

**ΤΕΙ ΠΑΤΡΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ  
ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ  
ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΟΙ ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΕΣ : ΚΑΜΠΟΥΡΗ ΑΝΘΟΥΛΑ (Α.Μ. 4807)  
ΠΟΥΤΟΥ ΚΥΡΙΑΚΗ (Α.Μ. 4009)**

**Η ΕΠΟΠΤΕΥΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ  
Π - ΜΑΡΙΑ**

**ΠΑΤΡΑ 2008**

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<u>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</u> .....	3
<u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u> .....	5
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ</u> .....	7
1.1 <u>ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ</u> .....	8
1.2 <u>ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ</u> .....	12
1.3 <u>ΜΕΘΟΔΟΣ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV-B</u> .....	15
1.4 <u>ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ Fenton ΚΑΙ Photo-Fenton (ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑ- ΛΥΣΗ</u> .....	16
1.5 <u>ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ</u> .....	19
1.6 <u>ΟΖΟΝΩΣΗ</u> .....	21
1.7 <u>ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ</u> .....	22
1.8 <u>ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ</u> .....	23
1.9 <u>ΤΡΙΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ</u> .....	23
1.10 <u>ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΝΕΡΟ ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ</u> .....	24
1.11 <u>ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ</u> .....	25
1.12 <u>ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΥΠΕΡΗΧΩΝ</u> .....	26
1.13 <u>ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ</u> .....	28
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ</u> .....	31
2.1 <u>ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΥΑ- ΛΟΥ</u> .....	32

2.2	<u>Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ TiO<sub>2</sub> ΣΤΗ ΦΩΤΟ-ΚΑΤΑΛΥΣΗ</u> .....	34
2.3	<u>ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΣΩ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ</u> .....	38
2.4	<u>ΥΔΡΟΛΥΣΗ-ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΛΚΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ</u> .....	39
2.5	<u>ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ</u> .....	40
2.6	<u>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ TiO<sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΑΝΑΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ</u> .....	43
2.7	<u>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ TiO<sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΑΝΑΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΚΕΤΥΛΟΑΚΕΤΟΝΗΣ</u> .....	46
2.8	<u>ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΑΛΚΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ</u> .....	47
2.9	<u>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ Ti(OPr)<sub>4</sub></u> .....	50
2.10	<u>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ TiO<sub>2</sub> ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ Ti(OPr)<sub>4</sub> ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ</u> .....	51
2.11	<u>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ Degussa P25</u> .....	53
2.12	<u>ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΑ ΥΜΕΝΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ TiO<sub>2</sub></u> .....	53
2.13	<u>ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ TiO<sub>2</sub> ΜΕ Fe, Cr, Co</u> .....	54
	<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ</u> .....	55
3.1	<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</u> .....	56
3.2	<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ</u> .....	58
3.3	<u>ΔΕΥΤΕΡΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ</u> .....	66
	<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u> .....	81
	<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u> .....	93

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σ' αυτό το εγχειρίδιο αναπτύσσεται η διεργασία της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των υλικών, όπως αναφέρεται και στον τίτλο. Αρχικά μελετώνται οι "Προχωρημένες Οξειδωτικές Μέθοδοι Αντιρρύπανσης" (ΠΟ-ΜΑ), οι οποίες σήμερα εξελίσσονται όλο και περισσότερο παγκοσμίως. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αποτελεί μια τεχνολογία των ΠΟΜΑ, στην οποία γίνεται χρήση του διοξειδίου του τιτανίου ( $TiO_2$ ). Στη συνέχεια παρουσιάζεται η παρασκευή και η μελέτη λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων  $TiO_2$  επάνω σε κατάλληλα υποστρώματα.

Στην πειραματική διαδικασία λαμβάνουν χώρα πειράματα με τα φυτοφάρμακα 36191 Pendimethalin και AZT. Τέλος, στο παράρτημα παρατίθεται ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα φωτοκαταλυτικής διάσπασης καθώς και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν.

## **ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η έντονη βιομηχανική / αγροτική δραστηριότητα καθώς και η αλόγιστη καθημερινή χρήση, τα τελευταία 50 χρόνια, έχουν ως αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, έδαφος) και γι' αυτό το λόγο καθιστούν επιτακτική την ανάγκη πιο σώφρονος διαχείρισης των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων και της εύρεσης μεθόδων ικανών να επιλύουν τα εμφανιζόμενα προβλήματα ρύπανσης, χωρίς όμως να δημιουργούνται νέα.

Οι κλασσικές φυσικοχημικές μέθοδοι αντιμετώπισης της ρύπανσης του νερού και του αέρα, όπως είναι η καθίζηση, η διήθηση, η προσρόφηση π.χ. σε ενεργό άνθρακα, κ.τ.λ. δεν κρίνονται ικανοποιητικές από μόνες τους, διότι κατά μεγάλο μέρος απλά μεταφέρουν το πρόβλημα από τη μία φάση στην άλλη. Ειδικά κρίνεται πλήρως ανεπαρκής η χρήση μόνο αυτών των μεθόδων στην περίπτωση του πόσιμου νερού.

Αλλά και οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας, οι οποίες βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή σήμερα, σε πολλές περιπτώσεις κρίνονται από μόνες τους ως αναποτελεσματικές και αντιοικονομικές, επειδή παρουσιάζονται πολύπλοκα μόρια που δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα ή βιοαποικοδομούνται πολύ δύσκολα (π.χ. τασε-νεργές ουσίες, χρωστικές κ.ά.). Επιπλέον αδυνατούν στην επίλυση προβλημάτων επεξεργασίας λυμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες, όπως φυτοφάρμακα, χρωστικές κ.τ.λ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ



## 1.1 ΠΡΟΧΩΡΗΜΕΝΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ

Με χημικές μεθόδους οξειδωσης επιτυγχάνεται η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των πιο επικίνδυνων οργανικών ενώσεων, από τις οποίες κινδυνεύει ιδιαίτερα η ισορροπία των οικοσυστημάτων και ταυτόχρονα αυτές οι ενώσεις μετατρέπονται σε πλέον ακίνδυνες μορφές ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ανόργανες ουσίες) ή σε οργανικά μόρια με μικρότερο μοριακό βάρος, τα οποία έπειτα βιοαποικοδομούνται πιο εύκολα.

Το χλώριο και τα παράγωγά του ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}^-$ ) είναι ευρέως γνωστά ως απολυμαντικά και οξειδωτικά. Επιπλέον αποτελούν φθηνά και αποτελεσματικά μέσα, ωστόσο αυτά ατυχώς παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα, αφενός, λόγω του ότι δημιουργούνται χλωριωμένα οργανικά παράγωγα, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγάλο κίνδυνο (τοξικά, καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα), αφετέρου, διότι σε πολλές περιπτώσεις είναι αδύνατη η αδρανοποίηση πολλών οργανικών ρύπων, λόγω του ότι έχουν χαμηλή σχετική οξειδωτική δράση. Επίσης η αλατότητα των υδάτων αυξάνεται όταν απελευθερώνονται τα χλωροϊόντα.

Τελευταία όλο και περισσότερο αυξάνεται το ενδιαφέρον για την χρησιμοποίηση των " Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης (Advanced Oxidation Processes )" (ΠΟΜΑ) στην αναζήτηση νέων, αποτελεσματικών μεθόδων, οι οποίες είναι φιλικές προς το περιβάλλον και εναλλακτικές στις ήδη υπάρχουσες, με αποτέλεσμα να καταστρέφουν τις τοξικές και βλαβερές ουσίες καθώς και τους παθογόνους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο νερό και στα υγρά απόβλητα.

Με τον όρο αυτό (ΠΟΜΑ) εννοούνται οι καθαρές τεχνολογίες, οι οποίες σχετίζονται με τη συνεργετική δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-B) με οξειδωτικά μέσα, όπως το O<sub>3</sub> και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ή της ορατής και ηλιακής ακτινοβολίας (UV-A) με ημιαγώγιμα οξειδία, όπως το TiO<sub>2</sub> (ετερογενής φωτοκατάλυση) ή με το αντιδραστήριο Photo - Fenton, Fe + 3 / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (ομογενής φωτοκατάλυση), καθώς και η ηλεκτροχημική οξείδωση, κ.ά.

Οι παραπάνω μέθοδοι κρίνονται αποτελεσματικές λόγω της δημιουργίας ριζών υδροξυλίου (OH<sup>-</sup>), οι οποίες αποτελούν ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά μέσα, μετά το φθόριο (Πίνακας I), και αντιδρούν με οργανικές ενώσεις όπου απόσπουν H και δημιουργούν υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες προξενούν οξειδωτικές θερμικές αντιδράσεις και τέλος μετατρέπουν πλήρως τις οργανικές ενώσεις σε CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και ανόργανα άλατα.

**Πίνακας I :** Δυναμικό αναγωγής, σε Volts, οξειδωτικών μέσων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον

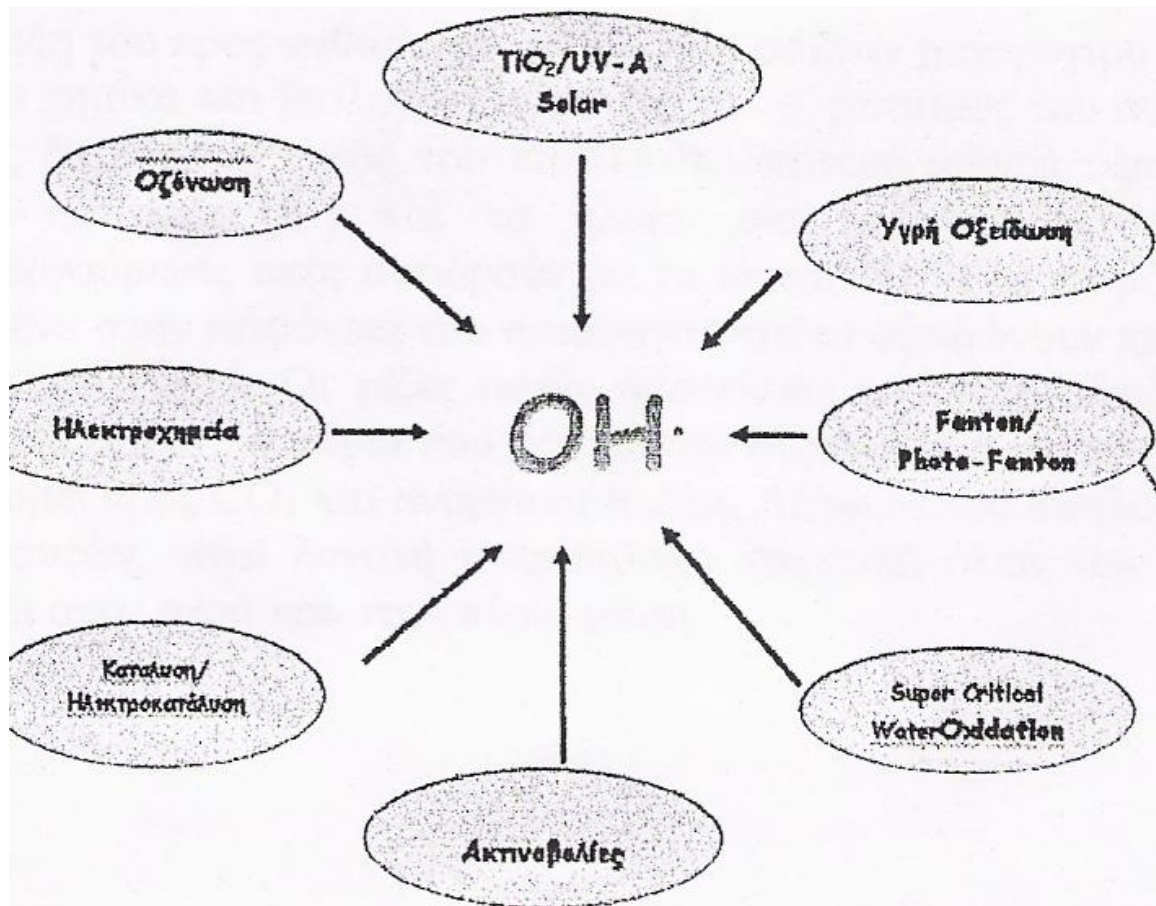
F <sub>2</sub>	3,03	MnO <sub>4</sub>	1,68
<b><u>OH<sup>-</sup></u></b>	<b><u>2,80</u></b>	ClO <sub>2</sub>	1,57
O	2,42	HClO	1,49
O <sub>3</sub>	2,07	Cl <sub>2</sub>	1,36
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78	Br <sub>2</sub>	1,09

Τα τελευταία δέκα χρόνια οι ΠΟΜΑ αναπτύσσονται ραγδαία διότι μπορούν να οξειδώνουν και να αδρανοποιούν τις τοξικές / βλαβερές και μη βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες που συναντώνται στην υγρή και αέρια φάση. Κάποιες από αυτές βρίσκονται στο στάδιο εφαρμογής ενώ άλλες στο στάδιο της ανάπτυξης ή της εφαρμογής σε πιλοτική κλίμακα.

Η ετερογενής και η ομογενής φωτοκαταλυτική μέθοδος είναι οι πιο καινούργιες και οι πιο ελπιδοφόρες από τις ΠΟΜΑ, αφενός λόγω της αξιοποίησης των ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, αφετέρου λόγω της επιβράδυνσης, αλλά συγχρόνως της ικανότητας αναστροφής της τάσης υποβάθμισης του περιβάλλοντος. Επιπλέον συναντώνται στα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ).

Οι τεχνολογίες που περικλείει ο όρος ΠΟΜΑ αποτελούν λύσεις αντιμετώπισης του προβλήματος “ ρύπανση ” διότι :

- § Συντελούν στην επίλυση και όχι στη μεταφορά του προβλήματος.
- § Αδρανοποιούν τις πλέον βλαβερές οργανικές και ανόργανες ουσίες.
- § Σημαντικό πλεονέκτημα των  $\text{OH}^-$  αποτελεί η μη επιλεκτική προσβολή διαφόρων οργανικών ενώσεων, η οποία επιτρέπει την εφαρμογή τους σε πολλών ειδών απόβλητα, που περιέχουν οργανικούς ρύπους.
- § Διευκόλυνση της ακολουθούμενης βιολογικής επεξεργασίας με προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποια ΠΟΜΑ, αφού δημιουργούνται βιοαποικοδομήσιμα προϊόντα και μειώνεται η τοξικότητα των λυμάτων.
- § Η προεπεξεργασία των λυμάτων καθιστά πολύ οικονομικότερες μεθόδους λόγω του ότι αποτρέπεται η δημιουργία συσσωματωμάτων οργανικής ύλης, όπως η αντίστροφη ώσμωση και η ιοντοανταλλαγή.
- § Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον.
- § Συντελούν στη δραστική μείωση της παραγώμενης λάσπης.



**Σχήμα Ι :** Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αερίων ρύπων που εντάσσονται στις Προχωρημένες Οξειδωτικές Μεθόδους Αντιρρύπανσης

Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και της συνεχώς αυξανόμενης επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, οι ΠΟΜΑ εμφανίζονται πιο ανταγωνιστικές από τις κλασικές μεθόδους αντιρρύπανσης. Επιπλέον αυτές οι τοξικές και βλαβερές ουσίες καθώς και οι διάφοροι παθογόνοι μικροοργανισμοί συναντώνται στα υπόγεια νερά, στα υγρά απόβλητα, στο έδαφος και στον αέρα.

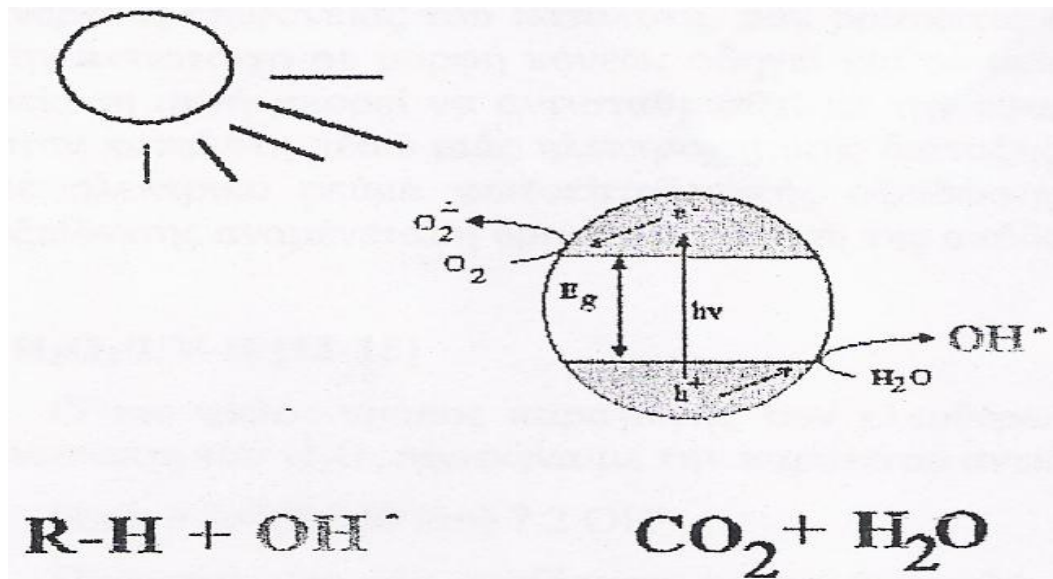
Μια μέθοδος καθαρισμού του ύδατος με φιλικό τρόπο προς το περιβάλλον είναι :

## **1.2 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ (TiO<sub>2</sub>/UV-A, solar detoxification)**

Με έναν χημικά και βιολογικά αδρανή ημιαγώγιμο καταλύτη (TiO<sub>2</sub>), αναμειγνύεται το προς καθαρισμό απόβλητο και το σύστημα φωτίζεται με τεχνητό ή ηλιακό φως, ώστε εντός του καταλύτη να δημιουργούνται ιδιαίτερα ισχυρά οξειδωτικά και αναγωγικά σωματίδια, οι οπές (h<sup>+</sup>) και τα ηλεκτρόνια (e<sup>-</sup>) αντίστοιχα, εκ των οποίων οι φωτοδημιουργούμενες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH<sup>-</sup> ή με τα μόρια του H<sub>2</sub>O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες του υδροξυλίου (OH<sup>•</sup>).

Το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και μέσω υπεροξειδικών ριζών τα αποικοδομεί προς CO<sub>2</sub> και ανόργανα άλατα, αποτελούν οι ρίζες αυτές του υδροξυλίου. Πρακτικά μπορεί να προσβληθούν όλοι οι οργανικοί ρύποι που συναντώνται στην υγρή και στην αέρια φάση, καθώς και να οξειδωθούν διάφορα ανόργανα ιόντα όπως τα κυανιούχα, θειούχα, αμμωνία, κ.τ.λ., επειδή οι ρίζες αυτές έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης.

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης, δηλαδή η φωτοκαταλυτική οξείδωση οργανικών ρύπων παρουσία του ηλιακού φωτός.



**Σχήμα II :** Αρχή λειτουργίας της ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Με την ετερογενή φωτοκατάλυση είναι δυνατόν να καταστραφούν όχι μόνο οι τοξικές οργανικές ουσίες, αλλά να οξειδωθούν τα ανόργανα ιόντα (π.χ.  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$  κ.ά.), καθώς και να απολυμανθεί το νερό και ο αέρας. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής είχε ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην αδρανοποίηση των αερίων ρύπων, αν και δεν έχει μελετηθεί ακόμη πλήρως όσο των υγρών αποβλήτων, ωστόσο ο τρόπος λειτουργίας είναι παρόμοιος.

Η μέθοδος της φωτοκατάλυσης αυτής παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα :

- § Ο καταλύτης λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- § Η δυνατότητα οξείδωσης πολλών οργανικών ρύπων, καθώς και ανόργανων, όπως  $NO_x$ ,  $SO_2$ , κ.τ.λ.
- § Η χρήση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση στην πράξη εφαρμόζεται για τον καθαρισμό του αέρα των εσωτερικών χώρων σε νοσοκομεία, γραφεία, κ.τ.λ., ενώ στο άμεσο μέλλον γίνονται προσπάθειες να εφαρμοστεί και στην καταπολέμηση του φωτοχημικού νέφους.

Επιπροσθέτως μπορούν να απομακρυνθούν απλά και αποτελεσματικά από τα υγρά απόβλητα, βαρέα ή ευγενή μέταλλα με τη φωτοαναγωγική διεργασία που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη και συγχρόνως με την πολύ πρόσφατη φωτοοξειδωση. Η αποτελεσματικότητα αυτή οφείλεται στη συνύπαρξη ουσιών που μπορούν να οξειδωθούν (π.χ. οργανικά μόρια) και ουσιών που μπορούν να αναχθούν (π.χ. ευγενή ή βαρέα μέταλλα) από τα επεξεργασμένα απόβλητα με σημαντικά όμως πλεονεκτήματα.

Στην Ελλάδα, μια χώρα με μεγάλη ηλιοφάνεια, μπορεί να προσφέρει πολύ αποτελεσματική και οικονομική λύση καταστροφής ή απομάκρυνσης τοξικών και βλαβερών ρύπων, η χρήση ενός φθηνού καταλύτη, ο οποίος είναι χημικά και βιολογικά αδρανής, και έχει τη δυνατότητα να ενεργοποιείται με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας.

Στις δεκαετίες του 1970 και 1980 το φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο γνώρισε μεγάλη άνθιση, επειδή μπορούσε να διασπάσει φωτοχημικά το νερό. Σ' αυτό το φαινόμενο βασίζονται η απλή φωτοκαταλυτική οξειδωση καθώς και η φωτοηλεκτροκαταλυτική οξειδωση, δηλαδή η υποβοηθούμενη με ηλεκτρικό ρεύμα φωτοκαταλυτική οξειδωση, η οποία στοχεύει στον καθαρισμό του νερού και των απόβλητων.

Ένα σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης του  $\text{TiO}_2$  υπό μορφή κόνεως στην φωτοκαταλυτική οξειδωση, είναι η απομάκρυνσή του μετά το πέρας της επεξεργασίας. Παγκοσμίως ερευνάται και αναπτύσσεται η παρασκευή και η μελέτη λεπτών νανοκρυσταλλικών υμενίων του  $\text{TiO}_2$  επάνω σε κατάλληλα υποστρώματα, λόγω του ότι στοχεύει στην αντικατάσταση της κόνεως του  $\text{TiO}_2$ , ώστε να αποφευχθεί αυτό το στάδιο της απομάκρυνσης. Με αυτό τον τρόπο όμως μειώνεται η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη, η οποία βρίσκεται σε μορφή λεπτού υμενίου σχετικά με την αντίστοιχη σε μορφή κόνεως, οπότε μειώνεται και η απόδοση του συστήματος. Όμως με μια ηλεκτροχημική διάταξη εφαρμόζουμε ένα μικρό θετικό δυναμικό στον καταλύτη (φωτοηλεκτροκαταλυτική οξειδωση), το οποίο αντισταθμίζει αυτή τη μείωση, ενώ αυξάνει αρκετά την απόδοση του συστήματος.

### 1.3 ΜΕΘΟΔΟΣ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-B

Η παραγωγή των ελευθέρων ριζών του  $\text{OH}$  πραγματοποιείται με το φωτοχημική διάσπαση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Αυτή η αντίδραση έχει πολύ υψηλή κβαντική απόδοση ( $\sim 2$ ), δηλαδή ένα φωτόνιο παράγει 2 ρίζες  $\text{OH}^\cdot$ . Στην πράξη παρατηρείται σημαντική μείωση της κβαντικής απόδοσης, κυμαίνεται στο 0.5, λόγω του ανασυνδυασμού ή της αντίδρασης των ριζών με το  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Η συνεργετική δράση του συστήματος  $H_2O_2/UV$  ως μέθοδος επεξεργασίας παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα :

- § Η θερμική σταθερότητα του  $H_2O_2$ .
- § Η αποθήκευση του χωρίς προβλήματα.
- § Η δημιουργία 2 mols  $OH^\cdot$  από 1 mol  $H_2O_2$ .
- § Οι ελάχιστες επενδύσεις.
- § Η απλή διαδικασία.

Κύριο μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ο ρυθμός δημιουργίας των ριζών  $OH^\cdot$ . Αν στο διάλυμα υπάρχουν οργανικές ουσίες (π.χ. αρωματικές ενώσεις), οι οποίες απορροφούν στο υπεριώδες (214 nm), και δρουν ως φίλτρα τότε το  $H_2O_2$  απορροφά πολύ χαμηλά στην περιοχή αυτή και παρεμποδίζεται η δημιουργία των ριζών. Ακόμη για τη φωτοχημική ενεργοποίηση του  $H_2O_2$  στα χαμηλά μη-κη κύματος απαιτούνται εξειδικευμένοι και υψηλού κόστους λαμπτήρες.

#### **1.4 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ Fenton ΚΑΙ Photo - Fenton**

##### **(ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ)**

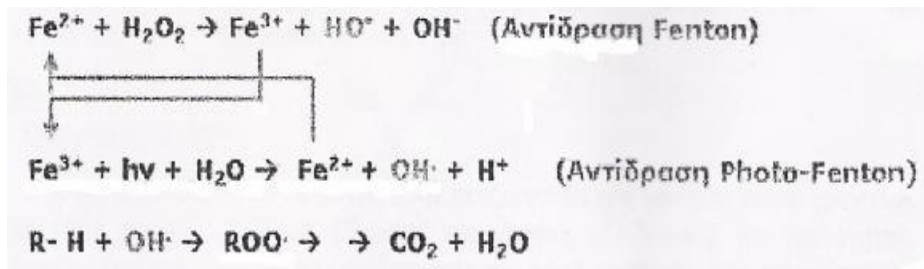
Με το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα  $Fe^{+2}$  και  $H_2O_2$ ) ικανοποιείται η οξειδωση μιας σειράς οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα. Η δημιουργία των ελευθέρων ριζών του  $OH^\cdot$  και η προσβολή από αυτές των οργανικών ουσιών από τα επεξεργασμένα απόβλητα αποτελούν την οξειδωτική ικανότητα του αντιδραστηρίου.

Ως μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής παρουσιάζονται τα εξής :

- § Η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια.
- § Η μερική μόνο οξειδωση πολλών οργανικών ρύπων.
- § Η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης.

Πολλοί ερευνητές παγκοσμίως προσπαθούν να επιτύχουν τη βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με το αντίδραστήριο Fenton και Phot-Fenton με μεθόδους ικανές να επαναανάγουν τον τρισθενή σίδηρο σε δισθενή, ώστε να μειώνεται σημαντικά η κατανάλωση αντιδραστηρίων και η παραγωγή λάσπης. Η απόδοση αυτής της μεθόδου αυξάνεται σημαντικά αν φωτίσουμε το σύστημα με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo - Fenton) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περισσότερες ρίζες του OH<sup>·</sup>, μικρότερη ποσότητα λάσπης, επειδή ανακυκλώνεται ο καταλύτης, και να οξειδώνονται πλήρως περισσότερες οργανικές ενώσεις.

Στις μεθόδους αυτές μελετάται εργαστηριακά και πιλοτικά με αξιοσημείωτα αποτελέσματα η οξειδωση πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων από τις κυριότερες ομάδες οργανικών ουσιών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, π.χ. Χρωστικές ουσίες , Χλωροφαινόλες , Διοξίνες , Τασενεργές ουσίες , Ζιζανιοκτόνα , Οργανοφωσφορικές ενώσεις, κ.α.



**Σχήμα III :** Αρχή λειτουργίας του αντιδραστήριου Photo - Fenton

Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες αποδεικνύουν ότι για να βελτιστοποιηθεί η απόδοση και το αντιδραστήριο Photo - Fenton, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σύμπλοκο του σιδήρου, όπως ο οξαλικός σίδηρος, το οποίο απορροφά μεγαλύτερο μέρος του ηλιακού φάσματος.

Συνεπώς, τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου μπορούν να συνοψισθούν στα εξής :

- § Η οξείδωση στην πράξη όλων των οργανικών ενώσεων προς CO<sub>2</sub>.
- § Η ενεργοποίηση των καταλυτών (TiO<sub>2</sub> ή Fe<sup>+3</sup>) κρίνεται ικανοποιητική και με το ηλιακό φως.
- § Η χρήση ανακυκλώσιμων και χαμηλού κόστους καταλυτών.
- § Η λειτουργία τους γίνεται υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.
- § Η δυνατότητα απολύμανσης των αποβλήτων και ανακύκλωσης του νερού.
- § Η διάσπαση των μη βιοαποικοδομήσιμων ενώσεων, όπως χρώμα-τα, φυτοφάρμακα, τασενεργές ουσίες, κ.τ.λ. διευκολύνει τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων.
- § Η απλή τεχνολογία.

## 1.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η μέθοδος στηρίζεται στην άμεση ή έμμεση οξειδωση ανόργανων ή οργανικών ρύπων και στην αναγωγική απόθεση μετάλλων. Με τη βοήθεια κατάλληλης ηλεκτροχημικής κυψέλης δύο ηλεκτροδίων εμβαπτισμένων μέσα στο απόβλητο επιτελούνται οι διεργασίες.

Ένας ανορθωτής τροφοδοτεί το σύστημα με συνεχές ρεύμα, του οποίου το θετικό άκρο λειτουργεί ως άνοδος και το αρνητικό ως κάθοδος. Και στα δύο ηλεκτρόδια συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις, δηλαδή στην άνοδο οξειδώσεις και στην κάθοδο αναγωγές. Στο ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνει χώρα η οξειδωση ρύπων ή αναγωγή μετάλλων ( απορρυπαντική δράση), ενώ στο απέναντι ηλεκτρόδιο συμβαίνει συνήθως έκλυση υδρογόνου από αναγωγή του νερού και αναγωγή διαλυτού οξυγόνου ή έκλυση οξυγόνου από οξειδωση του νερού. Η αποτελεσματικότητα του ηλεκτροχημικού καθαρισμού λυμάτων καθορίζεται από την αποδοτικότητα ρεύματος (current efficiency) ως προς την καταστροφή ενός ή περισσοτέρων ρύπων. Η αποδοτικότητα αυτή ορίζεται ως το ποσοστό του ρεύματος που καταναλώνεται για την καταστροφή των ρύπων επί του συνολικά διερχόμενου ρεύματος και εξαρτάται κυρίως από την επιλογή του υλικού του ηλεκτροδίου εργασίας με στόχο την εκλεκτική κατάλυση καταστροφής του ρύπου και παρεμπόδισης των παρασιτικών δράσεων, αλλά και τη σύσταση του διαλύματος, το σχεδιασμό και τις συνθήκες ροής της κυψέλης.

Οι ακόλουθες διεργασίες αποτελούν χαρακτηριστικές περιπτώσεις ανοδικής οξειδωσης ρύπων :

- § Έμμεση οξειδωση οργανικών ρύπων μέσω ηλεκτροχημικής παραγωγής ριζών υδροξυλίου από οξειδωση του νερού πάνω σε κατάλληλα ηλεκτρόδια (π.χ.  $\text{SnO}_2, \text{TiO}_2$ ) που ευνοούν τον σχηματισμό των ριζών αυτών σε βάρος της απλής ηλεκτρολυτικής οξειδωσης του νερού προς οξυγόνο.
- § Ηλεκτρόλυση του νερού ( π.χ. σε κατάλληλες ανόδους σταθερών διαστάσεων, Dimensionally Stable Anodes - DSAs, όπως  $\text{Pt} / \text{TiO}_2$ ,  $\text{Ir} / \text{TiO}_2$ ) και σχηματισμό αερίου οξυγόνου προς αερισμό των λυμάτων.
- § Έμμεση οξειδωση οργανικών ρύπων μέσω ηλεκτροχημικής παραγωγής και άλλων οξειδωτικών αντιδραστηρίων, όπως π.χ. όζοντος (σε ηλεκτρόδια άνθρακα), υπεροξειδίου (σε ηλεκτρόδια άνθρακα ή  $\text{PbO}_2$ ) και χλωρίου ή υποχλωρίτη (σε ηλεκτρόδια άνθρακα,  $\text{PbO}_2$  ή  $\text{Ru} / \text{TiO}_2$  DSA).
- § Απ' ευθείας οξειδωση από την άνοδο των ρύπων, όπως π.χ. κυανιούχων, ιόντων  $\text{Cr} (\text{III})$  (για επανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του ρυπογόνου  $\text{Cr} (\text{VI})$ ), σουλφιδικών ενώσεων κ.λ.π.

Περιβαλλοντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καθοδικές αντιδράσεις, κυρίως η αναγωγή και απομάκρυνση διαφόρων τοξικών μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με ηλεκτροαπόθεση τους σε τρισδιάστατα ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας (π.χ. ηλεκτρόδια αφρών ή πλεγμάτων και κλίνες σωματιδίων άνθρακα).

Χαρακτηριστικές εφαρμογές της μεθόδου αποτελούν :

§ Ο καθαρισμός λυμάτων από ιόντα Cu και Pd.

§ Η ανάκτηση Ag από φωτογραφικά υγρά.

## 1.6 ΟΖΟΝΩΣΗ

Από το 1906 στη Νίκαια της Γαλλίας οι ερευνητές χρησιμοποιούν το όζον στην επεξεργασία του πόσιμου νερού.

Το όζον χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και των υγρών αποβλήτων διότι έχει ισχυρή οξειδωτική ικανότητα. Επίσης εφαρμόζεται ως απολυμαντικό, στην απομάκρυνση ιόντων μαγνησίου και σιδήρου, στον αποχρωματισμό και στη βελτίωση της γεύσης και της οσμής του πόσιμου νερού.

Τέλος, με την οζονόλυση αυξάνεται στα επιφανειακά νερά και στα υγρά απόβλητα η κροκίδωση των σε διασπορά σωματιδίων.

Στην επεξεργασία των υδάτων χρησιμοποιείται το όζον ( $O_3$ ), για να μειωθεί το ελεύθερο χλώριο διότι κατά τη χλωρίωση δημιουργούνται χλωριωμένα παράγωγα του μεθανίου, τα οποία προκαλούν σοβαρά προβλήματα υγείας.

Η οζονόλυση σε υδατική φάση ως διεργασία ελέγχεται κινητικά και στο σύστημα παράγονται σταθερές ενώσεις με κορεσμένα άτομα άνθρακα, παρόλο που το όζον είναι θερμοδυναμικά από τα ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα.

Για να παραχθεί όζον απαιτείται αρκετά μεγάλο ποσό ενέργειας, περίπου πάνω από το 50 % του συνολικού κόστους επεξεργασίας των λυμάτων ή του πόσιμου νερού. Γι' αυτό τα τελευταία χρόνια, υιοθετούνται νέες μέθοδοι, οι οποίες εκμεταλλεύονται τη συνεργετική δράση του όζοντος με την υπεριώδη ( $O_3/UV$ ) ακτινοβολία, το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $O_3/H_2O_2$ ), διάφορους καταλύτες (καταλυτική οζόνωση) και την οζόνωση παρουσία δέσμης ηλεκτρονίων.

Αυτές οι βελτιώσεις αποσκοπούν στην αύξηση των ριζών του υδροξυλίου ( $OH^\cdot$ ), στην αύξηση της απόδοσης της οζόνωσης, καθώς και στη μείωση του κόστους επεξεργασίας.

## **1.7 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ**

Η επεξεργασία των αερίων ρύπων εμπίπτει σε δύο κατηγορίες :

- § Οι διεργασίες, οι οποίες βασίζονται σε φυσικές δραστηριότητες, όπως προσρόφηση σε στερεά, απορρόφηση σε υγρά, στις οποίες δεν συμβαίνει αλλοίωση του ρύπου αλλά μεταφορά από την αέρια στη στερεά ή υγρή φάση.
- § Οι διεργασίες, οι οποίες καταστρέφουν χημικά το ρύπο, όπως οξειδωση, αναγωγή.

Αρκετές διεργασίες από τη δεύτερη κατηγορία χρησιμοποιούν καταλύτες.

Στη συνέχεια μελετώνται οι τεχνολογίες που σχετίζονται με την οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων σε αέρια ρεύματα βιομηχανιών και ο έλεγχος των απαερίων των κινητήρων εσωτερικής καύσης (τριοδικοί καταλύτες αυτοκινήτων).

## **1.8 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΗΗΤΙΚΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

Στα αστικά κέντρα και στις βιομηχανικές περιοχές εντοπίζονται οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compound, VOC), οι οποίες αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ατμοσφαιρικών ρύπων. Οι ενώσεις αυτές είναι πτητικές (ατμοί στην ατμόσφαιρα) και περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες, αλογονάνθρακες, οξυγονούχες ενώσεις, κ.τ.λ. Η καταλυτική οξείδωση των VOCs συντελείται στην επιφάνεια στερεών καταλυτών, κυρίως ευγενών μετάλλων, οι οποίοι είναι διασπαρμένοι σε κεραμικούς μονόλιθους. Αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας αποτελεί η επιλογή βέλτιστων καταλυτών για διάφορους οργανικούς ρύπους, ώστε να ενισχύεται η ενεργότητα και η εκλεκτικότητα, η αντοχή στη δηλητηρίαση και θερμική σταθερότητα.

## **1.9 ΤΡΙΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ**

Στα μεγάλα αστικά κέντρα τα αυτοκίνητα αποτελούν σημαντική πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Οι κυριότεροι ρύποι που εκπέμπονται από τους βενζινοκινητήρες είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), οι υδρογονάνθρακες και τα οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Οι συνθήκες λειτουργίας των κινητήρων καθορίζουν την παραγωγή των ρύπων, κυρίως από το λόγο αέρα προς καύσιμο. Οι εκπομπές των βενζινοκινητήρων ελέγχονται με καταλυτική επεξεργασία των καυσαερίων στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς, οι οποίοι ανάγουν τα NO<sub>x</sub> σε άζωτο, το CO και οι υδρογονάνθρακες καίγονται.

Μεγάλο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον αποτελεί η ανάπτυξη μεθόδων για τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων (ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας, αύξηση της εκλεκτικότητας προς τα επιθυμητά προϊόντα).



Τα εργαστήρια του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών χρησιμοποιούν μεθόδους οι οποίες βασίζονται στις αλληλεπιδράσεις μετάλλου / φορέα και την ηλεκτροχημική προώθηση.

#### **1.10 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΝΕΡΟ ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ (Supercritical Water Oxidation, SCWO)**

Η μέθοδος αυτή είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή και εφαρμόζεται με επιτυχία για να διασπαστούν εύκολα αρκετές οργανικές ενώσεις. Σ' αυτή τη διεργασία η αντίδραση οξείδωσης γίνεται με νερό κοντά στο κρίσιμο σημείο του (374 °C , 218 atm).

Γύρω από το κρίσιμο σημείο διαφοροποιείται αρκετά η πυκνότητα, η διηλεκτρική σταθερά, η σταθερά ιοντικής διάστασης, το ιξώδες, η διαχυτότητα και η διαλυτική ικανότητα του νερού.

Λόγω αυτής της διαφοροποίησης των φυσικών ιδιοτήτων του, το υπερκρίσιμο νερό κρίνεται ως ιδανικό διαλυτικό μέσο για οργανικές ενώσεις , για τα αέρια ή το οξυγόνο.

Επιπλέον χρησιμεύει στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων υπό συγκεκριμένες συνθήκες με στόχο την καταστροφή των οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα.

## 1.11 ΥΓΡΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ (wet air oxidation)

Η υγρή οξείδωση ορίζεται ως η οξείδωση σε υδατική φάση οργανικών και οξειδούμενων ανόργανων ουσιών σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις παρουσία οξυγόνου ή αέρα.

Πρωτίστως η διεργασία αυτή αναπτύχθηκε για τη σταθεροποίηση και την επεξεργασία της βιολογικής λάσπης, όμως τελευταία χρησιμοποιείται για τη θερμική επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στα τοξικά και μη βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα με μέτρια ή υψηλή συγκέντρωση, διότι δεν είναι ικανά να επεξεργαστούν βιολογικά και η καύση τους από ενεργειακή άποψη δεν συμφέρει.

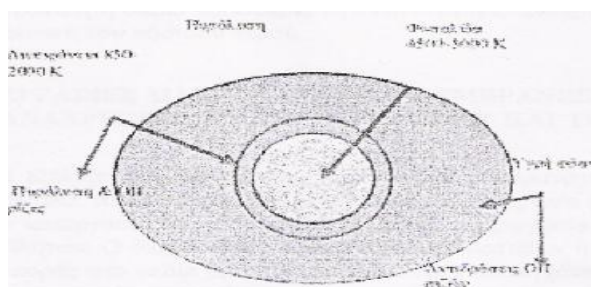
Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι :

- § Η παραμονή των παραπροϊόντων στην υγρή φάση, ενώ η αέρια φάση αποτελείται από την περίσσεια οξυγόνου ή αέρα και διοξείδιο του άνθρακα.
- § Η μέθοδος είναι αυτοσυντηρούμενη ενεργειακά για απόβλητα με οργανικό φορτίο μεγαλύτερο των 20 g / L COD.
- § Οι συνθήκες λειτουργίας ρυθμίζονται εύκολα για πλήρη ή μερική επεξεργασία.

Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος επεξεργασίας, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι τα υλικά κατασκευής πρέπει να αντέχουν την υψηλή διάβρωση και οι ενεργειακές απαιτήσεις της μεθόδου είναι αυξημένες.

## 1.12 ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΥΠΕΡΗΧΩΝ (Sonolysis)

Στην πρωτοποριακή αυτή μέθοδο οι οργανικοί ρύποι από νερά απομακρύνονται με υπερήχους, οι οποίοι έχουν συχνότητα 20 -1000 kHz. Κατά την υγρή φάση οι οργανικές ουσίες διασπώνται με τη βοήθεια υπερήχων, όπου δημιουργούνται, αναπτύσσονται και τελικά οδηγούνται σε έκρηξη φυσαλίδες. Μεταξύ των φυσαλίδων οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις είναι εξαιρετικά υψηλές. Ακόμη οι φυσαλίδες λειτουργούν ως θερμοικοί σημειακοί μικροαντιδραστήρες που περιβάλλονται από ψυχρό υγρό.



**Σχήμα IV :** Πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων για τη διάσπαση οργανικών ουσιών με χρήση υπερήχων

Η τεχνολογία αυτή εφαρμόζεται επιτυχώς στην απομάκρυνση τοξικών μικρορυπαντών από νερά, όπως χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες και τα τελευταία χρόνια οι ερευνητές προσπαθούν να εξυγιάνουν τα υγρά απόβλητα με μέτρια συγκέντρωση.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις (ΠΟΜ) είναι αρνητικά φορτισμένα ολιγομερή συγκροτήματα ιόντων οξυγόνου και κατιόντων στοιχείων μετάπτωσης.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες :

- § Ισοπολυενώσεις με γενικό τύπο  $[MmO\psi]^{P-}$   
π.χ.  $(W_{10}O_{32})^{4-}$
- § Ετεροπολυενώσεις με γενικό τύπο  $[X\chi MmO\psi]^{Q-}$   
με  $\chi < m < \psi$  π.χ.  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις στο εγγύς ορατό και υπεριώδες ή ηλιακό φως μπορούν να οξειδώσουν αρκετές οργανικές ουσίες προς σχηματισμό  $CO_2$ ,  $H_2O$  και ανόργανων ιόντων. Οι POM ανάγονται σταδιακά και συσσωρεύουν ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν στα αντιδραστήρια.

Οι POM συμμετέχουν στην απορρύπανση των υδατικών συστημάτων από οργανικούς ρύπους και μεταλλικά ιόντα.

Ακόμη, οι POM χρησιμεύουν σαν αναγωγικά αντιδραστήρια και σταθεροποιητές, με τη βοήθεια του φωτοκαταλυτικού κύκλου στην καταβύθιση μετάλλων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νανοσωματιδίων.

Παγκοσμίως, οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι δεν εμφανίζονται τα επιθυμητά αποτελέσματα στην επεξεργασία των λυμάτων ή του πόσιμου νερού όταν εφαρμόζεται μία μόνο μέθοδος, ενώ ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων μεθόδων προσφέρει περιβαλλοντικά αποδεκτές λύσεις. Γι' αυτό το λόγο οι οξειδωτικές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοσθούν σε συνδυασμό με φυσικοχημικές μεθόδους, όπως καθίζηση, κροκίδωση, διήθηση, κ.τ.λ ή με βιολογικές μεθόδους.

Επιπλέον η διήθηση (αντίστροφη ώσμωση, νανοδιήθηση, κ.τ.λ) με χρήση μεμβρανών αποτελεί μία φυσικοχημική και μη οξειδωτική μέθοδο επεξεργασίας του πόσιμου νερού και των αποβλήτων, με την οποία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν τα επεξεργασμένα λύματα ή το πόσιμο νερό.

### **1.13 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

Τα τελευταία χρόνια στην επεξεργασία του πόσιμου νερού και των υγρών βιομηχανικών ή αγροτικών αποβλήτων χρησιμοποιούνται οι μεμβράνες, λόγω του χαμηλού κόστους προμήθειάς τους. Τα στερεά σωματίδια ή οι διαλυτές ου-σίες διαχωρίζονται από τον διαλύτη με τη χρήση πίεσης και ημιδιαπερατών μεμ-βρανών, οι οποίες ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους επιτρέπουν επιλε-κτικά τη διέλευση ορισμένων μορίων. Όσο μικραίνει το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών τόσο αυξάνεται η πίεση που χρειάζεται για τη διέλευση των μορίων.

Οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες είναι κυρίως :

- § Η μικροδιήθηση (microfiltration)
- § Η υπερδιήθηση (ultrafiltration)
- § Η νανοδιήθηση (nanofiltration)
- § Η αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis)

Η μικροδιήθηση απαιτεί χαμηλή πίεση λειτουργίας (0.2 - 3.5 bar) και οι πόροι των μεμβρανών έχουν ανοίγματα 0.1 - 3 μm.

Οι συνηθέστερες εφαρμογές της μικροδιήθησης είναι : η κατεργασία νερού με υψηλό οργανικό φορτίο, βακτηρίδια και λίπη, η διύλιση χυμών, κρασιού, μπύρας, οι διεργασίες ζύμωσης, η ανάκτηση καταβυθιζόμενων μετάλλων και ο εμπλουτισμός προ-ιόντων.

Η υπερδιήθηση απαιτεί πίεση 1-10 bar, οι πόροι των μεμβρανών έχουν ανοίγματα 1 – 50 nm και μπορεί να κατακρατήσει υλικά με μέγεθος 1000 έως 1.000.000 MB ενώ οι ενώσεις με μικρότερο μοριακό βάρος περνούν μέσα από τις μεμβράνες. Η υπερδιήθηση εφαρμόζεται και στη βιομηχανία τροφίμων, όπου οι πολύτιμες ουσίες διαχωρίζονται από τα υγρά απόβλητα, όπως οι πρωτεΐνες από απόβλητα τυροκομείου.

Η νανοδιήθηση απαιτεί πίεση 15 bar, οι πόροι των μεμβρανών έχουν ανοίγματα 2 nm και μέσα από τις μεμβράνες αυτές μπορούν να διαπερνούν μόνοσθενή ιόντα μικρού μοριακού βάρους οργανικά.

Η νανοδιήθηση εφαρμόζεται στη φαρμακευτική βιομηχανία, όπου αφαιρείται χρώμα και χημικά οξέα από το πόσιμο νερό, καθώς και σκληρότητα από μεταλλικά νερά, κ.λ.π.

Η αντίστροφη ώσμωση απαιτεί πίεση 100 bar, οι πόροι των μεμβρανών έχουν ανοίγματα μικρότερα από 1nm και ουσιαστικά επιτρέπουν μόνο τη διέλευση των μορίων του νερού.

Η αντίστροφη ώσμωση με διαφορετικούς τρόπους προεπεξεργασίας υφάλμυρου ή θαλασσινού νερού εφαρμόζεται στην αφαλάτωση του νερού σε χώρες, οι οποίες αντιμετωπίζουν προβλήματα με το πόσιμο νερό, όπως Κύπρος, χώρες του Περσικού Κόλπου και της Μέσης Ανατολής, Αφρικανικές χώρες, κ.λ.π.

Επιπλέον η αντίστροφη ώσμωση χρησιμοποιείται για εργαστηριακή χρήση και στην ηλεκτρονική βιομηχανία, όπου απαιτείται υπερκαθαρό νερό, καθώς και στις βιομηχανίες, στις οποίες πρέπει να συμπυκνωθεί κάποιο προϊόν με την αφαίρεση μόνο νερού και όχι άλλων συστατικών, π.χ. συμπύκνωση χυμών, γάλακτος, διαλύματα σακχάρων, καφέ, τσαγιού, αμινοξέων και άλλων φαρμακευτικών προϊόντων.

Στις μεθόδους διαχωρισμού χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο μεμβράνες, οι οποίες κατασκευάζονται σε μικρότερα μεγέθη και μπορούν να αξιοποιήσουν τα παραπροϊόντα που παλιότερα κατέληγαν στους υδάτινους αποδέκτες.

Επομένως, με την εφαρμογή των παραπάνω μειώνεται το υψηλό οργανικό φορτίο των υγρών αποβλήτων και δεν απομονώνονται χρήσιμα συστατικά, τα οποία έχουν αυξημένο κόστος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ



## 2.1 ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΥΑΛΟΥ

### Εμπορικοί τύποι Διοξειδίου του Τιτανίου στη φωτοκατάλυση

Πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν για να διασπάσουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις ως φωτοκαταλύτη εμπορικές μορφές του διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$ , ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα, και ο χημικός τύπος του ρύπου καθορίζουν τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται στα φωτοκαταλυτικά συστήματα. Η κβαντική απόδοση του φωτοκαταλύτη αποτελεί το κυριότερο κριτήριο επιλογής του.

Η ικανότητα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας του συστήματος, δηλαδή ο αριθμός των γεγονότων ανά απορροφούμενο φωτόνιο ορίζεται ως κβαντική απόδοση. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη (μέγεθος σωματιδίων, ειδική επιφάνεια, κρυσταλλική δομή) είναι άμεσα συνυφασμένες με την κβαντική απόδοση του  $\text{TiO}_2$ . Για να βελτιωθούν λοιπόν οι φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$ , οι ερευνητές μελέτησαν και σύγκριναν διάφορους εμπορικούς τύπους του.

Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί οι εμπορικοί τύποι  $\text{TiO}_2$  που παρουσιάζονται στον Πίνακα II.

ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΠΡΟΜΗΘΕΥΤΗΣ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m <sup>2</sup> /g)	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΩΝ (nm)
PC - 100	Millenium	90	Ανατάσης	15 ± 5
PC - 500	Millenium	335	Ανατάσης	8 ± 3
AMT - 100	Tayca	290	Ανατάσης	6
AMT - 600	Tayca	56	Ανατάσης	30
P25	Degussa	50	Ανατάσης - 80% Ρουτήλιο - 20%	Ανατάσης (15 ± 5) Ρουτήλιο (37 ± 3)
Aldrich	Aldrich	10	Ανατάσης	100 -200
UV - 100	Hombikat	313	Ανατάσης	<10

**Πίνακας II :** Τυπικά χαρακτηριστικά εμπορικών τύπων σκόνης TiO<sub>2</sub>

Οι παραπάνω τύποι TiO<sub>2</sub> βρίσκονται σε μορφή σκόνης, όμως αλλάζει η κρυσταλλική τους δομή, η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων τους. Στα φωτοκαταλυτικά συστήματα έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο η Degussa P 25, η οποία με βάση τη φωτοενεργότητά της, για οποιαδήποτε σύνθεση και βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO<sub>2</sub> αποτελεί μέτρο σύγκρισης έως σήμερα.

Συνοψίζοντας πρέπει να παρασκευαστεί διοξείδιο του τιτανίου με συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες ώστε να αυξάνεται η φωτοκαταλυτική απόδοση και να εναποτίθεται συγχρόνως σε διάφορα υποστρώματα ως ακινητοποιημένο καταλύτη.

## 2.2 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ $\text{TiO}_2$ ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του  $\text{TiO}_2$  εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες :

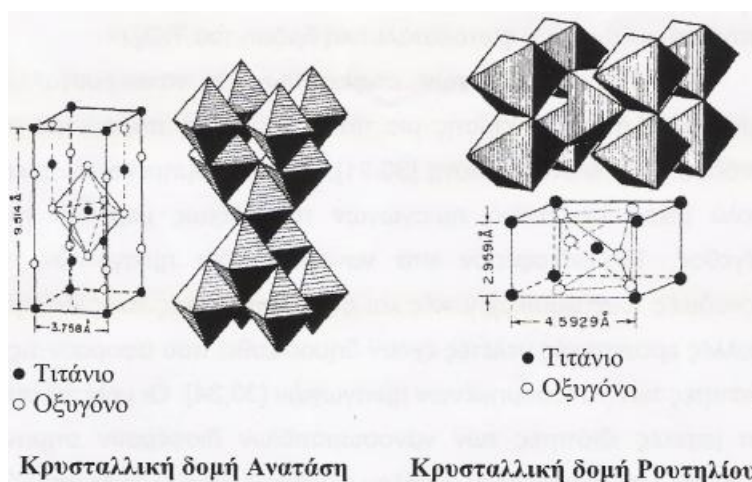
### § Η ειδική επιφάνεια του $\text{TiO}_2$ .

Όσο αυξάνεται η ειδική επιφάνεια τόσο αυξάνεται και η προσρόφηση των ουσιών στην επιφάνεια του καταλύτη. Συγχρόνως αυξάνονται η συγκέντρωση των φωτοκαταλυτικών ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ , η πιθανότητα των ενεργών συγκρούσεων καθώς και ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης. Έρευνες αποδεικνύουν ότι σκόνη  $\text{TiO}_2$  με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια συνήθως περιέχει πολλές κρυσταλλικές ατέλειες, οι οποίες ευνοούν την επανασύνδεση ηλεκτρονίου - οπής και επομένως μειώνεται η απόδοση του φωτοκαταλύτη.

### § Η κρυσταλλικότητα του $\text{TiO}_2$ .

Η κρυσταλλικότητα συμβάλλει σημαντικά στην απόδοση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Με τρεις κρυσταλλικές δομές απαντάται το διοξείδιο του τιτανίου : i) ανατάσης (τετραγωνική) , ii) ρουτήλιο (τετραγωνική) , iii) μπρουκίτη (ορθορομβική). Ακόμη το  $\text{TiO}_2$  μπορεί να βρεθεί και σε άλλες κρυσταλλικές διαμορφώσεις, π.χ. ο κοτουνίτης, ο οποίος σχηματίζεται σε πολύ υψηλές συνθήκες πίεσης. Οι δυο κρυσταλλικές διαμορφώσεις της ανατάσης και του ρουτηλίου καθορίζουν τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$ . Οι μελέτες των ερευνητών αποδεικνύουν ότι η φωτοκαταλυτική δράση οφείλεται μόνο στην παρουσία κρυσταλλικής διαμόρφωσης ανατάσης στο  $\text{TiO}_2$ .

Η αυξημένη προσροφητική ικανότητα του ανατάση και η μεγαλύτερη ταχύτητα επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής στην κρυσταλλική δομή του ρουτηλίου είναι υπεύθυνες για τη διαφορά που προαναφέρθηκε.



**Σχήμα V :** Κρυσταλλική διαμόρφωση ανατάση και ρουτηλίου  $\text{TiO}_2$

Πειραματικά όταν αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης του  $\text{TiO}_2$  πάνω από τους  $600^\circ\text{C}$ , τότε η κρυσταλλική δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτήλιο και μειώνεται η απόδοση του  $\text{TiO}_2$ .

Η παρουσία σε συγκεκριμένη αναλογία, των δύο κρυσταλλικών διαμορφώσεων του  $\text{TiO}_2$ , συμβάλλει στην άριστη φωτοκαταλυτική δράση της  
P - 25.

Άρα η αιτία της φωτοενεργότητας του  $\text{TiO}_2$  είναι η κρυσταλλική δομή του ανατάση και το ρουτήλιο συμπεριφέρεται σαν παγίδα ηλεκτρονίου.

Παρόλο αυτά συμβαίνει μείωση της ταχύτητας επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής και αύξηση της φωτοκαταλυτικής δράσης του  $\text{TiO}_2$ .

## § Το μέγεθος των σωματιδίων.

Η υψηλή απόδοση του φωτοκαταλύτη εξαρτάται από τη νανοκρυσταλλική δομή του ημιαγωγού. Οι νανοδομημένοι φωτοκαταλύτες είναι πολύ μικρά σωματίδια ημιαγωγών με μέγεθος μερικών νανομέτρων και παρουσιάζουν μοναδικές φυσικοχημικές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες. Από ερευνητικές μελέτες αποδεικνύεται ότι τα νανοσωματίδια έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά μεγάλου μεγέθους.

Στα σωματίδια ημιαγωγού με μεγαλύτερο μέγεθος, το διεγερόμενο από την απορρόφηση του φωτός ηλεκτρόνιο συναντά στη ζώνη αγωγιμότητας μεγάλη πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων μπορεί να καταλάβει ανάλογα με την κινητική του ενέργεια. Τα νανοσωματίδια έχουν μέγεθος ίδιο ή μικρότερο από το μέγεθος της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Με αυτό τον τρόπο όταν δημιουργείται ηλεκτρόνιο - οπή με φωτοβόληση, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στη διεγερμένη κατάσταση μόνο όταν αποκτήσει μεγαλύτερη κινητική ενέργεια.

Επομένως με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων κάτω από μια κρίσιμη διάμετρο, οι δημιουργούμενοι φορείς φορτίου, με το δυναμικό τους συμπεριφέρονται σαν 'μηχανικά κβάντα'. Οι ενδιάμεσες ενεργειακές ζώνες μετατοπίζονται στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας λόγω της σχάσης σε ξεχωριστές ηλεκτρονιακές ζώνες. Τα *κβαντισμένα σωματίδια* (*Q – σωματίδια*) είναι νανοσωματίδια ημιαγωγών, όπου από το μέγεθός τους εξαρτώνται οι οπτικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες που παρουσιάζουν.

Η αύξηση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αποτελούν βασικό πλεονέκτημα της χρήσης Q - σωματιδίων.

Επιπλέον η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων του ημιαγωγού, συνήθως αυξάνει το δυναμικό οξειδοαναγωγής των οπών στη ζώνη σθένους και των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και επομένως αυξάνεται η απόδοση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων.

### **§ Η συγκέντρωση υδροξυλίων στην επιφάνεια του $\text{TiO}_2$ .**

Ο φωτοκαταλυτικός ρόλος της παρουσίας ή μη υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  οφείλεται :

- Στην άμεση συμμετοχή των υδροξυλίων της επιφάνειας στο μη-χανισμό της φωτοκατάλυσης αντιδρώντας τις φωτοπαραγόμενες οπές στην επιφάνεια και δημιουργώντας δραστικές ρίζες  $\text{OH}^\cdot$ .

- Στη μεταβολή της ικανότητας προσρόφησης αφού οι ίδιες οι υδροξυλομάδες δρουν σαν προσροφητικά κέντρα στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Επιπλέον με τη δέσμευση οπών συμβάλλουν στη μείωση της ταχύ-τητας επανασύνδεσης ηλεκτρονίου - οπής.

### **§ Η μορφή του καταλύτη.**

Το  $\text{TiO}_2$  συναντάται συνήθως με τη μορφή σκόνης ή με μορφή με-γάλου μεγέθους κρυστάλλων ή με τη μορφή υμενίων. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα του  $\text{TiO}_2$  αυξάνεται λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της διασποράς της σκόνης σε διαλύματα. Ο διαχωρισμός με ακριβείς τεχνικές και η απομάκρυνσή του διοξειδίου του τιτανίου από τα διαλύματα γίνεται δύσκολα στα φωτοκαταλυτικά συστήματα αερίων ρύπων ή άλλων συστημάτων.

Με αφορμή όσα προαναφέρθηκαν παρασκευάστηκαν υμένια  $\text{TiO}_2$  νανοκρυσταλλικής δομής, μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων και μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Με σύνθεση  $\text{TiO}_2$  μέσω διαλυμάτων παρασκευάζονται υμένια, εναποτίθενται σε υπόστρωμα γυαλιού και εφαρμόζονται σε φωτοκαταλυτικά συστήματα.

## 2.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΣΩ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Η σύνθεση ομοιογενών υλικών με ελεγχόμενη στοιχειομετρία και μέγεθος σωματιδίων πλεονεκτεί στη σύνθεση  $TiO_2$  μέσω διαλυμάτων. Το  $TiO_2$  (τελικό προϊόν), απαντάται με τη μορφή σκόνης, κρυστάλλων μεγάλου μεγέθου και υμενίων. Από κρυσταλλίτες  $TiO_2$  μεγέθους μερικών νανομέτρων αποτελούνται η σκόνη και τα υμένια. Η πιο κατάλληλη μέθοδος σύνθεσης πολλών καταλυτικών εφαρμογών είναι η παρασκευή νανοκρυσταλλικών υμενίων  $TiO_2$  μέσω διαλυμάτων.

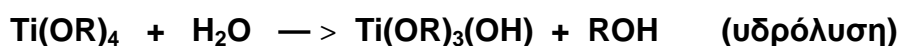
**Οι εύχρηστοι μέθοδοι σύνθεσης μέσω διαλυμάτων είναι :**

η καταβύθιση με βασικά διαλύματα ( $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ), χημική αντίδραση σε υδατικό περιβάλλον ή οργανικό περιβάλλον, όπως μεθανόλη, βουτανόλη ή τολουόλιο σε θερμοκρασία μέχρι  $250^\circ C$ , παρασκευή μέσω μικρογαλακτώματος, μέσω καύσης διαλυμάτων στους  $650^\circ C$  και σύνθεση μέσω υδρόλυσης – πολυμερισμού κολλοειδούς διαλύματος.

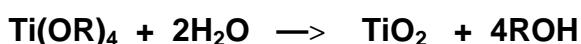
Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των σωματιδίων του  $TiO_2$  καθορίζονται κατά την παρασκευή  $TiO_2$  μέσω διαλυμάτων από τη θερμοκρασία, την πρόδρομη ένωση και τη μέθοδο παρασκευής. Η μέθοδος παρασκευής υμενίων  $TiO_2$  μέσω υδρόλυσης - πολυμερισμού κολλοειδούς διαλύματος συνιστάται λόγω της εύνοιας των συνθηκών περιβάλλοντος, του χαμηλού κόστους χημικών αντιδραστηρίων, των απλών χημικών διεργασιών και των ελεγχόμενων χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον εμπλουτίζεται το  $TiO_2$  με μέταλλα στο αρχικό διάλυμα. Ένα αλκοξειδίο του τιτανίου (ισοπροποξειδίο του τιτανίου) αποτελεί την πρόδρομη ένωση ενώ το τελικό προϊόν είναι θερμοδυναμικά σταθερά διαλύματα ή διαφανή πηκτώματα, χωρίς παρουσία ιζήματος και υμένια πορώδη, ομοιογενή και διαφανή.

## 2.4 ΥΔΡΟΛΥΣΗ – ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΛΚΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Οι πρόδρομες ενώσεις του  $TiO_2$  όπως το  $Ti(OR)_4$ , οι οποίες είναι ιδιαίτερα δραστικές στην προσβολή του νερού και δεν μπορούν να ελέγχουν εύκολα τις αντιδράσεις υδρόλυσης - πολυμερισμού συμβάλλουν στην πορεία των αντιδράσεων αυτών. Η κλασική μέθοδος υδρόλυσης - πολυμερισμού ενός αλκοξειδίου του τιτανίου σε υδατικό περιβάλλον ακολουθεί τα παρακάτω βασικά στάδια των αντιδράσεων :



Η συνολική αντίδραση είναι :



Σωματίδια  $TiO_2$  με μεγάλο μέγεθος, ανομοιογενή δομή και πηκτώματα κακής ποιότητας δημιουργούνται στην περίπτωση που τα διαλύματα έχουν πρόδρομη ένωση αλκοξειδίου του τιτανίου, καθώς η επαφή με το νερό οδηγεί σε βίαιη υδρόλυση του αλκοξειδίου και άμεση καταβύθιση ιζήματος υδροξειδίου του τιτανίου ( $TiOH$ ). Επιπλέον η φύση της πρόδρομης ένωσης καθορίζει την ταχύτητα υδρόλυσης του αλκοξειδίου. Πρέπει να ελέγχεται η υδρόλυση του αλκοξειδίου για να παραχθούν ομογενή διαλύματα και υμένια καλής ποιότητας.



## 2.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ

Με τη μέθοδο των αναστροφών μικκυλίων παρασκευάζεται  $TiO_2$ , στην οποία υδρολύεται και πολυμερίζεται το αλκοξειδίο του τιτανίου, με ελεγχόμενο τρόπο, με στόχο τη μείωση της ταχύτητας υδρόλυσης του αλκοξειδίου και τη δημιουργία ενός ομογενούς πολυμερικού οργανικού - ανόργανου προϊόντος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή υμενίων  $TiO_2$  μικρού μεγέθους σωματιδίων, μεγάλου πορώδους και ειδικής επιφάνειας. Σ' αυτή τη μέθοδο λαμβάνει μέρος το Triton X-100, ένα υδροφιλικό τασιενεργό μόριο, το οποίο δεσμεύει το νερό με τις πολικές του ομάδες σε οργανικό περιβάλλον και μειώνει την ταχύτητα προσβολής των αλκοξυομάδων του τιτανίου από το νερό. Στη συνέχεια περιγράφεται η μέθοδος των αναστροφών μικκυλίων και ο ρόλος του τασιενεργού μορίου.

**Τασιενεργές ή επιφανειακώς ενεργές** καλούνται οι ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν υδρόφιλες και υδρόφοβες ιδιότητες συγχρόνως, π.χ. Triton X - 100.

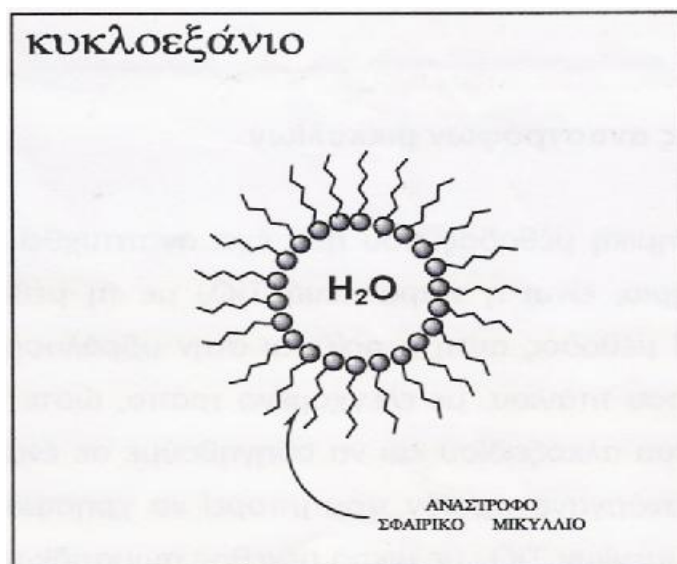
Κατά την παρουσία αυτών των μορίων, η επιφανειακή τάση στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ ελαίου και νερού μειώνεται. Το υδρόφιλο μέρος του μορίου ( πολική κεφαλή ), το οποίο συμβολίζεται με το σφαιρικό τμήμα του, συνδέεται με μία αλειφατική αλυσίδα (υδρόφοβο μέρος).

Τα επιφανειακώς ενεργά μόρια διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες αναλόγως το είδος του φορτίου που φέρει το πολικό κομμάτι :

- *ανιονικά* : φέρουν αρνητικό φορτίο
- *κατιονικά* : φέρουν θετικό φορτίο
- *αμφοτεριονικά* : στο μόριο υπάρχουν και τα δυο είδη φορτίων
- *μη ιοντικά* : η πολική κεφαλή δεν φέρει φορτίο.

Τα ανάστροφα μικύλλια αναφέρονται στον τρόπο που τοποθετούνται οι αλειφατικές αλυσίδες των τασιενεργών μορίων ως προς τη συνεχή φάση.

Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η διάταξη των επιφανειακώς ενεργών μορίων.



**Σχήμα VI** : Ανάστροφα μικύλλια επιφανειακώς μορίων σε κυκλοεξάνιο

Για να παρασκευαστούν κolloειδή σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου συμβάλλει σημαντικά η παραγωγή αναστρόφων μικυλλίων όπου μειώνεται η ποσότητα του νερού. Μη ομογενή διαλύματα δημιουργούνται όταν αναμειγνύεται το αλκοξειδίο του τιτανίου με το νερό. Για τον έλεγχο της υδρόλυσης του αλκοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιείται μία μέθοδος με σκοπό την παραγωγή κolloειδών σωματιδίων  $TiO_2$  σ' ένα ομογενές, ευσταθές διάλυμα, λόγω του ότι η ποσότητα του νερού αποτελεί τη διεσπαρμένη φάση στο μικρογαλάκτωμα και αν αυτή μεταβληθεί διαφοροποιείται το τελικό αποτέλεσμα. Τα προϊόντα δεν αναπτύσσονται επειδή στο εσωτερικό του μικυλλίου είναι περιορισμένα τα αντιδρώντα με αποτέλεσμα να παράγονται σωματίδια ημιαγωγών μικρών διαστάσεων της τάξεως των μερικών δεκάδων νανομέτρων. Τα διαλύματα των αναστρόφων μικκυλλίων, όπου στο εσωτερικό τους υδρολύεται - πολυμερίζεται ένα αλκοξειδίο, εξελίσσονται σε πηκτώματα, και για να παραχθεί το τελικό προϊόν πραγματοποιούνται μερικές χημικές αντιδράσεις. Γι' αυτό το λόγο η διεργασία αυτή χαρακτηρίζεται μη αντιστρεπτή.

Κατά την εκκίνηση των διεργασιών το υλικό έχει τη μορφή διαλύματος, επομένως τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη ομοιογένεια και αποκτούν οποιαδήποτε επιθυμητή μορφή (υμένια, μονόλιθοι). Ακόμη τα συστατικά αναμειγνύονται σε μοριακό επίπεδο.

Ως τη δημιουργία των λεπτών υμενίων του Διοξειδίου του Τιτανίου εκτελούνται τα παρακάτω στάδια :

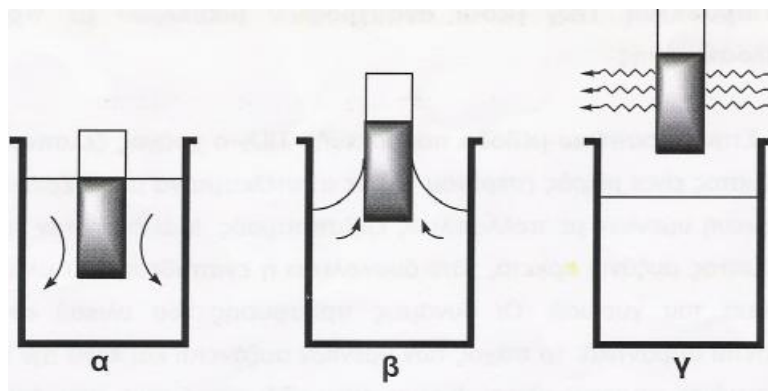
- Αναμειγνύονται τα συστατικά του διαλύματος.
- Εξελίσσεται το διάλυμα σε πήκτωμα.
- Σχηματίζονται λεπτά υμένια.
- Θερμαίνονται υψηλά τα υμένια ώστε να σχηματιστούν σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου και να απομακρυνθούν οι οργανικές ουσίες .

## 2.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ $\text{TiO}_2$ ΜΕΣΩ ΑΝΑΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ

Για την παρασκευή των υμενίων  $\text{TiO}_2$  μέσω ανάστροφων μικκυλίων ακολουθείται η παρακάτω πειραματική διαδικασία :

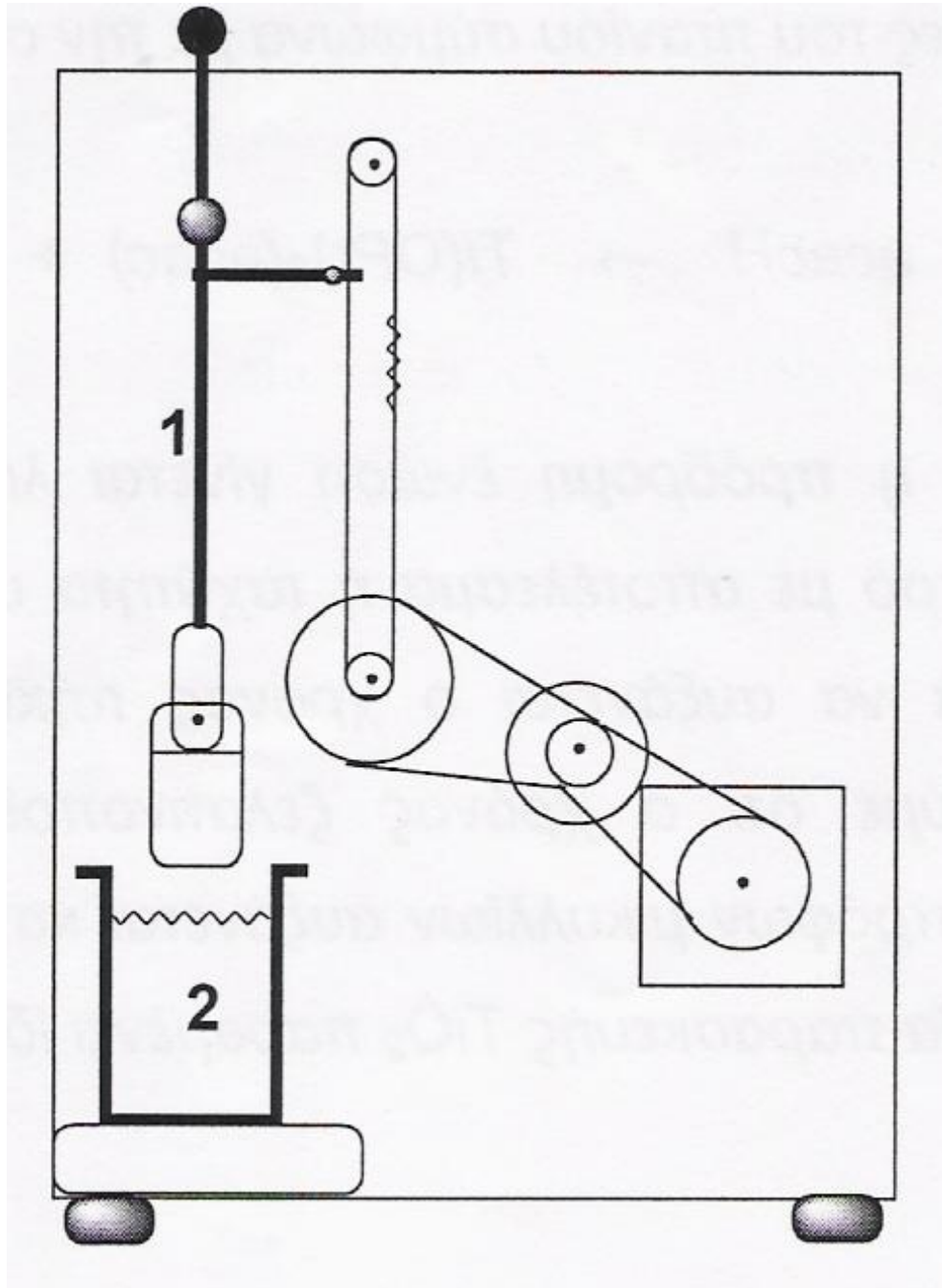
- Σε 10 ml κυκλοεξανίου (0,4 M στο διάλυμα) προσθέτουμε 1,35 gr Triton X-100 (0,4 M) υπό συνεχή ανάδευση. Ύστερα προσθέτουμε 0,072 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (0,2 M). Δημιουργούνται και εμφανίζονται μικκύλια σε διασπορά στο διάλυμα του Triton και το  $\text{H}_2\text{O}$  με την προσθήκη του νερού. Κατόπιν θερμαίνουμε συνεχώς το διάλυμα πάνω από τους  $25^\circ\text{C}$ . Με αυτό τον τρόπο δεν διαχωρίζεται το διάλυμα και δεν καταβυθίζονται τα μικκύλια. Για να μην εξατμιστεί ο διαλύτης προσθέτουμε 0,53 ml ισοπροποξειδίο του τιτανίου (0,2 M) και σε κλειστή κωνική φιάλη αναδεύουμε το διάλυμα για 30 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την πειραματική διαδικασία το διάλυμα παραμένει διαυγές και ομογενές.

Έπειτα παίρνουμε κομμάτια γυαλιού καθορισμένων διαστάσεων και καθαρίζουμε την επιφάνειά τους με διάλυμα χρωμοθειικού οξέος, με υπερήχους σε διάλυμα αιθανόλης και τα πυρώνουμε στους  $550^\circ\text{C}$  για να απομακρυνθούν ακαθαρσίες στην επιφάνειά τους. Με πολλαπλούς εμβαπτισμούς εναποτίθεται το υλικό στην επιφάνεια του γυαλιού.



**Σχήμα VII :** α) στάδιο εμβύθισης του γυαλιού στο διάλυμα  
β) διαδικασία ανάσυρσης του γυαλιού  
γ) παραμονή του υμενίου στον αέρα για να εξατμιστεί ο διαλύτης.

Με το χέρι ή μέσω συσκευής με την οποία ανασύρονται με ελεγχόμενο ρυθμό τα υποστρώματα εμβαπτίζεται το γυαλί στο διάλυμα των αναστρόφων μικκυλίων. Στο παρακάτω σχήμα εμφανίζεται η αρχή λειτουργίας της συσκευής.



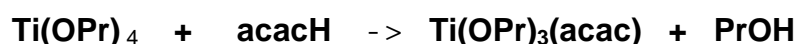
**Σχήμα VIII :** Συσκευή εμβαπτίσεως γυαλιών. Το κινητό της στέλεχος (1) συγκρατεί τα γυαλιά τα οποία εμβαπτίζονται στο διάλυμα (2).

## 2.7 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ $TiO_2$ ΜΕΣΩ ΑΝΑΣΤΡΟΦΩΝ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΚΕΤΥΛΟΑΚΕΤΟΝΗΣ

Σ' αυτή τη μέθοδο παρασκευής  $TiO_2$  ο χρόνος ζελατινοποίησης του λύματος είναι μικρός, περίπου 1 h. Γι' αυτό το λόγο μειώνεται η παρασκευή υμενίων με πολλαπλούς εμβαπτισμούς. Επιπλέον η εναπόθεση του υλικού στο γυαλί γίνεται δύσκολα όσο αυξάνεται το ιξώδες του λύματος. Οι δυνάμεις πρόσφυσης του υλικού στο γυαλί περιορίζονται αρκετά, το πάχος των υμενίων αυξάνεται, ενώ κατά την πύρωση των υμενίων παρατηρούνται έντονα τριχοειδή φαινόμενα με αποτέλεσμα να σπάει το υλικό στην επιφάνεια του γυαλιού.

Είναι αναγκαίο να τροποποιηθεί η πρόδρομη ένωση με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ζελατινοποίησης του λύματος, τη μείωση της ταχύτητας υδρόλυσής του καθώς και τον περιορισμό της εμφάνισης των προαναφερθέντων φαινομένων.

Κατόπιν προσθέτουμε το ισοπροποξειδίου του τιτανίου ενώ αμέσως μετά μερικές σταγόνες ακετυλοακετόνης ( $acacH$ ). Μελέτες αποδεικνύουν ότι τροποποιείται χημικά το αλκοξείδιο και υποκαθιστάται η μια  $acacH$  από τις τέσσερις αλκοξυομάδες του τιτανίου με την προσθήκη στο κolloειδές διάλυμα σύμφωνα με την αντίδραση :



Με τη μέθοδο αυτή η πρόδρομη ένωση προσβάλλεται πιο δύσκολα από το νερό με στόχο να μειώνεται η ταχύτητα υδρόλυσης και να αυξάνεται ο χρόνος πήκτωσης του διαλύματος. Ακόμη αυξάνεται ο χρόνος ζελατινοποίησης του κολλοειδούς διαλύματος των αναστρέφων μικκυλίων κατά 24 h.

## 2.8 ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΑΛΚΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Η χημική τροποποίηση του αλκοξειδίου με επίδραση οργανικού οξέος είναι μια μέθοδος, η οποία ελέγχει την υδρόλυση του  $Ti(OPr)_4$ .

Στο γεγονός της παρουσίας των ηλεκτροαρνητικών αλκοξυομάδων οφείλεται η δραστικότητα των αλκοξειδίων του τιτανίου. Το άτομο του τιτανίου είναι ιδιαίτερα δραστικό λόγω της ηλεκτραρνητικότητας των αλκοξυομάδων σε πυρηνόφιλα αντιδραστήρια του τύπου  $XOH$  μέσω των υδροξυλομάδων  $(OH)$ .

Η γενική αντίδραση είναι :



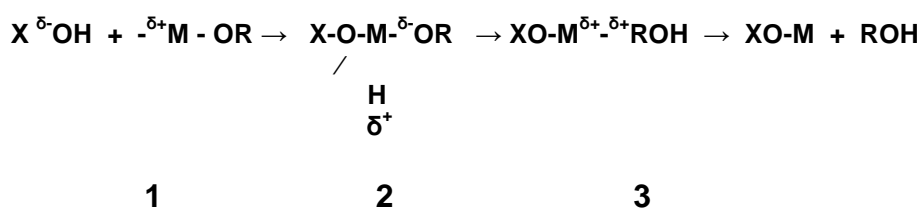
(υπόστρωμα) (πυρηνόφιλο αντιδραστήριο) (αποχωρούσα ομάδα)

Ανάλογα με τον τύπο του  $X$ , η παραπάνω αντίδραση μπορεί να δημιουργεί :  
α) υδρόλυση αν  $X = H$ , β) πολυμερισμό αν  $X = M$ , γ) χημική τροποποίηση του αλκοξειδίου του τιτανίου αν  $X = R'$ .



Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση περιγράφεται με τα ακόλουθα στάδια :

- Πυρηνόφιλη προσβολή της ΧΟΗ ομάδας στο θετικά φορτισμένο άτομο του τιτανίου
- Μεταφορά πρωτονίου από το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο στην αποχωρούσα ομάδα
- Αποχώρηση θετικά φορτισμένης ομάδας από το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

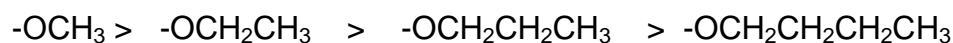


Ο μηχανισμός της αντίδρασης εξαρτάται από το μερικό φορτίο ( $\delta^+$  ή  $\delta^-$ ) τόσο στο αλκοξειδίο όσο και στο ενδιάμεσο στάδιο  $(\text{HOX}) - \text{M} - (\text{OR})_n$ .

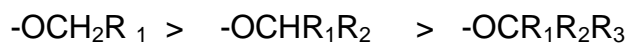
Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναλύεται λεπτομερέστερα από το Μοντέλο Μερικού Φορτίου.

Η πρόδρομη ένωση του αλκοξειδίου καθορίζει την ταχύτητα των αντιδράσεων στην υδρόλυση του  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ . Αν μεταβάλλουμε διάφορες παραμέτρους της ταχύτητας της αντίδρασης τότε παρασκευάζονται διάφοροι τύποι προϊόντων ή διαφορετικοί σχηματισμοί των τελικών προϊόντων. Επιπλέον με διάφορους τρόπους μειώνεται η ταχύτητα υδρόλυσης του αλκοξειδίου.

Η αύξηση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας των αλκοξυομάδων προκαλεί τη μείωση της ταχύτητας υδρόλυσης του αλκοξειδίου του τιτανίου σε υδατικό διάλυμα :



Καθώς και στην ύπαρξη πρωτοταγών , δευτεροταγών ή τριτοταγών αλκοξυομάδων του τιτανίου :

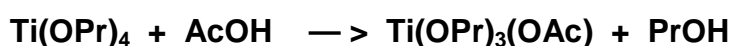


Η αύξηση του όγκου των υποκατάστατων καθώς αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα των αλκοξυομάδων και εμποδίζεται στερικά , αναλόγως τη συντακτική δομή των αλκοξυομάδων του τιτανίου καθορίζει τις προαναφερθέντες σειρές δραστηριότητας των αλκοξυομάδων. Λιγότερο δραστικό όταν προσβάλλεται από το νερό, εμφανίζεται το ισοπροποξειδίο σε σχέση με άλλα αλκοξείδια του τιτανίου. Αν τροποποιηθεί χημικά η πρόδρομη ένωση με οργανικά οξέα τότε η ταχύτητα υδρόλυσης του αλκοξειδίου μειώνεται και ταυτόχρονα ο χρόνος πήκτωσης αυξάνεται.

## 2.9 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ $Ti(OPr)_4$

Στη μέθοδο υδρόλυσης - πολυμερισμού, η ταχύτητα υδρόλυσης αυξάνεται χρησιμοποιώντας τους καταλύτες οξέων, όπως το τετρααιθοξείδιο του πυριτίου (TEOS), το οποίο έχει χρόνο πήκτωσης 1000 h και με την παρουσία HCl γίνεται μικρότερος, δηλαδή 92 h ενώ με την παρουσία οξικού οξέος (AcOH), αν το pH δεν είναι υψηλό, μειώνεται ακόμη περισσότερο και φθάνει τελικά τις 72 h.

Όταν παρασκευάζεται  $TiO_2$  το οξικό οξύ λειτουργεί αντιστρόφως σχετικά με ότι αναφέρθηκε προηγουμένως. Συνεπώς στο διάλυμα δεν δημιουργείται και δεν καταβυθίζεται το ίζημα, με αποτέλεσμα την υψηλή άνοδο του χρόνου πήκτωσης του διαλύματος. Το οξικό οξύ ενεργεί συγχρόνως ως καταλύτης της αντίδρασης και πυρηνόφιλος υποκαταστάτης στην πρόδρομη ένωση εντός διαλύματος με αλκοξείδιο του τιτανίου. Μια εξώθερμη αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης λαμβάνει χώρα όταν ενώνεται το αλκοξείδιο του τιτανίου  $Ti(OPr)_4$  με το οξικό οξύ (AcOH) όπως φαίνεται παρακάτω :



Στην παραπάνω αντίδραση υποκατάστασης παρατηρείται ότι μόνο οι ισοπροποξυομάδες του τιτανίου υδρολύονται ενώ κατά τον πολυμερισμό του διαλύματος το τιτάνιο παραμένει ενωμένο με τον διδοντικό οξικό υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου πήκτωσης του διαλύματος και τη μείωση της ταχύτητας υδρόλυσης του αλκοξειδίου.

Η αντίδραση εστεροποίησης του οργανικού οξέος και της αλκοόλης στην οποία παρέχονται μικρές ποσότητες νερού ( $H_2O$ ) αποτελεί έναν ακόμα μηχανισμό, με τον οποίο επιδρά το οξικό οξύ ( $AcOH$ ) στο  $Ti(OPr)_4$  σε αλκοολικό διαλύτη. Το αλκοξείδιο του τιτανίου προσβάλλεται και υδρολύεται από το  $H_2O$  που σχηματίζεται από την αντίδραση εστεροποίησης. Επιπλέον άλλος ένας μηχανισμός λαμβάνει χώρα κατά την προσθήκη άλλων οργανικών οξέων, π.χ. οξαλικό οξύ ( $H_2C_2O_4$ ).

## **2.10 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ $TiO_2$ ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ $Ti(OPr)_4$ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ**

Η ακόλουθη πειραματική διαδικασία εφαρμόζεται για να παρασκευαστούν υμένα  $TiO_2$ :

### **§ Μέθοδος με οξικό οξύ ( $AcOH$ )**

Ποσότητα 0,7 gr Triton X - 100 διαλύεται σε 3,8 ml απόλυτης αιθανόλης ( $EtOH$ ), αναδεύοντας συνεχώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ύστερα από 10 min προστίθονται 0,72 ml  $AcOH$  και 0,36 ml  $Ti(OPr)_4$ . Μετά το πέρασμα 30 min, όπου το διάλυμα παρέμεινε σε κλειστό δοχείο υπό συνεχή ανάδευση, αρχίζει η εναπόθεση σε υπόστρωμα γυαλιού. Για να παρασκευαστούν υμένα  $TiO_2$  ακολουθείται η πειραματική διεργασία των αναστροφών μικκυλίων. Το  $Ti(OPr)_4$  αναμιγνύεται με το οξικό οξύ ( $AcOH$ ) σε αλκοολικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την πραγματοποίηση κάποιων αντιδράσεων, οι οποίες για στοιχειομετρική ευκολία αναφέρονται σε μια από τις αλκοξυομάδες του τιτανίου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



### § Μέθοδος με οξαλικό οξύ ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )

Ποσότητα 0,7 gr Triton X -100 διαλύεται σε 3,8 ml απόλυτης αιθανόλης (EtOH), αναδεύοντας συνεχώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ύστερα από 10 min προστίθενται 15 mg  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  και 0,36 ml  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ . Τα επόμενα 30 min το διάλυμα παρέμεινε σε κλειστό δοχείο υπό συνεχή ανάδευση. Η υπόλοιπη πειραματική διαδικασία είναι ίδια με τη μέθοδο με οξικό οξύ.

Το Triton X-100 σ' αυτές τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να παρασκευαστούν υμένα  $\text{TiO}_2$ , τροποποιώντας την πρόδρομη ένωση με οργανικά οξέα, οργανώνει τη δομή του  $\text{TiO}_2$  πάνω στο υπόστρωμα υάλου.

Για να δημιουργηθεί και να οργανωθεί η μεσοπορώδης δομή του υλικού καθώς και να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια των υμενίων  $\text{TiO}_2$  συμβάλλουν σημαντικά τα τασιενεργά μόρια, όπως αποδεικνύουν οι επιστήμονες.

## 2.11 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ Degussa P25

Με σκοπό όλα τα δείγματα να έχουν την ίδια μορφή και να συγκρίνονται εύκολα πρέπει να παρασκευαστεί ακινητοποιημένο εμπορικό  $\text{TiO}_2$ .

Η πειραματική διαδικασία που λαμβάνει χώρα για την παρασκευή υμενίων Degussa P25 είναι :

§ Ποσότητα 20 mg Degussa P25 αναμιγνύεται με 10 ml EtOH, αναδεύοντας συνεχώς σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παραμένει υπό αιώρηση στο διαλύτη. Κατόπιν προστίθεται στο διάλυμα 1 gr Tri ton X -100 με αποτέλεσμα να προσφύεται το υλικό πάνω στο υπόστρωμα υάλου. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με τις προηγούμενες μεθόδους η απαιτούμενη ποσότητα Degussa P25 εναποτίθεται σε υπόστρωμα υάλου.

## 2.12 ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΑ ΥΜΕΝΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ $\text{TiO}_2$

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του  $\text{TiO}_2$  βελτιώνει την παρασκευή υμενίων  $\text{TiO}_2$ , τα οποία εμπλουτίζονται με μέταλλα. Γι' αυτό τον εμπλουτισμό χρησιμοποιείται η μέθοδος παρασκευής  $\text{TiO}_2$  με επίδραση οργανικού οξέος (AcOH). Με απλές χημικές διεργασίες προσθέτονται τα μέταλλα, όπως Fe, Cr, Co σε διάφορες συγκεντρώσεις στο αρχικό διάλυμα με τη μορφή ένυδρων αλάτων.

## 2.13 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ TiO<sub>2</sub> ΜΕ Fe, Cr, Co

### § Προσθήκη Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O

Ο ένυδρος νιτρικός σίδηρος διαλύεται σε 7,6 ml απόλυτης αιθανόλης (EtOH) και έπειτα προστίθεται Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η προσθήκη αυτή ακολουθεί την πειραματική διαδικασία της παρασκευής υμενίων TiO<sub>2</sub> μέσω χημικής τροποποίησης του Ti(OPr)<sub>4</sub> με οργανικά οξέα, αφού διπλασιάσουμε τις ποσότητες των αντιδραστηρίων. Μελετώνται οι συγκεντρώσεις του Fe 5%, 20%, 30%, οι οποίες εκφράζονται σε ατομική αναλογία σχετικά με το τιτάνιο (Ti).

### § Προσθήκη Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 9H<sub>2</sub>O

Η συγκέντρωση του Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O που προστίθεται στο αρχικό διάλυμα αλλάζει, όμως η υπόλοιπη πειραματική διαδικασία παραμένει ίδια. Μελετώνται οι συγκεντρώσεις του Cr 2%, 20%, 30%, οι οποίες εκφράζονται σε ατομική αναλογία σχετικά με το τιτάνιο (Ti).

### § Προσθήκη Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> • 6H<sub>2</sub>O

Εδώ μελετώνται οι συγκεντρώσεις του Co 7%, 28%, 42%, οι οποίες εκφράζονται σε ατομική αναλογία σχετικά με το τιτάνιο (Ti).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

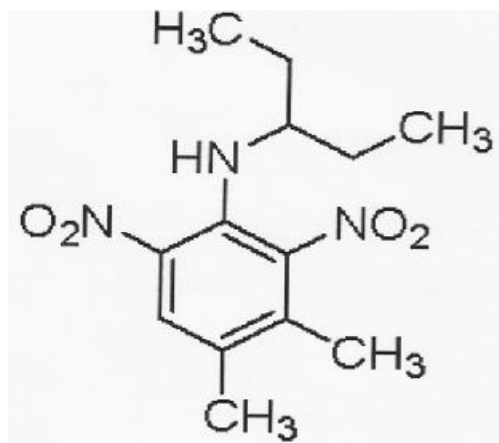


### **3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήσαμε τα φυτοφάρμακα :

- **36191 Pendimethalin** : αποτελεί την επιστημονική ονομασία ή **PESTANAL** : αποτελεί την εμπορική ονομασία και
- **AZT**

Ο χημικός τύπος του πρώτου φυτοφαρμάκου παρουσιάζεται παρακάτω :



Τα χαρακτηριστικά στοιχεία αυτού του φυτοφαρμάκου είναι :

ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	:	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ	:	281.31
ΑΡΙΘΜΟΣ CAS	:	40487-42-1
ΑΡΙΘΜΟΣ BEILSTEIN REGISTRY	:	2157711
ΑΡΙΘΜΟΣ EG/EC	:	2549382
ΑΡΙΘΜΟΣ MDL	:	MFCD00055332

Ο χημικός τύπος του δεύτερου φυτοφαρμάκου εμφανίζεται παρακάτω :

N - [ [ ( 4,6 - διμεθόξυ πυραμοειδής - 2 ) - άμινο ] καρβονύλιο ] - 1 - μεθύλιο - 4 - ( 2 - μεθύλιο - 2 H - τετραζόλη - 5 ) - 1 H - πυραζόλη - 5 - σουλφονομάδα

Οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες αυτού του φυτοφαρμάκου είναι :

ΠΙΕΣΗ ΑΤΜΟΥ	:	$4 \cdot 10^{-9}$ Pa
ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ (mg/L, 25 °C)	:	72.3 (pH = 5) 1050 (pH = 7) 6536 (pH = 9)
ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΔΙΑΛΥΤΙΚΑ (g/L, 25 °C)	:	ΑΚΕΤΟΝΗ 26.4 ΜΕΘΑΝΟΛΗ 2.1 ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΛΙΟ 13.9
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ	:	$68 \cdot 10^{-3}$ Nm (24 °C)
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ	:	170°C

### **3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΕ ΤΟ ΠΡΩΤΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ**

#### **Παρασκευή διαλύματος TiO<sub>2</sub> (1<sup>η</sup> Μέθοδος)**

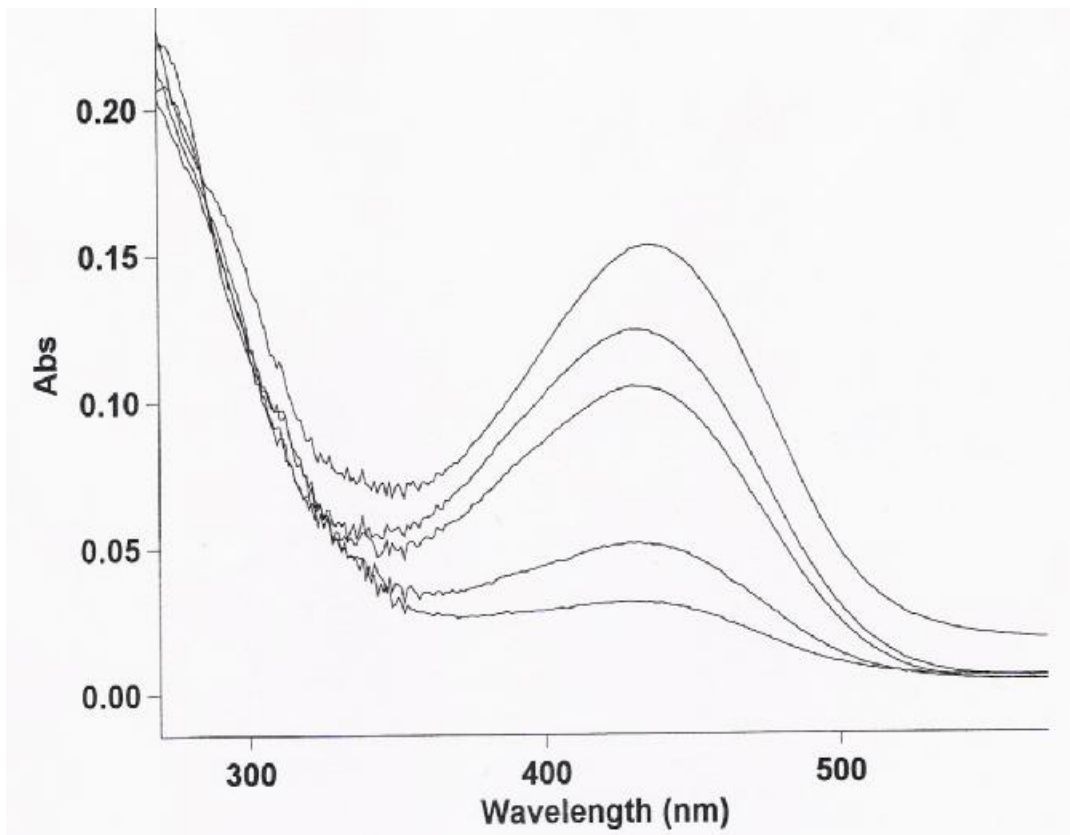
Για να παρασκευαστεί διάλυμα TiO<sub>2</sub> απαιτούνται οι εξής ποσότητες :

- § 2.88 gr τασιενεργό μόριο (Triton X-100)
- § 16 ml αλκοόλη (αιθανόλη)
- § 1.68 ml οξικό οξύ
- § 1.44 ml Titanium isopropoxide (αλκοξειδίο του τιτανίου)

Αρχικά αναμιγνύουμε το τασιενεργό μόριο (Triton X - 100) και την αιθανόλη με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Κατόπιν προσθέτουμε το οξικό οξύ και το αλκοξειδίο του τιτανίου.

Έπειτα χρησιμοποιούμε γυάλινα slides, τα οποία καθαρίζουμε με αιθανόλη (ή ακετόνη), τα εμβαπτίζουμε ένα - ένα στο διάλυμα που παρασκευάσαμε προηγουμένως για λίγα δευτερόλεπτα, τα αφαιρούμε και τα μεταφέρουμε με τη βοήθεια μανταλακίου στο φούρνο του εργαστηρίου, όπου τα θερμαίνουμε για 10 min στους 550°C. Η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται γύρω στις επτά με οκτώ φορές ώστε να δημιουργηθούν και οι ανάλογες στρώσεις.

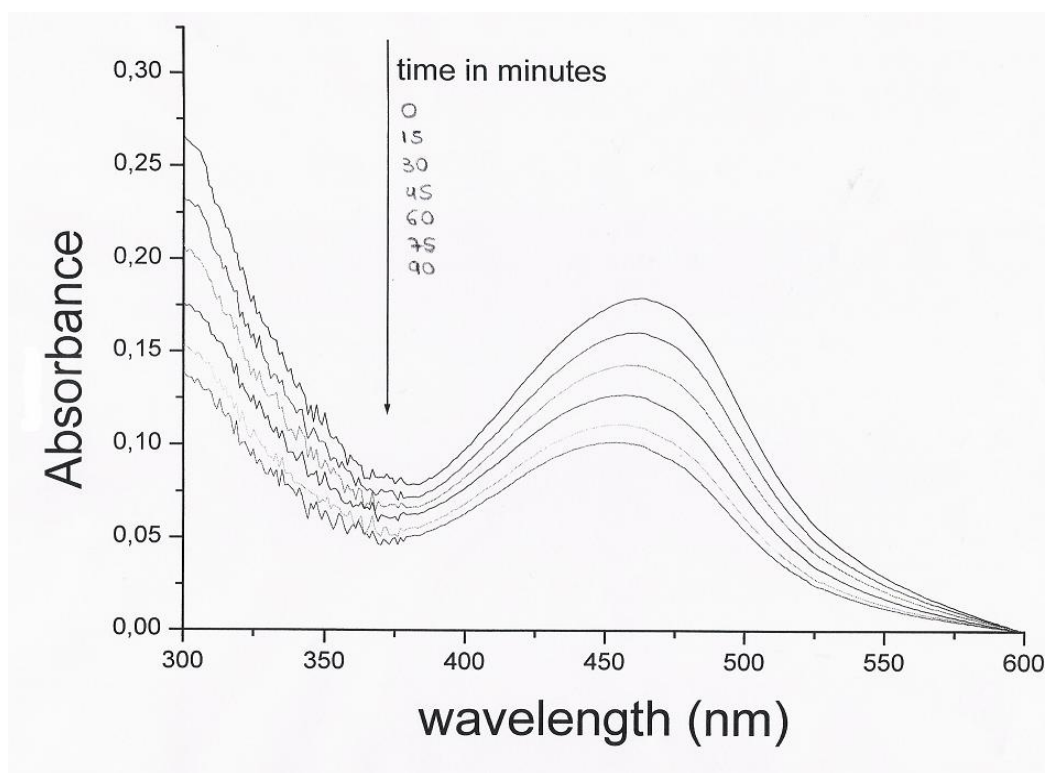
Στη συνέχεια τοποθετούμε στο φασματοφωτόμετρο υπεριώδους ορατήσαςκτινοβολίας ένα slide καθαρό (TiO<sub>2</sub>), διορθώνουμε τη βάση και αφαιρούμε το slide. Τώρα τοποθετούμε ένα slide με τις επιστρώσεις και με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή παίρνουμε το παρακάτω διάγραμμα :



## Πείραμα φυτοφαρμάκου χωρίς παρουσία $\text{TiO}_2$

Σε αυτό το πείραμα καθαρίζουμε τα slides με αιθανόλη και τα εμβαπτίζουμε απευθείας στο φυτοφάρμακο χωρίς να εμποτιστούν αρχικά με διοξείδιο του τιτανίου. Η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου είναι 40 mg / lt. Η πειραματική διαδικασία παραμένει η ίδια, όμως τα slides τα θερμαίνουμε 15 min στο φούρνο και επαναλαμβάνουμε έξι με επτά φορές ώστε να δημιουργηθούν και οι ανάλογες στρώσεις.

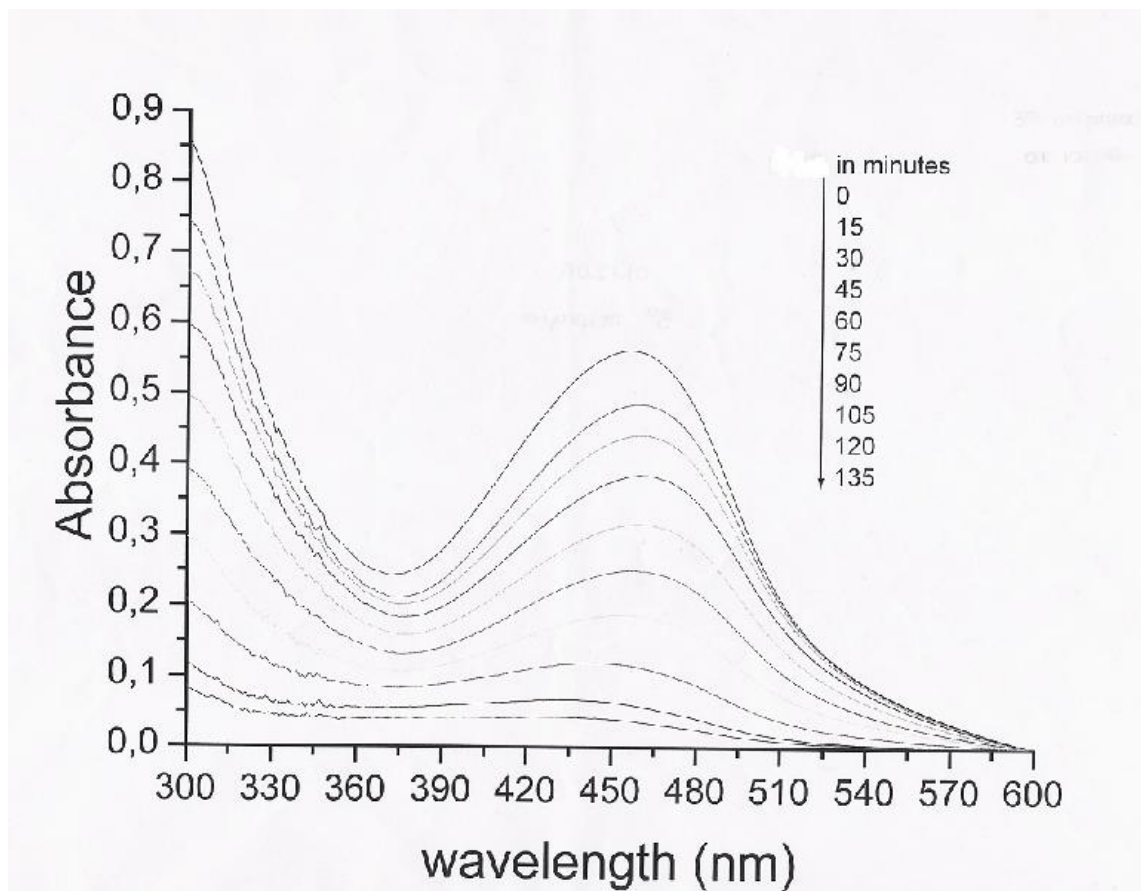
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα :



## Πείραμα φυτοφαρμάκου με προσθήκη $\text{TiO}_2$

Η πειραματική διαδικασία παραμένει λοιπόν η ίδια με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούμε slides, τα οποία πρώτα έχουν εμβαπτιστεί σε διάλυμα  $\text{TiO}_2$  και διαδοχικό ψήσιμο στους  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται δέκα με έντεκα φορές με σκοπό να δημιουργηθούν οι ανάλογες στρώσεις.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα :



## Παρασκευή διαλύματος $\text{TiO}_2$ (2<sup>η</sup> Μέθοδος)

Για να παρασκευαστεί διάλυμα  $\text{TiO}_2$  απαιτούνται οι εξής ποσότητες :

- 1 gr Polyethylenglykol 2000 ή Peg 2000 [Poly (ethylene glycol)]
- 8 gr αιθανόλη
- 1 gr Titanium isopropoxide (αλκοξειδίο τιτανίου)

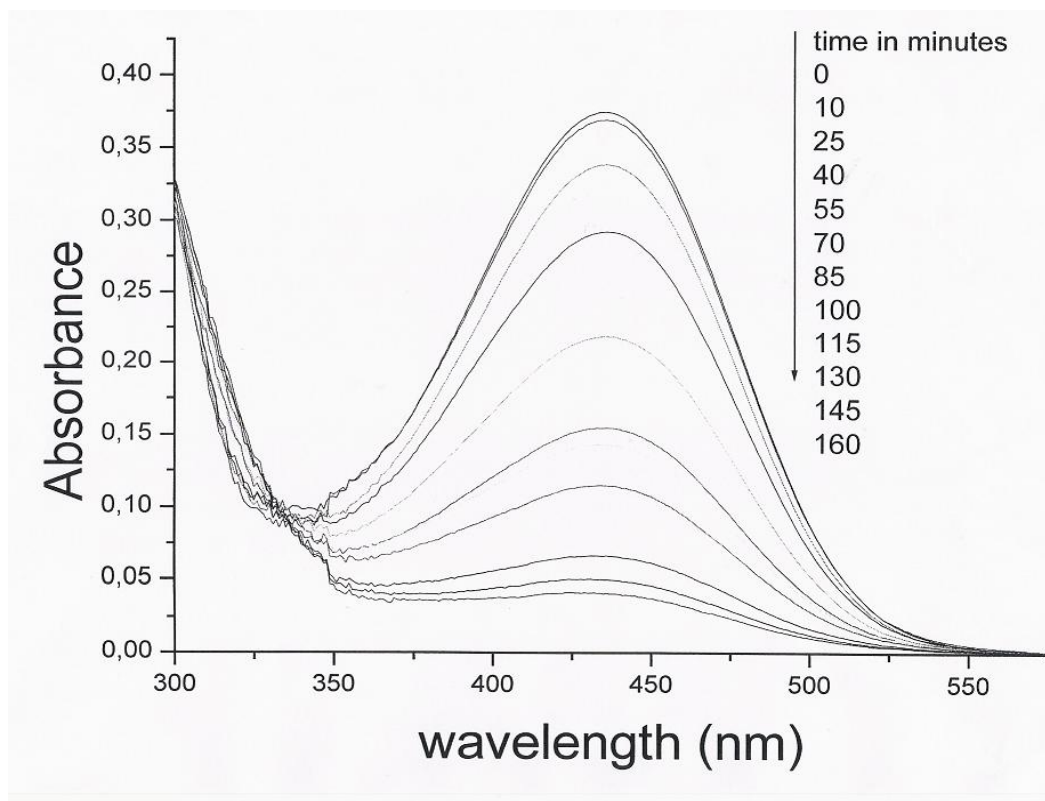
Αρχικά αναμιγνύουμε 1gr Peg 2000 με 8 gr αιθανόλη και τοποθετούμε το διάλυμα αυτό στο θερμικό αναδευτήρα σε απαγωγό μέχρι να διαλυθεί τελείως. Έτσι αυξάνεται η διαλυτότητά του και το διάλυμα γίνεται διαυγές. Έπειτα προσθέτουμε 1 ml αλκοξειδίου συνεχίζον-τας την ανάδευσή του.

Καθαρίζουμε τα slides με αιθανόλη (ή ακετόνη) και τα εμβαπτίζουμε ένα - ένα στο διάλυμα που παρασκευάσαμε προηγουμένως για λίγα δευτερόλεπτα, τα αφαιρούμε και τα μεταφέρουμε με τη βοήθεια μανταλακίου στο φούρνο του εργαστηρίου, όπου τα θερμαίνουμε για 15 min στους  $550^\circ\text{C}$  . Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται περίπου επτά με οχτώ φορές με σκοπό να δημιουργηθούν και οι ανάλογες στρώσεις.

## Πείραμα φυτοφαρμάκου με απουσία $\text{TiO}_2$

Εδώ ισχύει η ίδια πειραματική διαδικασία με το πείραμα του φυτοφαρμάκου χωρίς παρουσία  $\text{TiO}_2$ . Η μόνη διαφορά αναφέρεται στα συ-στατικά παρασκευής του διαλύματος  $\text{TiO}_2$ .

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα :

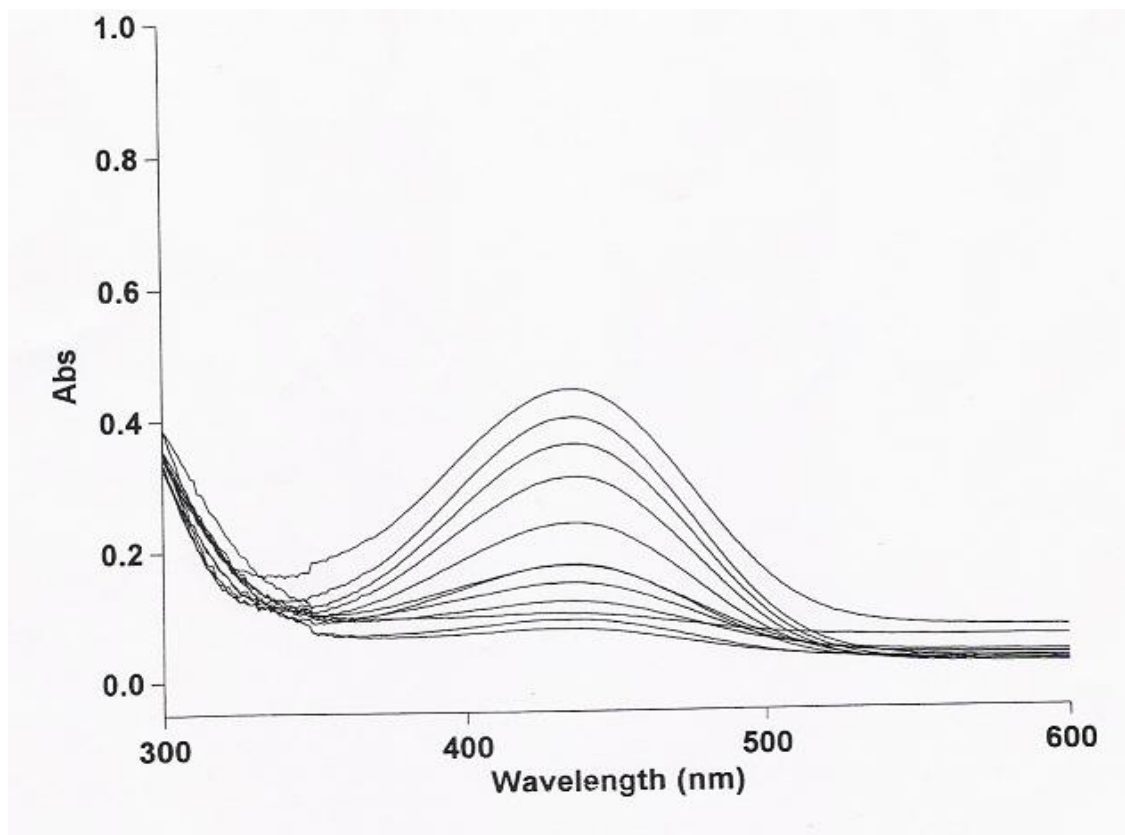




## Πείραμα φυτοφαρμάκου παρουσία $\text{TiO}_2$

Εδώ ισχύει η ίδια πειραματική διαδικασία με το πείραμα του φυτοφαρμάκου με παρουσία  $\text{TiO}_2$ . Η μόνη διαφορά αναφέρεται στα συστατικά παρασκευής του διαλύματος  $\text{TiO}_2$ .

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο φασματογράφημα παρακάτω :



## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ**

Επομένως, από τα φασματογραφήματα της φωτοκατάλυσης του φυτοφαρμάκου Pendimethalin με φιλμάκια παρουσία ή απουσία  $\text{TiO}_2$ , τα οποία εμφανίζονται παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η απορρόφηση του φυτοφαρμάκου μειώνεται όσο περνά ο χρόνος που φωτοβολούνται τα δείγματα, τα οποία έχουν αρχικά εμβαπτιστεί με  $\text{TiO}_2$ .

Επιπλέον παρατηρείται ότι μειώνεται η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου βαθμιαία έως να αποικοδομηθεί τελείως. Εκείνη ακριβώς τη στιγμή που μηδενίζεται μπορούμε να υποθέσουμε ότι όλη η ποσότητα του φυτοφαρμάκου έχει διασπαστεί σε μικρότερα θραύσματα με αποτέλεσμα τελικά την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ).

### **3.3 ΔΕΥΤΕΡΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ**

Εδώ παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική διαδικασία αποικοδόμησης ενός υδατοδιαλυτού φυτοφαρμάκου με τη βοήθεια νανοκρυσταλλικών υμενίων  $\text{TiO}_2$ . Η απότελεσματική φωτοοξειδωση του φυτοφαρμάκου AZT επιτυγχάνεται με τη χρήση λυχνιών Black Light χαμηλής ισχύος με εκπομπή στο εγγύς υπεριώδες. Η ένταση φωταγωγησης είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη ηλιακή ακτινοβολία στην ίδια φασματική περιοχή. Όταν υμένια  $\text{TiO}_2$  είναι εμποτισμένα με Λευκόχρυσο (Pt) αποδεικνύεται ότι έχουν υψηλότερους ρυθμούς φωτοκατάλυσης σε σχέση με το καθαρό  $\text{TiO}_2$ , ενώ υμένια εμποτισμένα με Άργυρο (Ag) αποδεικνύουν παρόμοιους ρυθμούς με το καθαρό  $\text{TiO}_2$  υπό βέλτιστες συνθήκες.

#### **Παρασκευή λεπτών υμενίων $\text{TiO}_2$**

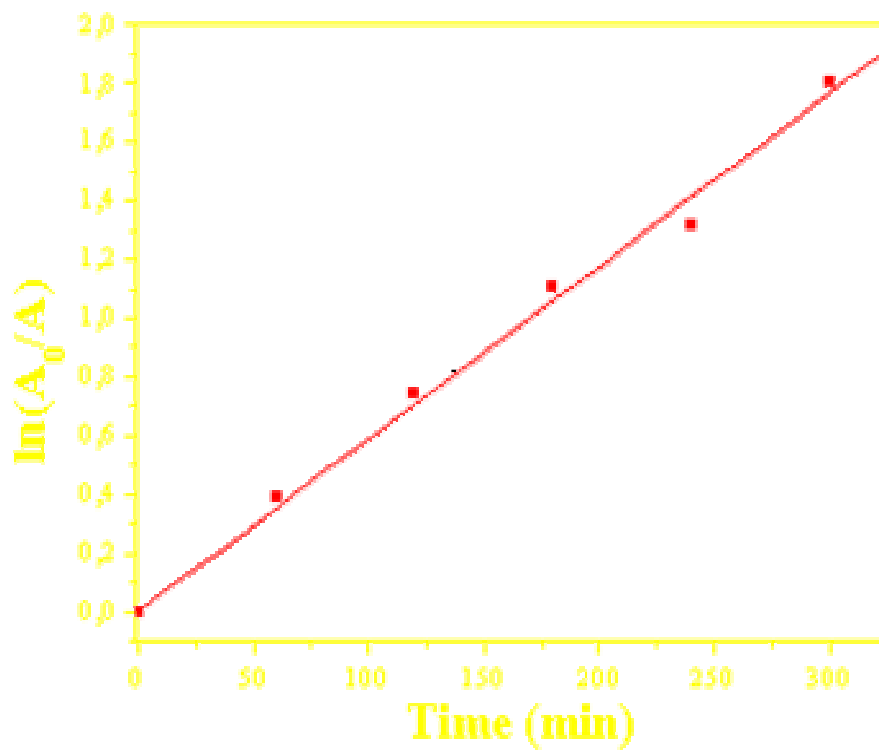
Το ακόλουθο πρωτόκολλο χρησιμοποιείται για να εναποθέσει λεπτά υμένια  $\text{TiO}_2$  σε υάλινα δακτυλίδια. Έπειτα αναμειγνύονται τα παρακάτω συστατικά με τη σειρά που αναφέρονται υπό συνεχή ανάδευση και σε συνθήκες περιβάλλοντος.

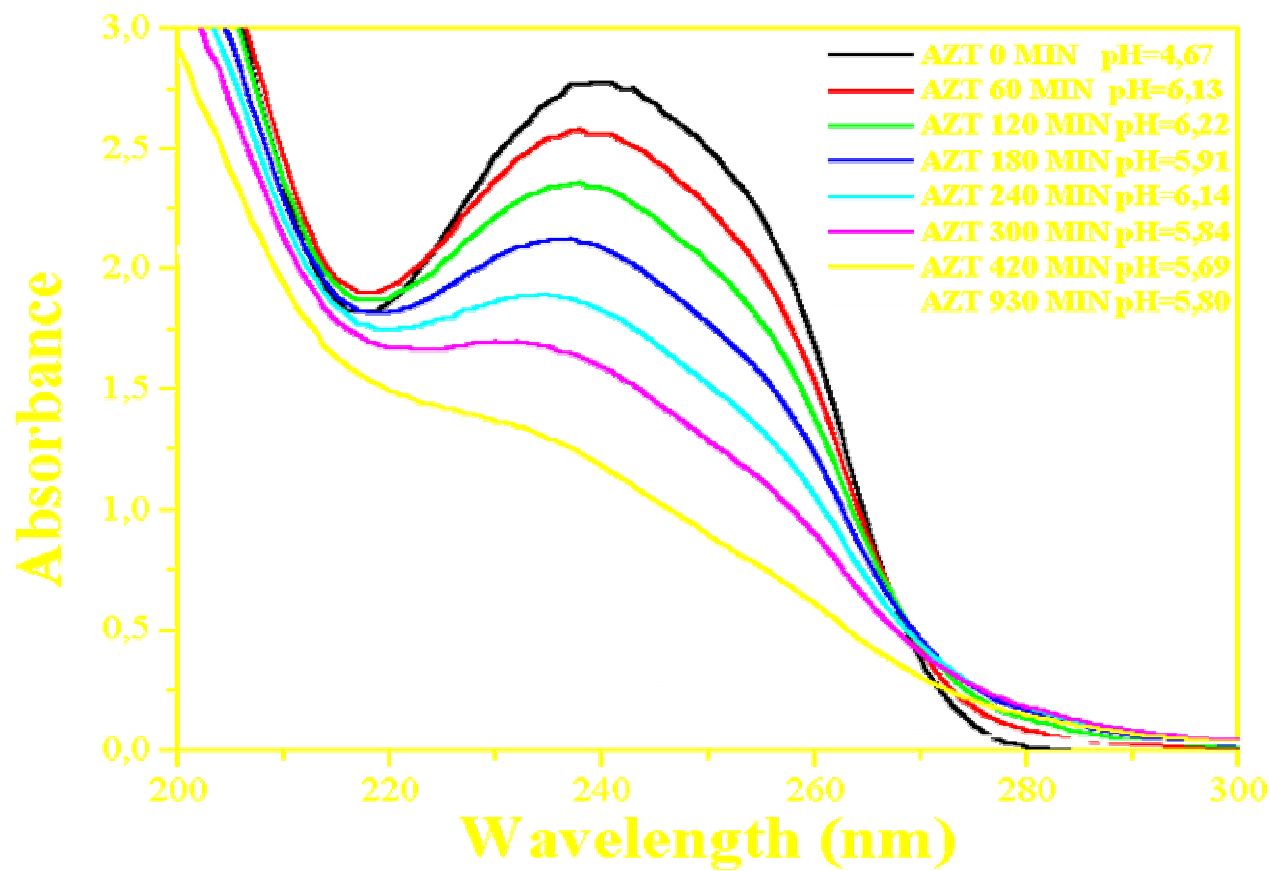
- § 20.75 ml EtOH
- § 3.82 gr μη ιοντικού δραστικού Triton X – 100
- § 3.7 ml AcOH
- § 1.96 ml  $\text{Ti}(\text{OPr})$

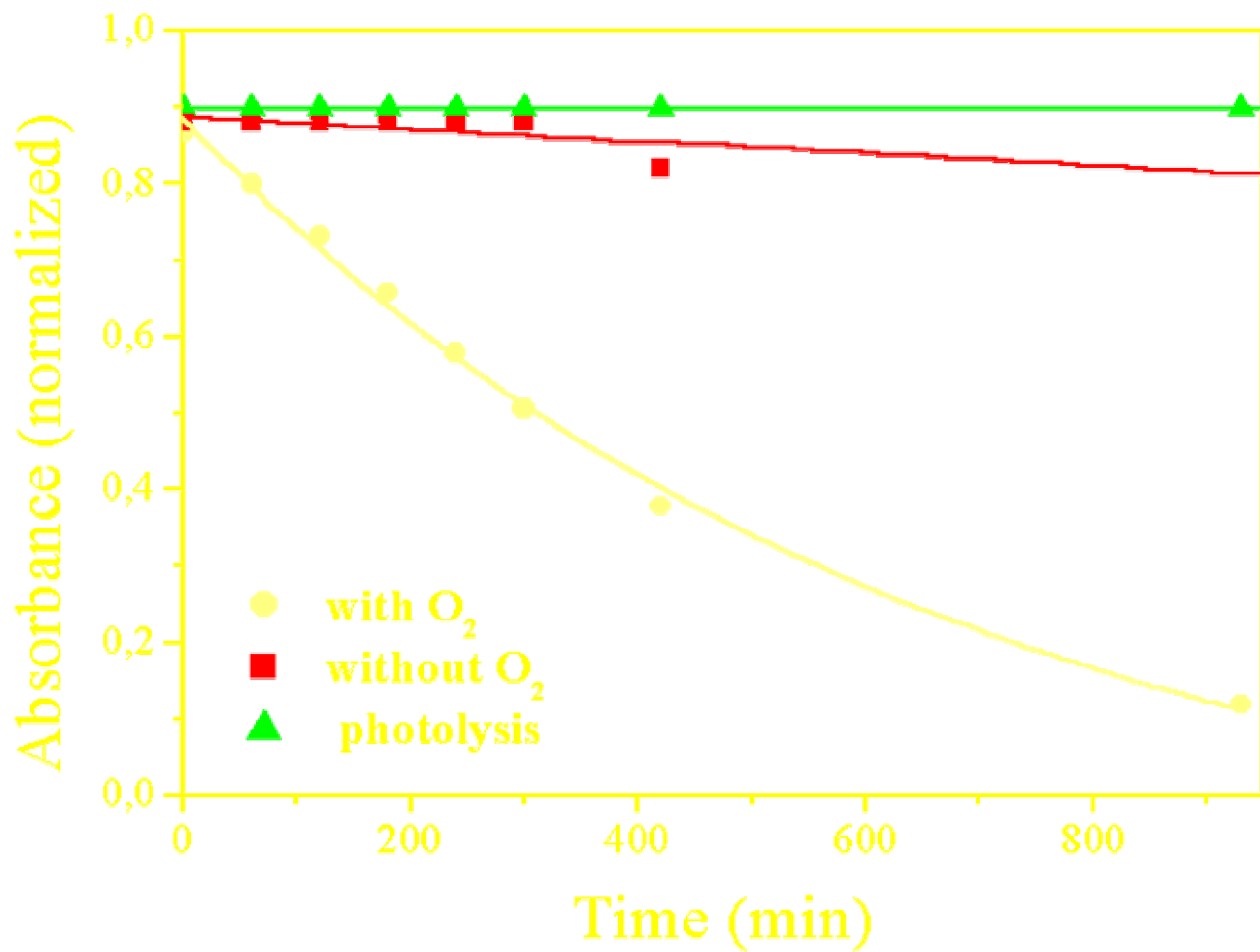
Ύστερα από 15 min ανάδευσης, ένα υάλινο δακτυλίδι (εξωτερικής διαμέτρου 36 mm, ύψους 15 mm, πάχους 1.5 mm) αφού καθαριστεί με διάλυμα χρωμοθειικού οξέος, εμβαπτίζεται σε αιθανόλη, στεγνώνει σε ατμό  $\text{N}_2$ , βυθίζεται στο διάλυμα και ανασύρεται με το χέρι. Μετά το στέγνωμα στον ατμό αέρα για μερικά λεπτά, το δακτυλίδι με τα νανοσύνθετα οργανικά - μη οργανικά υμένια εισάγονται στο φούρνο και πυρώνονται στους 550 °C για 15 min. Επαναλαμβάνονται διαδοχικές εμβαπτίσεις και θερμάνσεις.

Η τελική ποσότητα του νανοκρυσταλλικού  $\text{TiO}_2$  που εναποτίθεται στην εξωτερική πλευρά των δακτυλιδιών ήταν 20 mg ανά δακτυλίδι. Στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκαν 4 τέτοια δακτυλίδια, φτιάχνοντας με αυτό τον τρόπο συνολική μάζα  $\text{TiO}_2$  80 mg.

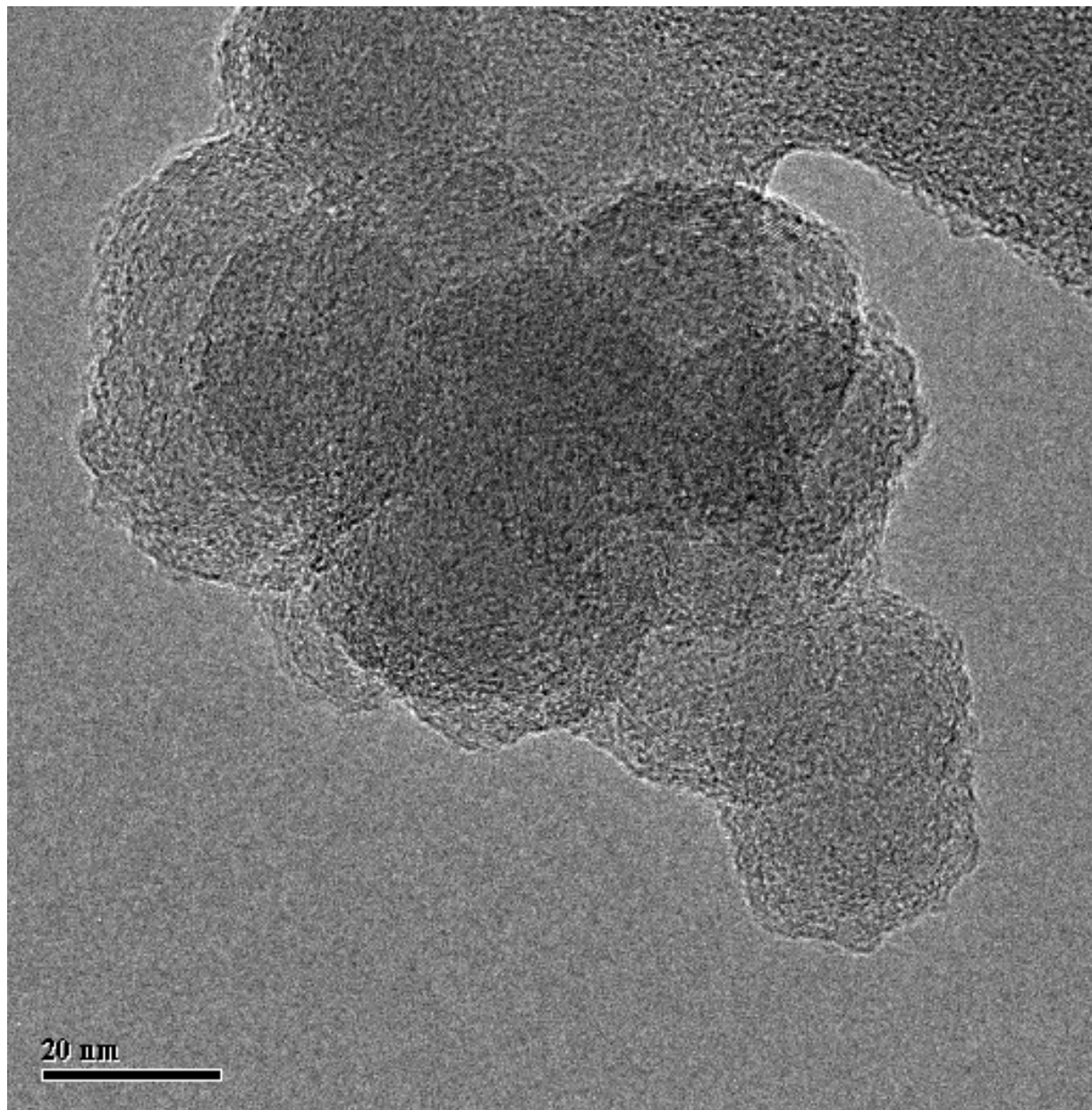
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρατηρείται ο ρυθμός φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης του φυτοφαρμάκου AZT με καθαρά νανοκρυσταλλικά υμένα  $\text{TiO}_2$ :



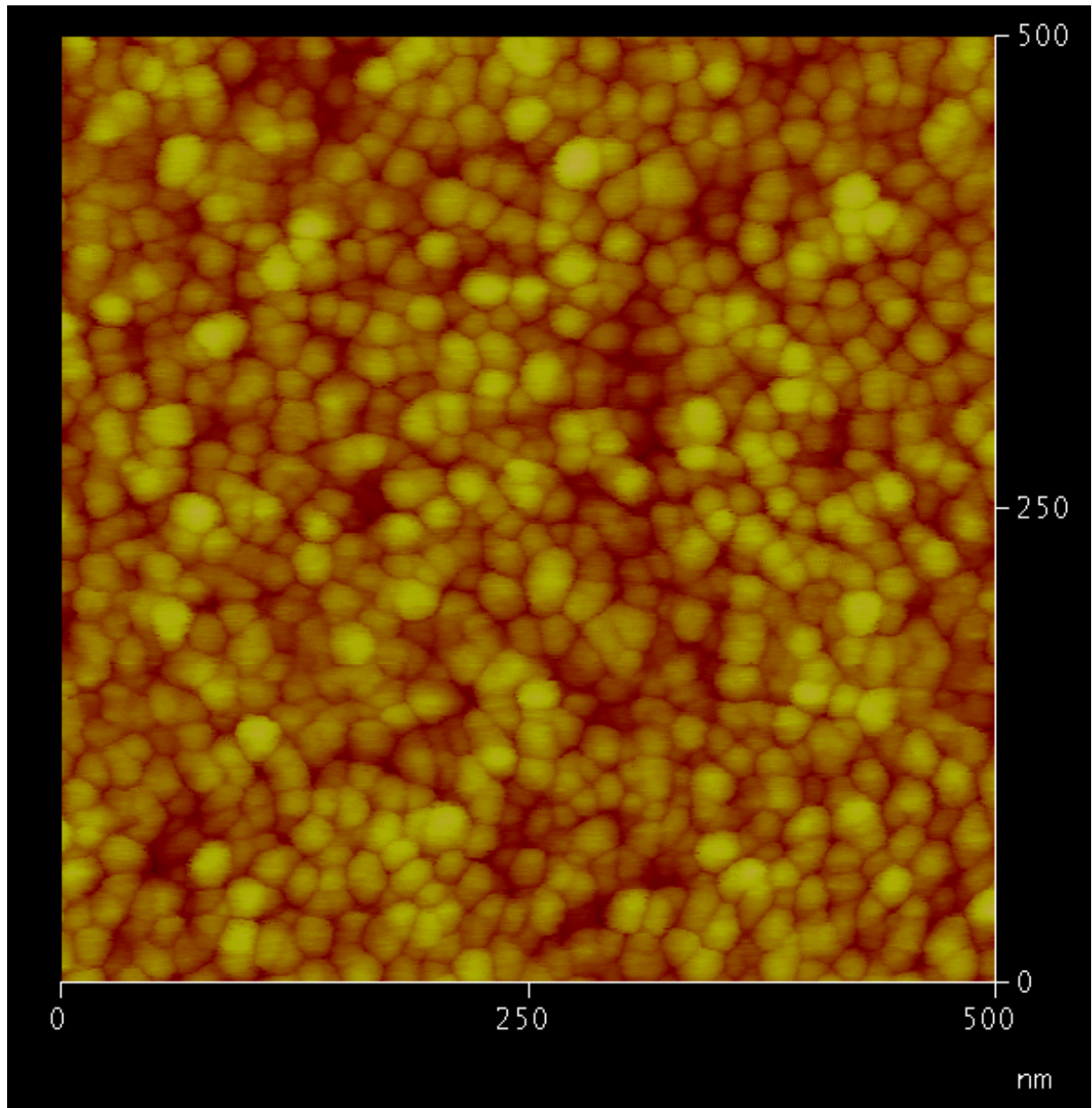




## Είδωλο ηλεκτρονικής διαπερατότητας

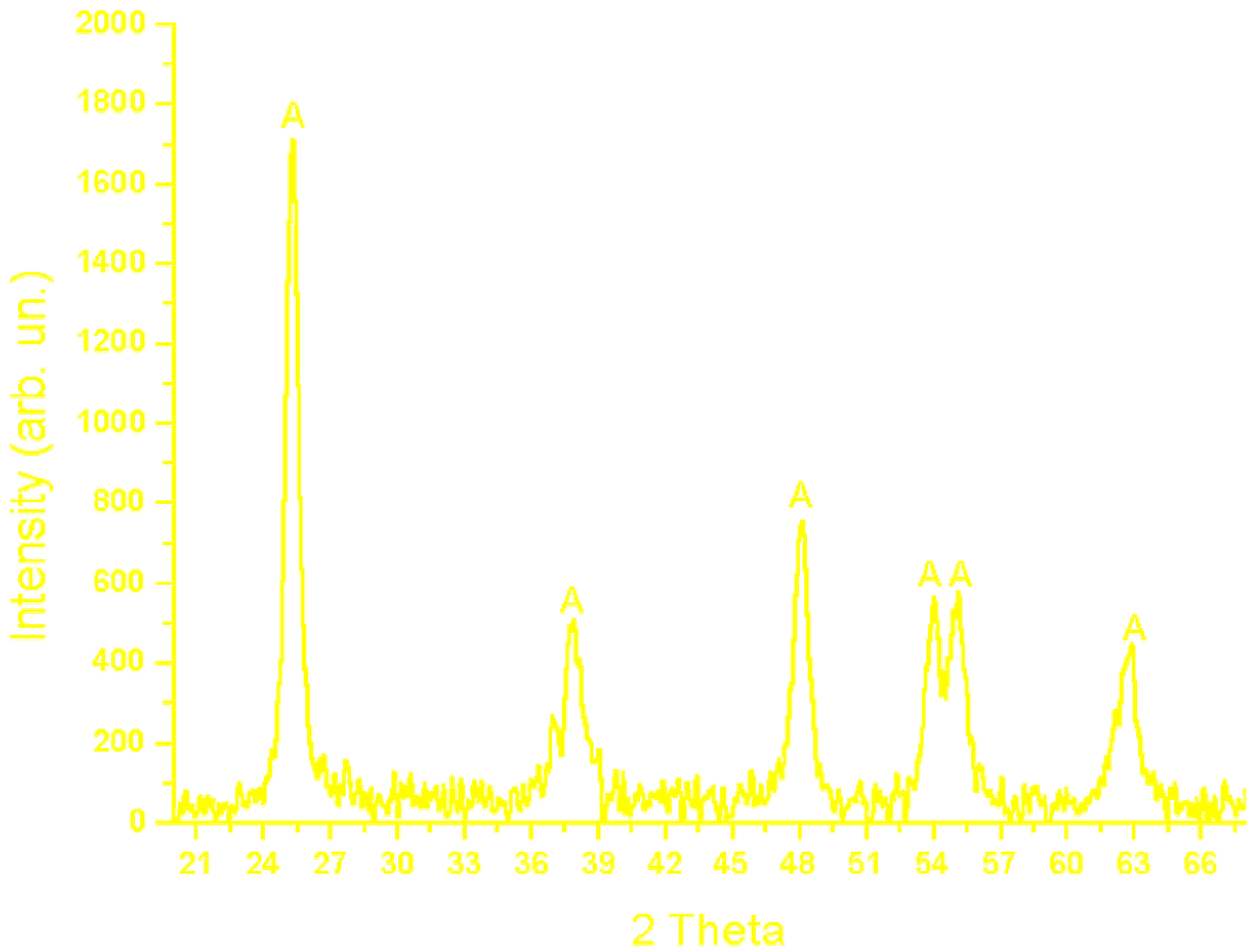


Είδωλο  $\text{TiO}_2$  με μικροσκόπιο σαρώσεως δια ακίδος

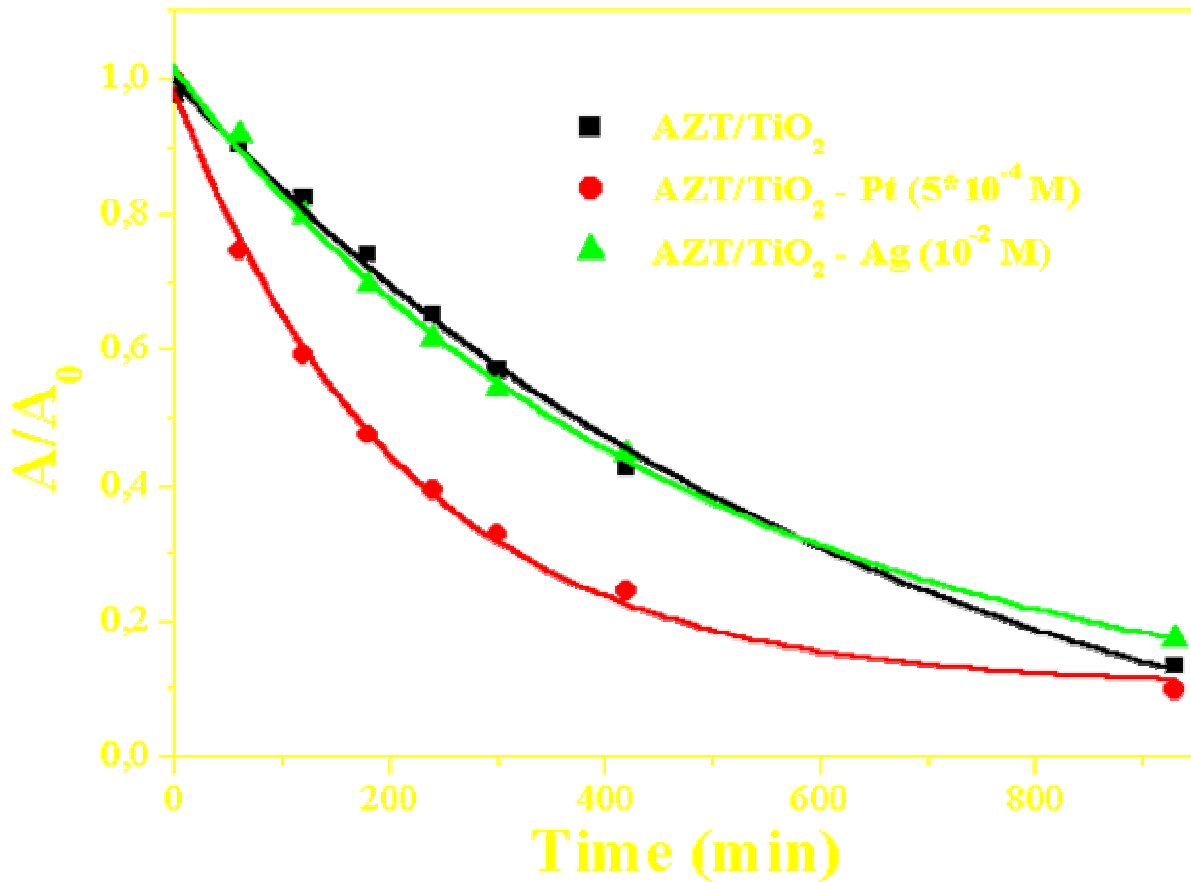




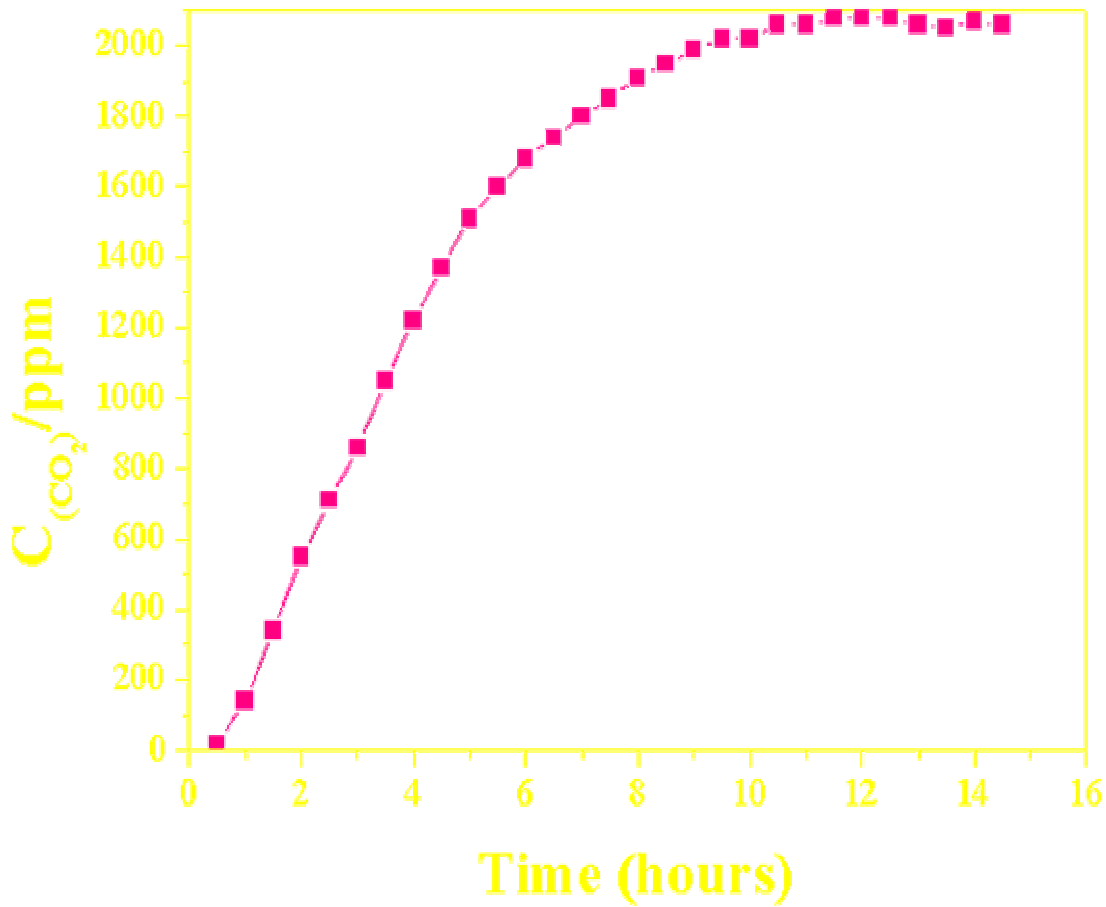
Λεπτά υμένα  $\text{TiO}_2$  αποτελούνται από καθαρά με νανοκρυσταλλική διαμόρφωση ανατάσης.



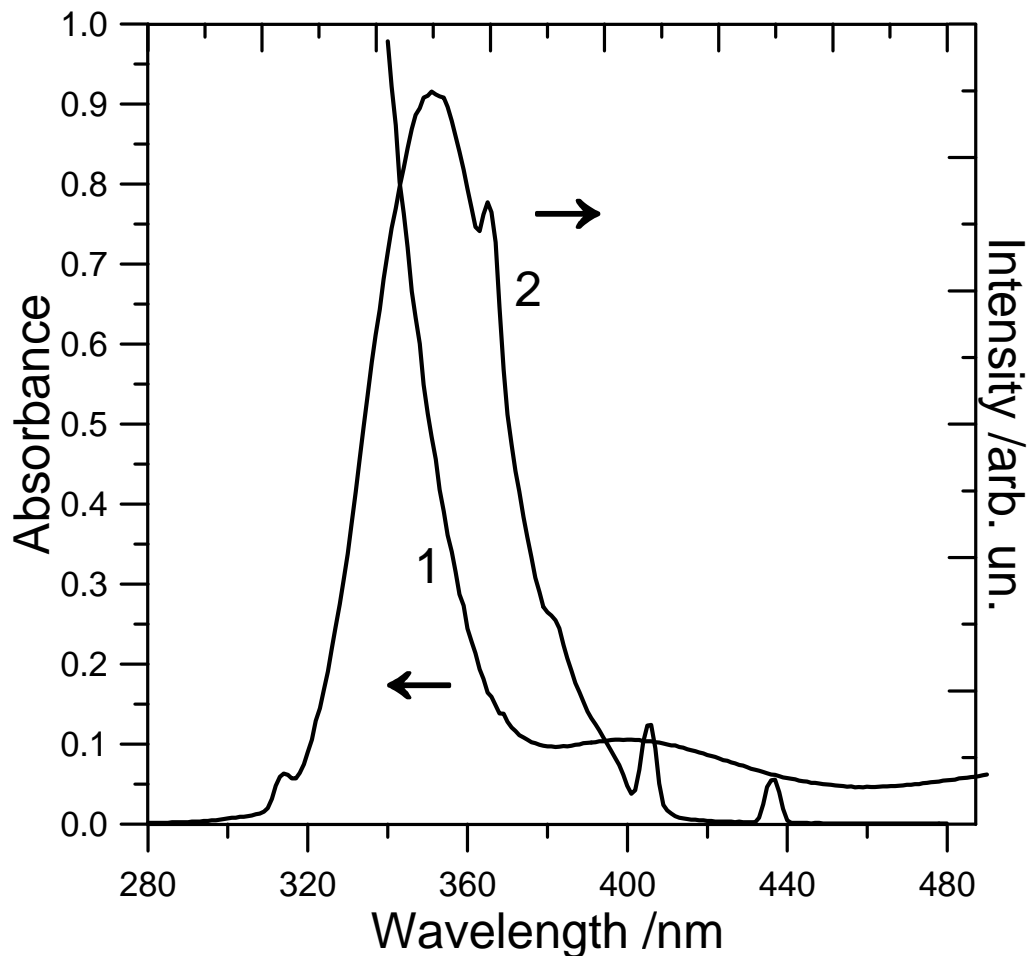
Με τη βοήθεια του ακόλουθου διαγράμματος συμπεραίνουμε καλύτερα αποτελέσματα αποικοδόμησης του AZT με χρησιμοποίηση ευγενούς μετάλλου (Pt), το οποίο έχει εμποτίσει υμενία  $\text{TiO}_2$  και απορροφάται από υδατικά διαλύματα των μεταλλικών αλάτων.



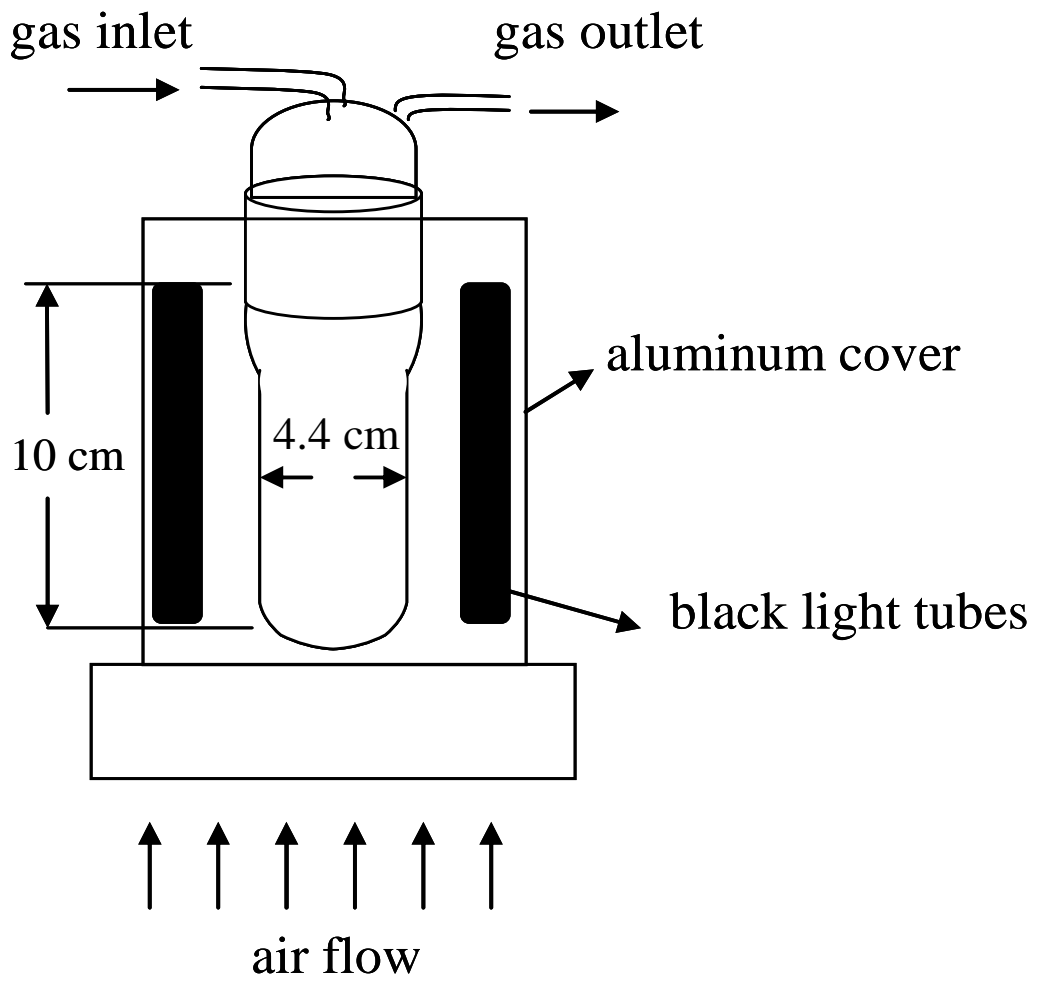
Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα μετά την οξείδωση του AZT.



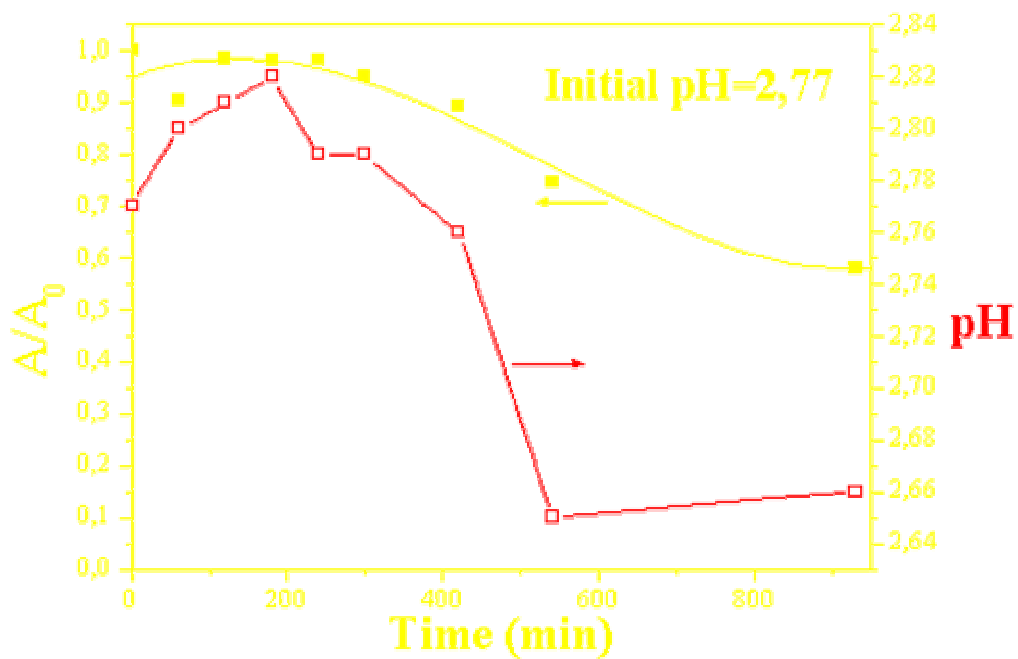
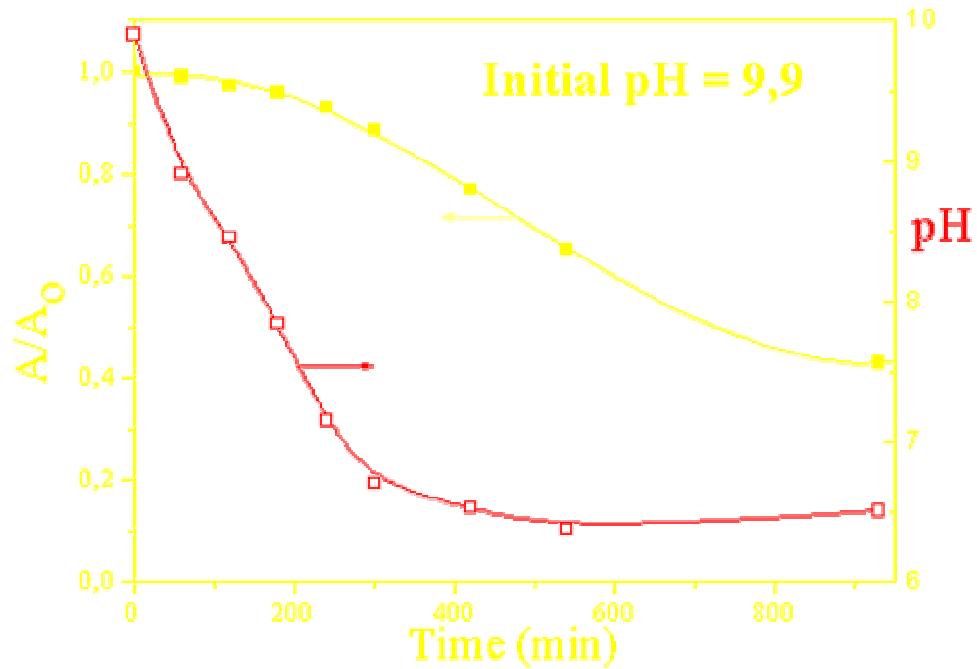
Ευγενή μέταλλα εναποτίθενται σε υμένια Τιτανίας με απορρόφηση από υδατικά διαλύματα, τα οποία περιέχουν ένα από τα ακόλουθα άλατα μετάλλων :  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  και  $\text{AgNO}_3$  σε διάφορες συγκεντρώσεις (από  $10^{-4}$  έως  $5 \cdot 10^{-3}$  M). Μετά το τελευταίο στρώμα του  $\text{TiO}_2$  που ένα ποτίζεται, τα υμένια βγαίνουν από το φούρνο, βυθίζονται στο διάλυμα και αφήνονται μισή ώρα σε σκοτεινό μέρος. Ύστερα πλένονται και σκουπίζονται και υπόκεινται στην υπεριώδη ακτινοβολία για 15 min. Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται με σκοπό να εξασφαλιστεί η μείωση των κατιονικών συμβολών σε ουδέτερα μεταλλικά νανοκρυσταλλικά. Στο γράφημα που ακολουθεί η καμπύλη (1) παρουσιάζει το φάσμα απορρόφησης του υμενίου  $\text{TiO}_2$  και η καμπύλη (2) απεικονίζει το προφίλ εκπομπής της χρησιμοποιούμενης λάμπας Black Light.

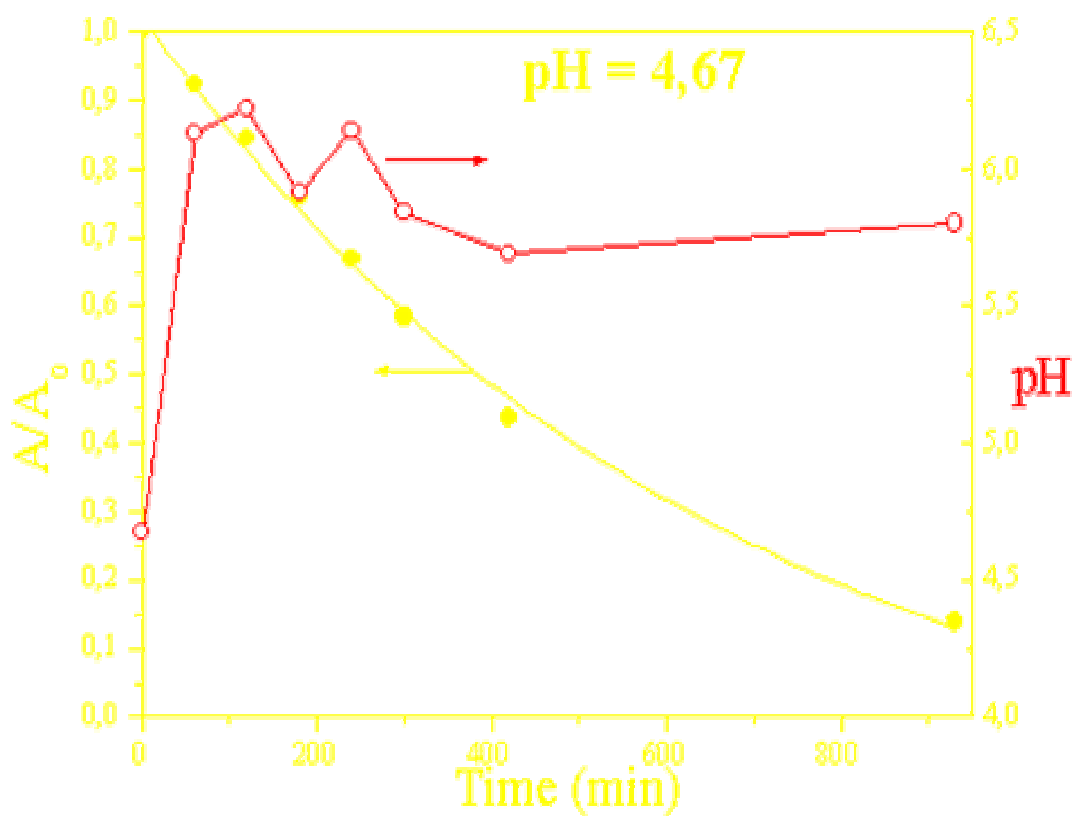
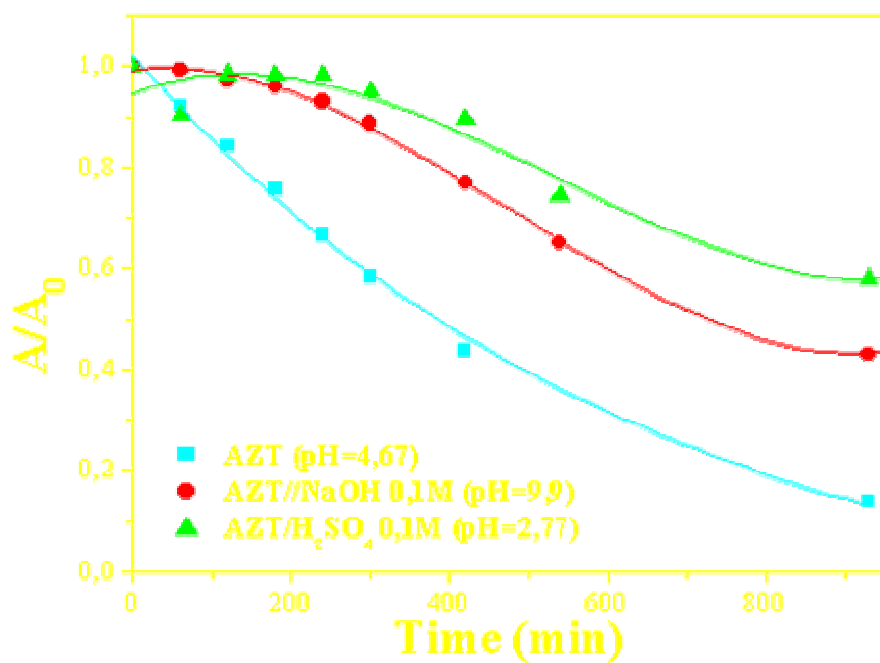


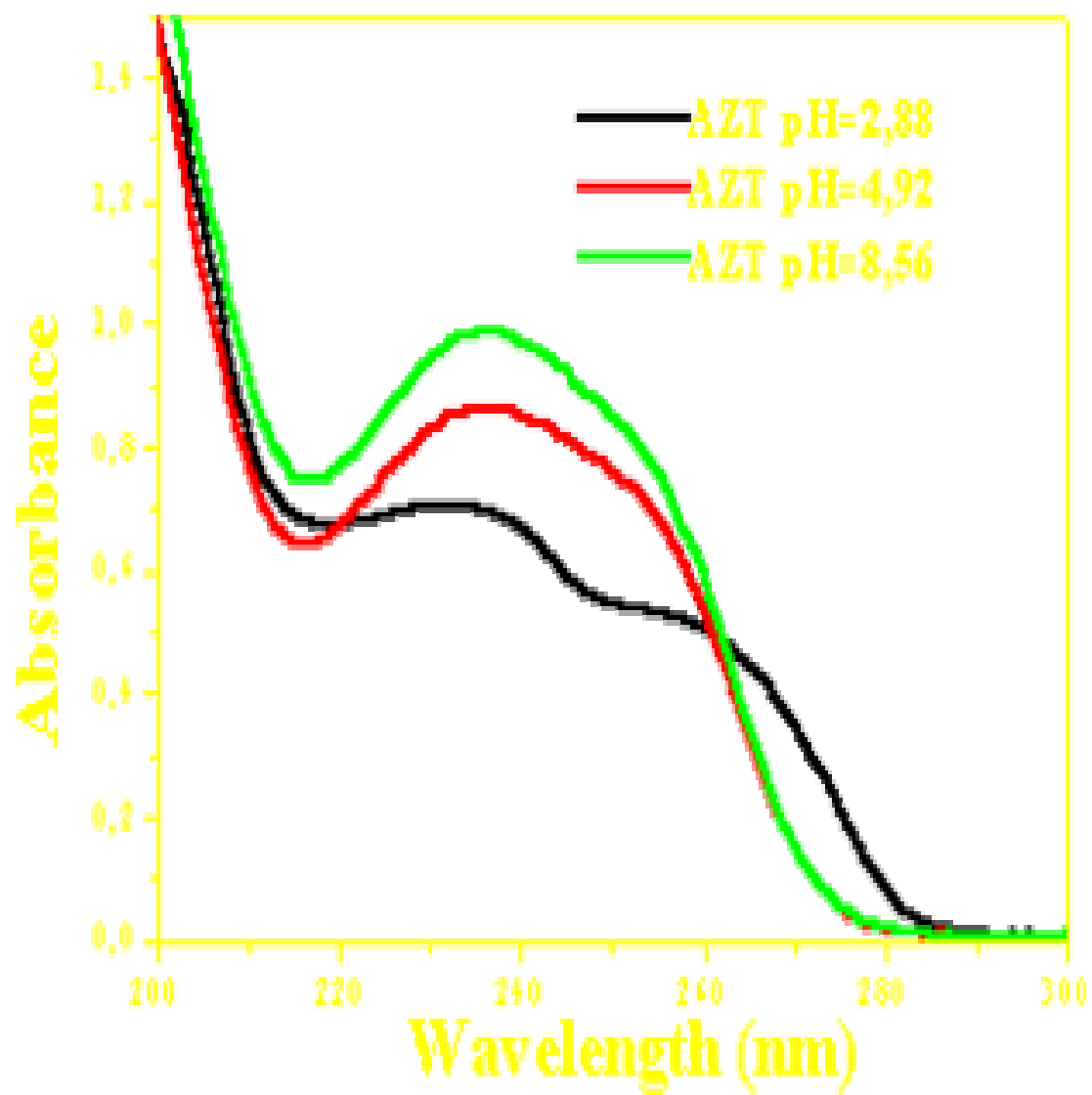
Αποψη εγκάρσιας τομής του αντιδραστήρα :



Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζεται η επίδραση pH στη φωτοκαταλυτική διαδικασία αποικοδόμησης του AZT.

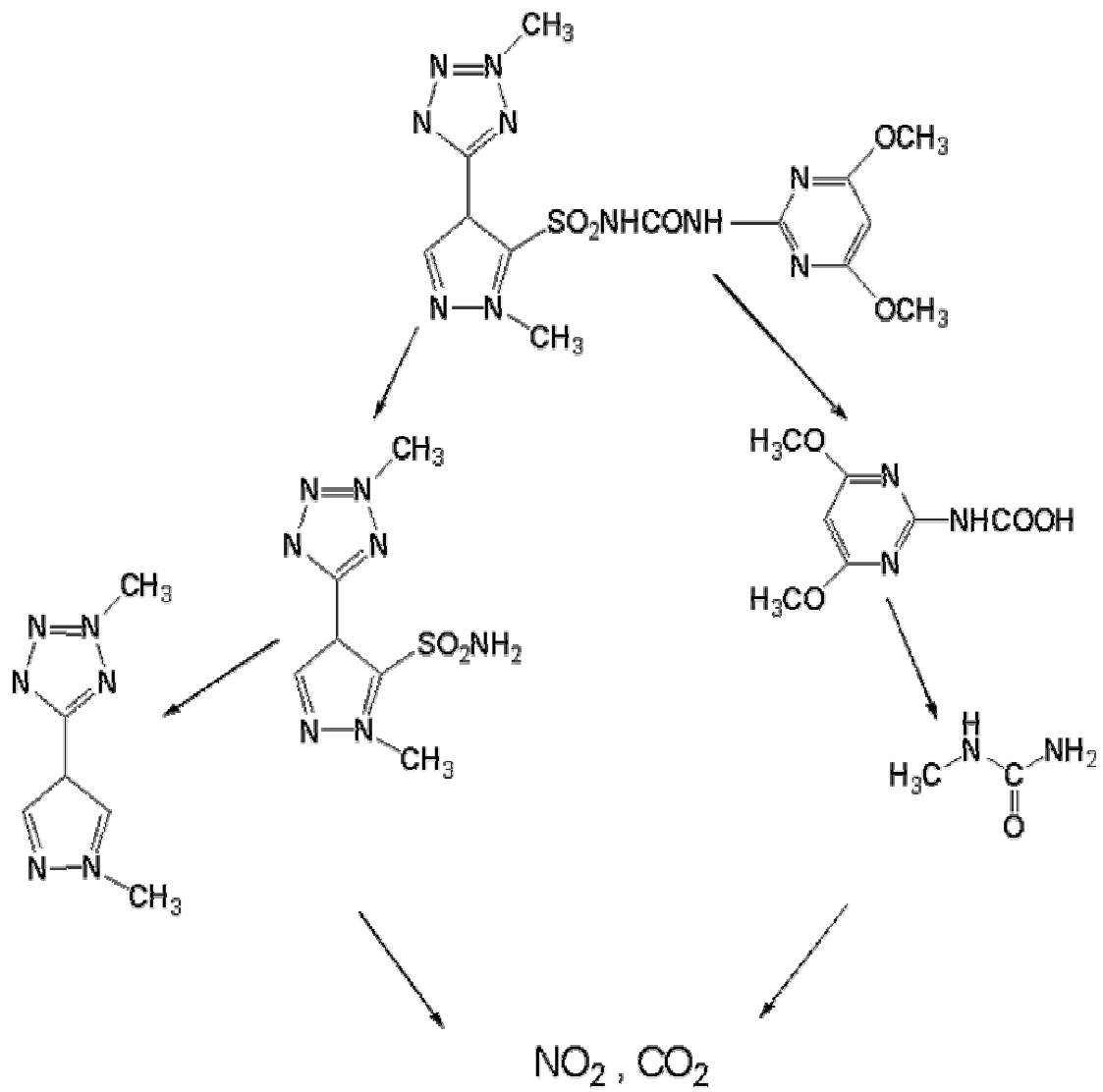








Οι ακόλουθοι τύποι αποτελούν τα προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας αποικοδόμησης του AZT με τη χρήση των τεχνικών LC/MS/MS.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Φασματοφωτόμετρο απορρόφησης** : είναι συσκευή που μέτρα την ανάκλαση του ορατού φωτός ή την απορρόφηση , συναρτήσει του μήκους κύματος, επιτρέποντας με αυτό το τρόπο την χρωματική ανάλυση ή τη σύγκριση των φωτεινών εντάσεων. Όταν σε ένα φασματοφωτόμετρο το φως περνά μέσα από ένα διάλυμα γνωστής σύστασης μετράται η απορρόφηση του διαλύματος. Αυτή μπορεί έπειτα να συγκριθεί με την απορρόφηση αυτού του συστατικού σε ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης, επιτρέποντας έτσι να καθοριστεί η συγκέντρωση του διαλύματος.

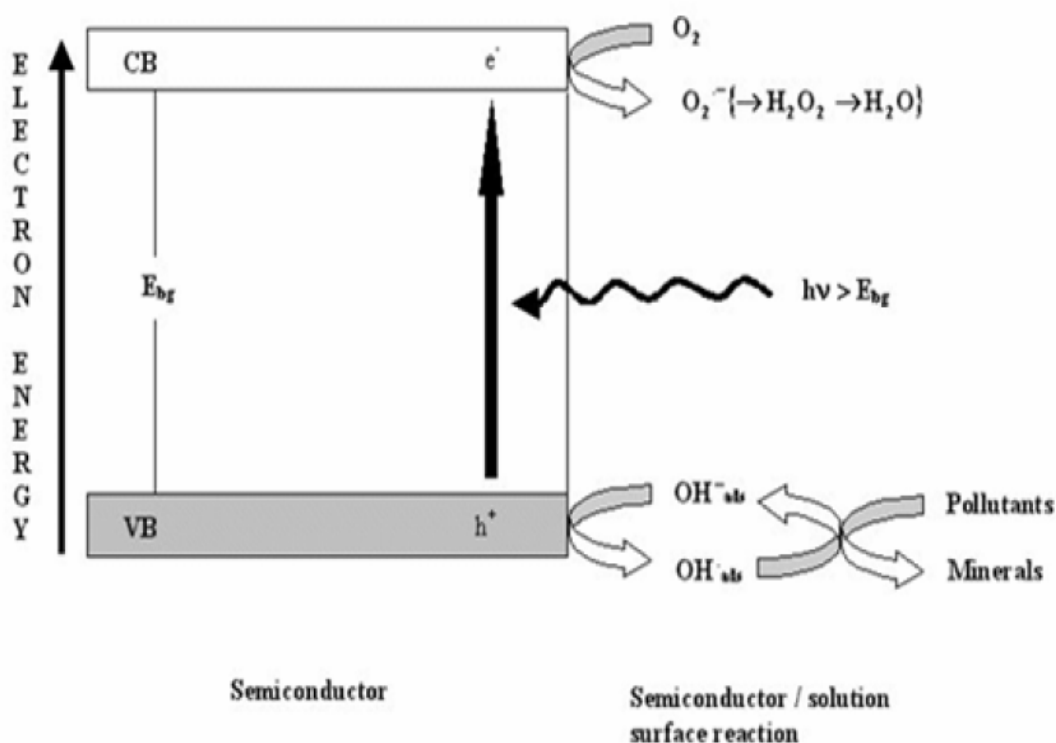
Υπάρχουν πολλά είδη φασματοφωτομετρων, μερικά από αυτά παρατείνονται παρακάτω :

#### Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης

AA-6300	Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
AA-6800	Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης
AIM-8800	Μικροσκόπιο FTIR υπερώθρου
IRPrestige-21	Φασματοφωτόμετρο FTIR
FTIR-8400S	Φασματοφωτόμετρο FTIR
RF-1500	Φασματοφωτόμετρο Φθορισμού
RF-5300	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους
UV mini 1240	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους
UV Multispec 1500	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους diode array
UV-1700	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους
UV-2401	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους
UV-2501	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους
UV-3101	Φασματοφωτόμετρο ορατού - υπεριώδους

Ως **φωτοκατάλυση** ορίζεται η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως  $\text{OH}^-$ ) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στέρεου (ετερογενούς καταλύτη) και φως συγκεκριμένου μήκους κύματος ή **διαφορετικά** φωτοκατάλυση είναι η **επιτάχυνση** μίας φωτοαντίδρασης από την παρουσία ενός καταλύτη.

Παρακάτω παρατίθεται η εικονική απεικόνιση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης :



Ως **φωτοκαταλύτες** ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά την διάρκεια αυτή.

Ένας καλός φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι :

- Φωτοενεργός
- Να έχει την δυνατότητα να αξιοποιεί φως στο ορατό ή το υπεριώδες φάσμα
- Βιολογικά και χημικά αδρανής
- Φωτοσταθερός
- Χαμηλού κόστους
- Μη τοξικός

**Θετικά στοιχεία από την χρήση φωτοκαταλύτη :**

- Μονιμότερα αποτελέσματα στην απολύμανση
- Η καταστροφή οργανικών μορίων
- Χαμηλό κόστος

Ως **οξειδωση** καλείται οποιαδήποτε αντίδραση συνοδεύεται από αύξηση του αριθμού οξειδωσης των συστατικών ατόμων ως αποτέλεσμα μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των συμμετεχόντων ειδών (ενώσεων στοιχείων).

**Χρήση οξειδωσης για την επεξεργασία ρύπων :**

Χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία τοξικών ή μη τοξικών υγρών απόβλητων, πόσιμου νερού και αστικών λυμάτων.

**Ρύποι που υφίστανται επεξεργασία με επιτυχία είναι :**

- § οργανικές ενώσεις όπως φαινόλες, ζιζανιοκτόνα, χλωριούχοι διαλύτες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PHAs), βενζόλιο και τολουόλιο.
- § ανόργανες ενώσεις όπως θειούχα ιόντα, αμμωνία, κυανιούχα, βαρέα μέταλλα.

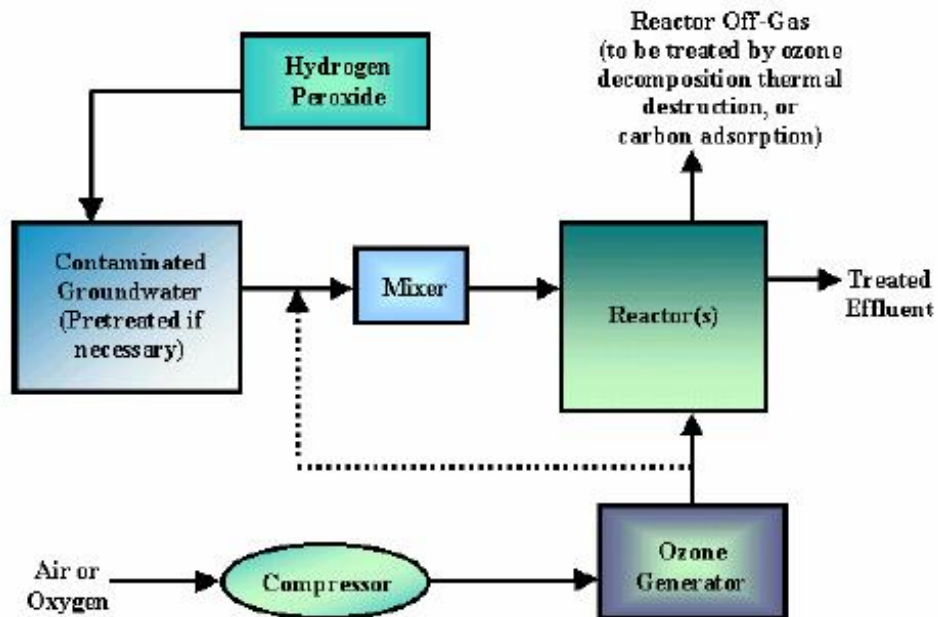
**Οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται με επιτυχία είναι :**

1. αέριο χλώριο και υποχλωριώδη άλατα
2. διοξείδιο του χλωρίου
3. υπεροξείδιο του υδρογόνου
4. υπερμαγγανικό κάλιο
5. οξυγόνο
6. όζον
7. ρίζες υδροξυλίου

**Εφαρμογές υγρής οξείδωσης :**



**Αντιδραστήρας Zimpro**



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΟΖΟΝΤΟΣ :**



1 gallon/hour



10 gallon/hour



40 gallon/hour



1000 gallon/hour

## Υπεριώδης Ηλιακή Ακτινοβολία

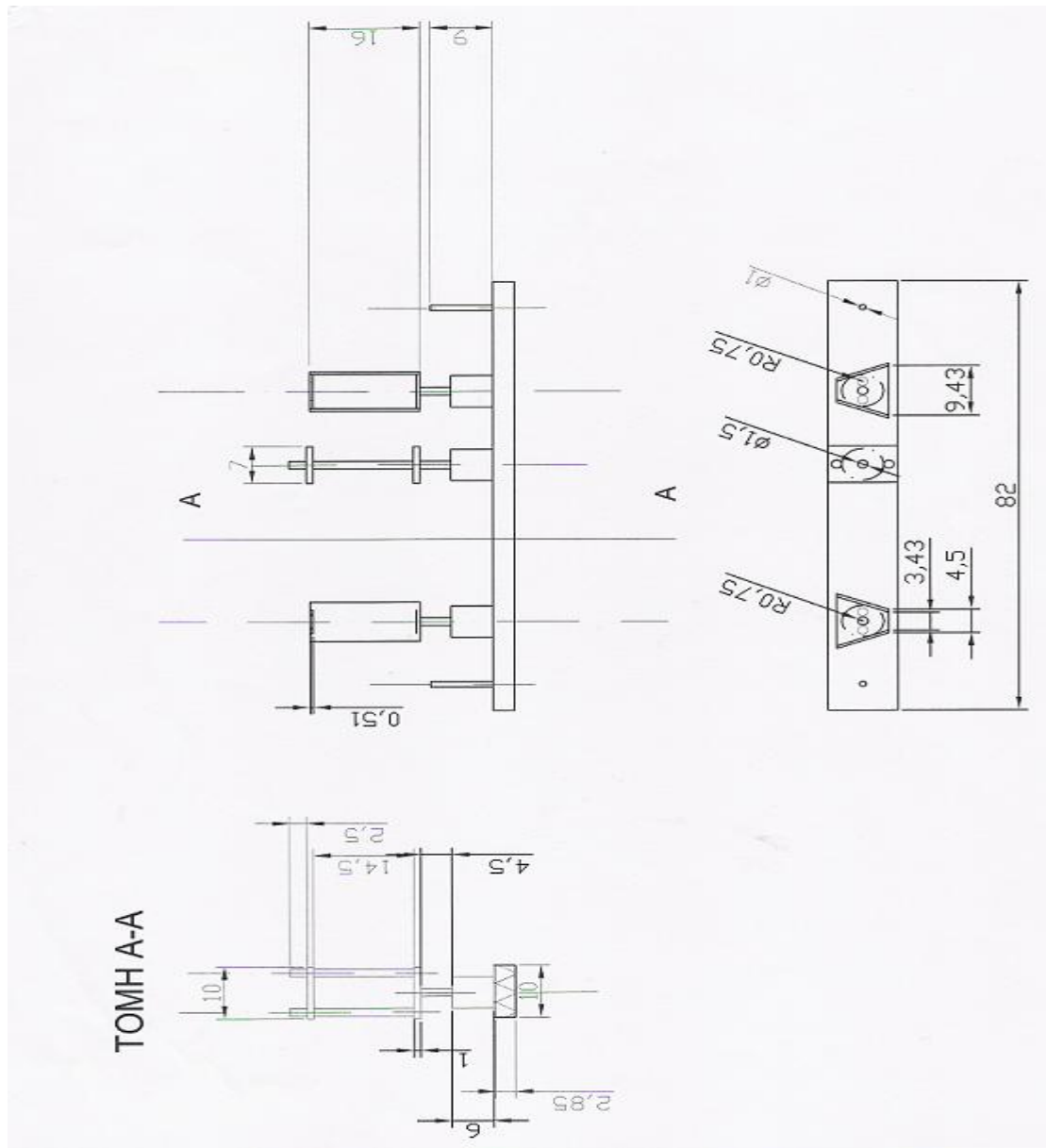
Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία (UV) αποτελεί ένα μικρό μέρος του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος της Γης.

Παρά την μικρή της ένταση, η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στον άνθρωπο, όταν αυτός εκτίθεται παρατεταμένα στον ήλιο. Η πλέον συνηθισμένη, ήπιας μορφής, επίπτωση είναι το κοκκίνισμα του δέρματος. Όμως η υπερβολική και για σειρά ετών έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε πιο σοβαρές βλάβες, όπως παραδείγματος χάρη σε γήρανση του δέρματος, καταρράκτη των ματιών, εξασθένηση του ανοσοποιητικού συστήματος, υπό προϋποθέσεις δε, ακόμη και σε ορισμένες μορφές καρκίνου του δέρματος. Ο χρόνος έκθεσης μέσα στον οποίο η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει τα προβλήματα αυτά διαφέρει από άτομο σε άτομο, και εξαρτάται από τον τύπο του δέρματος ή του οργανισμού γενικότερα. Επιπλέον η ακτινοβολία αυτή χρησιμοποιείται από τους φωτοκαταλύτες π.χ.  $\text{TiO}_2$  ώστε να δημιουργηθούν ρίζες  $\text{O}_3^{\cdot-}$  και  $\text{OH}^{\cdot}$ .



## ΟΡΓΑΝΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΟ ΚΟΣΤΟΣ ΑΥΤΩΝ

Η πειραματική διάταξη την οποία χρησιμοποιήσαμε στα πειράματά μας είναι κατασκευασμένη από αλουμίνιο, ζυγίζει 2 kg και φαίνεται παρακάτω:



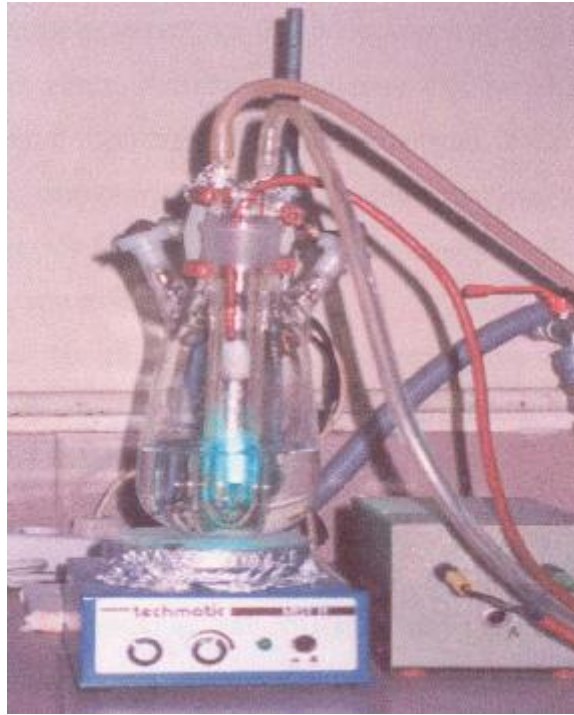
παρακάτω :



Εδώ παρατίθεται το φασματοφωτόμετρο απορρόφησης :



- Γυάλινη φιάλη 1L
- High Pressure Mercury Lamp, Philips HPK 125 W
- Ψυκτήρας με διπλά τοιχώματα Pyrex (αποκλεισμός μηκών κύματος < 290nm)
- Μαγνητική ανάδευση



### Μαγνητικός αναδευτήρας



## Ηλεκτρονικός ζυγός

Εργαστηριακός ηλεκτρονικός ζυγός με μέγιστο βάρος ζύγισης 500 gr και με ακρίβεια 0.1 gr. Λειτουργεί με μπαταρία 9V η με τροφοδοτικό 220/9V.

Γενικά οι ηλεκτρονικοί ζυγοί παρέχουν άμεσα την ζύγιση ενός αντικειμένου, ενώ ο μηδενισμός του οργάνου πραγματοποιείται αυτόματα με το πάτημα ενός κουμπιού.



Στο πείραμα μας κάναμε χρήση και άλλων βοηθητικών οργάνων όπως φούρνος για την ξήρανση των πλακιδίων κ.α. Επίσης χρησιμοποιήσαμε πείραματικούς σωλήνες και πλακίδια.

## **Κόστος οργάνων για το πείραμα :**

Κόστος πειραματικής διάταξης : 50.00 euros

Ένα κοινό φασματοφωτόμετρο έχει μέσο κόστος : 15.000 euros

Λάμπες Black Light Sinak 4W : 6.00 - 8.00 euros

Μαγνητικός αναδευτήρας : 150.00 euros

Ηλεκτρονικός ζυγός : 500.00 euros

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

No.10, European Environment Agency , Copenhagen, (2003).

- [2] "Guide for Industrial Waste Management", US EPA Report 530-C-03-002, Wasington DC (Febr. 2003).
- [3] W. Eckenfelder, A. Bowers, J. Roth. "Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties", Vol. 1-6, Technomic Publishing Co., Basel, 1994-1997.
- [4] Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Water Science and Technology, 35(1997) Nr.4
- [5] O.Legrini, E.Oliveros and A.Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, Chem. Rev., 93 (1993) 671.
- [6] D.M.Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of hazardous Compounds from Water and Air, National Renewal Energy Laboratory, USA,1999.
- [7] Alfano O, Bahnemann D, Cassano A, Dillert R, Goslich R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. Catalysis Today 2000; 58 (2-3): 199.
- [8] Blanco J, Malato S. Solar Detoxification. UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 (<http://www.unesco.org/science/wsp>), 2001.
- [9] Peral J, Domenech X, Ollis DF. Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997; 70: 117-40.
- [10] Fujishima A, Rao T, Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis. J.of Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2000; 1(1):1-21.
- [11] I. Butterfield, P. Christensen, et.al., Water Disinfection Using an Immobilised TiO<sub>2</sub> Film in a Photochemical Reactor with Electric Field Enhancement, Wat. Res. 31 (1997) 675
- [12] 3rd Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater, 5/2003, Frankfurt, Germany.
- [13] C. Jones, Applications of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Derivatives, RSC Clean Technology Monographs, 1999.

Photocatalytic Treatment of Waters, in Aquatic and Surface Photochemistry, Ed by Helz G, Zepp R and Crosby D, Lewis Publs., CRC Press, pp. 261-316 (1994).

[15] Y. Shen, C. Lin, The effect of pH on the decomposition of Hydrophenols in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes.

[16] Bidga RJ. Consider Fenton chemistry for waste-water treatment. Chemical Engineering Progress 1995; 91(12): 62-66.

[17] Lee BD, Hosomi M. Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(a)pyrene: reaction product identification and biodegradability. Water Research 2001; 35 (9): 2314-19.

[18] Oliveros E, Legrini O, Hohl M, Mueller T, Braun A. Industrial waste water treatment : Large scale development of a light- enhanced Fenton reaction. Chemical Engineering and Processing 1997; 36 (5): 397-405

[19] Arana J, Rendon ET, Rodriguez JMD, Melian JA, Diaz O, Pena J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. Chemosphere 2001; 44 (5): 1017-23.

[20] Fallmann H, Krutzler T, Bauer R, Malato S, Blanco J. Applicability of the Photo Fenton method for treating water containing pesticides. Catalysis Today 1999; 54: 309.

[21] Safarzadeh-Amiri A, Bolton J, Catter S., Ferrioxalate-mediated photo-degradation of organic pollutants in contaminated water. Wat. Res. 1997; 31(4): 787-98.

[22] "Industrial Electrochemistry", D.Pletcher and F.C.Walsh, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Second Edition, 1993.

[23] K. Rajeshwar, J. Ibanez, Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Pres, 1997.

[24] C. Sequeira, Environmental Oriented Electrochemistry, Elsevier, 1994, Amsterdam.

[25] "Electrochemical Process for Clean Technology", K.Scott, Royal Society of Chemistry, 1995.



Weinberg (Eds.), The Electrosynthesis Co.Inc., 1991.

[27] Hoigne, J., "The chemistry of ozone in water", Process Technologies For Water Treatment, pp. 121-142, Plenum Publishing Corporation, 1988.

[28] Andrezzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", Catalysis Today, Vol. 53, pp. 51-59, 1999.

[29] Mokrini, A., Ousse, D. and Espulgas S., "Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/Ozone/Hydrogen peroxide", Wat. Sci. Tech., Vol. 35 (4), pp. 95-102, 1997

[30] Magara, Y., Itoh, M. and Morioka, T., "Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems", Progress in Nuclear Energy, Vol. 29, pp.175-182, 1995.

[31] Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., "Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment", Catalysis today, Vol. 53, pp. 61-72, 1999.

[32] Heck, R.M. and Farranto, R.J., Catalytic Air Pollution Control, van Nostrand, New York 1995

[33] Hayes, R.E. and Kolaczkowski, S.T., Introduction to Catalytic Combustion, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 1997

[34] Silver, R.G., Sawyer, J.E. and Summers, J.C. (Editors), "Catalytic Control of Air Pollution", American Chemical Society Symposium Series 495, Acs, Washington 1992

[35] "Performance of Doped Pt/TiO<sub>2</sub> (W6+) Catalysts for Combustion of Volatile Organic Compounds", Papaefthimiou, P., T.Ioannides and X.E. Verykios, Appl. Catal. B:Environmental, 15, 75 (1998).

[36] "Catalytic reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts. Effect of W6+-cation doping of TiO<sub>2</sub> on morphological characteristics and catalytic performance", T.I. Halkides, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 41, 2003, Pages 415-426.

Electrochemical Activation of Catalysis", Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).

[38] "Electrochemical Promotion of NO Reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and CO on Rh/YSZ catalyst-electrode", C. Pliangos, C. Raptis, Th. Badas and C.G. Vayenas, *Ionics*, 6, 119-126 (2000).

[39] The 4th International Symposium on Supercrit. Fluids, May, Sendai, Japan, 1997.

[40] Svensson P., *Chem. Technol. Europe*, January/February 1995, p.16.

[41] Shaw R. W., Brill T.B, Clifford A.A., Eckert C.A. and Frank E.U., *Chem. Eng. News*, 1991, December, 23-39.

[42] Tester J. W, Holgate H.R., Armellini F.J., Wbley P.A, Killilea W.R., Hong G.T. and Barner H.E., *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, ACS Symp. Ser., 1993, 518, p. 35-76.

[43] Imamura, S.: 1999, 'Catalytic and noncatalytic wet oxidation', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(5), 1743-1753

[44] Mantzavinos, D., Sahibzada, M., Livingston, A.G., Metcalfe, I.S and Hellgardt, K.: 1999, 'Wastewater treatment: Wet air oxidation as a precursor to biological treatment', *Cat. Today*, 53(1), 93-106.

[45] Mishra, V.S., Mahajani and Joshi. J.B.: 1995, 'Wet air oxidation', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(1), 2-48.

[46] Adewuyi, Y.G.: 2001, 'Sonochemistry: environmental science and engineering applications', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(3), 4681-4715.

[47] Ince, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K and Apikyan, I.G.: 2001, 'Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications', *Appl. Cat. B-Environ.*, 29(3), 167-176.

[48] Thompson, L.H. and Doraiswamy, L.K: 1999, 'Sonochemistry: science and engineering', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4), 1215-1249.

- [49] [1] M.T. Pope, "Heteropoly and isopoly polyoxometalates" Inorganic Chemistry Concepts 8, Springer Verlag, Berlin-New York, 1983.
- [50] E. Papaconstantinou, Chem. Soc. Rev., 1989, 16, 1-31.
- [51] A. Mylonas and E. Papaconstantinou, J. Mol. Catal., 1994,92,261-267
- [52] A. Hiskia, A. Mylonas and E. Papaconstantinou, Chem. Soc. Rev., 2001, 30, 62-69.
- [53] Karabelas, A.J., Yiantsios, S.G., Metaxiotou, Z., Andritsos, N., Akiskalos, A., Vlachopoulos, G. & Stavroulias, S., "Water and materials recovery from fertilizer Industry acidic effluents by membrane processes", Desalination, Vol.138, pp93-102, 2001.
- [54] Yiantsios, S. G. and Karabelas, A.J., "An Experimental Study of Humic Acid and Powdered Activated Carbon Deposition on UF Membranes, and their Removal by Backwashing", Desalination, Vol.140, pp 195-209 (2001)
- [55] Yiantsios, S.G. and Karabelas, A.J., "An assessment of the Silt Density Index based on RO membrane colloidal fouling experiments with iron oxide particles", Desalination, Vol. 151/3, pp 229-238,2003
- [56] Tchobanoglous G., Darby J., Bourgeois K., McArdle J., Genest P., Tylla M., 'Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater', Desalination, Vol.119, pp 315-322, 1999
- [57] Durham, B., Bourdigot, M. M., and Pankratz, T., "Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors", Desalination, Vol 138, 83-90,2001