



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

«ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ & ΕΦΑΡΜΟΓΗ

ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ TiO_2

ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΑΖΩΤΟ & ΑΡΓΥΡΟ»

Μεταπτυχιακή Διατριβή

Αλίκη Κόκκα

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Επίκουρη καθ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Επίκουρος καθ. Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Επίκουρη καθ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

ΧΑΝΙΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος» στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβαλλοντική Μηχανική» και της κατεύθυνσης «Επεξεργασία Νερού και Αποβλήτων» της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα μου Επίκουρη καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση, τις χρήσιμες συμβουλές αλλά και την συνεχή υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για τη δυνατότητα που μου προσέφερε να ασχοληθώ με αυτό το θέμα, την υποστήριξη του αλλά και για την άριστη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο καθηγητή Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας αλλά και για την παραχώρηση πειραματικού εξοπλισμού του εργαστηρίου «Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας- Μικρορομπανσης» στο οποίο είναι υπεύθυνος καθηγητής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Ελισάβετ Κουκουράκη, υπεύθυνη του εργαστηρίου «Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος», για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη της σε κάθε δυσκολία που προέκυπτε. Ακόμα, ευχαριστώ τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για τη βοήθεια, τη συμπαράσταση τους και το φιλικό περιβάλλον όλο αυτό τον καιρό.

Ευχαριστίες πρέπει να δοθούν και στους καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης Ιωάννη Γεντεκάκη, Κωνσταντίνο Κορνίτσα, Γεώργιο Αλεβίζο αλλά και στην ερευνήτρια του Ε.Κ.Ε.Τ.Α. Λώρη Ναλμπαντιάν για την παραχώρηση σημαντικών πειραματικών συσκευών για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Δεν θα μπορούσα όμως, να παραλείψω τους ανθρώπους που δεν εμπλέκονται άμεσα με την παρούσα διατριβή. Ευχαριστώ τη Jo, τον Νίκο, τους καλούς μου φίλους αλλά και σοφέρ μου στο όνομα της μεταμεσονύχτιας επιστήμης Σταύρο, Jojo και Χρήστο, τον Θοδωρή καθώς και όλα τα υπόλοιπα άτομα γύρω μου για όλες τις στιγμές που περάσαμε μαζί αυτό τον καιρό. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου, Ευρυδίκη και Γιώργο, και στη γιαγιά μου Αλίκη για την έμπρακτη αγάπη και τη στήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν είναι ικανές να αποδομήσουν πλήρως τους επίμονους οργανικούς μικρορύπους με αποτέλεσμα ένα σημαντικό ποσοστό αυτών να συσσωρεύεται συνεχώς στο περιβάλλον. Η κατηγορία αυτών των μικρορύπων συμπεριλαμβάνει φυσικές και συνθετικές ορμόνες, συνθετικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, επιβραδυντικά φλόγας, επιφανειοδραστικά, φυτοφάρμακα, φάρμακα και προϊόντα προσωπικής περιποίησης (PPCPs). Οι ενώσεις αυτές, αν και εμφανίζονται στους υδάτινους αποδέκτες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ng/L- μg/L), μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις (π.χ. τοξικότητα και ενδοκρινικές διαταραχές) στους οργανισμούς. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών, για την καταστροφή των επίμονων οργανικών μικρορύπων που συναντώνται στους υδάτινους αποδέκτες. Μια πολλά υποσχόμενη διεργασία στην κατεύθυνση αυτή είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον, ενώ με την επιλογή κατάλληλου καταλύτη μπορεί να αξιοποιήσει την ηλιακή ακτινοβολία, μειώνοντας σημαντικά το κόστος σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Η σύνθεση καταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία αποτελεί, σήμερα, έναν από τους πλέον ενεργούς ερευνητικούς τομείς στην περιοχή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η σύνθεση καταλυτών ενισχυμένων με άζωτο και άργυρο, ο χαρακτηρισμός τους, και η διερεύνηση της φωτοκαταλυτικής τους ενεργότητας σε μίγμα επιλεγμένων επίμονων οργανικών μικρορύπων με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας.

Στο πρώτο μέρος της διατριβής, παρασκευάστηκαν τρεις σειρές καταλυτών TiO_2 ενισχυμένοι με άζωτο ή άργυρο, ακολουθώντας τρεις διαφορετικές μεθόδους, οι οποίες βασίζονται στην τεχνική λύματος- πηκτώματος (sol- gel). Η ενίσχυση των καταλυτών με άζωτο πραγματοποιήθηκε με χρήση τριών διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων αζώτου, και συγκεκριμένα αμμωνίας ($\text{N-TiO}_2 (\text{NH}_3)$), τριαιθυλαμίνης ($\text{N-TiO}_2 (\text{TEA})$) και ουρίας ($\text{N-TiO}_2 (\text{Urea})$). Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με χρήση των τεχνικών περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), φυσικής ρόφησης αζώτου (BET) και φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS). Βρέθηκε ότι η φάση που κυριαρχεί σε όλους τους καταλύτες είναι αυτή του ανατάση, με εξαίρεση τον καταλύτη $\text{N-TiO}_2 (\text{NH}_3)$ για τον οποίο ανιχνεύτηκε και η φάση του ρουτιλίου σε ποσοστό ~10%, καθώς και τους καταλύτες $\text{TiO}_2 (\text{M1})$, $\text{N-TiO}_2 (\text{Urea}) (\text{M1})$, $\text{TiO}_2 (\text{M2})$, οι οποίοι περιλαμβάνουν τη φάση του μπρουκίτη σε ποσοστά που 7%, 5% και 24%,

αντίστοιχα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι ενίσχυση του TiO_2 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών και κατά συνέπεια τη μείωση της ειδικής επιφάνειας τους. Τέλος τα αποτελέσματα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης έδειξαν μία μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος για τους περισσότερους ενισχυμένους καταλύτες, η οποία συνοδεύτηκε από μείωση του ενεργειακού χάσματος των καταλυτών από ~3,24 eV, για τα μη ενισχυμένα δείγματα, σε ~3,04 eV για τους ενισχυμένους με άζωτο και άργυρο φωτοκαταλύτες.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά επιλεγμένων καταλυτών για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση επίμονων οργανικών μικρορύπων με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Οι οργανικοί μικρορύποι που μελετήθηκαν ήταν η 2,4- dichlorophenol (2,4-DCP), η Bisphenol A (BPA), η Carbamazepine (CBZ), η Androsterone (ADT), η Estrone (E1) και η 17 α - ethinylestradiol (EE2). Η ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των μικρορύπων έγινε με τη συνδυασμένη χρήση των τεχνικών μικροεκχύλωσης στερεάς φάσης (Solid Phase MicroExtraction, SPME) και αέριας χρωματογραφίας/φασματομετρία μάζας (GC-MS). Αρχικά εξετάστηκε η ικανότητα των ουσιών να διασπώνται απουσία καταλύτη, με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας (φωτόλυση), καθώς και η προσροφητική ικανότητα των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη απουσία ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ενώσεις 2,4-DCP, BPA και EE2 είναι πολύ σταθερές και δεν επηρεάζονται από την ηλιακή ακτινοβολία απουσία καταλύτη. Αντίθετα, οι ενώσεις CBZ, E1 και ADT παρουσίασαν ένα μικρό ποσοστό αποδόμησης (<10%). Απουσία ακτινοβολίας, όλες οι ενώσεις μπορούν να ροφηθούν στην επιφάνεια του TiO_2 . Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των περισσότερων μικρορύπων βελτιώνεται με ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο, με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση της πρόδρομης ένωσης αζώτου που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση των υλικών, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει τις φυσικοχημικές (μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2) και οπτικές ιδιότητες (ενέργεια χάσματος) των υλικών. Βρέθηκε ότι η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών AND, E1 και EE2 ευνοείται σε καταλύτες με μικρό ενεργειακό χάσμα και μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών, με το ποσοστό απομάκρυνσης τους να αυξάνεται κατά ένα παράγοντα 1.5 με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 9.8 σε 24.1 nm. Αντιθέτως, η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών 2,4 DCP, BPA και CBZ ευνοείται σε καταλύτες με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών με το ποσοστό απομάκρυνσης τους να μειώνεται κατά ένα παράγοντα 3.7 με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 9.8 σε 24.1 nm. Τέλος η ενίσχυση με άργυρο οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσότερων ουσιών, με την αποδόμηση τους να αυξάνεται, σε κάποιες περιπτώσεις, σε ποσοστό μέχρι και 80% σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 .

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΠΙΜΟΝΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΜΙΚΡΟΡΥΠΟΙ	1
1.1	Φαρμακευτικές ουσίες & προϊόντα ατομικής περιποίησης (PPCPs)	1
1.2	Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (EDCs)	2
1.3	Ορμόνες & άλλοι επίμονοι οργανικοί μικρορύποι	2
1.3.1	Γενικά	2
1.3.2	Φυσικοχημικές ιδιότητες	4
1.3.3	Πηγές, εμφάνιση & επιπτώσεις στο περιβάλλον	5
2	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ	9
2.1	Γενικά	9
2.2	Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης	10
2.3	Επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου- οπής και κβαντική απόδοση	14
2.4	Κινητική	15
2.5	Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων	16
2.5.1	Ενέργεια & ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας	16
2.5.2	Συγκέντρωση αντιδρώντων	17
2.5.3	Μάζα καταλύτη	18
2.5.4	pH του διαλύματος	18
2.5.5	Θερμοκρασία	19
2.5.6	Υδατική μήτρα	20
2.6	Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης	21
3	ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO ₂)	23
3.1	Γενικά	23
3.2	Δομή και χαρακτηριστικά του TiO ₂	23
3.3	Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του TiO ₂	25
3.4	Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO ₂	26
3.4.1	Ενίσχυση με αμέταλλα	27
3.4.2	Μεταλλική ενίσχυση	29
3.4.3	Στήριξη TiO ₂ σε μορφές άνθρακα ή σε πολυμερή	32

4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
4.1	Σύνθεση φωτοκαταλυτών.....	35
4.1.1	Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άζωτο.....	35
4.1.2	Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άργυρο.....	36
4.2	Τεχνικές χαρακτηρισμού φωτοκαταλυτών.....	37
4.2.1	Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET).....	37
4.2.2	Τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).....	38
4.2.3	Τεχνική φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS).....	40
4.3	Εφαρμογή φωτοκαταλυτών.....	43
4.3.1	Οργανικοί ρύποι.....	43
4.3.2	Πειραματική διάταξη.....	43
4.3.3	Πειραματική διαδικασία.....	44
4.3.4	Αναλυτικές μέθοδοι.....	46
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	48
5.1	Χαρακτηρισμός καταλυτών.....	48
5.2	Εφαρμογή επιλεγμένων φωτοκαταλυτών.....	59
5.2.1	Φωτόλυση.....	59
5.2.2	Προσρόφηση.....	60
5.2.3	Φωτοκατάλυση.....	61
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	71
	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	73
7	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	75
8	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	89

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των υπό μελέτη ενώσεων [20,21].....	5
Πίνακας 1.2: Συγκέντρωση των οιστρογόνων στις εκροές των ΕΕΛ [36].....	7
Πίνακας 2.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών [51].....	13
Πίνακας 3.1: Φυσικά και δομικά χαρακτηριστικά του ανατάση και του ρουτιλίου [48].	24
Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση οργανικών ρύπων για τα stock διαλύματα.	44
Πίνακας 4.2: Συγκέντρωση οργανικών ουσιών στην υδατική μήτρα (απιονισμένο νερό)	44
Πίνακας 5.1: Ειδική επιφάνεια, κρυσταλλογραφική δομή και μέγεθος κρυσταλλιτών των φωτοκαταλυτών TiO_2	49
Πίνακας 5.2: Ενεργειακό χάσμα φωτοκαταλυτών	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Χημική δομή a) 2,4-dichlorophenol, b) Bisphenol A, c) Carbamazepine, d) Androsterone, e) Estrone και f) 17α- ethinylestradiol [20].	4
Σχήμα 1.2: Πηγές και μονοπάτια των EDCs και PPPCs στο περιβάλλον.	5
Σχήμα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα για a) αγωγούς, b) ημιαγωγούς και c) μονωτές.	11
Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών των φωτοπαραγόμενων φορτίων στον ημιαγωγό: επανασύνδεση ηλεκτρονίου- οπής (a) στην επιφάνεια του ημιαγωγού, (b) στην κυρίως μάζα του και μεταφορά φορτίων σε (c) έναν δέκτη ηλεκτρονίων και (d) σε έναν δότη ηλεκτρονίων [47].	12
Σχήμα 2.3: Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγωγίμης κόνεως, κατά τη φωτοδιέγερση του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$. Eg.	13
Σχήμα 2.4: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης συναρτήσει της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [45].	17
Σχήμα 2.5: Ο ρυθμός της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σύμφωνα με το πρότυπο Langmuir-Hinselwood (LH) [45].	17
Σχήμα 2.6: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης συναρτήσει της μάζας του καταλύτη [45].	18
Σχήμα 2.7: Ο λογάριθμος του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας σύμφωνα με το πρότυπο Langmuir-Hinselwood (LH) [45].	20
Σχήμα 3.1: Κρυσταλλικές δομές του TiO_2 υπό τη μορφή του a) ανατάση, b) ρουτιλίου και c) μπρουκίτη [48].	24
Σχήμα 3.2: Εύρος μήκος κύματος όπου το TiO_2 διεγείρεται [67].	26
Σχήμα 3.3: Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων σε N- TiO_2 υπό το συνδυασμό ανατάση και ρουτιλίου [70].	28
Σχήμα 3.4: Επίδραση SPR του Au σε TiO_2 [84].	30
Σχήμα 3.5: A) DRS για τα νανοσωματίδια του αργύρου B) Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τον μηχανισμό της απορρόφησης φωτός από Ag νανοσωματίδια [85].	30
Σχήμα 3.6: Διέγερση από ορατό φως ενός ημιαγωγού ευρέος φάσματος ευαισθητοποιημένου με χρωστική.	31
Σχήμα 3.7: Η δομή των ενεργειακών ζωνών ενός σύνθετου φωτοκαταλύτη.	32
Σχήμα 3.8: Υψηλής επιφάνειας σύνθετα υλικά AC- TiO_2 επιτρέπουν τη διασπορά των σωματιδίων TiO_2 και άφθονη παροχή ενεργών θέσεων. (A) Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των πόρων φορέα AC, και (β)	

Φωτογραφία TEM νανοσωματιδίων TiO_2 σε μια μικροπορώδη περιοχή (40,000x μεγέθυνση) [88].	33
Σχήμα 3.9: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τη συνεργική δράση TiO_2 -CNTs.	
(a) τα CNTs αναστέλλουν την επανασύνδεση δρώντας ως παγίδες για τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. (b) Ο μηχανισμός φωτοευαισθητοποίησης βασίζεται στην παραγωγή ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στα CNTs. Ανάλογα με τις σχετικές θέσεις των ζωνών, το ηλεκτρόνιο ή η οπή μπορεί να εγχυθεί μέσα στο TiO_2 , δημιουργώντας $\bullet\text{O}_2^-$ ή $\bullet\text{OH}$. (c) τα CNTs δρουν ως προσμίξεις μέσω των δεσμών Ti-O-C [88].	33
Σχήμα 3.10: Μορφολογία σύνθετων υλικών CNTs- TiO_2 : a) Τυχαίο μίγμα νανοσωματιδίων TiO_2 και CNTs, b) TiO_2 στην επιφάνεια των CNTs, c) CNTs τυλιγμένοι γύρω από μεγάλα σωματίδια TiO_2 [88].	34
Σχήμα 4.1: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο	39
Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου ορατού- υπεριώδους.	41
Σχήμα 4.3: a) Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και b) φάσμα εκπομπής λάμπας Xenon 150 W.	43
Σχήμα 5.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1. Σύμβολο: (*): Rutile, (+): Brookite.	49
Σχήμα 5.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M2. Σύμβολο: (+): Brookite.	50
Σχήμα 5.3: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M3.	50
Σχήμα 5.4: Επίδραση της πρόδρομης ένωσης αζώτου στο μέγεθος των κρυσταλλιτών και την ειδική επιφάνεια του TiO_2 .	52
Σχήμα 5.5: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους ενισχυμένους καταλύτες με άζωτο και του μη ενισχυμένου TiO_2 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο. Ένθετο: μεγέθυνση διαγράμματος F(R)- wavelength στα 360- 450 nm.	53
Σχήμα 5.6: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τον ενισχυμένο καταλύτη με άζωτο και του μη ενισχυμένου TiO_2 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο. Ένθετο: μεγέθυνση διαγράμματος F(R)- wavelength στα 360- 450 nm.	53
Σχήμα 5.7: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τον ενισχυμένο καταλύτη με άζωτο και του σκέτου TiO_2 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο. Ένθετο: μεγέθυνση διαγράμματος F(R)- wavelength στα 360- 450 nm.	54

Σχήμα 5.8: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.	55
Σχήμα 5.9: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M2 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.	55
Σχήμα 5.10: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M3 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.	56
Σχήμα 5.11: (Α) Μέγεθος κρυσταλλιτών TiO ₂ και (Β) ειδική επιφάνεια συναρτήσει του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1.	57
Σχήμα 5.12: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στην αποδόμηση των εξεταζόμενων ουσιών, απουσία καταλύτη.	59
Σχήμα 5.13: Επίδραση του χρόνου στην προσρόφηση των υπό μελέτη ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη TiO ₂ (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.	60
Σχήμα 5.14: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη TiO ₂ (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.	61
Σχήμα 5.15: Σύγκριση προσρόφησης και φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση των ουσιών στα 60 min με καταλύτη TiO ₂ (M1), συγκέντρωση καταλύτη 0,5g/L.	62
Σχήμα 5.16: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη N-TiO ₂ (NH ₃) (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.	63
Σχήμα 5.17: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη N-TiO ₂ (TEA) (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.	63
Σχήμα 5.18: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη N-TiO ₂ (Urea) (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.	64
Σχήμα 5.19: Σύγκριση επίδρασης των ενισχυμένων με άζωτο και μη καταλυτών της μεθόδου M1 στη φωτοαποδόμηση των υπό μελέτη ενώσεων.	64
Σχήμα 5.20: Επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης κάθε ουσίας συναρτήσει του ενεργειακού χάσματος των ενισχυμένων καταλυτών N-TiO ₂ (M1). ..	66
Σχήμα 5.21: Επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης κάθε ουσίας συναρτήσει του μεγέθους των κρυσταλλιτών των ενισχυμένων καταλυτών N-TiO ₂ (M1).	67
Σχήμα 5.22: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη (Α) TiO ₂ (M3) και (Β) 5%mol Ag-TiO ₂ (M3). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.	68

1 ΕΠΙΜΟΝΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΜΙΚΡΟΡΥΠΟΙ

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λαμβάνει χώρα αποτελεσματικά με εφαρμογή φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών, οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τη φύση των ρύπων και τη διάσταση του προβλήματος. Ωστόσο, ορισμένοι ρύποι που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από αυτά, με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας, και έτσι παραμένουν στις εκροές των υγρών αποβλήτων [1]. Οι ρύποι αυτοί οι οποίοι αναφέρονται και ως «επίμονοι οργανικοί μικρορύποι» (Emerging Contaminants, ECs), αποτελούν έναν καινούργιο τομέα περιβαλλοντικών αναλύσεων και μελετών. Η αδυναμία απομάκρυνσης τους από τους υδάτινους αποδέκτες έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση τους στο υδάτινο περιβάλλον, ο ρυθμός της οποίας αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια. Ως «επίμονοι οργανικοί μικρορύποι» ορίζονται οι χημικές ουσίες οι οποίες δεν περιλαμβάνονται στους υπάρχοντες κανονισμούς ποιότητας των υδάτων, η επίδρασή τους στο περιβάλλον δεν έχει μελετηθεί, και οι οποίες φαίνεται να έχουν δυνητικές αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία [2]. Στους επίμονους οργανικούς μικρορύπους ανήκουν οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupter Compounds, EDCs) αλλά και φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα ατομικής περιποίησης (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) [1].

1.1 Φαρμακευτικές ουσίες & προϊόντα ατομικής περιποίησης (PPCPs)

Οι φαρμακευτικές ουσίες και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and personal care products ή PPCPs) αποτελούν μια κατηγορία των επίμονων οργανικών μικρορύπων, οι οποίες περιλαμβάνουν μια μεγάλη γκάμα χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς όπως την ιατρική, την κτηνιατρική και την αισθητική. Ως PPCPs καλούνται συνταγογραφούμενα ή μη συνταγογραφούμενα φάρμακα, κτηνιατρικά φάρμακα και ενεργά ή αδρανή συστατικά που περιέχονται στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας [3,4]. Παραδείγματα των PPCPs είναι αντιβιοτικά, ορμόνες, αντιεπιληπτικά, αναλγητικά, μη-στεροειδή αντιφλεγμονώδη, β-αναστολείς, κυτοστατικοί παράγοντες, διαγνωστικά μέσα, καλλυντικά, αντηλιακά, αρώματα, σαμπουάν και απολυμαντικά. Τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο σε καθημερινή βάση και σε μεγάλες ποσότητες, με αποτέλεσμα, τα τελευταία χρόνια, τα μη αποδομήσιμα συστατικά τους να συναντώνται συχνότερα στο περιβάλλον [4]. Οι περισσότερες από αυτές τις ουσίες είναι βιολογικά ενεργές και τοξικές σε ορισμένους οργανισμούς. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν ανησυχίες για την

συνεχή απελευθέρωση τους στο περιβάλλον και τις πιθανές επιδράσεις τους σε κάποιους οργανισμούς για παρατεταμένη χρονική περίοδο. Ας σημειωθεί ότι η παρουσία αυξημένων ποσοτήτων αντιβιοτικών στο περιβάλλον, μπορεί να οδηγήσει σε αντίσταση των βακτηρίων και κατ' επέκταση σε μείωση της αποτελεσματικότητας των φαρμάκων.

1.2 Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (EDCs)

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs) είναι χημικές ουσίες που ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις έχουν τη δυνατότητα να προκαλέσουν αρνητικές επιδράσεις στο ενδοκρινικό σύστημα του ανθρώπου αλλά και της άγριας πανίδας. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) των ΗΠΑ ορίζει τα EDCs ως: «έναν εξωγενή παράγοντα 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 ή/και συμπεριφοράς» [5]. Ένα ευρύ φάσμα χημικών και φυσικών ενώσεων έχουν βρεθεί να είναι ικανές να διαταράξουν το ενδοκρινικό σύστημα των έμβιων όντων. Ο κατάλογος των EDCs περιλαμβάνει φυτοφάρμακα (π.χ. DDT, vinclozolin, TBT, atrazine), δισφαινόλες (π.χ. Bisphenol A), επίμονες οργανοχλωρίνες και οργανοαλογονούχα (π.χ. PCBs, διοξίνες, φουράνια, βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας), αλκυλοφαινόλες (π.χ. nonylphenol και octylphenol), βαρέα μέταλλα (π.χ. κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος), φυτοοιστρογόνα (π.χ. genistein, matairesol, enterodiol), μυκοοιστρογόνα (π.χ. isoflavoids, lignans), φαρμακευτικά προϊόντα (π.χ. diethylstilbestrol, 17α-ethinylestradiol), προϊόντα προσωπικής φροντίδας (π.χ. parabens) και φυσικές ορμόνες (π.χ. estrone, 17β-estradiol, testosterone) [6]. Μια πλήρης λίστα περίπου 560 ουσιών παρουσιάζεται στο Παράρτημα 1 της έκθεσης της Επιτροπής των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων [7].

1.3 Ορμόνες & άλλοι επίμονοι οργανικοί μικρορύποι

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούν κάποια στοιχεία για τις οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Οι ενώσεις που εξετάστηκαν ήταν η 2,4- dichlorophenol (2,4-DCP), η Bisphenol A (BPA), η Carbamazepine (CBZ), η Androsterone (ADT), η Estrone (E1) και η 17α-ethinylestradiol (EE2).

1.3.1 Γενικά

Οι χλωροφαινόλες (Chlorophenols) χρησιμοποιούνται ευρέως από διάφορες βιομηχανίες, όπως φυτοφαρμάκων, χρωμάτων, διαλυτών, φαρμάκων, χημικών υλικών ξύλου αλλά και από τις βιομηχανίες χαρτιού [8]. Πιο

συγκεκριμένα, η 2,4- διχλωροφαινόλη (2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP), χρησιμοποιείται συνήθως ως συντηρητικό ξύλων, στα φυτοφάρμακα, στην παραγωγή χαρτιού, στις βαφές, στα φαρμακευτικά προϊόντα ως μυκητοκτόνο αλλά και στη παραγωγή αντιδιαβρωτικών σκουριάς [9,10].

Η Διοφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA) αποτελεί μια σημαντική βιομηχανική χημική ουσία [11]. Η BPA κατά το 95% της παραγωγής της χρησιμοποιείται στην παραγωγή συνθετικών πολυμερών, συμπεριλαμβανομένων των εποξειδικών ρητινών και των πολυανθρακικών. Λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων που εμφανίζει, χρησιμοποιείται για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων όπως σωλήνες νερού, δοχεία τροφίμων, μπουκάλια, παιχνίδια, πιπίλες, προϊόντα ιατρικού εξοπλισμού, οδοντιατρικά προϊόντα, ηλεκτρονικές συσκευές, CD/DVD καθώς και θερμικό χαρτί [12,13].

Η Καρβαμαζεπίνη (Carbamazepine, CBZ) είναι ένα αντισπασμωδικό και σταθεροποιητικό της διάθεσης φάρμακο που χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία της επιληψίας και της διπολικής διαταραχής. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη θεραπεία της σχιζοφρένειας, το σύνδρομο του «μέλους- φαντάσματος» (phantom limb syndrome), τη παροξυσμική ακραία διαταραχή πόνου και τη νευραλγία τριδύμου [14].

Οι στεροειδείς ορμόνες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες στα ανδρογόνα και στα οιστρογόνα. Οι φυσικές ορμόνες παράγονται στο σώμα του ανθρώπου, των βοοειδών, των κατοικίδιων ζώων και των άλλων θηλαστικών [15].

Η ανδροστερόνη (Androsterone, ADT) είναι μια ενδογενής στεροειδής ορμόνη. Ανήκει στα ανδρογόνα και είναι μεταβολίτης της τεστοστερόνης, αλλά μπορεί να σχηματιστεί και από άλλα ανδρογόνα, όπως το DHEA. Λόγω του ότι εμφανίζει ασθενή δράση στη ρύθμιση των αρσενικών σεξουαλικών χαρακτηριστικών, χρησιμοποιείται στην κτηνιατρική για την αντιμετώπιση των επιδράσεων του ευνουχισμού. Επίσης, η χορήγηση της ανδροστερόνης μπορεί να αυξήσει τη μυϊκή μάζα στα θηλαστικά. Για τον λόγο αυτό, θεωρείται ως ένα αναβολικό στεροειδές ανδρογόνο, το οποίο έχει απαγορευτεί από τη Διεθνή Ολυμπιακή Επιτροπή [16].

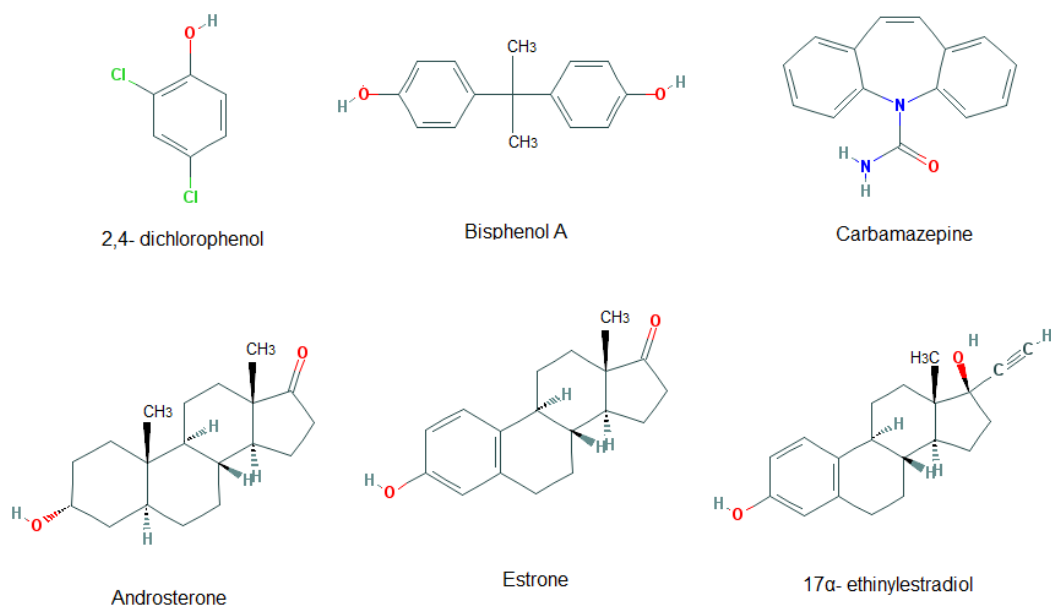
Τα οιστρογόνα είναι ορμόνες που είναι σημαντικές για τη σεξουαλική και αναπαραγωγική ανάπτυξη, κυρίως στα θηλυκά. Αναφέρονται επίσης και ως γυναικείες ορμόνες. Η οιστρόνη (Estrone, E1) αποτελεί ένα στεροειδές οιστρογόνο το οποίο παράγεται κατά την διάρκεια της εμμηνόπαυσης.

Επίσης, υπάρχουν και συνθετικά στεροειδή οιστρογόνα, όπως η 17α-αιθυλο-οιστραδιόλη (17α-ethinylestradiol, EE2). Η EE2 αποτελεί ένα συνθετικό

παράγωγο της φυσικής ορμόνης- οιστρογόνο, οιστραδιόλη (Estradiol, E2) [17]. Η EE2 χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλα τα σύγχρονα σκευάσματα αντισυλληπτικών και είναι ένα από τα πιο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα φάρμακα. Εκτός από την αντισύλληψη, η EE2 χρησιμοποιείται επίσης και ως φάρμακο για την εμμηνόπαυση αλλά και συνδρόμου που παρουσιάζεται μετά την εμμηνόπαυση, τη θεραπεία του καρκίνου του προστάτη και του καρκίνου του μαστού, την οστεοπόρωση και άλλες παθήσεις. Επίσης, χρησιμοποιείται στην κτηνοτροφία για την αντιμετώπιση αναπαραγωγικών διαταραχών καθώς και στην υδατοκαλλιέργεια για την προώθηση πληθυσμών του ίδιου φύλου [18,19].

1.3.2 Φυτικοχημικές ιδιότητες

Η χημική δομή των παραπάνω ενώσεων παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1. Οι φυτικοχημικές ιδιότητες αυτών των ενώσεων παίζουν ένα σημαντικό ρόλο για την πρόβλεψη της τύχης τους στο φυσικό και μηχανικό περιβάλλον. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται κάποιες από τις φυτικοχημικές ιδιότητες των υπό μελέτη ενώσεων. Η λιποφιλικότητα των συγκεκριμένων ενώσεων και η τάση τους να προσδένονται σε στερεές φάσεις στα υδατικά οικοσυστήματα φαίνεται από τις χαμηλές τιμές του συντελεστή κατανομής οκτανόλης- νερού ($\log K_{ow}$). Επίσης οι ενώσεις Estrone (E1), 17 α -ethinylestradiol (EE2), Androsterone (ADT) και Carbamazepine (CBZ) εμφανίζουν χαμηλή υδατοδιαλυτότητα. Η Bisphenol A (BPA) εμφανίζει μια μέτρια υδατοδιαλυτότητα 120 mg/L, ενώ η 2,4- dichlorophenol (2,4-DCP) εμφανίζει μια υψηλή υδατοδιαλυτότητα.



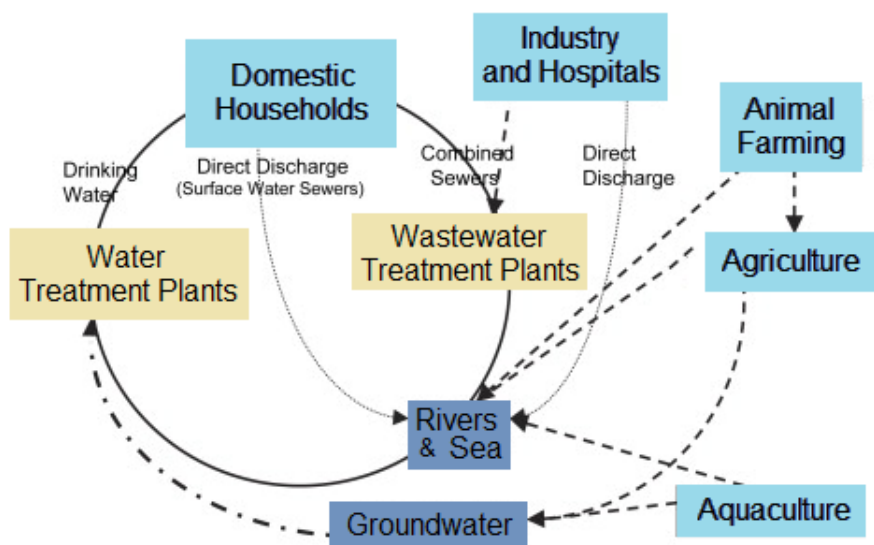
Σχήμα 1.1: Χημική δομή a) 2,4-dichlorophenol, b) Bisphenol A, c) Carbamazepine, d) Androsterone, e) Estrone και f) 17 α -ethinylestradiol [20].

Πίνακας 1.1: Φυσικοχημικές ιδιότητες των υπό μελέτη ενώσεων [20,21].

Compound	Molecular formula	M.W. (g/mol)	Solubility in water (mg/L)	LogK _{ow}	PK _a	logK _{oc}	Vapor pressure (mm Hg, 25 °C)	Henrys Law Constant (atm*m ³ /mol)
2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP)	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	4500 (20°C)	3,06	7,89	2,86	-	-
Bisphenol A (BPA)	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	120 – 300 (25 °C)	3,32	9,6	4,88	4,0*10 ⁻⁸	9,16*10 ⁻¹²
Carbamazepine (CBZ)	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,27	18 (25 °C)	2,45	13,9	3,59	1,84*10 ⁻⁷	1,08*10 ⁻¹⁰
Androsterone (ADT)	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	290,44	12-20,2 (23 °C)	3,69	9,58	3,15	-	6,37*10 ⁻⁹
Estrone (E1)	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	30 (25 °C)	3,13	10,4	4,48	2,49*10 ⁻¹⁰	3,8*10 ⁻¹⁰
17α-Ethinylestradiol (EE2)	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,40	11,3 (27 °C)	3,67	10,4	4,68	1,95*10 ⁻⁹	7,94*10 ⁻¹²

1.3.3 Πηγές, εμφάνιση & επιπτώσεις στο περιβάλλον

Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζονται οι βασικές πηγές των υπό μελέτη ενώσεων στο περιβάλλον.



Σχήμα 1.2: Πηγές και μονοπάτια των EDCs και PPCs στο περιβάλλον.

Οι ενώσεις αυτές μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον τόσο μέσω σημειακών πηγών (π.χ. Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων) όσο και μέσω μη σημειακών πηγών (π.χ. λόγω από τις δραστηριότητες της γεωργίας και της κτηνοτροφίας).

Λόγω της εκτεταμένης χρήσης των χλωροφαινολών στις βιομηχανίες, έχουν βρεθεί ευρέως σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες όπως στο έδαφος, σε ιζήματα και στα υπόγεια ύδατα [22]. Η 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) είναι μια από τις ενώσεις αυτής της κατηγορίας που εμφανίζεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον. Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) έχει καταγράψει τη 2,4-DCP ως ένα είδος ρύπου προτεραιότητας ελέγχου [23], δεδομένου ότι προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές, ενώ έχουν παρατηρηθεί ακόμη και μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες επιδράσεις στην έκθεση της 2,4-DCP [24,25]. Λόγω της τοξικότητάς της, η 2,4-DCP είναι ανθεκτική στην βιοαποδόμηση.

Με τη μεγάλη παραγωγή και τη χρήση της BPA από τη βιομηχανία, η ένωση αυτή έχει ανιχνευθεί σε συγκεντρώσεις μέχρι $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$ σε αστικά λύματα [26] στο εύρος 1,92-11,1 $\mu\text{g/L}$ σε βιομηχανικά λύματα [27] και 0,5-2 $\mu\text{g/L}$ στο πόσιμο νερό [28]. Η BPA έχει αναδειχθεί ως ένας περιβαλλοντικός ρύπος που προκαλεί ποικίλες κυτταρικές αντιδράσεις ακόμη και σε χαμηλές δόσεις [29]. Ειδικότερα, η BPA ενεργεί ως ενδοκρινικός διαταράκτης [30]. Η προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις της BPA για την υδρόβια ζωή έχει αναθεωρηθεί και μειωθεί από τα 100 $\mu\text{g/L}$ σε 0,06 $\mu\text{g/L}$ [31]. Αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει ότι η έκθεση σε πολύ χαμηλά επίπεδα BPA προσβάλλει τον άνθρωπο και μπορεί να οδηγήσει σε υπογονιμότητα και αυξημένη συχνότητα εμφάνισης καρκίνου του μαστού, των ωοθηκών, των όρχεων και του καρκίνου γενικότερα. Επιπλέον, η BPA δεν μπορεί να ανοργανοποιηθεί πλήρως από τις συμβατικές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), με αποτέλεσμα εκτός από την ίδια να υπάρχουν και υποπροϊόντα τα οποία εμφανίζουν και αυτά υψηλή ενδοκρινική δράση [32].

Η carbamazepine χορηγείται χρονίως σε ασθενείς με ημερήσια δόση που κυμαίνεται στο εύρος 100-2000 mg, με αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγή της σε όλο τον κόσμο [33]. Περίπου το 50% της carbamazepine και των μεταβολιτών της απεκκρίνονται από τα ούρα και τα κόπρανα και έτσι εμφανίζεται στις Ε.Ε.Λ. Ωστόσο, η απομάκρυνση της carbamazepine με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων είναι πολύ χαμηλή λόγω της βιοανθεκτικής της φύσης. Πολυάριθμες μελέτες έχουν αναφέρει την παρουσία της σε περιβαλλοντικά δείγματα σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις [34]. Ο χρόνος ημί-ζωής της CBZ είναι περίπου 25-65 ώρες μετά τη χορήγηση της, ανάλογα με την δόση. Εκτός από την κατανάλωση, η CBZ απελευθερώνεται ως εκροή κατά τη διάρκεια των εργασιών παρασκευής ή μεταποίησης της. Η CBZ έχει εντοπιστεί μαζί με άλλα φαρμακευτικά προϊόντα σε ποτάμια, ταμειυτήρες νερού, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, σε συγκεντρώσεις

που κυμαίνονται από 35 έως 1075 ng/L [35]. Σε πολλές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ελβετία, την Ιταλία, τη Γαλλία, τη Σουηδία και την Ελλάδα έχουν εντοπιστεί συγκεντρώσεις CBZ της τάξεως των 30 ng/L. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η CBZ είναι τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των άλγεων, των βακτηριών, των ασπόνδυλων και των ψαριών. Όταν η CBZ ανιχνεύεται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων συνήθως ένα ποσοστό μικρότερο από το 10% της αρχικής της συγκέντρωσης απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της. Το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης που έχει αναφερθεί για αυτήν την ουσία είναι 53% [35].

Όσον αφορά τις ορμόνες η κύρια προέλευση τους στο περιβάλλον είναι από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μέσω των απεκκρίσεων των ανθρώπων. Πέρα από τις εκκρίσεις των ανθρώπων, στην εμφάνιση των οιστρογόνων στο περιβάλλον συμβάλλουν και τα ζώα. Τα κτηνοτροφικά απόβλητα αποτελούν και αυτά μια μεγάλη πηγή στεροειδών ορμονών στο περιβάλλον. Τα οιστρογόνα έχουν ανιχνευτεί στις εισροές και εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων σε πολλές χώρες. Οι τιμές των εκροών σε οιστρογόνα σε διάφορες χώρες παρουσιάζονται στο Πίνακα 1.2 [36]. Πέρα από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ορμόνες έχουν εντοπιστεί σε λίμνες, ποτάμια και υπόγεια ύδατα. Όσον αφορά στην ανδροστερόνη, οι πηγές και οι επιπτώσεις της στο περιβάλλον δεν έχουν διερευνηθεί εκτενώς.

Πίνακας 1.2: Συγκέντρωση των οιστρογόνων στις εκροές των ΕΕΛ [36].

Τοποθεσία	E1 (ng/L)	EE2 (ng/L)
Ιταλία	2,5-82,1	<LOD- 1,7
Ολλανδία	<0,4-47	<0,2-7,5
Γερμανία	<LOD- 70	<LOD- 15
Καναδάς	<LOD- 48	<LOD- 42
Ην. Βασίλειο	1,4-76	<LOD- 7
Η.Π.Α	-	<LOD- 0,8

Σύμφωνα με αρκετές μελέτες υπάρχουν σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία των υδρόβιων οργανισμών, κυρίως των ψαριών, με την έκθεσή τους σε οιστρογονικές ενώσεις. Κάποιες από αυτές τις επιπτώσεις είναι η αλλαγή της σεξουαλικής ανάπτυξης, η εμφάνιση ερμαφρόδιτων ειδών αλλά και η αλλαγή της συμπεριφοράς ζευγαρώματος [37]. Παρά τα σημαντικά αποδεικτικά στοιχεία για την πανίδα, οι δυσμενείς επιπτώσεις των οιστρογονικών ορμονών στην υγεία του ανθρώπου είναι ακόμα ένα αμφισβητήσιμο ζήτημα.

Κάποιοι ερευνητές έχουν αναφέρει προβλήματα όπως χαμηλότερα επίπεδα σπερματοζωαρίων, μείωση ανδρικής αναπαραγωγικής υγείας και καρκίνο του μαστού, ως επακόλουθο της αυξημένης έκθεσης σε ενδογενείς και εξωγενείς οιστρογονικές ενώσεις [38- 40].

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, είναι κατανοητό ότι οι συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν είναι ικανές να αποδομήσουν πλήρως τους επίμονους οργανικούς μικρορύπους. Παράλληλα, με βάση τις επιπτώσεις που προκαλούν αυτοί οι ρύποι στους οργανισμούς κρίνεται απαραίτητη η απομάκρυνση τους από το περιβάλλον. Προσπάθειες έχουν γίνει μέσω προσροφητικών υλικών όπως ο ενεργός άνθρακας ή μέσω διήθησης με μεμβράνες για την απομάκρυνση των ενώσεων αυτών. Τα αποτελέσματα αν και είναι θετικά, οι μέθοδοι αυτές δεν κρίνονται ικανοποιητικές από μόνες τους, καθώς προκαλούν τη μεταφορά των ρύπων από τη μία φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών, για την καταστροφή των επίμονων οργανικών μικρορύπων που συναντώνται στους υδάτινους αποδέκτες. Ανάμεσα στις τεχνολογίες που έχουν προταθεί, ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης. Οι διεργασίες αυτές στηρίζονται στη δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο ικανό να προσβάλει τις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Μια πολλά υποσχόμενη διεργασία στην κατεύθυνση αυτή είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση, η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον, ενώ με την επιλογή κατάλληλου καταλύτη μπορεί να αξιοποιήσει την ηλιακή ακτινοβολία, μειώνοντας σημαντικά το κόστος σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.

2 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

2.1 Γενικά

Κατάλυση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο μία ουσία, που την ονομάζουμε καταλύτη, μεταβάλλει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης, κατά κανόνα τον αυξάνει, χωρίς η ίδια να καταναλώνεται και χωρίς να μεταβάλλεται το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική, κάτω από ορισμένες συνθήκες [41]. Η παρουσία του καταλύτη συντελεί στη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της χημικής αντίδρασης (Ea), η οποία είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη της αντίδρασης.

Η κυριότερη διαφορά μεταξύ μιας συμβατικής καταλυτικής διεργασίας και μιας φωτοκαταλυτικής εντοπίζεται στον τρόπο ενεργοποίησης του υλικού. Στη θερμική κατάλυση το υλικό (καταλύτης) ενεργοποιείται μέσω θερμότητας, ενώ στη φωτοκατάλυση το υλικό (φωτοκαταλύτης) ενεργοποιείται μέσω απορρόφησης φωτονίων κατάλληλης ενέργειας [42].

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε ομογενείς και ετερογενείς, ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος. Στις ομογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ο καταλύτης και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται στην ίδια φάση (συνήθως στην υγρή), ενώ στις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ο καταλύτης και οι αντιδρώσες ουσίες βρίσκονται σε διαφορετική φάση (ο καταλύτης είναι συνήθως στερεός ενώ τα αντιδρώντα είναι είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση).

Η ετερογενής φωτοκατάλυση συγκαταλέγεται στις Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης (Advanced Oxidation Process, AOP) και παρέχει τη δυνατότητα αποδόμησης οργανικών και ανόργανων ρύπων σε αβλαβείς ουσίες, την απολύμανση αλλά και την επεξεργασία αέριων ρύπων [43]. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και η αποτελεσματικότητά της έγκειται στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\text{HO}\bullet$). Πρόκειται για μια μέθοδο που πρακτικά μιμείται τη φύση, δηλαδή τη δυνατότητα του αυτοκαθαρισμού της με τη βοήθεια του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του ηλιακού φωτός [44].

Οι ετερογενείς φωτοκαταλυτικές δράσεις περιλαμβάνουν αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Όπως και στην ετερογενή θερμική κατάλυση, ο μηχανισμός μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας περιλαμβάνει [45, 42]:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων από την κυρίως μάζα του ρευστού στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

2. Ρόφηση ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα.
3. Χημικός μετασχηματισμός των ροφημένων αντιδρώντων σε ροφημένα προϊόντα.
4. Εκρόφηση των προϊόντων.
5. Μεταφορά των προϊόντων από τη διεπιφάνεια στερεού-ρευστού στην κυρίως μάζα του ρευστού.

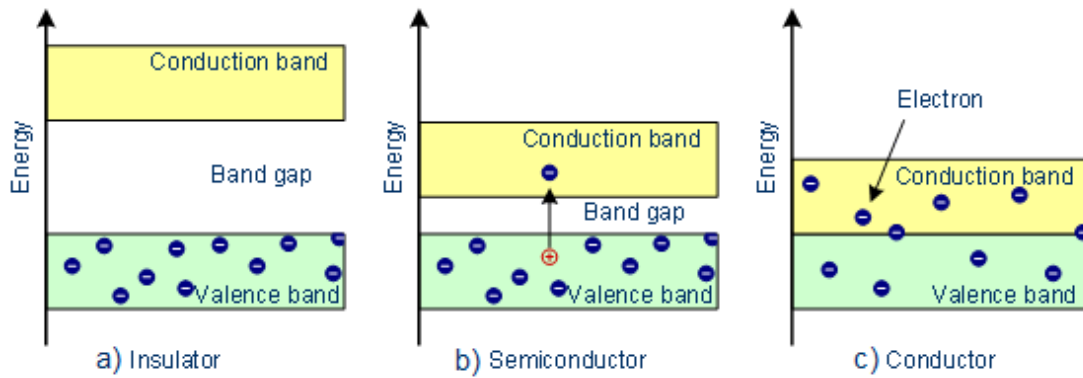
Η μόνη διαφορά που παρουσιάζει η φωτοκατάλυση σε σχέση με την κλασική κατάλυση έγκειται στο τρίτο στάδιο, όπου πραγματοποιούνται όλες οι φωτοεπαγόμενες αντιδράσεις. Κατά συνέπεια, στο τρίτο στάδιο περιλαμβάνονται κατά σειρά και α) η διέγερση του ημιαγωγού με απορρόφηση φωτονίων ενέργειας μεγαλύτερης ή ίσης του ενεργειακού χάσματος, β) ο διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων ειδών (ηλεκτρόνια και οπές) στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους, αντίστοιχα καθώς και γ) η μεταφορά ηλεκτρονίων στα ροφημένα είδη και η έναρξη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Αξιζει να σημειωθεί ότι η φωτονική διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να επηρεάσει τη ρόφηση (στάδιο 2) και τις ιδιότητες εκρόφησης (στάδιο 4) του ημιαγωγού. Αυτό συμβαίνει, γιατί η διέγερση του ημιαγωγού αποτελεί το αρχικό βήμα της ενεργοποίησης ολόκληρου του καταλυτικού συστήματος και το απορροφούμενο φωτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως αντιδρών [46, 47].

2.2 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων μπορούν να περιγραφούν σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών όπου σε ένα κρύσταλλο αποτελούμενο από πολλά άτομα, οι ενεργειακές του στάθμες θα βρίσκονται πολύ κοντά η μία στην άλλη με αποτέλεσμα να διευρύνονται σε ζώνες. Κάθε ζώνη έχει διαφορετική ενέργεια με αποτέλεσμα να έχει ένα ανώτατο και ένα κατώτατο όριο, στα οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων με παρόμοιο τρόπο που ακολουθείται για τα τροχιακά των μορίων. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, VB) ενώ η χαμηλότερη κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB). Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δυο ζωνών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (energy gap/band gap) και συμβολίζεται E_g ή E_{bg} [42].

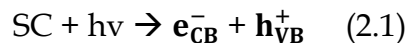
Ανάλογα με τη σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας τα στερεά σώματα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: α) τα μέταλλα ή αγωγούς (conductors) β) τους ημιαγωγούς (semiconductors) και γ) τους μονωτές (insulators) (Σχήμα 2.1).



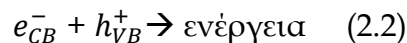
Σχήμα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα για a) αγωγούς, b) ημιαγωγούς και c) μονωτές.

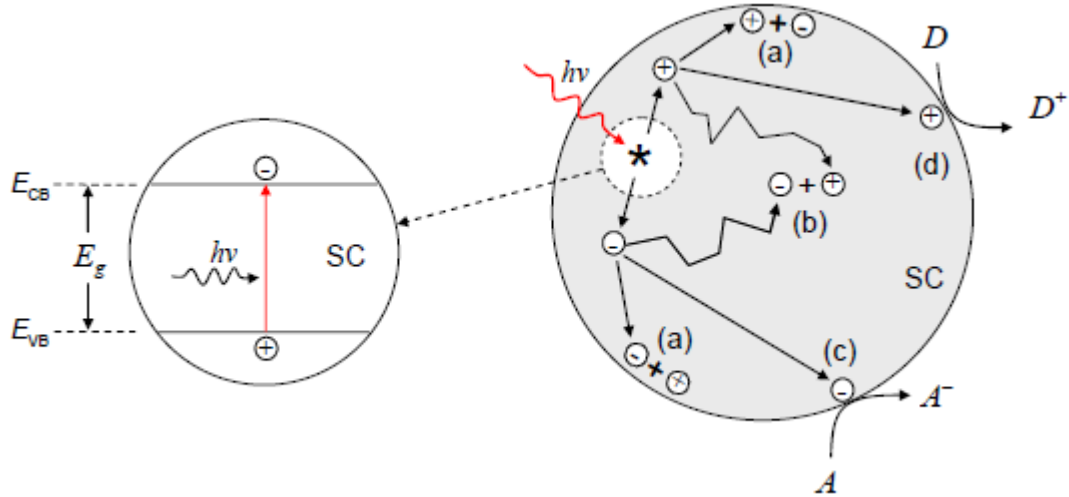
Στους αγωγούς η ζώνη σθένους επικαλύπτει τη ζώνη αγωγιμότητας και τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα μέσα στο στερεό. Αντίθετα, στους μονωτές η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος δεν επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα είναι τόσο μικρό ώστε να είναι εφικτή η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με προσφορά ενέργειας όπως με θέρμανση ή με ακτινοβολήση με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας. Η μεταπήδηση αυτή ενός ηλεκτρονίου αφήνει πίσω του (στη ζώνη σθένους) μια κενή θέση η οποία είναι θετικά φορτισμένη και ονομάζεται οπή (h^+). Η οπή θεωρείται ότι κινείται ελεύθερα στη ζώνη σθένους.

Η ακτινοβολήση ενός ημιαγωγού (semiconductor, SC) με φωτόνιο ενέργειας $h\nu$ ίσης ή μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα ($h\nu \geq E_g$), διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο (e_{CB}^-) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας στη ζώνη σθένους μια θετικά φορτισμένη οπή (h_{VB}^+) [43, 42]:



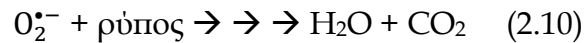
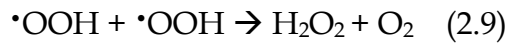
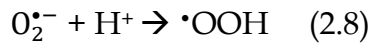
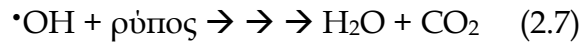
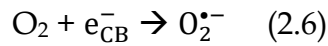
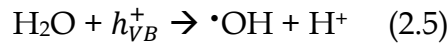
Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς (e^- & h^+) μπορούν είτε να επανασυνδεθούν λόγω των αμοιβαίων ελκτικών δυνάμεων Coulomb απελευθερώνοντας ενέργεια (Εξ. (2.2)), είτε το κάθε φορτίο του ζεύγους (e^- & h^+) ξεχωριστά να παγιδευτεί σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις και να αντιδράσει με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) (Εξ. (2.3) και (2.4)) [47, 48].





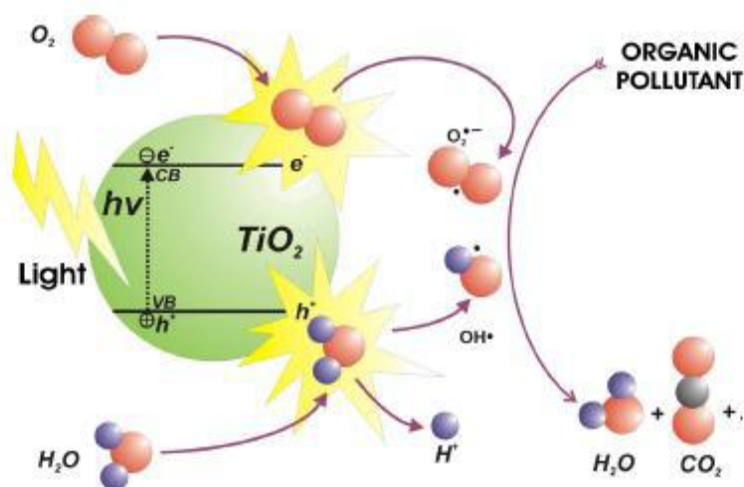
Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων διεργασιών των φωτοπαραγόμενων φορτίων στον ημιαγωγό: επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής (a) στην επιφάνεια του ημιαγωγού, (b) στην κυρίως μάζα του και μεταφορά φορτίων σε (c) έναν δέκτη ηλεκτρονίων και (d) σε έναν δότη ηλεκτρονίων [47].

Οι θετικές οπές ($h\nu_B^+$) μπορούν να οξειδώσουν τα υδροξύλια (OH^-) ή το νερό (H_2O) στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να παράγουν ρίζες $\cdot\text{OH}$ (Εξ. (2.5)) οι οποίες, είναι εξαιρετικά ισχυρά οξειδωτικά (Πίνακας 2.1). Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν στη συνέχεια να οξειδώσουν οργανικά είδη και μέσω της ανοργανοποίησης να παράχθούν μεταλλικά άλατα, CO_2 και H_2O (Εξ. (2.7)) [49, 50].



Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται ελεύθερα ή παγιδευμένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού αντιδρούν με μόρια οξυγόνου ανάγοντάς τα σε αρνητικά φορτισμένες ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (Εξ. (2.6)), τα οποία μπορούν περαιτέρω να αντιδράσουν με H^+ και να δημιουργηθούν υδροϋπεροξειδικές ρίζες ($\cdot\text{OOH}$) (Εξ. (2.8)), οι οποίες ανάγονται ηλεκτροχημικά παράγοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) (Εξ. (2.9)). Τα δραστικά αυτά είδη οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) που παράγονται μπορούν να

συμβάλλουν περαιτέρω σε οξειδωτικά μονοπάτια, όπως η αποδόμηση ενός ρύπου (Εξ. (2.10) και (2.11)).

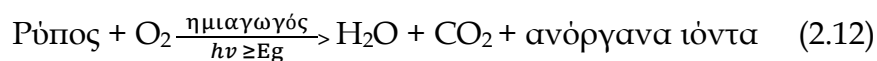


Σχήμα 2.3: Κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε κόκκο ημιαγωγικής κόνεως, κατά τη φωτοδιέγερση του από ακτινοβολία $h\nu \geq E_g$.

Πίνακας 2.1: Δυναμικό οξείδωσης διαφόρων χημικών οξειδωτικών ουσιών [51].

Οξειδωτικό	Δυναμικό αναγωγής (V)
F ₂	2.87
<u>•OH</u>	<u>2.80</u>
O ₃	2.08
H ₂ O ₂	1.78
HO ₂ •	1.70
MnO ₄	1.68
HClO	1.48
Cl ₂	1.36
O ₂	1.23

Η συνολική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να παρασταθεί ως εξής (Εξ. (2.12)) [52]:



2.3 Επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου- οπής και κβαντική απόδοση

Η απόδοση των ημιαγωγών να προωθούν φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις σε καθορίζεται, μεγάλο βαθμό, από αντιδράσεις απενεργοποίησης, όπως η επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου- οπής. Οι αντιδράσεις αυτές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, είναι συνήθως πολύ ταχύτερες από τη διεπιφανειακή μεταφορά φορτίων. Η επανασύνδεση μπορεί να συμβεί είτε στην επιφάνεια είτε στο κύριο σώμα του ημιαγωγού. Η επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του καταλύτη, όπως από ακαθαρσίες ή ατέλειες που παρουσιάζονται στην επιφάνεια ή το κύριο σώμα του ημιαγωγού. Ο ρυθμός επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου μπορεί να μειωθεί παγιδεύοντας είτε τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια από κατάλληλους δέκτες ηλεκτρονίων ροφημένων στην επιφάνεια είτε παγιδεύοντας τις οπές από κατάλληλους δότες ηλεκτρονίων.

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα, η απόδοση μιας αντίδρασης εκφράζεται συνήθως με την κβαντική απόδοση (quantum yield, QY), η οποία ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των μορίων που μετατρέπονται σε προϊόντα στη μονάδα του χρόνου προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφώνται από το σύστημα στη μονάδα του χρόνου:

$$QY = \frac{\text{μετατρεπόμενα μόρια / μονάδα χρόνου}}{\text{απορροφημένα φωτόνια / μονάδα χρόνου}} \quad (2.13)$$

Η ποσότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων εκφράζεται σε moles και ο αριθμός των απορροφημένων φωτονίων εκφράζεται σε Einsteins (1 Einstein αντιστοιχεί σε 1 mol φωτονίων). Έτσι, μια τέλεια αποδοτική αντίδραση θα έχει κβαντική απόδοση ίση με 1, ενώ στην περίπτωση όπου το απορροφημένο φως μετατρέπεται πλήρως σε θερμότητα η κβαντική απόδοση θα ισούται με 0. Η κβαντική απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής διεργασίας εξαρτάται από τη φύση του φωτοκαταλύτη, από τις λειτουργικές συνθήκες και κυρίως από τη φύση της αντίδρασης. Η γνώση της κβαντικής απόδοσης καθιστά δυνατή τη σύγκριση της ενεργότητας διαφόρων καταλυτών για μια συγκεκριμένη αντίδραση, την εκτίμηση της σχετικής δυνατότητας πραγματοποίησης διαφόρων αντιδράσεων και τον υπολογισμό της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας σε σχέση με το κόστος [42, 46].

2.4 Κινητική

Απαραίτητη προϋπόθεση για την έναρξη μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι η ρόφηση στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα, διότι η μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της διεπιφάνειας θα πρέπει να συναγωνιστεί την πολύ γρήγορη διεργασία της επανασύνδεσης του ζεύγους ηλεκτρονίου- οπής [47]. Η ρόφηση μιας ουσίας i στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την ισόθερμη του Langmuir [53]:

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i}$$

όπου: θ_i είναι η κάλυψη της επιφάνειας, K_i η σταθερά ισορροπίας ρόφησης και C_i η αρχική συγκέντρωση του είδους i στο διάλυμα.

Αξιζει να σημειωθεί ότι η κάλυψη της επιφάνειας από ροφημένα είδη μπορεί να παρουσιάζει σημαντική διαφορά στο σκοτάδι και κατά την ακτινοβολήση. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μπορεί να μεταβάλλει τη θέση ισορροπίας της s χημορρόφησης επηρεάζοντας την ισχύ του δεσμού μεταξύ των ροφημένων μορίων και της επιφάνειας του ημιαγωγού. Γενικά, η ακτινοβολήση επηρεάζει ελάχιστα τη φυσική ρόφηση αλλά σημαντικά την ισορροπία ρόφησης- εκρόφησης των ροφημένων φορτισμένων ειδών.

Η κινητική της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης οργανικών ρύπων συνήθως ακολουθεί το κινητικό μοντέλο Langmuir- Hinshelwood:

$$r_0 = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$$

Όπου: r_0 η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, C_{eq} η αρχική συγκέντρωση ισορροπίας του αντιδρώντος, t ο χρόνος ακτινοβολήσης, k_r η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και K ο συντελεστής προσρόφησης του αντιδρώντος.

Σε συγκεντρώσεις, $C \ll 1 \text{ mM}$, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί και να πάρει τη μορφή:

$$\frac{\ln C_0}{C} = k K_t = K_{app} t$$

ή

$$C_t = C_0 e^{-K_{app} t}$$

Όπου:

K_{app} : η φαινόμενη σταθερά ρυθμού αντίδρασης πρώτης τάξης, η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας στη γραφική παράσταση $\ln (C_0/C)$ συναρτήσει του χρόνου t .

C_0 : αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος

Κατά συνέπεια, υπό τις ίδιες συνθήκες, ο αρχικός ρυθμός αποδόμησης μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$r_0 = K_{app} C$$

δηλώνοντας αντίδραση φαινόμενης πρώτης τάξης.

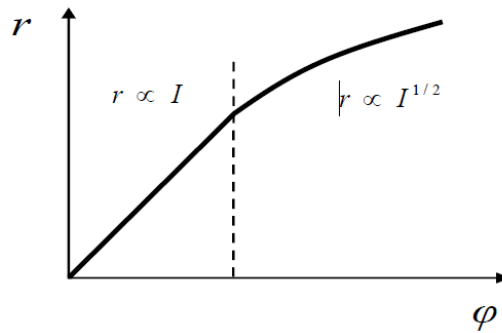
2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

Οι σημαντικότεροι παράγοντες για την πραγματοποίηση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι ο αποδοτικός διαχωρισμός των φορέων φορτίου και η οξειδοαναγωγική τους ικανότητα. Αν αυτές οι προϋποθέσεις ικανοποιηθούν, τότε ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται από την ένταση της ακτινοβολίας αλλά και από φυσικές παραμέτρους όπως η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η μάζα του καταλύτη, η υδατική μήτρα, το pH του διαλύματος και η θερμοκρασία.

2.5.1 Ενέργεια & ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Για να ξεκινήσει μια φωτοκαταλυτική αντίδραση, η ενέργεια των προσπιπόντων φωτονίων θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με την ενέργεια χάσματος του ημιαγωγού. Επομένως, ο ρυθμός μιας αντίδρασης ποικίλει ανάλογα με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας κατά τρόπο που ακολουθεί το φάσμα απορρόφησης του φωτοκαταλύτη.

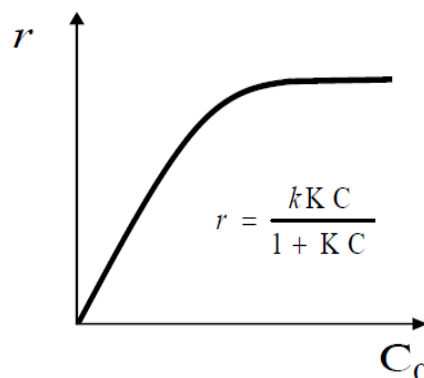
Εφόσον, λοιπόν, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις ενεργοποιούνται από φωτόνια αναμένεται ο ρυθμός της αντίδρασης να αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των προσπιπόντων φωτονίων, δηλαδή της έντασης του φωτός I . Αυτό ισχύει για μικρές τιμές του I , τυπικά της τάξης μερικών mW/cm^2 , όπου ο ρυθμός αυξάνεται γραμμικά αυξανόμενης της έντασης του φωτός. Ωστόσο, πάνω από μια ορισμένη τιμή της έντασης I , ο ρυθμός της αντίδρασης καθίσταται ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός (Σχ. 2.4).



Σχήμα 2.4: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης συναρτήσει της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [45]

2.5.2 Συγκέντρωση αντιδρώντων

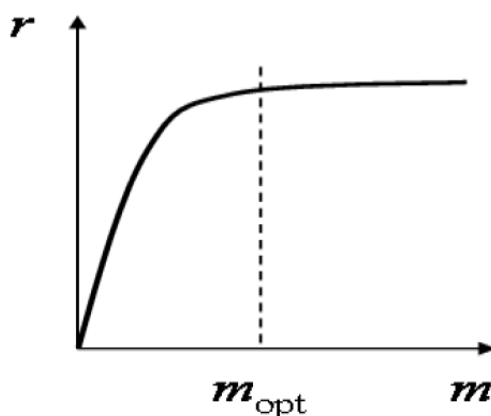
Η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων επηρεάζει το ρυθμό αποδόμησής τους. Γενικά έχει παρατηρηθεί σύμφωνα και με το μοντέλο Langmuir-Hinselwood ότι ο ρυθμός αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου (αντίδραση 1^{ης} τάξης), ενώ πάνω από κάποιο όριο ο ρυθμός μένει σταθερός καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του ρύπου (αντίδραση 0^{ης} τάξης) (Σχήμα 2.8) [42]. Ο ρυθμός αποδόμησης σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού $\bullet\text{OH}$ στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των $\bullet\text{OH}$ με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης μεταξύ ριζών και ρύπου. Για συγκεντρώσεις αντιδρώντων μεγαλύτερες από μία συγκεκριμένη τιμή, η ταχύτητα φωτοκαταλυτικής διάσπασής του ρύπου προσεγγίζει μία οριακή μέγιστη τιμή [45]. Τα αποτελέσματα αυτά πιθανώς να οφείλονται στη μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών $\bullet\text{OH}$. Αιτία για τη μείωση αυτή αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες $\bullet\text{OH}$ παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από τα προϊόντα του ρύπου [54].



Σχήμα 2.5: Ο ρυθμός της αντίδρασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σύμφωνα με το πρότυπο Langmuir-Hinselwood (LH) [45].

2.5.3 Μάζα καταλύτη

Γενικά, ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του καταλύτη λόγω της αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας για ρόφηση των αντιδρώντων. Για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται αρχικά γραμμικά αυξανόμενης της μάζας m του φωτοκαταλύτη μέχρι μια ορισμένη τιμή και στη συνέχεια σταθεροποιείται σταδιακά [45]. Η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην πραγματική ετερογενή καταλυτική περιοχή και το όριο της αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα φωτοκαταλύτη, για την οποία η επιφάνεια όλων των σωματιδίων ακτινοβολείται πλήρως. Για ποσότητα καταλύτη μεγαλύτερη από το όριο, παρατηρείται μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, η οποία οφείλεται κυρίως σε μείωση της μετάδοσης του φωτός και αύξηση της σκέδασης στο διάλυμα, με αποτέλεσμα τη μη αποτελεσματική αξιοποίηση των φωτονίων [55, 52].



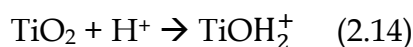
Σχήμα 2.6: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης συναρτήσει της μάζας του καταλύτη[45].

2.5.4 pH του διαλύματος

Για φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υδατικά διαλύματα, συχνά παρατηρείται ισχυρή εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από το pH του διαλύματος. Ωστόσο, η ερμηνεία της επίδρασης του pH στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις είναι σχετικά ένα δύσκολο εγχείρημα λόγω των πολλών ισορροπιών που μπορούν να μεταβληθούν με την αλλαγή του.

Ένας παράγοντας που μεταβάλλεται σημαντικά με την αλλαγή του pH του διαλύματος είναι η κατάσταση ιοντισμού της επιφάνειας του καταλύτη. Για παράδειγμα, το ισοηλεκτρικό σημείο για το διοξείδιο του τιτανίου της εταιρείας Degussa (P- 25) έχει προσδιοριστεί σε pH ίσο με 6,2. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα για τιμές pH μικρότερες από 6,2 να επικρατούν οι θετικά φορτισμένες ομάδες (Αντίδραση 2.14), ευνοώντας τη προσρόφηση αρνητικά

φορτισμένων μορίων. Αντίθετα, για τιμές pH μεγαλύτερες του 6,2 επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες (Αντίδραση 2.15), ευνοώντας τη προσρόφηση θετικών μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη [56, 57].



Επομένως, το επιφανειακό φορτίο του καταλύτη επηρεάζει σημαντικά το στάδιο της προσρόφησης των αντιδρώντων, δηλαδή το καθοριστικό στάδιο για τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

Μία ακόμα επίδραση της τιμής του pH του διαλύματος στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα σχετίζεται με τη δημιουργία των ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$). Σε χαμηλές τιμές pH οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία των $\cdot\text{OH}$. Έχει παρατηρηθεί ότι σε βασικά διαλύματα ο ρυθμός φωτοαποδόμησης αυξάνεται σε σχέση με τα όξινα διαλύματα, λόγω της παρουσίας των ριζών υδροξυλίου.

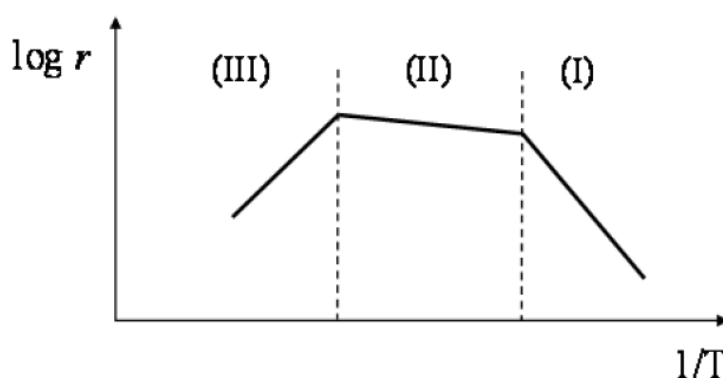
Τέλος ένας άλλος τρόπος επίδρασης της τιμής του pH, σχετίζεται με την τάση των σωματιδίων TiO_2 να συσσωματώνονται σε όξινες συνθήκες με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση των αντιδρώντων, αλλά και της μη αποτελεσματικής απορρόφησης φωτονίων από όλη την επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη.

2.5.5 Θερμοκρασία

Οι ημιαγωγοί λόγω της υψηλής ενέργειας χάσματος που έχουν δεν μπορούν να διεγερθούν θερμικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, τα στάδια μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης δεν επηρεάζονται από μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας και η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης (Et) είναι θεωρητικά μηδέν.

Ωστόσο, ο ολικός ρυθμός της αντίδρασης ενδέχεται να εμπεριέχει θερμοκρασιακή εξάρτηση, λόγω της παρουσίας ορισμένων “σκοτεινών” αντιδράσεων, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης. Τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι οι ισορροπίες ρόφησης-εκρόφησης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, η σταθεροποίηση των ενδιάμεσων ειδών, η διάχυση των ροφημένων ειδών και οι θερμικές καταλυτικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του ημιαγωγού καθώς και στην επιφάνεια του εναποτιθέμενου μετάλλου στον φορέα, για τη περίπτωση υποστηριγμένων μεταλλικών καταλυτών.

Όταν η θερμοκρασία κυμαίνεται σε τέτοιο εύρος τιμών που δεν πραγματοποιείται θερμικός μετασχηματισμός των αντιδρώντων, ο ρυθμός της αντίδρασης ενδέχεται να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί αρχικά σε αύξηση του καταλυτικού ρυθμού (I) και έπειτα στη σταθεροποίηση του (II). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού (III) [47]. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται με βάση το πρότυπο Langmuir- Hinselwood (LH) υποθέτοντας ότι η ρόφηση και η εκρόφηση είναι θερμικά ενεργοποιούμενες διαδικασίες.



Σχήμα 2.7: Ο λογάριθμος του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του αντιστροφου της θερμοκρασίας σύμφωνα με το πρότυπο Langmuir- Hinselwood (LH) [45].

Στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υδατικά διαλύματα, όπως στις αντιδράσεις αποδόμησης οργανικών ρύπων, η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι πολύ μικρή σε συνθήκες περιβάλλοντος (μερικά kJ/mol), με αποτέλεσμα η βέλτιστη θερμοκρασία για την πραγματοποίηση της αντίδρασης να κυμαίνεται μεταξύ 20-80 °C. Γενικά, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, κυρίως από τα χαρακτηριστικά του φωτοκαταλύτη, τη φύση και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και από τις λειτουργικές παραμέτρους της πειραματικής διαδικασίας. Για το λόγο αυτό η επίδραση της θερμοκρασίας ποικίλει για τα διάφορα φωτοκαταλυτικά συστήματα. Συνεπώς, η θερμοκρασία στην οποία έχουμε μέγιστη κβαντική απόδοση δεν μπορεί να προσδιοριστεί θεωρητικά, παρά μόνο πειραματικά.

2.5.6 Υδατική μήτρα

Η υδατική μήτρα στην οποία πραγματοποιούνται οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της μεθόδου [53]. Όσο πιο επιβαρυνμένη είναι η μήτρα τόσο πιο δύσκολα μπορεί να επεξεργαστεί. Οι αρνητικές αυτές επιδράσεις οφείλονται κυρίως στην παρουσία οργανικού υλικού και διτανθρακικών στα αστικά λύματα, και στη παρουσία διτανθρακικών στην περίπτωση του πόσιμου νερού. Αντιθέτως, θετικά,

φωσφορικά και νιτρικά ιόντα φαίνεται να έχουν μικρότερη επίδραση. [50, 52].

Ας σημειωθεί ότι τα ανόργανα είδη άνθρακα, διτανθρακικά και ανθρακικά ιόντα, λειτουργούν ως παγίδες των ριζών υδροξυλίου, επηρεάζοντας τον ρυθμό αποδόμησης των οργανικών ρύπων. Οι αντιδράσεις αυτές παρουσιάζονται παρακάτω:



Τα ανόργανα αυτά είδη άνθρακα αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου και παράγουν $\bullet\text{CO}_3^-$, παρεμποδίζοντας την αποδόμηση των ρύπων.

Όσον αφορά τη φυσική οργανική ύλη (Effluent Organic Matter, EfOM), που εμπεριέχεται συνήθως στα αστικά λύματα, επιδρά και αυτή αρνητικά στην αποδόμηση των οργανικών ρύπων, λόγω της μικρής εκλεκτικότητας των ριζών υδροξυλίου.

2.6 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης στην αποδόμηση οργανικών ρύπων είναι τα εξής:

- Η διεργασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος (πίεση, θερμοκρασία)
- Δυνατότητα εκμετάλλευσης φυσικών και ανανεώσιμων πόρων, συγκεκριμένα της ηλιακής ακτινοβολίας για την ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη, πλεονέκτημα που αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε περιοχές με έντονη ηλιοφάνεια.
- Το οξυγόνο (O_2) που απαιτείται για την φωτοκαταλυτική διαδικασία υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Αποτελεί μια αποτελεσματική λύση για την επεξεργασία των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, καθώς έχει τη δυνατότητα να αδρανοποιεί τους μικροοργανισμούς και να εμποδίζει την αναγέννηση τους, οξειδώνει και διασπά τους οργανικούς ρύπους καθώς και μετατρέπει τους ανόργανους ρύπους σε λιγότερο βλαβερά ή εντελώς αβλαβή ιόντα μέσω της οξειδωσης.
- Ο φωτοκαταλύτης συνήθως έχει χαμηλό κόστος ενώ ταυτόχρονα υπάρχει η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του μέσω της ανάκτησης. Έτσι το κόστος της εφαρμογής της μεθόδου μπορεί να παραμείνει χαμηλό.

- Το διοξείδιο του τιτανίου που συνήθως χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης, δεν είναι τοξικό, έχει χαμηλό κόστος και χημική σταθερότητα σε μεγάλο εύρος pH.
- Η διάταξη της φωτοκατάλυσης είναι συνήθως απλή, με μικρές απαιτήσεις ελέγχου και μεγάλη διάρκεια ζωής.

Ωστόσο, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία εμποδίζουν την επιτυχή εφαρμογή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Αυτά είναι τα εξής:

- Το σημαντικότερο και βασικό πρόβλημα οφείλεται στο σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων, καθώς δεν είναι εύκολη η επίτευξη ομοιόμορφης ακτινοβολίας της επιφάνειας του καταλύτη (θολότητα διαλύματος, διασπορά ακτινοβολίας, απορρόφησης φωτός από το υγρό κ.α.)
- Αν ο καταλύτης χρησιμοποιηθεί υπό μορφή κόνεος, τότε αιτείται η φίλτρανση του αιωρήματος κάτι που συντελεί στην αύξηση του κόστους αλλά και του χρόνου της μεθόδου.
- Συνήθως απαιτείται μεγάλη ποσότητα φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα, λόγω του μικρού ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.
- Ο καταλύτης απενεργοποιείται σταδιακά με το χρόνο λειτουργίας του, με αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης των ρύπων.

Παρ' όλα αυτά υπάρχει εξέλιξη στο σχεδιασμό κατάλληλων αντιδραστήρων για κάθε τύπο καταλύτη (είτε σε μορφή αιωρήματος, είτε ακινητοποιημένος σε κάποιο στερεό υπόστρωμα). Επίσης, είναι εφικτός ο συνδυασμός της φωτοκατάλυσης με άλλες AOPs (π.χ. προσθήκη H_2O_2 , υπέρηχοι, οξονισμός), γεγονός που βοηθάει στην αντιμετώπιση κάποιων από τα προαναφερθέντα προβλήματα.

3 ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2)

3.1 Γενικά

Στην αρχή του 20ού αιώνα, η βιομηχανία άρχισε να παράγει το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), με στόχο την αντικατάσταση των τοξικών οξειδίων μόλυβδου που χρησιμοποιούνταν ως χρωστικές ουσίες για το λευκό τους χρώμα με το TiO_2 [58]. Σήμερα το TiO_2 χρησιμοποιείται ευρέως ως χρωστική σε χρώματα, βερνίκια, πλαστικά, χαρτί, μελάνια εκτύπωσης, τρόφιμα, φάρμακα και καλλυντικά (π.χ. οδοντόπαστες και αντηλιακές κρέμες) για την παροχή λευκού χρώματος και την αδιαφάνεια [59, 60].

Όσον αφορά τη φωτοκατάλυση, το TiO_2 αποτελεί τον πιο διαδεδομένο φωτοκαταλύτη από το 1972 μέχρι και σήμερα. Το 1972 οι Fujishima και Honda ανακάλυψαν την ικανότητά TiO_2 να διασπά το νερό χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο ανόδου με TiO_2 (ρουτίλιο) και Pt [61]. Επίσης η δημοσίευση των Frank και Bard υπογράμμισε τη χρήση του ως φωτοκαταλύτη και στον τομέα της επεξεργασίας του νερού το 1977, με τη μείωση του CN^- στο νερό [62]. Από τότε λοιπόν, το ενδιαφέρον για το TiO_2 έχει αυξηθεί εκθετικά και ουσιαστικά έχει καταστεί συνώνυμο της έννοιας «φωτοκαταλύτης» [42].

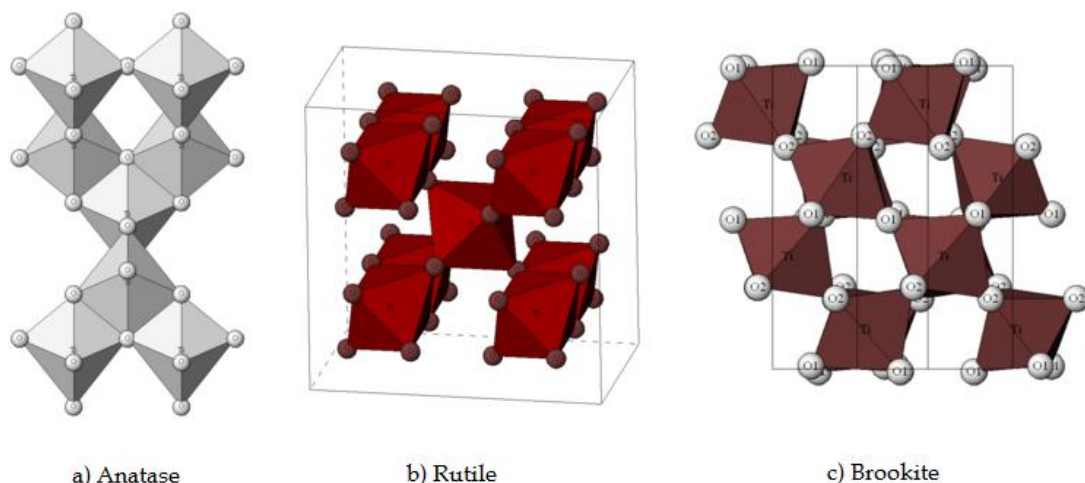
3.2 Δομή και χαρακτηριστικά του TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην οικογένεια των μεταλλικών οξειδίων μετάπτωσης και είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου με φορτία +3 και +4. Το TiO_2 εμφανίζεται σε τρεις αλλοτροπικές μορφές ανάλογα με τις κρυσταλλογραφικές δομές του, τον ανατάση (anatase), το ρουτίλιο (rutile) και τον μπρουκίτη (brookite), με το ρουτίλιο να είναι το πιο άφθονο σε σχέση με τα άλλα δύο [48]. Ο ανατάσης και το ρουτίλιο είναι οι κύριες μορφές του TiO_2 και οι βασικές τους ιδιότητες συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Φυσικά και δομικά χαρακτηριστικά του ανατάση και του ρουτίλιου [48].

Property	Anatase	Rutile
Molecular weight (g/mol)	79.88	79.88
Melting point (°C)	1825	1825
Boiling point (°C)	2500–3000	2500–3000
Light absorption (nm)	<390	<415
Mohr's Hardness	5.5	6.5–7.0
Refractive index	2.55	2.75
Dielectric constant	31	114
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal
Lattice constants (Å)	$a = 3.78$ $c = 9.52$	$a = 4.59$ $c = 2.96$
Density (g/cm ³)	3.79	4.13
Ti–O bond length (Å)	1.94 (4) 1.97 (2)	1.95 (4) 1.98 (2)

Οι δύο αυτές δομές του TiO_2 ανήκουν στο τετραγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα, ενώ ο μπρουκίτης στο ορθορομβικό. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή [63]. Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές. Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται οι δομές των κρυστάλλων του ανατάση, του ρουτίλιου και του μπρουκίτη.



Σχήμα 3.1: Κρυσταλλικές δομές του TiO_2 υπό τη μορφή του a) ανατάση, b) ρουτίλιου και c) μπρουκίτη [48].

Ανάμεσα στις τρεις αλλοτροπικές μορφές του διοξειδίου του τιτανίου, είτε φυσικές είτε τεχνητές, ο ανατάσης αν και λιγότερο σταθερός θερμοδυναμικά σε σχέση με το ρουτίλιο, είναι πιο φωτοενεργός από το τελευταίο. Αυτές οι διαφορές στην δραστικότητα μπορεί να οφείλονται σε ηλεκτρονικές και επιφανειακές ιδιότητες (ο ανατάσης παρουσιάζει καλύτερη κινητικότητα στους φορείς φορτίου και μεγαλύτερο αριθμό των επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου σε σχέση με το ρουτίλιο) ή ακόμη και στην ειδική επιφάνεια (το

ρουτίλιο διαθέτει μικρότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τον ανατάση) [64], [48]. Στην πράξη, έχει αποδειχθεί ότι ένα μίγμα των δυο μορφών εμφανίζει την μεγαλύτερη αποδοτικότητα. Ο εμπορικός καταλύτης Degussa P25, ο οποίος αποτελείται από μια άμορφη φάση και ένα μίγμα ανατάση και ρουτίλιου (80/20%) είναι πιο δραστικός από τον καθαρό ανατάση.

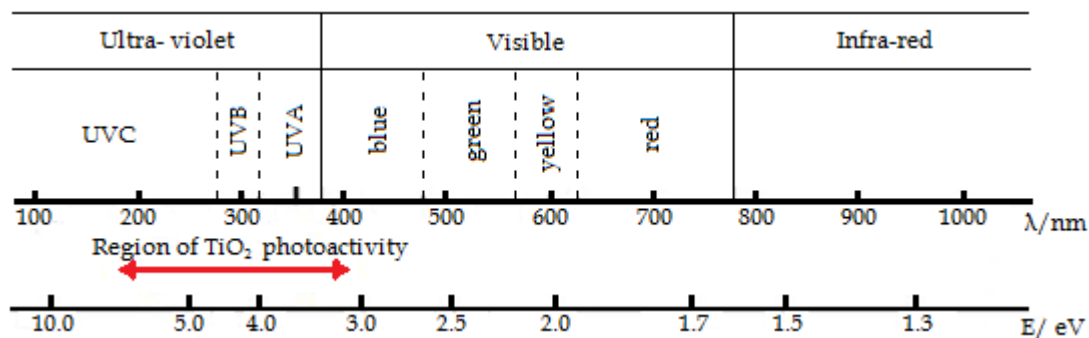
Επίσης, η μορφή του ανατάση μπορεί να δημιουργηθεί εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από 400 °C), ενώ το ρουτίλιο συντίθεται κυρίως σε μεσαίες θερμοκρασίες (από 400 μέχρι 600°C) [64]. Το ενεργειακό χάσμα για το ρουτίλιο, τον μπρουκίτη και τον ανατάση είναι 3.02 eV, 3.25 eV και 3.23 eV, αντίστοιχα [48]. Τέλος, σύμφωνα με τους Egerton και Christensen, [53], η μορφή του ρουτίλιου απορροφά μέχρι τα 405 nm, ενώ η μορφή ανατάση απορροφά μέχρι τα 385 nm.

3.3 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα του TiO₂

Το διοξείδιο του τιτανίου παραμένει ένα από τα πλέον υποσχόμενα υλικά λόγω της υψηλής οξειδωτικής του απόδοσης και της υψηλής φωτοσταθερότητας του (ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση). Επιπλέον, είναι μη τοξικό, χημικά σταθερό, χημικά και βιολογικά αδρανές και παρουσιάζει ένα φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα [65, 66]. Ένα άλλο πλεονέκτημα του TiO₂ είναι το χαμηλό του κόστος, λόγω της αφθονίας του Ti στον πλανήτη Γή (0,44% του φλοιού της Γης). Με παγκόσμια αποθέματα άνω των 600 εκατομμυρίων τόνων, η ετήσια παραγωγή του τιτανίου (Ti) είναι περίπου 90.000 τόνοι και η ετήσια παραγωγή του TiO₂ είναι περίπου 4,3 εκατομμύρια τόνοι [67].

Σε προηγούμενες μελέτες έχει αποδειχθεί ότι ο ημιαγωγός TiO₂ είναι ένας εξαιρετικός φωτοκαταλύτης, ο οποίος υπό την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να διασπάσει ένα ευρύ φάσμα οργανικών ρύπων όπως ζιζανιοκτόνα, χρωστικές ουσίες, φυτοφάρμακα και φαινολικές ενώσεις [48].

Όπως προαναφέρθηκε το TiO₂ μπορεί να διεγείρεται από την υπεριώδη ακτινοβολία που έχει μήκος κύματος μικρότερο από 387 nm, λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3.0-3.2 eV) που το χαρακτηρίζει (βλ. Σχήμα 3.2). Έτσι μπορεί και απορροφά μόνο ένα μικρό κλάσμα του ηλιακού φωτός (λιγότερο από το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας εκπέμπεται ως ακτινοβολία UV). Αυτό είναι και το σημαντικότερο μειονέκτημα που περιορίζει την φωτοκατάλυση με TiO₂ σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, καθώς απαιτεί τη χρήση της ακριβής υπεριώδους ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.2: Εύρος μήκους κύματος όπου το TiO₂ διεγείρεται [67].

Επομένως, λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που εμφανίζει το TiO₂ η ανάπτυξη νέων προσεγγίσεων για την τροποποίηση του έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια. Ο στόχος είναι το TiO₂ να μπορεί να διεγείρεται στην ορατή ακτινοβολία (45% της ηλιακής ακτινοβολίας) και έτσι αντί για την υπεριώδη ακτινοβολία να χρησιμοποιείται το ανανεώσιμο ηλιακό φως. Αυτό θα έχει ένα θετικό αποτέλεσμα για τις πρακτικές εφαρμογές του υλικού [68]. Κάποιες από τις προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα αναφέρονται στις επόμενες παραγράφους.

3.4 Μέθοδοι τροποποίησης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του TiO₂

Έχει βρεθεί ότι η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του φωτοκαταλύτη μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες όπως, η κρυσταλλική δομή, το εμβαδόν της επιφάνειας, το μέγεθος και η κατανομή των πόρων, το ενεργειακό χάσμα καθώς και η πυκνότητα των επιφανειακών ομάδων υδροξυλίων [41].

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την βελτίωση της απόκρισης του TiO₂ στην ορατή ακτινοβολία και την αύξηση της φωτοκαταλυτικής του ενεργότητας. . Οι κυριότερες από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι:

- Ενίσχυση με αμέταλλα
- Ενίσχυση με μέταλλα
- Ευαισθητοποίηση με χρωστικές
- Σύζευξη του TiO₂ με ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος
- Στήριξη TiO₂ σε μορφές άνθρακα ή σε πολυμερή

Εκτός από την αύξηση της απόκρισης του TiO₂ στο ορατό, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους στοχεύουν στην μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης

των φωτοπαραγόμενων φορτίων, ο οποίος καθορίζει την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

3.4.1 Ενίσχυση με αμέταλλα

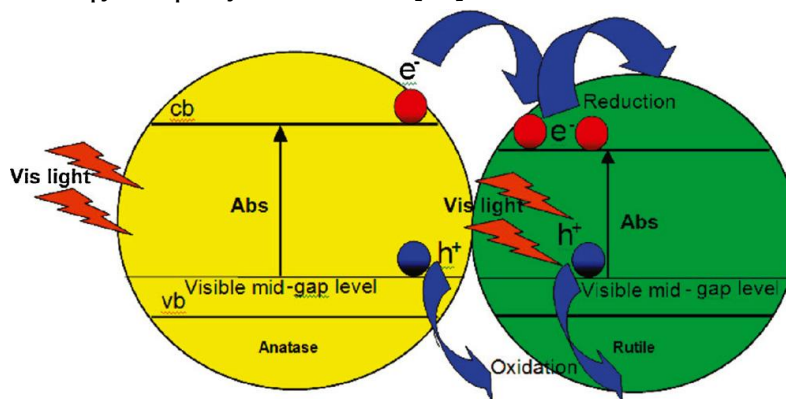
3.4.1.1 Ενίσχυση με άζωτο

Η ενίσχυση του TiO_2 με αμέταλλα, όπως το άζωτο, το θείο και ο άνθρακας, έχει παρουσιάσει ενθαρρυντικά αποτελέσματα για την αύξηση της απόκρισης του TiO_2 στο ορατό. Μεταξύ των αμετάλλων που έχουν εξεταστεί το άζωτο φαίνεται είναι ο πλέον υποσχόμενος ενισχυτής [48]. Το άζωτο μπορεί εύκολα να εισαχθεί στη δομή του TiO_2 , λόγω του συγκρίσιμου ατομικού μεγέθους του με το οξυγόνο, τη μικρή ενέργεια ιονισμού και την υψηλή σταθερότητα. Το 1986 ο Sato [69] ανακάλυψε ότι η προσθήκη NH_4OH σε ένα κολλοειδές αιώρημα (sol) διοξειδίου του τιτανίου, που ακολουθείται από την πόρωση της καταβυθισμένης σκόνης, είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός υλικού που παρουσίαζε απόκριση στο ορατό φως. Από τότε, έχουν υπάρξει πολλές δημοσιεύσεις που ασχολούνται με την ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο. Υποδείγματα ρύπων που έχουν αναφερθεί να αποδομούνται αποτελεσματικά από τέτοιου είδους φωτοκαταλύτες περιλαμβάνουν φαινόλες, χρωστικές ουσίες (methylene blue, methyl orange και rodamine B), καθώς και αρκετούς αέριους ρύπους (π.χ. πτητικές οργανικές ενώσεις ή οξείδια αζώτου).

Πολλές έρευνες δείχνουν ότι η ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο συνήθως γίνεται στα σημεία του οξυγόνου ή στα ενδιάμεσα σημεία του πλέγματος του. Για την αποτελεσματική ενσωμάτωση του αζώτου είτε στο κύριο σώμα είτε στην επιφάνεια του TiO_2 έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι παρασκευής. Ωστόσο, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τη σύνθεση νανοσωματιδίων N- TiO_2 είναι η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol- gel), η οποία απαιτεί σχετικά απλό εξοπλισμό και επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της νανοδομής, τη μορφολογία και του πορώδους του υλικού. Η ταυτόχρονη ανάπτυξη του TiO_2 και η ενίσχυση του με άζωτο επιτυγχάνεται με υδρόλυση προδρόμων ενώσεων του τιτανίου (πχ titanium tetrachloride, titanium tetra-isopropoxide, tetrabutyl-orthotitanate) παρουσία προδρόμων ενώσεων αζώτου. Η σύνθεση των καταλυτών περιλαμβάνει διάφορα στάδια. Ωστόσο, το κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι η υδρόλυση των πρόδρομων ενώσεων πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου. Το ίζημα κατόπιν ξηραίνεται για την απομάκρυνση των διαλυτών, κονιοποιείται και πυρώνεται σε θερμοκρασίες από 200 έως 600 °C [48].

Αν και οι περισσότερες μελέτες ενίσχυσης με άζωτο αναφέρουν ότι παρασκευάζεται σε TiO_2 που χαρακτηρίζεται από την αλλοτροπική μορφή του ανατάση, ο συνδυασμός των μορφών ανατάση και ρουτιλίου παρουσιάζει

ενδιαφέρον. Τέτοιοι φωτοκαταλύτες φαίνεται να μεταφέρουν αποτελεσματικά τα φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση σε εκείνη του ρουτιλίου, ενισχύοντας ταυτόχρονα τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών και τη φωτοκαταλυτική απόκριση στο ορατό (Σχήμα 3.3). Οι Etacheri et al. ανέπτυξαν φωτοκαταλύτες N-TiO₂ με τη μορφή ανατάση και ρουτιλίου, οι οποίοι παρουσίασαν εννέα φορές μεγαλύτερη δραστηριότητα σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 450 nm σε σύγκριση με τον εμπορικά διαθέσιμο καταλύτη TiO₂ της εταιρίας Evonik P25 [70].



Σχήμα 3.3: Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων σε N- TiO₂ υπό το συνδυασμό ανατάση και ρουτιλίου [70].

3.4.1.2 Ενίσχυση με άλλα αμέταλλα

Αν και η ενίσχυση του TiO₂ με φθόριο (F) δεν μετατοπίζει την απόκριση του στο ορατό φάσμα, ωστόσο βελτιώνει την επιφανειακή οξύτητα και προκαλεί το σχηματισμό ανηγμένων ιόντων Ti³⁺ λόγω της αντιστάθμισης φορτίου μεταξύ F⁻ και Ti⁴⁺. Έτσι, ο διαχωρισμός ζευγών ηλεκτρονίου- οπής προωθείται και η αποτελεσματικότητα της φωτοεπαγόμενης διαδικασίας βελτιώνεται [71]. Η εισαγωγή του φθορίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO₂ έχει επίσης αναφερθεί ότι βοηθάει στη διατήρηση της μορφής του ανατάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες πύρωσης.

Οι προσμίξεις της TiO₂ με άνθρακα (C), φωσφόρο (P), βόριο (B) και θείο (S) έχουν επίσης δείξει θετικά αποτελέσματα για την απόκριση στην ορατή ακτινοβολία [48]. Η ενίσχυση με μη μεταλλικά στοιχεία μειώνει αποτελεσματικά το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ (<3.2 eV). Η αλλαγή των παραμέτρων πλέγματος και η παρουσία παγίδων εντός των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους από τις ηλεκτρονικές διαταραχές, δημιουργούν ένα χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα [72]. Αυτό όχι μόνο επιτρέπει την απορρόφηση στο ορατό φως, αλλά η δημιουργία ενδιάμεσων καταστάσεων εντός των ζωνών του TiO₂ αυξάνει τη διάρκεια ζωής των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου.

Πέρα από την ενίσχυση μόνο με ένα αμέταλλο, κάποιοι ερευνητές έχουν δοκιμάσει τη ταυτόχρονη ενίσχυση του TiO_2 με δύο ή τρία αμέταλλα. Φωτοκαταλύτες όπως C,S-TiO_2 , C,N-TiO_2 , N,S-TiO_2 , N,F-TiO_2 , Bi,S-TiO_2 , B,N-TiO_2 αλλά και C,N,S-TiO_2 , C,N,F-TiO_2 , N,B,F-TiO_2 έχουν παρασκευαστεί και έχουν δείξει υψηλή απόκριση στο ορατό φάσμα, λόγω φαινομένων συνέργειας μεταξύ των αμετάλλων [73- 77].

3.4.2 Μεταλλική ενίσχυση

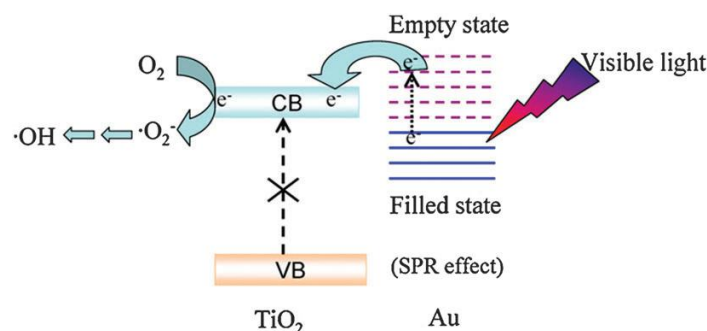
3.4.2.1 Ενίσχυση με μέταλλα μετάπτωσης

Οι τροποποιήσεις της TiO_2 με μέταλλα μετάπτωσης όπως Fe, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mn, Mo, Nb, W, Ru, Pt και Au έχουν επεκτείνει τη φασματική απόκριση του TiO_2 στην ορατή περιοχή και ταυτόχρονα βελτιώνουν τη φωτοκαταλυτική του δράση [48]. Η φωτοκαταλυτική δράση συνήθως εξαρτάται από τη φύση και την ποσότητα του ενισχυτή. Ωστόσο, τα μέταλλα μετάπτωσης μπορούν επίσης να δρουν και ως θέσεις ανασυνδυασμού για τους φωτοεπαγόμενους φορείς φορτίου και έτσι να μειώνουν την κβαντική απόδοση. Ένας ακόμα περιορισμός είναι η φωτοδιάβρωση που μπορεί να προκληθεί [78]. Επιπλέον, τα μέταλλα μετάπτωσης έχουν βρεθεί ότι προκαλούν θερμική αστάθεια στη φάση του ανατάση [48]. Ο Kang ανέφερε ότι παρά τη μείωση του ενεργειακού χάσματος που παρατηρείται από την ενίσχυση του TiO_2 με μεταλλικά στοιχεία, η φωτοκαταλυτική δράση δεν είναι εντυπωσιακά ενισχυμένη επειδή τα μέταλλα που εισάγονται δεν έχουν ενσωματωθεί καλά στο πλαίσιο του [79].

3.4.2.2 Ενίσχυση με ευγενή μέταλλα

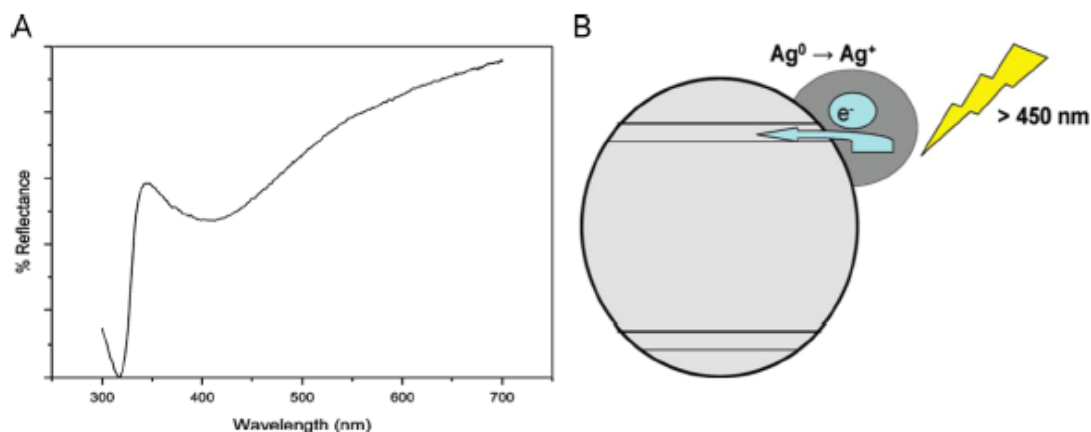
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η εναπόθεση των ευγενών μετάλλων στην επιφάνεια του TiO_2 , συμβάλλει στην αύξηση του διαχωρισμού των φωτοπαραγόμενων φορτίων και κατά συνέπεια βελτιώνει την φωτοκαταλυτική απόδοση των φωτοκαταλυόμενων συστημάτων. Η αύξηση αυτή οφείλεται στη δράση των ευγενών μετάλλων ως παγίδες ηλεκτρονίων οι οποίες διευκολύνουν τη διεπιφανειακή μεταφορά των ηλεκτρονίων και κατ'επέκταση την καθυστέρηση της επανασύνδεσης τους [80- 81]. Οι Hwang et al. έδειξαν ότι η εναπόθεση λευκόχρυσου σε TiO_2 λειτουργεί ως παγίδα των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων ενώ στη συνέχεια αυξάνει τον ρυθμό μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια. Επίσης έχει αναφερθεί ότι ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο, ο άργυρος και ο χρυσός, λόγω της επίδρασης του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance, SPR) επάγουν τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 υπό την ακτινοβολία του ορατού φωτός [82]. Τα επιφανειακά πλασμόνια είναι οι

ταλαντώσεις που μπορούν να μεταδοθούν στη διεπαφή του μετάλλου και του ημιαγωγού [83- 57]. Για περαιτέρω κατανόηση, το Σχήμα 3.5 παρουσιάζει πώς η επίδραση του SPR ενισχύει την φωτοενεργότητα του TiO_2 κάτω από την ορατή ακτινοβολία κατά την εναπόθεση του χρυσού. Λόγω των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων τα οποία έχουν αρνητικό δυναμικό υψηλότερο από εκείνο της ζώνης αγωγιμότητας (CB) του TiO_2 , πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από τα νανοσωματίδια του χρυσού στα νανοσωματίδια του TiO_2 .



Σχήμα 3.4: Επίδραση SPR του Au σε TiO_2 [84].

Οι Nolan et al. παρατήρησαν ότι η παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου στο TiO_2 οδήγησε υψηλή απορρόφηση στην περιοχή του ορατού και πρότειναν έναν μηχανισμό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5. Ανέφεραν, ότι για την απόκριση του TiO_2 στο ορατό ευθύνεται η επίδραση του συντονισμού των επιφανειακών πλασμονίων αλλά και η οξειδωμένη επιφάνεια του αργύρου [85].



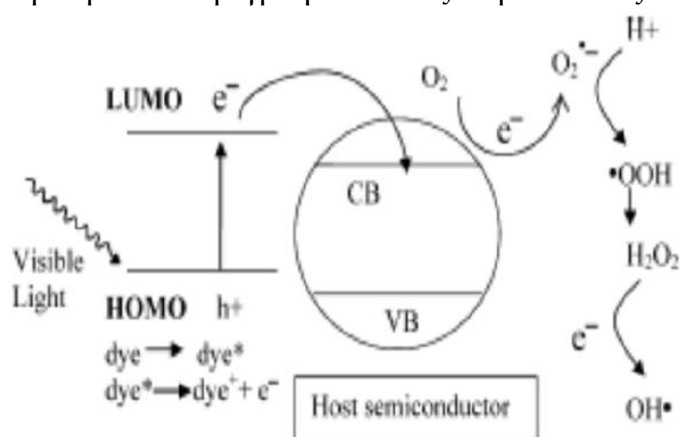
Σχήμα 3.5: A) DRS για τα νανοσωματίδια του αργύρου B) Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τον μηχανισμό της απορρόφησης φωτός από Ag νανοσωματίδια [85].

Οι Seery et al. παρατήρησαν ότι με χρήση καταλύτη Ag- TiO_2 επιτυγχάνεται υψηλή ενεργότητα για την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας αυξημένη Rhodamine 6G, με χρήση ορατής ακτινοβολίας. Διερεύνησαν τη περιεκτικότητα του αργύρου αλλά και την μέθοδο ενσωμάτωσης του στο TiO_2 με δύο τρόπους (ακτινοβολήση και πύρωση ή απευθείας πύρωση). Η απευθείας πύρωση καθώς και η μεγαλύτερη περιεκτικότητα αργύρου (5% mol

Ag- TiO₂) οδήγησε σε καλύτερα αποτελέσματα [86]. Οι Badawy et al. παρασκεύασαν Ag-TiO₂ με σκοπό να μελετήσουν την φωτοαποδόμηση 5 φαρμακευτικών ουσιών με χρήση ορατής ακτινοβολίας. Τα Ag- TiO₂ εμφάνισαν υψηλότερους ρυθμούς αποδόμησης σε σχέση με το σκέτο TiO₂, εκτός από τον καταλύτη με τη μεγαλύτερη φόρτιση σε άργυρο (1%wt Ag-TiO₂). Ο μέγιστος ρυθμός φωτοαποδόμησης του προσομοιωμένου νοσοκομειακού λύματος εμφανίστηκε με τη χρήση 0,1%wt Ag- TiO₂ το οποίο είχε πυρωθεί στους 300 °C [87].

3.4.2.3 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές

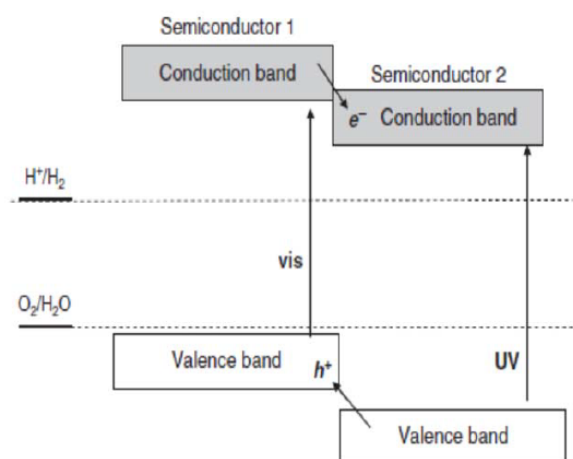
Η ευαισθητοποίηση με χρωστικές έχει αναφερθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες και είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για την επέκταση της απόκρισης του TiO₂ στην ορατή περιοχή. Ο μηχανισμός της ευαισθητοποίησης με χρωστικές βασίζεται στην απορρόφηση του ορατού φωτός για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) μιας χρωστικής [48]. Το διεγερμένο μόριο της χρωστικής μεταφέρει στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂, ενώ η ίδια η χρωστική ουσία μετατρέπεται στην κατιονική ρίζα της. Το TiO₂ λειτουργεί μόνο ως μεσολαβητής για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χρωστική στην επιφάνεια του αποδέκτη ηλεκτρονίων, ενώ η ζώνη σθένους του παραμένει ανεπηρέαστη. Για να ξεκινήσει όλη αυτή η διαδικασία, το LUMO των μορίων της χρωστικής θα πρέπει να είναι πιο αρνητικό από αυτό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO₂. Ο συνολικός μηχανισμός διέγερσης φαίνεται στο Σχήμα 3.6 και μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω εξισώσεις [42].



Σχήμα 3.6: Διέγερση από ορατό φως ενός ημιαγωγού ευρέος φάσματος ευαισθητοποιημένου με χρωστική.

3.4.2.4 Σύνθετοι ημιαγωγοί

Η σύζευξη του TiO_2 με έναν άλλο ημιαγωγό ενισχύει σημαντικά την φωτοκαταλυτική απόδοση μειώνοντας τον ρυθμό επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών καθώς και την αύξηση της απόκρισης του φωτοκαταλύτη στην ορατή ακτινοβολία. Οι σύνθετοι ημιαγωγοί μπορούν επίσης να αντισταθμίσουν τα μειονεκτήματα των επιμέρους συστατικών και να δράσουν συνεργικά για ένα αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίου αλλά και για τη βελτίωση της φωτοσταθερότητας του καταλύτη [48]. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη σύζευξη ενός ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος με έναν άλλο μικρού ενεργειακού χάσματος, ο οποίος διαθέτει πιο αρνητική ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μεταπηδούν από τον ημιαγωγό μικρού ενεργειακού χάσματος στον ημιαγωγό με το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.8. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι στους σύνθετους ημιαγωγούς δεν πραγματοποιείται ανάμιξη σε σωματιδιακό επίπεδο αλλά μόνο μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ημιαγωγών [42].



Σχήμα 3.7: Η δομή των ενεργειακών ζωνών ενός σύνθετου φωτοκαταλύτη.

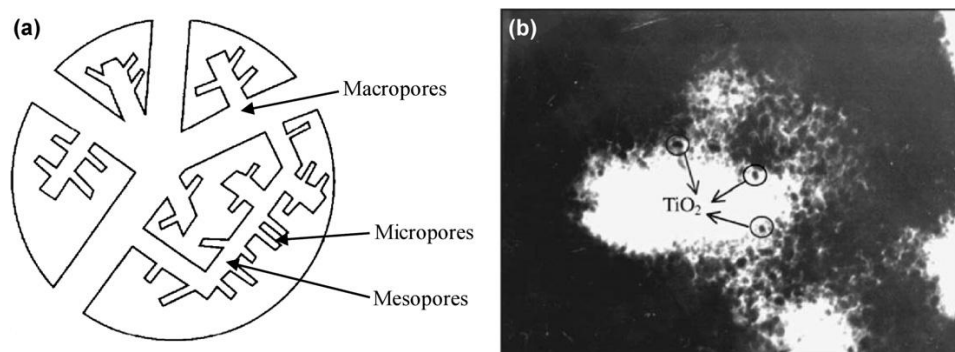
Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για τη σύνθεση διαφόρων σύνθετων ημιαγωγών, όπως ZnO/TiO_2 , CdS /TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3 /\text{TiO}_2$ και $\text{BiFeO}_3 /\text{TiO}_2$ [48].

3.4.3 Στήριξη TiO_2 σε μορφές άνθρακα ή σε πολυμερή

3.4.3.1 Στήριξη σε μορφές άνθρακα

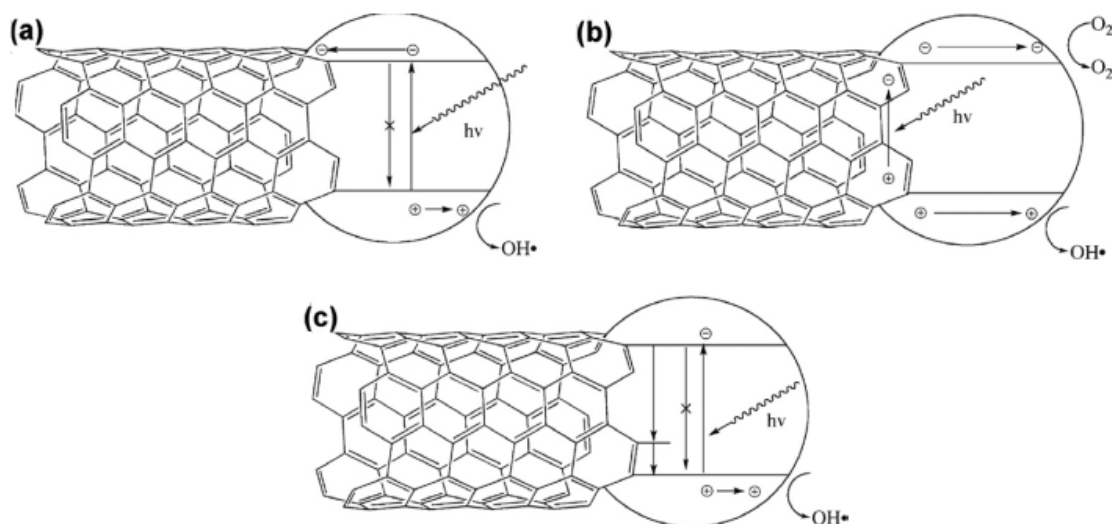
Ένας τρόπος αύξησης της ειδικής επιφάνειας του TiO_2 είναι η στήριξη του σε ενεργό άνθρακα (Activated Carbon, AC). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ενεργός άνθρακας διαθέτει μια άμορφη πορώδη δομή με μακροπόρους (>25 nm), μεσοπόρους (1-25 nm) και μικροπόρους (<1 nm), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.8. Τα προκύπτοντα μείγματα/σύνθετα υλικά AC- TiO_2 φαίνεται ότι

οδηγούν σε βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO_2 , λόγω του ενεργού άνθρακα που παρέχει υψηλή ικανότητα προσρόφησης των ρύπων και στη συνέχεια τη μεταφορά τους στα σωματίδια του TiO_2 για περαιτέρω αντιδράσεις [88].

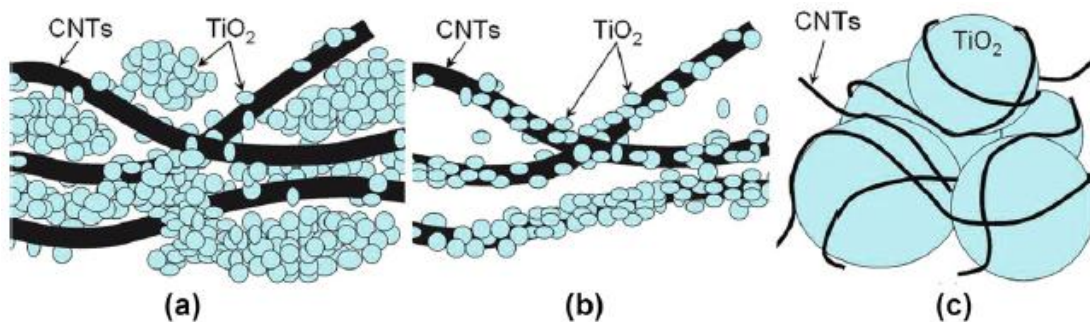


Σχήμα 3.8: Υψηλής επιφάνειας σύνθετα υλικά AC- TiO_2 επιτρέπουν τη διασπορά των σωματιδίων TiO_2 και άφθονη παροχή ενεργών θέσεων. (Α) Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των πόρων φορέα AC, και (β) Φωτογραφία TEM νανοσωματιδίων TiO_2 σε μια μικροπορώδη περιοχή (40,000x μεγέθυνση) [88].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs), ως μια άλλη μορφή άνθρακα, έχουν την ικανότητα να συμβάλουν στην αύξηση φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 . Παρέχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλής ποιότητας ενεργές θέσεις, καθυστερούν την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών και μειώνουν το ενεργειακό χάσμα της TiO_2 , με αποτέλεσμα την απόκριση του στη ορατή ακτινοβολία [88].



Σχήμα 3.9: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τη συνεργική δράση TiO_2 -CNTs. (a) τα CNTs αναστέλλουν την επανασύνδεση δράοντας ως παγίδες για τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια. (b) Ο μηχανισμός φωτοευαισθητοποίησης βασίζεται στην παραγωγή ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής στα CNTs. Ανάλογα με τις σχετικές θέσεις των ζωνών, το ηλεκτρόνιο ή η οπή μπορεί να εγχυθεί μέσα στο TiO_2 , δημιουργώντας O_2^- ή $\bullet\text{OH}$. (c) Τα CNTs δρουν ως προσμίξεις μέσω των δεσμών Ti-O-C [88].



Σχήμα 3.10: Μορφολογία σύνθετων υλικών CNTs- TiO₂: a) Τυχαίο μίγμα νανοσωματιδίων TiO₂ και CNTs, b) TiO₂ στην επιφάνεια των CNTs, c) CNTs τυλιγμένοι γύρω από μεγάλα σωματίδια TiO₂ [88].

Πρόσφατα, το γραφένιο και τα παράγωγά του, το οξείδιο του γραφενίου (GO) και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (RGO), έχουν διερευνηθεί για τις εφαρμογές τους στην φωτοκατάλυση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αποτελούν εξαιρετικούς σύνθετους φωτοκαταλύτες, λόγω της εξαιρετικής κινητικότητας του φορέα φορτίου, της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, καθώς και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Η τροποποίηση με γραφένιο και τα παράγωγά του μπορεί να μειώσει το ενεργειακό χάσμα του TiO₂ και να αυξήσει την απόκριση του στην ορατή ακτινοβολία [88, 89].

Τέλος, ενδιαφέρον έχουν τα ανθρακικά υλικά που προέρχονται από ανανεώσιμους και βιοδιασπώμενους πόρους όπως λιγνίνη, κυτταρίνη, οξική κυτταρίνη, βακτηριακή κυτταρίνη, μπαμπού, ξύλο, άμυλο, χιτοζάνη και γεωργικά υπολείμματα (βιοεξανθράκωμα, κάρβουνο, ενεργός άνθρακας και οι μαγνητικές μορφές τους, πτητική τέφρα άνθρακα) ή τα θαλασσινά απόβλητα (τσόφλια αυγών, όστρακα και λέπια ψαριών) τα οποία έχουν προταθεί ως μια πιο φτηνή λύση φορέα άνθρακα για την υποστήριξη του TiO₂ [90].

3.4.3.2 Στήριξη σε πολυμερή

Πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι τα συζευγμένα πολυμερή (Conjugated Polymers, CPs) έχουν σημαντικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες με εξαιρετική κινητικότητα ηλεκτρονίων σε σύγκριση με κεραμικά και μεταλλικά οξείδια. Τα CPs μπορούν να βελτιώσουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την αντοχή στη διάβρωση, την περιβαλλοντική σταθερότητα, τη μεταφορά της ηλιακής ενέργειας και τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO₂. Τέτοια νανοδομημένα πολυμερή είναι αποτελεσματικοί δότες ηλεκτρονίων, μεταφορείς ηλεκτρονίων και κατάλληλα για την τροποποίηση ανόργανων ημιαγωγών, όπως TiO₂. Τέτοια πολυμερή μπορεί να είναι poly(o-phenylenediamine), polyaniline, polypyrrole και polythiophene [91].

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Σύνθεση φωτοκαταλυτών

Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη τεχνική λύματος-πηκτώματος, χρησιμοποιώντας το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium (IV) isopropoxide 97%, Sigma-Aldrich) ως πρόδρομη ένωση του TiO_2 . Συνολικά παρασκευάστηκαν οκτώ καταλύτες ακολουθώντας τρεις διαφορετικές μεθόδους, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

4.1.1 Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άζωτο

Οι ενισχυμένοι με άζωτο καταλύτες TiO_2 παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές μεθόδους, οι οποίες βασίζονται στη τεχνική λύματος-πηκτώματος.

Με τη πρώτη μέθοδο (M1) [92] παρασκευάστηκαν τρεις καταλύτες ενισχυμένοι με άζωτο, χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις αζώτου, την αμμωνία (NH_3), την τριαιθυλαμίνη (TEA) και την ουρία (Urea), και ένα μη ενισχυμένο δείγμα TiO_2 για σύγκριση:

- TiO_2
- N- TiO_2 (NH_3)
- N- TiO_2 (TEA)
- N- TiO_2 (Urea)

Η διαδικασία σύνθεσης του μη ενισχυμένου TiO_2 ήταν η εξής:

Σε ποτήρι ζέσεως που ήταν τοποθετημένο σε παγόλουτρο ($0\text{ }^\circ\text{C}$) τοποθετήθηκαν 25 mL TIP.. Υπερκάθαρο νερό όγκου 100 mL προστέθηκε με πολύ αργό ρυθμό (dropwise) στο TIP, το οποίο βρίσκονταν υπό ανάδευση, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός κολλοειδούς διαλύματος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση του κολλοειδούς διαλύματος, η οποία συνοδεύτηκε από τρεις διαδοχικές πλύσεις του στερεού, με υπερκάθαρο νερό. Ακολούθησε ξήρανση του στερεού στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ για 12 h και εν συνεχεία πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες. Τέλος ο καταλύτης κονιοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε.

Για τους ενισχυμένους με άζωτο φωτοκαταλύτες το υπερκάθαρο νερό αντικαταστάθηκε με τα παρακάτω υδατικά διαλύματα:

- N- TiO_2 (NH_3): 25% κ.ο. NH_3 (Ammonium hydroxide solution 25% NH_3 in H_2O (Sigma-Aldrich)).

- N- TiO₂ (TEA): 25% κ.ο. τριαιθυλαμίνη (Triethylamine ≥99%,Sigma-Aldrich).
- N- TiO₂ (Urea)): 25% κ.ο. ουρία (Urea, Riedel-de Haën)

Με τη δεύτερη μέθοδος (M2), παρασκευάστηκε ένας καταλύτης ενισχυμένος με άζωτο χρησιμοποιώντας τριαιθυλαμίνη (TEA) ως πρόδρομη ένωση αζώτου και ένα μη ενισχυμένο δείγμα TiO₂ για σύγκριση:

Για την σύνθεση του μη ενισχυμένου TiO₂ η διαδικασία ήταν η εξής:

Αρχικά τοποθετήθηκαν 600 mL υπερκάθαρου νερού σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο προστέθηκε HNO₃ για ρύθμιση του ώστε pH στο 2. Παράλληλα 5 mL TIP προστέθηκαν σε 95 mL ισοπροπανόλης (99.8%, Sigma-Aldrich), υπό ανάδευση και το τελικό διάλυμα προστέθηκε με αργό ρυθμό (dropwise) στο οξυνισμένο υπερκάθαρο νερό, το οποίο ήταν τοποθετημένο σε παγόλουτρο. Το κολλοειδές διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση για 14 h. Ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, ξήρανση στους 110 °C για 12 h και πύρωση στους 400 °C για 3 ώρες. Τέλος ο καταλύτης κονιοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε.

Για τη παρασκευή του ενισχυμένου με άζωτο καταλύτη N-TiO₂ (TEA) εφαρμόστηκε η ίδια μέθοδος, χρησιμοποιώντας τριαιθυλαμίνη (Triethylamine, ≥99%, Sigma-Aldrich) ως πρόδρομη ένωση αζώτου, 20 ml της οποίας προστέθηκαν αμέσως μετά την προσθήκη του TIP στο οξυνισμένο νερό. Επιπλέον 15 ml τριαιθυλαμίνης προστέθηκαν μετά από τις 14h ανάδευσης. Ακολούθησε εξάτμιση, ξήρανση και πύρωση του υλικού στις ίδιες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για το μη ενισχυμένο TiO₂.

4.1.2 Σύνθεση καταλυτών TiO₂ ενισχυμένων με άργυρο

Με τη τρίτη μέθοδο (M3) [86], παρασκευάστηκε ένας καταλύτης ενισχυμένος με άργυρο (5%mol) χρησιμοποιώντας AgNO₃ ως πρόδρομη ένωση του αργύρου, και ένας μη ενισχυμένος καταλύτης TiO₂ για σύγκριση:

Για την σύνθεση του μη ενισχυμένου TiO₂ ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 48 mL οξικού οξέος (≥ 99.8%, Sigma Aldrich), προστέθηκαν 25 mL TIP υπό ανάδευση. Ακολούθησε προσθήκη 100 mL υπερκάθαρου νερού, με αργό ρυθμό (dropwise), και το αιώρημα αφέθηκε για 12 h υπό ανάδευση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό στους 80 °C για 14 h. Ακολούθησε ξήρανση του στερεού στους 110 °C

για 12 h και εν συνεχεία πύρωση στους 400 °C για 3 ώρες. Τέλος ο καταλύτης κονιοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε.

Για τον ενισχυμένο με άργυρο καταλύτη, 5% mol Ag- TiO₂, 0.72 g AgNO₃ (ACS reagent, ≥99.0%, Sigma-Aldrich) διαλύθηκαν στα 100ml υπερκάθαρου νερού . και ακολούθησε η ίδια διαδικασία με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω για τη σύνθεση του μη ενισχυμένου TiO₂.

4.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού φωτοκαταλυτών

4.2.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με φυσική ρόφηση αζώτου (N₂) σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K), με τη τεχνική B.E.T (Brunauer- Emmet- Teller). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Quantachrome Nova 1200 η οποία ήταν συνδεδεμένη απευθείας σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής: Αρχικά ζυγίζεται η ποσότητα του δείγματος (περίπου 150 mg), η κυψελίδα, καθώς και ολικό σύστημα (δείγμα και κυψελίδα). Η κυψελίδα συνδέεται με το θάλαμο κενού της συσκευής και εν συνεχεία περιβάλλεται με θερμαντικό μανδύα. Ακολουθεί απαέρωση (degassing) υπό κενό στους 300 °C για 12 h, στόχος της οποίας είναι η προκατεργασία του στερεού για την απομάκρυνση της υγρασίας και τυχόν άλλων προσροφημένων στην επιφάνεια ειδών. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας, αποσυνδέεται η κυψελίδα που περιέχει το δείγμα, ζυγίζεται το ολικό σύστημα και υπολογίζεται η τελική μάζα του δείγματος. Στη συνέχεια η κυψελίδα με το δείγμα συνδέεται στο θάλαμο της φυσικής ρόφησης αζώτου και δίπλα της τοποθετείται μία κενή κυψελίδα αναφοράς. Οι δύο κυψελίδες τοποθετούνται σε λουτρό υγρού αζώτου και αφού δοθούν οι απαιτούμενες παράμετροι στον H/Y ξεκινάει η φυσική ρόφηση αζώτου. Αέριο άζωτο εισέρχεται στο εσωτερικό τους με ελεγχόμενη ροή και ροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, προκαλώντας μια διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο κυψελίδων. Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τελείων αερίων και ενός διορθωτικού παράγοντα, λόγω απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας, P, του N₂, οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V, του ροφημένου N₂. Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T :

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{(C-1) * P}{V_m * C * P_0} \quad (4.1)$$

όπου:

P: η πίεση ισορροπίας του N₂

P₀: η πίεση κορεσμού του N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος

V: ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

V_m: ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

Q: σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης Q₁ και Q₂ του αερίου (C= exp(Q₁- Q₂)/RT)

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του P/(V * (P₀-P)) συναρτήσει του P₀/P παρέχει μια ευθεία με κλίση A =(C- I)/V_m *C και αποτέμνουσα B= I/V_m * C. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m :

$$V_m = \frac{1}{A + B} [\text{cm}^3/\text{g}] \quad (4.2)$$

και με τη βοήθεια της Εξίσωσης 3.3 υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4,36 * 10^4 * V_m [\text{cm}^2/\text{g}] \quad (4.3)$$

4.2.2 Τεχνική περιθλασης ακτίνων X (XRD)

Τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν σα φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Στο Σχήμα 4.1, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούει στην κρυσταλλική επιφάνεια και σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο επιφανειακό στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από το W.L. Bragg:

$$\begin{aligned} A * P + P * C &= n * \lambda \\ A * P &= P * C = d * \eta \mu \theta \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$n * \lambda = 2 * d * \eta \mu \theta$$

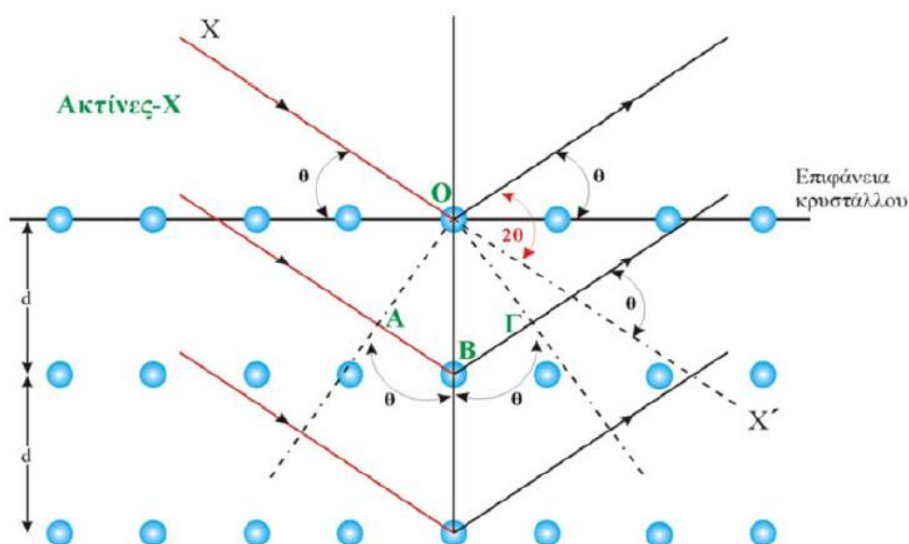
Όπου:

n : ένας ακέραιος που καθορίζει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας,

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X ,

d : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και

θ : η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο αντανакλαστικό κρυσταλλικό επίπεδο (γωνία Bragg).



Σχήμα 4.1: Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των καταλυτών καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους.

Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου D8 Advance (BrukerAXS) εξοπλισμένου με λάμπα Cu (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία $K\alpha$ του Cu, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Παρακάτω παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την λήψη των φασμάτων XRD.

Το δείγμα σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από χαλαζία και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης (2θ) 20- 80°, καθώς και η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) 0.005°/s και μέγεθος βήματος (step size) 0.015°. Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια γωνιομέτρου δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα

διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύοντα διάταξη ευθυγράμμισης, και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος.

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί μετά από σύγκριση με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία. Για την εύρεση της περιεκτικότητας, x_A , σε ανατάση (%) στα δείγματα TiO_2 χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις (Εξ. 4.5), (Εξ. 4.6):

Στη περίπτωση που εμφανίζονται οι φάσεις του ανατάση και του ρουτιλίου:

$$x_A = \frac{1}{1 + 1,26 * \frac{I_R}{I_A}} * 100 \quad (4.5)$$

Όπου: I_A και I_R οι εντάσεις των πιο ισχυρών κορυφών της μορφής του ανατάση (101) και της μορφής του ρουτιλίου (110), αντίστοιχα.

Στη περίπτωση που εμφανίζονται οι φάσεις του ανατάση και του μπρουκίτη:

$$x_A = \frac{0.886 * I_A}{0.886 * I_A + 2.721 I_B} \quad (4.6)$$

Όπου: I_A και I_B οι εντάσεις των πιο ισχυρών κορυφών της μορφής του ανατάση (101) και της μορφής του μπρουκίτη (121), αντίστοιχα.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των ημιαγωγών υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Scherrer (Εξ. 4.7) :

$$d = \frac{0.9 * \lambda}{B * \cos \theta} \quad (4.7)$$

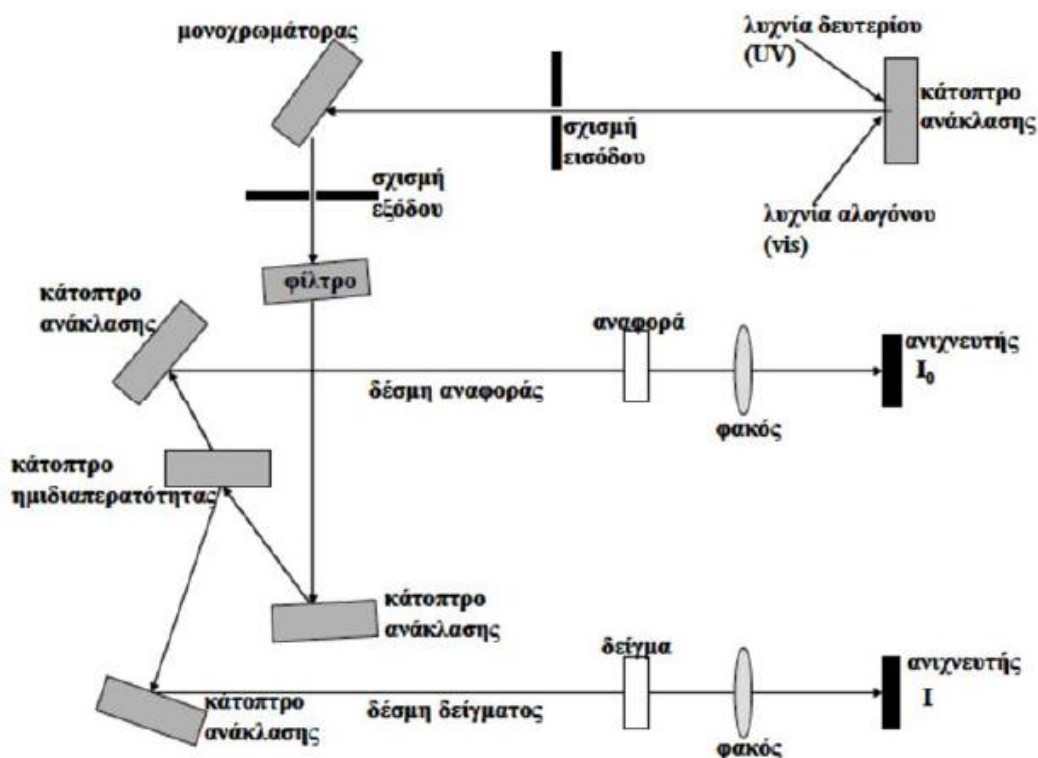
Όπου: d η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του καταλύτη (Å), λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ Å}$), B το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (2θ , rad) και θ η γωνία Bragg.

4.2.3 Τεχνική φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη φασμάτων ανάκλασης των φωτοκαταλυτών, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να μετατραπούν σε φάσματα που δείχνουν την απορροφητική ικανότητα των φωτοκαταλυτών συναρτήσει του μήκους κύματος.

Για τη λήψη των φασμάτων διάχυτης ανάκλασης χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους (Hitachi U-3010). Στο φασματοφωτόμετρο προσαρμόστηκε ένα ειδικό εξάρτημα το οποίο

αποτελούνταν από μια σφαίρα ολοκλήρωσης καλυμμένη με φιλμ BaSO_4 (για να σκεδάζει το φως και όχι να το απορροφά), δυο θέσεις, για το δείγμα και την αναφορά, και έναν ανιχνευτή στο κέντρο της σφαίρας. Το υλικό αναφοράς ήταν πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, polytetrafluoroethylene) το οποίο εμφανίζει τέλεια ανακλαστικότητα σε μια μεγάλη περιοχή μηκών κύματος.



Σχήμα 4.2: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου ορατού-υπεριώδους.

Σε ένα τυπικό πείραμα, το δείγμα τοποθετείται καλά πακτωμένο σε κυψελίδα από χαλαζία με επίπεδα παράθυρα και μήκος οπτικής διαδρομής 1 cm. Αφού γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση δυο δειγμάτων αναφοράς, η κυψελίδα του δείγματος εισάγεται στη σφαίρα ολοκλήρωσης στη θέση δείγματος ενώ στη θέση αναφοράς παραμένει το υλικό αναφοράς. Η λήψη των φασμάτων αρχίζει από τα μεγαλύτερα προς τα μικρότερα μήκη κύματος. Η ακτινοβολία που προσπίπτει με ένα σύστημα καθρεπτών, κάθετα στο δείγμα και στο υλικό αναφοράς, υφίσταται συνεχείς ανακλάσεις στο εσωτερικό της σφαίρας ολοκλήρωσης και τελικά συλλέγεται από έναν ανιχνευτή που συγκρίνει το ανακλώμενο φως από το δείγμα και την αναφορά, για κάθε μήκος κύματος. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης με τη μορφή της ανακλαστικότητας, R_∞ , για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, σαν συνάρτηση του μήκους κύματος:

$$R_{\infty} = \frac{\text{ενταση φωτός που ανακλάται απο το δείγμα}}{\text{ενταση φωτός που αντανακλάται απο την αναφορά}} \quad (4.6)$$

Το φάσμα περιέχει ένα μέρος της απορρόφησης και ένα μέρος σκέδασης και έτσι είναι δύσκολη μια ποσοτική ανάλυση. Ειδικά προγράμματα στον υπολογιστή μπορούν να μετατρέψουν τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης σε φάσματα φαινόμενης απορρόφησης, D_0 :

$$D_0 = \log \frac{1}{R_{\infty}} \quad (4.7)$$

Ωστόσο, μια καλύτερη ποσοτική ανάλυση φασμάτων απορρόφησης παρέχεται με την εξίσωση Schuster- Kubelka- Munk (SKM) [42]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (4.8)$$

όπου: $F(R_{\infty})$ η συνάρτηση SKM, K και S οι συντελεστές SKM απορρόφησης και σκέδασης, αντίστοιχα. Η Εξίσωση 4.9 είναι μια αρκετά καλή αναπαράσταση του φάσματος απορρόφησης για μικρή συγκέντρωση των κέντρων απορρόφησης ($R_{\infty} > 0,5$ ή $K/S < 0,3$) [42].

Η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα ώστε να διατηρηθούν ίδιες οι συνθήκες λήψης των φασμάτων και να ελαχιστοποιηθούν τα πειραματικά σφάλματα. Η βασικότερη πληροφορία που προκύπτει από τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης αφορά ηλεκτρονικές μεταβάσεις που περιλαμβάνουν ατέλειες και το ενεργειακό χάσμα των φορέων. Το ενεργειακό χάσμα παρουσιάζεται σε μια συνεχής απορρόφηση που αρχίζει από ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος και εκτείνεται σε μικρότερα μήκη κύματος.

Τα φάσματα DRS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών μέσω της σχέσης 4.10 [93]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_{bg}) \quad (4.9)$$

Όπου α είναι ο συντελεστής απορρόφησης, $h\nu$ η ενέργεια του φωτονίου, E_{bg} το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, B μια σταθερά που σχετίζεται με τη μάζα των φωτοπαραγόμενων φορτίων και n ένας παράγοντας που εξαρτάται από το είδος της οπτικής μετάβασης που συμβαίνει εξαιτίας της απορρόφησης φωτονίου.

Υποθέτοντας ότι οι τιμές του $F(R)$ είναι ανάλογες με τις σταθερές οπτικής απορρόφησης και ότι τα χρησιμοποιούμενα υλικά είναι έμμεσοι ημιαγωγοί, όπως το TiO_2 , για το οποίο το $n=2$, η τιμή για το ενεργειακό χάσμα προκύπτει

από την γραφική παράσταση του $[F(R)h\nu]^{1/2}$ προς το $h\nu$ (διάγραμμα Tauc) στην περιοχή της υψηλής απορρόφησης και την προέκταση της γραμμικής περιοχής στον οριζόντιο άξονα, σε μηδενική $F(R)$ [94].

4.3 Εφαρμογή φωτοκαταλυτών

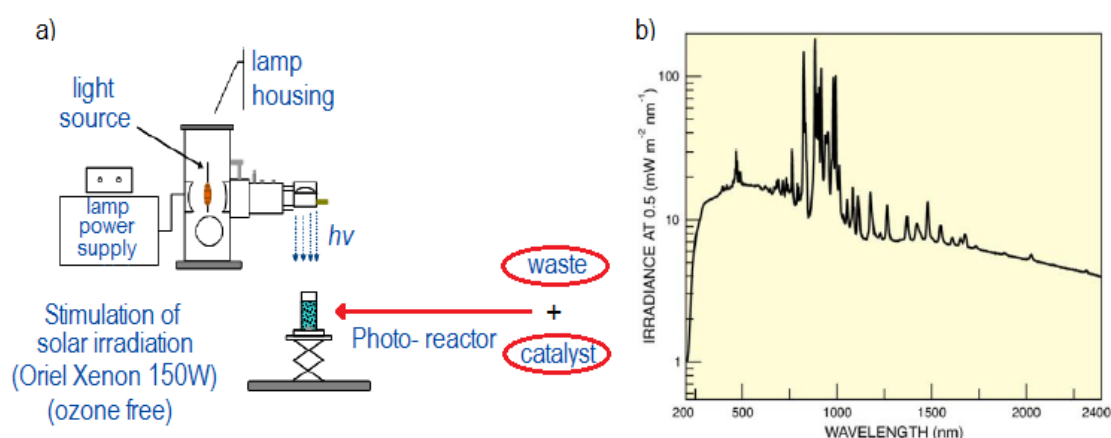
4.3.1 Οργανικοί ρύποι

Οι ουσίες που εξετάστηκαν για την αποδόμηση τους μέσω της ηλιακής φωτοκατάλυσης ήταν οι εξής:

- ♣ Carbamazepine 99%, Fluka
- ♣ Bisphenol A 99.5%, Fluka
- ♣ 2,4 - Dichlorophenol 99.7%, Fluka
- ♣ Androsterone 97.7%, Fluka
- ♣ Estrone 99.3%, Fluka
- ♣ 17α - Ethinylestradiol 99.5%, Dr. Ehrenstorfer

4.3.2 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα φωτοκατάλυσης διεξήχθησαν σε έναν αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας, ο οποίος αποτελούνταν από συσκευή ανάδευσης τύπου Stuart SB161 και προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας της εταιρείας Newport. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε μια λυχνία ατμών Ξένου (Xe lamp) ισχύος 150 W. Το φάσμα εκπομπής της λυχνίας και η πειραματική διάταξη παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3. Για την ανάδευση του διαλύματος όγκου 300 mL τοποθετήθηκε μαγνήτης στο εσωτερικό του ποτηριού ζέσεως 400 mL.



Σχήμα 4.3: α) Πειραματική διάταξη προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας και β) φάσμα εκπομπής λάμπας Xenon 150 W.

4.3.3 Πειραματική διαδικασία

4.3.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα κάθε οργανικής ουσίας που μελετήθηκε με βάση τη διαλυτότητα τους στο νερό στους 25 °C.

Παρακάτω παρουσιάζεται ο Πίνακας 3.1 των συγκεντρώσεων των εξεταζόμενων ουσιών στο κάθε διάλυμα.

Πίνακας 4.1: Συγκέντρωση οργανικών ρύπων για τα stock διαλύματα.

Οργανικός ρύπος	Συγκέντρωση (mg/L)
2,4 dichlorophenol, (2,4-DCP)	1800
Bisphenol A, (BPA)	50
Carbamazepine, (CBZ)	8,9
Androsterone, (ADT)	4,8
Estrone, (E1)	6,5
17α- ethinylestradiol, (EE2)	2,8

Σε κάθε πείραμα παρασκευάζονταν 1000 mL υδατικού διαλύματος των οργανικών ενώσεων που εξετάστηκαν, οι συγκεντρώσεις των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Συγκέντρωση οργανικών ουσιών στην υδατική μήτρα (απιονισμένο νερό)

Οργανικός ρύπος	Μέση συγκέντρωση (μg/L)
2,4 dichlorophenol, (2,4-DCP)	39,2
Bisphenol A, (BPA)	26,6
Carbamazepine, (CBZ)	132,3
Androsterone, (ADT)	25,2
Estrone, (E1)	39,1
17α- ethinylestradiol, (EE2)	31,0

4.3.3.2 Φωτόλυση

Στο πείραμα της φωτόλυσης, δηλαδή την έκθεση του αποβλήτου υπό την προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία απουσία καταλύτη, η πειραματική διαδικασία ήταν η εξής: Αρχικά 300 mL του υδατικού διαλύματος των οργανικών ενώσεων τοποθετούνταν σε ποτήρι ζέσεως των 400mL υπό ανάδευση. Ακολούθησε δειγματοληψία σε συγκεκριμένους χρόνους και η

απαιτούμενη προκατεργασία των δειγμάτων για την ανάλυση της Μικροεκχύλωσης Στερεάς Φάσης (SPME).

4.3.3.3 Προσρόφηση

Με σκοπό να εξεταστεί η ικανότητα ρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα προσρόφησης με χρήση του καταλύτη TiO_2 που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο M1. Η διαδικασία είχε ως εξής:

Αρχικά ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη, ώστε η συγκέντρωση του στο τελικό αιώρημα να είναι 0.5 g/L και προστέθηκε σε κωνική φιάλη των 100mL. Ακολούθησε προσθήκη 50 mL του υδατικού διαλύματος των υπό εξέταση οργανικών ενώσεων. Η κωνική καλυμμένη με αλουμινόχαρτο τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα (Bigger Bill, Thermolyne) και τέθηκε υπό ανάδευση στις 100 rpm για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου κάθε φορά, το πείραμα διακόπτεται και συλλέγεται συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος. Ακολουθεί φυγοκέντρωση του δείγματος (MSE Micro Centaur, Sanyo) στις 13000 rpm για 10 min και διήθηση με χρήση φίλτρου με διάμετρο πόρων 0,45 μm PVDF (Whatman), έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση SPME.

4.3.3.4 Φωτοκατάλυση

Τα πειράματα φωτοκαταλυτικής ενεργότητας πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

Αρχικά ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη, ώστε η συγκέντρωση του στο τελικό αιώρημα να είναι 0.5 g/L και προστέθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 400mL. Ακολούθησε η προσθήκη 300 mL του υδατικού διαλύματος των υπό εξέταση οργανικών ενώσεων. Στη συνέχεια, η λάμπα του προσομοιωτή ηλιακής ακτινοβολίας ανοίγει και ξεκινά η φωτοκατάλυση του αιωρήματος. Κατά τη διάρκεια των φωτοκαταλύσεων το αιώρημα ήταν υπό ανάδευση. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου συλλέγεται συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος. Ακολουθεί φυγοκέντρωση του δείγματος (MSE Micro Centaur, Sanyo) στις 13000 rpm για 10 min και διήθηση με χρήση φίλτρου με διάμετρο πόρων 0,45 μm PVDF (Whatman), έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση SPME.

4.3.4 Αναλυτικές μέθοδοι

4.3.4.1 Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME)

Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε πολυακρυλική ίνα από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (SPME Fiber Assembly 85μm Polyacrylate Fused Silica 24 ga, Sigma Aldrich). Η διαδικασία της SPME είχε ως εξής:

Αρχικά τοποθετούνταν σε ειδικό σκούρο φιαλίδιο 2,3 gr (23% w/v) NaCl (Sodium Chloride, 99-100.5%, Carlo Erba), ένας μαγνήτης για να πραγματοποιηθεί η ανάδευση και 10 mL του αποβλήτου. Το pH του διαλύματος ρυθμιζόταν στο 2-2,5 με την προσθήκη H₂SO₄ 2N. Για την ομογενοποίηση του δείγματος πραγματοποιούνταν ανάδευση σε vortex για 1 min μετά τη προσθήκη του οξέος. Το φιαλίδιο έκλεινε με βιδωτό καπάκι και septum από PTFE – silicon.

Στη συνέχεια, το φιαλίδιο βυθιζόταν σε ποτήρι ζέσεως, που περιείχε νερό και ένα μαγνήτη, το οποίο βρισκόταν πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα τύπου Heidolph MR3001K. Η θερμοκρασία και η ανάδευση είχαν από πριν ρυθμιστεί στους 60 °C και στα 320 rpm αντίστοιχα. Με τη βοήθεια ενός θερμόμετρου ελεγχόταν η θερμοκρασία του νερού, προσέχοντας η στάθμη του να είναι ίδια με τη στάθμη του διαλύματος και συμπληρώνονταν νερό όποτε ήταν αναγκαίο. Η βελόνη βυθιζόταν απ ευθείας στο δείγμα και εξερχόταν η ίνα για 60 min. Η βελόνη τοποθετούνταν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε η άκρη της να είναι ελάχιστα πιο χαμηλά από την επιφάνεια του υγρού, καθώς και στο κέντρο του φιαλιδίου.

Μετά το πέρας της 1 h, η ίνα εισερχόταν στη σύριγγα και εξέρχονταν ξανά στον εισαγωγέα του χρωματογράφου, όπου και γινόταν η θερμική εκρόφηση των ουσιών για 10 min. Με την εισαγωγή της ίνας στον εισαγωγέα πραγματοποιούνταν η ανάλυση των ουσιών για περίπου 50 min [95]. Η σύριγγα αφού απομακρυνόταν από τον εισαγωγέα του χρωματογράφου αφηνόταν για 15 min σε υπερκάθαρο νερό. Τέλος τα αποτελέσματα παρουσιάζονταν με τη μορφή χρωματογραφημάτων στον συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή.

4.3.4.2 Αέριος χρωματογράφος με φασματογράφο μάζας (GC- MS)

Όπως αναφέρθηκε και στη προηγούμενη παράγραφο (Κεφ. 3.3.4.1) έπειτα από την SPME, η ίνα εισερχόταν στον εισαγωγέα του χρωματογράφου για 10 min. Μετά το πέρας των 10 min η σύριγγα απομακρυνόταν και η ανάλυση των ουσιών λάμβανε χώρα. Η σύριγγα αφού απομακρυνόταν από τον εισαγωγέα

του χρωματογράφου αφηνόταν για 15 min σε υπερκάθαρο νερό. Για την ανάλυση κάθε δείγματος στον αέριο χρωματογράφο, απαιτούνταν περίπου 50 min.

Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων των δειγμάτων γινόταν με σύγκριση των κορυφών των χρωματογραφημάτων και των αντίστοιχων φασμάτων μάζας, με τα αρχεία της βιβλιοθήκης. Η σύγκριση γινόταν με το πρόγραμμα GCMS Postrun Analysis που ήταν εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος απευθείας με τον ανιχνευτή.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές ρόφησης αζώτου (BET), περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS).

Αξιίζει να σημειωθεί ότι οι μη ενισχυμένοι καταλύτες TiO_2 είχαν λευκό χρώμα, οι ενισχυμένοι με άζωτο καταλύτες TiO_2 είχαν κίτρινο χρώμα και ο ενισχυμένος με Ag καταλύτης TiO_2 γκρι χρώμα. Η διαφορά στο χρώμα ανάμεσα στους ενισχυμένους και μη καταλύτες υποδεικνύει ότι το άζωτο αλλά και ο άργυρος έχουν ενσωματωθεί στο TiO_2 .

Η ειδική επιφάνεια των φωτοκαταλυτών υπολογίστηκε με τη τεχνική ρόφησης αζώτου, ενώ η κρυσταλλογραφική δομή και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 υπολογίστηκε με τη τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ. Τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από τους φωτοκαταλύτες TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους M1, M2 και M3 παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1., 5.2 και 5.3, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1 (TiO_2 , N- TiO_2 (NH_3), N- TiO_2 (TEA), N- TiO_2 (Urea)) (Σχήμα 5.1) αποτελούνται κατά βάση από TiO_2 στη μορφή ανατάση. Εκτός από τη μορφή του ανατάση το N- TiO_2 (NH_3) περιλαμβάνει 9.5% ρουτίλιο, ενώ τα TiO_2 και N- TiO_2 (Urea) περιλαμβάνουν 5% και 7% μπρουκίτη (Πίνακας 5.1). Συγκεκριμένα, για όλα τα δείγματα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στις $25,3^\circ$, $37,8^\circ$, 48° , $53,9^\circ$, $55,1^\circ$, $62,7^\circ$, $68,7^\circ$, $68,8^\circ$, $70,3^\circ$ και $75,1^\circ$, οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) της φάσης του ανατάση. (JCPDS card no. 00-004-0477) [96, 97], ενώ στα φάσματα XRD του καταλύτη N- TiO_2 (NH_3) εμφανίζονται επιπλέον οι χαρακτηριστικές κορυφές στις $27,4^\circ$, $36,08^\circ$, $41,7^\circ$, $53,8^\circ$, $56,6^\circ$ και $70,3^\circ$, οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (110), (101), (111), (211), (220), (112) της φάσης του ρουτίλιου (JCPDS card no. 01-076-1979) [97]. Ας σημειωθεί ότι στα φάσματα XRD των καταλυτών TiO_2 και N- TiO_2 (Urea) εμφανίζεται μια μόνο κορυφή μικρής έντασης στις $30,8^\circ$, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (121) της φάσης του μπρουκίτη του TiO_2 (JCPDS card no. 65-2448) [98]. Η αδυναμία ανίχνευσης άλλων χαρακτηριστικών κορυφών του μπρουκίτη, όπως για παράδειγμα του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (120) οφείλεται σε αλληλοεπικάλυψη των κορυφών του μπρουκίτη με αυτών του ανατάση [99].

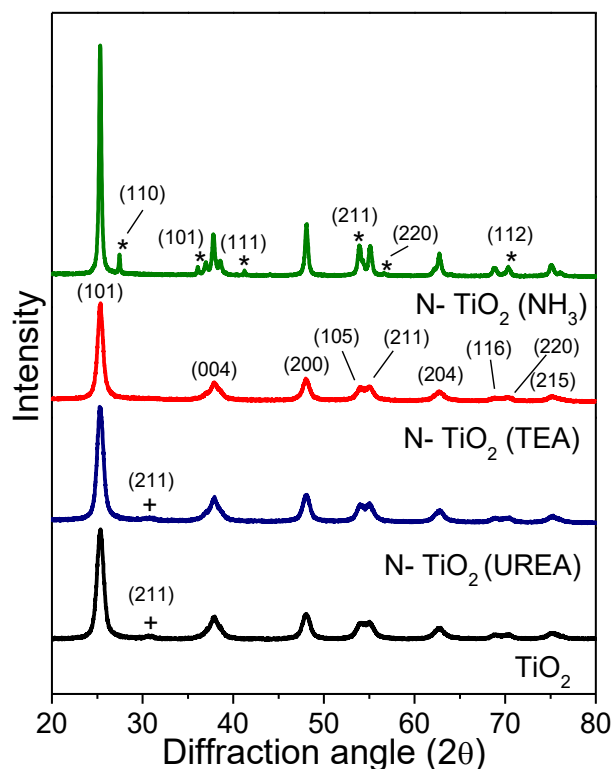
Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 υπολογίστηκε από το πλάτος των κορυφών περίθλασης στο ήμισυ του ύψους τους (Εξίσωση Scherrer, Εξ.4.7), και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.1. Παρατηρείται ότι η ενίσχυση των καταλυτών με άζωτο οδήγησε, γενικά, σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών TiO_2 από 9,3 nm για το μη ενισχυμένο δείγμα έως 24,1 nm για το δείγμα που είχε χρησιμοποιηθεί αμμωνία ως πρόδρομη ένωση αζώτου $\text{N-TiO}_2 (\text{NH}_3)$.

Πίνακας 5.1: Ειδική επιφάνεια, κρυσταλλογραφική δομή και μέγεθος κρυσταλλιτών των φωτοκαταλυτών TiO_2

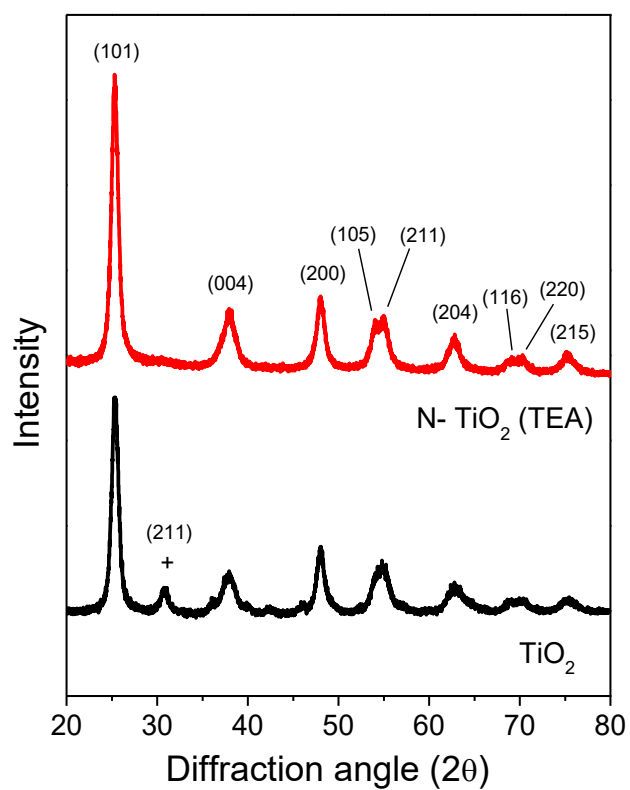
Καταλύτης	Μέθοδος σύνθεσης	SSA ⁽¹⁾ (m ² /g)	particle size ⁽²⁾ (nm)	χ_A ⁽²⁾ (%)
TiO_2	1	111,7	9,3	93
$\text{N-TiO}_2 (\text{NH}_3)$	1	3,0	24,1	90,5
$\text{N-TiO}_2 (\text{TEA})$	1	4,9	11,8	100
$\text{N-TiO}_2 (\text{Urea})$	1	5,1	9,8	95
TiO_2	2	-	9,0	76
$\text{N-TiO}_2 (\text{TEA})$	2	-	9,2	100
TiO_2	3	115,5	10,8	100
5%mol Ag- TiO_2	3	83,8	11,3	100

⁽¹⁾ Ειδική επιφάνεια, η οποία προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET.

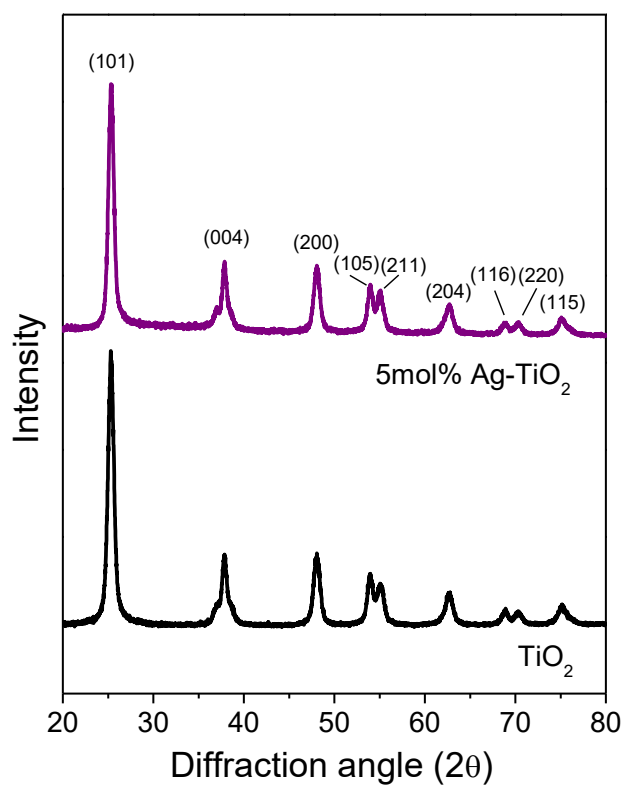
⁽²⁾ Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2 και ποσοστό ανατάση, τα οποία προσδιορίστηκαν από τη τεχνική XRD.



Σχήμα 5.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1. Σύμβολο: (*): Rutile, (+): Brookite.



Σχήμα 5.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO₂ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M2. Σύμβολο: (+): Brookite.

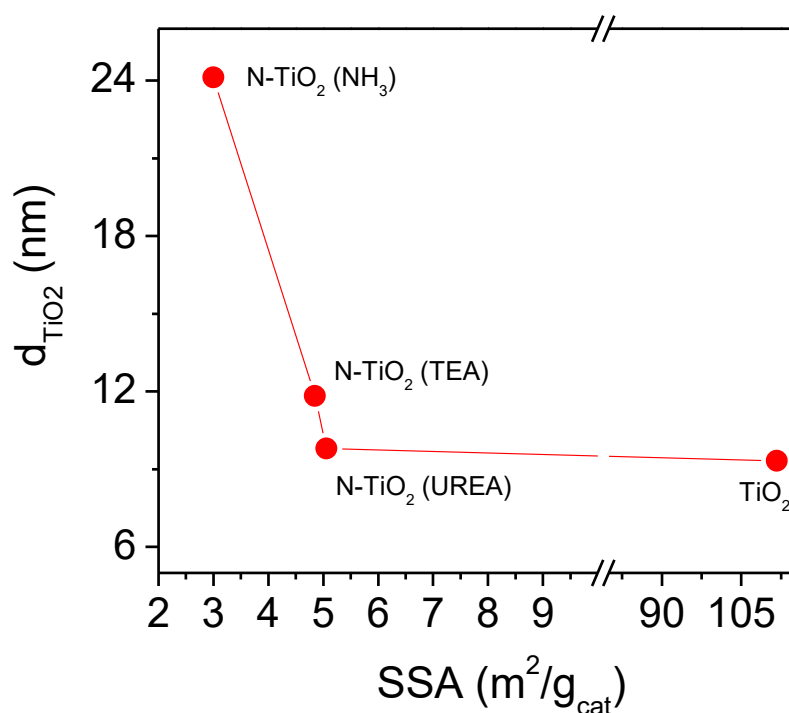


Σχήμα 5.3: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO₂ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M3.

Το φάσμα XRD που ελήφθη από το μη ενισχυμένο δείγμα TiO_2 που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο M2, εκτός από τις χαρακτηριστικές κορυφές της μορφής του ανατάση εμφανίζει επιπλέον μία κορυφή στις $30,8^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στη φάση του μπρουκίτη. Το ποσοστό του μπρουκίτη στον καταλύτη TiO_2 (M2) προσδιορίστηκε στο 24%. Ο ενισχυμένος καταλύτης N- TiO_2 (TEA) της μεθόδου M2 αποτελείται από TiO_2 στη μορφή ανατάση, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών TiO_2 δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την ενίσχυση με άζωτο, λαμβάνοντας τιμές της τάξεως των 9-9.2 nm. Όσον αφορά στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M3 (TiO_2 και 5%mol Ag- TiO_2), τα φάσματα XRD (Σχήμα 5.3), αποτελούνται μόνο από τις χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στη μορφή του ανατάση. Ας σημειωθεί ότι, το φάσμα XRD που ελήφθη από το καταλύτη 5%mol Ag- TiO_2 δεν παρουσιάζει καμία κορυφή που να σχετίζεται με τη παρουσία αργυρού, πιθανόν λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε Ag ή λόγω αλληλεπικάλυψης των κορυφών του Ag από αυτές του TiO_2 [97]. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστο από τη παρουσία του Ag (Πίνακας 5.1).

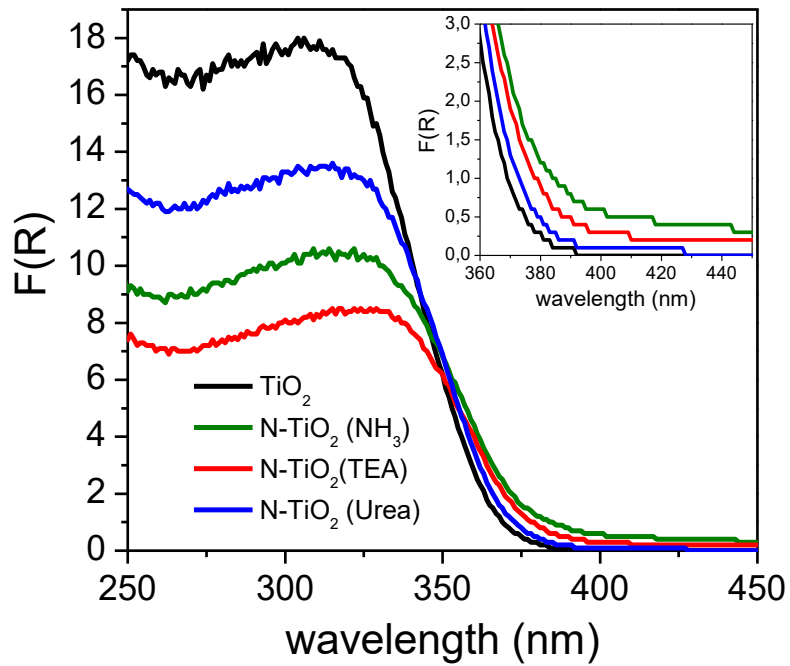
Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις BET παρουσιάζονται στο Πίνακα 5.1, όπου παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια των μη ενισχυμένων φωτοκαταλυτών TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους M1 και M3 υπολογίστηκε ίση με $111,7 \text{ m}^2/\text{g}$ και $115,5 \text{ m}^2/\text{g}$, αντίστοιχα. Η προσθήκη αργύρου στο TiO_2 οδηγεί σε σχετικά μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας από $115,5 \text{ m}^2/\text{g}$ σε $83,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Ωστόσο, η ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο οδηγεί σε σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας. Συγκεκριμένα για τους καταλύτες N- TiO_2 (NH_3), N- TiO_2 (TEA) και N- TiO_2 (Urea) η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε ίση με $3 \text{ m}^2/\text{g}$, $4,85 \text{ m}^2/\text{g}$ και $5,06 \text{ m}^2/\text{g}$, αντίστοιχα. Μικρότερη ειδική επιφάνεια παρατηρείται στη περίπτωση του καταλύτη N- TiO_2 (NH_3), γεγονός που συμφωνεί με την σημαντική αύξηση που παρατηρήθηκε στο μέγεθος των κρυσταλλιτών του. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, όπου έχει βρεθεί ότι η ενίσχυση με άζωτο οδηγεί σε ραγδαία μείωση της ειδικής επιφάνειας [98,99]. Για παράδειγμα, οι Asahi et. al [100], βρήκαν ότι η ειδική επιφάνεια του TiO_2 μειώνεται από $272 \text{ m}^2/\text{g}$ σε $67 \text{ m}^2/\text{g}$ μετά από ενίσχυση του με άζωτο. Αντίστοιχα, οι Spadavecchia et. al [101], παρασκεύασαν ενισχυμένους με άζωτο καταλύτες με διαφορετικές περιεκτικότητες αζώτου και βρήκαν ότι η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μειωνόταν καθώς αυξάνονταν η περιεκτικότητα του αζώτου. Τη μείωση αυτή την απέδωσαν στο ότι το άζωτο ενισχύει την σύντηξη των κρυσταλλιτών, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Ωστόσο, όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1, η φύση της πρόδρομης

ένωσης αζώτου επηρεάζει σε διαφορετικό βαθμό το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών και την ειδική επιφάνεια του καταλύτη. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο συγκεντρωτικό Σχήμα 5.4, όπου παρουσιάζεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 συναρτήσει της ειδικής επιφάνειας για τα τέσσερα υλικά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1. Η χρήση αμμωνίας ως πρόδρομη ένωση αζώτου οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2 σε σχέση με τη χρήση ουρίας ή τριαιθυλαμίνης.

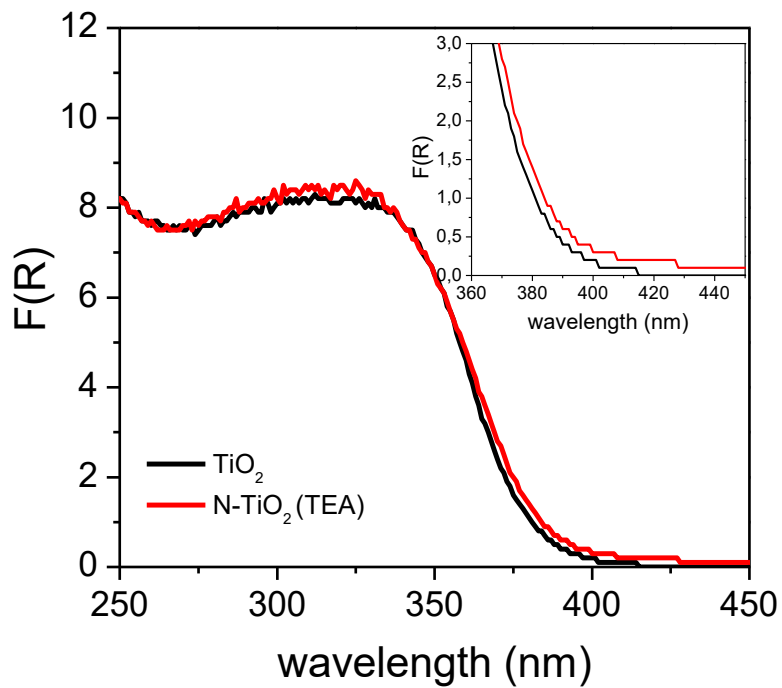


Σχήμα 5.4: Επίδραση της πρόδρομης ένωσης αζώτου στο μέγεθος των κρυσταλλιτών και την ειδική επιφάνεια του TiO_2 .

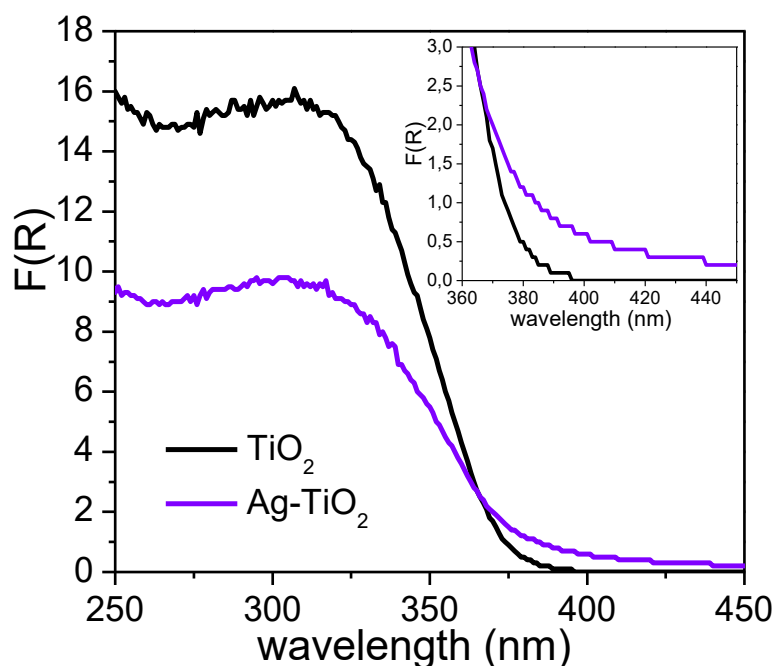
Στα Σχήματα 5.5, 5.6 και 5.7 παρουσιάζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης συναρτήσει του μήκους κύματος για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους M2, M2 και M3, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.5: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους ενισχυμένους καταλύτες με άζωτο και τον μη ενισχυμένον TiO_2 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο. Ένθετο: μεγέθυνση διαγράμματος $F(R)$ - wavelength στα 360- 450 nm.



Σχήμα 5.6: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τον ενισχυμένο καταλύτη με άζωτο και τον μη ενισχυμένον TiO_2 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο. Ένθετο: μεγέθυνση διαγράμματος $F(R)$ - wavelength στα 360- 450 nm.



Σχήμα 5.7: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τον ενισχυμένο καταλύτη με άζωτο και του σκέτου TiO_2 , οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο. Ένθετο: μεγέθυνση διαγράμματος $F(R)$ - wavelength στα 360- 450 nm.

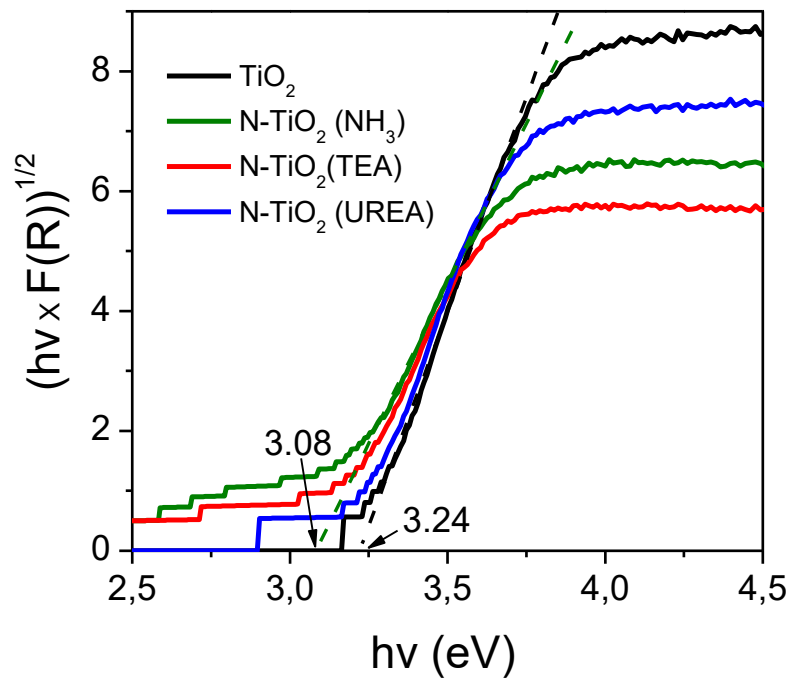
Παρατηρείται ότι για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1 η προσθήκη αζώτου μετατοπίζει ελαφρώς την καμπύλη απορρόφησης προς μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα (Σχήμα 5.5). Μεγαλύτερη μετατόπιση εμφανίζεται για τον καταλύτη N- TiO_2 (NH_3), ακολουθεί ο καταλύτης N- TiO_2 (TEA) και τέλος ο καταλύτης N- TiO_2 (Urea).

Για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M2 τα φάσματα DRS (Σχήμα 5.6) δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά μεταξύ τους, υποδεικνύοντας ότι η ενίσχυση με άζωτο με χρήση αυτής της μεθόδου δεν βελτιώνει την απορροφητική ικανότητα του TiO_2 . Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η απορρόφηση του TiO_2 στην υπεριώδη ακτινοβολία δεν μειώνεται όπως συνέβη στους ενισχυμένους με άζωτο καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1.

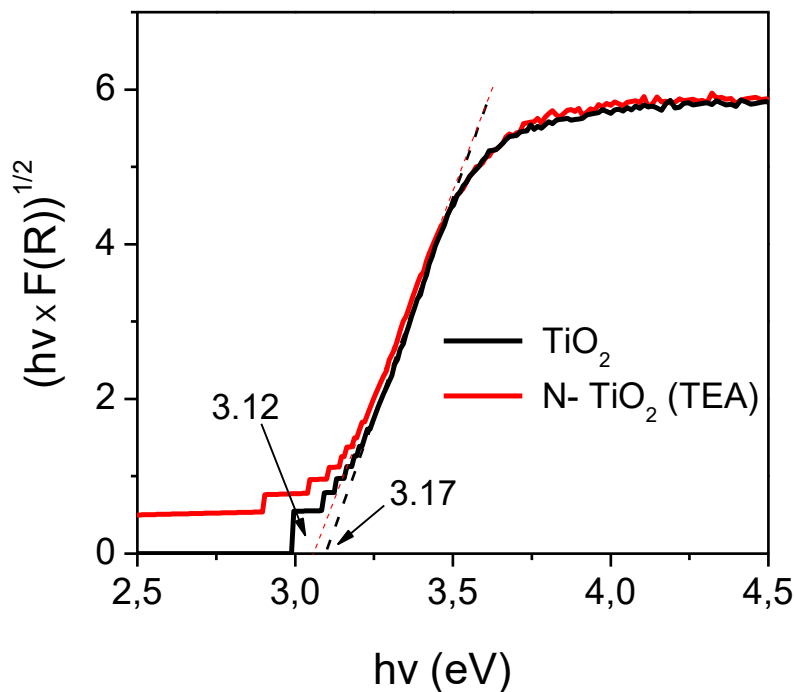
Τέλος, η ενίσχυση με Ag οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με το σέκο TiO_2 (Σχήμα 5.7), αντίστοιχη με αυτή που παρατηρήθηκε για το καταλύτη N- TiO_2 (NH_3) που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο M1.

Από τα φάσματα DRS των Σχημάτων 5.5- 5.7 υπολογίστηκε το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών κατασκευάζοντας τα διαγράμματα T_{auc} ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.2.3. Τα διαγράμματα T_{auc} παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.8-5.10, ενώ στον Πίνακα

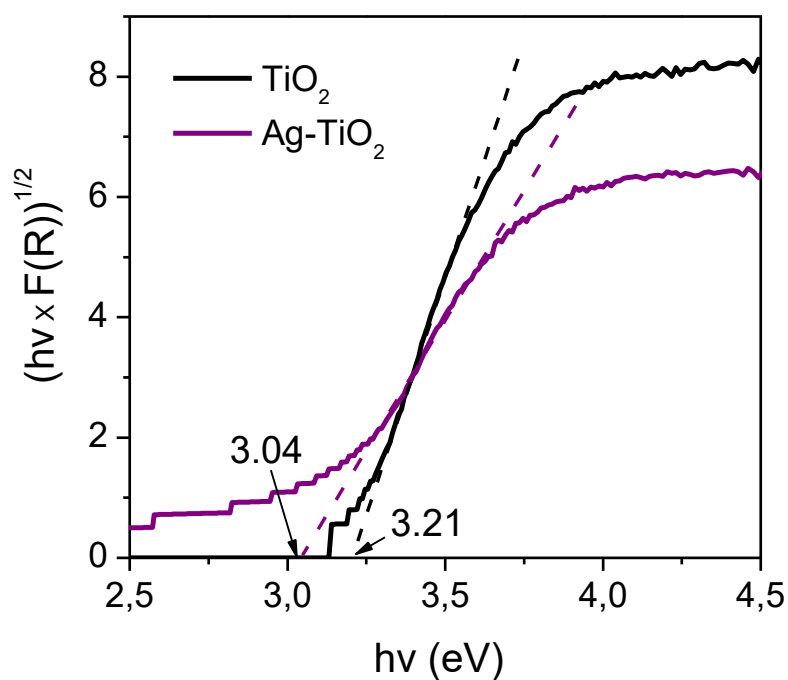
5.2 φαίνονται οι τιμές του ενεργειακού χάσματος που υπολογίστηκε για κάθε ημιαγωγό.



Σχήμα 5.8: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.



Σχήμα 5.9: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M2 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.



Σχήμα 5.10: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M3 στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.

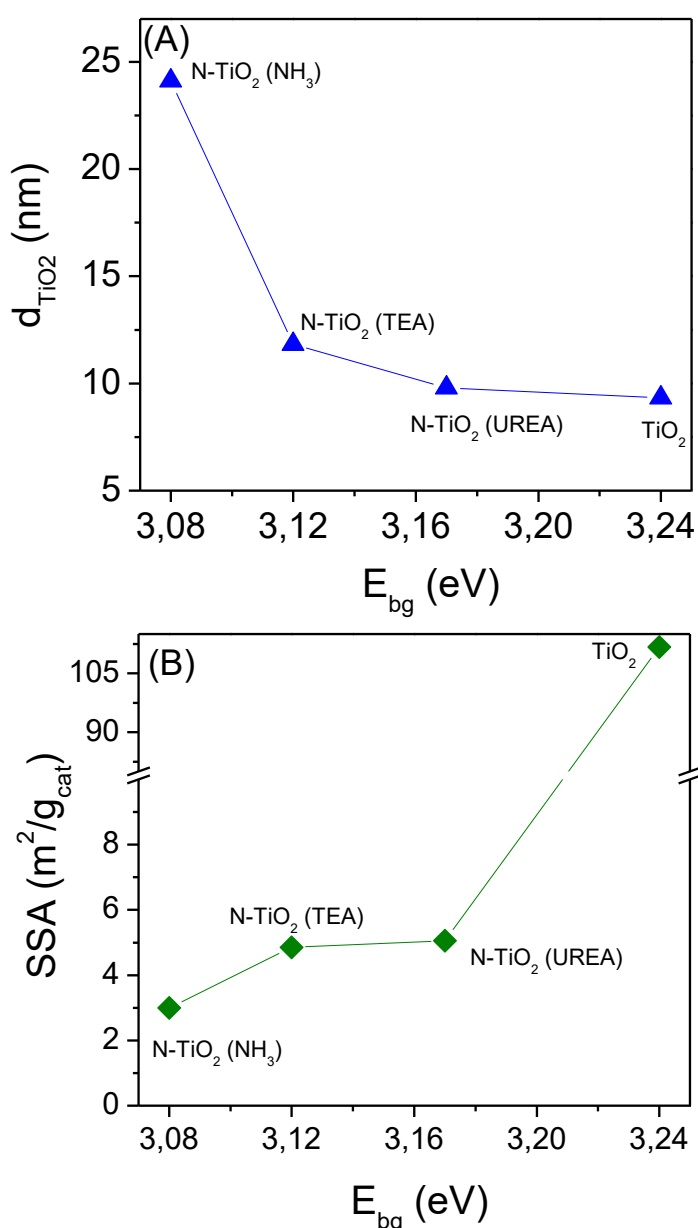
Πίνακας 5.2: Ενεργειακό χάσμα φωτοκαταλυτών

Καταλύτης	Μέθοδος σύνθεσης	E_{bg} (eV)
TiO ₂	1	3,24
N-TiO ₂ (NH ₃)	1	3,08
N-TiO ₂ (TEA)	1	3,12
N-TiO ₂ (Urea)	1	3,17
TiO ₂	2	3,17
N-TiO ₂ (TEA)	2	3,12
TiO ₂	3	3,21
5%mol Ag-TiO ₂	3	3,04

Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις οι ενισχυμένοι καταλύτες εμφανίζουν χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα σε σύγκριση με τα μη ενισχυμένα δείγματα TiO₂. Με χρήση της μεθόδου M1, μικρότερο ενεργειακό χάσμα και ίσο με 3,08 eV παρατηρήθηκε για τον καταλύτη N-TiO₂ (NH₃). Όπως ήταν αναμενόμενο με βάση τα φάσματα DRS του Σχήματος 5.6, η ενίσχυση του TiO₂ με άζωτο με χρήση της μεθόδου M2 αφήνει το ενεργειακό χάσμα πρακτικά ανεπηρέαστο. Τέλος, η ενίσχυση με Ag οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος από 3.21 eV για το μη ενισχυμένο δείγμα σε 3,04 eV για το καταλύτη 5% mol Ag-TiO₂.

Αντίστοιχες μειώσεις του ενεργειακού χάσματος με ενίσχυση TiO_2 με άζωτο ή άργυρο έχουν επίσης παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία, σε βαθμό που επηρεάζεται σημαντικά από τη περιεκτικότητα του ενισχυτή και την εφαρμοζόμενη μέθοδο σύνθεσης [59, 102].

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD, BET και DRS για τους καταλύτες που ενισχύθηκαν με άζωτο με τη μέθοδο M1 (Πίνακες 5.1-5.2) παρατηρείται ότι υπάρχει μία συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της ειδικής επιφάνειας του TiO_2 με το ενεργειακό του χάσμα. Η συσχέτιση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.11, όπου παρατηρείται ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 αυξάνεται από 9.3 σε 24.1 nm με μείωση του ενεργειακού χάσματος από 3.24 σε 3.08 eV.



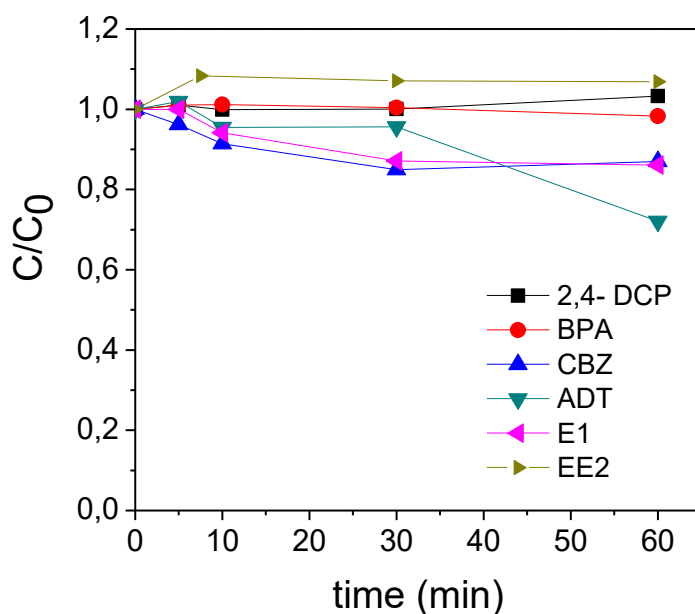
Σχήμα 5.11: (Α) Μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2 και (Β) ειδική επιφάνεια συναρτήσει του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1.

Αντίστοιχα, η ειδική επιφάνεια μειώνεται με μείωση του ενεργειακού χάσματος. Ας σημειωθεί ότι η επίδραση της πρόδρομης ένωσης αζώτου είναι μεγαλύτερη στο μέγεθος των κρυσταλλιτών σε σχέση με την ειδική επιφάνεια του TiO_2 .

5.2 Εφαρμογή επιλεγμένων φωτοκαταλυτών

5.2.1 Φωτόλυση

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτόλυσης των εξεταζόμενων ουσιών. Το εν λόγω πείραμα πραγματοποιήθηκε με στόχο την κατανόηση της επίδρασης της προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας στην αποδόμηση των εξεταζόμενων ουσιών απουσία καταλύτη.



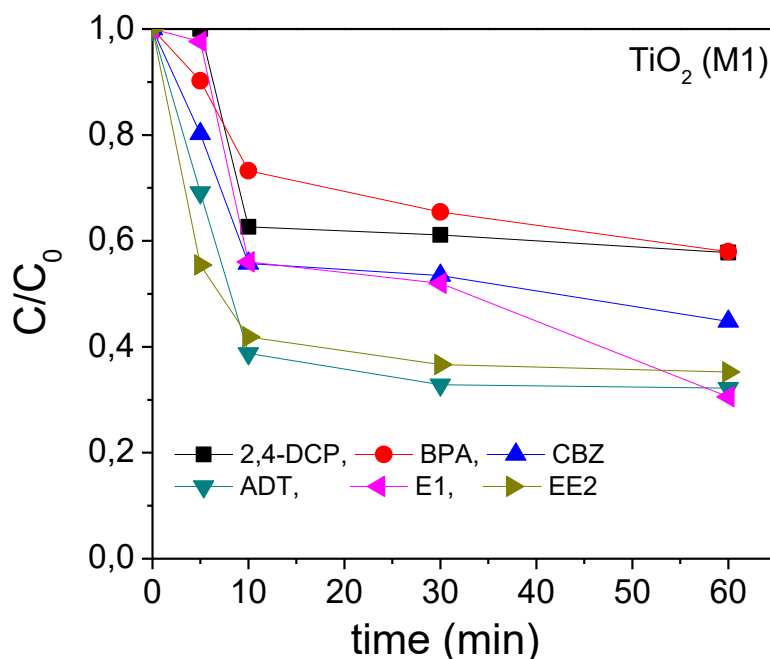
Σχήμα 5.12: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στην αποδόμηση των εξεταζόμενων ουσιών, απουσία καταλύτη.

Παρατηρείται ότι η προσομοιωμένη ηλιακή ακτινοβολία δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την αποδόμηση των συγκεκριμένων οργανικών ρύπων. Πιο συγκεκριμένα, οι ουσίες 2,4- dichlorophenol (2,4-DCP), Bisphenol A (BPA) και 17 α - ethinylestradiol (EE2) φαίνεται να μην επηρεάζονται καθόλου από την ηλιακή ακτινοβολία, καθώς η συγκέντρωσή τους κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης παραμένει σταθερή. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία. Για τη 2,4-DCP οι Li et al. [103], ανέφεραν ότι απουσία καταλύτη η αποδόμηση της ένωσης ήταν αμελητέα (σε 60 min το ποσοστό αποδόμησης ήταν μικρότερο του 10%). Όσον αφορά την ένωση BPA, έχει παρατηρηθεί ότι η φωτόλυση δεν συμβάλλει στην υποβάθμιση της, καθώς έπειτα από 3h ακτινοβολήσης η απομάκρυνση της ήταν αμελητέα [104, 105]. Οι Frontistis et al. [106], εξέτασαν την αποδόμηση της οργανικής ένωσης EE2 με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, απουσία καταλύτη στο διάλυμα, και βρήκαν ότι η απομάκρυνση της ήταν μόνο 2% σε 60 min. Για τις υπόλοιπες τρεις ενώσεις (Carbamazepine (CBZ), Androsterone (ADT) και Estrone (E1)) παρατηρήθηκε ότι η ηλιακή ακτινοβολία επιδρά ως ένα μικρό ποσοστό στην αποδόμηση τους. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των CBZ και E1 εμφανίστηκαν

να είναι όμοια. Σχεδόν το 10% της απομάκρυνσης των δύο αυτών ενώσεων οφείλεται στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα για τις δύο αυτές ουσίες συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Yang et al. [107], ανέφεραν ότι η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στην αποδόμηση της CBZ επέφερε μια μικρή μείωση στη συγκέντρωσή της έπειτα από 70min. Αντίστοιχα, οι Han et al. [108], βρήκαν ότι η ουσία E1 μπορεί να απομακρυνθεί σε ποσοστό 8,6% σε 20min παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Τέλος, η ένωση ADT (Σχήμα 5.12) φαίνεται να είναι η πιο ευάλωτη ένωση στην έκθεση της σε ηλιακή ακτινοβολία από τις υπόλοιπες εξεταζόμενες ενώσεις, καθώς μέσα σε 60 min το ποσοστό αποδόμησης της φτάνει περίπου το 30%. Δυστυχώς, δεν υπάρχει κάποια αναφορά στη βιβλιογραφία για την αποδόμηση της ένωσης αυτής παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας, ώστε να είναι εφικτή μια σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

5.2.2 Προσρόφηση

Όπως έχει ειπωθεί και προηγουμένως για να ξεκινήσει μια φωτοκαταλυτική αντίδραση θα πρέπει τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα να προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης των ουσιών στην επιφάνεια του TiO_2 (M1) στο σκοτάδι. Η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν ίση με 0.5 g/L.



Σχήμα 5.13: Επίδραση του χρόνου στην προσρόφηση των υπό μελέτη ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη TiO_2 (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

Παρατηρείται ότι όλες οι ουσίες που μελετήθηκαν μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα ποσοστά προσρόφησης των ουσιών στα 60 min ακολουθούν της σειρά: $E1 > ADT > EE2 > CBZ > BPA \approx$

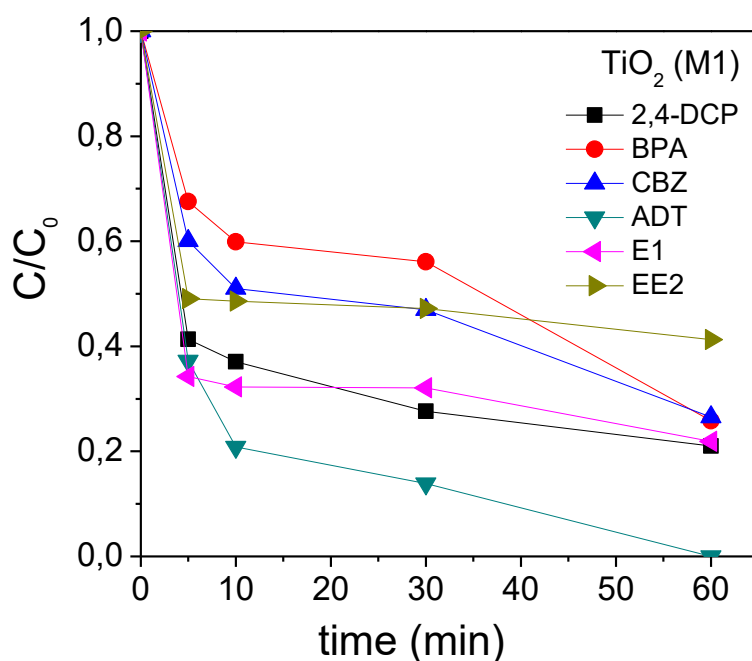
2,4-DCP. Οι διαφορές οφείλονται σε διαφορετική ισχύ ρόφησης κάθε ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και σε ανταγωνιστική ρόφηση μεταξύ των ουσιών.

5.2.3 Φωτοκατάλυση

5.2.3.1 Επίδραση της ενίσχυσης του TiO_2 με άζωτο στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα

Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των εξεταζόμενων οργανικών ουσιών εξετάστηκε για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M1 με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Όσον αφορά στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο M2, τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού (Πίνακες 5.1 και 5.2) έδειξαν ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές διαφορές μεταξύ του ενισχυμένου και μη ενισχυμένου δείγματος, και για αυτό οι καταλύτες αυτοί δεν μελετήθηκαν περαιτέρω.

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των εξεταζόμενων οργανικών ρύπων με χρήση του μη ενισχυμένου καταλύτη TiO_2 (M1).

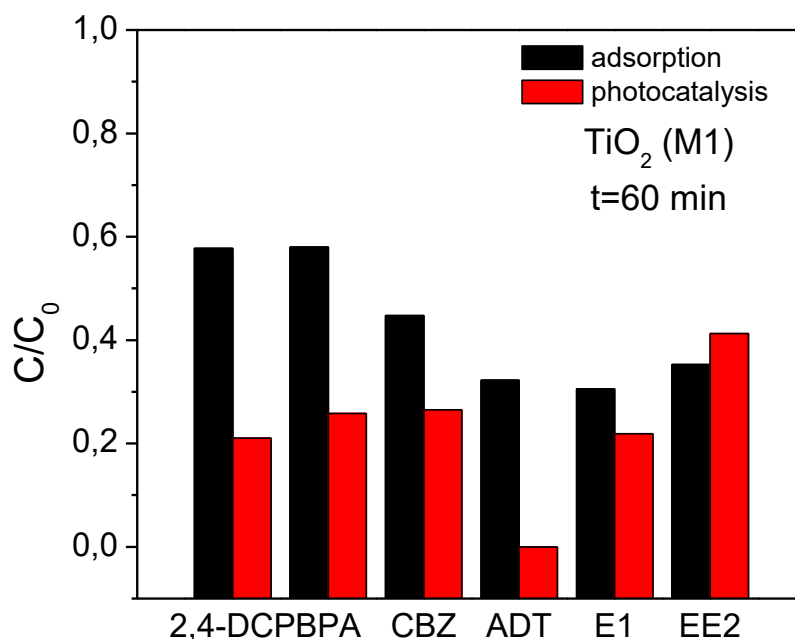


Σχήμα 5.14: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη TiO_2 (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

Παρατηρείται ότι μετά από 60min ακτινοβολήσης επιτυγχάνεται αποδόμηση όλων των οργανικών ουσιών σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50%, το οποίο φαίνεται ότι επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση της ουσίας. Η πιο εύκολα αποδομήσιμη ένωση είναι η androsterone (ADT), καθώς μέσα σε 60min έχει

αποδομηθεί πλήρως, ενώ δυσκολότερη φαίνεται να είναι η αποδόμηση της ουσίας 17α-ethinylestradiol (EE2).

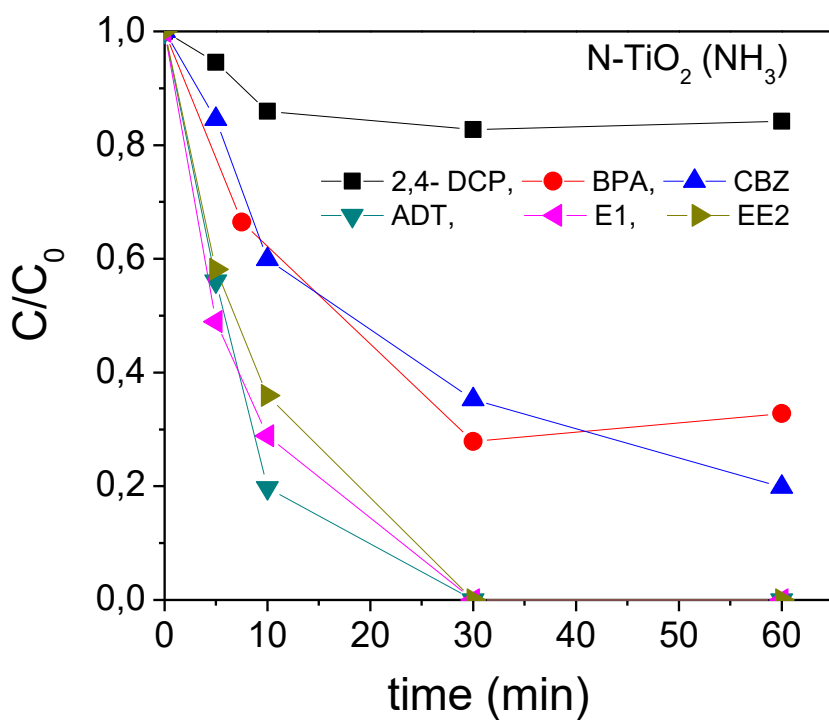
Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται η συγκέντρωση κάθε ουσίας σε χρόνο 60 min με και χωρίς ακτινοβολία, με σκοπό να συγκριθεί η προσροφητική ικανότητα των ουσιών με την ικανότητα φωτοκαταλυτικής τους διάσπασης με χρήση καταλύτη TiO_2 (M1).



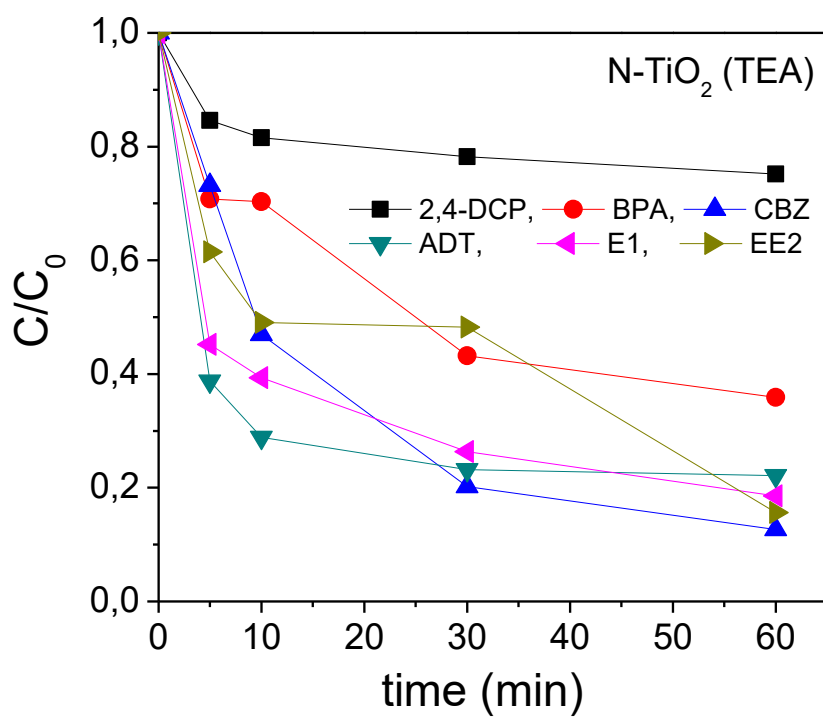
Σχήμα 5.15: Σύγκριση προσρόφησης και φωτοκατάλυσης στην απομάκρυνση των ουσιών στα 60 min με καταλύτη TiO_2 (M1), συγκέντρωση καταλύτη 0,5g/L.

Παρατηρείται ότι όλες οι ενώσεις εμφανίζουν μεγαλύτερη αποδόμηση-απομάκρυνση παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Εξαίρεση αποτελεί η ένωση EE2, όπου η φωτοκαταλυτική της διάσπαση είναι λίγο μικρότερη από την ικανότητα της να προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Μια εξήγηση για το φαινόμενο αυτό, θα μπορούσε να είναι ότι η EE2 ροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη ισχυρά με αποτέλεσμα να μη μπορεί να αντιδράσει-αποδομηθεί.

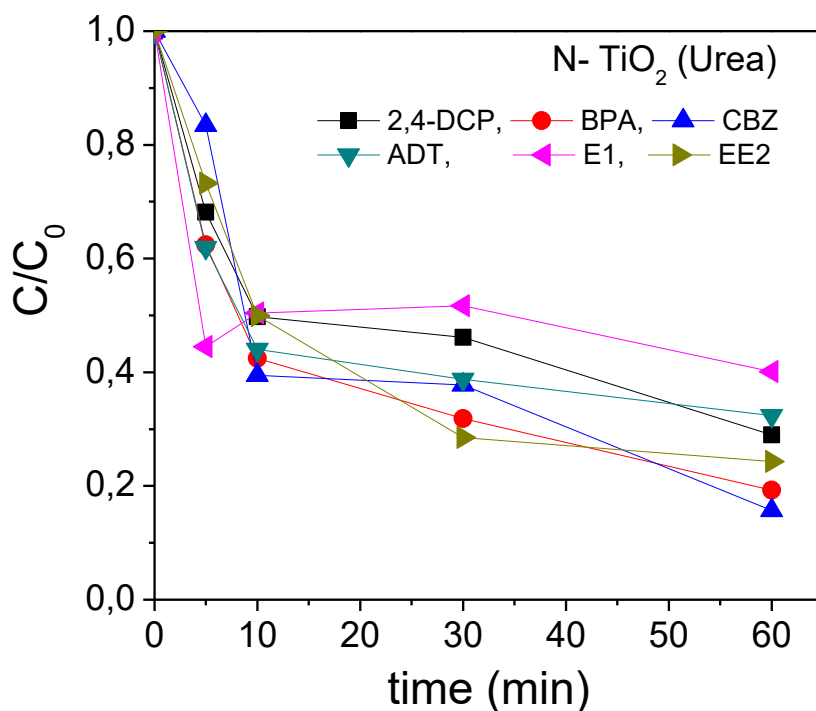
Στα Σχήματα 5.16- 5.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα φωτοκαταλυτικής συμπεριφοράς των ουσιών με χρήση των ενισχυμένων με άζωτο καταλυτών.



Σχήμα 5.16: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη N-TiO₂ (NH₃) (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

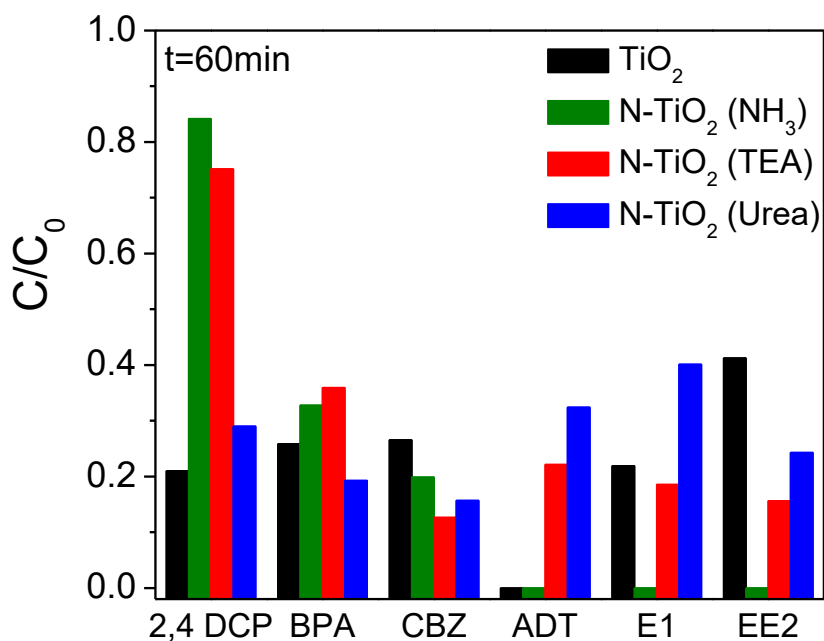


Σχήμα 5.17: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη N-TiO₂ (TEA) (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.



Σχήμα 5.18: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη N-TiO₂ (Urea) (M1). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι δεν υπάρχει κάποια ξεκάθαρη τάση σε σχέση με το μη ενισχυμένο δείγμα. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 5.19, στο οποίο συγκρίνονται, για κάθε καταλύτη, οι συγκεντρώσεις των ουσιών που έχουν απομείνει στο διάλυμα μετά από 60 min ακτινοβολήσης.



Σχήμα 5.19: Σύγκριση επίδρασης των ενισχυμένων με άζωτο και μη καταλυτών της μεθόδου M1 στη φωτοαποδόμηση των υπό μελέτη ενώσεων.

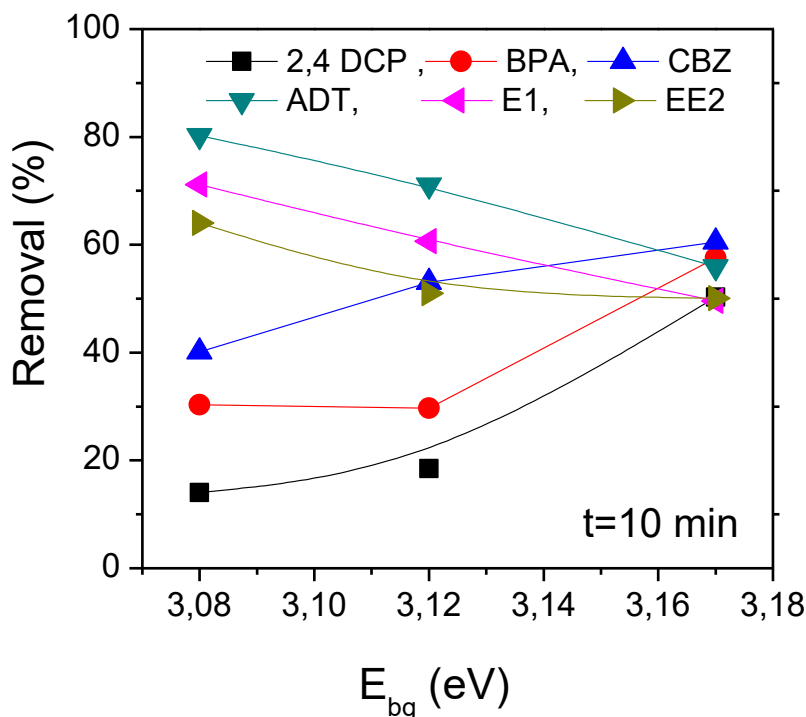
Η απομάκρυνση κάθε ουσίας από το διάλυμα βελτιώνεται ακολουθώντας τη παρακάτω σειρά:

- ♣ **2,4-DCP:** N-TiO₂ (NH₃) < N-TiO₂ (TEA) < N-TiO₂ (Urea) < TiO₂ (M1)
- ♣ **BPA:** N-TiO₂ (TEA) < N-TiO₂ (NH₃) < TiO₂ (M1) < N-TiO₂ (Urea)
- ♣ **CBZ:** TiO₂ (M1) < N-TiO₂ (NH₃) < N-TiO₂ (Urea) < N-TiO₂ (TEA)
- ♣ **ADT:** N-TiO₂ (Urea) < N-TiO₂ (TEA) < TiO₂ (M1) < N-TiO₂ (NH₃)
- ♣ **E1:** N-TiO₂ (Urea) < TiO₂ (M1) < N-TiO₂ (TEA) < N-TiO₂ (NH₃)
- ♣ **EE2:** TiO₂ (M1) < N-TiO₂ (Urea) < N-TiO₂ (TEA) < N-TiO₂ (NH₃)

Γενικά, παρατηρείται ότι η ενίσχυση με άζωτο οδηγεί σε βελτίωση τη φωτοκαταλυτικής αποδόμησης σχεδόν όλων των ουσιών, χωρίς ωστόσο να υπάρχει κάποια τάση σε σχέση με τη πρόδρομη ένωση αζώτου με την οποία ενισχύθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ορμόνες, ADT, E1 και EE2 με χρήση του καταλύτη N-TiO₂ (NH₃) αποδομούνται πλήρως μετά από 30min ακτινοβολήσης. Εξαιρέση αποτελεί η αποδόμηση της ένωσης 2,4-DCP, η οποία είναι ταχύτερη με χρήση μη ενισχυμένου TiO₂. Το αποτέλεσμα αυτό δεν συμφωνεί με τη βιβλιογραφία, όπου έχει αναφερθεί ότι η ενίσχυση του TiO₂ με άζωτο διευκολύνει την απομάκρυνση της 2,4-DCP [109]. Για την αποδόμηση της BPA κάποιοι ερευνητές, παρατήρησαν ότι ο καταλύτης N-TiO₂ εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τον μη ενισχυμένο καταλύτη, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση αζώτου την ουρία [102], [110]. Οι Mamane et al. [111], παρατήρησαν πως η ενίσχυση με άζωτο του TiO₂ βελτίωσε τις οπτικές ιδιότητες του και κατάφερε να αποδομήσει τη CBZ σε ποσοστό μεγαλύτερο από 60% σε 90min. Οι Dimitroula et al. [112], μελέτησαν την αποδόμηση μίγματος phenol, BPA και EE2 με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας και καταλύτη N-TiO₂, και βρήκαν ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης των ουσιών ήταν μικρότερα από τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης των ουσιών της παρούσας εργασίας. Όσον αφορά στις ορμόνες ADT και E1, δεν έχει δημοσιευτεί κάποια σχετική εργασία. Οι παρατηρούμενες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας και της παρούσας εργασίας μπορούν να αποδοθούν σε διάφορους παράγοντες, όπως η διαφορετική μέθοδος σύνθεσης των καταλυτών, οι διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των ουσιών και η διαφορετική συγκέντρωση καταλύτη. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η ταυτόχρονη διάσπαση έξι διαφορετικών ρύπων, σε αντίθεση με την πλειοψηφία των προηγούμενων μελετών όπου διερευνάται η αποδόμηση κάθε ουσίας χωριστά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτών, οι ιδιότητες εκείνες που μεταβάλλονται με χρήση διαφορετικής πρόδρομης ένωσης αζώτου για την ενίσχυση του TiO₂ είναι (α) το ενεργειακό χάσμα, (β) το μέσο

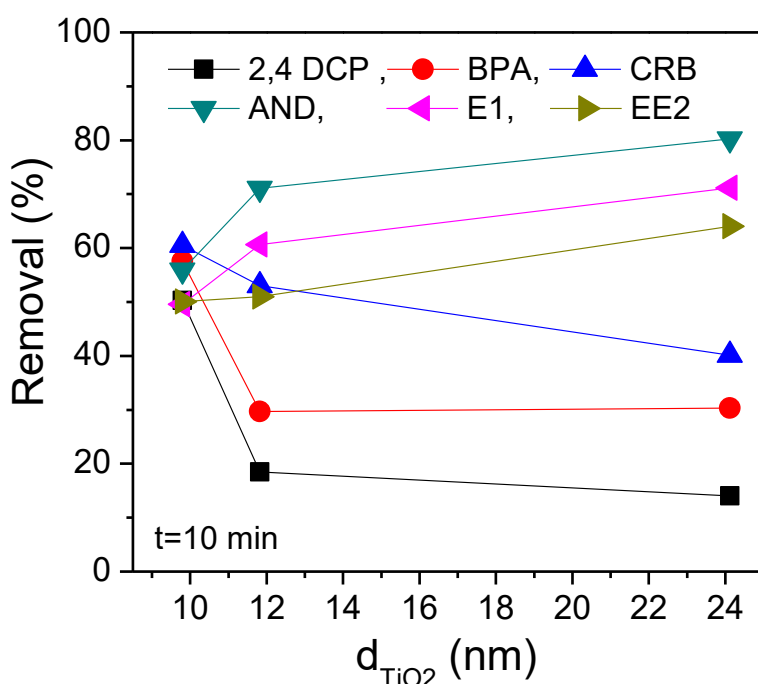
μέγεθος των κρυσταλλιτών και (γ) σε μικρότερο βαθμό η ειδική επιφάνεια του TiO_2 . Με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση των παραπάνω ιδιοτήτων στην απόδοση των καταλυτών, έγινε μία προσπάθεια να συσχετιστούν οι οπτικές και φυσικοχημικές ιδιοτήτων των υλικών με τη φωτοκαλυτική τους ενεργότητα. Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης κάθε ουσίας για χρόνο ακτινοβολήσης $t=10$ min συναρτήσει του ενεργειακού χάσματος των καταλυτών.



Σχήμα 5.20: Επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης κάθε ουσίας συναρτήσει του ενεργειακού χάσματος των ενισχυμένων καταλυτών N-TiO_2 (M1).

Παρατηρείται ότι για τις ουσίες ADT, E1 και EE2 το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται (κατά ένα παράγοντα ~ 1.5) καθώς μειώνεται το ενεργειακό χάσμα, ενώ οι ουσίες 2,4 DCP, BPA και CBZ παρουσιάζουν αντίθετη συμπεριφορά. Σύμφωνα με τις αρχές της φωτοκατάλυσης, μείωση του ενεργειακού χάσματος αναμένεται να οδηγήσει σε ευκολότερη ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη και κατ' επέκταση σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Είναι λοιπόν πιθανό η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας που παρατηρείται για τις ουσίες 2,4 DCP, BPA και CBZ να οφείλεται στην ισχυρότερη επίδραση κάποιας άλλης ιδιότητας του φωτοκαταλύτη. Δεδομένου ότι η μεταβολή στην ειδική επιφάνεια για τους ενισχυμένους καταλύτες δεν είναι σημαντική (3.0 - $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$), το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 , το οποίο μεταβάλλεται στο εύρος 9.8 - 24.1 nm , αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο. Όπως συζητήθηκε παραπάνω (Σχήμα 5.11A) το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 αυξάνεται καθώς μειώνεται το ενεργειακό χάσμα. Ωστόσο, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα δεν αναμένεται να ακολουθεί απαραίτητα την ίδια τάση. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 5.21, στο οποίο παρουσιάζεται το ποσοστό

απομάκρυνσης κάθε ουσίας συναρτήσει του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO_2 . Είναι φανερό ότι η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών ADT, E1 και EE2 ευνοείται σε καταλύτες με μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών, με το ποσοστό απομάκρυνσης να αυξάνεται κατά ένα παράγοντα 1.5 με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 9.8 σε 24.1 nm. Αντιθέτως, η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών 2,4 DCP, BPA και CBZ ευνοείται σε καταλύτες με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών με το ποσοστό απομάκρυνσης τους να μειώνεται κατά ένα παράγοντα 3.7 με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 9.8 σε 24.1 nm.



Σχήμα 5.21: Επίδραση του ποσοστού απομάκρυνσης κάθε ουσίας συναρτήσει του μεγέθους των κρυσταλλιτών των ενισχυμένων καταλυτών N- TiO_2 (M1).

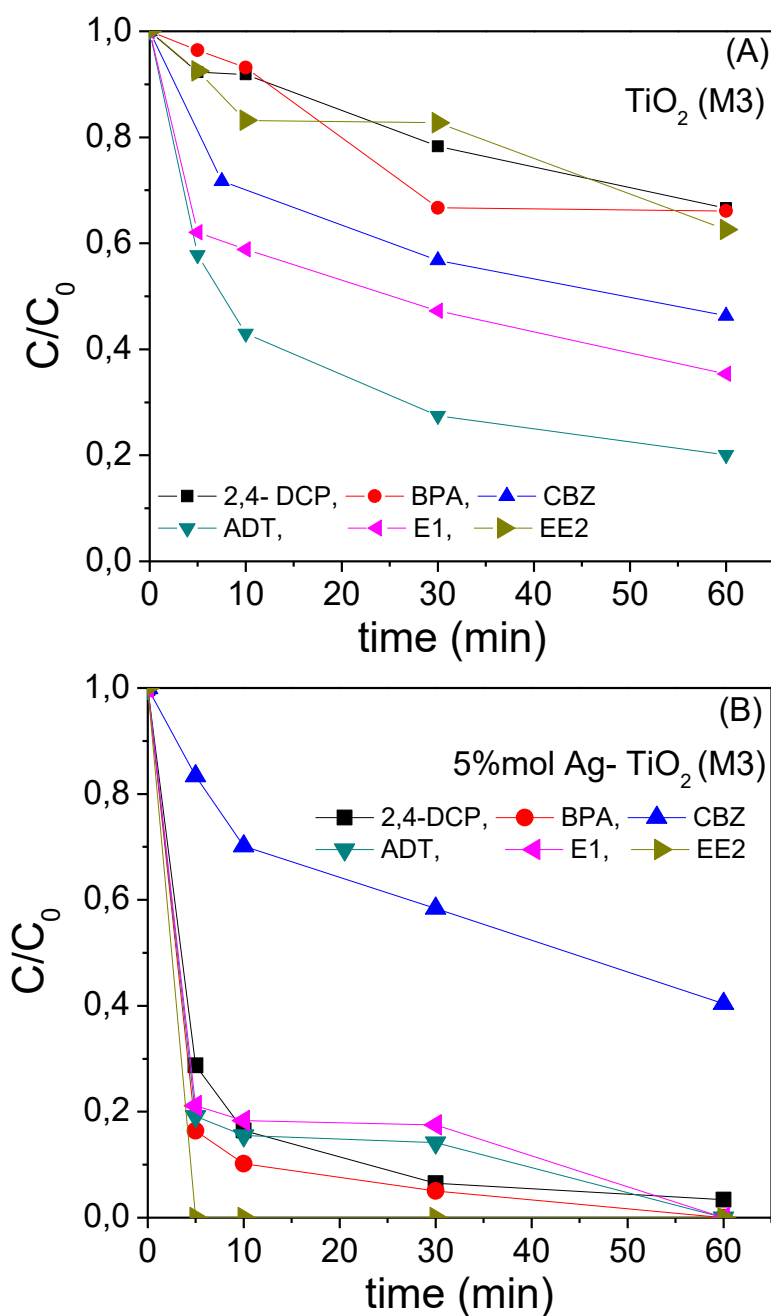
Το αποτέλεσμα αυτό έχει εξαιρετική σημασία και θα μπορέσει να χρησιμοποιηθεί μελλοντικά για τη βελτιστοποίηση των ενισχυμένων με άζωτο καταλυτών TiO_2 για αντίστοιχες εφαρμογές.

Αξιζει επίσης να σημειωθεί ότι ο καταλύτης N- TiO_2 (NH_3), ο οποίος παρουσίασε βέλτιστη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά για τις ορμόνες ADT, E1 και EE2, είναι ο μόνος που αποτελείται από μίγμα ανατάση και ρουτιλίου σε αναλογία 90.5:9.5. Όπως είναι γνωστό, ανάμεσα στις ιδιότητες του ευρέως γνωστού εμπορικού καταλύτη TiO_2 (Degussa P25) οι οποίες ευθύνονται για την υψηλή καταλυτική του ενεργότητα για ένα ευρύ φάσμα φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, είναι ότι αποτελείται από μίγμα ανατάση και ρουτιλίου σε αναλογία 75:25. Είναι λοιπόν πιθανό ότι η βέλτιστη συμπεριφορά που παρουσιάζει ο καταλύτης N- TiO_2 (NH_3) για τη

φωτοκαταλυτική διάσπαση των ορμονών ADT, E1 και EE2 να οφείλεται σε κάποιο βαθμό και στην ύπαρξη ρουτιλίου στη κρυσταλλική του δομή.

5.2.3.2 Επίδραση της ενίσχυσης του TiO_2 με άργυρο στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα

Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μελέτη της επίδρασης της ενίσχυσης του TiO_2 με Ag στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των επίμονων μικρορύπων με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας.



Σχήμα 5.22: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσεως στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη (A) TiO_2 (M3) και (B) 5%mol Ag- TiO_2 (M3). Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

Παρατηρείται ότι ο ενισχυμένος καταλύτης με άργυρο είναι πιο αποδοτικός στην αποδόμηση όλων των εξεταζόμενων ενώσεων σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 . Συγκεκριμένα, ο καταλύτης 5%Ag- TiO_2 οδηγεί σε πλήρη αποδόμηση όλων των οργανικών ενώσεων σε χρόνο ακτινοβολήσης 60 min. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η ένωση CBZ, η αποδόμηση της οποίας φτάνει στο 60% στο ίδιο χρονικό διάστημα. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατήρησαν και οι Fakhouri et al [113], οι οποίοι εξέτασαν την αποδόμηση της CBZ με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας σε καταλύτες TiO_2 ενισχυμένους με διάφορες περιεκτικότητες Ag. Ο καταλύτης που παρουσίασε τη βέλτιστη συμπεριφορά ήταν ο 3%Ag- TiO_2 , με χρήση του οποίου επετεύχθη μεγαλύτερη αποδόμηση της ένωσης CBZ (58% αποδόμηση) σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 (33% αποδόμηση) σε 60min. Καλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα παρατήρησαν και οι Leong et al [114] στη διάσπαση της 2,4- DCP, καθώς ο ενισχυμένος καταλύτης 3%Ag- TiO_2 οδήγησε σε υψηλότερα ποσοστά διάσπασης σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 . Οι Leong et al. [115] μελέτησαν την επίδραση της ενίσχυσης του TiO_2 με Ag για την αποδόμηση της BPA βρήκαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA, σε δεδομένο χρόνο (60 min), αυξάνεται περίπου κατά 20% με προσθήκη Ag. Δυστυχώς για τις υπόλοιπες οργανικές ενώσεις δεν υπάρχει βιβλιογραφία έτσι ώστε να γίνει μια περεταίρω σύγκριση. Γενικότερα όλοι οι ερευνητές αποδίδουν την καλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα που εμφανίζουν οι ενισχυμένοι καταλύτες Ag- TiO_2 σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO_2 στην ενίσχυση του διαχωρισμού ηλεκτρονίων-οπών καθώς η ύπαρξη του αργύρου ενεργεί ως παγίδα ηλεκτρονίων [86, 116]. Τα ηλεκτρόνια μέσω του αργύρου αντιδρούν με το προσροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του και παράγουν ρίζες υπεροξειδικού ανιόντος ($\bullet\text{O}_2^-$), ενώ οι οπές δημιουργούν ρίζες υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης με τα μόρια του νερού [115]. Επίσης η καλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα των Ag- TiO_2 υπό την ηλιακή ακτινοβολία εξηγείται λόγω της επίδρασης του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance, SPR) μέσω του αργύρου η οποία επάγει τη φωτοκαταλυτική δράση του καταλύτη υπό την ακτινοβολία του ορατού φωτός. Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν, μπορεί να εξηγηθεί η καλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης 5%mol Ag- TiO_2 . Αν και η βελτίωση της απόκρισης στην ορατή ακτινοβολία δεν είναι σημαντική για τον ενισχυμένο με Ag καταλύτη της παρούσας μελέτης, η μείωση του ενεργειακού χάσματος από 3,21 σε 3,04 eV πιθανόν να διευκολύνει την ενεργοποίηση του, οδηγώντας σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς. Αν και δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί από τα πειράματα χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία, είναι πιθανό ένα ποσοστό του αργύρου εκτός από το κρυσταλλικό πλέγμα να έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια του καταλύτη επηρεάζοντας έτσι τις

φυσικοχημικές του ιδιότητες και κατ' επέκταση τη ροφητική ικανότητα των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι στη περίπτωση της ενίσχυσης με Ag, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστο, γεγονός που φανερώνει ότι δεν υπάρχει αντίστοιχη επίδραση με αυτήν που παρατηρήθηκε στη περίπτωση της ενίσχυσης με άζωτο.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση ενισχυμένων καταλυτών TiO_2 με άζωτο και άργυρο, τον χαρακτηρισμό τους αλλά και την εφαρμογή τους για την φωτοκαταλυτική διάσπαση αναδυόμενων ρύπων προτεραιότητας, με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Οι οργανικοί μικρορύποι που μελετήθηκαν ήταν η 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), η Bisphenol A (BPA), η Carbamazepine (CBZ), η Androsterone (ADT), η Estrone (E1) και η 17 α -ethinylestradiol (EE2). Συνοπτικά, τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι τα εξής:

Με βάση τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των καταλυτών, βρέθηκε ότι:

- Όλοι οι καταλύτες αποτελούνται από TiO_2 στη μορφή του ανατάση, με εξαίρεση τον καταλύτη N- TiO_2 (NH_3), ο οποίος περιλαμβάνει 90% ανατάση και 10% ρουτίλιο και τους καταλύτες TiO_2 (M1), N- TiO_2 (Urea) (M1), TiO_2 (M2), οι οποίοι περιλαμβάνουν τη φάση του μπρουκίτη σε ποσοστά που 7%, 5% και 24%, αντίστοιχα. Για τον καταλύτη που ενισχύθηκε με άργυρο δεν παρατηρήθηκε κάποια χαρακτηριστική κορυφή του αργύρου, πιθανόν λόγω της μικρής περιεκτικότητας του.
- Η ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο επηρεάζει το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του, με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση της πρόδρομης ένωσης αζώτου που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 αυξάνεται από 9,3 σε 24,1 nm ακολουθώντας τη σειρά $\text{TiO}_2 < \text{N-TiO}_2$ (Urea) $< \text{N-TiO}_2$ (TEA) $< \text{N-TiO}_2$ (NH_3). Η ενίσχυση του TiO_2 με Ag αφήνει το μέγεθος των κρυσταλλιτών TiO_2 πρακτικά ανεπηρέαστο.
- Η ειδική επιφάνεια των ενισχυμένων με άζωτο καταλυτών μειώνεται σημαντικά (από 117,7 m_2/g έως 3 m_2/g) σε σύγκριση με αυτή του μη ενισχυμένου δείγματος. Στη περίπτωση της ενίσχυσης του TiO_2 με Ag η ειδική επιφάνεια μειώνεται σε μικρότερο βαθμό (από 115,5 m_2/g έως 83,8 m_2/g).
- Το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 μειώνεται από 3,24 eV σε 3,08 eV με τη προσθήκη αζώτου, ακολουθώντας τη σειρά $\text{TiO}_2 > \text{N-TiO}_2$ (Urea) $> \text{N-TiO}_2$ (TEA) $> \text{N-TiO}_2$ (NH_3). Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η μείωση του ενεργειακού χάσματος επηρεάζεται από την πρόδρομη ένωση αζώτου που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση. Η ενίσχυση του

TiO₂ με Ag οδηγεί σε ανάλογη μείωση του ενεργειακού χάσματος (από 3,21 eV σε 3,04 eV).

Με βάση τα πειράματα φωτοκαταλυτικής ενεργότητας, βρέθηκε ότι:

- Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων 2,4- dichlorophenol (2,4-DCP), Bisphenol A (BPA) και 17α- ethinylestradiol (EE2) δεν είναι εφικτή απουσία καταλύτη με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Οι ενώσεις Carbamazepine (CBZ) και Estrone (E1) αποδομούνται σε ποσοστό μικρότερο από 10%, ενώ η ένωση Androsterone (ADT) φαίνεται να είναι η πιο ευάλωτη ένωση στην έκθεση της ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς σε 60 min το ποσοστό αποδόμησης της φτάνει περίπου το 30%.
- Όλες οι υπό μελέτη ενώσεις μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη TiO₂ (M1). Το ποσοστό προσρόφησης των ουσιών σε χρόνο 60 min αυξάνεται από 40 σε 75% ακολουθώντας τη σειρά: BPA \approx 2,4-DCP < CBZ < EE2 < ADT < E1.
- Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών μικρορύπων με χρήση του καταλύτη TiO₂ (M1) είναι εφικτή σε ποσοστό μεγαλύτερο από 50% για χρόνο ακτινοβολήσης 60 min. Ταχύτερη είναι η διάσπαση της ουσίας androsterone (ADT), η οποία αποδομείται πλήρως σε χρόνο 60 min, σε αντίθεση με την ουσία 17α-ethinylestradiol (EE2), η απομάκρυνση της οποίας από το διάλυμα δεν ξεπερνάει το ποσοστό των 59% για τον ίδιο χρόνο ακτινοβολήσης.
- Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των περισσότερων μικρορύπων βελτιώνεται με ενίσχυση του TiO₂ με άζωτο, με τρόπο που εξαρτάται από τη φύση της πρόδρομης ένωσης αζώτου που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση των υλικών, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει τις φυσικοχημικές (μέγεθος κρυσταλλιτών TiO₂) και οπτικές ιδιότητες (ενέργεια χάσματος) των υλικών.
- Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών ADT, E1 και EE2 ευνοείται σε καταλύτες με μικρό ενεργειακό χάσμα και μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών, με το ποσοστό απομάκρυνσης τους να αυξάνεται κατά ένα παράγοντα 1,5 με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 9,8 σε 24,1 nm.
- Η επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO₂ φαίνεται να είναι ισχυρότερη σε σχέση με την επίδραση του ενεργειακού χάσματος

στη περίπτωση των ενώσεων 2,4 DCP, BPA και CBZ. Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών αυτών ευνοείται σε μικρούς κρυσταλλίτες TiO_2 , με την ικανότητα απομάκρυνσης τους να μειώνεται κατά ένα παράγοντα 3,7 με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 9,8 σε 24,1 nm.

- Η ενίσχυση με άργυρο οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσότερων ουσιών, επιτυγχάνοντας πλήρη αποδόμηση τους (με εξαίρεση τη ουσία CBZ) σε χρόνο ακτινοβολήσης 60 min. Ταχύτερη είναι η απομάκρυνση της ουσίας E1, η οποία επιτυγχάνεται σε χρόνο μόλις 10 min και με ρυθμό μεγαλύτερο κατά 80% σε σχέση με το ρυθμό απομάκρυνσης της με χρήση μη ενισχυμένου TiO_2 .

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί:

- Η επίδραση μεγέθους κρυσταλλιτών στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 .
- Η επίδραση περιεκτικότητας αργύρου στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2 .
- Η ενίσχυση TiO_2 με μεγαλύτερη ποσότητα NH_3 , η οποία παρουσίασε τη βέλτιστα συμπεριφορά.
- Η καταλυτική συμπεριφορά του εμπορικού καταλύτη TiO_2 (Degussa P25) ώστε να συγκριθεί με τους ενισχυμένους καταλύτες της παρούσας εργασίας.
- Η επίδραση υδατικής μήτρας (π.χ. πόσιμο νερό, υγρά απόβλητα) στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των επίμονων μικρορύπων.
- Η επίδραση συγκέντρωσης καταλύτη στη φωτοκαταλυτική διάσπαση των επίμονων μικρορύπων.
- Η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης των πλέον υποσχόμενων καταλυτών.
- Η επίδραση συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων στο αρχικό διάλυμα.

- Ο μηχανισμός της αντίδρασης ώστε να ανιχνευθούν τα ενδιάμεσα είδη και τα στοιχειώδη βήματα που διέπουν το μηχανισμό διάσπασης κάθε ουσίας.

7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Fast, V. Gude, D. Truax, J. Martin and B. Magbanua, "A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal," *Environmental Processes*, 1–20, 2017.
- [2] D. Aga, Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems, CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [3] J. Jiang, Z. Zhou and V. Sharma, "Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water – A review from global views," *Microchemical Journal*, 110, 292–300, 2013.
- [4] D. Barceló and M. Petrovic, "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387,4,1141–1142, 2007.
- [5] USEPA, *Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis.*, Washington, DC: Office of Research and Development, 1997.
- [6] S. Esplugas, D. Bila, L. Krause and M. Dezotti, "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents," *Journal of Hazardous Materials*, 3, 149, 631–642, 2007.
- [7] C. o. t. E. C. (CEC), "On the implementation of the Community strategy for endocrine disrupters – a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife, Communication from the Commission to the Council and the European Parliament," Brussels, 2001.
- [8] A. Ejhieh and Z. Mobarakeh, "Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 668–676, 2015.
- [9] X. Chen, Y. Dai, J. Guo, T. Liu and X. Wang, "Novel Magnetically Separable Reduced Graphene Oxide (RGO)/ZnFe₂O₄/Ag₃PO₄ Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Performance toward 2,4-Dichlorophenol under Visible Light," *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, 3, 55, 568–578, 2016.

- [10] C. Zhang, M. Zhou, G. Ren, X. Yu, L. Ma, J. Yang and F. Yu, "Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway," *Water Research*, 70, 414–424, 2015.
- [11] W. Wu, G. Shan, S. Wang, L. Zhu, L. Yue, Q. Xiang, Y. Zhang and Z. Li, "Environmentally relevant impacts of nano-TiO₂ on abiotic degradation of bisphenol A under sunlight irradiation.," *Environmental Pollution*, 216, 166–172, 2016.
- [12] J. Michałowicz, "Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2, 37, 738–758, 2014.
- [13] N. Hoshiyama, A. Dabwan, H. Katsumata, T. Suzuki, M. Furukawa and S. Kaneco, "Enhanced Photocatalytic Degradation of Bisphenol A in Aqueous Solution by Ag-Doping ZnO," *Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*, 6, 13–17, 2016.
- [14] A. Achilleos, E. Hapeshi, N. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos and D. Fatta-Kassinos, "UV-A and Solar Photodegradation of Ibuprofen and Carbamazepine Catalyzed by TiO₂," *Separation Science and Technology*, 45, 1564–1570, 2010.
- [15] P. Okkerman and C. Groshart, *Chemical study on estrogens*, 2001.
- [16] R. Mundaca, M. Moreno-Guzmán, M. Eguílaz, P. Yáñez-Sedeño and J. Pingarrón, "Enzyme biosensor for androsterone based on 3 α -hydroxysteroid dehydrogenase immobilized onto a carbon nanotubes/ionic liquid/NAD⁺ composite electrode," *Talanta*, 99, 697–702, 2012.
- [17] A. Aris, A. Shamsuddin and S. Praveena, "Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review," *Environment International*, 69, 104–119, 2014.
- [18] S. Bartelt-Hunt, D. Snow, T. Damon-Powell and D. Miesbach, "Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste facilities," *Journal of Contaminant Hydrology*, 123, 94–103, 2011.

- [19] M. Kuster, M. de Alda and D. Barceló, "Estrogens and Progestogens in Wastewater, Sludge, Sediment, and Soil," *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5*, 1– 24, 2005.
- [20] "PubChem," Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
- [21] R. S. o. Chemistry, «ChemSpider,» Available: <http://www.chemspider.com>.
- [22] Qian.Y., J. Zhang, Y. Zhang, J. Chen and X. Zhou, "Degradation of 2,4-dichlorophenol by nanoscale calcium peroxide: Implication for groundwater remediation," *Separation and Purification Technology*, 166, 222–229, 2016.
- [23] L. Keith and W. Telliard, "ES&T special report: priority pollutants: I-a perspective view," *Environmental Science & Technology*, 13, 416–423, 1979.
- [24] B. Bukowska, "Effects of 2,4-D and its metabolite 2,4-dichlorophenol on antioxidant enzymes and level of glutathione in human erythrocytes," *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*, 135, 435–441, 2003.
- [25] X. Zhang, J. Zha, W. Li, L. Yang and Z. Wang, "Effects of 2,4-dichlorophenol on the expression of vitellogenin and estrogen receptor genes and physiology impairments in Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*)," *Environmental Toxicology*, 23, 694–701, 2008.
- [26] J. Jackson and R. Sutton, "Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA," *Science of The Total Environment*, 405, 153 –160, 2008.
- [27] J. Sánchez-Avila, J. Bonet, G. Velasco and S. Lacorte, "Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant," *Science of the Total Environment*, 407, 4157–4167, 2009.
- [28] H. Kuch and K. Ballschmiter, "Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range," *nvironmental Science and Technology*, 15, 35, 3201-3206, 2001.
- [29] S. Flint, T. Markle, S. Thompson and E. Wallace, "Bisphenol A exposure,

- effects, and policy: A wildlife perspective," *Journal of Environmental Management*, 104, 19-34, 2012.
- [30] X. Wang and T. Lim, "Solvothermal synthesis of C-N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor," *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 355-364, 2010.
- [31] M. Wright-Walters, C. Volz, E. Talbott and D. Davis, "An updated weight of evidence approach to the aquatic hazard assessment of Bisphenol A and the derivation a new predicted no effect concentration (Pnec) using a non-parametric methodology," *Science of the Total Environment*, 409, 676-685, 2011.
- [32] L. Yang, Z. Li, H. Jiang, W. Jiang, R. Su, S. Luo and Y. Luo, "Photoelectrocatalytic oxidation of bisphenol A over mesh of TiO₂/graphene/Cu₂O," *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 75-85, 2016.
- [33] W. Zhang, Y. Ding, S. Boyd, B. Teppen and H. Li, "Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays," *Chemosphere*, no. 81, p. 954-960, 2010.
- [34] J. Xu, L. Li, C. Guo, Y. Zhang and W. Meng, "Photocatalytic degradation of carbamazepine by tailored BiPO₄: efficiency, intermediates and pathway," *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 285-292, 2013.
- [35] Q. Zhang, J. Chen, C. Dai, Y. Zhang and X. Zhou, "Degradation of carbamazepine and toxicity evaluation using the UV/persulfate process in aqueous solution," *Chemical Technology and Biotechnology*, 4, 90, 701-708, 2015.
- [36] G. Ying, R. S. Kookana and Y. Ru, "Occurrence and fate of hormone steroids in the environment," *Environment International*, 28, 545- 551, 2002.
- [37] M. Pollock, M. Dube and R. Schryer, "Investigating the link between pulp mill effluent and endocrine disruption: attempts to explain the presence of intersex fish in the Wabigoon River, Ontario, Canada," *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, 952-965, 2010.
- [38] S. Ahmed, "The immune system as a potential target for environmental

estrogens (endocrine disrupters): a new emerging field," *Toxicology*, 150, 191-206, 2000.

- [39] G. Delbes, C. Levacher and R. Habert, "Estrogen effects on fetal and neonatal testicular development," *Reproduction*, 132, 527-538, 2006.
- [40] J. McLachlan, E. Simpson and M. Martin, "Endocrine disrupters and female reproductive health," *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 20, 63-75, 2006.
- [41] Π. Παναγιωτοπούλου, *Ειδικά θέματα καταλυτικών επιφανειών και καταλυτικών διερασιών για περιβαλλοντικές εφαρμογές*, Πανεπιστημιακές διαλέξεις, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015.
- [42] Α. Πεταλά, *Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- [43] R. Molinari, C. Lavorato and P. Argurio, "Recent progress of photocatalytic membrane reactors in watertreatment and in synthesis of organic compounds. A review," *Catalysis Today*, 281, 144-164, 2017.
- [44] Ι. Πούλιος, *Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης*.
- [45] J. Herrmann, "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions," *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461-468, 2010.
- [46] D. Kontarides, *Photocatalysis*, Oxford, UK: EOLSS Publishers, 2010.
- [47] Β. Δασκαλάκη, *Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγ'η υδρογ'ονου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας*, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
- [48] M. Pelaez, N. Nolan, S. Pillai, M. Seery, P. Falaras, A. Kontos, P. Dunlop, J. Hamilton, J. Byrne, K. O'Shea, M. Entezari and D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331-349, 2012.

- [49] A. Hoffman, E. Carraway and M. Hoffmann, "Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids," *Environmental Science and Technology*, 5, 28, 776–785, 1994.
- [50] Π. Καραφίνα, *Σύνθεση φωτοκαταλυτών για τη διάσπαση του αντιβιοτικού SMX σε υδατικά διαλύματα*, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
- [51] Ν. Ξεκουκουλωτάκης, *Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων*, Πανεπιστημιακές Διαλέξεις, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2016.
- [52] Ζ. Φροντιστής, *Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξειδωσης*, Διδακτορική διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011.
- [53] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, London: IWA Publishing, 2004.
- [54] Φ. Μπόκαρη, *Προηγμένη οξείδωση οργανικού φορτίου εκροής*, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2010.
- [55] L. Luo, Y. Yang, A. Zhang, M. Wang, Y. Liu, L. Bian, F. Jiang and X. Pan, "Hydrothermal synthesis of fluorinated anatase TiO₂/ reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic degradation of bisphenol A," *Applied Surface Science*, no. 353, p. 469– 479, 2015.
- [56] Μ. Αντωνοπούλου, *Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων προτεραιότητας σε υδατικά συστήματα*, Διδακτορική διατριβή, Αγρίνιο: Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- [57] H. Park, Y. Park, W. Kim and W. Choi, "Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, no. 15, p. 1– 20, 2013.
- [58] Κ. Θεοφυλάκτου, *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική δράση νανοςύνθετων ιπτάμενης τέφρας- TiO₂*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015.
- [59] R. Fagan, D. McCormack, D. Dionysiou and S. Pillai, "A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria,

cyanotoxins and contaminants of emerging concern," *Materials Science in Semiconducto rProcessing*, 42, 2-14, 2016.

- [60] Y. Lan, Y. Lu and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," *Nano Energy*, 2, 5, 1031-1045, 2013.
- [61] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, 238, 37-38, 1972.
- [62] S. Frank and A. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder," *Journal of the American Chemical Society*, 99, 303-304, 1977.
- [63] J. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.
- [64] M. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez and J. Coronado, "Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities," *Energy & Environmental Science*, 2, 1231-1257, 2009.
- [65] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. Paganini and E. Giamello, "N-doped TiO₂: Theory and experiment," *Chemical Physics*, 339, 44-56, 2007.
- [66] J. Ouyang, M. Chang and X. Li, "CdS-sensitized ZnO nanorod arrays coated with TiO₂ layer for visible light photoelectrocatalysis," *Journal of Materials Science*, 47, 9, 4187-4193, 2012.
- [67] R. Daghrir, P. Drogui and D. Robert, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3581-3599, 2013.
- [68] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S. Leghari and S. Sajjad, "Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides," *Energy & Environmental Science*, 3, 715-726, 2010.
- [69] S. Sato, "Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region," *Chemical Physics Letters*, 123, 126-128, 1986.
- [70] V. Etacheri, M. Seery, S. Hinder and S. Pillai, "Highly visible light active TiO₂-xN_x heterojunction photocatalysts," *Chemistry of Materials*, 22,

3843–3853, 2010.

- [71] A. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentin and G. Pacchioni, "The nature of defects in fluorine-doped TiO₂," *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8951–8956, 2008.
- [72] D. Hamal and K. Klabunde, "Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂," *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 514–522, 2007.
- [73] S. Sridhar, A. Viswanathan, K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu and N. Parthasarathi, "Enhanced visible light photocatalytic activity of P-block elements (C, N and F) doped porous TiO₂ coatings on Cp-Ti by micro-arc oxidation," *Journal of Porous Materials*, 22, 2, 545–557, 2015.
- [74] A. Giannakas, M. Antonopoulou, C. Daikopoulos, Y. Deligiannakis and I. Konstantinou, "Characterization and catalytic performance of B-doped, B-N co-doped and B-N-F tri-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 44–54, 2016.
- [75] F. Li, X. Wang, Y. Zhao, J. Liu, Y. Hao, R. Liu and D. Zhao, "Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated N-B-F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route," *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 442–453, 2014.
- [76] P. Wang, P. Yap and T. Lim, "C-N-S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation," *Applied Catalysis A: General*, 1–2, 399, 252–261, 2011.
- [77] S. In, A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M. Tikhov, D. Wright and R. Lambert, "Effective Visible Light-Activated B-Doped and B,N-Codoped TiO₂ Photocatalysts," *American Chemical Society*, 129, 13790–13791, 2007.
- [78] K. Demeestre, J. Dewulf, T. Ohno, P. Salgado and H. Langenhove, "Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, 61, 140–149, 2005.

- [79] M. Kang, "The superhydrophilicity of Al-TiO₂ nanometer sized material synthesized using a solvothermal method," *Materials Letters*, 59, 3122–3127, 2005.
- [80] S. Sakthivel, M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. Bahnemann and M. Murugesan, "Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst," *Water Research*, 38, 13, 3001–3008, 2004.
- [81] X. Pan and Y. Xu, "Defect-Mediated Growth of Noble-Metal (Ag, Pt, and Pd) Nanoparticles on TiO₂ with Oxygen Vacancies for Photocatalytic Redox Reactions under Visible Light," *Journal of Physical Chemistry C*, 35, 117, 17996–18005, 2013.
- [82] A. Bumajdad and M. Madkour, "Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 7129–7628, 2014.
- [83] E. Kowalska, O. Mahaney, R. Abe and B. Ohtani, "Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 12, 2344–2355, 2010.
- [84] S. Zhu, S. Liang, Q. Gu, L. Xie, J. Wang, Z. Ding and P. Liu, "Effect of Au supported TiO₂ with dominant exposed {0 0 1} facets on the visible-light photocatalytic activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120, 146–155, 2012.
- [85] N. Nolan, M. Seery, S. Hinder, L. Healy and S. Pillai, "A Systematic Study of the Effect of Silver on the Chelation of Formic Acid to a Titanium Precursor and the Resulting Effect on the Anatase to Rutile Transformation of TiO₂," *Journal of Physical Chemistry C*, 30, 114, 13026–13034, 2010.
- [86] M. Seery, R. George, P. Floris and S. Pillai, "Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 189, 258–263, 2007.
- [87] M. Badawy, E. Souaya, T. Gad-Allah, M. Abdel-Wahed and M. Ulbricht, "Fabrication of Ag/TiO₂ Photocatalyst for the Treatment of Simulated Hospital Wastewater Under Sunlight," *Environmental Progress &*

Sustainable Energy, 33, 3, 886–894, 2014.

- [88] R. Leary and A. Westwood, "Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis," *Carbon*, 49, 741-772, 2011.
- [89] M. Aleksandrak, W. Kukulka and E. Mijowska, "Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis," *Applied Surface Science*, 398, 56-62, 2017.
- [90] J. Colmenares, R. Varma and P. Lisowski, "Sustainable hybrid photocatalysts: titania immobilized on carbon materials derived from renewable and biodegradable resources," *Green Chemistry*, 18, 5736-5750, 2016.
- [91] K. Reddy, M. Hassan and V. Gomes, "Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis," *Applied Catalysis A: General*, 489, 1-16, 2015.
- [92] R. Nakamura, T. Tanaka and Y. Nakato, "Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry B*, 30, 108, 10617–10620, 2004.
- [93] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *physica status solidi (b)*, 15, 2, 627–637, 1966.
- [94] R. Beranek, B. Neumann, S. Sakthivel, M. Janczarek, T. Dittrich, H. Tributsch and H. Kisch, "Exploring the electronic structure of nitrogen-modified TiO₂ photocatalysts through photocurrent and surface photovoltage studies," *Chemical Physics*, 339, 1-3, 11–19, 2007.
- [95] Ι. Τζατζιμάκη, Σύγκριση απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών με προσρόφηση σε ρητίνες και φωτοκατάλυση, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών περιβάλλοντος, 2013.
- [96] M. Sun, Y. Fang, S. Suna and Y. Wang, "Surface co-modification of TiO₂ with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity," *RSC Advances*, 15, 6, 12272-12279, 2016.
- [97] X. Lei, X. Xue and H. Yang, "Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI)

under visible light," *Applied Surface Science*, 321, 396–403, 2014.

- [98] J. Xu, K. Li, S. Wu, W. Shia and T. Peng, "Preparation of brookite titania quasi nanocubes and their application in dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, 14, 3, 7453-7462, 2015.
- [99] H. Zhang and J. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 3481-3487, 2000.
- [100] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, 293, 269-271, 2001.
- [101] F. Spadavecchia, G. Cappelletti, S. Ardizzzone, M. Ceotto and L. Falciola, "Electronic Structure of Pure and N-Doped TiO₂ Nanocrystals by Electrochemical Experiments and First Principles Calculations," *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 6381–6391, 2011.
- [102] F. Spadavecchia, G. Cappelletti, S. Ardizzzone, M. Ceotto and L. Falciola, "Electronic Structure of Pure and N-Doped TiO₂ Nanocrystals by Electrochemical Experiments and First Principles Calculations," *J. Phys. Chem. C*, 115, 6381-6391, 2011.
- [103] T. Li, G. Lu, X. Hu, W. Xie, Q. Xia and S. Luo, "Ag/Ag₃PO₄/BiPO₄ nanocomposites with high photocatalytic degradation activity for 2,4-dichlorophenol," *Materials Letters*, 188, 392–395, 2017.
- [104] Y. Kanigariidou, A. Petala, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, M. Solakidou, I. Konstantinou, Y. Deligiannakis, D. Mantzavinos and D. Kondarides, "Solar photocatalytic degradation of bisphenol A with CuO_x/BiVO₄: Insights into the unexpectedly favorable effect of bicarbonates," *Chemical Engineering Journal*, 2016.
- [105] P. Yap, T. Lim, M. Lim and M. Srinivasan, "Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂/AC composite for the adsorption–photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light," *Catalysis Today*, 151, 8–13, 2010.
- [106] Z. Frontistis, M. Kouramanos, S. Moraitis, E. Chatzisyneon, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinos, N. Xekoukoulotakis and D. Mantzavinos, *Catalysis*

Today, 252, 84–92, 2015.

- [107] B. Yang, R. Kookana, M. Williams, J. Du, H. Doan and A. Kumar, "Removal of carbamazepine in aqueous solutions through solar photolysis of free available chlorine," *Water Research*, 100, 413–420, 2016.
- [108] J. Han, Y. Liu, N. Singhal, L. Wang and W. Gao, "Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation," *Chemical Engineering Journal*, 213, 150–162, 2012.
- [109] M. Xing, J. Zhang and F. Chen, "New approaches to prepare nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light," *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 563–569, 2009.
- [110] J. Yang, J. Dai and J. Li, "Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity," *Applied Surface Science*, 257, 8965– 8973, 2011.
- [111] H. Mamane, I. Horovitz, L. Lozzi, D. Camillo and D. Avisar, "The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO₂ sol-gel thin films," *Chemical Engineering Journal*, 257, 159–169, 2014.
- [112] "Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: Synthesis, characterization and testing of various TiO₂ samples," *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 283–291, 2012.
- [113] H. Fakhouri, F. Arefi-Khonsari, A. Jaiswal and J. Pulpytel, "Effect of the deposition method on silver diffusion in Ag-TiO₂ thin coatings: advantages and inconveniences for photocatalytic applications and watertreatment," in *22nd International Symposium on Plasma Chemistry*, Antwerp, Belgium, 2015.
- [114] K. Leong, B. Gan, S. Ibrahim and P. Saravanan, "Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds," *Applied Surface Science*, 319, 128–135, 2014.
- [115] K. Leong, L. Sim, D. Bahnemann, M. Jang, S. Ibrahim and P. Saravanan, "Reduced graphene oxide and Ag wrapped TiO₂ photocatalyst for enhanced visible light photocatalysis," *APL Materials*, 3, 1045031–1045038, 2015.

- [116] H. Zangeneh, A. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia and M. Isa, "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36, 2015.
- [117] Γ. Αναστασόπουλος, *Βιολογικές πρώτες ύλες οργανικών βιομηχανιών*, Αθήνα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2016.
- [118] T. M. Crisp, E. D. Clegg, R. L. Cooper, W. P. Wood, D. G. Anderson, K. P. Baetcke, J. L. Hoffmann, M. S. Morrow, D. J. Rodier, J. E. Schaeffer, L. W. Touart, M. G. Zeeman and Y. M. Patel, "Environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis," *Environ. Health Perspect.*, 106, 11–56, 1998.
- [119] X. Fang, S. Yu, Y. Lu, R.-J. Bast, J. Woodgett and G. Mills, "Phosphorylation and inactivation of glycogen synthase kinase 3 by protein kinase A.," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 22, 11960–11965, 2000.
- [120] T. A. H. Le, *The YES assay as a tool to analyse endocrine disruptors in different matrices in Vietnam*, Bonn: Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, 2012.
- [121] F. Caliman and M. Gavrilescu, "Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment: a review," *Clean-Soil Air Water*, 37, 277–303, 2009.
- [122] Χ. Αντωνίου, *Ανάπτυξη ταχείας αναλυτικού πρωτόκολλου για τον προσδιορισμό ευρέος φάσματος οργανικών μικρορρύπων σε υγρά απόβλητα και νερά, Διδακτορική διατριβή*, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007.
- [123] C. Arthur and J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers," *Analytical chemistry*, 19, 62, 2145–2148, 1990.
- [124] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, New York: Wiley-VCH, 1997.
- [125] P. Periyat, S. Pillai, D. McCormack, J. Colreavy and S. Hinder, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 7644–7652, 2008.

- [126] V. Etacheri, M. Seery, S. Hinder and S. Pillai, "Oxygen rich titania: A dopant free, high temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst," *Advanced Functional Materials*, 21, 3744–3752, 2011.
- [127] A. Johnson, A. Belfroid and A. Corcia, "Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent," *Science of The Total Environment*, 2–3, 256, 163–173, 2000.

8 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των οργανικών ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

