι πυρόλυσης

Οι σύγχρονες μέθοδοι πυρόλυσης διαφέρουν από τις παραδοσιακές κυρίως στην ταχύτητα, την απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων. Τεχνικές όπως η καταλυτική και η πυρόλυση με μικροκύματα επιτρέπουν ταχύτερη θέρμανση και υψηλότερη παραγωγή βιοελαίου με βελτιωμένες ιδιότητες, ενώ οι παραδοσιακές μέθοδοι, όπως η αργή πυρόλυση, αποδίδουν κυρίως βιοάνθρακα.

Η flash πυρόλυση, ή εξαιρετικά ταχεία πυρόλυση, είναι μια θερμοχημική διεργασία αποδόμησης της βιομάζας απουσία οξυγόνου, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλές ταχύτητες θέρμανσης, υψηλές θερμοκρασίες και εξαιρετικά σύντομο χρόνο παραμονής των ατμών (κάτω του ενός δευτερολέπτου). Αυτή η τεχνική επιτυγχάνει υψηλή απόδοση βιοελαίου, που κυμαίνεται μεταξύ 60-75% κατά βάρος, καθώς μειώνει τις δευτερογενείς αντιδράσεις πυρόλυσης. Το παραγόμενο βιοέλαιο, περιέχει υψηλό ποσοστό οξυγονούχων ενώσεων, οι οποίες του προσδίδουν αυξημένη οξύτητα, ιξώδες, θερμική αστάθεια και χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα. Η flash πυρόλυση έχει κερδίσει έδαφος λόγω της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της ευελιξίας της. Οι τρέχουσες έρευνες επικεντρώνονται στη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου μέσω αναβαθμιστικών διαδικασιών, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιώσιμη εναλλακτική καύσιμη ύλη στις μεταφορές^{24,25}.

Η καταλυτική πυρόλυση είναι μια προηγμένη μέθοδος θερμικής αποδόμησης της βιομάζας, η οποία χρησιμοποιεί καταλύτες για τη βελτίωση της ποιότητας των

παραγόμενων προϊόντων, ιδιαίτερα του βιοελαίου. Σε αντίθεση με τη συμβατική πυρόλυση, όπου το βιοέλαιο περιέχει υψηλό ποσοστό οξυγόνου και έχει χαμηλή σταθερότητα, η καταλυτική πυρόλυση μειώνει την περιεκτικότητα σε οξυγονωμένες ενώσεις, αυξάνοντας έτσι την ενεργειακή πυκνότητα και τη θερμική σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Οι κύριοι τύποι καταλυτών που χρησιμοποιούνται είναι ζεόλιθοι (ZSM-5) καθώς και μεταλλικά οξείδια ανάλογα με την χρήση που προσδιορίζονται ²⁶.

1.5.2 Μέθοδοι σύνθεσης καολινίτη στη νανοκλίμακα

Τα νανοϋλικά είναι τα υλικά στα οποία η διάμετρος των κόκκων βρίσκεται στην νάνοκλίμακα (10^{-9} m), έχει άλλα χαρακτηριστικά, ιδιότητες και πιο σταθερή δομή. Το μήκος ενός νανόμετρου ισούται με το μήκος δέκα ατόμων υδρογόνου σε σειρά. Ένα υλικό στην νανοκλίμακα δεν μπορεί να ονομάζεται νανοϋλικό χωρίς να υπάρχει η ικανότητα ελέγχου του υλικού σε αυτήν την κλίμακα ²⁷. Υπάρχει σημαντική ενίσχυση των οπτικών, μηχανικών, ηλεκτρικών, δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών σε σύγκριση με τα αντίστοιχα υλικά όγκου. Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά, είναι η μεγάλη επιφάνεια επαφής, οι αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, η ανθεκτικότητα και η δυνατότητα για περαιτέρω χημικές τροποποιήσεις ²⁸.

Τα νανοϋλικά πλέον δεν είναι απλώς μια εργαστηριακή περιέργεια, αλλά έχουν φτάσει στο στάδιο της εμπορευματοποίησης. Η χρησιμότητα αυτών των υλικών στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων γίνεται όλο και πιο αντιληπτή τα τελευταία χρόνια. Δημιουργούνται καινούργια υλικά με σημαντικές ιδιότητες ενώ ταυτόχρονα βελτιώνονται ήδη υπαρκτά προϊόντα και ενώ ακόμη παρουσιάζονται ως αρωγοί στην εύρεση λύσεων γύρω από τα περιβαλλοντικά προβλήματα ²⁸.

Αν και στην παραγωγή νανοϋλικών στην βιομηχανική κλίμακα υπάρχουν ακόμη δυσκολίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν, στην εργαστηριακή κλίμακα υπάρχουν άφθονοι τρόποι για την παραγωγή τους, συμπεριλαμβανομένου χημικών και μηχανικών μεθόδων όπως η υδροθερμική μέθοδος (hydrothermal synthesis) και η άλεση με σφαιρόμυλο (ball milling) ^{29,30}.

1.5.2.1 Υδροθερμική μέθοδος

Η υδροθερμική μέθοδος είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη χημική μέθοδος σύνθεσης λόγω της αποτελεσματικότητας και της ευκολίας εφαρμογής της, επιτρέποντας τη σύνθεση

κρυσταλλικών υλικών από υδατικά διαλύματα υπό υψηλή θερμοκρασία και πίεση ατμών. Πιο συγκεκριμένα, η υδροθερμική μέθοδος την δεκαετία του 1990 ήταν η πιο διαδεδομένη μέθοδος από επιστήμονες. Η πρώτη εφαρμογή αυτής της μεθόδου που παρατηρήθηκε ήταν από τον Sir Roderick Murchison και την χρησιμοποιούσε για να εξηγήσει το πως με την χρήση νερού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις μπορούσε να προκαλέσει αλλαγές στον φλοιό της γης έτσι ώστε να δημιουργούνται πετρώματα και ορυκτά. Άρα, με λίγα λόγια η πρώτη εμφάνιση της υδροθερμικής μεθόδου εμφανίστηκε στην επιστήμη της γεωλογίας ³¹.

Την σημερινή εποχή, πρόκειται για μια διαδικασία που πραγματοποιείται σε αυτόκλειστα συστήματα (autoclaves) κάτω από υψηλές πιέσεις και θερμοκρασία, εξασφαλίζοντας την παραγωγή υλικών υψηλής καθαρότητας και μοναδικών ιδιοτήτων, ιδιαίτερα στο σχηματισμό νανοϋλικών. Η υδροθερμική μέθοδος είναι μια από τις απλούστερες μεθόδους παραγωγής ανόργανων νανοϋλικών. Μπορούν να γίνουν ευκολά αλλαγές στα χαρακτηριστικά ενός ατόμου με την αλλαγή απλά των συνθηκών λειτουργείας του, δηλαδή κυρίως της θερμοκρασίας και πίεσης. Η δυσκολία, αυτής της μεθόδου είναι η εύρεση των κατάλληλων αντιδραστηρίων και παραμέτρων για αυτό και χρειάζονται πολλές επαναλήψεις και δοκιμές ²⁹. Η διαδικασία της υδροθερμικής μεθόδου γενικότερα, πραγματοποιείται σε ένα κλειστό δοχείο όπου περιέχει τους διαλύτες και τις πρώτες ύλες και πραγματοποιείται κάτω υπό θέρμανση και αυτογενή πίεση ²⁹. Το δοχείο αυτό διαθέτει παχιά τοιχώματα ώστε να αντέχει σε πιέσεις περίπου 20 atm και θερμοκρασίες που φτάνουν έως και 250 °C. Το δεύτερο σημαντικό βήμα της υδροθερμικής είναι η ξήρανση και αν υπάρχει ανάγκη, η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται ή με τους ίδιους διαλύτες ή με διαφορετικούς.

1.5.2.2 Σφαιρόμυλος (ball milling)

Η άλεση και ανάμειξη με σφαιρόμυλο είναι μια μηχανική μέθοδος που χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών, σε διάφορες εργαστηριακές και βιομηχανικές χρήσεις για άλεση και για ανάμειξη υλικών σε πολύ λεπτούς και ομοιόμορφους κόκκους. Επίσης, εκτός από σμίκρυνση μεγέθους χρησιμοποιείται για την αύξηση της επιφάνειας επαφής και για μείωση ελαττωμάτων στα στερεά ³². Η μέθοδος του σφαιρόμυλου είμαι μια απλή μέθοδος, ωστόσο οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για την άλεση ενός υλικό όπως ακριβώς το χρειάζεται ο κατασκευαστής είναι αρκετά περίπλοκοι. Οι παράμετροι είναι

το είδος υλικού που είναι κατασκευασμένες οι σφαίρες, το μέγεθος, το σχήμα τους, το ποσό του υλικού που θα αλεστεί, αν θα τοποθετηθούν και επιπλέον αντιδραστήρια μέσα στην σκόνη, ο αριθμός των στροφών ανά λεπτό, καθώς και άλλοι παράγοντες ³³.

Με την χρήση του σφαιρόμυλου, είναι δυνατή η αποδόμηση των κόκκων ενός υλικού με αποτέλεσμα την διαμόρφωση τους σε κόκκους νάνο κλίμακας. Με την λειτουργία ενός κλασικού σφαιρόμυλου όπως αυτού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πτυχιακή εργασία, το υλικό μπορεί να φτάσει σε μέγεθος κόκκων μέσα στη νανοκλίμακα. Επιπλέον, αρκετά συχνά συναντάται και πιο εξιδεικευμένος εξοπλισμός που ονομάζεται σφαιρόμυλος υψηλής ενέργειας (high energy ball milling) ³².

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία έγινε η χρήση κλασικού σφαιρόμυλου (PULVERISETTE 6 από τη εταιρία Fritsch) (Εικόνα 1.3), ο οποίος αποτελείται από: 1. Λαβή καλύμματος 2. Μάνταλο 3. Κάλυμμα 4. Πληκτρολόγιο από μεμβράνη 5. Λαβή ασφαλείας 6. Αντίβαρο 7. Κλειδαριά 8. Βάση για το μπολ 9. Περιστροφικό διακόπτη τάσης 10. Κυρίο διακόπτη 11. Θήρα σύνδεσης δικτιού 12. Διακόπτη κυκλώματος 2×10AT 13. RS232 interface 14. Δίσκο υποστήριξης ³⁴.

Για την λειτουργία του μηχανήματος χρειάζεται ένα μπολ στο οποίο θα τοποθετούνται οι σφαίρες και το υλικό καθώς και κάλυμμα για το μπολ. Ανάλογα με την χρήση τους, υπάρχουν διάφορα υλικά από τα οποία είναι φτιαγμένες όπως ανοξείδωτος χάλυβας, οξείδιο του αργιλίου, κράμα WC και άλλα. Το μπολ αποτελείται από τρία μεγέθη (80, 250 και 500 ml) και οι σφαίρες μπορούν να έχουν διάμετρο είτε 20 είτε 30 mm.



Εικόνα 1.3: Σφαιρόμυλος PULVERISETTE 6

Πηγή: file:///C:/Users/User/Downloads/BA_062000_3438_e_ID_9216_.pdf

1.6 Φασματοσκοπικές μέθοδοι προσδιορισμού και ταυτοποίησης υλικών

1.6.1 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου

Όλα τα φυσικά φαινόμενα προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ ύλης και ακτινοβολίας. Η διπλή φύση του φωτός, τόσο ως κύμα όσο και ως σωματίδιο, αποτέλεσε θεμέλιο της σωματιδιακής φυσικής και της κβαντικής μηχανικής, κάτι που αποδείχθηκε από τους Young, Fresnel, τον J.C. Maxwell, τον Max Planck και τον Albert Einstein. Συνεπώς, το φως – όπως και η ύλη – παρουσιάζει κυματική αλλά και σωματιδιακή συμπεριφορά. Η ακτινοβολία μεταδίδεται σε διακριτά «πακέτα» ενέργειας, γνωστά ως φωτόνια, τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως τα σωματίδια του φωτός. Το φως μπορεί να περιγραφεί τόσο με τη θεωρία των σωματιδίων όσο και με την κυματική θεωρία. Τα φωτεινά κύματα αποτελούνται από ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία που πάλλονται κάθετα μεταξύ τους. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα μεταφέρουν ενέργεια μέσα από το

κενό, με αυτή την ενέργεια να αποθηκεύεται στα παλλόμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα με συγκεκριμένη συχνότητα (ν) ή μήκος κύματος (λ) χαρακτηρίζεται από περιοδική, ημιτονοειδή μεταβολή των πεδίων αυτών στο χώρο. Το μήκος κύματος (λ) είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών του κύματος, ενώ η συχνότητα (ν) αναφέρεται στον αριθμό ταλαντώσεων που πραγματοποιεί το κύμα κάθε δευτερόλεπτο.

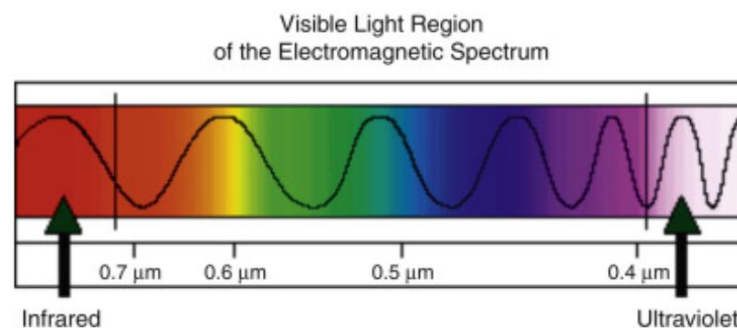
1.6.1.1 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα περιλαμβάνει ολόκληρη τη γκάμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και χωρίζεται σε επτά βασικές περιοχές, ταξινομημένες με βάση το μήκος κύματος και τη συχνότητά τους. Η συχνότητα των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων κυμαίνεται από πολύ χαμηλές τιμές έως πολύ υψηλές. Η ενέργεια που αντιστοιχεί σε κάθε τμήμα του φάσματος είναι άμεσα ανάλογη με τη συχνότητά του. Η σχέση αυτή εκφράζεται μαθηματικά μέσω μιας εξίσωσης, η οποία δείχνει την ποσότητα ενέργειας που μεταφέρει ένα φωτόνιο ανάλογα με το μήκος κύματός του ³⁵.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta E = h \times \nu$$

όπου, ν η συχνότητα, λ το μήκος κύματος, c η ταχύτητα του φωτός ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec), h η σταθερά του Planck ($h = 6.6 \cdot 10^{-27}$ erg.sec).



Εικόνα 1.4: Περιοχή ορατού φωτός του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

Πηγή: <https://www.sciencedirect.com/topics/computer-science/visible-spectrum#:~:text=The%20visible%20spectrum%20refers%20to,as%20pink%20and%20purple%20variations.>

Οι βασικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος περιλαμβάνουν τα ραδιοκύματα, τα μικροκύματα, την υπέρυθη ακτινοβολία, το ορατό φως, την υπεριώδη ακτινοβολία, τις ακτίνες Χ και τις ακτίνες γάμμα. Οι μεταβάσεις ανάμεσα σε αυτές τις περιοχές δεν χαρακτηρίζονται από απότομες αλλαγές στα φυσικά τους χαρακτηριστικά. Το ορατό φως αποτελεί μόνο ένα μικρό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και είναι η περιοχή που αντιλαμβάνεται το ανθρώπινο μάτι. Το φάσμα αυτό εκτείνεται από μήκη κύματος περίπου 380 έως 780 νανόμετρα (nm). Η συμβολή επιστημόνων όπως ο Sir Isaac Newton υπήρξε καθοριστική στην κατανόηση του ορατού φάσματος. Το φάσμα αυτό αντιστοιχεί στα χρώματα που παρατηρούμε στο φως και η αντίληψή τους από τον άνθρωπο οφείλεται στις μικρές διαφορές στην ενέργεια και το μήκος κύματος κάθε χρώματος. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση του φωτός με τα αντικείμενα – δηλαδή ο τρόπος με τον οποίο απορροφούν ή αντανακλούν την ακτινοβολία – επηρεάζει άμεσα την αντίληψή μας για το χρώμα. Συνολικά, το φως είναι μια ορατή μορφή ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας, η οποία διαδίδεται στο διάστημα με πολύ μεγάλες ταχύτητες. Το υπέρυθρο (IR) είναι ένα ενεργειακό πεδίο παρεμφερή με το ορατό φως αλλά με μεγαλύτερο μήκος κύματος. Αυτή η ακτινοβολία είναι αόρατη στο ανθρώπινο μάτι. Τα θερμικά φαινόμενα είναι χαρακτηριστικά της υπέρυθρης περιοχής, που εκτείνονται στο ορατό φάσμα. Ωστόσο, η ενέργεια ορατού φωτός εκπέμπεται από αντικείμενα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η υπέρυθη ενέργεια εκπέμπεται από όλα τα αντικείμενα σε κανονικές θερμοκρασίες.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) χρησιμοποιείται για να μετρήσει την απορρόφηση υπέρυθρου φωτός από τους χημικούς δεσμούς ενός υλικού. Είναι γνωστό ότι οι λειτουργικές ομάδες απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία σε συγκεκριμένα εύρη συχνοτήτων, ανεξάρτητα από το υπόλοιπο μοριακό τους περιβάλλον. Αυτή η σταθερή συσχέτιση μεταξύ της χημικής δομής και της συχνότητας απορρόφησης καθιστά τη μέθοδο χρήσιμη για τον προσδιορισμό της δομής άγνωστων μορίων, την παρακολούθηση δομικών ή χημικών μεταβολών, καθώς και τον έλεγχο της καθαρότητας ενός υλικού ³⁶. Η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε δείγματα σε στερεή, υγρή ή αέρια μορφή. Μία από τις πιο συνηθισμένες χρήσεις της IR φασματοσκοπίας είναι η ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων. Το εύρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που είναι κατάλληλο για τέτοιες αναλύσεις εκτείνεται από 2.500 έως 16.000 νανόμετρα (nm), που αντιστοιχεί σε συχνότητες από περίπου $1,9 \times 10^{13}$ έως $1,2 \times 10^{14}$ Hz. Για την υλοποίηση των μετρήσεων, αναπτύσσονται πειραματικές διατάξεις που συνδυάζουν εξειδικευμένα

όργανα με κατάλληλο λογισμικό, επιτρέποντας την ασύρματη μετάδοση δεδομένων μέσω υπέρυθρου φωτός και την επικοινωνία μεταξύ διαφορετικών συσκευών.

Οι ενέργειες των φωτονίων που αντιστοιχούν στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος κυμαίνονται από 1 έως 15 kcal/mol και δεν είναι αρκετές για να προκαλέσουν ηλεκτρονικές διεγέρσεις. Ωστόσο, είναι ικανές να προκαλέσουν δονητικές διεγέρσεις σε άτομα και ομάδες που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Ένας ομοιοπολικός δεσμός μέσα σε ένα μόριο δε λειτουργεί σαν μια άκαμπτη ράβδος, αλλά μοιάζει περισσότερο με ένα ελατήριο που μπορεί να τεντωθεί ή να λυγίσει.

Τα μόρια εκτελούν χαρακτηριστικές δονητικές κινήσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τα άτομα που τα απαρτίζουν. Ως αποτέλεσμα, σχεδόν όλες οι οργανικές ενώσεις απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία σε περιοχές που αντιστοιχούν στην ενέργεια αυτών των δονήσεων. Τα φασματόμετρα υπέρυθρης ακτινοβολίας επιτρέπουν την καταγραφή φασμάτων απορρόφησης, τα οποία λειτουργούν σαν «δακτυλικά αποτυπώματα» για κάθε ένωση, αποτυπώνοντας μοναδικά τη μοριακή της δομή³⁷.



Εικόνα 1.5: Φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πτυχιακή εργασία

1.6.1.2 Η φασματοσκοπία των δονήσεων

Όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο, η ενέργειά του αυξάνεται και μεταβαίνει σε μια διεγερμένη κατάσταση, αν και με την πάροδο του χρόνου μπορεί να επιστρέψει σε

χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο (υποδιέγερση). Όταν το μόριο εκπέμπει ένα φωτόνιο, χάνει ενέργεια. Η πιο σταθερή και χαμηλότερη ενεργειακή του κατάσταση ονομάζεται θεμελιώδης κατάσταση. Τα φωτόνια, αν και δεν έχουν μάζα ή σταθερή ύπαρξη με την παραδοσιακή έννοια, λειτουργούν ως φορείς ενέργειας.

Ένα φωτόνιο μπορεί να υποστεί τέσσερις βασικές αλληλεπιδράσεις: απορρόφηση, σκέδαση, διαπερατότητα (διάδοση μέσω υλικού χωρίς απορρόφηση) και αντανάκλαση. Η απορρόφηση μικροκυμάτων προκαλεί περιστροφική διέγερση των μορίων, ενώ η υπέρυθη ακτινοβολία διεγείρει τις δονητικές κινήσεις τους. Αντίστοιχα, η απορρόφηση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλεί ηλεκτρονικές μεταβάσεις, εξωθώντας τα ηλεκτρόνια σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Τέλος, η απορρόφηση ακτινών X και υπεριώδους ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος μπορεί να διασπάσει χημικούς δεσμούς και να προκαλέσει ιονισμό των μορίων.

Τα ενεργειακά επίπεδα E_0 και E_1 αντιστοιχούν, αντίστοιχα, στη θεμελιώδη (βασική) και στην πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση ενός μορίου. Στην υπέρυθη φασματοσκοπία, τα άτομα μέσα σε ένα μόριο βρίσκονται σε συνεχή δόνηση, και αυτή η δονητική ενέργεια μπορεί να περιγράψει με ποσοτικό τρόπο. Ο χημικός δεσμός, λειτουργώντας σαν ένα άκαμπτο ελατήριο, ενώνει τους δύο πυρήνες, επιτρέποντας τους να δονούνται αντί να παραμένουν σταθεροί σε μια απόσταση μεταξύ τους. Η δόνηση αυτή ακολουθεί περιοδικές κινήσεις, όπως η απλή ταλάντωση ή η κυκλική κίνηση, και η συχνότητα αυτής της κίνησης αντιπροσωπεύει τον ρυθμό επανάληψής της. Η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι επαρκής για να προκαλέσει αλλαγές στις δονητικές καταστάσεις των δεσμών ενός μορίου. Για να είναι δυνατή η διέγερση μιας τέτοιας δόνησης μέσω απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας, είναι απαραίτητο να συμβαίνει μια μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης. Αυτή η μεταβολή μπορεί να αφορά είτε την ένταση της διπολικής ροπής είτε τη θέση της στον χώρο ³⁷

Η δονητική κίνηση (ή ταλάντωση) ενός χημικού δεσμού μπορεί να παρομοιαστεί με την επιμήκυνση ή τη συμπίεση ενός ελατηρίου. Αυτό το φαινόμενο περιγράφεται μαθηματικά μέσω της εξίσωσης του απλού αρμονικού ταλαντωτή. Η συχνότητα (ν) των δονήσεων, ειδικά εκείνων της έκτασης, μπορεί να υπολογιστεί εφαρμόζοντας τον νόμο του Hooke. Όταν ένα μόριο απορροφά ή εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία, πραγματοποιούνται μεταβολές στα δονητικά του επίπεδα. Για να είναι μια δόνηση ενεργή

στο υπέρυθρο φάσμα, θα πρέπει κατά τη διάρκειά της να μεταβάλλεται η ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου. Αυτή η απαίτηση αποτελεί βασικό κανόνα στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Από φυσικής πλευράς, αυτό σημαίνει ότι τα μόρια μπορούν να αλληλοεπιδρούν με τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία της υπέρυθρης ακτινοβολίας, μετατρέποντας τις αλλαγές στην ηλεκτρική τους διπολική ροπή σε ταλαντώσεις – και το αντίστροφο. Αξίζει να σημειωθεί πως δεν απαιτείται το μόριο να έχει μόνιμη διπολική ροπή· αρκεί να παρουσιάζει κάποια μεταβολή στη διπολική ροπή, ακόμη κι αν αυτή ξεκινά από μηδενική τιμή.

Στην πράξη, η υπέρυθρη φασματοσκοπία δεν εμφανίζει ξεχωριστά σήματα απορρόφησης για κάθε έναν από τους $3N-6$ θεμελιώδεις τρόπους δόνησης (όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων του μορίου). Αν και υπάρχουν πολλές δυνατές δονητικές κινήσεις, δεν είναι όλες ενεργές στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Μερικές από αυτές τις δονήσεις δεν προκαλούν καμία μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου — και επειδή η μεταβολή αυτή είναι βασική προϋπόθεση για να υπάρξει απορρόφηση ή εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας, οι συγκεκριμένες δονήσεις δεν ανιχνεύονται με την IR τεχνική. Αυτού του είδους οι δονήσεις χαρακτηρίζονται ως «απαγορευμένες» στην υπέρυθρη περιοχή. Παρ' όλα αυτά, μπορούν να ανιχνευθούν μέσω φασματοσκοπίας Raman, μιας τεχνικής η οποία βασίζεται σε διαφορετική αρχή ανίχνευσης — κυρίως στη μεταβολή της πόλωσης και όχι της διπολικής ροπής.

Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων σε ένα μόριο μπορούν να εκτελούν διάφορους κανονικούς τρόπους δόνησης, οι οποίοι κατηγοριοποιούνται σε δύο βασικούς τύπους: τις δονήσεις έκτασης και τις δονήσεις κάμψης. Οι δονήσεις έκτασης διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες, ενώ οι δονήσεις κάμψης περιλαμβάνουν επιμέρους κινήσεις όπως οι λικνιστικές, οι ψαλιδοειδείς, οι παλλόμενες και οι συστρεφόμενες. Για να περιγραφεί η πλήρης θέση και διάταξη των ατόμων ενός μορίου απαιτούνται συνολικά $3N$ συντεταγμένες, όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων. Κάθε άτομο μπορεί να μετατοπιστεί κατά μήκος των αξόνων x , y και z , με αποτέλεσμα $3N$ συνολικές μετατοπίσεις. Από αυτές, οι τρεις αφορούν στη μεταφορική κίνηση του μορίου στο χώρο (μετατόπιση του κέντρου μάζας), ενώ για τον καθορισμό του προσανατολισμού απαιτούνται δύο περιστροφικές συντεταγμένες για γραμμικά μόρια και τρεις για μη γραμμικά. Οι υπόλοιπες κινήσεις, δηλαδή $3N-5$ για γραμμικά και $3N-6$ για μη γραμμικά μόρια,

αντιστοιχούν στους κανονικούς τρόπους δόνησης του μορίου, οι οποίοι περιγράφουν τις σχετικές κινήσεις των ατόμων μεταξύ τους.

Ακόμη, η ένταση της παρατηρούμενης απορρόφησης μπορεί να αυξηθεί λόγω πρόσθετων αλληλεπιδράσεων, οι οποίες μειώνουν τη μοριακή συμμετρία και ενισχύουν τον εκφυλισμό των δονητικών καταστάσεων. Ένας ιδιαίτερα σημαντικός δεσμός είναι ο C=O, του οποίου οι ζώνες απορρόφησης είναι κατά κανόνα πολύ ισχυρές, εξαιτίας της μεγάλης μεταβολής στη διπολική ροπή που παρατηρείται σε αυτόν τον τύπο δεσμού. Σε γενικές γραμμές, οι συχνότητες των δονήσεων τάσης (stretching vibrations) είναι υψηλότερες σε σχέση με άλλες δονήσεις. Επιπλέον, οι δεσμοί που περιλαμβάνουν άτομα υδρογόνου παρουσιάζουν υψηλότερες συχνότητες τάσης συγκριτικά με δεσμούς που περιλαμβάνουν βαρύτερα άτομα. Τέλος, ένας τριπλός δεσμός εμφανίζει μεγαλύτερη συχνότητα τάσης από έναν διπλό, ο οποίος με τη σειρά του έχει μεγαλύτερη συχνότητα τάσης από έναν απλό δεσμό.

Ο Πίνακας 1.2 και 1.3 παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης ενός υπέρυθρου φάσματος³⁸. Ειδικότερα, στο φάσμα υπέρυθρων, η περιοχή μεταξύ 1450 και 600 cm^{-1} είναι γνωστή ως «περιοχή αποτυπώματος» (Fingerprint Region). Πρόκειται για μια σύνθετη και δύσκολα αναγνώσιμη περιοχή, καθώς περιλαμβάνει μοναδικές ζώνες απορρόφησης που σχετίζονται με τη συνολική δομή του μορίου, καθιστώντας την ιδανική για ταυτοποίηση ενώσεων αλλά δύσκολη στην ανάλυση. Από την άλλη πλευρά, η περιοχή από 4000 έως 1450 cm^{-1} ονομάζεται «περιοχή συχνοτήτων ομάδων» (Group Frequency Region), και οι απορροφήσεις σε αυτό το εύρος αποδίδονται κυρίως σε δονήσεις τάσης χαρακτηριστικών διατομικών ομάδων, όπως -OH, -NH ή -CH, προσφέροντας πολύτιμες πληροφορίες για τη σύσταση των λειτουργικών ομάδων ενός μορίου.

Πίνακας 1.2: Συνοπτικός πίνακας με δονήσεις τάσης και κάμψης υδρογονανθράκων.

Χαρακτηριστική ομάδα	Είδος Δόνησης	Μορφή	Κυματαριθμός (cm^{-1})
Αλκάνια			
-C-H	Έκτασης	Ισχυρή	3000-2850
-C-H	Κάμψης	Μη συγκεκριμένη	1480-1350
-C-C-	Έκτασης	Μεσαία	1175-720

<u>Αλκένια</u>			
=C-H	Έκτασης	Μεσαία	3100-3010
=C-H	Κάμψης	Ισχυρή	1000-675
C=C	Έκτασης	Μη συγκεκριμένη	1680-1620
<u>Αλκίνια</u>			
≡C-H	Έκτασης	Ισχυρή, οξεία	3300-3290
-C≡C-	Έκτασης	Ασθενής	2260-2100
<u>Αλογονοαλκάνια</u>			
C-Cl	Έκτασης	Ισχυρή	800-600
C-Br	Έκτασης	Ισχυρή	600-500
C-I	Έκτασης	Ισχυρή	500-490
<u>Αρωματικές</u>			
C-H	Έκτασης	Μεσαία	3100-3000
C=C	Έκτασης	Μεσαία- ασθενής	1600-1400
<u>Αλκοόλες</u>			
O-H	Έκτασης	Ισχυρή, ευρεία	3600-3200
C-O	Έκτασης	Ισχυρή	1150-1050
<u>Καρβονυλικές</u>			
C=O	Έκτασης	Ισχυρή	1820-1670
<u>Αλδεΐδες</u>			
O=C-H	Έκτασης	Μεσαία, δύο κορυφές	2850-2820 &2750-2720
<u>Νιτρίλια</u>			
CN	Έκτασης	Μεσαία	2260-2210
<u>Νίτρο-</u>			
N-O	Έκτασης	Ισχυρή, δύο κορυφές	1560-1515 &1385-1345
<u>Καρβοξυλομάδα</u>			
C=O	Έκτασης	Ισχυρή	1725-1700
O-H	Έκτασης	Ισχυρή, ευρεία	3300-2500
C-O	Έκτασης	Ισχυρή	1320-1210
<u>Εστέρες</u>			
C=O	Έκτασης	Ισχυρή	1750-1735
C-O	Έκτασης	Δύο κορυφές ή και περισσότερες	1300-1000

Πίνακας 1.3: Συνοπτικός πίνακας με χαρακτηριστικές απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων.

Χαρακτηριστική ομάδα	Είδος Δόνησης	Μορφή
Si-H	Ισχυρή	2100-2360
Si-O	Ισχυρή, αμβλεία	1000-1100
Si-C	Ισχυρή, οξεία	1250
Al-O	Ευρείες, ισχυρές, πολλαπλές κορυφές	400-900
Al-C	Ασθενής, Αιχμηρές	500-600
Al-OH	Μερικώς ευρεία	3600- έκτασης 900-950- κάμψης

1.6.2 Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)

Η ανάλυση των δεδομένων από περίθλαση ακτινών X αποτελεί μια εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδο για την αποτύπωση μικροσκοπικών δομικών χαρακτηριστικών, όπως η απόσταση μεταξύ μορίων και ο αριθμός των συντονισμένων στοιχείων. Αυτή η μέθοδος είναι ικανή να προσδιορίσει την κρυσταλλική φύση των στερεών υλικών. Επιπλέον, μέσω της ανάλυσης των γωνιών και της έντασης των κορυφών περίθλασης, μπορεί να αποκαλυφθεί η διάταξη του κρυστάλλου³⁹. Όπως είναι γνωστό, κάθε κρυσταλλικό στερεό διαθέτει ένα διακριτό πρότυπο περίθλασης – συχνά αποκαλούμενο “δακτυλικό αποτύπωμα” – που είναι μοναδικό και ανεξάρτητο από τα υπόλοιπα στοιχεία της σύνθεσης, επιτρέποντας έτσι την αναγνώρισή του⁴⁰.

Η μέθοδος περίθλασης ακτινών X είναι μια καλά εδραιωμένη τεχνική, που χαρακτηρίζεται από την ευκολία εφαρμογής της και τον ελάχιστο χρόνο που απαιτεί, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, και προσφέρει υψηλή αποτελεσματικότητα στον προσδιορισμό των ανωτέρω χαρακτηριστικών⁴¹. Δίνει τη δυνατότητα για άμεσο έλεγχο κρίσιμων τεχνικών χαρακτηριστικών, όπως η ποιότητα, η σύσταση και το πάχος ενός υλικού στρώματος⁴². Παράλληλα, μπορεί να ανιχνεύσει και να αξιολογήσει δομικές ατέλειες. Η τεχνική XRD έχει επεκταθεί και στην άμεση μελέτη άμορφων φάσεων. Είτε

χρησιμοποιείται αυτόνομα είτε σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές, είναι κατάλληλη για την ανίχνευση της αρχής της κρυστάλλωσης. Αποτελεί πλέον ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη της δομής τόσο άμορφων όσο και νάνο κρυσταλλικών υλικών⁴³. Η εφαρμογή της στην ανάλυση κρυσταλλικών δομών έχει εξελιχθεί σε σημαντικό πεδίο ενδιαφέροντος στη σύγχρονη επιστήμη, καθώς προσφέρει δυνατότητα απεικόνισης της εσωτερικής διάταξης των υλικών. Μέσω αυτής της προσέγγισης, επιτυγχάνεται βαθύτερη κατανόηση των μικροδομών και των ιδιοτήτων ενός υλικού, ενώ παράλληλα αποκτώνται λεπτομερείς πληροφορίες για τη διάταξη των ατόμων στον τρισδιάστατο χώρο και τη δομή του εσωτερικού πλέγματος κάθε κρυσταλλικής ουσία⁴⁴.

Η περίθλαση ακτινών X βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως στην παραγωγή υφασμάτων, στην εγκληματολογική ανάλυση, καθώς και στην ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση φάσεων σε υλικά με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Χρησιμοποιείται εκτενώς σε κλάδους όπως η επιστήμη υλικών, η χημεία και η βιομηχανική έρευνα, τόσο για επιστημονικές μελέτες όσο και για έλεγχο ποιότητας. Η αποτελεσματικότητά της ενισχύεται με την εισαγωγή προηγμένων αλγορίθμων επεξεργασίας δεδομένων, όπως ο γρήγορος μετασχηματισμός Fourier (FFT)⁴⁵. Επιπλέον, η μη καταστρεπτική φύση της μεθόδου, η απλή προετοιμασία των δειγμάτων και η εύκολη συλλογή δεδομένων αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία έχουν οδηγήσει στη συχνή χρήση της για την ανίχνευση κρυστάλλωσης σε φαρμακευτικές ενώσεις^{40,43}.

Ωστόσο, αρκετά υλικά δεν μπορούν να προετοιμαστούν σε κρυστάλλους κατάλληλα για κρυσταλλική περιθλασιμετρία ακτινών X (single-crystal x-ray diffraction), για αυτό και είναι απαραίτητη η χρήση της περιθλασιμετρία ακτινών X σκόνης (powder x-ray diffraction) για την κατανόηση της δομής αυτών των υλικών⁴⁶. Τα δεδομένα που αποκτούνται είναι πολύ περιορισμένα σε σχέση με το single-crystal x-ray diffraction κυρίως λόγω του τυχαίου προσανατολισμού των κρυστάλλων. Κυρίως, το powder x-ray diffraction μπορεί να αναγνωρίσει τι υπάρχει μέσα στο υλικό καθώς και να ελέγχει αλλαγές στην κρυσταλλική δομή, ενώ το single-crystal x-ray diffraction μπορεί να εξακριβώσει την τρισδιάστατη δομή μιας ουσίας στο ατομικό επίπεδο⁴⁷.

1.6.2.1 Μεθοδολογία

Τα σύγχρονα συστήματα περίθλασης ακτινών X αποτελούνται συνήθως από διάφορα μέρη: (α) ακτίνες X, (β) γωνιόμετρα, (γ) ανιχνευτές και (δ) έναν υπολογιστή με το

λογισμικό που απαιτείται για τη λειτουργία του περιθλασίμετρου. Η προετοιμασία της σκόνης για ανάλυση με ακτίνες X πραγματοποιείται υπό την προϋπόθεση ότι η σκόνη είναι σε λεπτούς ομοιογενούς κόκκους. Υπάρχουν δύο τρόποι για να τοποθετηθεί το δείγμα. Ο πρώτος τρόπος είναι η απλή τοποθέτηση του πάνω σε ένα γυαλί ή μέταλλο και ο δεύτερος τρόπος που είναι για ευαίσθητα στον αέρα δείγματα τοποθετούνται μέσα σε μια γυάλινη θήκη. Η σκόνη είναι κεντραρισμένη, εφαρμόζεται υψηλή τάση σε ένα μεταλλικό στόχο (κυρίως χαλκό) για να δημιουργήσει μια ακτίνα που περνά μέσα από το διάφραγμα με στόχο το δείγμα σε μια ελεγχόμενη γωνιά (θ). Η έκθεση σε μια έντονη δέσμη ακτινών X (συνήθως μονοχρωματικές ακτίνες X), δημιουργεί ένα μοτίβο περίθλασης κηλίδων που ονομάζεται ανάκλαση και δημιουργείται μόνο όταν ο νόμος του Brigg's ικανοποιείται ^{48,49}.

Τυπικά, η συλλογή δεδομένων μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας μια συσκευή σύζευξης φορτίου (ICCD) όπου συγκρίνει τις κορυφές με είδη υπάρχοντα δείγματα ⁴⁴. Επειδή το δείγμα περιέχει μικρο-κρυστάλλους σε τυχαία τοποθεσία, μερικοί από αυτούς έχουν την κατάλληλη θέση για να ικανοποιήσουν τον νόμο του Bragg ⁵⁰. Με τον νόμο του Bragg μπορούν να γίνουν υπολογισμοί για τους παραμέτρους του πλέγματος χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 1. Για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυστάλλων χρησιμοποιείται η Εξίσωση Scherrer (εξίσωση 2). Τέλος, οποιαδήποτε αλλαγή στην φάση παρουσιάζεται με Rietveld refinement.

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (1)$$

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2)$$

Οι ακτίνες X διαθέτουν μήκη κύματος που κυμαίνονται μεταξύ 10^{-7} και 10^{-9} cm. Όταν ηλεκτρόνια προσπίπτουν με μεγάλη ταχύτητα πάνω σε μια μεταλλική επιφάνεια, προκαλούν την εκπομπή ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου, διεγείροντάς τα και απομακρύνοντάς τα από τις σταθερές τροχιές τους. Αν και τα περισσότερα μέταλλα παράγουν ένα ευρύ φάσμα ακτινών X, παρατηρούνται δύο κύριες κορυφές έντασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος, τα οποία εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό του συγκεκριμένου στοιχείου. Όταν μια παράλληλη δέσμη ακτινών X διέρχεται από ένα λεπτό πλέγμα, κάθε σημείο του πλέγματος λειτουργεί ως πηγή επανεκπομπής της ακτινοβολίας.

Ένας βασικός όρος στη συγκεκριμένη μέθοδο είναι η "φάση", η οποία αναφέρεται στην ταύτιση δύο κυμάτων, κατά την οποία οι κορυφές (μέγιστα) και οι κοιλάδες (ελάχιστα) συμπίπτουν, οδηγώντας σε συμβολή. Όταν δύο κύματα συνδυάζονται με τέτοιο τρόπο, οι κορυφές γίνονται πιο έντονες και οι κοιλάδες βαθύτερες, φαινόμενο γνωστό ως ενισχυτική συμβολή. Το πλάτος του κύματος των ακτινών X – δηλαδή το ύψος του – σχετίζεται άμεσα με την ένταση της ακτινοβολίας. Αν όμως τα κύματα συναντηθούν εκτός φάσης, δηλαδή όταν η κορυφή του ενός συμπίπτει με την κοιλάδα του άλλου, το τελικό κύμα έχει μικρότερο πλάτος από εκείνο των αρχικών, με αποτέλεσμα να προκύπτει αποσβεσμένη συμβολή.

Όταν μια ακτίνα προσπίπτει σε έναν κρύσταλλο, μπορεί να ανακλαστεί ή να διασκορπιστεί. Οι δύο προκύπτουσες ακτίνες ξεκινούν συγχρονισμένες, δηλαδή σε φάση. Ωστόσο, μόνο σε συγκεκριμένες γωνίες ανάκλασης οι ακτίνες παραμένουν σε φάση μεταξύ τους. Σε αυτές τις γωνίες, η ένταση της ακτινοβολίας ενισχύεται, δημιουργώντας σκοτεινές περιοχές στην φωτογραφική πλάκα, γεγονός που υποδηλώνει υψηλή ένταση ακτινών X. Αντίθετα, σε άλλες γωνίες προκαλείται εξασθένηση της ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα την εμφάνιση φωτεινών περιοχών στην πλάκα, που αντιστοιχούν σε χαμηλή ένταση ακτινών X.

Κάθε κρυσταλλικό υλικό παρουσιάζει ένα μοναδικό μοτίβο περίθλασης, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για την ταυτοποίησή του. Τα πρότυπα αυτά καταγράφονται σε αρχεία του Αρχείου Περιθλάσεως Κόνεων (JCPDS Files). Είναι επίσης δυνατή η αναγνώριση μειγμάτων ουσιών, εφόσον υπάρχουν διαθέσιμα πρότυπα για τις επιμέρους συνιστώσες προς σύγκριση.

1.7 Σκοπός

Ένας από τους στόχους της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση και χρήση των κατάλληλων πειραματικών συνθηκών με την χρήση της υδροθερμικής μεθόδου για την παραγωγή υλικών βασισμένων στον καολινίτη. Ο καολινίτης στην νάνοκλίμακα είναι μια νανοδομημένη μορφή του καολινίτη, ενός αργιλικού ορυκτού με ευρεία βιομηχανική χρήση. Η σύνθεσή του μέσω της υδροθερμικής μεθόδου βασίζεται στη διάλυση και ανακατανομή του υλικού υπό υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, με τη χρήση διαφορετικών χημικών αντιδραστηρίων. Στη διαδικασία αυτή, μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις των πρώτων υλών, και οι συνδυασμοί οξέων (το θειικό και το νιτρικό

οξύ), καθώς και βάσεων, όπως το υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου, προκειμένου να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαμόρφωση της νανοδομής περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, η οποία κυμαίνεται συνήθως από 100 έως 300 °C. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία, η θερμοκρασία έμεινε σταθερή στους 105 °C.

Ο δεύτερος στόχος της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι η διερεύνηση και ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου παραγωγής βιοάνθρακα μέσω της πυρόλυσης, με πρώτη ύλη τα κελύφη φιστικιών Αιγίνης. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε είναι η αργή πυρόλυση, κατά την οποία το οργανικό υλικό θερμαίνεται σε απουσία οξυγόνου, οδηγώντας στη θερμική αποδόμηση των συστατικών του. Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου επιτρέπει τον έλεγχο των παραμέτρων παραγωγής, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης, προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση σε βιοάνθρακα με τις επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες.

Ο τρίτος στόχος της παρούσας πτυχιακής άσκησης είναι η διερεύνηση και ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου σύνθεσης υλικού που στηρίζεται στον βιοάνθρακα και τον καοлинίτη. Κατά τη διαδικασία αυτή, πραγματοποιήθηκαν τροποποιήσεις στα χημικά αντιδραστήρια, καθώς και στις δοσολογίες των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν, προκειμένου να προσδιοριστεί ο βέλτιστος συνδυασμός συνθηκών. Μέσω επομένως της συστηματικής μελέτης και παρακολούθησης των παραμέτρων κατά τη σύνθεση, επιδιώχθηκε η βελτιστοποίηση της διαδικασίας, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα και η ποιότητα των τελικών προϊόντων. Τέλος, τα τελικά προϊόντα που απομονώθηκαν μελετήθηκαν μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FT-IR) και περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD).

2 Πειραματική διαδικασία και Μεθοδολογία

2.1 Αντιδραστήρια και μέθοδοι σύνθεσης

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πτυχιακή εργασία είναι ο εμπορικός καοлинίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), τα διαλύματα υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) 4 M, υδροξειδίου του καλίου (KOH) 4 M, θειϊκό οξύ (H_2SO_4) 0.7 M, νιτρικό οξύ HNO_3 0.7 M και αμμωνία (NH_3) 0.1 M. Ο καοлинίτης, τα pellets του NaOH και KOH αγοράστηκαν από τη εταιρία

Sigma Aldrich. Για τον καθαρισμό των γυαλικών καθώς και για μερικές χρήσεις στα πειράματα γινόταν χρήση αιθανόλης και απιονισμένου νερού. Επιπρόσθετα χρησιμοποιήθηκαν κελύφη φιστικιών Αιγίνης τα οποία προέρχονται από παραγωγούς από την Αίγινα.

Για την μετατροπή του καολινίτη σε νανοκλίμακα χρησιμοποιήθηκε υδροθερμική μέθοδος και μελετήθηκε η μέθοδος άλεσης μέσω σφαιρόμυλου (ball milling) ενώ για την μετατροπή των φιστικιών Αιγίνης σε βιοάνθρακα πραγματοποιήθηκε η μέθοδος της πυρόλυσης.

2.1.1 Μεθοδολογία Σύνθεσης

2.1.1.1 Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal synthesis)

Η υδροθερμική μέθοδος λόγω της αποτελεσματικότητας και της απλής χρήσης της είναι ευρέως διαδεδομένη για την δημιουργία κρυσταλλικών ουσιών από υδάτινα διαλύματα κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και πίεσης ατμών. Η υδροθερμική μέθοδος διεξάγεται σε αυτόκλειστα συστήματα και οδηγεί στην παραγωγή υλικών υψηλής ποιότητας με μοναδικές ιδιότητες όπως για την παραγωγή νανοϋλικών⁵¹. Η γενική διαδικασία για την υδροθερμική μέθοδο είναι η εξής: μείγμα αντιδρώντων που είναι αδιάλυτα ή ελαφρώς διαλυτά σε θερμοκρασία δωματίου με διαλύτη υπερκάθαρο νερό σφραγίζεται σε αυτόκλειστο με επένδυση από τεφλόν (PTFE) και θερμαίνεται υπό αυτογενή πίεση, το δοχείο αντίδρασης διαθέτει παχύ τοίχωμα για να αντέχει σε πιέσεις περίπου 20 atm και θερμοκρασίες έως και 250 °C.

Για την παραγωγή των υλικών μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, ακολουθήθηκαν τέσσερα διακριτά στάδια. Στα στάδια 1 και 3 χρησιμοποιήθηκαν ανοξειδωτοι αντιδραστήρες, εντός των οποίων τοποθετήθηκαν τεφλόν (PTFE) δοχεία χωρητικότητας 100 και 200 ml. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν γουδί, ογκομετρικός σωλήνας, μαγνητικός αναδευτήρας, θερμαινόμενη πλάκα ανάδευσης, καθώς και διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 4 M και θειϊκού οξέος (H₂SO₄) συγκέντρωσης 0.7 M. Στα στάδια 2 και 4, όπου πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό, απαιτήθηκαν κωνική φιάλη διήθησης, διηθητικό χαρτί, αντλία κενού, αιθανόλη και απιονισμένο νερό.

Εκτός από το υδροξείδιο του νατρίου και θειϊκό οξύ, ως βάση για το πρώτο βήμα της υδροθερμική έγινε χρήση του υδροξειδίου του καλίου, και ως οξύ στο δεύτερο βήμα

χρησιμοποιήθηκε νιτρικό οξύ. Επιπρόσθετα, έγινε συνδυασμός και του υδροξειδίου του καλίου με το θειικό οξύ.

Αρχικά για το πρώτο βήμα, ζυγίστηκαν 12 g και 28 g καολινίτη, τα οποία αλέσθηκαν με γουδοχέρι και τοποθετήθηκαν στους αντιδραστήρες των 100 ml και 200 ml αντίστοιχα. Προστέθηκαν 60 ml και 140 ml διαλύματος NaOH 4 M, και τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ανάδευση επί 10 λεπτά. Στη συνέχεια, οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 240 °C για 5 ώρες.



Εικόνα 2.1: Διαρρύθμιση πρώτου βήματος της υδροθερμικής μεθόδου.

Το δεύτερο βήμα συνεχίστηκε μετά από 24 ώρες, όπου το υλικό αφαιρέθηκε από τον φούρνο και υποβλήθηκε σε διήθηση υπό κενό. Το στερεό υπόλειμμα εκπλύθηκε διαδοχικά με απεσταγμένο νερό (δύο φορές), αιθανόλη (μία φορά) και τέλος με απεσταγμένο νερό (μία φορά). Ακολούθως, το δείγμα ξηράθηκε σε φούρνο στους 105 °C καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας, με ενδιάμεση κονιοποίηση για την αποφυγή συσσωμάτωσης.



Εικόνα 2.2: Διαρρύθμιση δεύτερου βήματος της υδροθερμικής μεθόδου.

Το τρίτο στάδιο ακολουθεί παρόμοια διαδικασία με το πρώτο, με ορισμένες διαφοροποιήσεις. Ζυγίστηκαν 6 g και 15 g καολινίτη από το προϊόν του προηγούμενου σταδίου, κονιοποιήθηκαν και τοποθετήθηκαν στους αντιδραστήρες των 80 ml και 170 ml, αντίστοιχα. Προστέθηκαν 60 ml και 150 ml διαλύματος H_2SO_4 0.7 M, ενώ πραγματοποιήθηκε ανάδευση επί 10 λεπτά. Οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν εκ νέου στον φούρνο στους 240 °C για 8 ώρες.

Τέλος για το τέταρτο και τελευταίο βήμα, την επόμενη μέρα, το υλικό αφαιρέθηκε από τον φούρνο και υποβλήθηκε σε διήθηση υπό κενό, ακολουθώντας τη διαδικασία του δεύτερου σταδίου. Μετά την πλύση του δείγματος, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στους 105 °C καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας, με ενδιάμεση κονιοποίηση για τη διατήρηση της ομοιομορφίας του υλικού.

2.1.2 Σφαιρόμυλος

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία έγινε χρήση και του κλασικού σφαιρόμυλου (PULVERISETTE 6, Fritsch). Ο εξοπλισμός που εφαρμόστηκε στην εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας είναι ένα ειδικό μπολ που τοποθετείται στην βάση για το μπολ όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3, ένα κάλυμμα για το μπολ, ένα πλαστικό δακτυλίδι το οποίο τοποθετείται ενδιάμεσα του μπολ και του καλύμματος του για να μην υπάρχουν απώλειες υλικού και είκοσι πέντε μικρές μπάλες των 20 mm. Το μπολ, το κάλυμμα και οι σφαίρες, είναι φτιαγμένες από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο αγοραστός καολινίτης.

2.1.2.1 Πειραματική διαδικασία

Μέσα στο μπολ των 80 ml τοποθετήθηκαν είκοσι πέντε σφαίρες των 20 mm μαζί με 15 g καολινίτη και σφραγίστηκε χρησιμοποιώντας το κάλυμμα. Στην συνέχεια, ζυγίστηκε το μπολ έτσι ώστε να είναι σίγουρο ότι το αντίβαρο θα άντεχε το βάρος του μπολ και τοποθετήθηκε στην βάση για το μπολ. Με την βοήθεια της λαβής ασφαλείας, σφραγίστηκε έτσι ώστε να μην υπάρξουν αναταραχές στην συνέχεια και με ένα δυναμόμετρο βεβαιώθηκε ότι θα παραμείνει κλειστό κατά τη διαδικασία της άλεσης και ανάμειξης. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας, λαμβάνεται σκόνη του τελικού προϊόντος (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3: Τελικό προϊόν μετά την άλεση στο σφαιρόμυλο με τη χρήση σφαιρών από stainless steel

2.1.3 Σύνθεση Βιοάνθρακα

2.1.3.1 Αργή Πυρόλυση

Η παραγωγή του βιοάνθρακα πραγματοποιείται με την μέθοδο της πυρόλυσης. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία η πηγή βιομάζας που πυρολύεται είναι τα κελύφη φιστικιών Αιγίνης (Pistachio shells). Ακόμη, η μέθοδος πυρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε, ήταν η αργή πυρόλυση που κατατάσσεται στους παραδοσιακούς μεθόδους πυρόλυσης. Με την αργή πυρόλυση υπάρχει ποσοστό παραγωγής βιοάνθρακα 35% όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1 γι' αυτό και αποτελεί μια κατάλληλη μέθοδος.

2.1.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία παραγωγής βιοάνθρακα από κελύφη φιστικιού ξεκινά με τη συλλογή μιας μεγάλης ποσότητας κελυφών, τα οποία τοποθετούνται σε μια πλαστική σακούλα και τεμαχίζονται σε μικρότερα κομμάτια. Στη συνέχεια, μεταφέρονται σε κάψες και τοποθετούνται στον φούρνο όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση, ο οποίος ρυθμίζεται αρχικά στους 500 °C, με τη θερμοκρασία να αυξάνεται κατά 10 °C κάθε λεπτό. Οι κάψες τοποθετούνται στον φούρνο και η διαδικασία ξεκινά, ενώ πραγματοποιείται τακτικός έλεγχος της φιάλης αζώτου για τη διατήρηση των κατάλληλων συνθηκών. Μόλις

ολοκληρωθεί η πυρόλυση, οι κάψες παραμένουν στον φούρνο για να κρυώσουν σταδιακά, επιτρέποντας τη σταθεροποίηση του βιοάνθρακα.



Εικόνα 2.4: Κελύφη φυσικιών Αιγίνης, μέσα στις κάψες έτοιμα για να ξεκινήσει η πυρόλυση.

2.1.4 Σύνθετο υλικό

Ο σκοπός των παρακάτω διαδικασιών αποσκοπεί στην εύρεση της καταλληλότερης μεθόδου συνένωσης των δύο υλικών και η περαιτέρω δομική και φυσικοχημική μελέτη αλληλεπίδρασης αυτών.

2.1.4.1 Βιοάνθρακας και υλικά στηριγμένα στον καολινίτη: Τέσσερις τρόποι

Το δείγμα 4 (Πίνακας 3.7) που παράχθηκε με την μέθοδο της υδροθερμικής καθώς και ο βιοάνθρακας που παράχθηκε με την μέθοδο της αργής πυρόλυσης, αλληλοεπίδρασαν μεταξύ τους με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους όπως αναγράφονται συνοπτικά στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Τρόποι σύνθεσης των δύο υλικών και η διαδικασία που αντιστοιχεί για τον καθένα

Τρόποι Σύνθεσης	Αντιδρώντα
1 ^{ος} Τρόπος (Δείγμα 7)	30 g biochar + 500 ml NaOH 0.1M + 10 g Δείγμα 4
2 ^{ος} Τρόπος (Δείγμα 8)	40 g PI + 500 ml ammonia + 10.33 g Δείγμα 4
3 ^{ος} Τρόπος (Δείγμα 9)	30 g PI + 500 ml H ₂ O + 10 g Δείγμα 4
4 ^{ος} τρόπος (Δείγμα 10)	40 g PI + 500 ml H ₂ O + 4 g Δείγμα 4

2.1.4.2 1^{ος} Τρόπος

Η πιο κάτω αντίδραση χαρακτηρίζει τα αντιδρώντα και τις ποσότητες που χρειάστηκαν για να γίνει η σύνθεση:



Αρχικά, 30 g βιοάνθρακα και 10 g του δείγματος 4, τοποθετήθηκαν σε μια duran των 1000 ml η οποία περιείχε 500 ml υδροξείδιο του νατρίου συγκέντρωσης 0.1 M . Η προσθήκη των δύο αντιδραστηρίων γινόταν υπό συνεχή ανάδευση σε πλάκα ανάδευσης για 2 ώρες. Μετά τις δύο ώρες, με την χρήση διηθητικού σκεύους, διαχωρίστηκε το στερεό υπόλειμμα από το υγρό και ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό. Αμέσως μετά, τοποθετήθηκε σε κάψες και μπήκε στο φούρνο για ξήρανση στους 105 °C μέχρι την επόμενη μέρα.

2.1.4.3 2^{ος} Τρόπος



Για τον δεύτερο τρόπο, τα αντιδρώντα που χρησιμοποιήθηκαν είναι κελύφη φιστικιών Αιγίνης, απεσταγμένο νερό και το υλικό βασισμένο στον καολινίτη που επιτεύχθηκε στην υδροθερμική μέθοδο το δείγμα 4. Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε διαφέρει κυρίως έναντι του πρώτου τρόπου μιας και για βιοάνθρακα χρησιμοποιήθηκε το οργανικό υλικό πριν να πυρολυθεί. Σημειώνεται ότι έγινε χρήση 500 ml αμμωνίας, σε αντίθεση με τον πρώτο τρόπο όπου πραγματοποιήθηκε με υδροξείδιο του νατρίου.

Στον δεύτερο τρόπο, 40 g κελύφη φιστικιών Αιγίνης και 10,33 g του δείγματος 4, τοποθετήθηκαν σε μια duran των 1000 ml η οποία περιείχε 500 ml αμμωνίας. Η προσθήκη των δύο αντιδραστηρίων γινόταν υπό συνεχή ανάδευση σε πλάκα ανάδευσης για 2 ώρες. Μετά τις δύο ώρες, με την χρήση διηθητικού σκεύους, διαχωρίστηκε το στερεό υπόλειμμα από το υγρό και ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό (Εικόνα 2.4). Αμέσως μετά, τοποθετήθηκε σε κάψες και μπήκε στο φούρνο για ξήρανση στους 105 °C μέχρι την επόμενη μέρα. Τέλος μετά την ξήρανση έγινε πυρόλυση του υλικού στους 500 °C.



Εικόνα 2.5: Το υλικό πριν την πυρόλυση.

2.1.5 3^{ος} Τρόπος

30 g PI(Pistachio shells) + 500 ml H₂O + 10 g Δείγμα 4

Τα αντιδρώντα για τον τρίτο τρόπο είναι, κελύφη φιστικιών Αιγίνης, απεσταγμένο νερό και το δείγμα 4. Αντιθέτως με τους προηγούμενους τρόπους, έγινε χρήση 500ml απεσταγμένου νερού και οι ποσότητες αντιστοιχούν για κάθε 1 g δείγματος 4, 3 g κελύφη φιστικιών Αιγίνης. Η διαδικασία είναι αρκετά παρόμοια με τον δεύτερο τρόπο.

Στον τρίτο τρόπο, 30 g κελύφη φιστικιών Αιγίνης (PI) και 10 g δείγματος 4, τοποθετήθηκαν σε μια duran των 1000 ml η οποία περιείχε 500 ml απεσταγμένου νερού. Αρχικά έγινε η προσθήκη του δείγματος 4 υπό συνεχή ανάδευση σε πλάκα ανάδευσης και μετά από περίπου 30 λεπτά προστέθηκαν τα 30 g PI. Η ανάδευση γινόταν για 2 ώρες. Μετά τις δύο ώρες, με την χρήση διηθητικού σκεύους, διαχωρίστηκε το στερεό υπόλειμμα από το υγρό και ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό. Αμέσως μετά, τοποθετήθηκε σε κάψες και μπήκε στο φούρνο για ξήρανση στους 105 °C μέχρι την επόμενη μέρα. Αφού έγινε ξήρανση του υλικού, το υλικό πυρολύθηκε στους 500 °C.

2.1.6 4^{ος} Τρόπος

40 g PI(Pistachio shells) + 500 ml H₂O + 4 g Δείγμα 4

Η διαδικασία του τελευταίου τρόπου είναι ίδια με τον τρίτο τρόπο αν και διαφέρουν οι ποσότητες αυτών. Συγκεκριμένα, εδώ επιλεχθήκαν ως ποσότητες οι ακόλουθες: 1 g

δείγματος 4 για κάθε 10 g κελύφη φιστικιών Αιγίνης. Σκοπός ήταν να μπορεί να γίνει και σύγκριση μεταξύ των δύο αυτών μεθόδων.

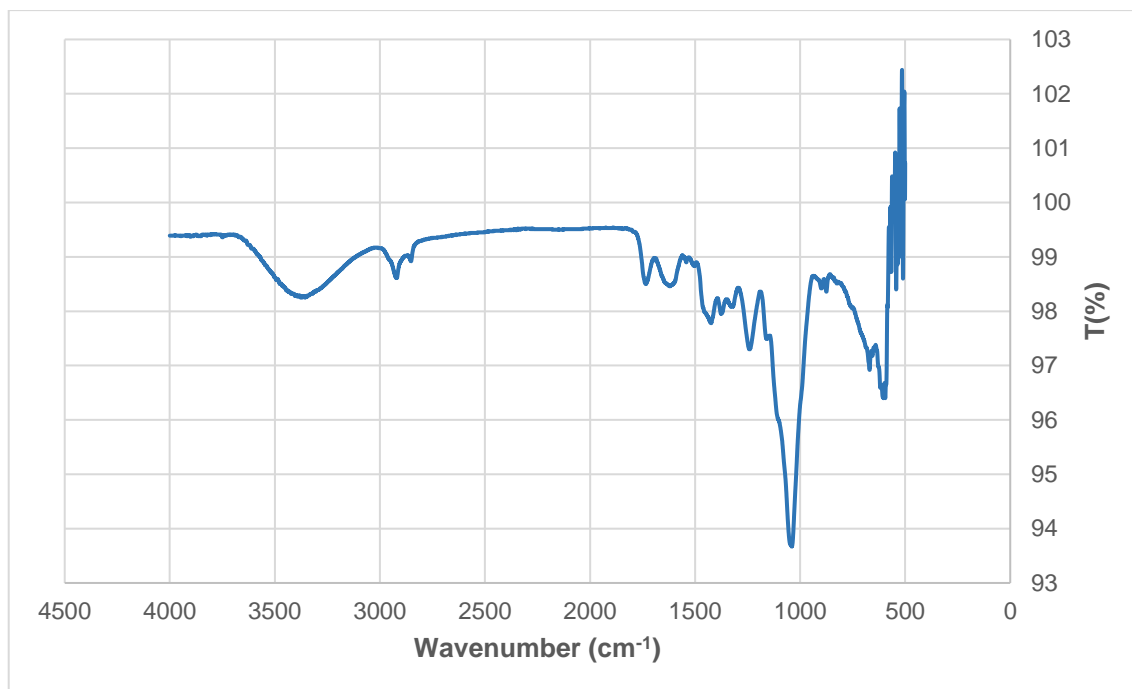
3 Συζήτηση Αποτελέσματα

3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Για επιβεβαίωση του σχηματισμού των υλικών που συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier-transform Infrared Spectroscopy - FT-IR). Τα φάσματα που παρουσιάζονται ξεκινούν από τους 500 cm^{-1} αφού λόγω της ηχορύπανσης, πριν τους 500 cm^{-1} υπάρχουν δονήσεις πολύ μεγαλύτερης διαπερατότητας από τις δονήσεις των μορίων των ουσιών που αναλύονται πιο κάτω. Το όργανο με το οποίο πραγματοποιήθηκε πάρθηκαν τα φάσματα των δειγμάτων είναι το φασματόμετρο Perkin Elmer Spectrum Two (Instrument serial number: 89133) και το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το Spectrum Software Version 10.3.2, LX100877R.

3.1.1 Βιοάνθρακας

Λήφθηκε το φάσμα υπερύθρου (FT-IR) για τον βιοάνθρακα που παράχθηκε από την πυρόλυση βιομάζας. Αρχικά, εμφανίζεται κορυφή στα 3362.5 cm^{-1} η οποία προσδιορίζεται ως η χαρακτηριστική ομάδα του υδροξυλίου και εμφανίζεται και κορυφή στα 1610 cm^{-1} που οφείλεται στην ύπαρξη C=O (καρβονύλιο). Ακόμη, εμφανίζονται κορυφές στα 1243 cm^{-1} και 1037 cm^{-1} όπου η πρώτη κορυφή είναι από τους δεσμούς έκτασης C=C και η δεύτερη πιθανόν αναφέρεται στο δεσμό C-H.



Εικόνα 3.1: Φάσμα FT-IR του βιοάνθρακα από φιστίκια Αιγίνης.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικές δονήσεις βιοάνθρακα από πυρόλυση.

Δονήσεις	Κυματαριθμοί (cm ⁻¹)
-OH	3362.5
C-H	1037
C=O	1610
C=C	1243

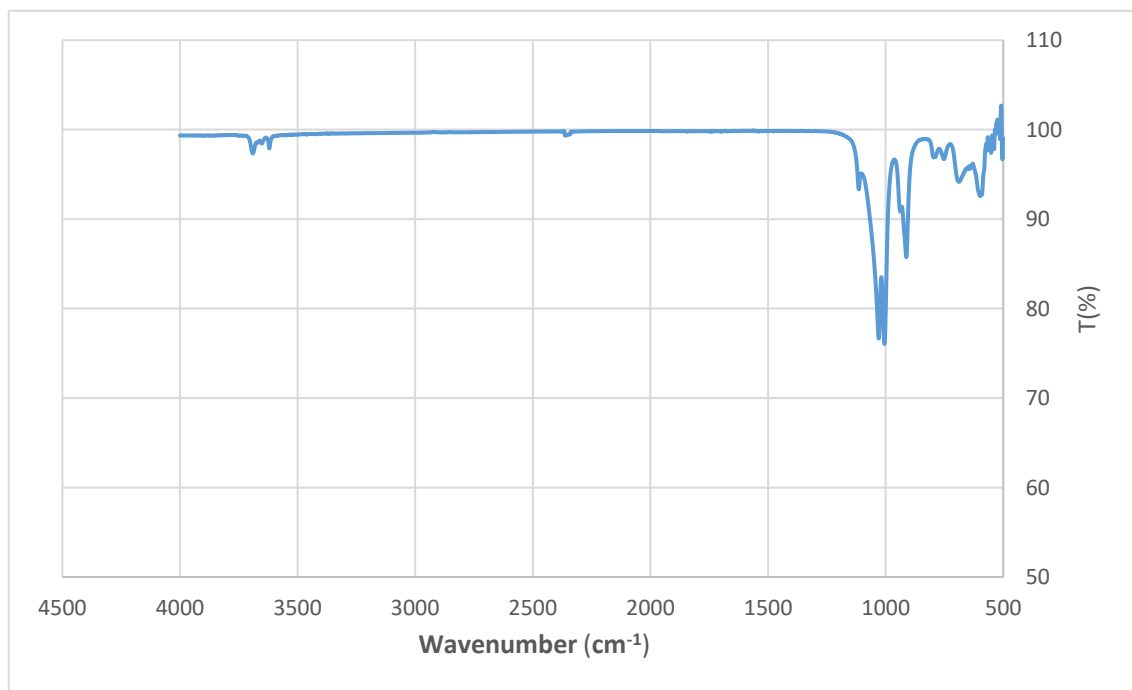
3.1.2 Καολινίτης

Φάσματα υπερύθρου (FT-IR) λήφθηκαν από τον αγοραστό καολινίτη (Εικόνα 3.2), από τα δείγματα από το πρώτο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου με την χρήση του υδροξειδίου του καλίου και του υδροξειδίου του νατρίου μετά την ξήρανση (Εικόνα 3.3) και τέλος από τα δείγματα μετά το τέλος της υδροθερμικής μεθόδου. Τα δείγματα του τελικού σταδίου είναι καολινίτης με υδροξείδιο του καλίου συγκέντρωσης 4 Μ και

νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0.7 M, καολινίτης με υδροξείδιο του καλίου συγκέντρωσης 4 M και θειϊκό οξύ συγκέντρωσης 0.7 M και το τρίτο δείγμα καολινίτης με υδροξείδιο του νατρίου συγκέντρωσης 4 M και θειϊκό οξύ συγκέντρωσης 0.7 M. Αντίστοιχα, το φάσμα για το πρώτο δείγμα φαίνεται στο γράφημα 4, για το δεύτερο στο γράφημα 5 και το τρίτο στο γράφημα 6.

3.1.2.1 Καολινίτης Εμπορίου

Αρχικά, παρουσιάζεται στην εικόνα 3.2 το φάσμα του αγοραστού καολινίτη. Στο φάσμα εμφανίζονται δύο κορυφές 3689.5 και 3621 cm^{-1} (ασθενείς δονήσεις) που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης των υδροξυλομάδων (-OH). Ακόμη παρατηρούνται κορυφές στα 1027.5 και 1005 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στον δεσμό έκτασης του Si-O και παρατηρούνται και κορυφές στα 913.5 cm^{-1} που αναφέρονται στο δεσμού κάμψης Al-OH. Τέλος, εμφανίζονται κορυφές στα 682 cm^{-1} και 599 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δεσμούς κάμψης Al-O.



Εικόνα 3.2: Φάσμα FT-IR του καολινίτη εμπορίου.

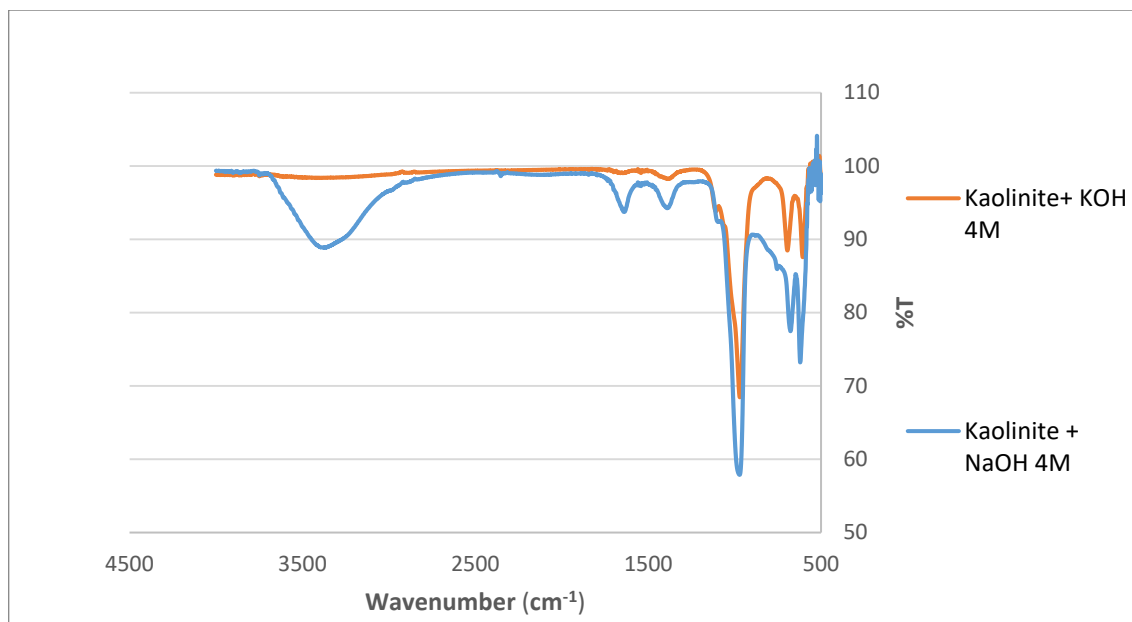
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικές δονήσεις $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Δονήσεις	Κυματαριθμοί (cm^{-1})
Si-O	1027.5 & 1005
Al-OH	913.5
OH	3621 & 3689.5
Al-O	682-599

3.1.2.2 Πρώτο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου

Στο πρώτο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου, όπου γίνεται η αντίδραση του καολινίτη με την βάση χρησιμοποιήθηκαν όπως έχει αναφερθεί, είτε το υδροξείδιο του καλίου είτε το υδροξείδιο του νατρίου. Στο εικόνα 3.3 γίνεται σύγκριση των φασμάτων FT-IR των δύο τρόπων ένωσης του πρώτου βήματος με την χρήση των δύο διαφορετικών βάσεων.

Αρχικά, η μπλε γραμμή παρουσιάζει τον καολινίτη με το υδροξείδιο του νατρίου και η πορτοκαλί γραμμή τον καολινίτη με το υδροξείδιο του νατρίου. Η μπλε γραμμή παρουσιάζει έντονη απορρόφηση στο 3334.5 cm^{-1} όπου υποδηλώνει την χαρακτηριστική ομάδα (-OH). Αυτό συμβαίνει διότι το NaOH πιθανό να προκαλεί μεγαλύτερη αποδιοργάνωση της δομής του καολινίτη ενώ πιθανόν να οφείλεται και στην μετατροπή του σε νάνο μορφή ή σε άλλες μεταστατικές φάσεις. Επίσης στην μπλε γραμμή παρατηρούνται κορυφές στα $1050, 966.5, 659$ και στα 621.5 cm^{-1} οι οποίες αναφέρονται σε δεσμούς όπως Si-O, Al-OH και Al-O. Στην πορτοκαλί γραμμή παρουσιάζονται κορυφές στους $1050, 956.5, 648$ και 596.5 cm^{-1} λόγω της ύπαρξης των δεσμών Si-O, Al-OH και Al-O. Παρατηρείται διαφορά στην ένταση και το εύρος των κορυφών και αυτό πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι το KOH παρεμβαίνει λιγότερο στην δομή του καολινίτη από ότι το NaOH. Γενικά το υδροξείδιο του νατρίου παρουσιάζεται ως πιο δραστικό στην διάσπαση του καολινίτη, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο μικρότερο ιοντικό μέγεθος του νατρίου (Na^+). Τέλος, οι διαφορές που παρατηρούνται στις περιοχές Si-O και O-H μπορούν να υποδηλώνουν την δημιουργία νάνο κλίμακας καολινίτη ή άλλων προϊόντων.



Εικόνα 3.3: Σύγκριση των φασμάτων FT-IR με την χρήση δύο διαφορετικών βάσεων, (NaOH 4M – μπλε γραμμή και KOH 4 M – πορτοκαλί γραμμή) στο πρώτο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου.

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.3

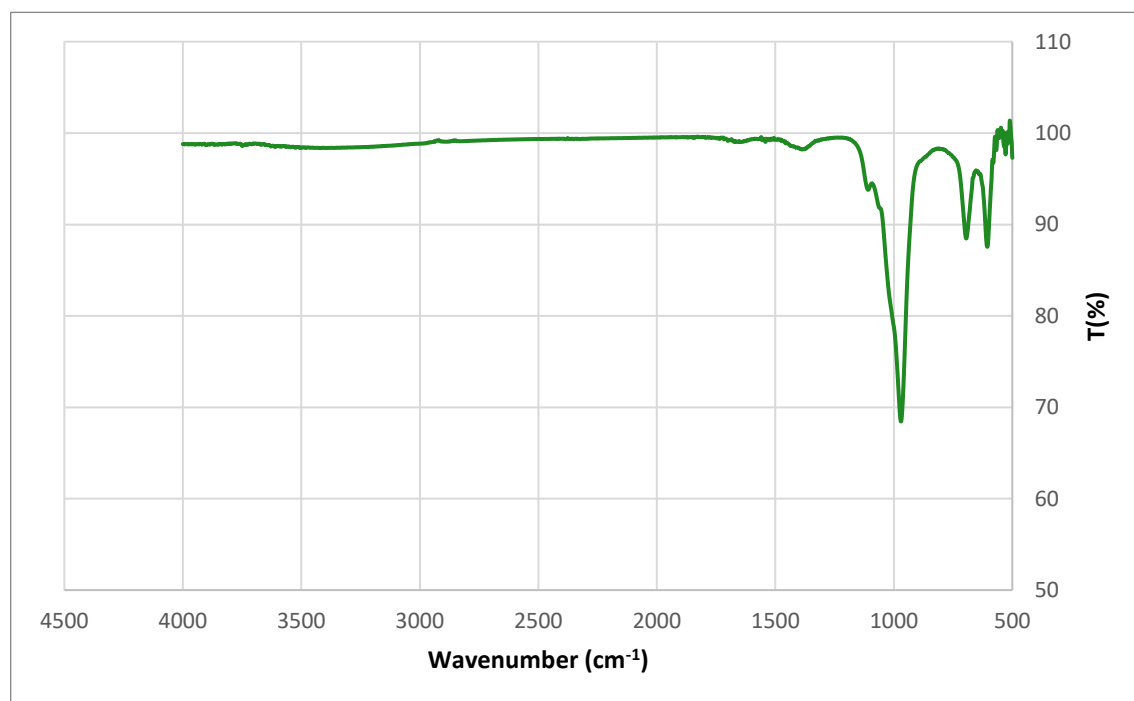
Δονήσεις	Κυματαριθμοί (cm ⁻¹)
OH	3334.5
Al-OH	956.5-966.5
Al-O	659-621.5 & 648-596.5
Si-O	1050

3.1.2.3 Δεύτερο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου

Στο δεύτερο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου πραγματοποιείτε η προσθήκη οξέος (είτε θειικό οξύ είτε νιτρικό οξύ). Με το τέλος της μεθόδου, παρατηρείται η δημιουργία στερεού υλικού. Στο εικόνα 3.4, περιγράφεται το φάσμα του υλικού μετά και την αντίδραση: καολινίτης + KOH 4 M + HNO₃ 0.7 M, ενώ στην εικόνα 3.5 παρουσιάζεται το φάσμα του στερεού μετά και την αντίδραση: καολινίτη + KOH 4 M + H₂SO₄ 0.7 M.

Αντίστοιχα, στην εικόνα 3.6 φαίνεται το φάσμα υλικού μετά την αντίδραση: καολινίτης + NaOH 4 M + HNO₃ 0.7 M.

Στο φάσμα του υλικού (KOH 4 M + HNO₃ 0.7 M), εμφανίζονται κορυφές σε 1074.5 cm⁻¹ και 966.5 cm⁻¹ όπου αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης του Si-O. Ακόμη, παρατηρούνται κορυφές στα 696.5 cm⁻¹ και 604.5 cm⁻¹ οι οποίες οφείλονται στο δεσμό Al-O.



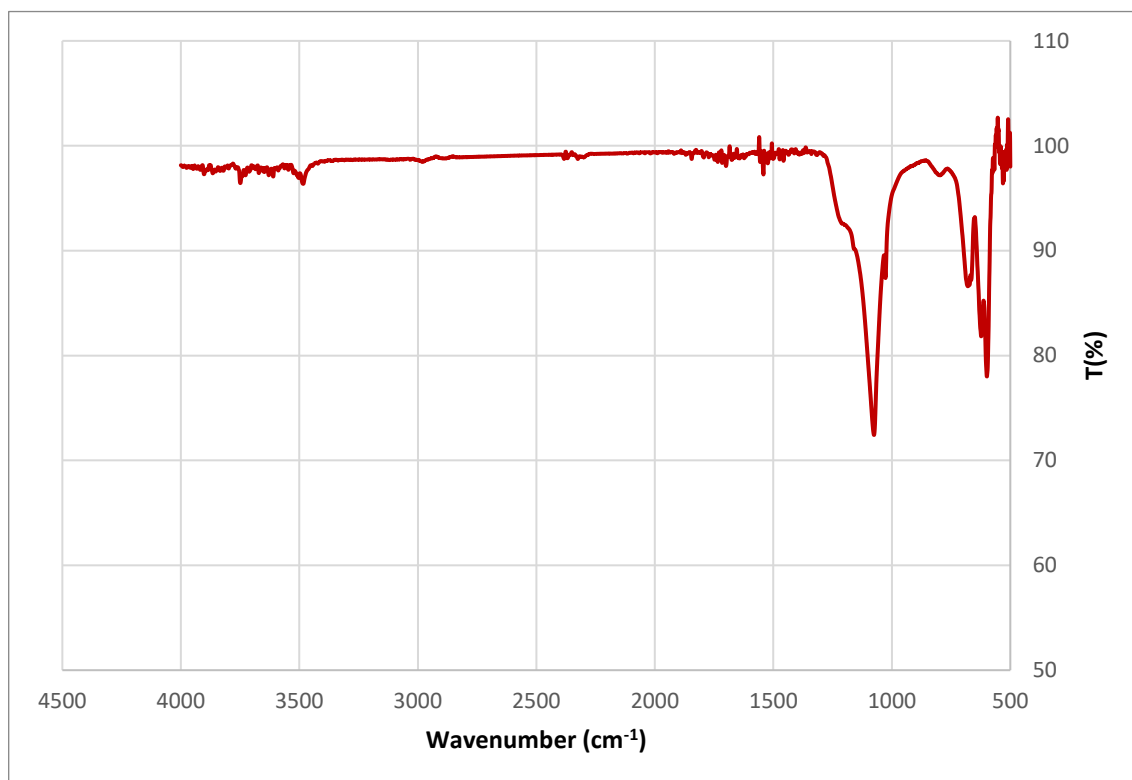
Εικόνα 3.4: Φάσμα FT-IR του υλικού μετά και την αντίδραση καολινίτης + KOH 4 M + HNO₃ 0.7 M.

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.4

Δονήσεις	Κυματαριθμοί (cm ⁻¹)
Si-O	966.5 & 1074.5
Al-O	696.5 & 604.5

Στην εικόνα 3.5, στο δεύτερο παρατηρούνται κορυφές στα 3473, 1077, 1028.5, 634.5 και 596 cm⁻¹. Η πρώτη κορυφή αντιπροσωπεύει την χαρακτηριστική ομάδα -OH (ασθενής

δόνηση), η δεύτερη κορυφή αφορά τον δεσμό Si-O, ενώ οι υπόλοιπες δονήσεις είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης δεσμών Al-OH και Al-O, αντίστοιχα.



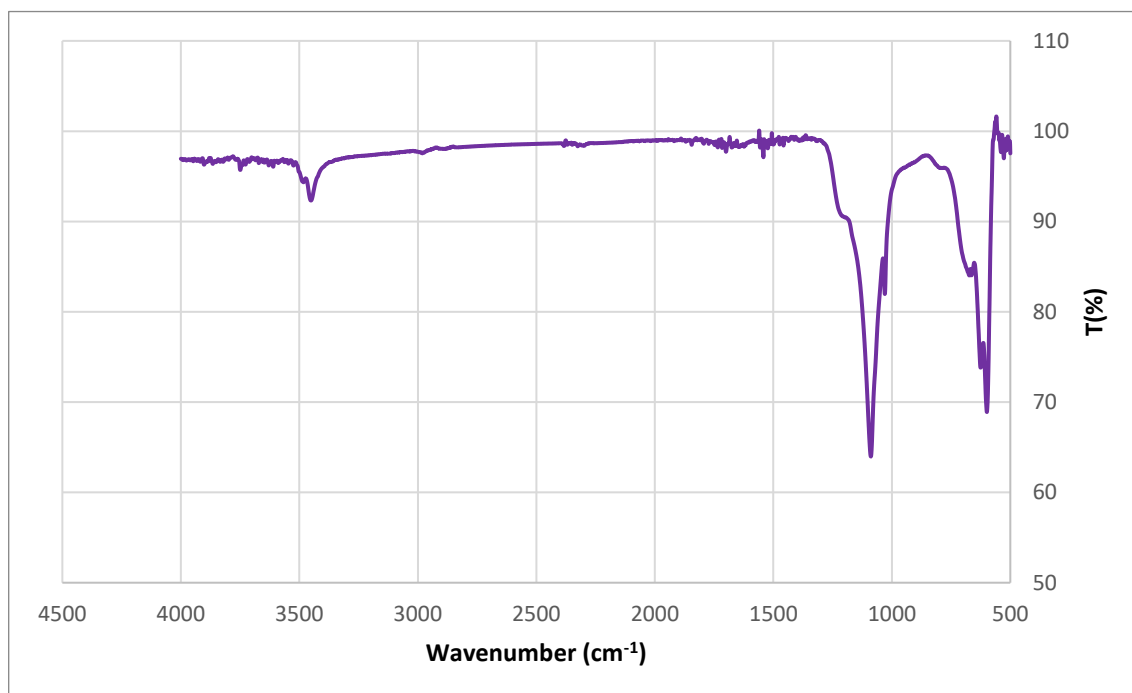
Εικόνα 3.5: Φάσμα FT-IR υλικού μετά την αντίδραση καολινίτης + KOH 4 M + H₂SO₄ 0.7 M.

Πίνακας 3.5: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.5

Δονήσεις	Κυματαριθμοί (cm ⁻¹)
Si-O	1077
Al-O	634.5 & 596
OH	3473
Al-OH	1028.5

Στην εικόνα 3.6, παρουσιάζεται το φάσμα του υλικού που απομονώθηκε με την παρουσία υδροξειδίου του νατρίου και θειϊκό οξύ και παρατηρούνται κορυφές στα 3452.5 cm⁻¹ που αντιστοιχεί στην ομάδα του υδροξυλίου (-OH), στα 1090 cm⁻¹ η οποία κορυφή αφορά το

δεσμό Si-O, στα 1029.5 cm^{-1} όπου οφείλετε στον δεσμό Al-OH και δύο κορυφές που αντιστοιχούν στην ύπαρξη δεσμού Al-O.



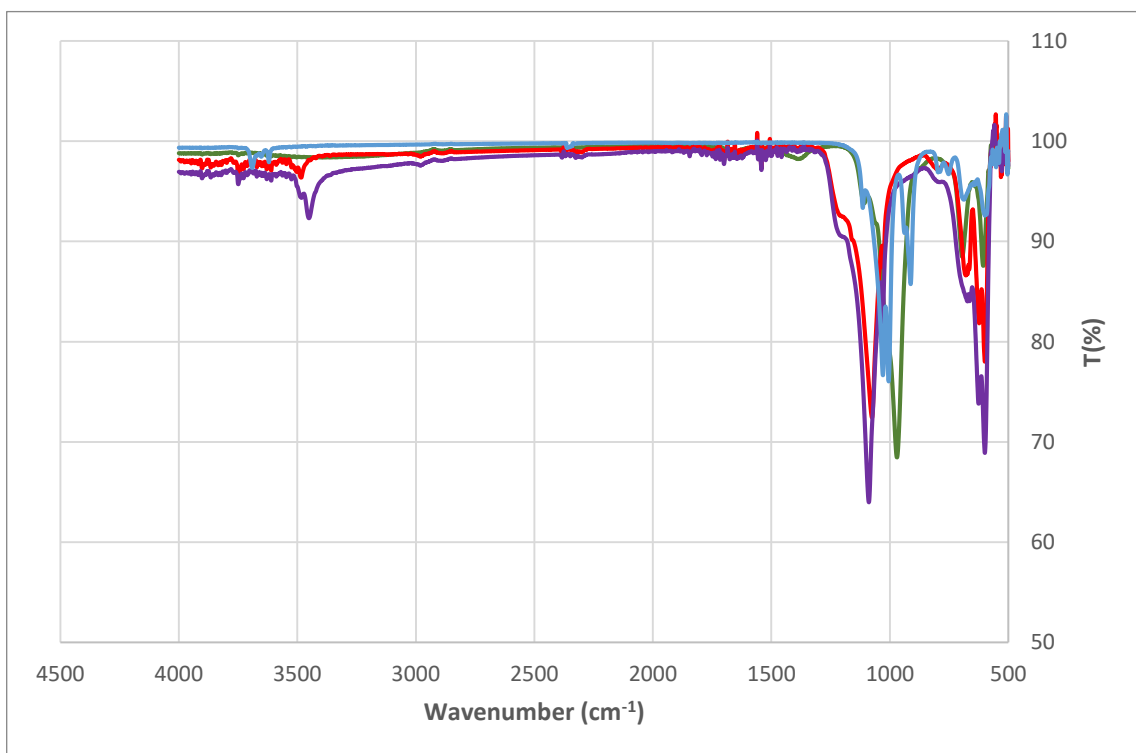
Εικόνα 3.6: Φάσμα FT-IR του υλικού μετά και την αντίδραση καολινίτης + NaOH 4 M + H₂SO₄ 0.7 M.

Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικές δονήσεις της εικόνας 3.6

Δονήσεις	Κυματάρηθμοί (cm ⁻¹)
Si-O	1090
OH	3452.5
Al-O	597.5 & 676.5
Al-OH	1029.5

Στην εικόνα 3.7, η πράσινη γραμμή αντιπροσωπεύει το φάσμα υλικού (καολινίτης + KOH 4 M + HNO₃ 0.7 M), η κόκκινη γραμμή το φάσμα υλικού (καολινίτης + KOH 4 M + H₂SO₄ 0.7 M), και η μωβ γραμμή το φάσμα υλικού (καολινίτης + NaOH 4 M + HNO₃ 0.7 M). Τέλος, η μπλε γραμμή παρουσιάζει το φάσμα από τον καολινίτη εμπορίου για σκοπούς σύγκρισης.

Η χρήση του θειϊκού οξέος φαίνεται να έχει πιο έντονη επίδραση κατά το σχηματισμό υλικών από το νιτρικό οξύ μιας και στα υλικά που προστέθηκε θειϊκό οξύ παρουσιάζουν πιο εμφανείς μεταβολές κάτι που συνάδει με αλλαγές στους δεσμούς Al-OH. Όπως παρατηρείται στο υλικό που περιέχει νιτρικό οξύ υπάρχουν μικρότερες αποκλίσεις σε σχέση με το φάσμα από τον καολινίτη εμπορίου. Επιπρόσθετα, η χρήση υδροξειδίου του νατρίου αντί για υδροξειδίου του καλίου μαζί με θειϊκό οξύ φαίνεται να έχει ακόμη πιο έντονη επίδραση στο φάσμα όπως είχε παρατηρηθεί και στην εικόνα 3.2. Ιδιαίτερη διαφορά εντοπίζεται στην ένταση και το εύρος των κορυφών που λήφθηκαν. Οι αλλαγές που παρατηρήθηκαν στα φάσματα πιθανώς να σχετίζονται με την μερική αποδόμηση του καολινίτη και την δημιουργία μικρότερων σωματιδίων⁵².



Εικόνα 3.7: Σύγκριση φασμάτων υπερύθρου.

3.2 Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)

Κατά τις πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία, απομονωθήκαν δείγματα μετά από κάθε στάδιο και στάλθηκαν για κρυσταλλογραφική ανάλυση για προσδιορισμό κρυσταλλογραφικής δομής και των

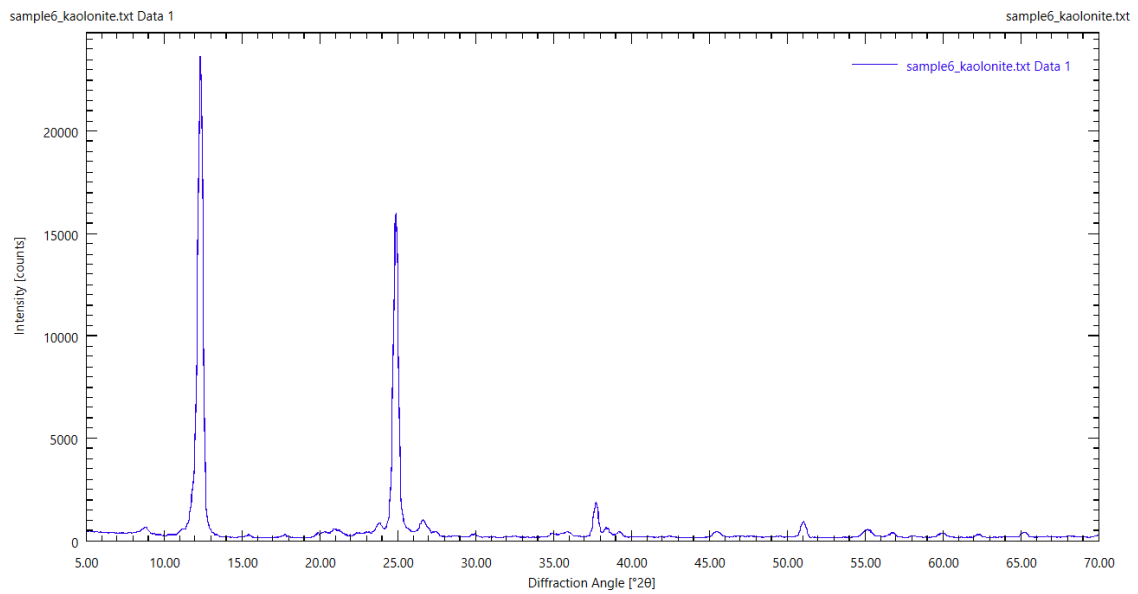
φάσεων του υλικού. Τα δείγματα που στάλθηκαν για ανάλυση ήταν από το πρώτο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου η ένωση του καολινίτη με υδροξείδιο του καλίου (Δείγμα 1) και με υδροξείδιο του νατρίου (Δείγμα 5). Από το δεύτερο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου η ένωση του καολινίτη με υδροξείδιο του καλίου συγκέντρωσης 4 M και με νιτρικό οξύ 0.7 M (Δείγμα 2), με υδροξείδιο του καλίου συγκέντρωσης 4 M και με θειικό οξύ 0.7 M (Δείγμα 3) και τέλος με υδροξείδιο του νατρίου συγκέντρωσης 4 M και με θειικό οξύ 0.7 M (Δείγμα 4). Επιπρόσθετα, μελετήθηκε και δείγμα από τον καολινίτη εμπορίου (Δείγμα 6). Ο 1^{ος} τρόπος σύνθεσης των 2 υλικών είναι το δείγμα 7, ο 2^{ος} τρόπος το δείγμα 8, ο 3^{ος} τρόπος είναι το δείγμα 9 και ο 4^{ος} τρόπος είναι το δείγμα 10. Ο αριθμός των δειγμάτων, τα αντιδρώντα που αντιστοιχούν και οι κύριες φάσεις που ανιχνεύτηκαν για το κάθε δείγμα αναγράφονται στον πίνακα 3.7.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και τα πρότυπα καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα πολυλειτουργικό περιθλασίμετρο (Ultima IV, Rigaku) στο Τμήμα MEM (ΤΕΠΑΚ). Το περιθλασίμετρο ήταν εξοπλισμένο με σωλήνα Cu που λειτουργούσε στα 40 kV και 40 mA, και η προσπίπτουσα δέσμη διαμορφώθηκε σε παράλληλη λειτουργία χρησιμοποιώντας κάτοπτρο πολλαπλών στρώσεων και μερικώς μονοχρωματισμένη ακτινοβολία Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm). Τα πρότυπα περιθλάσεως καταγράφηκαν στην περιοχή από 5° έως 70° σε γωνία 2- θ , με βήμα 0,05° και ταχύτητα σάρωσης 2°/λεπτό.

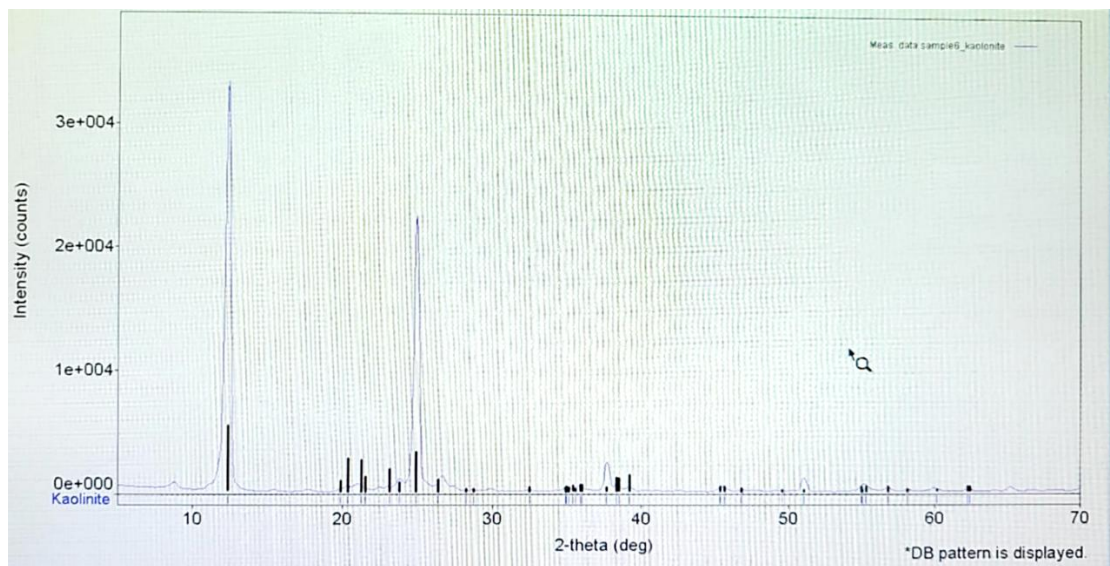
3.2.1 Καολινίτης

Ο εμπορικός καολινίτης με χημική δομή ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) και μοριακή μάζα 258.16 g/mol είναι το Δείγμα 6 και το διάγραμμα XRD παρουσιάζεται στην εικόνα 3.8.

Στην εικόνα 3.9 η κύρια φάση που ανιχνεύτηκε από το λογισμικό είναι ο καολινίτης με χημικό τύπο $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$.



Εικόνα 3.8: Γράφημα XRD εμπορικού καολινίτη



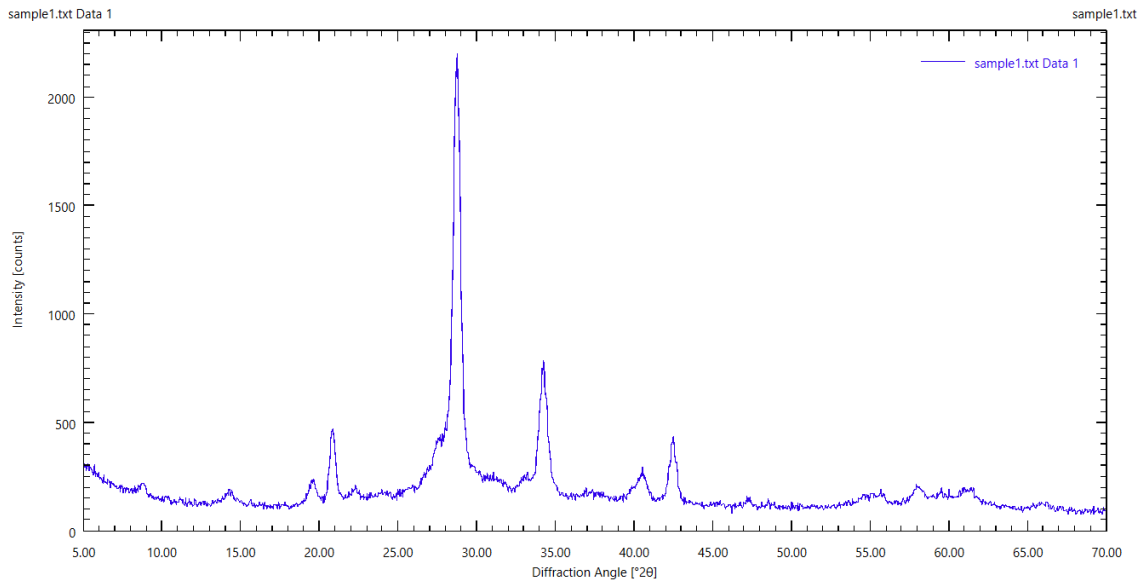
Εικόνα 3.9: Ανίχνευση φάσεων εμπορικού καολινίτη (δείγμα 6)

3.2.2 Καολινίτης στην νάνο κλίμακα

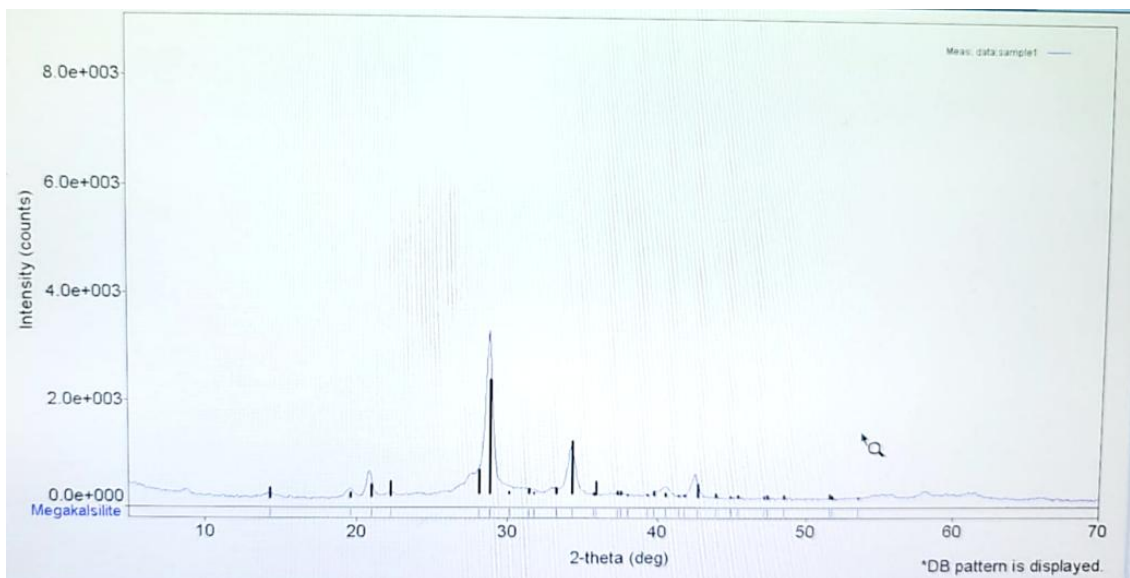
3.2.2.1 Πρώτο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου

Στην εικόνα 3.10 και στην εικόνα 3.12 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα φάσματα XRD του καολινίτη με του υδροξειδίου του καλίου 4 M (Δείγμα 1) και του υδροξειδίου του νατρίου 4 M (Δείγμα 5) στο πρώτο στάδιο της υδροθερμικής μεθόδου.

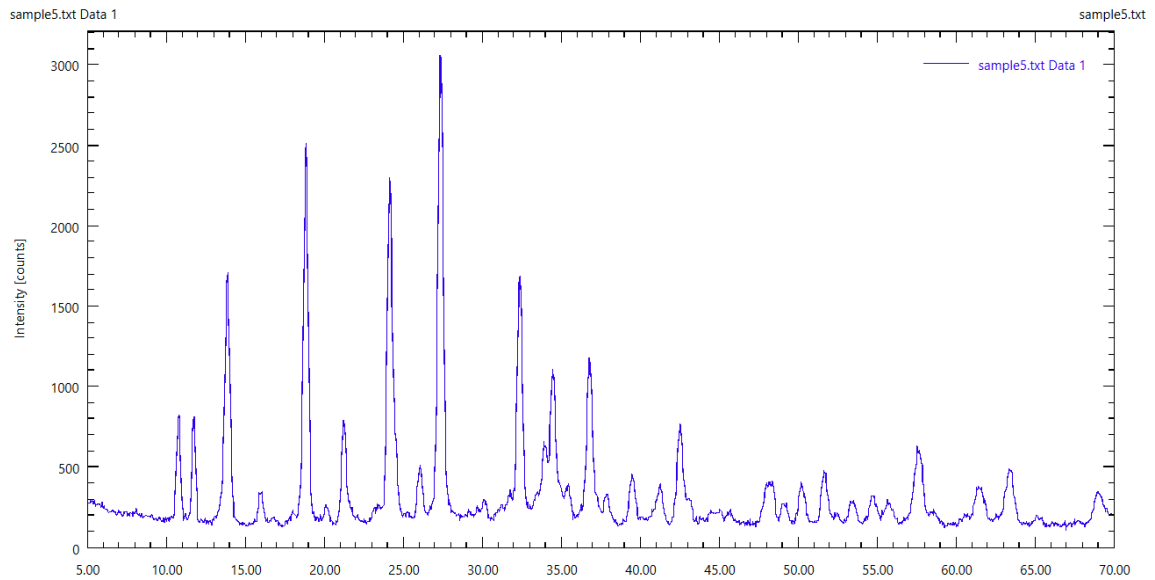
Στην εικόνα 3.11 και στην 3.13 φαίνονται οι φάσεις της αντίδρασης που ανιχνεύθηκαν για το κάθε δείγμα. Αντίστοιχα στο δείγμα 1 η κύρια φάση της αντίδρασης βάση της ανάλυσης που έγινε είναι ο Megakalsilite με χημικό τύπο KAlSiO_4 . Στο Δείγμα 5 η κύρια φάση που ανιχνεύεται είναι ο κανκρινίτης (Cancrinite) με χημικό τύπο $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



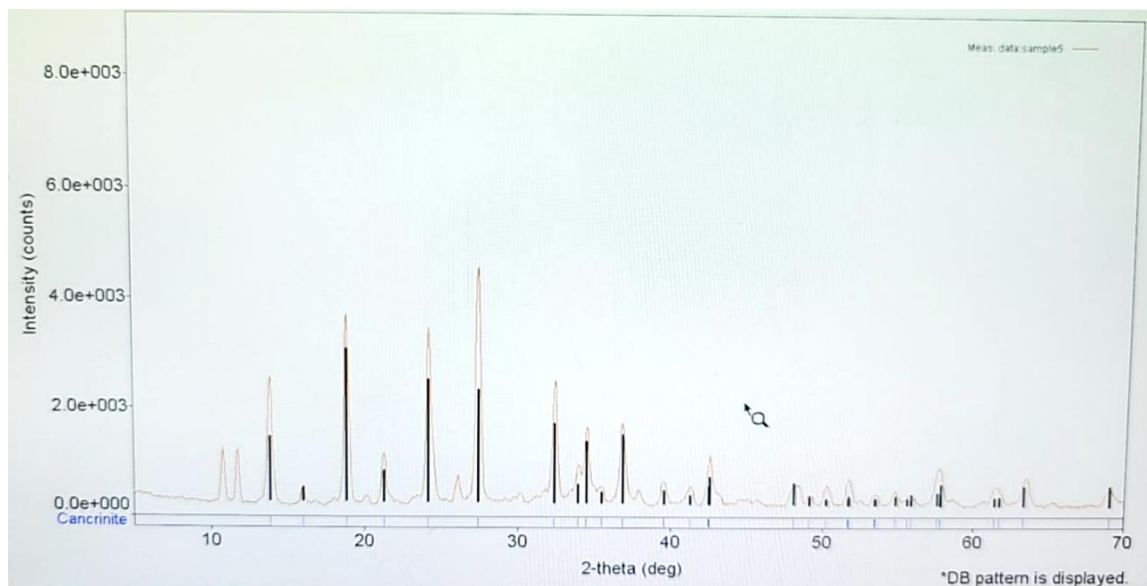
Εικόνα 3.10: Γράφημα XRD του δείγματος 1



Εικόνα 3.11: Ανίχνευση φάσεων υδροξειδίου του καλίου με τον καολινίτη (Δείγμα 1)



Εικόνα 3.12: Γράφημα XRD του Δείγματος 5

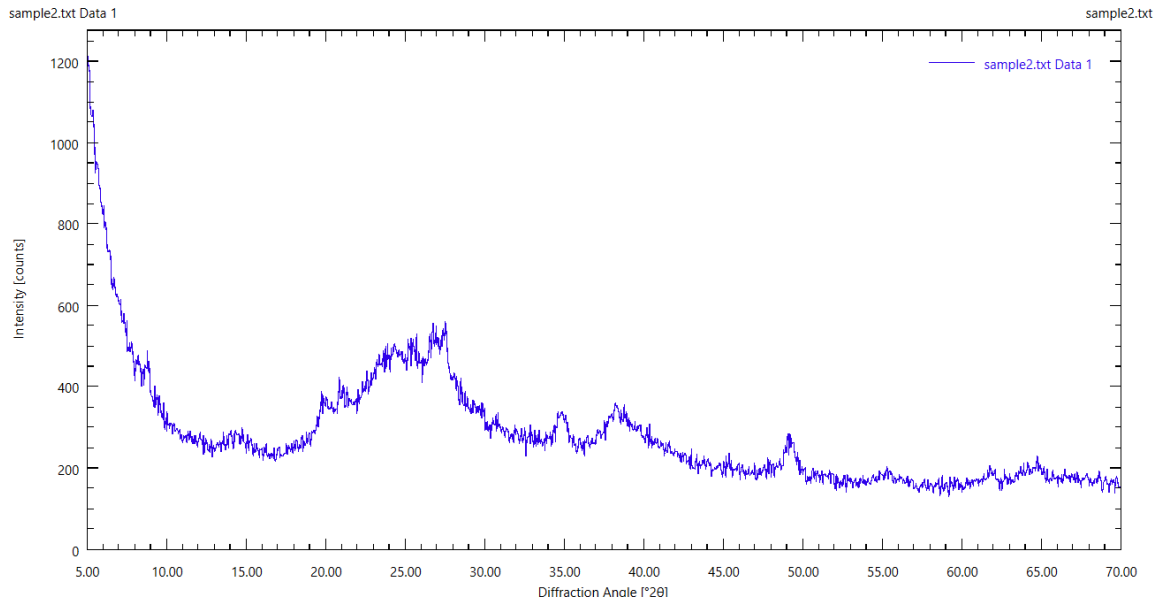


Εικόνα 3.13: Ανίχνευση φάσεων υδροξειδίου του νατρίου με τον καολινίτη (Δείγμα 5)

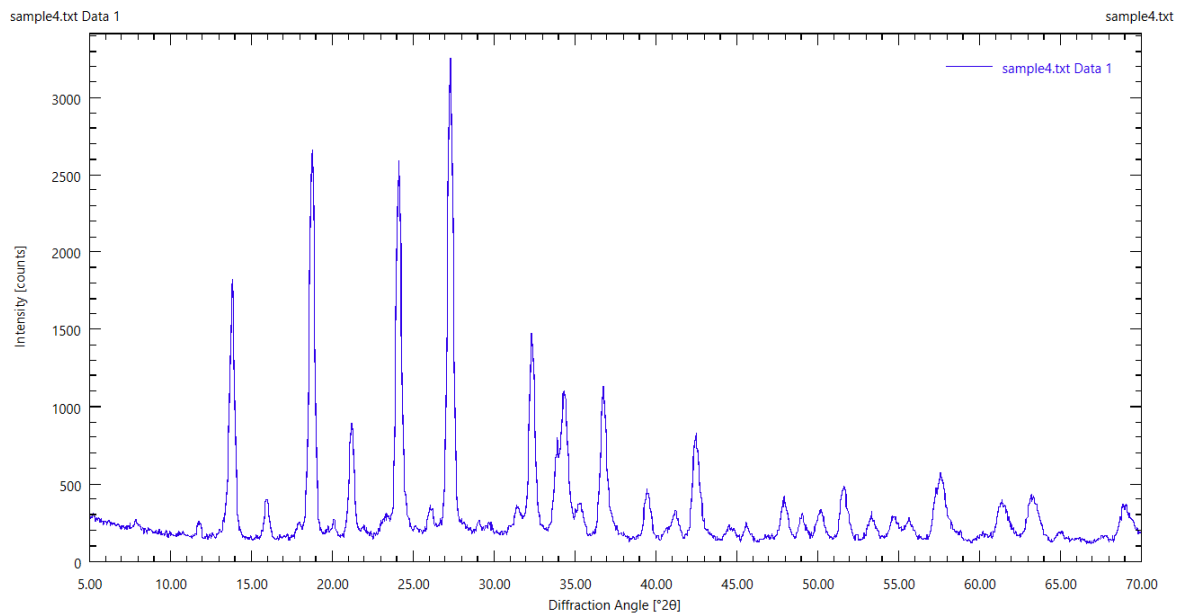
3.2.2.2 Δεύτερο στάδιο υδροθερμικής μεθόδου

Στην εικόνα 3.14, 3.15 και 3.17 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα φάσματα XRD του καολινίτη με του υδροξειδίου του καλίου 4 M και νιτρικού οξέος 0.7 M (Δείγμα 2), του καολινίτη με του υδροξειδίου του καλίου 4 M και θειϊκού οξέος 0.7 M (Δείγμα 3) και τέλος, του καολινίτη με υδροξειδίου του νατρίου 4 M και θειϊκού οξέος 0.7 M (Δείγμα 4) του δεύτερου σταδίου της υδροθερμικής μεθόδου.

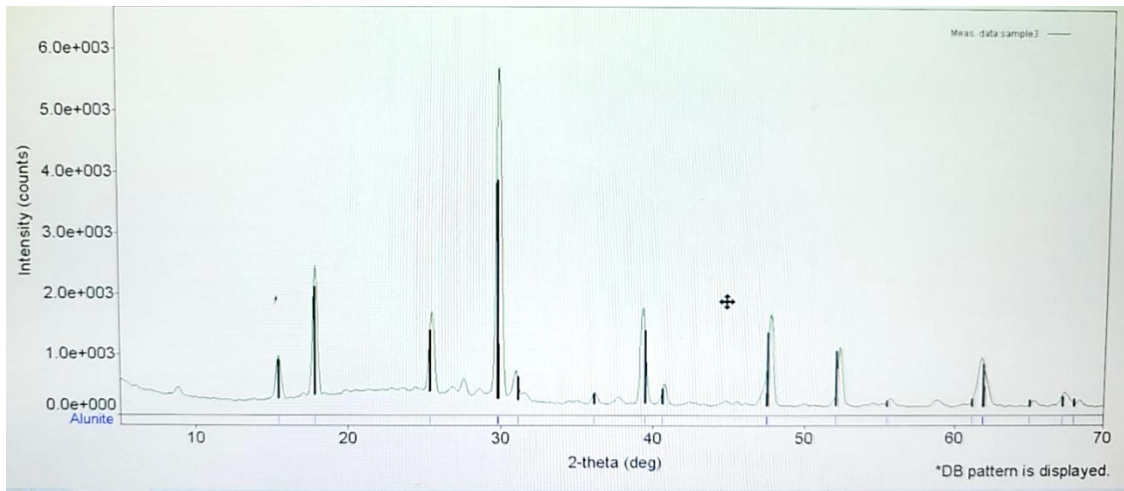
Για το Δείγμα 2 δεν έχει γίνει ακόμη αναγνώριση φάσεων. Στην εικόνα 3.16 και 3.17 παρουσιάζονται οι φάσεις που ανιχνεύτηκαν για τα Δείγματα 3 και 4. Συγκεκριμένα, στην εικόνα 3.16 η κύρια φάση που ανιχνεύτηκε είναι ο αλουνίτης (Alunite) με χημικό τύπο $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Στην εικόνα 3.17 η κύρια φάση που ανιχνεύθηκε είναι ο κανκρινίτης (Cancrinite) με χημικό τύπο $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



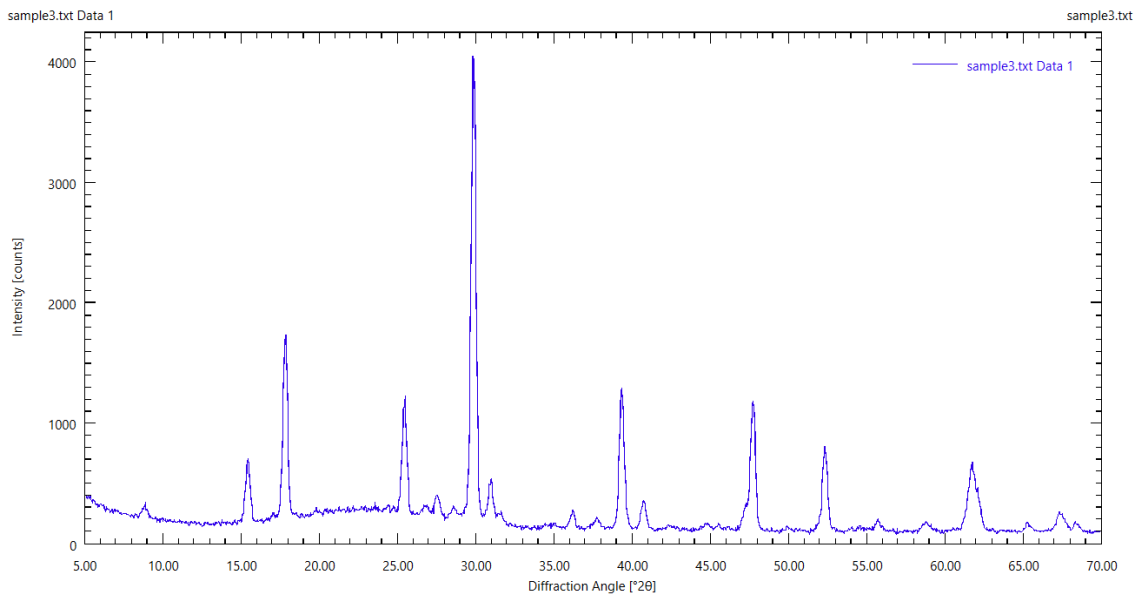
Εικόνα 3.14: Γράφημα XRD του Δείγματος 2



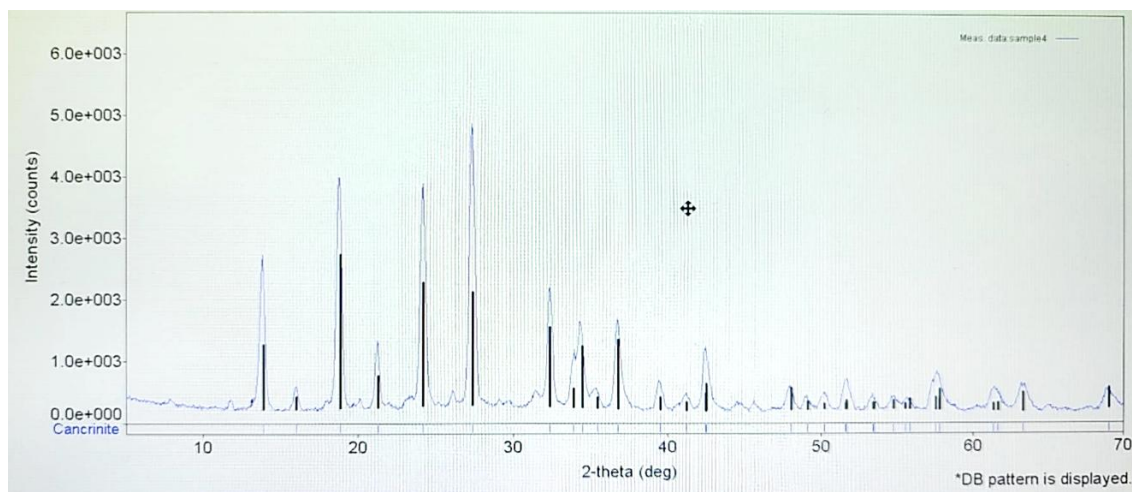
Εικόνα 3.15: Γράφημα XRD του Δείγματος 3



Εικόνα 3.16: Ανίχνευση φάσεων του καολινίτη με υδροξείδιο του καλίου 4 M και θειικό οξύ 0.7 M (Δείγμα 3)



Εικόνα 3.17: Γράφημα XRD του Δείγματος 4



Εικόνα 3.18: Ανίχνευση φάσεων του καολινίτη με υδροξείδιο του νατρίου 4 M και θειϊκό οξύ 0.7 M (Δείγμα 4)

3.2.3 Σύνθεση του τελικού προϊόντος

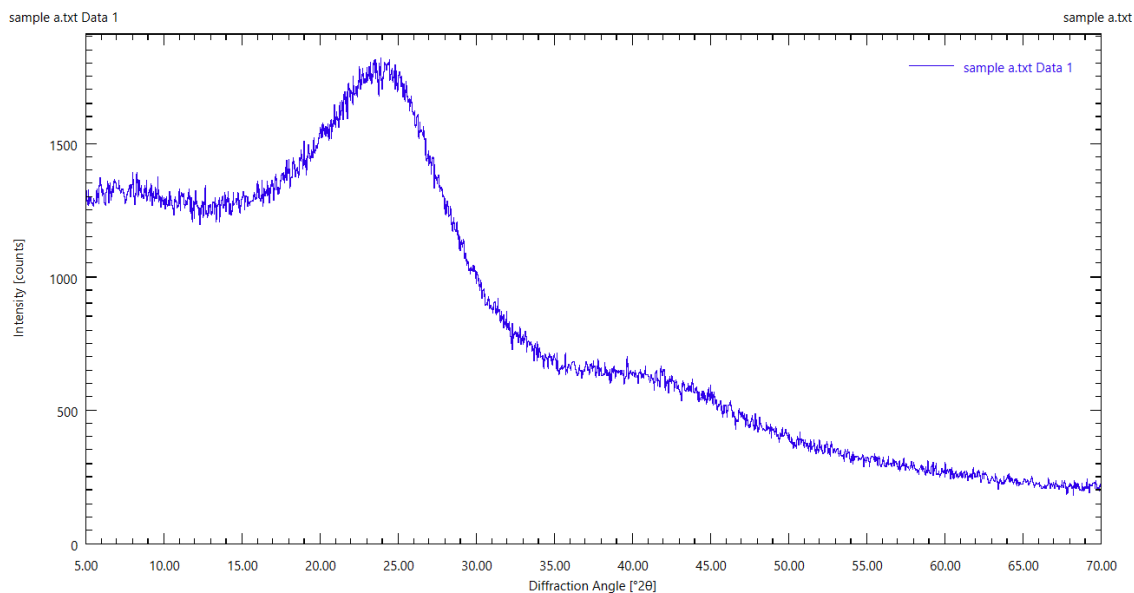
Στις εικόνες 3.19-3.22 όπου παρουσιάζονται τα γραφήματα XRD των τελικών προϊόντων, δεν κατέστη ακόμη δυνατόν να ανιχνευτούν οι φάσεις των υλικών. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει τον σχηματισμό νέων φάσεων και επομένως επιβάλλεται μεγαλύτερη και στοχευμένη μελέτη ακόμη και συνεισφορά άλλων τεχνικών όπως στοιχειακή ανάλυση και φασματοσκοπία Raman, και μικροσκοπία SEM.

Ο αριθμός των δειγμάτων, τα αντιδρώντα που αντιστοιχούν και οι κύριες φάσεις που ανιχνεύτηκαν για το κάθε δείγμα αναγράφονται στον πίνακα 3.7.

3.2.3.1 1^{ος} τρόπος

Το δείγμα 7 είναι αποτέλεσμα της πιο κάτω αντίδρασης:

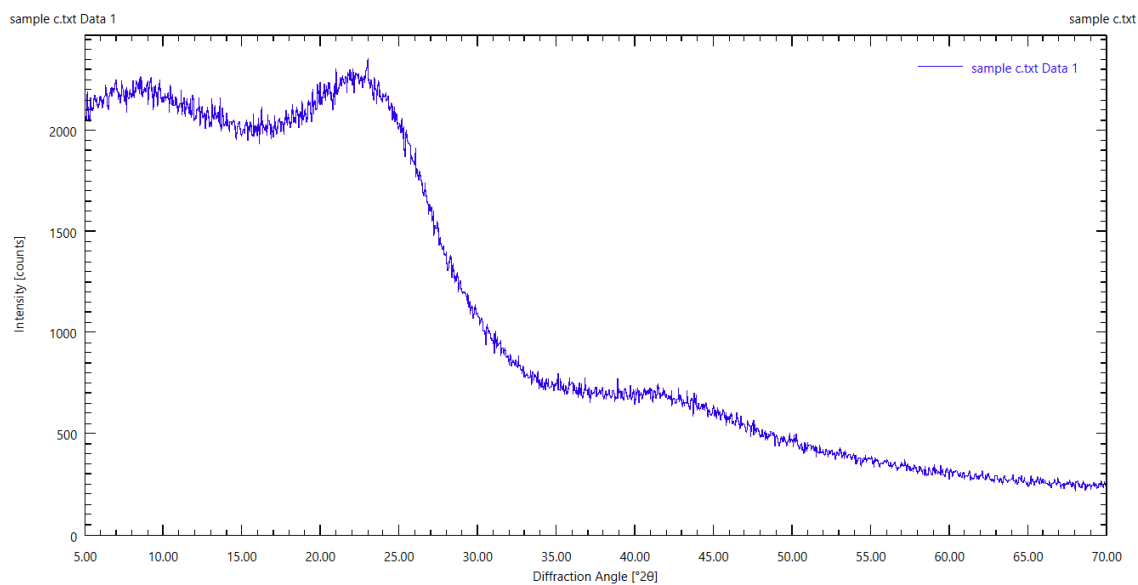
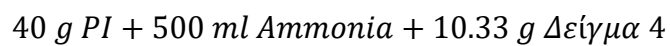




Εικόνα 3.19: Γράφημα XRD του Δείγματος 7

3.2.3.2 2^{ος} τρόπος

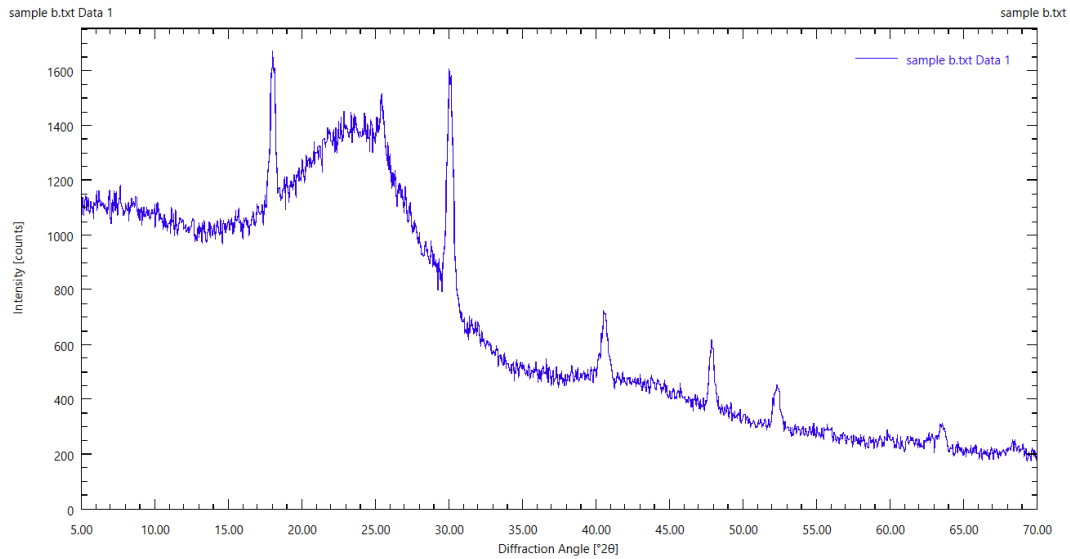
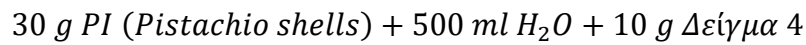
Το δείγμα 8 είναι αποτέλεσμα της πιο κάτω αντίδρασης:



Εικόνα 3.20: Γράφημα XRD του Δείγματος 8

3.2.3.3 3^{ος} τρόπος

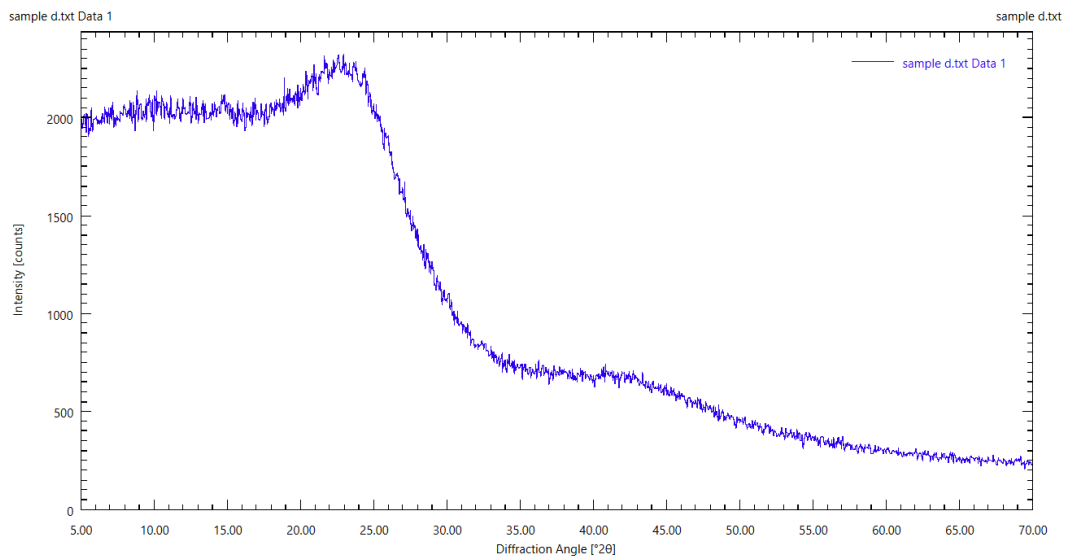
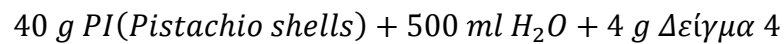
Το Δείγμα 9 είναι αποτέλεσμα της πιο κάτω αντίδρασης:



Εικόνα 3.21: Γράφημα XRD του δείγματος 9

3.2.3.4 4^{ος} τρόπος

Το Δείγμα 10 είναι αποτέλεσμα της πιο κάτω αντίδρασης:



Εικόνα 3.22: Γράφημα XRD του Δείγματος 10

Πίνακας 3.7: Αριθμός δειγμάτων, το υλικό που αντιστοιχούν και οι κύριες φάσεις που ανιχνεύτηκαν ή δεν ανιχνεύτηκαν για το κάθε δείγμα.

Αριθμός Δείγματος	Αντιδρώντα	Κύριες φάσεις που ανιχνεύτηκαν
Δείγμα 1	Καολινίτης + KOH 4 M	Megakalsilite (KAlSiO ₄)
Δείγμα 2	Καολινίτης + KOH 4 M + HNO ₃ 0.7 M	Υπό διερεύνηση
Δείγμα 3	Καολινίτης + KOH 4 M + H ₂ SO ₄ 0.7 M	Αλουνίτης (KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)
Δείγμα 4	Καολινίτης + NaOH 4 M + H ₂ SO ₄ 0.7 M	Κανκρινίτης (Na ₆ Ca ₂ [(CO ₃) ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2H ₂ O)
Δείγμα 5	Καολινίτης + NaOH 4 M	Κανκρινίτης (Na ₆ Ca ₂ [(CO ₃) ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2H ₂ O)
Δείγμα 6	Εμπορικός καολινίτης	Καολινίτης (Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄)
Δείγμα 7	30 g biochar + 500 ml NaOH 0.1M + 10 g Δείγμα 4	Υπό διερεύνηση
Δείγμα 8	40 g PI + 500 ml ammonia + 10.33 g Δείγμα 4	Υπό διερεύνηση
Δείγμα 9	30 g PI + 500 ml H ₂ O + 10 g Δείγμα 4	Υπό διερεύνηση
Δείγμα 10	40 g PI + 500 ml H ₂ O + 4 g Δείγμα 4	Υπό διερεύνηση

4 Συμπεράσματα

4.1 Τελικά συμπεράσματα

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υλικών με βάση τον καολινίτη ή/και τον βιοάνθρακα, χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο, την άλεση με σφαιρόμυλο και την αργή πυρόλυση. Ο στόχος της μελέτης ήταν η δημιουργία υλικών που να συνδυάζει τη δομική σταθερότητα του καολινίτη με τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, τη χημική δραστηριότητα και το μεγάλο πορώδες του βιοάνθρακα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μελετήθηκαν δομικά και φασματοσκοπικά.

Αρχικά, μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των λειτουργικών ομάδων που υπήρχαν σε κάθε δείγμα επιβεβαιώνοντας την παρουσία των βασικών δομικών στοιχείων του καολινίτη. Από την άλλη πλευρά, στο φάσμα του βιοάνθρακα καταγράφηκαν κορυφές που σχετίζονται με λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στον βιοάνθρακα. Συμπεραίνεται ότι η χρήση της FT-IR ήταν καθοριστική για την επιβεβαίωση της χημικής ταυτοποίησης των παραχθέντων προϊόντων. Συμπληρωματικά, η ανάλυση μέσω περίθλασης ακτίνων X (XRD) παρείχε πληροφορίες για τη δομή και την κρυσταλλικότητα των υλικών που σχηματίστηκαν. Η μη ανίχνευση φάσεων από το λογισμικό, μετά τους διάφορους τρόπου ένωσης, δίνει σημαντικές ενδείξεις για σχηματισμό νέων υλικών ή νέων φάσεων, ενδυναμώνοντας περισσότερο την ανάγκη για περαιτέρω μελέτη και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Η υδροθερμική μέθοδος αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματική για την αναδιάταξη της δομής του καολινίτη σε νανοκλίμακα. Επιπλέον, η επιλογή αργής πυρόλυσης για την παρασκευή του βιοάνθρακα αποδείχθηκε ιδανική, για την απομόνωση βιοάνθρακα ικανού να αλληλοεπιδράσει με τα σχηματιζόμενα υλικά στηριγμένα στον καολινίτη. Συνολικά, η παρούσα μελέτη απέδειξε ότι η συνδυασμένη χρήση FT-IR και XRD επιτρέπει την αξιολόγηση των μεθόδων σύνθεσης, των συνθηκών αντίδρασης και των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Η φασματοσκοπία FT-IR επιβεβαιώνει αλλαγές στη χημική δομή, ενώ η περίθλαση ακτίνων X παρέχει πληροφορίες για τις κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις στο εκάστοτε σύστημα. Συμπερασματικά, η τεχνογνωσία που αναπτύχθηκε κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας αποτελεί σημαντική βάση για την περαιτέρω έρευνα και εξέλιξη νέων σύνθετων υλικών με πολλαπλές εφαρμογές.

4.2 Προτάσεις για μελλοντικά σχέδια

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των υλικών – πρόδρομων και σύνθετων – που στηρίζονται στον καολινίτη ή/και τον βιοάνθρακα, υπάρχουν πολλές προοπτικές για μελλοντική έρευνα και ανάπτυξη.

Πρώτα απ' όλα, ένα άμεσο επόμενο βήμα αποτελεί η ανίχνευση των φάσεων των υλικών που δεν έχουν αναγνωριστεί για να μπορεί να γίνει σωστός απολογισμός των συνθηκών συνθέσεις και των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν. Απαραίτητη είναι η χρήση πρόσθετων τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως η ανάλυση BET για τον ακριβή υπολογισμό

της ειδικής επιφάνειας, η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για την απεικόνιση της μορφολογίας σε μικροσκοπικό επίπεδο είτε ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) για πόρους μεγέθους μικρότερων των 2 nm. Ακόμη, θα μπορούσε να γίνει και η ανάλυση φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDS) για τον προσδιορισμό του ποσοστού κάθε στοιχείου που υπάρχει στην επιφάνεια του υλικού. Τέλος, μία από τις πιο καθοριστικές αναλύσεις είναι η πορωσιμετρία αζώτου για τον προσδιορισμό του μεγέθους των πόρων.

Ένα άλλο σημαντικό μελλοντικό βήμα είναι να εξεταστεί η θερμική και χημική σταθερότητα του σύνθετου υλικού υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Μελέτες ανθεκτικότητας σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα, καθώς και δοκιμές σε υψηλές θερμοκρασίες, θα επιτρέψουν την εκτίμηση της διάρκειας ζωής και της αξιοπιστίας του υλικού σε βιομηχανικές ή περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Ακόμη, είναι σημαντικό να γίνει η βελτιστοποίηση της μεθόδου σύνθεσης των υλικών. Είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν περαιτέρω πειράματα με διαφορετικές αναλογίες καολινίτη και βιοάνθρακα, αλλαγή διαλυτών, συγκεντρώσεων, ώστε να προσδιοριστεί η αναλογία που προσφέρει τον καλύτερο συνδυασμό σταθερότητας, πορώδους και ειδικής επιφάνειας. Παράλληλα, η εφαρμογή διαφορετικών θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας ενδέχεται να επηρεάσει σημαντικά τη μορφολογία και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ένα πολύ ενδιαφέρον πεδίο έρευνας είναι η μελέτη της απορροφητικής ικανότητας του υλικού για ρύπους συμπεριλαμβανομένου των βαρέων μέταλλα, οργανικών ρύπων ή υγρών απόβλητων. Η αξιολόγηση της ικανότητας προσρόφησης με πραγματικά δείγματα περιβάλλοντος θα αποδείξει στην πράξη την αποτελεσματικότητα του υλικού και θα ανοίξει το δρόμο για εφαρμογές σε τεχνολογίες απορρύπανσης.

Η βιοτεχνολογία είναι ακόμη ένα πεδίο έρευνας που θα μπορούσε να έχουν εφαρμογή σύνθετα υλικά με πρόδρομες ενώσεις τον καολινίτη ή/και το βιοάνθρακα όπως για παράδειγμα η ακινητοποίηση ενζύμων. Η ακινητοποίηση ενζύμων είναι πολύ σημαντική εφαρμογή καθώς βελτιώνει διεργασίες παραγωγής προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως γλυκόζη και αιθανόλη μέσω υδρόλυσης αμύλου και ζύμωσης. Επίσης, η ακινητοποίηση βοηθά στην επαναχρησιμοποίηση των ενζύμων. Το μεγάλο πορώδες ανάλογων υλικών και η ειδική επιφάνεια, μπορούν να αποτελέσουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε βιολογικές εφαρμογές.

Τέλος, ένα μακροπρόθεσμο σχέδιο είναι η εφαρμογή των σύνθετων υλικών σε πιλοτικές κλίμακες ή βιομηχανικές συνθήκες, ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητα εμπορικής εκμετάλλευσης του. Η ανάπτυξη τέτοιων υλικών θα μπορούσε να συμβάλει σημαντικά στην κυκλική οικονομία και στη βιώσιμη διαχείριση αποβλήτων, παρέχοντας λύσεις με χαμηλό κόστος και υψηλή απόδοση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) King, R. J. Kaolinite. *Geol. Today* **2009**, 25 (2), 75–78. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2451.2009.00711.x>.
- (2) Madhumitha, J. Leading Kaolin Producers Worldwide in 2022 by Country. *Statista* **2024**.
- (3) Pruett, R. J. Kaolin Deposits and Their Uses: Northern Brazil and Georgia, USA. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 131, 3–13. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.048>.
- (4) White, C. E.; Provis, J. L.; Riley, D. P.; Kearley, G. J.; Van Deventer, J. S. J. What Is the Structure of Kaolinite? Reconciling Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (19), 6756–6765. <https://doi.org/10.1021/jp810448t>.
- (5) William D., N. *Introduction to Mineralogy*; Oxford University Press, 2000.
- (6) Dietrich, R. V. Feldspathoid. *Britannica*.
- (7) Bea, F.; Montero, P.; Haissen, F.; Rjimati, E.; Molina, J. F.; Scarrow, J. H. Kalsilite-Bearing Plutonic Rocks: The Deep-Seated Archean Awsard Massif of the Reguibat Rise, South Morocco, West African Craton. *Earth-Sci. Rev.* **2014**, 138, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.08.003>.
- (8) Andou, Y.; Kawahara, A. The Refinement of the Structure of Synthetic Kalsilite. *Minerol. J.* **1984**, 12 (4), 153–161.
- (9) Hassan, I. Cancrinite: Crystal Structure, Phase Transitions, and Dehydration Behavior with Temperature. *Am. Mineral.* **2006**, 91 (7), 1117–1124. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2013>.
- (10) Augustyn, A. Alunite Mineral. *Britannica*.
- (11) Hall, R. B.; Bauer, C. W. Alunite. *Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **1983**, 18.
- (12) Cogram, P. Jarosite. *ScienceDirect* **2018**.
- (13) Chen, W.; Meng, J.; Han, X.; Lan, Y.; Zhang, W. Past, Present, and Future of Biochar. *Biochar* **2019**, 1 (1), 75–87. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00008-3>.
- (14) Schmidt, H.-P. 55Uses of Biochar. *ReaserchGate* **2013**.

- (15) Man, K. Y.; Chow, K. L.; Man, Y. B.; Mo, W. Y.; Wong, M. H. Use of Biochar as Feed Supplements for Animal Farming. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2021**, *51* (2), 187–217. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1721980>.
- (16) Shahbandeh, M. Production of Pistachios Worldwide from 2007/2008 to 2023/2024. *Statista* **2025**.
- (17) Toghiani, J.; Fallah, N.; Nasernejad, B.; Mahboubi, A.; Taherzadeh, M. J.; Afsham, N. Sustainable Pistachio Dehulling Waste Management and Its Valorization Approaches: A Review. *Curr. Pollut. Rep.* **2022**. <https://doi.org/10.1007/s40726-022-00240-9>.
- (18) Pandey, D.; Daverey, A.; Arunachalam, K. Biochar: Production, Properties and Emerging Role as a Support for Enzyme Immobilization. *J. Clean. Prod.* **2020**, *255*, 120267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120267>.
- (19) Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar Physicochemical Properties: Pyrolysis Temperature and Feedstock Kind Effects. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2020**, *19* (1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- (20) Amalina, F.; Razak, A. S. A.; Krishnan, S.; Zularisam, A. W.; Nasrullah, M. A Comprehensive Assessment of the Method for Producing Biochar, Its Characterization, Stability, and Potential Applications in Regenerative Economic Sustainability – A Review. *Clean. Mater.* **2022**, *3*, 100045. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045>.
- (21) Tang, J. Characteristics of Biochar and Its Application in Remediation of Contaminated Soil. *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, *116* (6), 653–659.
- (22) Biochar : A Review of Its History, Characteristics, Factors That Influence Its Yield, Methods of Production, Application in Wastewater Treatment and Recent Development. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2021**, *12* (6), 7914–7926. <https://doi.org/10.33263/BRIAC126.79147926>.
- (23) Panwar, N. L.; Pawar, A. Comprehensive Review on Production and Utilization of Biochar. *Springer Nat. Switz.* **2019**.
- (24) Ighalo, J. O.; Iwuchukwu, F. U.; Eyankware, O. E.; Iwuozor, K. O.; Olotu, K.; Bright, O. C.; Igwegbe, C. A. Flash Pyrolysis of Biomass: A Review of Recent

- Advances. *Clean Technol. Environ. Policy* **2022**, *24* (8), 2349–2363. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5>.
- (25) Venderbosch, R. H. A Critical View on Catalytic Pyrolysis of Biomass. *ChemSusChem* **2015**, *8* (8), 1306–1316. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500115>.
- (26) French, R.; Czernik, S. Catalytic Pyrolysis of Biomass for Biofuels Production. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91* (1), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.011>.
- (27) Ramesh, K. T. *Nanomaterials*. Springer **2009**.
- (28) Lines, M. G. Nanomaterials for Practical Functional Uses. *J. Alloys Compd.* **2008**, *449* (1–2), 242–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.082>.
- (29) *Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach*; Brabazon, D., Pellicer, E., Zivic, F., Sort, J., Dolores Baró, M., Grujovic, N., Choy, K.-L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6>.
- (30) Tulinski, M.; Jurczyk, M. Nanomaterials Synthesis Methods. In *Metrology and Standardization of Nanotechnology*; Mansfield, E., Kaiser, D. L., Fujita, D., Van De Voorde, M., Eds.; Wiley, 2017; pp 75–98. <https://doi.org/10.1002/9783527800308.ch4>.
- (31) Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*, Second.; William Andrew, 2013.
- (32) *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74855-7>.
- (33) Shin, H.; Lee, S.; Suk Jung, H.; Kim, J.-B. Effect of Ball Size and Powder Loading on the Milling Efficiency of a Laboratory-Scale Wet Ball Mill. *Ceram. Int.* **2013**, *39* (8), 8963–8968. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.093>.
- (34) Operating Instructions Planetary Mono Mill “Pulverisette 6.”
- (35) Ball, D. W. The Electromagnetic Spectrum: A History.
- (36) Ng, L. M.; Simmons, R. Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (12), 343–350. <https://doi.org/10.1021/a1999908r>.

- (37) Harris, D. C. *Ποσοτική Χημική Ανάλυση*; Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 2010; Vol. 2.
- (38) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed.; J.Wiley and Sons: The University of West London, 2001.
- (39) Medeleanu, M. A.; Hădărugă, D. I.; Muntean, C. V.; Popescu, G.; Rada, M.; Hegheș, A.; Zippenfening, S. E.; Lucan (Banciu), C. A.; Velcirov, A. B.; Bandur, G. N.; Hădărugă, N. G.; Riviș, M. Structure-Property Relationships on Recrystallized β -Cyclodextrin Solvates: A Focus on X-Ray Diffractometry, FTIR and Thermal Analyses. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *265*, 118079. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118079>.
- (40) Munjal, B.; Suryanarayanan, R. Applications of Synchrotron Powder X-Ray Diffractometry in Drug Substance and Drug Product Characterization. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2021**, *136*, 116181. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116181>.
- (41) Sokolov, R.; Novikov, V.; Venedictov, A.; Muratov, K. Influence of Surface Treatment of Construction Steels on Determination of Internal Stresses and Grain Sizes Using X-Ray Diffractometry Method. *Mater. Today Proc.* **2019**, *19*, 2584–2585. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.015>.
- (42) Serafinczuk, J.; Pawlaczyk, L.; Moszak, K.; Pucicki, D.; Kudrawiec, R.; Hommel, D. X-Ray Diffraction Studies of Residual Strain in AlN/Sapphire Templates. *Measurement* **2022**, *200*, 111611. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111611>.
- (43) Thakral, S.; Terban, M. W.; Thakral, N. K.; Suryanarayanan, R. Recent Advances in the Characterization of Amorphous Pharmaceuticals by X-Ray Diffractometry. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *100*, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2015.12.013>.
- (44) Shih, K. *X-Ray Diffraction: Structure, Principles and Applications*; Nova science publishers, 2013.
- (45) Sujatha, K.; Ponmagal, R. S.; Deepalakshmi, B.; Jayachitra, N. Precision Manufacturing Technology and Measurements in Steel Rolling Industry Using Multi Threshold Fast Fourier Transform and Back Propagation Algorithm for

- Analysis of X-Ray Diffractometry. *Mater. Today Proc.* **2021**, *38*, 2624–2628. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.205>.
- (46) Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (9), 1626–1651. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010504\)40:9<1626::AID-ANIE16260>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1626::AID-ANIE16260>3.0.CO;2-7).
- (47) *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; Springer US: Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- (48) Dutrow, B. L.; Clark, C. M. X-Ray Powder Diffraction (XRD). *Intergrating Res. Educ.*
- (49) Bish. *IUCrJ*; 2014; Vol. 1.
- (50) Lindon, J. C. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Third.; 2017.
- (51) Xu, R.; Xu, Y. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Second.; Elsevier, 2017.
- (52) Mester, L.; Govyadinov, A. A.; Chen, S.; Goikoetxea, M.; Hillenbrand, R. Subsurface Chemical Nanoidentification by Nano-FTIR Spectroscopy. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3359. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17034-6>.