



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**«Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική
διάσπαση επίμονων μικρορύπων»**

ΣΤΕΦΑΝΙΔΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ-ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, Επίκουρη Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής

Βενιέρη Δανάη, Επίκουρη Καθηγήτρια

Χανιά

Μάρτιος, 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ανάμεσα στα ποικίλα περιβαλλοντικά προβλήματα σήμερα, η συσσώρευση επίμονων ρυπογόνων ουσιών(π.χ. φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενδοκρινικοί διαταράκτες)στους υδάτινους αποδέκτες σε συνδυασμό με την αδυναμία πλήρους απομάκρυνσης τους από συμβατικούς σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων, καθιστούν επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης νέων τεχνολογιών για τη μετατροπή τους σε λιγότερο επιβλαβείς ενώσεις. Μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία 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. Οι έρευνες επικεντρώνονται στην τροποποίηση ενός ευρέως γνωστού φωτοκαταλύτη, του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), με στόχο την αύξηση της απόκριση του στο ορατό. Στόχος είναι η αξιοποίηση της ανανεώσιμης ηλιακής ενέργειας και ως εκ τούτου η εφαρμογή της μεθόδου για την επεξεργασία μεγάλων όγκων νερού, με μικρό κόστος.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άργυρο (Ag) για την διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στην φωτοκαταλυτική διάσπαση επίμονων οργανικών μικρορύπων.

Οι ενισχυμένοι με διάφορες περιεκτικότητες (1-5 %mol) Ag καταλύτες TiO_2 παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με την τεχνική λύματος-πηκτώματος και χαρακτηρίστηκαν με χρήση των τεχνικών περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS) και μέτρησης της ειδικής επιφάνειας (BET). Οι οπτικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών συγκρίθηκαν με εκείνες μη ενισχυμένου TiO_2 που παρασκευάστηκε ακολουθώντας την ίδια μέθοδο καθώς και με εμπορικά διαθέσιμου TiO_2 (DegussaP25). Τα πειράματα περίθλασης ακτίνων X έδειξαν ότι όλοι οι φωτοκαταλύτες αποτελούνται από TiO_2 στη μορφή του ανατάση, με εξαίρεση τον εμπορικό καταλύτη, ο οποίος αποτελείται από 74% ανατάση και 26% ρουτίλιο. Η ενίσχυση του TiO_2 με Ag αφήνει το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 πρακτικά ανεπηρέαστο (10-12nm), σε αντίθεση με την ειδική επιφάνεια, η οποία μειώνεται σημαντικά, από 97 σε 58 m^2/g , καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Ag από 0 σε 10%mol. Τα πειράματα φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης έδειξαν ότι η ενίσχυση με Ag οδηγεί σε σημαντική μετατόπιση της καμπύλης απορρόφησης στην περιοχή του ορατού φάσματος, και κατά συνέπεια σε μείωση του ενεργειακού χάσματος του TiO_2 από 3,06 eV σε 2,59 eV.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών 2,4-διχλωροφαινόλη (2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP), Δισφαινόλη A (Bisphenol A, BPA), Καρβαμαζεπίνη (Carbamazepine, CBZ), Ανδροστερόνη, (Androsterone, ADT), οιστρόνη, (Estrone, E1), 17α-αιθυνιλοιστραδιόλη (17α- Ethinylestradiol, EE2) και Iminostilbene (IMB) η οποία αποτελεί παράγωγο της ουσίας Carbamazepine, με

χρήση ηλιακής ακτινοβολίας. Μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη (0,2-1,25 gr/L) και του pH (3-9) στην ικανότητα αποδόμησης των ουσιών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ενίσχυση του TiO_2 με 5% mol Ag οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσοτέρων ουσιών, επιτυγχάνοντας ποσοστό αποδόμησης μεγαλύτερο από 60% (με εξαίρεση τη ουσία IMB) σε χρόνο ακτινοβολήσης 60 min. Βέλτιστη αποδόμηση παρατηρήθηκε για συγκέντρωση φωτοκαταλύτη 5%Ag- TiO_2 ίση με 0,5 g/L, ενώ μικρότερες (0,2 g/L) ή μεγαλύτερες (1,25 g/L) συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη οδηγούν σε χαμηλότερα ποσοστά φωτοκαταλυτικής διάσπασης (< 40%). Όσον αφορά στην επίδραση της τιμής του pH, η ακτινοβολήση της ουσίας Iminostilbene (IMB) για χρόνο 60 min, οδηγεί σε υψηλότερα ποσοστά αποδόμησης σε όξινες συνθήκες, της 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP) σε βασικές συνθήκες, της Androsterone (ADT) σε pH=5 ενώ οι υπόλοιπες ουσίες διασπώνται ευκολότερα σε pH=5 και pH=9.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου οι οποίοι με στήριξαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου με κάθε δυνατό τρόπο, φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωσή μου.

Επίσης, θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα της διπλωματικής μου εργασίας, Επίκουρη καθηγήτρια κ. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή για την καθοδήγηση της και την άριστη συνεργασία μας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο και την Επίκουρη καθηγήτρια κ. Βενιέρη Δανάη για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και όλους όσους με τον δικό τους ξεχωριστό τρόπο έβαλαν ένα λιθαράκι για την περάτωση της εργασίας αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την διδάκτορα του τμήματος κ. Κόκκα Αλίκη για την ανιδιοτελή προσφορά της, για τον σημαντικό χρόνο που μου αφιέρωσε και τις πολύτιμες πληροφορίες που μου μετέδωσε καθ' όλη τη διάρκεια της συγγραφής της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1	Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου	2
2	ΕΠΙΜΟΝΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ	3
2.1	Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (EDCs)	3
2.2	Φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα ατομικής περιποίησης (PPCPs)	3
2.3	Οι υπό μελέτη ενώσεις.....	4
2.3.1	Φαρμακευτικές Ουσίες	4
2.3.2	Ορμόνες.....	5
2.4	Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου	7
3	ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	9
3.1	Εισαγωγή	9
3.2	Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης	11
3.3	Κινητική	15
3.4	Λειτουργικές παραμέτροι που επηρεάζουν το ρυθμό των αντιδράσεων	15
3.4.1	Μάζα του καταλύτη.....	16
3.4.2	Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....	17
3.4.3	Ένταση της ακτινοβολίας	17
3.4.4	Αρχική συγκέντρωση αντιδρώντων.....	18
3.4.5	Θερμοκρασία.....	19
3.4.6	pH διαλύματος	20
3.4.7	Παρουσία ιόντων	20
3.4.8	Υδατική μήτρα	21
3.4.9	Σχεδιασμός του αντιδραστήρα	21
3.5	Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου	22
4	ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO ₂) ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	25
4.1	Δομή του TiO ₂	25
4.2	Χαρακτηριστικά του TiO ₂	27
4.3	Ενίσχυση του TiO ₂	28
4.3.1	Ενίσχυση με αμέταλλα	29
4.3.2	Ενίσχυση με μέταλλα	31
4.3.3	Ευαισθητοποίηση με χρωστικές	32
4.3.4	Σύζευξη του TiO ₂ με ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος	33
4.4	Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου	34

5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
5.1	Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άργυρο	36
5.2	Χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών	36
5.2.1	Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET).....	36
5.2.2	Τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).....	38
5.2.3	Τεχνική φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης (DRS)	40
5.3	Πειράματα φωτοκαταλυτικής ενεργότητας.....	42
5.3.1	Πειραματική διάταξη	42
5.3.2	Πειραματική διαδικασία	43
5.3.3	Αναλυτικές μέθοδοι	44
5.4	Βιβλιογραφία 5 ^{ου} κεφαλαίου	47
6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	48
6.1	Χαρακτηρισμός καταλυτών	48
6.2	Φωτοκαταλυτική διάσπαση επίμονων μικρορύπων με χρήση ενισχυμένων με άργυρο καταλυτών TiO_2	53
6.2.1	Επίδραση της περιεκτικότητας του αργύρου στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2	53
6.2.2	Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά	60
6.3	Βιβλιογραφία 6 ^{ου} κεφαλαίου	65
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	67
8	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ.....	68
9	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	69
9.1	Συγκρίσεις πειραμάτων.....	69
9.2	Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης συναρτάσει του λόγου C/C_0	83
9.3	Καμπύλες βαθμονόμησης	87

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει αποκτήσει ενδιαφέρον η επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν ξενοβιοτικές ουσίες, όπως φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας και ενδοκρινικοί διαταρακτές [1-7]. Οι ενώσεις αυτές, γνωστές ως «αναδυόμενοι ρύποι προτεραιότητας», απαντώνται στα επεξεργασμένα λύματα, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα καθώς και στο πόσιμο νερό, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10 ng/L έως 20 g/L. Η κύρια πηγή προέλευσής τους είναι τα αστικά λύματα. Οι συμβατικοί σταθμοί επεξεργασίας λυμάτων μπορούν να απομακρύνουν μόνο εν μέρει τις επίμονες αυτές ενώσεις, μέσω βιολογικών διεργασιών ή/και διεργασιών προσρόφησης [5], με αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους στο υδάτινο περιβάλλον. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης νέων τεχνολογιών για την πλήρη αποδόμηση των επίμονων οργανικών μυκρορύπων.

Ανάμεσα στις νέες τεχνολογίες, ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης [1,2,8]. Οι διεργασίες αυτές στηρίζονται στη δημιουργία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αποτελούν ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο ικανό να προσβάλλει 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 [1,3]. Για την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας απαιτούνται καταλυτικά υλικά με υψηλή απόκριση στο ορατό. Τροποποιημένοι φωτοκαταλύτες TiO_2 με ανιόντα ή κατιόντα, μεταλλικοί καταλύτες υποστηριγμένοι σε TiO_2 , καθώς και σύνθετοι ημιαγωγοί TiO_2 αναμένεται να παρουσιάζουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

1.1 Βιβλιογραφία 1^{ου} κεφαλαίου

1. L. Prieto-Rodriguez, S. Miralles-Cuevas, I. Ollera, A. Agüera, G. Li Puma, S. Malato, Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations *J. Hazard. Mat.* 211– 212 (2012) 131-137.
2. V. Repousi, A. Petala, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Photocatalytic degradation of bisphenol A over Rh/TiO₂ suspensions in different water matrices, *Catal. Today in press*.
3. A. Petala, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D.I. Kondarides, D. Mantzavinos, Kinetics of ethyl paraben degradation by simulated solar radiation in the presence of N-doped TiO₂ catalysts *Water Research* 81 (2015) 157-166
4. T. Velegraki, E. Hapeshi, D. Fatta-Kassinos, I. Poulios, Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben *Appl. Catal. B* 178 (2015) 2-11.
5. H. Dimitroula, V.M. Daskalaki, Z. Frontistis, D.I. Kondarides, P. Panagiotopoulou, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: Synthesis, characterization and testing of various TiO₂ samples *Appl. Catal. B* 117–118 (2012) 283–291.
6. S. Solak, N. Vakondios, I. Tzatzimaki, E. Diamadopoulos, M. Arda, N. Kabay, M. Yüksel, A comparative study of removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) from treated wastewater using highly crosslinked polymeric adsorbents and activated carbon *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 819-824.
7. N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 1-3(2009) 229-246.
8. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review, *Science of the total environment*, 409, 20(2011)4141-4166.

2 ΕΠΙΜΟΝΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

Στη σημερινή εποχή υπάρχει αυξανόμενη ανησυχία για διάφορα είδη οργανικών μικρο-ρύπων συμπεριλαμβανομένων των χημικών ουσιών που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (Endocrine Disrupter Compounds,EDCs), διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and Personal Care Products,PPCPs). Οι ενώσεις αυτές απαντώνται σε φυσικά υδρόβια περιβάλλοντα και απελευθερώνονται μέσω διαφόρων οδών, οδηγώντας σε ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, όπως ρύπανση το εδάφους και του πόσιμου νερού[1].

2.1 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. Ως ενδοκρινικός διαταράκτης έχει οριστεί από τον οργανισμό WHO (World Health Organization), που θεσπίστηκε το 2002, "κάθε εξωγενής παράγοντας που μεταβάλλει τη λειτουργία (-ες) του ενδοκρινικού συστήματος και κατά συνέπεια προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός οργανισμού, στους απογόνους ή τους -(υπο) πληθυσμούς του"[2].

Φυσικά παραγόμενες ενώσεις όπως φυσικά οιστρογόνα (π.χ. οιστρόνη (E1), 17β-οιστραδιόλη (E2) και οιστριόλης (E3), φυσικά ανδρογόνα (τεστοστερόνη (T), διυδροτεστοστερόνη (DHT), και ανδροστερόνη (A)), φυτοοιστρογόνα (genistein, matrairesol), βιομηχανικά χημικά προϊόντα (δισφαινόλη-A και νονυλφαινόλη), προϊόντα οικιακής χρήσης, καθώς και συνθετικές ορμόνες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), πολυχλωριωμένες ενώσεις (π.χ. PCB, διοξίνες και φουράνια), αλκυλοφαινολικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα (κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος), προϊόντα προσωπικής φροντίδας (parabens) και παρασιτοκτόνα αποτελούν παραδείγματα ενδοκρινικών διαταρακτών[3].

2.2 Φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα ατομικής περιποίησης (PPCPs)

Τις τελευταίες δεκαετίες, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) έχουν αναγνωριστεί ως μολυσματικές ουσίες υψίστης σημασίας λόγω της διαρκούς παρουσίας τους σε υδάτινα περιβάλλοντα. Ο όρος "PPCPs" αναφέρεται σε οποιοδήποτε προϊόν υγειονομικής περίθαλψης ή ιατρικής σημασίας για ανθρώπους ή/και ζώα. Η ταξινόμηση των PPCPs μπορεί να γίνει σε πολλές ομάδες ανάλογα με τις ιδιότητες που διαθέτουν. Τα φαρμακευτικά προϊόντα περιλαμβάνουν γενικά αντιβιοτικά (Levofloxacin, πενικιλίνη), ορμόνες (17-β-οιστραδιόλη (E2), Estriol

(E3), Estrone (E1)), αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη φάρμακα ((Ibuprofen, Naproxen), ρυθμιστές λιπιδίων στο αίμα (Gemfibrozil), β-αναστολείς (Propranolol) και κυτταροστατικά φάρμακα. Τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs) περιλαμβάνουν συντηρητικά (Parabens), βακτηριοκτόνα/απολυμαντικά, (Triclocarban (TCC), Triclosan (TCS)), εντομοαπωθητικά, αρώματα και αντηλιακά.

Φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα περιποίησης απελευθερώνονται σε υδάτινα περιβάλλοντα μέσω πολλαπλών οδών, όπως, οικιακά λύματα, νοσοκομειακά απόβλητα, βιομηχανικά απόβλητα, εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων [4].

Η εκτεταμένη χρήση των PPCPs σε συνδυασμό με την κλιμάκωση της εισαγωγής νέων φαρμακευτικών προϊόντων στην αγορά, έχει ως αποτελέσματα τελευταία χρόνια, τα μη αποδομήσιμα συστατικά τους να συναντώνται συχνότερα στο περιβάλλον. Η αδυναμία πλήρους απομάκρυνσης των PPCPs στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων οφείλεται στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες δημιουργώντας κίνδυνο στους υδρόβιους οργανισμούς και τη δημόσια υγεία [5].

2.3 Οι υπό μελέτη ενώσεις

Οι ενώσεις οι οποίες εξετάστηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι 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). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά κάθε ουσίας.

2.3.1 Φαρμακευτικές Ουσίες

2.3.1.1 2,4-Διχλωροφαινόλη (2,4-Dichlorophenol, 2,4-DCP)

Οι φαινόλες, ειδικά οι χλωριωμένες, θεωρούνται ρύποι υψίστης σημασίας λόγω της τοξικότητάς και της πιθανής συσσώρευσης τους στο περιβάλλον. Συνήθως συναντώνται σε απόβλητα χρωστικών ουσιών, διαλυτών, πετρελαίου (πετροχημικά), φαρμακευτικών προϊόντων, συντηρητικών ξύλου, πλαστικών, ζιζανιοκτόνων, φυτοφαρμάκων, καουτσούκ, παραγωγής φαινόλης και χαρτιού. Οι φαινόλες είναι τοξικές τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τους υδρόβιους οργανισμούς και προκαλούν μετουσίωση των πρωτεϊνών, διάβρωση των ιστών, παράλυση του κεντρικού νευρικού συστήματος και βλάβη των νεφρών και του ήπατος. Η 2,4-Διχλωροφαινόλη (2,4-DCP) είναι μία από τις αντιπροσωπευτικές χλωροφαινόλες, χρησιμοποιείται στην παραγωγή ζιζανιοκτόνων (2,4-διχλωρο φαινοξυοξικό, κτλ.), συντηρητικών (πενταχλωροφαινόλη, κ.λπ.) και βρίσκεται στην 11η θέση ανάμεσα σε

126 χημικές ουσίες που έχουν χαρακτηριστεί ως πρωτεύοντες ρύποι από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA)[6].

2.3.1.2 ΔισφαινόληΑ (Bisphenol A, BPA)

Η Δισφαινόλη Α (Bisphenol A, BPA) είναι μια χημική ένωση η οποία αποτελεί ενδοκρινικό διαταράκτη και χρησιμοποιείται στη βιομηχανική παραγωγή[7]. Χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή πολυανθρακικών πλαστικών και εποξειδικών ρητινών, των οποίων κύριες εφαρμογές είναι τα μπουκάλια βρεφικής διατροφής, τα παιχνίδια, οι συσκευασίες τροφίμων ή ποτών, τα προϊόντα ιατρικού εξοπλισμού καθώς και οι πλαστικοί σωλήνες νερού. Η συγκεκριμένη ουσία μπορεί να έχει σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου καθώς ενισχύει τις καρδιακές παθήσεις, αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης διαβήτη ενώ συμβάλει αρνητικά στη σεξουαλική του ζωή[8].

2.3.1.3 Καρβαμαζεπίνη (Carbamazepine, CBZ)

Η Καρβαμαζεπίνη (Carbamazepine, CBZ) είναι ένα αντισπασμωδικό φάρμακο. Χρησιμοποιείται ευρέως για τη θεραπεία της κατάθλιψης, της επιληψίας, της νευραλγίας, της σχιζοφρένειας και της διπολικής διαταραχής. Ανεπιθύμητες παρενέργειες που μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο είναι μειωμένη λειτουργία του μυελού των οστών, σύγχυση και σκέψεις αυτοκτονίας. Η χρήση κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις στο έμβρυο[9], [10].

2.3.2 Ορμόνες

Οι ορμόνες μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, τα ανδρογόνα και τα οιστρογόνα, οι οποίες περιγράφονται ακολούθως.

2.3.2.1 Ανδρογόνα

Η ανδροστερόνη (androsterone, ADT) είναι ένα στεροειδές ανδρογόνο που εμφανίζεται ευρέως σε όλη τη φύση, ιδιαίτερα στα ζώα, αλλά και σε πολλά φυτά, συμπεριλαμβανομένων των πεύκων, των μανιταριών και της τρούφας. Είναι επίσης μεταβολίτης της τεστοστερόνης, ως προϊόν μιας αντίδρασης που καταλύεται από το ένζυμο 17β – HSD. Ωστόσο, η ανδροστερόνη μπορεί να σχηματιστεί και από άλλα ανδρογόνα, όπως το DHEA. Χρησιμοποιείται από πολλούς επαγγελματίες αθλητές, καθώς τους παρέχει την σωματική και ψυχική ενέργεια που απαιτείται για τη βελτίωση των επιδόσεων τους [11].

2.3.2.2 Οιστρογόνα

17α-αιθινυλοιστραδιόλη (17α-ethinylestradiol, EE2)

Το συνθετικό οιστρογόνο 17α-αιθινυλοιστραδιόλη (17α-ethinylestradiol, EE2), είναι ένα παράγωγο της 17β- estradiol (E2) και είναι το κύριο ενδογενές οιστρογόνο σε ανθρώπους. Αποτελεί ένα δραστικό συστατικό των αντισυλληπτικών χαπιών και απελευθερώνεται στο περιβάλλον από τα ούρα και τα περιττώματα των ανθρώπων που το λαμβάνουν ως φάρμακο. Με τον τρόπο αυτό, καταλήγει στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων σε μια συζευγμένη, μη δραστική μορφή [12].

Οιστρόνη (Estrone, E1)

Η οιστρόνη (Estrone, E1) είναι μια οιστρογονική ορμόνη που διεγείρει ή ελέγχει την ανάπτυξη των θηλυκών χαρακτηριστικών. Είναι οξειδωμένη μορφή της E2 και ανιχνεύεται κυρίως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, αφού και αυτή εκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό. Όσον αφορά στην τοξικότητά της, πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική θνησιμότητα ή τοξικότητα[13].

2.4 Βιβλιογραφία 2^{ου} κεφαλαίου

1. H. Zhou, J. Liu, H.i Xia, Q. Zhang, T. Ying, T. Hu, Removal and reduction of selected organic micro-pollutants in effluent sewage by the ozone-based oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 269(2015)245-254.
2. Y. Combarrous, Endocrine Disruptor Compounds (EDCs) and agriculture: The case of pesticides, *Comptes Rendus Biologies* 340, 9–10(2017)406-409.
3. T. Fauzan Tuan Omar, A. Ahmad, A. Zaharin Aris, Fatimah Md Yusoff, Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 85(2016)241-259.
4. Y. Yang, Y.Ok, K. Kim, E. E. Kwon, Y.Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants, *Science of The Total Environment* 596–597(2017)303-320.
5. A. J. Ebele , M. Abou-Elwafa Abdallah ,S. Harrad, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants* 3 (2017) 1-16.
6. K. Bentaleb, Z. Boubarka, K. Chinoune, A. Nadim, U. Maschke, Enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using modified low cost Algerian geomaterial, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80 (2017)578-588.
7. R.Huang, Z. Liu, S.Yuan , H.Yin , Z. Dang , P. Wu, Worldwide human daily intakes of bisphenol A (BPA) estimated from global urinary concentration data (2000-2016) and its risk analysis, *Environmental Pollution*, 230(2017)43-152.
8. S.E. Arambula, D. Jima, Heather B. Patisaul, Prenatal bisphenol A (BPA) exposure alters the transcriptome of the neonate rat amygdala in a sex-specific manner: a CLARITY-BPA consortium study, *NeuroToxicology*(2017)In Press.
9. S. Wang, J. Wang, 'Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 321, (2017), 639-646.
10. M.Samara, A. Nasser, U. Mingelgrin, Mechanochemical removal of carbamazepine, *Chemosphere*160(2016)266-272.
11. J. Roy, M.Fournier, R. Maltais, L. Kenmogne, D.Poirier, In vitro and in vivo evaluation of a 3 β -androsterone derivative as inhibitor of 17 β -hydroxysteroid

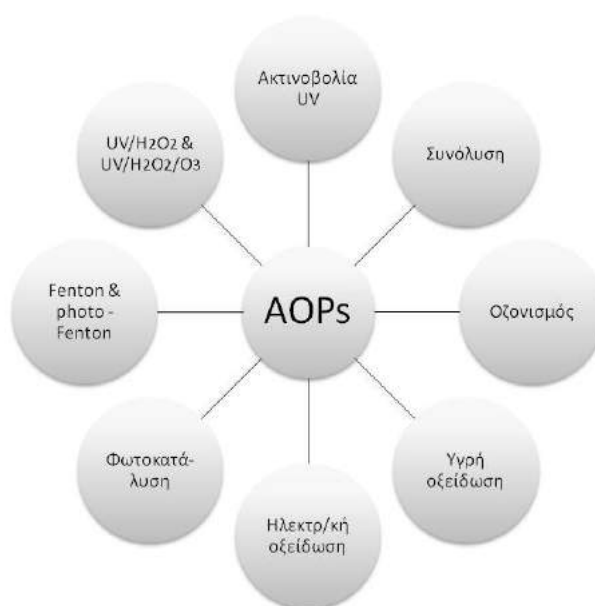
dehydrogenase type 3, The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 141(2014)44-51.

12. M. Guedes Maniero, D. Maia Bila, M. Dezotti, Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂, Science of The Total Environment, 407(2008)105–115.
13. M. Jimena Moneris, F. D'Eramo, F. Javier Arévalo, H. Fernández, M. Alicia Zon, P. Molina, Electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles deposited on a conductive polymer to determine estrone in water samples, Microchemical Journal 129(2016) 71–77.

3 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μια αυξανόμενη ανησυχία για τις επιπτώσεις που προκαλούν οι απορρίψεις των λυμάτων στο περιβάλλον. Μέχρι και σήμερα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων γίνεται χρήση βιολογικών διεργασιών χωρίς όμως να είναι απόλυτα αποτελεσματική λόγω της συνεχούς παρουσίας των υπολειμμάτων από φαρμακευτικές ουσίες και ενδοκρινικούς διαταράκτες. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης, έχουν προταθεί οι Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOPs) οι οποίες είναι παρόμοιες αλλά όχι πανομοιότυπες τεχνολογίες και βασίζονται κατά κύριο λόγο στην παραγωγή δραστικών ριζών υδροξυλίου. Οι κυριότερες διεργασίες είναι ο οζονισμός, η οξείδωση με αντιδραστήριο Fenton, η ηλεκτροχημική οξείδωση, η ομογενής και ετερογενής φωτοκατάλυση[1].



Εικόνα 1: Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης

Με τον όρο << κατάλυση >> εννοούμε το φαινόμενο κατά το οποίο ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης επιταχύνεται με την ενεργοποίηση μιας ουσίας, του καταλύτη. Όταν η ουσία αυτή ενεργοποιείται με κατάλληλης ενέργειας φωτόνια, τότε η διεργασία λέγεται <<φωτοκατάλυση>>. Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυμένου συστήματος: στις ομογενείς και τις ετερογενείς φωτοκαταλυτικές

αντιδράσεις. Όταν ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με το φωτοκαταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση είναι ομογενής, ενώ όταν βρίσκεται σε διαφορετική φάση είναι ετερογενής [2].

- Η ετερογενής φωτοκατάλυση παρέχει τη δυνατότητα αποδόμησης οργανικών και ανόργανων ρύπων σε αβλαβείς ουσίες, την απολύμανση αλλά και την επεξεργασία αέριων ρύπων[3]. 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[4].

Όπως όλες οι διεργασίες έτσι και η φωτοκατάλυση διαθέτει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία παρατίθενται στη συνέχεια.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα είναι:

- Το TiO_2 το οποίο χρησιμοποιείται ως φωτοκαταλύτης συνήθως, δεν είναι τοξικό.
- Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) για την ενεργοποίηση του καταλύτη, σε περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.
- Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου.
- Οι φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά φθηνοί και ανθεκτικοί στη φωτοδιάβρωση, μη τοξικοί και αδιάλυτοι σε μεγάλη περιοχή του pH των διαλυμάτων.
- Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής και μικρές απαιτήσεις ελέγχου.
- Επιτυγχάνεται οξείδωση των οργανικών ρύπων με σχετικά ικανοποιητικούς ρυθμούς ακόμα και για πολύ χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων τους, της τάξης των ppb.
- Ο καταλύτης ενεργοποιείται εξίσου ικανοποιητικά και με μέρος του ορατού φάσματος, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των λειτουργικών εξόδων.
- Ο φωτοκαταλύτης όταν κορεστεί μπορεί να αναγεννηθεί με σχετικά απλή διαδικασία και διάταξη, έτσι ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα είναι:

- Σε διεργασίες μεγάλης κλίμακας ο ανταγωνισμός των ενώσεων για προσρόφηση τους στις ενεργές θέσεις της καταλυτικής επιφάνειας αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι ενώσεις με την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης να μπορούν να αποδομούνται ταχύτερα και πιο αποδοτικά, ενώ κάποιες ρυπογόνες ενώσεις να μην αποδομούνται σε ικανοποιητικό βαθμό ή καθόλου.
- Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα για την επίτευξη υψηλών αποδόσεων.
- Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος ή/και της διασποράς του φωτός από το υγρό, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, η διήθηση του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.
- Δημιουργία ενδιάμεσων προϊόντων από τη διάσπαση οργανικών ενώσεων με μεγάλα μοριακά βάρη, τα οποία πολλές φορές είναι επικίνδυνα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον[5].

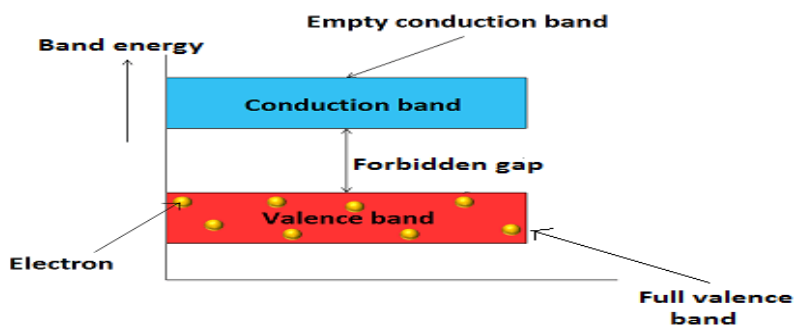
3.2 Μηχανισμός ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Σε μία ετερογενή φωτοκαταλυτική διεργασία ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται συνήθως ένας ημιαγωγός ο οποίος είναι ικανός να απορροφήσει φωτόνια. Αυτού του είδους οι αντιδράσεις όπως η οξείδωση και η αναγωγή, λαμβάνουν χώρα είτε στη διεπιφάνεια μεταξύ του ημιαγωγού και του αερίου είτε στο υγρό μέσο το οποίο συνήθως είναι υδατικό αιώρημα. Η βασικότερη αρχή της φωτοκατάλυσης είναι ότι μετά την απορρόφηση του φωτός δημιουργείται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών. Οι φωτοκαταλύτες συνήθως είναι οξείδια μετάλλων όπως τα: TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 κ.α. ή σουλφίδια: CdS , ZnS , κ.α. [6].

Οι ημιαγωγοί συνδυάζουν μια ιδιαίτερη ηλεκτρονική δομή και χαρακτηριστικές ιδιότητες που επιτρέπουν τη διέγερσή τους με απορρόφηση φωτός με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η μεταφορά των παραγόμενων ηλεκτρικών φορτίων μεταξύ των ενεργειακών τους σταθμών. Εξ' ορισμού οι ημιαγωγοί είναι μη αγώγιμα υλικά εξαιτίας του ενεργειακού χάσματος (bandgap) που υπάρχει μεταξύ της κατειλημμένης ζώνης σθένους (valence band) και της κενής ζώνης αγωγιμότητας (conduction band) που τους χαρακτηρίζουν [7].

Κάθε ζώνη έχει διαφορετική ενέργεια με αποτέλεσμα να έχει ένα ανώτατο και ένα κατώτατο όριο, στα οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων με παρόμοιο

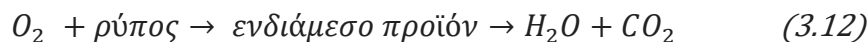
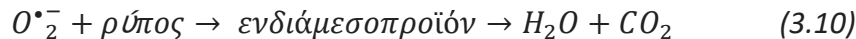
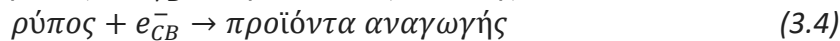
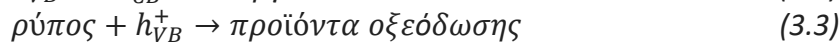
τρόπο που ακολουθείται για τα τροχιακά των μορίων. Η υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (Valence Band, VB) ενώ η χαμηλότερη κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (Conduction Band, CB) (Εικόνα 2). Το ενεργειακό κενό μεταξύ των δυο ζωνών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (energy gap/band gap) και συμβολίζεται E_g ή E_{bg} .



Εικόνα 2: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού

Η ακτινοβόληση 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}^+) (εξ. 3.1)

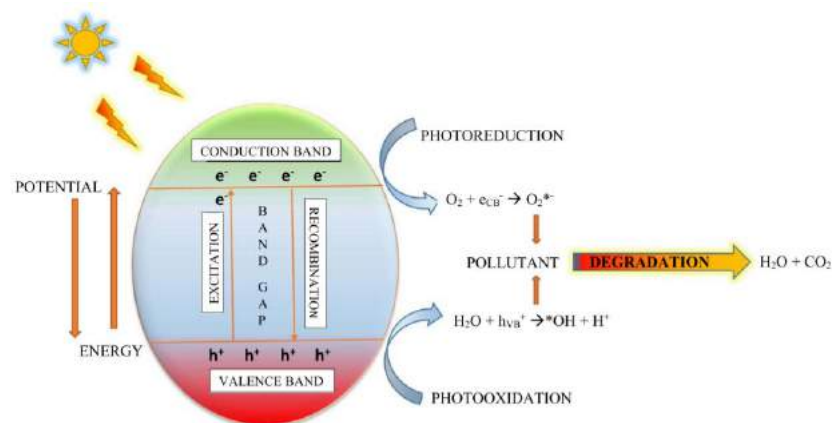
Οι φωτοπαραγόμενοι φορείς (e^- & h^+) μπορούν είτε να επανασυνδεθούν λόγω των αμοιβαίων ελκτικών δυνάμεων Coulomb απελευθερώνοντας ενέργεια (εξ. (3.2)), είτε το κάθε φορτίο του ζεύγους (e^- & h^+) ξεχωριστά να παγιδευτεί σε μετασταθείς επιφανειακές καταστάσεις και να αντιδράσει με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται ροφημένοι στην επιφάνεια του ημιαγωγού (οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) (εξ. (3.3) και (3.4)) [9,10].



Στη συνέχεια οι θετικές οπές (h^+_{VB}) μπορούν να αντιδράσουν με νερό (H_2O) στην επιφάνεια του ημιαγωγού παράγοντας ρίζες υδροξυλίου (εξ. 3.5) και τα ηλεκτρόνια να αντιδράσουν με το οξυγόνο δημιουργώντας ρίζες υπεροξειδίου (εξ. 3.4). Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν στη συνέχεια να οξειδώσουν οργανικά είδη και μέσω της ανοργανοποίησης να παραχθούν μεταλλικά άλατα, CO_2 και H_2O (εξ. 3.7). Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται ελεύθερα ή παγιδευμένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορούν να αντιδράσουν με μόρια οξυγόνου ανάγοντάς τα σε αρνητικά φορτισμένες ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, ($O_2^{\bullet-}$) (εξ. (3.6)), τα οποία μπορούν περαιτέρω να αντιδράσουν με H^+ , οδηγώντας στη δημιουργία υδροϋπεροξειδικών ριζών ($\bullet OOH$) (εξ. (3.8)), οι οποίες ανάγονται ηλεκτροχημικά παράγοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) (εξ. (3.9)). Οι ρίζες οξυγόνου και οι υδροϋπεροξειδικές ρίζες μπορούν να συμμετάσχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών ρύπων (εξ. 3.10) και 3.11). Η συνολική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα σε μια φωτοκαταλυτική διεργασία μπορεί να περιγραφεί από την εξ. 3.12 [11].

Η βασική αρχή της φωτοκατάλυσης περιλαμβάνει αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Η μετατροπή αντιδρώντων σε προϊόντα περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Μεταφορά των αντιδρώντων από την κυρίως μάζα του ρευστού στη επιφάνεια του καταλύτη.
2. Προσρόφηση τουλάχιστον ενός από τα αντιδρώντα.
3. Χημικός μετασχηματισμός των ροφημένων αντιδρώντων σε ροφημένα προϊόντα.
4. Εκρόφηση του/ των προϊόντων.
5. Μεταφορά των προϊόντων από την διεπιφάνεια στερεού-ρευστού στην κυρίως μάζα του ρευστού [8].



Εικόνα 3: Βασική αρχή της φωτοκατάλυσης

Όσον αφορά την ικανότητα των ημιαγωγών να προωθούν φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, κύριο ρόλο έχουν οι αντιδράσεις απενεργοποίησης όπως η επανασύνδεση ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής οι οποίες είναι ταχύτερες από τη διεπιφανειακή μεταφορά φορτίων. Ο ρυθμός επανασύνδεσης των 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 [8].

Για τον προσδιορισμό της απόδοσης μίας φωτοκαλυτικής αντίδρασης χρησιμοποιείται η κβαντική απόδοση, δηλαδή ο λόγος του ποσού των αντιδρώντων που καταναλώνονται ή των προϊόντων που σχηματίζονται (σε mol/sec) προς το ποσό των φωτονίων που απορροφούνται ανά δευτερόλεπτο (ή σε Einstein/sec (ένα Einstein φωτονίων ισούται με ένα mol φωτονίων)). Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος των ζευγών ηλεκτρονίων - οπών που δημιουργούνται προς τον ρυθμό των φωτονίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη.

$$\Phi(\lambda) = \frac{\text{number of reactions consumed or products formed}}{\text{amount of photons absorbed}} \quad (3.13)$$

Αυτός είναι ένας ορισμός κινητικής, ο οποίος έχει άμεση σχέση με τη στιγμιαία αποτελεσματικότητα ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος. Θεωρητικά η μέγιστη τιμή του είναι ίση με 1 το οποίο σημαίνει ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι 100% αποδοτική, σε μία τέλεια αποδοτική αντίδραση στην οποία δεν πραγματοποιούνται επανασυνδέσεις των παραγόμενων ηλεκτρονίων και των οπών. Αντίθετα όταν οι τιμές της κβαντικής απόδοσης προσεγγίζουν το μηδέν, δεν επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών, με αποτέλεσμα την επανασύνδεσή τους και την απόδοση θερμότητας στο περιβάλλον.

Η τιμή αυτή ενδέχεται να ποικίλει ανάλογα με τη φύση του καταλύτη, τις πειραματικές συνθήκες οι οποίες έλαβαν μέρος (θερμοκρασία, συγκέντρωση κ.α) και τη φύση της εξεταζόμενης αντίδρασης. Η τιμή αυτή κυμαίνεται από 10⁻²% έως και 70%. Η γνώση της παραμέτρου αυτής, επιτρέπει τη σύγκριση της αποδοτικότητας διαφορετικών καταλυτών για την ίδια αντίδραση, την εκτίμηση για το εάν είναι εφικτή η πραγματοποίηση διαφορετικών αντιδράσεων και τον προσδιορισμό της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας και το αντίστοιχο κόστος [12].

3.3 Κινητική

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

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (3.14)$$

Όπου: r ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης, C η αρχική συγκέντρωση ισορροπίας του αντιδρώντος, t ο χρόνος ακτινοβολήσης, k η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης και K ο συντελεστής προσρόφησης του αντιδρώντος.

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

$$\frac{\ln C_0}{C} = kKt = K_{app}t \quad (3.15) \Rightarrow$$

$$C_t = C_0 e^{-K_{app}t} \quad (3.16)$$

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 η αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος.

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

$$r_0 = K_{app}C \quad (3.17)$$

δηλώνοντας αντίδραση φαινόμενης πρώτης τάξης[16].

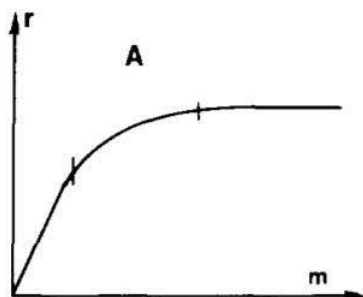
3.4 Λειτουργικές παραμέτροι που επηρεάζουν το ρυθμό των αντιδράσεων

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται αναλυτικά η επίδραση ορισμένων παραμέτρων οι οποίοι επηρεάζουν τον ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Συνοπτικά είναι οι εξής:

- ✓ Μάζα καταλύτη
- ✓ Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- ✓ Ένταση της ακτινοβολίας
- ✓ Αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων
- ✓ Θερμοκρασία
- ✓ pH διαλύματος
- ✓ Παρουσία ιόντων
- ✓ Υδατική μήτρα
- ✓ Σχεδιασμός αντιδραστήρα

3.4.1 Μάζα του καταλύτη

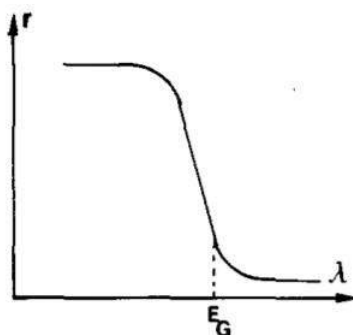
Ανεξάρτητα από το είδος του αντιδραστήρα (στατική κατάσταση, δυναμική ροή κ.α), ο αρχικός ρυθμός αντίδρασης έχει άμεση εξάρτηση από τη μάζα του καταλύτη. Για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται αρχικά γραμμικά αυξανόμενης της μάζας m του φωτοκαταλύτη μέχρι μια ορισμένη τιμή και στη συνέχεια σταθεροποιείται σταδιακά [13]. Η γραμμική περιοχή αντιστοιχεί στην πραγματική ετερογενή καταλυτική περιοχή και το όριό 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 [14,15].



Εικόνα 4: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε σχέση με την μάζα του φωτοκαταλύτη

3.4.2 Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη, π.χ. για καταλύτη TiO_2 που διαθέτει ενεργειακό χάσμα ίσο με 3,02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400 nm. Επιπροσθέτως, είναι σημαντικό τα αντιδρώντα να μην απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας έτσι ώστε όλη η διαθέσιμη ενέργεια να χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τη διέγερση του φωτοκαταλύτη [12].

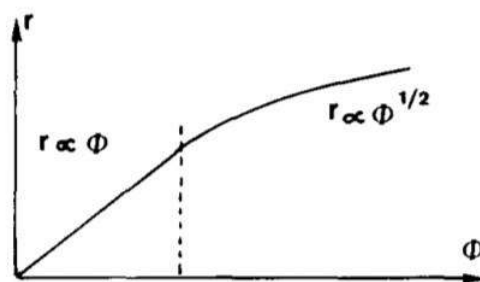


Εικόνα 5: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

3.4.3 Ένταση της ακτινοβολίας

Έχει αποδειχθεί, ότι για όλους τους τύπους των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, ο ρυθμός της αντίδρασης (r) είναι ανάλογος της έντασης της ακτινοβολίας (Φ). Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι για την ενεργοποίηση του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής διεργασίας απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η ακτινοβολήση του φωτοκαταλύτη με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας. Ωστόσο, πάνω από μια ορισμένη τιμή, που εκτιμήθηκε μετά από την εκτέλεση πειραμάτων και ήταν περίπου 25 mW/cm^2 , ο ρυθμός της αντίδρασης (r) γίνεται ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\Phi^{1/2}$). Για πολύ υψηλές τιμές της έντασης της ακτινοβολίας, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανεξάρτητός από την τιμή της. Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός σχηματισμού ηλεκτρονίων-οπών γίνεται μεγαλύτερος από το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, γεγονός που ευνοεί την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών.

Η βέλτιστη ισχύς της ακτινοβολίας αντιστοιχεί στην περιοχή όπου ο ρυθμός της αντίδρασης (r) είναι ανάλογος της έντασης της ακτινοβολίας (Φ) [12].



Εικόνα 6: Ο ρυθμός μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης σε σχέση με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

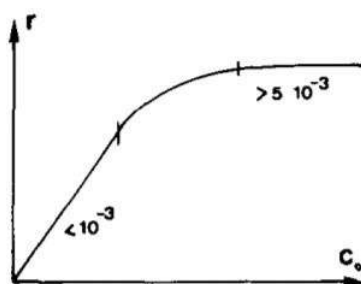
3.4.4 Αρχική συγκέντρωση αντιδρώντων

Η αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων επηρεάζει το ρυθμό αποδόμησής τους. Γενικά, η κινητική ακολουθεί τον μηχανισμό Langmuir–Hinshelwood επιβεβαιώνοντας τον ετερογενή καταλυτικό χαρακτήρα του συστήματος με ρυθμό (r) να ποικίλει ανάλογα με την κάλυψη (θ) [12], δηλαδή ο ρυθμός αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου (αντίδραση 1^{ης} τάξης), ενώ πάνω από κάποιο όριο ο ρυθμός μένει σταθερός καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ρύπου (αντίδραση 0^{ης} τάξης) [8].

$$r = k\theta = \frac{k(kC)}{(1+KC)} \quad (3.18)$$

Όπου: k (true rate constant) είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ο οποίος είναι σταθερός, K σταθερά της προσρόφησης στην ισορροπία και C η στιγμιαία συγκέντρωση.

Για συγκεντρώσεις $C < 10^{-3}$ M ισχύει ότι $KC \ll 1$ και η αντίδραση γίνεται πρώτης τάξης ενώ για συγκεντρώσεις $C > 5 \times 10^{-3}$ M ισχύει ότι $KC \gg 1$ και ο ρυθμός της αντίδρασης γίνεται μέγιστος [12].



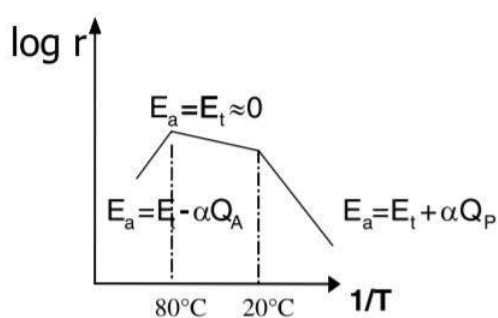
Εικόνα 7: Ο ρυθμός της αντίδρασης σε σχέση με την συγκέντρωση των αντιδρώντων.

3.4.5 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 (E_t) 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 ενδιαμέσων 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.



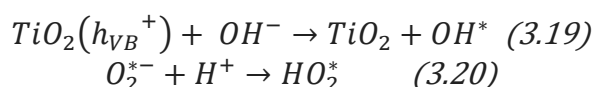
Εικόνα 8: Ο λογάριθμος του ρυθμού αντίδρασης σε σχέση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας σύμφωνα με το πρότυπο των Langmuir - Hinselwood (L-H).

3.4.6 pH διαλύματος

Στις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, ο ρυθμός αντίδρασης επηρεάζεται αρκετά 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 με την αλλαγή του pH του διαλύματος είναι ο ιοντισμός της επιφάνειας του καταλύτη. Το ισοηλεκτρικό σημείο (σημείο μηδέν, pzc) για το διοξείδιο του τιτανίου της εταιρείας Degussa (P- 25) έχει προσδιοριστεί σε pH ίσο με 6,8. Έτσι, η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη σε όξινες συνθήκες (pH< 6.8) ενώ υπό αλκαλικές συνθήκες είναι αρνητικά φορτισμένη (pH>6.8). Αυτό σημαίνει ότι σε pH>pzc ευνοείται η προσρόφηση θετικών μορίων στην επιφάνεια του καταλύτη ενώ για pH<pzc ευνοείται η προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων μορίων. Αν και το pH επηρεάζει κυρίως την προσρόφηση των φορτισμένων ρύπων, επηρεάζει και την φωτοκατάλυση των ουδέτερων μορίων τα οποία τείνουν να διαχωρίζονται σε φορτισμένα είδη.

Ένας άλλος τρόπος επίδρασης του pH, σχετίζεται με την τάση των σωματιδίων TiO_2 να συσσωματώνονται υπό όξινες συνθήκες με αποτέλεσμα την μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση των αντιδρώντων, αλλά και την μείωση της απορρόφησης των φωτονίων.

Τέλος μία ακόμα επίδραση της τιμής του pH του διαλύματος στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα σχετίζεται με τη δημιουργία των ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$). Οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να σχηματιστούν με αντίδραση των ιόντων υδροξειδίου και των θετικά φορτισμένων οπών (εξ.3.19) ή με αντίδραση των ιόντων H^+ και των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (εξ. 3.20)



Σε χαμηλές τιμές pH οι οπές αποτελούν τα κύρια οξειδωτικά μέσα, ενώ σε ουδέτερες ή υψηλές τιμές pH επικρατεί η παρουσία των $\bullet OH$. Έχει παρατηρηθεί ότι σε βασικά διαλύματα ο ρυθμός φωτοαποδόμησης αυξάνεται σε σχέση με τα όξινα διαλύματα, λόγω της παρουσίας των ριζών υδροξυλίου [12].

3.4.7 Παρουσία ιόντων

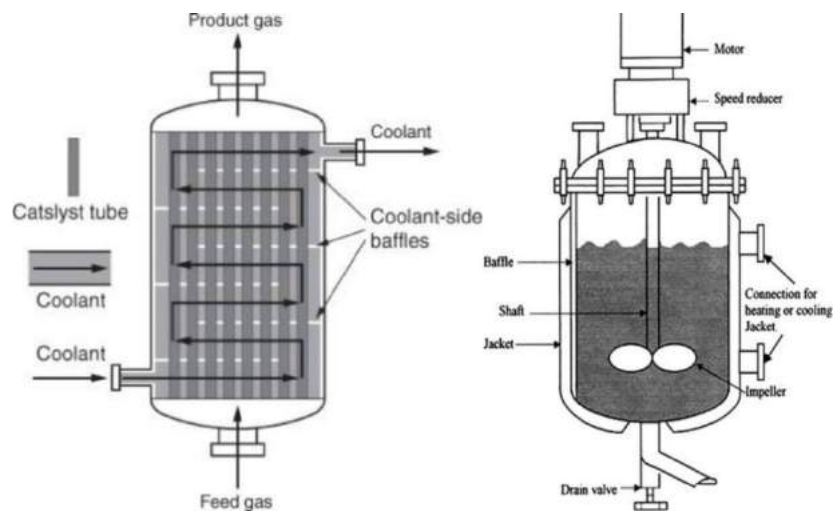
Τα ανόργανα ιόντα που απαντώνται στο νερό όπως Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} και HCO_3^- ενεργούν ως οπές (H^+) και καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου, σχηματίζοντας ανιόντα ($\text{NO}_3^{\bullet-}$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$), τα οποία όμως δε θεωρούνται τόσο δραστικά. Συνεπώς, παρουσία ανόργανων ιόντων παρατηρείται συχνά μείωση του ρυθμού μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η οποία οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση των ιόντων αυτών στην επιφάνεια του καταλύτη [11], [12], [17].

3.4.8 Υδατική μήτρα

Η υδατική μήτρα επηρεάζει τον ρυθμό απόδοσης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης διαφόρων ουσιών. Για παράδειγμα ο ρυθμός απομάκρυνσης ουσιών από πόσιμο νερό είναι μικρότερος σε σχέση με τον ρυθμό απομάκρυνσης από υπερκάθαρο νερό. Όσο πιο επιβαρυνμένη είναι η υδατική μήτρα, τόσο πιο δύσκολα μπορεί να επεξεργαστεί. Αυτό οφείλεται στην παρουσία διττανθρακικών τα οποία παγιδεύουν τις ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την αλληλεπίδραση των οργανικών ρύπων με τις ρίζες υδροξυλίου [14].

3.4.9 Σχεδιασμός του αντιδραστήρα

Ο τύπος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των υπό μελέτη διεργασιών. Για παράδειγμα, όταν ο καταλύτης στερεοποιείται σε ένα υλικό όπως γυαλί, ανοξείδωτο χάλυβα, μέταλλο τιτανίου κ.α μειώνεται η φωτοκαταλυτική επιφάνεια, οδηγώντας συνήθως σε μείωση της δραστικότητας του καταλύτη. Για τον λόγο αυτόν, ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη, ακόμα και αν η ένταση της ακτινοβολίας είναι μικρή [11].



Εικόνα 9:fixed-bed και batch αντιδραστήρας.

3.5 Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου

1. R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, M. A. Rodrigo, New perspectives for Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Management* 195 (2017) 93-99.
2. Χ.Λύτρας, Φωτοκαταλυτική επεξεργασία εκροών της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων με στόχο την απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών, Διπλωματική εργασία, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2016.
3. R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio, Recent progress of photocatalytic membrane reactors in watertreatment and in synthesis of organic compounds. A review, *Catalysis Today* 281(2017)144–164.
4. Ι. Πούλιος, Εφαρμογές της ηλιακής ενέργειας στην αντιμετώπιση της υγρής και αέριας ρύπανσης.
5. Μ.Α Κωστωδήμα, Εφαρμογή ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την αδρανοποίηση της ε.coli σε νερό και λύματα με χρήση προσομοιωμένης ηλιακής ακτινοβολίας, Μεταπτυχιακή διατριβή, Χανιά: Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2013.
6. C.B. Mendive, D.W. Bahnemann, Mechanisms in Heterogenous Photocatalysis *Encyclopedia of Materials, Science and Technology* (Second Edition)(2011)1-5.
7. http://gate.iesl.forth.gr/kafesaki/ModernPhysics/lectures/modern_physics8.html.
8. Α. Πεταλά, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
9. Β. Δασκαλάκη, Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διεργασίας για τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
10. 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* 125(2012)331– 349.
11. S. Mozia, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology* 73, 2(2010)71-91.
12. J.M Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff

Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), Topics in Catalysis 34, 1-4(2005)49-65.

13. J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, Applied Catalysis 99(2010)461–468.
14. Ζ. Φροντιστής, Απομάκρυνση διαταρακτών ενδοκρινικής δράσης από την υδατική φάση με την χρήση προχωρημένων διεργασιών οξείδωσης, Διδακτορική διατριβή, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011.
15. 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 353(2015) 469– 479.
16. U. Ibrahim Gayaa, A. Halim Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, Journal of Photochemistry and Photobiology 9, 1(2008)1-12.
17. J.M Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, Catalysis Today 24, 1-2(1995)157-164.
18. Β. Ρεπούση, Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από υδατικά διαλύματα με ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία ηλιακού φωτός, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015.

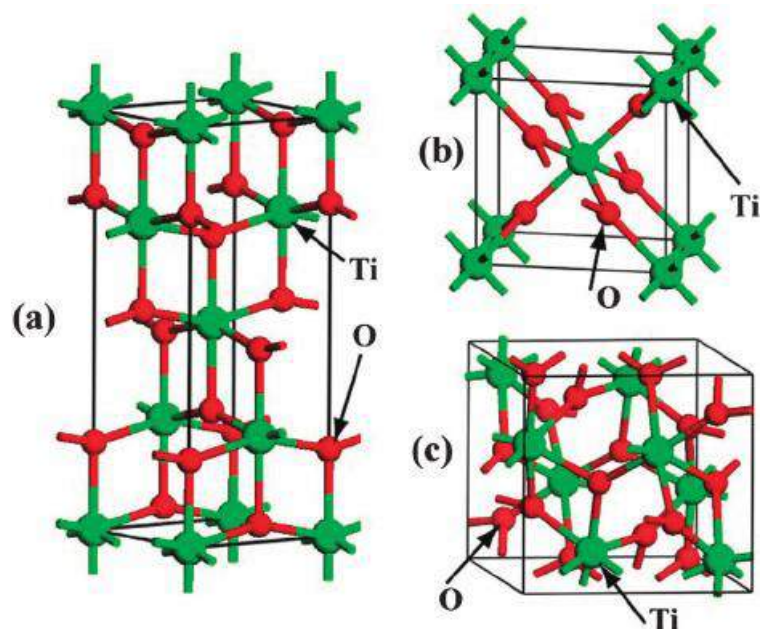
4 ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2) ΩΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ

4.1 Δομή του TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι ένας φωτοκαταλύτης, ο οποίος έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές για την ετερογενή φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση ρύπων. Κυρίως, ύστερα από τη δημοσίευση των Fujishima και Honda ότι το διοξείδιο του τιτανίου έχει την ικανότητα να διασπά το νερό, έχει αυξηθεί αισθητά το ενδιαφέρον για τη δράση του ως φωτοκαταλύτης[1].

Το TiO_2 θεωρείται αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης καθώς είναι βιολογικά αδρανές, φωτοχημικά σταθερό, μη τοξικό, έχει υψηλή δραστικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία και χαμηλό κόστος. Ωστόσο, αυτή η αποτελεσματικότητα επηρεάζεται αρνητικά από το μεγάλο ενεργειακό χάσμα που παρουσιάζει μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Το γεγονός αυτό, συντελεί στην αδυναμία του εν λόγω καταλύτη να απορροφά στο ορατό φάσμα. Ένας από τους πλέον πιο αποδοτικούς εμπορικούς καταλύτες προέρχεται από τη εταιρία Degussa(P25)[2].

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας ημιαγωγός n-τύπου γεγονός που οφείλεται στις κενές θέσεις οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Συναντάται ως λευκή στερεή ανόργανη ουσία η οποία είναι θερμικά σταθερή, μη-εύφλεκτη, ελάχιστα διαλυτή και ταξινομημένη ως μη επικίνδυνη. Το διοξείδιο του τιτανίου απαντάται στη φύση σε τρεις κρυσταλλικές δομές: τον ανατάση (anatase) και το ρουτήλιο (rutile), οι οποίες ανήκουν στο τετραγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα, και τον μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Η πιο συνηθισμένη φάση του TiO_2 που σχηματίζεται είναι αυτή του ανατάση και συναντάται ως μικροί, απομονωμένοι και έντονα ανεπτυγμένοι κρύσταλλοι [3]. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατίον του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή. Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές. Στο Σχήμα 4.1 φαίνονται οι δομές των κρυστάλλων του ανατάση, του ρουτιλίου και του μπρουκίτη [4].



Σχήμα 4.1: Κρυσταλλικές δομές του TiO₂ υπό τη μορφή του α) ανατάση, β) ρουτιλίου και γ) μπρουκίτη.



Εικόνα 10: Κρύσταλλοι του ρουτιλίου, του ανατάση και του μπρουκίτη αντίστοιχα.

4.2 Χαρακτηριστικά του TiO₂

Ο ανατάσης είναι πιο σταθερός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 800°C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η κρυσταλλική δομή του ανατάσης μετατρέπεται σε ρουτίλιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [5]:



Οι βασικές ιδιότητες του ανατάσης και του ρουτιλίου συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά του ανατάσης και του ρουτιλίου [6]

Property	Anatase	Rutile
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal
Atoms per unit cell (Z)	4	2
Space group	$I_{41}^{\frac{1}{2}}md$	$P_{42}^{\frac{1}{2}}nm$
Lattice parameters (nm)	$a = 0.3785$ $c = 0.9514$	$a = 0.4594$ $c = 0.29589$
Unit cell volume (nm ³) ^a	0.1363	0.0624
Density (kg m ⁻³)	3894	4250
Calculated indirect band gap		
(eV)	3.23–3.59	3.02–3.24
(nm)	345.4–383.9	382.7–410.1
Experimental band gap		
(eV)	~ 3.2	~ 3.0
(nm)	~ 387	~ 413
Refractive index	2.54, 2.49	2.79, 2.903
Solubility in HF	Soluble	Insoluble
Solubility in H ₂ O	Insoluble	Insoluble
Hardness (Mohs)	5.5–6	6–6.5
Bulk modulus (GPa)	183	206

Όπως παρατηρούμε και από τον πίνακα, το ενεργειακό χάσμα για τον ανατάση και για το ρουτίλιο είναι 3,2eV και 3,0eV, αντίστοιχα. Το TiO₂ στη μορφή του ανατάσης απορροφά μέχρι τα 387 nm, ενώ στη μορφή του ρουτιλίου απορροφά μέχρι τα 413 nm. Παρόλο που η δομή του ανατάσης παρουσιάζει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, η φωτοκαταλυτική του απόδοση θεωρείται γενικά καλύτερη από του ρουτιλίου, ακόμα και εάν το ρουτίλιο θεωρείται πιο σταθερό. Αυτό οφείλεται στην υψηλότερη πυκνότητα των εντοπισμένων καταστάσεων (localized states). Η εντοπισμένη κατάσταση είναι μία κατάσταση κίνησης στην οποία ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί οπουδήποτε μέσα σε μία περιοχή υλικού με γραμμική έκταση μικρότερη από εκείνη του υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιφανειακή προσρόφηση των ριζών

υδροξυλίου και των ιόντων υδροξυλίου στην επιφάνεια του καθώς και του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών[6]. Μία άλλη εξήγηση γιατί η δομή του ανατάση είναι φωτοκαταλυτικά πιο ενεργή απ' ότι αυτή του ρουτιλίου είναι ότι μπορεί να σχηματιστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<600°C), με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, η οποία είναι διαθέσιμη για προσρόφηση και επιφανειακή αντίδραση [7]. Στην πράξη, έχει αποδειχθεί ότι ένα μίγμα των δυο μορφών εμφανίζει υψηλότερη απόδοση. Ο εμπορικός καταλύτης Degussa P25, ο οποίος αποτελείται από μίγμα ανατάση και ρουτιλίου (75/25%) είναι πιο δραστικός από τον καθαρό ανατάση.

4.3 Ενίσχυση του TiO_2

Το διοξείδιο του τιτανίου διεγείρεται από την υπεριώδη ακτινοβολία σε μήκος κύματος μικρότερο από 387 nm, λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (3,0-3,2 eV) το οποίο διαθέτει. Έτσι, ο συμβατικός φωτοκαταλύτης TiO_2 απορροφά μόνο ένα μικρό κλάσμα του ηλιακού φωτός (λιγότερο από το 5% της ηλιακής ακτινοβολίας εκπέμπεται ως ακτινοβολία UV) [8]. Για τον λόγο αυτόν, αποτελεί προτεραιότητα η σύνθεση φωτοκαταλυτών με βάση το διοξείδιο του τιτανίου οι οποίοι θα είναι ενεργοί στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προκειμένου να ευνοείται η αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας για πρακτικές εφαρμογές. Οι κυριότερες από τις μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό είναι:

- Ενίσχυση με αμέταλλα
- Ενίσχυση με μέταλλα
- Ευαισθητοποίηση με χρωστικές
- Σύζευξη του TiO_2 με ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος

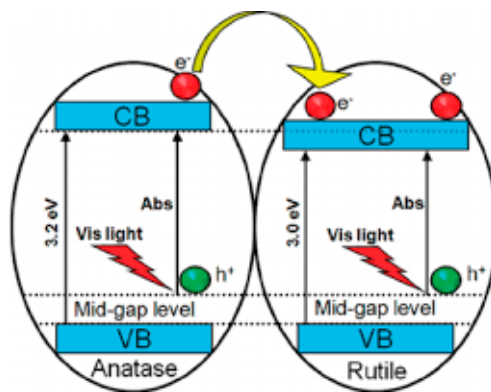
Εκτός από την αύξηση της απόκρισης του TiO_2 στο ορατό, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους στοχεύουν στην μείωση του ρυθμού επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων φορτίων, ο οποίος καθορίζει την απόδοση μιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

4.3.1 Ενίσχυση με αμέταλλα

Η τεχνική ενίσχυσης (doping) με αμέταλλα, θεωρείται μία από τις πιο βιώσιμες στρατηγικές για τη μείωση του ενεργειακού χάσματος και την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής δράσης του TiO_2 με τη χρήση του ορατού φωτός.

Μεταξύ των αμεταλλων που έχουν εξεταστεί ως ενισχυτές, το άζωτο (N) θεωρείται ο πιο αποτελεσματικός ενισχυτής, λόγω των παρακάτω χαρακτηριστικών του: διαθέτει χαμηλό δυναμικό ιοντισμού, συγκρίσιμο ατομικό μέγεθος σε σχέση με το οξυγόνο και υψηλή σταθερότητα, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η εισαγωγή του στο πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου. Η μείωση του ενεργειακού χάσματος έχει συσχετιστεί με υψηλές ποσότητες αζώτου και ισχυρές αλληλεπιδράσεις στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας. Η ενίσχυση του TiO_2 με άζωτο συνήθως γίνεται στις θέσεις του οξυγόνου ή στις ενδιάμεσες θέσεις του πλέγματος του [9]. Για την αποτελεσματική ενσωμάτωση του αζώτου είτε στο κύριο σώμα είτε στην επιφάνεια του TiO_2 έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι: ξηρής και υγρής 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, της μορφολογίας και του πορώδους του υλικού. Η ταυτόχρονη ανάπτυξη του TiO_2 και η ενίσχυση του με άζωτο επιτυγχάνεται με υδρόλυση προδρόμων ενώσεων του τιτανίου παρουσία προδρόμων ενώσεων αζώτου. Οι χρησιμοποιούμενες πρόδρομες ενώσεις αζώτου περιλαμβάνουν αλειφατικές αμίνες, νιτρικά άλατα, αμμωνία και ουρία. Η σύνθεση τέτοιων καταλυτών περιλαμβάνει διάφορα βήματα, ωστόσο το κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι η διεργασία της υδρόλυσης συνήθως εκτελείται σε θερμοκρασία δωματίου. Το ίζημα κατόπιν ξηραίνεται για την απομάκρυνση των διαλυτών, κονιοποιείται και πυρώνεται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 200 έως 600 °C.

Αν και οι περισσότερες μελέτες οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί αφορούν την πολυμορφική φάση του ανατάση, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο συνδιασμός ανατάση ρουτιλίου. Τέτοιοι φωτοκαταλύτες φαίνεται να μεταφέρουν αποτελεσματικά φωτοδιεγερμένα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση σε αυτή του ρουτιλίου, ευνοώντας τον διαχωρισμό ηλεκτρονίων-οπών και ενισχύοντας τη φωτοκαταλυτική δράση στο ορατό φως [10].



Σχήμα 4.2: Μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων σε N- TiO_2 υπό το συνδυασμό ανατάση και ρουτίλιου.

Για την ενίσχυση του TiO_2 έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί και άλλα μη μεταλλικά στοιχεία όπως το υδρογόνο (H), το βόριο (B), φθόριο (F), θείο (S) και ο φώσφορος (P). Μέσω της λειτουργικής θεωρίας πυκνότητας (DFT) έχουν γίνει προσπάθειες για τη διερεύνηση των επιπτώσεων στην δομή των ηλεκτρονίων έτσι ώστε τα άτομα του οξυγόνου να αντικαθίστανται με B, C, N ή F [9]. Για παράδειγμα η ενίσχυση με φθόριο, αν και δεν μετατοπίζει το ενεργειακό χάσμα του διοξειδίου του τιτανίου, βελτιώνει την επιφανειακή οξύτητα και προκαλεί το σχηματισμό ανοιγμένων ιόντων Ti^{3+} λόγω της αντιστάθμισης φορτίου μεταξύ F^- και Ti^{4+} . Έτσι, προωθείται ο διαχωρισμός ζευγών ηλεκτρονίου-οπής και βελτιώνεται η διαδικασία της φωτοεπαγωγής [13].

Ο άνθρακας, ο φωσφόρος και το θείο ως ενισχυτές έχουν επίσης δείξει θετικά αποτελέσματα για τη δραστηριότητά τους στο ορατό φως. Οι μη μεταλλικοί ενισχυτές μειώνουν αποτελεσματικά το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 ($< 3,2 \text{ eV}$). Η παρουσία παγίδων στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας από τις ηλεκτρονικές διαταραχές, δημιουργούν χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα. Αυτό όχι μόνο επιτρέπει την απορρόφηση στο ορατό, αλλά η παρουσία παγίδων αυξάνει τη διάρκεια ζωής των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου [10].

Η ενίσχυση διοξειδίου του τιτανίου με θείο θεωρείται πιο δύσκολη διαδικασία από την ενίσχυση με άζωτο και πραγματοποιείται συνήθως χρησιμοποιώντας την κατιονική μορφή θείου (S^{6+}) [10]. Οι Periyatetal. [14] ανέπτυξαν με επιτυχία την ενίσχυση του ισοπροποξειδίου του τιτανίου με θειικό οξύ. Διαπίστωσαν ότι ο σχηματισμός οξθειϊκού τιτανυλίου (titanyl oxysulfate) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης στο ορατό φως.

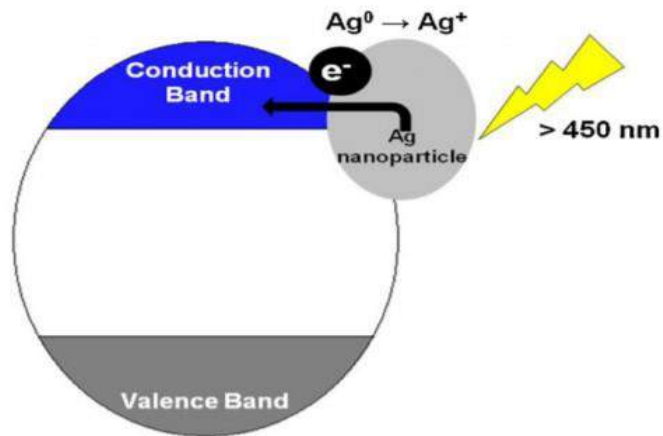
Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 , ερευνητές έχουν δοκιμάσει τη ταυτόχρονη ενίσχυση του TiO_2 με δύο ή τρία αμέταλλα. Φωτοκαταλύτες όπως B,N- TiO_2 , C,N- TiO_2 , N,F- TiO_2 κ.α έχουν παρασκευαστεί και έχουν δείξει υψηλή απόκριση στο ορατό φάσμα [9].

4.3.2 Ενίσχυση με μέταλλα

Για τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του διοξειδίου του τιτανίου, δοκιμάστηκαν αρκετές στρατηγικές, συμπεριλαμβανομένης της ενίσχυσης με μέταλλα όπως ο σίδηρος (Fe) και το χρώμιο (Cr). Ωστόσο, η διαδικασία αυτή έχει δείξει αμφιλεγόμενα αποτελέσματα για μήκη κύματος στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV), αλλά και στο ορατό φάσμα. Η ενίσχυση με μεταλλικά ιόντα μπορεί να θεωρηθεί περίπλοκη διαδικασία λόγω θερμικής αστάθειας της φάσης του ανατάση[9]. Επιπροσθέτως, τα μέταλλα μετάπτωσης μπορούν να δρουν και ως θέσεις επανασύνδεσης για τους φωτοεπαγόμενους φορείς φορτίου με αποτέλεσμα να μειώνουν την κβαντική απόδοση. Παρόλο που μειώνεται το ενεργειακό χάσμα, η φωτοκαταλυτική δράση δεν αλλάζει δραματικά λόγω της μη ενσωμάτωσης των μετάλλων στο πλαίσιο του TiO_2 . Η ενίσχυση με χρώμιο (Cr) έχει ως αποτέλεσμα μείωση της φωτοκαταλυτικής δράσης αλλά ο συνδυασμός ιόντων χρωμίου και βανადίου (V), τα οποία έχουν εμφυτευθεί στο διοξείδιο του τιτανίου, έδειξαν υψηλότερες φωτοκαταλυτικές επιδόσεις.

Η τροποποίηση του TiO_2 έχει επίσης μελετηθεί με μέταλλα μετάπτωσης όπως ο χαλκός (Cu), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni), το ρουθένιο (Ru), το μαγγάνιο (Mn) κ.α. Η ενσωμάτωση τέτοιων μετάλλων στο πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό νέων ενεργειακών επιπέδων μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, προκαλώντας μία μετατόπιση της απορρόφησης προς το ορατό φάσμα. Η δραστηριότητα της φωτοκατάλυσης συνήθως εξαρτάται από τη φύση αλλά και από τη ποσότητα του μετάλλου. Πιθανός περιορισμός σε αυτή την περίπτωση είναι η φωτοδιάβρωση.

Χρήση ευγενών μετάλλων όπως ο άργυρος (Ag), ο χρυσός, (Au), ο λευκόχρυσος (Pt) και το παλλάδιο (Pd) στην επιφάνεια του TiO_2 ενισχύει τη φωτοκαταλυτική απόδοση στο ορατό φως, λειτουργώντας ως παγίδα ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο, προωθείται η διεπιφανειακή φόρτιση μεταφοράς και επομένως καθυστέρηση της επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Η χρήση λευκόχρυσου οδηγεί στη παγίδευση φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι ο άργυρος βελτιώνει τη φωτοκαταλυτική δράση του TiO_2 στο ορατό φάσμα. Τέλος, η χρήση νανοαργύρου σε ακτινοβολία μικρότερη από 450 nm, έχει ως αποτέλεσμα διέγερση και αντίστροφη ροή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του αργύρου στο TiO_2 μέσω της διαδικασίας της οξειδωσης ($\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+$). Η απόκριση στο ορατό φως αποδόθηκε στο συντονισμό επιφανειακών πλάσμων των νανοσωματιδίων του αργύρου [10].

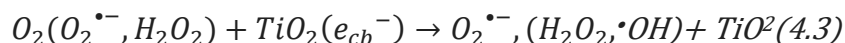


Εικόνα 11: Μηχανισμός απορρόφησης φωτός με ενίσχυση αργύρου [10].

4.3.3 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές

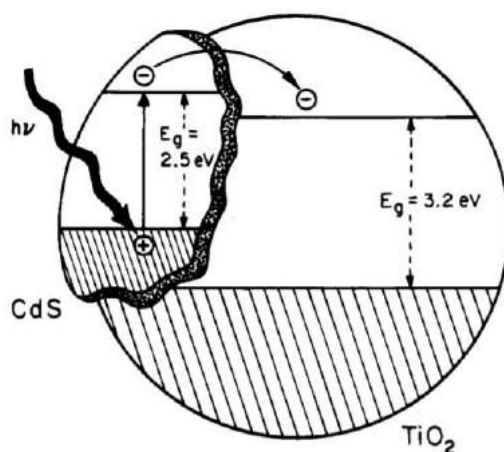
Η ευαισθητοποίηση με χρωστικές θεωρείται ένας από τους πιο αποτελεσματικούς τρόπους μετατόπισης της απόκρισης του TiO_2 στην ορατή περιοχή. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην απορρόφηση του ορατού φωτός για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) προς το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) μιας χρωστικής. Το διεγερμένο μόριο της χρωστικής μεταφέρει στη συνέχεια ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του διοξειδίου του τιτανίου, ενώ η ίδια η χρωστική μετατρέπεται σε κατιονική ρίζα. Το διοξείδιο του τιτανίου ενεργεί μόνο ως μεσολαβητής για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χρωστική στην επιφάνεια του αποδέκτη ηλεκτρονίων, ενώ η ζώνη σθένους του παραμένει ανεπηρέαστη. Απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης αποτελεί το χαμηλότερο μη-κατειλημμένο τροχιακό των χρωστικών μορίων να είναι πιο αρνητικό από αυτό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 [10].

Για την πραγματοποίηση μίας τέτοιας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, η χρωστική σχηματίζει ριζικά κατιόντα (*χρωστική⁺) (αντίδραση 4.1) και αντιδρά περαιτέρω με οξυγόνο για να σχηματιστεί οξειδωμένο προϊόν (αντίδραση 4.2). Παράλληλα ριζικά ανιόντα υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\bullet-}$) μετατρέπονται αναγωγικά σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και σε ρίζες υδροξειλίου ($\bullet\text{OH}$) (αντίδραση 4.3) [11].



4.3.4 Σύζευξη του TiO_2 με ημιαγωγούς μικρότερου ενεργειακού χάσματος

Η σύζευξη με άλλους ημιαγωγούς ενισχύει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα μειώνοντας το ρυθμό επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Ορισμένα παραδείγματα τέτοιας σύζευξης είναι: ZnO/TiO_2 , CdS/TiO_2 και $\text{BiFeiO}_3/\text{TiO}_2$. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη σύζευξη ενός ημιαγωγού μεγάλου ενεργειακού χάσματος (του TiO_2) με έναν άλλο μικρότερου 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 [11]. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί το σύστημα CdS/TiO_2 . Στην Εικόνα 14 απεικονίζεται γεωμετρικά και ενεργειακά η φωτοκαταλυτική διεργασία για το συζευγμένο ημιαγωγό $\text{CdS}-\text{TiO}_2$.



Εικόνα 12: Φωτοδιέργεση σε σύνθετους ημιαγωγούς [12]

4.4 Βιβλιογραφία 4^{ου} κεφαλαίου

1. A. Samokhvalov, Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72(2017)981-1000.
2. W. Sangchay, L. Sikong, K. Kooptarnond, Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles, *Procedia Engineering* 32(2012)590-596.
3. J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, Jr., and J. V. Smith, Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K, *Journal Of The American Chemical Society* 109(1987)3639-3646.
- 4.A. Πεταλά, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
5. M.Yang, T.Yang, M.Wong, Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition, *Thin Solid Films* 469-470(2004)1-5.
6. D.H. Hanaor, C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of Materials Science* 46, 4(2011)855-874.
- 7.B. Ρεπούση, Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από υδατικά διαλύματα με ετερογενή φωτοκατάλυση παρουσία ηλιακού φωτός, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015.
8. T. M.Khedr, S. M. El-Sheikh, A. Hakki , A. Ismail, W. A. Badawy , D. W. Bahnemann, Highly active non-metals doped mixed-phase TiO₂ for photocatalytic oxidation of ibuprofen under visible light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 346(2017)530-540.
9. S. Z. Islam , S. Nagpure, D.Young Kim and S. E. Rankin, Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania, *Inorganics* 5(2017)1-43.
10. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S.M. Dunlop, Jeremy W.J. Hamilton, J. Anthony Byrne, Kevin O'Shea , Mohammad H. Entezari, D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis* 125(2012)331-349.

11. E. Yun, H. Yoo, W. Kimd, H.Kim, G. Kang , H. Lee, S. Lee, T. Park, C. Lee, Jae-Hong Kim, J.Lee, Visible-light-induced activation of periodate that mimics dye-sensitization of TiO₂: Simultaneous decolorization of dyes and production of oxidizing radicals, *Applied Catalysis* 203(2017)475-484.
12. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO₂Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews* 95, 3(1995)735-758.
- 13.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* 112(2008)8951–8956.
14. P. Periyat, S.C. Pillai, D.E. McCormack, J. Colreavy, S.J. Hinder, Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂, *Journal of Physical Chemistry*112 (2008) 7644–7652.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Σύνθεση καταλυτών TiO_2 ενισχυμένων με άργυρο

Όλοι οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη τεχνική λύματος-πηκτώματος, χρησιμοποιώντας το ισοπροποξείδιο του τιτανίου (Titanium (IV) isopropoxide 97%, Sigma-Aldrich, TIP) ως πρόδρομη ένωση του TiO_2 . Παρασκευάστηκαν τρεις καταλύτες ενισχυμένοι με άργυρο σε περιεκτικότητες 1, 5 και 10% mol) χρησιμοποιώντας AgNO_3 (ACS reagent, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich) ως πρόδρομη ένωση του αργύρου.

Η διαδικασία σύνθεσης είχε ως εξής:

Σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 48 mL οξικού οξέος ($\geq 99.8\%$, Sigma Aldrich), προστέθηκαν 25 mL TIP υπό ανάδευση. Ακολούθησε προσθήκη 100 mL υδατικού διαλύματος επιθυμητής συγκέντρωσης αργύρου, 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 h. Τέλος ο καταλύτης κονιοποιήθηκε και αποθηκεύτηκε.

5.2 Χαρακτηρισμός φωτοκαταλυτών

5.2.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με φυσική ρόφηση αζώτου (N_2) 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 Η/Υ 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 N_2 , οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V , του ροφημένου N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T :

$$\frac{P}{V*(P_0-P)} = \frac{1}{Vm*C} + \frac{(C-1)*P_0}{Vm*C*P_0} \quad (5.1)$$

Όπου

P : η πίεση ισορροπίας του N_2

P_0 : η πίεση κορεσμού του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος

V : ο όγκος του ροφημένου αερίου σε πίεση P

Vm : ο ροφημένος όγκος του αερίου σε μονοστιβαδική κάλυψη και

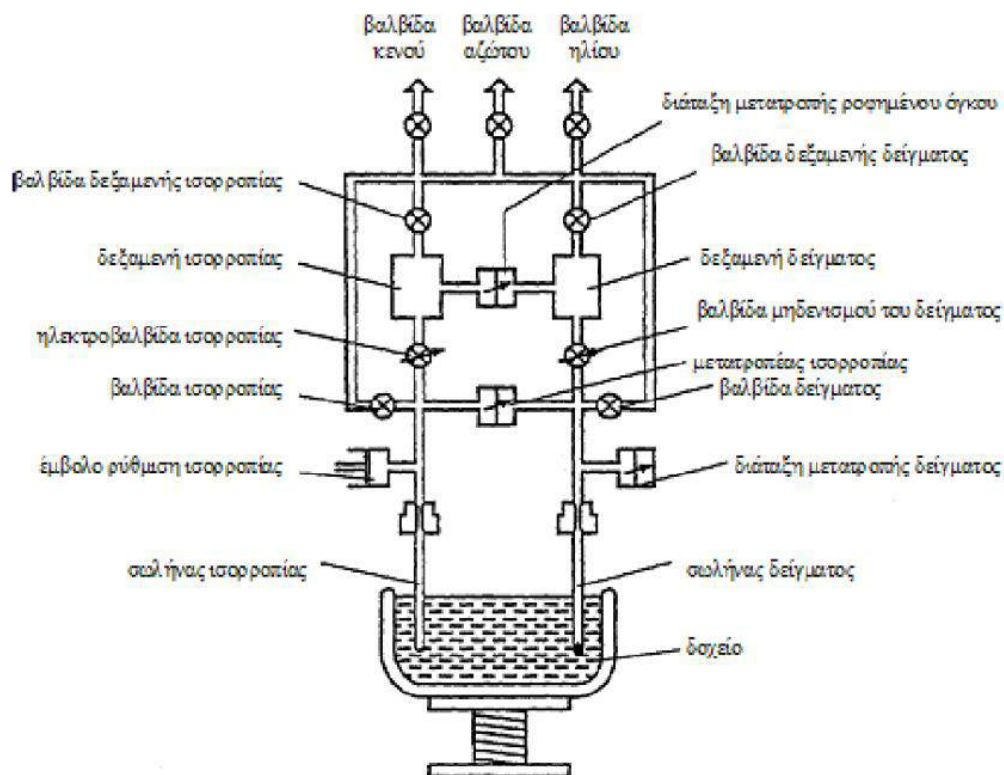
Q : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης Q_1 και Q_2 του αερίου ($C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$).

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του $P/V*(P_0-P)$ συναρτήσει P/P_0 δίνει ευθεία με κλίση : $A = (C-1)/Vm*C$ και αποτέμνουσα $B = 1/Vm*C$. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος Vm :

$$Vm = \frac{1}{A+B} [cm^3/g] \quad (5.2)$$

Τέλος η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4,36 * 10^4 * Vm [cm^2/g] \quad (5.3)$$



Σχήμα 5.1: Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών

5.2.2 Τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

Τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ 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 Χ. Στο Σχήμα 5.2, η δέσμη των ακτίνων Χ 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:

$$\begin{aligned} A * P + P * C &= n * \lambda \\ A * P &= P * C = d * \eta \mu \theta \quad (5.4) \\ n * \lambda &= 2 * d * \eta \mu \theta \end{aligned}$$

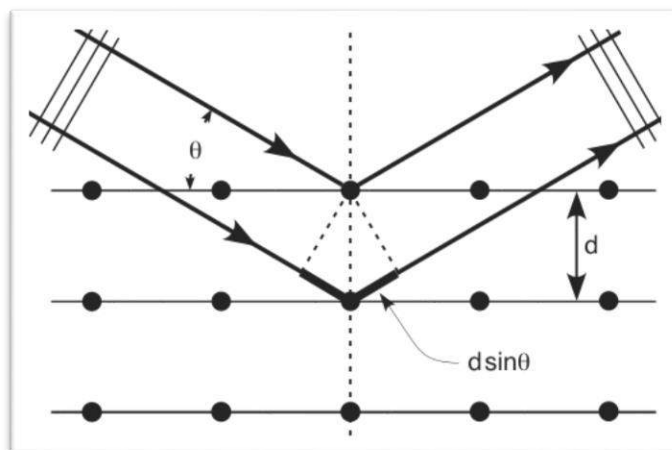
Όπου:

n: ένας ακέραιος που αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα

λ: το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων Χ,

d: η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και

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



Σχήμα 5.2:Περίθλαση των ακτίνων Χ από έναν κρύσταλλο.

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (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) $20-80^\circ$, καθώς και η ταχύτητα σάρωσης (scan rate) $0.005^\circ/\text{s}$ 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.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης Scherrer (Εξ. 5.5) [3-6]

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (5.5)$$

Όπου:

d: η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών (\AA),

λ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($\lambda_{CuK\alpha}=1.54056 \text{ \AA}$),

B: το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της (2θ , rad) και
 θ : η γωνία Bragg.

5.2.3 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. 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:

$$R = \frac{\text{ένταση φωτός που ανακλάται από το δείγμα}}{\text{ένταση φωτός που ανακλάται από την αναφορά}} \quad (5.6)$$

Μέσω της εξίσωσης Schuster- Kubelka- Munk (SKM) παρέχονται καλύτερα αποτελέσματα μετατροπής φασμάτων διάχυτης ανάκλασης σε φάσματα φαινόμενης απορρόφησης.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (5.7)$$

όπου:

R_{∞} : Ο συντελεστής ανάκλασης άπειρου πάχους που αντιστοιχεί στον λόγο του φάσματος διάχυτης ανάκλασης του δείγματος άπειρου πάχους προς το φάσμα ενός μη απορροφητικού προτύπου αναφοράς

K: συντελεστής απορρόφησης και S: συντελεστής σκέδασης που είναι ανάλογος του τμήματος της διάχυτης ακτινοβολίας

Η Εξίσωση 5.8 είναι μια αρκετά καλή αναπαράσταση του φάσματος απορρόφησης για μικρή συγκέντρωση των κέντρων απορρόφησης ($R > 0,5$ ή $K/S < 0,3$) [1]

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 σα 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 5.8 [2]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_{bg}) \quad (5.8)$$

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 $F(R)$ [3].

5.3.2 Πειραματική διαδικασία

5.3.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Τα διαλύματα κάθε οργανικής ουσίας τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.:

Πίνακας 5.1: Συγκέντρωση οργανικών ρύπων για τα stock διαλύματα.

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

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευαζόταν 1000mL υδατικό διάλυμα με τις παρακάτω συγκεντρώσεις.

Πίνακας 5.2: Συγκέντρωση οργανικών ουσιών στην υδατική μήτρα (απιονισμένο νερό)

Οργανικός ρύπος	Μέση συγκέντρωση (μg/L)
Carbamazepine,(CBZ)	397,7
Bisphenol A,(BPA)	34,4
2,4 – Dichlorophenol,(2,4-DCP)	43,8
17α – Ethinylestradiol,(EE2)	49,6
Estrone,(E1)	51,9
Androsterone,(ADT)	35,7

5.3.2.2 Πειράματα φωτοκαταλυτικής ενεργότητας

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 400 mL του υδατικού διαλύματος των υπό εξέταση οργανικών ενώσεων. Το αιώρημα παραμένει υπό ανάδευση για 30 min στο σκοτάδι και έπειτα ο προσομοιωτής ηλιακής ακτινοβολίας ανοίγει και ξεκινά η ακτινοβολία του αιωρήματος. Μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου συλλέγεται συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος. Ακολουθεί φυγοκέντριση του δείγματος (MSE Micro Centaur, Sanyo) στις 13000 rpm για 10 min και διήθηση με χρήση φίλτρου με

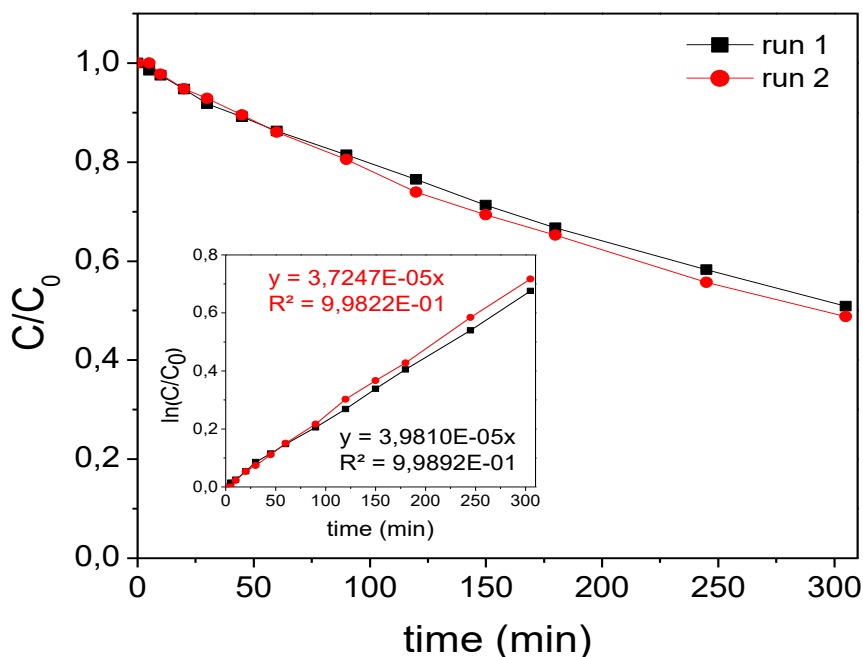
διάμετρο πόρων 0,45 μm PVDF (Whatman), έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Τέλος, πραγματοποιείται η απαραίτητη προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση SPME.

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη εξετάστηκαν, επιπλέον, οι συγκεντρώσεις 0,2 gr/L και 1,25 gr/L. Στα πειράματα όπου εξετάστηκε η επίδραση του pH το αρχικό υδατικό διάλυμα προσαρμοζόταν σε όξινες ή βασικές συνθήκες με την προσθήκη H_2SO_4 (5N) και NaOH (0,125 N) αντίστοιχα. Το πεχάμετρο ήταν της CRISON INSTRUMENTS S.A (micropH 2202) το οποίο λειτουργεί με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Πριν από κάθε ανάλυση γινόταν βαθμονόμηση της συσκευής μέτρησης με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων για pH 4 και 7.

5.3.3 Αναλυτικές μέθοδοι

5.3.3.1 Ακτινομετρική μέθοδος προσδιορισμού της ροής φωτονίων

Ο προσδιορισμός της ροής φωτονίων κατά την ακτινοβόληση διαλύματος πραγματοποιήθηκε με την ακτινομετρική μέθοδο με χρήση p-nitroanisole/pyridine (PNA-pyr) η οποία σχηματίζει ένα σύμπλοκο που διασπάται παρουσία ακτινοβολίας. Η ακτινομέτρηση γίνεται με σκοπό τον προσδιορισμό της έντασης της ακτινοβολίας. Η κβαντική απόδοση είναι 0,5 σε μήκη κύματος 300 – 400 nm στα οποία απορροφάει η ουσία. Με την μέτρηση λοιπόν της συγκέντρωσης της PNA ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβόλησης μπορεί να υπολογιστεί η ένταση του φωτός σε $\text{mol}/(\text{L s})$ και η ροή φωτονίων της πηγής ακτινοβολίας σε W/m^2 . Η μέτρηση της PNA πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια υγρής χρωματογραφίας (Waters Alliance , αναλογία ACN/ H_2O 75/25 και ροή ίση με 1 mL/min), ενώ το μήκος κύματος του ανιχνευτή UV ήταν στα 317 nm. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν σε μια κινητική πρώτης τάξης όπου ο συντελεστής συσχέτισης είχε τιμή $R^2 = 0.998-0.999$.



Σχήμα 5.3: Φωτοχημική μετατροπή της PNA-ryg παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας. Ένθετο διάγραμμα: Κινητική πρώτης τάξης.

Με βάση τα παραπάνω η ροή των φωτονίων υπολογίστηκε ίση με $1,16 \cdot 10^{-7}$ Einstein/(Ls) για τον αντιδραστήρα των 300mL που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτής της εργασίας.

5.3.3.2 Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (SPME)- Αέριος χρωματογράφος με φασματογράφο μάζας (GC- MS)

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

Αρχικά τοποθετούνταν σε ειδικό σκούρο φιαλίδιο 1 gr (10% w/v) NaCl (Sodium Chloride, 99-100.5%, Carlo Erba), ένας μαγνητικός αναδευτήρας για να πραγματοποιηθεί η ανάδευση και 10 mL του αποβλήτου ενώ το pH του διαλύματος ρυθμιζόταν στο 3-3,5 με την προσθήκη H₂SO₄ 0,05N. 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. Το πώμα του φιαλιδίου έχει προ τρυπηθεί έτσι ώστε η τοποθέτηση της ίνας να είναι ευκολότερη. Το φιαλίδιο και η βελόνη ιδικού τύπου σύριγγας τοποθετούνται στην ειδική βάση διάταξης SPME πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα τύπου Heidolph MR3001K. Επιπροσθέτως χρησιμοποιήθηκε ένα ποτήρι ζέσεως το οποίο εμπεριείχε απιονισμένο νερό και εάν μαγνητικό αναδευτήρα, το ποτήρι τοποθετήθηκε πάνω στη θερμαινόμενη πλάκα και μέσα σε αυτό τοποθετήθηκε το φιαλίδιο. 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 τη στάθμη του νερού να είναι ίδια με τη στάθμη του διαλύματος και συμπληρώνοντας με νερό όποτε είναι αναγκαίο.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η απόσταση της βελόνης από του φιαλιδίου εκλέγεται τέτοια ώστε η ίνα να εισέρχεται ίσα μέσα στο υδατικό διάλυμα, καθώς και στο κέντρο αυτού. Μετά το πέρας της μίας ώρας, αφαιρείται η βελόνη από την όλη διάταξη και τοποθετείται στον αέριο χρωματογράφο (GC-MS) στην ειδική προεξοχή για 10 min με σκοπό να πραγματοποιηθεί η μέτρηση των ουσιών που συγκρατήθηκαν από την ίνα. σύριγγα αφού απομακρυνόταν από τον εισαγωγέα του χρωματογράφου αφήνόταν για 10 min σε υπερκάθαρο νερό. Τέλος τα αποτελέσματα παρουσιάζονταν με τη μορφή χρωματογραφημάτων στον συνδεδεμένο ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, έπειτα από την SPME, η ίνα εισερχόταν στον εισαγωγέα του χρωματογράφου για 10 min. Η ταυτοποίηση των ενώσεων των δειγμάτων γίνεται με σύγκριση των κορυφών των χρωματογραφημάτων και των αντίστοιχων φασμάτων μάζας, με τα αρχεία της βιβλιοθήκης. Η σύγκριση γίνεται αυτόματα με το GCMS Postrun Analysis που είναι εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που βρίσκεται σε άμεση σύνδεση με τον ανιχνευτή. Για την ανάλυση κάθε δείγματος από τον αέριο χρωματογράφο (GC-MS), απαιτείται περίπου μία ώρα. Τέλος, ο χειριστής του μηχανήματος καλείται να αναγνωρίσει τις διακριτές κορυφές που φαίνονται στο χρωματογράφημα.

5.4 Βιβλιογραφία 5^{ου} κεφαλαίου

1. Α. Πεταλά, Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πάτρα: Σχολή Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
2. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *physica status solidi (b)* 15, 2(1966)627– 637.
3. R. Beranek, B. Neumann, S. Sakthivel, M. Janczarek, T. Dittrich, H. Tributsch and H. Kisch, Exploring the electronic structure of nitrogenmodified TiO₂ photocatalysts through photocurrent and surface photovoltage studies, *Chemical Physics* 339, 1-3(2007)11–19.

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Χαρακτηρισμός καταλυτών

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

Τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από τους ενισχυμένους με Ag φωτοκαταλύτες TiO_2 , παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1. Στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζονται για σύγκριση τα φάσματα XRD που ελήφθησαν από το μη ενισχυμένο TiO_2 που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο και το εμπορικό TiO_2 (DegussaP25). Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα αποτελούνται από TiO_2 στη μορφή του ανατάση, με εξαίρεση το εμπορικό TiO_2 -P25, το οποίο περιλαμβάνει 73,4% ανατάση και 26,6% ρουτίλιο. Συγκεκριμένα, για όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο 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. Τα φάσματα XRD του καταλύτη TiO_2 -P25 εμφανίζουν επιπλέον τις χαρακτηριστικές κορυφές στις $27,5^\circ$, $36,5^\circ$, $41,0^\circ$, $54,1^\circ$, και $56,5^\circ$, οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (110), (101), (111), (211), (220) της φάσης του ρουτιλίου (JCPDS card no. 00-034-0180)[2]. Ας σημειωθεί ότι στα φάσματα XRD των ενισχυμένων με Ag καταλυτών δεν εμφανίζεται καμία κορυφή που να σχετίζεται με την παρουσία του Ag, πιθανόν λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε Ag (1- 10 %mol) ή/και λόγω αλληλεπικάλυψης των κορυφών του Ag από αυτές του TiO_2 [1], [3].

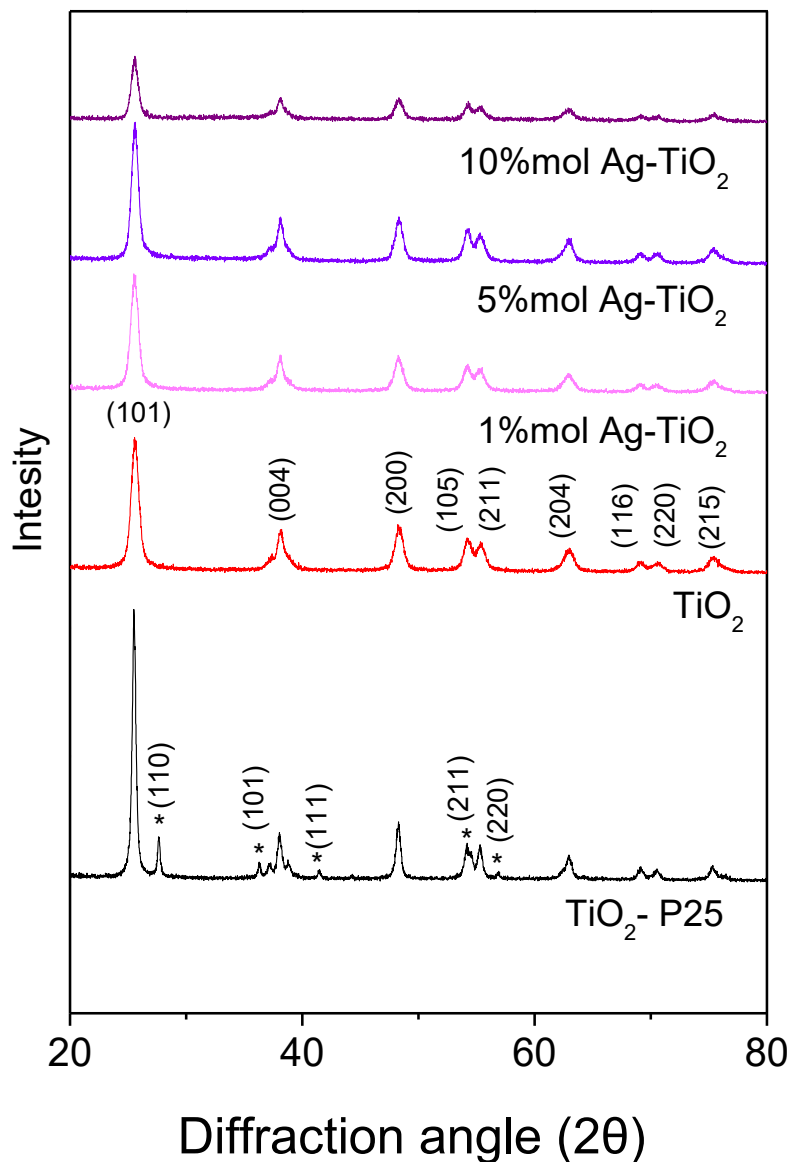
Πίνακας 6.1: Μέγεθος κρυσταλλιτών, κρυσταλλογραφική δομή και ειδική επιφάνεια των φωτοκαταλυτών TiO_2 που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και του εμπορικού TiO_2 -P25.

Catalyst	D ⁽¹⁾ (nm)	X _A ⁽²⁾ (%)	SSA ⁽²⁾ (m ² /g)
TiO_2	10,5	100	96,8
1%molAg- TiO_2	10,6	100	94,2
5%molAg- TiO_2	11,7	100	71,7
10%molAg- TiO_2	12,2	100	58,4
TiO_2 -P25	23,4	73,40	42,0

(1) Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών TiO_2 το οποίο προσδιορίστηκε από τη τεχνική XRD.

(2) Ποσοστό ανατάση το οποίο προσδιορίστηκε από τη τεχνική XRD.

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

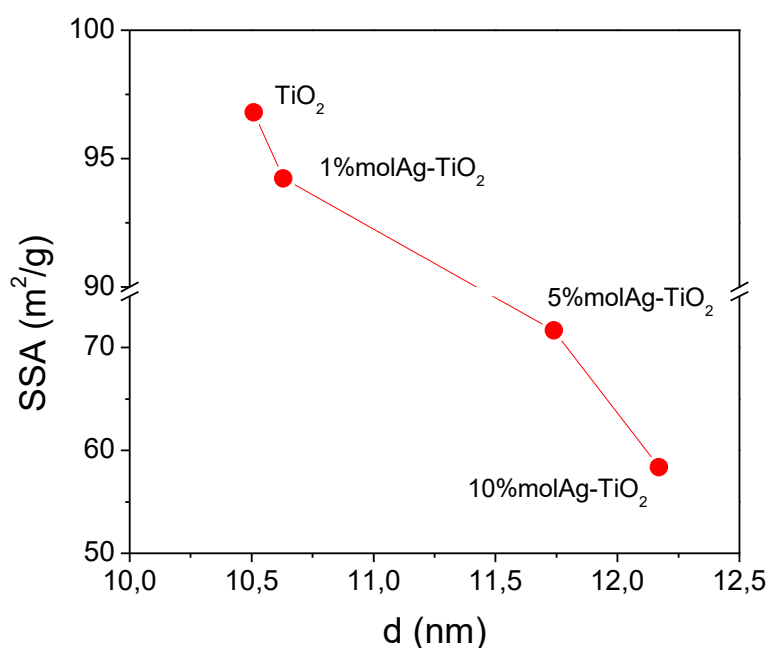


Σχήμα 6.1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων- X (XRD) που ελήφθησαν για τους φωτοκαταλύτες TiO_2 που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και του TiO_2 -P25. Σύμβολο (*): Rutile.

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του TiO_2 υπολογίστηκε από το πλάτος των κορυφών περίθλασης στο ήμισυ του ύψους τους (Εξίσωση Scherrer), και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 6.1. Παρατηρείται ότι η ενίσχυση των καταλυτών με άργυρο οδήγησε, γενικά, σε μία μικρή αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών TiO_2 από 10,5 nm για το μη ενισχυμένο δείγμα έως και 12,2 nm για το ενισχυμένο με 10% molAg δείγμα. Ο εμπορικός καταλύτης TiO_2 -P25 χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών (23,37 nm) σε σχέση με τους καταλύτες οι οποίοι παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Η ειδική επιφάνεια των φωτοκαταλυτών μετρήθηκε με φυσική ρόφηση σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος BET) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Παρατηρείται ότι η προσθήκη αργύρου επηρεάζει σημαντικά την ειδική επιφάνεια, η οποία μειώνεται προοδευτικά

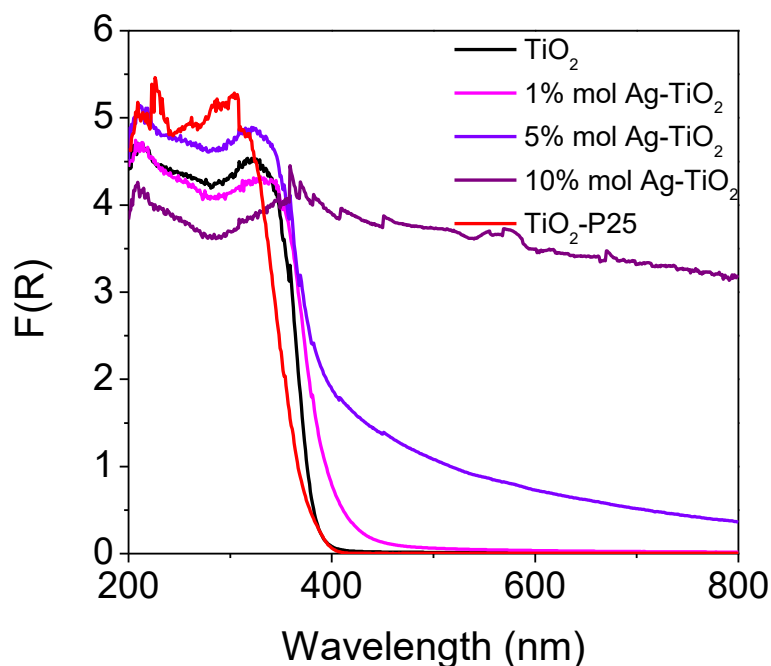
από 96,8 σε 58,4 m²/g καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Ag από 0 έως 10 %mol. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, όπου έχει βρεθεί ότι η επιφάνεια μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του αργύρου [4]. Τέλος, ο εμπορικός καταλύτης χαρακτηρίζεται από μικρότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες και ίση με 42 m²/g.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD και BET παρατηρείται ότι η προοδευτική μείωση της ειδικής επιφάνειας, με αύξηση της περιεκτικότητας σε Ag, συνοδεύεται από μικρή αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO₂. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο συγκεντρωτικό Σχήμα 6.2 όπου παρουσιάζεται η ειδική επιφάνεια συναρτήσει του μεγέθους των κρυσταλλιτών του TiO₂, και βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες. Για παράδειγμα, οι Sobana et. al [4], παρασκεύασαν ενισχυμένους με άργυρο καταλύτες με διαφορετικές περιεκτικότητες αργύρου και βρήκαν ότι η ειδική επιφάνεια των καταλυτών μειωνόταν καθώς αυξάνονταν η περιεκτικότητα του αργύρου. Επιπροσθέτως παρατήρησαν ότι η μείωση της ειδικής επιφάνειας συνοδεύονταν από αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών.



Σχήμα 6.2: Επίδραση της περιεκτικότητας σε άργυρο στο μέγεθος των κρυσταλλιτών και την ειδική επιφάνεια του TiO₂.

Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζονται τα φάσματα διάχυτης ανάκλασης συναρτήσει του μήκους κύματος για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν. Παρατηρείται ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε Ag από 0 έως 10% mol οδηγεί σε προοδευτική μετατόπιση της καμπύλης απορρόφησης προς σημαντικά μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η προσθήκη αργύρου βελτιώνει σημαντικά την απορροφητική ικανότητα των υλικών στην ορατή περιοχή του φάσματος.

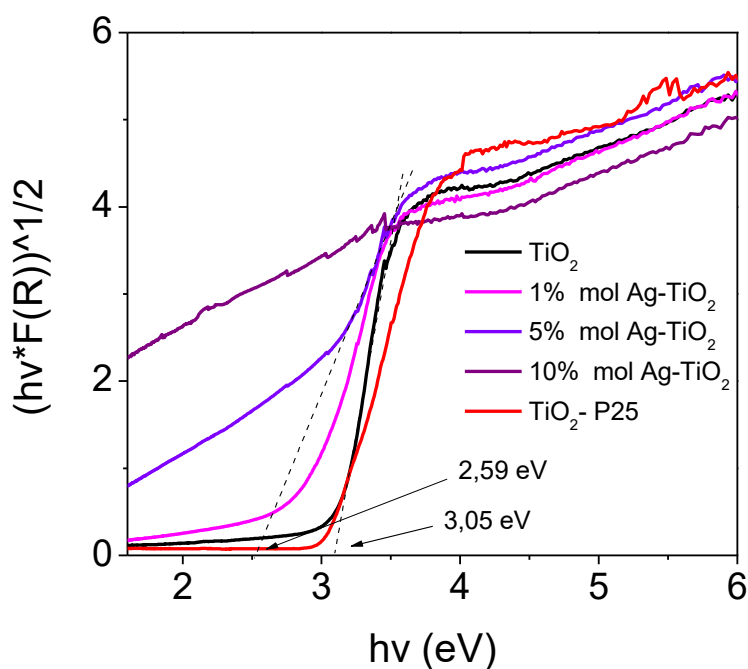


Σχήμα 6.3: Φάσματα διάχυτης ανάκλασης (DRS) που ελήφθησαν από τους ενισχυμένους με άργυρο καταλύτες TiO_2 , το μη ενισχυμένο TiO_2 και τον εμπορικό καταλύτη TiO_2 -P25.

Από τα φάσματα DRS του Σχήματος 6.3 υπολογίσθηκε το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών κατασκευάζοντας τα διαγράμματα T_{auc} και ακολουθώντας την μεθοδολογία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5.2.3. Τα διαγράμματα T_{auc} για κάθε καταλύτη παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4. Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος που υπολογίσθηκαν για κάθε ημιαγωγό συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2.

Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι, σε όλες τις περιπτώσεις οι ενισχυμένοι καταλύτες εμφανίζουν χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα σε σύγκριση με τα μη ενισχυμένα δείγματα TiO_2 και TiO_2 -P25. Συγκεκριμένα, η ενίσχυση με Ag οδηγεί σε μείωση του ενεργειακού χάσματος από 3,05 eV για τον μη ενισχυμένο καταλύτη TiO_2 σε 2,75 και 2,59 eV για τους καταλύτες 1% mol Ag- TiO_2 και 5% mol Ag- TiO_2 , αντίστοιχα. Όσον αφορά τον καταλύτη που έχει ενισχυθεί με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα αργύρου (10% mol), η καμπύλη απορρόφησης του εκτείνεται σε μήκη κύματος πολύ μεγαλύτερα των 800 nm (Σχήμα 6.3), φανερώνοντας ότι απορροφά ισχυρά στο ορατό. Για τον λόγο αυτόν, το ενεργειακό του χάσμα αναμένεται πολύ χαμηλότερο

σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Ωστόσο, το E_{bg} δεν μπορεί να προσδιορισθεί με ακρίβεια από το παρόν φάσμα DRS, το οποίο περιορίζεται σε μήκη κύματος μικρότερα από 800 nm. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες, οι οποίες έδειξαν ότι το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 μειώνεται από 3,10 eV σε 2,90 eV μετά από ενίσχυση με 5% molAg[5]. Αντίστοιχα, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες βρίσκεται και η μείωση του ενεργειακού χάσματος με αύξηση της περιεκτικότητας του ενισχυτή [6],[7].

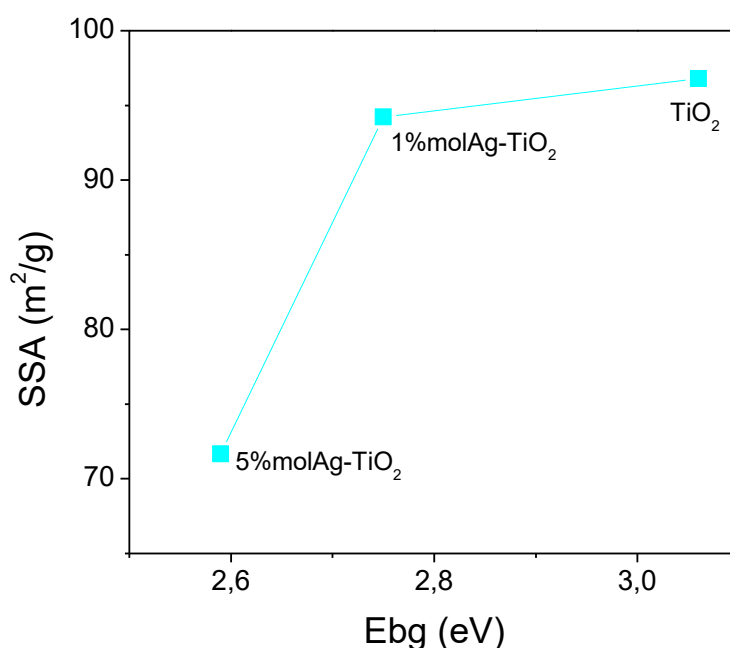


Σχήμα 6.4: Φάσματα DRS των ημιαγωγών που παρασκευάστηκαν στις συντεταγμένες της εξίσωσης Tauc.

Πίνακας 6.2: Ενεργειακό χάσμα φωτοκαταλυτών

Catalyst	E_{bg} (eV)
TiO_2	3,05
1%molAg- TiO_2	2,75
5%molAg- TiO_2	2,59
10%molAg- TiO_2	-
TiO_2 -P25	3,16

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD, BET και DRS για τους καταλύτες που ενισχύθηκαν με άργυρο (Πίνακες 6.1-6.2) παρατηρείται ότι υπάρχει μία συσχέτιση μεταξύ της ειδικής επιφάνειας του TiO_2 με το ενεργειακό του χάσμα. Η συσχέτιση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.5, όπου παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του TiO_2 μειώνεται από 96,8 σε 71,7 m^2/g με μείωση του ενεργειακού χάσματος από 3,06 σε 2,59 eV.



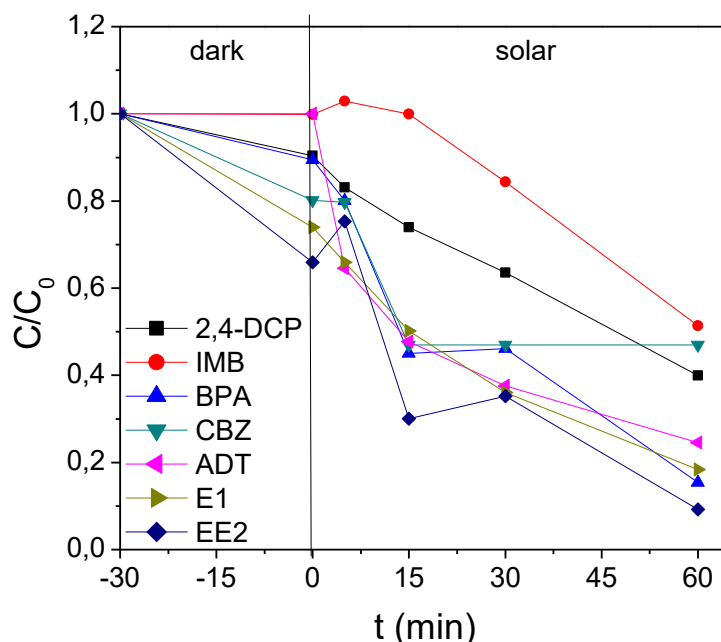
Σχήμα 6.5: Ειδική επιφάνεια συναρτήσεως του ενεργειακού χάσματος των ημιαγωγών TiO_2 .

6.2 Φωτοκαταλυτική διάσπαση επίμονων μικρορύπων με χρήση ενισχυμένων με άργυρο καταλυτών TiO_2

6.2.1 Επίδραση της περιεκτικότητας του αργύρου στη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO_2

Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής ενεργότητας για την διάσπαση των εξεταζόμενων ουσιών με χρήση καταλύτη TiO_2 -P25 σε συγκέντρωση 0,5 g/L. Το pH του υδατικού διαλύματος των υπό εξέταση ουσιών ήταν 5. Το εν λόγω πείραμα πραγματοποιήθηκε με σκοπό την σύγκριση της καταλυτικής ενεργότητας του εμπορικού καταλύτη με εκείνη των καταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Όπως προαναφέρθηκε, πριν την έναρξη του πειράματος, το υδατικό αιώρημα του καταλύτη με τις υπό εξέταση ουσίες παρέμενε

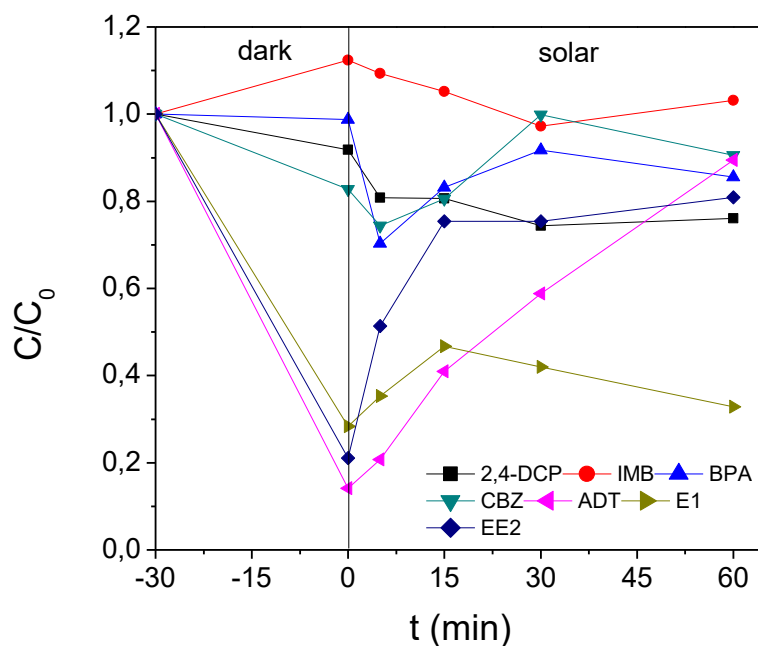
στο σκοτάδι για 30 min, με σκοπό να ελεγχθεί πιθανή προσρόφηση των ουσιών στην καταλυτική επιφάνεια απουσία ακτινοβολίας. Η χρονική στιγμή $t=0$ που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.6 αντιστοιχεί στην στιγμή που ξεκινάει η ακτινοβολία του υδατικού αιωρήματος. Η συγκέντρωση του καταλύτη ήταν ίση με 0,5 g/L.



Σχήμα 6.5: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολίας στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη TiO_2 -P25. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=5.

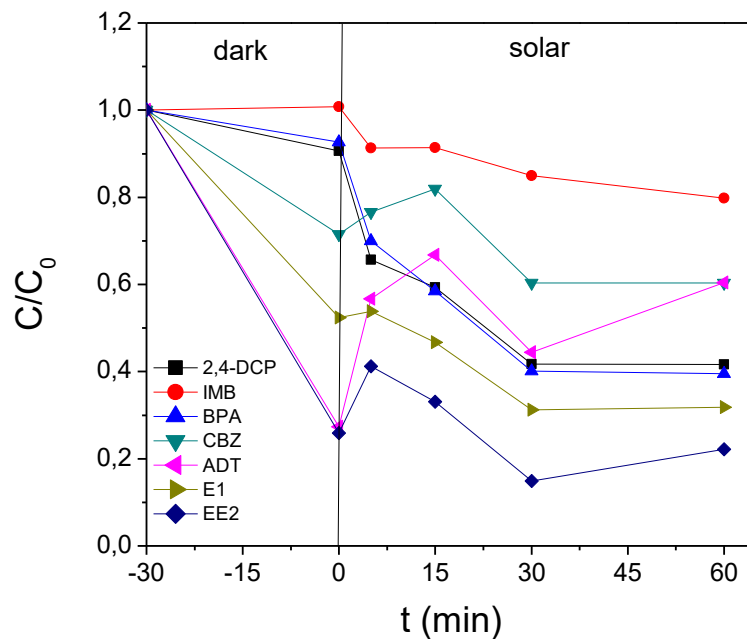
Παρατηρείται ότι όλες σχεδόν οι ουσίες που μελετήθηκαν μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη. Η προσροφητική ικανότητα των ουσιών στα 30 min ακολουθεί τη σειρά: $\text{EE2} > \text{E1} > \text{CBZ} > \text{BPA} \approx \text{2,4-DCP} > \text{ADT} \approx \text{IMB}$. Οι διαφορές οφείλονται σε διαφορετική ισχύ ρόφησης κάθε ουσίας στην επιφάνεια του καταλύτη, καθώς και σε ανταγωνιστική ρόφηση μεταξύ των ουσιών. Μετά από 60min ακτινοβολίας 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 17 α -ethinylestradiol (EE2), καθώς σε 60min έχει αποδομηθεί σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό, ενώ δυσκολότερη φαίνεται να είναι η αποδόμηση της ουσίας Iministilbene (IMB) η οποία είναι παράγωγο της Carbamazepine (CBZ).

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των εξεταζόμενων οργανικών ρύπων με χρήση του μη ενισχυμένου καταλύτη TiO_2 που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.



Σχήμα 6.6: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη TiO_2 . Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=5.

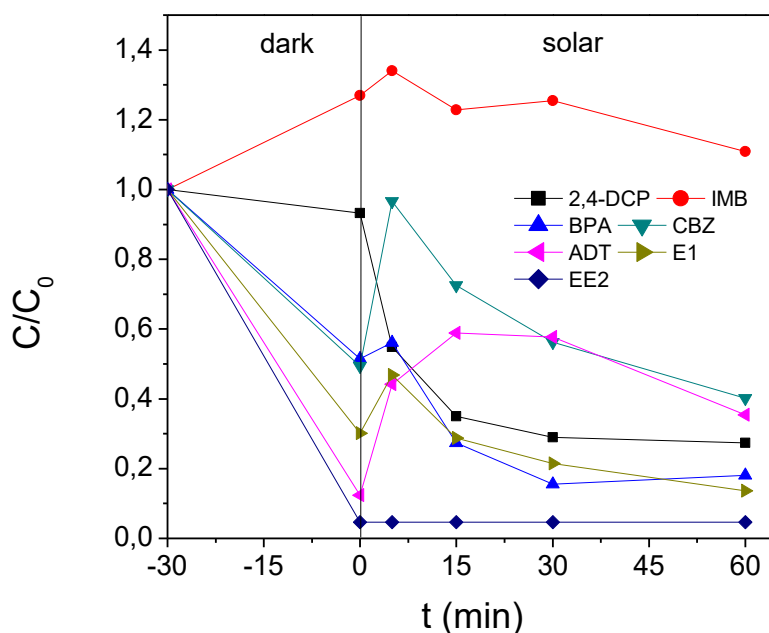
Παρατηρείται ότι οι περισσότερες ουσίες που μελετήθηκαν μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη εκτός από τις ουσίες Iministilbene και BisphenolA. Τα ποσοστά προσρόφησης των ουσιών στα 30 min ακολουθούν τη σειρά: $\text{ADT} > \text{EE2} > \text{E1} > \text{CBZ} > \text{2,4-DCP} > \text{BPA} > \text{IMB}$. Μετά από 60min ακτινοβολήσης επιτυγχάνεται μικρό ποσοστό αποδόμησης για τις περισσότερες οργανικές ουσίες και περίπου ίσο με 20%. Αξίζει να αναφερθεί ότι η συγκέντρωση των ουσιών που έδειξαν υψηλά ποσοστά προσρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια απουσία ακτινοβολήσης, φαίνεται να αυξάνεται με την έναρξη της ακτινοβολήσης του αιωρήματος. Μία πιθανή εξήγηση είναι η εκρόφιση των ουσιών από την επιφάνεια του καταλύτη ή/και η ανταγωνιστική ρόφιση των υπό εξέταση ουσιών με την ουσία Iministilbene (IMB), η οποία αποτελεί προϊόν διάσπασης της CBZ και πιθανό παράγεται σε μεγαλύτερο βαθμό όταν το αιώρημα αρχίζει να ακτινοβολείται. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7 η αποδόμηση αυτής της ουσίας είναι εξαιρετικά δύσκολη υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι ο μη ενισχυμένος καταλύτης TiO_2 που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο δεν είναι ικανός να αποδομήσει τις ουσίες σε ικανοποιητικό βαθμό. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η ουσία estrone (E1), η οποία μπορεί να αποδομηθεί σε ποσοστό 70% σε χρόνο 60 min. Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των εξεταζόμενων οργανικών ρύπων με χρήση καταλύτη 1% Ag-TiO_2 .



Σχήμα 6.7: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 1% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=5.

Για το χρονικό διάστημα όπου οι ουσίες βρίσκονται στο σκοτάδι παρατηρείται ότι καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει η ουσία EE2. Μετά από 60min ακτινοβολήσης επιτυγχάνεται αποδόμηση των οργανικών ουσιών σε ποσοστό μεγαλύτερο του 40%, εκτός της IMB. Η πιο εύκολα αποδομήσιμη ένωση είναι η 17α-Ethynylestradiol (EE2), καθώς μέσα σε 60min έχει αποδομηθεί σε ποσοστό 80%, ενώ δυσκολότερη φαίνεται να είναι η αποδόμηση της Iministilbene (IMB).

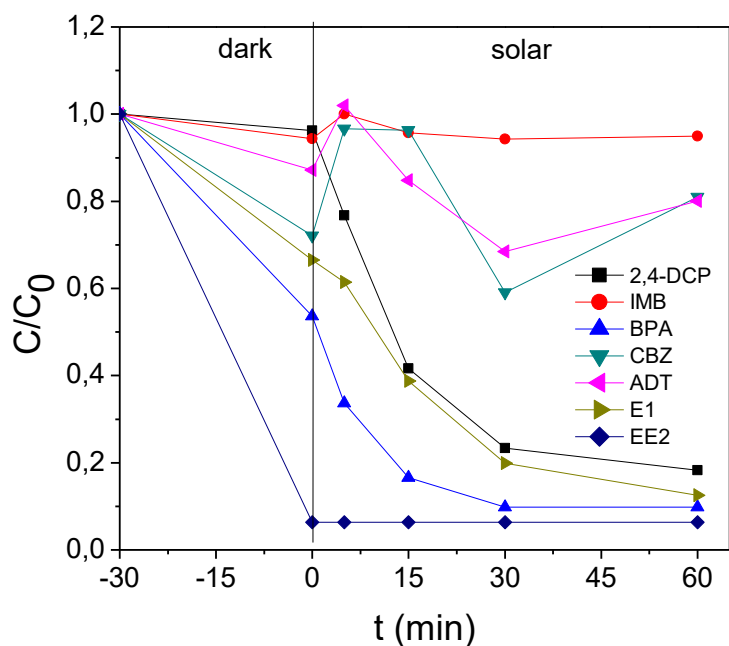
Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των εξεταζόμενων οργανικών ρύπων με χρήση 5 % Ag-TiO₂.



Σχήμα 6.8: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO_2 . Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=5.

Τα ποσοστά προσρόφησης των ουσιών στα 30 min ακολουθούν της σειρά $\text{EE2} > \text{ADT} > \text{E1} > \text{BPA} \approx \text{CBZ} > \text{2,4-DCP} > \text{IMB}$. Μετά από 60min ακτινοβολήσης επιτυγχάνεται αποδόμηση των οργανικών ουσιών σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50%, εκτός της IMB. Η πιο εύκολα αποδομήσιμη ένωση είναι η 17 α -Ethinylestradiol (EE2), καθώς μέσα σε 60min έχει σχεδόν αποδομηθεί, ενώ δυσκολότερη φαίνεται να είναι η αποδόμηση της Iministilbene (IMB), η οποία φαίνεται ότι παράγεται σε μεγάλη ποσότητα ακόμα και χωρίς ακτινοβολήση.

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των εξεταζόμενων οργανικών ρύπων με χρήση 10% Ag- TiO_2 .



Σχήμα 6.9: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 10% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=5.

Μεγαλύτερη προσρόφηση παρουσιάζει η ουσία 17α-Ethynylestradiol (EE2), της οποίας η συγκέντρωση σχεδόν μηδενίζεται από τα πρώτα λεπτά του πειράματος, υποδεικνύοντας την ευκολία αποδόμησης της υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Το μικρότερο ποσοστό προσρόφησης μετά το πέρας των 60 min παρουσιάζουν η Androsterone (ADT) καθώς και η Carbamazepine (CBZ) καθώς οι συγκεντρώσεις τους παραμένουν υψηλές στο υδατικό αιώρημα. Η φωτοκαταλυτική διάσπαση κάθε ουσίας χωριστά συναρτήσει του χρόνου ακτινοβολήσης για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν παρουσιάζεται στα Σχήματα 9.1-9.28 του Παραρτήματος. Με βάση τα Σχήματα αυτά, παρατηρείται ότι ο καταλύτης 5% molAg-TiO₂ παρουσιάζει την βέλτιστη συμπεριφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους ενισχυμένους με Ag καταλύτες, επιτυγχάνοντας αποδόμηση όλων των ουσιών σε ικανοποιητικό βαθμό, με εξαίρεση την Iministilbene, η συγκέντρωση της οποίας παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Πιο αναλυτικά, για τον καταλύτη 5% mol Ag-TiO₂ το ποσοστό απομάκρυνσης είναι υψηλότερο για την ουσία Androsterone και την 17α-Ethynylestradiol (EE2), η Bisphenol A και η Estrone (E1) παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα με τον 10% molAg-TiO₂, ενώ η Carbamazepine (CBZ) παρόμοια αποτελέσματα με τον 1% molAg-TiO₂.

Επιπροσθέτως, συγκρίνοντας τα Σχήματα 9.1-9.7 διαπιστώνεται ότι η ουσία Androsterone αποδομείται σε ποσοστό 80%, 60% και 20% με χρήση του εμπορικού καταλύτη TiO₂-P25, του 5% Ag-TiO₂ και του μη ενισχυμένου TiO₂, αντίστοιχα. Η ουσία Bisphenol A αποδομείται σε ποσοστό 80% με χρήση του εμπορικού καταλύτη και του 5% Ag-TiO₂, ενώ με χρήση του μη ενισχυμένου TiO₂ το ποσοστό αποδόμησης είναι 20%. Η ουσία Carbamazepine αποδομείται σε ποσοστό 60%, 40% και 10% με χρήση του

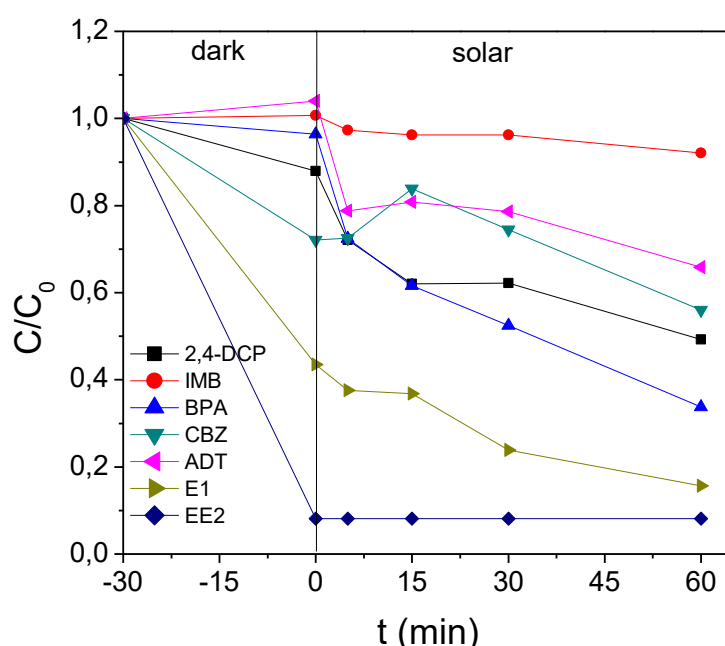
εμπορικού καταλύτη, του 5% Ag-TiO₂ και του μη ενισχυμένου TiO₂ αντίστοιχα. Η ουσία 2,4-dichlorophenol αποδομείται σε ποσοστό 60%, 70% και 20% με χρήση του εμπορικού καταλύτη, του 5% Ag-TiO₂ και του μη ενισχυμένου TiO₂ αντίστοιχα. Η ουσία Estrone (E1) αποδομείται σε ποσοστό 80% με χρήση του εμπορικού καταλύτη και του 5% Ag-TiO₂ ενώ σε 60% με το μη ενισχυμένο TiO₂. Η ουσία 17α-Ethynylestradiol (EE2) αποδομείται σε ποσοστό 90% με χρήση του εμπορικού καταλύτη TiO₂-P25 και του 5% Ag-TiO₂, και σε ποσοστό 20% με το μη ενισχυμένο TiO₂. Τέλος η ουσία Iministilbene αποδομείται μόνο με τον καταλύτη TiO₂-P25. Είναι φανερό ότι η ενίσχυση του διοξειδίου του τιτανίου με άργυρο οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς για τις περισσότερες από τις ουσίες που εξετάστηκαν.

Οι Fakhouri et. al [9], οι οποίοι εξέτασαν την αποδόμηση της CBZ με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας σε καταλύτες TiO₂ ενισχυμένους με διάφορες περιεκτικότητες Ag έδειξαν ότι βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης που περιείχε 3%Ag, με χρήση του οποίου επετεύχθη μεγαλύτερη αποδόμηση της ένωσης CBZ (58% αποδόμηση) σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO₂ (33% αποδόμηση) σε 60min. Υψηλότερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα παρατήρησαν και οι Leong et al. [10] για την διάσπαση της 2,4- DCP με χρήση ενισχυμένων με 3% και 5% καταλυτών Ag-TiO₂ σε σχέση με το μη ενισχυμένο TiO₂. Οι Rengaraj et al. [11] μελέτησαν την επίδραση της ενίσχυσης του TiO₂ με Ag από 0,1% μέχρι 2% κατά βάρος για την αποδόμηση της BPA και διαπίστωσαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης της BPA, σε δεδομένο χρόνο (60 min), αυξάνεται περίπου κατά 30% με προσθήκη 1% Ag. Δυστυχώς για τις υπόλοιπες οργανικές ενώσεις δεν υπάρχει σχετική βιβλιογραφία έτσι ώστε να γίνει μια περεταίρω σύγκριση. Γενικότερα όλοι οι ερευνητές αποδίδουν την υψηλότερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα που εμφανίζουν οι ενισχυμένοι καταλύτες Ag-TiO₂, σε σχέση με μη ενισχυμένο TiO₂, στην ύπαρξη σωματιδίων αργύρου διεσπαρμένα στην επιφάνεια του TiO₂, τα οποία δρουν ως κέντρα διαχωρισμού ηλεκτρονίων-οπών. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO₂ στην διεπιφάνεια μεταλλικών σωματιδίων αργύρου είναι θερμοδυναμικά δυνατή καθώς το επίπεδο Fermi του TiO₂ είναι υψηλότερο από αυτό του αργύρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό φράγματος "Schottky" στην περιοχή επαφής του μεταλλικού ημιαγωγού βελτιώνοντας την φωτοκαταλυτική δράση του TiO₂ [10]. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με την βελτίωση της απόκρισης στο ορατό και την μείωση του ενεργειακού χάσματος που παρατηρήθηκε για τον 5%Ag-TiO₂ πιθανόν να διευκολύνει την ενεργοποίησή του, οδηγώντας σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς.

6.2.2 Επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στη φωτοκαταλυτική συμπεριφορά

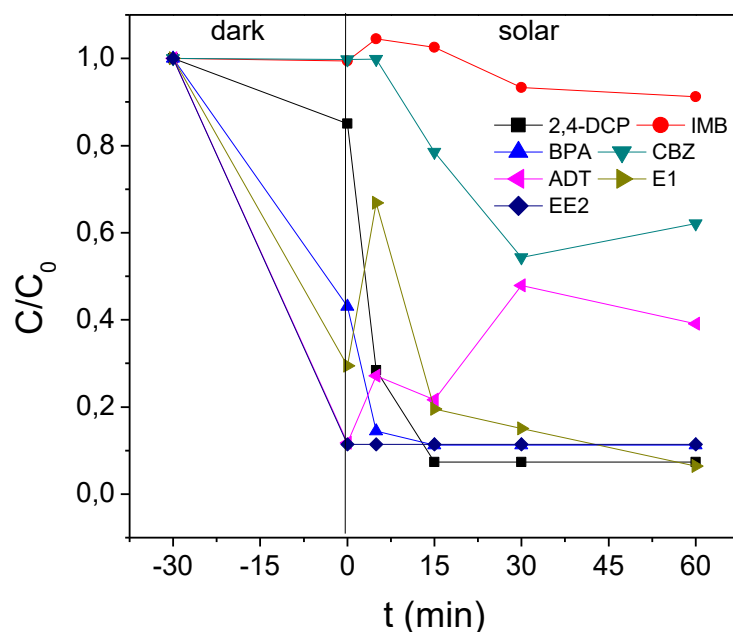
6.2.2.1 Επίδραση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη

Η επίδραση της συγκέντρωσης του καταλύτη στην φωτοκαταλυτική διάσπαση των επίμονων οργανικών μικρορύπων μελετήθηκε για τον καταλύτη 5% molAg- TiO₂ που παρουσίασε την βέλτιστη συμπεριφορά. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις στο εύρος 0,2-1,25 g/L. Τα αποτελέσματα για συγκέντρωση 0,2 g/L παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.11.



Σχήμα 6.10: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,2 g/L και pH=5.

Τα ποσοστά προσρόφησης των ουσιών στα 30 min ακολουθούν τη σειρά EE2>E1>CBZ>2,4-DCP>BPA>IMB≈ADT. Μετά από 60min ακτινοβολήσης δεν επιτυγχάνεται αποδόμηση των οργανικών ουσιών σε ικανοποιητικό ποσοστό καθώς οι περισσότερες ενώσεις δεν μπορούν να αποδομηθούν σε ποσοστό μεγαλύτερο από 40%.



Σχήμα 6.12: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 1,25 g/L και pH=5.

Στο χρονικό διάστημα το οποίο αντιστοιχεί στο σκοτάδι παρατηρείται ότι η EE2 καθώς και η ADT προσροφούνται σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό ενώ μετά από 60 min ακτινοβολήσης επιτυγχάνεται αποδόμηση όλων των οργανικών ουσιών σε ποσοστό μεγαλύτερο του 40%, εκτός της IMB.

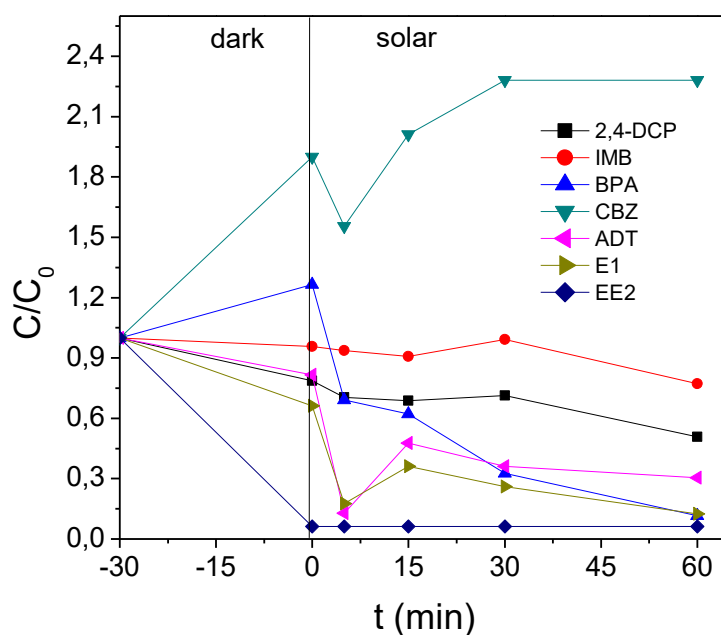
Συγκρίνοντας τα Σχήματα 6.9, 6.11 και 6.12 παρατηρείται ότι για τις περισσότερες ενώσεις η υψηλότερη συγκέντρωση φωτοκαταλύτη (1,25 g/L) οδηγεί σε ταχύτερη και αποδοτικότερη αποδόμηση τους. Ειδικά για τις ενώσεις Andosterone (ADT) και Bisphenol A (BPA) τα αποτελέσματα είναι παρόμοια για συγκεντρώσεις 0,5 g/L και 1,25 g/L. Για την Carbamazepine (CBZ) το ποσοστό αποδόμησης είναι περίπου 40% για όλες τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν, ενώ η 17α-Ethynylestradiol (EE2) αποδομείται πλήρως σε όλες τις περιπτώσεις. Η ουσία Iministilbene (IMB) δεν αποδομείται σε καμία από τις συγκεντρώσεις.

Δυστυχώς για τις συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις δεν υπάρχει βιβλιογραφία για διαφορετικές συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη, ώστε να γίνει σύγκριση με προηγούμενες μελέτες. Ωστόσο, η επίδραση της συγκέντρωσης ενισχυμένων με Ag φωτοκαταλυτών έχει μελετηθεί στην αποδόμηση διαφορετικών ουσιών και βακτηρίων που μπορεί να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό. Για παράδειγμα, οι Sreeja et al. μελέτησαν την αποδόμηση του κολοβακτηριδίου *Escherichia coli* με χρήση αργύρου σε συγκεντρώσεις 0,1-0,4 g/L και 1 g/L. Παρατήρησαν ότι η μέγιστη φωτοκαταλυτική δράση θα μπορούσε να επιτευχθεί για συγκέντρωση ίση με 1g/L σε χρονικό διάστημα 10 min [12].

Αποτελέσματα από μελέτες δείχνουν ότι δεν υπάρχει αναλογική συσχέτιση μεταξύ του χρόνου για την αποδόμηση των ουσιών και την συγκέντρωση του καταλύτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υψηλότερη συγκέντρωση καταλύτη μπορεί να οδηγήσει αφενός σε αύξηση των επιφανειακών δραστικών θέσεων και κατ' επέκταση σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, αφετέρου σε παρεμπόδιση της διείσδυσης του φωτός στο υδατικό αιώρημα με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης [12]. Σύμφωνα με τους Bora et al [13], η αύξηση της συγκέντρωσης όχι μόνο παρέχει πιο δραστικές θέσεις για την προσρόφηση του ρύπου αλλά παράγει επίσης περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη. Ωστόσο, πολύ μεγάλη συγκέντρωση καταλύτη οδηγεί συχνά σε συσσωμάτωση του καταλύτη, διασκορπίζοντας την ακτινοβολία και παρεμποδίζοντας τη διείσδυσή της στην εσωτερική μάζα του αντιδρώντος μίγματος. Η έλλειψη επαρκούς φωτός παρεμποδίζει τη φωτοδιέργεση του ζεύγους e^-/h^+ και επομένως την φωτοκαταλυτική διεργασία. Για τον λόγο αυτόν, απαιτείται μια βέλτιστη τιμή της συγκέντρωσης του καταλύτη προκειμένου να εξασφαλισθεί η μέγιστη απόδοση της εκάστοτε διεργασίας.

6.2.2.2 Επίδραση του pH

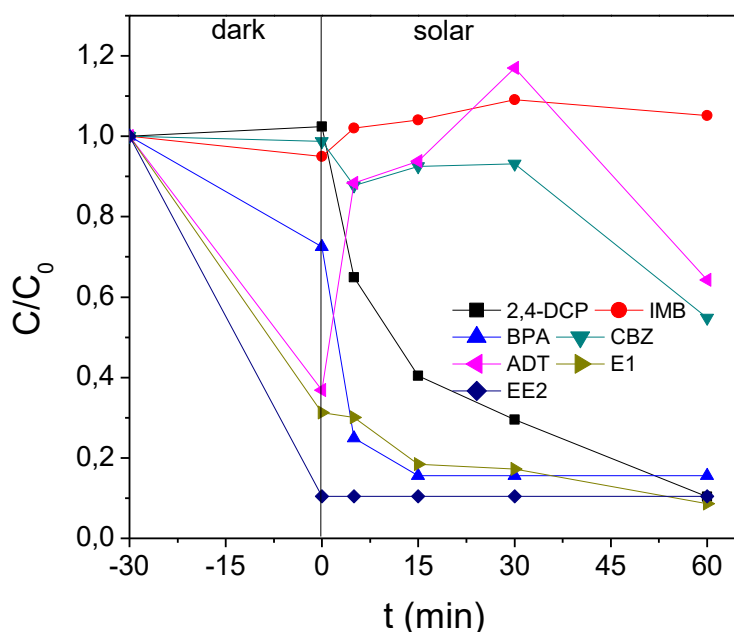
Η επίδραση της τιμής του pH στην φωτοκαταλυτική διάσπαση των ουσιών εξετάστηκε για τιμές pH μεταξύ 3 και 9. Τα αποτελέσματα για pH=3 παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.13.



Σχήμα 6.13: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=3.

Παρατηρείται ότι τα ποσοστά προσρόφησης των ουσιών στα 60 min ακολουθούν τη σειρά $EE2 > E1 > 2,4\text{-DCP} \approx ADT > IMB > BPA > CBZ$. Μετά από 60 min ακτινοβόλησης, η ένωση 17 α -Ethinylestradiol (EE2) αποδομείται πλήρως ενώ δυσκολότερα αποδομείται η Carbamazepine (CBZ).

Στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για pH=9, όπου παρατηρείται ότι μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν οι ουσίες 17 α -Ethinylestradiol (EE2), η Estrone (E1) καθώς και η Bisphenol A. Όπως και στα περισσότερα πειράματα φωτοκατάλυσης τα όποια πραγματοποιήθηκαν, έτσι και εδώ η ουσία Iminostilbene (IMB) δεν αποδομείται καθόλου.



Σχήμα 6.14: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO_2 . Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=9.

Συγκρίνοντας τα σχήματα 9.22-9.28 του Παραρτήματος φαίνεται ότι η αποδόμηση της ουσίας Iministilbene (IMB) σε χρόνο 60 min, είναι ευκολότερη σε όξινες συνθήκες, της 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP) σε βασικές συνθήκες, της Androsterone (ADT) σε pH=5, ενώ για τις υπόλοιπες ουσίες παρατηρείται καλύτερη αποδόμηση σε pH=5 και pH=9.

Οι Pazokietal [14] μελέτησαν την αποδόμηση της ουσίας Dexamethasone (DXM) με χρήση καταλύτη Ag/ TiO_2 σε διαφορετικές τιμές pH (3, 5, 7, 9 και 11) και παρατήρησαν ότι η αποδόμηση της DXM εξαρτάται από το pH. Το ισοηλεκτρικό σημείο (σημείο μηδέν, pzc) για το διοξείδιο του τιτανίου της εταιρείας Degussa (P- 25) έχει προσδιοριστεί σε pH ίσο με 6.8. Έτσι, η επιφάνεια του καταλύτη είναι θετικά φορτισμένη σε όξινες συνθήκες (pH < 6.8) ενώ υπό αλκαλικές συνθήκες είναι

αρνητικά φορτισμένα ($\text{pH} > 6.8$). Επίσης η πρόσμιξη του αργύρου στο διοξείδιο του τιτανίου δεν έχει σημαντική επίδραση στο ισοηλεκτρικό σημείο του TiO_2 . Σε $\text{pH} \leq 6,8$ η DXM φορτίζεται αρνητικά, ενώ ο καταλύτης Ag-TiO_2 εξακολουθεί να έχει θετικό φορτίο το οποίο ευνοεί την προσρόφηση. Σε αλκαλικό pH η DXM και ο καταλύτης Ag-TiO_2 είναι θετικά φορτισμένα με αποτέλεσμα η προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη να είναι περιορισμένη. Επιπλέον μελέτες έδειξαν ότι οι περισσότερες φαινόλες αποδομούνται σε όξινο περιβάλλον, ενώ κάποιες άλλες σε αλκαλικό. Σύμφωνα με τους Mourao et al [13], οι οποίοι μελέτησαν τις ενώσεις Methylene Blue (MB) και Rhodamine B (RhB) με χρήση καταλύτη SrTiO_3 , η επιφάνεια του καταλύτη είναι αρνητικά φορτισμένη. Η ένωση MB είναι κατιοντική χρωστική με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μεγαλύτερη αποδόμηση σε αλκαλικές συνθήκες ενώ η RhB είναι θετικά φορτισμένη σε όξινες συνθήκες με αποτέλεσμα να έχει μεγαλύτερη αποδόμηση σε pH μικρότερο από 7. Τέλος, οι Kuo et al [15], οι οποίοι μελέτησαν την αποδόμηση της ουσίας μεθαμφεταμίνη (MAT) σε pH μεταξύ 3 και 11, έδειξαν ότι ο ρυθμός αποδόμησης αυξήθηκε με αύξηση του pH από 3 έως 9 και μειώθηκε με περαιτέρω αύξηση του pH σε 11. Είναι γνωστό ότι σε όξινες συνθήκες, οι οπές είναι το κύριο οξειδωτικό ενώ σε ουδέτερες ή αλκαλικές συνθήκες οι ρίζες υδροξυλίου διαθέτουν αυτόν το ρόλο. Η υψηλή απόδοση της δραστηριότητας του φωτοκαταλύτη σε βασικό pH μπορεί να οφείλεται στην ενίσχυση της παραγωγής υδροξυλικών ριζών. Σύμφωνα με τις παραπάνω μελέτες είναι προφανές ότι οι περισσότερες ουσίες αποδομούνται καλύτερα σε βασικές συνθήκες ή σε pH ίσο με 5.

6.3 Βιβλιογραφία 6^{ου} κεφαλαίου

1. 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(2014)396–403.
2. K. Aboul-Gheit, D.S. El-Desouki, R.A. El-Salamony, Different outlet for preparing nano-TiO₂ catalysts for the photodegradation of Black B dye in water, *Egyptian Journal of Petroleum* 23, 3(2014)339-348.
3. L. Elsellami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard, Effect of Ag⁺ reduction on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂, Super lattices and Microstructures 109(2017)511-518.
4. N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan, Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes, *Journal of Molecular Catalysis* 258, 1-2(2006)124-132.
5. M. Harikishore, M. Sandhyarania, K. Venkateswarlu, T.A. Nellaippan, N. Rameshbabu, Effect of Ag doping on Antibacterial and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂, *Procedia Materials Science* 6(2014)557-566.
6. H. Abdel, R. Ahmed, Preparation and characterization of copper-doped and silver-doped titanium dioxide nano-catalysts for photo catalytic applications, United Arab Emirates University, 2015.
7. 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 Semiconductor Processing* 42(2016)2–14.
8. Α. Κόκκα, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και εφαρμογή καταλυτών TiO₂ ενισχυμένων με άζωτο και άργυρο, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Χανιά, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Φεβρουάριος 2017.
9. 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 water treatment in 22nd International Symposium on Plasma Chemistry, Antwerp, Belgium, 2015.
10. 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(2014)128–135.

11. S. Rengaraj and X.Z. Li, Photocatalytic degradation of bisphenol A as an endocrine disruptor in aqueous suspension using Ag-TiO₂ catalysts, *Int. J. Environment and Pollution* 27 (2006).
12. S. Sreeja, K. Vidya Shetty, Photocatalytic water disinfection under solar irradiation by Ag@TiO₂ core-shell structured nanoparticles, *Solar Energy* 157 (2017) 236-243.
13. L.V. Bora, R. K. Mewada, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76 (2017) 1393-1421.
14. M. Pazoki, M. Parsa, M.Sc. Student, R. Farhadpour, M.Sc. Student, Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO₂ photocatalysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 4426-4434.
15. C. Kuo, C. Lin, P. Hong, Photocatalytic degradation of methamphetamine by UV/TiO₂—Kinetics, intermediates, and products, *Water research* 74 (2015) 1-9.
16. L. Liu, F. Chen, F. Yang, Y. Chen, J. Crittenden, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂, *Chemical Engineering Journal* 181-182 (2012) 189-195.
17. K. Chiang, T. Lim, L. Tsen, C. Lee, Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂, *Applied Catalysis* 261 (2004) 225-237.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από το σύνολο των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν παραπάνω μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, αποτελούνται από TiO_2 την μορφή του ανατάση.
- ✓ Η ενίσχυση του TiO_2 με Ag αφήνει το μέγεθος των κρυσταλλιτών TiO_2 πρακτικά ανεπηρέαστο.
- ✓ Η προσθήκη αργύρου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας από $96,8 \text{ m}^2/\text{g}$ για το μη ενισχυμένο δείγμα μέχρι και $58,36 \text{ m}^2/\text{g}$ για το ενισχυμένο TiO_2 με 10% molAg.
- ✓ Η προσθήκη αργύρου οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της απόκρισης στο ορατό.
- ✓ Το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 μειώνεται από 3,06 eV σε 2,59 eV με την προσθήκη αργύρου.
- ✓ Η ενίσχυση με 5%molAg οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των περισσοτέρων οργανικών μικρορύπων που εξετάστηκαν.
- ✓ Το ποσοστό αποδόμησης για την πλειοψηφία των οργανικών μικρορύπων ήταν μεγαλύτερο από 60% (με εξαίρεση την ουσία IMB) σε χρόνο ακτινοβολήσης 60 min. Για όλες τους καταλύτες που εξετάστηκαν η απομάκρυνση της ουσίας EE2 ήταν ευκολότερη.
- ✓ Η φωτοκαταλυτική διάσπαση των οργανικών μικρορύπων ευνοείται για συγκεντρώσεις φωτοκαταλύτη στην περιοχή 0,5-1,25 g/L.
- ✓ Οι περισσότερες ουσίες αποδομούνται σε ικανοποιητικό βαθμό σε pH=5 και pH=9 με εξαίρεση την IMB, η οποία απομακρύνεται ευκολότερα σε όξινες συνθήκες.

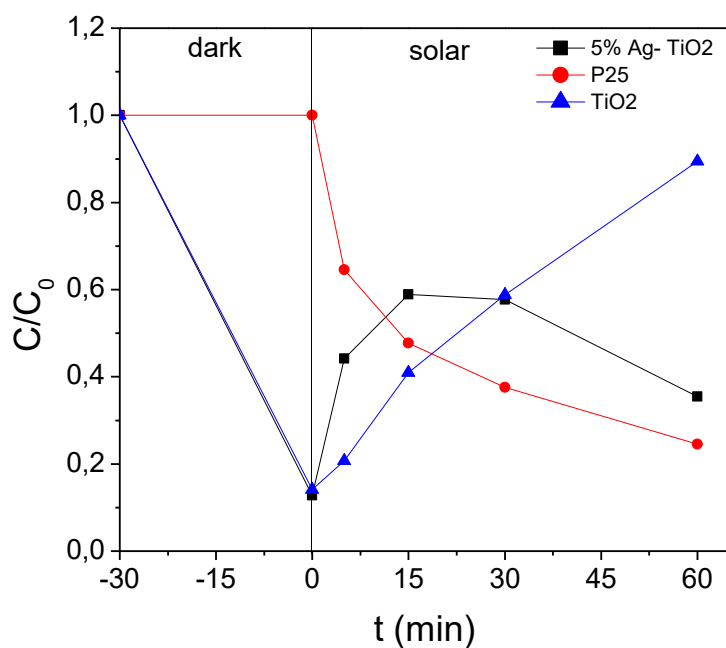
8 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθούν:

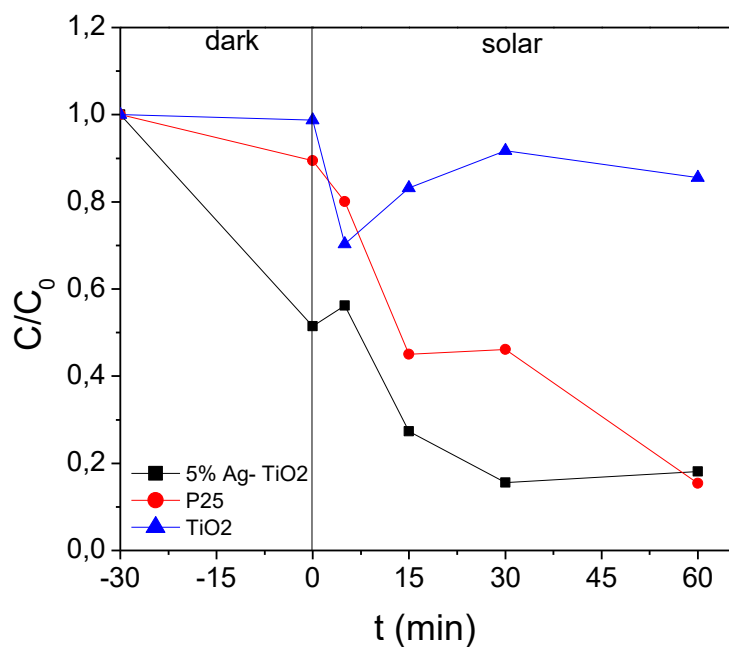
- Διαφορετικά είδη μετάλλων ως ενισχυτές του TiO_2 όπως, ευγενή μέταλλα, μέταλλα μετάπτωσης κ.α.
- Η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης των καταλυτών, π.χ. με εμποτισμού του εμπορικά διαθέσιμου TiO_2 –P25 με άργυρο.
- Η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης των καταλυτών.
- Η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης των πλέον υποσχόμενων καταλυτών.
- Ο μηχανισμός διάσπασης κάθε ουσίας με σκοπό (α) να ανιχνευθούν τα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται υπό συνθήκες αντίδρασης τόσο στην υγρή φάση όσο και στην επιφάνεια του καταλύτη, και (β) να προσδιορισθούν τα στοιχειώδη βήματα που διέπουν τον μηχανισμό διάσπασης κάθε ουσίας.
- Η κινητική της αντίδρασης για κάθε έναν από τους οργανικούς ρύπους που μελετήθηκαν.

9 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

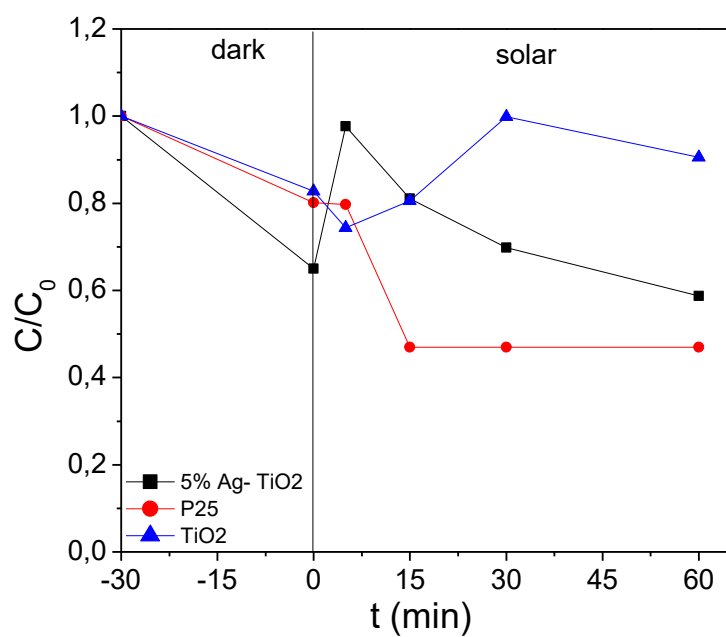
9.1 Συγκρίσεις πειραμάτων



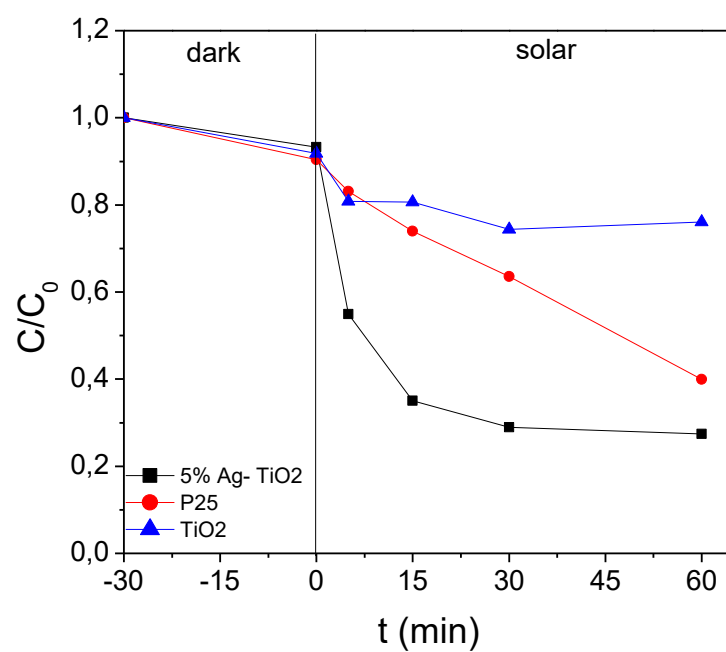
Σχήμα 9.1: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Androsterone με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



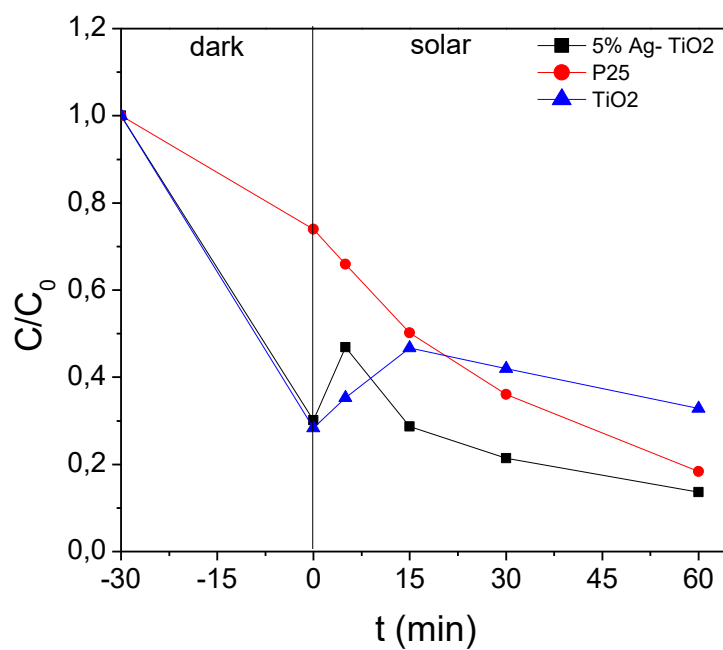
Σχήμα 9.2: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Bisphenol A με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



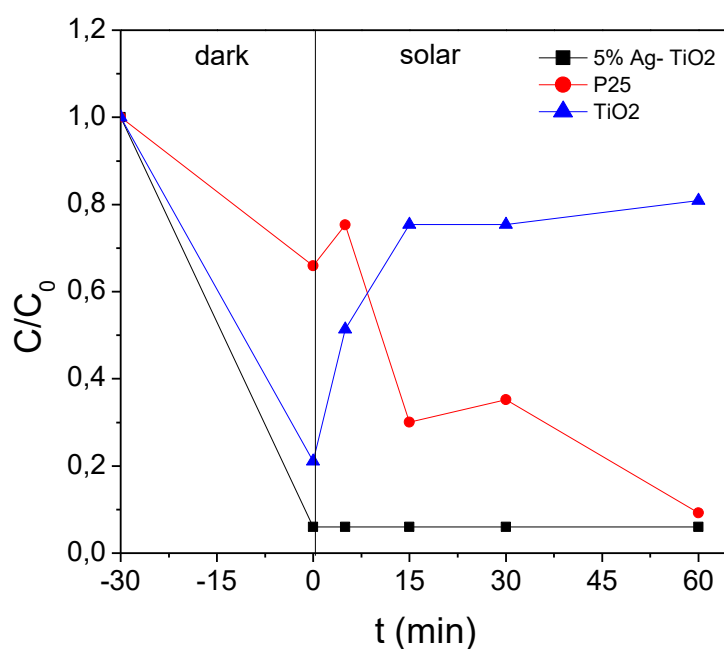
Σχήμα 9.3: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Carbamazepine με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



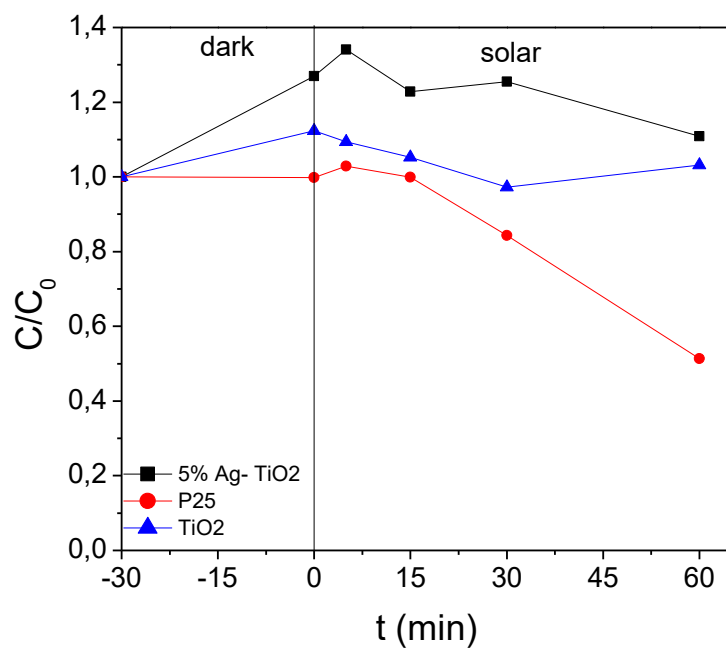
Σχήμα 9.4: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 2,4-dichlorophenol με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



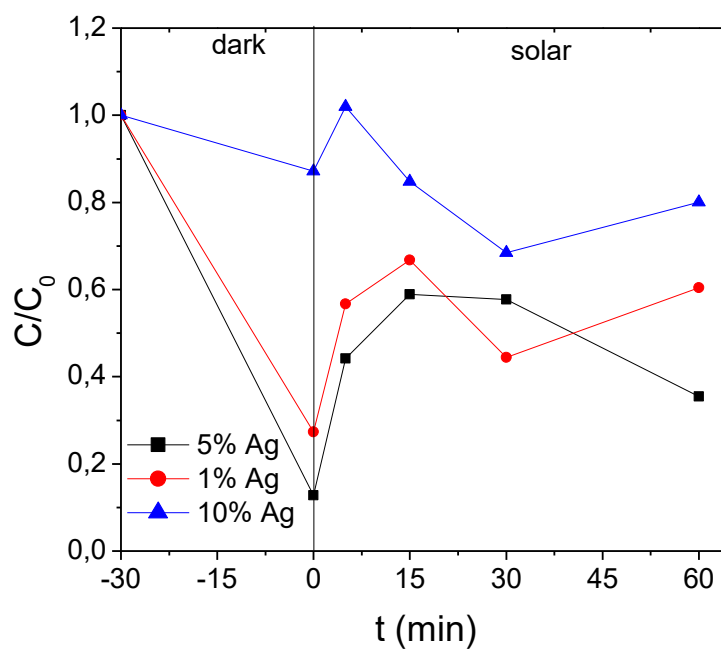
Σχήμα 9.5: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Estrone (E1) με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



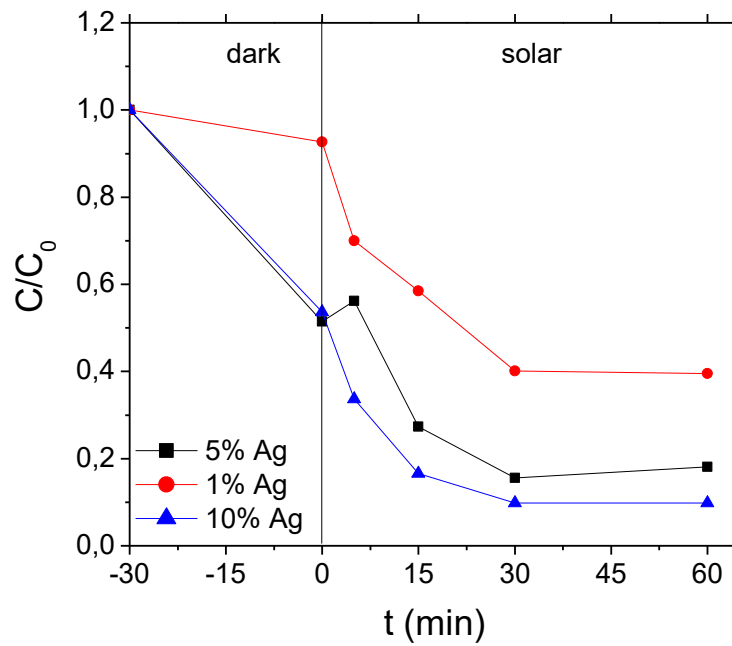
Σχήμα 9.6: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 17α-Ethinylestradiol (EE2) με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



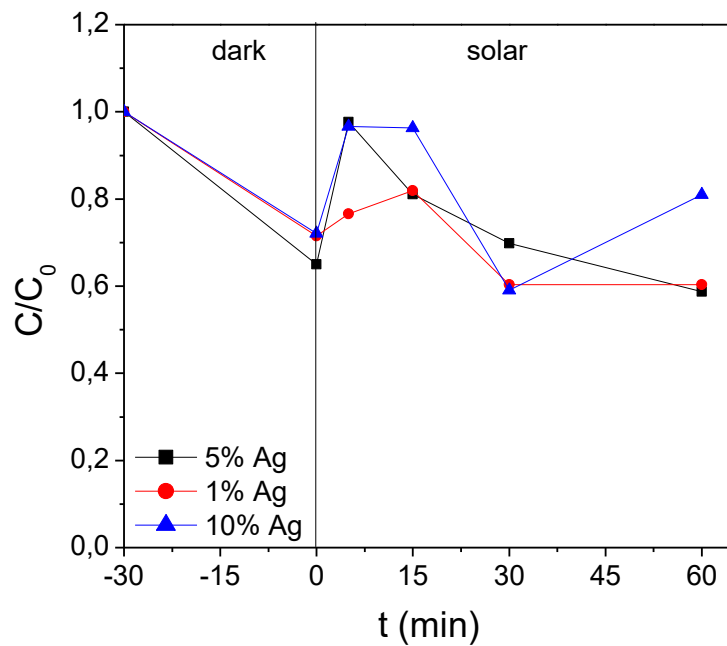
Σχήμα 9.7: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Iministilbene με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, P-25, TiO₂.



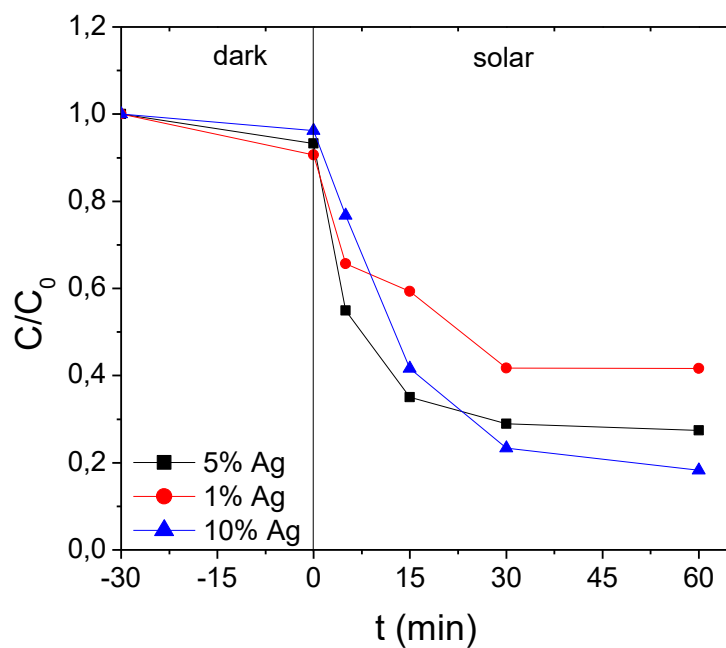
Σχήμα 9.8: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Androsterone με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, 1% molAg- TiO₂, 10% molAg- TiO₂



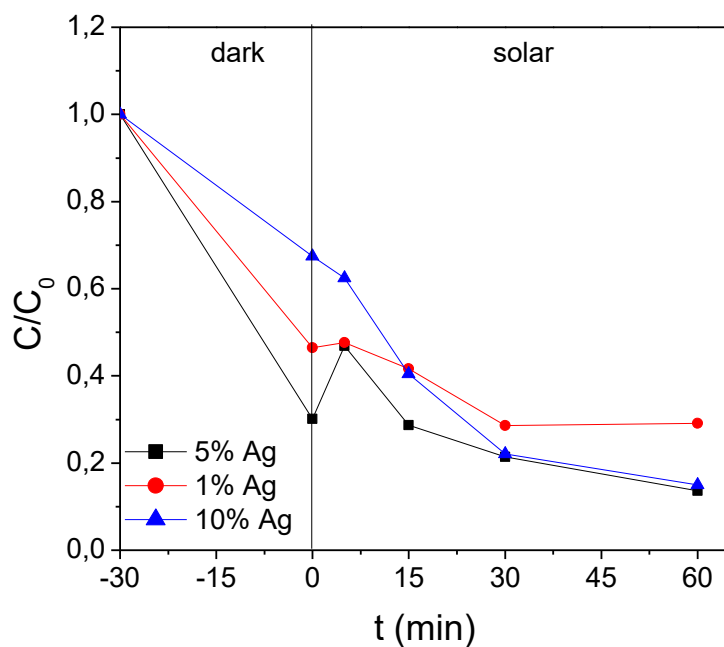
Σχήμα 9.9: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Bisphenol A με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, 1% molAg- TiO₂, 10% molAg- TiO₂



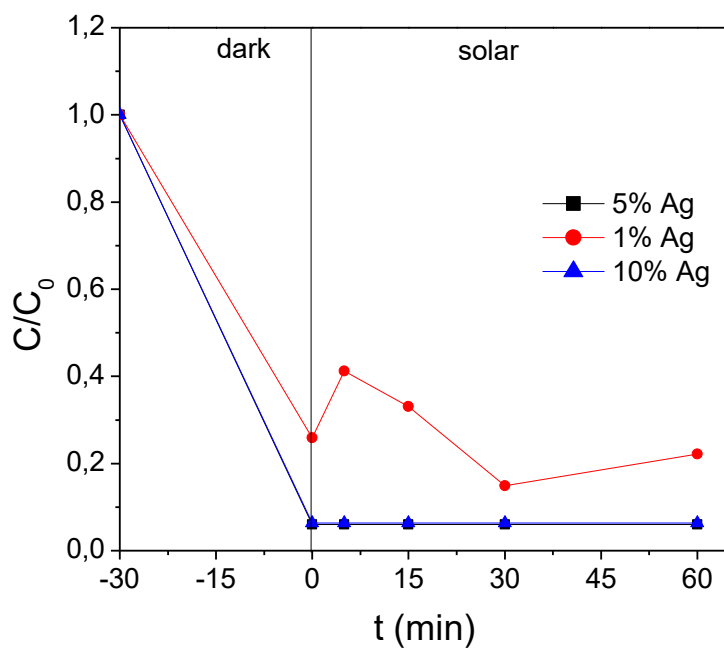
Σχήμα 9.10: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Carbamazepine με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO₂, 1% molAg- TiO₂, 10% molAg- TiO₂.



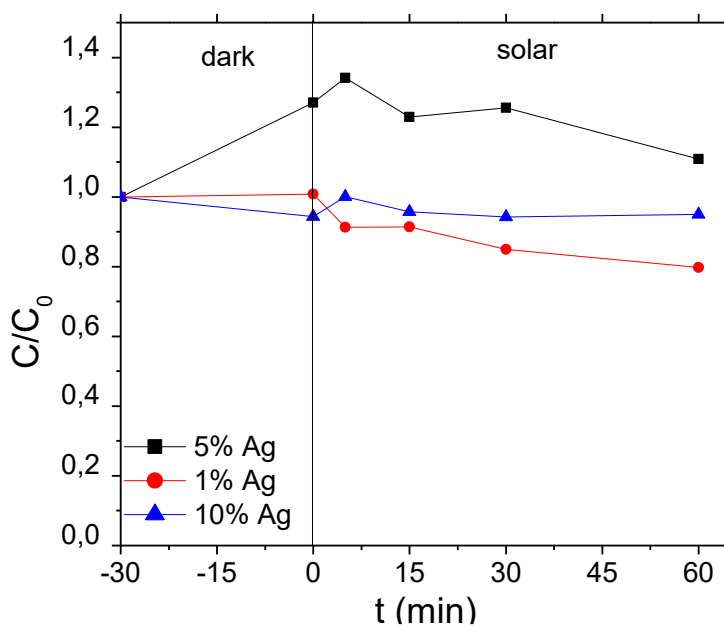
Σχήμα 9.11: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 2,4 dichlorophenol με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO_2 , 1% molAg- TiO_2 , 10% molAg- TiO_2 .



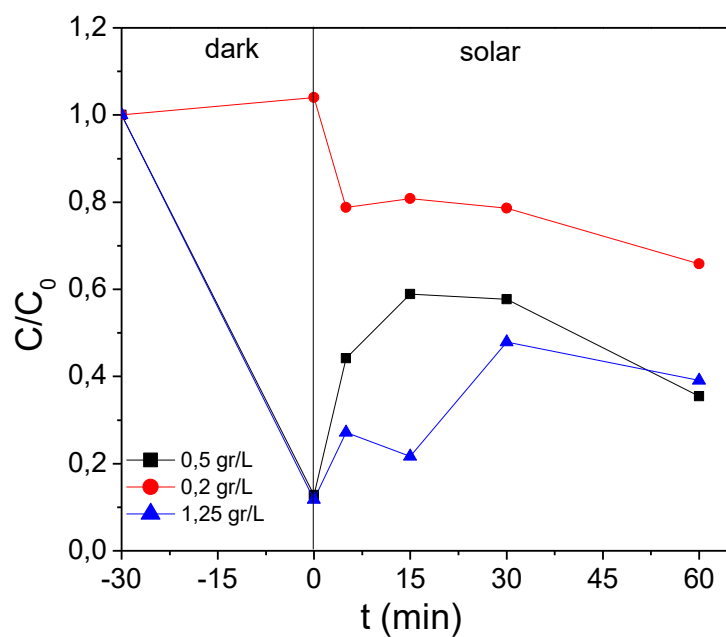
Σχήμα 9.12: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Estrone (E1) με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO_2 , 1% molAg- TiO_2 , 10% molAg- TiO_2 .



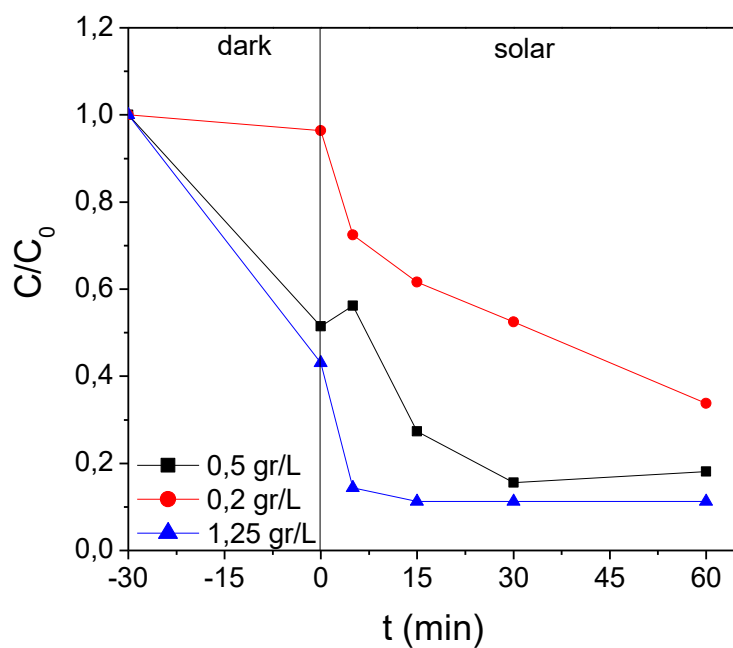
Σχήμα 9.13: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 17α-Ethinylestradiol (EE2) με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO_2 , 1% molAg- TiO_2 , 10% molAg- TiO_2 .



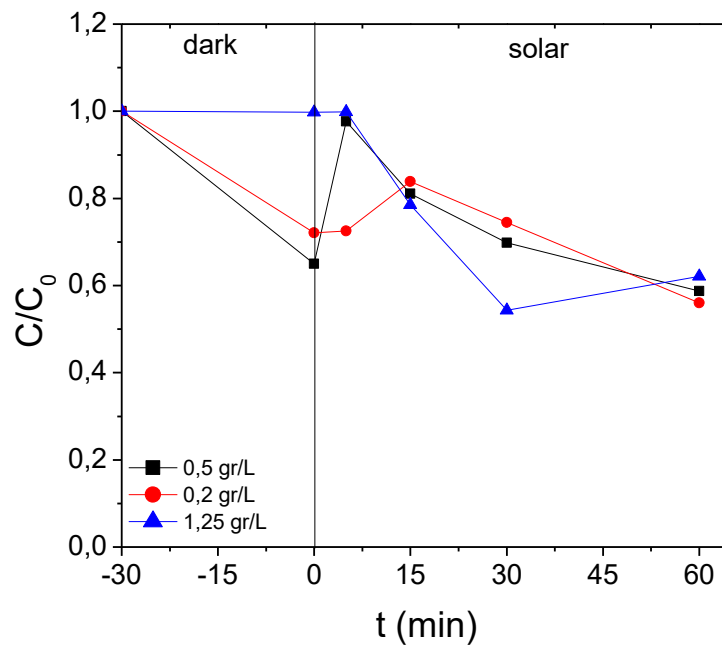
Σχήμα 9.14: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Iministilbene με χρήση καταλυτών 5% molAg- TiO_2 , 1% molAg- TiO_2 , 10% molAg- TiO_2 .



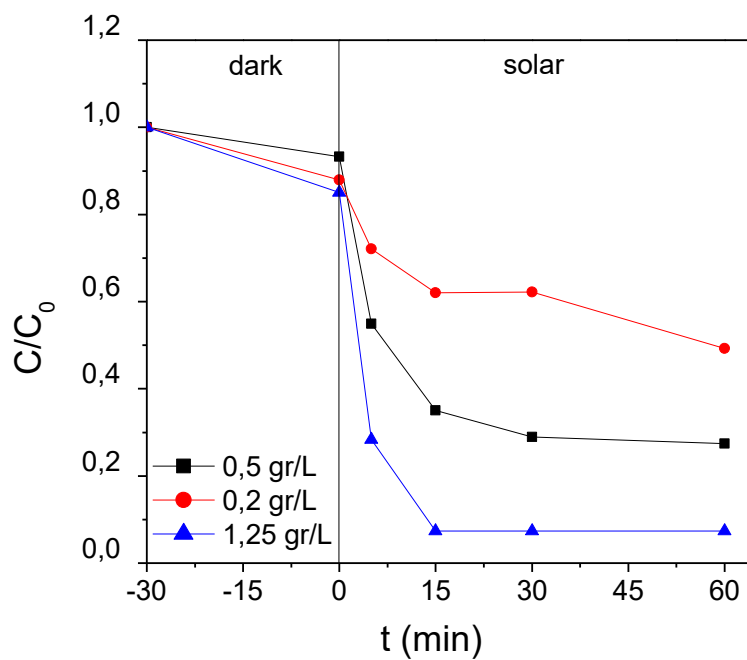
Σχήμα 9.15: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Androsterone με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



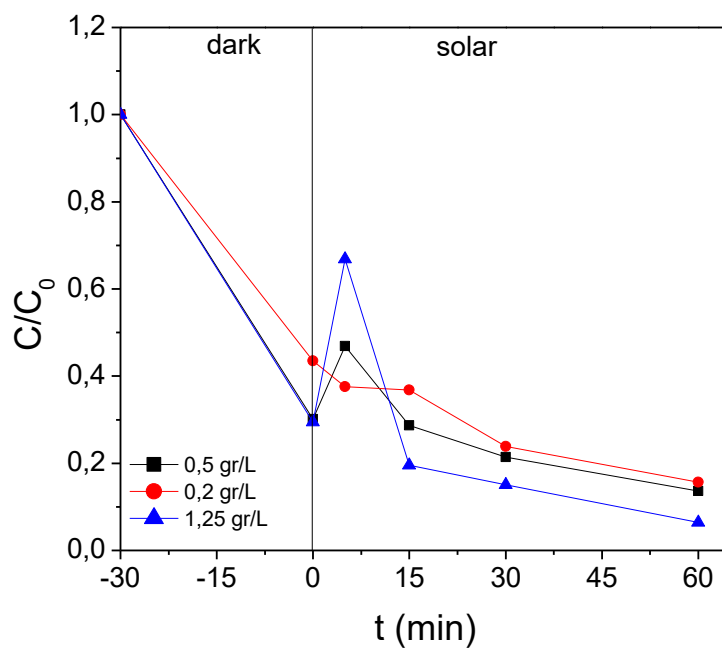
Σχήμα 9.16: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Bisphenol A με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



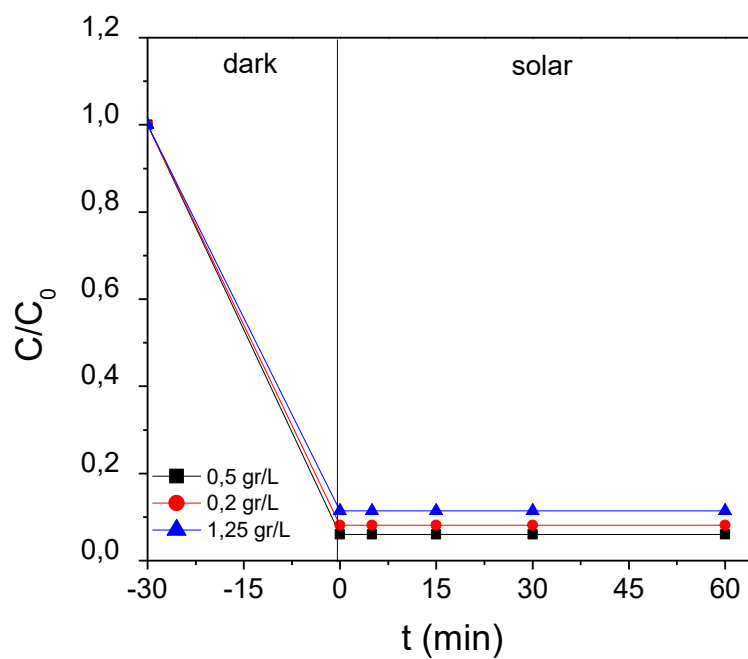
Σχήμα 9.17: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Carbamazepine με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



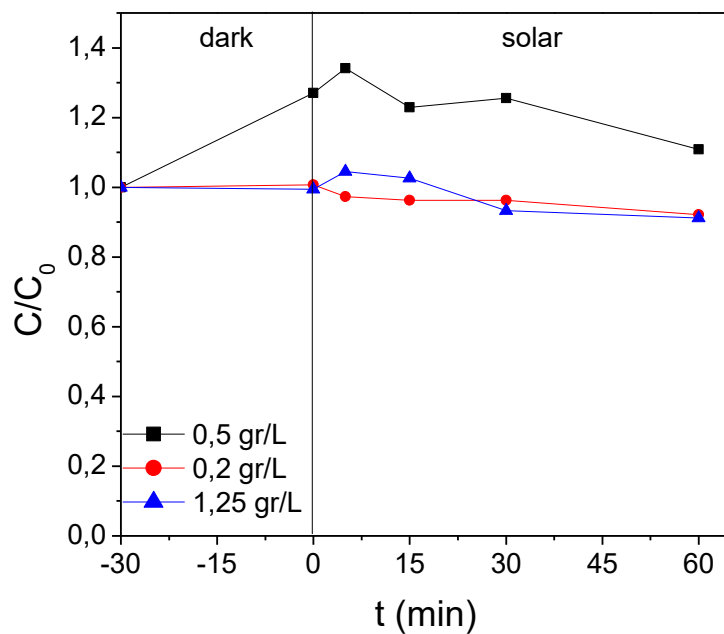
Σχήμα 9.18: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 2,4- dichlorophenol με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



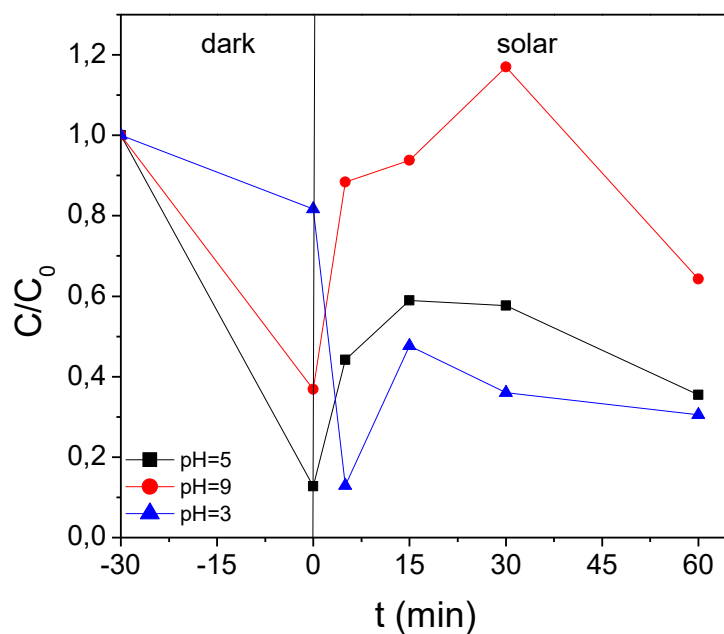
Σχήμα 9.19: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Estrone (E1) με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



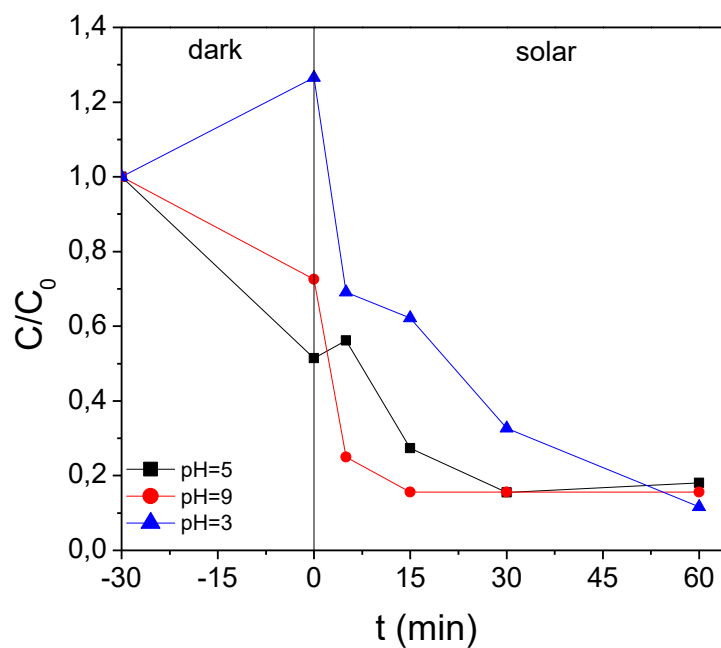
Σχήμα 9.20: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 17α-Ethynylestradiol (EE2) με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



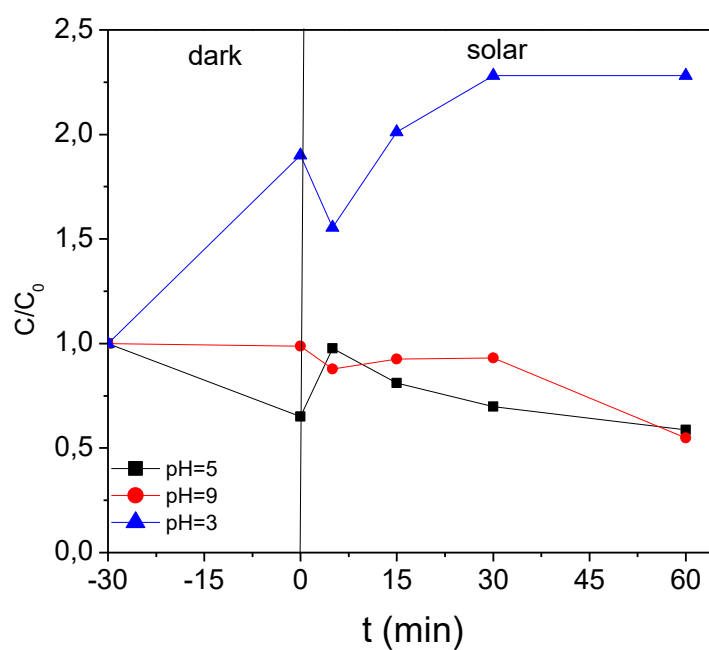
Σχήμα 9.21: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Iministilbene με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, 0,2 g/L, 1,25 g/L.



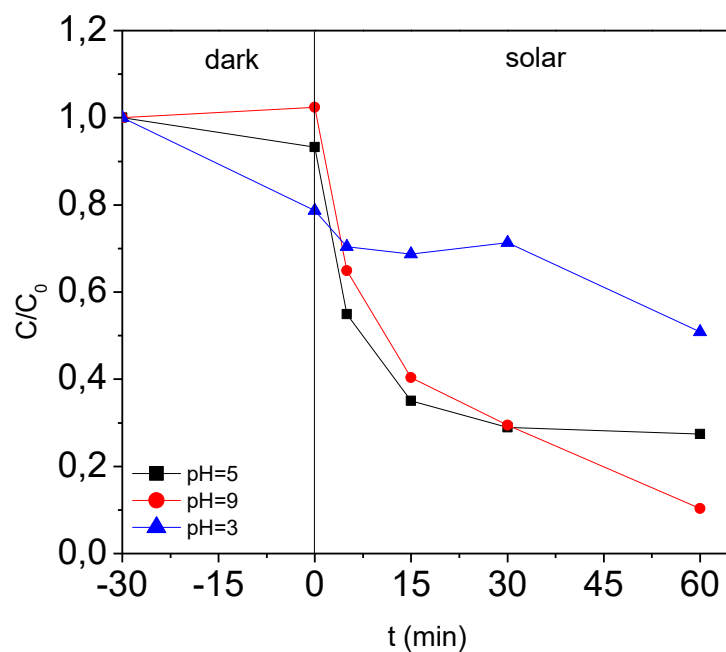
Σχήμα 9.22: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Androsterone με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH =5, pH =9, pH =3.



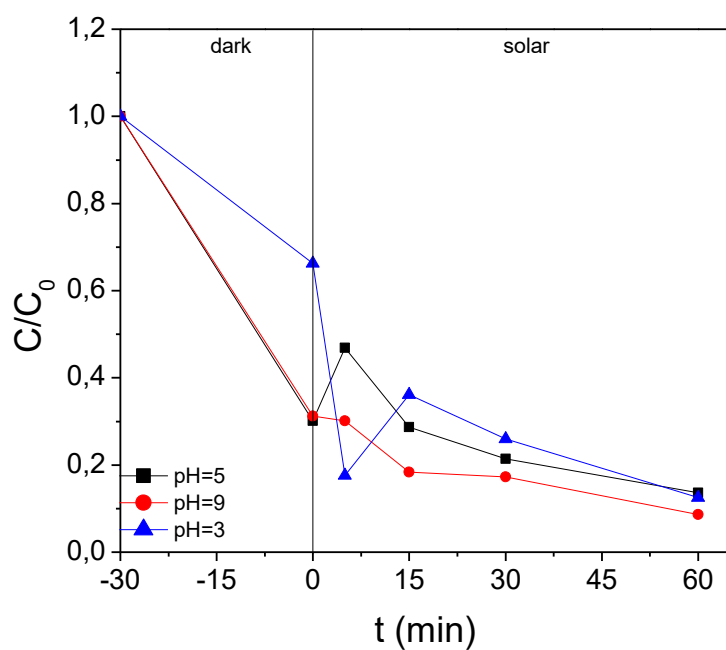
Σχήμα 9.23: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Bishphenol A με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH =5, pH =9, pH =3.



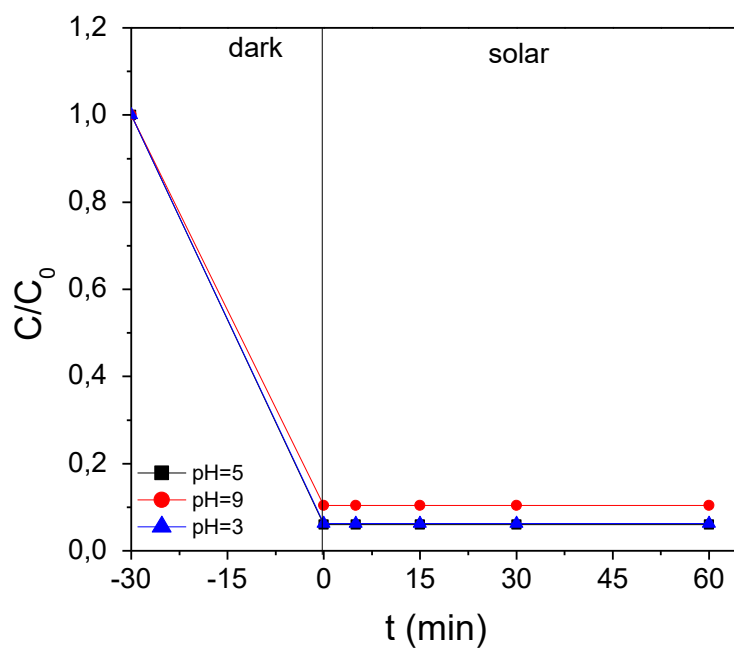
Σχήμα 9.24: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Carbamazepine με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH =5, pH =9, pH =3.



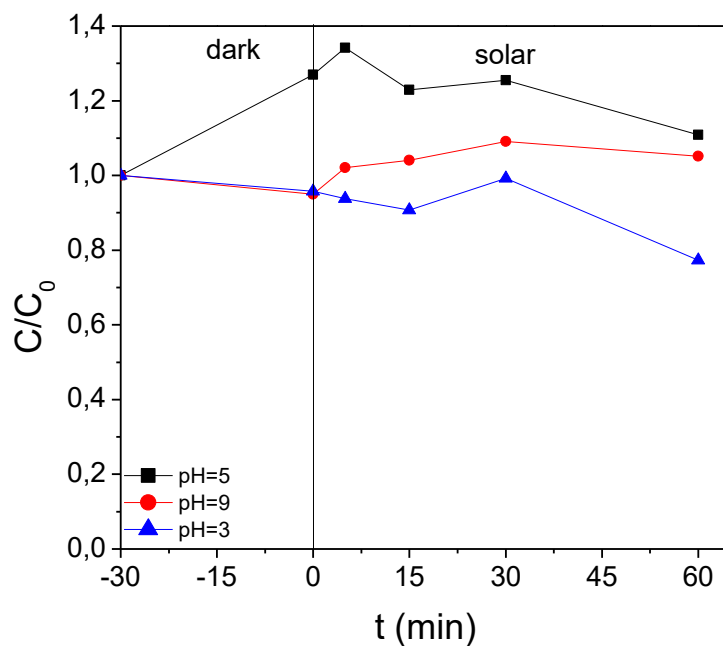
Σχήμα 9.25: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 2,4-dichlorophenol με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH =5, pH =9, pH =3.



Σχήμα 9.26: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Estrone (E1) με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH =5, pH =9, pH =3.



Σχήμα 9.27: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας 17α-Ethynylestradiol (EE2) με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH=5, pH=9, pH=3.



Σχήμα 9.28: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση της ουσίας Iministilbene με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5 g/L, pH=5, pH=9, pH=3.

9.2 Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσεως συναρτήσει του λόγου C/C_0

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές των λόγων C/C_0 και του χρόνου (t) των οργανικών ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.

Πίνακας 9.1: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσεως στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη TiO_2 –P25. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

t (min)	C/C_0						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1	1	1	1	1	1	1
0	0,904061	0,9984476	0,8942431	0,8017718	1,0004194	0,7395441	0,6588338
5	0,830646	1,0287892	0,8009188	0,7970191	0,6458928	0,6592502	0,7535942
15	0,739686	0,9995799	0,4500088	0,4700583	0,4773494	0,5016704	0,300046
30	0,635863	0,8436432	0,4609707	0,4700583	0,375945	0,3604706	0,3519948
60	0,399254	0,5137179	0,1539839	0,4700583	0,2450124	0,1838579	0,0926111

Πίνακας 9.2: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσεως στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη TiO_2 . Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

t (min)	C/C_0						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,9	1,1	1,0	0,8	0,1	0,3	0,2
5	0,8	1,1	0,7	0,7	0,2	0,4	0,5
15	0,8	1,1	0,8	0,8	0,4	0,5	0,8
30	0,7	1,0	0,9	1,0	0,6	0,4	0,8
60	0,8	1,0	0,9	0,9	0,9	0,3	0,8

Πίνακας 9.3: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 1% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,9	1,0	0,9	0,7	0,3	0,5	0,3
5	0,7	0,9	0,7	0,8	0,6	0,5	0,4
15	0,6	0,9	0,6	0,8	0,7	0,5	0,3
30	0,4	0,8	0,4	0,6	0,4	0,3	0,1
60	0,4	0,8	0,4	0,6	0,6	0,3	0,2

Πίνακας 9.4: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,9	1,3	0,5	0,7	0,1	0,3	0,1
5	0,5	1,3	0,5	1,0	0,4	0,5	0,1
15	0,4	1,2	0,3	0,8	0,6	0,3	0,1
30	0,3	1,3	0,2	0,7	0,6	0,2	0,1
60	0,3	1,2	0,2	0,6	0,6	0,1	0,1

Πίνακας 9.5: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 10% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L.

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	1,0	0,9	0,5	0,7	0,9	0,7	0,1
5	0,8	1,0	0,3	1,0	1,0	0,6	0,1
15	0,4	1,0	0,2	1,0	0,8	0,4	0,1
30	0,3	0,9	0,1	0,6	0,7	0,2	0,1
60	0,2	0,9	0,1	0,8	0,8	0,1	0,1

Πίνακας 9.6: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 1,25 g/L.

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,9	1,0	0,4	1,0	0,1	0,3	0,1
5	0,3	1,0	0,1	1,0	0,3	0,7	0,1
15	0,1	1,0	0,1	0,8	0,2	0,2	0,1
30	0,1	0,9	0,1	0,5	0,5	0,2	0,1
60	0,1	0,9	0,1	0,6	0,4	0,1	0,1

Πίνακας 9.7: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,2 g/L.

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,9	1,0	1,0	0,7	1,0	0,4	0,1
5	0,7	1,0	0,7	0,7	0,8	0,4	0,1
15	0,6	1,0	0,6	0,7	0,8	0,4	0,1
30	0,6	1,0	0,5	0,7	0,8	0,2	0,1
60	0,5	0,9	0,3	0,6	0,7	0,2	0,1

Πίνακας 9.8: Επίδραση του χρόνου ακτινοβόλησης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=3 (1)

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,972105	0,913754	1,088247	1,778392	0,255723	0,52601	0,445275
5	0,958912	0,998991	1,010154	1,169521	0,811807	0,705851	0,805445
15	1,023818	0,972875	1,046416	1,462505	0,25988	0,462018	0,302517
30	1,018919	1,029286	0,763858	1,738458	1,28106	0,379049	0,608854
60	0,938667	0,962308	0,726116	1,738458	1,126999	0,328036	0,252282

Πίνακας 9.9: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=3 (2)

t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	1,187384	0,753299	1,402765	1,720926	1,493033	0,7302	1,339865
5	1,162998	0,881606	0,893254	1,720407	0,940929	0,576143	0,84427
15	1,30745	0,827481	0,864127	1,991473	1,166506	0,53379	0,707491
30	1,200311	0,824971	0,966166	1,546275	0,871189	0,291938	0,361549
60	0,978393	0,964611	0,453145	1,546275	0,808668	0,303027	0,118006

Πίνακας 9.10: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=3 (3)

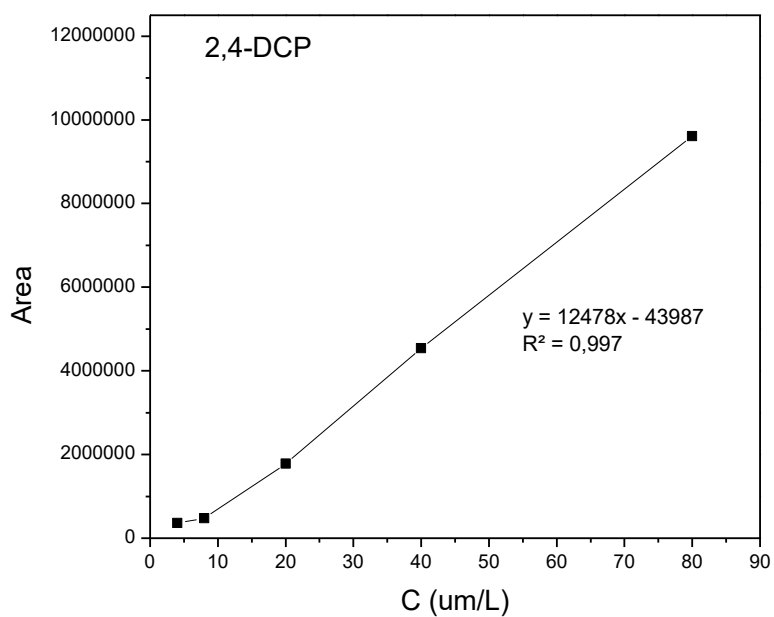
t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	0,787101	0,957328	1,265953	1,900107	0,816736	0,662729	0,062686
5	0,704464	0,937463	0,690634	1,555367	0,129103	0,175815	0,062686
15	0,686859	0,907085	0,622301	2,011235	0,476776	0,361322	0,062686
30	0,713195	0,992554	0,327053	2,28173	0,360507	0,260075	0,062686
60	0,508516	0,77263	0,116317	2,28173	0,304915	0,125252	0,062686

Πίνακας 9.11: Επίδραση του χρόνου ακτινοβολήσης στη φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ουσιών με χρήση καταλύτη 5% molAg- TiO₂. Συγκέντρωση καταλύτη: 0,5g/L και pH=9

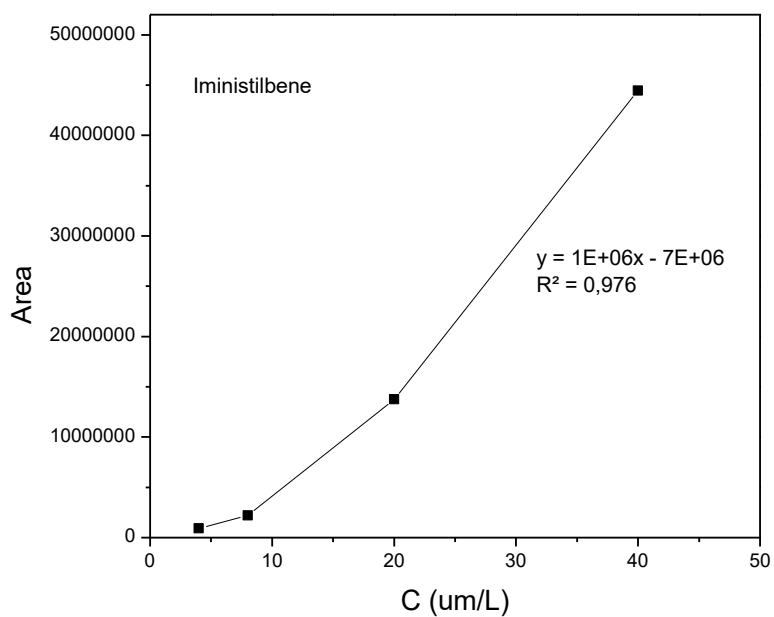
t (min)	C/C ₀						
	2,4-DCP	IMB	BPA	CBZ	ADT	E1	EE2
-30	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0	1,0	0,9	0,7	1,0	0,4	0,4	0,3
5	0,6	1,0	0,2	0,9	0,9	0,9	0,3
15	0,4	1,0	0,2	0,9	0,9	0,9	0,2
30	0,3	1,1	0,2	0,9	1,2	1,2	0,2
60	0,1	1,1	0,2	0,5	0,6	0,6	0,1

9.3 Καμπύλες βαθμονόμησης

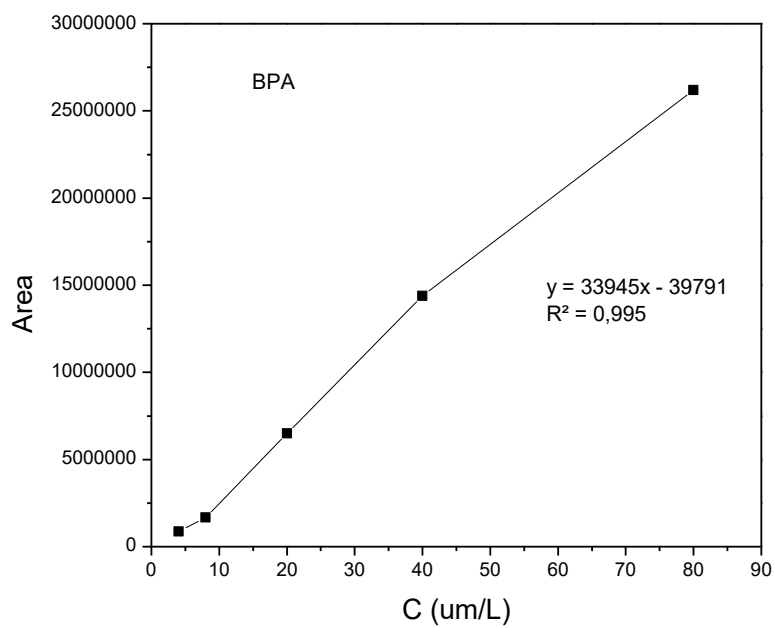
Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των οργανικών ρύπων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της ετερογενούς φωτοκατάλυσης.



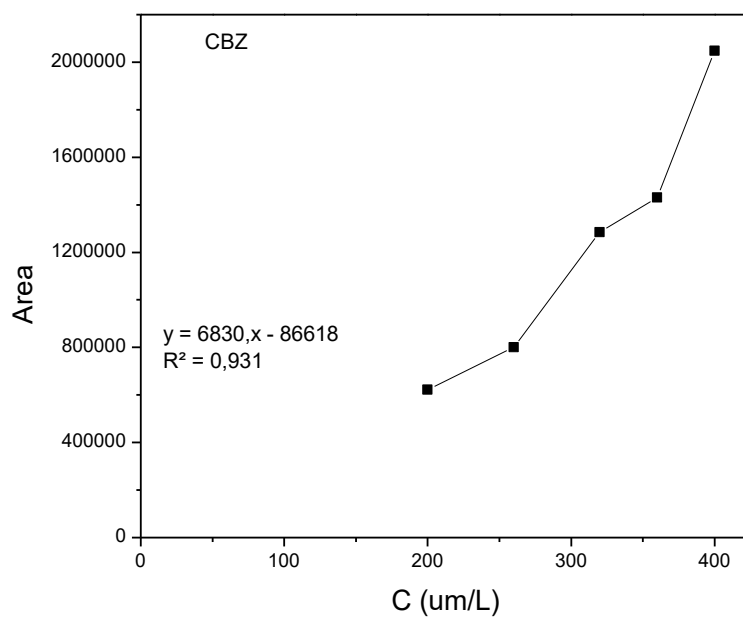
Σχήμα 9.29: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση 2,4-dichlorophenol



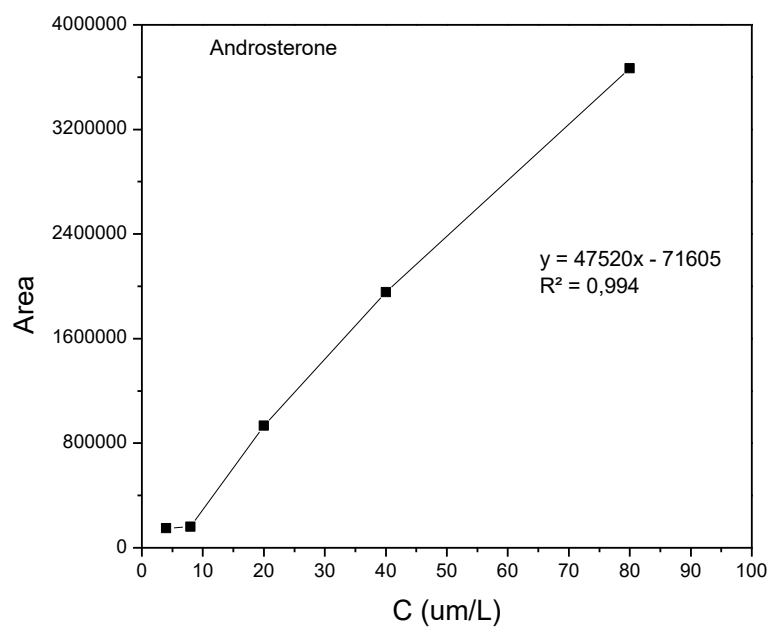
Σχήμα 9.30: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση Iministilbene



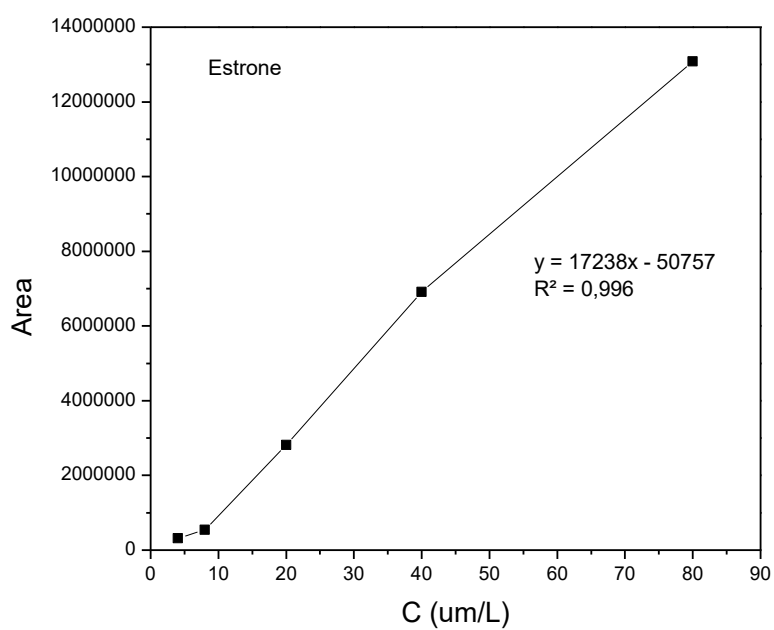
Σχήμα 9.31: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση Bisphenol A



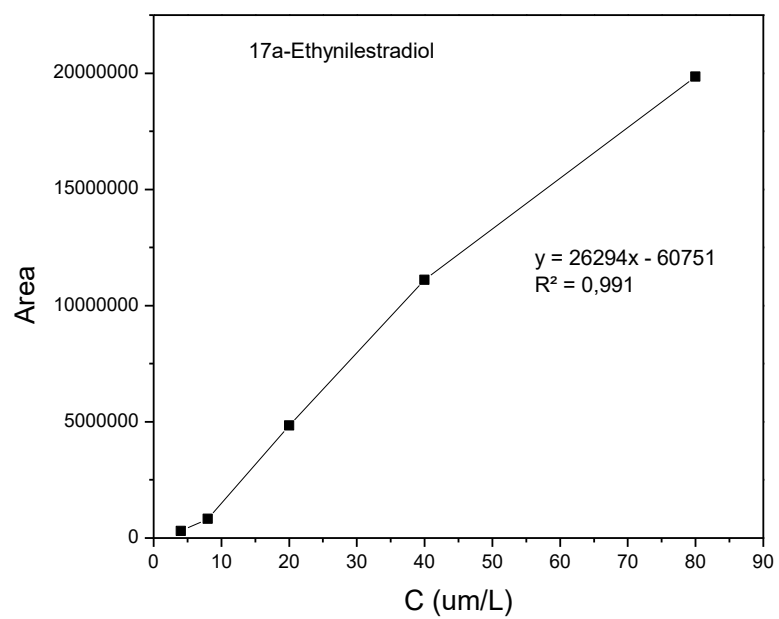
Σχήμα 9.32: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση Carbamazepine



Σχήμα 9.33: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση Androsterone



Σχήμα 9.34: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση Estrone



Σχήμα 9.35: Καμπύλη βαθμονόμησης για την ένωση 17a-Ethynilestradiol.