

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	4
2.1.	Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο.....	4
2.2.	Η φωτοκαταλυτική οξείδωση.....	7
2.3.	Ημιαγώγιμα υλικά – Καταλύτες	9
3.	ΑΖΟΧΡΩΜΑΤΑ.....	12
4.	ΧΡΩΜΙΟ.....	14
5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	16
5.1.	Αντιδραστήρια.....	16
5.2.	Αναλύσεις.....	16
5.2.1.	Μέτρηση pH.....	16
5.2.2.	Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου οξυγόνου – COD.....	17
5.2.3.	Μέτρηση χρώματος	17
5.2.4.	Μέτρηση Cr (VI)	18
5.2.5.	Φυγοκέντριση.....	19
5.2.6.	Μέτρηση ηλιακής ακτινοβολίας.....	19
5.2.7.	Ζύγιση.....	19
5.3.	Πειραματική διαδικασία	19
6.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΡΥΠΟΥ Orange I	22
6.1.	Φωτολυτική και καταλυτική επεξεργασία Orange I	22
6.2.	Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη TiO_2 στην φωτοκατάλυση Orange I	24
6.3.	Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Orange I στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/ TiO_2 27	
6.4.	Επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του Orange I.....	31
6.5.	Επίδραση του αερισμού στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του Orange I.....	35
6.6.	Επίδραση προσθήκης H_2O_2 στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/ TiO_2	38
6.7.	Επίδραση διάφορων ανιόντων στην φωτοκαταλυτική οξείδωση του Orange I	41
6.8.	Επίδραση της ανακύκλωσης καταλύτη στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού αποχρωματισμού του Orange I 44	
7.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ Orange I/Cr (VI)/ TiO_2	46
7.1.	Φωτολυτική και Φωτοκαταλυτική επεξεργασία Χρωμίου (VI) απουσία οργανικού ρύπου	46
7.2.	Καταλυτική επεξεργασία σε όξινο και φυσικό pH διαλυμάτων Orange I/Cr(VI)/ TiO_2 , Cr(VI)/ TiO_2	47
7.3.	Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία Orange I/Cr (VI)/ TiO_2 49	
7.4.	Επίδραση pH σε φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/Cr (VI)/ TiO_2	53
7.5.	Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Cr(VI) σε όξινο διάλυμα Orange I/Cr(VI)/ TiO_2	56
7.6.	Επίδραση προσθήκης H_2O_2 σε ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/Cr (VI)/ TiO_2	59
7.7.	Επίδραση ανακύκλωσης καταλύτη στην απόδοση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας όξινου διαλύματος Orange I/Cr ⁶⁺ / TiO_2	60
8.	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ Orange I/ TiO_2 , Orange I/Cr(VI)/ TiO_2	63
8.1.	Ετερογενής φωτοκατάλυση με ηλιακό φως	63
8.2.	Φωτοκατάλυση σε διάλυμα Orange I/ TiO_2 και Orange I/Cr ⁶⁺ / TiO_2 με ηλιακό φως	65
9.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	68
10.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	71

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) έχουν αναπτυχθεί ως επείγουσα τεχνολογία για την επεξεργασία επικίνδυνων οργανικών ενώσεων στα υγρά απόβλητα και στα υπόγεια νερά. Η ραγδαία ανάπτυξή τους την τελευταία δεκαετία οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου δε στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία.

Σε αυτές τις μεθόδους συμπεριλαμβάνεται ο οζονισμός (O_3), η ακτινοβολία UV, η φωτοκατάλυση, η σονόλυση και οι συνδυασμοί όζοντος με ακτινοβολία UV (O_3/UV), όζον και υπεροξειδίο του υδρογόνου (O_3/H_2O_2), ακτινοβολία UV με υπεροξειδίο του υδρογόνου (UV/H_2O_2), ακτινοβολία UV με όζον και υπεροξειδίο του υδρογόνου ($UV/O_3/H_2O_2$), και τέλος το αντιδραστήριο Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ανεξάρτητο ή σε συνδυασμούς με όζον και ακτινοβολία UV.

Η αποτελεσματικότητα τους στηρίζεται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH^\cdot), οι οποίες και αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον. Οι ρίζες υδροξυλίου ως ισχυρά οξειδωτικά σώματα αντιδρούν με τις οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου Η (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2, H_2O .

Αντιδραστήρια με υψηλό δυναμικό οξείδωσης, όπως το OH^\cdot , το O^\cdot , το O_3 και το H_2O_2 , είναι τα πιο αποτελεσματικά οξειδωτικά στην οξείδωση οργανικών ενώσεων από τα οποία το πιο ισχυρό οξειδωτικό στην πράξη είναι οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) ακολουθούμενες από το ατομικό οξυγόνο και το όζον. Οι ρίζες υδροξυλίου είναι γνωστό ότι παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον καθαρισμό των υδατικών διαλυμάτων τα οποία είναι ρυπασμένα με οργανικούς ρύπους αφού έχουν υψηλή οξειδωτική δράση συγκρινόμενες με άλλα οξειδωτικά (δυναμικό

οξειδοαναγωγής 2,8V). Επιτίθενται οι ρίζες υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) στα οργανικά μόρια με σταθερές ταχυτήτων που κυμαίνονται στα $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Επίσης έχουν μικρή εκλεκτικότητα στα μόρια τα οποία οξειδώνουν και για ένα οξειδωτικό σε επεξεργασία υγρών αποβλήτων αυτή η ιδιότητα αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα. Οι πιο αποτελεσματικές προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι είναι αυτές που παράγουν την ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$).

Η πλήρης χημική καύση των ρύπων δεν είναι πάντα απαραίτητη. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδυασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασσική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Οι προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α) βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στις εξής περιπτώσεις :

- Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων μικρού όγκου και μεγάλης ρύπανσης, τα οποία κατόπιν πρόκειται να υποβληθούν σε βιολογική επεξεργασία
- Επεξεργασία υπογείων νερών τα οποία περιέχουν επικίνδυνες ουσίες
- Επεξεργασία υγρών αποβλήτων που δεν είναι δυνατό να υποστούν βιολογική επεξεργασία διότι περιέχουν τοξικά συστατικά όπως το CN^-
- Τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων για περαιτέρω ελάττωση της τοξικότητάς τους
- Επεξεργασία ρυπασμένων εδαφών

Η ετερογενής φωτοκατάλυση, αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS) 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. Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις υπόλοιπες στην αδρανοποίηση τοξικών ρύπων στα υγρά απόβλητα και στον αέρα. Η ανάμιξη του προς καθαρισμό αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη (π.χ. TiO_2), ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό φως, επιφέρουν την πλήρη καταστροφή των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σ' αυτό. Πρόκειται για μία μέθοδο αντιρρύπανσης η οποία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον, αφού στην πραγματικότητα μιμείται τις διεργασίες αυτοκαθαρισμού της φύσης. Η παρουσία του καταλύτη απλώς επιταχύνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους την αποδόμηση.

Στα σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να συγκαταλεχθούν :

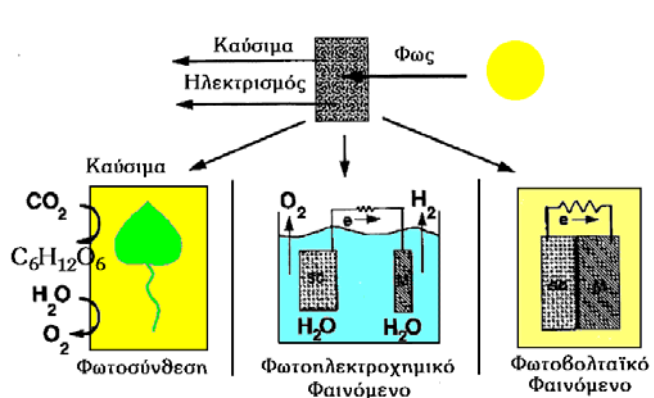
1. Η πλήρης φωτοκαταλυτική οξείδωση των οργανικών μορίων
2. Η χρήση και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις ρύπων
3. Οι φωτοκαταλύτες που είναι χημικά και βιολογικά αδρανή υλικά
4. Το σχετικά χαμηλό κόστος των φωτοκαταλυτών
5. Η δυνατότητα ανάκτησης και συνεπώς επαναχρησιμοποίησής τους, γεγονός που συνεπάγεται αφ' ενός τη μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αφ' ετέρου την αποφυγή της επιπλέον επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με χημικούς ρύπους
6. Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη βαρύτητα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας
7. Η απολυμαντική ικανότητα της μεθόδου.

2. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

2.1. Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Ως φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο εκείνο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο / ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, δηλαδή στο φαινόμενο που εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί έναν από τους 3 τρόπους μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική (Σχήμα 2.1.).



Σχήμα 2.1. : Μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και χημική ενέργεια.

Ως γνωστόν, τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, λόγω του ότι η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές / φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες τους.

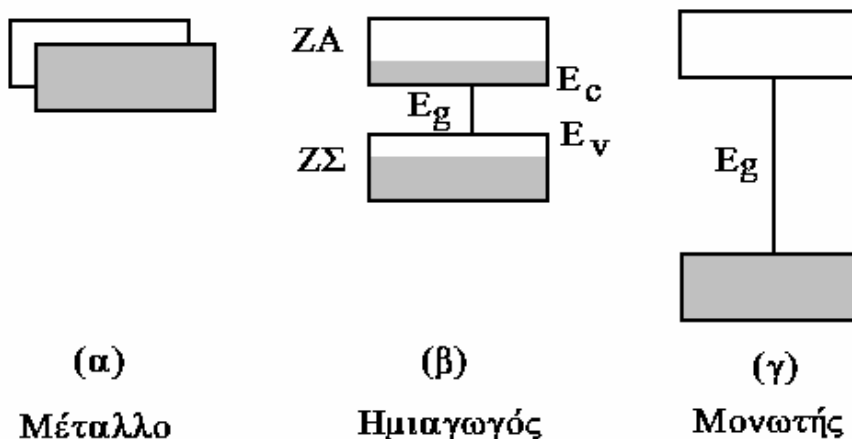
Μακροσκοπικά, η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση

του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ειδική αντίσταση (ρ), σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξεως των 10^{-6} Ohm.cm, για δε τους μονωτές κυμαίνεται μεταξύ 10^{14} - 10^{22} Ohm.cm. Στους ημιαγωγούς που αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση η ειδική αντίσταση (ρ) βρίσκεται στην περιοχή 10^{-2} - 10^9 Ohm.cm.

Μικροσκοπικά, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός στερεού, παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται απαγορευμένη ζώνη ή αλλιώς απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα (E_g).

Όταν ισχύει $E_g \ll kT$, ή αλλιώς όταν μεταξύ της ζώνης σθένους (ΖΣ) και της ζώνης αγωγιμότητας (ΖΑ) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα μέταλλα (Σχήμα 2.2.α). Για μεγαλύτερες τιμές του E_g ($\sim 1\text{eV}$), η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή (Σχήμα 2.2.β). Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των ημιαγωγών. Τέλος, σε ενώσεις με $E_g > 1.5\text{ eV}$ η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, λόγω θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (Σχήμα 2.2.γ).

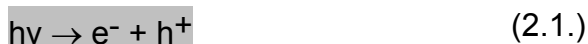
Ημιαγώγιμες ιδιότητες σε ένα στερεό μπορούν να επιτευχθούν και μέσω της παρουσίας προσμίξεων. Ανάλογα με το είδος των προσμίξεων, εάν ο ημιαγωγός έχει πλεονάζοντες φορείς αρνητικού φορτίου (e^-) ονομάζεται n-τύπου, ενώ αν έχει πλεονάζοντες φορείς θετικού φορτίου είναι p-τύπου.

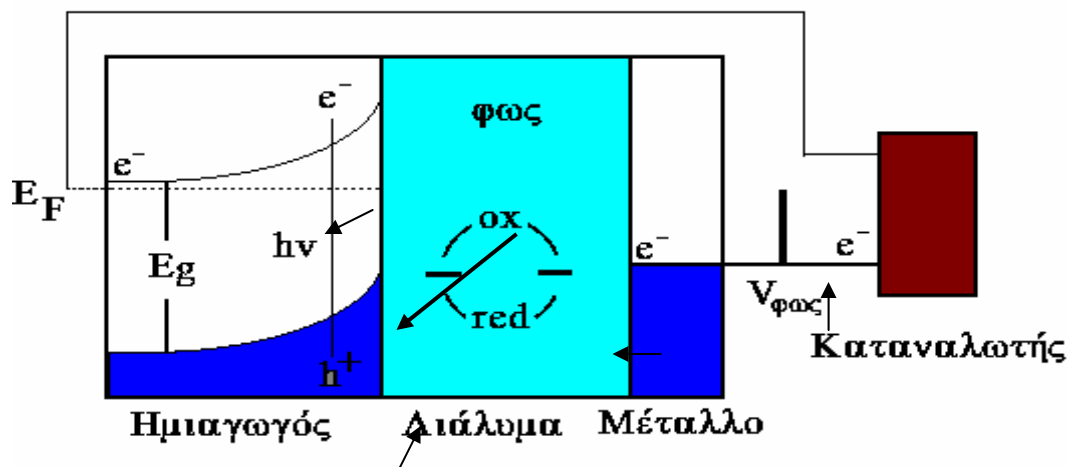


Σχήμα 2.2. : Διαχωρισμός των στερεών σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών. α: μέταλλο, β: ημιαγωγός, γ: μονωτής.

Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονικής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική ηλεκτροχημική και κατ' επέκταση φώτο ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φώτο ηλεκτροχημικού φαινομένου προϋποθέτει τα εξής : (1) την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγίμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+), καθώς και (2) την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φώτο δημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα.

Όπως προαναφέρθηκε το φώτο ηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγίμου υλικού με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (Σχήμα 2.3.). Κατά το φωτισμό του συστήματος ημιαγωγός / ηλεκτρολύτης με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους διεγείρονται απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού ($h\nu \geq E_g$), και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές στην ζώνη σθένους :





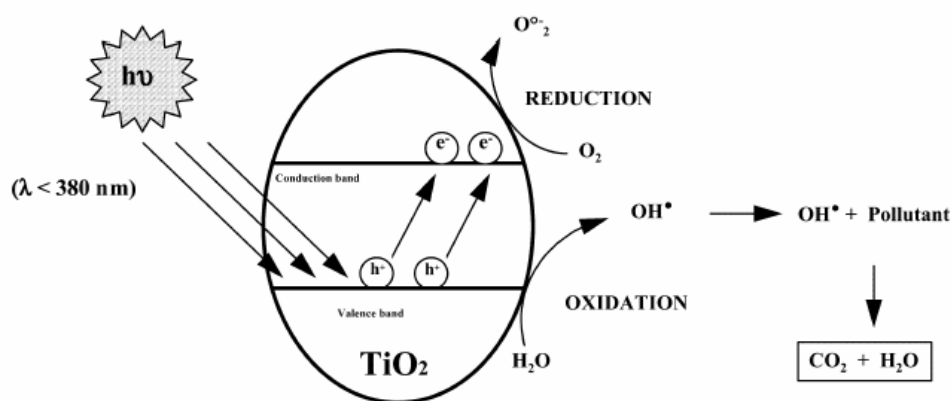
Σχήμα 2.3. : Αρχή λειτουργίας φωτοηλεκτροχημικού στοιχείου.

Τα φώτο δημιουργούμενα ζεύγη οπών / ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού, τα μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Τα φώτο δημιουργούμενα 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.

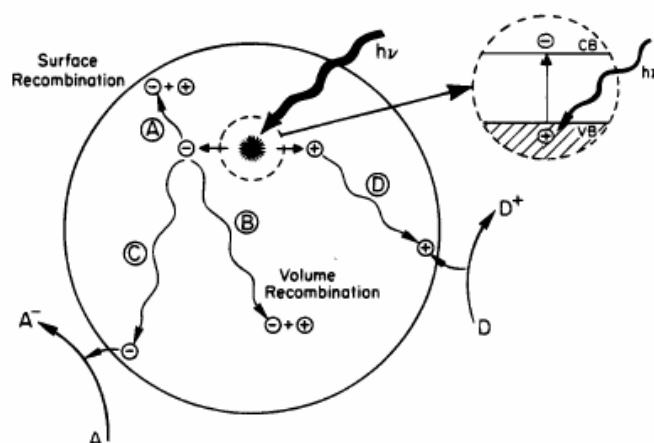
2.2. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση

Αντίστοιχα, ο κάθε κόκκος ημιαγώγιμης κόνεως (π.χ. TiO_2) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, από μόνος του σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος (Σχήμα 2.4.). Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου όπως και προηγουμένως ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου. Σε υδατικά διαλύματα οι φώτο δημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα

μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($OH\cdot$) (Σχήμα 2.5.). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών, τα αποδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 2.2.-2.8. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8V), είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπούν άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποδομούνται στη συνέχεια, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO_2 και διάφορα ανόργανα ιόντα.

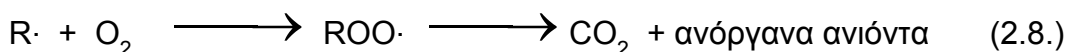
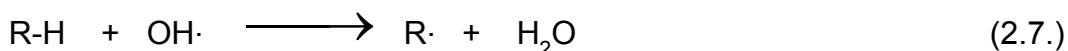
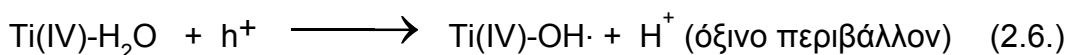
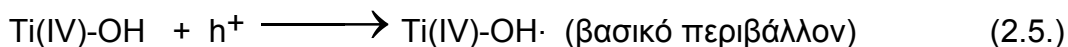
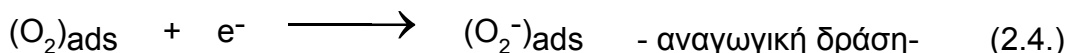


Σχήμα 2.4. : Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο.



Σχήμα 2.5. : Σχηματική απεικόνιση φωτοδιέγερσης μέσα σε κόκκο ημιαγώγιμης σκόνης ακολουθούμενη από φαινόμενα αποδιέγερσης (οξείδωση, αναγωγή, επανασύνδεση h^+/e^-).

Στην περίπτωση που ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται το TiO_2 ισχύει :



2.3. Ημιαγώγιμα υλικά – Καταλύτες

Ο ρόλος του ημιαγωγού στη φωτοκαταλυτική καταστροφή των ρύπων είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές του ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στη λειτουργικότητα του συστήματος. Οι ημιαγώγιμες ουσίες που ως επί το πλείστον έχουν χρησιμοποιηθεί για φώτο καταλυτικές εφαρμογές, τόσο στον περιβαλλοντικό όσο και στον ενεργειακό τομέα, είναι οι ακόλουθες : TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS . Μελέτες που έγιναν με σκοπό την σύγκριση των διάφορων φώτο καταλυτών έδειξαν ότι το οξειδίο του τιτανίου, TiO_2 , ημιαγωγός n-τύπου και συγκεκριμένα η δομή anatase, ακολουθούμενο από το οξειδίο του ψευδαργύρου, αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων. Το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστικότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση, με αποτέλεσμα

την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Επιπλέον είναι ένα βιολογικά αδρανές υλικό. Αντιθέτως το ZnO , αν και σε πολλές περιπτώσεις υπερτερεί του TiO_2 , δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως, λόγω του προβλήματος της φωτοδιάβρωσης που παρουσιάζει, ειδικά σε χαμηλά pH.

Ένα μεγάλο μειονέκτημα τόσο του TiO_2 όσο και του ZnO είναι το μεγάλο ενεργειακό τους χάσμα, $E_g = 3.2\text{eV}$, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση τους επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρά ταύτα και με αυτό το ποσοστό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Ημιαγωγοί όπως το CdS , CdSe , Si , καθώς και άλλοι με μικρότερο ενεργειακό χάσμα, ενώ παρουσιάζουν το πλεονέκτημα απορρόφησης μεγάλου μέρους του ορατού φάσματος, μειονεκτούν λόγω της εύκολης φώτο διάβρωσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση επιπλέον τοξικών προϊόντων (π.χ. Cd^{+2} , SeO_3^{-2}). Για το λόγο αυτό οι προσπάθειες επικεντρώνονται κατά κύριο λόγο στην βελτίωση των φώτο καταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 .

Από τις 3 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 χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φώτο διεγερμένων e^- και h^+ .

Τα τελευταία χρόνια, το TiO_2 σε νάνο μέγεθος, και ειδικότερα η anatase μορφή του TiO_2 έχουν συγκεντρώσει πολύ προσοχή εξαιτίας των εφαρμογών του σαν υλικό «κλειδί» για την φωτοκατάλυση, τις ηλεκτροχημικές συσκευές, τους ηλιοσυσσωρευτές. Πρωταρχικά το TiO_2 προσδιορίζεται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως η μορφολογία του, η κρυσταλλική του δομή, το μέγεθος των σωματιδίων του, την ειδική του επιφάνεια, το πορώδες του, και τη θερμική του σταθερότητα. Ακριβής και ενδεδειγμένος έλεγχος σε αυτές ακριβώς τις ιδιότητες του TiO_2 , και ειδικότερα στην μορφολογία και την κρυσταλλική του δομή, κατά την προετοιμασία του TiO_2 σε νάνο μέγεθος, αντιπροσωπεύουν κάποια από τα θέματα κλειδιά στον τομέα της φωτοκατάλυσης. Έως τώρα, μια σχετικά μεγάλη ποικιλία από νάνο κατασκευές υλικών από TiO_2 με διαφορετικές μορφολογίες,

συμπεριλαμβανομένων νάνο-καλώδια, νάνο-ράβδους, μικρό-σφαίρες, νάνο-σωλήνες, μεμβράνες, αφροί, έχουν συντεθεί με επιτυχία.

Το anatase TiO_2 είναι θερμοδυναμικά ασταθές και μπορεί εύκολα να μετασχηματιστεί στη σταθερή φάση rutile όταν θερμανθεί στους $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$. 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 η υψηλή κρυσταλλικότητα σημαίνει λιγότερες ατέλειες για την επανασύνδεση των φώτο δημιουργημένων ηλεκτρονίων και οπών.

Η βελτιστοποίηση των φώτο καταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους:

- Θερμική κατεργασία υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα H_2
- Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.
- Δημιουργία μικτών οξειδίων από $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/WO_3 .
- Η φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.
- Προσθήκη προσμείξεων (doping) από διάφορα μεταλλικά ιόντα όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.α., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

3. ΑΖΟΧΡΩΜΑΤΑ

Τα χρώματα είναι από τους διαβόητους ρύπους σε υδατικά περιβάλλοντα εξαιτίας του τεράστιου όγκου της παραγωγής τους από τις βιομηχανίες, της χαμηλής βιοδιάσπασης και αποχρωματισμού τους, καθώς και της υψηλής τοξικότητάς τους. Οι βιομηχανικές διεργασίες που χρησιμοποιούν χρώματα είναι για την βαφή χαρτιού, πλαστικών καθώς και τη βαφή δέρματος, φυσικών και τεχνητών ινών. Γύρω στους 700.000 τόνους χρωμάτων το χρόνο παράγονται παγκοσμίως και σχεδόν το 15% των συνθετικών χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στην υφαντουργία χάνονται στα απόβλητα κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους ή στην πορεία της διεργασίας εφαρμογής τους. Βιολογική οξείδωση και πολλές φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας κρίνονται συνήθως αναποτελεσματικές στην απομάκρυνση των χρωμάτων.

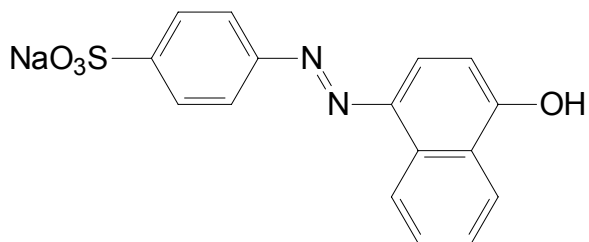
Τα αζοχρώματα αποτελούν την μεγαλύτερη χημική ομάδα χρωστικών και περιέχουν τα μισά χρώματα από όλα τα χρώματα που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία. Τα αζοχρώματα είναι μια πολυπληθής κατηγορία συνθετικών, έγχρωμων οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός ή περισσοτέρων αζοδεσμών, $-N=N-$. Τα απόβλητα της βιομηχανίας χρωμάτων και υφαντουργίας περιέχουν μεγάλα ποσά αζοχρωμάτων όπου εξαιτίας της μη βιοδιάσπασής τους, της υψηλής τοξικότητας και της εν δυνάμει, καρκινογόνου φύσης τους αποτελούν μια σημαντική απειλή για το γύρω οικοσύστημα. Οι συγκεντρώσεις που συναντώνται στις εκροές των υφαντουργείων κυμαίνονται από 5 έως 1500 mg/L λόγω της ανεπαρκούς προσρόφησής τους στα υφάσματα.

Περίπου το 60-70% των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, είναι αζοχρώματα. Μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον απευθείας από τις μονάδες παραγωγή τους, αλλά η βασική ροή ξεκινά από τη χρήση τους σε δευτερεύουσες βιομηχανικές μονάδες, όπως η υφαντουργία, η βιομηχανία χαρτιού, δέρματος, πλαστικών, τροφίμων και φαρμάκων, αλλά και κατά την παραγωγή μπογιάς και βερνικιών. Επίσης, διαφυγή προς το περιβάλλον μπορεί να γίνει κατά τη χρήση των τελικών προϊόντων σε βιομηχανίες ή νοικοκυριά αλλά και κατά την επεξεργασία με συμβατικές

μεθόδους. Οι χρωστικές ουσίες στα υγρά απόβλητα είναι δυνατό να σχηματίσουν επικίνδυνα παραπροϊόντα εξαιτίας οξειδωσης, υδρόλυσης και άλλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Το αυξανόμενο παγκόσμιο ενδιαφέρον για τους συγκεκριμένους ρύπους επέβαλε και την αυστηρότητα των διεθνών, περιβαλλοντικών προτύπων με την καθιέρωση τον Οκτώβριο του 1996 του ISO 14001. Έτσι νέες μέθοδοι επεξεργασίας αποτελεσματικές και ταυτόχρονα οικονομικές απαιτείται να αναπτυχθούν ώστε να μετατρέψουν του οργανικούς αυτούς ρύπους των χρωμάτων σε ακίνδυνες ενώσεις.

Το αζόχρωμα με την εμπειρική ονομασία Orange I ή Tropaeolin 000 No.1 ή alpha – Naphthol Orange είναι το άλας νατρίου του 4 – (2 – Ύδροξυ – 1 – ναφθθυλάζο) βενζυλό σουλφονικού οξέος, Εικόνα 3.1. Ο συντακτικός του τύπος είναι ο $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ και έχει μοριακό βάρος 350,32. Αποτελεί το ισομερές θέσης του άλατος του νατρίου του 4 – (2 – Ύδροξυ – 1 – ναφθθυλάζο) βενζυλό σουλφονικού οξέος, δηλαδή του συνθετικού αζοχρώματος Acid Orange 7.



Εικόνα 3.1. : Χημική δομή Orange I.

Ανάμεσα στις προχωρημένες οξειδωτικές μεθόδους που έχουν προταθεί για την διάσπαση των αζοχρωμάτων η φωτοκατάλυση έχει διαφανεί ότι είναι πλεονεκτική καθώς μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση με προϊόντα ανόργανα συστατικά, CO_2 και H_2O . Η μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ήπιες συνθήκες, χρησιμοποιώντας ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή ενέργειας και οξυγόνο σαν οξειδωτικό μέσο. Επιπλέον, ο καταλύτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το TiO_2 , το οποίο είναι μη τοξικό, άφθονο, σταθερό και έχει υψηλή φώτο ενεργότητα καθώς και ισχυρή οξειδωτική ικανότητα.

4. ΧΡΩΜΙΟ

Το χρώμιο είναι ένα μέταλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο, στρατηγικής σημασίας για τον 20^ο αιώνα δίχως αντικαταστάτη αφού συνδυάζει ακαμψία σε υψηλές θερμοκρασίες και αντίσταση στην αμαύρωση και στην τριβή. Χρησιμοποιείται στην βιομηχανία κατασκευής ανοξείδωτου χάλυβα, πολυάριθμων κραμάτων, βαφών, χρωμάτων μαγνητικών ταινιών. Το εξασθενές χρώμιο, Cr^{+6} , και το τρισθενές, Cr^{+3} , είναι οι δυο κυρίαρχες οξειδωτικές καταστάσεις του χρωμίου που βρίσκονται στη φύση, αφού μπορεί να εμφανιστεί με σθένη από -2 έως +6. Το Cr^{+6} είναι πολύ πιο ασταθές από το Cr^{+3} και αντιδρά γρήγορα δημιουργώντας σύμπλοκα. Το Cr^{+6} εξαιτίας της ανιονικής φύσης του, όπως τα πολυατομικά ιόντα CrO_4^{2-} , HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, προσροφάται σε θετικά φορτισμένες επιφάνειες.

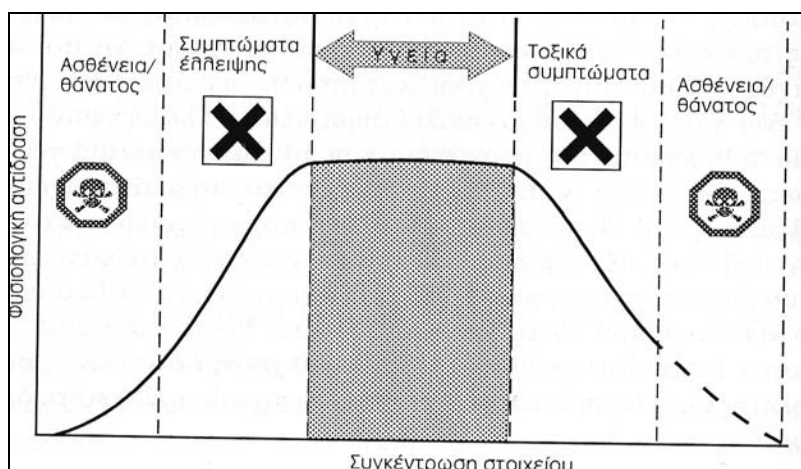
Η συγκέντρωση του χρωμίου έχει οριοθετηθεί εξαιτίας της μεταλλακτικής και καρκινογεννητικής ικανότητάς του. Η USEPA έχει οριοθετήσει την μέγιστη συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο στα 100 $\mu\text{g/L}$ στο πόσιμο νερό. Σε επιφανειακά νερά βιομηχανικών περιοχών βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 1 $\mu\text{g/L}$ έως 10 $\mu\text{g/L}$, ενώ στην Αμερική η συγκέντρωσή του κυμαίνεται στα 84 $\mu\text{g/L}$. στα υπόγεια νερά οι συγκεντρώσεις είναι αρκετά χαμηλές από 0,02 $\mu\text{g/L}$ έως 6 $\mu\text{g/L}$.

Το χρώμιο βρίσκεται στο πόσιμο νερό σε συγκεντρώσεις συνήθως μικρότερες της τάξης των 5 $\mu\text{g/L}$ με την τρισθενή ή την εξασθενή μορφή του ανάλογα με την οξύτητα του νερού. Το Cr^{+6} , του οποίου η τοξικότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από το Cr^{+3} , ανάγεται εύκολα σε Cr^{+3} από τις οργανικές ενώσεις του νερού και η παρουσία του οφείλεται κυρίως σε ρύπανση.

Η έλλειψη χρωμίου ως ιχνοστοιχείο πλέον από τον οργανισμό προκαλεί καθυστέρηση της ανάπτυξης, αλλοίωση του κερατοειδούς καθώς επίσης ελλιπή μεταβολισμό της γλυκόζης και των αμινοξέων, επειδή σχετίζεται με την ενεργοποίηση της ινσουλίνης. Όλα τα παραπάνω συμπτώματα έλλειψης σταματούν με πρόσληψη 20 μg χρωμίου το οποίο λαμβάνεται κυρίως από το νερό. Το χρώμιο επίσης παρεμποδίζει την εμφάνιση του ήπιου διαβήτη, καθώς και της αρτηριοσκλήρωσης γιατί διευκολύνει το μεταβολισμό της χοληστερόλης. Σειρά

επιδημιολογικών ερευνών έδειξαν ότι το ιχνοστοιχείο αυτό σχετίζεται και με την πρόληψη καρδιαγγειακών παθήσεων. Το εξασθενές χρώμιο σε ποσότητες 10 mg/Kg βάρους σώματος προκαλεί βλάβες στο συκώτι, νεφρίτιδα, ακόμη και θάνατο. Μικρότερες δόσεις προξενούν ερεθισμούς στους γαστρεντερικούς βλεννογόνους υμένες. Σε μεγάλες δόσεις ενοχοποιείται σαν αιτία καρκίνων στην πεπτική χώρα του ανθρώπου. Η επιτρεπόμενη ημερήσια πρόληψη Cr^{+3} ανέρχεται σε 200 μg ενώ τα 1,5 mg είναι η μέγιστη επιτρεπόμενη ημερήσια δόση.

Δεν υπάρχει αμφιβολία λοιπόν ότι τα ιχνοστοιχεία σε πολλές περιπτώσεις έχουν διπλή δράση. Όταν απαντούν σε μεγάλες δόσεις είναι τοξικά ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ουσιώδη και απαραίτητα. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις προκαλούν συμπτώματα με συνέπεια την ασθένεια του ανθρώπου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



Εικόνα 4.1. : Η διπλή δράση ιχνοστοιχείων όπως τα As, Cd, Cr, Se, Pb, Zn.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Αντιδραστήρια

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι :

- Orange I, $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, ή Alpha-Naphtol Orange ή Tropaeolin 000 No.1, ανιονικό αζόχρωμα του οίκου Fluka.
- Διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 , στην δομή anatase με σύσταση 100% στην συγκεκριμένη δομή και ειδική επιφάνεια $10\text{ m}^2/\text{g}$.
- Διένυδρο διχρωμικό νάτριο, $Cr_2Na_2O_7 \cdot 2H_2O$, άλας του οίκου Fluka, καθαρότητας >99,5%.
- Υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) του οίκου Merck με βαθμό καθαρότητας industrial grade, 35% v: v solution.
- Διάλυμα HCl, συγκέντρωσης 1N
- Διάλυμα NaOH, συγκέντρωσης 1M
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl, του οίκου Aldrich.
- Υπερθειικό κάλιο, $K_2S_2O_8$, του οίκου Aldrich.
- Θειικό Νάτριο, Na_2SO_4 , του οίκου Aldrich.
- Αζίδιο του νατρίου, NaN_3 , του οίκου Aldrich.

Όλες οι χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν δίχως περαιτέρω καθαρισμό, ενώ στα διαλύματα που προετοιμάστηκαν για τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από ειδικό σύστημα καθαρισμού ύδατος.

5.2. Αναλύσεις

Αναφέρονται οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πειράματα.

5.2.1. Μέτρηση pH

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

5.2.2. Μέτρηση Χημικώς Απαιτούμενου οξυγόνου – COD

Οι τιμές του COD των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με τη χρωματομετρική μέθοδο. Κάθε δείγμα αφού αραιωθεί κατάλληλα ώστε να βρίσκεται στην περιοχή COD από 0 – 1500 mg/L, προστίθεται σε φιαλίδιο με το αντιδραστήριο χώνευσης της εταιρείας HACH, το οποίο περιέχει 86% θειικό οξύ, θειικό υδράργυρο και τριοξείδιο του χρωμίου. Κατόπιν τοποθετείται στον αντιδραστήρα COD, COD Reactor HACH, Model 45600, και θερμαίνεται για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150 °C. Το δείγμα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολουθεί ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, Portable Datalogging Spectrophotometer της HACH, DR/2010, σε μήκος κύματος 620 nm στο πρόγραμμα 435.

Τα όργανα μέτρησης του COD φαίνονται στην Εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1.: (α) Χωνευτήρας COD και (β) Φασματοφωτόμετρο, για τη μέτρηση του COD.

5.2.3. Μέτρηση χρώματος

Το χρώμα του νερού αναφέρεται στο «πραγματικό χρώμα», δηλαδή αυτό από το οποίο έχει απομακρυνθεί η θολότητα. Μπορεί να αναφερθεί επίσης το «φαινόμενο χρώμα» που περιλαμβάνει το χρώμα που οφείλεται σε διαλυμένες ή αιωρούμενες ουσίες. Το χρώμα είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν την απόρριψή τους σε ποτάμια ή στη θάλασσα.

Ο αποχρωματισμός του υδατικού διαλύματος προσδιορίστηκε με την τιμή της απορρόφησης στα 480 nm του υπεριώδους – ορατού φάσματος (200-800 nm). Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο μήκος κύματος επειδή εκεί απορροφά ο άζο

δεσμός στη δομή του Orange I. Το αζόχρωμα απορροφά και στα 210 nm λόγω του αρωματικού δακτυλίου, όμως στο ίδιο μήκος κύματος απορροφούν πολλές αρωματικές ενώσεις, πιθανά προϊόντα διάσπασης του Orange I. Οι μετρήσεις έγιναν στο φασματοφωτόμετρο UV – Vis, UV mini 1240 Εικόνα 5.2, έναντι τυφλού δείγματος με απεσταγμένο νερό.



Εικόνα 5.2.: Φασματοφωτόμετρο, για τη μέτρηση του χρώματος.

5.2.4. Μέτρηση Cr (VI)

Το Cr (VI) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο 8023 ή μέθοδο του 1,5 Διφαίνυλο Καρβυδραζίδιου της εταιρίας HACH, η οποία έχει προσαρμοστεί από τις Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater και η USEPA την έχει αποδεχτεί για αναλύσεις των υγρών αποβλήτων αφού είναι ισοδύναμη με την USGS μέθοδο I – 1230-85. Το Cr (VI) που προσδιορίζεται πρέπει να βρίσκεται στα όρια 0 – 0,60 mg Cr⁶⁺/L. Χρησιμοποιώντας τα χάπια του 1,5 Διφαίνυλο Καρβυδραζίδιου στο προς ανάλυση διάλυμα που περιέχει Cr (VI), μετά από 5 min εμφανίζεται ένα ροζ χρώμα το οποίο και μετράται από το φασματοφωτόμετρο όταν ως τυφλό διάλυμα χρησιμοποιείται ίση ποσότητα απιονισμένου νερού. Η ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, Portable Datalogging Spectrophotometer της HACH, DR/2010, Εικόνα 5.1 (β), πραγματοποιείται σε μήκος κύματος 540nm στο πρόγραμμα 90. Το όριο ανίχνευσης για την συγκεκριμένη μέθοδο είναι 0,01 mg Cr⁶⁺/L.

5.2.5. Φυγοκέντρωση

Τα δείγματα φυγοκεντρίζονται για την αφαίρεση κατά αυτόν τον τρόπο του καταλύτη που βρίσκεται σε αιώρηση. Για τις μικρές ποσότητες των 4ml χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα φυγόκεντρου Centrifuge 5415D της εταιρίας Eppendorf. Ενώ για τα δείγματα των 25ml για την ανακύκλωση του καταλύτη χρησιμοποιήθηκε το Labofuge 400, Function Line της εταιρίας Heraeus.

5.2.6. Μέτρηση ηλιακής ακτινοβολίας

Το ποσό της ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας ορατής ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός μετρήθηκε με το ακτινόμετρο 764 Enviromental Monitor, 764 UV Monitor, της εταιρίας ELSEC.

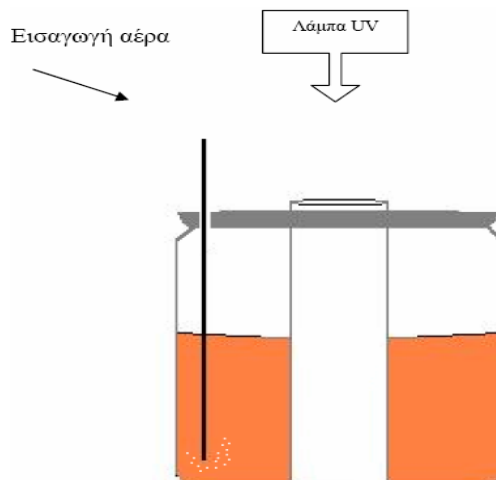
5.2.7. Ζύγιση

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

5.3. Πειραματική διαδικασία

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή φωτός η λάμπα Radium Ralutec 9W/78, UVA 350-400 nm, G23, υπεριώδους ακτινοβολίας με ισχύ 9 Watt η οποία τοποθετούνταν μέσα σε γυάλινη κυλινδρική υποδοχή (3,5 x 17 cm) που εφαρμοζόταν στο κέντρο του δοχείου με το υδατικό διάλυμα Orange I ή το Orange I/Cr(VI) (Εικόνα 5.3). Για κάθε πείραμα προετοιμάζονταν 200 ml υδατικού διαλύματος Orange I ή Orange I/Cr(VI) και ως φώτο καταλύτης χρησιμοποιούνταν σε μορφή σκόνης, το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 στην δομή anatase. Το δοχείο με το διάλυμα παρέμενε βυθισμένο σε λουτρό ύδατος. Το δοχείο ήταν πλήρως καλυμμένο με αλουμινόχαρτο, ώστε η μοναδική πηγή φωτός να είναι η υπεριώδης ακτινοβολία. Γινόταν εισαγωγή αέρα στο διάλυμα στη διάρκεια των πειραμάτων. Το δείγμα αναδευόταν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων για να υπάρχει αιώρηση του καταλύτη ώστε να είναι μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια, να προάγεται η

μεταφορά μάζας και να μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη.



Εικόνα 5.3.: Σχηματική διάταξη φωτοκατάλυσης.

Για τα πειράματα με τον οργανικό ρύπο μελετήθηκε η συγκέντρωση του καταλύτη μεταβάλλοντάς την από 0,5g TiO_2/L – 0,05 g TiO_2/L , ενώ η συγκέντρωση του αζοχρώματος μεταβλήθηκε από 25 mg Orange I /L - 100 mg Orange I /L. Το φυσικό pH του διαλύματος κυμαινόταν από 6,5 έως 6,8 και στο πέρας της διαδικασίας μειωνόταν στην τιμή $\text{pH}=5$ περίπου, ως αποτέλεσμα των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που συνέβαιναν στην πορεία της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας. Το pH ρυθμίστηκε στην όξινη περιοχή με προσθήκη σταγόνων διαλύματος HCl 1N, ενώ στην βασική περιοχή με διάλυμα NaOH , 1M όπου και έγιναν μετρήσεις για τα αποτελέσματα της ρύθμισης αυτής. Μελετήθηκε η συνδυασμένη δράση καταλύτη και αερισμού, καταλύτη και υπεροξειδίου του υδρογόνου, καταλύτη και ενώσεων όπως το NaCl , το $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, το Na_2SO_4 , το NaN_3 . Επιπλέον μελετήθηκε και η ανακύκλωση του καταλύτη.

Πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με την προσθήκη Cr (VI) στο διάλυμα. Μελετήθηκε η επίδραση του τεχνητού φωτισμού σε δείγματα οργανικού ρύπου Orange I /Cr (VI) δίχως καταλύτη αλλά και παρουσία του. Μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη και χρωμίου στην ετερογενή φωτοκαταλυτική μέθοδο. Συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα αυτά με την μεμονωμένη επεξεργασία του αζοχρώματος. Έγινε ρύθμιση pH στην ταυτόχρονη

επεξεργασία Orange I/Cr (VI) και μελετήθηκε η επίδραση του H_2O_2 . Τέλος παρουσία χρωμίου στο διάλυμα έγινε ανακύκλωση του καταλύτη σε όξινη περιοχή pH.

Με ηλιακό φως και παρουσία καταλύτη έγιναν πειράματα για την μέτρηση του αποχρωματισμού διαλύματος Orange I και διαλύματος Orange I/Cr (VI), καθώς τη μέτρηση απομάκρυνσης Cr (VI) στο δεύτερο διάλυμα. Στα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με το ακτινόμετρο για τον προσδιορισμό της ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας της ορατής ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός σε χρονικά διαστήματα από την έναρξη των πειραμάτων στις 11:00π.μ έως το πέρας αυτών στις 15:00μ.μ.

Σε κάθε πείραμα, σε ορισμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα 5 ml, τα οποία φυγοκεντρίζονταν προκειμένου να κατακρατηθούν τα σωματίδια του καταλύτη ως ίζημα στο κάτω μέρος των φιαλιδίων. Ακολουθούσε μέτρηση του αποχρωματισμού του Orange I, προσδιορισμός της απομάκρυνσης COD καθώς και της απομάκρυνσης του Cr (VI) όταν υπήρχε αρχικά στο διάλυμα. Στην Εικόνα 5.4 φαίνεται η πειραματική διάταξη για την φωτοκαταλυτική επεξεργασία όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Διακρίνονται η λάμπα UV, η παροχή αέρα και το λουτρό ύδατος.



Εικόνα 5.4.: Πειραματική διάταξη φωτοκατάλυσης.

6. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΡΥΠΟΥ Orange I

6.1. Φωτολυτική και καταλυτική επεξεργασία Orange I

Για τον έλεγχο τυχόν επιδράσεων του καταλύτη και της υπεριώδους ακτινοβολίας με το αζόχρωμα όταν αυτές οι δύο παράμετροι υπάρχουν στην πειραματική διαδικασία ανεξάρτητα μεταξύ τους, έγιναν πειράματα. Στόχος ήταν να αποκλειστούν φαινόμενα προσρόφησης του αζοχρώματος στην ενεργή επιφάνεια του καταλύτη που θα χρησιμοποιούνταν στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία, απουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, δίχως δηλαδή την ενεργοποίηση του καταλύτη TiO_2 από την συγκεκριμένη ακτινοβολία. Επίσης έπρεπε να αποκλειστεί και η πιθανότητα διάσπασης ή υδρόλυσης του αζοχρώματος που θα οφειλόταν στην επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας ή στην αλλαγή του pH του διαλύματος.

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση που έχει ο καταλύτης παρουσία φυσικού φωτισμού δωματίου, απουσία δηλαδή υπεριώδους ακτινοβολίας, με συνεχή ανάδευση του διαλύματος των 200 ml, περιεκτικότητας 50 mg Orange I /L. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη 0,25 g TiO_2 /L και 0,125 g TiO_2 /L και για χρονικό διάστημα εικοσιτεσσάρων ωρών. Και στις δυο περιπτώσεις των διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη, δεν παρατηρήθηκε παρά μονάχα ελάχιστος αποχρωματισμός του Orange I που δεν ξεπερνούσε το 9% και 3% αντίστοιχα και παρέμενε ο ίδιος στις τέσσερις αλλά και στις εικοσιτέσσερις ώρες.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πείραμα παρουσία φυσικού φωτισμού δωματίου, στην συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO_2 /L με ρύθμιση pH=3, υπό συνεχή ανάδευση για εικοσιτέσσερις ώρες. Δεν υπήρξε καθόλου αποχρωματισμός στις τέσσερις ώρες, ενώ στις εικοσιτέσσερις ώρες υπήρξε αμελητέος αποχρωματισμός, περίπου 2%. Έτσι, σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα αποκλείεται το φαινόμενο της προσρόφησης του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη εξαιτίας της ρύθμισης του pH στην όξινη περιοχή και επομένως ο οποιοσδήποτε αποχρωματισμός που θα μετρηθεί θα είναι το αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής διεργασίας σε συνεργασία με την ρύθμιση του

pH στην τιμή 3, δηλαδή στην όξινη περιοχή. Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη επομένως δεν ενεργοποιούνται από το τεχνητό φως, όπως ήταν αναμενόμενο, αφού η ροή των φωτονίων δεν είναι επαρκής για να δημιουργηθούν πολλά ζεύγη οπών – ηλεκτρονίων, καθώς και ρίζες υδροξυλίου, για να διασπάσουν όλο το προσροφημένο αζόχρωμα στην επιφάνεια του καταλύτη. Δεν υπάρχει επομένως σημαντική προσρόφηση του χρώματος πάνω σε ενεργή επιφάνεια του καταλύτη όπως προκύπτει από τα συγκεκριμένα πειράματα, κι όταν υπάρξει ισορροπία μεταξύ του αζοχρώματος και του φωτοκαταλύτη δεν παρουσιάζεται καμία μετέπειτα μεταβολή στον αποχρωματισμό.

Χρόνος (h)	% Αποχρωματισμός		
	<i>Orange I /</i> <i>0,25 g TiO₂/L</i>	<i>Orange I /</i> <i>0,25 g TiO₂/L/pH=3</i>	<i>Orange I /</i> <i>0,125 g TiO₂/L</i>
4	9,02	0	2,54
24	9,2	2	2,70

Πίνακας 6.1.: Επίδραση τεχνητού φωτός, pH στον αποχρωματισμό Orange I παρουσία καταλύτη

Πείραμα πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα 200 ml με συγκέντρωση χρώματος 50 mg Orange I /L υπό την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας, συνεχή ανάδευση και απουσία καταλύτη. Στο διάλυμα δεν παρατηρήθηκε παρά μικρή μεταβολή στο χρώμα του Orange I. Έτσι ο αποχρωματισμός ανήλθε στο 9%, ενώ παρατηρήθηκε απομάκρυνση COD της τάξης του 23% για το χρονικό διάστημα των δυο ωρών, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Συμπεραίνεται επομένως πώς δεν υπάρχει σημαντική επίδραση από την αποκλειστική παρουσία της υπεριώδους ακτινοβολίας στον αποχρωματισμό του αζωχρώματος που θα επεξεργαστεί φωτοκαταλυτικά αφού η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά το χρώμα σε προϊόντα τα οποία είναι μάλλον έγχρωμα αλλά

με μικρότερη αλυσίδα αφού συνεισφέρουν λιγότερο στο χημικά απαιτούμενο οξυγόνο.

Χρόνος (min)	% Αποχρωματισμός	% Απομάκρυνση COD
	<u>50 mg Orange I /L</u>	
120	9	23

Πίνακας 6.2.: Επίδραση ακτινοβολίας UV στον αποχρωματισμό και την απομάκρυνση COD διαλύματος Orange I απουσία καταλύτη

Αποδεικνύεται επομένως πειραματικά ότι δεν είναι δυνατόν να συμβεί σημαντικός αποχρωματισμός του συγκεκριμένου αζοχρώματος δίχως την παρουσία καταλύτη και διάσπασή αυτού παρουσία αποκλειστικά και μόνον της υπεριώδους ακτινοβολίας στο διάλυμα. Με βάση αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα θα πραγματοποιηθεί η περαιτέρω μελέτη της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας σε διαφορετικές συνθήκες με την προσρόφηση αυτή να συμπεριλαμβάνεται στον αποχρωματισμό του αζοχρώματος εξαιτίας της προσρόφησης του πάνω στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου καταλύτη από την υπεριώδη ακτινοβολία. Επομένως σε όλα τα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται ο συνολικός αποχρωματισμός και όχι μόνο αυτός που οφείλεται αποκλειστικά στην ετερογενή φωτοκατάλυση, ο φωτοκαταλυτικός αποχρωματισμός δηλαδή.

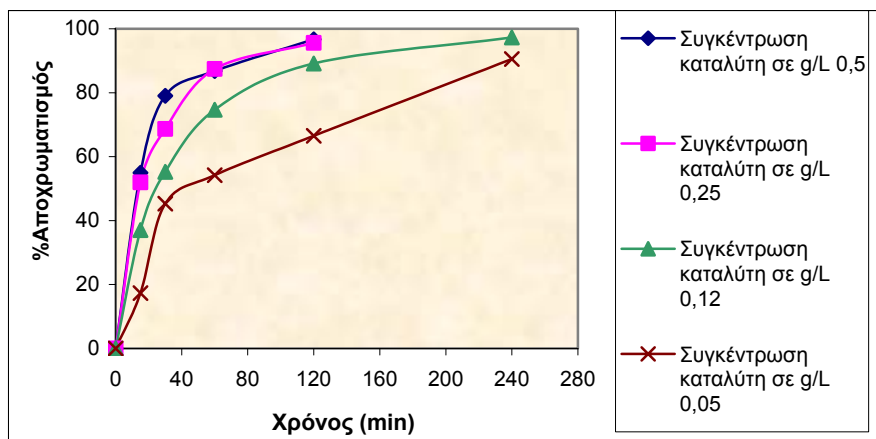
6.2. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη TiO_2 στην φωτοκατάλυση Orange I

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη TiO_2 στη φωτοκαταλυτική διεργασία είναι αρκετά σημαντική. Η διάσπαση του αζοχρώματος αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ημιαγωγού, επιβεβαιώνοντας την θετική επίδραση της αύξησης των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη. Ωστόσο, το φαινόμενο αυτό, εξασθενεί σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις

καταλύτη 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 την διαθέσιμη επιφάνεια. Η βέλτιστη συγκέντρωση καταλύτη επιλέγεται με δυο άξονες : την αποφυγή της υπερβολικής δόσης καταλύτη και την βεβαιότητα της πλήρους απορροφήσεως των απαιτούμενων φωτονίων από την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη για την ενεργοποίησή του.

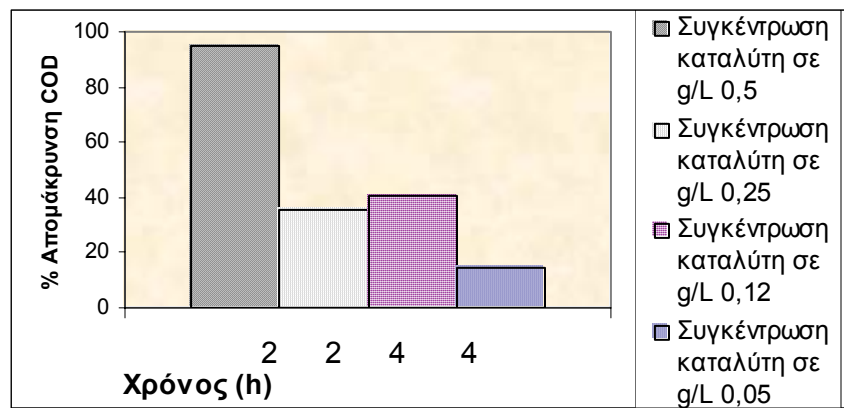
Κατά την φωτοκαταλυτική επεξεργασία του Orange I μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη, TiO_2 anatase, στον αποχρωματισμό του Orange I. Από το Διάγραμμα 6.1 παρατηρείται ότι για τις δυο υψηλές συγκεντρώσεις καταλύτη 0,5 g TiO_2/L και 0,25 g TiO_2/L ο αποχρωματισμός είναι σχεδόν πλήρης, 95,6%, και επιτυγχάνεται στο διάστημα των 2 ωρών. Αντίθετα στις μικρότερες συγκεντρώσεις των 0,12 g TiO_2/L και 0,05 g TiO_2/L ο αποχρωματισμός είναι πολύ πιο αργός και δεν ξεπερνά το 90% και το 70%, αντίστοιχα, στην πάροδο των δυο ωρών. Στις τέσσερις ώρες το δείγμα των 0,12 g TiO_2/L φτάνει στο 98% ενώ το δείγμα των 0,05 g TiO_2/L αγγίζει στο τελικό σημείο το 90%.

Είναι λοιπόν φανερό πως όσο μειώνεται η συγκέντρωση του καταλύτη διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του αζοχρώματος ο αποχρωματισμός του χρώματος μειώνεται αισθητά και γίνεται πιο αργός. Επίσης μια μέση συγκέντρωση καταλύτη είναι αρκετή και επιτυγχάνει παρόμοια αποτελέσματα ακόμα και με την διπλάσια αυτής. Στο συγκεκριμένο επομένως πείραμα φαίνεται πως μια αναλογία καταλύτη anatase TiO_2 προς αζόχρωμα Orange I ίση με 5 : 1 επιτυγχάνει το ίδιο ακριβώς αποτέλεσμα στον αποχρωματισμό του αζοχρώματος όπως και η αναλογία καταλύτη anatase TiO_2 προς αζόχρωμα Orange I ίση με 10 : 1.



Διάγραμμα 6.1.: Σύγκριση αποχρωματισμού του Orange I 50 ppm σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη anatase TiO_2 .

Η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του καταλύτη παρατηρήθηκε και στην απομάκρυνση του COD, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.2. Έτσι, για την υψηλή συγκέντρωση του καταλύτη 0,5 g TiO_2/L η απομάκρυνση στις 2 ώρες ήταν σημαντικά μεγάλη και ανερχόταν στα 96% ενώ πολύ χαμηλότερη, 41%, ήταν για την συγκέντρωση των 0,25 g TiO_2/L στις 2 ώρες. Αυτή η μείωση οφείλεται στο ότι όλη η ποσότητα του καταλύτη μετέτρεψε τα έγχρωμα μόρια του Orange I σε άλλα άχρωμα τα οποία όμως δεν ήταν δυνατό να διασπασθούν πλήρως στο διάστημα των δύο ωρών σε CO_2 , ανόργανες ενώσεις και H_2O , εξαιτίας της μη επαρκούς ποσότητας καταλύτη. Ακόμη μικρότερη ποσότητα COD απομακρύνεται στις τέσσερις ώρες στις συγκεντρώσεις 0,12 g TiO_2/L και 0,05 g TiO_2/L , η οποία και ήταν 41% και 15%, αντίστοιχα. Στην τελευταία συγκέντρωση η ποσότητα του καταλύτη ήταν ανεπαρκής και για τον αποχρωματισμό του Orange I, αλλά και για την διάσπασή αυτού σε CO_2 και H_2O ακόμη και στις τέσσερις ώρες. Άρα αν η μείωση του οργανικού φορτίου είναι επιβεβλημένη εκτός από τον πλήρη αποχρωματισμό η αναλογία καταλύτη anatase TiO_2 προς αζόχρωμα Orange I ίση με 10 : 1 είναι η βέλτιστη.



Διάγραμμα 6.2.: Σύγκριση της απομάκρυνσης COD σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη anatase TiO_2 .

6.3. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Orange I στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/ TiO_2

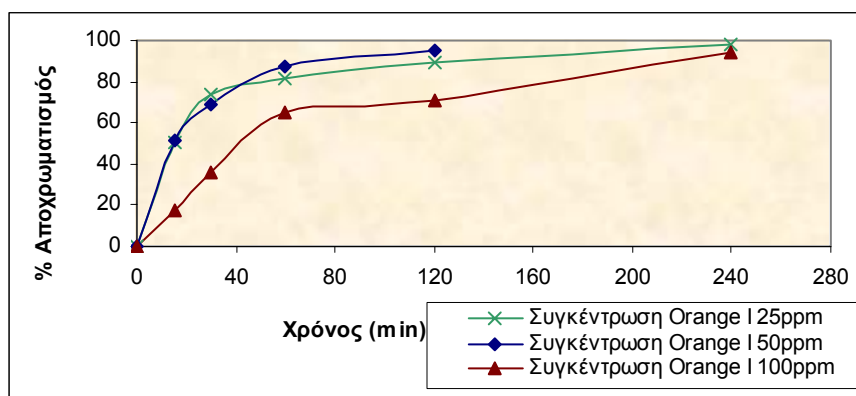
Γενικά, οι κινητικές των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων ακολουθούν μηχανισμό Langmuir – Hinshelwood επιβεβαιώνοντας τον ετερογενή χαρακτήρα του συστήματος, όπου ανάλογα με τις αρχικές συγκεντρώσεις του ρύπου είναι ψευδός πρώτης ή μηδενικής τάξης. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις υπερισχύει η μηδενική τάξη και ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μέγιστος.

Εξαιτίας του πολύ μικρού χρόνου ζωής των ριζών υδροξυλίου, μόνο μερικά νάνο δευτερόλεπτα, είναι δυνατόν αυτές να αντιδράσουν μόνο στις ή σε κοντινές αποστάσεις από τα σημεία στα οποία δημιουργήθηκαν. Υψηλές συγκεντρώσεις χρώματος αυξάνουν την πιθανότητα σύγκρουσης των οργανικών μορίων του χρώματος με τις ρίζες υδροξυλίου, οδηγώντας σε αύξηση του ρυθμού αποχρωματισμού. Όμως η ροή φωτονίων αφού παραμένει σταθερή, δεν θα είναι αρκετή για την διείσδυση στο εσωτερικό του διαλύματος, για την ενεργοποίηση του καταλύτη στις μεγάλες συγκεντρώσεις χρώματος και αυτό μειώνει τον αποχρωματισμό. Επομένως είναι φανερό ότι η φωτοκαταλυτική διάσπαση του χρώματος εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωσή του με πολύπλοκο τρόπο.

Μελετήθηκε λοιπόν η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του Orange I στην φωτοκαταλυτική διεργασία με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Επιλέγονται δυο συγκεντρώσεις Orange I, μια διπλάσια και μια υποδιπλάσια των 50 mg Orange I /L, δηλαδή πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε συγκέντρωση 100 mg Orange I /L και 25 mg Orange I /L για την συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO₂/L. Πείραμα επίσης πραγματοποιήθηκε και στη μισή συγκέντρωση καταλύτη, 0,125 g TiO₂/L, για συγκέντρωση χρώματος 100 mg Orange I /L.

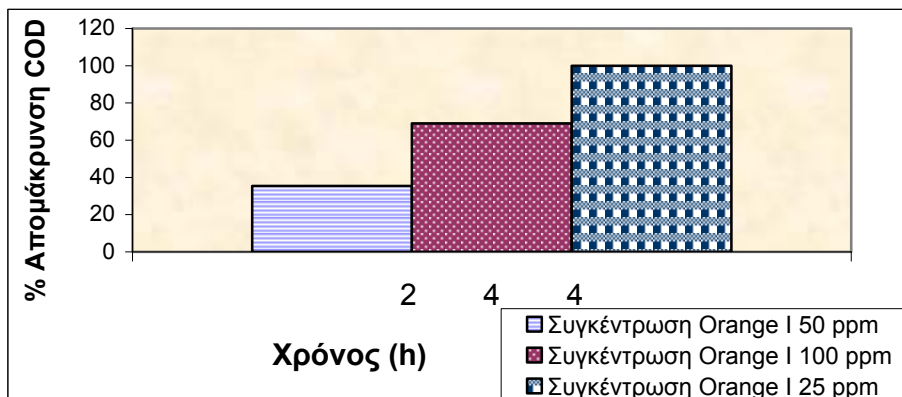
Στο Διάγραμμα 6.3 παρουσιάζεται και επιβεβαιώνεται η παρόμοια συμπεριφορά του αποχρωματισμού για αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I ίση με 5 : 1, όπως και με την αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I ίση με 10 : 1. Στην αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I ίση με 2,5 : 1 ο αποχρωματισμός είναι πιο αργός αν και φθάνει τελικά σε πολύ καλό αποχρωματισμό, σε παρόμοιο δηλαδή ποσοστό με αυτό της αναλογίας καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I ίση με 5 : 1.



Διάγραμμα 6.3.: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Orange I στον αποχρωματισμό, σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 gTiO₂/L.

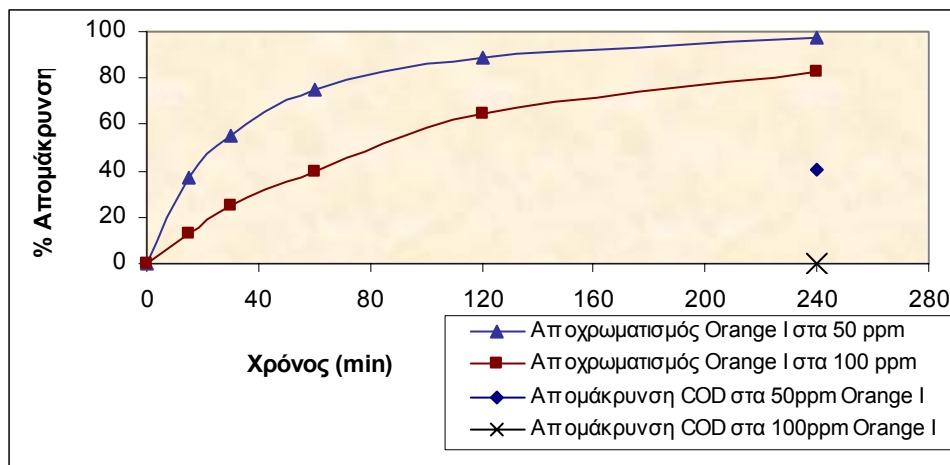
Στο Διάγραμμα 6.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η διαφορετική συμπεριφορά της απομάκρυνσης του COD για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις Orange I και καταλύτη TiO₂. Η απομάκρυνση του COD είναι 100% για την αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I 10 : 1, ενώ είναι ακριβώς διπλάσια η απομάκρυνση του COD, 70%, στην αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I 2,5 : 1 για τον διπλάσιο χρόνο, τέσσερις

ώρες, σε σχέση με την απομάκρυνση του COD, 35%, της αναλογίας καταλύτη anatase TiO_2 προς αζόχρωμα Orange I ίση με 5 : 1.



Διάγραμμα 6.4.: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Orange I στην απομάκρυνση COD, σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO_2/L .

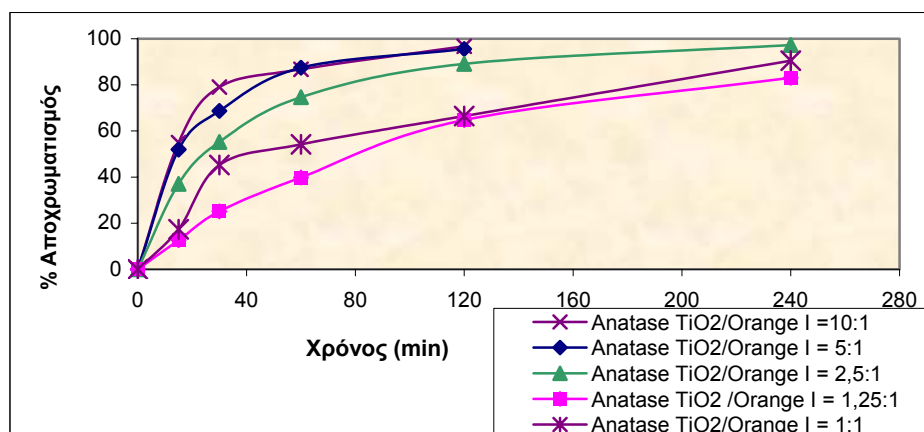
Για την συγκέντρωση καταλύτη, 0,125 g TiO_2/L , μελετάται η επίδραση της διαφορετικής συγκέντρωσης χρώματος από αυτή των 50 mg Orange I /L στην διπλάσια των 100 mg Orange I /L. Όταν δηλαδή η αναλογία καταλύτη anatase TiO_2 προς αζόχρωμα Orange I από 2,5 : 1 μειωθεί σε αυτή των 1,25 : 1. Γίνεται πλέον φανερό από το Διάγραμμα 6.5 πως ο καταλύτης στην μικρότερη αναλογία είναι ανεπαρκής για πλήρη αποχρωματισμό ακόμη και για το διάστημα των τεσσάρων ωρών, αφού έχει πολύ πιο αργή εξέλιξη στον αποχρωματισμό που είναι δυνατό να επιτύχει και η απομάκρυνση του COD είναι μηδενική.



Διάγραμμα 6.5.: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Orange I στον αποχρωματισμό του και την απομάκρυνση COD, σε συγκέντρωση καταλύτη 0,125 g TiO₂/L.

Φαίνεται λοιπόν ότι καθώς η αρχική συγκέντρωση του χρώματος αυξάνεται, όλο και περισσότερα μόρια χρώματος προσροφώνται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Έτσι η διείσδυση του φωτός στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται και το αντίστοιχο, συγκριτικό ποσό των OH• και του O₂•⁻ στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη δεν αυξάνεται καθώς η ένταση του φωτός και ο χρόνος της ακτινοβολίας παραμένει σταθερός. Αντίστροφα, η πιθανότητα σύγκρουσης ριζών υδροξυλίου – μορίων χρώματος είναι αυξημένη με την αύξηση της συγκέντρωσης χρώματος, όμως οι συγκεντρώσεις των OH• και του O₂•⁻ μειώνονται με την αύξηση αυτού καθώς τα φωτόνια απορροφούνται σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα επιπλέον μόρια του αζοχρώματος και αποτρέπονται ώστε να φτάσουν στην επιφάνεια του καταλύτη.

Συμπερασματικά, η ικανότητα αποχρωματισμού τελικά τείνει να σταθεροποιηθεί καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του αζοχρώματος σε υψηλές τιμές και όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 6.6 η βέλτιστη αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I είναι ίση με 5 : 1 για τον αποχρωματισμό. Ενώ αν ενδιαφέρει και η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου εκτός από τον αποχρωματισμό του αποβλήτου θα πρέπει να επιλεγεί η αναλογία καταλύτη anatase TiO₂ προς αζόχρωμα Orange I 10 : 1 για την επίτευξη και των δυο στόχων άκρως ικανοποιητικά αλλά και σε ταυτόχρονα μικρό χρονικό διάστημα.

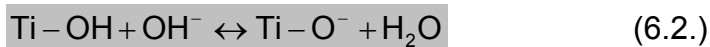
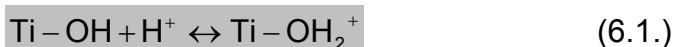


Διάγραμμα 6.6.: Επίδραση διαφορετικών αναλογιών Καταλύτη /Orange I στον αποχρωματισμό.

6.4. Επίδραση του pH στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του Orange I

Η επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αζοχρώματος είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος αφού είναι δυνατό να επηρεάσει το φορτίο της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη και το βαθμό ιονισμού του υποστρώματος. Έτσι επηρεάζει και την προσρόφησή των ρύπων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ανάλογα με την φύση τους, βασική ή όξινη, αλλά και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα.

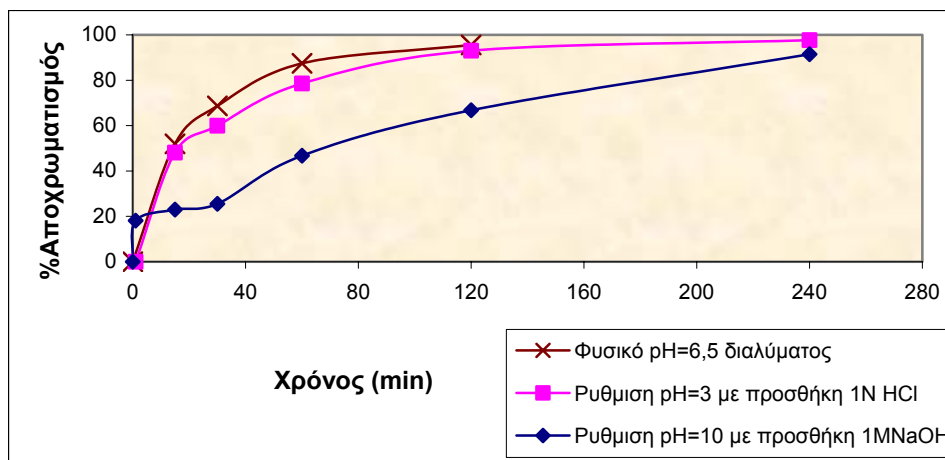
Για τον καταλύτη TiO₂ της δομής anatase, σε νάνο μέγεθος είναι γνωστό ότι το pH_{ZPC} (πιεζοηλεκτρικό pH) είναι ίσο με την τιμή **5,1**. Έτσι, η επιφάνειά του είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένη ανάλογα με το χαμηλό ή υψηλό pH, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 6.1 και 6.2. Αυτή η συμπεριφορά αναμένεται να έχει πρωταρχική επίδραση στην προσρόφηση του χρώματος πάνω στον καταλύτη και κατά επέκταση να επιδράσει ολοκληρωτικά στην φωτοκαταλυτική διεργασία.



Η επίδραση του pH στον αποχρωματισμό του Orange I μελετάται στην προκειμένη περίπτωση. Το φυσικό pH του διαλύματος που παρασκευάζεται κυμαίνεται από $\text{pH}=6,5$ – $\text{pH}=6,9$, δηλαδή βρίσκεται γύρω από το ουδέτερο σημείο. Αρχικά μελετάται αν το βασικό ή όξινο pH είναι η ευνοϊκότερη συνθήκη για την διεργασία σε μια μέση συγκέντρωση καταλύτη και κατόπιν εκείνη η περιοχή που θα θεωρηθεί ευνοϊκή θα μελετηθεί περαιτέρω και σε διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη που θα απαιτεί βελτιστοποίηση ώστε να εξελιχθεί γρηγορότερα και σε μεγαλύτερα επίπεδα αποχρωματισμού.

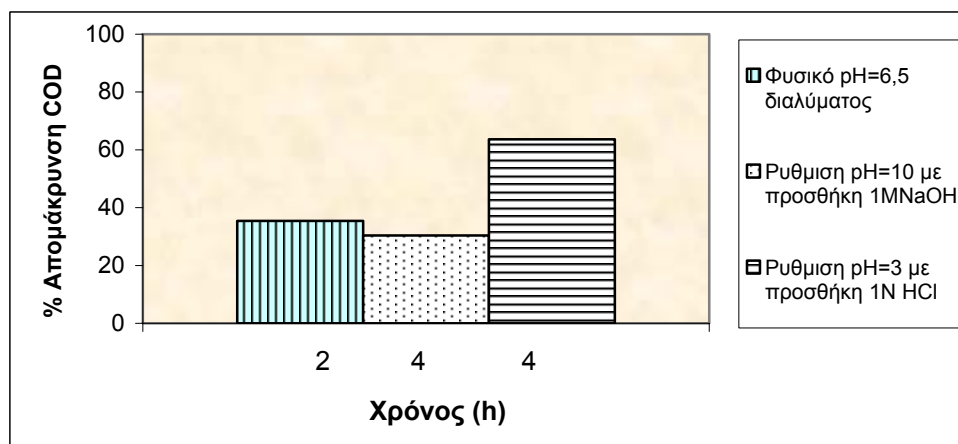
Η συγκέντρωση του καταλύτη που επιλέγεται αρχικά για την σύγκριση των δυο περιοχών του pH είναι η συγκέντρωση $0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}$. Το υδατικό διάλυμα των 200ml περιεκτικότητας $50 \text{ mg Orange I /L}$ οξινίζεται προσθέτοντας σταγόνες διαλύματος 1 N HCl , ενώ το βασικό pH επιτυγχάνεται προσθέτοντας σταγόνες διαλύματος 1 M NaOH . Το όξινο pH του διαλύματος σταθεροποιείται γύρω στην τιμή 3 ενώ το βασικό pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 10.

Σημειώνεται ότι αμέσως μετά τη ρύθμιση του pH υπάρχει μια αλλαγή στο χρώμα του αζοχρώματος η οποία κυμαίνεται στα 5% -10% του αποχρωματισμού και συμπεριλαμβάνεται στο Διάγραμμα 6.7, δηλαδή ο αποχρωματισμός είναι ο συνολικός. Έτσι στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται ότι η επίδραση του όξινου pH είναι όμοια στις δυο ώρες όπως και στο φυσικό pH του διαλύματος, ενώ μια αύξηση της τάξης του 5% συμβαίνει μετά από την πάροδο επιπλέον δυο ωρών στο ρυθμισμένο στην όξινη περιοχή διάλυμα. Αντίθετα, σημαντικά δυσμενέστερη είναι η εξέλιξη του αποχρωματισμού στο ρυθμισμένο στη βασική περιοχή διάλυμα όταν το pH είναι 10. Στις δυο ώρες υπάρχει μια υστέρηση περίπου 30% στον αποχρωματισμό του βασικού διαλύματος σε σχέση με το όξινο διάλυμα και το διάλυμα με το φυσικό pH. Το αζόχρωμα δεν αποχρωματίζεται στο βασικό $\text{pH}=10$ αφού δεν είναι δυνατό να προσροφηθεί εύκολα στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 ο οποίος βρίσκεται σε αιώρηση.



Διάγραμμα 6.7.: Επίδραση pH στον αποχρωματισμό σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO₂/L.

Στο ακόλουθο Διάγραμμα 6.8 παρουσιάζεται η επίδραση του pH και στην απομάκρυνση του COD. Στο βασικό pH το ποσοστό απομάκρυνσης του COD είναι μικρότερο ακόμη και στις τέσσερις ώρες συγκριτικά με το ποσοστό απομάκρυνσης του COD στο φυσικό pH του διαλύματος στις δυο ώρες. Στην περίπτωση του ποσού απομάκρυνσης του COD σε διπλάσιο χρόνο στο ρυθμισμένο στην όξινη περιοχή pH είναι σχεδόν διπλάσιο από αυτό στο φυσικό pH του διαλύματος, είναι δηλαδή δυνατό να θεωρηθεί όμοιο το ποσοστό απομάκρυνσης στην όξινη περιοχή και στο φυσικό pH του διαλύματος.



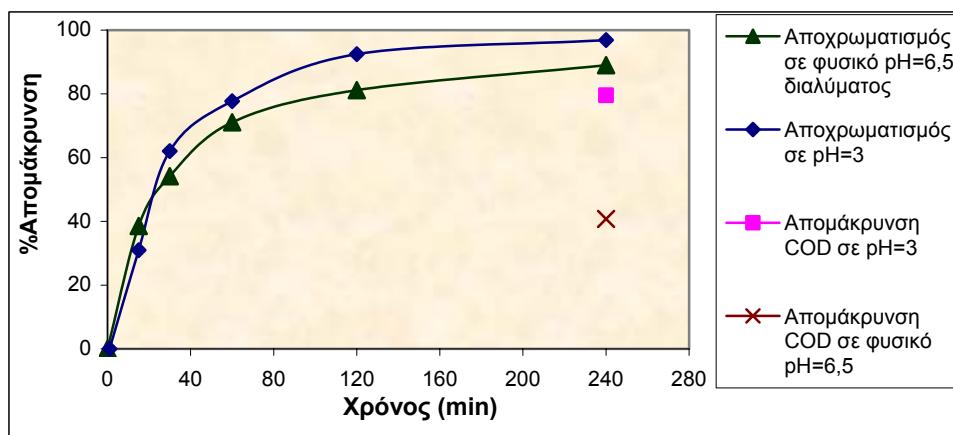
Διάγραμμα 6.8.: Επίδραση pH στην απομάκρυνση COD σε διάλυμα Orange I με συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO₂/L.

Συμπερασματικά, τα παραπάνω αποτελέσματα εξηγούνται διότι το αζόχρωμα στο όξινο pH λαμβάνει την ανιονική του μορφή και προσροφάται πολύ πιο εύκολα και πιο ισχυρά στην κατιονική επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 . Αυτό είναι το αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής έλξης του θετικά φορτισμένου TiO_2 με το ιονισμένο αζόχρωμα που προάγει και την πιθανότητα της άμεσης επαφής των ριζών υδροξυλίου με το χρώμα. Από την άλλη πλευρά, η μείωση του αποχρωματισμού που παρατηρείται στο βασικό pH, $\text{pH}=10$, αντανakλά την δυσκολία του ανιονικού χρώματος και συγκεκριμένα της ομάδας $-\text{SO}_3^-$ στο να προσεγγίσει την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του φωτοκαλύτη σαν αποτέλεσμα της άπωσης λόγω των δυνάμεων Coulomb. Όταν αυξάνεται η τιμή του pH του διαλύματος η προσέγγιση του χρώματος στον καταλύτη μετατρέπεται σε διεργασία που βασίζεται στην διάχυση.

Επειδή το pH είναι μια πολύπλοκη παράμετρος που ποικίλει στο αποτέλεσμα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας αφού η μείωση ή η αύξηση του επιδρά στον ρυθμό αποχρωματισμού του σαν αποτέλεσμα της προσρόφησης στον καταλύτη ανάλογα με το pH, θεωρείται σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση του όξινου pH στο διάλυμα του αζοχρώματος και σε μια διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε πείραμα σε χαμηλότερη τιμή καταλύτη από αυτή των $0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}$ για τον ακριβέστερο προσδιορισμό και επιβεβαίωση της παρατήρησης της ευνοϊκής συμπεριφοράς του αποχρωματισμού και της απομάκρυνσης του COD από το υδατικό διάλυμα του Orange I με ρύθμιση του pH σε όξινη περιοχή. Σε συγκέντρωση $0,125 \text{ g TiO}_2/\text{L}$, όπως φαίνεται στο επόμενο Διάγραμμα 6.9, ο αποχρωματισμός του διαλύματος του Orange I είναι 10% υψηλότερος στο χρονικό διάστημα των τεσσάρων ωρών. Ο ρυθμός του αποχρωματισμού αρχικά στην μια ώρα περίπου είναι παρόμοιος, μετά την πάροδο όμως των 60 λεπτών ο αποχρωματισμός του διαλύματος του αζοχρώματος με το ρυθμισμένο όξινο pH είναι αρκετά πιο γρήγορος και με σταθερή διαφορά περίπου 10% σε όλο το υπόλοιπο χρονικό ως το τελικό σημείο των τεσσάρων ωρών.

Η απομάκρυνση δε του COD είναι σχεδόν διπλάσια στις τέσσερις ώρες. Έτσι στο ρυθμισμένο όξινο pH η απομάκρυνση του COD είναι 80% περίπου, ενώ

στο φυσικό pH η απομάκρυνση του COD ανέρχεται μόλις στο 41% στο ίδιο χρονικό διάστημα. Συστήνεται επομένως η οξίνιση ενός τέτοιου συστήματος για την ταχύτερη και βέλτιστη εξέλιξη του αποχρωματισμού του αζοχρώματος Orange I και της απομάκρυνσης του COD χρησιμοποιώντας μικρότερη ποσότητα καταλύτη από αυτή δίχως την οξίνιση.



Διάγραμμα 6.9.: Φωτοκαταλυτική απομάκρυνση χρώματος και COD σε όξινο και φυσικό pH διαλύματος Orange I.

6.5. Επίδραση του αερισμού στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία του Orange I

Ένα πρακτικό πρόβλημα στην χρήση ως φωτοκαταλύτη του TiO_2 είναι η ανεπιθύμητη επανασύνδεση του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων η οποία συμβαίνει με την απουσία κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων. Οι δέκτες ηλεκτρονίων μπορεί να έχουν ποικίλα διαφορετικά αποτελέσματα στην φωτοκατάλυση όπως ότι αυξάνουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων που παγιδεύονται, παράγουν επιπλέον ρίζες και άλλα οξειδωτικά, αυξάνουν τον ρυθμό οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων και αποφεύγονται προβλήματα από την χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου στο διάλυμα. Το μοριακό οξυγόνο αποτελεί τέτοιου είδους δέκτη ηλεκτρονίων και αποτρέπει έτσι την επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων - οπών, προωθώντας παράλληλα την παραγωγή των ριζών υδροξυλίου οι οποίες αποτελούν και το βασικό οξειδωτικό μέσο. Το μοριακό οξυγόνο είναι επομένως

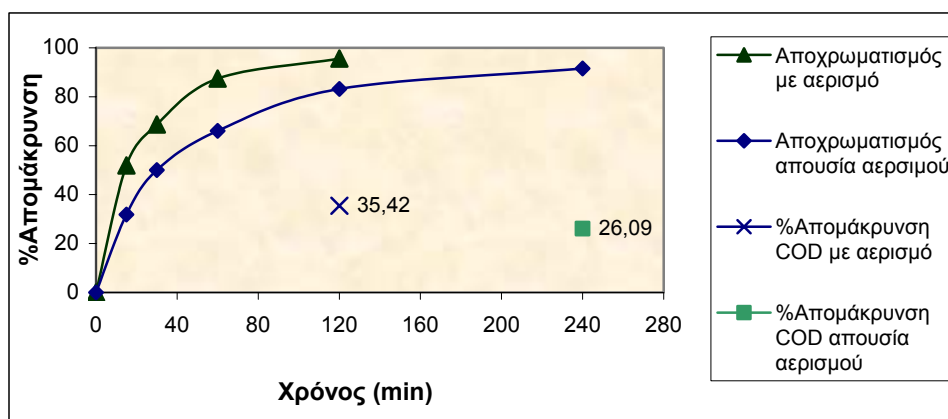
απαραίτητο για την μεταφορά των ηλεκτρονίων και για την δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου, τα οποία είναι δυνατό να διασπάσουν δραστικά και αποδοτικά πολλές οργανικές ενώσεις όπως και οι ρίζες υδροξυλίου, στην όλη φώτο οξειδωτική επεξεργασία οργανικών ρύπων υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η επίδραση της παροχής αέρα, για την ύπαρξη μοριακού οξυγόνου στην διεργασία της φωτοκατάλυσης, μελετήθηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Οι συγκεντρώσεις καταλύτη που επιλέχθηκαν ήταν από πολύ χαμηλές έως μέσες κι αυτό γιατί σε αυτές υπάρχει η δυνατότητα βελτιστοποίησης του αποχρωματισμού, αφού η παροχή αέρα συντελεί προς αυτή την κατεύθυνση, δηλαδή αυξάνει την διάσπαση των μορίων του χρώματος και κατ' επέκταση τον αποχρωματισμό του αζοχρώματος στις δεδομένες συγκεντρώσεις.

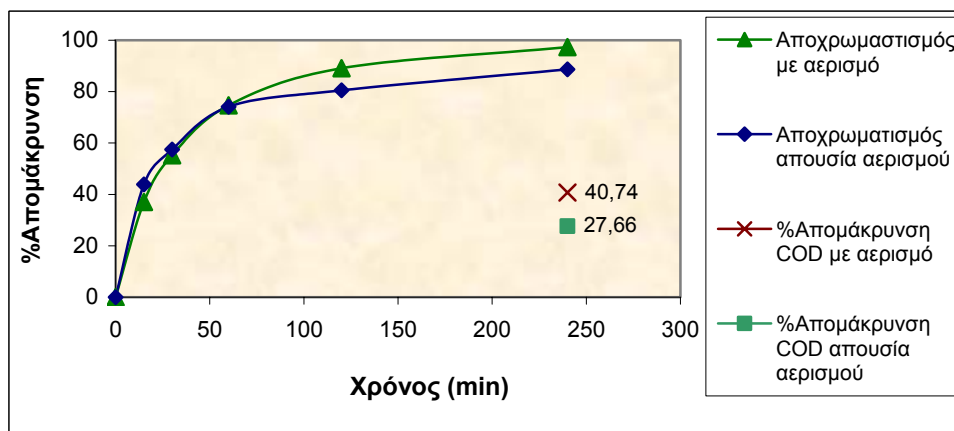
Στα Διαγράμματα 6.10 – 6.12, που παρατίθενται φαίνεται ότι η επίδραση του μοριακού οξυγόνου είχε σημαντική, θετική επίδραση στον αποχρωματισμό, 15%, στην μεγαλύτερη από τις τρεις συγκεντρώσεις καταλύτη, σε αυτή δηλαδή των 0,25 g TiO_2/L . Στην μικρότερη από τις τρεις συγκεντρώσεις καταλύτη, σε αυτή των 0,05 g TiO_2/L ο αερισμός είχε αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση του COD, ενώ ο ρυθμός αποχρωματισμού ήταν παρόμοιος από τις δύο ώρες έως το τελικό σημείο των τεσσάρων ωρών με αυτόν απουσία αερισμού, αν και είχε μια υστέρηση αρχικά έως ότου επέλθει η ισορροπία στις δυο πρώτες ώρες. Στην μεσαία συγκέντρωση καταλύτη των 0,125 g TiO_2/L η επίδραση του αερισμού φαίνεται στο τελικό σημείο των τεσσάρων ωρών να έχει ευνοήσει τον αποχρωματισμό κατά 10%, ενώ αρχικά έως το πέρας της μιας ώρας η εξέλιξη του αποχρωματισμού ήταν όμοια δίχως τον αέρα, ενώ έχει θετική επίδραση και στην απομάκρυνση του COD κατά 14% περίπου.

Τα αποτελέσματα αυτά οφείλονται στην διαφορετική συγκέντρωση του καταλύτη. Έτσι, το μοριακό οξυγόνο είναι δυνατό να δράσει θετικά στο φωτοκαταλυτικό σύστημα όταν η ποσότητα του καταλύτη είναι αρκετά μεγάλη για να αντιδράσει με τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στον καταλύτη και να δημιουργήσει ταυτόχρονα και επιπλέον ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Για το λόγο αυτό εντοπίζεται και ευνοημένος ο αποχρωματισμός αλλά και η απομάκρυνση

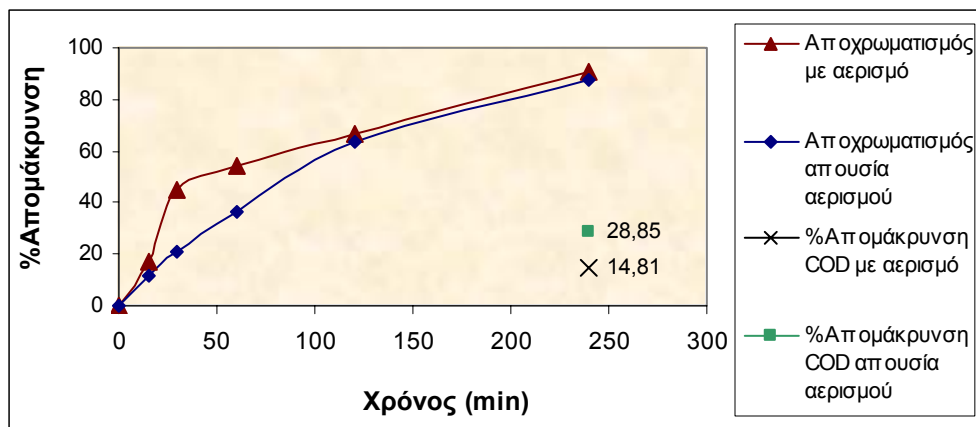
του COD στην υψηλή και μεσαία συγκέντρωση του καταλύτη, ενώ μόνο ίδιος σχεδόν αποχρωματισμός στην μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη δίχως βελτιστοποίηση στην απομάκρυνση του COD, αφού δεν υπήρξε επιπλέον δημιουργία οξειδωτικών ριζών υδροξυλίου που θα μετέτρεπαν τα λιγότερο άχρωμα προϊόντα της φωτοκατάλυσης του αζοχρώματος σε μικρότερα και τελικά σε ανόργανα προϊόντα, CO_2 και H_2O .



Διάγραμμα 6.10.: Επίδραση αερισμού σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO_2/L .



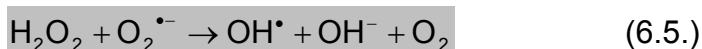
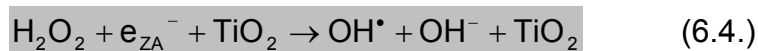
Διάγραμμα 6.11.: Επίδραση αερισμού σε συγκέντρωση καταλύτη 0,125 g TiO_2/L .



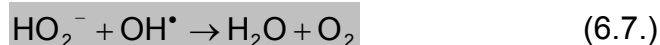
Διάγραμμα 6.12.: Επίδραση αερισμού σε συγκέντρωση καταλύτη 0,05 g TiO₂/L.

6.6. Επίδραση προσθήκης H₂O₂ στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/TiO₂

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί ισχυρό οξειδωτικό μέσο και δέκτη ηλεκτρονίων όπως και το οξυγόνο με τα ίδια θετικά αποτελέσματα στην ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του αζοχρώματος. Το H₂O₂ δρα συνεργιστικά με τον καταλύτη, στα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας αφού είναι ικανό να δεσμεύσει τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από τον καταλύτη στην ζώνη αγωγιμότητας (ZA) και ταυτόχρονα να δημιουργήσει επιπλέον ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου όπως φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Ενώ το H_2O_2 παγιδεύει τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, επιτυγχάνει ταυτόχρονα την αποφυγή της επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Για το λόγο αυτό είναι εμφανής η αύξηση της φωτοοξείδωσης του αζοχρώματος προσθέτοντας ακόμη και μικρές ποσότητες H_2O_2 . Η αρκετά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 έχει δράση «διπλής» κατεύθυνσης στην αντίδραση της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης ρύπων. Αυτό σημαίνει ότι προσθέτοντας υπερβολικά υψηλή συγκέντρωση H_2O_2 , αυτό είναι δυνατό να λειτουργήσει σαν παγίδα των ριζών υδροξυλίου και να μειωθεί έτσι η απόδοση της φωτοοξείδωσης του αζοχρώματος, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν :

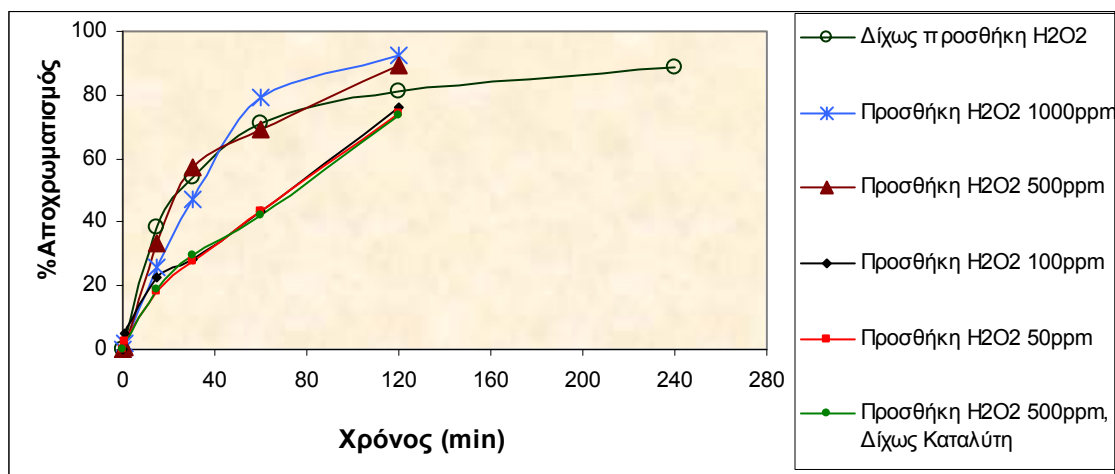


Στο Διάγραμμα 6.13 παρουσιάζεται η διπλή δράση του H_2O_2 όπου όταν η συγκέντρωσή του είναι πολύ μεγάλη, δηλαδή 1000 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, δεν ευνοείται αρχικά ο αποχρωματισμός του Orange I αλλά αφού καταναλωθεί αρκετή πλεονάζουσα ποσότητά του σε εξώθερμες αντιδράσεις με το αζόχρωμα στην μια ώρα τότε αρχίζει να δρα ευνοϊκά και να βελτιώνει την απόδοση του αποχρωματισμού του σε ποσοστό 11%. Η συγκέντρωση των 500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ είναι οριακά ευνοϊκότερη κατά 8% αφού φαίνεται σε όλη την χρονική διάρκεια του πειραμάτος να έχει παρόμοια επίδραση με αυτή του δείγματος δίχως την προσθήκη του H_2O_2 .

Από την άλλη πλευρά, πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις 100 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ και 50 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ παρατηρείται ότι δεν ενισχύουν την φώτο οξείδωση του αζοχρώματος, ενώ αντίθετα την μειώνουν κατά 5%, αλλάζοντας πιθανά και την κινητική της αντίδρασης αφού ο αποχρωματισμός απεικονίζεται από ευθείες πλέον γραμμές στο Διάγραμμα 6.13 όπου και οι δυο έχουν ακριβώς την ίδια μορφή. Τέλος, όταν προστεθούν 500 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ στο υδατικό διάλυμα που περιέχει 50 mg Orange I /L, δίχως την παρουσία καταλύτη παρατηρείται κάποιος

αποχρωματισμός, ο οποίος προφανώς και οφείλεται στην ισχυρή, οξειδωτική δράση του H_2O_2 αφού μεταξύ των δυο ενώσεων λαμβάνει χώρα ακαριαία εξώθερμη χημική αντίδραση. Και σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός του αποχρωματισμού του Orange I είναι ακριβώς ίδιος με αυτόν των πειραμάτων με την προσθήκη 100 mg H_2O_2 /L και 50 mg H_2O_2 /L, δυσμενέστερος δηλαδή κατά 5% από αυτόν δίχως την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου με παρόμοια κινητική διάσπασης του αζοχρώματος αφού κι εδώ η γραμμή γίνεται ευθεία για τον αποχρωματισμό αυτού.

Τα παραπάνω στοιχεία καθώς και η παρατήρηση ότι στα 15 πρώτα λεπτά της έναρξης όλων των πειραμάτων ο αποχρωματισμός είχε την ίδια ακριβώς απόκριση, υποδηλώνουν πως η φωτοκατάλυση είναι δυνατό να ενισχυθεί με την προσθήκη του H_2O_2 σε υψηλή συγκέντρωση, όπως των 500 mg H_2O_2 /L και ότι εκεί γύρω βρίσκεται και το οριακό – βέλτιστο σημείο ενίσχυσης της απόδοσης αποχρωματισμού σε φωτοκαταλυτικό σύστημα που περιέχει 50 mg Orange I /L και 0,125 g TiO_2 /L με την πρόσθεση του H_2O_2 . Κάθε φορά που θα απαιτείται η μελέτη σε φωτοκαταλυτικό σύστημα της προσθήκης υπεροξειδίου πολύ μικρές και μεγάλες συγκεντρώσεις θα πρέπει να επιλεγούν για την εύρεση της βέλτιστης συγκέντρωσής του.

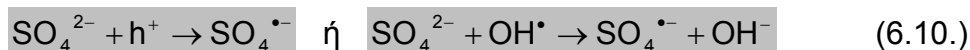
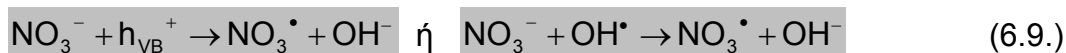
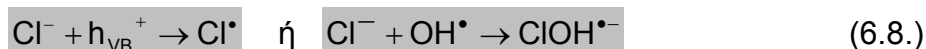


Διάγραμμα 6.13.: Επίδραση προσθήκης H_2O_2 με συγκέντρωση καταλύτη 0,125g TiO_2 /L.

6.7. Επίδραση διάφορων ανιόντων στην φωτοκαταλυτική οξείδωση του Orange I

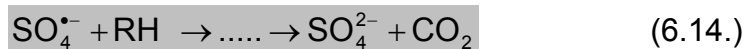
Η ύπαρξη διαλυμένων ανόργανων ιόντων είναι μάλλον συνήθης στα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν χρώματα. Εκτός από τη μεταβολή του pH και την προσθήκη του H_2O_2 , η παρουσία κι άλλων ουσιών στο διάλυμα, όπως το $K_2S_2O_8$, Na_2SO_4 , $NaCl$, KJO_4 , $KBrO_3$ ανάλογα με τις συνθήκες επιταχύνουν ή επιβραδύνουν την αποδόμηση και μπορούν να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων. Οι ουσίες μπορούν να δράσουν σαν παραπτάσμα φωτός μειώνοντας έτσι την δραστικότητα των φωτονίων. Εναλλακτικά είναι δυνατόν αυτές να έχουν ανταγωνιστική δράση με τις έγχρωμες οργανικές ενώσεις στην προσρόφησή τους στην επιφάνεια του καταλύτη, να αποτρέψουν τον σχηματισμό ριζών υδροξυλίου και να απενεργοποιήσουν τελικά τον φωτοκαταλύτη, μειώνοντας την διάσπαση του χρώματος στην επιφάνειά του.

Η επιβράδυνση της φώτο οξείδωσης εξαιτίας της παρουσίας των ουσιών αυτών μπορεί να είναι ο συνδυασμός της εξασθένισης του φωτός και της ανταγωνιστικής συμπεριφοράς για τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη. Το φαινόμενο της επιβράδυνσης εξαιτίας ανιόντων όπως το Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- μπορεί να ερμηνευθεί με την αντίδραση των θετικών οπών και των ριζών υδροξυλίου με τα συγκεκριμένα ανιόντα, τα οποία συμπεριφέρονται σαν παγίδα h^+ και OH^\bullet και έχουν σαν αποτέλεσμα τελικά την παράταση του αποχρωματισμού. Σχηματισμός ανόργανων ριζών ανιόντων όπως Cl^\bullet , NO_3^\bullet υπό αυτές τις συνθήκες είναι πιθανό να σχηματίζονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :

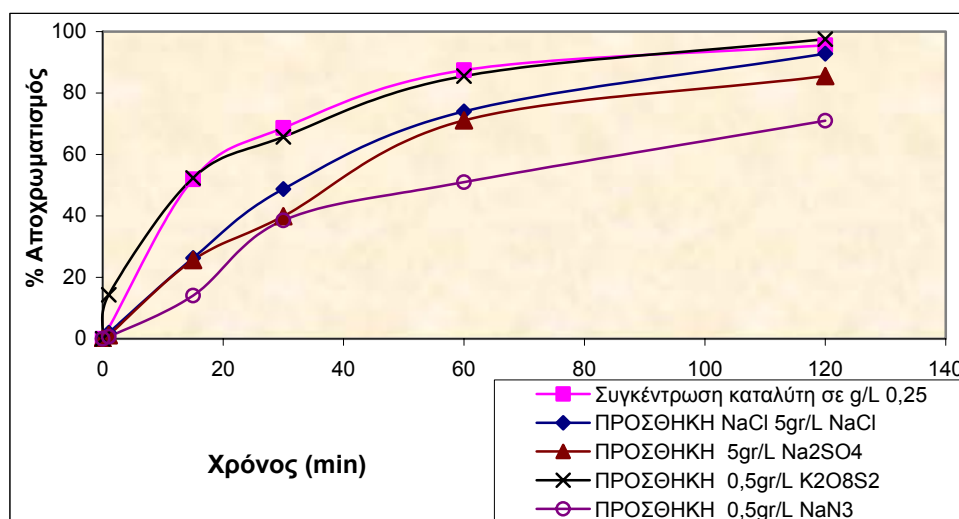


Αν και η αντιδραστικότητα αυτών των ριζών μπορεί να ληφθεί υπόψη, δεν είναι τόσο δραστική όσο αυτή των οπών και των ριζών υδροξυλίου και έτσι η παρατηρούμενη επιβράδυνση του αποχρωματισμού οφείλεται ουσιαστικά στην προσρόφηση των ανιόντων αυτών πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 . Στην περίπτωση του Cl^- η επίδραση στην προσρόφηση είναι αρκετά μεγάλη γιατί τα ιόντα χλωρίου απορροφούν επιπλέον και το φως της υπεριώδους ακτινοβολίας.

Κάποιες άλλες ουσίες όμως όταν υπάρχουν στο προς επεξεργασία απόβλητο μπορεί να αυξήσουν την απόδοση της φώτο αποδόμησης, λόγω του ότι διευκολύνουν τη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων στον καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα δημιουργούνται και επιπλέον ελεύθερες ρίζες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνεργιστική δράση του TiO_2 με το οξειδωτικό, υπερθειικό ανιόν, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Έτσι, το $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ μπορεί να δεσμεύσει τα φώτο δημιουργούμενα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και να δημιουργήσει τις θειικές ρίζες, οι οποίες είναι σωματίδια με ιδιαίτερα ισχυρή οξειδωτική ικανότητα αφού διαθέτουν ένα δυναμικό αναγωγής $E^0 = 2.6 \text{ V}$, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις 6.11-6.14. Για το λόγο αυτό είναι δυνατό και αυτά να συμμετέχουν θετικά στη διαδικασία διάσπασής του αζοχρώματος. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα είναι οι ακόλουθες :



Στο Διάγραμμα 6.14 φαίνεται η επίδραση ουσιών όπως το Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$, NaCl , NaN_3 σε διάλυμα που περιέχει αζόχρωμα σε συγκέντρωση 50 mg Orange I /L και καταλύτη σε συγκέντρωση 0,25 g TiO_2 /L. Η απόκριση του αποχρωματισμού με την προσθήκη μικρής συγκέντρωσης $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$, 0,5 g $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ /L, είναι όμοια με αυτή του συστήματος δίχως την παρουσία του συγκεκριμένου οξειδωτικού στο διάλυμα. Αντίθετα, όλες οι άλλες προσθήκες, όπως ήταν αναμενόμενο, επιβράδυναν τον αποχρωματισμό του αζοχρώματος σε σχέση με το αρχικό διάλυμα δίχως την παρουσία των ενώσεων αυτών. Η μεγαλύτερη επίδραση στην ελάττωση της διάσπασης του χρώματος, 25%, ήταν όταν προστέθηκε το NaN_3 ακόμη και σε μικρή συγκέντρωση 0,5 g NaN_3 /L. Το Na_2SO_4 και το NaCl σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις των 5 g/L και τα δυο επιβράδυναν τον αποχρωματισμό και τελικά τον μείωσαν κατά 10% και 5% αντίστοιχα.



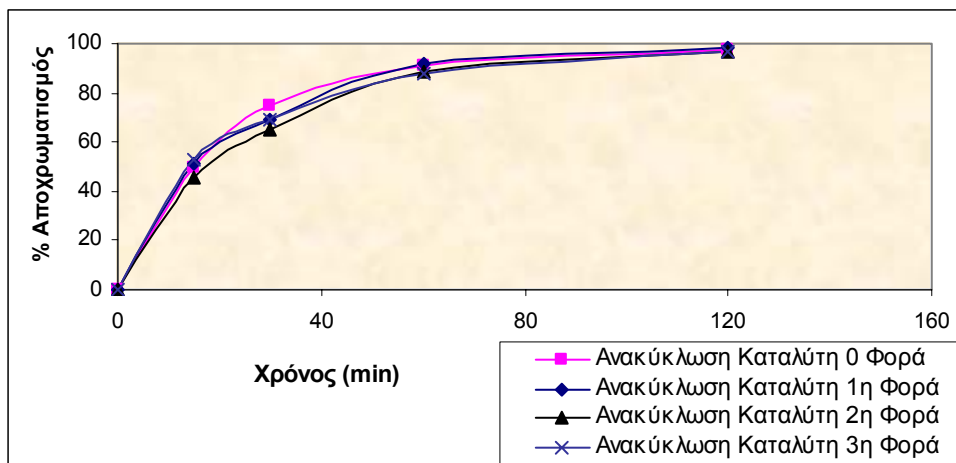
Διάγραμμα 6.14.: Επίδραση προσθήκης διαφορετικών ανιόντων στον αποχρωματισμό διαλύματος Orange I/ TiO_2 με αρχική συγκέντρωση 0,25g TiO_2 /L.

6.8. Επίδραση της ανακύκλωσης καταλύτη στην απόδοση του φωτοκαταλυτικού αποχρωματισμού του Orange I

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι το TiO_2 παρουσιάζει εκτός από τη μεγάλη φωτοκαταλυτική δραστηριότητά του, συγκριτικά με τους υπόλοιπους ημιαγωγούς, και τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση ακόμη και σε χαμηλά pH, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσης του. Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ σημαντική στην φωτοκατάλυση αφού επιτρέπει την εξοικονόμηση σημαντικού κόστους εφαρμογής της μεθόδου, αλλά και την προστασία του περιβάλλοντος αφού με την ανακύκλωση αποφεύγεται επιπλέον επιβάρυνση του περιβάλλοντος.

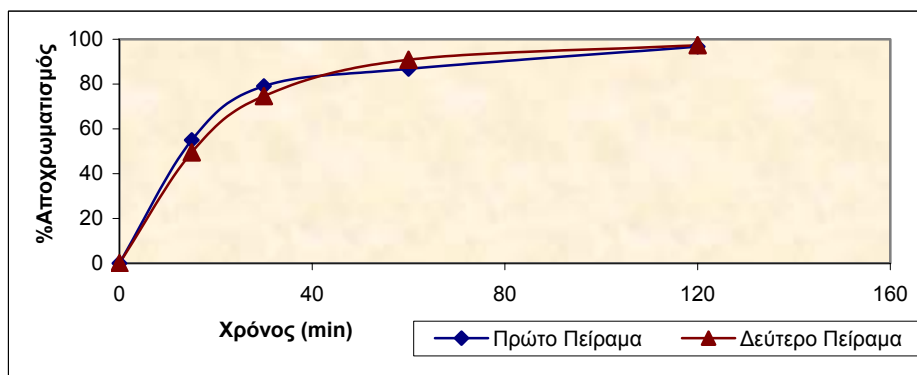
Αυτή ακριβώς η ιδιότητα της ανθεκτικότητας και της μη απενεργοποίησής του μελετήθηκε ανακυκλώνοντας τον καταλύτη για επιπλέον τρεις συνεχόμενες φορές μετά το αρχικό πείραμα, σε συγκέντρωση $0,5 \text{ g TiO}_2/\text{L}$ και συγκέντρωση αζοχρώματος $50 \text{ mg Orange I /L}$. Ο καταλύτης συλλεγόταν από το ετερογενές διάλυμα, φυγοκεντρικά ως ίζημα μετά από κάθε πείραμα και επαναχρησιμοποιούνταν στο επόμενο πείραμα. Κατά αυτόν τον τρόπο γινόταν η ανακύκλωσή του με προσοχή ώστε να μην χάνεται σημαντική ποσότητα από την αρχική και διαφοροποιηθεί στην εξέλιξη των πειραμάτων η προεπιλεγμένη, αρχική συγκέντρωσή του.

Όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 6.15 που ακολουθεί ο καταλύτης επιβεβαιώνεται και πειραματικά ότι πράγματι δεν απενεργοποιήθηκε ακόμη και μετά από τις τρεις φορές ανακύκλωσής του, μετά τη χρήση του στο αρχικό πείραμα. Το TiO_2 παραμένει ενεργό και δίνει ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα στον αποχρωματισμό του Orange I όπως και το αρχικό πείραμα στο οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί ξανά ο καταλύτης. Η προσρόφηση δηλαδή του αζοχρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη δεν δέσμευσε δραστικό αριθμό ενεργών κέντρων αυτού και η ενεργότητα του καταλύτη είναι πολύ μεγάλη ακόμη και μετά από τις τρεις επιπλέον φορές της χρησιμοποίησής του. Το συμπέρασμα αυτό έγινε αντιληπτό και με γυμνό οφθαλμό αφού ο καταλύτης διατήρησε το λευκό του χρώμα στο πέρας των πειραμάτων ανακύκλωσής του.



Διάγραμμα 6.15.: Επίδραση ανακύκλωσης καταλύτη με αρχική συγκέντρωση 0,5g TiO_2/L στον αποχρωματισμό διαλύματος Orange I/ TiO_2 .

Παράλληλα με την ανακύκλωση μελετήθηκε και η επαναληψιμότητα των πειραμάτων για την συγκέντρωση καταλύτη 0,5g TiO_2/L , Διάγραμμα 6.16. Όντως τα αποτελέσματα είχαν την αναμενόμενη διαφορά στην απόκριση τους και τυχόν διαφορές στο ποσοστό του αποχρωματισμού, περίπου 5%, πιθανά οφείλεται σε παρεμποδίσσεις που προέκυψαν από τον καταλύτη που βρισκόταν σε αιώρηση κατά την ανάλυση των δειγμάτων στο φασματοφωτόμετρο και ήταν αδύνατο να διατηρηθεί σε μορφή ιζήματος μετά την φυγοκεντρίσή του.



Διάγραμμα 6.16.: Επαναληψιμότητα μετρήσεων σε συγκέντρωση καταλύτη 0,5g TiO_2/L .

7. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ Orange I/Cr (VI)/TiO₂

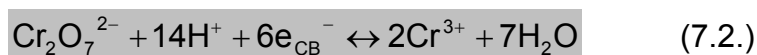
7.1. Φωτολυτική και Φωτοκαταλυτική επεξεργασία Χρωμίου (VI) απουσία οργανικού ρύπου

Η ικανότητα να απομακρυνθούν μέταλλα φωτοκαταλυτικά έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται από το δυναμικό αναγωγής του κάθε μετάλλου, στην αντίδραση αναγωγής τους. Τέτοια δυναμικά αναγωγής που θα οδηγήσουν στην ικανοποιητική μετατροπή των μετάλλων στην ανηγμένη τους μορφή πρέπει να είναι περισσότερο θετικά από την τιμή 0,4V. Έτσι για παράδειγμα τα μέταλλα Ag(I), Cr(VI), Hg(II) και Pt(II) απομακρύνονται με φωτοκαταλυτική επεξεργασία, ενώ τα μέταλλα Cd(II), Cu(II), Ni(II) δεν είναι δυνατό να απομακρυνθούν με την ίδια μέθοδο. Επιπλέον τα μέταλλα απομακρύνονται αποτελεσματικά από το διάλυμα φωτοκαταλυτικά όταν αυτά βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις.

Σε υδατικό διάλυμα 200 ml που περιέχει εξασθενές χρώμιο σε συγκέντρωση 10 mg Cr⁶⁺ /L δίχως την ύπαρξη οργανικού ρύπου επιδρά για διάστημα τεσσάρων ωρών υπεριώδης ακτινοβολία. Μελετήθηκαν περιπτώσεις όπου το δείγμα περιείχε Cr⁺⁶, Cr⁺⁶/TiO₂ και Cr⁺⁶/TiO₂ με ρύθμιση pH στην τιμή pH =2,5.

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου που επιτυγχάνεται στα συγκεκριμένα δείγματα. Η μέγιστη απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου, 36% περίπου, συμβαίνει όταν στο δείγμα περιέχεται καταλύτης σε συγκέντρωση 0,25 g TiO₂/L και υπάρχει ρύθμιση σε όξινη περιοχή pH και συγκεκριμένα σε τιμή pH =2,5. Σημαντική είναι και η μετρούμενη απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, 30% περίπου, δίχως την ρύθμιση pH όταν η συγκέντρωση καταλύτη είναι ίδια, δηλαδή 0,25 g TiO₂/L και η ακτινοβολία διαρκεί το ίδιο χρονικό διάστημα. Το Cr (VI) ανάγεται επομένως φωτοκαταλυτικά και απομακρύνεται ικανοποιητικά. Μηδαμινή θεωρείται η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου όταν το δείγμα δεν περιέχει καταλύτη και επιδρά μόνο η υπεριώδης ακτινοβολία για διάστημα τεσσάρων ωρών, στοιχείο που δηλώνει ότι η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου δεν είναι δυνατό να συμβεί μόνο εξαιτίας της επίδρασης της υπεριώδους ακτινοβολία.

Η μέγιστη παρατηρούμενη απομάκρυνση του χρωμίου (VI) στο σύστημα $\text{Cr}^{+6}/\text{TiO}_2/\text{pH}=2,5$, οφείλεται στο γεγονός ότι εκτός του χρωμίου (VI) που προσροφάται στην επιφάνεια του ενεργοποιημένου καταλύτη και ανάγεται σε χρώμιο (III), ποσοστό του αρκετά ασταθούς χρωμίου (VI) εξαιτίας της ρύθμισης του pH, ανάγεται στην πιο σταθερή μορφή του τρισθενούς χρωμίου και καταβυθίζεται με τη μορφή υδροξειδίου. Οι αντιδράσεις αναγωγής του χρωμίου (VI) που συμβαίνουν πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη με τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e_{CB}^-), σε όξινο υδατικό περιβάλλον είναι οι ακόλουθες με δυναμικό αναγωγής $E^0 = 1,35 \text{ V}$ για το HCrO_4^- και $E^0 = 1,23 \text{ V}$ για τα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Χρόνος (h)	% Απομάκρυνση Cr (VI)		
	$\text{Cr}^{+6}/0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}$	$\text{Cr}^{+6}/0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}/\text{pH}=2,5$	Cr^{+6}
4	29,27	35,71	2,44

Πίνακας 7.1.: Επίδραση ακτινοβολίας UV σε διάλυμα Cr(VI) απουσία οργανικού ρύπου.

7.2. Καταλυτική επεξεργασία σε όξινο και φυσικό pH διαλυμάτων Orange I/Cr(VI)/TiO₂, Cr(VI)/TiO₂

Απουσία ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή και παρουσία τεχνητού φωτισμού δωματίου μελετήθηκε ο αποχρωματισμός του Orange I και η απομάκρυνση του χρωμίου (VI) σε διαλύματα Orange I/Cr (VI)/TiO₂, Orange I/Cr (VI)/TiO₂ με ρύθμιση σε όξινο pH. Η απομάκρυνση του χρωμίου (VI) μετρήθηκε και σε όξινα διαλύματα Cr (VI)/TiO₂, Cr (VI)/TiO₂. Η συγκέντρωση καταλύτη ήταν 0,25 g TiO₂/L, η συγκέντρωση του Orange I 50 mg /L και η αρχική συγκέντρωση Cr (VI) ήταν 10 mg Cr⁶⁺/L σε όλα τα δείγματα. Τυχόν απώλειες και ελάττωση των

αρχικών συγκεντρώσεων λόγω εξάτμισης στην διάρκεια των εικοσιτεσσάρων ωρών των πειραμάτων, αποκλείστηκαν με την κάλυψη των δειγμάτων με αδιαπέρατη μεμβράνη.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.2 ο αποχρωματισμός είναι αρκετά σημαντικός όπως και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου στην περίπτωση που το δείγμα έχει ένα αρκετά όξινο pH=2,5. Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το ευδιάλυτο εξασθενές χρώμιο ανάγεται εύκολα στο τρισθενές χρώμιο από τις οργανικές ενώσεις που είναι δυνατό να υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα και ειδικά όταν το pH είναι χαμηλό καθώς επίσης και ότι η συγκεκριμένη τιμή pH, pH=2,5, αποτελεί ευνοϊκή παράμετρο για την φωτοκαταλυτική συνεπεξεργασία οργανικών ρύπων με το εξασθενές χρώμιο, όπως προαναφέρθηκε βάση των αντιδράσεων 7.1-7.2. Είναι όμως εντυπωσιακή η εξέλιξη αποχρωματισμού, απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου και δίχως την παροχή υπεριώδους ακτινοβολίας.

Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αποδοτική διεργασία μεταφοράς ηλεκτρονίων εξαιτίας του ισχυρού σχηματισμού δεσμού του συμπλόκου στην επιφάνεια του καταλύτη. Η αντίδραση οξειδωσης του αζοχρώματος, AO7, στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη παρουσία ορατού φωτός είναι η παρακάτω και παριστάνει την μεταφορά των ηλεκτρονίων από το διεγερμένο αζόχρωμα στην ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη :



Το δυναμικό αναγωγής του $AO7^+/AO7^*$ είναι $E^0 = -1,24V$ ενώ το δυναμικό αναγωγής του Cr^{+6}/Cr^{+3} είναι $E^0 = 1,33V$ και για το λόγο αυτό το διεγερμένο λόγω ορατού φωτός αζόχρωμα, έχει μια αρκετά ισχυρή δύναμη ώστε να αναγάγει απευθείας το Cr(VI). Τα ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας του καταλύτη μεταφέρονται στο Cr(VI) το οποίο και ανάγεται.

Το χρώμιο με σθένος 6 είναι αρκετά ασταθές και σε ευνοϊκές συνθήκες όπως στην προκειμένη περίπτωση συμβαίνει εξαιτίας της ρύθμισης του pH και της παρουσίας του οργανικού ρύπου ανάγεται στην πιο σταθερή μορφή του

τρισθενούς χρωμίου. Καθώς προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη και ανάγεται, ταυτόχρονα μέρος του καταβυθίζεται με τη μορφή ιζήματος υδροξειδίου πάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Το αποτέλεσμα αυτής της καταβύθισης γίνεται αντιληπτό ακόμη και με γυμνό οφθαλμό αφού ένα απαλό πορτοκαλό ροζ χρώμα χρωματίζει στο τέλος της διεργασίας τον αρχικά λευκό καταλύτη.

Χρόνος (h)	% Αποχρωματισμός				% Απομάκρυνση Cr (VI)			
	<i>Orange I/Cr⁺⁶</i>		<i>Orange I/Cr⁺⁶/pH=2,5</i>		<i>Cr⁺⁶</i>		<i>Cr⁺⁶/pH=2,5</i>	
0	0	0	0,18	0	0	0	0	0
4	2,86	0	66,94	23,26	0	0	0	0
24	4,28	0	92,57	44,19	0	0	0	2,44

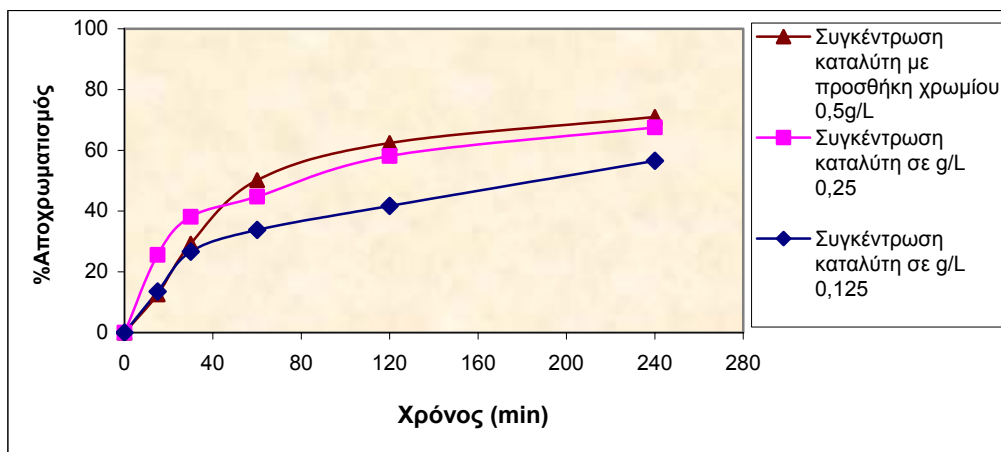
Πίνακας 7.2.: Επίδραση τεχνητού φωτός, pH σε διαλύματα *Orange I/Cr(VI)/TiO₂* και *Cr(VI)/TiO₂*, συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO₂/L.

7.3. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων καταλύτη στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία *Orange I/Cr (VI)/TiO₂*

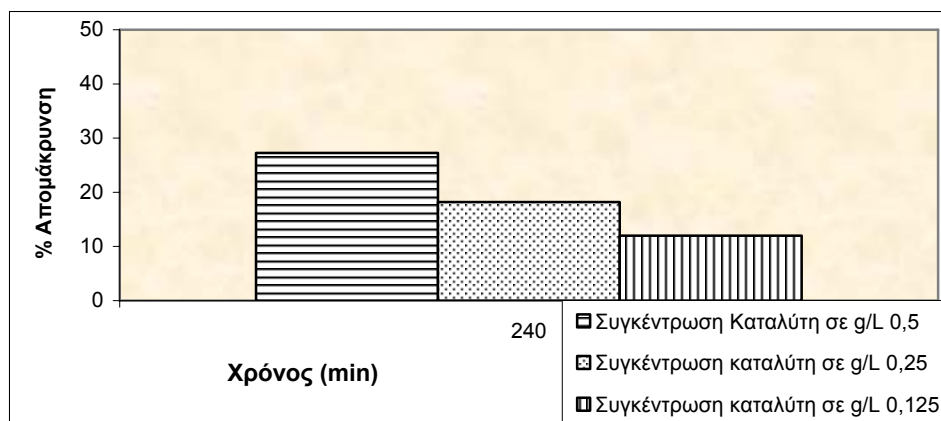
Οι ρυθμοί της αντίδρασης έχει βρεθεί ότι είναι ευθέως ανάλογοι με την αρχική συγκέντρωση του καταλύτη. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει πλήρης ισορροπία στο ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα. Όμως, πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης φωτοκαταλύτη οι ρυθμοί της αντίδρασης γίνονται ανεξάρτητοι από την συγκέντρωση του καταλύτη. Το οριακό αυτό σημείο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσό συγκέντρωσης φωτοκαταλύτη στο οποίο όλα τα σωματίδια της επιφάνειας που εκτίθενται στην ακτινοβολία απορροφούν ολοκληρωτικά την ακτινοβολία αυτή. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταλύτη επίδραση παραπετάσματος συμβαίνει όπου δεσμεύει μέρος της φώτο ευαίσθητης επιφάνειας του καταλύτη.

Μελετήθηκε η απόκριση της απόδοσης της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας Orange I/Cr(VI)/TiO₂ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη. Οι συγκεντρώσεις αυτές του καταλύτη ήταν 0,5 g TiO₂/L, 0,25 g TiO₂/L και 0,125 g TiO₂/L. Η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν 10 mg Cr⁶⁺/L, ενώ η συγκέντρωση του αζοχρώματος ήταν 50 mg Orange I /L. Τα δείγματα ακτινοβολούνταν με υπεριώδη ακτινοβολία για τέσσερις ώρες.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη, των 0,5 g TiO₂/L, όπως ήταν αναμενόμενο είχε τα καλύτερα αποτελέσματα στον αποχρωματισμό αλλά και στην απομάκρυνση Cr (VI) μετά από τέσσερις ώρες σε έκθεση του δείγματος σε κατάλληλη ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους, Διαγράμματα 7.1-7.2. Συγκεκριμένα, ο αποχρωματισμός έφτασε το 71% ενώ η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου άγγιξε το 28%. Στην μέση συγκέντρωση καταλύτη, 0,25 g TiO₂/L, η εξέλιξη του αποχρωματισμού ήταν περίπου η ίδια με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση καταλύτη των 0,5 g TiO₂/L και το τελικό ποσοστό αποχρωματισμού ήταν 68%, αλλά η απομάκρυνση του χρωμίου ήταν μικρότερη κατά 10%, έφτασε δηλαδή το 18%. Στην μικρότερη συγκέντρωση καταλύτη στα 0,125 g TiO₂/L ο αποχρωματισμός έφτασε μόλις το 57% και η απομάκρυνση του χρωμίου δεν ξεπέρασε το 12%. Έτσι όπως είναι κατανοητό από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα μια συγκέντρωση καταλύτη γύρω στα 0,5 g TiO₂/L και πιθανά και λίγο μεγαλύτερη να είναι αυτή που θα επιφέρει την καλύτερη φωτοκαταλυτική ταυτόχρονη επεξεργασία του Orange I με το Cr (VI) όταν αυτά έχουν αρχική συγκέντρωση 50 mg Orange I /L και 10 mg Cr⁶⁺/L. Δηλαδή η βέλτιστη αναλογία καταλύτη TiO₂ / Orange I / Cr (VI) να είναι ίση με 50 : 5 :1.

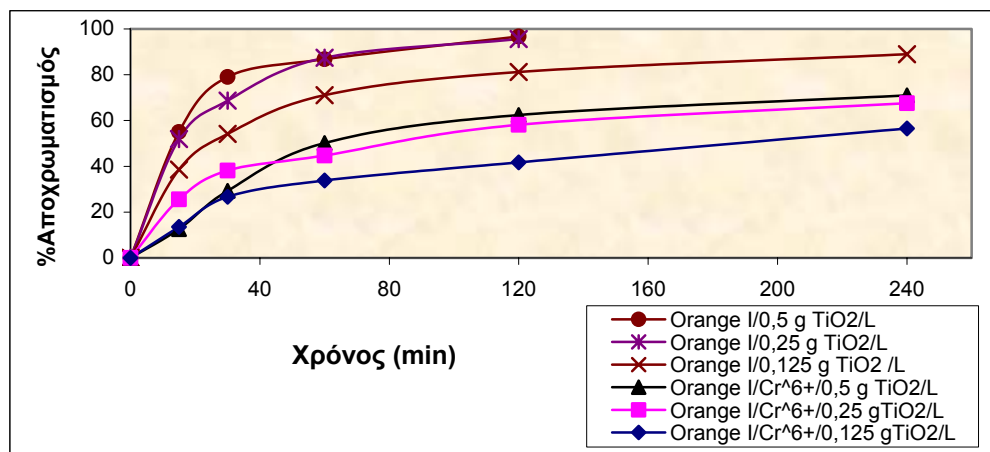


Διάγραμμα 7.1.: Σύγκριση του αποχρωματισμού δείγματος Orange I 50 ppm και Cr^{6+} 10 ppm σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη anatase TiO_2 .



Διάγραμμα 7.2.: Σύγκριση της απομάκρυνσης Cr^{6+} δείγματος Orange I 50 ppm και Cr^{6+} 10 ppm σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη anatase TiO_2 .

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της απόδοσης του αποχρωματισμού της φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας του αζοχρώματος σε σχέση με την απόδοση του αποχρωματισμού στην ταυτόχρονη φωτοκαταλυτική επεξεργασία του αζοχρώματος με το εξασθενές χρώμο γίνεται αντιληπτό πως ο αποχρωματισμός στην πρώτη περίπτωση είναι μεγαλύτερος για όλες τις συγκεντρώσεις καταλύτη. Η διαφορά κυμαίνεται από 30% έως 40% στις δυο ώρες ακτινοβολίας με υπεριώδη ακτινοβολία, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.3.



Διάγραμμα 7.3.: Σύγκριση αποχρωματισμού σε διάλυμα Orange I/TiO₂ και Orange I/Cr⁶⁺/TiO₂ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη anatase TiO₂.

Οι οργανικές ενώσεις είναι δραστικές παγίδες για τις ρίζες υδροξυλίου και όταν υπάρχουν σε ένα διάλυμα δεσμεύουν ταχύτητα τις ρίζες αυτές και κατά αυτόν τον τρόπο οξειδώνονται. Προσθέτοντας ακόμη και μικρές ποσότητες Cr⁶⁺ η φωτοαναγωγική απόδοση του συστήματος οργανικού ρύπου – εξασθενούς χρώμιο αυξάνεται και το τοξικό, εξασθενές χρώμιο ανάγεται στο τρισθενές, σταθερό χρώμιο. Όταν όμως η ποσότητα του οργανικού ρύπου είναι μεγάλη και υπάρχει ταυτόχρονα στο διάλυμα και σημαντική συγκέντρωση εξασθενούς χρώμιο, τότε η φωτοκαταλυτική οξειδοαναγωγή μειώνεται διότι η προσρόφηση του χρώματος και του εξασθενούς χρώμιο στην επιφάνεια του καταλύτη δρουν ανταγωνιστικά και η προσρόφηση του αζοχρώματος Orange I στον καταλύτη είναι πιο μικρή από ότι αν το αζόχρωμα βρισκόταν μόνο του στο διάλυμα με την μοναδική παρουσία του καταλύτη TiO₂. Επιπλέον, το ποσό της υπεριώδους ακτινοβολίας διαμοιράζεται για την ενεργοποίηση των μορίων του χρώματος αλλά και του χρώμιο καθώς και για την πραγματοποίηση όλων των απαιτούμενων αντιδράσεων για την διεργασία πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η ένταση και ο χρόνος της ακτινοβολίας που παρέχεται παραμένουν σταθερά.

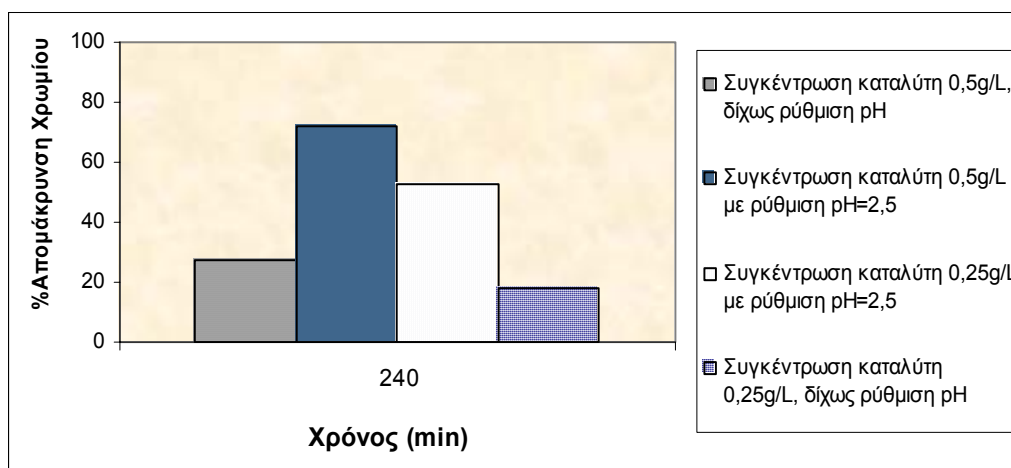
7.4. Επίδραση pH σε φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/Cr (VI)/TiO₂

Η ερμηνεία της επίδρασης του pH στην απόδοση του αποχρωματισμού σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα είναι δύσκολη υπόθεση αφού διαδραματίζει πολλαπλούς ρόλους κι έτσι αποτελεί αμφιλεγόμενη παράμετρο για την διεργασία της φωτοκατάλυσης. Αρχικά, σχετίζεται με την ιονισμένη κατάσταση της επιφάνειας του καταλύτη. Έτσι το TiO₂ και συγκεκριμένα το TiO₂ στην στερεοχημική δομή anatase, αφού το $pH_{ZPC}=5,1$, είναι θετικά φορτισμένο σε όξινο διάλυμα, δηλαδή σε τιμές $pH<5,1$, ενώ είναι αρνητικά φορτισμένο σε βασικό διάλυμα, δηλαδή σε τιμές $pH>5,1$. Σε χαμηλό $pH<3$ και το αζόχρωμα αλλά και το Cr⁶⁺ λαμβάνουν την ανιονική τους μορφή και επιδεικνύουν μια ισχυρά ανταγωνιστική έλξη και προσρόφηση στον θετικά φορτισμένο καταλύτη. Στην συνέχεια, τα σωματίδια του TiO₂ έχουν την τάση να συσσωματώνονται σε όξινο pH με αποτέλεσμα η διαθέσιμη επιφάνεια για προσρόφηση του αζοχρώματος και για απορρόφηση των φωτονίων να μειώνεται. Είναι επίσης γνωστό ότι οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται και από την αντίδραση μεταξύ των θετικών οπών και των ιόντων υδροξειδίου. Και τέλος, οι θετικές οπές θεωρούνται το κύριο οξειδωτικό μέσο σε χαμηλές τιμές pH, όταν οι ρίζες υδροξυλίου είναι δεσποζουσες σε ουδέτερο ή βασικό pH.

Η επίδραση του αρχικού pH του διαλύματος στην φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr₂O₇²⁻ φαίνεται στο Διάγραμμα 7.4 όπου μειώνεται η απόδοση της φωτοαναγωγικής ικανότητας του Cr₂O₇²⁻ με την αύξηση του αρχικού pH. Ο λόγος για το φαινόμενο αυτό είναι ότι το ποσό του Cr₂O₇²⁻ που προσροφάται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μειώνεται γραμμικά με την αύξηση του αρχικού pH, αφού το εξασθενές χρώμιο σε τιμές $pH<3$ βρίσκεται στην ανιονική του μορφή και έλκεται λόγω την ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb ισχυρά στον θετικά φορτισμένο καταλύτη TiO₂. Εξάλλου, σύμφωνα με τις Αντιδράσεις 7.1-7.2. φαίνεται πως η φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr⁶⁺ ευνοείται σε όξινο pH διαλύματος.

Την ίδια στιγμή που το pH του διαλύματος μειώνεται, και το Cr⁶⁺ ανάγεται στο σταθερό Cr³⁺, το οποίο στη συνέχεια καταβυθίζεται στην επιφάνεια του

φωτοκαταλύτη ως υδροξείδιο, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, με συνέπεια τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη να καλύπτονται από τα ιζήματα με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του καταλύτη. Η δράση επομένως του όξινου pH αποδεικνύεται πολύπλοκη και διπλής κατευθύνσεως για το εξασθενές χρώμο.



Διάγραμμα 7.4.: Επίδραση pH στην απομάκρυνση χρωμίου σε διάλυμα Orange I/ Cr^{6+} / TiO_2 .

Και στις δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό αποχρωματισμού και απομάκρυνσης χρωμίου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.3, μετά την ρύθμιση του pH στην τιμή $\text{pH}=2,5$ και μετά από την ισορροπία του συστήματος σε χρονικό διάστημα 30 min, υπό συνεχή ανάδευση, δίχως την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα ποσοστά αυτά συμπεριλαμβάνονται στα Διαγράμματα 7.4-7.5 και επομένως οι απομακρύνσεις που παρουσιάζονται για το χρώμο και το χρώμα είναι οι συνολικές.

Χρόνος (min)	% Αποχρωματισμός		% Απομάκρυνση Cr (VI)	
	<i>Orange I/Cr⁶⁺/0,5 g TiO₂/L</i>		<i>Orange I/Cr⁶⁺/0,25 g TiO₂/L</i>	
30	46	25	35	10

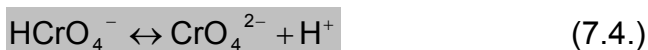
Πίνακας 7.3.: Μεταβολές στην απομάκρυνση χρώματος και Cr(VI) μετά από πάροδο 30min από την ρύθμιση του pH, δίχως ακτινοβολία UV σε διάλυμα Orange I/ Cr^{6+} / TiO_2 .

Το φαινόμενο αυτό εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη ότι η φώτο αναγωγή του Cr(VI) και η φώτο οξείδωση του χρώματος είναι πιο γρήγορη όταν υπάρχει το

χρώμα ή το Cr(VI), αντίστοιχα, από ότι αν το Cr(VI) ή το χρώμα βρισκόταν μόνα τους στο διάλυμα. Κι αυτό συμβαίνει διότι η οξειδωση του αζοχρώματος καταναλώνει τις φώτο διεγερμένες οπές γρήγορα και αποδοτικά μειώνοντας την επανασύνδεση των οπών αυτών με τα ηλεκτρόνια και ευνοώντας ταυτόχρονα την φωτοκαταλυτική αναγωγή του Cr(VI) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

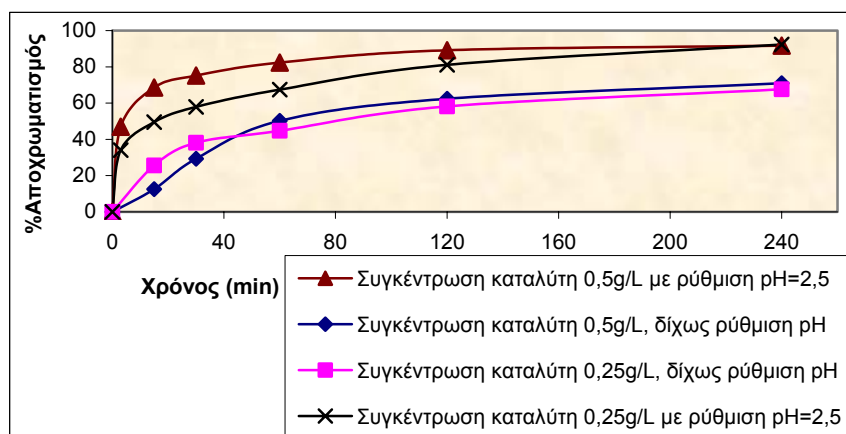
Παράλληλα, η παρουσία του Cr(VI) επίσης αυξάνει την φώτο οξειδωση του αζοχρώματος στην όξινη περιοχή pH, στοιχείο που αποδίδεται στην γρήγορη αντίδραση στις φώτο δημιουργούμενες οπές όταν υπάρχει στο διάλυμα και το Cr(VI). Αμφίδρομα, η αναγωγή του Cr(VI) ευνοείται με την παρουσία του χρώματος στο διάλυμα. Αυτή η αμφίδρομη αλληλεπίδραση είναι σημαντική εξαιτίας της ισχυρής έλξης του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του TiO₂.

Η μείωση που παρατηρείται για το Cr(VI) πιθανά να οφείλεται και στην υδρόλυσή του, αφού σε οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να υδρολύεται εκτενώς σύμφωνα με την αντίδραση :



Στο χαμηλό pH η αναγωγή από τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην διάσπαση του αζοχρώματος εξαιτίας της αναγωγικής σχάσης του άζο δεσμού. Στην όξινη περιοχή και τα μόρια του ανιονικού αζοχρώματος προσροφώνται ισχυρά λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης από το θετικά φορτισμένο TiO₂ με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του διαλύματος.

Τα ενεργά κέντρα του καταλύτη όμως δεσμεύονται κατά ένα σημαντικό ποσοστό και από την ισχυρή προσρόφηση του χρωμίου στην επιφάνειά του, αφού είναι ανταγωνιστική η προσρόφηση των οργανικών και του χρωμίου στην συγκεκριμένη τιμή pH. Από την άλλη πλευρά όμως η ύπαρξη του χρωμίου αυξάνει την φώτο οξειδωση του χρώματος σε όξινο pH εξαιτίας της ταχείας αντίδρασης με τις φώτο δημιουργούμενες οπές. Η ισχυρή προσρόφηση και η διάσπαση του αζοχρώματος, παρουσία χρωμίου στα διαλύματα όπου έχει ρυθμιστεί το pH στην όξινη περιοχή παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7.5.



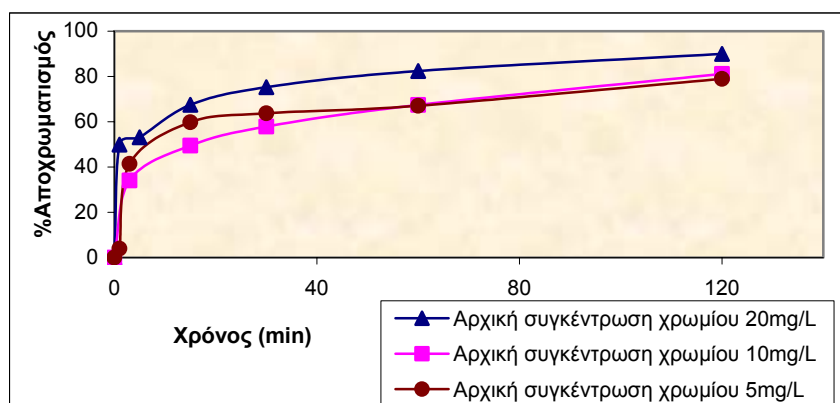
Διάγραμμα 7.5.: Επίδραση pH στον αποχρωματισμό διαλύματος Orange I/Cr⁶⁺/TiO₂ σε δυο συγκεντρώσεις καταλύτη 0,5 g TiO₂/L και 0,25 g TiO₂/L.

7.5. Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων Cr(VI) σε όξινο διάλυμα Orange I/Cr(VI)/TiO₂

Το Cr(VI) είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και για το λόγο αυτό ανάγεται παρουσία ενώσεων που αποτελούν δότες ηλεκτρονίων όπως για παράδειγμα οι οργανικές ενώσεις. Ο ρυθμός της αναγωγής του Cr(VI) μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε πολύ χαμηλά pH ο χρόνος αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου είναι έως και κατά το ήμισυ μειωμένος όταν επιπλέον υπάρχουν και οργανικά στο διάλυμα. Επιπρόσθετα τρεις είναι οι πιθανοί μηχανισμοί που είναι δυνατό να συνεισφέρουν στην διάσπαση ενός χρώματος. Αυτοί είναι είτε μέσω απευθείας επίδρασης των ριζών υδροξυλίου στο χρώμα, είτε απευθείας οξείδωση από τις θετικές οπές, είτε τέλος με απευθείας αναγωγή από τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας ανάλογα με την φύση του υπάρχοντος υποστρώματος και την τιμή του pH.

Έτσι, στην όξινη περιοχή pH, pH=2,5, μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων του εξασθενούς χρωμίου στον αποχρωματισμό του διαλύματος Orange I/Cr(VI)/TiO₂ αλλά και στην απομάκρυνση του Cr(VI). Στα πειράματα διατηρούνταν σταθερή η συγκέντρωση του αζοχρώματος και του καταλύτη, στα 50 mg Orange I/L και 0,25 g TiO₂/L, αντίστοιχα.

Ο αποχρωματισμός στην περίπτωση της υψηλής συγκέντρωσης Cr(VI), 20 mg Cr⁶⁺/L, φτάνει στο μεγαλύτερο ποσοστό του, 90%, στις δύο ώρες φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας, ενώ οι άλλες δυο συγκεντρώσεις του Cr(VI), δηλαδή των 10 mg Cr⁶⁺/L και 5 mg Cr⁶⁺/L στο ίδιο χρονικό διάστημα φτάνουν και οι δυο το 79% του αποχρωματισμού, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.6. Και στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό αποχρωματισμού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.4, μετά την ρύθμιση του pH στην τιμή pH=2,5 και μετά από την ισορροπία του συστήματος σε χρονικό διάστημα 30 min, υπό συνεχή ανάδευση, δίχως την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Στο Διάγραμμα 7.6 συμπεριλαμβάνεται κι αυτός ο αποχρωματισμός και επομένως ο αποχρωματισμός που παρουσιάζεται είναι ο συνολικός.

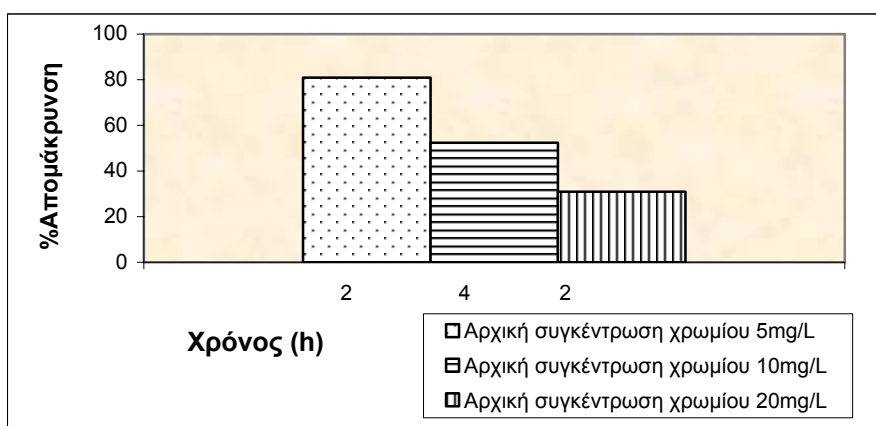


Διάγραμμα 7.6.: Επίδραση αρχικών συγκεντρώσεων χρωμίου στον αποχρωματισμό όξινου διαλύματος Orange I/ Cr⁶⁺/TiO₂ του σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO₂/L.

Το TiO₂ και το αζόχρωμα διεγείρονται από την υπεριώδη ακτινοβολία και δημιουργούν όχι μόνο επιπλέον ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αλλά και σπές στην ζώνη σθένους όπου μπορούν να οξειδώσουν απευθείας το χρώμα. Καταναλώνοντάς αυτές τις σπές το χρώμα για την οξείδωσή του, μειώνει την πιθανότητα επανασύνδεσης οπών – ηλεκτρονίων και αυξάνει την αναγωγική ικανότητα του συστήματος αφού τα αδέσμευτα πλέον ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους ενώνονται με το εξασθενές χρώμιο και το μετατρέπουν σε τρισθενές χρώμιο. Η συγκεκριμένη αναγωγική αντίδραση ευνοείται όπως προαναφέρθηκε σε αρκετά όξινη περιοχή pH.

Η απομάκρυνση του Cr(VI) είναι αρκετά υψηλή στην μικρότερη αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), 5 mg Cr⁶⁺/L, και φθάνει στις δυο ώρες το 81%. Στην μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), 20 mg Cr⁶⁺/L, η μείωση του Cr(VI) είναι 31% στο ίδιο χρονικό διάστημα, Διάγραμμα 7.7. Παρόμοια μείωση παρατηρείται και για το Cr(VI) αμέσως μετά την ρύθμιση του pH, οποία και συμπεριλαμβάνεται στο Διάγραμμα 7.7 και επομένως η απομάκρυνση Cr(VI) που απεικονίζεται είναι η συνολική.

Το φαινόμενο αυτό αποδεικνύει ότι προφανώς η αναγωγική μετατροπή του Cr(VI) σε Cr(III) συνεπάγεται και σχηματισμό ιζήματος υδροξειδίου, Cr(OH)₃, με αποτέλεσμα την απενεργοποίηση ενεργών κέντρων της επιφάνειας του καταλύτη και κατά συνέπεια την μείωση της φώτο αναγωγικής επεξεργασίας του Cr(VI). Επίσης είναι πιθανό τα προϊόντα οξείδωσης του αζοχρώματος να δημιουργούν με τις χρωμικές ρίζες σύμπλοκα τα οποία και αυτά με τη σειρά τους, διαδοχικά να απενεργοποιούν ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη. Παράλληλα όταν η δόση του μετάλλου είναι υψηλή τότε συμβαίνουν αλυσιδωτές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία κυκλικής διεργασίας δίχως την δημιουργία ριζών υδροξυλίου και κατά συνέπεια και την επιβράδυνση της συνολικής διεργασίας.

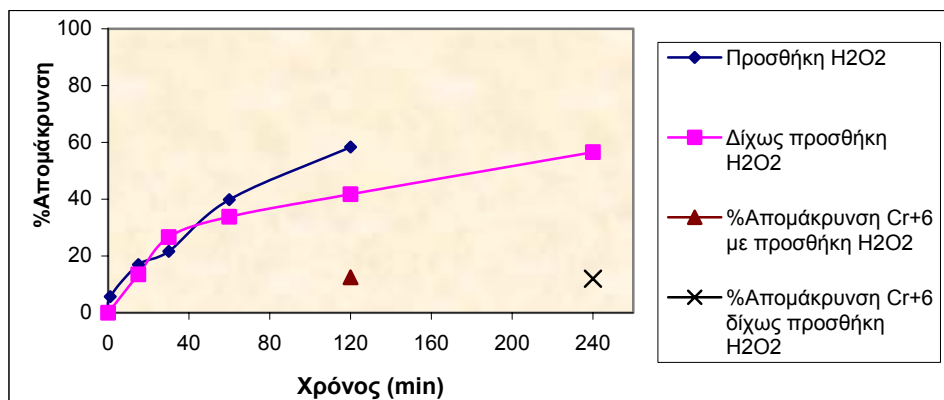


Διάγραμμα 7.7.: Επίδραση διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων χρωμίου στην απομάκρυνσή του, σε όξινο διάλυμα Orange I/ Cr⁶⁺/TiO₂ σε συγκέντρωση καταλύτη 0,25 g TiO₂/L.

7.6. Επίδραση προσθήκης H_2O_2 σε ετερογενές φωτοκαταλυτικό σύστημα Orange I/Cr (VI)/ TiO_2

Όπως προαναφέρθηκε το H_2O_2 δρα συνεργιστικά με τον καταλύτη, στα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα, παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας αφού δεσμεύει τα φώτο παραγόμενα ηλεκτρόνια και ταυτόχρονα δημιουργεί επιπλέον ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Έτσι, παγιδεύοντας τα φώτο δημιουργούμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας, επιτυγχάνει ταυτόχρονα την αποφυγή της επανασύνδεσης του ζεύγους οπών – ηλεκτρονίων αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα σχηματισμού ριζών υδροξυλίου. Η αύξηση της φώτο οξείδωσης του αζοχρώματος αυξάνεται προσθέτοντας ακόμη και μικρές ποσότητες H_2O_2 . Η προσθήκη υπερβολικά υψηλής συγκέντρωσης H_2O_2 είναι δυνατό να λειτουργήσει σαν παγίδα των ριζών υδροξυλίου και να μειώσει την απόδοση της φώτο οξειδοαναγωγής αζοχρώματος – εξασθενούς χρωμίου.

Σε συγκέντρωση καταλύτη 0,125 g TiO_2 /L, συγκέντρωση αζοχρώματος 50 mg Orange I/L και συγκέντρωση χρωμίου 10 mg Cr^{6+} /L, προστίθενται 100 mg H_2O_2 /L. Η επίδραση της προσθήκης αυτής είναι θετική αφού όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 7.8 σε δυο ώρες φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας ο αποχρωματισμός με την προσθήκη του υπεροξειδίου είναι 15% υψηλότερος από ότι δίχως την προσθήκη, στις ίδιες συνθήκες πειράματος. Ενώ σε επιπλέον δυο ώρες επεξεργασίας το διάλυμα στο οποίο δεν έχει προστεθεί H_2O_2 φτάνει στο ποσοστό του αποχρωματισμού του διαλύματος με την προσθήκη H_2O_2 . Επιπλέον η απομάκρυνση του χρωμίου στις δυο ώρες με την προσθήκη του υπεροξειδίου είναι ίση με εκείνη την απομάκρυνση χρωμίου στις τέσσερις ώρες. Μπορεί δηλαδή να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα 100 mg H_2O_2 /L δρουν με όμοιο τρόπο όπως οι επιπλέον δυο ώρες στην φωτοκαταλυτική επεξεργασία για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες.



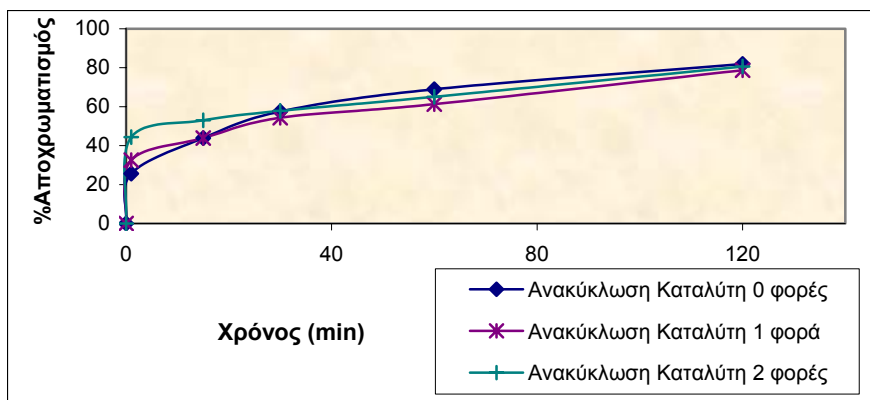
Διάγραμμα 7.8.: Επίδραση προσθήκης H₂O₂ σε διάλυμα Orange I/Cr⁶⁺/TiO₂ με συγκέντρωση καταλύτη 0,125g TiO₂/L.

7.7. Επίδραση ανακύκλωσης καταλύτη στην απόδοση φωτοκαταλυτικής επεξεργασίας όξινου διαλύματος Orange I/Cr⁶⁺/TiO₂

Το TiO₂ παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα στην διάβρωση και φωτοδιάβρωση ακόμη και σε χαμηλά pH, με αποτέλεσμα την δυνατότητα ανακύκλωσής του. Μειώνοντας το pH του διαλύματος το εξασθενές χρώμιο ανάγεται στο τρισθενές χρώμιο, το οποίο στη συνέχεια καταβυθίζεται στην επιφάνεια του TiO₂ ως Cr(OH)₃, με συνέπεια τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη να καλύπτονται από ιζήματα. Τα ιζήματα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του καταλύτη, αφού μειώνουν την ενεργή επιφάνεια και επιπλέον με την μείωση του pH δημιουργούνται συσσωματώματα, όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, τα οποία και δεν ευνοούν την διεργασία της φωτοκατάλυσης. Αυτή η μεταβολή στην απόδοση του καταλύτη σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα μελετάται με την ανακύκλωσή του στην συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων.

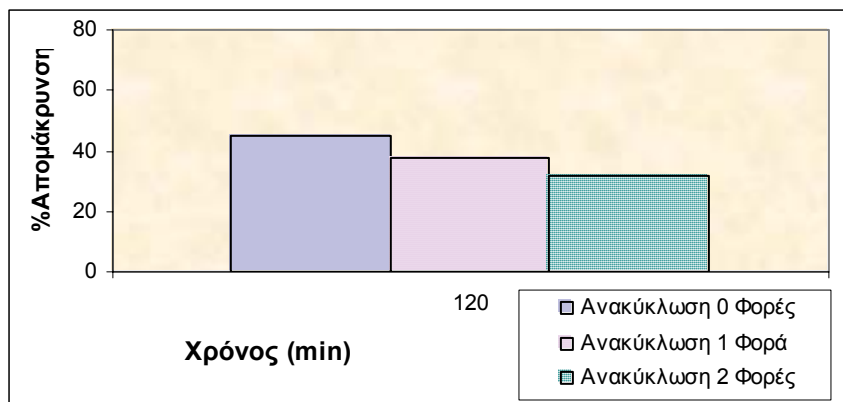
Στο Διάγραμμα 7.9 που ακολουθεί ο καταλύτης μετά από δυο φορές ανακύκλωσής του μετά από την αρχική του χρήση στο αρχικό πείραμα, δίνει σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα στον αποχρωματισμό του Orange I όπως και το αρχικό πείραμα στο οποίο δεν είχε χρησιμοποιηθεί ξανά το anatase TiO₂. Το

στοιχείο αυτό αποδεικνύει ότι τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του TiO_2 που έχουν την δυνατότητα να προσροφήσουν το αζόχρωμα δεν απενεργοποιούνται ακόμη και μετά από τις δυο φορές της ανακύκλωσής του και για το λόγο αυτό η απομάκρυνση του χρώματος δεν γίνεται δυσμενέστερη.



Διάγραμμα 7.9.: Επίδραση ανακύκλωσης καταλύτη με αρχική συγκέντρωση 0,25g TiO_2/L στον αποχρωματισμό όξινου διαλύματος Orange I/ $\text{Cr}^{6+}/\text{TiO}_2$.

Αντίθετα η μείωση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7.10 και μεταξύ των επαναλήψεων αυτή η μείωση είναι γύρω στο 7%, ενώ η μείωση της πρώτης χρήσης με την δεύτερη επανάληψη είναι 13%. Τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη που προσροφούν το εξασθενές χρώμιο και το ανάγουν σε τρισθενές χρώμιο απενεργοποιούνται λόγω της καταβύθισης των ιζημάτων του Cr^{3+} το οποίο και καταβυθίζεται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ως υδροξείδιο, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ εξαιτίας και του όξινου, ρυθμισμένου pH του διαλύματος όπως ήταν αναμενόμενο.



Διάγραμμα 7.10.: Επίδραση ανακύκλωσης καταλύτη με αρχική συγκέντρωση 0,25g TiO₂/L στην απομάκρυνση Cr⁶⁺ σε όξινο διάλυμα Orange I/Cr⁶⁺/TiO₂.

Καθώς λοιπόν τα ενεργά κέντρα του φωτοκαταλύτη καλύπτονται από τα ιζήματα η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του καταλύτη μειώνεται με την ανακύκλωσή του και το χρώμιο που απομακρύνεται μειώνεται σταδιακά με τις φορές που πραγματοποιείται η επαναχρησιμοποίηση του καταλύτη anatase TiO₂. Αυτό είναι εμφανές και με γυμνό οφθαλμό αφού στην προκειμένη περίπτωση ο καταλύτης που αρχικά διαθέτει λευκό χρώμα κατά την διάρκεια των ανακυκλώσεων λαμβάνει ένα χρώμα σχεδόν ροζ.

Είναι όμως ένα σημείο που απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση, αφού με βάση τα παραπάνω δεδομένα που εξάγονται από τα πειράματα, γίνεται αντιληπτή μια διαφορά στην εκλεκτικότητα των ενεργών κέντρων του συγκεκριμένου καταλύτη ως προς την προσρόφηση του ανιονικού αζοχρώματος και των ανιονικών ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου. Ενώ από την βιβλιογραφία είναι ευρέως γνωστό ότι υπάρχει μια ανταγωνιστική προσρόφηση του ανιονικού χρώματος και του εξασθενούς χρωμίου πάνω στον καταλύτη, στο σημείο αυτό τα ενεργά κέντρα του καταλύτη αποδεικνύεται ότι συμπεριφέρονται σαν να είναι διαφοροποιημένα ως προς την συγκεκριμένη προσρόφηση και να μην ανταγωνίζονται ακριβώς ο οργανικός ρύπος και το μέταλλο.

8. ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ Orange I/TiO₂, Orange I/Cr(VI)/TiO₂

8.1. Ετερογενής φωτοκατάλυση με ηλιακό φως

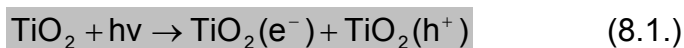
Η ετερογενής φωτοκατάλυση, ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια, όπως η Ελλάδα. Σύμφωνα δε με πρόσφατες έρευνες η απόδοσή της είναι ικανοποιητική και σε περιόδους μικρής ηλιοφάνειας, καθώς λειτουργεί και με το διάχυτο φως.

Η ενέργεια των φωτονίων, που απαιτείται να απορροφηθεί και να ενεργοποιήσει τον καταλύτη, είναι αυτή που χρειάζεται να προσφερθεί από τον τεχνητό ή φυσικό φωτισμό στην διεργασία της φωτοκατάλυσης και αυτή αποτελεί την πιο σημαντική πηγή κόστους όταν χρησιμοποιείται τεχνητός φωτισμός, σε σχέση με την οικονομική και οικολογική λύση του ηλιακού φωτός. Η χρησιμοποίηση του ηλιακού φωτός για την ενεργοποίηση του ημιαγωγού αποτελεί σημαντικό παράγοντα δραστηκής μείωσης των λειτουργικών εξόδων. Το μεγάλο όμως μειονέκτημα του TiO₂ είναι το μεγάλο ενεργειακό του χάσμα, $E_g=3,2$ eV, εξαιτίας του οποίου η ενεργοποίηση του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm και έτσι είναι δυνατή η αξιοποίηση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας (5%). Παρόλα αυτά και με το ποσοστό αυτό η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι πολύ καλή.

Όταν το διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε αιώρηση ακτινοβολείται από ηλιακό φως, παρατηρείται σχετικά γρήγορος αποχρωματισμός σαν απόδειξη της διάσπασης του άζω δεσμού. Παρατηρώντας την έναρξη της φωτοκαταλυτικής διεργασίας δυο μηχανισμοί, φώτο οξείδωση και φώτο ευαισθητοποίηση, πρακτικά συμβαίνουν κατά την επίδραση του ηλιακού φωτός στο διάλυμα για την διάσπαση των έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που εξαρτώνται από την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων. Κατά την φώτο οξείδωση το TiO₂ πρέπει να δεχθεί ακτινοβολία και να διεγερθεί στην περιοχή του φάσματος εγγύς - UV για να

πραγματοποιηθεί διαχωρισμός φορτίου. Από την άλλη πλευρά, τα χρώματα περισσότερο από το TiO_2 διεγείρονται από το ορατό φως και κατόπιν ακολουθεί μια έγχυση ηλεκτρονίων πάνω στην ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , η οποία οδηγεί στην φώτο ευαισθητοποιημένη οξείδωση. Είναι δύσκολο να συμπεράνει κανείς τότε η φωτοκαταλυτική οξείδωση υπερσχύει και είναι ανώτερη της φώτο ευαισθητοποιημένης οξείδωσης, αλλά ο συγκεκριμένος μηχανισμός της φώτο ευαισθητοποίησης υποβοηθά την συνολική αποδοτικότητα και καθιστά εφικτή την φώτο διάσπαση των αζοχρωμάτων χρησιμοποιώντας ηλιακό φως.

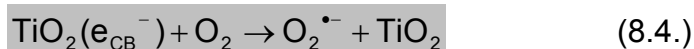
Είναι τεκμηριωμένο ότι όταν τα απορροφημένα φωτόνια κατέχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από αυτή του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού, τότε συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου σύμφωνα με την αντίδραση όταν ως καταλύτης χρησιμοποιείται το TiO_2 :



Οι φώτο δημιουργούμενες σπές μπορούν τότε να αντιδράσουν με το προσροφημένο αζόχρωμα και να οξειδώσουν τα μόρια του χρώματος άμεσα ή έμμεσα, με τον σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου κατά έναν μη εκλεκτικό τρόπο. Τα φώτο παραγόμενα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το προσροφημένο οξυγόνο για να παράγουν ρίζες οξυγόνου οι οποίες αντιδρούν κι αυτές με το χρώμα.

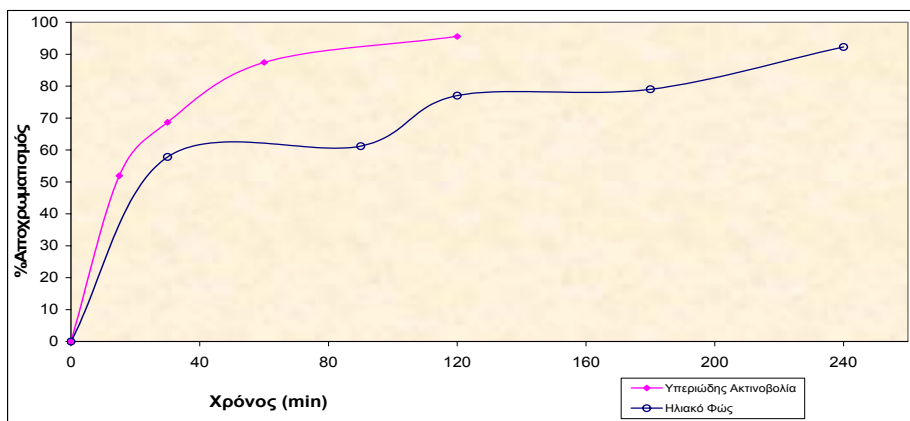
Εκτιμάται επίσης ότι ο άζο δεσμός επηρεάζεται εκλεκτικά από την ακτινοβολία του ορατού φάσματος. Όταν το χρώμα διεγείρεται από το ορατό φάσμα τα προϊόντα του αποδίδουν ηλεκτρόνια από το διεγερμένο μόριό τους στα σωματίδια της ζώνης αγωγιμότητας του καταλύτη και κατά αυτόν τον τρόπο μετατρέπουν το χρώμα σε κατιονικές ρίζες χρώματος, Dye^{*+} , και κατόπιν υφίστανται διάσπαση. Οι κατιονικές ρίζες χρώματος, Dye^{*+} , αντιδρούν με ιόντα υδροξυλίου και υφίστανται οξείδωση ή αντιδρούν αποτελεσματικά με ρίζες υδροξυλίου, ρίζες οξυγόνου και μετατρέπονται σε προϊόντα διάσπασης και τελικά σε CO_2 , H_2O και ανόργανα προϊόντα. Ο μηχανισμός της διέγερσης του

προσροφημένου αζοχρώματος που λαμβάνει χώρα υπό ορατό φως είναι ο ακόλουθος :



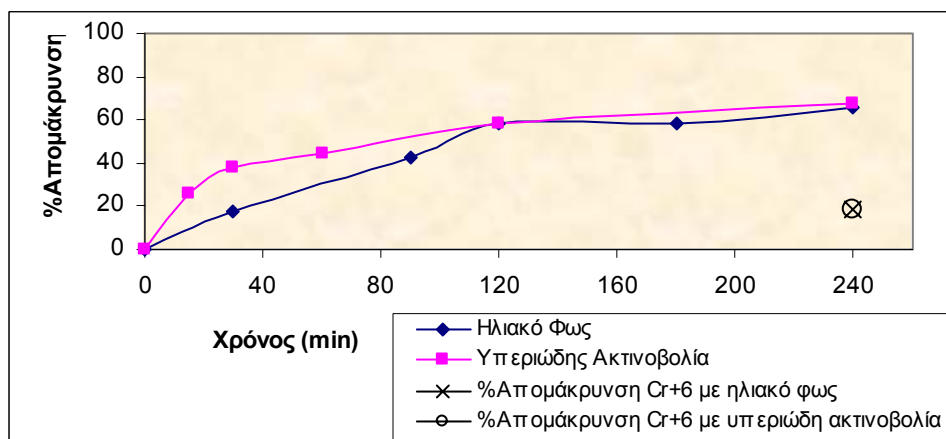
8.2. Φωτοκατάλυση σε διάλυμα Orange I/TiO₂ και Orange I/Cr⁶⁺/TiO₂ με ηλιακό φως

Μελετήθηκε η απόδοση του αποχρωματισμού σε ετερογενές διάλυμα Orange I/ TiO₂ όταν σε αυτό επιδρά ηλιακό φως στην πόλη των Χανίων στις 11 Ιουλίου 2005. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Διάγραμμα 8.1, όπου και γίνεται η σύγκριση του αποχρωματισμού στις ίδιες πειραματικές συνθήκες αλλά με την παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και παροχή αέρα. Η υπεριώδης ακτινοβολία στις δυο ώρες της διεργασίας πέτυχε έναν βαθμό αποχρωματισμού κατά 20% περίπου μεγαλύτερο από την περίπτωση που στο δείγμα επιδρούσε η ηλιακή ακτινοβολία. Στις επιπλέον όμως δυο ώρες που το δείγμα αφέθηκε στην επίδραση των ηλιακών ακτινών πέτυχε έναν πολύ καλό αποχρωματισμό της τάξης του 93%. Ο ρυθμός επομένως του αποχρωματισμού του Orange I στο ορατό φως στις τέσσερις ώρες είναι αξιόλογος και σχεδόν συγκρίσιμος με τον αποχρωματισμό του Orange I στις μισές ώρες ακτινοβολίας με υπεριώδη ακτινοβολία.



Διάγραμμα 8.1.: Επίδραση ηλιακής και υπεριώδους ακτινοβολίας στον αποχρωματισμό διαλύματος Orange I/ TiO_2 με αρχική συγκέντρωση καταλύτη 0,25g TiO_2/L .

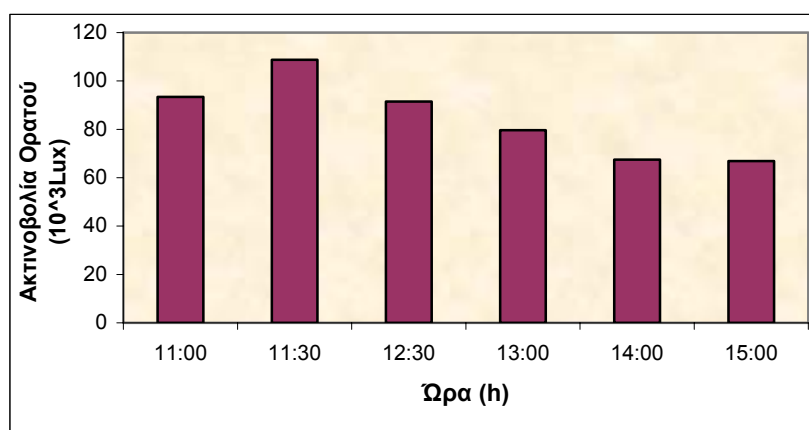
Επίσης μελετήθηκε η επίδραση που έχει η ηλιακή ακτινοβολία και σε ετερογενές διάλυμα Orange I/ $\text{Cr}^{6+}/\text{TiO}_2$. Από τα αποτελέσματα που φαίνονται στο Διάγραμμα 8.2, στο συγκεκριμένο δείγμα η ηλιακή ακτινοβολία είχε ακριβώς την ίδια εξέλιξη όπως και η υπεριώδης ακτινοβολία και στον αποχρωματισμό αλλά και στην απομάκρυνση του Cr^{6+} .



Διάγραμμα 8.2.: Επίδραση ηλιακής και υπεριώδους ακτινοβολίας στον αποχρωματισμό και την απομάκρυνση Cr^{6+} σε διάλυμα Orange I/ $\text{Cr}^{6+}/\text{TiO}_2$ με αρχική συγκέντρωση καταλύτη 0,25g TiO_2/L .

Αξίζει να σημειωθεί ότι ακτινοβολία του ηλιακού φωτός μετρήθηκε κατά την διάρκεια και των δυο παραπάνω πειραμάτων από ακτινόμετρο, ένα όργανο μέτρησης το οποίο είχε την δυνατότητα να μετράει την ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας της ορατής ακτινοβολίας. Οι μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8.3 που ακολουθεί και παρατηρείται ότι στην πορεία των πειραμάτων η ηλιακή ακτινοβολία εξασθενούσε με το πέρασμα του χρόνου της πειραματικής

διαδικασίας. Επομένως τα αποτελέσματα στον αποχρωματισμό του αζοχρώματος καθώς και στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου θα μπορούσαν να είναι ακόμη πιο δραστικά αν η ακτινοβολία του ήλιου ήταν δυνατό να συλλεχθεί με ειδικά κάτοπτρα και να εστιαστεί στη συνέχεια στο προς επεξεργασία διάλυμα, αφού στην τελευταία ώρα τα δείγματα δεν βρίσκονταν σε ευθεία με τις ακτίνες του ήλιου και το διάχυτο φως ήταν αυτό που ενεργοποιούσε τη διεργασία. Το διάχυτο φως όμως περιλαμβάνει λίγο περισσότερο από το 50% της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός.



Διάγραμμα 8.3.: Εξέλιξη ορατής ακτινοβολίας κατά την διάρκεια πειραμάτων με ηλιακό φως, στα Χανιά στις 11/7/05.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή αρχικά, μελετάται η μεταβολή του αποχρωματισμού σε διάλυμα Orange I παρουσία τεχνητού φωτός και καταλύτη anatase TiO_2 όπου και διαπιστώνεται πως υπάρχει μια σχετικά μικρή προσρόφηση, 10% περίπου, του χρώματος στον καταλύτη και δεν μεταβάλλεται με το χρόνο. Η μεταβολή του αποχρωματισμού στο διάλυμα Orange I παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας και μόνο, δίχως καταλύτη, κυμαίνεται στο 9% και η απομάκρυνση του COD είναι 23%, για 4h επίδραση της ακτινοβολίας. Η προσρόφηση εξαιτίας της ισορροπίας χρώματος – καταλύτη συμπεριλαμβάνεται στις επόμενες σειρές πειραμάτων και ο αποχρωματισμός είναι ο συνολικός.

Μελετώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη και αζοχρώματος η βέλτιστη αναλογία anatase TiO_2 : Orange I, για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, με πλήρη αποχρωματισμό αλλά και πλήρη οξείδωση των οργανικών παραπροϊόντων είναι η αναλογία 10:1. Αν όμως ο αποχρωματισμός είναι ο μοναδικός στόχος της επεξεργασίας, τότε η αναλογία anatase TiO_2 : Orange I ίση με 5:1 είναι ικανοποιητική αφού πραγματοποιεί όμοιο αποχρωματισμό με την αναλογία 10:1, αλλά απομακρύνει μόνο το 40% του COD του διαλύματος.

Στην συνέχεια, μελετώντας την μεταβολή του pH, στην όξινη ή βασική περιοχή, όταν το φυσικό pH του διαλύματος έχει ένα εύρος 6,5 – 6,9, η όξινη περιοχή αποδεικνύεται η ευνοϊκότερη για την φωτοκατάλυση Orange I/ TiO_2 anatase. Η τιμή $\text{pH}=3$ διπλασιάζει την απομάκρυνση COD και αυξάνει 10% τον αποχρωματισμό μετά από 4h επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας συγκριτικά με το φυσικό pH του συστήματος.

Η παρουσία του οξυγόνου στο διάλυμα που επεξεργάζεται φωτοκαταλυτικά αποδεικνύεται ότι ενισχύει την απομάκρυνση του χρώματος και του οργανικού φορτίου. Η θετική επίδραση του οξυγόνου, ως δέκτη ηλεκτρονίων, είναι έντονη σε μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη. Έτσι, για συγκέντρωση καταλύτη 0,125 g TiO_2 /L ο αποχρωματισμός με τον αερισμό βελτιώνεται κατά 10% και η απομάκρυνση COD κατά 14%.

Κατόπιν, η βέλτιστη-οριακή συγκέντρωση H_2O_2 , με συγκέντρωση καταλύτη $0,125 \text{ gTiO}_2/\text{L}$, προσδιορίζεται στα $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Η συγκέντρωση αυτή δεν έχει διαφορά στην εξέλιξη αποχρωματισμού ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, της τάξης των $1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$, αρχικά επιβραδύνουν τον αποχρωματισμό, ενώ μικρότερες, της τάξης των $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$, μετατρέπουν την εξέλιξη του αποχρωματισμού σε γραμμική με ποσοστό απομάκρυνσης χρώματος τελικά κατά 5% μικρότερο από αυτό δίχως την προσθήκη.

Η ταυτόχρονη επεξεργασία ενώσεων όπως $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Na_2SO_4 , NaCl , NaN_3 μελετάται, σε συγκέντρωση καταλύτη $0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}$. Η προσθήκη $0,5 \text{ g K}_2\text{O}_8\text{S}_2/\text{L}$ δεν επηρεάζει τον αποχρωματισμό. Το Na_2SO_4 και το NaCl σε υψηλές συγκεντρώσεις των 5 g/L και τα δυο, επιβραδύνουν τον αποχρωματισμό και τελικά τον μειώνουν κατά 10% και 5%, αντίστοιχα. Τα $0,5\text{g NaN}_3/\text{L}$ μειώνουν σημαντικά την απομάκρυνση του χρώματος κατά 25%.

Η ανθεκτικότητα στην φωτοδιάβρωση του ημιαγωγού TiO_2 αποδεικνύεται με την ανακύκλωση αυτού 3 φορές επιπλέον από την αρχική του χρήση, σε συγκέντρωση $0,5 \text{ g TiO}_2/\text{L}$. Όντως, ο αποχρωματισμός του διαλύματος του αζοχρώματος παραμένει ακριβώς ίδιος όλες τις φορές της χρήσης του καταλύτη.

Σειρά πειραμάτων που περιέχουν στο διάλυμα ταυτόχρονα με το αζόχρωμα και εξασθενές χρώμιο έχει τα παρακάτω αποτελέσματα. Αρχικά, μετρώντας την προσρόφηση του χρωμίου στον καταλύτη δίχως την παρουσία του οργανικού ρύπου υπό την ακτινοβολία UV δεν παρατηρείται καμία μείωση. Όταν προστίθεται ο καταλύτης όμως, σε συγκέντρωση $0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}$, το χρώμιο που απομακρύνεται είναι 30% ενώ αυξάνεται στο 36% όταν στο διάλυμα ρυθμιστεί και το pH στην τιμή 2,5.

Σημαντική είναι και η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου όταν στο διάλυμα συνυπάρχει το χρώμα και αφήνεται παρουσία τεχνητού φωτισμού να επεξεργαστεί, με συγκέντρωση καταλύτη $0,25 \text{ g TiO}_2/\text{L}$, ενώ στο διάλυμα έχει γίνει ρύθμιση $\text{pH}=2,5$. Έτσι, στις 4h η απομάκρυνση του χρωμίου αγγίζει το 24%, ενώ ο αποχρωματισμός το 67%. Στις 24h τα ποσοστά αυτά αυξάνονται και φτάνουν το 45% και 93%, αντίστοιχα. Στο ίδιο ακριβώς διάλυμα δίχως ρύθμιση pH, η απομάκρυνση του χρωμίου είναι μηδενική για το διάστημα των 24h, ο

αποχρωματισμός στις 4h είναι 3% και στο τέλος των 24h είναι 4%. Μηδενικές θεωρούνται και οι απομακρύνσεις χρώματος και χρωμίου όταν στο διάλυμα επιδρά τεχνητός φωτισμός και το χρώμιο βρίσκεται δίχως τον οργανικό ρύπο και με ρύθμιση ή δίχως ρύθμιση του pH.

Διεξήχθησαν πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις καταλύτη στο διάλυμα Orange I/Cr(VI)/TiO₂. Η βέλτιστη αναλογία καταλύτη TiO₂/Orange I/Cr(VI) είναι ίση με 50:5:1, για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, για πλήρη αποχρωματισμό και σημαντική απομάκρυνση Cr(VI).

Στα πειράματα όπου το χρώμα συνυπάρχει με το χρώμιο γίνεται αισθητή η μείωση του ποσοστού αποχρωματισμού του διαλύματος. Η μείωση αυτή συμβαίνει αφού το ποσό και η ένταση της υπεριώδους ακτινοβολίας που παρέχεται στο διάλυμα παραμένουν σταθερά όπως κι όταν στο διάλυμα υπάρχει το αζόχρωμα αποκλειστικά ως ρύπος.

Η επίδραση του pH στον αποχρωματισμό του συστήματος Orange I/Cr(VI)/TiO₂ αποδεικνύει ότι η απομάκρυνση χρώματος και χρωμίου είναι δραστική με την ρύθμιση pH=2,5. Σε συγκέντρωση καταλύτη 0,5 g TiO₂/L, ο αποχρωματισμός βελτιώνεται κατά 20%, ενώ η απομάκρυνση του χρωμίου κατά 50%. Σημειώνεται ότι αμέσως μετά την ρύθμιση παρατηρείται μείωση του αρχικού χρώματος. Όλα τα ποσοστά συμπεριλαμβάνουν την μείωση αυτή.

Η αντίσταση του καταλύτη TiO₂ σε διάβρωση και φωτοδιάβρωση ακόμη και σε χαμηλό pH μελετάται με την ανακύκλωσή του σε όξινες συνθήκες, σε διάλυμα Orange I/Cr(VI)/TiO₂. Ο αποχρωματισμός του διαλύματος δεν μεταβάλλεται κατά τις φορές της χρήσης του καταλύτη. Όμως η απομάκρυνση του χρωμίου μειώνεται κατά 13% συνολικά μετά από 3 φορές χρήσης του TiO₂ όπου τελικά αυτός χρωματίζεται και με ένα ροζ χρώμα.

Η επίδραση του ήλιου σε ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα Orange I/TiO₂ και Orange I/Cr (VI)/TiO₂ μελετάται σε συνθήκες μεγάλης ηλιοφάνειας. Στο πρώτο διάλυμα ο αποχρωματισμός είναι κατά 20% δυσμενέστερος σε σύγκριση με την υπεριώδη ακτινοβολία στο ίδιο χρονικό διάστημα, ενώ στο δεύτερο διάλυμα δεν υπάρχει καμία μεταβολή στον αποχρωματισμό και την απομάκρυνση χρωμίου σε σχέση με την ακτινοβολία UV.

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αλμπάνης Α. Τ., Σάκκας Α. Β., «Μείωση των τοξικών χημικών παραγώγων στο περιβάλλον:φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων με χρήση υδατικών αιωρημάτων TiO_2 και ηλιακού φωτός», Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας, Προστασίας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
2. Augugliaro V., et al., (2002), "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO_2 under solar irradiation", Chemosphere, Vol. 49, pp. 1223-1230.
3. Βελεγράκη Θ., (2005), «Επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων αζοχρωμάτων με προχωρημένες οξειδωτικές διεργασίες», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
4. Bhatkhande S. D., Pangarkar G. V., Beenackers A., (2001), "Photocatalytic degradation for environmental applications – a review", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 77, pp. 102-116.
5. Comparelli R., et al., (2004), "Photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped anatase TiO_2 nanocrystals immobilized onto substrates", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 55, pp. 75-85.
6. Γκότση Μ., (2005), «Προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου με ηλεκτροχημική οξείδωση», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά.
7. Herrmann J., (1999), "Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", Catalysis Today, Vol. 53, pp.115-129.
8. Hunger K., (2003), "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications", Wiley – VCH, Germany.

9. Independent Environmental Technical Evaluation Group, (2005), "Cromium (VI) Handbook", CRC Press.
10. Kabra K., Chaudhary R., Saheny R., (2004), "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous – phase photocatalysis : A review", American chemical society, Ind. Eng Chem. Res., Vol. 43, No. 24, pp.7683-7696.
11. Konstantinou I., Albanis t., (2004), "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review.", Applied Catalysis B: Enviromental, Vol. 49, pp. 1-14.
12. Kyun H., Lee J., Choi W., (2005), "Simultaneous and Synergistic convesion of dyes and heavy metal ions in aqueous TiO₂ suspensions under visible light", American chemical society, Environ Sci & Technol.
13. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., (1995), " Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected results ", Chem Rev. Vol. 95, pp. 735-758.
14. Liu Y., Chen X., Li J., Burda., (2005), " Photocatalytic Degradation of azo dyes by nitrogen – doped TiO₂ nanocatalysts", Chemosphere.
15. Malato S., Blakco J., Vidal A., Richter C., (2002), "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview", Applied Catalysis B: Enviromental, Vol. 37, pp. 1-1.
16. Μήτρακας Μ., (1996), "Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού", 1^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλας, Θεσσαλονίκη.
17. Muneer M., Saquib M., (2003), "Titanium dioxide mediated photocatalyzed degradation of a textile dye derivative, acid orange 8, in aqueous suspensions", Desalination, Vol. 155, pp. 255-263.
18. Poullos I., Kositzi M., Kouras A., (1998), "Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor

- suspensions“, Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 115, pp. 175-183.
19. Πούλιος Ι., (2004), “Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Π.Ο.Μ.Α)“, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
 20. Πούλιος Ι., (2004), “Ετερογενής Φωτοκαταλυτική και Φωτοηλεκτροκαταλυτική Αποικοδόμηση Ρύπων“, Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
 21. Robert D., malato S., (2002), “Solar photocatalysis : a clean process for water detoxification“, The science of the total environment, Vol. 291, pp. 85-97.
 22. Sauer T., Neto G., Jose J. H., Moreira R., (2002), “Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor“, Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 149, pp. 147-154.
 23. Schrank G. S., Jose J. H., Moreira R., (2002), “Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO₂ slurry reactor“, Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 147, pp. 71-76.
 24. Shifu C., Gengyu C., (2005), “Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorovos“, Chemosphere, Vol. 60, pp. 1308-1315.
 25. Styliidi M., Kondarides D., Verykios X., (2003), “Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions“, Applied Catalysis. Vol. 40, pp. 271-286.
 26. Styliidi M., Kondarides D., Verykios X., (2004), “Visible light-induced photocatalytic degradation of acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions“, Applied Catalysis. Vol. 47. pp. 189-201.
 27. Subramanian V., Kamat P., wolf E., (2003), “Mass transfer and kinetic studies during the photocatalytic degradation of an Azo dye on optically transparent electrode thin film“, American chemical society, Ind. Eng Chem. Res., Vol.42, pp. 2131-2138.

28. Sun B., Reddy P. E., Smirniotis P., (2005), "Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ photocatalysis", American chemical society, Environ Sci&Technol.
29. Wang H., Wu Y., Xu B., (2005), "Preperation and characterization of nanosized anatase TiO₂ cuboids for photocatalysis", Applied Catalysis B: Enviromental, Vol. 59, pp. 139-146.
30. Zollinger H., (2003), "Color Chemistry", V.H. Chimica Acta, Germany.