



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΟΙΣΤΡΟΓΟΝΟΥ

17α-αιθινυλοιστραδιόλη (EE2)

ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΜΑΤΑ

Σύνταξη: ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ ΦΩΤΟΣ

Επιβλέπων καθηγητής: ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Χανιά 2014

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	4
Περίληψη	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1. Ενδοκρινικοί Διαταράκτες	7
1.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών.....	7
1.2 Το ενδοκρινικό σύστημα	8
1.3 Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών	10
1.4 Επιπτώσεις της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον, τα ζώα και τον άνθρωπο.....	13
1.5 Συνθετική ορμόνη 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2.....	14
1.6 Εφαρμογές φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.	15
2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση	16
2.1 Εισαγωγή στις Εξελεγμένες Διεργασίες Οξειδωσης.....	16
2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξειδωσης.....	19
2.3 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση.....	20
2.4 Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο.....	21
2.5 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης	21
2.6 Φωτοκαταλύτες	23
2.6.1 Ημιαγώγιμοι καταλύτες – TiO ₂	25
2.6.2 Καταλύτες TiO ₂ συζευγμένοι με γραφένιο	27
2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης.....	30
2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης.....	33
3 Πειραματική Διαδικασία	36
3.1 Χημικά Αντιδραστήρια.....	36
3.2 Πειραματική Διάταξη	37
3.3 Πειραματική Διαδικασία	41

3.3.1 Σύνθεση καταλυτών $\text{TiO}_2\text{-GO}$	41
3.3.2 Σύνθεση καταλυτών οξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με Βόριο (B-TiO_2)	43
3.3.3 Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με μαγγάνιο (Mn)	44
3.4 Πειράματα Φωτοκατάλυσης	46
4 Αποτελέσματα – Συζήτηση	47
4.1 Επιλογή βέλτιστου εμπορικού καταλύτη στο ηλιακό φάσμα	47
4.2 Εμπορικά Διαθέσιμοι φωτοκαταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα (C-TiO_2)	48
4.3 Επιλογή βέλτιστου εμπορικού καταλύτη στο ορατό φάσμα	48
4.4 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών Mn-TiO_2 στο ηλιακό φάσμα	49
4.5 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών Mn-TiO_2 στο ορατό φάσμα	50
4.6 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών P25 συζευγμένων με οξείδιο του γραφενίου (GO) στο ηλιακό φάσμα.	51
4.7 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών TiO_2 στο ηλιακό φάσμα	52
4.8 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών B-TiO_2 στο ηλιακό φάσμα	53
4.9 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών TiO_2 στο ορατό φάσμα	54
4.10 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών B-TiO_2 στο ορατό φάσμα	55
5 Συμπεράσματα-Προτάσεις	57
6 Βιβλιογραφία	59

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Διεκπεραιώθηκε στο Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών & Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής και για την άριστη συνεργασία μας όλον αυτό τον καιρό.

Ευχαριστίες επίσης εκφράζονται προς τον κ Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και προς την Λέκτορα Δανάη Βενιέρη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Η βοήθεια της Κατερίνας Δρόσου ήταν πολύ σημαντική καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και θα ήθελα να την ευχαριστήσω ιδιαίτερος γι αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε καθ όλη την διάρκεια φοίτησης μου στα Χανιά.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η φωτοκαταλυτική διάσπαση της 17α-αιθινυλοιστραδιόλης (EE2), η οποία απαντάται σε επιφανειακά νερά και εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Η EE2 είναι συνθετική ορμόνη που χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια και προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία αλλά και σε άλλους οργανισμούς του περιβάλλοντος.

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται μια από τις πιο δημοφιλείς προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, την φωτοκαταλυτική επεξεργασία υδατικού διαλύματος. Το διάλυμα αυτό περιέχει την ουσία 17α-αιθινυλοιστραδιόλη (EE2). Η επεξεργασία πραγματοποιήθηκε με χρήση ειδικού φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με διασπορά TiO_2 ως φωτοκαταλύτη. Η υδατική μήτρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το υπερκάθαρο νερό. Τα πειράματα έγιναν σε προσομοιωτή φάσματος ηλιακής ακτινοβολίας. Σκοπός της επεξεργασίας ήταν η αποδόμηση της ουσίας και η απομάκρυνση από το διάλυμα.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί καταλύτες TiO_2 , εμπορικοί καταλύτες TiO_2 οι οποίοι είχαν προσμίξεις άνθρακα (C- TiO_2), καθώς και εργαστηριακοί καταλύτες, για τη δημιουργία των οποίων έγινε σύζευξη στο εργαστήριο του εμπορικού καταλύτη P25 (P25, Aeroxide, της εταιρίας EVONIK) με γραφένιο, βόριο και μαγγάνιο. Σκοπός των πειραμάτων ήταν καταρχήν η σύγκριση όλων των εμπορικών καταλυτών και η επιλογή του βέλτιστου στην διάσπαση της EE2 και στη συνέχεια η δημιουργία εργαστηριακών καταλυτών σε διάφορες συνθήκες, η σύγκρισή μεταξύ τους και με τον βέλτιστο εμπορικό καταλύτη με τελικό σκοπό τη δημιουργία του αποτελεσματικότερου καταλύτη στην απομάκρυνση της EE2.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό είναι αναντικατάστατος παράγοντας της φύσεως, απαραίτητος για την ζωή του ανθρώπου, των φυτών και των ζώων και η σημασία του είναι τεράστια για την διαβίωση του κοινωνικού συνόλου. Είναι η κοινότερη χημική ένωση στη φύση και το συνηθέστερο διαλυτικό μέσο. Καλύπτει τα τρία πέμπτα τις επιφάνειας της Γης και βρίσκεται σε κάθε μορφή ζωής. Οι απλούστεροι οργανισμοί ζουν, αναπτύσσονται και πολλαπλασιάζονται σχεδόν αποκλειστικά μέσα στο νερό, ενώ για τους πιο σύνθετους αποτελεί βασικό συστατικό για τον σχηματισμό βιολογικών υγρών

Η διαχείριση και επεξεργασία των αποβλήτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες διαδικασίες προστασίας του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας. Όμως, κατά την διάθεση των επεξεργασμένων λυμάτων στους υδάτινους αποδέκτες έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη ουσιών λεγόμενες ως ενδοκρινικοί διαταράκτες οι οποίες προκαλούν ορμονικές διαταραχές στον άνθρωπο αλλά και σε άλλους οργανισμούς.

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) είναι ουσίες που δύσκολα διασπώνται κατά την επεξεργασία τους στον βιολογικό καθαρισμό λόγω των πολύπλοκων μορίων τους με αποτέλεσμα να εισβάλλουν στο ενδοκρινικό σύστημα ενός οργανισμού προκαλώντας δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία αυτού. Οι EDCs είναι μια πιθανή αιτία προβλημάτων αναπαραγωγής στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού.

Στην παρούσα εργασία διερευνάται η διάσπαση της 17α- αιθινυλοιστραδιόλης (EE2) η οποία ανήκει στους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Η ουσία αυτή χρησιμοποιείται στα αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Έχουν βρεθεί υψηλά ποσοστά της EE2 σε νερά ποταμών, λιμνών αλλά και στη θάλασσα και μελέτες έδειξαν ότι επηρεάζεται αρνητικά η υγεία των θηλαστικών, πουλιών, ψαριών και του ανθρώπου. Η ανάγκη αντιμετώπισης αυτών των επιπτώσεων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξειδωσης όπως η ετερογενής φωτοκατάλυση με την οποία θα διερευνηθεί η διάσπαση της EE2 στην παρούσα εργασία.

1. Ενδοκρινικοί Διαταράκτες

1.1 Ορισμός ενδοκρινικών διαταρακτών

Η Διεύθυνση Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α. (U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 1997) προτείνει έναν λεπτομερή ορισμό ενδοκρινικού διαταράκτη: Ενδοκρινικός διαταράκτης, είναι ένας εξωγενής παράγοντας που παρεμβαίνει με τη σύνθεση, απέκκριση, μεταφορά, πρόσδεση, κίνηση ή εξάλειψη των φυσικών ορμονών στο σώμα και είναι υπεύθυνος για τη διατήρηση της αναπαραγωγής, ανάπτυξης και / ή συμπεριφοράς. Ο ορισμός της EPA εκφράζει την ευρεία ποικιλία των μηχανισμών που πρόκειται απευθείας να εμπλακούν στη διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος. Κύριες χημικές ουσίες μπορούν να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine system) για την παραγωγή μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης ή διαταραχής η, οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs). Οι EDCs μπορούν να εκδηλώσουν οιστρογονικότητα (estrogenic activity) ή ανδρογονικότητα (androgenic activity). Ως οιστρογόνα (estrogens), ορίζονται "οι ορμόνες οι οποίες παράγονται από τις ωοθήκες και είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση και ανάπτυξη των χαρακτηριστικών του θηλυκού φύλου" (Birkett and Lester, 2003). Βρίσκονται σε αντισυλληπτικά χάπια και σε θεραπείες αντικατάστασης οιστρογόνων, οι οποίες εφαρμόζονται σε γυναίκες που βρίσκονται στην εμμηνόπαυση. Όπως όλες οι στεροειδείς ορμόνες, έτσι και τα οιστρογόνα γρήγορα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη και μέσα στο κύτταρο αλληλεπιδρούν με τους οιστρογόνους υποδοχείς. Οι τύποι των οιστρογόνων που υπάρχουν είναι τα στεροειδή και τα μη-στεροειδή:

Στεροειδή

Τα τρία κύρια φυσικά οιστρογόνα που υπάρχουν στις γυναίκες είναι η οιστρόνη (E1), η οιστραδιόλη (E2) και η οιστριόλη (E3). Η οιστραδιόλη είναι η επικρατούσα μορφή οιστρογόνου στις μη εγκυμονούσες γυναίκες, η οιστρόνη παράγεται κατά την διάρκεια της εμμηνόπαυσης και η οιστριόλη είναι το κύριο οιστρογόνο κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης.

Μη-Στεροειδή

Ένα εύρος συνθετικών και φυσικών ουσιών που έχουν ανιχνευθεί ότι παρουσιάζουν οιστρογονική δραστηριότητα παρουσιάζονται παρακάτω:

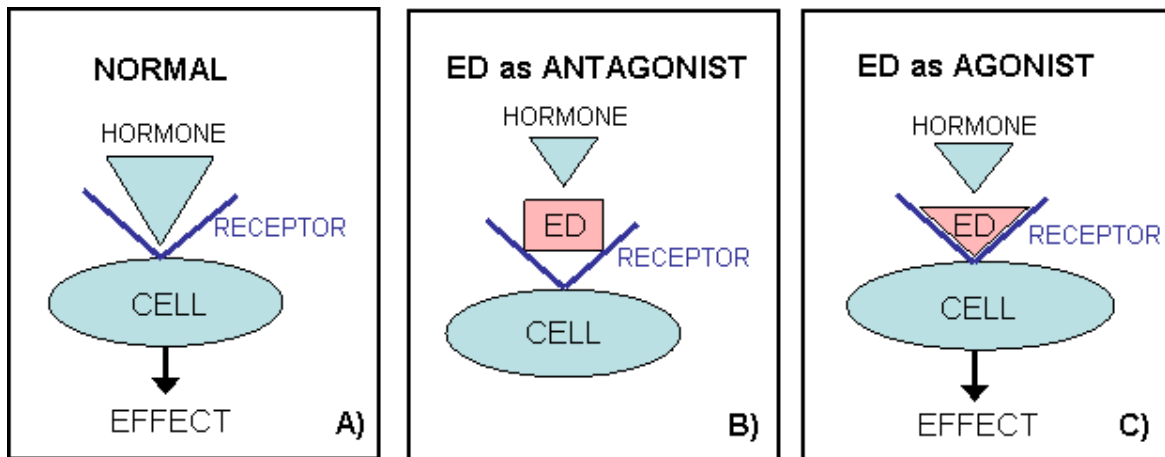
- Συνθετικές ουσίες αυτού του είδους είναι γνωστές ως ξενοοιστρογόνα.
- Φυτικά προϊόντα με οιστρογονική δραστηριότητα ονομάζονται φυτοοιστρογόνα.
- Προϊόντα που προέρχονται από μύκητες και είναι γνωστά ως μυκοοιστρογόνα.

Ως ανδρογόνα (androgens), ορίζονται "οι ορμόνες που παράγονται στους όρχεις και τα επινεφρίδια και συντελούν στη διαμόρφωση των δευτερευόντων γενετικών χαρακτηριστικών του αρσενικού φύλου" (Birkett and Lester, 2003).

1.2 Το ενδοκρινικό σύστημα

Στους πολυκύτταρους οργανισμούς είναι απαραίτητο να ρυθμιστεί και να ολοκληρωθεί η λειτουργικότητα των κυττάρων. Τα δύο συστήματα που καλούνται να το κάνουν αυτό είναι το νευρικό σύστημα και το ενδοκρινικό σύστημα. Το ενδοκρινικό σύστημα είναι σημαντικό τόσο στα φυτά όσο και τους οργανισμούς διότι αυτό είναι υπεύθυνο για την ανάπτυξη, αναπαραγωγή, συντήρηση και τον μεταβολισμό (U.S. Environmental Protection Agency, 1997). Σε διαφορετικές περιοχές του σώματος αρκετοί αδένες που αποτελούν το ενδοκρινικό σύστημα παράγουν ορμόνες με διαφορετικές λειτουργίες (Birkett and Lester, 2003). Οι ενδοκρινείς αδένες αποτελούνται από υποθαλάμιους, βλεννογόνους, θυρεοειδείς, παραθυρεοειδείς, επινεφρίδιους αδένες, νευραδένες και όρχεις. Στη συνέχεια αυτές οι ορμόνες μεταφέρονται δια μέσου της κυκλοφορίας του αίματος στα όργανα στόχους όπου χρησιμοποιούνται για να υλοποιήσουν μια φυσική αντίδραση. Αυτά τα κύτταρα στόχοι αποτελούνται από μια "θέση πρόσδεσης" (binding site) (δέκτης) και μια "θέση επηρεαστή" (effector site) (Birkett and Lester, 2003). Όταν οι ορμόνες προσκολληθούν στο δέκτη η "θέση επηρεαστή" εναλλάσσεται και διαδοχικά παράγει την επιθυμητή αντίδραση (Σχήμα 1.1α). Κάποια μόρια "ελεύθερων" ορμονών δε θα φθάσουν ποτέ στους δέκτες και είναι αδρανοποιημένα πριν την απέκκριση, κυρίως από το ήπαρ και τους νεφρούς, σε μια διαδικασία που αποκαλείται "μεταβολική απέκκριση". Αυτή η διαδικασία διαφέρει ανάλογα με το είδος των ορμονών. Η διάρκεια ζωής μιας ορμόνης στο σώμα ποικίλει καθώς κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Κατά συνέπεια εάν ο

ρυθμός μεταβολικής απέκκρισης είναι χαμηλός η ορμόνη παραμένει στο σώμα περισσότερο αρα αυξάνεται η διαθεσιμότητα της για αλληλεπίδραση με τους δέκτες καταλήγοντας σε περισσότερες αντιδράσεις. Όπως αναφέρθηκε τα μόρια των ορμονών έχουν γενικά μικρή διάρκεια ζωής στο σώμα εξαιτίας των μηχανισμών μεταβολικής απέκκρισης. Παρόλα αυτά, όταν οι EDCs είναι παρούσες αυτοί οι μηχανισμοί μπορεί να μην εφαρμοστούν οδηγώντας έτσι σε βιοσυσσωρευση αυτών των χημικών ουσιών στο σώμα.



Σχήμα 1.1 Διαδικασίες ορμονικών διαταραχών: (α) Φυσική αντίδραση, (β) Ανταγωνιστική επίδραση, (γ) Αγωνιστική επίδραση (Φροντιστής, 2011).

Οι EDCs μπορεί τελικώς να αλληλεπιδράσουν με το ενδοκρινικό σύστημα (τέτοια αλληλεπίδραση τείνει να επηρεάσει τα συστήματα σταθερών σταδίων σεξουαλικής ανάπτυξης, π.χ. τα ανήλικα άτομα να είναι πιο ευαίσθητα). Οι θέσεις του δέκτη έχουν μεταξύ τους πολύ μεγάλη συγγένεια για μια συγκεκριμένη ορμόνη κι έτσι απαιτούνται μόνο πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για να επιτευχθεί αντίδραση. Συνεπώς οι ορμόνες που χρησιμοποιούνται από τα κύτταρα έχουν υψηλή δραστηριότητα η οποία μπορεί να οριστεί ως “η ποσότητα της ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ένα δεδομένο αποτέλεσμα” (π.χ. όσο μεγαλύτερη είναι η δραστηριότητα τόσο λιγότερη ορμόνη απαιτείται). Παρά την υψηλή συγγένεια των θέσεων του δέκτη με ορμόνες είναι ωστόσο δυνατόν να προσδεθούν κι άλλες χημικές ενώσεις στους δέκτες αυτούς. Αυτό σημαίνει ότι όσες EDCs είναι παρούσες σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορούν να προκαλέσουν μια επίδραση και να καταλήξουν επίσης σε μια αντίδραση. Ορμονική διαταραχή συμβαίνει όταν οι EDCs αλληλεπιδρούν με δέκτες των ορμονών μεταβάλλοντας τις μορφές των φυσικών αντιδράσεων του ενδοκρινικού συστήματος. Τα είδη των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1β και 1.1γ. Η χημική ουσία μπορεί να προσδεθεί στο δέκτη

και να ενεργοποιήσει μια αντίδραση και για αυτό το λόγο να δράσει σαν “μίμος” ορμόνης. Αυτό ορίζεται ως αγωνιστική επίδραση (agonistic effect) (Σχήμα 1.1γ). Εάν η χημική ουσία (σε αυτή την περίπτωση παρεμποδιστής ορμόνης) προσδεθεί σε ένα δέκτη χωρίς να δημιουργηθεί αντίδραση αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προλαμβάνεται η φυσική ορμόνη από αλληλεπίδραση και αυτό εκφράζεται ως ανταγωνιστική επίδραση (antagonistic effect) (Σχήμα 1.1β). Άλλες επιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο ενδοκρινικό σύστημα είναι διαταραχή των συνθέσεων και αφαίρεση των ορμονών όπως και των δεκτών τους και αλληλεπίδραση με πολλαπλές ορμόνες, από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι ορμονικές διαταραχές είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Οι περισσότερες EDCs είναι μικρά μόρια και επομένως “μιμούνται” ή ανταγωνίζονται μικρές ορμόνες, όπως στεροειδείς και θυρεοειδείς ορμόνες (Φροντιστής, 2011)

1.3 Προέλευση ενδοκρινικών διαταρακτών

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες προέρχονται από αρκετές πηγές. Οι ρυπαντές αυτοί μπορεί να έχουν επίδραση στην ανθρώπινη έκθεση, καθώς και την πανίδα, αλλά και επίδραση στην συσσώρευση τους στο περιβάλλον. Γενικά αρκετοί EDCs ανιχνεύονται σχεδόν παντού στο περιβάλλον. Οι πηγές ρύπανσης χωρίζονται σε σημειακές και μη σημειακές (επιφανειακές) πηγές και συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Μια σημειακή πηγή είναι ένα αδιαμφισβήτητο σημείο εισόδου του ρύπου σε ένα περιβαλλοντικό μέσο (συνήθως σε έναν υδατικό πόρο). Θα μπορούσε να είναι ένας αγωγός εκροών επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, μια υπερχειλίση (πλημμύρα), ή ένα γνωστό σημείο όπου πετάγονται κατ'επανάληψη απορρίμματα. Οι σημειακές πηγές είναι ευκολότερο να ελεγχθούν από τις μη σημειακές επομένως, όποτε είναι δυνατόν, οι μη σημειακές πηγές μετατρέπονται σε σημειακές. Οι σημειακές πηγές μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την υπό μελέτη περιοχή. Σε ένα ποτάμιο σύστημα, η αποχέτευση από μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων είναι συνήθως ο κύριος παράγοντας ρύπανσης.

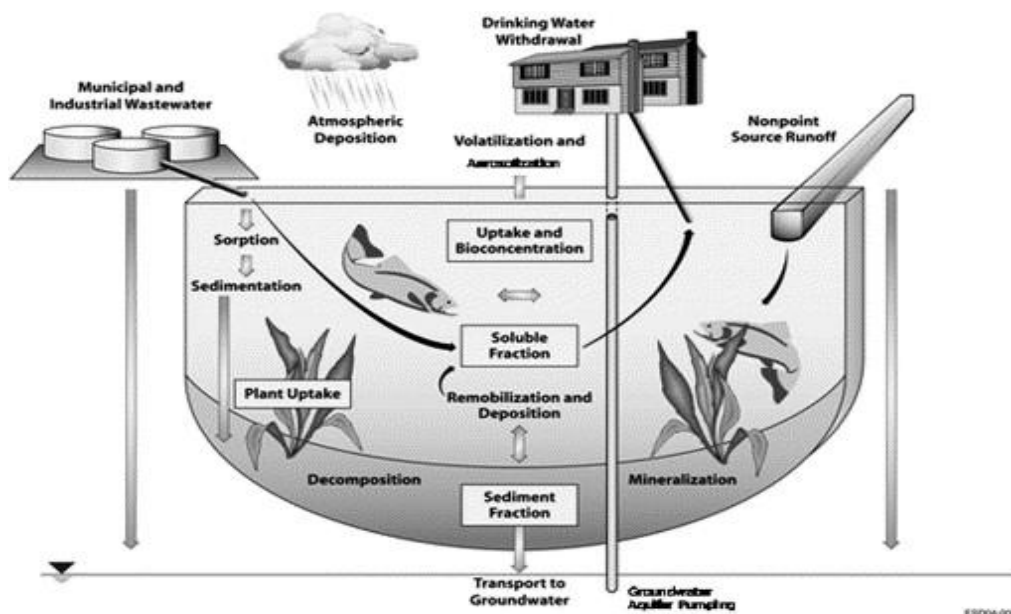
Οι μη σημειακές πηγές (μερικές φορές καλούνται και πηγές διάχυσης) δεν έχουν ένα καθορισμένο σημείο εισόδου. Παραδείγματα μη σημειακών πηγών είναι η ατμοσφαιρική κατακρήνη και η απορροή. Το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η είσοδος του ρύπου εξαρτάται από τον τύπο της πηγής, την τοποθεσία και της φυσική μορφή του ρύπου. Αν οι ρύποι είναι διαλυτοί μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις με το νερό, επίσης κατά την διάρκεια

καταιγίδων μεγάλα σωματίδια στα οποία έχουν προσροφηθεί ρύποι, π.χ. φυτοφάρμακα μπορούν να ξεπλυθούν από το έδαφος στους υδατικούς αποδέκτες (Φροντιστής, 2011).

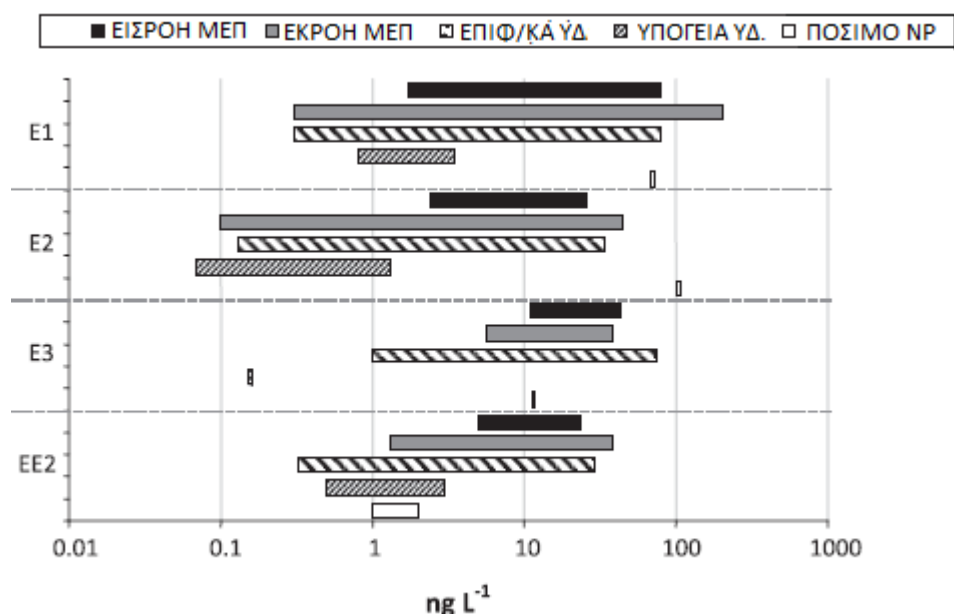
Πίνακας 1 Κύριες πηγές ενδοκρινικών διαταρακτών. Όξινοι φθαλικοί εστέρες (PAEs), Δισφαινόλη Α (BPA), πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), πολυχλωριωμένα διφενύλια (PCBs), πολυβρωμιούχοι διφενυλεστερες (PBDE), τεταρτο-βρωμοδισφαινόλη Α, (TBBA), τριβουτυλοκασσίτερος (TBT), πολυχλωριωμένες διβενζό-διοξίνες (PCDDs) και πολυχλωριομένα διβενζοφουράνια (PCDFs) (Φροντιστής, 2011).

Πηγή EDCs	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Εκροή αστικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα, Επιφανειοδραστικές, PAEs, BPA
Εκροή βιομηχανικών λυμάτων	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Σημειακή Μη σημειακή	Επιφανειοδραστικές, PAHs, PCBs, PBDEs, φυτοφάρμακα, PAEs, BPA
Χρώματα για πλοία	Επιφανειακά νερά	Σημειακός	TBT
Γεωργικές απορροές (ζώα)	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Οιστρογόνα
Αστικές απορροές	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	Φυτοφάρμακα, PAHs

	Υδατικοί αποδέκτες	Τύπος πηγής	Τύπος Ε.Δ.
Διασταλλάγματα Χ.Υ.Τ.Α	Υπόγεια νερά	Μη σημειακή	PAHs, PBDEs, TBBA, BPA, PAEs
Ατμοφαιρική εναπόθεση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, PCBs, PCDDs, PCDFs, PBDEs, TBBA, φυτοφάρμακα
Φύση	Επιφανειακά νερά Υπόγεια νερά	Μη σημειακή Μη σημειακή	PAHs, ορμόνες



Σχήμα 1.2 Σχηματική απεικόνιση των κύριων πηγών των ενδοκρινικών διαταρακτών αλλά και η τύχη τους στο περιβάλλον καθώς και η σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς και της τύχης των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον (Φροντιστής, 2011).



Σχήμα 1.3 Ανιχνευμένες συγκεντρώσεις ξενοοιστρογόνων στο υδάτινο περιβάλλον . ΕΙΣΡΟΗ ΜΕΠ= εισροή μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ΕΚΡΟΗ ΜΕΠ= εκροή μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ΕΠΙΦ/ΚΑ ΥΔ= επιφανειακά ύδατα, ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔ= υπόγεια ύδατα, ΠΟΣΙΜΟ ΝΡ = πόσιμο νερό (Pereira et al., 2011).

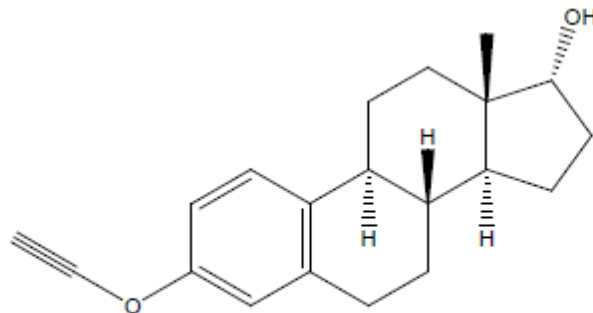
1.4 Επιπτώσεις της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον, τα ζώα και τον άνθρωπο

Τα ζώα και τα φυτά έχουν ένα σύστημα χημικών “αγγελιοφόρων”, οι οποίοι ελέγχουν ποικίλες βασικές λειτουργίες όπως αναπαραγωγή, ανάπτυξη και η συντήρηση. Στα ζώα αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί διάφορους αδένες στους οποίους παράγονται αυτοί οι χημικοί “αγγελιοφόροι” (ορμόνες), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται στα όργανα στόχους (target organs). Κύριες χημικές ουσίες μπορούν να παρεμβάλλονται στο ενδοκρινικό σύστημα (endocrine system) για την παραγωγή μιας ανεπιθύμητης αντίδρασης ή διαταραχής η, οποία ενδέχεται να επηρεάσει την υγεία, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας οργανισμών. Αυτές οι ουσίες καλούνται ουσίες που προκαλούν ορμονικές διαταραχές (Endocrine Disrupting Chemicals – EDCs). Το πρόβλημα των ορμονικών διαταραχών (Endocrine Disruption – ED) ήταν εμφανές από την αρχή των δεκαετιών του 20^{ου} αιώνα (Birkett and Lester, 2003), αλλά σχετικά πρόσφατα ήρθε στο προσκήνιο ως ένα σοβαρό θέμα για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το φαινόμενο των ορμονικών διαταραχών αποτελεί θέμα που απασχολεί την κοινωνία από τις αρχές της δεκαετίας του ’90. Ο λόγος που ήλθε στο προσκήνιο ήταν ότι μελέτες αποκάλυψαν πως οι EDCs είναι μια πιθανή αιτία προβλημάτων αναπαραγωγής στην υγεία των ανδρών με τη μορφή μειωμένης ποιότητας και ποσότητας του σπέρματος, με αυξήσεις του καρκίνου των όρχεων και του προστάτη, με μη κατερχόμενους όρχεις, με δυσμορφία του πέους και στα θηλυκά με καρκίνο του μαστού (Birkett and Lester, 2003). Σε μελέτη των Carlsen et al. (1992) που βασίστηκε σε 61 προγενέστερες μελέτες εξετάστηκε η ποιότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών και διαπιστώθηκε ότι υπήρχε μια μείωση στην ποιότητα και στην ποσότητα του σπέρματος κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Παράλληλα από τη δεκαετία του ’50 υπάρχουν ενδείξεις για ορμονικές διαταραχές στα συστήματα αναπαραγωγής κυρίως της άγριας πανίδας που προκύπτουν από την έκθεση της σε περιβαλλοντικούς ρύπους (π.χ. λεπτό κέλυφος αυγών εξαιτίας μικροβιοκτόνων και οιστρογόνων) (Birkett and Lester, 2003). Από τη δεκαετία του ’40 έχουν απελευθερωθεί στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών παραγομένων από τον άνθρωπο. Η γενιά μεταξύ 1950 και 1960 ήταν η πρώτη που υπέφερε από την έκθεση ρύπων (που ήταν συσσωρευμένοι στον παχύ μητρικό ιστό) καθώς αναπτύσσονταν στη μήτρα. Βέβαια, μετά το 2020 θα διαπιστωθεί πραγματικά κατά πόσο αυτές οι χημικές ουσίες επηρεάζουν την υγεία των παιδιών που συλλαμβάνονται σήμερα τότε δηλαδή που εκείνα θα ενηλικιωθούν. Πολυάριθμες μελέτες στα θηλαστικά, πουλιά και ψάρια υποδεικνύουν πιθανές ορμονικές διαταραχές, η πλειονότητα των οποίων περιλαμβάνουν ανωμαλίες στην αναπαραγωγή και την ανάπτυξη (Φροντιστής, 2011). Οι ερευνητές αλλά και η

κοινή γνώμη έστρεψαν την προσοχή τους στην δυσμενή δράση των ενδοκρινικών διαταρακτών όταν έγινε ή σύνδεση μεταξύ του αντισυλληπτικού χαπιού (που περιέχει την συνθετική ορμόνη αιθινυλοιστραδιόλη) και της τοξικής επίδρασης του στα ψάρια. Ωστόσο, ο συσχετισμός μεταξύ της έκθεσης στους ενδοκρινικούς διαταράκτες και της υγείας της άγριας ζωής και το ανθρώπου καθώς και οι πιθανές μακροπρόθεσμες συνέπειες είναι μια πολύπλοκη και αμφιλεγόμενη υπόθεση (Chang et al., 2009). Οι επιπτώσεις που έχουν καταγραφεί είναι μείωση της ευθραυστότητας των αυγών σε πτηνά ψάρια και χελώνες, θηλυκοποίηση των αρσενικών ψαριών, προβλήματα στο αναπαραγωγικό σύστημα των ψαριών, ερπετών ,πτηνών και θηλαστικών καθώς και αλλαγές στο ανοσοποιητικό σύστημα θαλάσσιων θηλαστικών. Σε κάποιες περιπτώσεις ,οι παραπάνω επιπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν και μείωση στους διάφορους πληθυσμούς (Esplugas et al., 2007).

1.5 Συνθετική ορμόνη 17α-Αιθινυλοιστραδιόλη – EE2

Η αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα παράγωγο της οιστραδιόλης. Θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο και εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια στόματος καθώς χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις νέες συνταγές παρασκευής του αντισυλληπτικού χαπιού. Η 17α-αιθινυλοιστραδιόλη είναι ένα από τα πιο κοινά φάρμακα και η δομή της φαίνεται στην εικόνα 1.1.παρακάτω:



Εικόνα 1.1 Δομή Αιθινυλοιστραδιόλης – EE2 (Δραγανίγος, 2009).

Ο χημικός της τύπος είναι : $C_{20}H_{24}O_2$

Το πρώτο ενεργό συνθετικό στρεροειδές οιστρογόνο, η αιθινυλοιστραδιόλη (EE2), παρασκευάστηκε το 1938 από τον Hans Herloff Inhoffen και τον Walter Hohlweg στο Βερολίνο. Η EE2 εγκρίθηκε από την FDA στις ΗΠΑ στις 25 Ιουνίου 1943 και προωθήθηκε στην αγορά από

την φαρμακευτική εταιρία Schering – Plough με το όνομα Estinyl. Η FDA ανακάλεσε την έγκριση αποτελεσματικότητας του Estinyl στις 4 Ιουνίου 2004 ύστερα από αίτημα της Schering – Plough Corporation, που είχε διακόψει την παραγωγή και πώληση του φαρμάκου. Αν και η οιστραδιόλη απορροφείται αμέσως όταν λαμβάνεται στοματικά, το ίδιο γρήγορα αδρανοποιείται από το συκώτι. Η προσθήκη μιας αιθινυλο-ομάδας στο στεροειδές, αποδείχθηκε ότι εξασφαλίζει ένα οιστρογόνο το οποίο είναι πολύ πιο ανθεκτικό στο να διασπάται και προετοίμασε το δρόμο για την ανάπτυξη των αντισυλληπτικών χαπιών. Η EE2 απορροφάται στο λεπτό έντερο και φτάνει σε όριο αιχμής 2 ώρες μετά. Στη συνέχεια υποβάλλεται σε εκτεταμένο μεταβολισμό στο συκώτι. Η Αιθινυλοιστραδιόλη και τα προϊόντα μεταβολισμού της εκκρίνονται μαζί με την χολή. Λόγω του φαινομένου της εντεροηπατικής κυκλοφορίας, παρατηρείται μια δεύτερη κορυφή αρκετές ώρες μετά. Μεγάλες αποκλίσεις υπάρχουν στην συνολική διαδικασία απορρόφησης η οποία μπορεί να τροποποιηθεί από φάρμακα (π.χ. αντιβιοτικά) που επηρεάζουν την εντεροηπατική κυκλοφορία ή τα ένζυμα του συκωτιού. Σ' αυτή την κυκλοφορία η EE2 είναι σχεδόν πλήρως δεσμευμένη σε αλβουμίνη του πλάσματος. Μεταβολίζεται με υδροξύλωση του αρωματικού δακτυλίου και εκκρίνεται με τα περιττώματα και τα ούρα. Η EE2 είναι ορμονικά δραστική ενεργοποιώντας τον οιστρογενή υποδοχέα και έτσι είναι ένα οιστρογόνο και απελευθερώνεται στο περιβάλλον, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σαν ξενοοιστρογόνο από τα ούρα και τα περιττώματα των γυναικών που έχουν πάρει το αντισυλληπτικό χάπι. Τέλος αξίζει να αναφέρουμε ότι παρόλο που στο βιολογικό καθαρισμό αλλά και στα νερά ποταμών και λιμνών η EE2 υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ng/L), μπορεί να προκαλέσει βλαβερές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από τις ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, τη μείωση του αριθμού των σπερματοζωαρίων και την αύξηση των καρκίνων στους όρχεις και στο μαστό που προκαλεί όταν δρα ως EDC, υπάρχουν και οι παρακάτω επιπτώσεις που ενδέχεται να προκληθούν. Οι επιπτώσεις αυτές περιλαμβάνουν πόνους στην ουροδόχο κύστη, κόκκινο ή θολό χρώμα στα ούρα, πόνους σε όλο το κορμί, βήχα και βλέννα, μείωση της ποσότητας των ούρων, δύσκολη και οδυνηρή ούρηση, ξήρανση του λαιμού, πόνο στα αυτιά, υπερβολικά αέρια στο στομάχι ή στο έντερο, αίσθημα φόβου, θυμού ή λύπης, συχνή ανάγκη για ούρηση, γενικό αίσθημα αδιαθεσίας και τέλος πονοκέφαλο πολύ δυνατό και παρατεταμένο (Δραγανίγος, 2009).

1.6 Εφαρμογές φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών.

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες αναφορικά με την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση των EDCs. Οι Ohko et al. (2002) μελέτησαν την διάσπαση της E2 παρουσία UV ακτινοβολίας και TiO₂. Βρέθηκε ότι το οιστρογόνο αρχικής συγκέντρωσης 10⁻⁶ M υπέστη

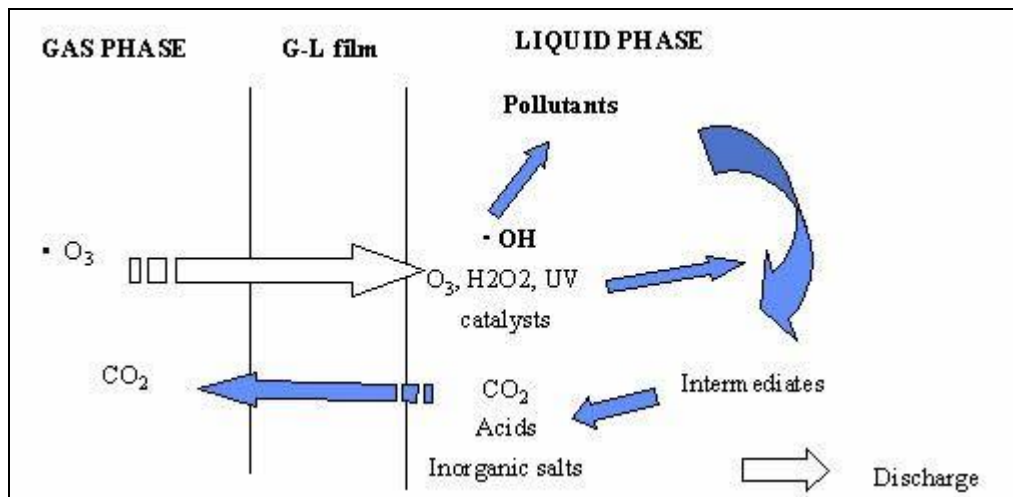
ανοργανοποίηση ύστερα από 3 ώρες αντίδρασης παρουσία 1 g/L καταλύτη με ένταση της UV ακτινοβολίας ίση με 6 mW/cm². Παράλληλα προσδιορίστηκε και η οιστρογονικότητα και βρέθηκε ότι τα παραπροϊόντα της διάσπασης της E2 είναι οιστρογονικώς ανενεργά. Σε μια παρόμοια μελέτη των Coleman et al. (2004) μελετήθηκε η απομάκρυνση των οιστρογόνων E2 και EE2 σε απιονισμένο νερό με την χρήση ακινητοποιημένου TiO₂ πάνω σε χαλαζία. Ο χρόνος ημίσειας ζωής των ορμονών ήταν μικρότερος από 10 λεπτά ενώ σημαντικό ρόλο φαίνεται ότι παίζει και η φωτόλυση μιας και η λάμπα που χρησιμοποιήθηκε εκπέμπει και στις UVB και UVC περιοχές. Οι Zhang et al. (2007) μελέτησαν την φωτοκαταλυτική διάσπαση των E2 και EE2 παρουσία UV ακτινοβολίας και TiO₂. Η διάσπαση των οιστρογόνων αυξήθηκε όταν το pH αυξήθηκε από το 2 στο 7.5, ενώ πάνω από αυτή την τιμή άρχισε να μειώνεται. Παράλληλα έγιναν πειράματα παρουσία χουμικών οξέων, γεγονός που αύξησε την απομάκρυνση των ουσιών λόγω της φωτοευαισθητοποίησης από τα χρωμοφόρα κέντρα των χουμικών οξέων. Η επίδραση του pH ως προς την φωτοκαταλυτική οξείδωση της E2 μελετήθηκε εκτενέστερα στην εργασία των Malygina et al. (2005). Η φωτοκατάλυση φαίνεται να ευνοείται σε αλκαλικά pH (9-11) γεγονός που οφείλεται σε σημαντική αύξηση της προσρόφησης άρα και της μεταφοράς μάζας προς την επιφάνεια του καταλύτη που πραγματοποιείται σε αλκαλικές συνθήκες (Φροντιστής, 2011).

2. Ετερογενής Φωτοκατάλυση

2.1 Εισαγωγή στις Εξελιγμένες Διεργασίες Οξείδωσης

Η έντονη βιομηχανική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών έχει οδηγήσει στη δημιουργία ή/και χρήση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων, τα κατάλοιπα των οποίων καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την επεξεργασία τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων, διότι σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντισυμβατικές λόγω της παρουσίας πολύπλοκων μορίων που δεν αποδομούνται ή αποδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασιενεργές χρωστικές ουσίες, απόβλητα ελαιοτριβείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων κ.α.). Επιπλέον αδυνατούν να επιλύσουν προβλήματα επεξεργασίας νερού και στα υγρά απόβλητα, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες και οργανικούς μικρορύπους (π.χ. φυτοφάρμακα, χρωστικές, φαρμακευτικές ενώσεις κ.τ.λ.) (Ince et al., 2001).

Η ανάγκη αντιμετώπισης της ρύπανσης των επιβαρημένων επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας μεθόδων για τον καθαρισμό τους. Ωστόσο, οι μέθοδοι που συνήθως εφαρμόζονται (φυσικές, χημικές, βιολογικές) δεν έχουν την απαιτούμενη αποτελεσματικότητα (Δραγανίγος, 2009). Τα τελευταία χρόνια μελετάται η χρήση των λεγόμενων «Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης» (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Με τον όρο αυτό εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV-B,C), ο οζονισμός (O_3 , O_3 /UV-B, O_3 / H_2O_2), H_2O_2 /UV-B, η ετερογενής φωτοκατάλυση (TiO_2 /UV-A), το αντιδραστήριο Fenton και Photo-Fenton (ομογενής φωτοκατάλυση), η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α. Η αποτελεσματικότητά τους στηρίζεται στη δημιουργία δραστικών ενδιάμεσων, κατά κύριο λόγο ριζών υδροξυλίου (OH^\bullet) οι οποίες αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, με τη βοήθεια των οποίων γίνεται η ανοργανοποίηση των ρύπων (Αλμπάνης και Σακκάς).



Σχήμα 2.1 Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Η ραγδαία ανάπτυξη των Εξελιγμένων Διεργασιών Οξείδωσης οφείλεται, αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές, τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση και αφετέρου στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Οι φωτοχημικές αυτές τεχνολογίες είναι απλές και καθαρές, οικονομικά αποτελεσματικές και σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν περιβαλλοντική διαχείριση των ρυπαντών και συγχρόνως απολύμανση (Δραγανίγος, 2009). Είναι γνωστό ότι η οξειδωτική καταστροφή των βακτηριδίων προκαλείται από την έκθεση τους σε στοιχεία όπως τα ανιόντα υπεροξειδίων ($O_2^{\bullet-}$), το υπεροξείδιο υδρογόνου (H_2O_2) και οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet), τα οποία μπορούν να βλάψουν τις πρωτεΐνες, τα

νουκλεϊνικά οξέα και τις μεμβράνες των κυττάρων. Η αθροιστική ζημία που προκαλείται από τη δράση των παραπάνω στοιχείων (Reactive Oxygen Species - ROS) μπορεί να οδηγήσει τα κύτταρα στο θάνατο. Αρκετή δουλειά έχει γίνει εξετάζοντας τη βακτηριοκτόνο επίδραση του φωτοκαταλύτη TiO_2 μέσα από ένα ευρύ φάσμα οργανισμών συμπεριλαμβανομένων ιών, βακτηριδίων, μυκήτων, αλγών και καρκινικών κυττάρων. Εντούτοις, η κατανόηση του φωτοχημικού μηχανισμού της βιοκτόνου – βακτηριοκτόνου δράσης του παραμένει κατά ένα μεγάλο μέρος ασαφής. Ειδικότερα, η ταυτότητα των κύριων φώτο-οξειδωτικών μέσων και των ρόλων τους στο μηχανισμό της βιοκτόνου δράσης τους στους μικροοργανισμούς είναι κάτω από συνεχή έρευνα. Εντούτοις, γενικά γίνεται αποδεκτό ότι τα στοιχεία ROS όπως οι ρίζες υδροξυλίου διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο (Rincon and Pulgarin, 2005).

Σημαντικότερο από τα δραστικά ενδιάμεσα αποτελούν οι ρίζες υδροξυλίου (OH^\bullet), οι οποίες με δυναμικό οξείδωσης 2.8V αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα (αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο, Πίνακας 2 και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Πίνακας 2 Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών(Πούλιος).

Οξειδωτικό	(V)	Οξειδωτικό	(V)
F_2	3,03	MnO_4	1,68
OH^\bullet	2,80	ClO_2	1,57
O	2,42	HClO	1,49
O_3	2,07	Cl_2	1,36
H_2O_2	1,78	Br_2	1,09

Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν με τα διαλυτά συστατικά εκκινώντας μια σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H^+ και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO_2 , H_2O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανοιγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή την ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Για παράδειγμα, στα αρωματικά συστατικά, ο αρωματικός δακτύλιος υδροξυλιώνεται και ανοίγει. Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποικοδομούνται και δεν συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε

άλλη φάση. Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικών (Πούλιος).

Οι σταθερές ταχυτήτων αντιδράσεων (relative rate constants) οξείδωσης για μια σειρά οργανικών μορίων σε σχέση με το όζον παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Αυτές οι ταχύτητες επιβεβαιώνουν την αποτελεσματικότητα του μηχανισμού της αντίδρασης μέσω ριζών υδροξυλίου (Δραγανίγος, 2009).

Πίνακας 3 Σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης (k : $\text{d}^{-3}\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) οξείδωσης ριζών υδροξυλίου και όζοντος σε ποικιλία οργανικών ενώσεων(Δραγανίγος, 2009).

Ενώσεις	O^3	OH^\bullet
Χλωριωμένα αλκύνια	$10^{-1} - 10^3$	$10^9 - 10^{11}$
Φαινόλες	10^3	$10^9 - 10^{10}$
Οργανικές ενώσεις που περιέχουν Άζωτο	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Αρωματικές	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Κετόνες	1	$10^9 - 10^{10}$
Αλκοόλες	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$
Αλκένια	10^{-2}	$10^6 - 10^9$

2.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης

Τα πλεονεκτήματα των Εξελεγμένων Διεργασιών Οξείδωσης είναι:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος.
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- Σημαντικό πλεονέκτημα των OH^\bullet είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις AOPs διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.

- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Παρέχουν δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα που θα μπορούσαμε να αναφέρουμε σχετικά με τις εξελιγμένες διεργασίες οξείδωσης είναι:

- Στις διάφορες μεθόδους χρησιμοποιούνται σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.
- Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας (Πούλιος).

2.3 Εισαγωγή στην ετερογενή φωτοκατάλυση

Φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη» (Mills and Hunte, 1997). Ο καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης προσφέροντας έναν εναλλακτικό μηχανισμό για την πραγματοποίηση της χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται. Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη (Πούλιος). Η ανάπτυξη της την τελευταία δεκαετία υπήρξε εκρηκτική λόγω ορισμένων σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με άλλες μεθόδους 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 απορρύπανσης 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 (Dalrymple et al., 2007).

2.4 Φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο εμφανίζεται κατά το φωτισμό της ετεροεπαφής (διαφασικής περιοχής) μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος, ο οποίος περιέχει και το κατάλληλο οξειδοαναγωγικό σύστημα. Αποτελεί έναν τρόπο μετατροπής της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική. Γενικά ορίζεται ως το φαινόμενο εκείνο, όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοικτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφασική περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Τα στερεά χωρίζονται βάσει των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Παρουσιάζονται παρακάτω ορισμένα στοιχεία βάσει των οποίων γίνεται ο διαχωρισμός των στερεών μεταξύ τους, καθώς η διαφορετικότητα τους αυτή αντικατοπτρίζεται και στις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές/φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητές τους.

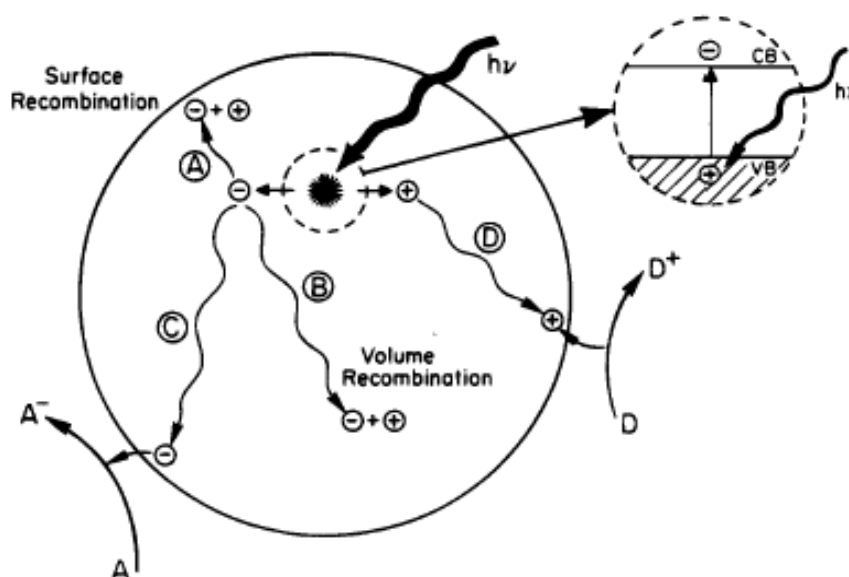
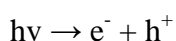
Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης, από τη θερμοκρασία. Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχειακών 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.

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, ενώ οι ημιαγωγοί έχουν διαφορές από τους μονωτές περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονιακής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγώγιμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+) καθώς επίσης την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. (Πούλιος, 2007).

2.5 Μηχανισμός της ετερογενούς φωτοκαταλυτικής αποδόμησης

Η διεργασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης βασίζεται στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου, κατά τον φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη με τεχνητό ή ηλιακό φως. Οι HO^\bullet

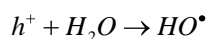
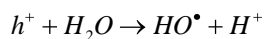
αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο της διεργασίας, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια του αποβλήτου και μέσω υπεροξειδικών ριζών και τα αποδομεί προς CO₂ και ανόργανα άλατα. Σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών, μεταξύ των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών στη ζώνη σθένους (ΖΣ) και των μη 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). Κατά τον φωτισμό ενός φωτοευαίσθητου ημιαγωγίμου υλικού, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια της ΖΣ (e⁻) διεγείρονται, απορροφώντας φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από αυτή που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (hν ≥ E_g), και μεταπηδούν στην ΖΑ (Σχήμα 2.2) δημιουργώντας παράλληλα θετικά φορτισμένες οπές (h⁺) στην ΖΣ (Πούλιος, 2007),



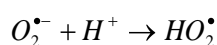
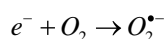
Σχήμα 2.2. Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγωγίμης κόνεως, κατά τη φωτοδιέγερσή του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$: (A) και (B) επανασύνδεση ζεύγους οπών/ηλεκτρονίων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του κόκκου αντίστοιχα, (C) αναγωγή του δέκτη A και (D) οξείδωση του δότη D (Χατζησυμεών, 2009).

Τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη οπών/ηλεκτρονίων διαχωρίζονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της διαφασικής περιοχής και στην περίπτωση ενός n – τύπου ημιαγωγού, όπως το TiO₂, τα

μεν ηλεκτρόνια κινούνται προς το εσωτερικό του κρυστάλλου, ενώ οι οπές ρέουν προς την επιφάνεια, όπου και αντιδρούν με το υπάρχον οξειδοαναγωγικό σύστημα. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτο-παραγόμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα HO^\cdot ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οργανικές ενώσεις + $h^+ \rightarrow$ Προϊόντα οξείδωσης



Οργανικές ενώσεις + $e^- \rightarrow$ Προϊόντα αναγωγής

Ακολουθως, οι ρίζες υδροξυλίου και υπερυδροξυλίου δύνανται να ανοργανοποιήσουν τις περισσότερες εκ των οργανικών ενώσεων συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο σημαντικά στην μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων.

Ρίζες ($\text{HO}^\cdot, \text{HO}_2^\cdot$) + Οργανικές ενώσεις \rightarrow Προϊόντα ανοργανοποίησης

2.6 Φωτοκαταλύτες

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά την διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι συνήθως ημιαγωγοί. Ο ρόλος του ημιαγωγού στην φωτοκατάλυση είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στην λειτουργικότητα του συστήματος.

Ένα μειονέκτημά τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε παράγονται φωτόνια ή θερμότητα (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, περιορίζοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ημιαγωγών. Η επανασύνδεση των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια συμβαίνει τόσο στη μάζα (volume recombination), όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 (surface recombination). Επειδή αυτή η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη, η διεπιφανειακή μεταφορά ηλεκτρονίου είναι κινητικά ανταγωνιστική μόνο όταν ο αντίστοιχος δότης ή δέκτης είναι ροφημένος πριν από τη αντίδραση φωτοδιάσπασης. Τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού είναι η προσθήκη οξειδωτικών, δημιουργώντας εναλλακτικές «πηγές» ριζών υδροξυλίου. Μία κοινή λύση είναι η παροχή O_2 στο

διάλυμα για την δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών ($\text{ecb}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$) (Τσίμας, 2007).

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- Δυνατότητα αξιοποίησης του φωτός στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλό κόστος
- Μη τοξικός

Σε αναζήτηση ενός φωτοκαταλύτη που να είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρυπαντές. Επίσης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της διηγιρμένης στοιβάδας πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό, ώστε να είναι σε θέση να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα. Οι ημιαγωγοί οι οποίοι έχουν ως επί το πλείστον χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι: TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS .

Πίνακας 4 Ενέργεια Κενής Ζώνης (E_{bg}) διαφόρων φωτοκαταλυτών

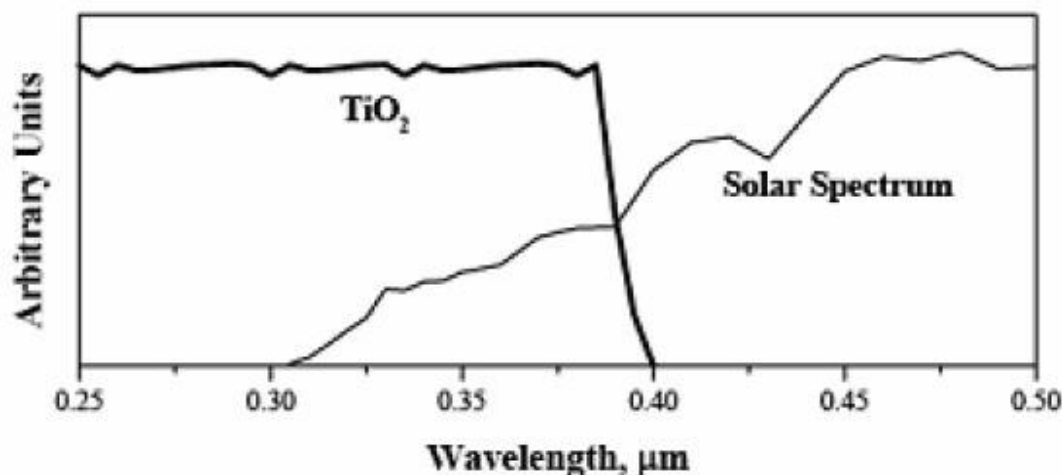
Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια(eV)	Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια(eV)
Si	1.1	ZnO	3.2
TiO ₂ (rutile)	3.0	TiO ₂ (anatase)	3.2
WO ₃	2.7	CdS	2.4
ZnS	3.7	SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5	WSe ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	3.2	a-Fe ₂ O ₃	3.1

2.6.1 Ημιαγώγιμοι καταλύτες – TiO_2

Ο TiO_2 είναι ο καταλύτης που χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές φωτοκατάλυσης και παρουσιάζει τα εξής σημαντικά πλεονεκτήματα:

- σταθερότητα στη φωτοδιάβρωση και τη χημική διάβρωση,
- είναι βιολογικά και χημικά αδρανής,
- μη τοξικός
- ευρέως διαθέσιμος
- φθηνός
- μπορεί πολύ εύκολα να ακινητοποιηθεί σε κατάλληλα υποστρώματα, παρέχοντας τον καλύτερο συνδυασμό ανάμεσα την καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα σε υδατικά μέσα.

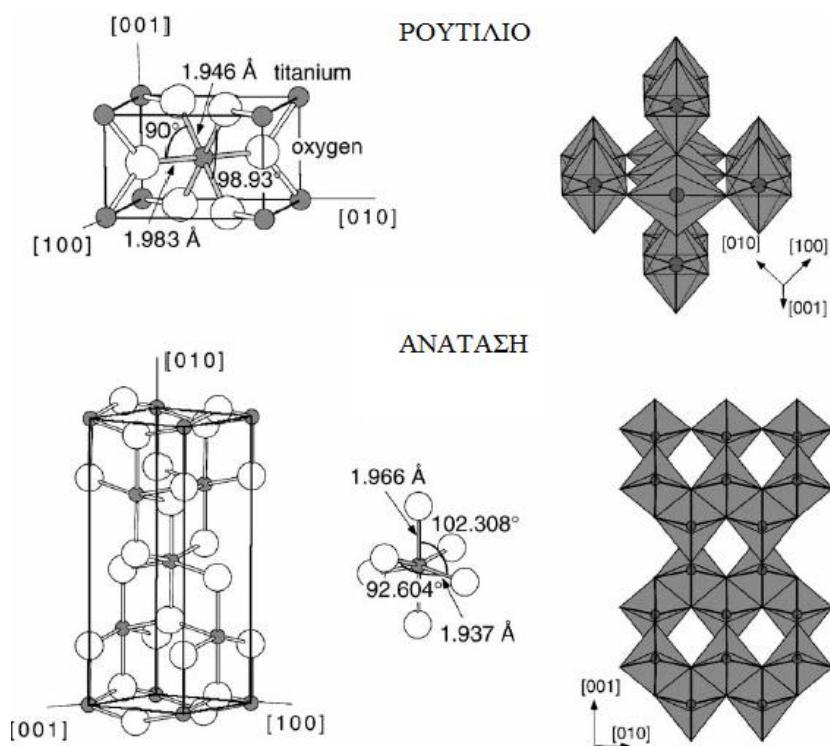
Μόνο μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος $<388\text{nm}$). Έτσι είναι εφικτή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 6% του ηλιακού φάσματος (Εικόνα 2.1) (Parsons S., 2004).



Εικόνα 2.1 Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και το φάσμα εκπομπής του ήλιου (Malato, 2004).

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 και πιο συγκεκριμένα οι τύποι ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι η ανατάση και το ρουτίλιο (Σχήμα 2.3) με E_{bg} 3.2 και 3.0 eV και γι' αυτό απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα (Parsons S., 2004). Η δομή του μπρουκίτη με ορθορομβικούς κρυστάλλους μειονεκτεί έναντι των άλλων δύο διότι δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι

κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατίον του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή. Το TiO_2 σε μορφή ανατάσης παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρής προσρόφησης των OH^- και H_2O στην επιφάνεια του και επιπλέον λόγω του χαμηλού βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ σε σχέση με το ρουτίλιο, του οποίου η φτωχή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα έχει αποδοθεί στον υψηλό ρυθμό επανασύνδεσης του φωτοδημιουργούμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής



Σχήμα 2.3. Η δομή των κρυσταλλικών μορφών ρουτίλιο και ανάταση του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτίλιου έχουν διαστάσεις, $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, και της δομής της ανατάσης $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$. (Πατσούρα, 2007).

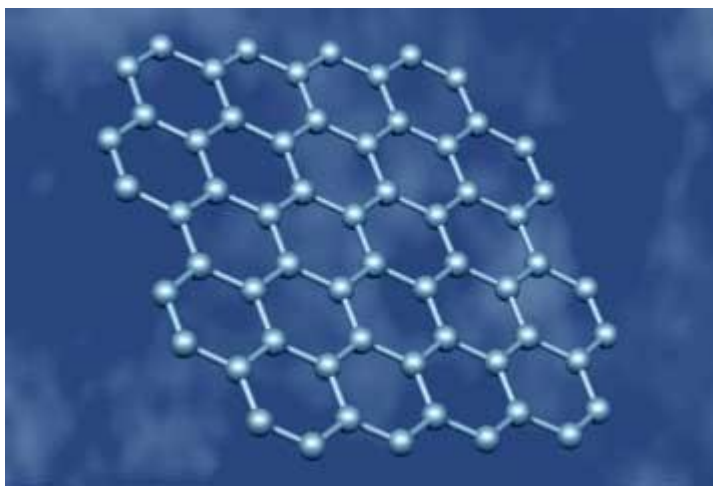
Ένα εμπορικά διαθέσιμο προϊόν που περιέχει 80:20, ανατάση: ρουτίλιο (Degussa P25), αποτελεί τα τελευταία χρόνια πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο Degussa P25 παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα και η ανωτερότητα του σε σχέση με άλλες μορφές TiO_2 αποδίδεται στην μορφολογία των κρυσταλλιτών. Η μορφολογία αυτή διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ρουτίλιο στην ανατάση, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του φορτίου διαχωρισμού και επομένως τον ανασυνδυασμό των φωτογεννημένων φορέων.

Ο Degussa P25 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200° C) του TiCl_4 , παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO_2 υπόκειται σε επιπλέον επεξεργασία με ατμό για την απομάκρυνση του HCl το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO_2 , χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21nm (Mills A., 1997).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το κυριότερο μειονέκτημα του TiO_2 είναι το υψηλό ενεργειακό του χάσμα (3,23 eV για τον ανατάση και 3,02 eV για το ρουτίλιο) που επιτρέπει τη διέγερση του μόνο με υπεριώδη ακτινοβολία (<388nm). Αν το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 μπορούσε να μειωθεί, έτσι ώστε να διεγείρεται από φωτόνια που αντιστοιχούν στη ορατή περιοχή του φάσματος, τότε το ποσοστό της εκμεταλλεύσιμης ηλιακής ακτινοβολίας θα άγγιζε το 50%. Μια από τις μεθόδους που έχουν προταθεί για την αύξηση της απόκρισης του TiO_2 στην ορατή ακτινοβολία είναι η ενίσχυσή του (doping) με κατιόντα μετάλλων ή αμέταλλα όπως το άζωτο, το θείο και ο άνθρακας. Σκοπός των τελευταίων μεθόδων είναι η μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 ή/και η δημιουργία νέων ενδιάμεσων ενεργειακών καταστάσεων, με αποτέλεσμα την αυξημένη απόκριση του TiO_2 στην ορατή ακτινοβολία.

2.6.2 Καταλύτες TiO_2 συζευγμένοι με γραφένιο

Το γραφένιο δομείται από επίπεδα μονοστρωματικών ατόμων άνθρακα καλά τοποθετημένων σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών. Αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο των υλικών που περιέχουν γραφίτη.



Σχήμα 2.4 Δομή γραφενίου

Πρίν από 70 χρόνια, οι Landau και Peierls υποστήριξαν ότι οι 2D κρύσταλλοι ήταν θερμοδυναμικά ασταθείς και δεν μπορούσαν να υπάρχουν. Αυτό ουσιαστικά σήμαινε ότι ο κρύσταλλος αυτός θα έπρεπε να καταστραφεί αμέσως μετά τη δημιουργία του λόγω της θερμότητας με την οποία έρχεται σε επαφή. Στην πραγματικότητα, αυτό αποτρέπεται λόγω της δομής του γραφενίου. Η κρυσταλλική του μεμβράνη αποτελείται από άτομα άνθρακα που δημιουργούν ομάδες, η καθεμιά εκ των οποίων αποτελείται από έξι εξάγωνα, δημιουργώντας τελικά μια κυψέλη. Η ύπαρξη αυτής της δομής είναι αποδεκτή επειδή, αντί να παραμένει επίπεδη, γέρνει ελαφρώς, γεγονός που της επιτρέπει να αποκτήσει την πολύτιμη τρίτη διάσταση, η οποία της δίνει την ισχύ να παραμείνει ενωμένη.

Η μεμβράνη του γραφενίου αποδείχθηκε στα πειράματα άκρως σταθερή αφού κατάφερε να αντέξει και να μη διαλυθεί σε χώρους χαμηλής πίεσης και σε θερμοκρασίες δωματίου. Όλα τα γνωστά υλικά, και μάλιστα με πολύ μεγαλύτερο πάχος από το γραφένιο, σε ανάλογες συνθήκες οξειδώνονται και αποσυντίθενται.

Έτσι, ως 2D κρύσταλλος έχει εξαιρετικές ιδιότητες, όπως είναι η μεγάλη του ειδική επιφάνεια ($2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Επιπλέον, λόγω της δομής του που αποτελείται από στρώματα άνθρακα, επιτρέπεται στα ηλεκτρόνια να μετακινούνται στο χώρο χωρίς διασπορά με ταχύτητες που ξεπερνούν τα $15,000 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου, καθιστώντας το μια ιδανική γέφυρα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ακόμα, οι ιδιότητες της επιφάνειάς του μπορούν να ρυθμισθούν μέσω χημικής τροποποίησης, κάτι που διευκολύνει τη χρήση του σε πιο σύνθετα υλικά.

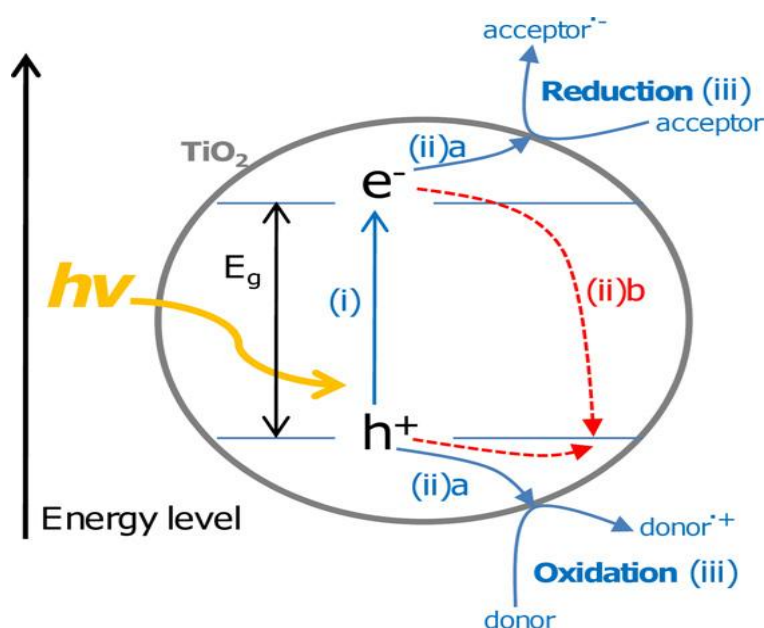
Διάφορα μέταλλα, οξείδια μετάλλων και ημιαγωγοί έχουν ενσωματωθεί σε 2-D δομές γραφενίου (στρώματα γραφενίου με τη μορφή νανωσωματιδίων) με στόχο να αξιοποιηθούν οι ιδιότητες αυτές σε πιο σύνθετες μορφές για να προσδώσουν νέα λειτουργικότητα στις καταλυτικές, φωτοκαταλυτικές και οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, καθώς και στις εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας (μπαταρίες λιθίου).

Σε ότι αφορά τον τομέα της φωτοκατάλυσης, έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο γραφένιο τα τελευταία χρόνια, επειδή μπορεί να αποτελέσει ένα διασδιάστατο φωτοκαταλύτη που να αξιοποιεί τις οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες για να δημιουργήσει μια νέα γενιά φωτοκαταλυτών.

Το TiO_2 ως φωτοκαταλύτης παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι η περιορισμένη αποδοτικότητα του στην ηλιακή ακτινοβολία εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού χάσματός του (3.2 eV στην ανατάση και 3 eV στο ρουτίλιο). Αυτό σημαίνει ότι το TiO_2 μπορεί να αποδόσει μόνο σε UV φάσμα ακτινοβολίας, σε μήκος κύματος δηλαδή $\lambda < 380 \text{ nm}$, το οποίο καλύπτει μόνο το 5% του ηλιακού φάσματος.

Επιπλέον, σημαντική παράμετρος στην φωτοκατάλυση είναι ο διαχωρισμός και η μετακίνηση των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών, είτε με μετακίνηση τους στα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη είτε με τον επανασυνδυασμό τους. (Σχήμα 2.4). Ο ρυθμός επανασυνδυασμού των ηλεκτρονίων-οπών είναι ιδιαίτερα ταχύς της τάξης των 10^{-15} - 10^{-6} s με αποτέλεσμα να μειώνεται η φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Αυτό είναι και ο κύριος λόγος αύξησης του ενδιαφέροντος στον τομέα σύνθεσης νανο-υλικών. Μειώνοντας το μέγεθος του σωματιδίου, η απόσταση που απαιτείται για να μετακινηθούν τα ηλεκτρόνια και οι οπές στα ενεργά κέντρα του καταλύτη μειώνεται, και με την σειρά της και η πιθανότητα επανασυνδυασμού.

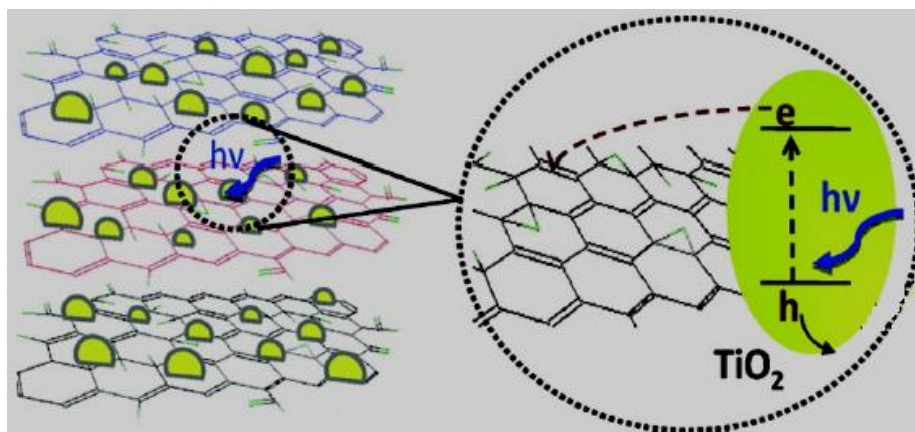
Τέλος, σημαντική παράμετρος είναι ο τύπος της επιφάνειας (ενεργά κέντρα) και η ποσότητα (ενεργή επιφάνεια). Ο συνήθης τρόπος δημιουργίας ενεργών κέντρων είναι η σύνθεση καταλυτών παρουσία στοιχείων όπως Pt, NiO και RuO₂. Η αύξηση της ενεργής επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί είτε χρησιμοποιώντας πορώδη υλικά είτε μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων.



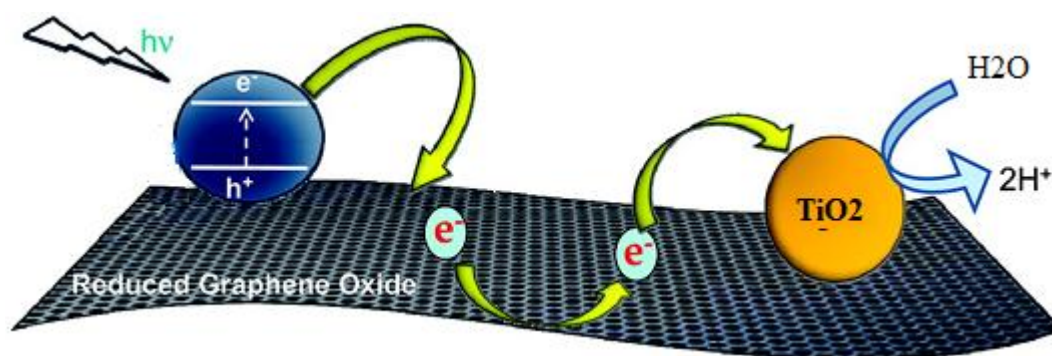
Σχήμα 2.4 Διαχωρισμός φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών (Rowan Leary A. W., 2011)

Για τους παραπάνω λόγους, ο συνδυασμός του γραφενίου με TiO₂ είναι πολύ ελπιδοφόρος, γιατί λόγω των ιδιοτήτων του γραφενίου, τα μειονεκτήματα του TiO₂ μπορούν να απαλειφθούν κατά τη σύζευξη γραφενίου- TiO₂. Αυτό γίνεται γιατί η νέα δομή του καταλύτη αποκτά μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, ώστε να γίνεται πιο γρήγορα και σε μεγαλύτερο βαθμό η φωτοκατάλυση, μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης ρύπων και εκτεταμένο φάσμα απορρόφησης φωτός.

Ακόμα, αυξάνεται η αγωγιμότητα του, ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών.



Σχήμα 2.5 (α) Σύζευξη νανο-σωματιδίων TiO_2 με οξείδιο του γραφένιου που έχει αναχθεί (RGO). (Rowan Leary A. W., 2011)



Σχήμα 2.5 (β) Μετακίνηση ηλεκτρονίων πάνω σε στρώμα γραφενίου για επιλεκτική οξείδωση σε διαφορετικές τοποθεσίες. (Rowan Leary A. W., 2011)

2.7 Παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της φωτοκατάλυσης

Η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση της δραστηριότητας της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών κέντρων. Ωστόσο, όταν η βέλτιστη αυτή συγκέντρωση ξεπεραστεί, η περίσσεια καταλύτη αρχικά δεν μεταβάλει και στη συνέχεια μειώνει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που αυτά προκαλούν. Έχει επίσης παρατηρηθεί και καθίζηση του φωτοκαταλύτη σε περίπτωση υπερβολικής φόρτισης.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βέλτιστη τιμή εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του ρύπου, καθώς επίσης και από τον ρυθμό σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (που εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα). Για την επιλογή της συγκέντρωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ιδίως εάν πρόκειται για διεργασία μεγάλης κλίμακας, απαιτούνται αποτελέσματα μετρήσεων σε εργαστηριακή κλίμακα καθώς επίσης και εκτενής ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, για διεργασίες σε αντίστοιχες συνθήκες (Gogate et al., 2004)

. pH

Ο ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε υδατικό περιβάλλον, επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, μιας και αυτό μεταβάλλει τις θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας καθώς και την ισορροπία προσρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Φροντιστής, 2011). Η επίδραση αυτή γενικά εξαρτάται από τον τύπο του ρύπου και το ισοηλεκτρικό σημείο (zeropointcharge - ZPC) του ημιαγωγού, λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του καταλύτη και του ρύπου. Η προσρόφηση του ρύπου και κατ' επέκταση ο ρυθμός της αποδόμησης θα μεγιστοποιείται σε pH κοντά στο ZPC του καταλύτη. Σε $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια του TiO_2 είναι θετικά φορτισμένη, ενώ για $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ είναι αρνητικά φορτισμένη. Ακόμα πολλές φορές τα προϊόντα που παράγονται από την αλλοίωση του ρύπου εξαρτώνται από το pH καθώς έχει παρατηρηθεί η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων με μεταβολή του pH (Ζαχαράκης, 2012).

Οξυγόνο

Στις διεργασίες που χρησιμοποιούν την ετερογενή φωτοκατάλυση για καθαρισμό νερού, οι ρύποι είναι συνήθως οργανικοί και η συνολική αντίδραση ανοργανοποίησής τους περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Δεδομένης της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής, δεν είναι δυνατή η ανοργανοποίηση του ρύπου απουσία O_2 . Η παρουσία αέριου ρεύματος επίσης παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα βοηθάει την καλύτερη ανάδευση του διαλύματος (Malato, 2004).

Θερμοκρασία

Τα συστήματα φωτοκατάλυσης λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου. Βέβαια η διαδικασία επανασύνδεσης των οπών με τα ηλεκτρόνια προκαλεί έκλυση ενέργειας που μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας. Στο θερμοκρασιακό εύρος 20-80 °C, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία είναι ασθενής (Τσίμας, 2007).

Μήκος κύματος της ακτινοβολίας

Το μέγιστο μήκος κύματος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση ενός φωτοκαταλύτη αντιστοιχεί, όπως έχει προαναφερθεί στο ενεργειακό κενό μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Εξαρτάται λοιπόν από τον τύπο του επιλεγμένου φωτοκαταλύτη. Υπενθυμίζεται ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται TiO_2 ως φωτοκαταλύτης, το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας πρέπει να είναι μικρότερο των 388nm. Η χρησιμοποίηση ηλιακής ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται, αν και σε μικρό ποσοστό (5-6%) στο φάσμα της (Gogate et al, 2004).

Τύπος του αντιδραστήρα

Συνήθως ο τύπος του αντιδραστήρα είναι τέτοιος που να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του συνόλου του καταλύτη, ακόμα και στην περίπτωση που αυτή δεν είναι έντονη. Το παραπάνω αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό πρόβλημα κυρίως σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας. Στην περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην ακτινοβολούμενη επιφάνεια (Gogate et al, 2004).

Αρχική συγκέντρωση υποστρώματος

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης, ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH^\bullet στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των OH^\bullet με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών OH^\bullet . Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες OH^\bullet παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Στην περίπτωση που έχουμε εκροές υψηλής συγκέντρωσης, ενδέχεται να

μην παρατηρηθεί καμία απολύτως μείωση του ρυπαντικού φορτίου, με αποτέλεσμα η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση να είναι απαραίτητη (Κωσταδήμα, 2011).

Ένταση της ακτινοβολίας

Σε χαμηλές εντάσεις ($0\text{--}20\text{ mW/cm}^2$), ο ρυθμός αποδόμησης του ρύπου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας. Σε ενδιάμεσες εντάσεις (περίπου 25 mW/cm^2), ο ρυθμός εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης, ενώ σε μεγάλες εντάσεις, ο ρυθμός αποδόμησης είναι ανεξάρτητος της έντασης της ακτινοβολίας.

Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας, οι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν το σχηματισμό ζεύγους θετικής οπής – ηλεκτρονίου κυριαρχούν, ενώ ο επανασυνδυασμός τους είναι αμελητέος. Ωστόσο, καθώς η ένταση της παρεχόμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, οι δύο αυτές δράσεις λειτουργούν ανταγωνιστικά, προκαλώντας έτσι την μείωση του ρυθμού αποδόμησης του ρύπου (Gogate et al., 2004).

Παρουσία ιόντων

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη διεργασία αποδόμησης μέσω προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Το γεγονός αυτό αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο, μιας και πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα συνήθως περιέχουν άλατα σε ποικίλα επίπεδα συγκεντρώσεων, άλατα τα οποία εν γένει βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ιόντα CO_3^{3-} , HC^{3-} (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επίσης επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης) και Cl^- (που επηρεάζει έντονα την προσρόφηση, ενώ επίσης απορροφά και υπεριώδες φως) επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση του ρύπου. Αντίθετα, ανιόντα όπως τα θειικά, τα φωσφορικά και τα νιτρικά επηρεάζουν τη διεργασία ασθενέστερα. Αναφορικά με τα κατιόντα, τα αποτελέσματα είναι αντικρουόμενα και η περαιτέρω έρευνα του θέματος είναι απαραίτητη προτού προκύψουν γενικευμένα αποτελέσματα (Gogate et al., 2004).

2.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Πλεονεκτήματα:

- Τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα περιέχουν πολλές φορές, πέρα από παθογόνους μικροοργανισμούς και οργανικά μόρια (φυτοφάρμακα), τα οποία είναι τοξικά τόσο για τον

άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον. Συνεπώς, η φωτοκατάλυση βοηθάει στην καταστροφή των οργανικών αυτών μορίων, κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.

- Γνωρίζοντας ότι οι φωτοκαταλύτες έχουν σχετικά μικρό κόστος και ότι σε διάφορες μονάδες χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία ως πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας, το κόστος χρήσης και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά χαμηλό. Παράλληλα η δυνατότητα για ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των φωτοκαταλυτών, συνεπάγεται περαιτέρω μείωση του κόστους στην εφαρμογή της μεθόδου, ενώ δεν επιβαρύνεται το περιβάλλον με επιπλέον χημικούς ρύπους.
- Ο φωτοκαταλύτης TiO_2 που συνήθως χρησιμοποιείται δεν είναι τοξικός, ενώ παρουσιάζει χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η απαίτηση σε O_2 της διεργασίας της φωτοκατάλυσης ικανοποιείται από την αφθονία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα.
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για να ενεργοποιηθεί ο καταλύτης, ιδιαίτερα σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι αποτελεσματική και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Λειτουργεί σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- Μπορεί να εφαρμοστεί και για χαμηλές συγκεντρώσεις ενός ρύπου.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου (Ξεκουκουλωτάκης, 2008).
- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση, καθώς η δράση των υδροξυλίων, που παράγονται κυρίως από τη φωτοκατάλυση, έχει ως αποτέλεσμα την οξειδωση και συνεπώς την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μείωση του ρυθμού αναγέννησης των παθογόνων μικροοργανισμών, αλλά και η μείωση του αναγεννημένου πληθυσμού (Μάνιος, 2003).

Μειονεκτήματα:

- Σε μεγάλης κλίμακας συστήματα, ο ανταγωνισμός των ενώσεων για να προσροφηθούν στις ενεργές περιοχές στην επιφάνεια του καταλύτη αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την ψηλότερη συγγένεια προσρόφησης μπορούν να αλλοιωθούν πολύ γρήγορα και με καλύτερα αποτελέσματα, ενώ οι ρυπογόνες ενώσεις δεν αλλοιώνονται καθόλου ή αρκετά.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός, με αποτέλεσμα να χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- Ένα σημαντικό πρόβλημα για τον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας αποτελεί το γεγονός, ότι είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση

της επιφάνειας του καταλύτη, λόγω της θολότητας του διαλύματος και της διασποράς του φωτός από το υγρό.

- Σημαντικό μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός, ότι στην περίπτωση που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μια δαπανηρή, αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.

Στη παρούσα εργασία στόχος ήταν ο έλεγχος της φωτοκαταλυτική απόδοσης νέων φωτοκαταλυτικών υλικών, TiO_2 ενισχυμένων με βόριο, μαγγάνιο και γραφένιο τόσο σε προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία όσο και στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος

3 Πειραματική Διαδικασία

3.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν:

- ακετονιτρίλιο (Acetonitrile, SIGMA-ALDRICH, gradient grade for HPLC, $\geq 99,9\%$),
- Υπερκάθαρο νερό (Ultrapure H₂O, 18 MΩ cm⁻¹)
- 17a-Ethinylestradiol, $\geq 98\%$ Fluka

Οι εμπορικοί καταλύτες TiO₂ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι:

- TiO₂ P25, Aeroxide, EVONIK
- Hombikat
- PC Millennium 105, 500
- KRONOS 7000, 7001

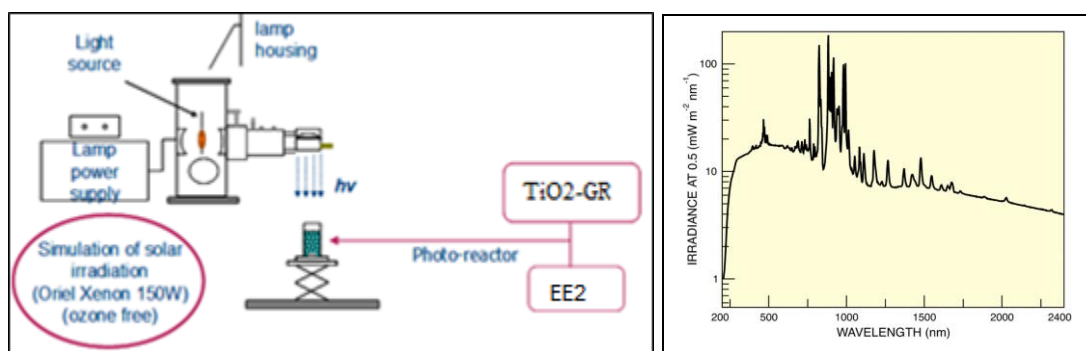
Πίνακας 5 Στοιχεία των εμπορικών καταλυτών TiO₂ που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φωτοκατάλυσης.

Καταλύτης	Μορφή	Πρόσμιξη	BET area (m ² /g)	Μέγεθος σωματιδίου, nm	Προμηθευτής
TiO ₂ P25,Aeroxide, EVONIK	Ανατάση- Ρουτίλιο Αναλογία 80:20	Όχι	50	21	EVONIK
Hombikat	Ανατάση	Όχι	>250	5	Sachleben Chemie
PC Millennium 105	Ανατάση	Όχι	80-100	5-10	Millenium inorganic
PC Millennium 500	Ανατάση	Όχι	287	5-10	Millenium inorganic
KRONOS vlp 7000	Ανατάση>87.5 %	Άνθρακας	>225	15	Kronos Worldwide
KRONOS vlp 7001	Ανατάση>87.5 %	Άνθρακας	>225	15	Kronos Worldwide

3.2 Πειραματική Διάταξη

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία ήταν διαλείποντος έργου εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας Ace Glass (Vineland NJ,USA). Αποτελείται από ένα εξωτερικό δοχείο κυλινδρικού σχήματος στο οποίο εισάγεται το εκάστοτε διάλυμα, ενώ έχει και μία εσωτερική υποδοχή ,ανθεκτική στη θερμοκρασία, με διπλά τοιχώματα. Μεταξύ των τοιχωμάτων κυκλοφορεί νερό, ώστε να ψύχεται ο αντιδραστήρας και να παραμένει σταθερή η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (T=25°C). Επιπλέον, ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε ένας προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας του οίκου Newport (Σχήμα 3.1), ο οποίος φέρει λάμπα ατμών

Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W (το φάσμα εκπομπής της οποίας φαίνεται στην (Εικόνα 3.1). Επίσης, για την ζύγιση του καταλύτη καθώς και της EE2 χρησιμοποιήθηκε ζυγός TX393L της εταιρείας SHIMADZU (Εικόνα 3.2), ενώ η μέτρηση του pH των διαλυμάτων έγινε με το πεχάμετρο MP 225, METTLER TOLEDO (Εικόνα 3.3). Η φυγοκέντριση των δειγμάτων έγινε με τη συσκευή φυγοκέντρισης Centrifuge 5415D (Εικόνα 3.4). της εταιρείας Eppendorf με ταχύτητα 13.200 rpm. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν, τοποθετήθηκαν στην συσκευή υπερήχων (2510 ,Branson) (Εικόνα 3.5) για δύο λεπτά, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ομογενοποίηση και διασπορά του καταλύτη. Τέλος, για τις αναλύσεις της ουσίας EE2 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές υπεριώδους – ορατού (High Performance Liquid Chromatography – UV/Vis Diode Array) (Εικόνα 3.6). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Alliance 2690 του οίκου Waters, ο οποίος φέρει ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και ανιχνευτή φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector). Ο διαχωρισμός της EE2 πραγματοποιήθηκε σε χρωματογραφική στήλη του τύπου Luna C₁₈ με διαστάσεις 280mmx 4.6mm με μέγεθος σωματιδίων 5μm, στην οποία έχει συνδεθεί προ – στήλη (Security guard) διαστάσεων 4x3 mm επίσης του οίκου Phenomenex. Η κινητή φάση ήταν ένα ισοκρατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού και ακετονιτρίλιου σε αναλογία 35:65 και σε θερμοκρασία 30° C και χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής φθορισμού (280nm - 305nm και χρόνο συγκράτησης (t_R) 4,938 λεπτά).



Σχήμα 3.1 Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και φάσμα εκπομπής τα λάμπας Xenon 150 W



Εικόνα 3.1 Προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας



Εικόνες 3.2 - 3.3 Ζυγός TX393L, SHIMADZU - πεχάμετρο MP 225, METTLER TOLEDO



Εικόνα 3.4 Σύσκευή φυγοκέντρισης Centrifuge 5415D



Εικόνα 3.5 συσκευή υπερήχων (2510 ,Branson)



Εικόνα 3.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Σύνθεση καταλυτών TiO_2 -GO

Για την διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη σε οξείδιο του γραφενίου και για την σύνθεση των καταλυτών, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια:

- -γραφίτης (99.95%, 325 mesh, Alfa Aesar)
- H_2SO_4 (95-98%), KMnO_4 , NaNO_3 , H_2O_2 (30%), HCl (36-38%), BaCl_2 από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- -αιθανόλη (99.5%, absolute) από την εταιρεία Sigma-Aldrich
- -TiO_2 , (P25 Aeroxide, 20% rutile, 80% anatase) από την εταιρεία EVONIK

Η σύνθεση των καταλυτών έγινε σε δύο στάδια, (α) παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου (GO) και (β) υδροθερμική σύζευξη του TiO_2 με το GO. Η λεπτομερής περιγραφή της σύνθεσης των καταλυτών ακολουθεί παρακάτω:

Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου και σύνθεση φωτοκαταλυτών TiO_2 συζευγμένων με γραφένιο

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μορφή της μεθόδου Hummers. Συγκεκριμένα, σε 100 mL πυκνού H_2SO_4

προστίθενται 5 gr γραφίτη. Το μίγμα τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 2h. Στη συνέχεια, προστίθενται σταδιακά 2,5 g NaNO_3 , έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές μίγμα. Η προσθήκη του NaNO_3 , πραγματοποιείται σε παγό-λουτρο ($T^\circ\text{C} = 0^\circ\text{C}$) και υπό συνεχή ανάδευση. Η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη συνεχίζεται με αργή προσθήκη 15gr KMnO_4 ($T^\circ\text{C} = 0^\circ\text{C}$). Στη συνέχεια, το σκεύος που περιέχει το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται στους $35 \pm 2^\circ\text{C}$ (χρήση υδατόλουτρου) και αναδεύεται σε αυτή την θερμοκρασία για 2 ώρες, σχηματίζοντας μία παχύρρευστη καφέ-πράσινη πάστα. Στη συνέχεια, 230 mL απιονισμένου νερού προστίθενται αργά, και το διάλυμα αναδεύεται



Εικόνα 3.7 High-Pressure Laboratory Reactor (BERGHOF, BR-100)

για περίπου 15 λεπτά στους 90°C . Τέλος, προστίθενται επιπλέον 700 mL απιονισμένου νερού, και στην συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη 50 mL H_2O_2 για την εξουδετέρωση της περίσσειας KMnO_4 . Κατά την προσθήκη του H_2O_2 σχηματίζονται φυσαλίδες σε όλο τον όγκο του διαλύματος ενώ σταδιακά το χρώμα αλλάζει από σκούρο καφέ σε ανοιχτό καφέ-κίτρινο. Μετά από 15 λεπτά ανάδευσης, το μίγμα διηθείται (φίλτρα Whatman (1), $11 \mu\text{m}$, $\varnothing 110\text{mm}$, No 1001 110) και η καφέ πάστα οξειδίου του γραφίτη που προκύπτει, ξεπλένεται με 4L υδατικού διαλύματος HCl (3.4%) για την απομάκρυνση εναπομεινάντων θεικών ιόντων (η παρουσία ή απουσία ιόντων θεικού ελέγχθηκε με την προσθήκη λίγων σταγόνων από υδατικό διάλυμα BaCl_2 , - σε περίπτωση παρουσίας θεικών ιόντων σχηματίζεται ένα λευκό ίζημα BaSO_4). Τελικά, η καφέ-κίτρινη πάστα αραιώνεται σε 600 mL απιονισμένου νερού και αναδεύεται όλη τη

νύκτα ενώ μέρος αυτής της πάστας τοποθετείται σε φούρνο για ξήρανση (Δείγμα **α**) στους 50°C . Το διάλυμα των 600mL μετά από την ανάδευση τοποθετείται για 2 ώρες στους υπερήχους και στην συνέχεια φυγοκεντρείται στις 4000rpm 3-5 φορές για 5min. Το ίζημα που προκύπτει συλλέγεται και τοποθετείται στο φούρνο για ξήρανση στους 50°C (Δείγμα **β**). Στην συνέχεια το υπερκείμενο καφέ-κίτρινο διάλυμα συλλέγεται και φυγοκεντρείται σε υψηλότερες στροφές (13 200 rpm) για 1h ή μέχρι το διάλυμα να διαυγάσει. Το νέο ίζημα που προκύπτει τοποθετείται και αυτό στο φούρνο ξήρανσης στους 50°C (Δείγμα **γ**). Η σύζευξη του TiO_2 (χρησιμοποιήθηκε ως πηγή TiO_2 ο εμπορικά διαθέσιμος P25) με τα τρία δείγματα **α**, **β**, **γ** που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία, έγινε με την υδροθερμική μέθοδο σύμφωνα με τον Zhang (Hao Zhang, 2010). Η σύνθεση των καταλυτών κατά την υδροθερμική επεξεργασία έγινε στον εργαστηριακό αντιδραστήρα High-Pressure Laboratory Reactor της εταιρίας BERGHOF, μοντέλο BR-100. Από την διαδικασία αυτή παρασκευάστηκαν 3 φωτοκαταλύτες

Πίνακας 6 καταλύτες P25-GO

Ονομασία Καταλύτη	Περιγραφή
P25-a GO	5% Δείγματος a, 180°C/24h, αιθανόλη
P25-b GO	5% Δείγματος b, 180°C/24h, αιθανόλη
P25- cGO	5% Δείγματος c, 180°C/24h, αιθανόλη

3.3.2 Σύνθεση καταλυτών οξειδίου του τιτανίου ενισχυμένων με Βόριο (B-TiO₂)

Για την σύνθεση των καταλυτών με βορικό οξύ:

- Titanium Butoxide (Ti(OBu)₄) (>97%) (340.32g/mol), Fluka,
- Ethanol absolute, Sigma Aldrich,
- Nitric acid (HNO₃), ≥ 67%, Sigma Aldrich,
- Boric Acid, (H₃BO₃) ≥99.5%, Sigma Aldrich.

Ζυγίζονται 3.4gr TBOT και προστίθενται σε 30mL αιθανόλης (Διάλυμα Α). Σε 30mL αιθανόλης προστίθενται 0.250mLHNO₃, 30mgH₃BO₃ και 1mLH₂O (ultrapure) (Διάλυμα Β). Και τα δύο διαλύματα βρίσκονται υπο συνεχή ανάδευση. Στην συνέχεια το διάλυμα Α προστίθεται σταγόνα σταγόνα στο Β. Το νέο διάλυμα που προκύπτει τοποθετείται σε autoclave για να πραγματοποιηθεί η υδροθερμική επεξεργασία. Μετά την υδροθερμική επεξεργασία το μίγμα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό (6-7 φορές) ενώ μετά από κάθε πλύση φυγοκεντρείται στις 3900 rpm για 15min. Στην συνέχεια το ίζημα τοποθετείται σε φούρνο ξήρανσης στους 70°C για μία ημέρα.

Οι καταλύτες που προέκυψαν είναι οι ακόλουθοι:

Πίνακας 7 Καταλύτες TiO₂ ενισχυμένοι με βόριο

Ονομασία	Συνθήκες Υδροθερμικής επεξεργασίας	Σύνθεση
B ₅	120°C/12h	5% B
B ₃	180°C/12h	2,5% B

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία χωρίς προσμίξεις βορικού οξέος και με τη υδροθερμική επεξεργασία του TiO₂ παρασκευάστηκαν οι εξής καταλύτες.

Πίνακας 8 Καταλύτες που προέκυψαν από την υδροθερμική επεξεργασία του TiO_2

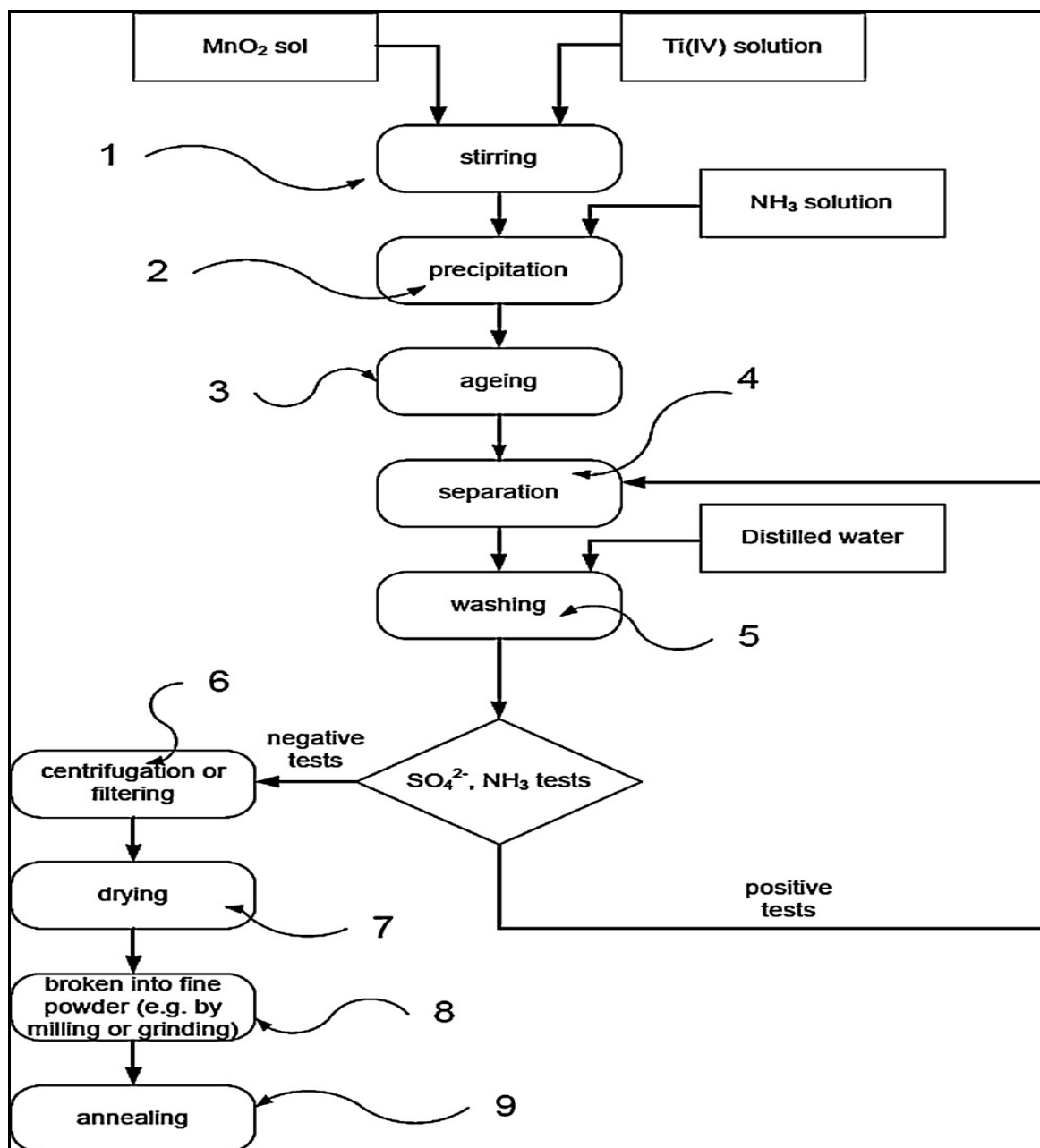
Ονομασία	Συνθήκες Υδροθερμικής επεξεργασίας	Σύνθεση
B₀	120°C/12h	TiO_2
B₁	120°C/10h, 180°C/2h	TiO_2
B₂	180°C/12h	TiO_2
B₄	180°C/12h, Calcination 400°C/2h	TiO_2

3.3.3 Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με μαγγάνιο (Mn).

Για την σύνθεση των καταλυτών με μαγγάνιο χρησιμοποιήθηκαν:

- Titanium (IV) oxysulfate hydrate ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) από Aldrich
- Manganese (II) acetate tetrahydrate, $\geq 99\%$ από Aldrich
- Titanium (IV) tetraisopropoxide $[\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4]$ από Aldrich

Οι ενισχυμένοι καταλύτες TiO_2 με μαγγάνιο (Mn) παρασκευάστηκαν με μια τροποποιημένη μέθοδο sol-gel. Ο φωτοκαταλύτης λήφθηκε με καταβύθιση διοξειδίου του τιτανίου σε ένα κολλοειδές διάλυμα διοξειδίου του μαγγανίου, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα ροής, χρησιμοποιώντας TiOSO_4 . Η σύνθεση του κολλοειδούς, ένυδρου διαλύματος διοξειδίου του μαγγανίου προήλθε από την ανάμειξη κατάλληλου όγκου διαλυμάτων οξικού μαγγανίου ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), συγκέντρωσης 0,1 M και υπερμαγγανικού κάλιου KMnO_4 , συγκέντρωσης 0,1 M τα οποία αναδεύτηκαν για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Το ληφθέν κολλοειδές διάλυμα αναμίχθηκε με ένα διάλυμα TiOSO_4 . Η συγκέντρωση του TiOSO_4 στο τελικό διάλυμα ήταν 0.1 M. Το κολλοειδές διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 1/ στάδιο 1) για 48h ώστε να επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης (adsorption equilibrium). Κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού σύνθεσης, πραγματοποιείται ανταλλαγή Mn με Ti, σχηματίζοντας ένα κολλοειδές διάλυμα που είναι μίγμα των δύο οξειδίων. Μετά από αυτό το στάδιο, τα εναπομείναντα ιόντα Ti^{4+} καταβυθίζονται με την προσθήκη διαλύματος NH_3 , έτσι ώστε το τελικό pH να είναι 7 (στάδιο 2). Η γέλη (gel) που σχηματίζεται αναδεύεται συνεχώς σε θερμοκρασία δωματίου για 48h η οποία στην συνέχεια διαχωρίζεται είτε με φυγοκέντρωση ή εναλλακτικά με φίλτρωση υπό κενό, ανακτώντας μία σκόνη (στάδιο 3–4). Η σκόνη στην συνέχεια ξεπλένεται με απιονισμένο νερό μέχρι να απομακρυνθούν τα θειικά και αμμωνιακά ιόντα (η διαδικασία των πλύσεων επαναλαμβάνεται μέχρι το τεστ των θεικών και αμμωνιακών να έχει αρνητικά αποτελέσματα). Οι σκόνες που παρασκευάζονται, μετά από ξήρανση στους 100°C, πυρακτώνονται (διαδικασία calcination) για 3 h στους 700 °C.



Εικόνα 3.8 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας σύνθεσης των καταλυτών TiO₂ ενισχυμένων με μαγγάνιο (Mn)

Οι ενισχυμένοι καταλύτες που παρασκευάστηκαν, περιείχαν Mn/TiO₂ σε αναλογία από 0-1% wt .

Πίνακας 9 ενισχυμένοι καταλύτες TiO₂ με μαγγάνιο

Ονομασία Καταλύτη	Περιεκτικότητα σε Mn (% wt)
PC 122	0
PC 123	0.1
PC 125	0.5
PC 133	1

3.4 Πειράματα Φωτοκατάλυσης

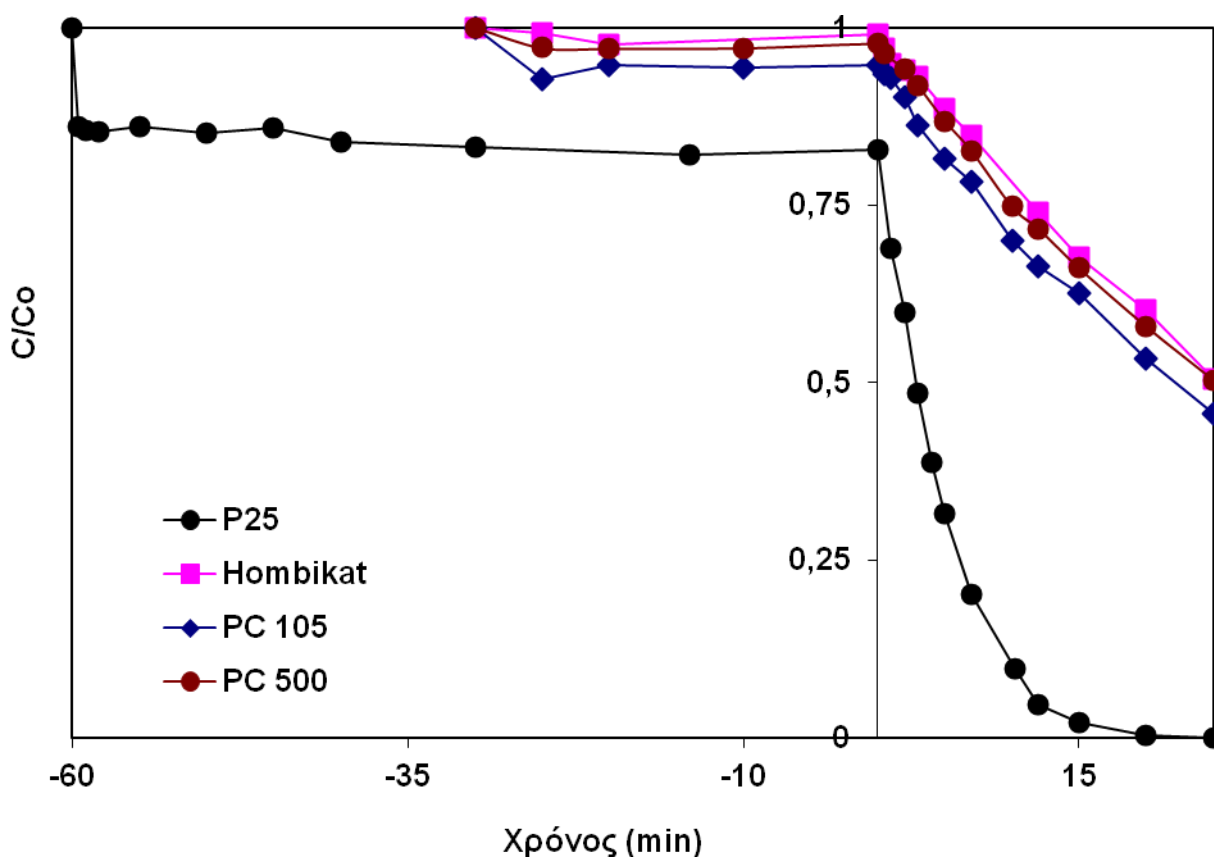
Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την παρασκευή του υδατικού διαλύματος EE2 σε υπερκάθαρο νερό με αρχικό όγκο διαλύματος 300 ml. Σε όλα τα πειράματα ο καταλύτης είναι σε συγκέντρωση 100mg/L και η συγκέντρωση αιθινυλοιστραδιόλης [EE2] = 500μg/L. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται, ώστε να επιτευχθεί η ομογενοποίηση. Έπειτα, προστίθεται ο καταλύτης και το αιώρημα τοποθετείται στη συσκευή υπερήχων για να διαλυτοποιηθεί πλήρως. Εν συνεχεία, καλύπτονται όλες οι επιφάνειες του αντιδραστήρα με αλουμινόχαρτο και τοποθετείται στον αναδευτήρα σε πλήρες σκοτάδι για 30 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Παράλληλα, κατά την έναρξη της προσρόφησης, ο αντιδραστήρας συνδέεται με το σύστημα ψύξης, το οποίο ενεργοποιείται ώστε να γεμίσουν τα τοιχώματά του με νερό και να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία του (25° C) κατά τη διάρκεια του πειράματος. Κατά τη προσρόφηση λαμβάνεται δείγμα του αιωρήματος στα 5, 10, 20 και 30 λεπτά. Έπειτα, με την έναρξη του πειράματος της φωτοκατάλυσης, ενεργοποιείται η λάμπα η οποία αποτελεί την πηγή φωτός του πειράματος, ενώ απομακρύνεται το αλουμινόχαρτο το οποίο σκέπαζε την πάνω επιφάνεια, ώστε να διέρχεται το φως μέσα στον αντιδραστήρα. Όλα τα πειράματα της φωτοκατάλυσης πραγματοποιούνται στο φυσικό pH της υδατικής μήτρας, το οποίο ισούται περίπου με 5,5. Το διάλυμα βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση ως το τέλος του κάθε πειράματος. Όταν η φωτοκατάλυση γίνεται στο ορατό φάσμα λαμβάνεται δείγμα όγκου περίπου 2 ml στα 0,5, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 και 120 λεπτά. Όταν η φωτοκατάλυση γίνεται στο ηλιακό φάσμα λαμβάνεται δείγμα όγκου περίπου 2 ml στα 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 15, 20 και 25 λεπτά. Όλα τα δείγματα που συλλέγονται φυγοκεντρώνονται στη συσκευή Centrifuge 5415D ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης και τέλος τοποθετούνται στην HPLC, όπου μετριέται η συγκέντρωση της ουσίας.

4 Αποτελέσματα – Συζήτηση

4.1 Επιλογή βέλτιστου εμπορικού καταλύτη στο ηλιακό φάσμα

(Α) Εμπορικά Διαθέσιμοι φωτοκαταλύτες TiO_2

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί καταλύτες TiO_2 , οι οποίοι ήταν οι Hombikat, PC Millennium 105, 500, καθώς και ο P25 (πίνακας 5).



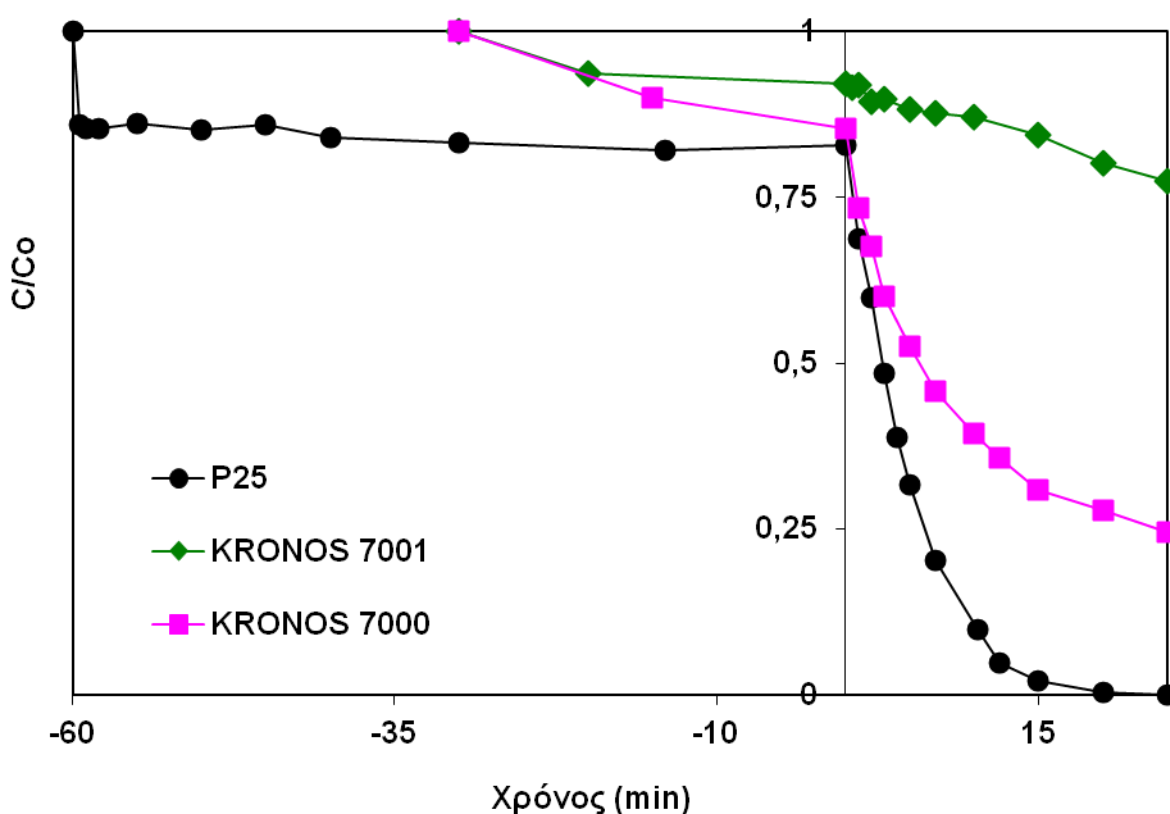
Διάγραμμα 4. 1 Φωτοκατάλυση EE2 με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες $[\text{TiO}_2]=100 \text{ mg/l}$, $[\text{EE2}]=0.5 \text{ mg/l}$, $\lambda > 290 \text{ nm}$

Οι καταλύτες Hombikat και PC Millennium παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης (περίπου 50%), ενώ αντιθέτως ο P25 φαίνεται να είναι ο καλύτερος καταλύτης για την απομάκρυνση της EE2 με ποσοστό διάσπασης σχεδόν 100% σε χρόνο είκοσι λεπτών. Υπάρχουν αρκετές θεωρίες που εξηγούν την αποτελεσματικότητα του P25 έναντι των άλλων φωτοκαταλυτών. Μερικοί μελετητές την αποδίδουν στην αργή διαδικασία επανασύνδεσης e^-/h^+ που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του P25 σε αντίθεση με τους άλλους καταλύτες. Μία άλλη άποψη έχει να κάνει με την δομή που

παρουσιάζει ο P25, η οποία είναι μίγμα ανατάσης και ρουτίλιου, κάνοντας την δραστηριότητα του καταλύτη μεγαλύτερη από εκείνη των καθαρών κρυσταλλικών μορφών. (Abellan MN, 2009)

4.2 Εμπορικά Διαθέσιμοι φωτοκαταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα (C- TiO_2)

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί καταλύτες TiO_2 που φέρουν προσμίξεις άνθρακα, δηλαδή οι KRONOS 7000 και 7001, οι οποίοι συγκρίθηκαν με τον P25. Φαίνεται ότι και πάλι ο καλύτερος καταλύτης για την απομάκρυνση της EE2 ήταν ο P25 με ποσοστό απομάκρυνσης πάνω από 95% σε χρόνο είκοσι λεπτών. Επίσης καλά αποτελέσματα παρουσίασε και ο KRONOS 7000 με ποσοστό απομάκρυνσης της EE2 περίπου 75% στο ίδιο διάστημα (πίνακας 5).

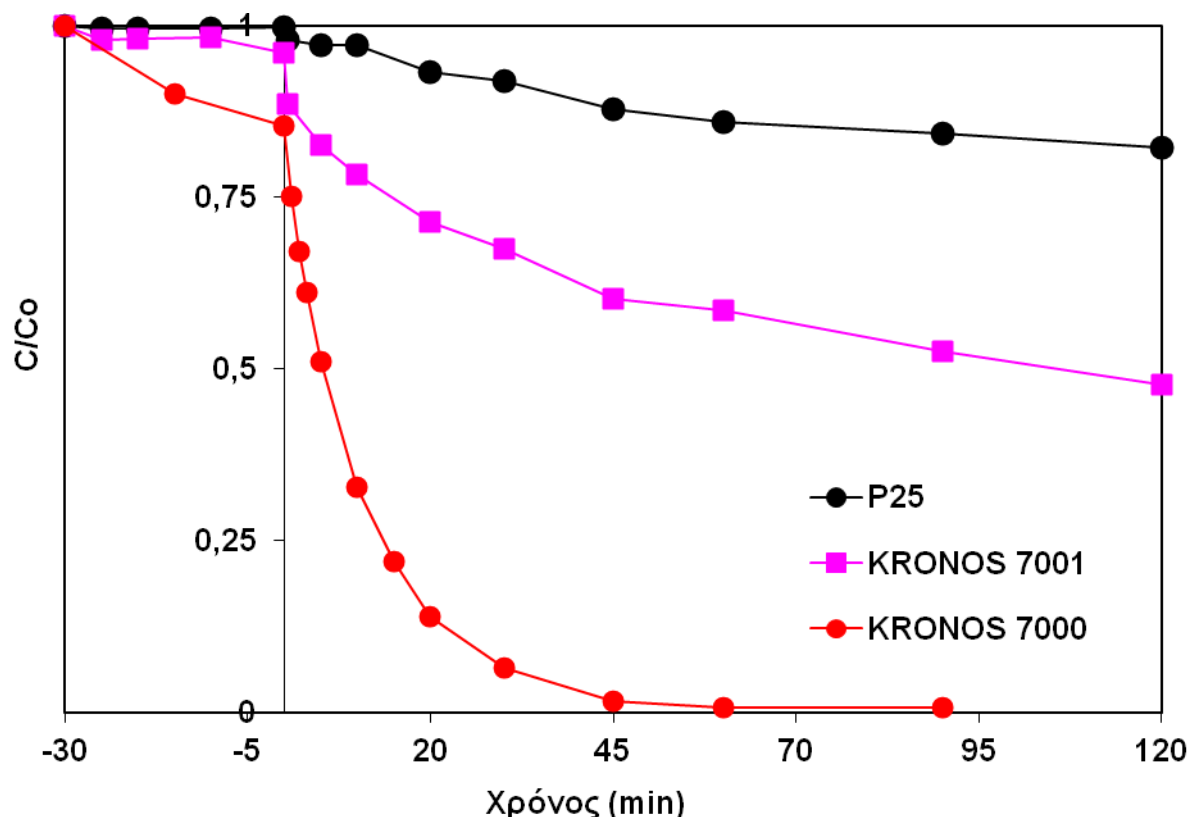


Διάγραμμα 4. 2 Φωτοκατάλυση EE2 με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα $[\text{C-TiO}_2]=100 \text{ mg/l}$, $[\text{EE2}]=0.5 \text{ mg/l}$, $\lambda > 290 \text{ nm}$

4.3 Επιλογή βέλτιστου εμπορικού καταλύτη στο ορατό φάσμα

Η σειρά αυτή των πειραμάτων έγινε σε μήκος κύματος ακτινοβολίας 435nm, που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα εκπομπής της ηλιακής και η διάρκεια τους ήταν 120 λεπτά. Θεωρητικά, οι προσμίξεις άνθρακα στο TiO_2 έχουν ως στόχο την μετατόπιση του μήκους κύματος απορρόφησης στην ορατή

περιοχή του ηλιακού φάσματος. Χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί καταλύτες KRONOS 7000, 7001, καθώς και ο P25.

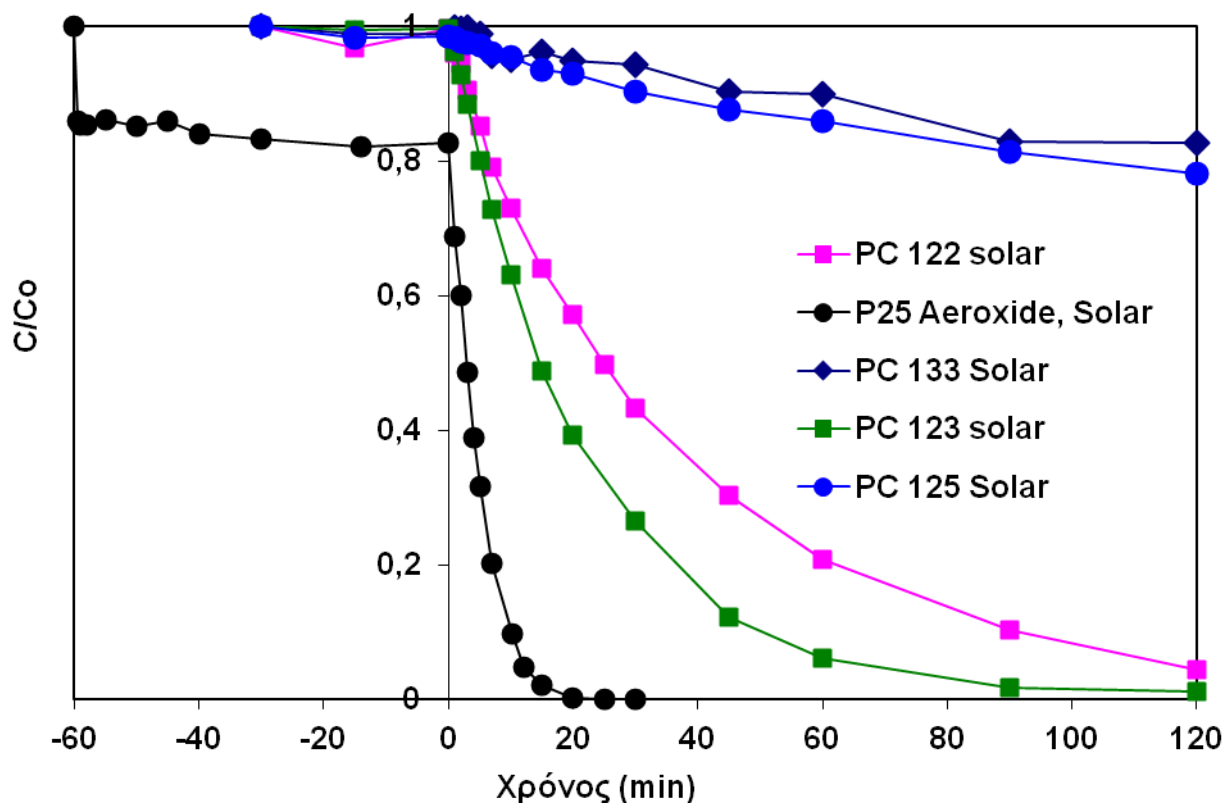


Διάγραμμα 4. 3 Φωτοκατάλυση EE2 με εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες TiO_2 με προσμίξεις άνθρακα $[\text{C-TiO}_2]=100 \text{ mg/l}$, $[\text{EE2}]=0.5 \text{ mg/l}$, $\lambda=435 \text{ nm}$

Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.3, ο KRONOS 7000 φαίνεται να είναι ο αποτελεσματικότερος όλων, αφού επιτυγχάνει σχεδόν 100% απομάκρυνση της ουσίας σε 90 λεπτά. Επιπλέον, ο KRONOS 7001 παρουσιάζει απομάκρυνση της ουσίας περίπου κατά 50% μετά από 120 λεπτά, ενώ ο P25 αποδεικνύεται αναποτελεσματικός στο ορατό φάσμα.

4.4 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών Mn-TiO_2 στο ηλιακό φάσμα

Η σειρά αυτή των πειραμάτων έγινε σε μήκος κύματος ακτινοβολίας $\lambda > 290 \text{ nm}$, που αντιστοιχεί στο ηλιακό φάσμα και η διάρκεια τους ήταν 120 λεπτά. Εδώ συγκρίνουμε τον εμπορικό καταλύτη P25 Aeroxide, με εργαστηριακούς καταλύτες οι οποίοι προέκυψαν από τη σύζευξη TiO_2 με Mn (πίνακας 9).

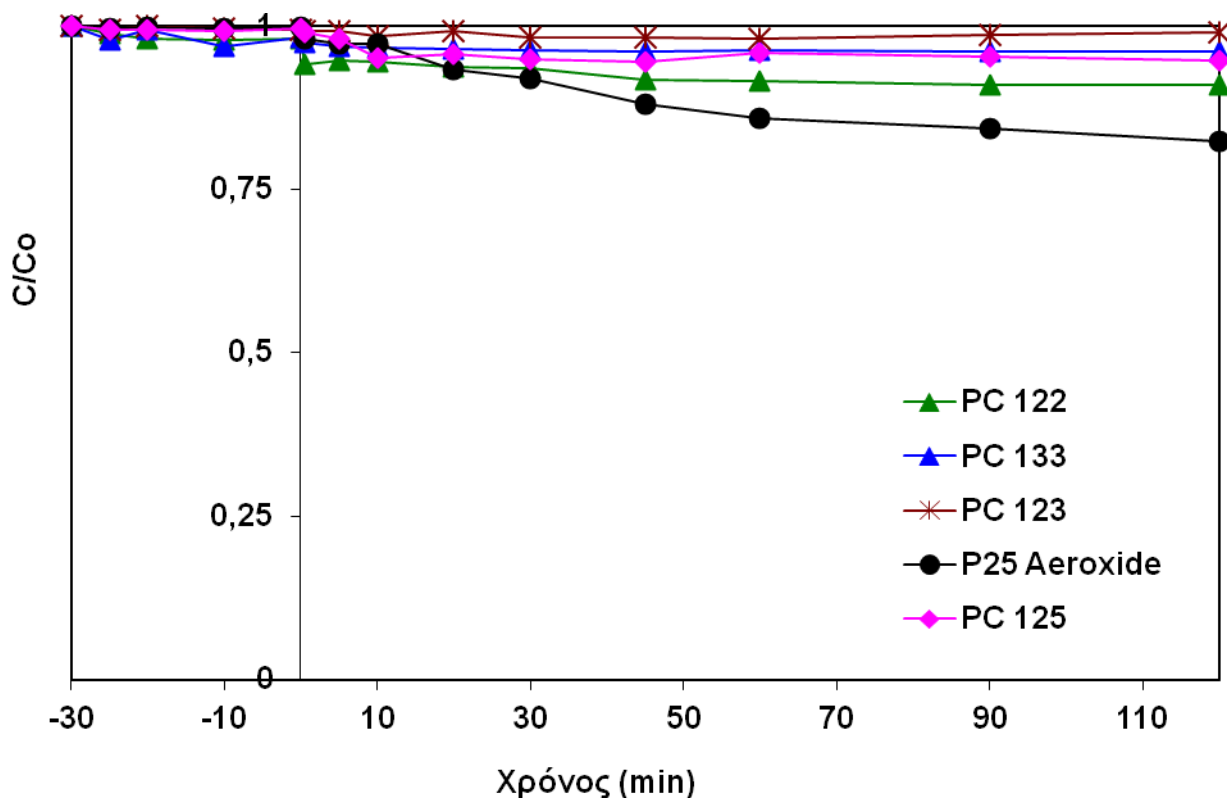


Διάγραμμα 4. 4 Φωτοκατάλυση EE2 με καταλύτες TiO_2 ενισχυμένων με μαγγάνιο, $[\text{Mn-TiO}_2]=100 \text{ mg/l}$, $[\text{EE2}]=0.5 \text{ mg/l}$, $\lambda > 290 \text{ nm}$

Παρατηρείται και πάλι ότι ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ήταν ο P25 Aeroxide, αφού πέτυχε 100% απομάκρυνση της ουσίας σε τριάντα λεπτά, ενώ αποτελεσματικοί ήταν και οι καταλύτες PC123 και PC122 με απομάκρυνση της ουσίας σε ποσοστό πάνω από 90% σε χρονικό διαστημα 120 λεπτών.

4.5 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών Mn-TiO_2 στο ορατό φάσμα

Η σειρά αυτή των πειραμάτων έγινε σε μήκος κύματος ακτινοβολίας 435nm, που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα και η διάρκεια τους ήταν 120 λεπτά. Εδώ συγκρίνουμε και πάλι τον εμπορικό καταλύτη P25 Aeroxide, με εργαστηριακούς καταλύτες Mn-TiO_2

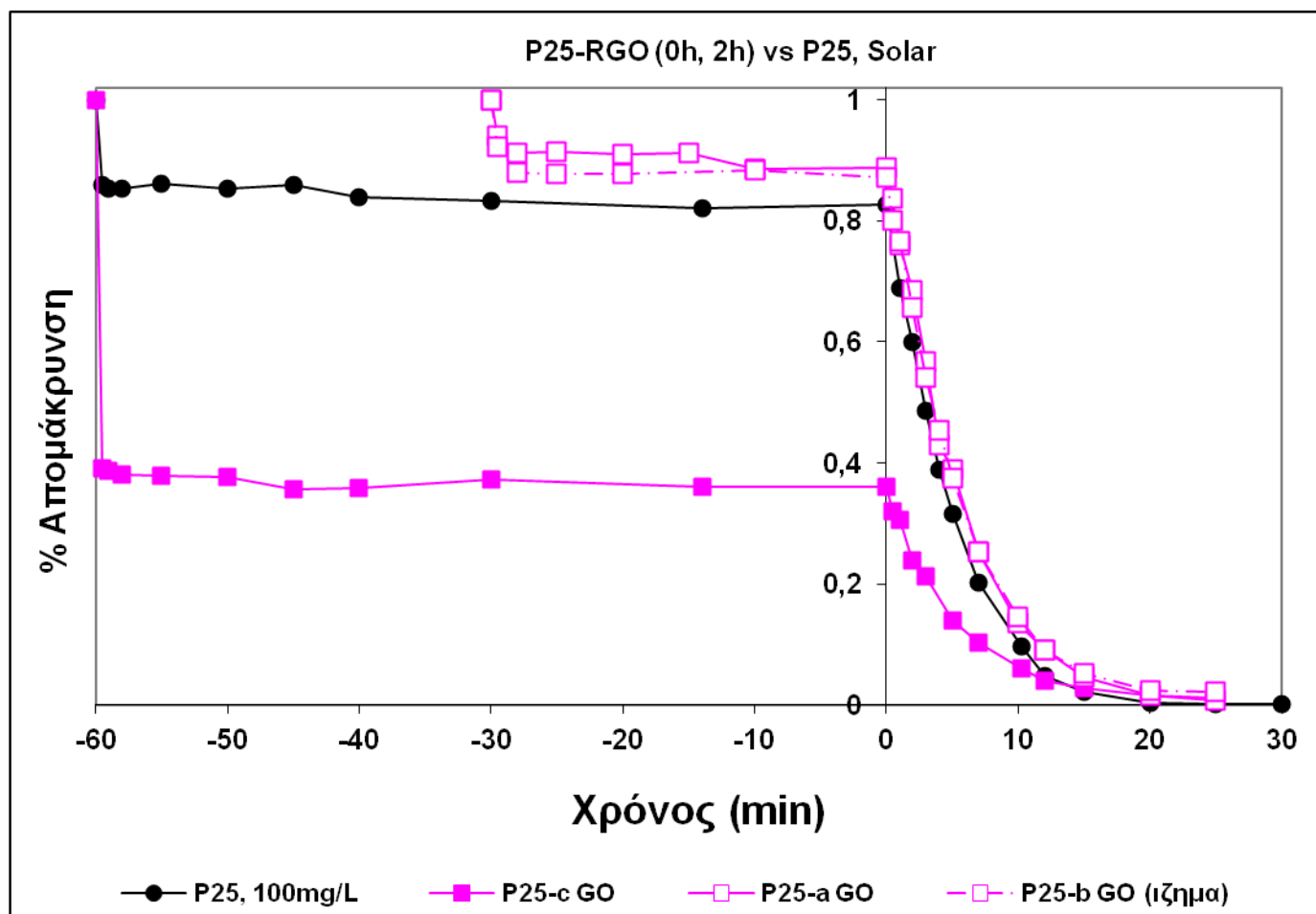


Διάγραμμα 4. 5 Φωτοκατάλυση EE2 με καταλύτες TiO_2 ενισχυμένων με μαγγάνιο $[\text{Mn-TiO}_2]=100 \text{ mg/l}$, $[\text{EE2}]=0.5 \text{ mg/l}$, $\lambda=435 \text{ nm}$

Στο Διάγραμμα 4. 5 βλέπουμε ότι κανείς από τους καταλύτες δεν είχε κάποιο ουσιώδες αποτέλεσμα, αφού τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν πάρα πολύ μικρά. Ο P25 Aeroxide ήταν ο πιο δραστικός, χωρίς όμως να απομακρύνει μεγάλο ποσοστό της ουσίας.

4.6 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών P25 συζευγμένων με οξείδιο του γραφενίου (GO) στο ηλιακό φάσμα.

Σε αυτή την κατηγορία πειραμάτων εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική απόδοση των φωτοκαταλυτών TiO_2 συζευγμένων με οξείδιο του γραφενίου. Ως πηγή TiO_2 χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικά διαθέσιμος καταλύτης P25 με πρόσμιξη οξειδίου του γραφενίου σε ποσοστό 5% με χρήση της υδροθερμικής μεθόδου (πίνακας 6) .

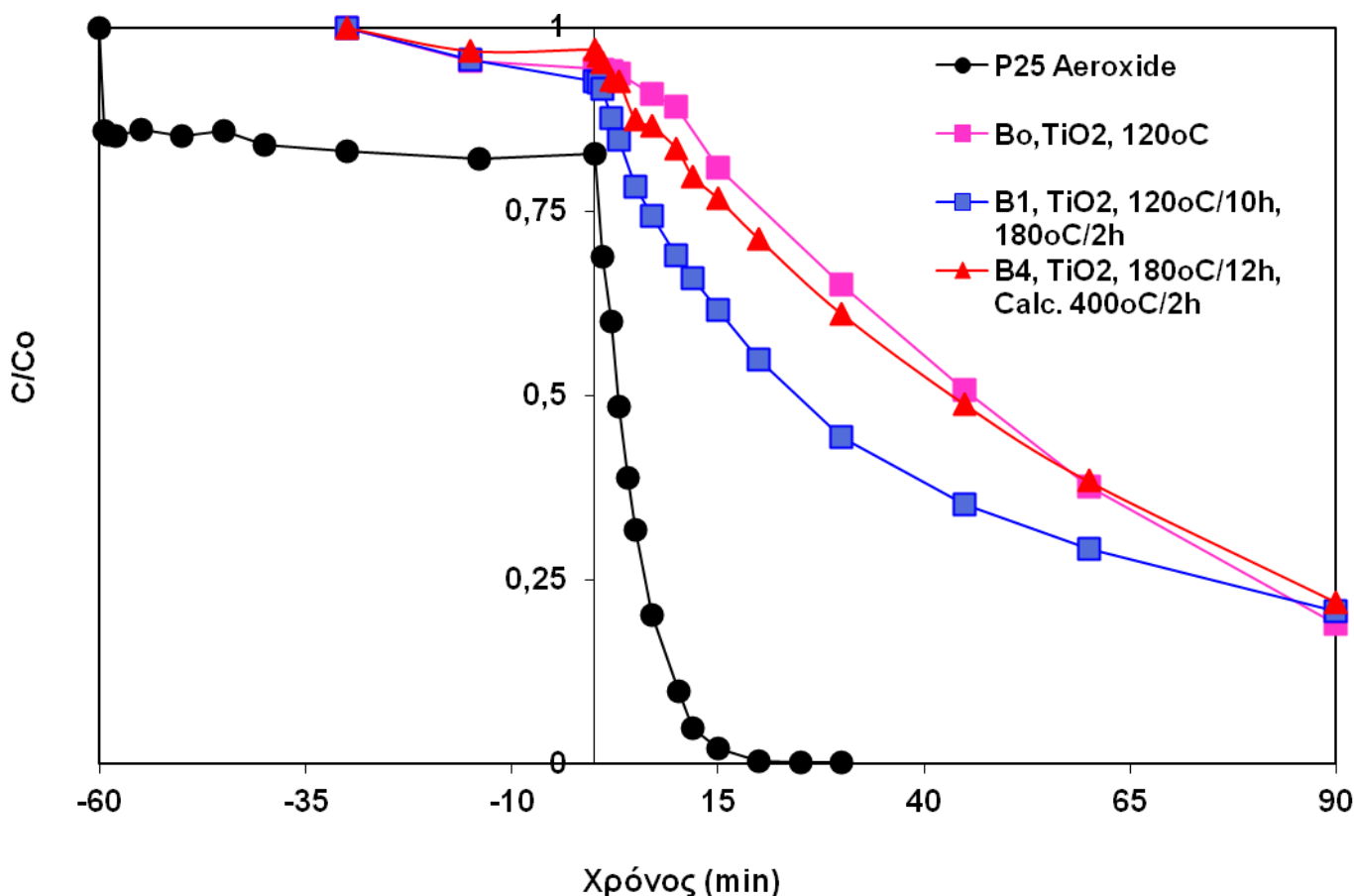


Διάγραμμα 4. 1 Φωτοκατάλυση EE2 με καταλύτες TiO_2 συζευγμένων με γραφένιο $[\text{P25-GO}]=100 \text{ mg/l}$, $[\text{EE2}]=0.5 \text{ mg/l}$, $\lambda > 290 \text{ nm}$

Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.6, προκύπτει ότι και οι τρεις καταλύτες που περιέχουν γραφένιο, δεν παρουσίασαν καμία παραπάνω βελτίωση στην απόδοση τους συγκριτικά με τον P25 και επιτυγχάνουν και αυτοί πλήρη αποδόμηση της EE2 σε 25min. Αυτό που είναι άξιο αναφοράς είναι η συμπεριφορά του P25-cGO ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετική προσροφητική ικανότητα επιτυγχάνοντας προσρόφηση της EE2 σε ποσοστό περίπου 60%.

4.7 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών TiO_2 στο ηλιακό φάσμα

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα συγκρίνουμε εργαστηριακούς καταλύτες TiO_2 ($\text{B}_0, \text{B}_1, \text{B}_4$) - οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την υδροθερμική μέθοδο κάτω από διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (πίνακας 8) με τον εμπορικό καταλύτη P25 Aeroxide. Τα πειράματα έγιναν στο ηλιακό φάσμα δηλ σε $\lambda > 290 \text{ nm}$ και η διάρκεια τους ήταν 90 λεπτά.

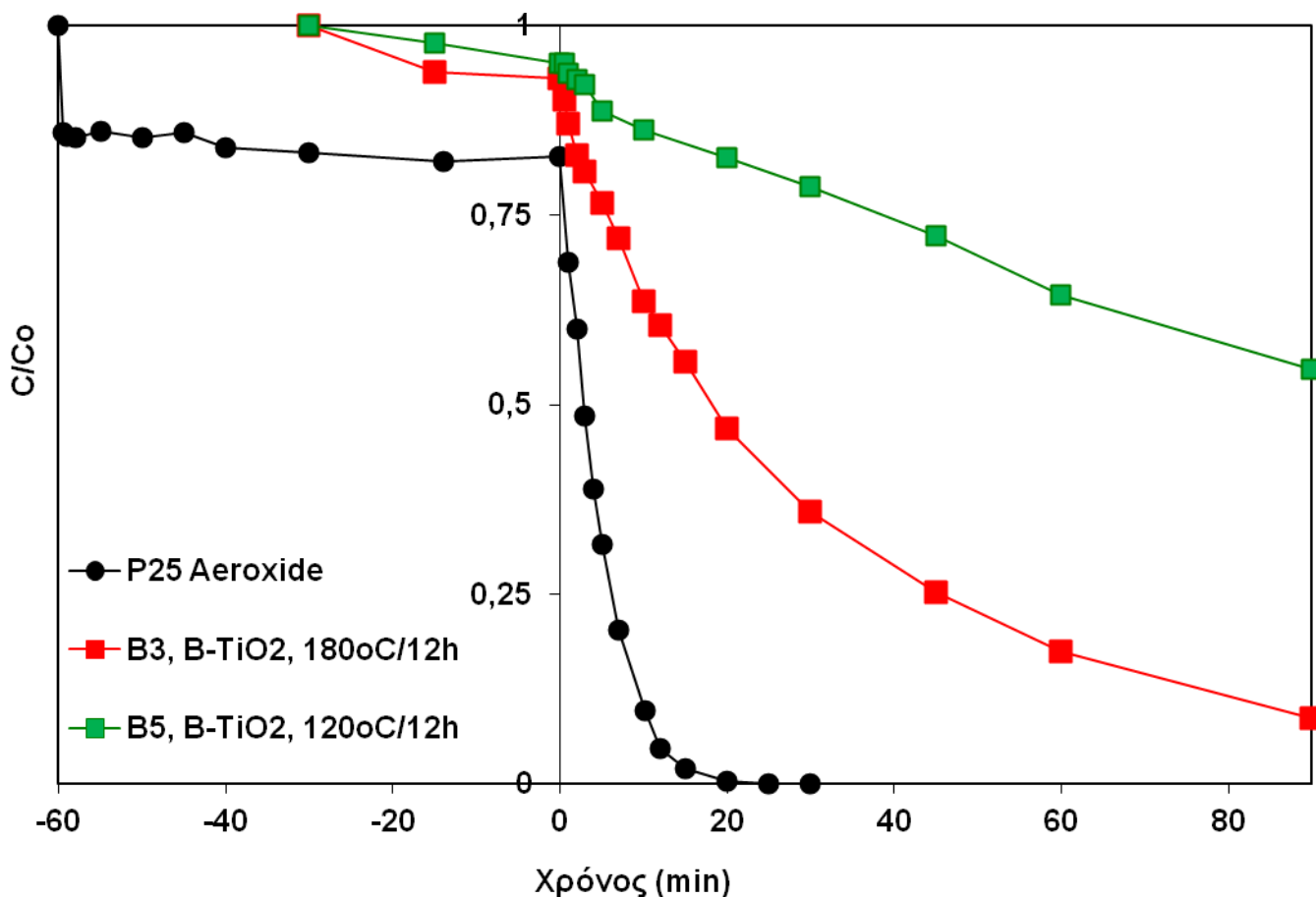


Διάγραμμα 4. 7 Φωτοκατάλυση EE2 με εργαστηριακούς καταλύτες TiO₂, [TiO₂]=100 mg/l, [EE2]=0.5 mg/l, λ>290 nm

Από το διάγραμμα 4.7 βλέπουμε ότι ο καταλύτης P25 Aeroxide επιτυγχάνει και πάλι την μεγαλύτερη απομάκρυνση της ουσίας σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, εν αντιθέσει με τους εργαστηριακούς καταλύτες, η δράση των οποίων είναι σαφώς μικρότερη, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση της EE2 κατά 75% σε 90 λεπτά.

4.8 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών B-TiO₂ στο ηλιακό φάσμα

Σε αυτό το διάγραμμα συγκρίνουμε τους εργαστηριακούς καταλύτες (B3,B5), οι οποίοι προήλθαν από την σύζευξη TiO₂ με βόριο μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας (πίνακας 7) με τον εμπορικό καταλύτη P25 Aeroxide. Τα πειράματα έγιναν στο ηλιακό φάσμα, λ>290 nm σε χρονικό διάστημα 90 λεπτών.

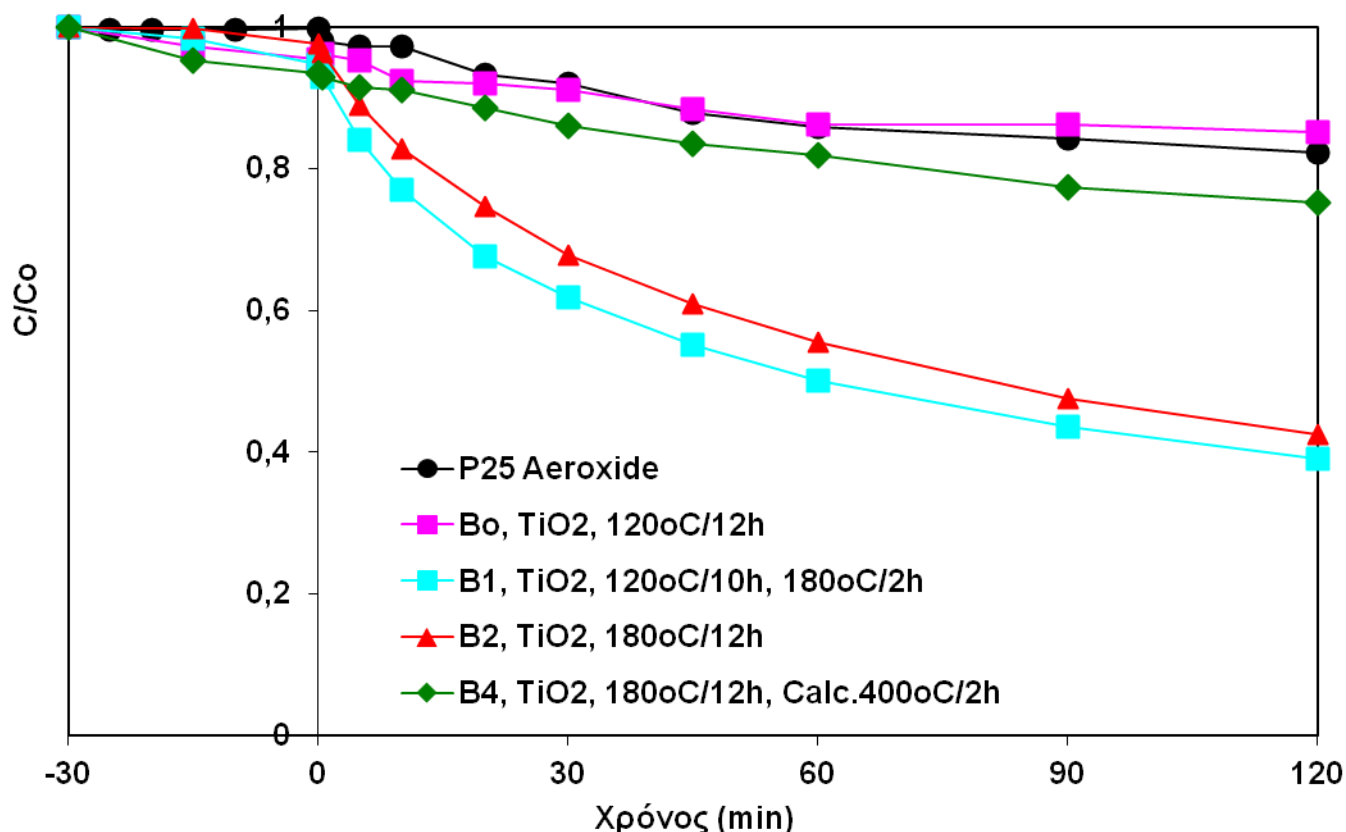


Διάγραμμα 4. 8 Φωτοκατάλυση EE2 με εργαστηριακούς καταλύτες TiO₂ ενισχυμένους με βόριο, [B-TiO₂]=100 mg/l, [EE2]=0.5 mg/l, λ>290 nm

Από το διάγραμμα 4.8 βλέπουμε ότι ο καταλύτης P25 Aeroxide επιτυγχάνει και πάλι την μεγαλύτερη απομάκρυνση της ουσίας έναντι στην κατηγορία εργαστηριακών καταλυτών συζευγμένων με βόριο. Επομένως, ο P25 Aeroxide αποδεικνύεται ο πιο δραστήσιμος από όλους αυτούς τους εργαστηριακούς καταλύτες στο ηλιακό φάσμα.

4.9 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών TiO₂ στο ορατό φάσμα

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα συγκρίνουμε εργαστηριακούς καταλύτες (B₀, B₁, B₂, B₄,) οι οποίοι προήλθαν από τη υδροθερμική επεξεργασία του TiO₂ (πίνακας 8) με τον εμπορικό καταλύτη P25 Aeroxide. Τα πειράματα έγιναν στο ορατό φάσμα δηλ σε λ=435 nm σε χρονικό διάστημα 120 λεπτών.

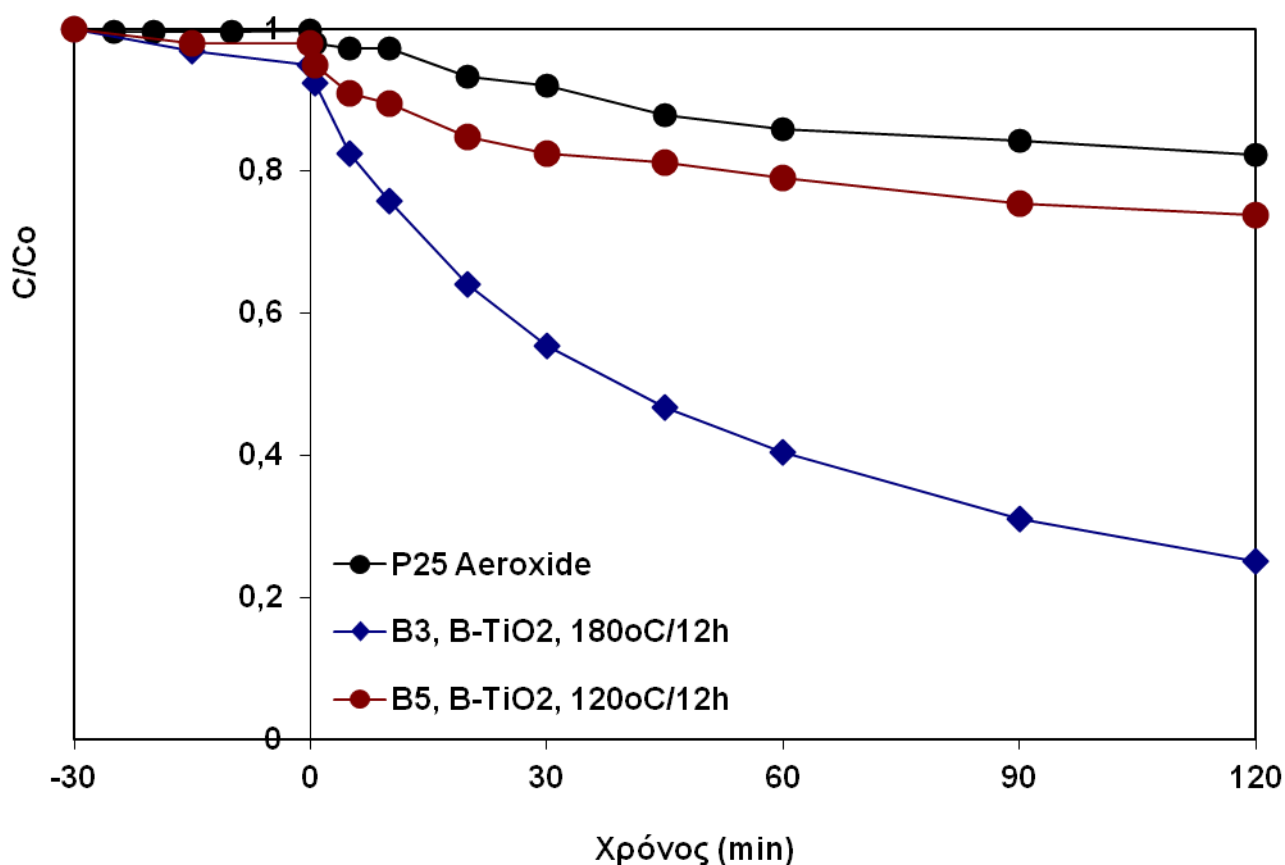


Διάγραμμα 4.9 Φωτοκατάλυση EE2 με εργαστηριακούς καταλύτες TiO₂, [TiO₂]=100 mg/l, [EE2]=0.5 mg/l, λ=435 nm

Στο Διάγραμμα 4.9 βλέπουμε ότι ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης είναι ο B1, ο οποίος απομακρύνει περίπου το 60% της EE2 και ο B2 με απομάκρυνση περίπου 58% της ουσίας σε διάστημα 2 ωρών. Στα προηγούμενα πειράματα ο P25 ήταν γενικά ανενεργός στο ορατό φάσμα ενώ τώρα βλέπουμε ότι έχει με τη συγκεκριμένη επεξεργασία ο B1 και ο B2 έχουν επιφέρει ένα σημαντικό ποσοστό απομάκρυνσης της ουσίας. Αυτό είναι ένα δεδομένο το οποίο πρέπει να μελετηθεί στο μέλλον.

4.10 Σύγκριση εργαστηριακών καταλυτών B-TiO₂ στο ορατό φάσμα

Σε αυτό το διάγραμμα συγκρίνουμε τους εργαστηριακούς καταλύτες (B3,B5), οι οποίοι προήλθαν απο την σύζευξη TiO₂ με βόριο μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας με τον εμπορικό καταλύτη P25 Aeroxide. Τα πειράματα έγιναν στο ορατό φάσμα, λ=435 nm σε χρονικό διάστημα 120 λεπτών.



Διάγραμμα 4. 10 Φωτοκατάλυση EE2 με εργαστηριακούς καταλύτες TiO₂ ενισχυμένους με βόριο, [B-TiO₂]=100 mg/l, [EE2]=0.5 mg/l, λ=435 nm

Σ' αυτό το διάγραμμα φαίνεται ότι ο P25 υστερεί των άλλων δυο καταλυτών B3 και B5. Ο B3 προκαλεί απομάκρυνση της EE2 περίπου 70% σε διάστημα 2 ωρών ενώ ο B5 και ο DEGUSSA απομακρύνουν 25% και 15 αντίστοιχα.

5 Συμπεράσματα-Προτάσεις

1. Ο P25 σε σύγκριση με άλλους καταλύτες TiO_2 που είναι εμπορικά διαθέσιμοι, παρουσιάζει την καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση, επιτυγχάνοντας την πλήρη διάσπαση της EE2 σε σύντομο χρονικό διάστημα (25min) στην ηλιακή ακτινοβολία.
2. Οι εμπορικοί καταλύτες TiO_2 ενισχυμένοι με άνθρακα παρουσιάζουν καλή φωτοκαταλυτική συμπεριφορά στην ορατή περιοχή του ηλιακού φάσματος ($\lambda=435\text{nm}$). Συγκεκριμένα ο KRONOS 7000 επιτυγχάνει πλήρη αποδόμηση της ουσίας ενώ ο KRONOS 7001 φτάνει το ποσοστό 50% εν αντιθέσει με τον P25 ο οποίος είναι ανενεργός. Αντίθετα στην ηλιακή ακτινοβολία, ο P25 παρουσιάζεται και πάλι πιο δραστικός.
3. Στην περίπτωση των καταλυτών που έχουν ενισχυθεί με μαγγάνιο, παρατηρούμε ότι κανένας από την κατηγορία αυτή καταλυτών δεν παρουσιάζει αξιόλογα αποτελέσματα τόσο στην ηλιακή ακτινοβολία όσο και στο ορατό φως. Οι PC 122 και PC 123 επιτυγχάνουν πλήρη διάσπαση της ουσίας αλλά σε τετραπλάσιο χρονικό διάστημα από τον P25 υπό της επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ στην περίπτωση του ορατού, παρουσιάζονται όλοι ανενεργοί.
4. Οι καταλύτες TiO_2 που είναι συζευγμένοι με οξείδιο του γραφενίου, δεν παρουσιάζουν βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης συγκριτικά με τον P25. Στην περίπτωση του P25-cGO, η σύζευξη του P25 με το συγκεκριμένο δείγμα οξειδίου του γραφενίου έχει ενισχύσει την προσροφητική ικανότητα αυτού του υλικού.
5. Οι εργαστηριακοί καταλύτες TiO_2 η σύνθεση των οποίων έγινε με χρήση της υδροθερμικής μεθόδου, παρουσιάζουν στο σύνολο τους ποσοστό απομάκρυνσης της EE2 75% στην ηλιακή ακτινοβολία σε διάστημα 90min. Στην περίπτωση του ορατού φωτός, οι καταλύτες B1 και B2 (των οποίων η σύνθεση έγινε στους 180°C) είναι αρκετά δραστικοί επιτυγχάνοντας 50% απομάκρυνση της ουσίας. Όσον αφορά τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη βορίου, ο B5 (ο οποίος περιέχει διπλάσια περιεκτικότητα σε βόριο σε σχέση με τον B3 και η σύνθεση του έχει γίνει σε υψηλότερη θερμοκρασία) παρουσιάζει αξιόλογη φωτοκαταλυτική ενεργότητα στο ορατό με ποσοστό απομάκρυνσης 70%, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι με την παρουσία του βορίου, πιθανόν έχει μεταφερθεί το φάσμα απορρόφησης του καταλύτη

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις για μεταγενέστερα πειράματα:

1. Βελτιστοποίηση της υδροθερμικής μεθόδου σύνθεσης καταλυτών ενισχυμένων με βόριο (μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας σε βόριο, της θερμοκρασίας και διάρκειας της υδροθερμικής επεξεργασίας).
2. Μελέτη της δραστηριότητας των παραπάνω καταλυτών και σε άλλους οργανικούς ρύπους, ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο η φύση της ίδιας της ουσίας παίζει ρόλο στην απόδοση των καταλυτών.
3. Στην περίπτωση των καταλυτών που έχουν συζευχθεί με γραφένιο, περαιτέρω μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας.

6 Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

Αλμπάνης Τ. Α., Σάκκας Β. Α., 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.

Δραγανίγος Β., Ετερογενής φωτοκαταλυτική διάσπαση της συνθετικής ορμόνης EE2 στο νερό, Μάρτιος 2009.

Ζαχαράκης Α., Ακινητοποίηση φωτοκαταλυτών σε κατάλληλα για τη διάσπαση BPA με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, 2012.

Κωσταδήμα Μ., Ηλιακή φωτοκατάλυση οιστρογόνων: Σύγκριση ενεργότητας ημιαγωγών, Χανιά 2011.

Μανιός Θ., Φωτοκαταλυτική Απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Ηράκλειο, Μάιος 2003.

Ξεκουκουλωτάκης Ν., Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Μάρτιος 2008.

Πατσούρα, Α. Δ. (2007). Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας . *Διδακτορική Διατριβή* . Πάτρα, Ελλάδα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

Πούλιος Ι., Φωτοηλεκτροχημεία των ημιαγωγών. Βασικές αρχές και εφαρμογές, ΑΠΘ, 2007.

Τσίμας Μ., Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ταυτόχρονη Επεξεργασία As(III) και Χουμικών Οξέων με χρήση Ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Χανιά 2007.

Φροντιστής Ζ., Διδακτορική Διατριβή, Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Χανιά 2011.

Χατζησυμεών Ε., Επεξεργασία υγρών αποβλήτων κατεργασίας ελιάς με εφαρμογή χημικών και βιολογικών διεργασιών, διδακτορική διατριβή, Χανιά 2009.

Ξένη Βιβλιογραφία

Birkett J.W. and Lester J.N., Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes, CRC, 2003.

Chang H.S., Choo K.H., Lee B., Choi S.J., The methods of identification, analysis and removal of endocrine disrupting compounds (EDC's) in water. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1-12, 2009.

Dalrymple O.K., Yeh D.H. and Trotz M.A., Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82(2), 121-134, 2007.

Esplugas S., Bila D.M., Krause L.G.T., Dezotti M., Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDC's) and pharmaceuticals and personal care products (PPCP's) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 149(3), 631-642, 2007.

Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions. *Journal of Advances in Environmental Research* 8 (3-4), 501–551, 2004.

Hao Zhang, X. L. (2010). P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. *ACS NANO* , 380-386.

Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan, I.G., Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 29, Issue 3,1, 167–176, 2001.

Malato S., Plataforma Solar de Almeria, The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification), Thessalonica, February 2004.

Mills A., S. L. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* 108 , 1-35.

Parsons S., M. A. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA Publishing.

Pereira R.O., de Alda M.L., Daniel L.A., Barcelo D., Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Journal of Chemosphere* 82(6), 789-799, 2011.

Rincon A.G. and Pulgarin C., Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater, *Catalysis Today* 101, 331–344, 2005.

Rowan Leary, A. W. (2011). Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *CARBON* 49 , 741 –772.

Zhang H.M., Liu J.B., Wang H., Zhang W.X., Yan H., Rapid microwave-assisted synthesis of phase controlled BiVO₄ nanocrystals and research on photocatalytic properties under visible light irradiation. *Journal of Nanopart Res* 10, 767-774, 2007.