

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Σχολή Θετικών και Εφαρμοσμένων Επιστημών

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διατριβή



Αποδόμηση υδάτινων οργανικών ρύπων με τεχνικές υπερήχων,
φωτοκατάλυσης, αντίδρασης Fenton και συνδυασμών

Ελένη Δεδελετάκη

Επιβλέπων Καθηγητής
Dr.-Ing. Χρήστος Αργυρούσης

Ιούνιος 2022

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Σχολή Θετικών και Εφαρμοσμένων Επιστημών

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**Αποδόμηση υδάτινων οργανικών ρύπων με τεχνικές υπερήχων,
φωτοκατάλυσης, αντίδρασης Fenton και συνδυασμών**

Ελένη Δεδελετάκη

**Επιβλέπων Καθηγητής
Dr.-Ing. Χρήστος Αργυρούσης**

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή υποβλήθηκε προς μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων για απόκτηση μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών στη Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος από τη Σχολή Θετικών και Εφαρμοσμένων Επιστημών του Ανοικτού Πανεπιστημίου Κύπρου.

Ιούνιος 2022

ΛΕΥΚΗ ΣΕΛΙΔΑ

Περίληψη

Το νερό αποτελεί θεμελιώδη παράγοντα για τη δημιουργία και τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη μας. Επίσης, είναι το πιο διαδεδομένο υγρό στη φύση, αφού περίπου το 70% της επιφάνειας της Γης καλύπτεται από νερό. Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που σχετίζονται με την ποιότητα του νερού και απειλούν την αειφόρο ανάπτυξη των υδατικών πόρων είναι η ρύπανση των υδάτων. Η χρήση συνθετικών χρωμάτων για βαφή προϊόντων, από τις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής πλαστικών, ένδυσης, τροφίμων, φαρμάκων κ.α., παράγουν τεράστιες ποσότητες υδατινών λυμάτων, τα οποία απορρίπτονται στο περιβάλλον προκαλώντας καταστροφικές συνέπειες. Επιπλέον, η τοξικότητα τόσο των αρχικών χρωστικών, όσο και των ενδιάμεσων προϊόντων που προκύπτουν κατά την κατεργασία τους είναι ιδιαίτερα αυξημένη, ενώ μέσω της τροφικής αλυσίδας μπορεί εν τέλει να μεταφερθεί και στον άνθρωπο.

Έτσι η επεξεργασία και η αποδόμηση των παραπάνω ρύπων κρίνεται αναγκαία πριν από την απόρριψη τους, για την προστασία του περιβάλλοντος και την ευημερία της κοινωνίας. Ακόμη όμως και με τις σύγχρονες μεθόδους κατεργασίας αποβλήτων, υπάρχουν σοβαρά προβλήματα με τις περισσότερες από τις πιο συνηθισμένες νέες χρωστικές ουσίες, όπως είναι οι αζωενώσεις (azo compounds), εξαιτίας της δυσκολίας οξειδωσης τους προς ακίνδυνα προϊόντα (διοξείδιο του άνθρακα και νερό), με αποτέλεσμα να έχουν υψηλούς χρόνους παραμονής στα υδατικά οικοσυστήματα. Η ετερογενής φωτοκατάλυση ανήκει στις Προχωρημένες Διεργασίες Οξειδωσης και χρησιμοποιείται για τη επεξεργασία υγρών αποβλήτων αλλά και αέριων ρύπων που εμπεριέχουν οργανικά κυρίως μόρια. Αυτές οι μέθοδοι κατεργασίας αποτελούν οξειδωτικές διεργασίες που μιμούνται τις διεργασίες που παρατηρούνται στη φύση και συμβάλλουν στη διαδικασία αυτοκαθαρισμού και ισορροπίας σε αυτή.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η φωτοκατάλυση με τη χρήση καταλυτών νανοσωματιδίων οξειδίων των μεταβατικών μετάλλων, αποδείχτηκε χρήσιμη ως προς την αποδόμηση των οργανικών ρύπων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εξετάζεται η αποτελεσματικότητα Μεθόδων Προηγμένης Οξειδωσης, όπως της φωτοκατάλυσης με καταλύτες, το αντιδραστήριο Fenton, το διοξείδιο της Τιτανίας (TiO_2) και σύνθετα αυτής, η ακτινοβολήση με υπερήχους, καθώς και ο συνδυασμός των

παραπάνω τεχνικών, προκειμένου να επιτευχθεί ο βέλτιστος βαθμός αποδόμησης υγρών οργανικών ρύπων. Συγκεκριμένα εξετάζεται ο αποχρωματισμός των υδατικών διαλυμάτων, του μπλε του μεθυλενίου (MB) ενός κατιονικού χρώματος και του ερυθρού του Κογκό (CR), ενός αζωχρώματος, με τη χρήση καταλυτών TiO_2 , CdS, CdS- TiO_2 , ZnO, ZnO-CdS, σε υδατικά διαλύματα, σε δεδομένες συνθήκες χρόνου, συγκέντρωσης διαλύματος, θερμοκρασίας, ποσότητας καταλύτη και pH. Οι ρύποι αυτοί απαντώνται σε υγρά απόβλητα βιομηχανιών κλωστοϋφαντουργίας και βυρσοδεψίας, ως υπολείμματα από τις διαδικασίες βαφής των ινών.

Αρχικά, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική οξείδωση του διοξειδίου του τιτανίου χωρίς παρουσία υπερήχων, συχνότητας 860 kHz. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η δράση των αντιδραστηρίων Fenton και photo - Fenton σε αντίστοιχες συνθήκες, ώστε να προκύψουν συγκρίσιμα δεδομένα ως προς την αποτελεσματικότητα των συγκεκριμένων Μεθόδων Προηγμένης Οξείδωσης (AOPs). Λόγω της πολυπλοκότητας στη δομή του αζωχρώματος και του κατιονικού χρώματος, ελήφθησαν διαφορετικά ποσοστά αποδόμησης του οργανικού ρύπου για κάθε χρώμα.

Λέξεις Κλειδιά: Επεξεργασία υγρών αποβλήτων, Οργανικοί Ρύποι, Κατιονικό χρώμα (MB), Αζώχρωμα (CR), Προηγμένες Μέθοδοι Οξείδωσης (AOPs), Αντιδραστήριο Fenton, Ηχοκατάλυση, Φωτοκατάλυση, Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2).

Summary

Water is a fundamental factor in creating and sustaining life on our planet. It is also the most widespread liquid in nature, since about 70% of the Earth's surface is covered by water. One of the main problems related to water quality and threatening the sustainable development of water resources is water pollution. The use of synthetic paints for dyeing products, by the industrial units for the production of plastics, clothing, food, medicine, etc., produce huge amounts of wastewater, which are discharged into the environment, causing catastrophic consequences. In addition, the toxicity of both the original dyes and the intermediates that result during their processing is particularly high, while through the food chain it can eventually be transmitted to humans.

Thus, the treatment and decomposition of the above pollutants is considered necessary before their disposal, for the protection of the environment and the well-being of society. But even with modern waste treatment methods, there are serious problems with most of the most common new dyes, such as azo compounds, due to the difficulty of oxidizing them to harmless products (carbon dioxide and water), with resulting in high residence times in aquatic ecosystems. Heterogeneous photocatalysis belongs to the Advanced Oxidation Processes and is used for the treatment of liquid waste and gaseous pollutants that contain mainly organic molecules. These processing methods are oxidative processes that mimic the processes observed in nature and contribute to the process of self-purification and equilibrium in it.

During the last decades, photocatalysis using catalytic nanoparticles of transition metal oxides, has proved useful in the degradation of organic pollutants. In the present postgraduate dissertation was studied the effectiveness of Advanced Oxidation Methods, such as catalytic photocatalysis, Fenton reagent, titanium dioxide (TiO_2) and its compounds, ultrasound irradiation, and the combination of the above techniques in order to achieve decomposition of liquid organic pollutants. Specifically, the decolorization of aqueous solutions, methylene blue (MB) of a cationic dye and Congo red (CR) of an azo dye is examined, using TiO_2 , CdS, CdS- TiO_2 , ZnO, ZnO – CdS catalysts in aqueous solutions, under given conditions of time, solution concentration, temperature, amount of catalyst and pH. These pollutants are found in the liquid wastes of the textile and tanning industries, as residues from the fiber dyeing processes.

Initially, the photocatalytic oxidation of titanium dioxide without the presence of ultrasound, at a frequency of 860 kHz, was studied. Then, the activity of Fenton and photo-Fenton reagents under similar conditions was examined, in order to obtain comparable data regarding the effectiveness of the specific Advanced Oxidation Methods (AOPs). Due to the complexity in the structure of the azo dye and the cationic dye, different rates of degradation of the organic pollutant were obtained for each dye.

Key words: Wastewater treatment, Organic Pollutants, Cationic dye (MB), Azochrome (CR), Advanced Oxidation Methods (AOPs), Fenton Reagent, Sonocatalysis, Photocatalysis, Titanium dioxide (TiO₂).

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε για λογαριασμό του Ανοιχτού Πανεπιστημίου Κύπρου (Α.Π.Κ.Υ.), στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών (ΕΤΑΥ), της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Υπεύθυνος επιβλέπων της μεταπτυχιακής μου διατριβής ήταν ο Dr.-Ing. Χρήστος Αργυρούσης, Καθηγητής Ε.Μ.Π., τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, πρωτίστως για την φιλοξενία στο χώρο του εργαστηρίου και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο ερευνητικό θέμα, καθώς επίσης και για τη συνεχή επιστημονική υποστήριξη και το ενδιαφέρον του σε όλα τα στάδια της συνεργασίας μας. Η συμβολή του ήταν καθοριστική στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον καθηγητή μου στο Ανοιχτό Πανεπιστήμιο Κύπρου, Αναπληρωτή Καθηγητή Αντώνη Ζορπά, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, ως προς την ανάθεση του συγκεκριμένου ερευνητικού θέματος.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την άμεση επιβλέπουσα μου και Υποψήφια Διδάκτορα του Α.Π.Κ.Υ. κυρία Ειρήνη Κανέλλου, την οποία γνώρισα στο συνεργαζόμενο με το Α.Π.Κ.Υ, Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών του Ε.Μ.Π., όπου εκπονεί την Διδακτορική της Διατριβή. Την ευχαριστώ για το ενδιαφέρον της, την εμπιστοσύνη, τις συμβουλές, την πολύτιμη βοήθειά της, την άριστη συνεργασία μας, καθώς και την αμέριστη συμπαράσταση και καθοδήγησή της, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω, τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Δρ. Παύλο Πανδή, τον Υποψήφιο Διδάκτορα κύριο Χρήστο Βαΐτση καθώς και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών για την καθημερινή βοήθεια, την άψογη συνεργασία, αλλά και το ευχάριστο και φιλικό κλίμα που επικρατούσε καθημερινά.

Ακόμα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές μου στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Διαχείριση και Προστασία Περιβάλλοντος του Ανοιχτού Πανεπιστημίου Κύπρου, των οποίων η διδασκαλία αποτέλεσε έμπνευση για εμένα, Δρ. Μαρίνο Στυλιανού, αλλά και στον εκλιπόντα Δρ. Γιώργο Μηλιαρέση, ο οποίος θα ήταν και ο επιβλέπων της μεταπτυχιακής μου διατριβής, αν δεν μεσολαβούσε ο αδόκητος χαμός του.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να αναφέρω την ιδιαίτερη συμβολή της Dr Georgia Sourkouni, στα πλαίσια της γενικότερης συνεργασίας με το TU Clausthal.

Τέλος, δεν θα μπορούσα μα μην ευχαριστήσω το σύζυγο μου Κοσμά και την κόρη μου Άλκηστη, οι οποίοι στάθηκαν στο πλευρό μου αρωγοί στην προσπάθειά μου αυτή, με στήριξαν ηθικά και ψυχολογικά σε κάθε μου βήμα προκειμένου να καταφέρω να υλοποιήσω τους στόχους μου και συνέβαλαν ώστε αυτό το ταξίδι σπουδών να γίνει πιο όμορφο. Η εργασία αυτή, τους αφιερώνεται.

Ελίνα Δεδελετάκη

Αθήνα, Ιούνιος 2022

Περιεχόμενα

Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου	i
Ανοικτό Πανεπιστήμιο Κύπρου	i
Περίληψη	iii
Summary	v
Ευχαριστίες	vii
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή.....	1
1.1 Σημασία και αναγκαιότητα της μελέτης.....	1
1.2 Σκοποί και στόχοι.....	3
Κεφάλαιο 2 Κατάλυση	5
2.1 Κατάλυση	5
2.1.1 Είδη κατάλυσης.....	7
2.1.2 Ομογενής κατάλυση.....	7
2.1.3 Ετερογενής κατάλυση	8
Κεφάλαιο 3 Φωτοκατάλυση.....	9
3.1 Φωτοκατάλυση	9
3.2 Ομογενής φωτοκατάλυση.....	11
3.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση	12
3.4 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διέγερσης.....	12
3.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών μορίων	15
3.4.1.2 Επίδραση του οξειδόνου.....	16
3.4.1.3 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου	17
3.4.1.4 Επίδραση ποσότητας καταλύτη.....	17
3.4.1.5 Επίδραση του pH.....	18
3.4.1.6 Επίδραση οξειδωτικών ουσιών.....	18
3.4.1.7 Επίδραση της θερμοκρασίας	19
3.4.1.8 Επίδραση έντασης ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης.....	19
3.4.2 Βασικά χαρακτηριστικά φωτοκαταλυτών	20
Κεφάλαιο 4 Ημιαγωγοί	21
4.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών	21
4.2 Μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγοί.....	23
4.3 Διέγερση ημιαγωγού.....	24
4.4 Ημιαγωγοί τύπου n και p	25

Κεφάλαιο 5 Φωτοκαταλύτες	28
5.1 Φωτοκαταλύτες	28
5.2 Το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2	28
5.3 Κρυσταλλικές δομές του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2	30
5.4 Περιγραφή του μηχανισμού φωτοκατάλυσης του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2	32
5.5 Απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2	35
5.6 Μέγεθος σωματιδίων TiO_2	36
5.7 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων.....	36
5.7.1 pH	36
5.7.2 Αρχική συγκέντρωση ρύπου	37
5.7.3 Θερμοκρασία	37
5.7.4 Ένταση UV ακτινοβολίας.....	37
5.8 Βασικές μέθοδοι ενίσχυσης φωτοκαταλυτικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)	38
5.8.1 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ουσίες (Dye sensitization).....	38
5.8.2 Ενίσχυση (Doping).....	38
5.8.2.1 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης.....	39
5.8.2.2 Ενίσχυση με ανιόντα	40
5.8.2.3 Σύνθετοι ημιαγωγοί (Composite Semiconductors)	40
5.8.2.4 Κάλυψη (Capping).....	41
5.9 Οι περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2	42
5.9.1 Φωτοκαταλυτική παραγωγή ενέργειας από υδρογόνο	42
5.9.2 Απορρύπανση υγρών αποβλήτων – καθαρισμός νερού	43
5.9.3 Αποσύνθεση αέριων ρύπων	43
5.10 Γενικά για το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)	43
5.11 Κρυσταλλική δομή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO).....	45
Κεφάλαιο 6 Οργανικοί ρύποι	47
6.1 Υγρά απόβλητα – Οργανικοί ρύποι	47
6.2 Χημεία των χρωμάτων	48
6.3 Αζωχρώματα.....	48
6.3.1 Είδη αζωχρωμάτων	49
6.3.2 Επιπτώσεις των αζωχρωμάτων στο περιβάλλον – Αζωχρώματα ως οργανικοί ρύποι	50
6.4 Βασικά ή Κατιονικά χρώματα (Basic Dyes)	51
Κεφάλαιο 7 Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης AOPs	52
7.1 Ηχοχημεία – Περιγραφή φαινομένου	52
7.2 Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης – AOPs (Advanced Oxidation Processes)	54

7.3 Σονόλυση.....	56
7.4 Ομογενής κατάλυση με αντιδραστήρια Fenton	57
7.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία Fenton	58
7.6 Photo – Fenton.....	59
Κεφάλαιο 8 Πειραματικό μέρος	61
8.1 Αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου.....	61
8.2 Φωτοδιάσπαση του Μπλε του Μεθυλενίου (MB)	64
8.3 Φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis).....	64
8.4 Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης της αποδόμησης διαλύματος Methylene blue και Congo red	66
8.4.1. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας αποδόμησης Μπλε του Μεθυλενίου και του Ερυθρού του Κονγκό	67
8.4.2 Αντιδραστήρια	69
8.4.3 Ρύθμιση pH	71
8.4.4 Αντιδραστήριο Fenton – $Fe^{2+}/Fe^{3+}-H_2O_2$	71
8.4.5 Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας	71
8.4.6 Σύστημα Ψύξης	72
8.4.7 Συσκευή Υπερήχων Υψηλών Συχνοτήτων 860 kHz	73
8.5 Διεξαγωγή πειραμάτων	73
8.6 Πραγματοποίηση μετρήσεων με τη χρήση Υπεριώδους και Ορατής Φασματομετρίας (UV-Vis)	75
Κεφάλαιο 9.....	76
9.1 Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου (MB) με UV – Α ακτινοβολία και Photo – Fenton.....	77
9.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων	80
9.3 Συμπεράσματα.....	82
9.4 Προοπτικές – Προτάσεις	83
Ξερόγλωσση βιβλιογραφία	85
Ελληνική βιβλιογραφία.....	96
Διαδικτυακές πηγές	97

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η ανάπτυξη του σύγχρονου πολιτισμού είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την εκμετάλλευση και τη διαχείριση των φυσικών πόρων που προσφέρει ο πλανήτης. Η τεχνολογική και βιομηχανική ανάπτυξη όμως, πέραν από τα σημαντικά οφέλη για την ανθρωπότητα, συνέβαλε στη διαρκή αύξηση της ανάλωσης των διαθέσιμων φυσικών πόρων, καθώς και στην επιβάρυνση του οικοσυστήματος με επιβλαβή παραπροϊόντα ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι δυσμενείς επιπτώσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας, τόσο στην υγεία όλων των έμβιων οργανισμών, όσο και στη σταθερή απομείωση των φυσικών πόρων δεν έγιναν άμεσα αντιληπτές και δεν ελήφθησαν κατάλληλα μέτρα (A.P Jones, 1999:435-456, C. G. Daughton, et al., 1999:907-938, S. Gan, et al., 2009:532-549).

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που σχετίζονται με την ποιότητα του νερού και απειλούν την αειφόρο ανάπτυξη των υδατικών πόρων είναι η ρύπανση των υδάτων. Η διαχείριση και η επεξεργασία υγρών αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Η ανεξέλεγκτη διάθεση των ανεπεξέργαστων λυμάτων επιφέρει προβλήματα, όπως ο υπερτροφισμός, η μόλυνση και ουσιαστικά η υποβάθμιση επιφανειακών και υπόγειων νερών, τα οποία αποτελούν απειλή, τόσο για την οικονομική ευημερία, όσο και για την ασφάλεια εκατομμυρίων ανθρώπων σε όλο τον πλανήτη.

1.1 Σημασία και αναγκαιότητα της μελέτης

Η διαχείριση των υδατινών βιομηχανικών αποβλήτων αποτελεί μείζον ζήτημα, εξαιτίας της πολυπλοκότητας που παρουσιάζουν οι παραγόμενοι ρύποι τόσο στα ποιοτικά όσο και στα ποσοτικά χαρακτηριστικά τους. Ιδιαίτερα, οι ρύποι που παράγονται από βιομηχανίες παραγωγής και εφαρμογής χρωστικών, ασκούν τεράστια περιβαλλοντική πίεση, λόγω της τοξικότητάς τους και της δυνητικά καρκινογόνου φύσης τους (S. Parsons, 2004, M. Zubair Alam, et al., 2010:1620-1628, C. O' Neil, et al., 1999:249-254).

Οι συνθετικές βαφές αποτελούν σημαντικές πηγές μόλυνσης, διότι προκειμένου να χρωματίσουν τα προϊόντα τους, οι βιομηχανίες χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες νερού σε συνδυασμό με χημικά και χρωστικές ουσίες. Τα λύματα των βιομηχανιών αυτών είναι πολύπλοκα διότι αποτελούνται από χρωστικές, αλκάλια, οργανικά και ανόργανα άλατα, οξέα και βαρέα μέταλλα. Σαν συνέπεια αυτού, παράγονται τεράστια ποσά υδάτινων λυμάτων που αποτίθενται στο περιβάλλον υποβαθμίζοντας ραγδαία την ποιότητα του νερού και του υδροφόρου ορίζοντα.

Οι συμβατικές μέθοδοι κατεργασίας θεωρούνται πλέον ανεπαρκείς, καθώς τα απόβλητα που απορρίπτονται στο περιβάλλον από τις παραπάνω διεργασίες, φέρουν σημαντικό οργανικό φορτίο, το οποίο δεν αποδομείται από τις απλούστερες τεχνικές και για το λόγο αυτό χρήζουν περαιτέρω επεξεργασίας. Η μαζική παραγωγή των εν λόγω προϊόντων, σε συνδυασμό με τις επιπτώσεις που επιφέρει η απόρριψη τους στους υδάτινους αποδέκτες, έχουν καταστήσει αναγκαία την ανάπτυξη νέων οικονομικότερων και αποδοτικότερων τεχνικών επεξεργασίας των αποβλήτων, πριν την τελική διάθεσή τους στον υδροφόρο ορίζοντα.

Τα τελευταία είκοσι χρόνια, η ανάγκη για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που προκαλούν οι κλασικές μέθοδοι απορρύπανσης έστρεψε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στην ανάπτυξη των Προχωρημένων Οξειδωτικών Διεργασιών (Advanced Oxidation Process, AOPs). Αυτές οι μέθοδοι κατεργασίας αποτελούν οξειδωτικές διεργασίες, που μιμούνται τις διεργασίες που παρατηρούνται στη φύση και συμβάλλουν στη διαδικασία αυτοκαθαρισμού και ισορροπίας σε αυτή. Οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες (AOPs) βασίζονται στη δημιουργία ενδιάμεσων υψηλής δραστικότητας, κυρίως ριζών υδροξυλίου, με τη βοήθεια πηγών υψηλής ενέργειας όπως τα διάφορα είδη ακτινοβολίας (Oliver and Carey, 1986, Andreozzi et al., 1999, Esplugas et al., 2002). Οι έρευνες που γίνονται με τις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους (AOPs) αποσκοπούν είτε στην αντικατάσταση των συμβατικών μεθόδων κατεργασίας, είτε στην εφαρμογή τους σε συνδυασμό με άλλες κλασικές φυσικοχημικές ή βιολογικές μεθόδους.

Η δομή, και κατ' επέκταση οι ιδιότητες των οργανικών ρύπων παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία, συνεπώς τα αποτελέσματα αποδόμησής τους διαφέρουν αναλόγως το αντιδραστήριο και την τεχνική που χρησιμοποιείται (C. Jung, et al., 2015:1-11). Αυτοί οι ρύποι, οι οποίοι εισέρχονται στην υδρόσφαιρα μέσω ποικιλίας διαύλων, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, προκαλούν μεγάλη ανησυχία λόγω των κινδύνων που

ενέχουν για το περιβάλλον και την δημόσια υγεία. Επομένως ο πιο αποτελεσματικός και βιώσιμος τρόπος για την αντιμετώπιση ή την άμβλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων θα μπορούσε να προκύψει από τον κατάλληλο σχεδιασμό και συνδυασμό διαφόρων μεθόδων.

1.2 Σκοποί και στόχοι

Η απομάκρυνση των τοξικών χημικών ενώσεων από τα νερά και τα απόβλητα και η εξυγίανση των υδατικών οικοσυστημάτων αποτελούν στις μέρες μας βασικούς στόχους της περιβαλλοντικής πολιτικής. Δεδομένου ότι οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης των χρωστικών στη βιομηχανία και διαχείρισης υγρών αποβλήτων έχουν σημαντικά μειονεκτήματα και δεδομένου της ανάγκης χρήσης πράσινων χημικών μεθόδων στην παραγωγική διαδικασία, η εφαρμογή φωτοκαταλυτικών οξειδωτικών μεθόδων, θα μπορούσε να συνδράμει ουσιαστικά στην επίλυση των προβλημάτων, μετατρέποντας τα απόβλητα σε μη τοξικές ουσίες και μάλιστα στο χώρο παραγωγής τους, με το ελάχιστο δυνατό κόστος εφαρμογής και λειτουργίας.

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εντάσσεται σε ένα γενικότερο πλαίσιο διερεύνησης της εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, ως μεθόδου αποχρωματισμού και οξείδωσης έγχρωμων υδατικών δειγμάτων μέσω πειραματικών διαδικασιών. Συγκεκριμένα, μελετάται η αποτελεσματικότητα των Προχωρημένων Μεθόδων Οξείδωσης (AOPs), ως εναλλακτικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές επεξεργασίας οργανικών ρύπων και ιδιαίτερα της φωτοκατάλυσης. Η μεθοδολογία αυτή χρησιμοποιεί ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, όπως ρίζες υδροξυλίου $\text{OH}\cdot$ που παράγονται *in situ*, και προκαλούν μια ακολουθία αντιδράσεων, ώστε να σπάσουν τα ρυπογόνα μακρομόρια σε μικρότερες και λιγότερο βλαβερές ουσίες.

Η μεταπτυχιακή διατριβή επίσης, εστιάζεται στα κατιονικά χρώματα και στα αζωχρώματα, οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες, κυρίως στην κλωστοϋφαντουργία και στη βυρσοδεψία και αποτελούν τη σπουδαιότερη τάξη συνθετικών χρωμάτων. Συγκεκριμένα η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στις τεχνικές της φωτοκατάλυσης, μέσω της χρήσης ακτινοβολίας στο φάσμα του υπεριώδους σε διάλυμα που περιέχει ρύπο και φωτοκαταλύτη, της ηχοκατάλυσης με χρήση υπερήχων υψηλής συχνότητας (860kHz), της οξείδωσης του διαλύματος με αντιδραστήριο Fenton (AOPs), καθώς και των συνδυασμών των τεχνικών αυτών, προκειμένου να επιτευχθεί ο

βέλτιστος βαθμός αποδόμησης των οργανικών ρύπων. Στην ετερογενή φωτοκατάλυση ως φωτοκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) καθώς και σύνθετα αυτών με θειούχο κάδμιο (CdS). Οι ρύποι ήταν το ερυθρό του Κονγκό (Congo red, CR) (αζώχρωμα), και το μπλε του μεθυλενίου (Methylene blue, MB) (κατιονικό χρώμα) ενώ η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton πραγματοποιήθηκε και σε περιβάλλον υπεριώδους ακτινοβολήσης.

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται εκτενής αναφορά στο φαινόμενο της φωτοκατάλυσης, τις κατηγορίες στις οποίες διακρίνεται, καθώς και στις εφαρμογές της.

Το κεφάλαιο 3 αναφέρεται στην φωτοκατάλυση, με ιδιαίτερη έμφαση στις περιβαλλοντικές εφαρμογές της.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται εκτενώς η θεωρία των ημιαγωγών.

Ακολούθως στο κεφάλαιο 5 γίνεται εκτενής αναφορά στους ημιαγωγούς διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 και οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO , που χρησιμοποιήθηκαν ως φωτοκαταλύτες κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Στη συνέχεια στο κεφάλαιο 6 γίνεται αναφορά στους οργανικούς ρύπους των αζωχρωμάτων και των κατιονικών χρωμάτων.

Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Διεργασίες (AOPs).

Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος της μεταπτυχιακής διατριβής.

Τέλος στο Κεφάλαιο 9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, συμπεριλαμβάνονται τα συμπεράσματα και οι προοπτικές για μελλοντική έρευνα του μηχανισμού οξείδωσης μίγματος αζωχρωμάτων, στο πεδίο των Προχωρημένων Οξειδωτικών Διεργασιών (AOPs), καθώς θεωρείται απαραίτητη η ανάπτυξη νέων καταλυτικών μέσων, φιλικών προς το περιβάλλον και οικονομικά προσιτών για ευρείας κλίμακας χρήση στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής.

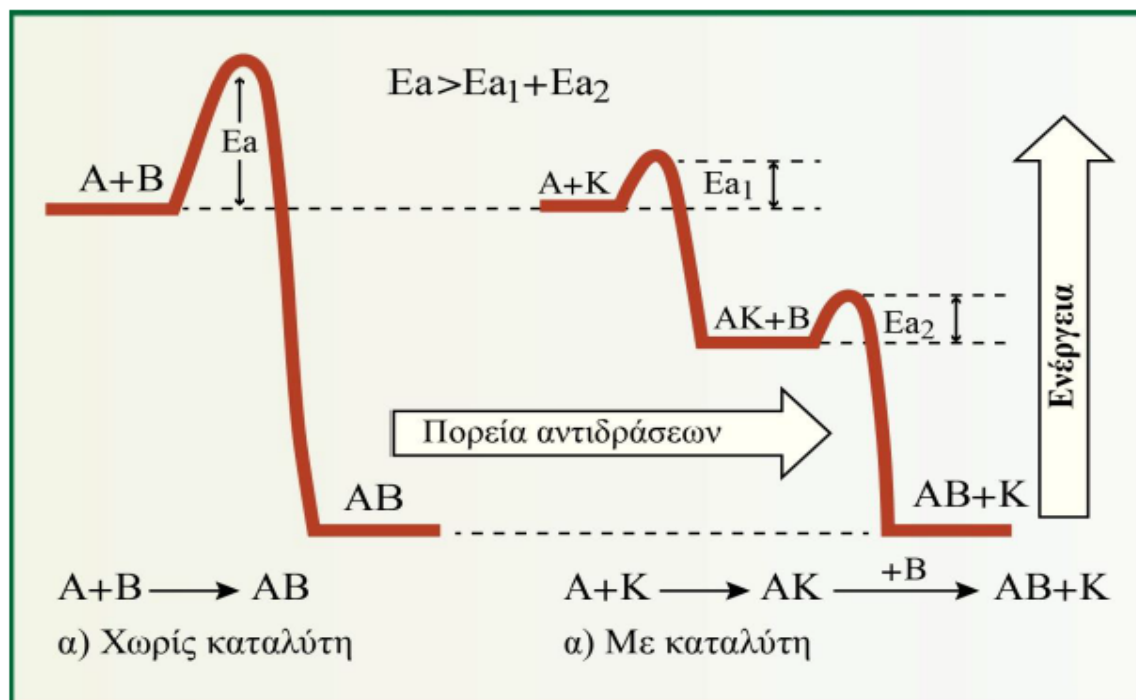
Κεφάλαιο 2

Κατάλυση

2.1 Κατάλυση

Ο όρος κατάλυση περιγράφει το φαινόμενο, κατά το οποίο ορισμένες ουσίες που ονομάζονται καταλύτες ενεργοποιούνται, αυξάνουν τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας, που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες (Ζουμπούλης et al., 2015:222). Πιο συγκεκριμένα, η κατάλυση αποτελεί το θεμέλιο λίθο της Πράσινης Χημείας, με απώτερο στόχο τη βιώσιμη ανάπτυξη και την προστασία του περιβάλλοντος (Ζουμπούλης et al. 2015:224).

Για να πραγματοποιηθεί μία χημική αντίδραση πρέπει να σπάσουν οι δεσμοί των αντιδρώντων σωμάτων, γεγονός που απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης, έχουμε την ανάπτυξη νέων δεσμών για τον σχηματισμό των προϊόντων και την απελευθέρωση ενέργειας. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a), είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη μιας χημικής αντίδρασης. Οι καταλύτες με τη σειρά τους, έχουν την ιδιότητα να μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης, γιατί όσο μικρότερη είναι αυτή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ταχύτητα της αντίδρασης (Σχήμα 1). Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες τροποποιούν τον μηχανισμό της αντίδρασης, μέσω διαφορετικών μεταβατικών σταδίων, όπου το καθένα από αυτά απαιτεί μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για την επιτέλεσή του. Το άθροισμα των ενεργειών των επιμέρους σταδίων είναι μικρότερο από τη συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της



Σχήμα 1: Επίδραση του καταλύτη στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και στην αύξηση της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης (Ζουμπούλης et al. 2015:222)

Ο μηχανισμός της καταλυτικής δράσης, δηλαδή η μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης στηρίζεται σε δύο θεωρίες, αυτής των «ενδιάμεσων προϊόντων» και στη «θεωρία προσρόφησης». Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία, «ένα μόριο αντιδρώντος αναπτύσσει χημικό δεσμό με την επιφάνεια, δηλαδή τη δραστική θέση του καταλύτη, σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με ένα δεύτερο μόριο αντιδρώντος, οδηγώντας στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος και την αναγέννηση του καταλύτη (Ζουμπούλης et al., 2015:223). Οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο ή και περισσότερων σταδίων είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτή της συνολικής μη - καταλυτικής αντίδρασης, με αποτέλεσμα τόσο η ταχύτητα των δύο σταδίων, όσο και της συνολικής καταλυτικής αντίδρασης να είναι μεγαλύτερες από την ταχύτητα της μη - καταλυτικής αντίδρασης.

Η δεύτερη θεωρία αναφέρεται στην ετερογενή κατάλυση και στηρίζεται στην προσρόφηση των αερίων αντιδρώντων μορίων στην επιφάνεια, δηλαδή πάνω στις δραστικές θέσεις του στερεού καταλύτη, με επακόλουθη αντίδραση ανάμεσα σε δύο γειτονικά ροφημένα μόρια προς σχηματισμό του μορίου του προϊόντος πάνω στον καταλύτη. Στην συνέχεια ακολουθεί εκρόφηση του μορίου του προϊόντος και η

αναγέννηση της επιφάνειας/δραστικών θέσεων του καταλύτη για να δεχτούν νέα αντιδρώντα μόρια. Όπως και στην περίπτωση της θεωρίας των ενδιαμέσων προϊόντων, έτσι και σ' αυτή την περίπτωση, σχηματίζεται ουσιαστικά ένα «ενδιάμεσο» ροφημένο προϊόν με ενέργεια ενεργοποίησης πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη μη – καταλυτική αντίδραση, ενώ έχει ήδη προηγηθεί η αρχική προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων, η οποία είναι εξώθερμη (Ζουμπούλης et al., 2015:223), (Ross, J.R.H. Elsevier, 2012).

Η ικανότητα που έχει κάποιος καταλύτης να αυξάνει το ρυθμό μιας αντίδρασης ονομάζεται καταλυτική δραστηριότητα (*catalytic activity*). Ένα χαρακτηριστικό μέτρο της καταλυτικής δραστηριότητας είναι η μετατροπή (*conversion*), X_A , που ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol της αντιδρώσας ουσίας που μετατράπηκαν σε διάφορα προϊόντα, προς τον αρχικό αριθμό των mol της αντιδρώσας ουσίας. Η σύγκριση της δραστηριότητας ή μετατροπής δύο ή περισσότερων καταλυτών γίνεται στις ίδιες συνθήκες αντίδρασης και για την ίδια μάζα καταλύτη και αναλογία καταλύτη/αντιδρώντων. Όταν η καταλυτική δραστηριότητα ή η μετατροπή εκφράζονται ως προς τη μονάδα του χρόνου, όταν δηλαδή καταγράφεται η μετατροπή των αντιδρώντων σε διάφορες χρονικές στιγμές από την αρχή της αντίδρασης, τότε μπορεί να προσδιοριστεί η ταχύτητα της αντίδρασης (*rate, r*) σε μονάδες mol αντιδρώσας ουσίας ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα μάζας καταλύτη.

2.1.1 Είδη κατάλυσης

Η κατάλυση, διακρίνεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την ομογενή και την ετερογενή κατάλυση, σύμφωνα με τη φάση στην οποία βρίσκεται ο καταλύτης, αλλά και τη φάση που διεξάγεται η καταλυτική αντίδραση.

2.1.2 Ομογενής κατάλυση

Στην ομογενή κατάλυση ο καταλύτης και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση με αυτή της διεξαγωγής της αντίδρασης, συνήθως μέσα σε διαλύματα. Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης είναι ότι στην πρώτη περίπτωση ο καταλύτης είναι κάποιο καλά καθορισμένο χημικό είδος (μόριο, ιόν ή σύμπλοκο), γεγονός που μας επιτρέπει να μελετήσουμε ευκολότερα τις ομογενείς καταλυτικές αντιδράσεις με τις συνηθισμένες φυσικοχημικές τεχνικές, για παράδειγμα φασματοσκοπικές.

Τα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης είναι η πολύ καλή επαφή/αλληλεπίδραση του καταλύτη με τα αντιδρώντα, η οποία συμβαίνει μεταξύ ατόμων ή μορίων, με αποτέλεσμα να απαιτείται συνήθως στοιχειομετρική ποσότητα καταλύτη και να επιτυγχάνονται υψηλοί βαθμοί μετατροπής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό πολλές φορές ευνοεί και την εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα, καθώς αποφεύγονται δευτερογενείς αντιδράσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το σημαντικότερο μειονέκτημα της ομογενούς κατάλυσης είναι ο δύσκολος και ενεργοβόρος διαχωρισμός του καταλύτη, που βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα προϊόντα, με αναπόφευκτη την καταστροφή του καταλύτη σε κάποιες περιπτώσεις. Στην ομογενή κατάλυση η χρήση των οργανομεταλλικών καταλυτών είναι ευκολότερη στην υγρή φάση, με ευνοημένες για την έναρξη καταλυτικών κύκλων για αντιδράσεις σύζευξης (σύζευξη Stille, Suzuki, Hiyama, Sonogashira, Fukuyama & Negishi) αλλά και από διεργασίες καταλυτικών κύκλων (η σύνθεση ακεταλδεΐδης Wacker-Smidt, οξικού οξέος Monsanto και τις συγγενικές διεργασίες).

2.1.3 Ετερογενής κατάλυση

Ετερογενής κατάλυση υπάρχει όταν ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετική φάση. Ο καταλύτης είναι συνήθως στερεό σώμα, ενώ οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται σε υγρή ή σε αέρια φάση. Επειδή στην περίπτωση αυτή η αντίδραση διεξάγεται στην επιφάνεια του στερεού, η ετερογενής κατάλυση ονομάζεται και επιφανειακή. Τα μόρια των αντιδρώντων υφίστανται προσρόφηση από την επιφάνεια του στερεού καταλύτη και μετά από αντίδραση μεταξύ δύο «γειτονικών» μορίων, σχηματίζονται τα μόρια των προϊόντων στην επιφάνεια του καταλύτη. Οι θέσεις τις οποίες καταλαμβάνουν τα μόρια των αντιδρώντων πάνω στον καταλύτη, ονομάζονται ενεργές θέσεις (*active sites*) (Λυκουργιώτης & Κορδούλης, 2003:143 Ross, 2012). Αφού σχηματιστούν τα μόρια των προϊόντων, υφίστανται εκρόφηση με αποτέλεσμα οι ενεργές θέσεις να απελευθερώνονται, ούτως ώστε να δεχθούν νέα μόρια αντιδρώντων. Κάποιοι καταλύτες επιταχύνουν μόνο μια συγκεκριμένη αντίδραση, ενώ άλλοι μεγάλο αριθμό αντιδράσεων.

Κεφάλαιο 3

Φωτοκατάλυση

3.1 Φωτοκατάλυση

Η έννοια της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Plotnikow το 1910 και σήμερα χρησιμοποιείται για να περιγράψει την αλλαγή του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση υπεριώδους, ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ο φωτοκαταλύτης απορροφά μέρος της ακτινοβολίας και εμπλέκεται στο χημικό μετασχηματισμό των αντιδρώντων (Ζουμπούλης et al., 2015:227, Suib, 2013).

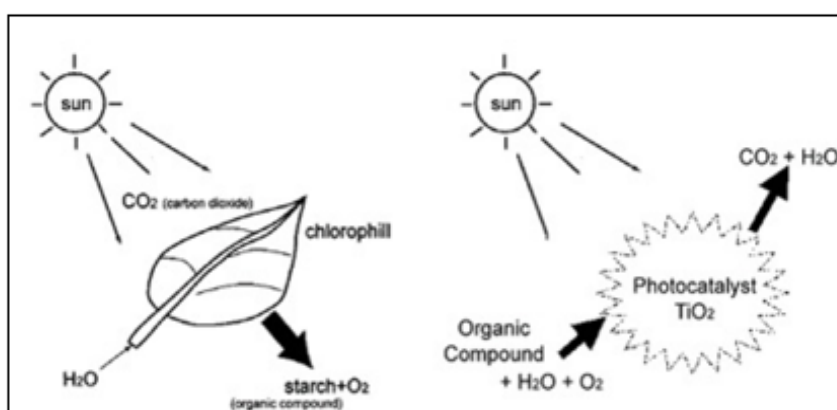
Η φωτοκατάλυση αποτελεί έναν ενεργό και συνεχώς αναπτυσσόμενο τομέα της επιστημονικής έρευνας. Συναντάται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών, οι οποίες περιλαμβάνουν την διάσπαση των οργανικών ρύπων, την απολύμανση του νερού και του αέρα, καθώς επίσης και την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων και οργανικών συνθέσεων (P. Robertson, et al., 2005:367-423). Ο όρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί γενικά, με σκοπό την περιγραφή της διαδικασίας, στην οποία το φως χρησιμοποιείται για να ενεργοποιήσει μια ουσία, η οποία ονομάζεται φωτοκαταλύτης και η οποία τροποποιεί τον ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, χωρίς όμως να συμμετέχει στον χημικό της μετασχηματισμό. Επομένως, η βασική διαφορά μεταξύ ενός συμβατικού καταλύτη και ενός φωτοκαταλύτη, είναι ότι ο πρώτος ενεργοποιείται με θερμότητα, ενώ ο δεύτερος ενεργοποιείται με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας.

Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές εφαρμογές της φωτοκατάλυσης, θα μπορούσαμε να την ορίσουμε ως τη διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου κύματος. Ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης ορίζεται η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω τόσο σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις, όσο και σε ζωντανούς οργανισμούς. Μία από τις πιο σημαντικές

πτυχές της περιβαλλοντικής φωτοκατάλυσης είναι η Τιτανία (TiO_2), η οποία φαίνεται να είναι ένας από πολλές απόψεις ιδανικός φωτοκαταλύτης (A. Fujishima, et al. 1999).

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο και λειτουργεί κατά τρόπο ανάλογο με τα φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία, στα οποία ο φωτισμός ενός ημιαγωγικού ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ενέργεια φωτός μεγαλύτερη από το ενεργειακό του χάσμα ($E_g < h\nu$), δημιουργεί φορείς ηλεκτρικού ρεύματος τα ηλεκτρόνια (e^-) και τις οπές (h^+). Τα φωτοδημιουργούμενα αυτά σωματίδια δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντίστοιχα και συνεισφέρουν, μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με τις κατάλληλες ουσίες που είναι διαλυμένες στο νερό, στη μετατροπή του φωτός σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια.

Η ανάμιξη ενός διαλύματος που περιέχει οργανικές ενώσεις, με έναν ημιαγωγικό καταλύτη που είναι χημικά αδρανής (π.χ. ZnO , TiO_2) και ο ταυτόχρονος φωτισμός του συστήματος, μπορεί να επιφέρει πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό με την μετατροπή τους σε CO_2 και ανόργανα άλατα. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία πρακτικά μιμείται τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει την διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Ένας γνωστός τύπος φωτοκαταλύτη και μάλιστα βιοκαταλύτης είναι η χλωροφύλλη που παράγεται από τα φυτά κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Με τον ίδιο τρόπο που η χλωροφύλλη απορροφά το ηλιακό φως για να μετατρέψει το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο και γλυκόζη, η φωτοκατάλυση δημιουργεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο για να διασπάσει κάθε οργανική ύλη σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, υπό την παρουσία φωτοκαταλύτη, φως και νερού (Εικόνα 1).



Εικόνα 1: Σύγκριση φωτοκατάλυσης – φωτοσύνθεσης. (Κατσανάκη Α., Αθήνα, 2012).

3.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Ετερογενής φωτοκατάλυση είναι η διεργασία κατά την οποία αλλάζει, δηλαδή αυξάνεται ο ρυθμός μιας φωτοαντίδρασης παρουσία καταλύτη, ο οποίος ενεργοποιείται με κατάλληλου μήκους κύματος ακτινοβολία κυρίως υπεριώδους και ορατού φάσματος (Parsons, 2004, Oturan et Aaron, 2014:2577-2641, Stefan, 2017). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίησή της, χωρίς όμως ο ίδιος να καταναλώνεται.

Στην ετερογενή ο φωτοκαταλύτης είναι συνήθως στερεός, ενώ τα αντιδρώντα βρίσκονται στην υγρή ή στην αέρια φάση (D. Kondarides et al., Hydrogen Production by Photo - Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions 2008:26-32.) Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ιδίως τις τελευταίες δεκαετίες, υπερτερεί της ομογενούς λόγω των μειονεκτημάτων που εμφανίζει η δεύτερη, με βασικότερο τις δυσκολίες διαχωρισμού του καταλύτη από τα προϊόντα. Ο διαχωρισμός αυτός πολλές φορές είναι και οικονομικά και τεχνικά δύσκολος, ενώ πολλοί ομογενείς καταλύτες είναι και περιβαλλοντικά ακατάλληλοι όπως π.χ. τα άλατα κάποιων μετάλλων (A. Fujishima et. al 1999).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγωγίων κόνεων, συνήθως οξειδία μετάλλων ή σουλφίδια, όπως οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), σουλφίδιο του καδμίου (CdS), διοξείδιο της τιτανίας (TiO₂), και θειούχο ψευδάργυρο (ZnS), παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού, οι οποίες μπορούν να επιφέρουν την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Από τους προαναφερθέντες φωτοκαταλύτες, το διοξείδιο του τιτανίου, είναι το μοναδικό υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων υλικών παγκοσμίως.

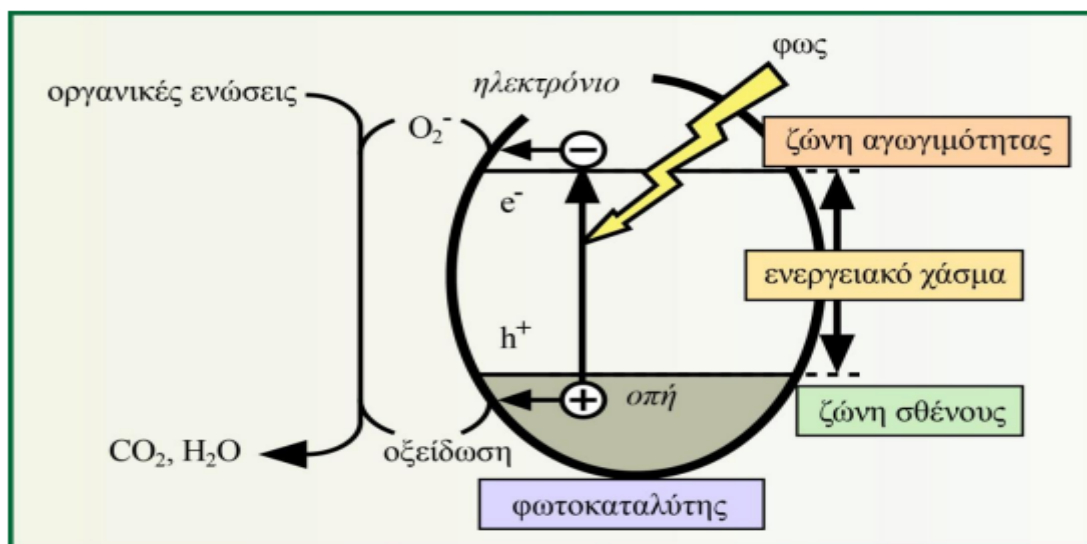
3.4 Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διέγερσης

Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών της εφαρμογών, λαμβάνει χώρα σχηματισμός διαφόρων οξειδωτικών ενδιάμεσων (κυρίως ριζών υδροξυλίου, OH[•]) σε ένα υδατικό μέσο, πάνω στην επιφάνεια παρουσία ενός

καταλύτη (κόκκοι ενός ημιαγωγού όπως οι TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , κ.α.), ο οποίος ενεργοποιείται, είτε από υπεριώδη (UVA), είτε από ορατή ακτινοβολία. Όσο πιο μεγάλη είναι η επιφάνεια αυτή και όσο πιο προσβάσιμη είναι στα μόρια των οργανικών ενώσεων του ρύπου, τόσο πιο αποδοτική θα είναι η αποσύνθεσή τους. Για τον λόγο αυτό, σε υγρά διαλύματα ρυπαντών που εμπεριέχουν σωματίδια καταλύτη είναι προτιμότερο η διάσταση του κάθε σωματιδίου να είναι όσο μικρότερη γίνεται (διαστάσεις micro ή nano).

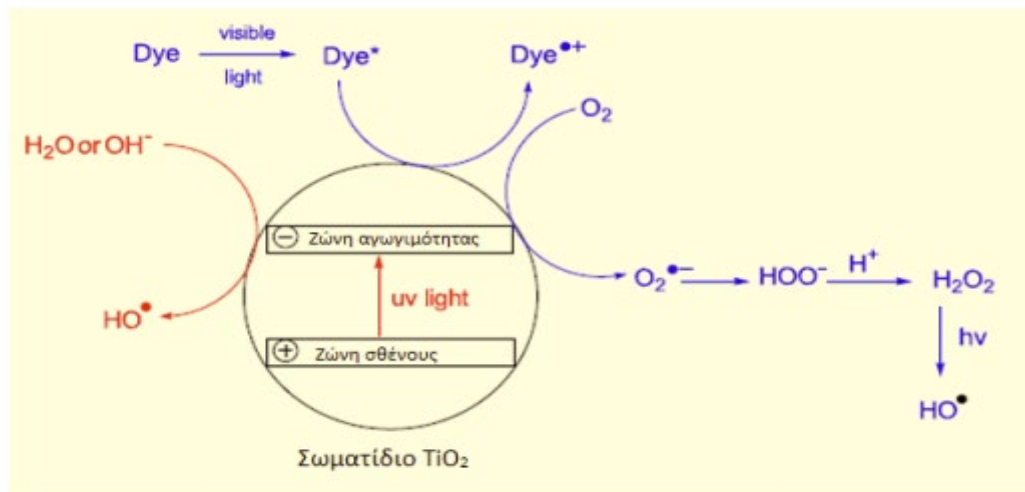
Η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής διάσπασης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Ο κάθε κόκκος ημιαγωγού (συνήθως TiO_2 ή ZnO) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα λειτουργεί, υπό την επίδραση ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικρό - φωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλείται ενεργοποίηση του καταλύτη υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Κατά τον φωτισμό του συστήματος TiO_2 /ρύπου με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος (UV light, UV ή / και Visible light), τα ηλεκτρόνια από την Ζώνη Σθένους (ΖΣ) διεγείρονται, απορροφώντας ενέργεια $h\nu \geq E_g$ ($E_g=3.2eV$), και μεταπηδούν στην Ζώνη Αγωγιμότητας (ΖΑ) αφήνοντας πίσω στην Ζώνη Σθένους (ΖΣ) κενές θέσεις ηλεκτρονίων, τις οπές. Το εξιτόνιο στην συνέχεια μπορεί να συμμετάσχει σε μια σειρά αντιδράσεων οξειδωσης - αναγωγής με διάφορα μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια στην Ζώνη Αγωγιμότητας (ΖΑ) μπορούν να προκαλέσουν αναγωγή στην χρωστική ή να αντιδράσουν με αποδέκτες ηλεκτρονίων όπως μόρια O_2 προσροφημένα στην επιφάνεια του Ti ή διαλυμένα στο νερό ανάγοντάς τα σε υπεροξειδικές ισχυρές ανιονικές ρίζες $O_2^{\cdot-}$ (Σχήμα 3).



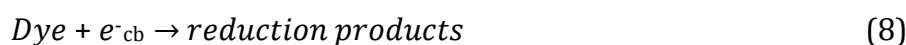
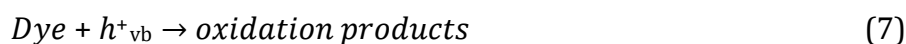
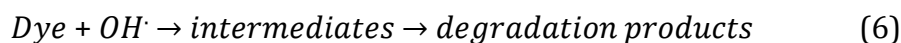
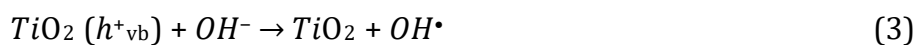
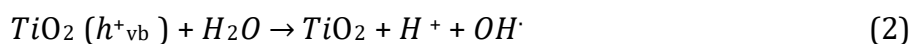
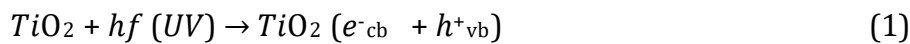
Σχήμα 3: Μηχανισμός Ετερογενούς Φωτοκατάλυσης (Ζουμπούλης et al., 2015:229)

Αντίστοιχα οι φωτοπαραγόμενες οπές στην Ζώνη Σθένους (ΖΣ), μπορούν να προκαλέσουν οξείδωση στα οργανικά μόρια της χρωστικής προς τον σχηματισμό R^+ , ή να αντιδράσουν με ανιόντα OH^- ή με μόρια H_2O οξειδώνοντας τα προς τον σχηματισμό ριζών OH^\bullet . Τόσο οι ρίζες $O_2^{\bullet-}$ όσο και οι ρίζες OH^\bullet μαζί με άλλα οξειδωτικά μέσα (peroxide radicals) είναι υπεύθυνα για την ετερογενή φωτοαποδόμηση οργανικών χρωστικών μορίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω αντιδράσεις στην φωτοκατάλυση είναι πιθανές λόγω της παρουσίας διαλυμένων μορίων O_2 , H_2O και OH^- εντός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ειδάλλως οι ισχυρές ρίζες OH^\bullet δεν μπορούν να σχηματιστούν ώστε να ξεκινήσει η φωτοαποδόμηση των οργανικών μορίων στην υγρή φάση. Τελικά οι οξειδωτικές ρίζες που σχηματίζονται κατά την διαδικασία προκαλούν την οξείδωση των οργανικών μορίων σχηματίζοντας ενδιάμεσα (αλδεΐδες, οξέα) και τελικά προϊόντα (CO_2 , H_2O και διάφορα ανόργανα ιόντα). Παρακάτω παρατίθεται μια σχηματική αναπαράσταση με τον μηχανισμό παραγωγής οξειδωτικών μέσων σε μια φωτοκαταλυτική αντίδραση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη TiO_2 και η σειρά των πρότυπων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα (I. K. Konstantinou et al., 2004:1-14, N.M. Mahmoodi et al., 2006:159-164, M.A. Rauf et al., 2011:13-27) (Σχήμα 4).



Σχήμα 4: Μηχανισμός παραγωγής οξειδωτικών μέσων στην επιφάνεια καταλύτη TiO_2 κατά την φωτοκαταλυτική διαδικασία. (M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, Desalination 276 (2011): 13–27)

Γενικά ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης ακολουθεί τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η άμεση και η έμμεση φωτοκαταλυτική πορεία αντιδράσεων είναι οι δύο διαφορετικοί προτεινόμενοι μηχανισμοί εξήγησης για την φωτοαποδόμηση οργανικών ρύπων στην υγρή φάση.

3.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των οργανικών μορίων

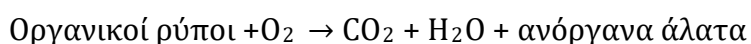
Πρωταρχικός στόχος όλων των ερευνών που διεξάγονται σχετικά με την φωτοκαταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων, είναι ο προσδιορισμός των βέλτιστων

πειραματικών συνθηκών για την πλήρη οξείδωση των ενώσεων, ώστε να παραχθούν τελικά προϊόντα όσο το δυνατόν λιγότερο τοξικά, στον ελάχιστο δυνατό χρόνο επεξεργασίας.

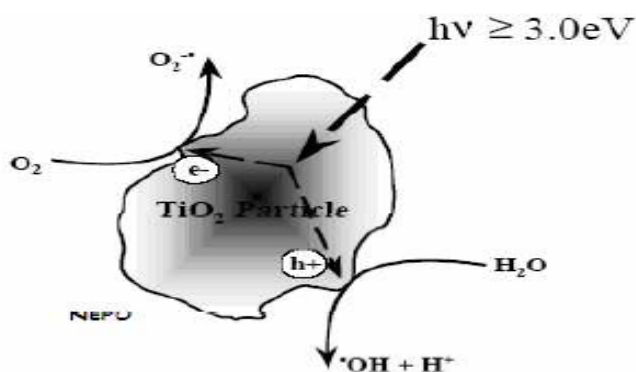
Οι ρυθμοί οξείδωσης και απόδοσης ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτώνται άμεσα από αρκετούς φυσικούς και χημικούς παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι η επίδραση του οξυγόνου, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, η ποσότητα του καταλύτη, το pH, η παρουσία και η συγκέντρωση των οξειδωτικών ουσιών, η θερμοκρασία, η φύση και η ένταση της ακτινοβολίας (τεχνητό ή ηλιακό φως) και ο χρόνος ακτινοβολήσης. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι σημαντικότεροι.

3.4.1.2 Επίδραση του οξυγόνου

Η συνολική αντίδραση μιας πλήρους φωτοκαταλυτικής οξείδωσης μιας οργανικής ουσίας είναι:



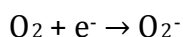
Σχετικά με τον τρόπο που δρα το οξυγόνο, η παρουσία του είναι αναγκαία προκειμένου να γίνει πλήρης οξείδωση και δε φαίνεται να δρα ανταγωνιστικά με τα υπόλοιπα αντιδρώντα κατά την προσρόφησή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, αφού οι θέσεις όπου γίνεται η οξείδωση διαφέρουν από αυτές στις οποίες γίνεται η αναγωγή (Σχήμα 5).



Σχήμα 5: Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε υδατικό αιώρημα TiO₂ (Blanco et al., 2001)

Το οξυγόνο είναι απαραίτητο για να γίνει η οξειδοαναγωγική αντίδραση, διότι δεσμεύει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια και έτσι αποφεύγεται η επανασύνδεση των ζευγών οπών - ηλεκτρονίων. Η απουσία οξυγόνου θα οδηγούσε σε διακοπή της παραγωγής

ριζών υδροξυλίου. Το ιόν του υπεροξειδίου που προκύπτει αντιδρά επιπλέον με την οργανική ουσία και την οξειδώνει.



Η συγκέντρωση του οξυγόνου επηρεάζει επίσης και την ταχύτητα της αντίδρασης, η οποία επιταχύνεται όταν η μερική πίεση του οξυγόνου στον περιβάλλοντα χώρο του υδατικού διαλύματος αυξηθεί. Επειδή όμως η διαφορά στη χρησιμοποίηση αέρα (0,21 atm) ή καθαρού οξυγόνου (1 atm) δεν είναι σημαντική, χρησιμοποιείται ο ατμοσφαιρικός αέρας ως πηγή οξυγόνου στο διάλυμα. Παρόλα αυτά, η μικρή διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό ($\approx 8,0 \text{ mg/L}$ σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας), αποτελεί κύριο μειονέκτημα της διεργασίας και ως εκ τούτου απαιτείται η προσθήκη κάποιου άλλου οξειδωτικού, όπως του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), ώστε να αποφευχθεί ο ανασυνδυασμός οπών – ηλεκτρονίων (Hermann, 1995:157-164).

3.4.1.3 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου

Η ποσότητα της χρωστικής που απορροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκατάλυση, μιας και μόνο αυτή συνεισφέρει στην φωτοκαταλυτική διαδικασία και όχι η χρωστική στον υπόλοιπο όγκο του διαλύματος. Το ποσοστό αποδόμησης του ρύπου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της χρωστικής, ενώ άλλοι παράγοντες παραμένουν σταθεροί (π.χ. ποσότητα καταλύτη, pH κ.α.). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, με την αύξηση της συγκέντρωσης περισσότερα οργανικά μόρια απορροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα λιγότερος αριθμός φωτονίων να μπορεί να τον διεγείρει και κατ' επέκταση να παράγονται λιγότερες οξειδωτικές ρίζες OH^\bullet που ευθύνονται για την αποδόμηση των οργανικών μορίων (C. C. Wang et al. 2008:817-824).

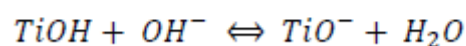
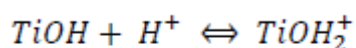
3.4.1.4 Επίδραση ποσότητας καταλύτη

Η αποσύνθεση οργανικών μορίων επίσης επηρεάζεται από την ποσότητα του καταλύτη, όταν πρόκειται για μεγάλες ποσότητες, καθώς και από την συσσωμάτωση των σωματιδίων του. Με την αύξηση της συγκέντρωσης καταλύτη στο φωτοκαταλυτικό διάλυμα, αυξάνεται και η αποδόμηση του ρύπου, κάτι που είναι χαρακτηριστικό στην ετερογενή φωτοκατάλυση. Η αύξηση της ποσότητας καταλύτη πρακτικά αυξάνει τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη (*ειδική ενεργώς επιφάνεια*) με αποτέλεσμα

να αυξάνεται ο αριθμός των οξειδωτικών ριζών OH• που μπορούν να πάρουν μέρος στον αποχρωματισμό του ρύπου. Πάνω από κάποιο όριο ποσότητας καταλύτη, το διάλυμα γίνεται θολό και αποτρέπει την διείσδυση της ακτινοβολίας, ώστε να μην μπορεί να ξεκινήσει η φωτοκαταλυτική αντίδραση και τελικώς ο ρύπος να μην αποσυντίθεται (J. Sun, L. Qiao, et al., 2008: 312-319).

3.4.1.5 Επίδραση του pH

Η ερμηνεία της επίδρασης των διαφορετικών τιμών pH, του διαλύματος καταλύτη/ρύπου, στην απόδοση της φωτοαποδόμησης μιας χρωστικής είναι αρκετά δύσκολη, εξαιτίας των διαφόρων ρόλων που παίζει κατά την διάρκεια της φωτοχημικής διαδικασίας. Αρχικά συνδέεται με την κατάσταση ιονισμού της επιφανείας του TiO₂ σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



όσο και με αυτή των αντιδρώντων χρωστικών και προϊόντων αντίδρασης, όπως οξέα και αμίνες. Οι διακυμάνσεις στο pH του αιωρήματος επηρεάζουν την προσρόφηση των χρωστικών μορίων πάνω στην επιφάνεια του TiO₂, παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. Έχει μελετηθεί πως οι επιφανειακές ιδιότητες μεταλλικών οξειδίων υπό συνθήκες όξινου περιβάλλοντος επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική απόδοση (D. W. Bahnemann et al., 1994: 261). Το σημείο μηδενικού φορτίου (*point of zero charge, pzc*) του TiO₂ βρίσκεται στο pH = 6.5 (I. Πούλιος et. al 1999:349). Έτσι η επιφάνεια του TiO₂ φορτίζεται θετικά για τιμές pH μικρότερες του pzc (pH <6.5), και αρνητικά για τιμές μεγαλύτερες του (pH >6.5).

3.4.1.6 Επίδραση οξειδωτικών ουσιών

Οι κατάλληλες οξειδωτικές ουσίες βελτιώνουν την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, κυρίως όταν η ένταση της ακτινοβολίας είναι πολύ μεγάλη, εφόσον μειώνουν την επανασύνδεση οπών - ηλεκτρονίων. Ακόμη και σε χαμηλές εντάσεις, η χρήση κατάλληλων ουσιών μπορεί να αυξήσει την απόδοση των φωτονίων εξαιτίας των έντονων οξειδωτικών χαρακτηριστικών τους. Η χρήση ανόργανων υπεροξειδίων έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει σημαντικά το ρυθμό της αποικοδόμησης διάφορων οργανικών

ρύπων, αφού παγιδεύουν περισσότερα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, η προσθήκη οξειδωτικών σε απόβλητα με υψηλό οργανικό φορτίο κρίνεται απαραίτητη (Hermann et al., 1999).

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ως οξειδωτικό, έχει μελετηθεί με πολύ καλά αποτελέσματα. Η υψηλή διαλυτότητά του στο νερό αυξάνει τις πιθανότητες να προσροφηθεί στην επιφάνεια του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2). Η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) επηρεάζει την απόδοση και εμφανίζει ένα βέλτιστο. Όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί αυτή την τιμή, ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης μειώνεται καθώς δεσμεύει τις σπές και αντιδρά με τις ρίζες υδροξυλίου.

3.4.1.7 Επίδραση της θερμοκρασίας

Ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η σταθερά ταχύτητα της διεργασίας. Γενικά ισχύει ότι ο ρυθμός αποδόμησης μιας ουσίας αυξάνεται περίπου 2,2 φορές για κάθε $100^{\circ}C$ στη περιοχή $20 - 100^{\circ}C$. Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μηδαμινή και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) είναι συνήθως πολύ χαμηλή, μερικά kJ/mol , σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος $20 - 80^{\circ}C$ (Hermann, 1995:157-164).

3.4.1.8 Επίδραση έντασης ακτινοβολίας και χρόνου ακτινοβόλησης

Η ένταση και το είδος της φωτεινής πηγής (UV-A/B/C, τεχνητό ορατό φως, ηλιακό φως) αλλά και ο χρόνος ακτινοβόλησης παίζουν σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική οξείδωση. Έχει αναφερθεί ότι για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ($0 - 20 mW / cm^2$) οι ταχύτητες αντίδρασης και οι ρυθμοί οξείδωσης παρουσιάζουν μια γραμμική αύξηση (1^{ns} τάξης) με την αύξηση της έντασης (D.F. Ollis et. al 1991:1523). Για ενδιάμεσες τιμές έντασης ακτινοβολίας (περίπου $25 mW/cm^2$) οι ρυθμοί οξείδωσης εξαρτώνται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης ($1^{ns}/2^{ns}$ τάξης) (J.M. Hermann, 1999:115), ενώ για υψηλότερες εντάσεις οι ρυθμοί είναι ανεξάρτητοι της έντασης ακτινοβολίας. Τα παραπάνω, πιθανότερο να συμβαίνουν εξαιτίας της κυρίαρχης διαδικασίας του σχηματισμού φορέων που επικρατεί για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, σε σχέση με την διαδικασία επανασύνδεσης που θεωρείται αμελητέα. Ωστόσο, με την αύξηση της έντασης ακτινοβολίας ο ρυθμός σχηματισμού του ζευγαριού e^{-}_{cb} / h^{+}_{vb} ανταγωνίζεται εκείνον της επανασύνδεσής του προκαλώντας μειωμένη δράση στην φωτοκαταλυτική οξείδωση.

3.4.2 Βασικά χαρακτηριστικά φωτοκαταλυτών

Προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα στερεό ως φωτοκαταλύτης θα πρέπει να τηρεί κάποιες βασικές προϋποθέσεις. Οι σημαντικότερες είναι :

- Να είναι φωτοενεργός, δηλαδή να ενεργοποιείται παρουσία ακτινοβολίας
- Να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο ορατό φως ή και στο εγγύς υπεριώδες ώστε να είναι οικονομικά και τεχνικά ωφέλιμη η χρήση του
- Να είναι ανθεκτικός στην διάβρωση
- Να έχει χαμηλό κόστος
- Να μην είναι τοξικός

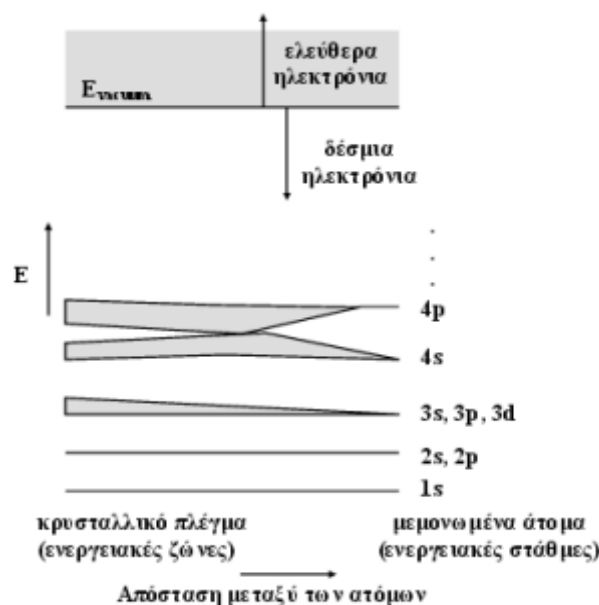
Για να είναι ένας ημιαγωγός φωτοχημικά ενεργός, ώστε να μπορεί να ενεργοποιήσει οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις θα πρέπει το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοδημιουργούμενης οπής να είναι επαρκώς θετικό, ώστε να μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες στη συνέχεια θα μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του φωτοδημιουργούμενου ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό, ώστε να μπορεί να ανάγει το προσροφημένο οξυγόνο. Ο πιο διαδεδομένος και ευρύτατα χρησιμοποιούμενος καταλύτης, ετερογενούς φωτοκαταλυτικής οξείδωσης είναι το TiO_2 , λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Αποτελεί ένα υλικό με υψηλή σταθερότητα, καλή απόδοση, μη τοξικότητα και ιδιαίτερα χαμηλό κόστος. Η οξείδωση πολλών ρύπων, ιδίως των οργανικών ενώσεων απαιτεί υψηλά δυναμικά οξειδοαναγωγής, με αποτέλεσμα η θέση της ζώνης σθένους να πρέπει να είναι αρκετά θετική, όπως συμβαίνει με καταλύτες όπως το TiO_2 και το CdS . Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι φωτοδημιουργούμενες οπές έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να οξειδώσουν τις οργανικές ενώσεις μέσω του σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. Η αποδοτικότητα ενός φωτοκαταλύτη εξαρτάται :

- Από την απορρόφηση της ακτινοβολίας, και κατά συνέπεια από τη δομή του ημιαγωγού (κρυσταλλικό πλέγμα, μέγεθος σωματιδίων κτλ.)
- Από τον ρυθμό μεταφοράς των δημιουργούμενων ηλεκτρονίων και οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού
- Από την πιθανότητα επανασύνδεσης των φορέων.

Κεφάλαιο 4 Ημιαγωγοί

4.1 Θεωρία ενεργειακών ζωνών

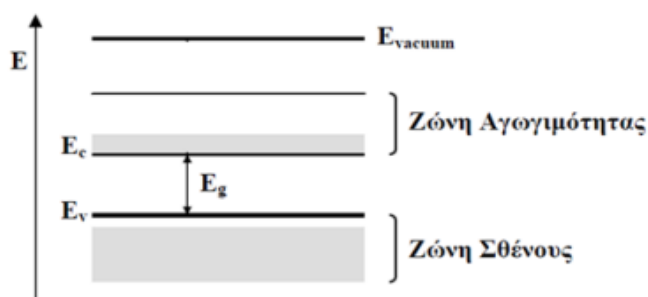
Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα του σε συγκεκριμένες τροχιές, οι οποίες έχουν καθορισμένες τιμές ενέργειας, είναι δηλαδή κβαντισμένες. Στο Σχήμα 6, φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό διάγραμμα ενός ατόμου, το οποίο αποτελείται από δύο καταστάσεις, τη θεμελιώδη, στην οποία τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται σε συγκεκριμένη απόσταση από τον πυρήνα λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb, και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Οι δύο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας (*Evacuum*). Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις είναι διακριτές, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονιακών καταστάσεων (Οικονόμου Ε.Ν., “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3,).



Σχήμα 6: Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής σε ζώνες κατά τον σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού (Οικονόμου Ε.Ν., “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.)

Εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli, η οποία ορίζει ότι δύο ηλεκτρόνια ενός ατόμου, με ίδιο spin δεν μπορούν να συνυπάρξουν στην ίδια ενεργειακή κατάσταση, πραγματοποιείται διαχωρισμός του ενεργειακού διαγράμματος σε N κατά το πλήθος διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, οι επόμενες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται, και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη και διαχωρίζονται μεταξύ τους με κάποιες απαγορευμένες τιμές ενέργειας, στις οποίες δε μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς. Οι απαγορευμένες αυτές θέσεις καλούνται ενεργειακά χάσματα (*energy gap*) (Οικονόμου Ε.Ν. , “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3, Τραχανάς Στέφανος, “ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ Ι”, Κεφ. 14).

Σε συνθήκες $T=0$ K, η ζώνη η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, καλείται Ζώνη Σθένους (ΖΣ), και τα ηλεκτρόνια δε συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, μιας και δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις τις οποίες να μπορούν να καταλάβουν υπό την επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως επόμενη ζώνη, η οποία είναι κενή, ή μερικώς συμπληρωμένη, ονομάζεται Ζώνη Αγωγιμότητας (ΖΑ). Στο Σχήμα 7, παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, στο οποίο διακρίνεται η σχεδόν κενή Ζώνη Αγωγιμότητας (*Conductivity Band, CB*), ενώ η οριζόντια γραμμή E_c σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Αντίστοιχα, η κορυφή της Ζώνης Σθένους (*Valence Band, VB*), σημειώνεται από τη γραμμή E_v . Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δύο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από την ενέργεια E_g , είναι δηλαδή $E_g = E_c - E_v$.

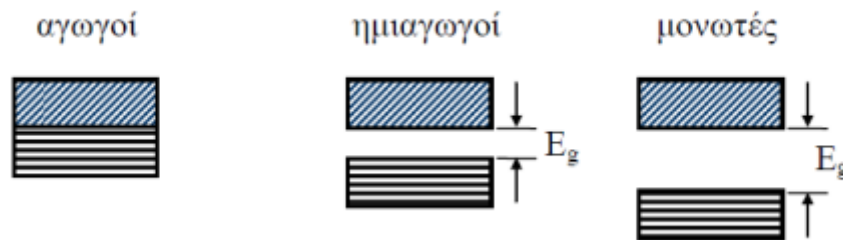


Σχήμα 7: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα E_g , η Ζώνη Σθένους E_v , η Ζώνη Αγωγιμότητας E_c και η ενέργεια ελεύθερων ηλεκτρονίων E_{vacuum} (Οικονόμου Ε.Ν. , “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.)

4.2 Μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι ως φωτοκαταλύτες, εξαιτίας της ηλεκτρονικής δομής και των ιδιοτήτων τους. Πρόκειται για μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα έως και καθόλου ελεύθερα ηλεκτρόνια (Τραχανάς Στέφανος, “KBANTOMΗΧΑΝΙΚΗ Ι”, Κεφ. 14).

Πιο συγκεκριμένα οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης της τάξης του $10^{-4} - 10^{-7} \Omega\text{m}$, ενώ τα μέταλλα τιμές της τάξης του $10^{-8} \Omega\text{m}$ και οι μονωτές μεγαλύτερες του $10^{12} \Omega\text{m}$. Μια ακόμη σημαντική διαφορά που εμφανίζουν οι τρεις αυτές κατηγορίες στερεών σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό χάσμα (E_g) μεταξύ της Ζώνης Αγωγιμότητας(ZA) και της Ζώνης Σθένους (ΖΣ) (Σχήμα 8)(Οικονόμου Ε.Ν. , “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3).



Σχήμα 8: Ενεργειακή απεικόνιση κρυσταλλικών στερεών α) Αγωγού, β) Ημιαγωγού, γ) Μονωτή (Τραχανάς Στέφανος, “KBANTOMΗΧΑΝΙΚΗ Ι”, Κεφ. 14)

Για κάποιες σχετικές αποστάσεις των ατόμων του κρυστάλλου, οι Ζώνες Σθένους και οι Ζώνες Αγωγιμότητας εφάπτονται δίνοντας έτσι μηδενικό ενεργειακό χάσμα ($E_g=0$). Στην περίπτωση αυτή, η εφαρμογή έστω και ενός μικρού ηλεκτρικού πεδίου ανυψώνει τα ηλεκτρόνια της Ζώνης Σθένους σε κενές στάθμες της Ζώνης Αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ελευθέρων ηλεκτρονίων που συμβάλλουν στην ύπαρξη μεγάλης ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τα στερεά αυτά είναι οι **Αγωγοί** (Σχήμα 8α). Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγάλο (τυπικά μεγαλύτερο από 6eV) τότε είναι εξαιρετικά δύσκολη από ενεργειακή άποψη η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την Ζώνη Σθένους στην Ζώνη Αγωγιμότητας, σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα σχεδόν καμία στάθμη της Ζώνης Αγωγιμότητας να μην είναι κατειλημμένη. Στην περίπτωση αυτή, η

συγκέντρωση ελευθέρων ηλεκτρονίων είναι σχεδόν μηδενική και συνεπώς η ηλεκτρική αγωγιμότητα ανεπαίσθητη. Τα στερεά αυτά είναι οι **Μονωτές** (Σχήμα 8γ).

Η ενδιάμεση περίπτωση των δύο προηγούμενων είναι εκείνη όπου το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό, της τάξης μεγέθους του 1eV . Αυτό σημαίνει ότι σε $T=0\text{ }^\circ\text{K}$ συμπεριφέρεται σαν μονωτής. Όμως με την επιβολή μικρής εξωτερικής ενέργειας (π.χ. αύξηση θερμοκρασίας) τα ηλεκτρόνια έχουν την δυνατότητα να διεγερθούν πλέον προς την Ζώνη Αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα, συμβάλλοντας έτσι στην ραγδαία αύξηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων και συνεπώς και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του στερεού. Τα στερεά αυτά είναι οι **Ημιαγωγοί** (Σχήμα 8β) (Οικονόμου Ε.Ν. , “ΦΥΣΙΚΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΤΟΜΟΣ Ι”, Κεφ. 2 – 3, Τραχανάς Στέφανος, “ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ Ι”, Κεφ. 14).

4.3 Διέγερση ημιαγωγού

Η διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους από την Ζώνη Σθένους στην Ζώνη Αγωγιμότητας συνήθως γίνεται, είτε οπτικά είτε θερμικά, με απαραίτητη προϋπόθεση να δοθεί ενέργεια στο υλικό τουλάχιστον ίση με αυτή του ενεργειακού του χάσματος. Στην συνέχεια το ηλεκτρόνιο στην Ζώνη Αγωγιμότητας είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού και να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία λόγω κενών γειτονικών ενεργειακών καταστάσεων.

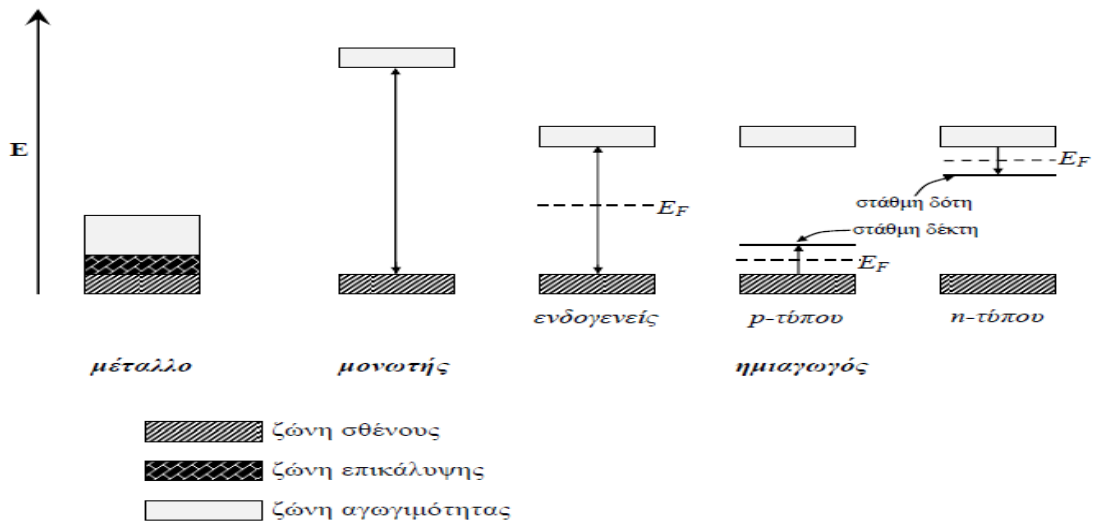
Στην περίπτωση της οπτικής διέγερσης ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu \geq E_g$ αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρόνιο της Ζώνης Σθένους ενός ημιαγωγού και απορροφάται από αυτό. Το ηλεκτρόνιο τότε προσλαμβάνει ενέργεια ικανή ώστε να μπορέσει να ξεπεράσει το ενεργειακό χάσμα (E_g) του υλικού, να μετακινηθεί στην Ζώνη Αγωγιμότητας και να καταστεί ελεύθερο. Κατά την μετακίνηση αυτή το ηλεκτρόνιο αφήνει πίσω του στην Ζώνη Σθένους, μια κενή θέση που καλείται οπή. Η περιοχή γύρω από την οπή είναι θετικά φορτισμένη λόγω της αφαίρεσης ενός αρνητικού φορτίου, από μια ουδέτερη κατά τα άλλα περιοχή. Η οπή, που συμβολίζεται ως h^+ , επίσης μετακινείται ελεύθερα στο κρυσταλλικό πλέγμα, λόγω του ότι ένα ηλεκτρόνιο γειτονικού δεσμού μπορεί καλύψει την θέση της δημιουργώντας έτσι μια νέα κενή θέση. Αυτό ισοδυναμεί με κίνηση της οπής προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του ηλεκτρονίου. Έτσι και τα ηλεκτρόνια και οι οπές είναι φορείς αγωγιμότητας του ημιαγωγού και συμμετέχουν σε αυτή. Το παραγόμενο ζεύγος, λόγω διέγερσης του ημιαγωγού, ηλεκτρονίου – οπής καλείται

εξιτόνιο. Κατά την αποδιέγερση ενός ηλεκτρονίου της Ζώνης Αγωγιμότητας προς την Ζώνη Σθένους συναντά μια οπή και την καλύπτει, το φαινόμενο αυτό καλείται επανασύνδεση φορέων και έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση εξιτονίου (Singh Jaspit “ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ”, Κεφ. 2 – 4,).

4.4 Ημιαγωγοί τύπου n και p

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ενδογενείς (*intrinsic semiconductors*), όπως είναι για παράδειγμα τα Si (πυρίτιο), Ge (γερμάνιο) και CuO και εξωγενείς, όπως οι ZnO και TiO₂. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μικρό, και με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, τα ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν από τη Ζώνη Σθένους στη Ζώνη Αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω κενές θέσεις, οι οποίες ονομάζονται οπές. Συνεπώς, για κάθε ηλεκτρόνιο που διεγείρεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, δημιουργείται και μια οπή, άρα η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην Ζώνη Αγωγιμότητας εξισώνεται με τη συγκέντρωση των οπών στη Ζώνη Σθένους (Singh Jaspit, “ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ”, Κεφ. 2 – 4,). Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι ενδογενείς ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, καθώς τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου αδυνατούν να διεγερθούν εξαιτίας της χαμηλής ενέργειας που προσδίδεται στο υλικό.

Όσον αφορά στους εξωγενείς ημιαγωγούς, το ενεργειακό χάσμα είναι αρκετά μεγάλο με αποτέλεσμα η διέγερση των ηλεκτρονίων να γίνεται δυσκολότερα. Ένας τρόπος αύξησης της αγωγιμότητας, είναι η προσθήκη προσμίξεων (*doping*) στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Αναλόγως το είδος και τη συγκέντρωση του στοιχείου που προστίθεται σαν πρόσμιξη, οι ημιαγωγοί ταξινομούνται σε τύπου - n και τύπου - p. Σε αυτού του είδους τους ημιαγωγούς δημιουργούνται στάθμες ενέργειας εξαιτίας των προσμίξεων που προστίθενται στο πλέγμα τους, προσφέροντας φορείς φορτίου (Singh Jaspit, “ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ”, Κεφ. 2 – 4,). (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Ενεργειακό διάγραμμα με μέταλλα, μονωτές και ημιαγωγούς (ενδογενείς, p-τύπου και n-τύπου) (Δ. Κατάκης, Πανεπιστημιακή Ανόργανος Χημεία, Αθήνα, 1990)

Τα χημικά στοιχεία που συνεισφέρουν ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό, καλούνται δότες. Στους ημιαγωγούς τύπου - n όπως οι ZnO και TiO₂, δημιουργείται μια στάθμη δότη μέσα στο ενεργειακό χάσμα και κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτή τη στάθμη μπορούν εύκολα να μεταπηδήσουν σε αυτή τη ζώνη, με τη βοήθεια θερμικής ή ωτονικής διέγερσης. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται την παρουσία περισσότερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, συγκριτικά με τις οπές που υπάρχουν στη ζώνη σθένους. Με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνεται και η αγωγιμότητα του ημιαγωγού, για αυτό το λόγο καλείται ημιαγωγός τύπου - n (*negative*).

Αντίστοιχα, στους ημιαγωγούς τύπου - p, όπως για παράδειγμα το NiO (οξείδιο του νικελίου), δημιουργείται μια στάθμη δέκτη, κοντά στο κάτω άκρο της ζώνης σθένους. Με την κατάλληλη διέγερση τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη στάθμη δέκτη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός των θετικά παραγόμενων οπών στη ζώνη σθένους, συγκριτικά με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, η αγωγιμότητα του ημιαγωγού αυξάνεται λόγω των θετικών φορτίων που υπάρχουν, για αυτό το λόγο καλούνται ημιαγωγοί τύπου - p (*positive*) (Τραχανάς Στέφανος, “KBANTOMΗΧΑΝΙΚΗ I”, Κεφ. 14, Singh Jaspit, “ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ”, Κεφ. 2 - 4).

Η διάκριση των ημιαγωγών σε ενδογενείς και εξωγενείς n και p – τύπου, παρουσιάζεται στο Σχήμα 9, με βάση την ενεργειακή στάθμη Fermi (E_f). Η στάθμη αυτή ορίζεται ως το ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$. Όπως παρατηρείται, στους ενδογενείς ημιαγωγούς, η περιοχή αυτή βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος. Αντίθετα, στους ημιαγωγούς με προσμίξεις, το ενεργειακό επίπεδο Fermi βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας στην περίπτωση των ημιαγωγών τύπου p , ενώ στην περίπτωση των τύπου n , βρίσκεται πιο κοντά στη ζώνη σθένους.

Κεφάλαιο 5

Φωτοκαταλύτες

5.1 Φωτοκαταλύτες

Υπάρχουν διάφοροι ημιαγωγοί που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φωτοκαταλύτες. Οι πιο μελετημένοι είναι το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το σουλφίδιο του καδμίου (CdS), το σουλφίδιο του ψευδαργύρου (ZnS), καθώς επίσης και το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου (Fe_2O_3).

5.2 Το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), γνωστό και ως Τιτανία, έχει μελετηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια, ως πολλά υποσχόμενος φωτοκαταλύτης λόγω των εξαιρετικών εφαρμογών του στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων και γενικά των φιλικών ως προς το περιβάλλον εφαρμογών του. Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή θα εστιάσει στις φωτοηλεκτροκαταλυτικές ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου ή διακοσμημένη Τιτανία (TiO_2), στο πως δηλαδή αυτές επηρεάζονται από την κρυσταλλική του δομή, τη μέθοδο παρασκευής και εναπόθεσης σε διάφορα υποστρώματα καθώς και από την χημική τροποποίηση και ενίσχυση. Πιο συγκεκριμένα θα γίνουν σαφείς οι λόγοι για τους οποίους το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί την ιδανικότερη επιλογή φωτοκαταλύτη όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές οξειδώσεις υγρών και αέριων ρύπων.

Το σχηματιζόμενο οξείδιο του, μαζί με άλλα οξείδια μετάλλων και σουλφίδια, εμφανίζει ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων από ημιαγωγικά νανοσωματίδια. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) αποτελεί έναν από τα πιο βασικά υλικά στην καθημερινή μας ζωή και έχει εμπορευματοποιηθεί ήδη από διάφορες εταιρίες όπως η KRONOS. Χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη) (Εικόνα 2) σε ποικιλία βαφών, σε καλλυντικά, σε υφάσματα, στην βιομηχανία τροφίμων, σε δομικά

στοιχεία λόγω της φωτοκαταλυτικής του δράσης, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις, ως αισθητήρας αερίων, ως αντιδιαβρωτικό, όπως και σε οργανικά φωτοβολταϊκά, ως λεπτό φιλμ, για τον καθαρισμό τόσο του νερού όσο και του αέρα κ.λπ. (M. Pelaez, et. al 2012).



Εικόνα 2: Σκόνη διοξειδίου τιτανίου <https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>

Οι υπόλοιποι φωτοκαταλύτες, παρόλο που είναι πιο φωτοευαίσθητοι στο ηλιακό φάσμα, έχουν μεγάλο πρόβλημα φωτοδιάβρωσης, όπως το ZnO ή παράγουν τοξικά προϊόντα, όπως π.χ. το CdS (Κ. Μπουρίκας, Περιβαλλοντική κατάλυση, M.N. Chong, et al., 2010:2997-3027).

Γενικά, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ένας ημιαγωγός τύπου - n, εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου, με ενεργειακό χάσμα από 3 έως 3.2 eV ($E_g = 3,0 - 3,2 \text{ eV}$), που απαιτεί φως διέγερσης με μήκος κύματος μικρότερο από 400 nm ($E = hc \cdot \lambda \approx 1240 \cdot \lambda$) στο υπεριώδες για να ξεκινήσει η φωτοαντιδραστικότητα (M. D. Khaki, et al., 2017:78-94). Η E_f του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) βρίσκεται 1.6 eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας ($E_{CB} - E_f = 1.6 \text{ eV}$). Η παρουσία επιφανειακών ατελειών δομής (κενές θέσεις οξυγόνου) συντελεί στην δημιουργία ενεργειακών καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα (*in-gap*), περίπου στα 1-1.4 eV κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας (S. Kodaira et al., 1994:9). Αυτές οι καταστάσεις εξηγούν τις "ουρές" οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα UV-Vis (οι καλούμενες και "ουρές" Urbach) (Vincenzo Augugliaro, et al., Chapter 1, 2019) ενώ συγχρόνως επηρεάζουν και την συμπεριφορά του ημιαγωγού σε διάφορες εφαρμογές.

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) ως φωτοκαταλυτικό υλικό έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει ρύπους, δυσώδεις χημικές ουσίες, τοξικές χημικές ουσίες, βακτήρια, κ.λπ.

Για παράδειγμα τα οργανικά συστατικά των χρωμάτων αποσυντίθενται ως αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής δράσης (*φαινόμενο paint-chalking*). Πρόσφατα, η εφαρμογή αυτή έχει επικεντρωθεί στην αποικοδόμηση υγρών (π.χ. αζωχρώματα) και αέριων ρύπων (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις VOCs), που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος (C.H. Ao, et al., 2003:119). Οι ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου μπορούν να βελτιωθούν αν στην επιφάνεια των σωματιδίων αποτεθούν σωματίδια ευγενών μετάλλων (Au, Pd κτλ.), ενώ η αποτελεσματικότητά του εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των σωματιδίων και των κρυσταλλικών δομών του.

5.3 Κρυσταλλικές δομές του διοξειδίου του τιτανίου TiO₂

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από τον υβριδισμό των 2p τροχιακών του οξυγόνου με τα 3d τροχιακά του τιτανίου. Συναντάται στη φύση με τρεις κρυσταλλικές δομές (Σχήμα 10) (O.V. Kharissova et al., 2019).

- Ρουτίλιο (τετραγωνική συμμετρία)
- Ανατάσης (τετραγωνική συμμετρία)
- Μπρουκίτης (ορθορομβική συμμετρία)

Μορφή	Κρυσταλλικό σύστημα	Απεικόνιση
Ρουτίλιο	Τετραγωνικό	
Ανατάσης	Τετραγωνικό	
Μπρουκίτης	Ορθορομβικό	
Οι λευκές σφαίρες συμβολίζουν άτομα τιτανίου και οι κόκκινες άτομα οξυγόνου.		

Σχήμα 10: Οι κυριότερες κρυσταλλικές μορφές του TiO_2 (H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, "Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films," Journal of Applied Physics, no. 75, pp. 2042-2047, 1994).

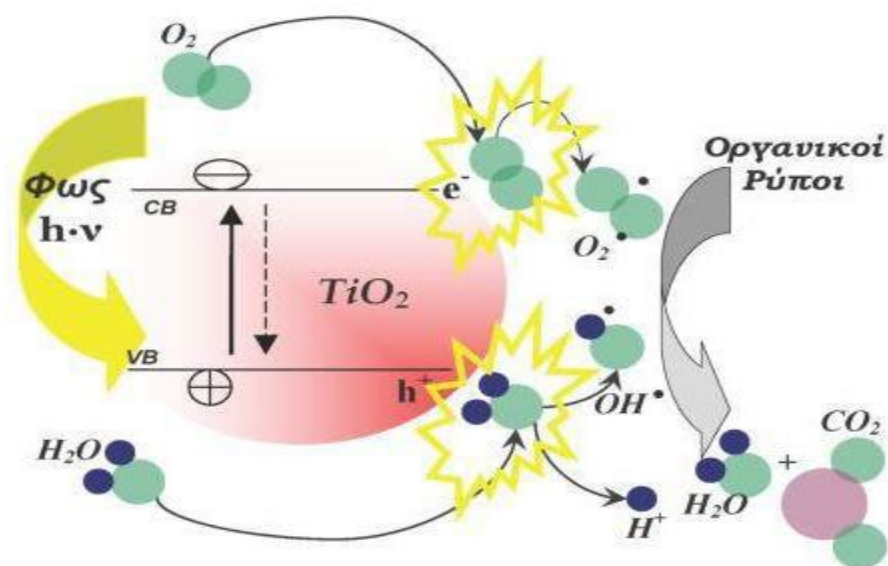
Οι συνηθέστερες δομές είναι του ανατάση και του ρουτίλιου, καθώς ο μπρουκίτης είναι εξαιρετικά δύσκολο να συντεθεί στο εργαστήριο (Gaya U.I., et al., Review 9, 2008). Αυτές οι δύο μορφές του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιούνται στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές μελέτες. Η κάθε μορφή του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) διαφέρει όσον αφορά τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητές του. Συγκεκριμένα, η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική, κάτι το οποίο σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια, το πορώδες, το μέγεθος των σωματιδίων και την ικανοποιητική προσρόφηση οξυγόνου. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στην κρυσταλλική του δομή, αφού οι οκταεδρικές δομές της ανατάσης είναι περισσότερο περιεστρεμμένες. Έτσι, οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων τιτανίου είναι μακρύτερες, ενώ οι αποστάσεις μεταξύ τιτανίου και οξυγόνου μικρότερες.

Η βελτιωμένη φωτοκαταλυτική δράση του ανατάση σε σχέση με το ρουτίλιο σχετίζεται επίσης με τη στάθμη Fermi, η οποία είναι κατά 0,1 eV υψηλότερη στη περίπτωση του ανατάση, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια του ανατάση να μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας απορροφώντας μικρότερη ενέργεια. Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3,23 eV, έναντι 3,02 eV του ρουτίλιου. Με βάση αυτές τις τιμές προκύπτουν τα αντίστοιχα βέλτιστα μήκη κύματος ακτινοβολίας τα οποία είναι 385 nm και 410 nm (όρια της υπεριώδους ακτινοβολίας και της ορατής) για τον ανατάση και το ρουτίλιο αντίστοιχα, και μπορούν να ενεργοποιήσουν τη κάθε μορφή.

Το τιτάνιο δε βρίσκεται με τη μεταλλική του μορφή ελεύθερο στη φύση, αλλά πάντα συνδεδεμένο με άλλα στοιχεία και γι' αυτό είναι απαραίτητο να εξαχθεί από τα ορυκτά του, που είναι μεν διασπαρμένα σε όλη τη Γη, αλλά σπανίως δημιουργούν κοιτάσματα μεγάλων συγκεντρώσεων. Βιομηχανικά η παραγωγή της Τιτανίας πραγματοποιείται συνήθως με μετατροπή του ακατέργαστου οξειδίου του τιτανίου σε τετραχλωροτιτάνιο (TiCl_4) με τη μέθοδο της χλωρίωσης.

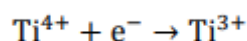
5.4 Περιγραφή του μηχανισμού φωτοκατάλυσης του διοξειδίου του τιτανίου TiO_2

Η πυροδότηση του μηχανισμού φωτοκατάλυσης του TiO_2 γίνεται απορροφώντας φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας από το ενεργειακό χάσμα ($E_{bv} > E_g$). Μετά από αυτό ακολουθεί διέγερση e^- από τη Ζώνη Σθένους και μεταπήδησής τους στην Ζώνη Αγωγιμότητας, οδηγώντας στη δημιουργία θετικών οπών και ελεύθερων e^- στην Ζώνη Σθένους και Αγωγιμότητας αντίστοιχα. Τα αντίθετα αυτά φορτία μπορούν είτε να επανασυνδεθούν, μετατρέποντας την ενέργεια των φωτονίων σε θερμική, είτε να μεταφερθούν στην επιφάνεια του νανοκρυστάλλου, όπου μπορούν να αντιδράσουν με μόρια δότες και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, σχηματίζοντας ισχυρές οξειδωτικές ρίζες (Hoffmann et al. 1995:69-96, Fujishima et al. 2000:1-21). Το Σχήμα 11 δίνει μία συνοπτική περιγραφή του μηχανισμού δράσης του ως φωτοκαταλύτη.

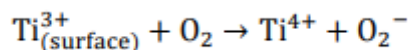


Σχήμα 11: Αρχή λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με TiO_2 (Κόντος Α.Ι, “Ανάπτυξη Φωτοκαταλυτικών και Υπερυδρόφιλων Υλικών με Βάση το Διοξείδιο του Τιτανίου”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 2009.)

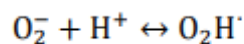
Πιο αναλυτικά, η πορεία σχηματισμού των ενδιάμεσων ριζών είναι η ακόλουθη: τα e^- που έχουν διεγερθεί στην στοιβάδα αγωγιμότητας μπορούν να παγιδευτούν από κατιόντα Ti^{4+} στο κρυσταλλικό πλέγμα (στην επιφάνεια ή εσωτερικά) σύμφωνα με την αντίδραση (Maira et al., 2001) (Σχήμα 12, Β, Ε):



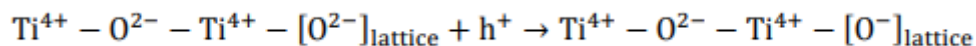
Κατόπιν, τα επιφανειακά κατιόντα Ti^{3+} αλληλοεπιδρούν με τα προσροφημένα μόρια O_2 και σχηματίζουν υπεροξειδικά ιόντων (O_2^-) σύμφωνα με την αντίδραση (Σχήμα 12, C):



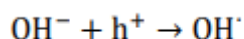
Το O_2^- έχει μεγάλο χρόνο ζωής αφού μπορεί εύκολα να πρωτονιώνεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζοντας ρίζες υπεροξειδίου του υδρογόνου (O_2H^\cdot) σύμφωνα με την αντίδραση:



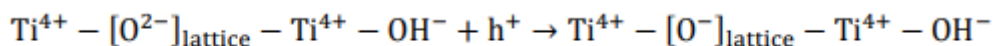
Οι θετικές οπές που σχηματίζονται στη ζώνη σθένους μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια του καταλύτη, είτε αντιδρώντας με ιόντα οξυγόνου πλέγματος (*lattice*) σύμφωνα με την αντίδραση (Σχήμα 12, D):

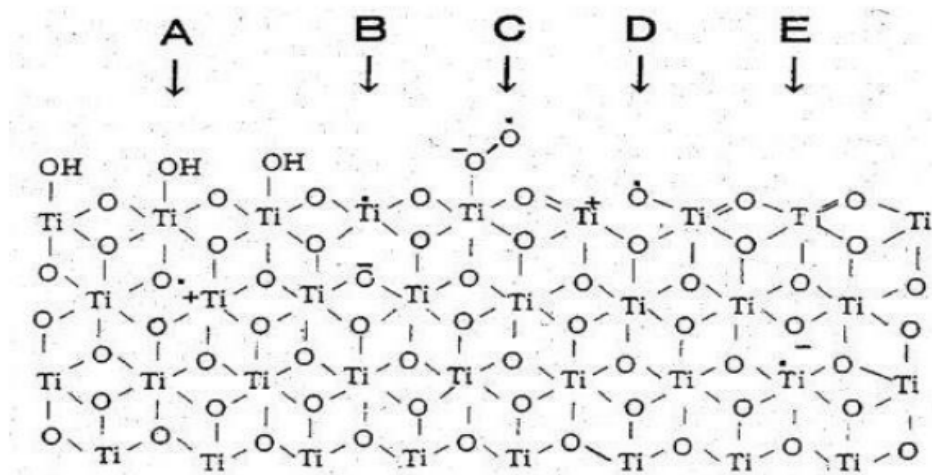


είτε με τις υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια προς ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) (Σχήμα 12):



Επίσης, οι θετικές οπές μπορούν να σταθεροποιηθούν από τα επιφανειακά ιόντα OH^- σε οξυγόνο πλέγματος κάτω από την επιφάνεια (Y. Ohama et al., 2011) (Σχήμα 12, A):





Σχήμα 12: Χημική δομή των σχηματιζόμενων ριζών στο διοξείδιο του τιτανίου (Nakaoka et al. 1997)

Όπως έχει προαναφερθεί το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας ημιαγωγός εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου (σε πιέσεις οξυγόνου κοντά στην ατμόσφαιρα επικρατούν οι κενές θέσεις οξυγόνου). Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει αποδειχθεί ότι ο ιδανικότερος και πιο αποτελεσματικός καταλύτης είναι το διοξείδιο του τιτανίου στην μορφή του ανατάση αλλά και ο συνδυασμός των δύο πολυμόρφων ανατάση και ρουτίλιο (Parsons, 2004, Gaya and Abdulah, 2008, Malato et al., 2009). Ο εμπορικός καταλύτης Degussa P25 ο οποίος συντελείται από μια άμορφη φάση και ένα μίγμα ανατάση και ρουτιλίου σε αναλογία περίπου 80 – 20% είναι πιο δραστήσιος από τον καθαρό ανατάση. Ο ανατάσης όμως είναι πιο δραστήσιος από το ρουτίλιο στην φωτοκατάλυση, διότι το ρουτίλιο έχει μικρότερη ικανότητα προσρόφησης ρύπων έως και μηδενική στην επιφάνεια του (Bahnemann et al., 1994). Επίσης, η φτωχή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του ρουτιλίου έχει αποδοθεί στον υψηλότερο ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοδημιουργούμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής (Fox & Dulay, 1993).

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου εξαρτάται από τέσσερις σημαντικούς παράγοντες την κρυσταλλική δομή (Nishimoto et al., 1985, Fox and Dulay, 1993), την ειδική επιφάνεια (Tsai & Cheng, 1997, Zhang et al., 1998), το πορώδες αλλά και τις συνθήκες και μεθόδους παρασκευής (Wang & Ying, 1999, Reddy et al., 2001).

Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Beydoun et al., 1999) του TiO_2 αυξάνεται σημαντικά με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων στην

κλίμακα των νανομέτρων με συνέπεια την αύξηση της ειδικής του επιφάνειας (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Ενέργεια χάσματος των φωτοκαταλυτών

Ημιαγωγός	Ενεργ. Χάσμα (eV)	Ημιαγωγός	Ενεργ. Χάσμα (eV)
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO ₂ (rutile)	3.0	TiO ₂ (anatase)	3.2
WO ₃	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.4
Fe ₂ O ₃	2.2	A-Fe ₂ O ₃	3.1

5.5 Απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του διοξειδίου του τιτανίου TiO₂

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) μπορεί να βελτιωθεί με τρεις προσεγγίσεις:

- τη μείωση του ενεργειακού χάσματος,
- την αύξηση της διαθεσιμότητας του ορατού φωτός,
- τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας του διαχωρισμού των ζευγών ηλεκτρονίων με τις οπές (L. P. Peng et al., 2014:309-317).

Η απόδοση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂), δηλαδή η μετατροπή της ενέργειας του φωτός σε χημική, εξαρτάται από δύο κυρίως διαδικασίες: την επανασύνδεση των φορτίων και το ρυθμό μεταφοράς τους στην επιφάνεια προς δημιουργία ισχυρών οξειδωτικών.

Με την κατάλληλη χρήση των παραπάνω διεργασιών, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η φωτοκαταλυτική απόδοση του διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) καθώς μπορεί να επιτευχθεί μείωση της τάσης επανασύνδεσης των φορτίων, αύξηση της συγκέντρωσής τους στην επιφάνεια, αποτελεσματικότερη απορρόφηση φωτονίων και ελάττωση του φράγματος δυναμικού κατά την διεργασία μεταφοράς των οξειδωτικών στα μόρια στόχους (Kaneko M et al., 2002).

5.6 Μέγεθος σωματιδίων TiO_2

Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα και εκλεκτικότητα του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων. Η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του καταλύτη, καθώς μεγαλύτερος αριθμός μορίων μπορούν να αντιδράσουν με τα ζεύγη φορτίων e^-_{CB} και h^+_{VB} . Επίσης, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του υπόκεινται σε σημαντικές διαφοροποιήσεις επηρεάζοντας θετικά την δράση του καταλύτη (Zhao et al. 2003: 645-654, Cao et al. 1999, Liegel et al. 1995).

5.7 Επίδραση εξωτερικών παραγόντων

Εκτός, από τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζουν μια σειρά φυσικών αλλά και χημικών παραγόντων ανάμεσα στους οποίους είναι, η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, η ακτινοβολία, η θερμοκρασία, η υγρασία αλλά και ο χρόνος επαφής του ρύπου με τον φωτοκαταλύτη, καθορίζοντας έτσι την απόδοση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων. Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επιδρούν καταλυτικά, από τη μια στην ταχύτητα και στον ρυθμό της αντίδρασης (*reaction rate*) επηρεάζοντας την κινητική της αντίδρασης, και από την άλλη στο στάδιο της προσρόφησης του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη, επηρεάζοντας και καθορίζοντας το ρυθμό μεταφοράς μάζας των μορίων του ρύπου προς και από την επιφάνεια του καταλύτη (*convective mass transfer*) (D. Biard et al., 2007:2908-2014).

5.7.1 pH

Το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, καθώς επιδρά στην προσρόφηση του υποστρώματος στον καταλύτη, επηρεάζοντας τη φόρτιση της επιφάνειας του και της κατάστασης του ιονισμού της ένωσης (U. Diebold 2003:53-229).

Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (*zero point charge – ZPC*) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $pH < pH_{zpc}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $pH > pH_{zpc}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Έχει παρατηρηθεί ότι με μεταβολή του pH παράγονται διαφορετικά προϊόντα από την αλλοίωση του (M.J.C.W. Bullard, 2006:10264).

5.7.2 Αρχική συγκέντρωση ρύπου

Αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης των υπό μελέτη ενώσεων, μπορεί να επηρεάσει επίσης τον ρυθμό φωτοκαταλυτικής οξείδωσής τους. Ο τρόπος που επιδρά η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου στον ρυθμό οξείδωσής του, είναι συνάρτηση των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αλλά και του είδους του ρύπου. Σε πολύ χαμηλές τιμές αρχικής συγκέντρωσης ρύπου τα ποσοστά προσρόφησης του στην επιφάνεια του καταλύτη είναι χαμηλά και η κάλυψη της επιφάνειας ελλιπής. Σαν αποτέλεσμα ένας σημαντικά μικρότερος αριθμός μορίων ρύπου είναι διαθέσιμος, ώστε να αντιδράσει με τις φωτοοξειδοαναγωγικές ρίζες και συνεπώς τόσο ο ρυθμός όσο και η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι χαμηλοί (Α. Κατσανάκη 2012).

5.7.3 Θερμοκρασία

Αναφορικά με τη θερμοκρασία, μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και ιδίως σε κλίμακες θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($20^{\circ}C - 40^{\circ}C$) δε φαίνεται να έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό φωτοκατάλυσης (Wang et al., 2000:11-20).

5.7.4 Ένταση UV ακτινοβολίας

Ο παράγοντας «ακτινοβολία» διαδραματίζει ίσως το σημαντικότερο ρόλο στη διαδικασία της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των ρύπων. Η ακτινοβολία αποτελεί το κλειδί για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, καθώς ως μοναδική πηγή ενέργειας του συστήματος δίνει το έναυσμα για την ενεργοποίηση του καταλύτη, ο οποίος με τη σειρά του απορροφώντας τα εκπεμπόμενα προς την επιφάνειά του φωτόνια, θα παράγει τα οξειδωτικά μέσα που θα οδηγήσουν στην αποδόμηση των

προσροφημένων χημικών ενώσεων. Σύμφωνα με μια σειρά μελετών, η επίδραση της ακτινοβολίας στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού συστήματος έγκειται πρωτίστως στην επίδραση του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και κατά δεύτερο λόγο στην ολική ένταση που φτάνει στην επιφάνεια του καταλύτη.

Πιο αναλυτικά ακτινοβολία UV με μήκος κύματος μεταξύ 300 – 365 nm μπορεί να αποδώσει ενέργεια μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη στοιβάδα σθένους και τη στοιβάδα αγωγιμότητας του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), με αποτέλεσμα την ενεργοποίησή του. Η ενέργεια αυτή παρέχεται από τα φωτόνια. Όσο μεγαλύτερη είναι η ένταση της ακτινοβολίας, τόσο μεγαλύτερη είναι η ροή φωτονίων, άρα και η αύξηση του ρυθμού φωτοκαταλυτικής αποδόμησης (Pengyi et al. 2003:189-194, Zhao 2003:645-654, Shen et al. 2002:101-107, Ohko et al. 1997:8057-8062).

5.8 Βασικές μέθοδοι ενίσχυσης φωτοκαταλυτικής δράσης του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Η φωτοκαταλυτική δράση του διοξειδίου του τιτανίου ενισχύεται με τις ακόλουθες μεθόδους.

5.8.1 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές ουσίες (Dye sensitization)

Η επιφάνεια ευαισθητοποίησης ενός ημιαγώγιμου φωτοκαταλύτη όπως είναι η τιτανία, μέσω απορροφημένων χρωστικών με χημικές ή φυσικές διαδικασίες, μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας διέγερσης και να επεκτείνει το φάσμα μήκους κύματος της διέγερσης του φωτοκαταλύτη. Ως χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται συνήθως οργανομεταλλικά και οργανικά στοιχεία (π.χ. αζωχρώματα).

Σημαντικό ρόλο στην φωτοαποδοτικότητα του φωτοκαταλύτη έχει η φύση των μορίων της χρωστικής ουσίας, οι ιδιότητες και η μορφή των νανοσωματιδίων του TiO_2 καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών (Miller et al., 1995).

5.8.2 Ενίσχυση (Doping)

Η μέθοδος αυτή στοχεύει στην όσο δυνατόν μεγαλύτερη φωτοαποδοτικότητα των νανοσωματιδίων της τιτανίας, μέσω άμεσης οπτικής ανταπόκρισης τους στο ορατό φως (Carp et al., 2004:33-117) . Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή περιέχει τις ακόλουθες υπομεθόδους.

5.8.2.1 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης

Η ενίσχυση ενός ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος όπως το TiO_2 με μέταλλα μετάπτωσης (κατιόντα) μπορεί να μειώσει το ενεργειακό του χάσμα, καθιστώντας το ικανό να απορροφήσει ορατή ακτινοβολία. Τα κατιόντα αυτά μπορεί να έχουν σθένος είτε μεγαλύτερο είτε μικρότερο από το σθένος του ημιαγωγού (W. Choi, et al., 1994:13669-13679, R. M. Navarro, et al., 2009).

Τα Fe(III), Mo, V, Ru, Re, Os συντελούν στην οξείδωση του CHCl_3 και του CCl_4 (Choi et al., 1994:13669-13679). Συγκεκριμένα, η ενίσχυση νανοράβδων ανατάση με τρισθενή σίδηρο έδειξε φωτοχημική αποδόμηση του οξικού οξέος, φορμαλδεΰδης και τριχλωροφαινόλης κάτω από ακτίνες UV. Επίσης τα Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} και οι λανθανίδες La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} και Yb^{3+} (El Bahy et al., 2009:138-143) ενισχύουν την φωτοκαταλυτική δράση της τιτανίας.

Η εναπόθεση μεταλλικών συστάδων στην επιφάνεια του ημιαγωγού αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής του απόδοσης. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως γι' αυτό το σκοπό είναι τα Au, Ag, Pt, Cu, Pd, Ni, Rh. Η εναπόθεση αυτή επηρεάζει φυσικοχημικά τον φωτοκαταλύτη αφού τα εναποτιθέμενα μεταλλικά σωματίδια δρουν ως παγίδες των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων, ενισχύοντας το διαχωρισμό φορτίου και καθυστερώντας την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής. Η ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στα μεταλλικά σωματίδια οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής οξύτητας (M. Sathish, et al., 2006:891-898).

5.8.2.2 Ενίσχυση με ανιόντα

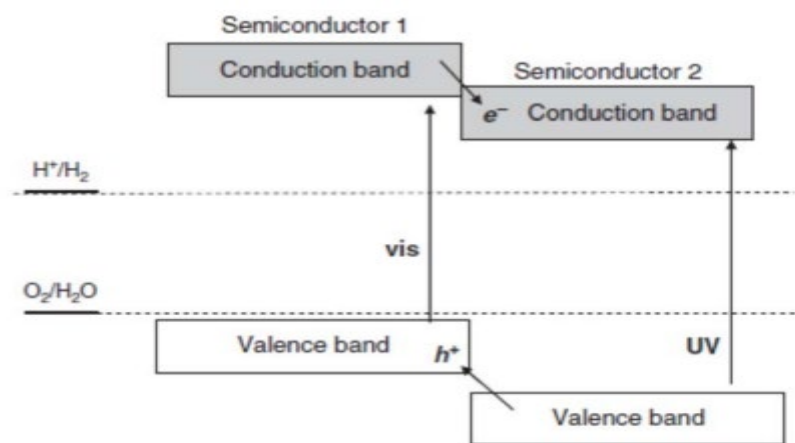
Η ενίσχυση της τιτανίας με ανιόντα, όπως F (φθόριο), N (άζωτο), S (θείο), P (φώσφορο), C (άνθρακα), παρουσιάζει τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης της στο ορατό φως. Οι συγκεκριμένοι φωτοκαταλύτες παρουσιάζουν καλή απόδοση στην διάσπαση του νερού. Επίσης, σύμφωνα με (Yu et al., 2002), ενίσχυση του ανατάση με F συντελεί στην οξείδωση της ακετόνης σε CO₂. Ενώ η ενίσχυση με C συντελεί στην διάσπαση της τετραχλωροφενόλης σε τεχνητό φως (Sakthivel and Kisch, 2003).

Σε αντίθεση με τα κατιόντα, η ενίσχυση με ανιόντα δημιουργεί συνήθως λιγότερα κέντρα επανασύνδεσης και γι' αυτό οι ενισχυμένοι με ανιόντα φωτοκαταλύτες είναι πιο αποδοτικοί στη διάσπαση του νερού.

5.8.2.3 Σύνθετοι ημιαγωγοί (Composite Semiconductors)

Η σύζευξη του TiO₂ με έναν άλλο ημιαγωγό χρησιμοποιείται για την αύξηση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας και για την αύξηση της απόκρισης του φωτοκαταλύτη στην ορατή ακτινοβολία, τόσο σε αέριες όσο και σε υγρής φύσεως αντιδράσεις. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη σύζευξη ενός ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος με έναν άλλο μικρού ενεργειακού χάσματος, ο οποίος διαθέτει πιο αρνητική ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μεταπηδούν από τον ημιαγωγό μικρού ενεργειακού χάσματος, στον ημιαγωγό με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 13 (N. Serpone, et al., 1984:342-344).

Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τέτοιας ετεροδομής αποτελεί το σύστημα TiO₂/CdS. Σε αυτό το σύστημα, το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας του CdS είναι αρνητικότερο από αυτό του TiO₂. Έτσι, κατά την ακτινοβολία του συγκεκριμένου σύνθετου ημιαγωγού με ορατή ακτινοβολία ($\lambda < 495 \text{ nm}$) διεγείρεται μόνο το CdS, καθώς η ενέργεια της ακτινοβολίας δεν είναι επαρκής για να διεγείρει το TiO₂.

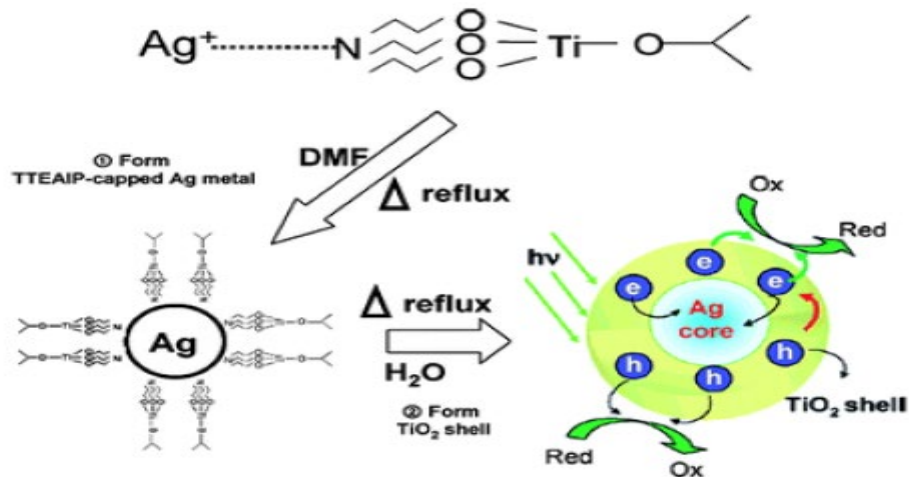


Σχήμα 13: Η δομή των ενεργειακών ζωνών ενός σύνθετου φωτοκαταλύτη (R. M. Navarro, et al, Adv. Chem. Eng., Vol. 36, 2009)

Τα νανοσύνθετα $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$, $\text{TiO}_2 - \text{GdS}$ και $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ είναι πολύ αποτελεσματικά. Επίσης παρατηρήθηκε ότι ο διασκορπισμός WO_3 στην επιφάνεια του ανατάση είχε ως αποτέλεσμα την αποδόμηση του διχλωροβενζόλιου (1,4-dichlorobenzene) σε υδατικό σύστημα (Song et al., 1998:1369-1371). Ενώ το $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ ήταν αποτελεσματικό στην αποδόμηση κλωστοϋφαντουργικών αζωχρωμάτων (Vinodgopal et al., 1996:2180-2187).

5.8.2.4 Κάλυψη (Capping)

Κατά αυτή την μέθοδο γίνεται επένδυση ενός ημιαγωγικού νανοϋλικού, όπως είναι η τιτανία, με ένα άλλο ημιαγωγικό νανοϋλικό. Σε ένωση αυτά τα δύο νανοϋλικά παρουσιάζουν υψηλή οξειδωτική δράση και χαρακτηρίζονται από μια core - shell γεωμετρία (Σχήμα 14). Δηλαδή το ένα υλικό βρίσκεται μέσα στο άλλο και έχουν κοινό πυρήνα. Νανოსωματίδια τιτανίας μπορούν να επενδυθούν με SnO_2 , SiO_2 , Ag, Au, Pt αλλά και το αντίστροφο. Τέτοια νανοσύνθετα έχειδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά στην οξείδωση των I^- και SCN^- , αποχρωματισμό του μπλε του μεθυλενίου, οξείδωση της ακεταλδεΐδης αλλά και την αποδόμηση οργανικών ρυπαντών (VOCs).



Σχήμα 14: Core- shell Γεωμετρία (πυρήνα-κελύφους), Νανοσύνθετο Ag-TiO₂ (Citation X H Yang et al., 2013 Nanotechnology 24 415601)

5.9 Οι περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές του διοξειδίου του τιτανίου TiO₂

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρονται οι σημαντικότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές της τιτανίας οι οποίες είναι οι ακόλουθες :

5.9.1 Φωτοκαταλυτική παραγωγή ενέργειας από υδρογόνο

Το 1972 οι Honda & Fujishima πρωτοαναφέρθηκαν στην φωτοκαταλυτική παραγωγή ενέργειας από υδρογόνο με χρήση φωτοκαταλύτη TiO₂ (φωτοηλεκτρικές και φωτοχημικές ιδιότητες), ως μια καθαρή μορφή ενέργειας και περιβαλλοντικά φιλική (Fujishima A., et al., 1972:37-38 .

Συγκεκριμένα, η διασπορά μεταλλικών σωματιδίων Cu, Ni, Ag αλλά και Pt (πολύ ακριβότερο αλλά αποτελεσματικότερο) στην επιφάνεια του ανατάση, αναστέλλει την επανασύνδεση των νανოსωματιδίων του και ενισχύει την φωτοαπόδοση του στο ορατό φως. Έχει δειχθεί μάλιστα, ότι το νανοσύνθετο Pt - TiO₂ είναι ακόμα πιο δραστικά στην υδρόλυση και παραγωγή ενέργειας (Sayama et al., 1992:150-152).

5.9.2 Απορρύπανση υγρών αποβλήτων – καθαρισμός νερού

Η φωτοκατάλυση με νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου έχει τα τελευταία χρόνια εκτεταμένη εφαρμογή στην απορρύπανση υγρών αποβλήτων από οργανικούς ρύπους (VOCs), όπως αρωματικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, τολουόλιο και την μετατροπή τους σε CO₂, νερό και ανόργανα οξέα (Mahmoodi & Arami, 2009:20-24). Υπάρχουν όμως δύο σημαντικά προβλήματα που καταστέλλουν την φωτοκαταλυτική τους δράση, η δημιουργία συσσωματωμάτων και η περιορισμένη διείσδυση του υπεριώδους φωτός σε τέτοια υδατικά συστήματα. Η λύση έρχεται από την κατασκευή νανოსύνθετων υλικών, όπως, ο συνδυασμός ανατάση και πυριτίου σε μορφή πηγματος (αύξηση ειδικής επιφάνειας) που φάνηκε αποτελεσματικός στην αποδόμηση οργανικών ρύπων και χρωστικών ουσιών από λύματα.

Επιπρόσθετα, τα Ag(I), Hg(II), Cr(VI) και Pt(II) φωτοκαταλύθηκαν αναγωγικά (φωτοκαταλύτης ήταν το TiO₂) και απομακρύνθηκαν ευκολότερα από τα λύματα σε αντίθεση με τα Cd(II), Cu(II) και Ni(II), (Prairie et al., 1994). Επίσης οι χρωστικές ουσίες (B-41 dye, Acid blue 25) αποσυντέθηκαν από σωματίδια φωτοκαταλύτη ανατάση (Mahmoodi et al., 2009:20-24).

5.9.3 Αποσύνθεση αέριων ρύπων

Η διασπορά νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου στις επιφάνειες νανοσωματιδίων αργλικών υλικών, (με ινώδη ή σωληνοειδή μορφολογία), αποδείχθηκε πολύ αποτελεσματική μέθοδος στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής του δράσης, αλλά και του περιορισμού του φαινομένου της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων του. Τέτοιου τύπου νανοςύνθετα είναι ιδιαιτέρως αποτελεσματικά στην αποσύνθεση αέριων ρυπαντών NO_x και οργανικών ρυπαντών.

5.10 Γενικά για το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)

Ο ψευδάργυρος Zn βρίσκεται στη φύση υπό μορφή ορυκτών. Το σύνηθες χρώμα του ψευδαργύρου είναι ανοικτό γαλάζιο με μεταλλική υφή. Το σημείο τήξης του είναι 419.4 °C και το σημείο ζέσεως 907 °C, ενώ έχει ειδικό βάρος 7.14. Σε θερμοκρασία δωματίου ο

ψευδάργυρος είναι σκληρός και σχετικά εύθρυπτος, ενώ μεταξύ 100 °C και 150 °C είναι όλκιμος και ελατός. Κατά τη διαδικασία της καύσης του δημιουργείται το οξείδιο του ψευδάργυρου (ZnO), ένωση που δίνει δομές στη κλίμακα του νανόμετρου και είναι μεταλλικά οξείδια.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι χημική ένωση οξυγόνου (O) και ψευδαργύρου (Zn), εξ' ου και οξείδιο, με μοριακό τύπο ZnO. Είναι σχεδόν αδιάλυτη στο νερό αλλά διαλυτή σε οξέα ή αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη (Εικόνα 3), κοινώς λεγόμενη το "λευκό του ψευδαργύρου" σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Παραμένει λευκή όταν εκτεθεί σε υδρόθειο όπως και στην υπεριώδη ακτινοβολία. Το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και είναι θερμοχρωμικό, δηλαδή αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο όταν θερμανθεί και επανακτά το λευκό, όταν επανέλθει στην αρχική θερμοκρασία. Το οξείδιο του ψευδαργύρου αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνο στους 1975 °C περίπου (Klingshirn C., 2007:782-803).



Εικόνα 3: ZnO υπό μορφή σκόνης ([https://el.wikipedia.org/wiki/Οξείδιο του ψευδαργύρου](https://el.wikipedia.org/wiki/Οξείδιο_του_ψευδαργύρου)).

Το υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικό ZnO είναι σχεδόν διαφανές. Ατμοί οξειδίου του ψευδαργύρου παράγονται κατά την τήξη ορειχάλκου, διότι το σημείο τήξης του ορειχάλκου είναι κοντά στο σημείο τήξης του ψευδαργύρου. Έκθεση του ανθρώπου σε οξείδιο του ψευδαργύρου αιωρούμενου στον αέρα, όπως επίσης και κατά την διάρκεια συγκόλλησης, δύναται να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις, δημιουργώντας νευρική ασθένεια γνωστή ως "ασθένεια του μεταλλικού καπνού". Το οξείδιο του ψευδαργύρου απαντάται στην φύση ως το ορυκτό ψευδαργυρίτης.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) μπορεί να γίνει ιδιαίτερα αγώγιμο με προσμίξεις. Απαντάται στη φύση με την ονομασία zincite. Το ορυκτό συνήθως περιέχει συγκεκριμένη ποσότητα μαγνησίου και άλλων στοιχείων και έχει είτε κίτρινο είτε κόκκινο χρώμα. Εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, το καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου είναι άχρωμο (Klingshirn C., 2007:782-803). Ένα ακόμα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του οξειδίου του ψευδαργύρου είναι το γεγονός ότι ως υλικό είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Επιπλέον, το ZnO είναι βιοασφαλές και βιοσυμβατό, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιοϊατρικές εφαρμογές χωρίς επικάλυψη (Yi Gyn-Chul, et al., 2005: 22-34).

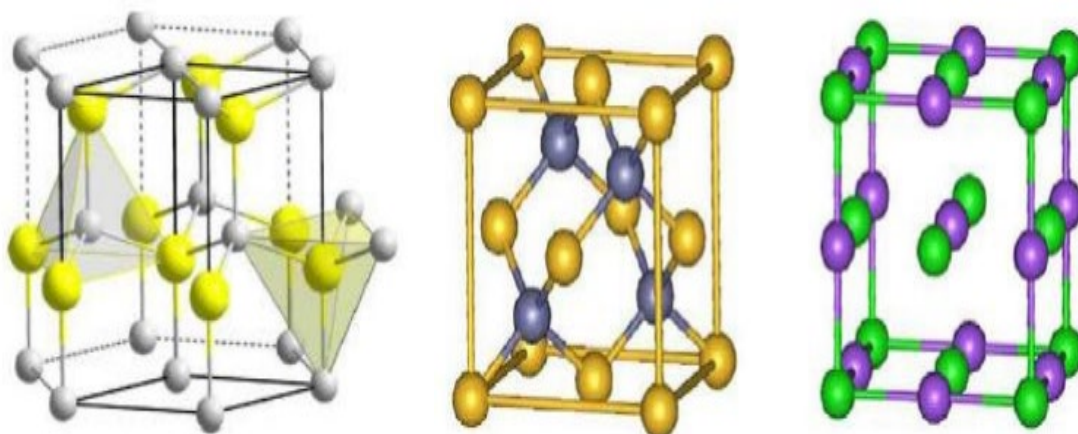
Το οξείδιο του ψευδαργύρου ανήκει στην οικογένεια των νανοϋλικών. Είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός τύπου - n με άμεσο ενεργειακό χάσμα ($E_g=3.37\text{ eV}$) σε θερμοκρασία δωματίου και με μεγάλη ενέργεια σύνδεσης εξιτονίου (60 meV) στον κρύσταλλο του ZnO, η οποία μπορεί να εξασφαλίσει ικανοποιητική εκπομπή εξιτονίων σε θερμοκρασία δωματίου (Wang, 2004).

Μιας και το ZnO έχει το ίδιο ενεργειακό διάκενο με το TiO₂ (3.2 eV), η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα αναμένεται να είναι παρόμοια με αυτή του TiO₂. Επιπροσθέτως, το ZnO είναι σχετικά φθηνότερο από το TiO₂, γι' αυτό και η χρήση του TiO₂ σε μεγάλης κλίμακας εργασίες επεξεργασίας νερού είναι οικονομικά ασύμφορη (Daneshvar, N., et al., 2004:317-322). Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του ZnO είναι η ικανότητά του να απορροφά ένα μεγάλο εύρος του ηλιακού φάσματος και περισσότερα κβάντα φωτός από ότι κάποιοι ημιαγωγοί άλλων μεταλλικών οξειδίων (Behnajady, M. A., 2006:226-232). Τα μεγάλα μειονεκτήματα του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό κενό και η φωτοδιάβρωση. Η φωτοαπορρόφηση του ZnO είναι περιορισμένη στην περιοχή του ορατού φωτός, λόγω του μεγάλου ενεργειακού διακένου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον γρήγορο ανασυνδυασμό των φωτοπαραγόμενων φορτίων και την χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα (Gomez- Solis, C., 2015:49-54).

5.11 Κρυσταλλική δομή οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)

Ο ημιαγωγός ZnO ανήκει στην ομάδα II-IV και όπως όλες οι ενώσεις αυτής της ομάδας κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή ορυκτού άλατος (*rock salt*), σε κυβική δομή σφαλερίτη

(*zinc blend*) και σε εξαγωνική δομή βουρτσίτη (*wurtzite*) (Σχήμα 15) (Hadis Morkoc et. Al 2009).



Σχήμα 15: Η κρυσταλλογραφική δομή του βουρτσίτη (*wurtzite*), η κυβική δομή του σφαιαιρίτη (*zinc blende*) και η κυβική δομή ορυκτού άλατος (*rock salt NaCl*) (Καραβασίλης Μιχαήλ, 2015)

Η κυβική δομή είναι δυνατό να σχηματιστεί μόνο υπό υψηλή πίεση, η δομή σφαιαιρίτη (*zinc blende*) σχηματίζεται και σταθεροποιείται μόνο πάνω σε υπόστρωμα κυβικής δομής, ενώ η δομή του εξαγωνικού βουρτσίτη είναι η φυσική κρυσταλλική δομή του ZnO και έχει την μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα (Hadis Morkoc et. al 2009). Στην δομή του βουρτσίτη κάθε ανιόν περιβάλλεται από τέσσερα κατιόντα στις γωνίες ενός τετραέδρου. Αυτός ο τετραεδρικός σχηματισμός είναι τύπου ομοιοπολικού δεσμού sp^3 , ωστόσο παρουσιάζει και έναν ιονικό χαρακτήρα που φαίνεται να επηρεάζει το ενεργειακό χάσμα, αυξάνοντάς το. Ο συγκεκριμένος ημιαγωγός έχει άμεσο ενεργειακό χάσμα στα 3.34 eV, το οποίο αντιστοιχεί σε φως στο υπεριώδες (UV) φάσμα και ενέργεια εξιτονίου στα 60 meV, 2,4 φορές μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια σε συνθήκες δωματίου, κάτι που επιτρέπει την αποτελεσματική εκπομπή φωτός από εξιτόνιο σε θερμοκρασία δωματίου. Η μοναδιαία κυψελίδα του βουρτσίτη περιέχει δύο μόρια ZnO.

Κεφάλαιο 6

Οργανικοί ρύποι

6.1 Υγρά απόβλητα – Οργανικοί ρύποι

Τα παραπροϊόντα της ανθρώπινης δραστηριότητας που δεν είναι χρήσιμα στον άνθρωπο ονομάζονται απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα έχουν σαν βάση το νερό και η διάθεση τους, λόγω της επιτάχυνσης του ρυθμού ζωής του ανθρώπου, γίνεται με ρυθμούς ταχύτερους από τους ρυθμούς αυτοκαθαρισμού. Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν κατά κανόνα, σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, η ποσότητα του οποίου είναι διαφορετική για κάθε βιομηχανικό κλάδο, ακόμα και ανάμεσα σε ομοειδής βιομηχανίες. Αυτό είναι συνάρτηση της δυναμικότητας του εργοστασίου και οφείλεται στην ποιότητα της πρώτης ύλης, στην παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται και στο είδος του τελικού προϊόντος (Ευθύμιος Νταρακάς, Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων 2006:8).

Όταν τα υγρά απόβλητα διατίθενται στους υδάτινους αποδέκτες χωρίς επεξεργασία, οδηγούν στην πρόκληση περιβαλλοντικών προβλημάτων, αφού το ρυπαντικό φορτίο τους είναι σημαντικό. Η μελέτη κάθε ρύπου που περιέχεται στα υγρά απόβλητα ως μονάδα, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της, οδηγεί στη δημιουργία κατάλληλων τεχνικών επεξεργασίας, έτσι ώστε να μπορούν αποτεθούν ασφαλώς.

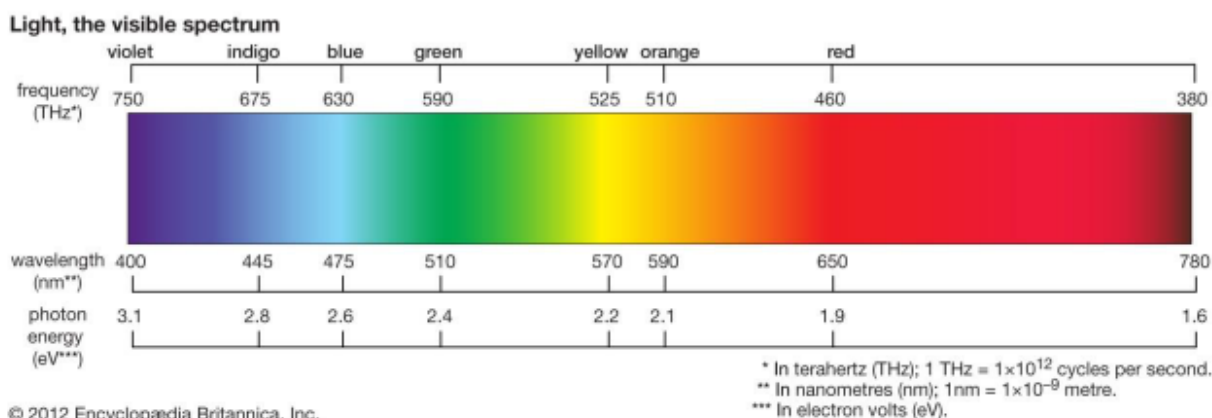
Μεταξύ των ρύπων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα είναι και οι οργανικοί ρύποι, δηλαδή ρύποι που αποτελούνται από ενώσεις άνθρακα. Οι περισσότεροι από αυτούς δεν απαντώνται φυσικά, αλλά είναι τεχνητές ουσίες που μπορεί να αποβούν τοξικές για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ οργανικές ενώσεις που θεωρούνται ακίνδυνες, δύνανται να προκαλέσουν προβλήματα με τα προϊόντα που προκύπτουν από την αποσύνθεσή τους (Λυμπεράτος et al. 2016).

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υγρά απόβλητα της κλωστοϋφαντουργίας και της βυρσοδεψίας, αφού είναι οι βιομηχανίες με τη μεγαλύτερη παραγωγή παγκοσμίως. Τα

απόβλητα αυτών των βιομηχανιών περιέχουν μεγάλη ποσότητα μη βιοδιασπώμενων ουσιών, όπως πρόσθετα, απορρυπαντικά και βαφές. Ο οργανικός ρύπος που επικρατεί σε τέτοιου είδους βιομηχανίες είναι τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για τη βαφή των υφασμάτων και των δερμάτων, κατά τη διαδικασία πρόσδοσης χρώματος (Phugare SS et al. 2011).

6.2 Χημεία των χρωμάτων

Ως χρώματα, περιγράφονται οι έγχρωμες οργανικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να βάφουν υλικά είτε άμεσα, είτε με τη βοήθεια κάποιας χημικής κατεργασίας. Τα χρώματα χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (400-700 nm), με συνέπεια να εμφανίζονται έντονα χρωματισμένα (Heinrich Zollinger, 2003:5291-5292) (Εικόνα 4). Οι χρωστικές είναι συνήθως ο πρώτος ρύπος που αναγνωρίζεται στα λύματα επειδή είναι πολύ ορατά και ανεπιθύμητα στο νερό, ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες (<1 ppm για ορισμένες χρωστικές). Παρ'όλα αυτά, οι χρωστικές εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλά σύγχρονα τεχνολογικά πεδία.



Εικόνα 4: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (Encyclopedia Britannica, Inc.)

6.3 Αζωχρώματα

Τα αζωχρώματα (azodyes) είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία συνθετικών χρωστικών, οργανικών ενώσεων, διότι ενισχύουν τη συγγένεια της χρωστικής προς τις ίνες της, και έχουν κύριο χαρακτηριστικό τους γνώρισμα την ύπαρξη ενός αζωδεσμού (-N=N-), ο οποίος συνδέεται με sp² υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των

αζωδεσμών χαρακτηρίζονται ως μονο -, δις -, τρις - τετρα (κ.λπ.) αζωχρώματα. Η διαζω-ομάδα θεωρείται το πιο ασταθές τμήμα ενός αζωχρώματος, υφίσταται πολύ εύκολα θερμική, ενζυμική και φωτοχημική κατάλυση, ενώ η αναγωγική διάσπασή της οδηγεί στην απελευθέρωση των αμινών, από τις οποίες προέρχεται το αζώχρωμα. Ο αζωδεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς ή ναφθαλενικούς δακτυλίους. Οι δακτύλιοι υποκαθίστανται συνήθως από συνδυασμό κάποιων ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: (-NH₂), χλωρο (-Cl), υδροξύ (-OH), μεθυλο (-CH₃), νιτρο (-NO₂) και αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος (-SO₃).

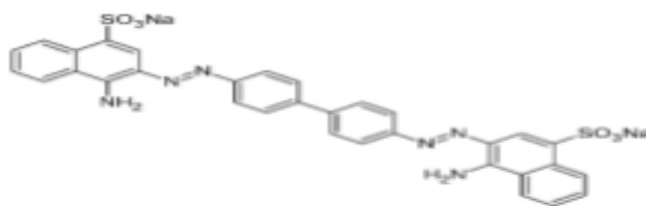
Οι ενώσεις αυτές δύσκολα βιοαποδομούνται, γιατί παρασκευάζονται σκόπιμα, έτσι ώστε να αντιστέκονται στις τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος και να είναι σταθερές στις μικροβιακές προσβολές (J. Donlagić et al., 1997: 3480). (H. Chun et al., 1999:2107-2115).

6.3.1 Είδη αζωχρωμάτων

Τα αζωχρώματα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- Αζωχρώματα διασποράς.
- Αζωχρώματα ανάπτυξης.
- Αζωχρώματα σύμπλοκα με μέταλλα.
- Κατιονικά ή βασικά αζωχρώματα.
- Αζωχρώματα επίστρωσης (azo pigments).
- Ανιονικά αζωχρώματα
- Αζωχρώματα αντίδρασης (Reactive Azodyes)
- Απευθείας βάφοντα αζωχρώματα

Τα δευτερογενή δισαζωχρώματα προέρχονται από μια αζωένωση που φέρει μια ελεύθερη αμινοομάδα, η οποία μπορεί να διαζωτωθεί και να συζευχθεί με μια άλλη ένωση, οπότε προκύπτει το δισαζώχρωμα. Όταν και αυτή η δεύτερη ένωση περιέχει ελεύθερη αμινοομάδα, μπορεί με τον ίδιο τρόπο να προκύψει ένα τρισαζώχρωμα. Το πρώτο απευθείας βάφον χρώμα ήταν το ερυθρό του Κονγκό (Σχήμα 16).



Congo red

Mr: 696.665 g/mol

Σχήμα 16: Η δομή του Congo red

6.3.2 Επιπτώσεις των αζωχρωμάτων στο περιβάλλον – Αζωχρώματα ως οργανικοί ρύποι

Οι επιπτώσεις που επιφέρουν τα αζωχρώματα επηρεάζουν άμεσα τον άνθρωπο και το περιβάλλον του. Μόλις το χρώμα εισέλθει στον υδροφόρο ορίζοντα θεωρείται οργανικός ρύπος και είναι αναγκαία η απομάκρυνση του (Jin-Seok Bae, et al., 2006:30-35).

Οι συνέπειες στο περιβάλλον από τη χρήση των αζωχρωμάτων γίνονται ιδιαίτερα αντιληπτές σε βιομηχανικές περιοχές, όπου υπάρχει συσσώρευση βαφείων και υφαντουργείων. Ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (10-50 mg/L) χρωματίζουν τα ύδατα στα οποία καταλήγουν, προκαλώντας αισθητική υποβάθμιση του οικοσυστήματος (Jian Yu, Xiaowei Wang, et al., 2001:3579-3586). Επιπλέον, απορροφώντας μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, παρεμποδίζουν τη διείσδυση τους φωτός στους υδάτινους αποδέκτες, αναστέλλοντας έτσι τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Διαταράσσεται λοιπόν η φυσική ανάπτυξη της υδρόβιας ζωής, αφού μειώνεται ο πληθυσμός των φυτών που τρέφονται τα ψάρια και άλλοι οργανισμοί. Ταυτόχρονα, προκαλούν διαταραχές στην θερμοκρασιακή ισορροπία μεταξύ ατμόσφαιρας και βυθού, γεγονός που επίσης επηρεάζει την ομαλή ανάπτυξη του οικοσυστήματος.

Ορισμένα δυσδιάλυτα, συνθετικά χρώματα δημιουργούν κηλίδες στην επιφάνεια στάσιμων υδάτων, δυσχεραίνοντας την επαρκή οξυγόνωση τους, με αποτέλεσμα την διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών, απαγορευτικών για την επιβίωση των υδρόβιων

οργανισμών. Επιπλέον, κατακάθονται στον βυθό λιμνών και ποταμών αλλοιώνοντας τη φυσική σύστασή του.

6.4 Βασικά ή Κατιονικά χρώματα (Basic Dyes)

Τα βασικά ή κατιονικά άλατα είναι χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την βαφή ακρυλικών ινών και συνθετικών υφασμάτων Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στο φως και στις πλύσεις και διαθέτουν λαμπερό και έντονο χρώμα, το οποίο οφείλεται στα κατιόντα που αποκτούν μετά από διάλυσή τους σε νερό. Αυτή η ομάδα χρωστικών θεωρείται εξαιρετικά τοξική και μπορεί να έχει επιβλαβείς επιδράσεις όπως αλλεργίες, ερεθισμό του δέρματος, μεταλλάξεις και καρκίνο.

Είναι χρωστικές ουσίες, στις οποίες η χρωμοφόρος ομάδα (NH_2) βρίσκεται στο κατιόν του άλατος. Είναι υδατοδιαλυτά και χρησιμοποιούνται κυρίως για την βαφή του χαρτιού, του πολυακρυλονιτριλίου, των τροποποιημένων ραιγιόν και πολυεστέρων. Η κατηγορία αυτή των χρωμάτων περιλαμβάνει και τα πρώτα συνθετικά χρώματα, όπως τη μωβεΐνη του Perkin, τη ματζέντα, το πράσινο του μαλαχίτη κλπ.. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για την βαφή του μαλλιού, του μεταξιού και του βαμβακιού παρουσία τανίνης ως προστύμματος. Τα χρώματα αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική λαμπρότητα και υψηλή βαφική ικανότητα, αλλά έχουν σχετικά χαμηλή αντοχή στο φως και στο πλύσιμο. Οι κύριοι χημικοί τύποι αυτής της κατηγορίας χρωμάτων είναι η κυανίνη, η ημικυανίνη, η διαζαημικυανίνη, το διφαινιλομεθάνιο, το τριαρυλομεθάνιο, η αζίνη, η ξανθίνη, η ακριδίνη και η οξαζίνη. Ορισμένα βασικά χρώματα παρουσιάζουν βιολογική δραστηριότητα και χρησιμοποιούνται στην ιατρική ως αντισηπτικά (K. Hunger (Ed.), et al., 2003, p. 3-5).

Κεφάλαιο 7

Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης AOPs

7.1 Ηχοχημεία – Περιγραφή φαινομένου

Ο κλάδος της χημείας που ασχολείται με την κατανόηση της επίδρασης των υπερήχων στο σχηματισμό ακουστικής σπηλαίωσης σε υγρά, με αποτέλεσμα την έναρξη ή την ενίσχυση της χημικής δραστηριότητας στο διάλυμα ονομάζεται ηχοχημεία (Suslick, K. S. s. l.: Science, 1990, Τόμ. 247, σ. 1439–45). Ως υπέρηχος ορίζεται κάθε ήχος με συχνότητα μεγαλύτερη από την μέγιστη συχνότητα στην οποία το ανθρώπινο αυτί αντιδρά. Οι υπέρηχοι διακρίνονται ανάλογα με τη συχνότητά τους σε (Mason and Cordemans, 1996):

- ✓ Υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικοί υπέρηχοι (2-10 MHz)
- ✓ Μεσαίας συχνότητας ή υπέρηχοι χημικών αντιδράσεων (300-1000 kHz)
- ✓ Χαμηλής συχνότητας ή υπέρηχοι συμβατικής ισχύος (20-100 kHz)

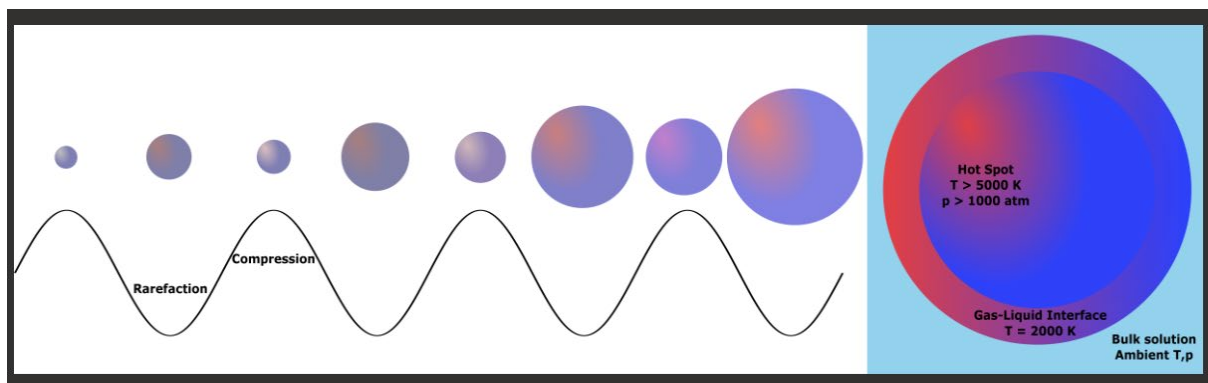
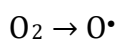
Η μεσαία συχνότητα είναι κατάλληλη για μη πτητικούς και υδρόφιλους ρύπους, ενώ η χαμηλή συχνότητα είναι κατάλληλη για πτητικούς και υδρόφοβους ρύπους. Στη μεσαία συχνότητα οι δημιουργούμενες ρίζες υδροξυλίου διαχέονται στην κύρια μάζα του αποβλήτου, ενώ στη χαμηλή συχνότητα οι ελεύθερες ρίζες παραμένουν στην φυσαλίδα.

Ως χημεία υπερήχων (sonochemistry) ορίζεται η χημική δραστηριότητα που προκαλείται ή και καταλύεται από την έντονη πίεση κυμάτων σε ένα υγρό μέσο (Ince et al., 2001). Η εφαρμογή υπερήχων σε υγρά απόβλητα μπορεί να δημιουργήσει το φαινόμενο της ακουστικής σπηλαίωσης, κατά το οποίο σχηματίζονται πυρήνες αστάθειας που εξελίσσονται σε φυσαλίδες αερίων και οι οποίες μετά από ικανοποιητική ανάπτυξη καταρρέουν αδιαβατικά. Κατά την κατάρρευσή τους δημιουργούνται ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεων, έτσι ώστε τα εγκλωβισμένα αέρια στις φυσαλίδες

υφίστανται μοριακό θρυμματισμό. Στο εσωτερικό της φυσαλίδας αναπτύσσονται στιγμιαίες θερμοκρασίες 4200-5000°C, προωθώντας φαινόμενα πυρόλυσης και δημιουργίας ριζών υδροξυλίου και υδρογόνου. Οι ρίζες υδροξυλίου προωθούνται προς την διεπιφάνεια φυσαλίδας και αποβλήτου, όπου επικρατούν θερμοκρασίες 850 – 2000°C. Από την διεπιφάνεια αυτή οι ρίζες κατόπιν διαχέονται στην κύρια μάζα του αποβλήτου.

Επίσης σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της ηχοκατάλυσης είναι η ακουστική συχνότητα, ο κορεσμός με αέρια, η θερμοκρασία του κυρίου σώματος, η ακουστική ισχύς, ο τύπος και η γεωμετρία του αντιδραστήρα, η παρουσία άλλων ουσιών όπως καταλύτες ενώσεις παγίδας ριζών κ.λπ., ενώ η προσθήκη αερίων διευκολύνει το σχηματισμό πυρήνων. Επίσης τα αέρια για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να είναι υδατοδιαλυτά, να έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα, μέρος της ενέργειάς τους να διαχέεται και να έχουν υψηλό $\gamma = C_p/C_v$ (molar specific heats).

Γενικά όλες οι ηχοχημικές αντιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν με έναν βασικό μηχανισμό, το κύριο στάδιο του οποίου είναι η αφαίρεση ενός υδρογόνου από το διαλύτη ή το υπόστρωμα. Η ακόλουθη στοιχειώδης αντίδραση είναι δυνατό να συμβεί στη φυσαλίδα, οδηγώντας στη δημιουργία ενός μορίου νερού (Μπόζες Γ., et. al 2013) (Σχήμα 17).



Σχήμα 17: Παρουσίαση του φαινομένου της φυσαλίδας όπου κατά την κατάρρευσή της δημιουργεί θερμό σημείο, από όπου προκύπτει η ενέργεια για τη δημιουργία των νανοσωματιδίων. Vaitsis C, Sourkouni G, Argirusis C. “Chapter 11: Sonochemical Synthesis of

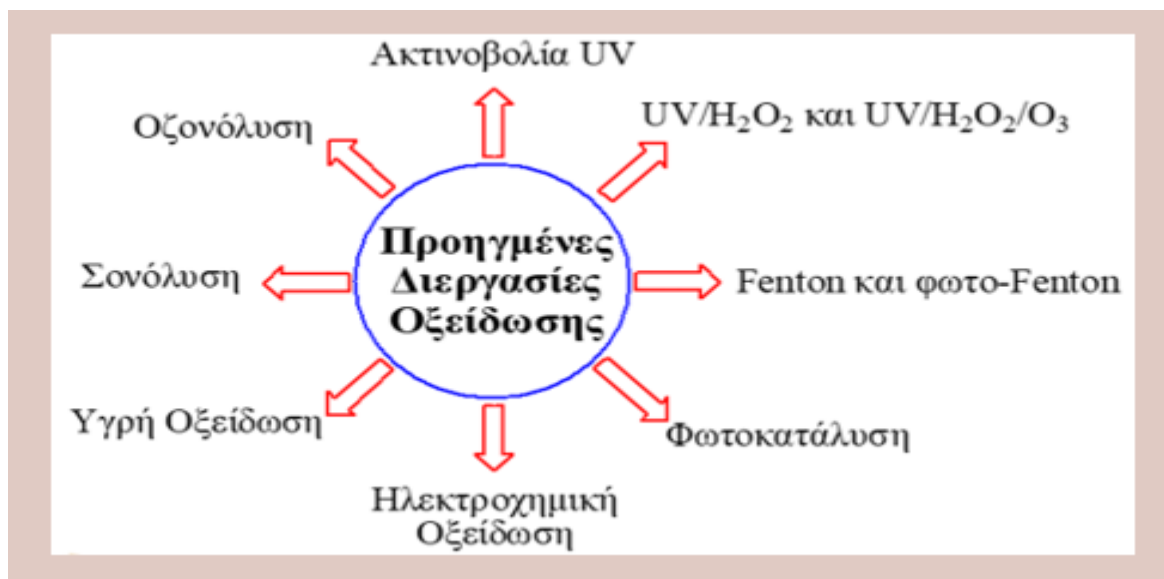
MOFs” in Mozafari M. (ed) Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications, Woodhead Publishing-Elsevier, 2020, 223–244.

7.2 Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης - AOPs (Advanced Oxidation Processes)

Η παρουσία δυσδιάσπαστων οργανικών μικρορύπων στο νερό και τα υγρά απόβλητα, (όπως ορμόνες, φαρμακευτικές ενώσεις, φαινόλες, υπολείμματα φυτοφαρμάκων και χρωστικές ουσίες) καθώς και η επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων τα οποία περιέχουν μη βιοδιασπώμενες οργανικές ενώσεις (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, κλωστοϋφαντουργίας, διυλιστηρίων), έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η μεγαλύτερη ανησυχία έγκειται στο γεγονός ότι οι γονιδιοτοξικές και μεταλλαξιγόνες ιδιότητες αυτών των ρύπων μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα βιοσυσσώρευσης καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο στην τροφική αλυσίδα.

Στο πλαίσιο αναζήτησης μεθόδων εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον καθαρές τεχνολογίες, μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον τελευταία για τη χρησιμοποίηση των λεγόμενων "Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes AOPs) (Πίνακας 2). Η χρήση τους χρονολογείται στις αρχές της δεκαετίας του '80 και αρχικά αφορούσε τον καθαρισμό υδάτων που προορίζονταν για πόση, αλλά στη συνέχεια επεκτάθηκε στην ευρύτερη απολύμανση των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 2: Προηγμένες Μέθοδοι Επεξεργασίας – AOPs (Bahnemann 1999)



Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στη χρήση μεθόδων όπως η ραδιόλυση, η σονόλυση, η φωτόλυση (UV-A/C), η οζονόλυση (O₃, O₃/UV-B, O₃/H₂O₂), H₂O₂/UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO₂/UV-A), η ομογενής κατάλυση με αντιδραστήρια Fenton και Photo-Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.α. (J.L. Wang, et al., 2012:251-325, M. A. Oturan et al., 2014:2577-2641). Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, και οι οποίες δεν απομακρύνονται με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων.

Η αποτελεσματικότητά τους, με εξαίρεση τη φωτόλυση, στηρίζεται στο σχηματισμό δραστικών ενδιάμεσων οξειδωτικών χημικών ειδών, όπως είναι για παράδειγμα οι ρίζες του υδροξυλίου, HO•, κάτω από σχετικά ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (M. A. Oturan et Aaron, 2014:2577-2641). Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα, τα οποία αντιδρώντας με οργανικές ενώσεις αποσπούν - H - δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα, ενώ επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι κυριότερες διαδικασίες οξείδωσης παρατίθενται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Προηγμένες Μέθοδοι Επεξεργασίας – AOPs (A. Mills et al., 1997)

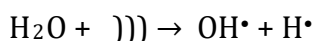
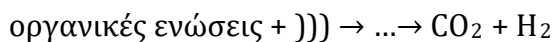
Μη φωτοχημικές διεργασίες	Φωτοχημικές διεργασίες
<i>Ομογενείς διεργασίες</i>	
Οζόνωση σε αλκαλικό περιβάλλον (O_3/HO^\cdot)	Φωτόλυση νερού υπό κενό (VUV)
Οζόνωση με υπεροξείδιο υδρογόνου (O_3/H_2O_2)	US/UV
Αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+} ή Fe^{3+}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Ηλεκτρο-Fenton	UV/ O_3
Ηλεκτροχημική Οξειδωση	UV/ O_3/H_2O_2
Υπέρηχοι//Fenton	Φωτο-Fenton (Fe^{2+} ή $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)
O_3 /Υπέρηχοι (US)	US/Φωτο-Fenton
H_2O_2 /Υπέρηχοι	
Μικροκύματα (MW) / H_2O_2	
Ραδιοκατάλυση γ	
Οξειδωση υγρού αέρα (WAO)	
<i>Ετερογενείς διεργασίες</i>	
US/ H_2O_2 /Καταλύτης	Ετερογενής φωτοκατάλυση με ZnO/UV , SnO_2/UV , TiO_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$
Καταλυτική οζόνωση	Φωτοκαταλυτική οζόνωση ($O_3/TiO_2/UV$)
O_3/TiO_2 /ακτινοβολήση με ηλεκτρόνια	Ετερογενής φωτο-Fenton

Πολλές φορές επιλέγεται συνδυασμός μεθόδων για την αύξηση της ταχύτητας της αποικοδόμησης και της αποτελεσματικότητας. Επιπλέον ο φωτισμός με UV ακτινοβολία ή/και η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε πολλές περιπτώσεις δρα ενισχυτικά στο σχηματισμό των δραστικών ριζών υδροξυλίου (J.L. Wang, et al., 2012:251-325, M. A. Oturan et al., 2014:2577-2641). Παράλληλα όμως αυξάνονται και οι απαιτήσεις σε ενέργεια, η κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων και η πολυπλοκότητα της οργανολογίας.

7.3 Σονόλυση

Η μέθοδος της σονόλυσης ως τεχνική απολύμανσης των υδάτων, βασίζεται στην εφαρμογή υπερήχων στο υγρό μέσο (συχνότητας από 20 έως και 1000 kHz) (D. Mantzavinou, et al., 2004:431-454). Οι υπέρηχοι προκαλούν στροβιλισμό του νερού προς σχηματισμό μικροφουσαλίδων αυξανόμενου μεγέθους. Η καταστροφή των οργανικών ρύπων επιτυγχάνεται κατά τη κατάρρευση αυτών των μικροφουσαλίδων με ένα άμεσο ή και έμμεσο μηχανισμό αλληλεπίδρασης (M. A. Oturan et al., 2014:2577-2641). Συγκεκριμένα κατά την κατάρρευση των φουσαλίδων αναπτύσσονται τοπικά ακραίες

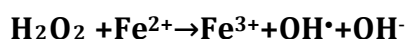
θερμοκρασίες, της τάξης 2000 έως και 5000 K, και πιέσεις, έως 6×10^4 kPa, ικανές να προκαλέσουν είτε την άμεση πυρολυτική αποικοδόμηση των οργανικών ρύπων ή το σχηματισμό δραστικών ριζών υδροξυλίου και υδρογόνου στη διεπιφάνεια φυσαλίδας – υγρού, ικανές να αποικοδομήσουν τους οργανικούς ρύπους. Συνοπτικά στο υγρό μέσο λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω δράσεις:



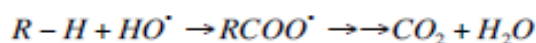
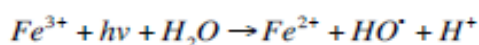
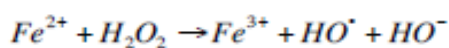
Όπου με H_2 συμβολίζεται η εφαρμογή υπερήχων. Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών ρύπων, καθώς είναι σε θέση να καταστρέψει άμεσα πυρολυτικά πτητικούς και υδρόφοβους ρύπους, ενώ οι παραγόμενες ρίζες αντιδρούν με τις υδρόφιλες ενώσεις (D. Mantzavinou, et al., 2004:431-454). Ωστόσο η σονόλυση είναι μία περίπλοκη μέθοδος που εξαρτάται σημαντικά από τεχνικές κυρίως παραμέτρους, όπως τη συχνότητα και την ένταση των επιβαλλόμενων υπερήχων, τη γεωμετρία του αντιδραστήρα, καθώς και το ιξώδες και τη θερμοκρασία του υγρού μέσου για τη διάδοση των υπερήχων (M. Klavarioti, et al., 2009:402-417). Μία τυπική λύση είναι η έμφυση του υγρού μέσου με κατάλληλα αέρια (όπως N_2 , O_2 ή Ar) κατά τη σονόλυση, ή ο συνδυασμός αυτής με άλλες μεθόδους απορρύπανσης (M. A. Oturan et al., 2014:2577-2641).

7.4 Ομογενής κατάλυση με αντιδραστήρια Fenton

Η ομογενής κατάλυση οργανικών ρύπων με αντιδραστήρια Fenton είναι από τις παλαιότερες προηγμένες οξειδωτικές διεργασίες, όταν το 1894 ο Fenton μελέτησε την οξείδωση ταρταρικού οξέος παρουσία σιδήρου (Fenton, H. J. H. 1894:899-911). Η βασική αρχή της μεθόδου βασίζεται στο σχηματισμό δραστικών ριζών υδροξυλίου που παράγονται από την καταλυτική αντίδραση ιόντων δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε όξινο περιβάλλον. Αναφέρεται ως αντιδραστήριο Fenton (Fenton 's reagent) και προσδίδει στο διάλυμα πολύ ισχυρές και ασυνήθιστες οξειδωτικές ικανότητες. Η γενική μορφή της αντίδρασης Fenton είναι η εξής:



Πιο συγκεκριμένα το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂) διασπάται σε ρίζα υδροξυλίου (OH•) και ιόν υδροξυλίου (OH⁻), ενώ το ιόν του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) μετατρέπεται σε ιόν τρισθενούς σιδήρου (Fe³⁺). Πρόκειται για μια πολύπλοκη αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει επιμέρους στοιχειώδεις αντιδράσεις ανάμεσα στις αρχικές χημικές ενώσεις που αντιδρούν και τις παραγόμενες ρίζες. Το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα Fe²⁺ και H₂O₂) αποτελεί μια από τις πιο προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης για την αποικοδόμηση πολύπλοκων οργανικών ρύπων στα οργανικά απόβλητα Η οξειδωτική του ικανότητα βασίζεται στην ικανότητα των διαλυμάτων υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺/H₂O₂) να προκαλούν την ολική οξειδωση οργανικών ενώσεων και τη μετατροπή τους σε απλά ανόργανα μόρια με αποτέλεσμα την καταλυτική δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου (HO•). Οι βασικές αντιδράσεις της διαδικασίας είναι οι εξής:



Το αντιδραστήριο Fenton παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα, όταν πραγματοποιείται σε χαμηλές τιμές pH (από 3 - 3.5), γιατί ευνοείται ο σχηματισμός των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, που είναι το βασικό μέσο για την ανάπτυξη της διαδικασίας οξειδωσης, ενώ αντίθετα μειώνεται όταν το pH αυξάνεται. Επιπρόσθετα, οι χαμηλές τιμές pH εμποδίζουν το σχηματισμό και την καταβύθιση αδιάλυτου υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου Fe(OH)₃.

7.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία Fenton

Κατά την εφαρμογή της διαδικασίας Fenton σε ένα δείγμα πρέπει να εξετάζονται παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση της μεθόδου στο συγκεκριμένο διάλυμα. Τέτοιοι παράγοντες είναι:

- ✓ Ο χρόνος αντίδρασης (reaction time),

- ✓ Οι τιμές pH. Το αντιδραστήριο Fenton παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα, όταν πραγματοποιείται σε χαμηλές τιμές pH (από 3 - 3.5), γιατί ευνοείται ο σχηματισμός των ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, που είναι το βασικό μέσο για την ανάπτυξη της διαδικασίας οξειδωσης ενώ αντίθετα μειώνεται όταν το pH αυξάνεται. Επιπρόσθετα, οι χαμηλές τιμές pH εμποδίζουν το σχηματισμό και την καταβύθιση αδιάλυτου υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- ✓ Η μοριακή αναλογία υπεροξειδίου του υδρογόνου (το H_2O_2 σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις οδηγεί στη μείωση του ρυθμού αντίδρασης Fenton, ενώ αντίθετα σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ανταγωνίζεται τις ρίζες υδροξυλίου που αποσυντίθενται.) (Malato, S., et al., 2009:1-59)
- ✓ Η συγκέντρωση Fe. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σιδήρου τόσο αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης).
- ✓ Η θερμοκρασία. Γενικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης, η επίδραση όμως αυτή είναι μικρή, καθώς η αντίδραση έχει πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης (Malato, S., et al., 2009:1-59).
- ✓ Ο λόγος $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$. Οι πιο συνηθισμένες τιμές είναι μεταξύ του 1:10 και 1:20.
- ✓ Το οξυγόνο. Η παρουσία O_2 στο διάλυμα αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων οξειδωσης μέσω της αντίδρασης: $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot \rightarrow \text{RO}$). Παράλληλα το O_2 μπορεί να αντικαταστήσει το H_2O_2 στις αντιδράσεις Fenton, γεγονός όμως που μειώνει την διάσπαση των οργανικών ενώσεων.
- ✓ Η αρχική συγκέντρωση του οργανικού φορτίου κ.λπ.

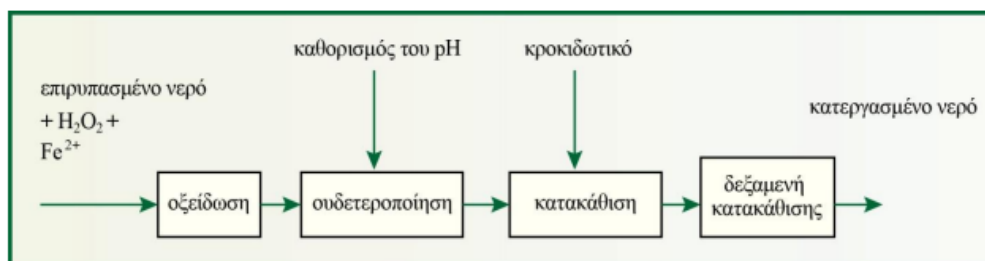
7.6 Photo - Fenton

Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση του αντιδραστήριου Fenton αυξάνεται σημαντικά με την ακτινοβολία του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως γνωστή και ως αντίδραση photo-Fenton. Η αύξηση στο ρυθμό αποικοδόμησης του οργανικού συστατικού οφείλεται στην αναγωγή του σχηματισθέντος τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}) σε δισθενή σίδηρο (Fe^{2+}). Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου σε σύγκριση με τις μεθόδους UV/ H_2O_2 και της αντίδρασης Fenton. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις, η ακτινοβολία οδηγεί στο σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου και στην ανακύκλωση των ιόντων δισθενούς σιδήρου. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν αντιδρούν επιλεκτικά, αλλά μπορεί να πραγματοποιηθούν διάφορες αντιδράσεις στο διάλυμα όπως η απόσπαση υδρογόνου (hydrogen abstraction) και η ηλεκτροφιλική προσθήκη (electrophilic addition).

Η ταχύτητα της photo-Fenton εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις δρουν περιοριστικά, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να ανταγωνιστούν τους ρύπους για τις ρίζες υδροξυλίου (HO^\bullet), ενώ μπορεί να συμβεί και διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) σε οξυγόνο (O_2) και νερό (H_2O) (Souza et al., 2012:201-208).

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου Fenton έγκειται στο ότι είναι μία αρκετά εύκολη μέθοδος, χαμηλού κόστους, που δεν απαιτεί ακριβά χημικά. Εάν δε, η μέθοδος Fenton συνδυαστεί με τις ηλεκτροχημικές διεργασίες (Brillas, E., et al., 2009:6570-6631) (*electro-Fenton*) ή το φωτισμό με UV ακτινοβολία (Michael I., et al., 2012:5621-5634) (*photo-Fenton*), ενισχύεται σημαντικά η αποικοδόμηση των ρύπων. Επιπλέον είναι μία τεχνική που τεχνολογικά προσαρμόζεται αρκετά εύκολα στις υπάρχουσες δομές μονάδων επεξεργασίας του νερού (Oller I., et al., 2007:69-78).

Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, καθώς και η μερική οξείδωση πολλών οργανικών ρύπων (M. Klavarioti, et al., 2009:402-417, V. Homem, et al., 2011:2304-2347). Τα στάδια μιας διαδικασίας οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo-Fenton είναι ο καθορισμός του pH, η αντίδραση οξείδωσης παρουσία τεχνητού ή ηλιακού φωτός, η ουδετεροποίηση και κροκίδωση και η κατακάθιση (Σχήμα 18). Οι οργανικές ενώσεις απομακρύνονται στα στάδια της οξείδωσης και της κροκίδωσης, ενώ το pH λειτουργίας της αντίδρασης αυτής είναι κάτω από 4, γιατί σε υψηλότερες τιμές ο σίδηρος καθιζάνει ως υδροξείδιο.



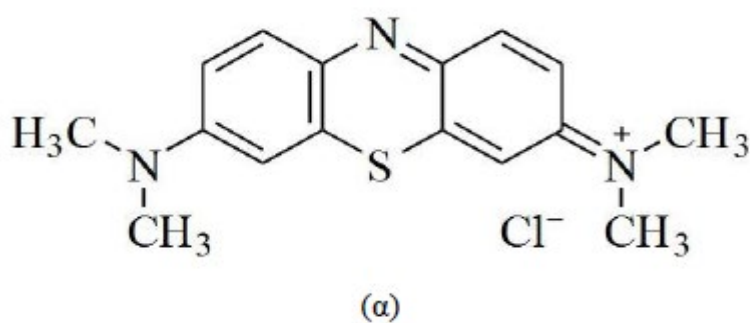
Σχήμα 18: Στάδια οξείδωσης μέσω του αντιδραστήριου Photo-Fenton (Ζουμπούλης et al. 2015:230)

Κεφάλαιο 8

Πειραματικό μέρος

8.1 Αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου

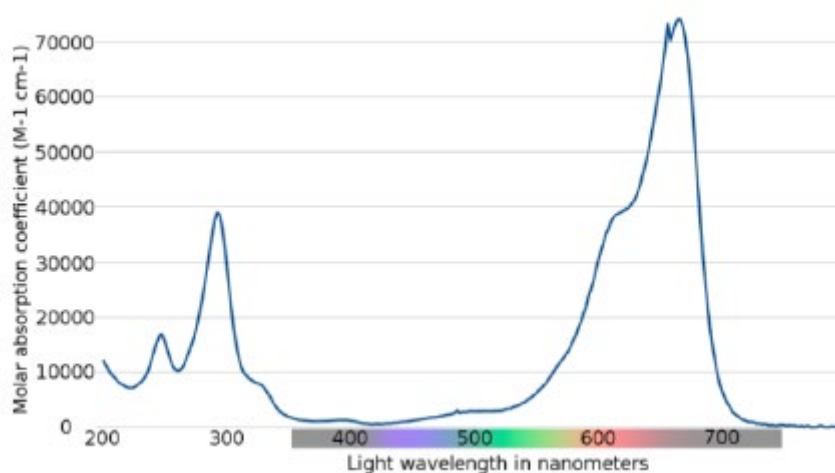
Το μπλε του μεθυλενίου (MB), με διεθνή ονομασία methyl – thioninium chloride, είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση. Ανήκει σε μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται κατιονικά χρώματα, επειδή έχουν έντονο χρωματισμό, ο οποίος όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της αποσύνθεσης τους. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε στερεή μορφή σκόνης, με σκούρα μπλε-πράσινη απόχρωση και όταν αναμιχθεί με νερό δημιουργεί ένα σκούρο μπλε διάλυμα. Το μοριακό του βάρος είναι 373,86 gr/mol, ο συντακτικός του τύπος είναι $C_{16}H_{18}ClN_3S$ και περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5 : α) Η δομή του Methylene Blue, β) υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου

Το χρώμα του σχετίζεται με την παρουσία των ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδραση τους με άνθρακες από τις αρωματικές αλυσίδες. Άλλα εμπορικά ονόματα με τα οποία συναντάται το μπλε του μεθυλενίου είναι Desmoid piller, Urolene Blue, C.I. Basic Blue 9

(8Cl), Methylthionium chloride, Tetramethylthionine chloride κ.α. (American Chemistry Council, Methylene Blue, Part 2: 2007). Παρουσιάζει μια υψηλή χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης στα 664nm στο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπως φαίνεται στο Γράφημα 1. Η απορρόφηση του εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η πρωτονοποίηση, η προσρόφηση του με άλλα υλικά, καθώς και ο σχηματισμός διμερών και υψηλότερου βαθμού συσσωματωμάτων που εξαρτώνται από την συγκέντρωση και άλλες αλληλεπιδράσεις.

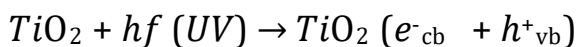


Γράφημα 1: Χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης μπλε του μεθυλενίου

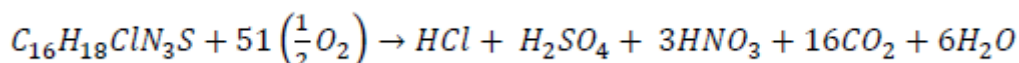
https://foundation.wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue.svg

Το μπλε του μεθυλενίου όπως και η πλειοψηφία των κατιονικών χρωμάτων χρησιμοποιείται ως συνθετική χρωστική και βαφή ιδιαίτερα στην κλωστοϋφαντουργία, την βυρσοδεψία, ως δείκτης οξειδοαναγωγής στην αναλυτική χημεία και ως φάρμακο στην ιατρική, αλλά και στην βιομηχανία πλαστικών, χαρτιού και την κηροποιεία. Εδώ και αρκετά χρόνια αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς είναι ιδιαίτερα δύσκολο να υποστεί βιοαποδόμηση και χαρακτηρίζεται από μεγάλη τοξικότητα όταν απορρίπτεται στο περιβάλλον χωρίς προγενέστερη επεξεργασία. Σε μεγάλες ποσότητες έχει την ικανότητα να εξαντλεί τα αποθέματα διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και να αποτρέπει το ηλιακό φως να διεισδύσει στο υδροφόρο ορίζοντα, που είναι απαραίτητο για την υδρόβια ζωή. Επομένως, τα κατιονικά χρώματα αποτελούν οργανικούς ρύπους όταν απορρίπτονται στο περιβάλλον και πρέπει να επεξεργάζονται για την ασφάλεια της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος.

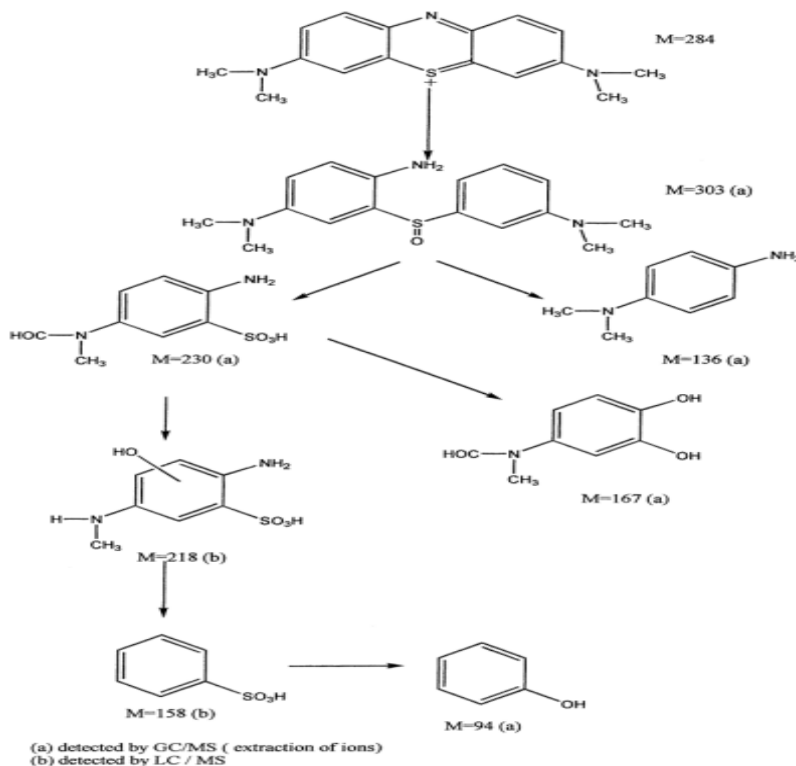
Όταν υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου, με σωματίδια καταλύτη (π.χ. TiO_2) στο εσωτερικό του, δεχθεί κατάλληλου μήκους κύματος H/A τότε οξειδώνεται (προσλαμβάνει οξυγόνα, $\frac{1}{2}O_2$) επάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, παρουσία των ελεύθερων οξειδωτικών ριζών που έχουν προέλθει από τις παρακάτω αντιδράσεις:



και αποσυντίθεται, δηλαδή το διάλυμα αποχρωματίζεται, προς ανόργανες ενώσεις (mineralization) σύμφωνα με την αντίδραση:



Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Τα κύρια προϊόντα από πλευράς ποσότητας είναι το CO_2 και το H_2O . Αυτά μάλιστα αποτελούν το πάγιο αποτέλεσμα οποιασδήποτε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης διενεργείται επάνω σε οποιονδήποτε οργανικό ρύπο και όχι μόνο στα αζωχρώματα (Σχήμα 19) (J. Tschirch et. al., 2008, A. Houas et. al., 2001).



Σχήμα 19: Απεικόνιση των αντιδράσεων διάσπασης των ετεροκυκλικών δακτυλίων του μπλε του μεθυλενίου που καταλήγουν σε μόρια με απλούστερες δομές. (A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental 31(2001) pp. 145–157).

8.2 Φωτοδιάσπαση του Μπλε του Μεθυλενίου (MB)

Ο μηχανισμός που ακολουθείται κατά τη φωτοκατάλυση των περισσότερων οργανικών ρύπων, άρα και της χρωστικής που εξετάζουμε είναι ο εξής:

- Απορρόφηση των φωτονίων ($h\nu \geq E_g = 3,2 \text{ eV}$) από τον καταλύτη (φωτοκαταλύτης) $+ h\nu \rightarrow e_{CB^-} + h_{VB^+}$
- Αντίδραση ηλεκτρονίων με οξυγόνο και παραγωγή ριζών υπεροξειδίου $(O_2) + e_{CB^-} \rightarrow O_2^{\bullet-}$
- Τα ιόντα υδροξυλίου OH^- αντιδρούν με τις σπές παράγοντας ουδέτερες ρίζες υδροξυλίου OH^\bullet $(H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-) + h_{VB^+} \rightarrow H^+ + OH^\bullet$
- Εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου του $O_2^{\bullet-}$ από τα κατιόντα υδρογόνου $HO_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow 2HO^\bullet$
- Σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) $2HO_2^{\bullet-} \rightarrow H_2O_2 + O_2$
- Διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και δεύτερη αναγωγή του οξυγόνου $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\bullet + OH$
- Οξείδωση της οργανικής ουσίας από τις ρίζες υδροξυλίου OH^\bullet $R + OH^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$
- Απ' ευθείας οξείδωση της οργανικής ουσίας από τις σπές $R + h^+ \rightarrow R^{\bullet+} \rightarrow \text{προϊόντα διάσπασης}$

8.3 Φασματομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Οι περισσότερες από τις φασματοφωτομετρικές μεθόδους βασίζονται στην επίδραση κατάλληλης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μια ουσία, που δεσμεύεται από τα άτομα, ή τα μόρια της ύλης και προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές στην περιστροφή και τη δόνηση των μορίων. Στη συνέχεια τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν συνήθως στην αρχική τους κατάσταση, αφού αποβάλλουν το ποσό της ενέργειας που απορρόφησαν. Η καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, ή τη συχνότητα της ακτινοβολίας αποτελεί το φάσμα απορρόφησης, που είναι γραμμικό στα άτομα και ταινίες στα μόρια.

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή (ενέργεια περίπου 100 Kcal/mole) προκαλεί μεταβολές ηλεκτρονιακές, δόνησης και περιστροφής. Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονιακών και των γειτονικών ταινιών δόνησης και περιστροφής δεν είναι δυνατός, το τελικό αποτέλεσμα είναι η λήψη ευρέων κορυφών. Στο υπεριώδες διακρίνουμε δύο περιοχές το εγγύς υπεριώδες (400 με 190 nm) και το άπω υπεριώδες (190 με 100 nm). Η συνήθης οργανολογία περιορίζεται στο εγγύς υπεριώδες, διότι η απορρόφηση κάτω από τα 190 nm από το διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζία), υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες τα οπτικά εξαρτήματα (κυψελίδες) και από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, δεν επιτρέπει μετρήσεις στο άπω υπεριώδες.

Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας, τα φωτόνια που προσκρούουν στο δείγμα πρέπει να έχουν ενέργεια ίση με αυτή που χρειάζεται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή. Η ενέργεια των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων είναι της τάξης μερικών eV, δίνεται δε από τον τύπο:

$$E = E_1 - E_2 = h \cdot f$$

όπου E η ενέργεια, h η σταθερά του Planck, f η συχνότητα της ακτινοβολίας και λ το μήκος κύματος.

Οι ποσοτικές μετρήσεις που δίνει η φασματοφωτομετρία UV-VIS στηρίζονται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Η ποσοτική σχέση δίνεται από το νόμο Beer – Lambert:

$$I = I_0 e^{-acl}$$

Όπου c η συγκέντρωση του διαλύματος, l η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα και α ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος εξαρτάται από το μόριο ή το ιόν που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και από τη συχνότητα της ακτινοβολίας.

Ο νόμος του Beer ισχύει όταν:

- η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική
- τα χημικά είδη που απορροφούν δρουν ανεξάρτητα από τη διαδικασία απορρόφησης
- η απορρόφηση συμβαίνει σ' έναν όγκο ομοιόμορφης διατομής και

- η ενεργειακή υποβάθμιση είναι γρήγορη (όχι φθορισμός).

Η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ενός διαλύματος σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας δίνει το φάσμα απορρόφησης της διαλυμένης ουσίας. Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, ονομάζεται μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης και συμβολίζεται με λ_{max} . Η τιμή του λ_{max} είναι χαρακτηριστική της ουσίας, άρα μας δίνει ποιοτική πληροφορία. Το εμβαδόν της κορυφής του φάσματος σχετίζεται με τη ποσότητα της ουσίας, και δίνει την ποσοτική πληροφορία (Reusch, W., 2013).

8.4 Περιγραφή φωτοκαταλυτικής διάταξης της αποδόμησης διαλύματος Methylene blue και Congo red

Η φωτοκαταλυτική διάταξη κατασκευάστηκε εξολοκλήρου στο εργαστήριο, προκειμένου να καλύψει τις ανάγκες παλαιότερης μεταπτυχιακής εργασίας, αλλά και τις προδιαγραφές που διέπουν διατάξεις φωτοκατάλυσης υδάτινων ρύπων. Ο φωτοκαταλυτικός θάλαμος αποτελείται από ένα μεταλλικό κουτί διαστάσεων 60cm×70cm×30cm (Υ, Π, Β), όπου η εσωτερική του επιφάνεια έχει καλυφθεί με ταινία αλουμινίου, ώστε να διαμορφωθούν ανακλαστικές επιφάνειες. Στα τοιχώματα υπάρχει η δυνατότητα εύκολης τοποθέτησης και αφαίρεσης λαμπτήρων τύπου PL-S 2p κουμπώματος G23.

Για τα πειράματα που διεξήχθησαν στο ορατό φάσμα χρησιμοποιήθηκαν 6 λαμπτήρες (PL-S 11W/865/2P 1CT) 11W ο καθένας, της εταιρείας Philips, οι οποίοι εκπέμπουν μεταξύ 800-400nm με μέγιστη εκπομπή στα 545 nm. Στην πίσω πλευρά του φωτοκαταλυτικού θαλάμου τοποθετήθηκε ειδικός ανεμιστήρας 12V και 12cm διαμέτρου, ώστε να γίνεται απαγωγή της αναπτυσσόμενης θερμότητας εντός του θαλάμου και όπου η μέγιστη θερμοκρασία κατά την διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε και έφτανε τους 45°C. Μέσα στον φωτοκαταλυτικό θάλαμο υπάρχει δυνατότητα τοποθέτησης έως και δύο μαγνητικών αναδευτήρων (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Φωτοκαταλυτική διάταξη

Η μέτρηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συσκευής Zetasizer της Malvern. Οι δοκιμές απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (U-5100 Hitachi) και μέσω του ειδικού λογισμικού UV Solutions. Τα δείγματα των νανοσωματιδίων υποβλήθηκαν σε δοκιμές με τη χρήση της συσκευής περίθλασης ακτίνων X, Brucker D8 Focus, με ακτινοβολία CuK α $\lambda=1,54060$ και με βήμα 0,05 μέσω της τεχνικής της μεθόδου κόνεως, όπου τα δείγματα έχουν κονιοποιηθεί μέχρι να γίνουν πολύ μικρής διαμέτρου κόκκοι.

8.4.1. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας αποδόμησης Μπλε του Μεθυλενίου και του Ερυθρού του Κονγκό

Διάφορες πειραματικές τεχνικές έχουν προταθεί, όσον αφορά τις ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις της αποδόμησης διαφόρων χρωστικών οργανικών ρύπων. Οι μέθοδοι αυτοί συνήθως περιλαμβάνουν μετρήσεις απορρόφησης με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους (UV-Vis Spectroscopy). Οι χρωστικές στη φύση είναι χρωματισμένες, είναι εύκολο λοιπόν να παρακολουθήσει κανείς τον αποχρωματισμό τους κατά τη διάρκεια ενός πειράματος φωτοκατάλυσης. Ο βαθμός αποχρωματισμού

(Degradation %) της χρωστικής υπολογίζεται από την μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης του Μπλε του μεθυλενίου, η οποία παρατηρείται στα 664 nm, πριν και μετά την ακτινοβόληση του υδατικού διαλύματος ρύπου, παρουσία καταλύτη σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Degradation \%} = [1 - A_i/A_0] \times 100 \quad (7.1)$$

όπου A_0 και A_i είναι η μέγιστη απορρόφηση της χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία αντίστοιχα (C.F. Doodeve, 1938:34, M.K. Nowotny, et al., 2006:110)13,29). Σύμφωνα με το μοντέλο L - H προκύπτει το διάγραμμα σημείων:

$$f(\ln A_0/A_i) = \text{irradiation time} \quad (7.2)$$

Το κάθε σημείο αντιστοιχεί σε έναν όρο $\ln A_0/A_i$, σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης που δίνει την ταχύτητα αντίδρασης για συγκεκριμένο χρόνο. Από την εφαρμογή γραμμικής προσαρμογής (linear fitting), προκύπτουν προσαρμοσμένες ευθείες γραμμές, όπου η κλίση της ορίζει την φαινόμενη σταθερά ταχύτητα αντίδρασης 1^{ης} τάξης k_{app} στο χρονικό διάστημα που διήρκησε η φωτοβολία (C.F. Doodeve, 1938:34, M.K. Nowotny, et al., 2006:110)13,29).

Σε πρώτο στάδιο παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα Μπλε του μεθυλενίου, συγκέντρωσης 2×10^{-5} M διαλύοντας 0.0075g στερεάς ουσίας methylene blue (MB, Sigma Aldrich, 95%) σε 1000ml αποσταγμένου νερού. Σε δεύτερο στάδιο παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα Ερυθρό του Κογκό συγκέντρωσης 2×10^{-5} M διαλύοντας 1,4mg στερεάς ουσίας Congo Red σε 1000ml αποσταγμένου νερού. Στη συνέχεια το κάθε διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και αφέθηκε προς ανάδευση για 2 ώρες στο σκοτάδι. Ως φωτοκαταλυτικά αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν ειδικά γυάλινα δοχεία, τύπου Borco 3.3 όγκου 50ml και δοχείο από χαλαζία, διαπερατά από τη UV ακτινοβολία. Κατόπιν παρασκευάστηκε το διάλυμα / αιώρημα καταλύτη - ρύπου αναμιγνύοντας κάθε φορά συγκεκριμένη ποσότητα 2mg ανά είδος καταλύτη. Για κάθε πείραμα η ποσότητα του ρύπου καθώς και η απόσταση των δοχείων από την φωτεινή πηγή παρέμειναν σταθερά, στα 50 mL και 12 cm αντίστοιχα, ενώ η παράμετρος που διαφέρει είναι το είδος του καταλύτη.

Κάθε παραμετρική μελέτη πραγματοποιήθηκε για φωτοβόληση με UV (400-800nm) χρησιμοποιώντας κατάλληλους λαμπτήρες. Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, τα διαλύματα προς φωτοκατάλυση αναδεύονταν με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για 15 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση και η μέγιστη δυνατή προσρόφηση του ρύπου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Έπειτα τοποθετήθηκαν μέσα στο φωτοκαταλυτικό θάλαμο, ο οποίος σφραγίζει και κατά την διάρκεια των πειραμάτων βρίσκονταν υπό συνεχή μέτρια ανάδευση. Έπειτα από 15 λεπτά και πριν την έναρξη της ακτινοβόλησης λαμβάνεται το φάσμα απορρόφησης – dark, όπου η μέγιστη κορυφή απορρόφησης, που είναι χαρακτηριστική της χρωστικής MB, αντιστοιχεί στο A₀. Κατόπιν, ενεργοποιούνται οι λαμπτήρες και λαμβάνεται ξανά φάσμα απορρόφησης, ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, όπου η μέγιστη κορυφή απορρόφησης πλέον αντιστοιχεί στο A_i. Για την πραγματοποίηση της εκάστοτε μέτρησης απορρόφησης λήφθηκε κάθε φορά, μέσω πιπέτας μιας χρήσεως, περίπου 2 mL διαλύματος και τοποθετήθηκε σε ειδικές κυβέτες αντίστοιχα μιας χρήσεως, οι οποίες στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους (U-5100 Hitachi) και μέσω του ειδικού λογισμικού, UV Solutions, λαμβάνονταν το φάσμα απορρόφησης σαρώνοντας από 800-400nm. Έπειτα από κάθε μέτρηση το περιεχόμενο της κυβέτας επανατοποθετούνταν εντός του φωτοκαταλυτικού δοχείου για την συνέχιση του πειράματος.

Η παρακολούθηση της πτώσης της μέγιστης κορυφής απορρόφησης, συναρτήσει του χρόνου ακτινοβόλησης, δίνει το βαθμό αποχρωματισμού – αποδόμησης του ρύπου. Από την επεξεργασία των δεδομένων προκύπτουν τα φάσματα απορρόφησης κάθε παραμετρικής μελέτης, ενώ σύμφωνα με την σχέση (7.1) και (7.2) που δόθηκαν παραπάνω, προκύπτουν τα γραφήματα με τα ποσοστά αποδόμησης του MB σε σχέση με τον χρόνο ακτινοβόλησης .

8.4.2 Αντιδραστήρια

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια (Πίνακας 4).

Διοξείδιο του Τιτανίου – TiO₂

Η τιτανία που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης είναι τύπος ανάταση (Degussa P25, Sigma-Aldrich). Ο συγκεκριμένος καταλυτής δεν απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία για την

ενεργοποίηση του. Η αναλογία του αντιδραστηρίου ως προς το υγρό απόβλητο είναι 2 mg TiO₂ ανά 50 mL διαλύματος. Μετά από κάθε διαλυτοποίηση ακολουθεί ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 10 min.

Οξείδιο του Ψευδαργύρου - ZnO

Το οξείδιο του Ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης, είναι της εταιρίας Merck 99%.

Οξείδιο του Νικελίου - NiO

Το οξείδιο του Νικελίου που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης, είναι της εταιρίας Alfa Aesar 99%.

Οξείδιο του Χαλκού - CuO

Το οξείδιο του Χαλκού που χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης, είναι της εταιρίας Ferak Berlin 99%.

Σουλφίδιο του καδμίου CdS

Έχει παρασκευαστεί στο εργαστήριο σε προγενέστερη μεταπτυχιακή διατριβή.

Σύνθετο CdS- TiO₂

Έχει παρασκευαστεί στο εργαστήριο σε προγενέστερη μεταπτυχιακή διατριβή.

Σύνθετο CdS- ZnO

Έχει παρασκευαστεί στο εργαστήριο σε προγενέστερη μεταπτυχιακή διατριβή.

Πίνακας 4: Πειράματα Φωτοκαταλυτικής διάσπασης χρωστικών

Διάλυμα χρωστικής	Δοχείο	Καταλύτης
MB	Γυαλί	ZnO commercial, TiO₂ Degussa, TiO₂ Kronos, NiO commercial, CuO commercial, CdS/TiO₂, CdS/ZnO
MB	Χαλαζίας	ZnO Commercial, TiO₂ Degussa, TiO₂ Kronos, NiO commercial, CuO commercial, CdS/TiO₂, CdS/ZnO
CR	Γυαλί	TiO₂ Degussa, CdS/TiO₂, CdS/ZnO
CR	Χαλαζίας	TiO₂ Degussa, CdS/TiO₂, CdS/ZnO

8.4.3 Ρύθμιση pH

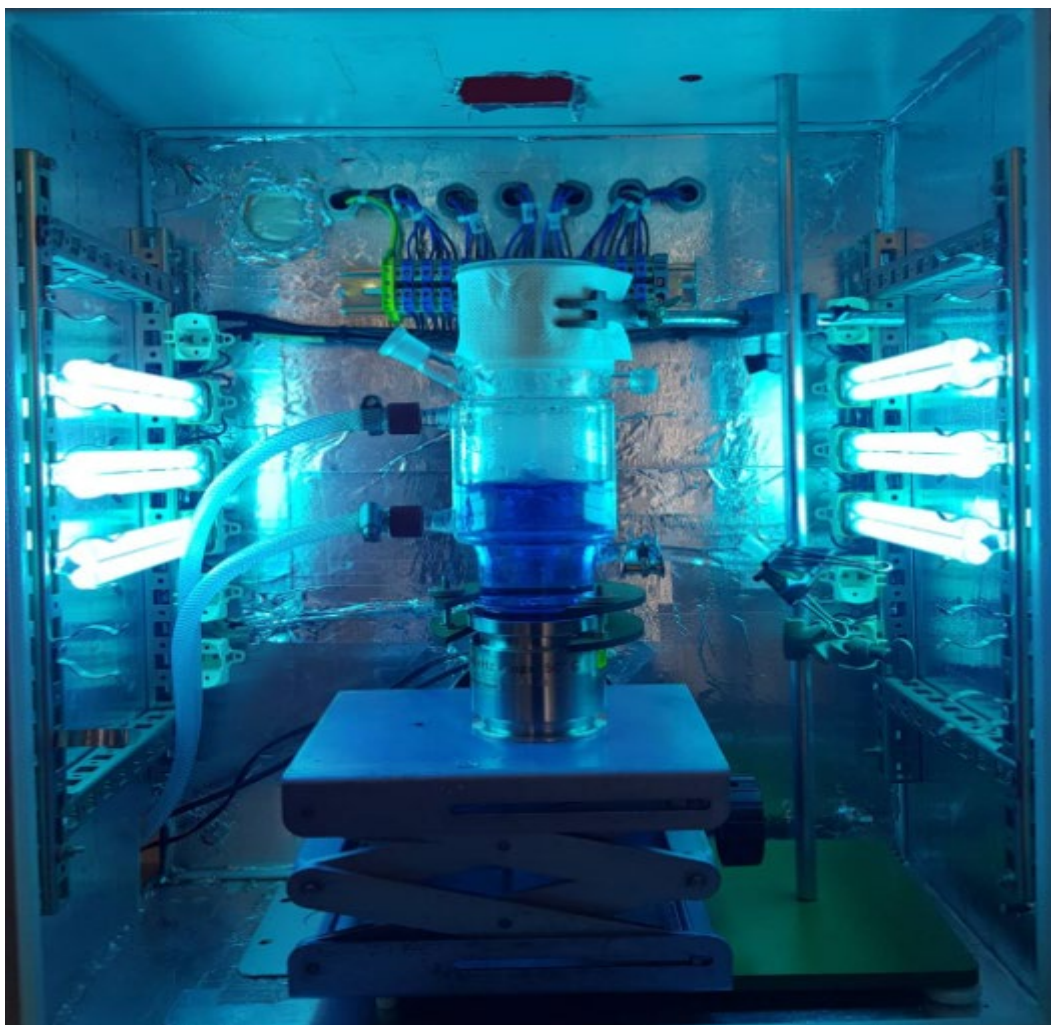
Προκειμένου να διατηρηθεί σταθερό το pH καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, παρασκευάστηκε ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος – οξικού νατρίου. Ακολουθώντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα επιλέχθηκε ως βέλτιστη τιμή pH ίση με 3 για κάθε σειρά πειραμάτων. Σε κωνική φιάλη 500mL διαλυτοποιήθηκαν 73mg CH_3COONa συγκέντρωσης 8×10^{-5} M σε 100mL απιονισμένου νερού και προστέθηκαν 2.86 mL CH_3COOH συγκέντρωσης 0.05 M. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη ενός λίτρου, αραιώθηκε ως τη χαραγή και πραγματοποιήθηκε μέτρηση του pH του. Το διάλυμα φυλάχθηκε σε σκιερό μέρος και τοποθετήθηκε κατάλληλο εσφυρισμένο πώμα, ώστε να μην αλλοιωθεί η σύστασή του.

8.4.4 Αντιδραστήριο Fenton – $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$

Το αντιδραστήριο Fenton παρασκευάζεται πριν από την έναρξη κάθε πειράματος ξεχωριστά, καθώς η αντίδραση διάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου με τον ένυδρο θειικό σίδηρο είναι αυθόρμητη και ταχύτατη. Σε κατάλληλο ποτήρι ζέσεως, διαλυτοποιήθηκαν 10 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ υψηλής καθαρότητας (alfa Aesar 98%), σε 50 mL ρυθμιστικού διαλύματος και ακολούθησε ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε 1 mL H_2O_2 και το τελικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για την αποδόμηση 250 mL αποβλήτου. Η παραπάνω αναλογία μεταβάλλεται κατά την επεξεργασία με υπερήχους υψηλής συχνότητας, καθώς αλλάζει ο όγκος του γυάλινου αντιδραστήρα. Σε 75 mL ρυθμιστικού διαλύματος διαλύονται 15 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και ακολουθεί ανάδευση. Κατόπιν, προστίθεται 1.5 mL H_2O_2 και το τελικό διάλυμα χρησιμοποιείται για την αποδόμηση 450 mL αποβλήτου.

8.4.5 Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας

Το σύνολο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό ειδικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Η απαιτούμενη ακτινοβολία για τις σειρές πειραμάτων με φωτοκατάλυση παράγεται από 6 παράλληλες λάμπες Philips Master PL-S 840/2P με ονομαστική ισχύ 11 W έκαστη. Οι ειδικοί γυάλινοι αντιδραστήρες που περιέχουν τα προς αποδόμηση διαλύματα τοποθετούνται στο κέντρο του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Στα πειράματα που δεν γίνεται ηχοβόλιση με υπερήχους τοποθετείται επιπλέον μαγνητική πλάκα ανάδευσης εντός της διάταξης. Στις παρακάτω φωτογραφίες απεικονίζεται η διάταξη με επεξεργασία υπερήχων υψηλών συχνοτήτων (Εικόνα 7).



Εικόνα 7: Φωτοχημοκαταλυτικός αντιδραστήρας

8.4.6 Σύστημα Ψύξης

Οι αντιδράσεις διάσπασης που λαμβάνουν χώρα είναι κατά βάση ισχυρά εξώθερμες και οδηγούν σε αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος και κατά συνέπεια αύξηση της ταχύτητας της αποδόμησης του οργανικού ρύπου. Για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται ειδικό σύστημα ψύξης προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοκρασία σταθερή σε όλη την διάρκεια του κάθε πειράματος. Με αυτόν τον τρόπο εξισορροπείται η επίδραση της θερμοκρασίας. Το λουτρό ψύξης είναι της εταιρείας JULABO μοντέλο CORIO CD-200 F (Εικόνα 8). Η θερμοκρασία που επιλέγεται είναι 25° C.



Εικόνα 8: Σύστημα ψύξης

8.4.7 Συσκευή Υπερήχων Υψηλών Συχνοτήτων 860 kHz

Οι υπέρηχοι υψηλών συχνοτήτων παράγονται από το όργανο με ονομασία E805/T/M 250W της εταιρείας Meinhardt Ultrasonics (Εικόνα 9). Αντίστοιχα, ρυθμίζεται η δυναμική ισχύς του οργάνου στο 85% και 50 %. Πριν από κάθε πείραμα είναι απαραίτητα η γείωση των καλωδίων, ώστε να αποφευχθεί κάποια απότομη πτώση τάσης ρεύματος και προκληθεί βλάβη στη συσκευή.



Εικόνα 9: Συσκευή Υπερήχων Υψηλών Συχνοτήτων 860 kHz

8.5 Διεξαγωγή πειραμάτων

Αρχικά χρειάστηκε να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Η συγκέντρωση που επιλέχθηκε είναι 2 mol/L και είναι κοινή για όλα

τα σερτ πειραμάτων. Ακόμα, σημειώνεται, ότι στη σειρά πειραμάτων με το αντιδραστήριο Fenton ως καταλύτη, ο διαλύτης ήταν ρυθμιστικό διάλυμα pH ίσο με 3, ενώ στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα Methylene Blue 2mol/L και οι καταλύτες ZnO Commercial, TiO₂ Degussa (P25), TiO₂ Kronos (1077), CdS/ TiO₂, CdS/ ZnO.

1) Αντιδραστήριο Fenton

Σε κατάλληλο ποτήρι ζέσεως διαλυτοποιήθηκαν 10 mg θεικού σιδήρου σε 50 mL ρυθμιστικού διαλύματος CH₃COOH-CH₃COONa pH=3. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε συσκευή μαγνητικής ανάδευσης για χρόνο 5 λεπτών, προκειμένου να διασπαστούν τυχόν συσσωματώσεις του σιδήρου. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, ποσότητας 1 mL, προστέθηκε ακριβώς πριν την έναρξη του πειράματος, καθώς η αντίδραση διάσπασης του είναι αυθόρμητη και ταχύτατη. Το παρασκευασθέν αντιδραστήριο Fenton επαρκεί για την αποδόμηση 250 mL χρωματισμένου αποβλήτου. Σημειώνεται ότι η διάταξη περιλάμβανε πλάκα ανάδευσης με μαγνήτη στο εσωτερικό του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα, ώστε οι ιδιότητες και η αποδόμηση του διαλύματος να είναι ίδια σε όλη του την έκταση. Επίσης, η θερμοκρασία του διαλύματος διατηρήθηκε σταθερή μέσω συστήματος ψύξης στους 25°C και η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 2 ώρες. Εναρκτήριο σημείο αποτέλεσε η εισαγωγή του αντιδραστηρίου στο γυάλινο δοχείο που περιείχε το απόβλητο.

2) Αντιδραστήριο Fenton υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας

Η φωτοκατάλυση με αντιδραστήριο Fenton πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες χρόνου – θερμοκρασίας με την ίδια αναλογία αντιδραστηρίων. Επιλέχθηκε εκ νέου η χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για την βέλτιστη ανάμειξη του διαλύματος. Παράλληλα ενεργοποιήθηκαν οι 6 λάμπες του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα για την παραγωγή UV ακτινοβολίας.

3) Αντιδραστήριο Fenton υπό UV ακτινοβολία με υπερήχους 860 kHz

Η συσκευή υπερήχων υψηλής συχνότητας 860 kHz περιλαμβάνει γυάλινο δοχείο διαφορετικού όγκου, συνεπώς μεταβάλλονται οι αναλογίες των αντιδραστηρίων. Σε κατάλληλο ποτήρι ζέσεως διαλυτοποιήθηκαν 15 mg θεικού σιδήρου σε 75 mL ρυθμιστικού διαλύματος CH₃COOH-CH₃COONa pH=3 και το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητική πλάκα με αναδευτήρα για 5 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκε 1.5 mL H₂O₂ και το αντιδραστήριο μεταφέρθηκε στο γυάλινο δοχείο που περιέχει το απόβλητο. Οι συγκεκριμένες αναλογίες επαρκούν για την αποδόμηση 250 mL διαλύματος χρωστικής. Η συνεχής ανάδευση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε από την συσκευή υπερήχων, η οποία βρισκόταν στη βάση του δοχείου. Τέλος, επιλέχθηκε ισχύς εξόδου στο 85% και 50% και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε υπό υπεριώδη ακτινοβολία.

8.6 Πραγματοποίηση μετρήσεων με τη χρήση Υπεριώδους και Ορατής Φασματομετρίας (UV-Vis)

Για τη μέτρηση του φάσματος απορρόφησης συλλέχθηκε δείγμα 2.5 mL από τους γυάλινους αντιδραστήρες και μεταφέρθηκε σε ειδική κυψελίδα. Τα δείγματα λαμβάνονταν ανά 10 min και η συνολική διάρκεια κάθε πειράματος ήταν 2 ώρες. Η κυψελίδα μεταφερόταν στο φασματοφωτόμετρο και πραγματοποιούνταν η μέτρηση. Η περιοχή μέτρησης του φάσματος ορίστηκε στα 400-800 nm. Με την ολοκλήρωση κάθε πειράματος όλες οι κυψελίδες ξεπλένονταν επιμελώς με απιονισμένο νερό και αιθανόλη.

Η απορρόφηση των υπό μελέτη δειγμάτων μετρήθηκε σε φασματοφωτόμετρο της εταιρείας Hitachi, μοντέλο U-5100 (Εικόνα 10). Το εύρος του φάσματος απορρόφησης είναι στην περιοχή του ορατού φωτός, δηλαδή από 400 έως 800 nm με βήμα σάρωσης 1 nm και ταχύτητα σάρωσης 200 nm/min. Τα δείγματα εισάγονταν στο όργανο σε ειδικές πλαστικές κυψελίδες. Με χρήση του φασματοφωτόμετρου UV - Vis πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των χρωμοφόρων ομάδων του δείγματος, καθώς η μετρούμενη απορρόφηση είναι άμεση συνάρτηση της συγκέντρωσης βάσει του νόμου Lambert - Beer.



Εικόνα 10: Φασματοφωτόμετρο – UV – Vis

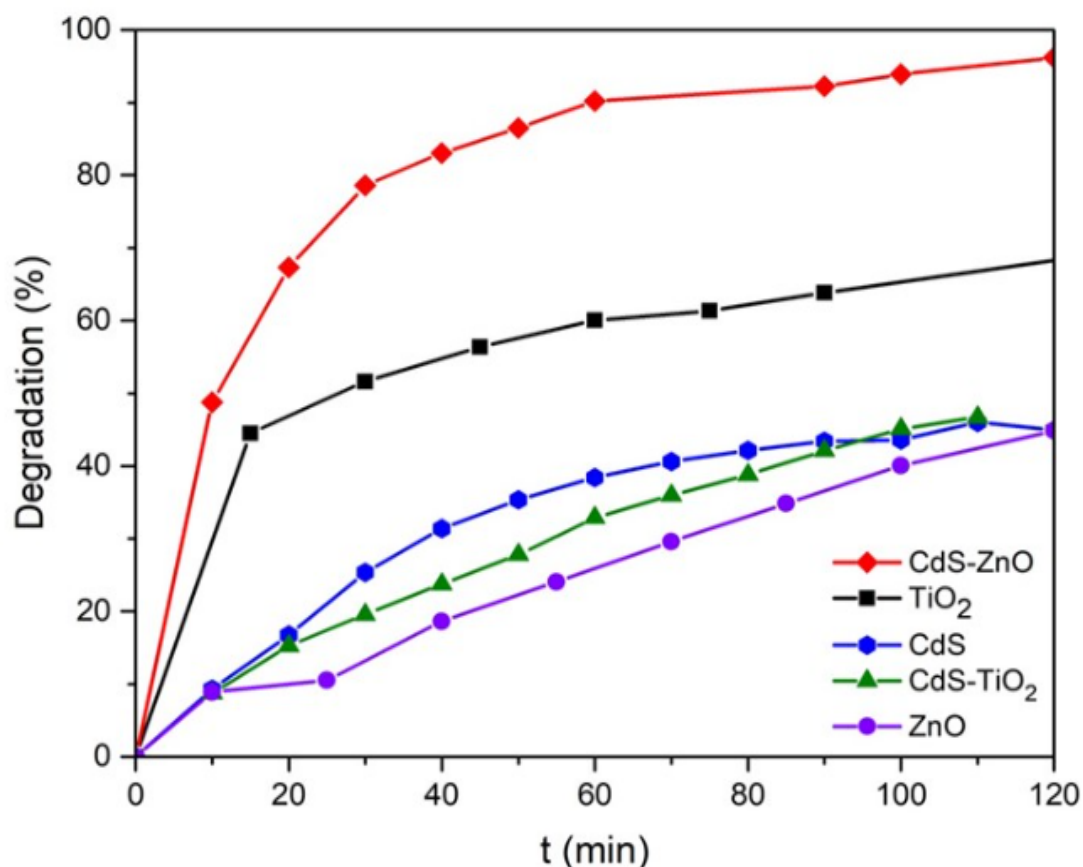
Κεφάλαιο 9

Μελέτη φωτοκαταλυτικής δράσης των καταλυτών

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται τα γραφήματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία, με σκοπό την αποδόμηση του διαλύματος του Methylene Blue (MB). Όσο μεγαλύτερη είναι η αποδόμηση, τόσο καλύτερο και το αποτέλεσμα της διάσπασης του ρύπου.

Πραγματοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά σε γυάλινο δοχείο, σε 50 ML διαλύματος MB 2 mol/L, με τη χρήση των καταλυτών CdS, TiO₂, ZnO, CdS/ TiO₂ και CdS/ ZnO (Γράφημα 2), και αντίστοιχα σε δοχείο από χαλαζία, ίδιας ποσότητας διαλύματος και ίδιας συγκέντρωσης, με τη χρήση καταλυτών TiO₂, ZnO, CdS/ TiO₂ και CdS/ ZnO (Γράφημα 3).

9.1 Μελέτη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης του διαλύματος του Μπλε του Μεθυλενίου (MB) με UV - Α ακτινοβολία και Photo - Fenton

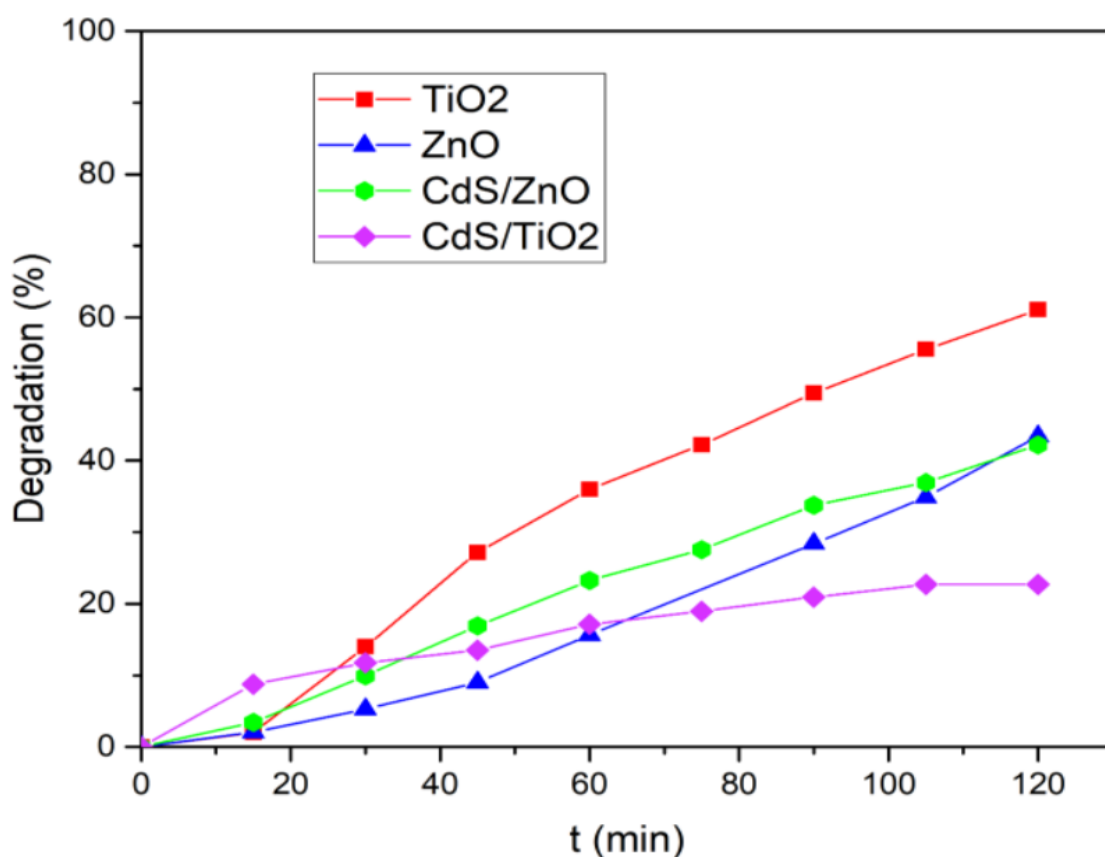


Γράφημα 2: Αποδόμηση διαλύματος Methylene blue σε γυάλινο δοχείο

Πίνακας 5: Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης MB σε γυάλινο δοχείο σε χρόνο 120 min

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	% ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ
CdS	42
TiO ₂	65
ZnO	40
CdS/ TiO ₂	40
CdS/ ZnO	98

Σύμφωνα με το Γράφημα 2 η χρωστική MB η οποία είναι κατιονικό χρώμα αποδομήθηκε σε χρόνο 120 min. Το Methylene Blue ακτινοβολήθηκε μέσα σε γυάλινο δοχείο, από τον σύνθετο καταλύτη CdS/ZnO, και είχε το βέλτιστο αποτέλεσμα αποδόμησης της τάξης του 98%. Ο καταλύτης TiO₂ είχε ικανοποιητικό αποτέλεσμα αποδόμησης της τάξης του 65%, ενώ ο καταλύτης ZnO έχει 40%. Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι ο διακοσμημένος (σύνθετος) καταλύτης CdS/ ZnO είναι ιδανικός για την αποδόμηση του συγκεκριμένου ρύπου (Πίνακας 5).

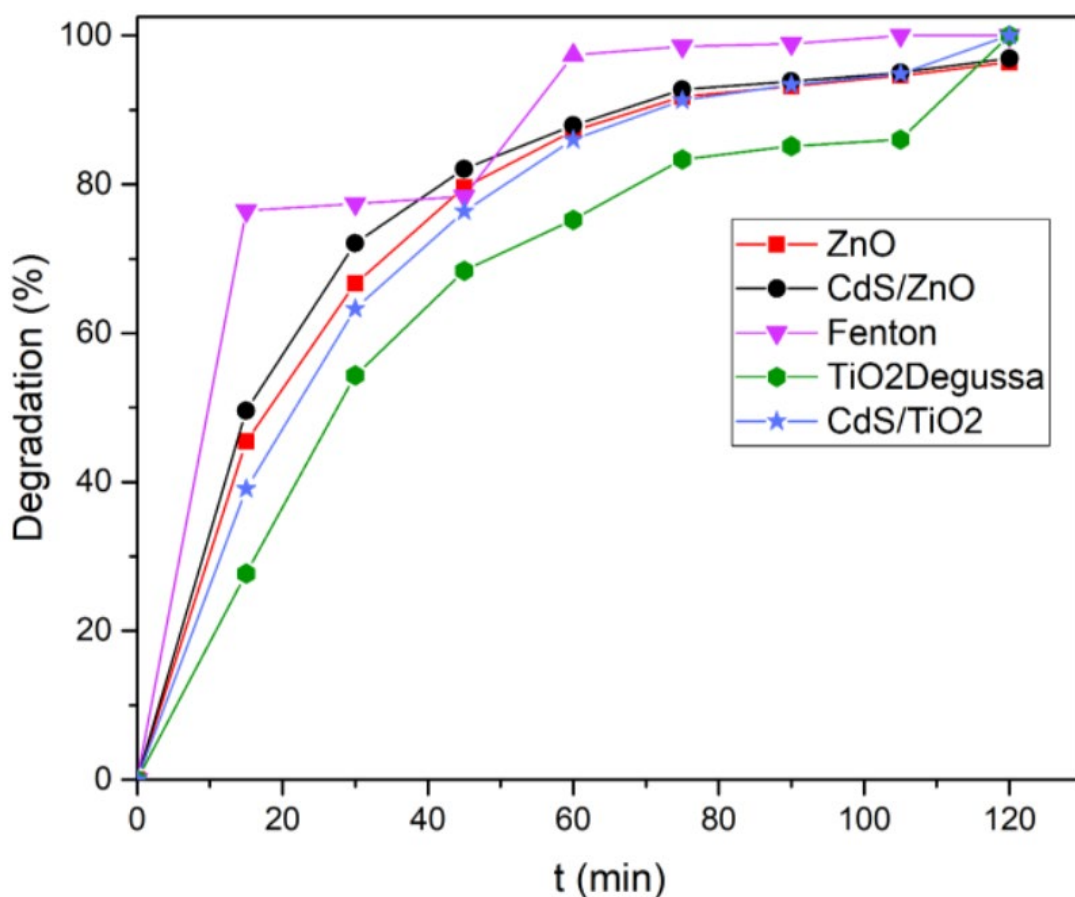


Γράφημα 3: Φωτοκαταλυτική φωτοκαταλυτικής αποδόμηση διαλύματος Methylene blue σε δοχείο χαλαζία σε χρόνο 120 min

Πίνακας 6: Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής αποδόμησης MB σε δοχείο από χαλαζία σε χρόνο 120 min

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	% ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ
TiO ₂	60
ZnO	45
CdS/ TiO ₂	20
CdS/ ZnO	40

Σύμφωνα με το Γράφημα 3 η χρωστική MB αποδομήθηκε σε χρόνο 120 min. Το Methylene Blue ακτινοβολήθηκε μέσα σε δοχείο από χαλαζία, από τον καταλύτη TiO_2 και είχε το βέλτιστο αποτέλεσμα αποδόμησης με ποσοστό 60%, ενώ ο καταλύτης ZnO είχε ποσοστό αποδόμησης της τάξης του 45%. Οι διακοσμημένοι(σύνθετοι) καταλύτες του ZnO με CdS και TiO_2 με CdS είχαν ποσοστά αποδόμησης 40% και 20% αντίστοιχα, δηλαδή χαμηλότερη αποδόμηση από αυτήν των καθαρών ημιαγωγών. Βάσει των αποτελεσμάτων αυτών καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το δοχείο από χαλαζία δε ευνοεί την αποδόμηση του ρύπου (κατιονικού χρώματος), αντίθετα επιβραδύνει το αποτέλεσμα το οποίο οφείλεται στην διαφορετική διαπερατότητα των δύο δοχείων (Πίνακας 6).



Γράφημα 4: Φωτοχημική αποδόμηση διαλύματος Methylene blue

Πίνακας 7: Αποτελέσματα φωτοχημικής αποδόμησης MB σε γυάλινο αντιδραστήριο σε χρόνο 120 min

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	% ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ
TiO ₂	28
ZnO	48
CdS/ TiO ₂	40
CdS/ ZnO	50
Fenton	78

Σύμφωνα με το Γράφημα 4 οι ουσίες Fenton, TiO₂ και CdS/TiO₂ είχαν σαν αποτέλεσμα την πλήρη αποδόμηση του Mb σε χρόνο 120 min, ενώ στον ίδιο χρόνο είχαν αποδόμηση σε ποσοστό 98% οι ουσίες ZnO και CdS/ZnO. Στα 20 min το καλύτερο αποτέλεσμα αποδόμησης είχε το αντιδραστήριο Fenton με ποσοστό 78%. Το ZnO και το νανοσύνθετό του με το CdS είχαν παρόμοια ποσοστά 48 και 50% αντίστοιχα. Η TiO₂ είχε το χειρότερο ποσοστό αποδόμησης με ποσοστό 28% (Πίνακας 7).

9.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Συνοψίζοντας τα παραπάνω διαγράμματα καταλήγουμε με ασφάλεια στο συμπέρασμα, ότι τα σωματίδια έχουν φωτοκαταλυτικές ιδιότητες, που ικανοποιούν τις ερευνητικές μας προσδοκίες. Τα σωματίδια αυτά είναι η TiO₂ Degussa, το CdS/TiO₂ και το CdS/ZnO .

Τα μέγιστα ποσοστά αποδόμησης επιτεύχθηκαν σε 2 ώρες ακτινοβολήσης για κάθε περίπτωση φωτοκαταλύτη. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, αλλά και από την παρατήρηση των γραφημάτων διαπιστώνεται πρώτον, ότι τα TiO₂, ZnO όταν συσσωματώνονται στο CdS το ενισχύουν, και δεύτερον η ανωτερότητα από φωτοκαταλυτικής άποψης, που παρουσίασε ο φωτοκαταλύτης ZnO σε σχέση με το TiO₂. Παρά το γεγονός, ότι οι διαφορές των δύο υλικών είναι σχετικά μικρές (κατά περιπτώσεις) υπό την ακτινοβολήση με UV-A της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, υπό

συγκεκριμένες παραμετρικές συνθήκες, ο καταλύτης παρουσιάζει εντονότερη φωτοκαταλυτική δράση. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2mg.

Το διάλυμα της χρωστικής Congo red, το οποίο είναι αζώχρωμα, με τη χρήση των καταλυτών TiO_2 Degussa, CdS/TiO_2 και CdS/ZnO , σε δοχείο από γυαλί αλλά και σε δοχείο από χαλαζία, δεν απέδωσε φωτοκαταλυτικά, σε αντίθεση με το διάλυμα του Methylene Blue το οποίο είναι κατιονικό χρώμα, και κάτω από τις ίδιες συνθήκες αποδομήθηκε φωτοκαταλυτικά με τη χρήση των ίδιων φωτοκαταλυτών.

Οι καταλύτες CuO , NiO , δεν απέδωσαν στην προσπάθεια φωτοκαταλυτικής διάσπασης του Methylene Blue, σε αντίθεση με τους καταλύτες ZnO και TiO_2 Kronos οι οποίοι το αποδόμησαν φωτοκαταλυτικά. Επιπροσθέτως η Τιτανία Degussa, η οποία διαθέτει μικρότερη διάμετρο κόκκων (νανομετρική), έχει καλύτερο ποσοστό αποδόμησης από την Τιτανία Kronos, η οποία έχει μεγαλύτερη διάμετρο κόκκων (μικρομετρική). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της μικρότερης διαμέτρου της Τιτανίας Degussa, μεγαλώνει η επιφάνεια επαφής με την χρωστική, με αποτέλεσμα να γίνεται και μεγαλύτερη διασπορά στο διάλυμα της χρωστικής.

Με βάση την απεικόνιση των αποτελεσμάτων στο Γράφημα 2, παρατηρείται ότι το $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ σε χρόνο 20 min έχει επιτύχει αποδόμηση 15%, ενώ το CdS/ZnO στον ίδιο χρόνο έχει αποδόμηση 68%.

Στον Πίνακα 8 που ακολουθεί απεικονίζεται ο χρόνος φωτοηχοχημικής αποδόμησης του διαλύματος Methylene Blue, συγκέντρωσης 2×10^{-5} M, με τη χρήση υπερήχων υψηλών συχνοτήτων 860 kHz 85%. Το καλύτερο ποσοστό αποδόμησης έχει δώσει το αντιδραστήριο Fenton σε χρόνο 20 min. Το CdS πρακτικά δεν ευνοεί την φωτοηχοχημική αποδόμηση του Methylene Blue με την TiO_2 Degussa και το ZnO δίνοντας παρόμοια χαμηλά ποσοστά αποδόμησης.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 8 στα 20 λεπτά την μεγαλύτερη αποδόμηση είχε το αντιδραστήριο Fenton με ποσοστό 78%, ενώ το διοξείδιο του τιτανίου είχε την μικρότερη με ποσοστό 28%. Η αποδόμηση του νανοσύνθετου της Τιτανίας με το σουλφίδιο του καδμίου CdS/TiO_2 βελτιώνεται και φτάνει το 40%. Το ZnO μόνο του είχε αποδόμηση 48% και μαζί με το σουλφίδιο του

καδμίου (CdS/ZnO) 50%. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι το ZnO δεν βελτιώθηκε όταν διακοσμήθηκε με το σουλφίδιο του καδμίου.

Πίνακας 8: Φωτοηχοχημική αποδόμηση διαλύματος Methylene blue σε χρόνο 20 min

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	% ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ
TiO ₂	28
ZnO	48
CdS/ TiO ₂	40
CdS/ ZnO	50
Fenton	78

9.3 Συμπεράσματα

Τα σωματίδια CdS που έχουν διακοσμηθεί με τα οξειδία των μετάλλων, όπως ZnO και TiO₂ έχουν καλύτερα αποτελέσματα κατά τη φωτοηχοχημική επεξεργασία. Το ποσοστό αποδόμησης στο οποίο καταλήγουν είναι μεγαλύτερο. Ουσιαστικά επιδρούν θετικά όταν υπάρχουν στο σωματίδιο και ενισχύουν τις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες. Στην περίπτωση του συνδυασμού των μεθόδων, δηλαδή της φωτοηχοχημικής κατεργασίας των διαλυμάτων του ρύπου, τα διακοσμημένα υλικά δεν έχουν ευεργετική επίδραση, ενώ αντίθετα το αντιδραστήριο Fenton έχει τη βέλτιστη αποδόμηση.

Ανακεφαλαιώνοντας, ο αποτελεσματικός αποχρωματισμός και η αποδόμηση των κατιονικών χρωμάτων είναι εφικτός με τη χρήση συνδυασμένων Προχωρημένων Μεθόδων Οξείδωσης. Επιτυγχάνεται η διάσπαση των μορίων σε μικρότερα θραύσματα, τα οποία αν και χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία, είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμα. Οι πειραματικές διαδικασίες αποδεικνύουν ότι ο απαιτούμενος χρόνος για την αποδόμηση είναι μία ώρα για το αντιδραστήριο Fenton. Με το πέρας του χρονικού διαστήματος έχει αποδομηθεί το διάλυμα του Methylene Blue. Ο συνδυασμός της χρήσης UV ακτινοβολίας και της ηχοβόλησης με υπερήχους, έχει ως αποτέλεσμα αυτό το υψηλό ποσοστό αποδόμησης.

Αντίθετα, η οξείδωση με διοξείδιο του τιτανίου απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο κατεργασίας, 50 min, προκειμένου να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης και να παράγει μεγάλη ποσότητα ελεύθερων δραστικών ριζών $\text{OH}\cdot$, που αποτελούν βασικό παράγοντα στην αποδόμηση του οργανικού ρύπου. Η ίδια ποσότητα ZnO για τις ίδιες συνθήκες κατεργασίας απαιτεί τον ίδιο χρόνο. Τα σύνθετα της Τιτανίας και του ZnO δεν επιτρέπουν την δημιουργία των ελεύθερων δραστικών ριζών $\text{OH}\cdot$ και επιβραδύνουν την διαδικασία.

9.4 Προοπτικές – Προτάσεις

Η περαιτέρω μελέτη της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης υδάτινων οργανικών ρύπων κρίνεται αναγκαία. Η χρήση διαφορετικών υδάτινων ρύπων προς αποδόμηση, με διαφορετική μοριακή δομή και δεσμούς (π.χ. Methylene Orange, Acridine O, Malachite green κ.α.) και διαφορετικές συγκεντρώσεις, είναι σημαντική για την αξιολόγηση των διαφόρων φωτοκαταλυτικών υλικών. Επίσης είναι σημαντικό να γίνει μια πιο λεπτομερής μελέτη των κρίσιμων παραγόντων που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση. Η χρήση UV ακτινοβολίας σε όλο το φάσμα (UV-A/B/C) καθώς και η χρήση φυσικού φωτός, θα έριχνε περισσότερο φως στην κατανόηση του φωτοκαταλυτικού μηχανισμού. Η επίδραση του pH σε όλο το εύρος σε συνδυασμό με τη φύση του ρύπου, καθώς και οι διαφορετικές ποσότητες καταλύτη, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκαταλυτική διαδικασία και ακόμα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως. Παράλληλα πολύ σημαντικό ρόλο έχει και η φωτοκαταλυτική διάταξη, γι' αυτό θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον σχεδιασμό και την κατασκευή της, έτσι ώστε να πληροί τις προϋποθέσεις και να καλύπτει τις ανάγκες της εκάστοτε φωτοκαταλυτικής μελέτης.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί, ότι δεν μπορεί να επιλεγθεί καθολικά μια συνδυαστική τεχνική για την αποδόμηση του συνόλου των αζωχρωμάτων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα βιομηχανικά χρώματα αποτελούνται από μίγματα αζωχρωμάτων με διαφορές στη στερεοχημική τους δομή και κατ' επέκταση στις ιδιότητές τους. Η επεξεργασία των δειγμάτων κάτω από πανομοιότυπες συνθήκες, επέφερε διαφορετικά αποτελέσματα αποχρωματισμού. Είναι αναγκαίο λοιπόν να μελετηθεί διεξοδικά ο μηχανισμός οξείδωσης σε μίγματα αζωχρωμάτων, για τη βελτιστοποίηση των συνδυασμένων τεχνικών αποδόμησης. Επιπλέον, η έρευνα χρειάζεται να επεκταθεί και στα παραπροϊόντα της διεργασίας, καθώς φέρουν υψηλό οργανικό φορτίο και μπορεί να επιφέρουν επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον με την απόρριψή τους στα υδάτινα οικοσυστήματα. Τέλος, θεωρείται απαραίτητη η ανάπτυξη νέων καταλυτικών

μέσων, φιλικών προς το περιβάλλον και οικονομικά προσιτών για ευρείας κλίμακα χρήση στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 781–791.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, *Catalysis Today* 53(1999) 51-59.

A.P. Jones, *Indoor air quality and health*, *Atmospheric Environment* 33(28) (1999) 4535-456.

Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment (Review). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.

Behnajady, M.A., Modirhahla, N., Hamzavi, R., 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* 133 (1-3), 226-232.

Beija M, Marty JD, Destarac M. (2011): RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids. *Prog Polym Sci.*36, 845–846.

Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A., *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 6570–6631

B.S. Souza, R.F. Dantas, A. Cruz, C. Sans, S. Esplugas, M. Dezotti, *Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: Study of hydroxyl radical scavenging and process performance*, *Biochem. Eng. J.* 237 (2014) 268–276.

C. A. Bignozzi, *Topics in Current Chemistry. Photocatalysis*, Ferrara: SpringerVerlag Berlin Heidelberg, 2011.

Cao L., Gao Z., Suib S.L., Obee T.N., Hay S.O., Freighaut J.D. 2000, "Photocatalytic

Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration" J. Catal., 196, 253-261.

Cao L., Huang A., Spiess F.-J., Suib S.L. 1999, "Gas- phase Oxidation of 1- Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts" J. Catal., 188, 48-57.

Carp O, Huisman C L, Reller A, (2004): Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog in Solid State Chem, 32, 33–117.

C.F. Doodeve, The mechanism of photosensitization by solids trans. Faraday Soc, 1938, 34, 902.

C.G. da Silva, J.L. Faria, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 155 (2003) 133–143.

C.G. Daughton, T.A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change*, Environ Health Perspect. 1999 Dec; 107(Suppl 6): 907–938.

C.H. Ao, S.C.Lee, C.L.Mak, L.Y.Chan, Applied Catalysis B: Environmental, 42 (2003) 119.

Chiu CW, Lin JJ., (2012): Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. Prog Polym Sci. 37,406–444.

Choi Y, Termin A, Hoffmann M R, (1994): The role of metal ion dopants in quantum- sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. J Phys Chem, 98: 13669– 13679.

C.I. Pearce, J.R. Lloyd and J.T. Guthrie, *Dyes and Pigments* 58 (2003) 179.

C. Jung, A. Son, N. Her, K. D. Zoh, J. Cho, and Y. Yoon, "Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 27, pp. 1–11, 2015.

Compton OC, Nguyen ST., (2010): Graphene oxide, highly reduced grapheneoxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6, 711–723

C. O'Neill, A. Lopez, S. Esteves, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, S. Wilcox, *Applied Microbiology and Biotechnology* 53 (1999) 249–254.

Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162 (2-3), 317-322.

D.I. Kondarides, V. Daskalaki, A. Patsoura, X.E. Verykios, “Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions”, *Catal. Lett.*, 2008:26-32.

D.W. Bahnemann, J. Cunningham, *Aquatic Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, p. 261.

D. Biard, P-F, Bouzaza, A., Wolbert, “Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in an annular plug-flow reactor; kinetic modeling and contribution of mass transfer,” *Environ. Sci.*, vol. 41, pp. 2908–2914, 2007.

D. Zhang, F. Zeng, “Characterization, activity and mechanisms of a visible light driven photocatalyst: Manganese and iron co-modified TiO₂ nanoparticles”, *Russ. J. Phys. Chem.* 85, 2011.

D. Mantzavinos, E. Psillakis, *Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment*, *J Chem Technol Biotechnol* 79 (2004) 431–454

El-Bahy Z M, Ismail A A, Mohamed R M., (2009): Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue). *J Hazard Mater*, 166, 138–143.

E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, *Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics*, *Water Res.* 43 (2009) 2419-2430.

Fenton, H. J. H., *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*, J. Chem. Soc. 65 (1894) 899–910.

Fujishima A., Honda K. *Nature* 238, pp. 37-38 (1972)

Gomez- Solis, C., Ballesteros, J.C., Torres- Martinez, L.M., Juarez-Ramirez, I., Torres, L.A.D., Zarazua- Morin, M.E., Lee, S.W., 2015. Rapid synthesis of ZnO nano-corncoobs from Nital solution and its application in the photodegradation of Methyl Orange. *K. Photochem. Photobiol. A Chem.* 298, 49-54

Hadis Morkoc and Ümit Özgür, "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2009).

Hashimoto K., Wasada K., Toukai N., Kominami H., Kera Y. 2000, «Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide over titanium (IV) oxide monocrystals large size areas»

H. Chun and W. Yizhong, *Chemosphere* 39, 1999: 2107-2115

Heinrich Zollinger, *Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd revised edition. WileyVCH, Weinheim 2003:5291-5292

Hermann, J.M., *Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Discipline Involving Multiphase Systems*, *Catalysis Today* (1995) 24:157-164

Hermann, J.M., *Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today* (1999) 53:115-129

H. Lin, H. Zhang, L. hou, *Degradation of C. I. Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process*, *J. Hazard. Mater.* 276 (2014) 182

Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. Herrmann, *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water.*

H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," *Journal of Applied Physics*, no. 75, pp. 2042-2047, 1994.

J. Donlagic and J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3480.

Jian Yu, Xiaowei Wang, Po Lok Yue, (2001), *Optimal Decolorization and Kinetic Modeling of Synthetic Dyes by Pseudomonas Strains*, *Water Research*, Volume 35, Issue 15, Pages 3579-3586

Jin-Seok Bae, Harold S. Freeman and Sung Dong Kim, (2006), *Influences of New Azo Dyes to the Aquatic Ecosystem*, *Fibers and Polymers*, Volume 7, No 1, Pages 30-35

J.Q. Jiang, Z. Zhou, V.K. Sharma, *Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views*, *Microchem. J.* 110 (2013) 292–300.

J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A.J. Sclafani, *Phys. Chem.*, 95 (1991) 274.

J.L. Wang, L.J. Xu, *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (2012) 251–325.

Gaya U.I., Abdullhah A., "Heterogeneous photocatalytic degradation of inorganic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* 9, 2008.

K. Drauz, H. Waldmann, *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*. 2002, σ. 1559.

K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Review and Future Prospects", *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 2005:8269-8285.

K. Hunger (Ed.), *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, WILEY-VCH, 2003, p. 3-5.

K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, "N.Y. Hebalkar, Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures", *J. Phys. Chem. C* 114, 2010.

Klingshirn C., "ZnO: Material, Physics and Applications", ChemPhysChem 8, 782-803 (2007)

Li X Z, Zhao W, Zhao J C., (2002): Visible light-sensitized semiconductor photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol. Sci. China Ser B-Chem, 45,421–425

L. P. Peng, L. Xu, and Z. C. Xia, "Study the high photocatalytic activity of vanadium and phosphorus co-doped TiO₂ from experiment and DFT calculations," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 309–317, Feb. 2014.

Liu, K., Sakurai, M., Aono, M., 2010, ZnO-based ultraviolet photodetectors. *Sensors* 10 (9), 8604-8634.

L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, A. Agüera, G. Li Puma, S. Malato, *Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations*, J. Hazard. Mater. 211– 212 (2012) 131–137.

Malato, S., Fernandez-Ibaez, P., Maldonado, M., Blanco, J. and Gernjak, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147(1), 1-59.

M.A. Brown and S.C. DeVito, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 23 (1993) 249.

M.A. Oturan & J-J. Aaron, *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2014, p. 2577-2641.

M. Ashokkumar, *Int. J. Hydrog. Energy* 23, 1998, 427-438

Maggos Th. (a), Bartzis J.G., Leva P. and Kotzias D. 2007, «Application of photocatalytic technology for NO_x removal» *Applied Physics A*, DOI:10.1007/s00339-007-4033-6

Mahmoodi N M, Arami M., (2009): Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J. Photochem. Photobiol B Biol*, 94: 20–24.

M.K. Nowotny, T. Bak, J.J. Nowotny, Electrical properties and defect chemistry of TiO₂ single crystal. I. Electrical conductivity. *Phys. Chem. B*, 2006, 110, 16270.

M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*, *Environment International* 35 (2009) 402–417.

M. D. Khaki, M. S. Shafeeyan, A. A. Raman and W. A. Wan Daud, "Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation- A review," *Journal of Environmental Management*, no. 198, pp. 78-94, 2017.

Michael I., Hapeshi E., Michael C., Varela A.R., Kyriakou S., Manaia C.M., Fatta-Kassinos D., *Solar Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot plant scale: degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci*, *Water Research* 46 (2012) 5621-5634.

Miller, R. J. D.; McLendon, G. L.; Nozik, A. J.; Schmickler, W.; Willig, F. *Surface electron-transfer processes*; VCH Publishers, Inc.: New York, 1995.

M. J. C. J. W. Bullard, "Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces," *Langmuir*, vol. 24, p. 10264, 2006.

M. Kaneko and I. Okura, "Photocatalysis—Science and Technology," Springer, Heidelberg, 2002.

M.N. Chong, B. Jin, C.W.K Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water research* 44, 2010, p 2997-3027.

M. Pelaez, N. Nolan, S. Pillai, M. Seery, P. Falaras, A. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J Hamilton, J.A Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied catalysis B: Environmental* 125, 2012, p 331-349.

M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995).

M. Zubair Alam, S. Ahmad, A. Malik, M. Ahmad, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (2010) 1620–1628.

Nakaoka Y. and Nosaka Y. 1997, «ESR Investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder» *J. Photochemistry Photobiology A: Chem.*, 110, 299-305.

Nimlos M.R., Wolfrum E.J., Brewer M.L., Fennell J.A., Bintner G. 1996, "Gas- phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modelling" *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3102-3110.

N. Serpone, E. Borgadello, M. Gratzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1984, 342-344

Ohko Y., Hashimoto K., Fujishima A. 1997, "Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low- Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films" *J. Phys.Chem. A.*, 101, 8057-8062.

O. Legrini, E. Oliveros and A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.

Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gassó R., *Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system*, *Catal Today* (2007) 129:69–78.

Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. 2003, " A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/ TiO₂/UV" *J. Photochem. Photobiol.*, 156, 189-194.

Peral J. and Ollis D.F. 1992, " heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Gas-Phase Organics for Air Purification: Acetone, 1-Butanol, Butyraldehyde, Formaldehyde, and m-Xylene Oxidation" *J. Catal.*, 136, 554-565.

Phugare SS et al. (2011) Ecofriendly degradation, decolorization and detoxification of textile effluent by a developed bacterial consortium

P. Robertson, D. Wahnemann, J. Robertson, F. Wood, *Hdb Env. Chem.* 2, (2005), 367-423.

P. V. Kamat, *Chem. Soc., Faraday Trans.* 1, 1985, 81, 509

Reusch, W., 2013. *UV-Visible Spectroscopy*

R. Ganesh, G.D. Boardman and D. Michelsen, *Wat. Res.* 28 (1994) 1367.

R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 138–157

R. Hernandez, J. Colucci, R. Jones, *Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water*, *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33–50.

R. M. Navarro, et al, *Adv. Chem. Eng., Vol. 36, 2009*

Ross, J.R.H. "Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications", Amsterdam: Elsevier, 2012.

Sayama K, Arakawa H., (1992): Significant effect of carbonate addition on stoichiometric photodecomposition of liquid water into hydrogen and oxygen from platinum-titanium (IV) oxide suspension. *J Chem. Soc. Chem. Commun*, 150–152.

S. Gan, E.V. Lau, H.K. Ng, *Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 532–549.

Shen Y.S. and Ku Y. 2002, "Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/ TiO₂ process in the presense of ozone" *Chemosphere*, 46, 101-107.

S. Kodaira, Y. Sakisaka, T. Maruyama, Y. Haruyama, Y. Aiura and H. Kato, *Solid State Commun.*, 89 (1994) 9.

Sonoelectrochemistry. Mason, T. L. J. s.l.: *Ultrasonics*, 1990, σσ. 333-337.

Sonoelectrochemical Processes: A review. R., Compton. s.l.: Electroanalysis, 1997, σσ. 509-522.

Sonochemistry. Suslick, K. S. (. s.l.: Science, 1990, Τόμ. 247, σσ. 1439-45.

Souza B.S., Moreira F.C., Dezotti M. W. C., Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R., (2012), Application of biological oxidation and solar driven advances oxidation processes to remediation of winery wastewater, *Catalysis Today*, 209, 201-208

S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater*, IWA Publishing, London, UK, 2004.

Suib, S.L. (2013). *New and future developments in catalysis, Solar photocatalysis*. Elsevier B.V.

The effect of supersonic waves on chemical phenomena (III). Moriguchi. s.l. : *Journal of the Chemical Society*, 1934, σσ. 749-750.

T.H. Wallace, *“Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds”*, Master Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.

Toma F L, Bertrand G, Klein D, et al., (2008): Development of photocatalytic active TiO₂ surfaces by thermal spraying of nanopowders. *J Nanomater*, 1-8.

Topoglidis E., Cass A. E. G., Gilardi G., Sadeghi S., Beaumont N. and Durrant J. R., “Protein adsorption on nanocrystalline TiO₂ films: an immobilization strategy for Bioanalytical Devices”, *Analytical Chemistry*, 70, 5111-5113 (1998).

T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247.

U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5-8, pp. 53-229, Jan. 2003.

Vincenzo Augugliaro, Giovanni Palmisano, Leonardo Palmisano, Javier Soria, "Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features", Heterogeneous Photocatalysis, Chapter 1, 2019.

V. Homem, L. Santos, *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review*, Journal of Environmental Management 92 (2011) 2304-2347.

Vinodgopal K, Bedja I, Kamat P V., (1996): Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye. Chem Mater, 8, 2180–2187.

V. Maroga Mboula, V. Héqueta, Y. Andrès, Y. Gru, R. Colin, J.M. Dona-Rodríguez, L.M. Pastrana-Martínez, A.M.T. Silva, M. Leleu, A.J. Tindall, S. Mateos, P. Falaras, *Photocatalytic degradation of estradiol under simulated solar light and assessment of estrogenic activity*, Appl. Catal. B - Environ. 162 (2015) 437–444.

Wang J.H. and Ray M.B. 2000, "Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in gas-phase" Separat. Purif. Technol., 19, 11-20.

W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 1994,98,13669-13679

W.G. Levine, *Drug Metab. Rev.* 23 (1991) 253.

Yi Gyn-Chul, Wang C., Park W. II, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications", Semicond. Sci. Technol. 20, S22-S34 (2005)

Y.S. Chaudhary, A. Agrawal, R. Shrivastav, V.R. Satsangi, S. Dass, "A study on the photoelectrochemical properties of copper oxide thin films", Int. J. Hydrogen Energy 29, 2004.

Y. Ohama και D. V. Gemert, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis, Springer, 2011.

Zhao J. and Yang X. 2003, "Photocatalytic oxidation for indoor purification: a literature

review" Building and Environ., 38, 645-654.

Ελληνική βιβλιογραφία

A. Κατσανάκη, "Φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρώτυπους αντιδραστήρες αέριων ρύπων," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2012.

A. I. Κόντος, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών και υπερυδρόφιλων υλικών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.

Γρηγορόπουλος Αντώνιος, "Σύνθεση χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων νανοδομών οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)", Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, pp 8-13,14-15,32-34, (2012).

E. Τσατσαρώνη, I. Ελευθεριάδης, Χημεία και Τεχνολογία του χρώματος. Σύνθεση, ιδιότητες, εφαρμογή, Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 2009

Ευθύμιος Νταρακάς, 2006. Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων, Θεσσαλονίκη 8

Ζουμπούλης, Α.Ε., Ε.Ν. Πελέκα και Κ.Σ. Τριανταφυλλίδης (2015:222). *Πράσινη Χημεία και Τεχνολογία στη Βιώσιμη Ανάπτυξη*, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα.

Θ. Ε. Μάγγος, Φωτοκαταλυτική αποικοδόμιση ατμοσφαιρικών ρύπων με χρήση δομικών υλικών εμπλουτισμένων με διοξείδιο του τιτανίου. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, 2007.

I. Πούλιος, *Τεχν. Χρον.-Γ*, 14 (1994) 73.

Κατσανάκη Α., "Φωτοκαταλυτική Δράση Νανοδομημένων Οξειδίων του Τιτανίου σε Πρότυπους Αντιδραστήρες Αερίων Ρύπων", Αθήνα, 2012.

Κ. Μπουρίκας, Περιβαλλοντική κατάλυση, Τόμος Α, Καταλυτικές Διεργασίες Αντιρύπανσης, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2004.

Λυκουργιώτης, Α.Σ. & Κορδούλης, Χρ. (2003:143). *Κατάλυση*. Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.

Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ. (2016). Διαχείριση υγρών αποβλήτων Αθήνα

Διαδικτυακές πηγές

<https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>

https://el.wikipedia.org/wiki/Οξείδιο_του_ψευδαργύρου

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra05406k>