

Μελέτη της επίδρασης του παράγοντα
αγωγιμότητα στην απόδοση της
φωτοκαταλυτικής
οξειδωσης / αποχρωματισμού της συνθετικής
οργανικής χρωστικής, μπλε του μεθυλενίου
(MB)

Πτυχιακή Εργασία στο Τμήμα Σ.Τ.Ε.Φ.

Ηλεκτρολόγων Μηχανικών

του Α.Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου Κρήτης

Χαλκιαδάκης Σύλλας

Ηράκλειο, 2013

Περίληψη

Συνεχώς αυξημένου επιστημονικού ενδιαφέροντος χρήζει η εφαρμογή προχωρημένων μεθόδων επεξεργασίας, όπως αυτή της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, στην διάσπαση πολυσύνθετων οργανικών, τοξικών ενώσεων σε λύματα (π.χ χρωστικών ουσιών από εκροές βαφείων). Η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση των ρύπων αυτών είναι μια διαδικασία πολύπαραγοντική, με διάφορους παράγοντες να επιδρούν θετικά ή αρνητικά στην απόδοση του συστήματος καταλύτης-ρύπος-ακτινοβολία.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση του παράγοντα αγωγιμότητα στην φωτοκαταλυτική οξειδωση/αποχρωματισμού της συνθετικής χρωστικής μπλε του μεθυλενίου, με χρήση ακτινοβολίας UV-A και ενός ειδικά σχεδιασμένου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν είναι το εμπορικά ευρείας χρήσης διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂, P-25, Degussa). Σκοπός του πειράματος ήταν να διαπιστώσουμε το μέγεθος της επίδρασης της αγωγιμότητας στη φωτοκαταλυτική απόδοση.

Για το σκοπό αυτό παράχθηκαν υδατικά διαλύματα χρωστικής διαφορετικού εύρους τιμών αγωγιμότητας με τη διάλυση της χρωστικής σε νερά χαμηλής, μέσης και υψηλής τιμής αγωγιμότητας. Εξετάστηκε ο αποχρωματισμός του διαλύματος της χρωστικής σε κάθε μια από τις τρεις περιπτώσεις με χρήση TiO₂ και ακτινοβολία UV-A.

Για τα διαλύματα χρωστικής που εξετάστηκαν βρέθηκε ότι η αγωγιμότητα (μS/cm) δεν επιδρά σημαντικά στην απόδοση του συστήματος παρότι ένας από τους παράγοντες στη φωτοκαταλυτική απόδοση είναι η ύπαρξη ιόντων/ιοντικών ενώσεων, όπως θειικά, ανθρακικά, όξινα ανθρακικά, χλωριόντα, από τα οποία καθορίζεται και η αυξημένη τιμή αγωγιμότητας των διαλυμάτων που εξετάστηκαν.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1.1 Εισαγωγή	2
1.1.1 Ορισμός Υγρών Αποβλήτων	2
1.1.2 Ανάγκη Ανάκτησης και Επαναχρησιμοποίησης Επεξεργασμένων Υγρών Αποβλήτων	2
1.1.3 Κατηγορίες υγρών αποβλήτων	3
1.1.4 Τεχνικές απορρύπανσης υγρών αποβλήτων	4
1.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης	5
1.2.1 Α. Ο. Ρ. s (Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης)	5
1.2.2 Πλεονεκτήματα των Α.Ο.Ρ. s.....	7
1.2.3 Μειονεκτήματα των Α.Ο.Ρ. s.....	8
1.3 Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο	9
1.4 Η φωτοκαταλυτική οξείδωση	9
1.5 Φωτοκαταλυτικά συστήματα ημιαγωγών.....	11
1.6 Καταλυτική χρήση Διοξειδίου του τιτανίου (TiO ₂).....	11
1.7 Πηγή Ακτινοβολίας (UV).....	15
1.8 Ηλιακή Ακτινοβολία	16
1.9 Χρωστικές	17
1.9.1 Ευαισθητοποίηση χρωστικών (dye sensitization)	18
1.9.2 Κυανούν του μεθυλενίου	20
1.10 Παράγοντες που επιδρούν στο φωτοκαταλυτικό σύστημα	21
1.10.1 Θερμοκρασία.....	21
1.10.2 pH	21
1.10.3 Ένταση της ακτινοβολίας	23
1.10.4 Ρυθμός Ανάδευσης (rpm)	23
1.10.5 Η συγκέντρωση, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
1.10.6 Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
1.10.7 Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
1.10.8 Η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
1.10.9 Οξυγόνο	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
1.10.10 Επίδραση ιόντων- Ιοντική ισχύς.....	24
1.11 Σκοπός Μελέτης: Επίδραση αγωγιμότητας στην φωτοκαταλυτική οξείδωση/ αποχρωματισμό της χρωστικής MB από TiO ₂ (Degussa)	24

.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	25
2.1 Εισαγωγή.....	25
2.2 Αντιδραστήρια.....	27
2.2.1 Ημιαγώγιμα Φωτοκαταλυτικά Υλικά.....	27
2.2.2. Οργανικές Χρωστικές Ουσίες.....	28
2.3 Πειραματική Διαδικασία.....	29
2.3.1 Παρασκευή Αιωρημάτων - Διαλυμάτων.....	29
2.3.2 Ζύγιση.....	29
2.3.3 Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας.....	30
2.3.4 Δειγματοληψία.....	33
2.3.5 Φυγοκέντριση.....	34
2.3.6 Μέτρηση Απορρόφησης Ορατής/Υπεριώδους Ακτινοβολίας.....	34
2.3.6.1 Φασματοκοπία Ορατού - Υπεριώδους.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ III: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	38
3.1 Εισαγωγή.....	39
3.2 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων MB διαφορετικής τιμής αγωγιμότητας.....	39
3.3 Πειράματα Φωτόλυσης.....	41
3.4 Πειράματα Φωτοκατάλυσης.....	43
3.5 Επίλογος.....	43
Βιβλιογραφία.....	47
Παράρτημα Πινάκων.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

1.1.1 Ορισμός Υγρών Αποβλήτων

Ως **υγρά απόβλητα** χαρακτηρίζονται όλες οι ποσότητες νερού που αφού αξιοποιηθούν σε διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, απομακρύνονται από το χώρο παραγωγής τους. Προέρχονται από κατοικίες, από κτήρια που στεγάζονται διάφορες υπηρεσίες από βιοτεχνικές και εμπορικές δραστηριότητες και πιθανόν από βιομηχανικές μονάδες, τα οποία συλλέγονται στο σύστημα αποχέτευσης της κάθε πόλης και οδηγούνται στο χώρο επεξεργασίας τους.

Ανάλογα, τη χρήση που προηγήθηκε, ορίζουμε τις παρακάτω βασικές κατηγορίες υγρών αποβλήτων:

- Οικιακά υγρά απόβλητα, τα οποία παράγονται από τις διάφορες ατομικές δραστηριότητες όπως είναι το μπάνιο, η κουζίνα τόσο σε οικιακό και ξενοδοχειακό επίπεδο όσο και σε εμπορικό, όπως για παράδειγμα τα υγρά απόβλητα των αεροδρομίων.
- Βιομηχανικά υγρά απόβλητα, τα οποία παράγονται σε διάφορες βιομηχανίες όπως για παράδειγμα μεταλλουργικές, ηλεκτροπαραγωγικές ή κλωστοϋφαντουργικές.
- Γεωργικά υγρά απόβλητα τα οποία παράγονται από κάθε γεωργική δραστηριότητα, όπως για παράδειγμα οι εντατικές κτηνοτροφικές μονάδες.
- Επιφανειακά νερά απορροής, δηλαδή τα νερά της βροχής (όμβρια) μαζί με τα προϊόντα έκπλυσης των δρόμων που καταλήγουν στο αποχετευτικό σύστημα.
- Νερά διήθησης-εισροής που δέχεται το αποχετευτικό σύστημα λόγω της μη απόλυτης στεγανότητάς του (αρμοί αγωγών, σημεία με φθορές) και που προέρχονται τόσο από τον υδροφόρο ορίζοντα όσο και τα νερά επιφανειακής απορροής. (Σημειώσεις Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, 2012)

1.1.2 Ανάγκη Ανάκτησης και Επαναχρησιμοποίησης Επεξεργασμένων Υγρών Αποβλήτων

Σε παγκόσμιο επίπεδο η πληθυσμιακή αύξηση σε συνδυασμό με τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, έχει σαν αποτέλεσμα την αλόγιστη χρήση των φυσικών και κυρίως των υδατικών πόρων. Γι' αυτό, ακόμη και σε περιοχές με σχετικά υψηλή διαθεσιμότητα υδατικού δυναμικού παρατηρούνται έντονα φαινόμενα ελλειμματικότητας. Σ' αυτό βέβαια συμβάλουν η άνιση κατανομή (χωρικά και χρονικά) των διαθέσιμων πόρων, το υψηλό κόστος μεταφοράς και οι κοινωνικές έριδες. Τις τελευταίες δεκαετίες με τα διαχειριστικά προγράμματα που εφαρμόστηκαν, διαφάνηκε ότι ο άνθρωπος ενδιαφέρονταν μόνο για την υδατική ανάπτυξη και μέσω αυτής για την οικονομική και όχι για την εξασφάλιση της υγείας και της ακεραιότητας των οικοσυστημάτων. Σήμερα, όμως μετά την τρομερή περιβαλλοντική υποβάθμιση, αρχίζει να απασχολεί έντονα την διεθνή επιστημονική κοινότητα η εφαρμογή περιβαλλοντικά ορθής διαχείρισης των υδάτινων πόρων.

Οι περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες έχουν ήδη αξιοποιήσει το μεγαλύτερο ποσοστό του υδατικού δυναμικού τους και έχουν κατασκευαστεί τα απαραίτητα υδραυλικά έργα. Το

υπόλοιπο ανεκμετάλλευτο ποσοστό, είναι υψηλού και μη εύκολα αποσβέσιμου κόστους ανά κυβικό μέτρο ύδατος. Σ' αυτό πρέπει να προστεθεί και μία άλλη σημαντική συνιστώσα, αυτή του περιβαλλοντικού κόστους.

Επειδή, τις περισσότερες φορές το νερό δεν εκτιμάται με το σωστό τρόπο γιατί θεωρείται ως «δωρεάν» αγαθό, και η κοινή αντίληψη του κόσμου έχει οδηγήσει στην υποτίμηση της αξίας του, με συνέπεια στη σπατάλη, στη χρήση του και την ποιοτική υποβάθμιση του, γι' αυτό είναι σημαντικό πλέον στο συνολικό κόστος να συνυπολογίζεται και να συνεκτιμάται το περιβαλλοντικό. Κατά συνέπεια η βελτίωση της διαχείρισης και η ορθολογική χρήση των υπό εκμετάλλευση υδατικών πόρων, αποτελούν μια προφανή εναλλακτική λύση.

Εκτιμάται ότι η χρήση «περιθωριακών» νερών θα μπορούσε να συμβάλλει αποφασιστικά, τόσο στην εξοικονόμηση και διατήρηση πηγών νερού, όσο και στην αύξηση της αρδευόμενης γεωργικής γης. Με τα δεδομένα αυτά εκτιμάται ότι με περαιτέρω επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση εκροών υγρών αποβλήτων δευτεροβάθμιας επεξεργασίας των μονάδων που βρίσκονται σε περιοχές ελλειμματικές σε υδατικούς πόρους, θα ήταν δυνατόν να αρδευτούν 1,4 εκατ. στρέμματα γεωργικής γης, μέχρι το τέλος αυτής της δεκαετίας και να εξοικονομηθούν περισσότερο από 3,2% της συνολικής κατανάλωσης. Επιπλέον θεωρείται βέβαιο ότι τέτοιες δράσεις στο μέλλον θα ενισχυθούν γιατί είναι φιλικές προς το περιβάλλον, χαμηλού κόστους και συμβάλλουν στο περιορισμό της χρήσης χημικών λιπασμάτων στις αρδευόμενες γεωργικές καλλιέργειες. Βεβαίως, πρέπει να διερευνηθεί η ποιότητα και το είδος των αποβλήτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και συγχρόνως να ορισθεί η κατάλληλη ποιότητα νερού για κάθε χρήση, καθώς και ο τρόπος που μπορούμε να επιτύχουμε την ποιότητα αυτή.

Παράλληλα πρέπει να αναζητηθούν οι προϋποθέσεις που θα καθιστούν την προσέγγιση της επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων, λύση φιλική προς το περιβάλλον, αλλά και οικονομική για τον άνθρωπο. Τελευταίο και κυριότερο, πρέπει να εξασφαλιστεί η κοινωνική αποδοχή της συνολικής διαδικασίας και η συμμετοχή των πολιτών σε αυτή. (Βλυσίδης Απόστολος, 2006 Μαρκαντωνάτος Γρηγόρης, 1990 και Ατσαλινού Κατερίνα, Χριστοφάκη Ειρήνη, 2010)

1.1.3 Κατηγορίες υγρών αποβλήτων

Τα βασικά ρυπαντικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που πρέπει να απομακρυνθούν με κατάλληλες τεχνικές είναι:

1. Οργανικό ρυπαντικό φορτίο μετρούμενο σαν BOD και COD
2. Αιωρούμενα στερεά απαρτιζόμενα από τρεις κατηγορίες:
 - Αδρομερή
 - Ανόργανα
 - Οργανικά
 - Κολλοειδή
3. Διαλυτά ανόργανα στερεά
4. Λίπη και έλαια

5. Θρεπτικά συστατικά δηλαδή
 - Οργανικό άζωτο (Total Kjeldahl Nitrogen)
 - Ολικός φώσφορος
6. Τοξικές ουσίες που οι κύριες κατηγορίες τους είναι:
 - Φαινολικές ενώσεις
 - Οργανοχλωριωμένες ενώσεις
 - Βαρέα μέταλλα
7. Χρώμα και οσμή
8. pH
9. Παθογόνοι μικροοργανισμοί.

Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά ενός υγρού αποβλήτου αποτελούν τα δεδομένα εισόδου στην εφαρμογή μιας τεχνολογίας επεξεργασίας του ενώ τα δεδομένα εξόδου καθορίζονται από τις απαιτήσεις αποτοξικοποίησης και σταθεροποίησης του από την εκάστοτε νομοθεσία διάθεσης του αποβλήτου στο περιβάλλον ή από τις προδιαγραφές απαιτήσεων για την ανακύκλωσή του ή την επαναχρησιμοποίησή του (Βλυσίδης Απόστολος, 2006).

1.1.4 Τεχνικές απορρύπανσης υγρών αποβλήτων

Η απορρύπανση ενός υγρού αποβλήτου μπορεί να ακολουθήσει μία ή περισσότερες από τις παρακάτω διεργασίες επεξεργασίας:

- Προεπεξεργασία, κατά την οποία απομακρύνονται υλικά όπως πανιά, χαλίκια, άμμος, μικρά τεμάχια ξύλου και πλαστικού, λάδια, λίπη κ.λ.π. τα οποία συνήθως προκαλούν ζημιές στο μηχανολογικό εξοπλισμό και προβλήματα στη συντήρηση και τη λειτουργία της ΕΕΛ.
- Πρωτοβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία απομακρύνεται ένα μέρος των αιωρούμενων στερεών και ένα μέρος των οργανικών ουσιών. Αυτό επιτυγχάνεται με το φυσικό φαινόμενο της καθίζησης.
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία απομακρύνονται οι βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες και τα αιωρούμενα στερεά με τη χρήση βιολογικών και χημικών διεργασιών. Σημειώνεται ότι και η απολύμανση περιλαμβάνεται στον τυπικό ορισμό της συμβατικής δευτεροβάθμιας επεξεργασίας.
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία με απομάκρυνση των θρεπτικών ουσιών, κατά την οποία απομακρύνονται οι βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες, τα αιωρούμενα στερεά και οι θρεπτικές ουσίες του αζώτου και του φωσφόρου και πάλι με τη χρήση βιολογικών και χημικών διεργασιών.
- Τριτοβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία απομακρύνονται οι εναπομείνουσες από την δευτεροβάθμια επεξεργασία αιωρούμενες ουσίες, συνήθως με χρήση μέσου διήθησης.
- Προχωρημένη επεξεργασία, για την απομάκρυνση των αιωρούμενων αλλά και των διαλυμένων ουσιών που παραμένουν στα απόβλητα μετά τη συνηθισμένη βιολογική επεξεργασία, όταν αυτή απαιτείται σε διάφορες εφαρμογές επαναχρησιμοποίησης του νερού. Η προχωρημένη επεξεργασία επιτυγχάνεται με συνδυασμό φυσικών, βιολογικών και χημικών διεργασιών και συνήθως περιλαμβάνει διήθηση, χρήση

μεμβρανών, αντίστροφη όσμωση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, ιοντοεναλλαγή κ.λ.π.

Οι διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που στηρίζονται στο έδαφος ονομάζονται φυσικά συστήματα επεξεργασίας. Τα συστήματα αυτά συνδυάζουν φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς μηχανισμούς επεξεργασίας και επιτυγχάνουν ποιότητα εκροής αντίστοιχη με την εκροή από την προχωρημένη επεξεργασία αλλά χρησιμοποιούνται συνήθως σε μικρά συστήματα επεξεργασίας. (Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, 2012)

1.2 Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης

1.2.1 A. O. P. s (Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης)

Ο όρος αυτός περιλαμβάνει κυρίως τις ακόλουθες μεθόδους:

- Φωτόλυση (UV)
- Οζονόλυση (O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2)
- H_2O_2/UV
- Ετερογενής φωτοκατάλυση
- Dark Fenton και Photo-Fenton
- Ηλεκτροχημική οξείδωση
- Εφαρμογή υπερήχων.

Η ραγδαία ανάπτυξη των προχωρημένων οξειδωτικών μεθόδων αντιρρύπανσης οφείλεται:

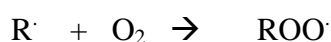
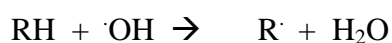
- Στην αναποτελεσματικότητα των κλασσικών φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων, οι οποίες δεν μπορούν από μόνες του να αδρανοποιήσουν πολύπλοκα μόρια, και τοξικές ουσίες (τασιενεργές ουσίες, χρωστικές, φυτοφάρμακα κ.α.).
- Στην ανικανότητα άλλων χημικών οξειδωτικών να αδρανοποιούν πολλούς οργανικούς ρύπους (λόγω της χαμηλής οξειδωτικής τους δράσης), καθώς επίσης και στη δημιουργία χλωριωμένων οργανικών παραγώγων (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα) στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται χλωρίωση.
- Στην ικανότητα των ΠΟΜΑ να αδρανοποιούν τις βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποδομήσιμες οργανικές ουσίες και να τις μετατρέπουν σε ακίνδυνες μορφές (CO_2 , H_2O , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν κατόπιν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.
- Στους ολοένα και πιο αυστηρούς κανονισμούς που θέτει σε εφαρμογή η ΕΕ αναφορικά με τα ανώτατα όρια συγκεντρώσεων ορισμένων οργανικών ενώσεων (Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης από internet).

Η έρευνα και η ανάπτυξη τεχνολογιών αποκατάστασης του περιβάλλοντος εναλλακτικών στις ήδη υπάρχουσες και φιλικών προς το περιβάλλον τη τελευταία εικοσαετία έδειξε ότι οι Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs, Advanced Oxidation Technologies, AOT) (Π.Ο.Μ.Α.) είναι πολλά υποσχόμενες τεχνικές καθαρισμού του νερού, του αέρα και του εδάφους.

Με τον όρο Π.Ο.Μ.Α. εννοούνται κυρίως εκείνες οι τεχνολογίες οι οποίες στηρίζονται στην χρήση μεθόδων όπως η φωτόλυση (UV- B,C) η οζονόλυση (O_3 , $O_3/UV-B$, O_3/H_2O_2), $H_2O_2 /UV-B$, η ετερογενής φωτοκατάλυση ($TiO_2/UV-A$), το αντιδραστήριο Fenton και Photo- Fenton, η υγρή οξείδωση, η ηλεκτροχημική οξείδωση κ.α.. Η ραγδαία

ανάπτυξή τους οφείλεται αφενός στην ικανότητά τους να αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές/τοξικές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση, αφετέρου στους ολοένα και πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους που θέτει σε εφαρμογή η πολιτεία. Μερικές από αυτές βρίσκονται ήδη στο στάδιο της εφαρμογής, ενώ άλλες στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα. Οι τεχνολογίες αυτές βασίζονται στη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου (OH), οι οποίες αποτελούν το δεύτερο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο στη φύση και έχουν την ικανότητα πλήρους οξείδωσης / αδρανοποίησης πρακτικά όλων των ρύπων οργανικής προέλευσης.

Η αποτελεσματικότητα των Π.Ο.Μ.Α. βασίζεται αποκλειστικά σε αντιδράσεις οξειδωτικής αποικοδόμησης, κατά τις οποίες παράγονται οργανικές ρίζες, είτε με φωτόλυση του οργανικού υποστρώματος, είτε μέσω αντιδράσεων με ρίζες υδροξυλίου (OH). Είναι γνωστό ότι οι ρίζες αυτές, με δυναμικό αναγωγής 2.80V, αποτελούν το ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο μετά το φθόριο. Πρόκειται για ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά τα οποία αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας άτομα υδρογόνου H (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) ή προστίθενται στο μόριο (ακόρεστοι, αρωματικοί υδρογονάνθρακες) δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα.



Εξαιτίας του ιδιαίτερα υψηλού δυναμικού αναγωγής τους, οι ρίζες υδροξυλίου είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις οργανικές ενώσεις προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων, ανεξαρτήτως μηχανισμού, η πορεία πλήρους οξείδωσης σχηματικά ακολουθεί την παρακάτω πορεία:



Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το βασικό δραστικό ενδιάμεσο αντιδρών το οποίο είναι υπεύθυνο για την οξείδωση των ρύπων είναι η ρίζα υδροξυλίου. Παρόλα αυτά, και οι ελεύθερες ρίζες HO₂[·] (υδροϋπεροξύ ρίζες) και οι συζυγείς τους O₂^{-·} (ρίζες του ανιόντος του υπεροξειδίου) παίζουν ρόλο στη διαδικασία αποικοδόμησης, αλλά είναι πολύ λιγότερο δραστικές.

Στην πραγματικότητα, ο μηχανισμός αδρανοποίησης των διαφόρων ρύπων με τη χρήση των οξειδωτικών μεθόδων, είναι μία πολύπλοκη διεργασία πολλών σταδίων η οποία

εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το Ph, ύπαρξη άλλων ανόργανων και οργανικών συστατικών, τη συγκέντρωση των ρύπων κ.ά..

Οι περισσότερες από τις μεθόδους που περιλαμβάνει ο όρος Π.Ο.Μ.Α., ειδικά οι φωτοχημικές, συναντώνται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στη φύση (νερό, αέρας, έδαφος) παρουσία του οξυγόνου και του φωτός και οι οποίες συντελούν στην διαδικασία αυτοκαθαρισμού και ισορροπίας σ' αυτή. Στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η επιτυχής μεταφορά των προαναφερθεισών φυσικών διεργασιών σε τεχνικό επίπεδο, ώστε να αποτελέσουν εναλλακτικές προτάσεις αντιμετώπισης της ρύπανσης.

Για την ευκολότερη κατανόηση των διεργασιών που οδηγούν στη δημιουργία των OH^\cdot , οι οποίες αποτελούν το επιθυμητό προϊόν, οι Π.Ο.Μ.Α. μπορούν να χωρισθούν σχηματικά σε δύο κατηγορίες, τις φωτοχημικές και τις μη φωτοχημικές, χωρίς αυτό να αποτελεί απόλυτο κριτήριο.

Στις φωτοχημικές κατατάσσονται εκείνες οι μέθοδοι, όπου η παρέμβαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη δημιουργία των ριζών του υδροξυλίου. Για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων προς δημιουργία των δραστικών συστατικών χρησιμοποιείται, ως επί το πλείστον, το υπεριώδες (UV-C), το εγγύς υπεριώδες (UV-A) και το ορατό τμήμα (Vis) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Εξχωριστή θέση κατέχουν η ετερογενής και η ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση, διότι σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι δυνατή η ενεργοποίηση των αντιδράσεων δημιουργίας OH^\cdot , με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει την ουσιαστική συμβολή των ήπιων μορφών ενέργειας (ηλιακή ενέργεια) στη διαδικασία καθαρισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος. (Κατσώνη Αθανασία, 2010 και Θεοδώρα Βελεγράκη, 2009)

1.2.2 Πλεονεκτήματα των Α.Ο.Ρ. s

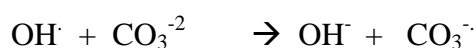
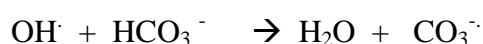
Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος σε άλλη φάση
- Αδρανοποιούν τις περισσότερες βλαβερές – τοξικές οργανικές και ανόργανες ουσίες. Σημαντικό πλεονέκτημα των OH^\cdot είναι η μη επιλεκτική προσβολή των διάφορων οργανικών ενώσεων, στοιχείο που επιτρέπει την εφαρμογή τους σε όλων σχεδόν των ειδών τα απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- Μεγάλη δραστηριότητα των ριζών του υδροξυλίου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται μικροί χρόνοι αντίδρασης.
- Μεγάλες αποδόσεις καταστροφής των ρύπων.
- Η προεπεξεργασία λυμάτων με κάποια από τις Π.Ο.Μ.Α. διευκολύνει την ακολουθούμενη βιολογική επεξεργασία, λόγω της δημιουργίας βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων, καθώς και λόγω της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.

- Χρησιμοποιούν φιλικότερα προς το περιβάλλον αντιδραστήρια.
- Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης.
- Δυνατότητα αξιοποίησης της ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το κόστος επεξεργασίας (solar detoxification) (Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης από internet).

1.2.3 Μειονεκτήματα των A.O.P. s

Τα κύρια μειονεκτήματα- προβλήματα της εφαρμογής των Π.Ο.Μ.Α. αποτελούν το υψηλό κόστος επεξεργασίας και η παρουσία ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων στα φυσικά νερά. Όσον αφορά την παρουσία των ιόντων HCO_3^- και CO_3^{2-} , αυτά αντιδρούν με τις OH^\cdot δημιουργώντας ρίζες με χαμηλότερο δυναμικό αναγωγής.



Το υψηλό κόστος επεξεργασίας, από την άλλη πλευρά, οφείλεται στα σχετικά ακριβά αντιδραστήρια.

Δεδομένου ότι δεν απαιτείται πλήρης οξείδωση των ρύπων, η πιθανή δημιουργία υβριδικών συστημάτων επεξεργασίας είναι σε θέση να επιλύσει το οικονομικό ζήτημα. Καθοριστικής σημασίας είναι η μείωση της τοξικότητας και η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας των επεξεργασμένων αποβλήτων, έτσι ώστε ο συνδιασμός της χημικής οξείδωσης με μία χαμηλού κόστους κλασική μέθοδο επεξεργασίας (π.χ. βιολογική επεξεργασία) να επιφέρει τα βέλτιστα δυνατά αποτελέσματα με το χαμηλότερο δυνατό κόστος.

Σε αυτή τη κατεύθυνση ήδη έχουν ξεκινήσει και καταβάλλονται προσπάθειες.

Με την πάροδο του χρόνου οι Π.Ο.Μ.Α. γίνονται όλο και πιο ανταγωνιστικές σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους αντιρρύπανσης, λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, της ολοένα και εντονότερης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, καθώς και της ανάγκης επίλυσης και όχι μεταφοράς των εμφανιζόμενων προβλημάτων ρύπανσης. Επιπλέον οι προαναφερθείσες μέθοδοι καταστροφής των τοξικών και βλαβερών οισιών που συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα, καθώς και η απολυμαντική ικανότητά τους (πόσιμο νερό) προσφέρουν λύσεις οι οποίες όχι απλώς επιβραδύνουν (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά αναστρέφουν την τάση υποβάθμισης του περιβάλλοντος (Εργαστήριο Μηχανικής Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Προχωρημένες οξειδωτικές μέθοδοι αντιρρύπανσης από internet).

1.3 Το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο

Η μέθοδος της φωτοκαταλυτικής οξειδωσης των οργανικών ρύπων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, το οποίο μετατρέπει την φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρική ή χημική.

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ορίζεται το φαινόμενο όπου ο φωτισμός της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης επιφέρει αλλαγή στο δυναμικό του ηλεκτροδίου (ανοιχτό κύκλωμα) ή στο ρεύμα που ρέει στη διαφανή περιοχή (κλειστό κύκλωμα).

Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του θερμικού συντελεστή της αντίστασης από την θερμοκρασία. Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στερεών περιγράφονται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει την συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου κατά την κίνηση του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που το περιβάλλουν.

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, ενώ ημιαγωγοί έχουν διαφορές από τους μονωτές περισσότερο ποσοτικής φύσης και λιγότερο ποιοτικής. Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο, η οποία και καθορίζει την συμπεριφορά των υλικών, σχετικά με τις φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Αποτέλεσμα της διαφορετικής ηλεκτρονιακής δομής των μετάλλων και των ημιαγωγών είναι και η διαφορετική φωτοηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Η εμφάνιση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου προϋποθέτει την ύπαρξη φωτοευαίσθητων ημιαγωγίμων υλικών ικανών να απορροφήσουν τμήμα της φωτεινής ακτινοβολίας και να την μετατρέψουν σε φορέα του ηλεκτρικού ρεύματος (e^-/h^+) καθώς επίσης την ταυτόχρονη ύπαρξη ενός ηλεκτρικού πεδίου, ικανού να διαχωρίσει τους φωτοδημιουργούμενους φορείς και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. (Νικολάου Ι Φιλίππιδη, 2009)

1.4 Η φωτοκαταλυτική οξειδωση

Οι ημιαγωγοί (π.χ. TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS) μπορούν να δράσουν ως «ευαισθητοποιητές» στις από το φως υποβοηθούμενες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εξαιτίας της ηλεκτρονικής δομής τους, η οποία χαρακτηρίζεται από μία πλήρη ζώνη σθένους και μία κενή ζώνη αγωγιμότητας, η οποία τους προσδίδει την ικανότητα απορρόφησης του φωτός και της μετατροπής του σε ζεύγη οπών/ ηλεκτρονίων (h^+/e^-).

Ο κάθε κόκκος ημιαγωγίμης κόνεως (π.χ. TiO_2) που βρίσκεται σε επαφή με το κατάλληλο διάλυμα, λειτουργεί από μόνος του, υπό την επίδραση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος, σαν μια μικροφωτοηλεκτροχημική κυψέλη, όπου συνυπάρχουν η άνοδος και η κάθοδος. Ο φωτισμός ενός τέτοιου συστήματος δημιουργεί στο εσωτερικό του κόκκου, όπως και προηγουμένως, ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και οπών (h^+) τα οποία διαχωρίζονται και οδεύουν προς την επιφάνεια του κόκκου.

Η ακριβής φύση των κύριων οξειδωτικών μέσων τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια των μορίων του ημιαγωγού, ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ενός φωτονίου, είναι ακόμα άγνωστη. Ένα σημαντικό τμήμα της βιβλιογραφίας υποστηρίζει ότι η αρχική οξειδωση ενός ρύπου μπορεί να συμβεί είτε με έμμεση οξειδωση μέσω μιας ρίζας υδροξυλίου δεσμευμένης στην επιφάνεια (π.χ. μια παγιδευμένη h^+ στην επιφάνεια του μορίου), είτε άμεσα με τις οπές της ζώνης σθένους ή στο εσωτερικό του μορίου ή στην επιφάνεια του ημιαγωγού ή ακόμα μέσω των $\cdot OH$. Επιπλέον ESR μελέτες επιβεβαίωσαν την ύπαρξη $\cdot OH$ και $\cdot O_2H$ (hydroperoxy) σε υδατικά φωτιζόμενα αιωρήματα οξειδίου του

τιτανίου. Βρέθηκε ότι το ποσοστό οξειδωσης χλωροαιθανών συσχετίζεται με την ισχύ των δεσμών άνθρακα- υδρογόνου, το οποίο υποδεικνύει ότι η αφαίρεση των ατόμων υδρογόνου από τις $\cdot\text{OH}$ είναι το πρώτο στάδιο της οξειδωσης.

Διάφοροι τύπο ημιαγωγών έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό να παραχθούν προϊόντα υψηλής δραστηριότητας, κυρίως ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), οι οποίες εκκινούν μία αλληλουχία αντιδράσεων οδηγώντας σε μερική ή ολική καταστροφή οργανικών ρύπων όπως χλωροφαινόλες, φυτοφάρμακα και αρωματικές ενώσεις.

Η ισχυρή συσχέτιση της ταχύτητας οξειδωσης με την προσροφημένη στην επιφάνεια του καταλύτη συγκέντρωση των ρύπων δείχνει ότι οι $\cdot\text{OH}$ εκροφώνται από την επιφάνεια του καταλύτη.

Μια άλλη ομάδα ερευνητών παρατήρησε ότι το τριχλωροοξικό οξύ και το οξαλικό οξύ οξειδώνονται άμεσα από τις οπές της ζώνης σθένους στο οξειδίο του τιτανίου μέσω μιας photo-Kolbe διεργασίας, αφού οι παραπάνω ενώσεις δεν έχουν άτομα υδρογόνου ικανά προς απόσπαση από τις ρίζες υδροξυλίου.

Σε υδατικά διαλύματα, οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μορια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποκοδομεί προς CO_2 και ανόργανα άλατα. Λόγω δε του υψηλού δυναμικού αναγωγής των ριζών αυτών (2.8 V ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, KHY), είναι δυνατή η προσβολή, πρακτικά, όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση. Αρχικά αποσπών άτομα H δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες αποκοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεϋδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO_2 και διάφορα ανόργανα ιόντα (Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , κ.ά.).

Απουσία κατάλληλων οξειδοαναγωγικών συστημάτων στο διάλυμα τα φωτοδημιουργούμενα ζεύγη h^+/e^- επανασυνδέονται. Αν υπάρχει η κατάλληλη ένωση, ή η κατάλληλη επιφάνεια ατελούς κατάστασης, ώστε να δεσμεύσει το ηλεκτρόνιο ή την οπή τότε ο επανασυνδυασμός παρεμποδίζεται και επακόλουθες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν. Οι οπές της ζώνης σθένους είναι ισχυρά οξειδωτικά (από +1 μέχρι +3.5 V vs NHE ανάλογα με τον ημιαγωγό και το pH), ενώ τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας είναι ισχυρά αναγωγικά (από +0.5 μέχρι -1.5 V vs NHE). Οι περισσότερες αντιδράσεις φωτοαποικοδόμησης οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούν την οξειδωτική ισχύ των οπών είτε άμεσα είτε έμμεσα. Ωστόσο όμως, για να αποφευχθεί η συσσώρευση φορτίου και ο επανασυνδυασμός τους πρέπει να παρέχονται στο σύστημα ενώσεις που μπορούν να αναχθούν, ώστε να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και να κλείνει έτσι ο οξειδοαναγωγικός κύκλος. Στα πολύ λεπτόκοκκα αιωρήματα των ημιαγωγών και τα δύο είδη είναι παρόντα στην επιφάνεια. Επομένως, απαιτείται σημαντική διερεύνηση, όχι μόνο της οξειδωσης αλλά και της αναγωγής που λαμβάνει χώρα κατά τον φωτισμό. Γενικά είναι αποδεκτή η άποψη ότι

το στάδιο της αναγωγής είναι πολύ πιο αργό από το αντίστοιχο της οξειδωσης και καθορίζει έτσι τη συνολική φωτοκαταλυτική διεργασία .(Νικολάου Ι Φιλιππίδη, 2009)

1.5 Φωτοκαταλυτικά συστήματα ημιαγωγών.

Η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ημιαγωγοί να απορροφούν φως και να το μετατρέπουν σε χημική ενέργεια αποτελεί τη βάση των φωτοκαταλυτικών συστημάτων των ημιαγωγών. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν σωματιδιακά φωτοκαταλυτικά συστήματα ημιαγωγών (σε μορφή αιωρημάτων σε υδατικά μέσα. Όταν φωτίζονται τέτοια μικρά σωματίδια συμπεριφέρονται σαν μικροσκοπικά ηλεκτροχημικά κελιά, όπου οι ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις συμβαίνουν στο ίδιο σωματίδιο. Για την κατανόηση των διεργασιών που συμβαίνουν σε αυτά τα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αρχές των φωτοηλεκτροχημικών κελιών, σε συνδυασμό με κατάλληλους κύκλους φωτοαντιδράσεων και άλλων καταλυτικών αντιδράσεων.

Τα σωματιδιακά συστήματα έχουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τα φωτοηλεκτροχημικά κελιά, όπως λιγότερους περιορισμούς στον τύπο του υλικού (στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά επιλέγονται μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά ηλεκτρόδια), μεγαλύτερη επιφάνεια, απλούστερη και φθηνότερη κατασκευή και χρησιμοποίηση.(Αθανασίου Β Τσέβη)

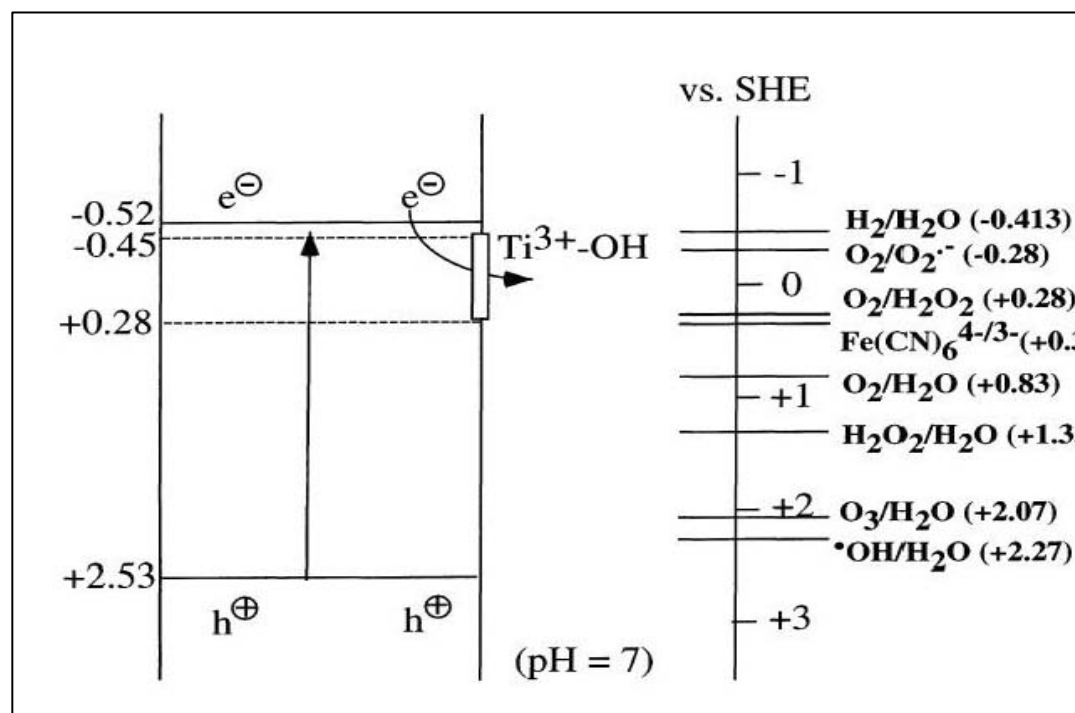
1.6 Χρήση καταλύτη διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), ως καταλυτικό υλικό απαντάται κυρίως σε δύο μορφές, αυτή του ρουτιλίου και της ανατάσης, οι οποίες παρουσιάζουν:

- Υψηλή χημική σταθερότητα.
- Καλή απόδοση.
- Ανθεκτικότητα στη φωτοδιάβρωση.
- Χαμηλό κόστος.
- Είναι βιολογικά και χημικά αδρανείς ουσίες.
- Απουσία τοξικής δράσης.

Το δυναμικό οξειδωσης των ηλεκτρονίων είναι -0.52V ως προς το ΚΗΥ όμως εξαιτίας της παγίδευσης των ηλεκτρονίων, αυτά χάνουν μέρος της αναγωγικής τους ισχύος. Ωστόσο, ακόμα και μετά την παγίδευσή τους ένας σημαντικός αριθμός είναι ακόμη ικανός να ανάγει το μοριακό οξυγόνο προς $\text{O}^{\cdot -}$ ή $\text{H}_2\text{O}^{\cdot -}$. αναλόγως των συνθηκών, οι $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot -}$ και το O_2 μπορούν να παίξουν ένα σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

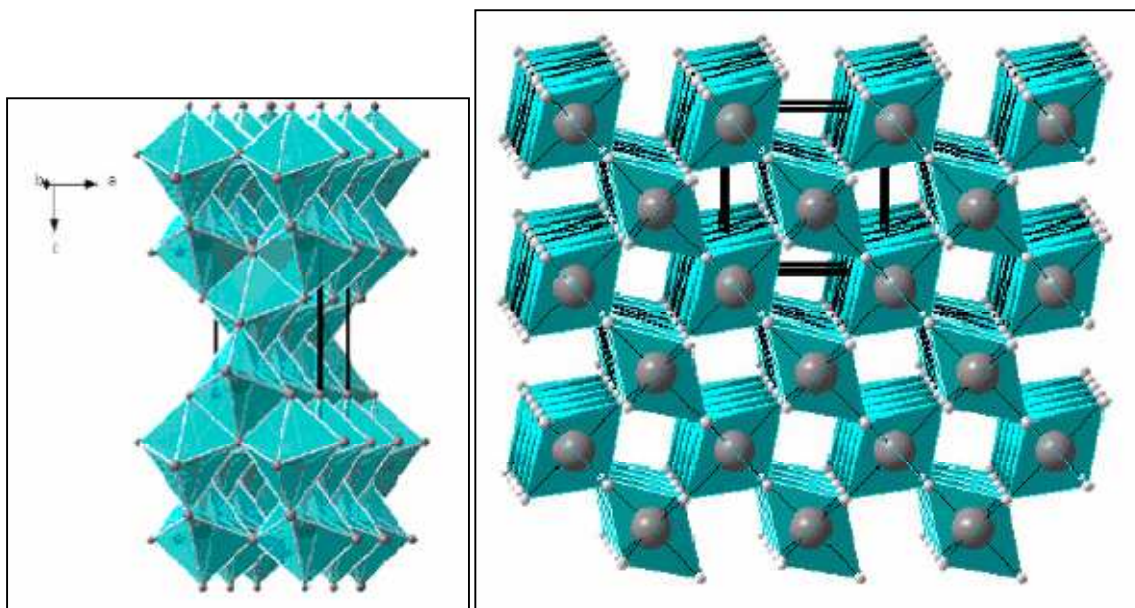
Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1, όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του TiO_2 σε υδατικό αιώρημα με τιμή $\text{pH}=7$, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια είναι αρκετά αναγωγικά ώστε να παράγεται $\text{O}_2^{\cdot-}$ από μοριακό οξυγόνο. Από την άλλη μεριά, το ενεργειακό επίπεδο της Ζώνης Σθένους όπου παράγονται οι οπές είναι αρκούντως θετικό (2.5V), ώστε να πραγματοποιείται η οξειδωση των οργανικών ρύπων.



Σχήμα 1.1: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του TiO_2 σε $\text{pH} 7$ και του δυναμικού οξειδοαναγωγής διάφορων οξειδοαναγωγικών συστημάτων

Το δυναμικό αναγωγής των φωτοδημιουργούμενων οπών είναι $+2.53\text{V}$ ως προς το Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (ΚΗΥ). Μετά την αντίδρασή τους με το νερό, οι οπές παράγουν ρίζες υδροξυλίου, των οποίων το δυναμικό μειώνεται ελαφρώς.

Από τις 3 μορφές του TiO_2 (σχήμα 1.2) δηλαδή του ανατάση (παραμορφωμένο οκτάεδρο), του ρουτιλίου (οκταεδρική δομή) και του μπρουκίτη (παραμορφωμένο οκτάεδρο), εκείνη που υπερτερεί σε σχέση με τη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα είναι η πρώτη, λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^- και του H_2O στην επιφάνειά του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ .



Σχήμα 1.2 Δομή της μορφής Ανατάση και Ρουτίλιου του TiO_2

Πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις, όπου το ρουτίλιο δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τον ανατάση (π.χ. η οξείδωση των CN^- , αναγωγή των χρωμικών).

Οι δύο τετραγωνικές κρυσταλλικές δομές, ανατάσης και ρουτίλιο, είναι οι πιο συνηθισμένες, καθ' ότι είναι και πιο εύκολο να παρασκευαστούν. Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιείται περισσότερο σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως π.χ. οι βαφές είναι του τύπου του ρουτίλιου.

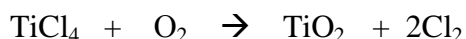
Η δομή του ρουτίλιου έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή ή τουλάχιστον, λιγότερο δραστική, ενώ αντιθέτως η δομή του ανάταση θεωρείται η πιο δραστική και φωτοκαταλυτικά ενεργή δομή του. Λόγω του ότι μπορεί να παρασκευαστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($<600^\circ \text{C}$), παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια και μεγαλύτερη πυκνότητα ενεργών κέντρων στην επιφάνεια, τα οποία είναι διαθέσιμα για προσρόφηση ή καταλυτικές αντιδράσεις.

Το επίπεδο της ζώνης σθένους και των δύο δομών έχει περίπου την ίδια ενέργεια, σημαίνοντας, ότι οι φωτοπαραγόμενες σπές έχουν περίπου την ίδια οξειδωτική ικανότητα. Η ζώνη αγωγιμότητας, όμως, του ρουτίλιου είναι κοντά στο δυναμικό που απαιτείται για την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού σε αέριο υδρογόνο, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας του ανάταση είναι ψηλότερα στο ενεργειακό διάγραμμα που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μπορεί να προωθήσει μία πολύ σημαντική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική αναγωγή του μοριακού οξυγόνου (O_2) σε ρίζα του ανιόντος του υπεροξειδίου ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Η ικανότητα αυτών των παραγόμενων ριζών να καταστρέφουν τις οργανικές ενώσεις έχει βρεθεί ότι είναι εξίσου σημαντική.

Γενικά, η χαμηλότερη φωτοκαταλυτική ικανότητα του ρουτίλιου σε σχέση με αυτή του ανάταση, οφείλεται στον ταχύτερο επανασυνδυασμό του ζεύγους οπής- ηλεκτρονίου

στην δομή του ρουτιλίου, καθώς επίσης και στη σημαντικά μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των αντιδρώντων στην επιφάνεια του συγκεκριμένου ημιαγώγιμου υλικού.

Η εμπορική μορφή του διοξειδίου του τιτανίου που χρησιμοποιείται πιο πολύ για φωτοκαταλυτικές διεργασίες είναι το TiO₂ P-25 της εταιρείας Degussa, το οποίο παράγεται με υδρόλυση του TiCl₄ σε υψηλή θερμοκρασία (μεγαλύτερη από 1200° C) παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Ο καταλύτης αυτός είναι ένα μη πορώδες μίγμα ανάταση: ρουτιλίου σε αναλογία 70:30% (99.5% καθαρό TiO₂), σε κυβικά σωματίδια με στρογγυλεμένες άκρες. Η σκόνη του P-25 έχει ενεργή επιφάνεια 55±15 m² g⁻¹ και μέση διάμετρο σωματιδίων 21nm. Το 90% των σωματιδίων δεν βρίσκονται το ένα ανεξάρτητα από το άλλο, αλλά είναι κυρίως σε συσσωματώματα με διάμετρο γύρω στα 0.1 μm.

Οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες των καταλυτών μπορούν να βελτιωθούν για να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα. Η βελτιστοποίηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ μπορεί να γίνει με του εξής τρόπους :

Απόθεση στην επιφάνεια των κόκκων μεταλλικών νησίδων από Pt, Au, Pd, Ag.

Δημιουργία μικτών οξειδίων από TiO₂/Al₂O₃, TiO₂/SiO₂, TiO₂/WO₃

Φωτοευαισθητοποίηση του καταλύτη με τη βοήθεια χρωστικών ουσιών, οι οποίες προσροφώνται στην επιφάνεια του κόκκου. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η εκμετάλλευση ενός σημαντικού τμήματος του ορατού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας. Το μειονέκτημα σ' αυτή την περίπτωση βρίσκεται στην ταυτόχρονη καταστροφή τόσο της τοξικής όσο και της χρωστικής ουσίας.

Προσθήκη προσμείξεων (doping) με διάφορα μεταλλικά ιόντα, όπως Cr, V, Mo, W, Fe, κ.ά., με απώτερο στόχο την αύξηση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO₂ καθώς και τη μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς το ορατό.

Ο λόγος που ο P-25 υπερέχει έναντι των άλλων μορφών διοξειδίου του τιτανίου είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας του ανάταση μπορεί να μεταπηδήσει στο ρουτίλιο, παρεμποδίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών στον ανάταση. Έρευνες έδειξαν ότι η θετική αλληλεπίδραση μεταξύ του ανάταση και του ρουτιλίου, που οδηγεί στην αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης, σχετίζεται με την επαφή των σωματιδίων και εξαρτάται από τη σχετική ενέργεια Fermi του ανάταση και του ρουτιλίου, πριν από την μεταξύ τους επαφή και από το μέγεθος των σωματιδίων.

Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για τον έλεγχο της φωτοκαταλυτικής ικανότητας και άλλων μορφών του διοξειδίου του τιτανίου που παρασκευάζονται βιομηχανικά (Millennium Inorganic Chemicals) και έχουν την κρυσταλλική δομή του ανάταση. Τα εμπορικά τους ονόματα είναι Millenium- PC/10, Millenium-PC/25 και Millenium-PC/50, καθώς επίσης και του καταλύτη Hombikat UV-100, ο οποίος είναι 100% ανάτασης και η φωτοκαταλυτική του δράση έχει εξεταστεί σε πολλές περιπτώσεις.

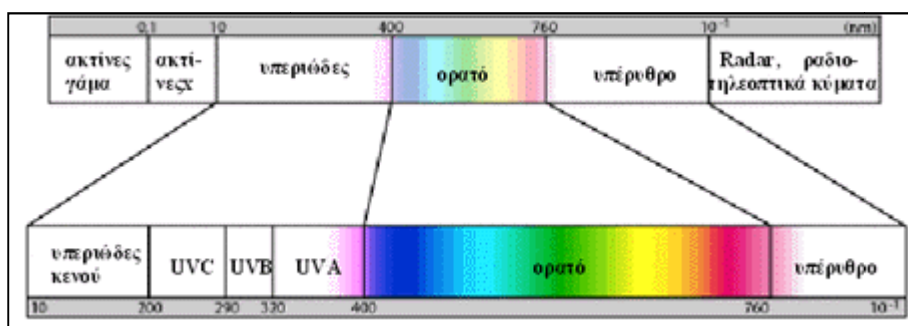
Γενικά, δεν είναι εύκολο να γίνει σύγκριση μεταξύ των διαφόρων καταλυτών, καθώς πρέπει να ληφθούν υπόψη πολλοί παράγοντες, όπως η ενεργός επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, η βέλτιστη ποσότητα του κάθε καταλύτη για τον κάθε αντιδραστήρα, η φύση και οι ιδιότητες του ρύπου που πρόκειται να αποικοδομηθεί όπως η διαλυτότητα, η υδροφοβία, η προσρόφηση, η ύπαρξη ετεροατόμων κ.ά. (Στρατάκη Νικολέτα, 2009 και Ευγενίδου Ελένη, 2005)

1.7 Πηγές Ακτινοβολίας(UV)

Στην περίπτωση των φωτοχημικών Π.Ο.Μ.Α. όπου η φωτεινή ενέργεια συμβάλλει καθοριστικά στην δημιουργία των ΟΗ·, η επιλογή της φωτεινής πηγής είναι καθοριστικής σημασίας. Ως πηγές φωτός, ανάλογα με την μέθοδο που επιλέγεται μπορούν να χρησιμοποιηθούν λαμπτήρες εκπομπής υπεριώδους και ορατού φωτός, καθώς και, σε συγκεκριμένες περιπτώσεις, η ηλιακή ακτινοβολία. Η τελευταία περίπτωση αποκτά ιδιαίτερη σημασία, διότι μέσω αυτών των μεθόδων είναι δυνατή η ένταξη της ηλιακής ενέργειας (ανανεώσιμη πηγή) στη διαδικασία καθορισμού και αποκατάστασης του περιβάλλοντος.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, πολλές από τις φωτοχημικές Π.Ο.Μ.Α. στηρίζονται στη γνώση που αποκτήθηκε από την παρατήρηση των φωτοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη φύση.

Σε εργαστηριακό επίπεδο, χρησιμοποιούνται μια σειρά από πηγές τεχνητής ακτινοβολίας, προκειμένου να μελετηθεί ένα φωτοχημικό ή φωτοκαταλυτικό σύστημα και να προσδιοριστούν οι λειτουργικές του παράμετροι.

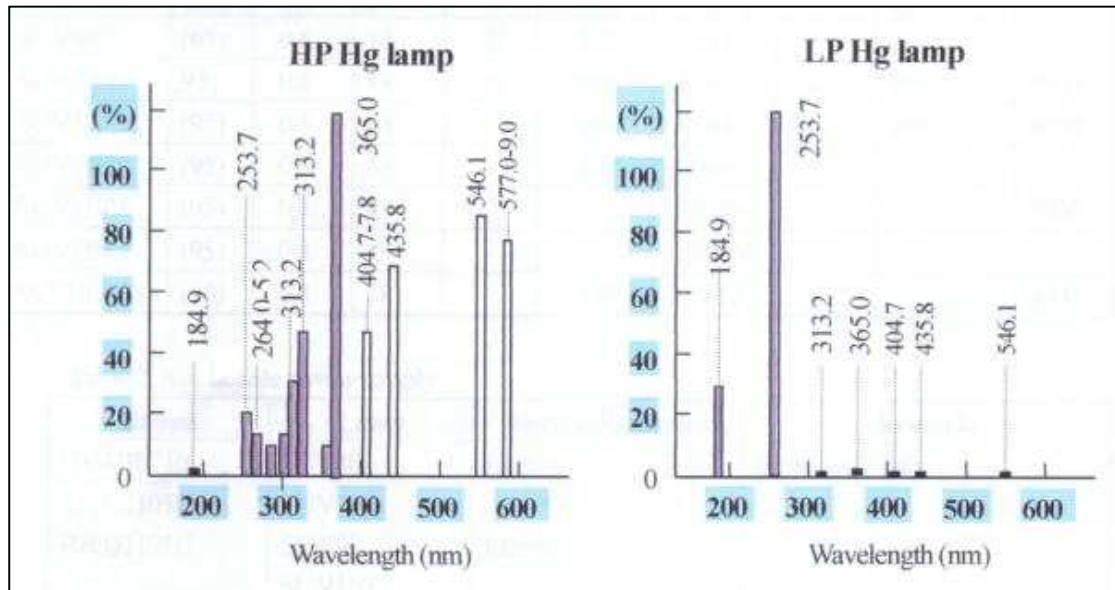


Σχήμα 1.3: Περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος

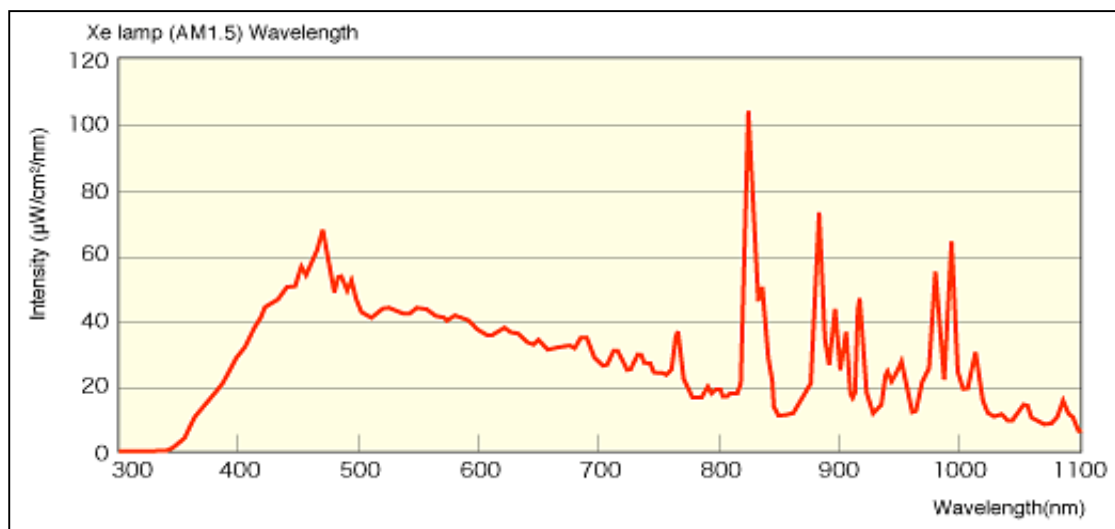
Τα διάφορα είδη τεχνητών πηγών ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, είναι:

- Λάμπες τόξου Ξένου.
- Λάμπες Υδραργύρου (χαμηλής, μέτριας και υψηλής πίεσης).
- Λάμπες Φθορισμού.
- Λυχνίες Blacklight.
- Λυχνίες Day-light.

Παρακάτω βλέπουμε ενδεικτικά τα φάσματα εκπομπής των φωτεινών πηγών που χρησιμοποιούνται συνήθως τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και στην πράξη.



Σχήμα 1.4: φάσμα εκπομπής λυχνίας υδραργύρου χαμηλής και υψηλής πίεσης



Σχήμα 1.5: Φάσμα εκπομπής λάμπας Xe

Το πλεονέκτημα της λάμπας Xe είναι το συνεχές του φάσματος το οποίο μπορεί να προσομοιωθεί με το ηλιακό φως. (Νικολάου I Φιλιππίδη, 2009)

1.8 Ηλιακή Ακτινοβολία

Παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας απορροφάται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, κυρίως από το στρατοσφαιρικό όζον. Το χαμηλότερο μήκος κύματος που έχει παρατηρηθεί ποτέ στην επιφάνεια της γης είναι 286 nm. Άρα οι διάφορες φωτοχημικές και φωτοκαταλυτικές δράσεις, οι οποίες μπορούν να αξιοποιήσουν το ηλιακό φως, θα πρέπει να ενεργοποιούνται με ακτινοβολία μήκους κύματος μεγαλύτερης από 290 nm.

Η δυνατότητα χρήσης του ηλιακού φωτός είναι ευνόητο ότι αποτελεί, ειδικά για περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια όπως η Ελλάδα, μία ιδιαίτερα ελκυστική λύση για την επεξεργασία πόσιμου νερού, ρυπασμένων υδάτων και αποβλήτων. Ωστόσο, προκύπτουν και ορισμένα μειονεκτήματα τα κυριότερα από τα οποία είναι:

- Η ένταση του ηλιακού φωτός είναι αρκετά χαμηλή, κυρίως στο υψηλής ενέργειας μέρος του φάσματος, στην υπεριώδη περιοχή, που σημαίνει ότι απαιτούνται μεγάλα χρονικά διαστήματα φωτισμού, ώστε να επιτευχθεί ο απαιτούμενος βαθμός φωτοαποικοδόμησης.
- Υπάρχουν συνεχείς μεταβολές της έντασης της ακτινοβολίας, τόσο κατά τον κύκλο μέρα- νύχτα, όσο και λόγω των μεταπτώσεων του κλίματος.
- Παρατηρούνται μεταβολές στα χαρακτηριστικά του φάσματος, ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και τις μετεωρολογικές συνθήκες.(Νικολάου Ι Φιλίππιδη,2009)

1.9 Χρωστικές

Οι συνθετικές χρωστικές κατέχουν πρωτεύουσα θέση στους ρύπους του υδροφόρου ορίζοντα και προέρχονται από τα απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας υφασμάτων και της βιομηχανίας χρωμάτων. Περίπου 130 τόνοι χρωμάτων την ημέρα καταλήγουν στο περιβάλλον, κυρίως από τις βιομηχανίες παρασκευής χρωμάτων και από τα βαφεία, δεδομένου ότι 10-20% του χρώματος συγκρατείται στο υπόστρωμα. Αυτή η ποσότητα πρέπει να απομακρυνθεί, αλλά ακόμη και με επιτρεπτό όριο χρώματος που είναι κάτω του 1ppm, οι ρύποι αυτοί εξακολουθούν να είναι ορατοί με γυμνό μάτι. Πολλές από τις συνθετικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται είναι τοξικές με αποτέλεσμα τα υγρά απόβλητα των εργοστασίων να αυξάνουν αρκετά το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Biochemical Oxygen Demand, BOD).

Η τοξικότητα ταξινομείται σε:

- Οξεία τοξικότητα
- Χρόνια τοξικότητα

Οι περισσότερες βασικές χρωστικές βρίσκονται υπό μορφή υδατοδιαλυτών αλάτων, χαρακτηρίζονται από υψηλή βαφική αξία και από εξαιρετική φωτεινότητα, έχουν όμως μικρή σταθερότητα στην πλύση των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων στο φως. Εφαρμογή βρίσκουν στη βιομηχανία δέρματος και κυρίως στη βιομηχανία χαρτιού. Οι βασικές βαφές με κατάλληλη μετατροπή χρησιμοποιούνται στα τυπογραφικά και λιθογραφικά μελάνια. Επιπλέον χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κορδέλας των γραφομηχανών, των μελανιών, των σφραγίδων, του καρμπόν, πολυγράφων, των βερνικιών παπουτσιών, των βαφών δέρματος, και των μελανιών εκτυπώσεων ανιλίνης. Μια από τις βασικές βαφές που χρησιμοποιείται στον τομέα υφασμάτων είναι το κυανούν του μεθυλενίου.(<http://ekfe-nfilad.att.sch.gr/biology/koina/ypostiriktiko-yliko/xrostikes.pdf>)

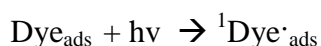
1.9.1 Ευαισθητοποίηση με χρωστικές (dye sensitization)

Η ευαισθητοποίηση του TiO_2 με στόχο την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας αποτελεί σημαντικό θέμα, τόσο για την μετατροπή της φωτοχημικής ενέργειας όσο και για την διάσπαση τοξικών ουσιών. Ένας μεγάλος αριθμός χρωστικών ουσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό λόγω της υψηλής απορροφητικότητάς τους. Οι χρωστικές μπορούν να διασπαστούν κάτω από ορατή ακτινοβολία σε υδατικά αιωρήματα TiO_2 , μέσω της διαδικασίας της *φωτοευαισθητοποίησης*, η οποία περιλαμβάνει την αρχική διέγερση του χρώματος (*ευαισθητοποιητή*), το οποίο είναι ροφημένο στην επιφάνεια του TiO_2 , και τη μεταφορά του φορτίου, από την απλή ή την τριπλή διεγερμένη κατάσταση του χρώματος, στην ζώνη αγωγιμότητας του σωματιδίου του ημιαγωγού. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση το TiO_2 παίζει ένα σημαντικό ρόλο ως ενδιάμεσος φορέας μεταφοράς φορτίου, αν και το ίδιο δε διεγείρεται.

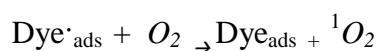
Υψηλοί ρυθμοί παραγωγής υδρογόνου μπορούν να επιτευχθούν μέσω της αποδοτικής απορρόφησης της ορατής ακτινοβολίας και ακολούθως της μεταφοράς ηλεκτρονίων από τις διεγερμένες χρωστικές στην ζώνη αγωγιμότητας της TiO_2 . Τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν να μεταφερθούν σε σωματίδια ευγενών μετάλλων (Pt), που μπορεί να έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού και να προκαλέσουν την αναγωγή του νερού. Με στόχο την αναγέννηση της χρωστικής και την κυκλική αντίδραση, στο αρχικό διάλυμα προστίθενται διάφορα αναγωγικά συστήματα ή θυσιαζόμενες ενώσεις (Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007).

Κατά τη διέγερση με ορατή ακτινοβολία, τα μόρια του χρώματος μεταπίπτουν σε διεγερμένες απλές και τριπλές καταστάσεις. Στα περισσότερα παραδείγματα, μόνο η απλή διεγερμένη κατάσταση του χρώματος είναι ικανή να συμμετέχει στη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου. Η απόδοση της διεργασίας και ο χρόνος ζωής της τριπλής διεγερμένης κατάστασης δεν επηρεάζονται ουσιαστικά από την παρουσία του TiO_2 .

Τα χρώματα, αποτυγχάνουν να δώσουν τριπλές διεγερμένες καταστάσεις από απευθείας παλμική διέγερση με laser (*direct laser pulse excitation*), επιβεβαιώνοντας τη χαμηλή ικανότητα για εσωτερική διασταύρωση. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η απλή διεγερμένη κατάσταση είναι πιθανώς η κύρια δραστική κατάσταση που μπορεί να συμμετάσχει στη διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου.



Το διεγερμένο χρώμα υφίσταται αντιδράσεις από δυο παράλληλους δρόμους. Ο ένας δρόμος εμπλέκει το ${}^1\text{O}_2$ (*singlet oxygen*), το οποίο δημιουργείται από τη μεταφορά ενέργειας από το διεγερμένο χρώμα στη θεμελιώδη κατάσταση του οξυγόνου, σύμφωνα με την αντίδραση:

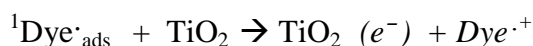


Το οξυγόνο στην απλή διεγερμένη κατάσταση είναι περίπου 1 V πιο οξειδωτικό συγκριτικά με αυτό στην θεμελιώδη του κατάσταση και συνεπώς είναι σημαντικά πιο ηλεκτρονιόφιλο.

Σαν αποτέλεσμα, το 1O_2 μπορεί να αντιδράσει τόσο με οργανικές ενώσεις όσο και με την χρωστική.

Ο δεύτερος δρόμος εμπλέκει μεταφορά ηλεκτρονίου από τη διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής στη ζώνη αγωγιμότητας του σωματιδίου του ημιαγωγού, όπως έχει αποδειχθεί σε διάφορες μελέτες.

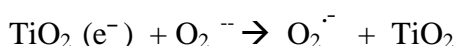
Αποτέλεσμα της διεργασίας αυτής είναι ο σχηματισμός της κατιοντικής ρίζας χρωστικής, $Dye^{\cdot+}$:



Ο μηχανισμός του σχηματισμού της κατιοντικής ρίζας έχει αποδειχθεί με picosecond laser flash photolysis και με time-resolved resonance Raman spectroscopy σε κολλοειδές TiO_2 . Βασικό θερμοδυναμικό κριτήριο για την επίτευξη της παραπάνω αντίδρασης είναι το δυναμικό οξειδωσης της απλής διεγερμένης κατάστασης της χρωστικής να είναι περισσότερο αρνητικό από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 (-0.5 V συναρτήσει NHE). Έχει αποδειχθεί ότι η μεταφορά ηλεκτρονίου είναι μια πάρα πολύ γρήγορη διαδικασία και μπορεί να επιτευχθεί μέσα σε λίγα ps. Επομένως, η διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου μπορεί να συναγωνιστεί άλλες μη εκπέμπουσες διαδικασίες απενεργοποίησης (Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007).

Έρευνα που έγινε πάνω στην ευαισθητοποιημένη διάσπαση αζωχρωμάτων περιγράφει τη μεταφορά φορτίου ανάμεσα στο χρώμα και στο υπόστρωμα από τον τρόπο που το μόριο έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του οξειδίου, δηλαδή αν αυτό σχηματίζει ένα ισχυρό επιφανειακό σύμπλοκο ή απλά ροφείται στο υπόστρωμα μέσω ασθενών φυσικών δυνάμεων έλξης. Εκτεταμένη μελέτη έχει γίνει για την επίδραση της ρόφησης στο ρυθμό της φωτοκαταλυτικής διάσπασης. Από αυτές τις μελέτες γίνεται φανερό ότι η ισχυρή ρόφηση του χρώματος πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη είναι αναγκαία προϋπόθεση για αποτελεσματικές φωτοκαταλυτικές διασπάσεις. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση του χρώματος πάνω σε οξειδία είναι η φύση του οξειδίου, οι ατομικές αποστάσεις των επιφανειακών ατόμων, ο τύπος των διαθέσιμων δραστικών θέσεων ρόφησης, οι ισόθερμες ρόφησης του χρώματος, το δυναμικό της επιφάνειας και το σημείο μηδενικού φορτίου της επιφάνειας (pH_{zpc}). Επίσης, η φύση του χρώματος που χρησιμοποιείται, το pH του διαλύματος, ο βαθμός της υδρόλυσης του χρώματος στο pH ρόφησης, η συγκέντρωση του χρώματος και η ιοντική ισχύς του μέσου που χρησιμοποιείται επηρεάζουν την αλληλεπίδραση του χρώματος με την επιφάνεια του οξειδίου.

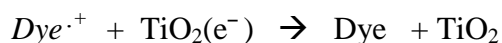
Η αλληλεπίδραση του αζωχρώματος AO7 με την επιφάνεια του TiO_2 μελετήθηκε από τους Bauer et al. Βρέθηκε ότι η ρόφηση εμφανίζεται μέσω μιας αντίδρασης οξέος-βάσεως Lewis, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ενός επιφανειακού συμπλόκου, τύπου εσωτερικής σφαίρας, (*inner-sphere-type complex*). Το αζώχρωμα συνδέεται με τρία επιφανειακά Ti^{IV} μεταλλικά κατιόντα μέσω δυο ατόμων οξυγόνου από την σουλφονική ομάδα και ενός ατόμου οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας του *hydrazone*-ταυτομερούς του AO7. Η ρόφηση του αζωχρώματος αυτού (AO7) μελετήθηκε και από τους Bandara et al. Και βρέθηκε να συμβαίνει, μέσω της σουλφονικής ομάδας του χρώματος, με σχηματισμό ενός γεφυρωμένου (*bridged bidentate*) συμπλόκου. Στο επόμενο βήμα του προτεινόμενου μηχανισμού, το μεταφερόμενο ηλεκτρόνιο στην επιφάνεια του TiO_2 αντιδρά με τα ροφημένα οξειδωτικά, συνήθως το O_2 , σύμφωνα με την αντίδραση:



για να παράγει τη ρίζα υπεριοξειδίου ($O_2^{\cdot-}$). Στη συνέχεια, ακολουθούν οι αντιδράσεις σχηματισμού υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και ριζών υδροπεροξειδίου (HO_2^{\cdot}) και υδροξυλίου (OH^{\cdot}) που είναι ίδιες με αυτές στο μηχανισμό της άμεσης φωτοκατάλυσης. Η δημιουργία της ανιοντικής ρίζας $O_2^{\cdot-}$, του H_2O_2 και των ριζών OH^{\cdot} έχει αποδειχθεί και για τη φωτοευαισθητοποιημένη διάσπαση χρωστικών.

Εντούτοις, έχει αναφερθεί ότι ο μηχανισμός σχηματισμού H_2O_2 παρουσία UV-ακτινοβολίας είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο παρουσία ορατής ακτινοβολίας. Στην περίπτωση της UV-ακτινοβολίας, το H_2O_2 μπορεί να σχηματιστεί μέσω H_2O και ιόντων OH^- από επιφανειακή οξείδωση από τις φωτοδημιουργούμενες οπές και, εν μέρει, από την αποπρωτονίωση της ρίζας $O_2^{\cdot-}$. Επίσης, η διάσπαση του H_2O_2 προκαλείται από αναγωγή των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας ή από αντίδραση με Ti^{III} . Αντίθετα, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ορατή ακτινοβολία, το H_2O_2 σχηματίζεται μέσω συνεχούς αναγωγής του οξυγόνου στην επιφάνεια των σωματιδίων του TiO_2 και η διάσπασή του εμφανίζεται κυρίως μέσω φωτοδιάσπασης των επιφανειακών συμπλόκων Ti^{IV}/H_2O_2 .

Πειράματα φωτόλυσης αποδεικνύουν ότι το οξυγόνο είναι απαραίτητο για την δέσμευση των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της φωτοευαισθητοποίησης. Απουσία οξυγόνου, η επανασύνδεση ανάμεσα στα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια $TiO_2(e^-)$ και την κατιοντική ρίζα του χρώματος (Dye^+) καταλήγει στην αναγέννηση του ευαισθητοποιητή:

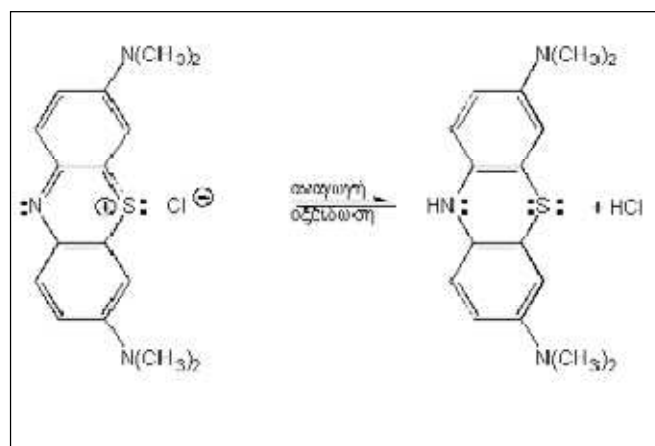


(Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007).

1.9.2 Κυανούν του μεθυλενίου

Το κυανούν του μεθυλενίου (βλέπε πίνακα 1 στο παράρτημα) είναι μια χρωστική, η οποία χρησιμοποιείται στη χημεία στην ιατρική και στην τεχνική της βαφής.

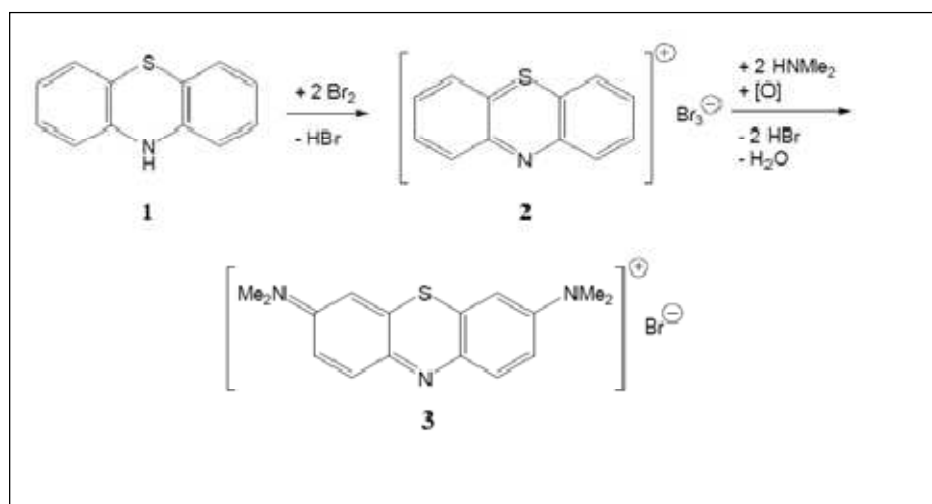
Όταν το κυανούν του μεθυλενίου αναχθεί προκύπτει το κυανούν του λευκομεθυλενίου, το οποίο είναι άχρωμο (λευκοένωση).



Σχήμα 1.6

Παρασκευή του κυανού του μεθυλενίου

Το κυανούν του μεθυλενίου έχει παρασκευαστεί με πολλές μεθόδους. Η βιομηχανική παρασκευή του αναπτύχθηκε από τον Bernthsen. Μια άλλη μέθοδος αναπτύχθηκε από τον Kehlmann και φαίνεται στην αντίδραση παρακάτω:



Σχήμα 1.7

Άλλες χρήσεις

Ο Robert Koch κατόρθωσε, στα τέλη του 19ου αιώνα, να χρωματίσει και να σημαδέψει με κυανού του μεθυλενίου βακτηρίδια φυματίωσης. Αυτό θεωρήθηκε ως αρχή της χημειοθεραπείας. Ο Paul Ehrlich καθιέρωσε τη χρήση του κυανού του μεθυλενίου για το χρωματισμό του περιφερειακού νευρικού συστήματος. Σήμερα χρησιμοποιείται επιπλέον για να χρωματίζει τους ιστούς για διαγνωστικούς σκοπούς. Το κυανού μεθυλενίου έχει αντισηπτικές ιδιότητες και εμποδίζει την οξειδάση των αμινών στους ιστούς. Επιπλέον μπορεί να χαμηλώσει τα επίπεδα της μεθαιμογλοβίνης στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος. (Οξείδωση οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα διασποράς από internet)

1.10 Παράγοντες που επιδρούν στο σύστημα

1.10.1 Θερμοκρασία

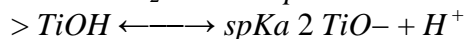
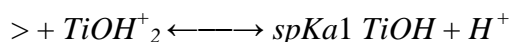
Τα φωτοκαταλυτικά συστήματα λόγω της φωτονικής ενεργοποίησης δεν απαιτούν θέρμανση και λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ενέργειες ενεργοποίησης των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι μικρότερες από αυτές των ηλεκτροχημικών και ετερογενώς καταλυτικών αντιδράσεων. Συνεπώς, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις δεν είναι ευαίσθητες σε μικρές αλλαγές της θερμοκρασίας και τα πιθανά βήματα που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, όπως η ρόφηση, εκρόφηση, μετανάστευση στην επιφάνεια, και η ανακατανομή των ροφημένων ειδών, δεν εμφανίζονται να είναι τα καθοριστικά βήματα του ρυθμού σε αυτή τη περίπτωση. Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου που παρατηρείται με αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού μπορεί να οφείλεται στο ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρότερους ρυθμούς επανασύνδεσης των φωτοδημιουργούμενων ηλεκτρονίου-οπής καθώς επίσης και σε αύξηση της εκρόφησης των ροφημένων ειδών (υδρογόνο και/ή οξυγόνο). Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι υπάρχουν και «σκοτεινές» καταλυτικές αντιδράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. (Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007)

1.10.2 pH

Εξαιτίας του αμφοτερικού χαρακτήρα του TiO₂ σε υδατικά αιωρήματα, όπως και των περισσότερων ημιαγωγικών οξειδίων [45,109-111], ένας σημαντικός παράγοντας της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στις επιφάνειες των σωματιδίων είναι το pH των

αιωρημάτων, αφού αυτό επηρεάζει τις ιδιότητες επιφανειακής φόρτισης του φωτοκαταλύτη [112].

Οι υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του TiO_2 είναι γνωστό ότι υφίστανται τις ακόλουθες ισορροπίες οξέος-βάσης:



όπου $> TiOH$ αντιπροσωπεύει την “τιτανολική” επιφανειακή ομάδα, pK_{a1}^s είναι ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας της πρώτης διάστασης και pK_{a2}^s είναι ο αρνητικός λογάριθμος της σταθεράς οξύτητας της δεύτερης διάστασης. Το pH στο οποίο το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι μηδέν (ισοηλεκτρικό σημείο), pH_{zpc} , υπολογίζεται από το ημίαθροισμα των δυο επιφανειακών pK_a :

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pK_{a1}^s + pK_{a2}^s)$$

Στην περίπτωση του TiO_2 της εταιρίας Degussa (P-25), οι επιφανειακές σταθερές οξύτητας προσδιορίστηκαν ως $pK_{a1}^s=4.5$, $pK_{a2}^s=8$, οι οποίες δίνουν ένα $pH_{zpc}=6.25$. Αυτό σημαίνει ότι σε $pH < pH_{zpc}$ επικρατούν οι θετικά φορτισμένες ομάδες ($TiOH^+$) και ότι το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι θετικό, ενώ σε τιμές $pH > pH_{zpc}$ επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες (TiO^-) και το συνολικό επιφανειακό φορτίο είναι αρνητικό.

Το pH επηρεάζει όχι μόνο τις επιφανειακές ιδιότητες του TiO_2 αλλά επίσης τη διάσταση των «θυσιαζόμενων» ενώσεων και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου. Για παράδειγμα, η αύξηση του ρυθμού διάσπασης με την αύξηση του pH πάνω από το pK_a της υπό διάσπαση ουσίας μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση ιόντων OH^- στην επιφάνεια του TiO_2 , αφού ρίζες $OH\cdot$ (που σχετίζονται με το σχηματισμό των αρχικών ενδιάμεσων) μπορούν να σχηματιστούν από την παγίδευση των φωτοπαραγόμενων οπών. Ομοίως, η μείωση σε χαμηλές τιμές pH μπορεί να εξηγηθεί από την έλλειψη των ιόντων OH^- .

Μια μελέτη της εξάρτησης του ρυθμού παραγωγής υδρογόνου με το pH του διαλύματος πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα της Karakitsou et.al.[22] σε ακτινοβολούμενα αιωρήματα Pt-RuO₂/TiO₂ σε φωτοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου και ημισυνεχούς ροής. Παρατηρήθηκε ότι για χαμηλές τιμές pH, ο ρυθμός παραγωγής H₂ δεν μεταβάλλονταν σημαντικά με το pH. Ωστόσο, ο ρυθμός αυξάνονταν απότομα σε pH>8, ενώ σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα ο ρυθμός ήταν βέλτιστος. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην γρηγορότερη δέσμευση των φωτοπαραγόμενων οπών από τα αυξημένα σε αριθμό επιφανειακά υδροξύλια, σε αλκαλικά pH. Φωτοηλεκτροχημικά πειράματα σε ακτινοβολούμενα αιωρήματα Pt/TiO₂ με μεθανόλη έδειξαν σημαντική εξάρτηση του παραγόμενου υδρογόνου με την αρχική συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου.(Νικολάου I Φιλιππίδη, 2009)

1.10.3 Ένταση της ακτινοβολίας

Ο ρυθμός μίας φωτοκαταλυτικής αντίδρασης είναι γενικά ανάλογος με την ένταση της ακτινοβολίας. Αφού το TiO_2 αιωρείται σε ένα διάλυμα, ο βαθμός της απορρόφησης του φωτός εξαρτάται από τη συγκέντρωση του συστήματος σε φωτοκαταλύτη και από την ένταση της ακτινοβολίας. Οι Ollis et al. έχουν ανακεφαλαιώσει τις μελέτες που αναφέρονται στην επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας στην κινητική της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας και συμπέραναν ότι σε χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ο ρυθμός θα αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της έντασης του φωτός, σε ενδιάμεσες εντάσεις φωτός ο ρυθμός θα

εξαρτάται από την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός και σε υψηλές εντάσεις φωτός ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της έντασης του φωτός, λόγω σημαντικής αύξησης της επανασύνδεσης e^-/h^+ (Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007).

1.10.4 Ρυθμός Ανάδευσης (rpm)

Ο ρυθμός ανάδευσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος είναι σημαντικός αφού εξασφαλίζει την απαιτούμενη επαφή ρύπου-καταλύτη-ακτινοβολίας καθώς και την παροχή επαρκούς οξυγόνου στο σύστημα

1.10.5 Η συγκέντρωση, η γεωμετρία και το είδος του φωτοκαταλύτη

Η γεωμετρία και η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μία βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων του καταλύτη, ώστε να εξασφαλίζεται η ολική απορρόφηση των προσπιπτόντων φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα του φωτοκαταλύτη. Εάν η βέλτιστη αυτή τιμή ξεπεραστεί η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας που προκαλείται. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου. (Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007).

1.10.6 Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα.

Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολία του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρες. Στις περιπτώσεις που ο ημιαγωγός είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία. (Σημειώσεις Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, 2012)

1.10.7 Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

Το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό καταλύτη. Για το TiO_2 καταλύτη που έχει ενέργεια κενής ζώνης 3.02 eV, το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400 nm (Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την διέγερση του καταλύτη σε ορισμένες περιπτώσεις.

1.10.8 Η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής - ρύπου

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν αυτού του σημείου ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH^\cdot στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης των OH^\cdot με τον ρύπο. Καθώς η αρχική συγκέντρωση του ρύπου αυξάνεται, παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου-ρίζας. Πέρα του σημείου αυτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών OH^\cdot . Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες OH^\cdot παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου. Για υψηλής συγκέντρωσης εκροές, μπορεί να μην παρατηρηθεί απολύτως καμία μείωση του ρυπαντικού φορτίου και η αραίωση στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι απαραίτητη (Αλεξία Δ Πατσούρα, 2007).

1.10.9 Οξυγόνο

Η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ βοηθάει και στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους (Σημειώσεις Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, 2012)

1.10.10 Επίδραση των ιόντων – Ιοντική ισχύς

Η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι κάποια ιόντα καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης ή επηρεάζουν την προσρόφηση και απορροφούν το υπεριώδες φως (Σημειώσεις Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Τεχνολογίας, 2012)

1.11 Σκοπός Μελέτης: Επίδραση αγωγιμότητας στην φωτοκαταλυτική οξείδωση της χρωστικής MB από TiO₂ (Degussa)

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η επίδραση του παράγοντα αγωγιμότητα στην φωτοκαταλυτική οξείδωση/αποχρωματισμού της συνθετικής χρωστικής μπλε του μεθυλενίου, με χρήση ακτινοβολίας UV-A και ενός ειδικά σχεδιασμένου φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα. Ο φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν είναι το εμπορικά ευρείας χρήσης διοξείδιο του Τιτανίου (TiO₂, P-25, Degussa). Σκοπός του πειράματος ήταν να διαπιστώσουμε το μέγεθος της επίδρασης της αγωγιμότητας στη φωτοκαταλυτική απόδοση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Εισαγωγή

Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια ελπιδοφόρος τεχνική για την αποδόμηση περιβαλλοντικών ρύπων. Αρχικό pH, θερμοκρασία, συγκέντρωση χρωστικών ουσιών,

συγκέντρωση καταλυτών, ιοντική ισχύς διαλύματος καθώς επίσης και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας θεωρούνται από τις σημαντικότερες παραμέτρους ελέγχου της.

Οι παραμετρικοί παράγοντες όπως:

- είδος καταλυτικών σκονών
- μορφολογία των καταλυτικών σκονών,
- μέγεθος μορίων των καταλυτικών σκονών,
- ρυθμός ανάδευσης των διαλυμάτων,
- είδος οργανικών χρωστικών ουσιών,
- παροχή αέρα στον αντιδραστήρα,
- επαναχρησιμοποίηση των καταλυτικών σκονών,
- μεταβολή της συγκέντρωσης των καταλυτικών σκονών,
- υπολειμματική δράση των καταλυτικών σκονών,

έχουν μεγάλη σημασία στα φωτοκαταλυτικά αποτελέσματα. Με τη μέτρηση της απόδοσης των ημιαγωγικών καταλυτικών σκονών έναντι υδατικών διαλυμάτων προτύπων χρωστικών – ρύπων με καθορισμένη κάθε φορά συγκέντρωση έχουμε τη δυνατότητα να αξιολογήσουμε τους παράγοντες της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη μελέτη της δράσης μικρο & νανοδομών του μπλε του μεθυλενίου (MB) καθώς και νανοδομημένων διοξειδίων του τιτανίου (TiO_2) διατηρώντας σταθερές κάθε φορά συγκεκριμένες παραμέτρους ώστε να γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων μέσα στον ίδιο κύκλο πειραμάτων.

Στην παρούσα μελέτη τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα *Εργαστήρια του Τομέα Χημείας του Γενικού Τμήματος Θετικών Επιστημών, Τ.Ε.Ι. Κρήτης*. Εξετάστηκε η επίδραση του παράγοντα *αγωγιμότητα στον φωτοκαταλυτικό ρυθμό αποχρωματισμού* της χρωστικής ρύπου μπλε του μεθυλενίου (MB), υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσία του ημιαγωγικού καταλύτη, διοξειδίου του τιτανίου. Ο έλεγχος της μείωσης της συγκέντρωσης των υδατικών διαλυμάτων χρωστικής έγινε με χρήση φασματοσκοπίας ορατού / υπεριώδους,

Περιγράφονται στη συνέχεια αναλυτικά τα αντιδραστήρια, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε, οι πειραματικές τεχνικές – μεθοδολογία που εφαρμόστηκαν καθώς βέβαια και ο τρόπος ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δράσης των ημιαγωγικών κόνεων.

2.2 Αντιδραστήρια

Αφορά τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Όλα τα υλικά, εμπορικά και εργαστηριακά, χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

2.2.1 Ημιαγώγιμα Φωτοκαταλυτικά Υλικά

Το ημιαγώγιμο μεταλλικό διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε ως κύριος εμπορικός καταλύτης για τη μελέτη του αποχρωματισμού διαφόρων οργανικών χρωστικών και ενός υγρού αποβλήτου βαφείου, υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες, είναι το TiO_2 της εταιρίας Degussa, που είναι γνωστό στο εμπόριο ως TiO_2 P-25. Το TiO_2 P-25, έχει μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλη μορφή και θεωρείται ουσιαστικά ο καταλύτης αναφοράς, λόγω των συνολικά πολύ καλών φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων. Αποτελείται κατά 20 % από τη μορφή rutile του TiO_2 και κατά 80% από τη μορφή anatase. Έχει ακαθόριστο σχήμα κόκκων με μέγεθος 20 -30 nm. Αυτό έγινε έπειτα από συστηματική κονιορτοποίηση (σύνθλιψη) για την ελαχιστοποίηση του μεγέθους των κόκκων τους.

Παρακάτω στην εικόνα 2.1 φαίνεται μία φωτογραφία από τις εμπορικές συσκευασίες των ημιαγώγιμων μεταλλικών οξειδίων από το εργαστήριο. Εμείς στο πείραμα που πραγματοποιήσαμε χρησιμοποιήσαμε το TiO_2 της εταιρίας Degussa.



Εικόνα 2.1: Ημιαγώγιμα οξείδια TiO_2 .

Τα υδατικά διαλύματα για τα πειράματα παρασκευάστηκαν με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό από ειδικό σύστημα καθαρισμού ύδατος (MilliQ).

Τα γυάλινα και πλαστικά σκεύη ξεπλύθηκαν αρκετές φορές με απιονισμένο και υπερκάθαρο νερό, πριν από τη χρήση τους. Τα δείγματα τα οποία μετρήθηκαν επαναλαμβανόμενα, αμέσως μετά τη δειγματοληψία διατηρήθηκαν σε προφυλαγμένο σκοτεινό χώρο, μέχρι να μετρηθούν.

2.2.2. Οργανικές Χρωστικές Ουσίες

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η εμπορική χρωστική Methylene blue, που φαίνεται στην εικόνα 2.2. Η χρωστική Methylene Blue είναι κατιονική.



Εικόνα 2.2: Χρωστική methylene blue.

Το μπλε του μεθυλενίου (MB) χρησιμοποιήθηκε ως ρύπος δοκιμής δεδομένου ότι έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην έρευνα ως δείκτης για τις φωτοκαταλυτικές διεργασίες. Χαρακτηριστικό του είναι οι κορυφές απορρόφησης που παρουσιάζει το φάσμα του στην ορατή περιοχή. Κατά συνέπεια η αποδόμησή του μπορεί να ελέγχεται εύκολα από την οπτική φασματοσκοπία απορρόφησης. Επιπλέον, μια μεγάλη μερίδα των πραγματικών ρύπων είναι γνωστό ότι περιλαμβάνει και αυτή τη συνθετική υφαντική χρωστική ουσία με κύρια εφαρμογή στις βιομηχανικές βαφές. Αυτός είναι και ο σημαντικότερος λόγος που χρησιμοποιήθηκε το μπλε του μεθυλενίου σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Το εμπορικό μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) έχει μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται σε στερεή μορφή και συγκεκριμένα σε μορφή σκόνης, με σκούρα μπλε απόχρωση και καθαρότητα τουλάχιστον 82%. Ο παρασκευαστικός οίκος είναι η Sigma-Aldrich, χώρα προέλευσης Κίνα. Τα υδατικά του διαλύματα υφίστανται επίσης με μπλε απόχρωση. Το methylene blue, έχει μοριακό βάρος 373,90 gr/mole.

2.3 Πειραματική Διαδικασία

2.3.1 Παρασκευή Αιωρημάτων - Διαλυμάτων

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά πειράματα για να ελεγχθεί πως αποχρωματίζεται το μπλε του μεθυλενίου σε απιονισμένο νερό, σε νερό με αγωγιμότητα 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Πατέλες) και σε νερό με υψηλή αγωγιμότητα 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Αμμουδάρα) καθώς και ένα πείραμα από νερό αμμουδάρας με αραιώση 1/2. Πραγματοποιήθηκε επίσης και ένα πείραμα φωτόλυσης.

Αναφερόμαστε σε διάλυμα / αιώρημα οργανικών χρωστικών ουσιών 0,01 g/L / 500 mL ή απόβλητου βαφείου επιθυμητής συγκέντρωσης. Η παρασκευή του τυπικού διαλύματος / αιωρήματος γίνεται με βάση τη διαδικασία που περιγράφεται στη συνέχεια. Γίνεται παρασκευή διαλύματος της επιθυμητής σύστασης με κατάλληλη εφαρμογή του νόμου της αραιώσης. Για την παρασκευή 0,5 L για 20 ppm του μπλε του μεθυλενίου, γίνεται ζύγιση 10mg χρωστικής η οποία στη συνέχεια προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως με υπερκάθαρο νερό και μαγνητικό στοιχείο. Για την παρασκευή 0,5 L για 700 ppm του TiO_2 , γίνεται ζύγιση 350mg χρωστικής η οποία στη συνέχεια προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως με υπερκάθαρο νερό και μαγνητικό στοιχείο. Το διάλυμα αναδεύεται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα, τύπου yellow line με μέγιστη ταχύτητα περιστροφής 1200 rpm. Η ταχύτητα περιστροφής εδώ επιλέγεται να είναι 600 rpm. Το ποτήρι ζέσεως που χρησιμοποιείται έχει πληρωθεί με υπερκάθαρο νερό συνολικού όγκου 500 ml από ογκομετρική φιάλη των 250 ml. Η ανάδευση συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί πλήρης διάλυση της χρωστικής. Τότε λαμβάνεται το πρώτο δείγμα για τη φασματοφωτομέτρηση που θα ακολουθήσει μετά την ολοκλήρωση του πειράματος. Στη συνέχεια γίνεται ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας του επιλεγμένου κάθε φορά καταλύτη, η οποία και προστίθεται στο διάλυμα. Μετά από λίγο χρόνο ανάδευσης και αφού η σκόνη βρίσκεται σε πλήρη αιώρηση (συνολικός χρόνος ανάδευσης 30-40 λεπτά), έχει επιτευχθεί ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη και εισάγεται στη συσκευή του αντιδραστήρα φωτοκατάλυσης μέρος του περιεχομένου του ποτηριού ζέσεως. Μεταγγίζεται για την πλήρωση της κυψέλης της ειδικής συσκευής του αντιδραστήρα χωρητικότητας 400ml και λαμβάνεται το δεύτερο δείγμα για φασματοφωτομέτρηση που θα ακολουθήσει μετά την ολοκλήρωση του πειράματος.

2.3.2 Ζύγιση

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά κάθε φορά με τη ζύγιση των στερεών υλικών, που χρησιμοποιούνται στα πειράματα. Η ζύγιση γίνεται σε ζυγούς ακριβείας του εργαστηρίου με

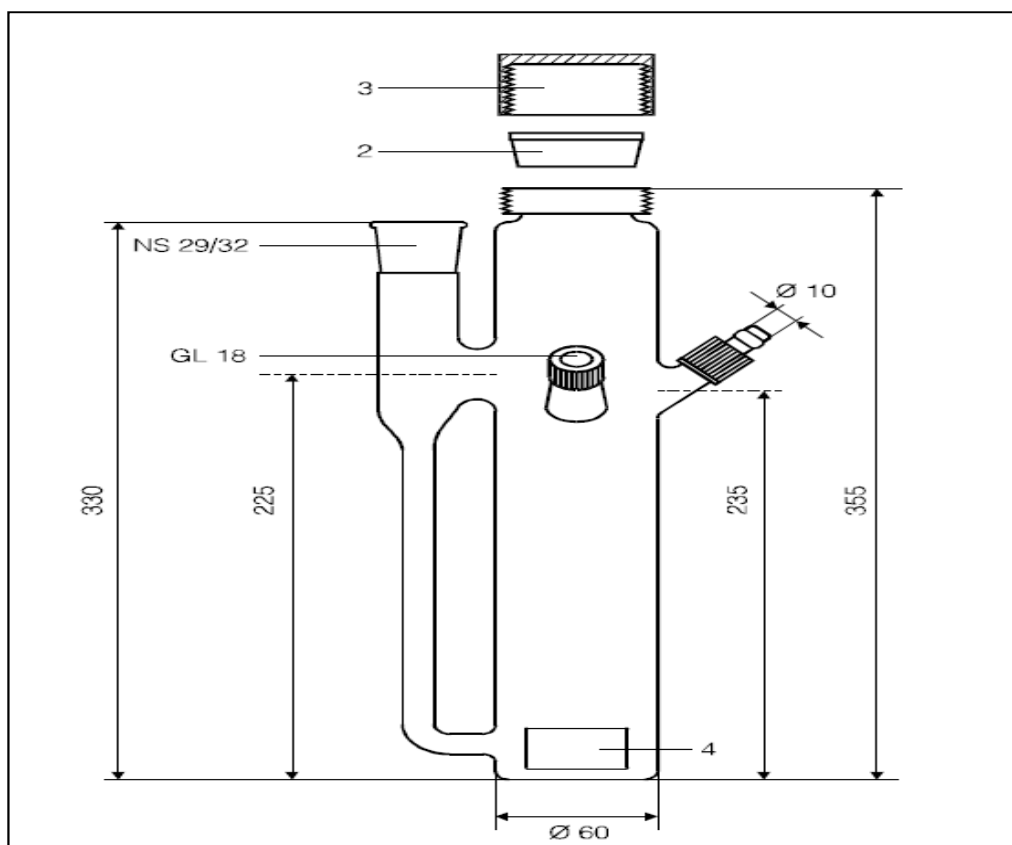
μέγιστο βάρος ζύγισης 220g και ελάχιστο βάρος 0,0001 gr (ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων $d=0,1$ mg), εικόνα 2.3. Πριν την έναρξη λειτουργίας του ζυγού και της ζύγισης γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου. Ακολουθεί η τοποθέτηση του σκεύους στο οποίο βάζουμε τον καταλύτη ή τη χρωστική , μηδενισμός του οργάνου. Η ενέργεια ολοκληρώνεται με τη ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας καταλύτη ή χρωστικής για τη χρήση στην πειραματική διεργασία που ακολουθεί. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για κάθε υλικό που ζυγίζεται.



Εικόνα 2.3: Ζυγός ακριβείας.

2.3.3 Φωτοκαταλυτικός Αντιδραστήρας

Για τη διεξαγωγή κάθε πειράματος φωτοκατάλυσης, αρχικά γίνεται παρασκευή 500 ml υδατικού διαλύματος (στην περίπτωση της φωτόλυσης) ή αιωρήματος (στην περίπτωση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης) της επιθυμητής σύστασης με επιλεγμένη χρωστική και καταλύτη, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης και αφού το διάλυμα / αιώρημα έχει ομογενοποιηθεί, το περιεχόμενο του δοχείου ζέσεως μεταγγίζεται (τροφοδοτείται) στην κυψέλη της ειδικής συσκευής φωτοκατάλυσης (αντιδραστήρα) του οίκου Heraeus Noblelight GmbH (Hanau - Germany, βλ. εικόνα 2.4) μέχρι την πλήρωσή της, όπου και αναδεύεται συνεχώς. Γενικά αναδεύεται σε όλη την διάρκεια του πειράματος με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα τύπου yellow line στις 600 rpm στα περισσότερα πειράματα. Αναδεύεται σε όλη τη διάρκεια του πειράματος , για να υπάρχει αιώρηση του καταλύτη, ώστε να είναι μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια, να προάγεται η κίνηση μάζας και να μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος στην επιφάνεια του καταλύτη.



2 Κώνος τεφλόν 3 Κοχλίας σύνδεσης σύσφιξης 4 Μαγνητική αντλία κυκλοφορίας

Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση φωτοαντιδραστήρα.

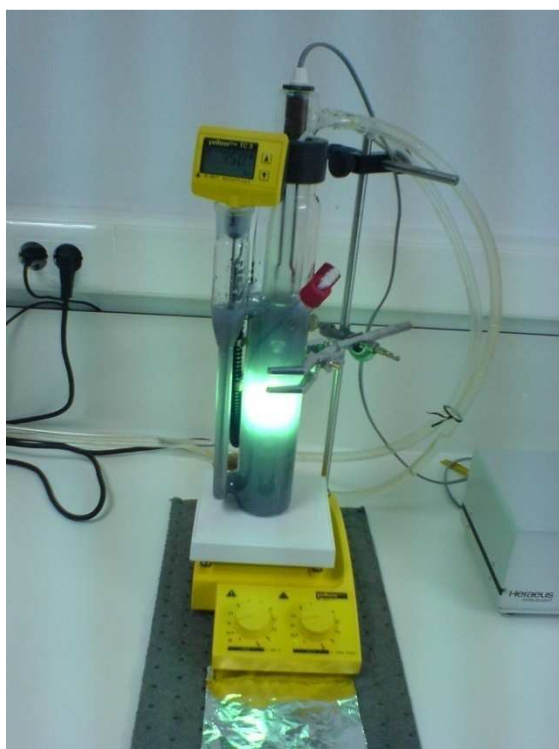
Η εισαγωγή αέρα είναι συνεχόμενη παροχή με αντλία, μέσω φίλτρου που περιέχει υλικό μεταβαλλόμενου χρώματος στην υγρασία, προκειμένου να κατακρατείται η υγρασία του αέρα.

Η παροχή του αέρα, εκτός της συντήρησης της συγκέντρωσης οξυγόνου στο διάλυμα, βοηθά και στην καλύτερη ανάδευσή του. Το pH του κάθε διαλύματος είναι το φυσικό του.

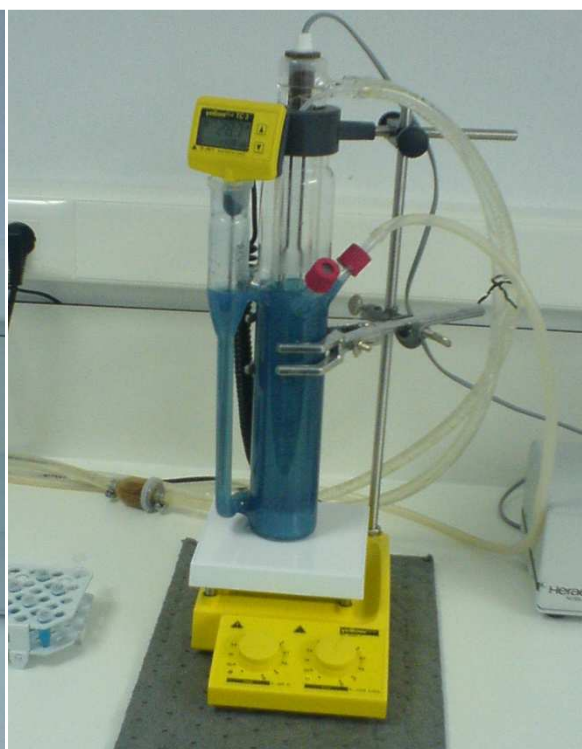
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φωτοκατάλυσης χρησιμοποιείται ως πηγή φωτός λυχνία υπεριώδους ακτινοβολίας, η οποία τοποθετείται μέσα σε γυάλινη κυλινδρική υποδοχή (3,9 x 39,5 cm) από χαλαζιακό γυαλί (Quartz) που εφαρμόζεται στο κέντρο του δοχείου με το υδατικό διάλυμα/αιώρημα.

Ο αντιδραστήρας φωτοκατάλυσης του οίκου Heraeus Noblelight GmbH (Hanau - Germany) αποτελείται από ένα εξωτερικό και ένα εσωτερικό τμήμα. Το εξωτερικό τμήμα είναι σωληνοειδούς σχήματος το οποίο στη βάση του φέρει άξονα για την τοποθέτηση της μαγνητικής αντλίας-αναδευτήρα. Σε αυτό εισάγεται το προς επεξεργασία υγρό. Πάνω σε αυτό υπάρχει υποδοχή για θερμομέτρο, υποδοχή για σωλήνα παροχής αέριου ρεύματος και υποδοχή για δειγματοληψία. Μέσω του ειδικού στομίου του αντιδραστήρα, εξασφαλίζονται σε επιλεγμένα πειράματα η εισαγωγή αέρα στο διάλυμα, λόγω της εγνωσμένης καταλυτικής δραστηριότητας του οξυγόνου στην φωτοκατάλυση. Το εξωτερικό τμήμα της συσκευής είναι επικαλυμμένο με αλουμινόχαρτο έτσι ώστε μοναδική πηγή ακτινοβολίας να είναι εκείνη της

ηλεκτρικής λυχνίας. Το αλουμινόχαρτο εξυπηρετεί επιπλέον στο να προκαλεί αντανάκλαση της εκπεμπόμενης από τη λυχνία ακτινοβολίας, αυξάνοντας την αποδοτικότητα της διάταξης. Το εσωτερικό τμήμα αποτελείται από ένα εξωτερικό κέλυφος με δύο υποδοχές όπου επιτρέπεται η κυκλοφορία νερού, που ως σκοπό έχει τη ρύθμιση της θερμοκρασίας και μια εσωτερική κοιλότητα, όπου τοποθετείται η λυχνία στο κέντρο του αντιδραστήρα με το υδατικό αιώρημα χρωστικής - καταλύτη. Μέσω ειδικής συνδεσμολογίας τροφοδοσίας νερού βρύσης από εύκαμπτους παροχετευτικούς σωλήνες στο εξωτερικό κέλυφος της γυάλινης κυλινδρικής υποδοχής διατηρείται συνεχής κυκλοφορία νερού, με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος σε επίπεδα θερμοκρασίας δωματίου (συνεχή θερμοστάτηση). Η πηγή φωτός (λυχνία) που χρησιμοποιείται είναι λαμπτήρας εκκενώσεως μέσης πίεσης υδραργύρου 150W TQ με τη σύνδεσή του στο συμπεριλαμβανόμενο σύστημα ηλεκτρικής ισχύος. Η επίδραση της έντασης της ακτινοβολίας είναι σημαντική για την αποδόμηση των ρύπων και υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές για λυχνίες από 3 W έως 400 W. Η λυχνία των 150 W είναι σημαντικής έως μεγάλης ισχύος. Η λυχνία χρειάζεται σύμφωνα με τον κατασκευαστή συγκεκριμένο χρόνο για να αναπτύξει σταθερή ισχύ και για αυτό, ηλεκτροδοτείται τρία λεπτά πριν την έναρξη του πειράματος. Η πειραματική διάταξη για τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν φαίνεται στις παρακάτω εικόνες 2.5 και 2.6.



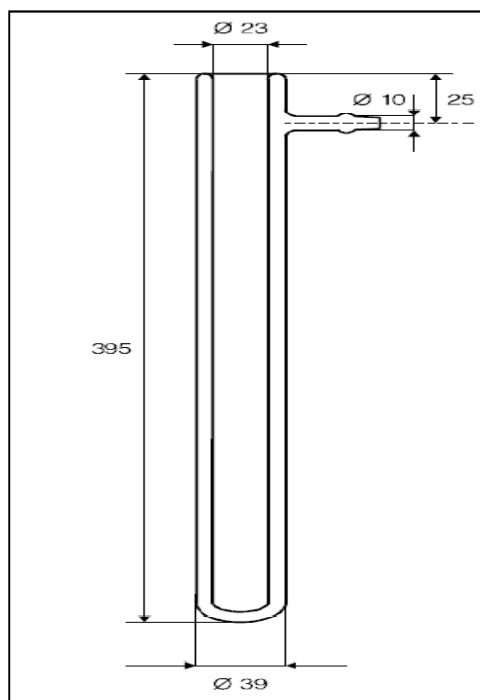
Εικόνα 2.5: Πειραματική διάταξη σε λειτουργία



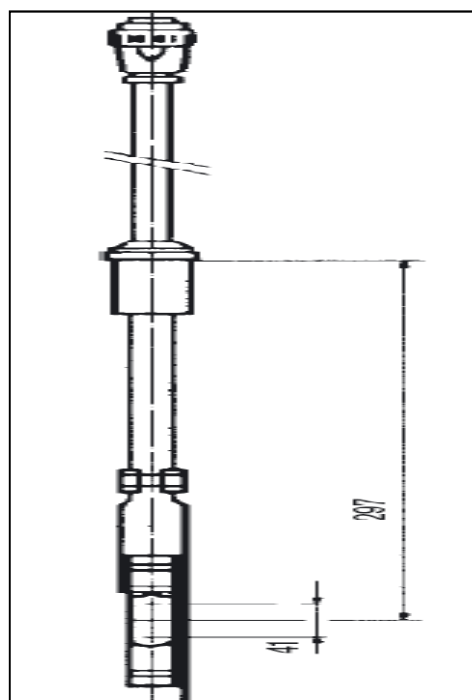
Εικόνα 2.6: Πειραματική διάταξη για τη φωτοκαταλυτική επεξεργασία όλων των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Διακρίνονται η λάμπα UV, η παροχή αέρα και το λουτρό ύδατος.

Το ψυχόμενο κέλυφος φαίνεται στην εικόνα 2.7 και ο λαμπτήρας βύθισης TQ 150 watt στην εικόνα 2.8. Ο λαμπτήρας βύθισης TQ 150 watt εισάγεται στη συσκευή και

χρειάζεται από τη στιγμή που θα συνδεθεί με το ρεύμα, όπως ήδη αναφέρθηκε, χρόνο τριών λεπτών για να έλθει στην περιοχή λειτουργίας του. Τότε γίνεται η έναρξη της χρονομέτρησης του πειράματος. Δείγματα λαμβάνονται από την ειδική είσοδο (τη θυρίδα επίσκεψης) της συσκευής του αντιδραστήρα, σε επιθυμητά χρονικά διαστήματα, με χρήση πιπέτας - σύριγγας. Ο αριθμός των δειγμάτων δεν πρέπει να είναι υπερβολικός, ούτως ώστε, στα τελευταία λεπτά του πειράματος να μην έχει μειωθεί ο όγκος του αιωρήματος / διαλύματος σε σημείο που να αλλάζουν οι συνθήκες φωτισμού. Τα δείγματα στα δοχεία herendorf (δοχεία κώνου) προστατεύονται με φύλλα αλουμινίου, για να εξασφαλιστεί η απαγόρευση εισόδου φωτός στο δείγμα μετά το πείραμα. Ακολουθεί όταν απαιτείται φυγοκέντριση και στη συνέχεια μέτρηση του αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της χρωστικής. Η διατήρηση των δειγμάτων με την ολοκλήρωση των εργασιών γίνεται σε χώρο σκοτεινό και σταθερής θερμοκρασίας (θερμοκρασία δωματίου).



Εικόνα 2.7: Ψυχόμενο κέλυφος.



Εικόνα 2.8: UV Λαμπτήρας βύθισης TQ 150 watt.

2.3.4 Δειγματοληψία

Οι δειγματοληψίες διενεργούνται από την αρχή του κάθε πειράματος μέχρι και το τέλος τους ανά τακτά χρονικά διαστήματα με καθαρή πιπέτα- σύριγγα. Μετά τον αρχικό χρόνο των τριών λεπτών όπως ήδη αναφερθήκαμε παραπάνω, για να έλθει στην περιοχή λειτουργίας του, Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε χρόνο 1min, 2min, 3min, 4min, 5min, 6min, 9min, 12min, 15min, 18min, 21min, 24min, 27min, 30min και σε ορισμένες περιπτώσεις 40min. Οι ποσότητες των δειγμάτων που λαμβάνονται και τοποθετούνται σε δοχεία herendorf (δοχεία κώνου) είναι περίπου 1,5 mL. Τα δείγματα φέρουν σήμανση για το

χρόνο λήψης και το περιεχόμενο, τυλίγονται με φύλλο αλουμινίου για αποφυγή περαιτέρω έκθεσης στο φως και τοποθετούνται σε κυψέλη δειγμάτων όμοιου μεγέθους.

2.3.5 Φυγοκέντριση

Κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος και πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων, ο καταλύτης αιωρείται στο διάλυμα, γεγονός που δυσκολεύει στις μετρήσεις των δειγμάτων με τη φασματοφωτομετρία ορατού / υπεριώδους. Αυτό είναι πολύ έντονο στις νανοσκόνες TiO_2 . Σε αυτή την περίπτωση η απομάκρυνση από το δείγμα, του υπό αιώρηση καταλύτη που δημιουργεί πρόβλημα στη φασματοφωτομέτρηση είναι επιβεβλημένη. Προκειμένου να κατακρατηθούν τα σωματίδια του καταλύτη ως ίζημα στο πυθμένα των δοχείων herpendorf και να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις αποτελεσμάτων, έγινε φυγοκέντριση. Τα δοχεία herpendorf με τα δείγματα των 1,5 mL τοποθετούνται συμμετρικά σε υποδοχές της συσκευής φυγοκέντρισης και φυγοκεντρώνται για ένα λεπτό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η φυγόκεντρος συσκευή που φαίνεται στην εικόνα 2.9. Η δράση είναι αποτελεσματική και το φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων έπειτα από αυτό είναι καθαρό.

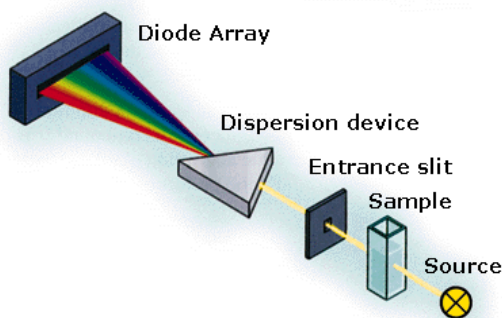


Εικόνα 2.9: Συσκευή φυγοκέντρισης.

2.3.6 Μέτρηση Απορρόφησης Ορατής/Υπεριώδους Ακτινοβολίας

2.3.6.1 Φασματοκοπία Ορατού - Υπεριώδους

Αρκετά υλικά απορροφούν στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους. Η απορρόφηση εκφράζεται από το νόμο του Lambert-Beer ($A=c \cdot e \cdot l$) και αντιστοιχεί στη διέγερση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας. Τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου που έχουν απορροφήσει ενέργεια μπορεί να δονούνται ή να περιστρέφονται. Διαφορετικά υλικά απορροφούν σε διαφορετικά μήκη κύματος. Ένα φάσμα απορρόφησης δείχνει ένα αριθμό ζωνών απορρόφησης, σε αντιστοιχία με τις δομικές ομάδες του μορίου



Εικόνα 2.10: Διέλευση παραγόμενης δέσμης σε ένα φασματοσκόπιο ορατού/υπεριώδους.

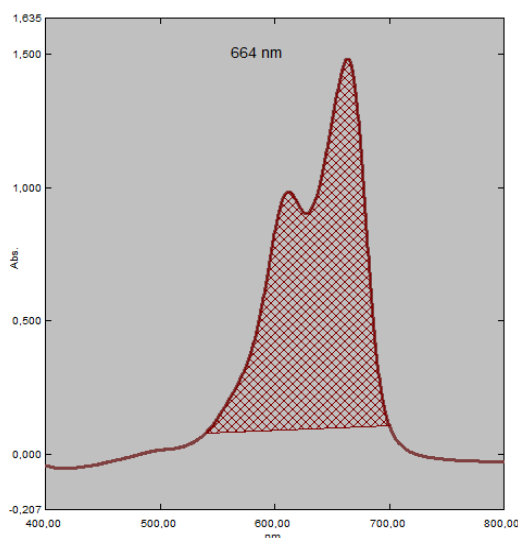
Σε ένα φασματοφωτόμετρο ορατού – υπεριώδους, η παραγόμενη ακτινοβολία παράγεται από μια λάμπα. Η παραγόμενη δέσμη (βλ. εικόνα 2.10), περνάει από το δείγμα (το οποίο τοποθετείται σε ένα θάλαμο δειγμάτων), όπου ένα μέρος της απορροφάται από τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Στη συνέχεια διέρχεται από μια σχισμή και διαχέεται σε μια δίοδο, όπου ανιχνεύεται η ακτινοβολία για τα διαφορετικά μήκη κύματος. Η ακτινοβολία αυτή συγκρίνεται με μια δέσμη αρχικής ακτινοβολίας, που το όργανο έχει εκπέμψει και συλλέξει χωρίς να υφίσταται δείγμα προς μέτρηση στο θάλαμο δειγμάτων. Ο σκοπός της σύγκρισης αυτής αφορά τον ορισμό των μηκών κύματος για τις οποίες, το δείγμα υφίσταται τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις.

Η φασματοσκοπία ορατού - υπεριώδους, χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη περίπτωση, με σκοπό τη μελέτη του αποχρωματισμού του υδατικού διαλύματος της εκάστοτε χρωστικής. Αυτό επιτυγχάνεται όταν μελετηθεί η απορρόφηση της ακτινοβολίας από τον υγρό όγκο του ρύπου (που λαμβάνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα από το σύστημα του αντιδραστήρα αδιάλειπτης ροής), σε ένα εύρος μηκών κύματος από 800 έως και 200nm.

Επιλέγεται για την κάθε οργανική χρωστική το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης στη δομή της, το οποίο είναι διαφορετικό για κάθε χρωστική. Σχετικά με τα δείγματα από τα απόβλητα βαφείου, αυτά παρουσιάζουν γενικά μέγιστη απορρόφηση σε ένα εύρος μήκους κύματος που κυμαίνεται στα 535-610 nm με κορυφές στα 535nm και 610 nm. Οι μετρήσεις αφορούν το ποσοστό αποχρωματισμού του κάθε δείγματος σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Δεδομένου του γεγονότος ότι τα υδατικά διαλύματα του methylene blue, παρουσιάζουν χαρακτηριστική κορυφή στα 664 nm, γίνεται ολοκλήρωση της περιοχής απορρόφησης εκατέρωθεν της εκάστοτε χαρακτηριστικής κορυφής.

Για κάθε μέτρηση που λαμβάνεται, πραγματοποιείται ολοκλήρωση της καμπύλης που υποδηλώνει τη χαρακτηριστική κορυφή της χρωστικής, με όρια ολοκλήρωσης, από 540 έως και 700nm για το methylene blue (πίνακας 2).

Ακολουθεί κανονικοποίηση των δεδομένων με βάση τη σχέση E_t/E_0 , όπου E_t =εμβαδόν του δείγματος σε χρόνο t και E_0 =εμβαδόν του αρχικού δείγματος πριν την έναρξη του πειράματος και προβολή αυτών σε γράφημα συναρτήσει του χρόνου.



Εικόνα 2.11: Φάσμα ορατού υπεριώδους, υδατικού διαλύματος *Methylene Blue*.

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους, ελέγχεται η απορρόφηση του διαλύματος της χρωστικής που λήφθηκε από το σύστημα. Οι μετρήσεις απορρόφησης για την παρακολούθηση της φωτοδιάσπασης και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης πραγματοποιήθηκαν στη φασματοφωτομετρική συσκευή δέσμης UV_2401 PC UV_VIS Recording Spectrophotometer του οίκου Shimadzu, Kyoto Japan (Εικόνα 2.12). Ακολουθήθηκε η εξής αναλυτική διαδικασία:

- Βαθμονόμηση του οργάνου με απιονισμένο νερό (έναντι τυφλού δείγματος)
- Μέτρηση απορρόφησης για το αρχικό δείγμα (πριν την έναρξη της διεργασίας φωτοκατάλυσης)
- Μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων κατά τη φωτοκαταλυτική διεργασία σε διάφορους χρόνους t.



Εικόνα 2.12: Φασματοφωτομετρική συσκευή διπλής δέσμης UV_2401 της Shimadzu.

Η επεξεργασία των φασμάτων απορρόφησης πραγματοποιήθηκε με χρήση λογισμικού επεξεργασίας και απεικόνιση των δεδομένων σε γραφήματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

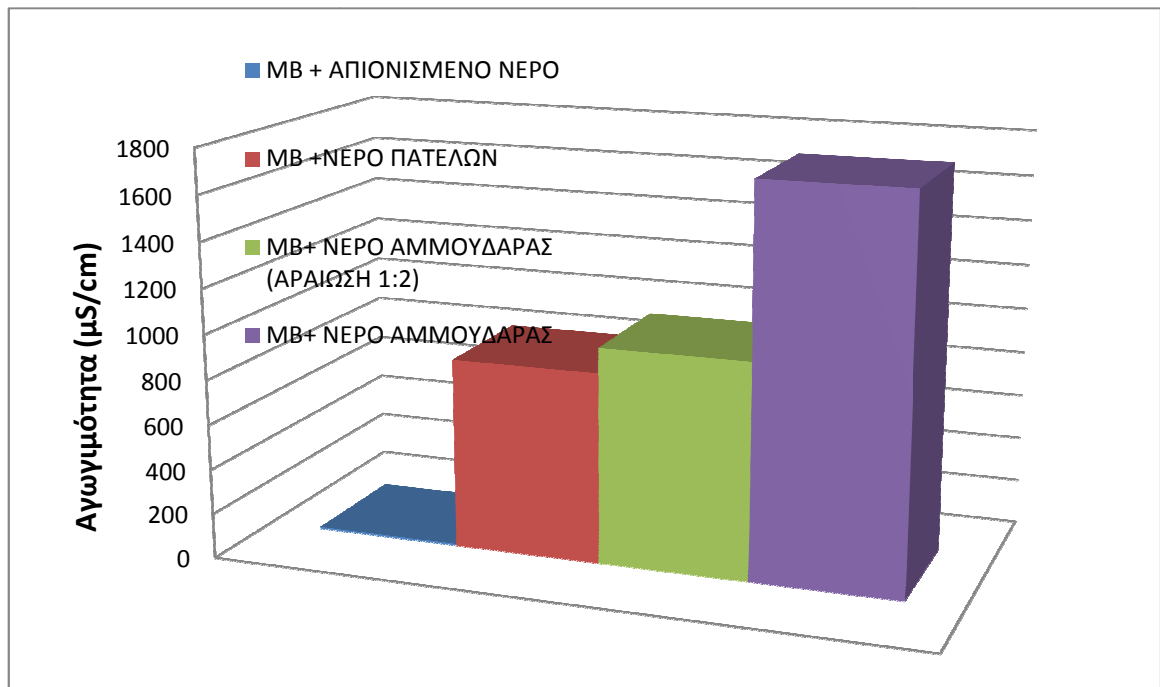
3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία της φωτοκατάλυσης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου μελετώντας την επίδραση του παράγοντα αγωγιμότητα στο ρυθμό αποχρωματισμού της. Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων διατηρήθηκαν σταθεροί οι παράγοντες: ταχύτητα ανάδευσης (600rpm), συγκέντρωση χρωστικής (20ppm) και συγκέντρωση καταλύτη (700ppm). Τα πειράματα εκτελέστηκαν υπό την επίδραση UV ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα, χρησιμοποιώντας ως εμπορικό καταλύτη διοξείδιο του τιτανίου (Degussa-P25) και χρωστική MB διαλυμένη σε νερό διαφορετικής τιμής αγωγιμότητας (απιονισμένο, νερό μέσης και υψηλής τιμής αγωγιμότητας) έχουν αποτυπωθεί σε διαγράμματα για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων. Προκείμενου να βρεθεί η συσχέτιση ύπαρξης συγκεκριμένων ιόντων (π.χ SO_4^{2-}) στη φωτοκαταλυτική απόδοση (επιτάχυνση - επιβράδυνση του ρυθμού οξείδωσης της χρωστικής) εξετάστηκε και νερό ίδιας προέλευσης, επιλέγοντας ένα νερό υψηλής τιμής αγωγιμότητας από την περιοχή του δικτύου Αμμουδάρας, το οποίο και κατόπιν εξετάστηκε μετά από αραιώση 1:2 (με τιμή αγωγιμότητας μειωμένης στο μισό).

3.2 Παρασκευή και έλεγχος υδατικών διαλυμάτων MB διαφορετικής τιμής αγωγιμότητας

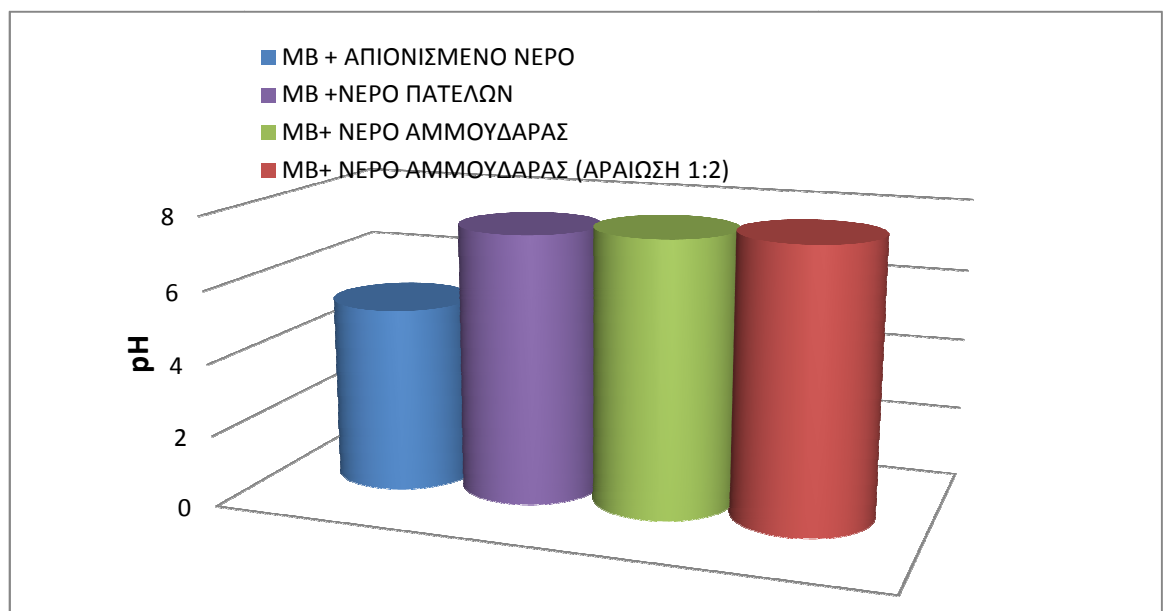
Από τα δείγματα νερού που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων MB, η χαμηλή τιμή αγωγιμότητας, 7,24 $\mu S/cm$, προήλθε από τη διάλυση της χρωστικής σε απιονισμένο νερό, ενώ η μέση τιμή αγωγιμότητας αφορούσε το δείγμα όπου χρησιμοποιήθηκε νερό βρύσης περιοχής Πατελών, 850 $\mu S/cm$. Η υψηλή τιμή αγωγιμότητας προήλθε από νερό βρύσης περιοχής Αμμουδάρας αυξημένης στα 1703 $\mu S/cm$. Εξετάστηκε επίσης νερό από Αμμουδάρα που αραιώθηκε στο μισό (1:2), κατεβαίνοντας στα 962 $\mu S/cm$, για να έχουμε μια πιο αντικειμενική μελέτη του παράγοντα 'σύστασης διαλύματος'.

Σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη αυτή τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με τη βοήθεια γραφημάτων στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Γράφημα 3.1: Τιμές αγωγιμότητας υδατικού διαλύματος χρωστικής MB διαλυμένης σε διαφορετικής ποιότητας (προέλευσης) νερό.

Στο παραπάνω γράφημα, όπως παρατηρούμε, το υδατικό διάλυμα της χρωστικής αποκτά διαφορετική τιμή αγωγιμότητας, που καθορίζεται από το νερό (προέλευση-πηγή-περιεκτικότητα σε άλατα) στο οποίο διαλύεται.



Γράφημα 3.2: Τιμές pH υδατικού διαλύματος χρωστικής MB διαλυμένης σε διαφορετικής ποιότητας/προέλευσης νερό.

Όσον αφορά τις τιμές του pH των δειγμάτων (γράφημα 3.2), παρατηρούμε ότι στο πρώτο διάλυμα με απιονισμένο νερό το pH είναι χαμηλό, ίσο με 5.13 (ελαφρός όξινο). Στα υπόλοιπα δείγματα το pH κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα (ουδέτερο). Στο διάλυμα (MB διαλυμένο σε νερό Πατελών) το pH είναι 7,46, στο τρίτο δείγμα (MB διαλυμένο σε νερό Αμμουδάρας) το pH είναι 7,63 και στο τέταρτο δείγμα (MB σε νερό Αμμουδάρας (αραίωση 1:2)] το pH είναι 7,69.

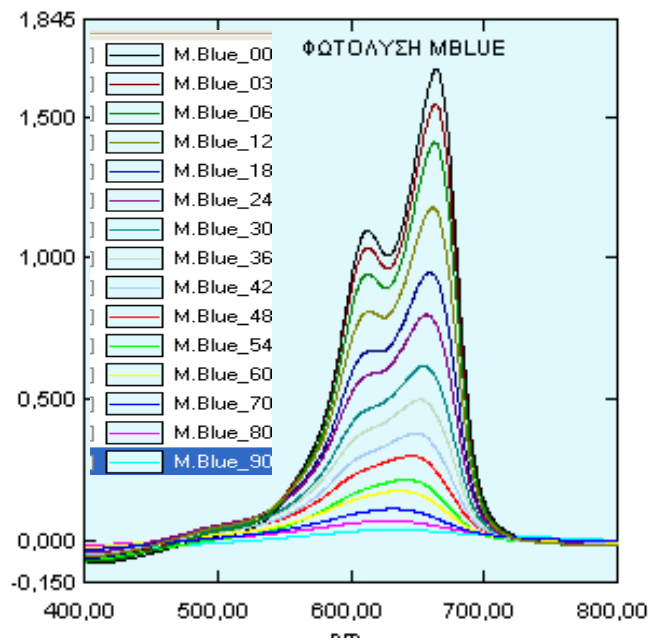
Για την συσχέτιση αποτελεσμάτων και τελικά πορίσματα χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα από έλεγχο της ποιότητας (σύστασης) του νερού, όπου με χρήση Ιοντικής Χρωματογραφίας, εξετάστηκε η περιεκτικότητά του στις ιοντικές ενώσεις, SO_4^{2-} και Cl^- , και με χρήση ογκομετρικής ανάλυσης έγινε έλεγχος αλκαλικότητας και HCO_3^- (σε συνεννόηση με την επιβλέπουσα καθηγήτρια). Έτσι, οι τιμές που προέκυψαν για το νερό Αμμουδάρας, πριν την αραίωση είναι: SO_4^{2-} : 700 mg/l, Cl^- 148 mg/l και 240 mg/l HCO_3^- . Οι ίδιες αναλύσεις για το νερό από Πατέλες έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα: SO_4^{2-} : 66 mg/l, Cl^- : 300 mg/l και 284 mg/l HCO_3^- .

3.3 Πειράματα Φωτόλυσης χρωστικής MB

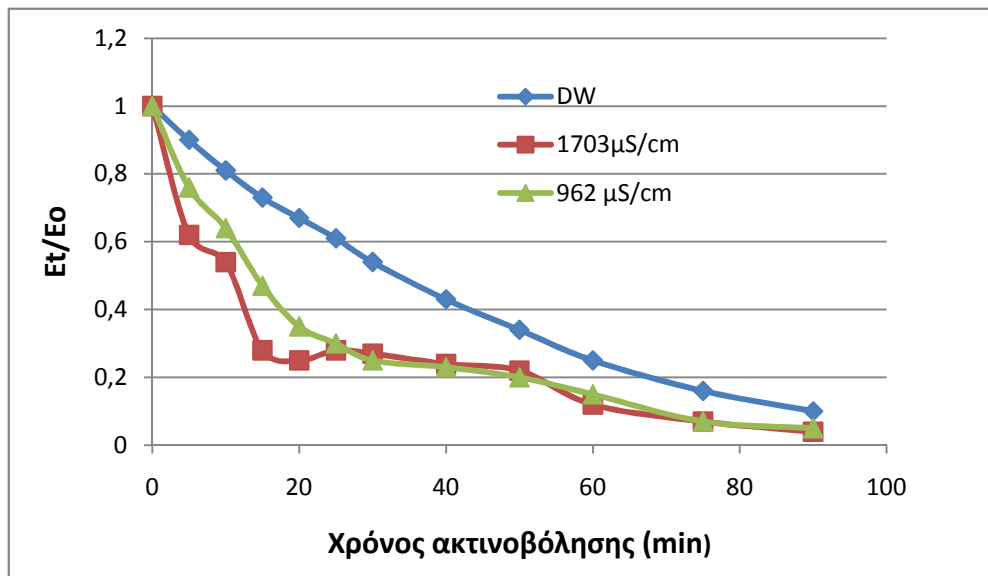
Το βασικό τυπικό χαρακτηριστικό των αποβλήτων της υφαντουργίας είναι το έντονο χρώμα εξαιτίας των υπολειμματικών βαφών, οι οποίες αποτελούν σημαντικό παράγοντα ρύπανσης. Το υδατικό διάλυμα της οργανικής χρωστικής Methylene Blue, (MB) προσομοιάζει ικανοποιητικά τα απόβλητα από κλωστοϋφαντουργεία, ενώ η αποδόμησή της, μπορεί να ανιχνευτεί από τον αποχρωματισμό της. Η φωτολυτική αποδόμηση/αποχρωματισμός της χρωστικής MB, υδατικού διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 20 ppm, μελετήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας ορατού / υπεριώδους. Ο ρυθμός αποχρωματισμού της χρωστικής σε συνάρτηση με το χρόνο ακτινοβόλησης, προσδιορίστηκε από την μείωση της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής για το MB και υπολογίστηκε από το εμβαδόν που προέκυψε ολοκληρώνοντας το φάσμα απορρόφησης από 540 - 700nm. Στο Διάγραμμα 3.3 αποτυπώνεται η μείωση της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης του MB στον ολικό χρόνο ακτινοβόλησης.

Το πείραμα φωτόλυσης, η επίδραση δηλαδή UV ακτινοβολίας χωρίς παρουσία καταλύτη, μελετήθηκε για τα υδατικά διαλύματα χρωστικής, όπου η χρωστική διαλύθηκε σε: 1) απιονισμένο νερό, 2) νερό υψηλής αγωγιμότητας (από Αμμουδάρα) και 3) νερό υψηλής αγωγιμότητας μετά από αραίωσή του στο μισό με απιονισμένο). Τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα έδειξαν ότι η αρχική συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται σταδιακά με το χρόνο ακτινοβόλησης του δείγματος, όπου και σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές μετά από χρόνο ακτινοβόλησης 90 λεπτών. Το Διάγραμμα 3.3 απεικονίζει τον αποχρωματισμό του διαλύματος χρωστικής, όπως αποδίδεται από την μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής απορρόφησης (διάσπαση χρωμοφόρας ομάδας) όπως καταγράφηκε από το φασματοφωτόμετρο, για φωτόλυση διαλύματος MB διαλυμένο σε απιονισμένο νερό. Το Διάγραμμα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζει το ρυθμό αποχρωματισμού των υδατικών διαλυμάτων χρωστικής που αναφέρθηκαν, διαφορετικής αγωγιμότητας. Από το διάγραμμα

φαίνεται ότι το διάλυμα χρωστικής με τη μικρότερη αγωγιμότητα έχει και τον αργότερο ρυθμό αποχρωματισμού.



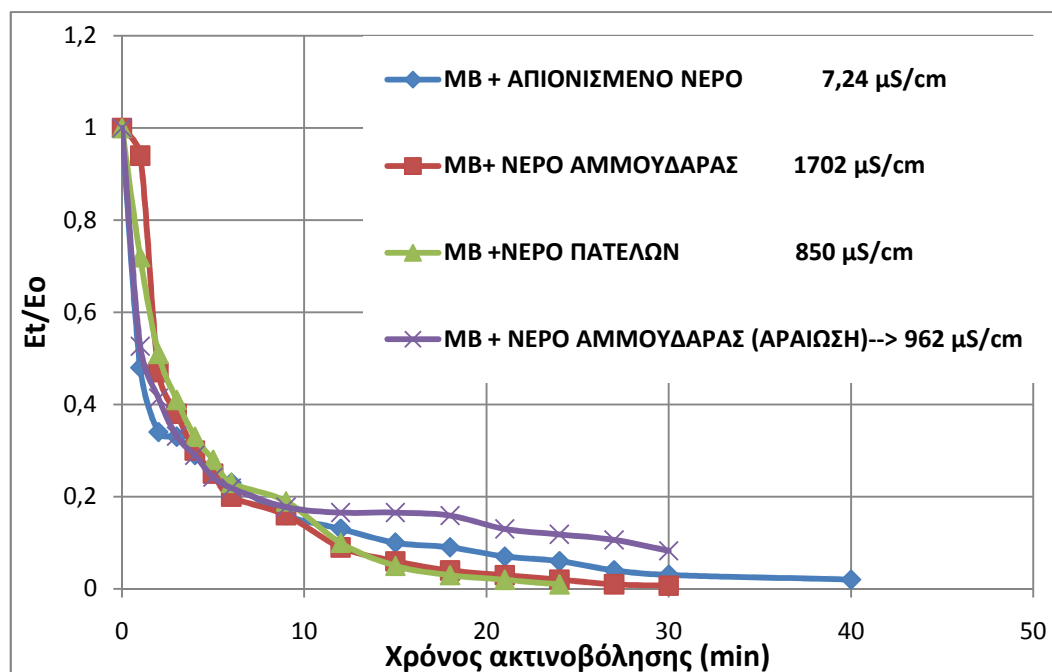
Διάγραμμα 3.3: Φάσματα απορρόφησης ορατού/υπεριώδους υδατικού διαλύματος χρωστικής MB (διάλυση χρωστικής σε απιονισμένο νερό) σε χρόνο ακτινοβολήσης 90 λεπτών. (πείραμα φωτόλυσης, στις 600 rpm).



Διάγραμμα 3.4: Ρυθμός αποχρωματισμού (μείωσης συγκέντρωσης) υδατικού διαλύματος χρωστικής (MB) με διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας, μετά από φωτόλυση υπό UV ακτινοβολία.

3.4 Πειράματα Φωτοκατάλυσης

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων φωτόλυσης, εξετάστηκε η επίδραση καταλύτη στα διαφορετικής αγωγιμότητας διαλύματα. Το Διάγραμμα 3.5 απεικονίζει τους ρυθμούς αποχρωματισμού για τα ξεχωριστά πειράματα φωτοκατάλυσης.



Γράφημα 3.5: Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση / αποχρωματισμός υδατικού διαλύματος χρωστικής (MB) διαφορετικής αρχικής αγωγιμότητας, υπό UV ακτινοβολία.

Η διαφορετική τιμή αγωγιμότητας στα υδατικά διαλύματα χρωστικής οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων στα νερά (λόγω διαφορετικής προέλευσης-πηγής) στα οποία έγινε η διάλυση της χρωστικής για την παρασκευή του υδατικού διαλύματος. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η επίδραση ιοντικών ενώσεων στη φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος κρίνεται γενικά αμελητέα. Για τα δείγματα ίδιας αγωγιμότητας (περίπου 900μS/cm), παρατηρείται μια χειροτέρευση για το δείγμα όπου έγινε χρήση νερού από Αμμουδάρα (μετά από αραιώση 1:2) έναντι του δείγματος από Πατέλες, ίδιας αγωγιμότητας. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στα διαφορετικής φύσης – συγκέντρωσης ιόντα στο διαφορετικής προέλευσης νερό. Επίσης, το δείγμα με διαλύτη νερό Αμμουδάρας φαίνεται να είναι πιο αποδοτικό από το ίδιο νερό μετά από αραιώσή του στο μισό. Γενικά πάντως τα αποτελέσματα δεν οδηγούν σε κάποιο ενιαίο συμπέρασμα. Πιθανοί λόγοι οι πολύ-παραγοντικότητα του συστήματος φωτοκατάλυσης.

3.5 Επίλογος

Η μέθοδος επεξεργασίας σύνθετων οργανικών ενώσεων - ρύπων (όπως βαφές) με τη χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο στις μέρες μας. Στους βασικότερους παράγοντες, μεταξύ άλλων, που επιδρούν στη φωτοκαταλυτική διεργασία αποχρωματισμού/ διάσπασης των ουσιών αυτών ανήκει η παρουσία ιοντικών ενώσεων, ή αλλιώς η ιοντική ισχύς του φωτοκαταλυόμενου συστήματος. Η μελέτη της παρουσίας /συμπεριφοράς των ιοντικών ενώσεων σε περιβαλλοντικά δείγματα (νερού-υγρών αποβλήτων) και της επίδρασής τους στην απόδοση της φωτοκατάλυσης κρίνεται

αναγκαία. Σύμφωνα με τη θεωρία, η ύπαρξη όξινων ανθρακικών ανιόντων, χλωριώντων, θεικών σε μεγάλη περιεκτικότητα είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Τα ιόντα αυτά χαρακτηρίζονται ως αποσβέστες OH^\cdot , με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος καθώς δεσμεύουν τις σχηματιζόμενες OH^\cdot , οι οποίες είναι και οι κυρίως υπεύθυνες για την οξειδωση/αποχρωματισμό της χρωστικής.

Στην εργασία αυτή το τελικό πόρισμα είναι πως για τα δείγματα που εξετάστηκαν η αγωγιμότητα δεν φάνηκε να επιδρά σημαντικά στην φωτοκαταλυτική απόδοση του συστήματος. Η διαφορά δηλαδή που παρατηρήθηκε στον αποχρωματισμό των τριών διαφορετικής αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων χρωστικής, MB, ήταν μη σημαντικές.

Περαιτέρω μελέτη, με εμβολιασμό σε απιονισμένο νερό ιόντων (όξινων ανθρακικών, χλωριώντων, θεικών) γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπων διαλυμάτων), θα μπορούσε να δώσει παραπάνω στοιχεία ως προς την επίδραση του κάθε ιόντος χωριστά.

Παράρτημα Πινάκων

Πίνακας 1: Πληροφοριακό υλικό για το κυανούν του μεθυλενίου:

Σύνθητες όνομα	Κυανούν του μεθυλενίου
Προτεινόμενο όνομα	Κυανούν του μεθυλενίου
Άλλα ονόματα	Swiss blue
Συστηματική ονομασία	2,7- δις (διμεθυλαμινο)αιναζαθειούχο χλωρίδιο (3,7- Bis(dimethylamino)phenazathionium chloride)
Colour Index Number	52015
Colour Index Name	Basic blue 9 Solvent blue 8
Τάξη	Θειαζίνες
Τύπος βαφής	Βασική
Διαλυτότητα στο νερό	3.55%
Διαλυτότητα στην αιθανόλη	1,48
Μέγιστη απορρόφηση	668,609 nm
Χρώμα	Μπλε
Εμπειρικός τύπος	C16H18CIN3S
Μοριακό βάρος	319,86
LD50	1180 mg/kg

Πίνακας 2: Παράμετροι φασματοσκοπίας ορατού- υπεριώδους.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΟΥ ΟΡΑΤΟΥ – ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ	
Εύρος μηκών κύματος	800 έως και 200nm
Όρια ολοκλήρωσης	540 έως και 700nm για το MB

Πίνακας 3: Αρχικές και τελικές τιμές αγωγιμότητας & pH υδατικών διαλυμάτων χρωστικής MB παρουσία καταλύτη, πριν την έναρξη και μετά το τέλος πειράματος φωτοκατάλυσης.

ΔΕΙΓΜΑ	MB + ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	MB+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ (ΑΡΑΙΩΣΗ 1:2)	MB+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ	MB +ΝΕΡΟ ΠΑΤΕΛΩΝ
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	7,24 / 8,99	955 / 952	1700 / 1730	850 / 848
pH	5,13 / 4,35	7,16 / 7,38	7,63 / 7,86	7,46 / 7,05

Πίνακας 4: Φωτοκατάλυση

ΧΡΟΝΟΣ ακτινοβολήσης	ΜΒ + ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	ΜΒ+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ (ΑΡΑΙΩΣΗ 1:2)	ΜΒ+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ	ΜΒ +ΝΕΡΟ ΠΑΤΕΛΩΝ
	Εμβαδόν		Εμβαδόν	Εμβαδόν
	1	1	1	1
0	0,61	0,52	0,47	0,49
1	0,51	0,41	0,38	0,41
2	0,4	0,33	0,30	0,33
3	0,31	0,29	0,25	0,28
4	0,26	0,24	0,20	0,23
5	0,22	0,21	0,16	0,19
6	0,15	0,17	0,09	0,10
9	0,07	0,16	0,06	0,05
12	0,05	0,16	0,04	0,03
15	0,02	0,15	0,03	0,02
18	0,01	0,13	0,01	0,01
24		0,11	0,01	0,00
27		0,10	0,00	0,00
30		0,08		
40				

Βιβλιογραφία

- Ατσαλινού Κατερίνα, Χριστοφάκη Ειρήνη, Πτυχιακή Εργασία «Αποδοχή και προβληματισμοί των κατοίκων της ευρύτερης περιοχής του δήμου Τεμένους για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων αστικών λυμάτων», Ηράκλειο 2010.
- Ευγενίδου Ελένη «Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδάτινα διαλύματα», Θεσσαλονίκη 2005.
- Μαρκαντωνάτος, Γρηγόρης, «Επεξεργασία και διάθεση Υγρών Αποβλήτων». Β' Έκδοση, Αθήνα 1990.
- Πατσούρα Αλεξία, Διδακτορική Διατριβή «Ανάπτυξη καινοτόμων καταλυτών και αντιδραστήρων για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας», Πάτρα 2007.
- Στρατάκη Νικολέτα, «Σύνθεση Νανοκρυσταλλικών Ημιαγώγιμων Οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος», Πάτρα 2009.
- Τσέβη, Αθανάσιου, Διδακτορική Διατριβή «Σύνθεση και χαρακτηρισμός του οξειδίου του τιτανίου», Πάτρα 2001.
- Φιλιπίδη Ι. Νικολάου, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία «Φωτοηλεκτροκαταλυτική αδρανοποίηση του αντιβιοτικού σουλφαμεθαζίνης», Θεσσαλονίκη 2009.
- <http://ekfe-n-filad.att.sch.gr/biology/koina/ypostiriktiko-yliko/xrostikes.pdf>
- <http://www.gcex.gr/?p=1512>
- http://www.eng.ucy.ac.cy/gaia/files/leflets/info_oxidation.pdf

Παράρτημα Πινάκων

Πίνακας 1: Πληροφοριακό υλικό για το κυανούν του μεθυλενίου:

Σύνηθες όνομα	Κυανούν του μεθυλενίου
Προτεινόμενο όνομα	Κυανούν του μεθυλενίου
Άλλα ονόματα	Swiss blue
Συστηματική ονομασία	2,7- δις (διμεθυλαμινο)αιναζαθειούχο χλωρίδιο (3,7-Bis(dimethylamino)phenazathionium chloride)

Colour Index Number	52015
Colour Index Name	Basic blue 9 Solvent blue 8
Τάξη	Θειαζίνες
Τύπος βαφής	Βασική
Διαλυτότητα στο νερό	3.55%
Διαλυτότητα στην αιθανόλη	1,48
Μέγιστη απορρόφηση	668,609 nm
Χρώμα	Μπλε
Εμπειρικός τύπος	C16H18ClN3S
Μοριακό βάρος	319,86
LD50	1180 mg/kg

Πίνακας 2: Παράμετροι φασματοσκοπίας ορατού- υπεριώδους.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΟΥ ΟΡΑΤΟΥ – ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ	
Εύρος μηκών κύματος	800 έως και 200nm
Όρια ολοκλήρωσης	540 έως και 700nm για το MB

Πίνακας 3: Αρχικές και τελικές τιμές αγωγιμότητας & pH υδατικών διαλυμάτων χρωστικής MB παρουσία καταλύτη, πριν την έναρξη και μετά το τέλος πειράματος φωτοκατάλυσης.

ΔΕΙΓΜΑ	MB + ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	MB+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ (ΑΡΑΙΩΣΗ 1:2)	MB+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ	MB +ΝΕΡΟ ΠΑΤΕΛΩΝ
ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (μS/cm)	7,24 / 8,99	955 / 952	1700 / 1730	850 / 848
pH	5,13 / 4,35	7,16 / 7,38	7,63 / 7,86	7,46 / 7,05

Πίνακας 4: Φωτοκατάλυση

ΧΡΟΝΟΣ ακτινοβολήσης	MB + ΑΠΙΟΝΙΣΜΕΝΟ ΝΕΡΟ	MB+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ (ΑΡΑΙΩΣΗ 1:2)	MB+ ΝΕΡΟ ΑΜΜΟΥΔΑΡΑΣ	MB +ΝΕΡΟ ΠΑΤΕΛΩΝ
	Εμβαδόν		Εμβαδόν	Εμβαδόν
0	1	1	1	1

1	0,61	0,52	0,47	0,49
2	0,51	0,41	0,38	0,41
3	0,4	0,33	0,30	0,33
4	0,31	0,29	0,25	0,28
5	0,26	0,24	0,20	0,23
6	0,22	0,21	0,16	0,19
9	0,15	0,17	0,09	0,10
12	0,07	0,16	0,06	0,05
15	0,05	0,16	0,04	0,03
18	0,02	0,15	0,03	0,02
24	0,01	0,13	0,01	0,01
27		0,11	0,01	0,00
30		0,10	0,00	0,00
40		0,08		