

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

«ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ»

ΤΣΑΦΟΥ ΦΩΤΕΙΝΗ

Αριθμός Μητρώου: 2000.05.0005

Μαντζαβίνος Δ. (επιβλέπων)

Καλογεράκης Ν.

Διαμαντόπουλος Ε.

Χανιά, Οκτώβριος 2005

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Επίκουρο Καθηγητή, του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Δ. Μαντζαβίνο, για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής, την καθοδήγηση, επίβλεψη και την άψογη συνεργασία κατά την διάρκεια διακπεραίωσης της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ όλο το επιστημονικό προσωπικό του Τομέα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης, του Εργαστηρίου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, του Πολυτεχνείου Κρήτης και συγκεκριμένα τις κ. Α. Παντίδου και κ. Ρ. Σαρίκα.

Επίσης τον Δρ. Χημικό, κ. Ν. Ξεκουκουλωτάκη για τις συμβουλές αλλά και την πρόθυμη, πολύτιμη βοήθειά του για την πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Τις Θ. Βελεγράκη, Θ. Παπαδάμ και Μ. Χαραλαμπάκη για την καθημερινή καθοδήγηση, επίβλεψη και συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και συγγραφής της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους «χορηγούς» και γονείς μου και όλους τους Φίλους μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει στόχο την απομάκρυνση χρώματος οργανικού φορτίου και το διαχωρισμό των αζωχρωμάτων και των προϊόντων διάσπασης, σε διάλυμα αζωχρωμάτων Acid Orange 7, Acid Orange 6 και Acid Orange 5. Η μέθοδος που επιλέχθηκε ήταν η φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UVA και διάφοροι τύποι καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν TiO_2 anatase, rutile και hombikat. Μελετήθηκαν διάφορες παράμετροι όπως η επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη, η επίδραση διαφόρων οξειδωτικών όπως H_2O_2 και $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ καθώς και η επίδραση των καταστολέων 1,4 βενζοκινόνη και αζίδιο του νατρίου (NaN_3). Για το Acid Orange 6 μελετήθηκε η επίδραση της ρύθμισης του pH και η επίδραση της φύσης των καταλυτών στον ρυθμό αποχρωματισμού του διαλύματος. Τέλος, μελετήθηκε η σύγκριση του ρυθμού του αποχρωματισμού των τριών αζωχρωμάτων.

Για τις μετρήσεις όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV, ενώ για τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε το Acid Orange 7 έγινε και διαχωρισμός των αζωχρωμάτων και των προϊόντων διάσπασής τους με τη μέθοδο HPLC. Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η πειραματική διαδικασία είναι αερισμός, σταθερή θερμοκρασία $25\text{ }^\circ\text{C}$ και ανάδευση του διαλύματος.

Με την αύξηση της ποσότητας του καταλύτη ο αποχρωματισμός και η αποδόμηση του διαλύματος βελτιώνεται ενώ κατά την προσθήκη του οξειδωτικού H_2O_2 δεν παρατηρείται αύξηση του ρυθμού αποχρωματισμού όπως θα περιμέναμε. Το Acid Orange 7 έχει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά με την προσθήκη $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ενώ η προσθήκη των καταστολέων επιβραδύνει την φωτοκατάλυση όπως και είναι αναμενόμενο. Η επίδραση της αλλαγής του PH βελτιώνει τον αποχρωματισμό του Acid Orange 6 σε όξινο περιβάλλον, ενώ μειώνεται η απομάκρυνση του χρώματος όταν το pH βρίσκεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Η επίδραση της φύσης του καταλύτη στο διάλυμα του Acid Orange 6 δείχνει ότι το hombikat είναι ο πιο αποδοτικός καταλύτης, λόγω της μεγάλης ειδικής του επιφάνειας. Τέλος, από τα τρία Acid Orange που χρησιμοποιήθηκαν η μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος επετεύχθη με τη χρήση του Acid Orange 6.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά για τα αζωχρώματα.....	1
1.2 Χημική δομή αζωχρωμάτων.....	2
2.ΤΡΟΠΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	5
2.1 Τεχνική ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	7
3. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	11
3.1 Διοξείδιο του τιτανίου TiO_2	11
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
4.1 Αντιδραστήρια.....	13
4.2 Αναλύσεις-όργανα μέτρησης.....	14
4.2.1 Ζύγιση.....	14
4.2.2 Μέτρηση του pH.....	14
4.2.3 Φυγοκέντριση.....	15
4.2.4 Μέτρηση χρώματος με φασματοφωτόμετρο.....	15
4.2.5 Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.....	16
4.3 Φωτοκατάλυση-περιγραφή.....	18
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	21
5.1 Επίδραση ποσότητας καταλύτη στην αποδόμηση του <i>Acid Orange 7</i> και τον αποχρωματισμό του διαλύματος υπό συνεχή αερισμό.....	21
5.2 Επίδραση προσθήκης οξειδωτικού H_2O_2 στην αποδόμηση του <i>Acid Orange 7</i> και στον αποχρωματισμό του διαλύματος.....	24
5.3 Επίδραση προσθήκης $K_2S_2O_8$ στον αποχρωματισμό και στην αποδόμηση του <i>Acid Orange 7</i>	28
5.4 Επίδραση προσθήκης 1,4-Βενζοκινόνης και αζιδίου του νατρίου στον αποχρωματισμό και στην αποδόμηση του <i>Acid Orange 7</i>	31
5.5 Επίδραση προσθήκης 350 ppm TiO_2 στον αποχρωματισμό διαλυμάτων 50 ppm <i>Acid Orange 7</i> , <i>Acid Orange 6</i> και <i>Acid Orange 5</i>	34
5.6 Επίδραση της φύσης των καταλυτών στον αποχρωματισμό του <i>Acid Orange 6</i>	36
5.7 Επίδραση της αλλαγής του pH σε διάλυμα 50 ppm <i>Acid Orange 6</i> παρουσία 350 ppm καταλύτη ανατάσης TiO_2	39
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	41
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	44

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά για τα αζωχρώματα

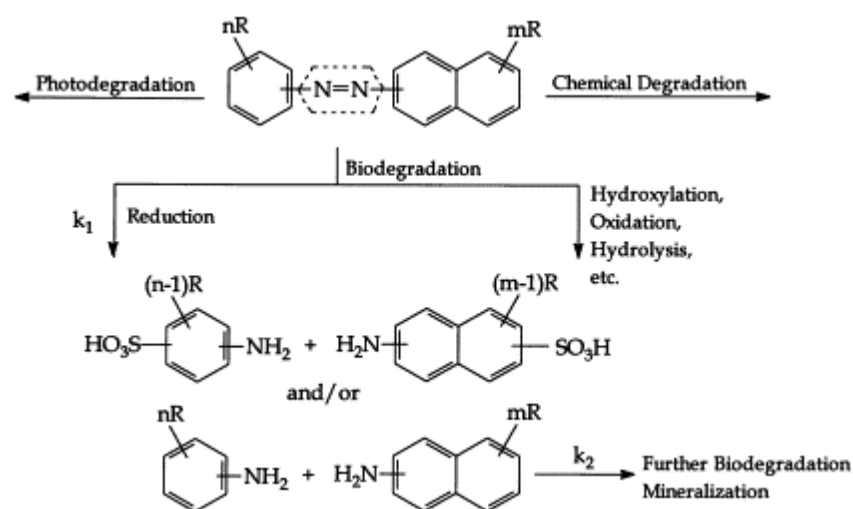
Τα υγρά απόβλητα που εκρέουν από τη βιομηχανία, περιέχουν μεγάλες ποσότητες χρωστικών ουσιών οι οποίες λόγω της μη βιοδιασπαστικής τους ικανότητας, της τοξικότητας και της εν δυνάμει καρκινογενούς τους φύσης ,αποτελούν μια μείζονος απειλή για το περιβάλλον. [1] Τα αζωχρώματα είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες χρωστικές ουσίες στη βιομηχανία επεξεργασίας δέρματος και υφαντουργίας, λόγω της απλότητας τους κατά τη διάρκεια του χρωματισμού αλλά και της σταθερότητας τους κατά τη διάρκεια του πλυσίματος. [12] Εκτιμάται ότι περίπου 1-15% των χρωμάτων χάνεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της βαφής και διοχετεύεται μέσω των αποβλήτων της βιομηχανίας στους υδάτινους αποδέκτες. [2] Επίσης τα αζωχρώματα, αντιπροσωπεύουν το 60-70% όλων των χρωστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία. Οι αζωτούχες χρωστικές ουσίες μπορούν να περάσουν στο περιβάλλον από διάφορες βιομηχανίες όπως την κλωστοϋφαντουργία, τις βιομηχανίες χαρτιού, πλαστικών, χρωματισμού τροφίμων και φαρμάκων ή την παραγωγή των χρωμάτων. [8]

Η τοξικότητα και η καρκινογενής φύση των αζωχρωμάτων και των ουσιών που τα δημιουργούν δεν αποτελούν μόνο κίνδυνο για τους υδάτινους αποδέκτες αλλά και για την ανθρώπινη υγεία [11]

Η απελευθέρωση των αζωχρωμάτων από τη βιομηχανία στο περιβάλλον δημιουργεί αισθητικό πρόβλημα, αφού παρατηρείται ευτροφισμός στις λίμνες και στα ποτάμια, λόγω της μη επεξεργασμένης ρίψης των αποβλήτων στους υδάτινους αποδέκτες. Επίσης δημιουργούνται ενδιάμεσα προϊόντα μέσω της οξείδωσης της υδρόλυσης και άλλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στο απόβλητο τα οποία είναι επίσης βλαβερά για το περιβάλλον. [3]

Αυτές οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα τους έχουν σαν συνέπεια την αύξηση του βιοχημικά και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD ,COD) και των αιωρούμενων διαλυμένων στερεών (TSS). [6]

Στην **εικόνα 1.1.1** παρακάτω παρατηρούμε την αναγωγική διάσπαση του αζωχρώματος και την παραγωγή των αρωματικών αμινών.



Εικόνα 1.1.1. Αναγωγική διάσπαση αζωχρώματος και παραγωγή αρωματικών αμινών
Πηγή : [8]

1.2 Χημική δομή αζωχρωμάτων

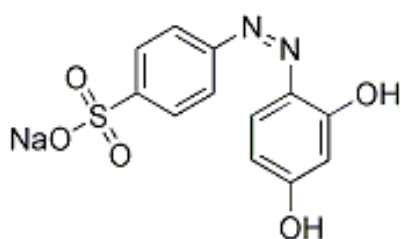
Τα αζωχρώματα μπορούν να διαχωριστούν στα μονοαζω-, διαζω-, τριαζω-, ανάλογα με το πλήθος των αζωδεσμών ($-N=N-$) και συναντώνται σε διάφορες κατηγορίες, όπως όξινα, βασικά, άμεσα, διασποράς και ενεργά [3]

Το Acid Orange 7 είναι το αζώχρωμα για το οποίο έχουν γίνει οι πιο πολλές έρευνες και αφορούν την φωτοκαταλυτική αποδόμησή του κάτω από διάφορες πειραματικές συνθήκες. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται σαν πρότυπο για την περιγραφή της αποδόμησης των αζωχρωμάτων [3]

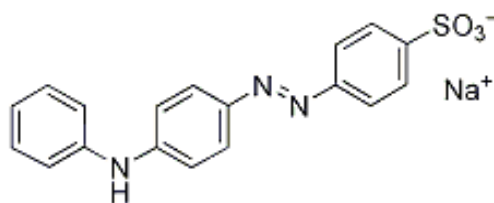
Από έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι υπάρχουν συγκριτικά στοιχεία για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση διαφόρων ομάδων αζωχρωμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα αζωχρώματα με ένα δεσμό οξειδώνονται πιο εύκολα από τα αζωχρώματα με διπλό και τριπλό δεσμό αρκεί οι auxochrome ομάδες να είναι παρόμοιες [3]

Τα χρώματα τύπου β-naphthol αποδομούνται πιο γρήγορα από τα χρώματα που προέρχονται από την N-N-δυμεθυλανιλίνη και την καρβοξυλική ομάδα [3]. Η ευρεία χρήση των αζωχρωμάτων οφείλεται στο εκτυφλωτικό τους χρώμα. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του δεσμού της χρωμοφόρας ομάδας -N=N-, στην οποία και αποδίδεται η παραγωγή του χρώματος, με έναν ή συνηθέστερα δύο αρωματικούς δακτυλίους. Τα άτομα του αζώτου σχηματίζουν δεσμούς με άτομα άνθρακα από τα οποία το ένα τουλάχιστον ανήκει σε αρωματικό δακτύλιο (συνήθως παράγωγο του βενζολίου ή του ναφθαλενίου) [6] [25].

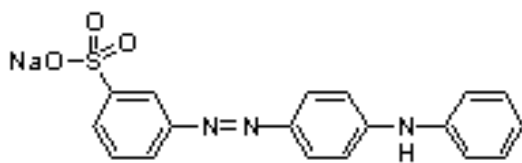
Στην **εικόνα 1.2.1** βλέπουμε χημικές δομές διάφορων αζωχρωμάτων :



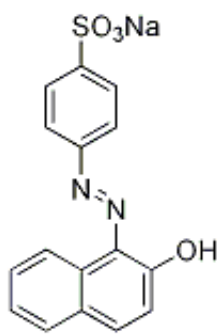
Acid orange 6



Acid orange 5



Metanil yellow



Acid Orange 7

Εικόνα 1.2.1 Χημική δομή αζωχρωμάτων

Πηγή: [23]

Στην εικόνα 2 παρατηρούμε ότι το Metanil yellow 3-[(4-Anilinophenyl)azo]benzenesulfonic acid Sodium salt έχει τον ίδιο μοριακό τύπο με το Orange IV 4-[(4-Anilinophenyl)azo]benzenesulfonic acid Sodium salt ($C_{18}H_{14}N_3NaO_3S$) μόνο που έχει διαφορετική διάταξη στο χώρο. Επίσης τα Acid Orange 6, Acid Orange 7 Acid Orange 5 έχουν όξινα PH κοντά στην τιμή 5,5. Το Acid Orange 6 έχει δύο υδροξυ-ομάδες, το Acid Orange 7 έχει μία ενώ το Acid Orange 4 δεν έχει καμία στο μόριό του.

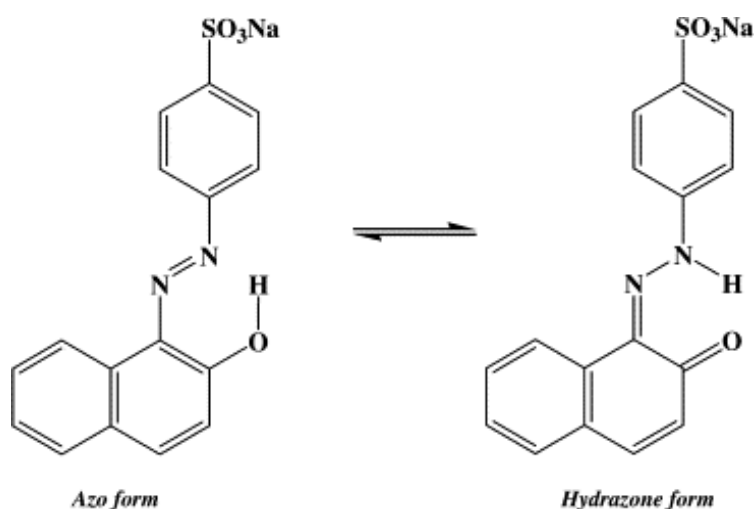
Οι τοξικολογικές ιδιότητες του Acid Orange 5 δεν είναι γνωστές αλλά μπορεί να είναι επικίνδυνο αν καταποθεί, εισπνευθεί, καθώς επίσης μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια και το δέρμα. Το χρώμα του είναι κίτρινο-καφέ προς πορτοκαλί

Οι τοξικολογικές ιδιότητες του Acid Orange 6 δείχνουν ότι προκαλούν ερεθισμούς στο αναπνευστικό, πονοκεφάλους, όπως επίσης έχει και άλλες σοβαρότερες συνέπειες άμα καταποθεί. Ωστόσο δεν έχει μπει σε κατηγορία για το βαθμό επικινδυνότητάς του. Σαν προσθετικό στα φαγητά έχει νούμερο E 103. [24][25][26].

Το Acid Orange 7 αποχρωματίζεται και διασπάται σε σουλφανιλικό οξύ και 1-αμινο-2-ναυθοφολ. (sulfannilic acid, 1-amino-2-naphthol), ενώ το Acid Orange 6 διασπάται σε σουλφανιλικό οξύ και 4-αμινορεσορκινολη (sulfannilic acid, 4-aminoresorcinol).

Το φάσμα απορρόφησης του Acid orange 7 με PH=5.9 χαρακτηρίζεται από δύο φάσματα. Το μεγαλύτερο από αυτά στην ορατή περιοχή είναι 485 nm και το άλλο εντοπίζεται στα 430 nm. Στην υπεριώδη περιοχή, η κορυφή της απορρόφησης του Acid orange 7 είναι στα 230 nm και 310nm λόγω των βενζονικών και των ναφθαλικών δακτυλίων. Οι δύο ζώνες στο ορατό φάσμα λόγω του χρωμοφόρου αζωδεσμού οφείλονται στην παρουσία των δύο μορφών του αζωχρώματος στο διάλυμα. Το AO7 υποβάλλεται σε ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του οξυγόνου της ναυθολομάδας και του β-υδροξυ-ομάδας. Στο φάσμα των 485 nm απαντά η υδατική μορφή του ΟΠ ενώ στα 430 nm έχουμε την αζωμορφή του χρώματος. Στην φάση της αζωμορφής, παρατηρούνται πολλά περισσότερα οργανικά από ότι στην υδατική του μορφή, αφού η δεύτερη είναι ευνοημένη από το νερό, ενώ η αζωμορφή είναι εμπλουτισμένη από πολικές οργανικές ενώσεις. Για το λόγο αυτό η

ταυτομέρεια του υδατικού διαλύματος του ΑΟ7 ευνοεί την υδάτινή του μορφή και το κύριο φάσμα απορρόφησης είναι στα 485 nm (**Εικόνα 1.2.2**) [11]



Εικόνα 1.2.2. Ταυτομερή Acid Orange 7 σε υδατικό διάλυμα

Πηγή:[11]

Τα άλλα δύο αζωχρώματα απορροφούν σε μήκος κύματος 416 nm, για το Acid Orange 6 και 439 nm για το Acid Orange 5.

2. ΤΡΟΠΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΩΝ

Το ενδιαφέρον για το περιβάλλον και η ανάγκη να ικανοποιηθούν τα αυστηρά παγκόσμια όρια ποιότητας για την ρίψη των υγρών αποβλήτων, έχουν συμβάλλει στο να αναπτυχθούν καινούριες, αποδοτικές και χαμηλού κόστους διαδικασίες για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Για την απομάκρυνση των αζωχρωμάτων, υπάρχουν φυσικές τεχνικές όπως η αντίστροφη ώσμωση, η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η υπερδιήθηση και η ιοντοανταλλαγή σε συνθετικές προσροφητικές ρητίνες. Όμως αυτές οι τεχνικές είναι μη καταστροφικές και οικονομικά ασύμφορες,

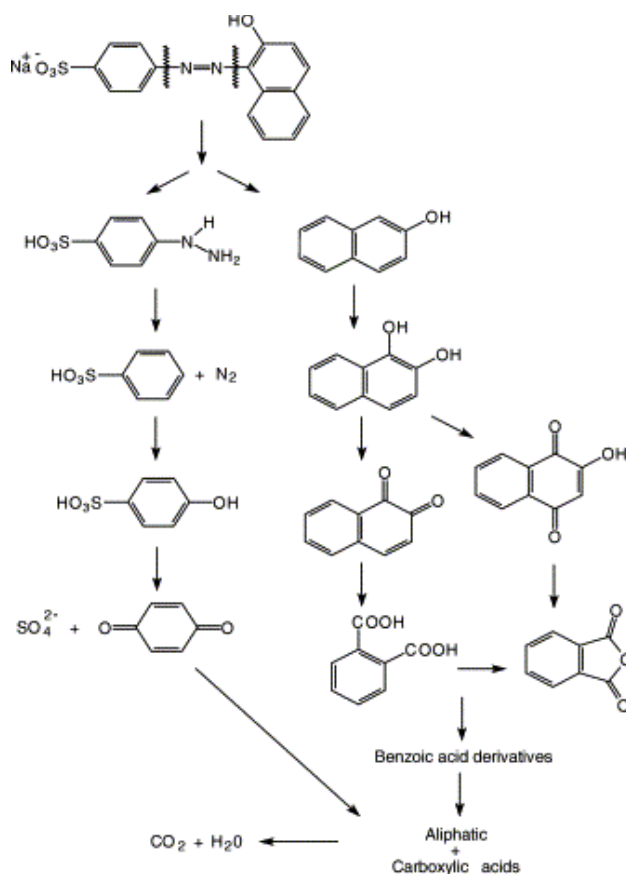
αφού μεταφέρουν τους οργανικούς ρύπους από το νερό σε κάποια άλλη φάση, προκαλώντας έτσι δευτερογενή ρύπανση. Συνεπώς, είναι αναγκαία η αναγέννηση των προσροφούμενων υλικών και η επεξεργασία των στερεών αποβλήτων. [3]

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού αρωματικών δακτυλίων που υπάρχουν στα μόρια των αζωχρωμάτων και της σταθερότητας τους, οι συμβατικές βιολογικές μέθοδοι είναι μη αποδοτικές για τον αποχρωματισμό και την αποδόμηση αυτών των ενώσεων. Η πλειονότητα των αζωχρωμάτων που απορροφούνται από τη λάσπη των κατεργασμένων αποβλήτων δεν αποδομείται και γι' αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η χρήση εξελιγμένων μεθόδων οξειδωσης AOP's, (Advanced Oxidation Processes). [3] οι οποίες προτείνονται για την χημική αποδόμηση των «αντιστεκόμενων» αζωχρωμάτων, δηλαδή των χρωμάτων που δύσκολα αποχρωματίζονται.

Οι εξελιγμένες μέθοδοι οξειδωσης βασίζονται στην παραγωγή πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου οι οποίες οξειδώνουν ένα πολύ μεγάλο εύρος ρυπαντών γρήγορα

Ανάμεσα από τις εξελιγμένες μεθόδους οξειδωσης η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας TiO_2 σαν φωτοκαταλύτη φαίνεται ως η πιο κατάλληλη τεχνολογία καταστροφής των αζωχρωμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί: η οξειδωση γίνεται υπό συνθήκες περιβάλλοντος, δεν έχουμε μεταφορά μάζας, και με τη μέθοδο αυτή το οργανικό προϊόν αποδομείται σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Επιπλέον χρησιμοποιείται σαν καταλύτης το διοξείδιο του τιτανίου γιατί είναι διαθέσιμο στο περιβάλλον, φτηνό, χημικά σταθερό και μη τοξικό. Άλλα ημιαγώγιμα υλικά-καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ετερογενή φωτοκατάλυση και βοηθούν στην φωτοαποδόμηση είναι : TiO_2 anatase (Ti-A), TiO_2 Degussa P-25 (Ti-D), TiO_2 rutile, TiO_2 hombikat, ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS κ.τ.λ. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε TiO_2 anatase, TiO_2 rutile και TiO_2 hombikat λόγω της διαθεσιμότητάς τους στο περιβάλλον, της μη τοξικότητας, της οικονομίας και της χημικής σταθερότητας τους.[3]. Συνοψίζοντας, η αξιοποίηση των μεθόδων φωτοκατάλυσης και της ακτινοβολίας (ηλιακής ή UV), είναι μια βελτιωμένη μέθοδος για την μείωση της μόλυνσης των νερών από τα συστατικά των αζωχρωμάτων, λόγω των ήπιων συνθηκών που υπάρχουν αλλά και της ικανότητάς τους να μετατρέπουν το οργανικό προϊόν σε ανόργανο. Αυτό διακρίνεται αν παρατηρήσουμε στην **εικόνα**

2.1 την φωτοαποδόμηση του Acid Orange 7 και τα ενδιάμεσα μονοπάτια της φωτο-οξείδωσης:



Εικόνα 2.1 Κύριο φωτοκαταλυτικό μονοπάτι του Acid Orange 7

Πηγή: [3]

2.1 Τεχνική ετερογενούς φωτοκατάλυσης

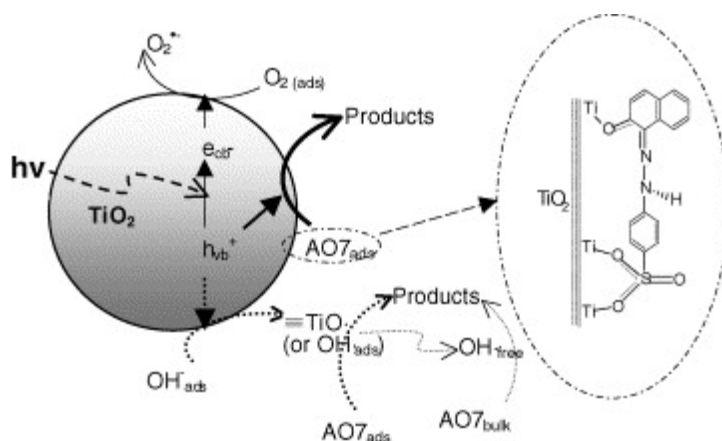
Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μία διαδικασία στην οποία χρησιμοποιείται μια συνδυασμένη θεωρία φωτοχημείας και κατάλυσης στην οποία το φως και ο καταλύτης είναι απολύτως απαραίτητα συστατικά για να γίνει μια χημική

αντίδραση. Η υπεριώδης ακτινοβολία αλληλεπιδρά με έναν ημιαγωγό όπως το διοξείδιο του τιτανίου και διαχωρίζεται το φορτίο. [3]

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μία αρχή η οποία περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος αντιδράσεων: ήπιες ή ολικές οξειδώσεις, αντιδράσεις αφυδρογόνωσης, μεταφορά υδρογόνου κ.τ.λ. Θεωρείται μία από τις εξελιγμένες μεθόδους οξείδωσης (A.O.T.: advanced oxidation technologies) για την εξυγίανση του αέρα και των νερών. Επίσης μπορεί να διεκπεραιωθεί σε διάφορα μέσα όπως σε αέρια φάση, σε υγρή οργανική φάση ή σε υδατικά διαλύματα. Όσο αφορά την κλασσική ετερογενή φωτοκατάλυση η συνολική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε 5 ανεξάρτητα στάδια:

- 1) Μεταφορά των αντιδρώντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του καταλύτη
- 2) Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα
- 3) Αντίδραση στην φάση προσρόφησης, όπου συμβαίνει και η αντίδραση της φωτοκατάλυσης.
- 4) Αποβολή των απορροφηθέντων προϊόντων
- 5) Αφαίρεση των προϊόντων από την διεπιφάνεια [22]

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης σε σύστημα Acid Orange 7- TiO_2 φαίνεται στην παρακάτω **εικόνα 2.1.1** :



Εικόνα 2.1.1. Φωτοαποδόμηση του Acid Orange 7

Πηγή: [15]

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση του χρώματος συμβαίνει στην επιφάνεια του καταλύτη όπου οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ και $\text{O}_2^{\cdot-}$ είναι διαθέσιμες. Οι ρίζες υδροξυλίου και τα ενεργά είδη οξυγόνου όπως $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HOO}\cdot$ και $\cdot\text{OH}$ σχηματίζονται από H^+ αντιδρώντας με H_2O ή με OH^- απορροφημένες στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα σχηματιζόμενα είδη οξυγόνου επιτίθενται στους οργανικούς ρυπαντές και οδηγούν στην αποδόμησή τους. Οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ είναι αρκετά ισχυρές για να σπάσουν τους διάφορους δεσμούς στα μόρια του χρώματος ($\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{S}$ και $\text{C}=\text{N}$) τα οποία είναι απορροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη και μας δίνουν διάφορα ανόργανα προϊόντα [10],[11]

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση συμβαίνει στην φάση ρόφησης. Η μόνη διαφορά με την συμβατική κατάλυση είναι ο τρόπος που ενεργοποιείται ο καταλύτης κατά την οποία η αντίδραση παρουσία θερμότητας αντικαθίσταται από μία αντίδραση με φως.

Όταν ένας ημιαγώγιμος καταλύτης ενεργοποιείται με φωτόνια, των οποίων η ενέργεια είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό δυναμικό ($h\nu \geq E_G$), τότε υπάρχει απορρόφηση των φωτο-διεγερμένων ηλεκτρονίων και δημιουργία ζευγαριών ηλεκτρονίου-οπής τα οποία διαχωρίζονται σε ελεύθερα φωτο-διεγερμένα ηλεκτρόνια στην αγωγίμη ζώνη και H^+ στη ζώνη σθένους. (εικόνα 2.1.2)

Ταυτόχρονα, στην ρευστή φάση (αέρια ή υγρή), γίνεται μια αυθόρμητη ρόφηση και σύμφωνα με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του κάθε απορροφητή, γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων στους δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ H^+ μεταφέρονται στους δότες ηλεκτρονίων.[22]

Ο λεπτομερής μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης φαίνεται από τις σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 όπου προκαλείται η διάσπαση των χρωστικών ουσιών :

Στην πρώτη εξίσωση έχουμε φωτοδιέγερση του καταλύτη και διαχωρισμό φορτίου με τον σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων (e_{cb}^-) - οπής (h_{vb}^+) στην επιφάνεια του καταλύτη. (εξ. 1). Είναι δεδομένο ότι τα ηλεκτρόνια ζωνών αναγωγής (e^-) και οπών (h^+) παράγονται όταν ακτινοβολείται το υδατικό διάλυμα TiO_2 με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος ζωνών της (π.χ., 3.2 eV). (Εξίσωση 2.1.1)

Τα φωτο-παραγόμενα (h^+) που ξεφεύγουν από την επανασύνδεση φτάνουν στην επιφάνεια του καταλύτη και αντιδρούν με τις απορροφημένες ρίζες υδροξυλίου

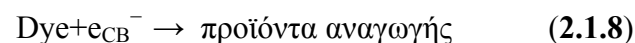
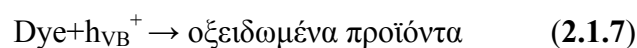
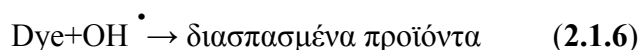
OH⁻ ή το νερό H₂O και με οξείδωση μας δίνουν ρίζες OH[•]. Επίσης οι φωτο-διεγερμένες οπές μπορούν να οξειδώσουν το οργανικό μόριο και να δώσουν R⁺, (Εξισώσεις 2.1.2,2.1.3)

Τα φωτο-παραγόμενα ηλεκτρόνια θα μπορούσαν να μειώσουν τη χρωστική ουσία ή να αντιδράσουν με αποδέκτες ηλεκτρονίων όπως το O₂, που είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του Ti ή είναι διαλυμένο στο νερό, υποβαθμίζοντάς το σε ρίζα υπεροξειδίου O₂^{•-}. (Εξίσωση 2.1.4)

Οι φωτοδιεγερμένες οπές H⁺ μαζί με άλλα είδη οξειδωτικών (ρίζες υπεροξειδίου) φαίνεται να ευθύνονται για την ετερογενή φωτοδιάσπαση TiO₂ των οργανικών υποστρωμάτων ως χρωστικές ουσίες. Σύμφωνα με αυτό, οι σχετικές αντιδράσεις στην επιφάνεια ημιαγωγών-καταλυτών που προκαλούν την διάσπαση των χρωστικών ουσιών μπορούν να εκφραστούν ως εξής:

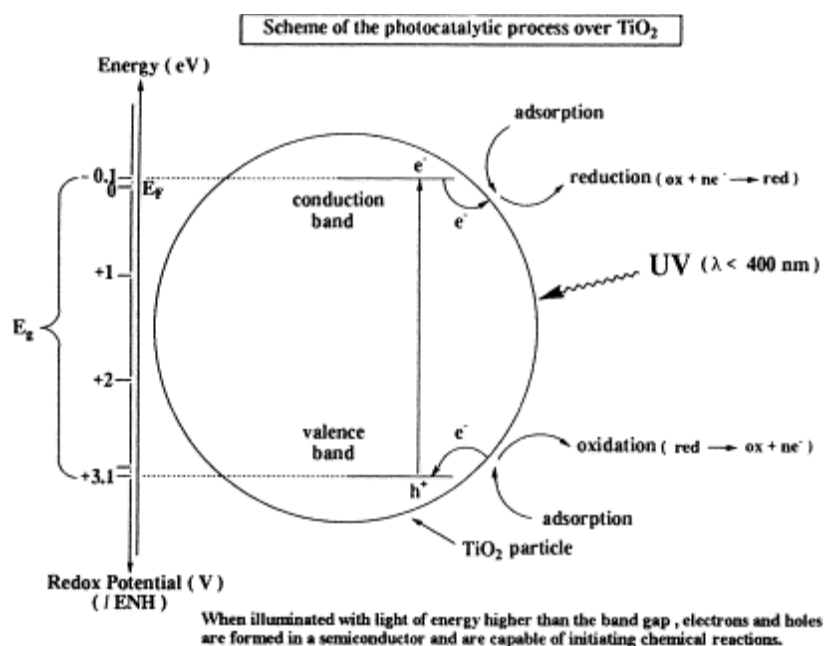


Οι ελεύθερες ρίζες OH[•] που δημιουργούνται σαν πολύ ισχυρά οξειδωτικά (με δυναμικό οξειδοαναγωγής +2,8 V) μπορούν να οξειδώσουν τα περισσότερα αζωχρώματα σε ανόργανα υποπροϊόντα. Τα υποστρώματα που δεν είναι τόσο δραστικά σε σχέση με τις ρίζες υδροξυλίου, αποδομούνται με την φωτοκαταλυτική οξείδωση με TiO₂ με ρυθμούς αποσύνθεσης άμεσα επηρεαζόμενους από το σθένος του καταλύτη. Ο ρόλος της αναγωγής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης περικλείεται στην αποδόμηση διάφορων χρωστικών ουσιών ενώ η οξείδωση σε μικρότερο εύρος.



Ο ρυθμός αποδόμησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του χρώματος ως ένα βαθμό. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του χρώματος υπάρχει η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ των μορίων του χρώματος και τα οξειδωμένα στοιχεία επίσης αυξάνονται, αυξάνοντας το ρυθμό αποχρωματισμού. Από την άλλη πλευρά, η αποδοτικότητα της διάσπασης μειώνεται όσο η συγκέντρωση του χρώματος αυξάνεται περαιτέρω. Αυτό συμβαίνει γιατί έχουμε μεγάλη παραγωγή ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη, γεγονός που μειώνει την ενεργή επιφάνειά του. Συμπερασματικά όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του καταλύτη αυξάνεται και η ενεργή επιφάνεια καταλύτη που χρειαζόμαστε. [3]

Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε την διέγερση από ακτινοβολία ενός μορίου τιτανίου (ρόφηση, αναγωγή, οξείδωση)



Εικόνα 2.1.2 Διάγραμμα ενεργειακού δυναμικού ενός σφαιρικού μορίου τιτανίου

Πηγή:[22]

3. ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

3.1 Διοξείδιο του τιτανίου TiO_2

Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση διαφόρων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 , ημιαγωγός n-τύπου και συγκεκριμένα η δομή anatase αποτελεί τον πλέον δραστικό ημιαγωγό για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 , παρουσιάζει εκτός από μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτο-διάβρωση, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανακύκλωσής του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Από τις τρεις δομές του TiO_2 , δηλαδή του anatase, rutile, και του brookite εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του βαθμού επανασύνδεσης των φωτο-διεγερμένων e^- και h^+ . Τα τελευταία χρόνια το TiO_2 σε νάνο μέγεθος, και ειδικότερα η ανατάση μορφή του διοξειδίου του τιτανίου χρίζουν ιδιαίτερης σημασίας εξαιτίας των πολλών εφαρμογών του σαν υλικό «κλειδί» για την φωτοκατάλυση, τις ηλεκτροχημικές συσκευές και τους ηλιοσυσσωρευτές. Πρωταρχικά, το TiO_2 προσδιορίζεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως τη μορφολογία του, την κρυσταλλική του δομή, το μέγεθος των σωματιδίων του, την ειδική του επιφάνεια, το πορώδες του, και τη θερμική του σταθερότητα.

Το TiO_2 είναι θερμοδυναμικά ασταθές και μπορεί εύκολα να μετασχηματιστεί στη σταθερή φάση rutile όταν θερμανθεί στους 500 °C- 600 °C. Έτσι ο μετασχηματισμός της κρυσταλλικής φάσης συνήθως συνοδεύεται από ισχυρή σύντηξη και κατά συνέπεια ανάπτυξη κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους TiO_2 , με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Επιπλέον, το anatase TiO_2 με μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα προτιμάται στην φωτοκατάλυση αφού αυτό σημαίνει λιγότερες ατέλειες για την επανασύνδεση των φωτο-δημιουργημένων ηλεκτρονίων οπών. [7]

Η φωτοκατάλυση με καταλύτη TiO_2 έχει δείξει ότι υπάρχει η δυνατότητα να γίνει πλήρης αποδόμηση των αποβλήτων σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και

ανόργανα οξέα. Ανάμεσα στις AOP's, η ετερογενής φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας για καταλύτη TiO_2 φαίνεται να είναι η πιο χρήσιμη μέθοδος καταστροφής των αζωχρωμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν περιλαμβάνει μεταφορά της μάζας αλλά γίνεται κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος με τη χρήση ηλιακού φωτός σαν ενέργεια και με ατμοσφαιρικό οξυγόνο σαν οξειδωτικό. Επιπλέον, το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιείται σαν φωτοκαταλύτης, είναι μη τοξικό, διαθέσιμο, πολύ σταθερό, ισχυρά οξειδωτικό [3] και φωτοκαταλύει μια μεγάλη ποσότητα αζωχρωμάτων διαλυμάτων ή στερεών μειγμάτων [6]. Όμως, το μειονέκτημά του είναι ότι έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα (3,2 eV για την ανατάση) γεγονός που σημαίνει ότι ενεργοποιείται μόνο από ακτινοβολία UV για μήκη κύματος κάτω από 385 nm. [1]

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία είναι :

- Orange II (OII) ή Acid Orange 7 ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$) ή Tropaeolin (000) No 2, αζώχρωμα του οίκου Fluka.
- Orange IV ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) ή Acid Orange 5 ή Tropaeolin 00, αζώχρωμα του οίκου Fluka.
- Acid Orange 6, ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{SNa}$) ή Tropaeolin 0, ή Chrysoin ή Resorcinol yellow, αζώχρωμα του οίκου Fluka.
- Ακετονιτρίλιο LiChrosolv του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας για Liquid Chromatography.
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας industrial grade, 35% v:v solution.

- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), Anatase με σύσταση 100% ανατάση και ειδική επιφάνεια $90 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέγεθος σωματιδίων 20 nm του αμερικάνικου οίκου Keer McGee Chemichal.
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), rutile Tronox TR-HP-2 με σύσταση 100% σε rutile και ειδική επιφάνεια $7 \text{ m}^2/\text{g}$ του αμερικάνικου οίκου Keer McGee Chemichal.
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), hombikat UV 100 με ειδική επιφάνεια $>250 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέγεθος σωματιδίων 5 nm του γερμανικού οίκου Sachtleben.
- Διάλυμα HCl , συγκέντρωσης 1M .
- Διάλυμα NaOH , συγκέντρωσης 1M .
- 1,4-Benzoquinone (BQ), με βαθμό καθαρότητας 98%, του οίκου Fluka
- Αζίδιο του νατρίου, NaN_3 , του οίκου Aldrich.
- Υπερθειϊκό κάλιο (potassium peroxodisulfate) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ με βαθμό καθαρότητας 99% του οίκου Fluka

Σε όλες τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν δεν έγινε περαιτέρω καθαρισμός , ενώ τα διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα δημιουργήθηκαν με υπερκάθαρο νερό από σύστημα καθαρισμού ύδατος EASY pure RF, το οποίο προμηθεύτηκε από την Barnstead/ Thermolyne.

4.2 Αναλύσεις-όργανα μέτρησης

4.2.1 Ζύγιση

Όλα τα στερεά ζυγίστηκαν σε ζυγό SBC 21 της εταιρίας SCALTEC με μέγιστο βάρος ζύγισης του ζυγού $80/220\text{g}$ και ελάχιστο βάρος $0,001\text{g}$.

4.2.2 Μέτρηση του PH

Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε σε ψηφιακό πεχάμετρο, MP 225 pH Meter 209, της εταιρείας METTLER TOLEDO.



Εικόνα 4.2.2.1. Πεχάμετρο

4.2.3 Φυγοκέντρωση

Τα δείγματα φυγοκεντρίζονται για την αφαίρεση του καταλύτη που βρίσκεται σε αιώρηση. Ο καταλύτης με την φυγοκέντρωση καθιζάνει και έτσι συλλέγουμε με την μικροπιπέτα το καθαρό διάλυμα της οικογένειας Orange. Χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα φυγόκεντρου Centrifuge 5415D της εταιρίας Eppendorf.



Εικόνα 4.2.3.1 Φυγόκεντρος

4.2.4 Μέτρηση χρώματος με φασματοφωτόμετρο

Ο αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος Acid Orange 7 προσδιορίστηκε με την τιμή της απορρόφησης στα 485 nm του υπεριώδους – ορατού φάσματος (200-800 nm). Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο μήκος κύματος επειδή εκεί απορροφά ο αζω-δεσμός στη δομή του Orange II. Το αζώχρωμα απορροφά και στα 230 nm λόγω του αρωματικού δακτυλίου, όμως στο ίδιο μήκος κύματος απορροφούν πολλές αρωματικές ενώσεις, πιθανά προϊόντα διάσπασης του Orange II. Το Acid Orange 5 απορροφά στα 439 nm και το Acid Orange 6 στα 416 nm. Οι μετρήσεις έγιναν στο φασματοφωτόμετρο UV – Vis, UV mini 1240 Εικόνα 4.2.4.1, έναντι δείγματος με απεσταγμένο νερό



Εικόνα 4.2.4.1. Φασματοφωτόμετρο

4.2.5 Ανάλυση με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography-HPLC)

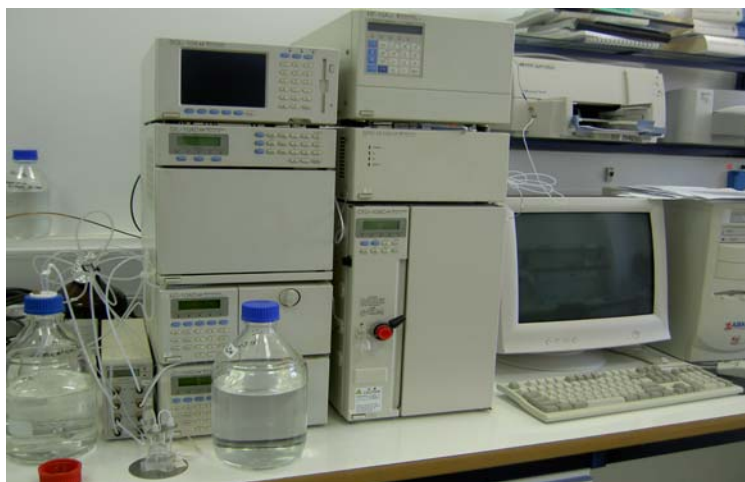
Η HPLC έχει αποδειχθεί ότι είναι μία πολύ επιτυχημένη τεχνική για των διαχωρισμό των αζωχρωμάτων και των προϊόντων διάσπασής τους. Η HPLC είναι μία πολύ αξιόπιστη μέθοδος ανάλυσης, με εφαρμογή στην επίλυση αναλυτικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως ο διαχωρισμός πολύπλοκων περιβαλλοντικών δειγμάτων και ποσοτικοποίηση των συστατικών τους. (Εικόνα 4.2.5.1) Η διέλευση της κινητής φάσης από τη χρωματογραφική στήλη καλείται έκλουση. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σαν εκλουστικά πρέπει να απεριώνονται για την αποφυγή δημιουργίας φυσαλίδων και ασταθούς πίεσεως στο σύστημα ροής.

Η προστήλη τοποθετείται πριν την κανονική στήλη και περιέχει κόκκους μεγαλύτερης διαμέτρου από αυτούς της κανονικής στήλης. Οι προστήλες χρησιμοποιούνται για να προφυλάξουν την κυρίως στήλη από πιθανές προσμίξεις και

ο όγκος τους είναι το 1/15 με 1/25 του όγκου της κύριας στήλης. Ο διαχωρισμός του δείγματος επιτελείται στην κυρίως ή κανονική χρωματογραφική στήλη.

Το τελευταίο τμήμα της διάταξης HPLC είναι ο ανιχνευτής, ο οποίος μετρά μια χαρακτηριστική ιδιότητα του διαχωριζόμενου συστατικού, όπως π.χ. η απορρόφηση UV, ο φθορισμός, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ανάλογα με τη συγκέντρωσή του, δίνει το κατάλληλο σήμα. Ο ανιχνευτής υπεριώδους (UV) χρησιμοποιείται στην περίπτωση των αζωχρωμάτων και γενικά των αρωματικών ενώσεων. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ανιχνευτές που σαρώνουν ολόκληρη την περιοχή του περιόδου που λέγονται Ανιχνευτές Συστοιχίας Διόδων (UV diode array detectors). Ο ανιχνευτής συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την ολοκλήρωση του χρωματογραφήματος και τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των συστατικών του.

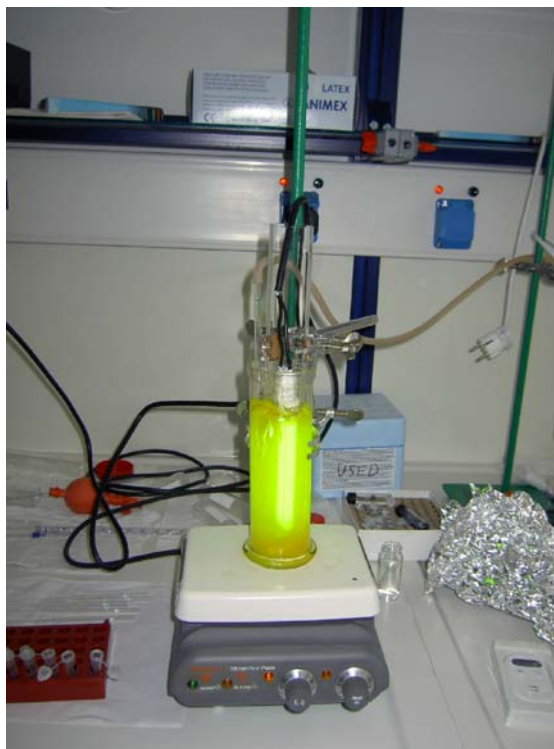
Στην περίπτωση που το δείγμα προς ανάλυση είναι υδατοδιαλυτό, όπως στην προκειμένη περίπτωση του Acid Orange 7, η ανάλυση γίνεται με HPLC αντίστροφης φάσεως και χρησιμοποιούνται πολικοί διαλύτες όπως νερό, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, τετραϋδροφουράνιο ή μίγματα αυτών. Η στατική φάση είναι υδρογονάνθρακες με 18 ($C_{18}H_{38}$) ή 8 (C_8H_{18}) άτομα άνθρακα ή με φαινύλια ή με ομάδες κυανίου κ.λ.π. που σχηματίζουν ένα υγρό υμένιο που προσροφάται ή δεσμεύεται χημικά στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος, συνήθως silica gel. [6]



Εικόνα 4.2.5.1. Ανάλυση HPLC

4.3 Φωτοκατάλυση-περιγραφή

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή φωτός λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 watt (Radium Raculet, 9W/78, UVA 350-400 nm, G23), η οποία εβαπτιζόταν μέσα σε κυλινδρική γυάλινη υποδοχή που τοποθετούνταν στο κέντρο του δοχείου που περιείχε τα υδατικά διαλύματα των αζωχρωμάτων. (OII, OIV, OVI).



Εικόνα 4.3.1 Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης

Το υδατικό διάλυμα που προετοιμαζόταν περιείχε 50 mg Orange και ο συνολικός όγκος του διαλύματος ήταν 200 ml. Η λάμπα, μπαίνει σε λειτουργία 15 λεπτά πριν την εβάπτισή της στην γυάλινη υποδοχή, για να ζεσταθεί και για να πετύχουμε την καλύτερη δυνατή απόδοσή της. Το δοχείο με το διάλυμα αφήνεται βυθισμένο σε λουτρό ύδατος συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας καθώς και με σύστημα αερισμού. Το δοχείο με το διάλυμα είναι πλήρως καλυμμένο με αλουμινόχαρτο, ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι η ακτινοβολία από την λάμπα. Η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 25 °C ώστε να μην υπάρχουν απώλειες λόγω εξάτμισης. Από μια σειρά πειραμάτων βρέθηκε ότι δεν υπήρξε αύξηση της θερμοκρασίας.

Μελετήθηκαν οι διάφορες ποσότητες διοξειδίου του τιτανίου σε μορφή σκόνης, Anatase TiO_2 , σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η ποσότητα της ανατάσης

κυμάνθηκε από 20-70 mg. Μετά τον έλεγχο της απόδοσης και του αποχρωματισμού του διαλύματος, βρέθηκε η βέλτιστη ποσότητα της ανατάσης.

Επίσης έγινε έλεγχος της συνδυασμένης δράσης της ανατάσης και του υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 , με αερισμό, σε διάλυμα Acid Orange 7. Η συγκέντρωση του Acid Orange 7 διατηρήθηκε στα 10 mg/lit και της ανατάσης στα 20mg/lit, ενώ οι συγκεντρώσεις του H_2O_2 κυμάνθηκαν από 21-400 mg/lit.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση των καταστολέων 1,4-βενζοκινόνης και αζίδιο του νατρίου, καθώς και η επίδραση προσθήκης promoter $K_2S_2O_8$ παρουσία ανατάσης κάτω από συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και αερισμού.

Επίσης μελετήθηκαν η επίδραση 70 mg ανατάσης σε διαλύματα 10 mg της οικογένειας αζωχρωμάτων Orange, δηλαδή Acid Orange 7, Acid Orange 6 και Acid Orange 5 παρουσία και αερισμού και σταθερής θερμοκρασίας.

Επίσης, η επίδραση διαφόρων καταλυτών ανατάσης , hombikat και rutile με ποσότητα 10 mg Acid Orange 6, 70 mg καταλύτη.

Τέλος, παρατηρήθηκε η επίδραση της αλλαγής του PH διαλύματος Acid Orange 6 σε όξινο και βασικό περιβάλλον, 3 και 9.5 αντίστοιχα. Η ρύθμιση του PH έγινε με ποσότητα HCl 1M και ποσότητα NaOH 1M.

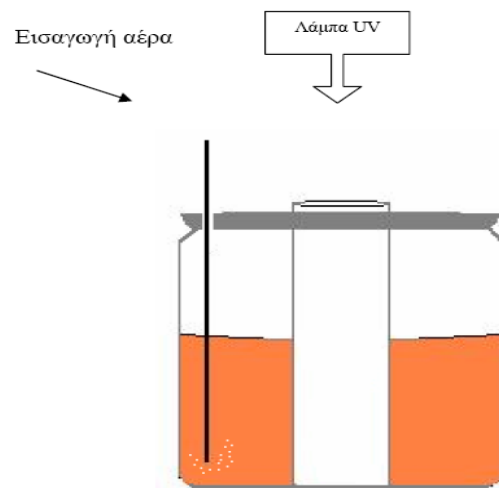
Κατά την πειραματική διαδικασία λαμβάνονται δείγματα των 2ml, σε διαστήματα 0, 15, 30, 60, 120, 180, 240 λεπτών. Τα δείγματα που παίρνουμε σε αυτά τα χρονικά διαστήματα, τα φυγοκεντρούμε στις 12800 rpm για 15 min προκειμένου να κατακρατηθούν τα σωματίδια του καταλύτη, πριν την ανάλυσή τους με το φασματοφωτόμετρο ή την HPLC

Το αρχικό PH των τριών διαλυμάτων Orange ήταν:

ΤΥΠΟΣ	ΑΛΛΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	PH
Acid Orange 6	Tropaeolin 0	5.3
Orange 4	Tropaeolin 00	5.3
Acid Orange 7	Tropaeolin 000	5.9

Ρύθμιση του αρχικού PH των διαλυμάτων δεν κρίθηκε απαραίτητη επειδή βρισκόταν σε ευνοϊκή περιοχή.

Η σχηματική διάταξη του πειράματος φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 4.3.2:



Εικόνα 4.3.2 Σχηματική διάταξη του πειράματος

Πηγή:[7]

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Επίδραση ποσότητας καταλύτη στην αποδόμηση του Acid Orange 7 και τον αποχρωματισμό του διαλύματος υπό συνεχή αερισμό.

Τα πειράματα διεξήχθησαν υπό συνθήκες συνεχούς αερισμού και ακτινοβολίας με υπεριώδες φως (UV) και σταθερή θερμοκρασία. Ανάλογα με την ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε προέκυψαν και διαφορετικοί βαθμοί αποδόμησης και αποχρωματισμού. Οι ποσότητες TiO_2 , που χρησιμοποιήθηκαν είναι από 100 έως 350 ppm και η διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας κράτησε 4 ώρες. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, υπάρχουν πολλά μόρια τα οποία εμποδίζουν την ενεργή επιφάνεια του καταλύτη.

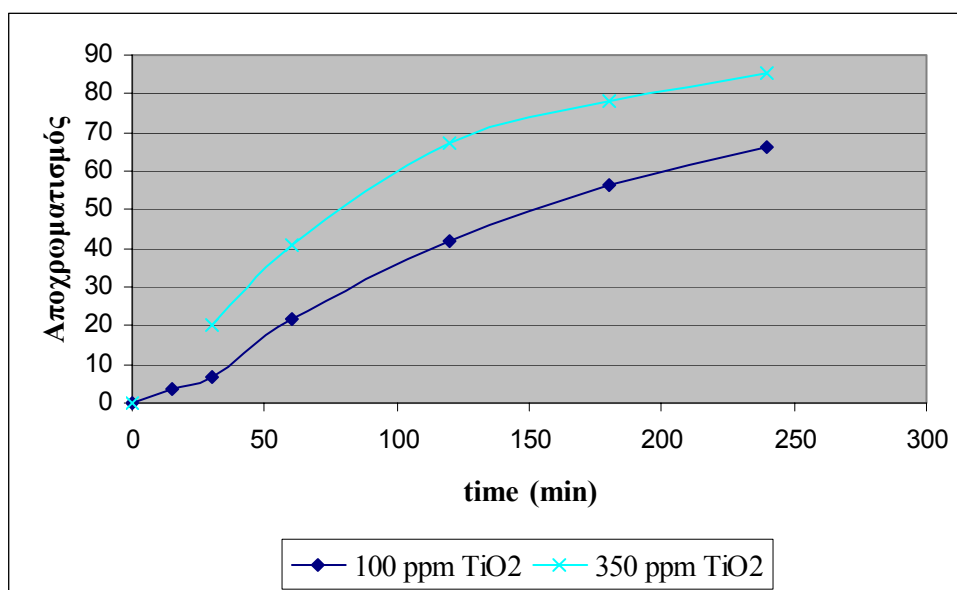
Στο **διάγραμμα 5.1.1** φαίνεται η επίδραση της ποσότητας του καταλύτη στον αποχρωματισμό του διαλύματος. Ο μέγιστος αποχρωματισμός παρατηρήθηκε με ποσότητα 350 ppm ανατάσης και ανέρχεται σε ποσοστό 85%. Έτσι, διαπιστώνουμε πως η καλύτερη ποσότητα ανατάσης που μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα αποδόμησης και αποχρωματισμού είναι 50ppm AO7 και 350 ppm TiO_2 .

Η μέγιστη αποδόμηση του Acid Orange 7 επετεύχθη κατά τη χρήση της ανατάσης όπου το αρχικό αζώχρωμα διασπάστηκε κατά 97,6% μέσα σε τέσσερις ώρες με ποσότητα 50ppm AO7 και 350 ppm TiO_2 , επίσης πολύ καλή διάσπαση επετεύχθη με ποσότητα 50ppm AO7 και 250 ppm TiO_2 , σε ποσοστό 97%, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 5.1.2**

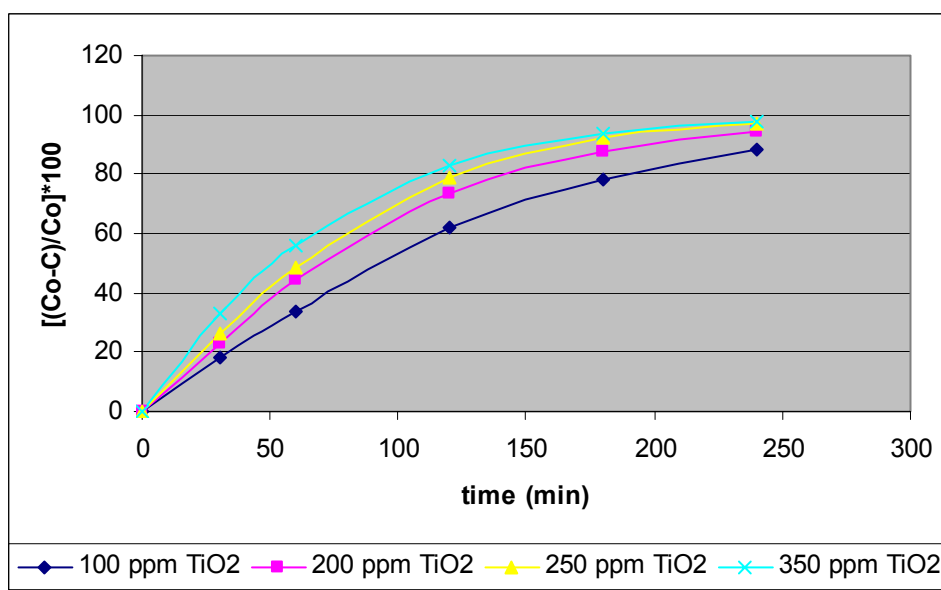
Γενικότερα ισχύει ότι με την αύξηση της ποσότητας καταλύτη αυξάνεται και ο ρυθμός της αντίδρασης γιατί όσο αυξάνονται τα μόρια του TiO_2 αυξάνονται τα ενεργά κέντρα του και υπάρχουν περισσότερες πιθανότητες να απορροφηθούν σε αυτά τα μόρια του χρώματος. Υπάρχει όμως και η περίπτωση στην οποία με την αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη να μειώνεται ο ρυθμός της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει, λόγω αδυναμίας του φωτός να διεισδύσει σε ολόκληρη τη μάζα του αιωρήματος, λόγω αδιαφάνειας του διαλύματος και εξαιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων τα οποία μειώνουν και αυτά με τη σειρά τους τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, αφού μειώνουν τη διαθέσιμη ενεργή του επιφάνεια.

Η κρίσιμη ποσότητα του καταλύτη εξαρτάται από τη γεωμετρία, τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και τον τύπο της λάμπας UV που χρησιμοποιείται (ισχύς και μήκος κύματος). Η βέλτιστη συγκέντρωση του καταλύτη πρέπει να προστίθεται για να επιτυγχάνεται μέγιστη φωτοαποδόμηση. [3], [20]

Σε αυτή τη πειραματική διαδικασία, υπάρχει αναλογία της ποσότητας του καταλύτη με την αποδόμηση του διαλύματος αφού παρατηρείται ότι με την αύξηση του καταλύτη υπάρχει αύξηση της αποδόμησης του διαλύματος. Όσο αφορά τον αποχρωματισμό, η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη συνεπάγεται αύξηση του αποχρωματισμού του διαλύματος.



5.1.1



5.1.2

Διάγραμμα 5.1 Επίδραση ποσότητας TiO_2 στον αποχρωματισμό 50 ppm Acid Orange 7 α) Αποχρωματισμός β) Συγκέντρωση Acid Orange 7

5.2 Επίδραση προσθήκης οξειδωτικού H_2O_2 στην αποδόμηση του Acid Orange 7 και στον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική αποδόμηση και ο αποχρωματισμός του διαλύματος Acid Orange 7 με προσθήκη διάφορων ποσοτήτων H_2O_2 σε διάλυμα που περιέχει 50 ppm Acid Orange 7, 100 ppm TiO_2 και δέχεται υπεριώδη ακτινοβολία UV (Διάγραμμα 5.2)

Η επιλογή της ανατάσης έναντι άλλων φωτοκαταλυτών, έγινε επειδή έχει έντονη φωτοχημική δράση, είναι οικονομική, σταθερή σε υδατικά συστήματα και έχει χαμηλή τοξικότητα [3] καθώς επίσης φωτοκαταλύει μια μεγάλη ποσότητα αζωχρωμάτων διαλυμάτων ή στερεών μειγμάτων [6]

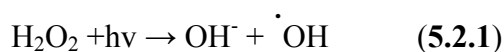
Έχει παρατηρηθεί από τη βιβλιογραφία, ότι η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου, για διάφορα αζωχρώματα, συντελεί στην αύξηση του ρυθμού της φωτοοξείδωσης διάφορων χημικών ενώσεων (π.χ. φαινόλες) καθώς και διάφορων τύπων αζωχρωμάτων. [2],[3],[5],[12],[14]. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου έχει αναφερθεί ότι είναι πιο αποτελεσματικός και ενεργός δέκτης ηλεκτρονίων σε σχέση με το οξυγόνο για την αναγωγή του τιτανίου. Επίσης μελέτες έχουν δείξει ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις H_2O_2 αυξάνουν τον ρυθμό του αποχρωματισμού του διαλύματος. [5]

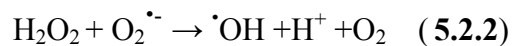
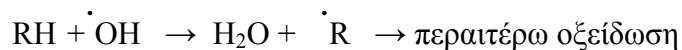
Πιο συγκεκριμένα όσο αυξάνεται η ποσότητα του υπεροξειδίου τόσο περισσότερες ρίζες υδροξυλίου είναι διαθέσιμες να “επιτεθούν” και να διασπάσουν τους αρωματικούς δακτυλίους και έτσι ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται. [2]

Όμως σε πολύ μεγάλες δόσεις το υπεροξείδιο του υδρογόνου καταστέλλει αποτελεσματικά τις ρίζες υδροξυλίου [4] [13]

Οι ενεργές ρίζες, που σχηματίζονται από το H_2O_2 από αντιδράσεις με φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια, έχουν διπλό ρόλο: από τη μία είναι ισχυρά οξειδωτικά και από την άλλη scavenger ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου –οπής στην επιφάνεια του καταλύτη σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις: [3]

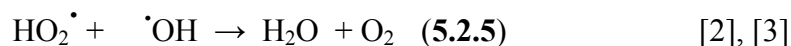
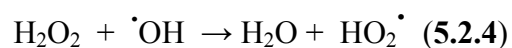
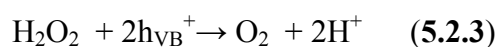
Το H_2O_2 διασπάται φωτο-καταλυτικά όπως φαίνεται στις παρακάτω αντίδραση (εξίσωση 5.2.1) και παράγει ρίζες υδροξυλίου:





Επίσης αντιδρά με ανιόν ρίζας υπεροξειδίου και μας δίνει ρίζες $\cdot OH$ (εξίσωση 5.3.2) [4],[12],[14]

Ωστόσο το H_2O_2 μπορεί να εμποδίσει τις ρίζες H^+ και OH^{\cdot} όταν αυτό βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και ο ρυθμός απομάκρυνσης μειώνεται λόγω του ότι είναι scavenger ριζών υδροξυλίου:



Επειδή οι ρίζες HO_2^{\cdot} είναι λιγότερο ενεργές από τις ρίζες $\cdot OH$, αυξάνοντας τις HO_2^{\cdot} τα αποτελέσματα στην καταστροφή του αζωχρώματος είναι μηδαμινά (εξίσωση 5.2.4) [2]

Το $h\nu_B^+$ και το $\cdot OH$ είναι ισχυρά οξειδωτικά για τα χρώματα, και η φωτοκαταλυτική οξειδωση αναστέλλεται όταν το H_2O_2 είναι σε μεγάλη ποσότητα. Τέλος, το υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί να απορροφηθεί πάνω σε μόρια διοξειδίου του τιτανίου και να τροποποιήσει την επιφάνειά τους και να μειώσει την φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα. [3], [13].

Στο **διάγραμμα 5.2.1** παρουσιάζεται η επίδραση διαφόρων ποσοτήτων H_2O_2 στον αποχρωματισμό του διαλύματος ΟΠ, παρουσία ανατάσης ως φωτοκαταλύτη. Οι προς μελέτη ποσότητες του οξειδωτικού που έχουμε βάλει είναι 21, 300 και 400 ppm. Ο καλύτερος αποχρωματισμός επιτυγχάνεται προσθέτοντας 400 ppm υπεροξειδίου του υδρογόνου. Όμως ο μεγαλύτερος αποχρωματισμός παρατηρείται όταν επιδρά μόνο ο φωτοκαταλύτης, γεγονός που έρχεται σε σύγκρουση με αυτά που μέχρι τώρα γνωρίζουμε. Μέχρι την μία ώρα, παρατηρείται μία έντονη αύξηση του αποχρωματισμού υπό την επίδραση 400 ppm του H_2O_2 αλλά στις 2 ώρες αυτό

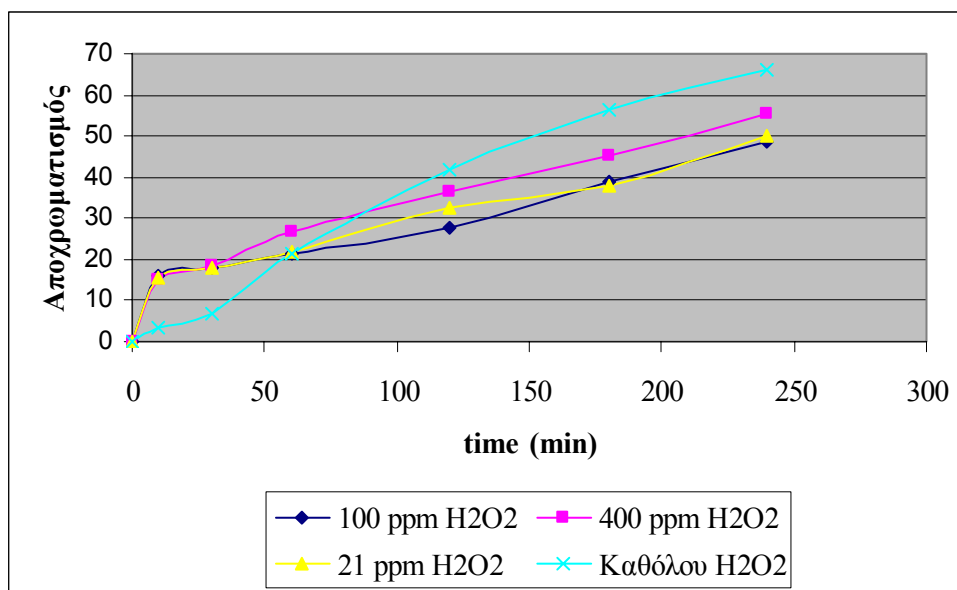
αλλάζει δίνοντας σαν ποσοστό αποχρωματισμού, χωρίς το οξειδωτικό, 41,7% ενώ με το οξειδωτικό 36,46%.

Το φαινόμενο αυτό ίσως να οφείλεται σε παρεμβολή συμπλόκων τιτανίου με το H_2O_2 που σχηματίζονται κατά τη φωτοκατάλυση και συμβάλλουν στην αύξηση του χρώματος. Γενικά η έντονη αύξηση του χρώματος την πρώτη ώρα μπορεί επίσης να σημαίνει ότι επιτυγχάνεται δυναμική ισορροπία μεταξύ των διαλυμένων μορίων του AO7 και των προσροφημένων μορίων του στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Δηλαδή κάποια μόρια επιστρέφουν από την επιφάνεια του καταλύτη στην φάση του διαλύματος και δίνουν ένα φαινομενικό χρώμα. Επίσης μπορεί το υπεροξειδίο του υδρογόνου να λειτουργεί σαν «παγίδα» ριζών (scavenger) γιατί ο ρυθμός των αντιδράσεων είναι γρήγορος και επειδή προστίθενται στιγμιαία μεγάλη ποσότητα του οξειδωτικού. [22]

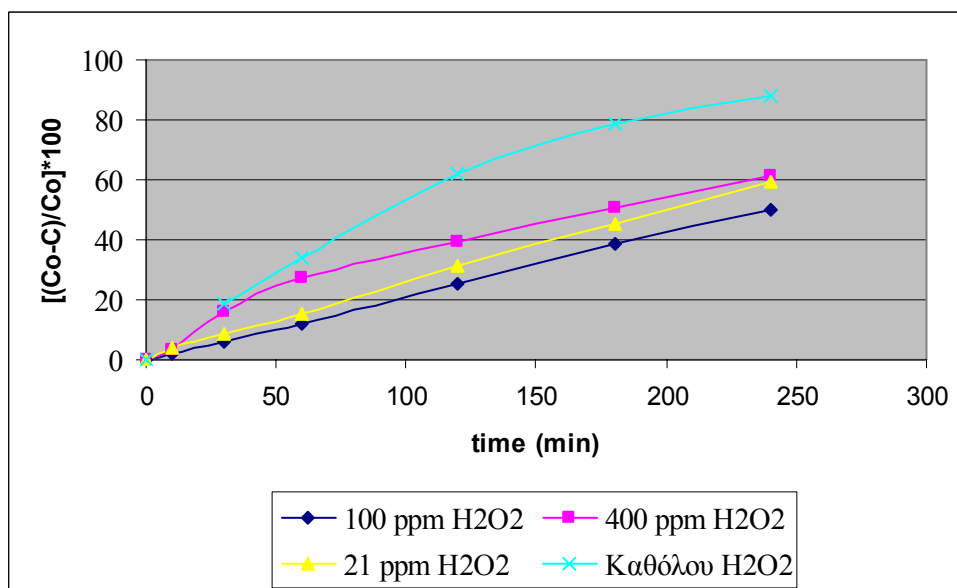
Στο **διάγραμμα 5.2.2** παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης οξειδωτικού στην αποδόμηση της συγκέντρωσης του AO7, παρουσία καταλύτη ανατάσης. Η καλύτερη φωτοαποδόμηση φαίνεται κατά την προσθήκη 400 ppm υπεροξειδίου του υδρογόνου όσο αφορά τις ποσότητες μεταξύ των υπεροξειδίων αλλά η φωτοκατάλυση επιβραδύνεται με τη χρήση του οξειδωτικού.

Όμως, πάλι παρατηρούμε ότι, μόνο την πρώτη ώρα, η προσθήκη του οξειδωτικού επηρεάζει την κατάλυση. Με την πάροδο του χρόνου μειώνεται εμφανώς η επίδραση του οξειδωτικού στην αποδόμηση του Acid Orange 7, δηλαδή στις 2 ώρες, με την παρουσία του φωτοκαταλύτη, προκλήθηκε διάσπαση 62,2% ενώ η αποδόμηση με την προσθήκη του οξειδωτικού ανήλθε σε ποσοστό μόλις 39,3%

Από την θεωρία όμως υπάρχει αύξηση του ρυθμού αντίδρασης μετά την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης ριζών υδροξυλίου. [4] Στη περίπτωση αυτή είναι πιθανόν το υπεροξειδίο του υδρογόνου να δρα σαν ένωση «παγίδας» ριζών υδροξυλίου και να μειώνει το ρυθμό της αντίδρασης, άσχετα με την ποσότητα του οξειδωτικού που έχουμε προσθέσει.



5.2.1



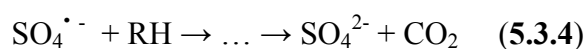
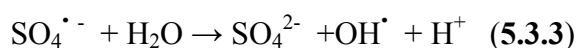
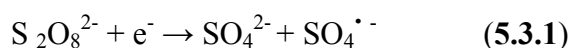
5.2.2

Διάγραμμα 5.2 Επίδραση ποσότητας οξειδωτικού σε διάλυμα 50 ppm AO7 α) στον αποχρωματισμό β) στη συγκέντρωση του AO7. [AO7]=50ppm, [TiO₂]=100ppm.

5.3 Επίδραση προσθήκης $K_2S_2O_8$ στον αποχρωματισμό και στην αποδόμηση του Acid Orange 7.

Η ύπαρξη διαφόρων ανόργανων ιόντων είναι πολύ συνηθισμένη στα απόβλητα βιομηχανιών που περιέχουν χρώματα. Προσθέτοντας μία τέτοια ένωση, όπως το $K_2S_2O_8$, υπάρχει περίπτωση να προκληθεί αύξηση της φωτο-αποδόμησης του χρώματος. [13]. Επίσης η παρουσία του υπερθειικού καλίου συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, παρόλο που το pH μειώνεται, αφού επικρατούν όξινες συνθήκες στο διάλυμα.[3]

Γενικά, η προσθήκη ποσότητας $K_2S_2O_8$ επηρεάζει πολύ δραστικά το διάλυμα γιατί διευκολύνει τη δέσμευση των φωτο-παραγόμενων ηλεκτρονίων στον καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα συμβάλλει στο να δημιουργηθούν επιπλέον ελεύθερες ρίζες. Το υπερθειικό κάλιο δεσμεύει τα φωτο-διεγερμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και δημιουργεί θεικές ρίζες (SO_4^{2-}), οι οποίες είναι σωματίδια με πολύ ισχυρή οξειδωτική ικανότητα αφού διαθέτουν δυναμικό αναγωγής $E^0 = 2,6 \text{ V}$ όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις (1,2,3,4). Συνεπώς οι θεικές ρίζες συμβάλλουν θετικά στην αποδόμηση και τον αποχρωματισμό των αζωχρωμάτων. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι οι ακόλουθες :



Όπου e^- : είναι τα ηλεκτρόνια που έχουν παραχθεί από το αναγωγικό σθένος του TiO_2 . Οι εξισώσεις (5.3.1) και (5.3.2) ενισχύουν τον φωτο-καταλυτικό ρυθμό αντίδρασης, εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής. Το γεγονός αυτό επιτρέπει σε ένα μεγαλύτερο αριθμό οπών (H^+) να παράγουν ρίζες OH^{\bullet} . Όταν οι οπές αντιδράσουν με το H_2O . Δηλαδή μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η βελτίωση που προκαλεί το υπερθειικό κάλιο στην αντίδραση επηρεάζεται από το γεγονός ότι είναι

scavenger ηλεκτρονίων και από την ικανότητά του να παράγει ενδιάμεσα οξειδωτικά προϊόντα. [12],[17]

Η θειική ρίζα απορροφάται από στην επιφάνεια του TiO_2 και μειώνει την καταλυτική του δραστηριότητα. Επίσης το SO_4^{2-} αντιδρά με τις φωτο-διεγερμένες οπές (εξίσωση 5.3.5) και με ρίζες υδροξυλίου (εξίσωση 5.3.6) :



Αφού οι θειικές ρίζες είναι λιγότερο δραστικές από τις ρίζες υδροξυλίου και των οπών η υπέρβαση των $\text{SO}_4^{\cdot -}$ Μειώνει την φωτο-αποδόμηση του χρώματος.[12]

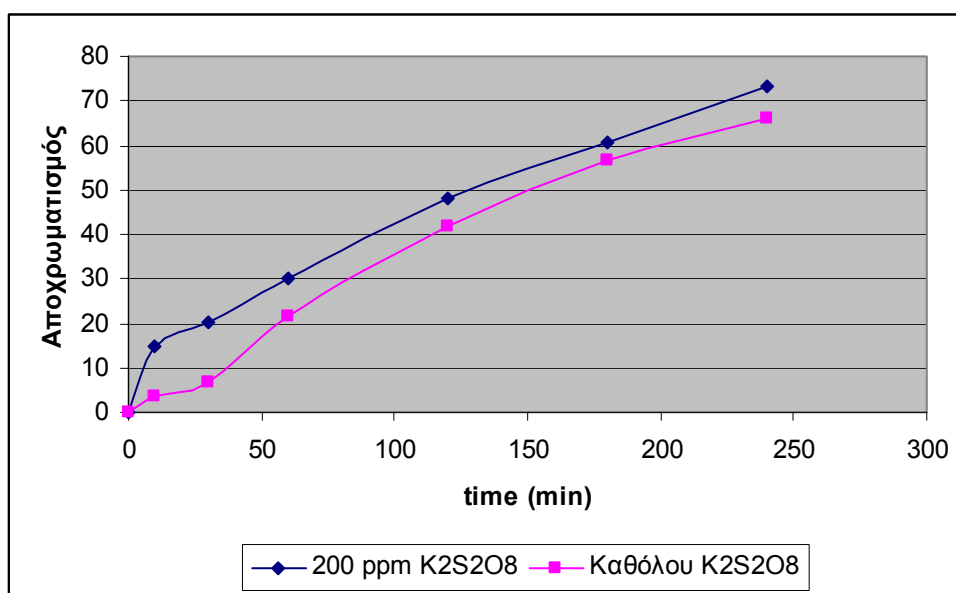
Παρατηρούμε από το διάγραμμα 5.3.1 ότι με την προσθήκη υπερθειικού καλίου σε διάλυμα που περιέχει ΑΟ7 και φωτοκαταλύτη TiO_2 ,ότι ο αποχρωματισμός του διαλύματος βελτιώνεται σε μικρό βαθμό. Το ποσοστό του αποχρωματισμού είναι περίπου 73% με την προσθήκη του υπερθειικού καλίου και 66% χωρίς την προσθήκη αυτού. Παρατηρούμε ότι ο αποχρωματισμός είναι αρκετά ικανοποιητικός με την προσθήκη $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ γεγονός το οποίο αναμένεται.

Στο **διάγραμμα 5.3.2** βλέπουμε ότι η αποδόμηση του ΑΟ7 με την προσθήκη του $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ φτάνει σε ποσοστό 85%. Όμως παρατηρούμε ότι η αποδόμηση χωρίς την προσθήκη του οξειδωτικού είναι επίσης πολύ αποδοτική γύρω στο 88%. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα γιατί και στις δύο περιπτώσεις η αποδόμηση είναι αποτελεσματική.

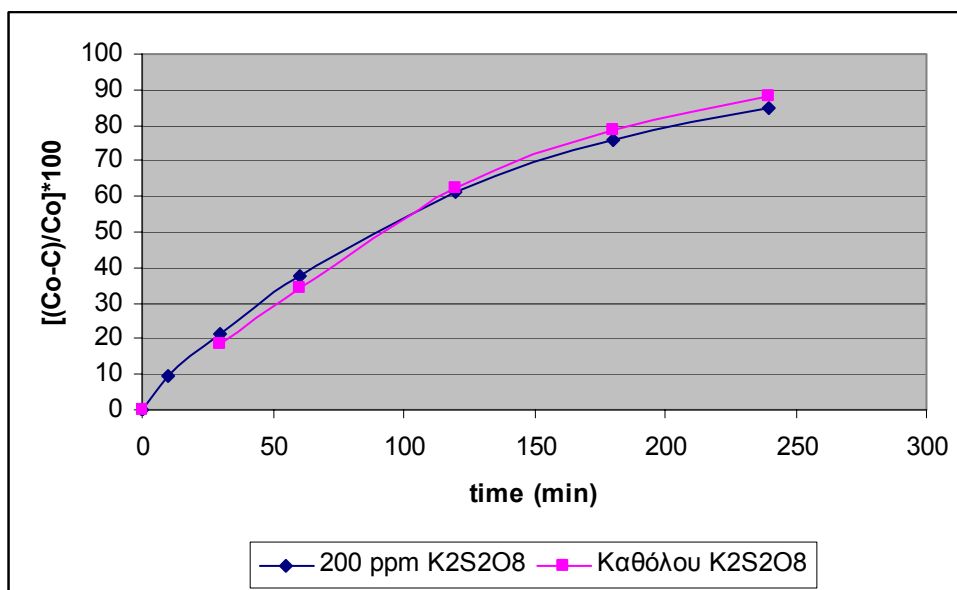
Γενικά, η προσθήκη του οξειδωτικού $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ σε διάλυμα ΑΟ7 με καταλύτη, συντελεί στην αύξηση του αποχρωματισμού και της αποδόμησης του διαλύματος. Το $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ παγιδεύει το φωτο-διεγερμένο ηλεκτρόνιο εμποδίζοντας την επανασύνδεση με τις οπές και την ίδια στιγμή παράγεται η σουλφονική ρίζα, η οποία είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό.

Τέλος, έρευνες έχουν δείξει ότι το υπερθειικό κάλιο δεν μειώνει τον ρυθμό της αντίδρασης καθώς αυξάνεται η ποσότητά του όπως συμβαίνει με το H_2O_2 . Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι η δράση των οξειδωτικών δεν είναι τέτοια μόνο λόγω των παγιδευμένων ηλεκτρονίων , αλλά επίσης λόγω της δυνατότητάς τους να απορροφούν φως και να λειτουργούν σαν ευαισθητοποιητές μέσω της παραγωγής των σουλφονικών ριζών και η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του ΑΟ7 με την προσθήκη του οξειδωτικού, οφείλεται όχι μόνο στην αποτροπή της

επανασύνδεσης του ηλεκτρονίου-οπής αλλά και λόγω της φωτοκαταλυτικής δράσης του οξειδωτικού. [3] [13]



5.3.1



5.3.2

Διάγραμμα 5.3 Επίδραση προσθήκης υπερθειϊκού καλίου ($K_2S_2O_8$) σε ποσότητα 50 ppm Orange II και 200 ppm TiO_2 . α) Αποχρωματισμός AO7 και β) Συγκέντρωση AO7

5.4 Επίδραση προσθήκης 1,4-Βενζοκινόνης και αζιδίου του νατρίου στον αποχρωματισμό και στην αποδόμηση του Acid Orange 7.

Με την προσθήκη της 1,4-benzoquinone έχουμε αρνητικά αποτελέσματα για την αποδόμηση και τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Είναι ένας καταστολέας των ριζών του υπεροξειδίου. Η βενζοκινόνη είναι από εκείνες τις ενώσεις που επιδρούν αρνητικά στην εξέλιξη της αντίδρασης γιατί είναι καταστολέας (=quencher). Αυτό σημαίνει ότι καταστέλλει την δράση των ριζών του οξυγόνου. ($O_2^{\cdot -}$). Στην περίπτωση που επιδρά σε ένα διάλυμα που περιέχει αζώχρωμα και κάποιο οξειδωτικό, εμποδίζει τον αποχρωματισμό και την διάσπασή του και ταυτόχρονα τη δράση του οξειδωτικού. Πιο συγκεκριμένα, καταστάλλει τον αποχρωματισμό του Acid Orange 7 όπως και τον σχηματισμό του H_2O_2 , υποδεικνύοντας ότι η ρίζα του υπεροξειδίου είναι ένα ενεργό ενδιάμεσο προϊόν. [1],[20]

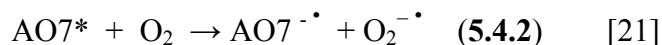
Στην **εξίσωση (5.4.1)** βλέπουμε το σχηματισμό της ρίζας της βενζοκινόνης [21]:



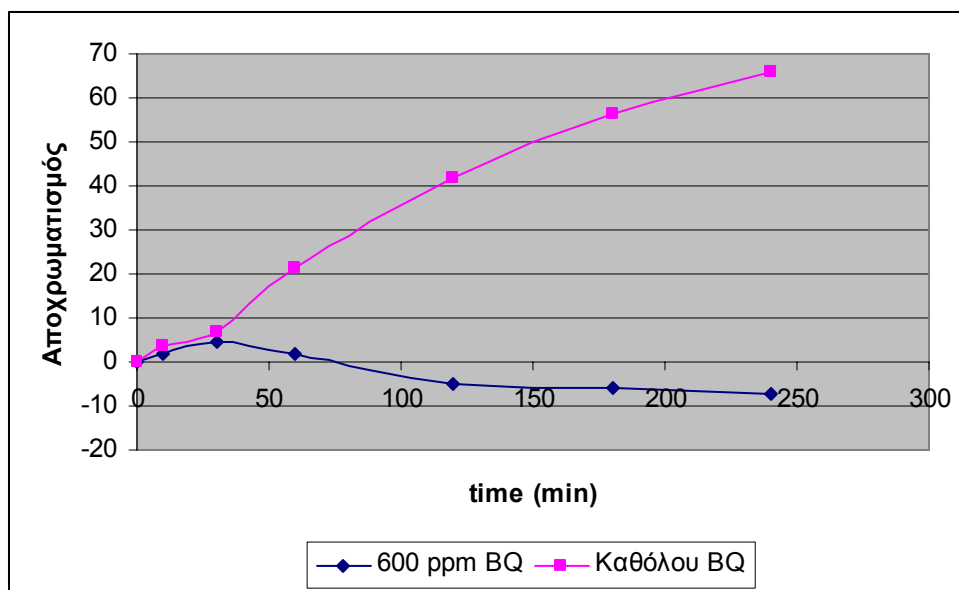
Η προσθήκη ποσότητας βενζοκινόνης σε διάλυμα με Acid Orange 7, εμποδίζει τον αποχρωματισμό που έχει προκληθεί από το φως σε όξινο ή βασικό μέσο λόγω του σχηματισμού $BQ^{\cdot -}$ και O_2 . Η φωτοαποδόμηση του Acid Orange 7 παράγει υποπροϊόντα τα οποία σε μεγάλους χρόνους ακτινοβολίας είναι εύκολο να αντιδράσουν με το οξυγόνο που παράγεται από την παραπάνω αντίδραση. [21]

Στο **διάγραμμα 5.4.1** φαίνεται ότι με την προσθήκη του καταστολέα, το διάλυμα δεν αποχρωματίζεται. Την πρώτη ώρα χωρίς την προσθήκη της βενζοκινόνης έχουμε αποχρωματισμό του διαλύματος σε ποσοστό 21,3% ενώ μετά την προσθήκη της έχουμε αποχρωματισμό σε ποσοστό μόλις 1,23%. Στην πορεία της πειραματικής διαδικασίας των τεσσάρων ωρών, παρατηρείται ότι ο αποχρωματισμός καταστέλλεται όταν η βενζοκινόνη αρχίζει να επιδρά. Η βενζοκινόνη σταματά την αντίδραση. Στην περίπτωση αυτή η βενζοκινόνη αντιδρά με ρίζες υπεροξειδίου γεγονός που επιβραδύνει τον αποχρωματισμό του διαλύματος και εμποδίζει την αντίδραση.

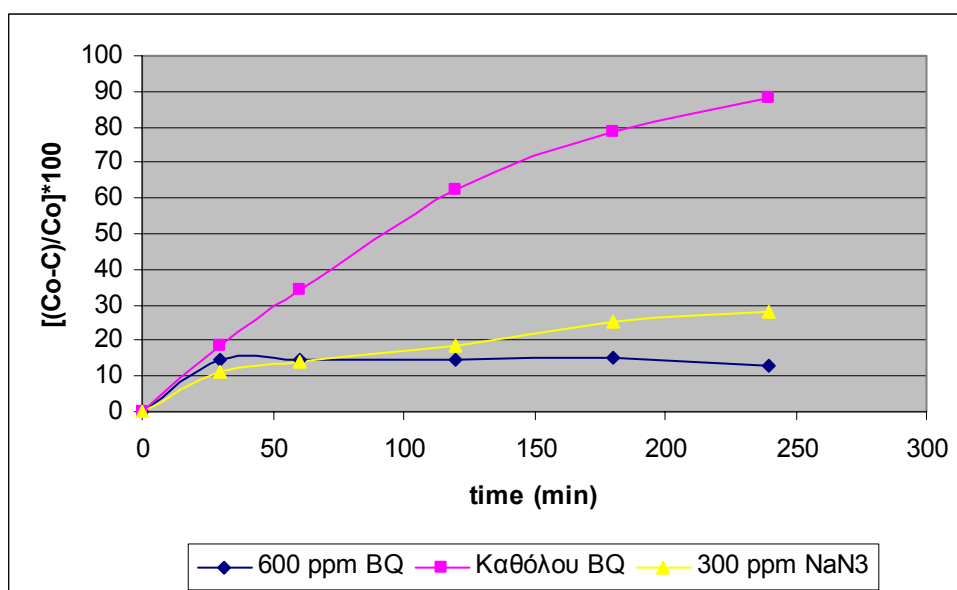
Στο **διάγραμμα 5.4.2** έχουμε την αποδόμηση του διαλύματος ΟΠ παρουσία TiO_2 , με την επίδραση προσθήκης 1,4- βενζοκινόνης και του αζιδίου του νατρίου (NaN_3). Όπως και στον αποχρωματισμό έτσι και στην αποδόμηση η προσθήκη ποσότητας βενζοκινόνης καταστέλλει την λειτουργία του φωτοκαταλύτη. Στις δύο πρώτες ώρες η αποδόμηση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη ποσότητας 1,4-βενζοκινόνης είναι 14,5% ενώ χωρίς την επίδραση αυτής είναι 34%. Στη συνέχεια βλέπουμε ότι ο βαθμός απόδοσης διατηρείται σχεδόν σταθερός, με τελικό ποσοστό απόδοσης, μετά από 4 ώρες, 12,7%. Χωρίς όμως την προσθήκη βενζοκινόνης το ποσοστό αποδόμησης ανέρχεται στο 88%. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι τα αναμενόμενα γιατί είναι γνωστό από μελέτες ότι η βενζοκινόνη είναι καταστολέας του αποχρωματισμού και της αποδόμησης της αντίδρασης, γιατί αντιδρά με ρίζες υπεροξειδίου, οι οποίες είναι ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης. Το αζίδιο του νατρίου αντιδρά με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου και εμποδίζει την αντίδραση [22], [1]. Το NaN_3 επίσης αντιδρά με $^1\text{O}_2$ (**εξίσωση 5.4.1**).



Το αζίδιο του νατρίου σε διάλυμα Acid Orange 7 έχει μικρότερη επίδραση στην απομάκρυνση του χρώματος σε σχέση με την 1,4-βενζοκινόνη, δείχνοντας ότι το $^1\text{O}_2$ δεν υπάρχει κατά τη διάρκεια των αρχικών βημάτων της αντίδρασης. Μόνο όταν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα σε μεγάλη ποσότητα είναι σε θέση να αλληλεπιδράσουν με το $^1\text{O}_2$ κάτω από την επίδραση φωτός.



5.4.1



5.4.2

Διάγραμμα 5.4 Επίδραση προσθήκης 1,4-Βενζοκινόνης σε ποσότητα 50 ppm Ο ΙΙ και 100 ppm TiO_2 . α) Αποχρωματισμός ΑΟ7 και επίδραση της βενζοκινόνης και του αζιδίου του νατρίου στη β) Συγκέντρωση ΑΟ7

5.5 Επίδραση προσθήκης 350 ppm TiO_2 στον αποχρωματισμό διαλυμάτων 50 ppm Acid Orange 7, Acid Orange 6 και Acid Orange 5.

Τα πειράματα διεξήχθησαν υπό συνθήκες διαρκούς αερισμού και ακτινοβόλησης με υπεριώδες φως. Ανάλογα με το αζώχρωμα που χρησιμοποιήθηκε, προέκυψαν και διαφορετικοί βαθμοί αποχρωματισμού.

Χρησιμοποιήθηκαν 350 ppm φωτοκαταλύτη TiO_2 με ποσοστό ανατάσης 100% και 50 ppm OII, OIV, OVI. Τα αζωχρώματα αποχρωματίστηκαν σε πολύ μεγάλο βαθμό, όμως ο μέγιστος αποχρωματισμός επετεύχθη κατά τη χρήση του Orange VI (Acid Orange 6) κατά 99%. **(Διάγραμμα 5.5)**. Από προηγούμενα πειράματα επελέγη η συγκεκριμένη ποσότητα του φωτοκαταλύτη γιατί ελήφθησαν πολύ ικανοποιητικά ποσοστά αποχρωματισμού για το Orange II που είχε χρησιμοποιηθεί. Οι άλλες ενώσεις της οικογένειας Orange αποχρωματίζονται το ίδιο καλά με ποσοστό αποχρωματισμού 95% για το Orange IV και 93% για το Orange II.

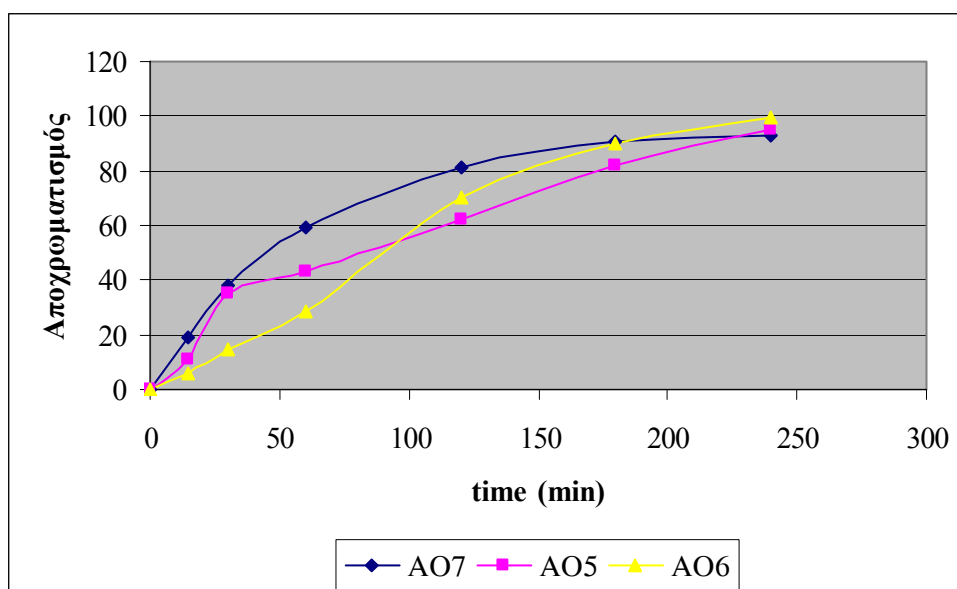
Από το παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το Acid Orange 6 καθυστερεί σημαντικά να φτάσει στον τελικό αποχρωματισμό του. Στην πρώτη μία ώρα βλέπουμε ποσοστό αποχρωματισμού 28,9% και ακολουθεί το Orange IV με ποσοστό 42,8% και το OII με το υψηλότερο ποσοστό για εκείνη την στιγμή 59%. Είναι λοιπόν φανερό ότι το Acid Orange 7 κατά τη διάρκεια του πειράματος έχει πολύ καλά ποσοστά αποχρωματισμού. Στη συνέχεια το Orange IV αποχρωματίζεται πιο γρήγορα σε σχέση με το Acid Orange 6

Τα διαλύματα έχουν αποχρωματιστεί σχεδόν ολοκληρωτικά χωρίς μεγάλες αποκλίσεις, αλλά είναι φανερό ότι το Acid Orange 7, με ένα υδροξύλιο στη χημική του δομή, στη συνολική διάρκεια του πειράματος, έχει τον καλύτερο αποχρωματισμό. Ακολουθεί το Acid Orange 6 που με δύο υδροξύλια στο μόριό του αποχρωματίζεται σε υψηλό ποσοστό και τέλος, το Orange IV, χωρίς ομάδα υδροξυλίου αποχρωματίζεται σε μεγάλο βαθμό, αλλά κατά τη διάρκεια της κατάλυσης παρατηρούμε ότι καθυστερεί η απομάκρυνση του χρώματος.

Επίσης μετρήθηκαν τα PH των τριών διαλυμάτων 50 ppm και βρέθηκαν :

ΤΥΠΟΣ	ΑΛΛΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	PH
Acid Orange 6	Tropaeolin 0	5.3
Orange 4	Tropaeolin 00	5.3
Acid Orange 7	Tropaeolin 000	5.9

Πίνακας 5.5.1



Διάγραμμα 5.5 Αποχρωματισμός διαφόρων αζωχρωμάτων της οικογένειας Orange Orange II, Orange IV, Orange VI. $[AO7] = [AO6] = [AO5] = 50 \text{ ppm}$, $[TiO_2] = 350 \text{ ppm}$.

5.6 Επίδραση της φύσης των καταλυτών στον αποχρωματισμό του Acid Orange 6

Τα πειράματα διεξήχθησαν υπό συνθήκες συνεχούς αερισμού και η θερμοκρασία του διαλύματος παράμενε σταθερή. Η ποσότητα των καταλυτών που βάλαμε είναι 350 ppm και το αζώχρωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι Acid Orange 6 σε ποσότητα 50 ppm. Οι τρεις καταλύτες που έχουμε προσθέσει είναι το διοξείδιο του τιτανίου τύπου ανατάσης, διοξείδιο του τιτανίου τύπου rutile και TiO₂ hombikat τύπου ανατάσης. Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τα χαρακτηριστικά του κάθε καταλύτη:

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΡΦΗ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	ΒΕΤ ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ
Tronox-Anatase	100% anatase	20 nm	90 m ² /g
Tronox-Rutile	100% rutile	—	7 m ² /g
Hombikat	100% anatase	5 nm	>250 m ² /g

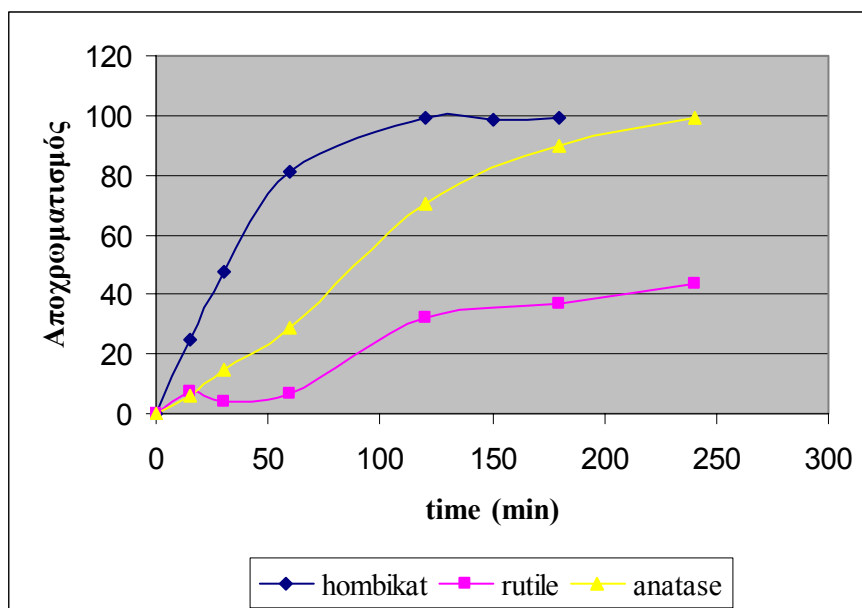
Πίνακας 5.6.1. Χαρακτηριστικά των καταλυτών

Η διαφορετική συμπεριφορά του TiO₂ τύπου rutile σε σχέση με αυτήν τύπου anatase είχε αρχικά αποδοθεί στο διαφορετικό δυναμικό αναγωγής (πιο θετικό για το ρουτίλιο) και στην υψηλότερη ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπής που υπάρχει στο ρουτίλιο. Μια άλλη εξήγηση είναι ότι όταν υπάρχει O₂, το ρουτίλιο έχει χαμηλή φωτο-καταλυτική δραστηριότητα λόγω χαμηλής απορροφητικότητας του O₂ στην επιφάνεια του καταλύτη. [18] Η καλύτερη απόδοση του ενός καταλύτη έναντι του άλλου μπορεί να οφείλεται σε μηχανισμούς που συμβαίνουν στην επιφάνεια του καταλύτη, περιλαμβάνοντας συγκεκριμένη απορρόφηση του χρώματος και πυκνότητα των μορίων OH. [9].

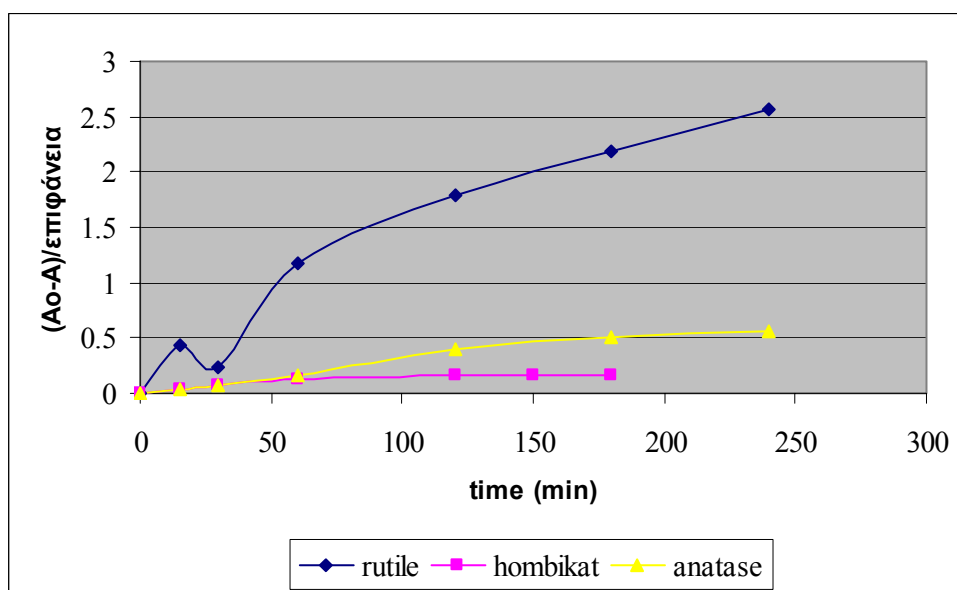
Από το **διάγραμμα 5.6.1** φαίνεται ότι ο πιο αποδοτικός καταλύτης είναι το Hombikat. Αποχρωματίζει το διάλυμα σε τρεις ώρες ολοκληρωτικά. Η anatase φτάνει σε ποσοστό πλήρους αποχρωματισμού αλλά στις 4 ώρες, ενώ ο καταλύτης rutile

παρουσιάζει μια πιο αργή συμπεριφορά στο υδατικό διάλυμα του Acid Orange 6. Από τις περισσότερες μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι η ανατάση είναι καλύτερος καταλύτης από το ρουτίλιο. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι το ρουτίλιο έχει μικρή χωρητικότητα απορρόφησης απέναντι στο μοριακό οξυγόνο. Μια άλλη εξήγηση είναι ότι το ρουτίλιο έχει μικρή επιφάνεια επαφής σε σχέση με του άλλους δύο καταλύτες και αυτό σημαίνει ότι έχουμε γρήγορη επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπής και συνεπώς πιο αργή εξέλιξη στην φωτοκατάλυση.[19]

Όσο αφορά το hombikat και την anatase πιθανότατα ισχύει ότι επειδή το hombikat έχει μεγάλη επιφάνεια επαφής είναι πιο αποδοτικό σε σχέση με την ανατάση. Όμως έχουμε μικρό μέγεθος μορίων για το hombikat. Χρειάζεται να υπάρχει μια αναλογία μεταξύ επιφάνειας επαφής και του μεγέθους των σωματιδίων. Ο καλύτερος καταλύτης θα είναι αυτός του οποίου θα είναι μεγάλη όχι μόνο η ειδική του επιφάνεια αλλά και το μέγεθος των μορίων του. Στο **διάγραμμα 5.6.2** παρατηρούμε ότι ο πιο αποδοτικός καταλύτης σε σχέση με την επιφάνεια επαφής του είναι το rutile. Το διάγραμμα αυτό προέκυψε από το διάγραμμα **5.6.1** βάζοντας στον άξονα y αποχρωματισμό ανά μονάδα επιφάνειας $[(A_0-A)/\text{επιφάνεια}]$, με μονάδες $(\text{Abs}/\text{m}^2/\text{g})$. Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε ποιος καταλύτης είναι πιο αποδοτικός σε σχέση με την ειδική του επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η σύγκριση των τριών καταλυτών με μία κοινή παράμετρο.



Διάγραμμα 5.6.1 Επίδραση της φύσης των καταλυτών σε διάλυμα Acid Orange 6.



Διάγραμμα 5.6.2 Επίδραση της επιφάνειας του καταλύτη σε διάλυμα Acid Orange 6

5.7 Επίδραση της αλλαγής του pH σε διάλυμα 50 ppm Acid Orange 6 παρουσία 350 ppm καταλύτη ανατάσης TiO_2

Για τον καταλύτη TiO_2 της δομής anatase, σε νάνο μέγεθος είναι γνωστό ότι το pH_{ZPC} (ισοηλεκτρικό pH) είναι ίσο με την τιμή **5,1**. Έτσι, η επιφάνειά του είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένη ανάλογα με το χαμηλό ή υψηλό pH . Αυτή η συμπεριφορά αναμένεται να έχει πρωταρχική επίδραση στην προσρόφηση του χρώματος πάνω στον καταλύτη και κατά επέκταση να επιδράσει ολοκληρωτικά στην φωτο-καταλυτική διεργασία.

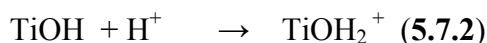
Ρυθμίζουμε το pH σε όξινο περιβάλλον με τιμή 3, προσθέτοντας μερικές σταγόνες HCl 1M και βασικό με τιμή 9.6, μετά από προσθήκη μικρής ποσότητας 1M NaOH . Ο καλύτερος αποχρωματισμός επιτυγχάνεται όταν έχουμε το όξινο pH . Όσο αυξάνεται το pH του διαλύματος τόσο λιγότερο αποχρωματισμό έχουμε. Και τα τρία ποσοστά αποχρωματισμού είναι αρκετά αποδοτικά, αλλά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης βλέπουμε να είναι ταχύτερος ο αποχρωματισμός του διαλύματος με $\text{pH}=3$ και στη συνέχεια να ακολουθεί το διάλυμα με $\text{pH}=5$ και τέλος το διάλυμα με το πιο αλκαλικό $\text{pH}=9.6$. Στην προκειμένη περίπτωση μελετάται η επίδραση του pH στον αποχρωματισμό του Acid Orange 6. Το φυσικό pH του διαλύματος που παρασκευάζεται είναι ίσο με **5,3**, δηλαδή βρίσκεται κοντά στο ουδέτερο σημείο της ανατάσης.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το διοξείδιο του τιτανίου όταν βρίσκεται σε βασικό περιβάλλον, δηλαδή στην περίπτωση μας 9.6, ισχύει η παρακάτω αντίδραση:



Το βασικό pH σημαίνει ότι έχουμε περισσότερες ρίζες υδροξυλίου στο διάλυμα και η επιφάνεια του καταλύτη είναι φορτισμένη αρνητικά. (TiO^-). Το φυσικό pH του διαλύματος του Acid Orange 6 είναι 5,3 δηλαδή βρίσκεται κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο για την ανατάση (ουδέτερο σημείο). Το μόριο του αζωχρώματος είναι φορτισμένο αρνητικά να παρατηρήσουμε την χημική του δομή. Αυτό σημαίνει ότι το χρώμα που έχει αρνητικό φορτίο δεν μπορεί να προσροφηθεί στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του καταλύτη λόγω απωστικών δυνάμεων.

Από την άλλη πλευρά, όταν έχουμε όξινο pH τότε η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά όπως μας δείχνει η παρακάτω αντίδραση:



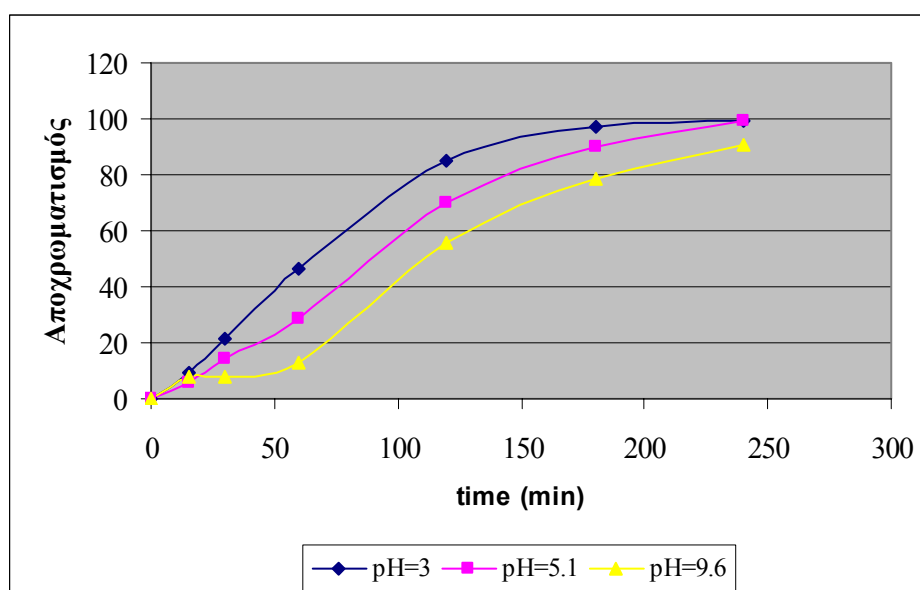
Το Acid Orange 6 είναι αρνητικά φορτισμένο, παρατηρώντας την χημική του δομή, συνεπώς επιτυγχάνεται η ρόφηση του χρώματος στην ελεύθερη επιφάνεια του καταλύτη λόγω ελκτικών δυνάμεων. [3], [9], [20]

Για $\text{pH}=3$ ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγαλύτερος δηλαδή το χρώμα απορροφάται γρηγορότερα στην επιφάνεια του καταλύτη άρα το αποτέλεσμα που προέκυψε είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία.

Στην αντίθετη περίπτωση, με βασικό pH ο ρυθμός αποχρωματισμού του διαλύματος είναι μικρός, όπως παρατηρήθηκε και κατά την πειραματική διαδικασία.

Αφού το pH του διαλύματος εξαρτάται από τον τύπο του χρώματος, τις ιδιότητες της επιφάνειας του καταλύτη και της επίδρασης στην αποδοτικότητα της φωτοκατάλυσης, αυτό πρέπει να ελέγχεται πριν την εφαρμογή.

Από το **διάγραμμα 5.7** βλέπουμε ότι κατά την εξέλιξη του πειράματος ο πιο γρήγορος αποχρωματισμός είναι με το μικρότερο pH λόγω γρηγορότερης προσρόφησης του χρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη.



Διάγραμμα 5.7 Επίδραση του pH σε διάλυμα Acid Orange 6

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση χρώματος οργανικού φορτίου και ο διαχωρισμός των αζωχρωμάτων και των προϊόντων διάσπασης τους. Τα διαλύματα αζωχρωμάτων που μελετήθηκαν ήταν Acid Orange 7, Acid Orange 6 και Acid Orange 5. Η μέθοδος που επιλέχθηκε ήταν η φωτοκατάλυση με ακτινοβολία UV και διάφορους τύπους καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν TiO_2 , anatase, rutile και hombikat.

Η επίδραση του καταλύτη TiO_2 anatase στο διάλυμα Acid Orange 7 ήταν θετική. Η προσθήκη ποσότητας καταλύτη αυξάνει την φωτοκατάλυση. Κατά την προσθήκη της μεγαλύτερης ποσότητας καταλύτη, 350 ppm, παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση και διάσπαση του αζωχρώματος κατά 85% και 98% αντίστοιχα.

Όσο αφορά την επίδραση του οξειδωτικού H_2O_2 δεν παρατηρήθηκαν τα αποτελέσματα που θα αναμενόταν. Γενικά, με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου αναμένεται επιτάχυνση της φωτοκατάλυσης γιατί οι ρίζες υδροξυλίου είναι διαθέσιμες να επιδράσουν στην διάσπαση των αρωματικών δακτυλίων αυξάνοντας το ρυθμό της αντίδρασης. Οι ποσότητες του H_2O_2 που προσθέσαμε ήταν 21 ppm, 300 ppm και 400 ppm. Στην προκειμένη περίπτωση, φαίνεται ότι με την προσθήκη του ισχυρού οξειδωτικού ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται και έχουμε ποσοστό αποχρωματισμού και διάσπασης του διαλύματος κατά 55,6% και 61,2% αντίστοιχα, ενώ μόνο με την παρουσία του καταλύτη η απομάκρυνση και η διάσπαση του αζωχρώματος είναι 85% και 98% αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει γιατί το οξειδωτικό πιθανότατα λειτουργεί σαν «παγίδα» ριζών υδροξυλίου. Όμως, ανεξάρτητα από την αρνητική επίδραση που έχει η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου στο σύστημα της φωτοκατάλυσης παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του οξειδωτικού τόσο αυξάνεται ο αποχρωματισμός και η διάσπαση του διαλύματος.

Η προσθήκη ενός άλλου οξειδωτικού, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, επιδρά θετικά στην απομάκρυνση και στην διάσπαση του αζωχρώματος αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό. Το $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ παγιδεύει φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια εμποδίζοντας την επανασύνδεση με τις οπές και την ίδια στιγμή παράγεται η σουλφονική ρίζα, η οποία είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό. Έτσι, η βελτίωση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του AO7 με

την προσθήκη του οξειδωτικού, οφείλεται όχι μόνο στην αποτροπή της επανασύνδεσης του ηλεκτρονίου-οπής αλλά και λόγω της φωτοκαταλυτικής δράσης του οξειδωτικού.

Κατόπιν, μελετήθηκε η προσθήκη ουσιών που καταστέλλουν τον ρυθμό της αντίδρασης (quenchers), 1,4-βενζοκινόνη και αζίδιο του νατρίου. Το διάλυμα δεν αποχρωματίζεται και η διάσπαση με την προσθήκη 600 ppm βενζοκινόνης φτάνει στο 12.7% ενώ με την προσθήκη 300 ppm NaN_3 το ποσοστό διάσπασης ανέρχεται στο 30%. Η βενζοκινόνη αντιδρά με ρίζες υπεροξειδίου ενώ το αζίδιο του νατρίου αντιδρά με ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου και με $^1\text{O}_2$. Το NaN_3 δείχνει μια καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με την βενζοκινόνη στο διάλυμα. Στα αρχικά βήματα της αντίδρασης το $^1\text{O}_2$ δεν εμφανίζεται. Μόνο όταν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα σε μεγάλη ποσότητα αλληλεπιδρούν με το $^1\text{O}_2$ κάτω από την επίδραση φωτός και έτσι αυξάνουν σε ένα βαθμό το ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει σε μεγαλύτερο βαθμό όταν υπάρχει το NaN_3 από όταν υπάρχει η βενζοκινόνη σαν καταστολέας.

Επίσης, μελετήθηκε η προσθήκη ποσότητας καταλύτη σε διαλύματα ίσης ποσότητας αζωχρωμάτων της οικογένειας Orange, Acid Orange 7, Acid Orange 6, και Acid Orange 5. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διοξείδιο του τιτανίου τύπου ανατάσης και η ποσότητα αυτού 350 ppm. Επελέγη η ποσότητα αυτή γιατί κρίθηκε ότι από τα προηγούμενα πειράματα ότι αυτή ήταν η καλύτερη ποσότητα από αυτές που προστέθηκαν. Τα pH των διαλυμάτων κυμάνθηκαν γύρω στο 5,5. Το Acid Orange 6 καθυστερεί να φτάσει στον αποχρωματισμό αλλά επιτυγχάνεται απομάκρυνση χρώματος κατά 99%. Το Acid Orange 5 αποχρωματίζεται σε ποσοστό 95% ενώ το Acid Orange 7 σε ποσοστό 92%. Τα επίπεδα αποχρωματισμού των τριών αζωχρωμάτων είναι πολύ υψηλά αλλά την καλύτερη συμπεριφορά την εμφανίζει το Acid Orange 7 γιατί φτάνει πολύ ομαλά στον τελικό αποχρωματισμό του.

Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της φύσης των καταλυτών στο αζώχρωμα Acid Orange 6. Από αυτή την πειραματική διαδικασία παρατηρήθηκε η αδυναμία του rutile να αποχρωματίσει το διάλυμα. Ο καταλύτης hombikat αποχρωμάτισε το διάλυμα σε ποσοστό 99,5% τις πρώτες τρεις ώρες, ενώ η ανατάση περίπου στις 4 ώρες της πειραματικής διαδικασίας στο ίδιο περίπου ποσοστό. Το γεγονός αυτό

οφείλεται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που έχει το hombikat ($250 \text{ m}^2/\text{g}$) έναντι των άλλων δύο καταλυτών. Το ρουτίλιο έχει μικρή επιφάνεια επαφής ($7 \text{ m}^2/\text{g}$) σε σχέση με του άλλους καταλύτες και αυτό συνεπάγεται γρήγορη επανασύνδεση ηλεκτρονίου- οπής άρα πιο αργή εξέλιξη στην φωτοκατάλυση. Επίσης είναι πολύ πιθανό το rutile να έχει μικρή χωρητικότητα απορρόφησης απέναντι στο μοριακό οξυγόνο.

Τέλος, τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από την αλλαγή του pH στο διάλυμα είναι ότι όσο πιο μικρό είναι το pH του διαλύματος τόσο πιο αποτελεσματικός είναι ο αποχρωματισμός του. Σε όξινο pH, το Acid Orange 6, που είναι αρνητικά φορτισμένο, απορροφάται στην επιφάνεια του θετικά φορτισμένου καταλύτη και έτσι δικαιολογείται η απορρόφηση χρώματος που παρατηρείται. Το ισοηλεκτρικό pH του διαλύματος ανατάσης (ουδέτερο σημείο) είναι ίσο με 5,1. Η επιφάνεια του καταλύτη φορτίζεται θετικά διότι, λόγω του όξινου pH παρατηρούνται περισσότερες θετικές ρίζες υδρογόνου στην επιφάνεια του και έτσι το μόριο του διοξειδίου του τιτανίου φορτίζεται θετικά. Στην περίπτωση του αλκαλικού pH παρατηρείται μείωση του αποχρωματισμού. Αυτό συμβαίνει γιατί λόγω του βασικού pH έχουμε περισσότερες αρνητικές ρίζες υδροξυλίου στην επιφάνεια του καταλύτη γεγονός που τον κάνει να φορτίζεται αρνητικά και να απωθεί το αρνητικά φορτισμένο μόριο του αζωχρώματος από την επιφάνειά του λόγω απωστικών δυνάμεων Coulomb.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Maria Styliadi, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, (2003), "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental* 47 pp189-201.
- [2] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, (2004), "Photo destruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters", *Chemosphere* 55 pp 129-134.
- [3] Ioannis K. Konstantinou and Triantafyllos A. Albanis, (2004), "TiO₂- assisted photo catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", *Applied Catalysis B: Environmental* 49 pp 1-14.
- [4] N. Daneshvar, D. Salari, A.R Khataee, (2004), "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) pp 317-322.
- [5] J. Fernandez, J Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla, (2004), Orange II photocatalysis on immobilized TiO₂ Effect of the pH and H₂O₂, *Applied catalysis B: Environmental* 48 pp 205-211.
- [6] Βελεγράκη Θεοδώρα, (2004) "Επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων αζωχρωμάτων με προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες", Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [7] Παπαδάμ Χ. Θεοδώρα, (2005), "Συνεπεξεργασία οργανικών και μετάλλων με φωτοκατάλυση" Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [8] A. Pieleesz, I. Baranowska, A. Rybak and A. Włochowicz, (2002), "Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting

from Selected Azo Dyes”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 53, Issue 1, pp 42-47.

- [9] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostino, (2005), “Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals immobilized onto substrates”, *Applied Catalysis B: Environmental* 55, pp 81-91.
- [10] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, (2003), “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 pp 65-82.
- [11] Maria Styliadi, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, (2003), “Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 pp 271-286.
- [12] M. Muruganandham, M. Swaminathan, (2006), “Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process”, *Dyes and Pigments* 68 pp 133-142.
- [13] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, (2005), “Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts” *Applied Catalysis B: Environmental* 59 pp 83-91.
- [14] M. A. Barakat, J. M. Tseng, C.P. Huang (2005), “Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds” *Applied Catalysis B: Environmental* 59 pp 101-106.
- [15] Yingxu Chen, Shiyang Yang, Kan Wang, Liping Lou, (2005), “Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated

photodegradation of Acid Orange 7", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry xxx.

- [16] E. Frati, A.M. Khatib, P. Front, A. Panasyuk, F. Aprile and D.R. Mitrovic, (1997), "Degradation of hyaluronic acid by photosensitized riboflavin in vitro. Modulation of the effect by transition metals, radical quenchers, and metal chelators", Free Radic. Biol. Med. vol 22, No. 7 pp 1139-1144.
- [17] S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernandez-Ibanez, A. Campos (2000), "Optimising solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers", Applied Catalysis B. Environmental 28, pp163-174.
- [18] A. Sclafani, J.M. Herrmann, (1996), "Comparison of the Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, J. Phys. Chem. 100 pp 13655-13661.
- [19] Masao Kaneko, Ichiro Okura, PHOTOCATALYSIS, Science and Technology.
- [20] Theodora Velegraki, Ioannis Poullos, Magdalini Charalabaki, Nicolas Kalogerakis, Petros Samaras and Dionissios Mantzavinos, (2005), "Photocatalytic and sonolytic oxidation of acid orange 7 in aqueous solution", Applied Catalysis B: Environmental 62, pp 159-168.
- [21] J. Bandara and J. Kiwi, (1999), "Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of H₂O₂ Induced by visible light in oxygenated solutions of the azo", New J. Chem. 23 pp. 717-724.
- [22] Jean-Marie Herrmann, (1999), "Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", Catalysis Today vol 53 pp 115-129.

- [23] www.sigmaaldrich.com
- [24] www.jtbaker.com
- [25] www.wikipedia.org
- [26] www.ofite.com