



Τ.Ε.Ι ΜΕΣΟΛΟΓΓΙΟΥ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΙΕΥΤΙΚΗΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας κατιονικών χημικών  
υδροπηκτωμάτων ως προς αρνητικά φορτισμένους οργανικούς ρύπους**

Εισηγητής:

Δρ. Βλασούλα Μπεκιάρη

Καθηγήτρια Εφαρμογών

Σπουδαστής:

Γκαρπούσης Κωνσταντίνος

ΑΜ: 10340

**ΜΕΣΟΛΟΓΓΙ 2012**

## Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ .....	4
1.1 Εισαγωγή .....	4
1.2 Χρώματα .....	5
1.3 Χημική δομή χρωστικών ουσιών.....	7
1.3.1 Απόβλητα υφαντουργικής βιομηχανίας και βαφείων.....	7
1.3.2 Κατηγορίες χρωστικών ουσιών-Αζωχρώματα.....	8
1.3.3 Βιομηχανικά απόβλητα αζωχρωμάτων και επιπτώσεις .....	11
1.3.4 Συμβατικοί μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών .....	12
1.4 Βιβλιογραφία.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ $TiO_2$ .....	15
2.1 Εισαγωγή στην ηλιακή ακτινοβολία και φωτοχημεία .....	15
2.2 Διοξείδιο του Τιτανίου ( $TiO_2$ ). Ένας “καλός” φωτοκαταλύτης.....	16
2.2.1 Παρουσίαση του $TiO_2$ .....	16
2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.....	20
2.3.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων.....	20
2.3.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη.....	21
2.3.3 pH του διαλύματος.....	22
2.3.4 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.....	23
2.4 Βιβλιογραφία.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	28
3.1 Προσρόφηση .....	28
3.2 Συνήθη προσροφητικά υλικά.....	29
3.2.1 Ενεργός Άνθρακας.....	29
3.2.2 Οξείδιο του Πυριτίου( $SiO_2$ ).....	32
3.2.3 Ζεόλιθοι.....	33
3.2.4 Διάτομα .....	34
3.3 Βιβλιογραφία.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΜΕΛΕΤΗ της ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΙΟΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟ ΑΡΝΗΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ .....	37
4.1. Εισαγωγή .....	37
4.2. Πειραματικό μέρος.....	38
4.2.1 Αντιδραστήρια-Υλικά.....	38
4.2.2 Σύνθεση των υδροπηκτωμάτων.....	38

4.2.3 Πειράματα προσρόφησης.....	39
4.2.4 Μέθοδοι.....	39
4.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	40
4.4 Συμπεράσματα.....	43
4.5 Βιβλιογραφία.....	44

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΑΠΟ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

## 1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια οι ραγδαίες κλιματικές αλλαγές του περιβάλλοντος έχουν απασχολήσει όλο τον επιστημονικό κόσμο με αποτέλεσμα μία διεπιστημονική δραστηριότητα να ερευνά τις επιδράσεις της ανθρώπινης δραστηριότητας στο περιβάλλον καθώς και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Είναι γνωστό ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (π.χ. ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες) όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Όσον αφορά τις φυσικές πηγές ρύπανσης η φύση έχει αναπτύξει μηχανισμούς ανακύκλωσης, αναπαραγωγής και αυτοκαθαρισμού. Αντιθέτως, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς πηγές προκαλεί σε πολλές περιπτώσεις μη αναστρέψιμες μεταβολές στο περιβάλλον. Οι κυριότερες κατηγορίες ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι οι εξής :

- (α). Βιομηχανίες. Συμμετέχουν σε μεγάλο ποσοστό στη ρύπανση του περιβάλλοντος με αέρια, υγρά και στερεά απόβλητα και αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ρύπανσης.
- (β). Αστικές δραστηριότητες. Τα αστικά λύματα και τα στερεά απορρίμματα δημιουργούν σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης του περιβάλλοντος.
- (γ). Συγκοινωνίες – Κεντρική θέρμανση. Οι πηγές αυτές προκαλούν μεγάλη ρύπανση στην ατμόσφαιρα των πυκνοκατοικημένων περιοχών.
- (δ). Γεωργικές δραστηριότητες. Τα λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα προκαλούν έντονα προβλήματα ρύπανσης κυρίως στους υδάτινους αποδέκτες.
- (ε). Ατυχήματα. Τα ατυχήματα που συμβαίνουν στις βιομηχανίες, στα πυρηνικά εργοστάσια κ.ά. δημιουργούν πηγές ρύπανσης με απρόβλεπτες συνέπειες.

Όπως ήδη αναφέραμε τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν τη σημαντικότερη ανθρωπογενή πηγή ρύπανσης. Τα υγρά απόβλητα έχουν σα βάση το νερό και η διάθεσή τους, λόγω της επιτάχυνσης του ρυθμού ζωής του ανθρώπου, γίνεται με ρυθμούς μεγαλύτερους από τους ρυθμούς αυτοκαθαρισμού, συνεπώς διαγράφεται σοβαρότατος κίνδυνος μη αντιστρεπτής διαταραχής των ισορροπιών με πιθανά καταστροφικά αποτελέσματα. Τα υγρά

βιομηχανικά απόβλητα μεταφέρουν, κατά κανόνα, σημαντικό ρυπαντικό φορτίο που παρουσιάζει ατέλειωτη ποικιλία τόσο από κλάδο σε κλάδο βιομηχανίας, όσο και μεταξύ παρόμοιων βιομηχανιών, ανάλογα με τις πρώτες ύλες και την παραγωγική διαδικασία που εφαρμόζεται .

Η συνεχής αύξηση των πηγών ρύπανσης και η προοδευτική εξάντληση της φυσικής αφομοιωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος, σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση και την αυξανόμενη αντίδραση τόσο της κοινής γνώμης όσο και των τοπικών ή κρατικών αρχών, οδηγεί στην ανάγκη εφαρμογής από τη βιομηχανία όλο και πιο αποδοτικών μεθόδων καθαρισμού. Παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί στην τεχνολογία της επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων τις τελευταίες δεκαετίες, η λύση του προβλήματος παρουσιάζει πάντα δυσκολίες και απαιτεί τη μελέτη της κάθε μονάδας με βάση τα ειδικά χαρακτηριστικά και τις τυπικές συνθήκες λειτουργίας της. Σε πολύ λίγες περιπτώσεις μπορούν να εφαρμοστούν τυποποιημένες λύσεις, ενώ σε άλλες είναι απαραίτητη η μελέτη σε πειραματική μονάδα πιλοτικής κλίμακας (*pilot plant*).

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο τον προσδιορισμό με φασματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-όρατου ( UV-Vis) της συγκέντρωσης ανιονικών οργανικών ρύπων σε ύδατινα συστήματα πριν και μετά την επεξεργασία τους με κατάλληλα θετικά φορτισμένα χημικά υδροπηκτώματα.

## 1.2 Χρώματα

Ως *χρώματα* ορίζονται οι έγχρωμες οργανικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να βάφουν υλικά (π.χ. υφάνσιμες ύλες) είτε απευθείας είτε με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας. Τα χρώματα χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν ορατό φως (400-700 nm) και συνεπώς εμφανίζονται να είναι έντονα χρωματισμένα.

Η βαφή και το φινίρισμα νημάτων και υφασμάτων συντελούν σημαντικά στη βελτίωση της ποιότητας και της καλύτερης εμφάνισης των προϊόντων της κλωστοϋφαντουργίας και ένδυσης. Η βαφή των νημάτων και υφασμάτων γίνεται με την προσθήκη της απαραίτητης χρωστικής ουσίας η οποία προσδίδει στα προϊόντα και το επιθυμητό χρώμα.

Τα χρώματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με:

- (α) Τη χημική τους σύσταση (καθορίζεται από την χημική ομάδα που περιέχουν) και
- (β) Τον τρόπο εφαρμογής τους στην πρώτη ύλη (ίνα, ύφασμα).

Με βάση τη χημική σύσταση των χρωμάτων αυτά διακρίνονται σε αζωχρώματα, νιτροχρώματα, νιτροδοχρώματα, στιλβενίου, κινολίνης, θείου, ανθρακινόνης, ινδικοειδή κλπ.

**Πίνακας 1.1 Ενδεικτικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων υφαντουργίας**

Πρώτες ύλες	Υγρά απόβλητα (m <sup>3</sup> /τόνο)	BOD Kg/ τόνο	COD Kg/ τόνο	Αιωρ. Στερεά Kg/ τόνο	Λίπη λάδια Kg/ τόνο	pH	Άλλες παράμετροι	
							TDS	ΦΑΙΝ
Μαλλί με πλύσιμο (scouring)	554	314	1440	196	191	2-10	481	0,22
Μαλλί χωρίς πλύσιμο	537	87				2-10	365	
Βαμβάκι	317	155		70		8-11		
Συνθετικά								
Rayon	42	30	52	55		6.5- 12.5	100	
Acetate	75	45	78	40			100	
Nylon	125	45	78	30			100	

### 1.3 Χημική δομή χρωστικών ουσιών

Τα χρώματα είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες απορροφούν στην ορατή περιοχή και έχουν την ικανότητα, όπως ήδη αναφέραμε, να βάφουν υλικά είτε απ' ευθείας είτε με τη βοήθεια χημικών κατεργασιών. Μια έγχρωμη ένωση αποτελείται από τρία υποσυστήματα: μια χρωμοφόρα (*chromophore*) ομάδα και μια *αυξόχρωμη* ομάδα (*auxochrome*), οι οποίες είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με ένα σύστημα συζυγιακών δεσμών (δομές αρωματικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων).

Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι ομάδες – δέκτες ηλεκτρονίων, οι οποίες απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος 250 – 1000 nm. Η χρωμοφόρα ομάδα είναι μια περιοχή στο μόριο όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο διαφορετικών μοριακών τροχιακών βρίσκεται στο φάσμα του ορατού. Το ορατό φως απορροφάται από την χρωμοφόρα ομάδα με αποτέλεσμα τη διέγερση ηλεκτρονίων της χρωμοφόρας ομάδας και τη μετάβαση του μορίου από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση. Οι χρωμοφόρες ομάδες συναντώνται σε απομονωμένους πολλαπλούς δεσμούς, και συστήματα συζυγιακών δεσμών.

Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι σπάνια ικανές να αποδώσουν διαλυτότητα στα χρώματα και να προκαλέσουν την βαφή των ινών. Η ικανότητα των χρωμάτων να προσβάλλουν και να βάφουν τις ίνες, οφείλεται στην παρουσία άλλων ομάδων στο μόριό τους που ονομάζονται *αυξόχρωμες* ομάδες (έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους) και που είναι όξινες ή βασικές, έχουν δηλαδή την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των ινών. Οι *αυξόχρωμες* ομάδες (έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους) μπορούν να είναι είτε δότες είτε δέκτες ηλεκτρονίων. Λόγω αυτής της χημικής τους δομής έχουν την ικανότητα μέσω ισχυρών ετεροπολικών δεσμών να ενώνονται με τα συστατικά των ινών και να σχηματίζουν άλατα. Οι ομάδες αυτές δεν απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος  $\lambda > 200$  nm αλλά έχουν έντονες απορροφήσεις στο άπω υπεριώδες ( $n \rightarrow \sigma^*$  μεταπτώσεις). Οι *αυξόχρωμες* ομάδες παρόλο που δεν έχουν σχέση με το χρώμα της ουσίας επηρεάζουν σημαντικά την ένταση του χρώματος (ως εκ τούτου και η ελληνικής προελεύσεως διεθνής ονομασία τους, *auxo – chrome*).

#### 1.3.1 Απόβλητα υφαντουργικής βιομηχανίας και βαφείων

Οι υφαντουργικές βιομηχανίες και τα βαφεία χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη μαλλί, βαμβάκι ή συνθετικά νήματα και απαιτούν μεγάλες ποσότητες νερού για πλύσιμο, βάψιμο και τύπωμα των υφασμάτων. Το βαμβάκι εκπλένεται με αραιό διάλυμα οξέος για να φύγει το άμυλο που καλύπτει τις ίνες και υφίσταται χημική επεξεργασία λεύκανσης με NaOCl ή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και μερσερισμό με ισχυρό αλκαλικό διάλυμα (NH<sub>4</sub>OH) πριν τη βαφή. Το μαλλί πλένεται αρκετά

με νερό και με διάλυμα αραιού  $H_2SO_4$  ή και με αραιό διάλυμα  $NaOCl$  ή  $H_2O_2$  για λεύκανση. Οι πλαστικές ίνες λευκαίνονται και βράφονται όπως το βαμβάκι. Οι διαδικασίες αυτές είναι σύνθετες και μεταβλητές και επιτυγχάνονται με τη χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας χημικών ενώσεων, οι οποίες τελικά περνούν στα υγρά απόβλητα των μονάδων. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή αποβλήτων μεγάλης χημικής πολυπλοκότητας και ποικιλίας. Η χημική σύσταση αυτών των αποβλήτων αλλάζει επίσης με γρήγορους ρυθμούς ως αποτέλεσμα της αλλαγής των προτιμήσεων των καταναλωτών. Ενδεικτικά χαρακτηριστικά αποβλήτων υφαντουργίας φαίνονται στον Πίνακα 1.1 [1]. Από τον Πίνακα 1.1 γίνεται φανερό ότι τα απόβλητα της υφαντουργικής βιομηχανίας, περιέχουν υψηλές τιμές των κλασικών δεικτών ρύπανσης, όπως βιολογικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και pH. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται από μη σταθερή θερμοκρασία, ισχυρό χρώμα, πιθανή παρουσία βαρέων μετάλλων (π.χ. Cu, Cr, Ni), παρουσία αντιστεκόμενων οργανικών ενώσεων (*recalcitrant organics*), τοξικών ενώσεων (*toxics*), απορρυπαντικών (*surfactants*) κ.ά. [7,9].

Στη συνέχεια, θα επικεντρώσουμε την προσοχή μας σε εκείνο το χαρακτηριστικό του αποβλήτου που αλλάζει συχνά και συνεπώς η επεξεργασία του είναι ιδιαίτερα δύσκολη, το χρώμα. Το χρώμα, το ίδιο ή τα προϊόντα διάσπασής του, αν δεν τύχει κατάλληλης επεξεργασίας, μπορεί να προκαλέσει διαταραχή στο υδάτινο οικολογικό σύστημα που θα δεχθεί τα απόβλητα. Το χρώμα είναι ένα ιδιαίτερα δύσκολο απόβλητο διότι διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος της υφαντουργικής μονάδας με αποτέλεσμα να πρέπει να επιλέγουμε διαφορετική μέθοδο καθαρισμού του χρώματος από το νερό σύμφωνα με τη χημική δομή του χρώματος. Καθίσταται λοιπόν απαραίτητη η χρησιμοποίηση επιπλέον διαδικασιών με περισσότερο επιθετική και εκτεταμένη δράση.

### **1.3.2 Κατηγορίες χρωστικών ουσιών-Αζωχρώματα**

Το πλήθος των χρωστικών ουσιών καθώς και η πολυπλοκότητα των χημικών τους δομών (ποικιλία αρωματικών δακτυλίων) έκανε επιτακτική την ανάγκη ταξινόμησης τους. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία του «Καταλόγου Χρωμάτων» (Color Index), όπου η ταξινόμηση τους γίνεται με βάση τη χημική τους δομή (χημική κατάταξη), τις μεθόδους βαφής και τις περιοχές εφαρμογής (χρωματική κατάταξη). Με βάση λοιπόν τον παραπάνω κατάλογο στην τρίτη έκδοση του, έχουν καταχωρηθεί περίπου 8.000 ονόματα και περισσότερα από 40.000 εμπορικά προϊόντα. Από αυτά πάνω από 2.200 είναι αζωχρώματα.



Τα αζωχρώματα καταλαμβάνουν το 60-70% της παγκόσμιας αγοράς των συνθετικών χρωμάτων. Χρησιμοποιούνται κατά βάση στην υφαντουργεία, βάζουν ακόμα χαρτί και δέρμα ενώ διακρίνονται για την ευκολία της σύνθεσης τους, τη λαμπερότητα τους και τη μεγάλη σταθερότητα τους στο ηλιακό φως. Η γενική χημική δομή των αζωχρωμάτων είναι  $R-N=N-R'$ , όπου R και R' μπορεί να είναι αρωματικά ή αλειφατικά μόρια. Ο αρωματικός ή αλειφατικός χαρακτήρας σε συνδυασμό με τον αζωδεσμό  $N=N$  προκαλεί έντονο απεντοπισμό των π ηλεκτρονίων του μορίου και άρα αύξηση της σταθερότητας του.

Ταυτόχρονα αυτός ο απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού φορτίου και η συζυγία των π δεσμών έχουν ως αποτέλεσμα τον ισχυρό χρωματισμό των αζωχρωμάτων και την απορρόφηση τους στο ορατό [10]. Μερικές αζωενώσεις (π.χ Methyl orange) χρησιμοποιούνται ως δείκτες οξέων – βάσεων λόγω της ιδιότητας τους να δρουν ως ασθενή οξέα και να χρωματίζονται ανάλογα εάν επικρατεί η όξινη δομή τους ή η δομή των αλάτων τους. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωδεσμών που περιέχονται στο μόριο της χρωστικής, τα αζωχρώματα διακρίνονται σε μονο-, δι-, τρι-, τετρα-, κλπ.

Τα αζωχρώματα που ενδέχεται να απελευθερώνουν, με αναγωγική διάσπαση μίας ή περισσότερων αζωμάδων, μία ή περισσότερες από τις αρωματικές αμίνες που αναφέρονται στο Προσάρτημα 8 των Κανονισμών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις, δηλαδή άνω των 30 ppm στα τελικά προϊόντα ή στα χρωματισμένα τους μέρη, απαγορεύεται να χρησιμοποιούνται σε κλωστοϋφαντουργικά και δερμάτινα προϊόντα τα οποία μπορεί να έλθουν σε άμεση και παρατεταμένη επαφή με το δέρμα ή τη στοματική κοιλότητα.

Τέτοια προϊόντα είναι:

- ενδύματα, κλινοσκεπάσματα, πετσέτες, είδη για τα μαλλιά, περούκες, καπέλα, πάνες και άλλα είδη ατομικής υγιεινής, υπνόσακους,
- υποδήματα, γάντια, λουράκια ρολογιών χειρός, τσάντες, πορτοφόλια κάθε είδους, χαρτοφύλακες, καλύμματα καθισμάτων, πορτοφόλια που φοριούνται στο λαιμό,
- υφασμάτινα ή δερμάτινα παιχνίδια και παιχνίδια τα οποία περιλαμβάνουν υφασμάτινα ή δερμάτινα εξαρτήματα,

- νήματα και υφάσματα προοριζόμενα για χρήση από τον τελικό καταναλωτή.

Τα αζωχρώματα που περιλαμβάνονται στον “Κατάλογο αζωχρωμάτων” του Προσαρτήματος 9 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, δεν επιτρέπεται να διατίθενται στην αγορά ή να χρησιμοποιούνται για τη βαφή κλωστοϋφαντουργικών και δερμάτινων προϊόντων ως ουσία ή συστατικό παρασκευασμάτων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,1% κατά βάρος.

Εκτός από τη χρήση τους στη βαφή καταναλωτικών αγαθών, οι χρωστικές ουσίες έχουν ευρεία χρήση στη βιομηχανία τροφίμων γιατί πολλά τρόφιμα κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής τους επεξεργασίας, χάνουν το αρχικό τους χρώμα δημιουργώντας αρνητικές εντυπώσεις στο μελλοντικό αγοραστή για την ποιότητα τους, με πιθανή συνέπεια τη σημαντική μείωση της εμπορευσιμότητας του προϊόντος. Για βελτίωση της εμφάνισης του τροφίμου άρχισαν να χρησιμοποιούνται χρωστικές ουσίες οι οποίες μπορούν να προσδώσουν στο τρόφιμο την επιθυμητή εμφάνιση. Η εμφάνιση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη της χρωστικής ουσίας θα πρέπει να παραμένει σταθερή και να μην αλλοιώνεται στις ιδιαίτερες συνθήκες με τις οποίες το τρόφιμο αποθηκεύεται, επεξεργάζεται, ή μαγειρεύεται.

Οι περισσότερες χρωστικές ουσίες ανήκουν στην κατηγορία των αζωχρωμάτων, και είναι κατά κύριο λόγο αλλεργιογόνες, μπορεί δηλαδή να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις σε άτομα με σχετική προδιάθεση. Τέτοιες ουσίες είναι η E102 (Ταρτραζίνη, δίνει πορτοκαλί χρώμα σε αναψυκτικά, κρέμες, κ.λπ.), η E110 (πορτοκαλοκίτρινο S ή Sunset Yellow FCF συναντάται σε μουςτάρδες, καραμέλες, κ.λπ.), η E122 (Καρμοϊζίνη κόκκινου ή καστανού χρώματος που συναντάται σε ποτά αραιώσης, ζελέδες, καραμέλες, κλπ), η E128 (Κόκκινο 26 δίνει κόκκινο χρώμα σε λουκάνικα), η E129 (Allura Red Ac, δίνει βαθύ κόκκινο χρώμα σε μη αλκοολούχα αρωματικά ποτά και υποκατάστατα κρέατος), η E151 (Λαμπρό Μαύρο BN που χρησιμοποιείται σε καφέ σάλτσες) και η E154 (Καστανό FK που χρησιμοποιείται σε καπνιστά ψάρια).

Φυσικές χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για χρωματισμό τροφίμων και είναι αβλαβείς είναι η E101 (Ριβοφλαβίνη, κίτρινου χρώματος), η E140 (Χλωροφύλλες που προέρχονται από εκχύλιση από τα φύλλα διαφόρων φυτών), η E141 (προέρχεται από τη Χλωροφύλλη διαφόρων φυτών), η E160 (μείγμα Καροτένιων πορτοκαλοκίτρινου χρώματος), η E162 (κόκκινη χρωστική από τα παντζάρια), η E170 (κιμωλία-Ανθρακικό Ασβέστιο) και η E171 (Διοξείδιο του Τιτανίου).

Για πολλές από τις συνθετικές αλλά και τις φυσικές χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται, παρόλο που δεν έχουν αναφερθεί αρνητικές επιπτώσεις για την υγεία του καταναλωτή, εντούτοις οι μελέτες για εξαγωγή ολοκληρωμένων και τελικών συμπερασμάτων συνεχίζονται. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι η χρωστική ουσία E150 (το Καραμελόχρωμα), που χρησιμοποιείται περισσότερο από όλες τις άλλες χρωστικές ουσίες σε ποτά, αναψυκτικά, δημητριακά πρωινού, κ.λπ.

Όλοι εμείς ως καταναλωτές θα πρέπει να είμαστε ιδιαίτερα προσεκτικοί και επιλεκτικοί στην αγορά καταναλωτικών προϊόντων που έχουν τεχνητά χρωματισθεί. Θα πρέπει να αντιμετωπίζουμε με ιδιαίτερο σκεπτικισμό όλα τα προϊόντα που μπορεί να έρθουν σε άμεση επαφή με τον οργανισμό τους (κατάποση, εισπνοή, δερματική επαφή) και κυρίως να έχουν υπόψη τους ότι οργανισμοί όπως αυτοί των μικρών παιδιών είναι ιδιαίτερα ευάλωτοι στην έκθεση σε επικίνδυνες χημικές ουσίες.

### **1.3.3 Βιομηχανικά απόβλητα αζωχρωμάτων και επιπτώσεις**

Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται σε μεγάλο ποσοστό στην υφαντουργική βιομηχανία, διότι προσδίδουν στις ίνες έντονο και λαμπερό χρώμα ενώ συνδυάζουν και μεγάλη φωτοχημική σταθερότητα. Εκτιμάται ότι ένα σημαντικό ποσοστό της παγκόσμιας παραγωγής συνθετικών χρωμάτων (άρα και αζωχρωμάτων) "χάνεται" κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, παραγωγής, και επεξεργασίας τους σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση του περιβάλλοντος συνολικά με περίπου 128 τόνους/ημέρα τέτοιων βιομηχανικών αποβλήτων.

Η διάθεση των χρωστικών με τα υγρά απόβλητα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τους εξής λόγους:

(α) αυξάνει το οργανικό φορτίο των αποβλήτων

(β) υποβαθμίζει αισθητικά τον αποδέκτη καθώς τα χρώματα, από τη φύση τους, είναι ορατά σε υψηλό βαθμό. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και απορρίψεις χρωστικών σε μικρές ποσότητες (κάτω από 1 ppm) μπορούν να προκαλέσουν ασυνήθιστο χρωματισμό των επιφανειακών νερών

(γ) επηρεάζει τη διερχόμενη ακτινοβολία και, επομένως, εμποδίζει τη φωτοσύνθεση σε ένα φυσικό αποδέκτη διαταράσσοντας την τροφική αλυσίδα

(δ) σε υψηλές συγκεντρώσεις οι χρωστικές μπορούν να προκαλέσουν έντονες και/ή μακροχρόνιες επιδράσεις στους εκτιθέμενους υδρόβιους οργανισμούς ακόμη και τοξικότητα στα ψάρια και στους μικροοργανισμούς.

Οι παραπάνω λόγοι επιβάλλουν την μείωση των συγκεντρώσεων των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, πριν αυτά διατεθούν στους υδάτινους αποδέκτες.

Με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές επιπτώσεις που προκύπτουν από την παραγωγή και τις εφαρμογές των χρωστικών, ιδρύθηκε το 1974 ένας διεθνής οργανισμός, ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry). Η ETAD ελέγχει από οικολογική και τοξικολογική πλευρά την παραγωγή των συνθετικών χρωμάτων των βιομηχανιών. Σήμερα η ETAD συνεργάζεται με 41 βιομηχανίες παγκοσμίως, που αποτελούν και μέλη του οργανισμού, σε 15 διαφορετικές χώρες.

#### **1.3.4 Συμβατικοί μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών**

Από τα παραπάνω καθίσταται λοιπόν απαραίτητη η χρήση μεθόδων απομάκρυνσης των χρωστικών από το νερό. Ήδη έχουν αναπτυχθεί, οι επονομαζόμενες συμβατικές μέθοδοι (conventional methods) απομάκρυνσης των χρωστικών ουσιών από το νερό και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

(α) Φυσικοχημικές μέθοδοι και

(β) Βιολογικές μέθοδοι.

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τις εξής τεχνικές:

1. *Καθίζηση*. Φυσική μέθοδος όπου τα λύματα παραμένουν ορισμένο χρόνο στη δεξαμενή κατακάθισης ώστε να καθιζάνουν τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της βαρύτητας.
2. *Κροκίδωση – Συσσωμάτωση*. Χημική μέθοδος που αποβλέπει στην απομάκρυνση στερεών που δύσκολα κατακάθονται.
3. *Εξουδετέρωση*. Χημική μέθοδος που ρυθμίζει το pH των λυμάτων με αποτέλεσμα την καταβύθιση των βαρέων μετάλλων των χρωστικών.
4. *Προσρόφηση σε άνθρακα*. Φυσική μέθοδος όπου διοχετεύονται τα λυμάτα από φίλτρα ενεργού άνθρακα για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων και των προϊόντων διάσπασης.

5. *Χλωρίωση*. Χημική μέθοδος που είναι η πιο γνωστή και διαδεδομένη μέθοδος αποστείρωσης του νερού αλλά ταυτόχρονα παρουσιάζει και οξειδωτική δράση.

Οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν βιοχημικές αντιδράσεις για την απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών. Ο καθαρισμός αυτός γίνεται με αερόβια ή με αναερόβια επεξεργασία. Η επεξεργασία περιλαμβάνει τη βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών και στη συνέχεια την απομάκρυνση των σχηματιζόμενων αιωρημάτων με καθίζηση. Η βιοαποικοδόμηση θα ήταν μια ιδανική μέθοδος αποχρωματισμού των χρωστικών, εάν οι περισσότερες συνθετικές χρωστικές δεν άνηκαν στην κατηγορία των ξενοβιοτικών. Τα φυσικά συστήματα των μικροοργανισμών στα ποτάμια και στις λίμνες δεν περιέχουν φυσικά ένζυμα που να αποικοδομούν τέτοια σύνθετα οργανικά προϊόντα κάτω από αερόβιες συνθήκες.

Σε αναερόβιες συνθήκες, όπως η βιοχημική διάσπαση της λυματολάσπης υπονόμων, μπορούν να αποικοδομηθούν οι χρωστικές αλλά με πολύ μικρή απόδοση. Επίσης στις βιολογικές μεθόδους πρέπει να εξακριβωθεί εάν οι χρωστικές αποικοδομούνται πραγματικά ή βιοσυσσωρεύονται στα ψάρια και στους άλλους οργανισμούς στο νερό.

Στην αναερόβια μέθοδο σημαντικός παράγοντας παρεμπόδισης της βιοαποικοδόμησης των χρωστικών είναι και η τοξικότητα των ενδιαμέσων προϊόντων. Όλες οι κατηγορίες των χρωμάτων (Όξινα, βασικά, διασποράς, απλά, αντιδράσεως και κάδου) κατά την αποικοδόμηση τους, σχηματίζουν τοξικά ενδιάμεσα (αρωματικές αμίνες) τα οποία είναι μεταλλακτικά για τον έμβιο πληθυσμό. Επιπλέον οι βασικές χρωστικές παρεμποδίζουν τη διαδικασία της αερόβιας και αναερόβιας επεξεργασίας. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των παραπάνω μεθόδων συνοψίζονται στον Πίνακα 1.2 που ακολουθεί.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω φαίνεται η ανάγκη μελέτης και εφαρμογής νέων μεθόδων στην επεξεργασία των χρωμάτων που να ελαχιστοποιούν τα μειονεκτήματα και να αυξάνουν την απόδοση αποχρωματισμού και αποικοδόμησης των χρωστικών. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας «χρωματισμένων» λυμάτων γνωστές ως *Εξελιγμένες Μέθοδοι Επεξεργασίας (Advanced Oxidation Processes, AOPs)*.

## 1.4 Βιβλιογραφία

- 1) Α.Δ Τ.Αλμπάνης, "Ρύπανση και τεχνολογία περιβάλλοντος", Β' ΕΚΔΟΣΗ, Ιωάννινα, 1999.
- 2) B.Festy, F.Coviaux, Y.Le Moullec, A.Mouilleseaux, *Thec.Sci.Munic*, **6**(1988)330.
- 3) C.Reimann, P.De Caritat, *Science of the Total Environment*, **337**(2005) 91.
- 4) Γ.Π. Μαρκαντωνάτος, "Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων", Β' Έκδοση, Αθήνα, 1990.
- 5) Μ.Στυλίδη, "Φωτοκαταλυτική διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα "Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004.
- 6) Π.Μπούρας, "Μελέτη Νέων Φωτοενεργών Υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.
- 7) P.C Vandevivere, R.Bianchi and .Verstraete, *J.Chem.Technol.Biotechnol.* **72** (1998) 289.
- 8) Σ.Ι Λιάκου, "Συνδιασμένη χημική και βιολογική επεξεργασία αποβλήτων υφαντουργικής βιομηχανίας", Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1998.
- 9) I.Arslan and I.A. Balcioglu, *Dyes and Pigments* **43** (1999) 95.
- 10) H.Zollinger, "Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of organic Dyes and Pigments", VCH Publishers, New York, 1991.
- 11) J.Griffiths, "Developments in Chemistry and Technology of Organic Dyes", Blackwell Scientific Publications, 1984.
- 12) A.Denizli, E.Piskin, *J.Biochem.And Biophys Methoda*, **49** (2001)391.
- 13) Y.Anjaneyulu, N.Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, *Reviews in Environ.Sci Biotech.* **4** (2005) 245.
- 14) S.Seshardi, P.Bishop, A.M. Agha, *Waste Management* **14** (1994) 127.
- 15) E.Forgas, T. Cserhati, G.Oros, *Environ.Intern.* **30** (2004) 953.
- 16) S.Liakou, U.Zissi, M.Kornaros, G.Lybertos, *Chem.Eng.Comm.* **190** (2003) 645.
- 17) Y.M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, *Dyes and Pigments*, **37**(1998) 335.
- 18) Χρωστικές Ουσίες. Απαγορεύσεις και Περιορισμοί στη Χρήση τους .Δρ. Τασούλα Κυπριανίδου-Λεοντίδου Μέλος του ΣΑΥΚ.
- 19) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:204:0001:0035:EL:PDF>
- 20) <http://www.livepedia.gr/index.php/%CE%91%CE%B6%CF%89%CF%87%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ TiO<sub>2</sub>

### 2.1 Εισαγωγή στην ηλιακή ακτινοβολία και φωτοχημεία

Η ηλιακή ακτινοβολία είναι η πρωταρχική πηγή ενέργειας για τις ενεργειακές ανάγκες και τις ενεργειακές μετατροπές που γίνονται στην επιφάνεια της γης. Η συνολική ηλιακή ενέργεια που απορροφάται από τη γη είναι 1018 Kwh/χρόνο.

Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα της ηλιακής ενέργειας είναι η οικολογική της καθαρότητα αφού προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας χωρίς μόλυνση του περιβάλλοντος. Η ενέργεια που απορροφά η γη από τον ήλιο σε ένα χρόνο είναι δεκαπλάσια από αυτή που προέρχεται από το σύνολο των ορυκτών καυσίμων που διαθέτει ο πλανήτης μας. Από την ηλιακή ενέργεια που φθάνει στη Γη, ένα ποσοστό 7.82% εκπέμπεται στο υπεριώδες, 47.33% στο ορατό και 44.85% στο υπέρυθρο. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας στην επιφάνεια της γης λαμβανομένης υπόψη της απορρόφησης από την ατμόσφαιρα.

Η παραγωγή ενέργειας σήμερα από ηλιακή ακτινοβολία δεν φαίνεται τόσο απραγματοποίητη όσο μερικά χρόνια πριν, χάρις στο ικανοποιητικό επίπεδο της επιστημονικής και τεχνολογικής ανάπτυξης. Οι πιο γνωστές χρήσεις της συνοψίζονται στις παρακάτω γενικές κατηγορίες συστημάτων συλλογής και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας :

- Απ' ευθείας μετατροπή σε θερμότητα όπου το ηλιακό φως χρησιμοποιείται για θέρμανση νερού (π.χ. ηλιακοί θερμοσίφωνες ή και σταθμοί παραγωγής ενέργειας μέσω ισχυρών κατόπτρων) και χώρων (θερμοκήπια).
- Απ' ευθείας μετατροπή σε ηλεκτρισμό με φωτοβολταϊκά κύτταρα για την άμεση μετατροπή του προσπίπτοντος φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτά είναι κύτταρα από άμορφο, κρυσταλλικό ή και πολυκρυσταλλικό πυρίτιο και είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμα για αρκετά χρόνια.
- Έμμεση χρήση της ηλιακής ενέργειας. Η ηλιακή ακτινοβολία ρυθμίζει τη ροή των ανέμων και την παραγωγή βιομάζας. Επομένως η αιολική ενέργεια και η παραγωγή καυσίμων από βιομάζα είναι έμμεση απόρροια της ηλιακής ενέργειας.

Η χρήση όμως της ηλιακής ενέργειας έχει όχι μόνο ενεργειακές αλλά και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ιδιαίτερα στην ετερογενή φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων, ο ρόλος της φωτεινής ακτινοβολίας είναι καθοριστικός. Ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα, το φως, μέσω διαφόρων μηχανισμών, λειτουργεί ως εκκινητής φωτοχημικών αντιδράσεων, που οδηγούν στη φωτοδιάσπαση οργανικών και, σε ορισμένες περιπτώσεις, ανόργανων ρύπων.

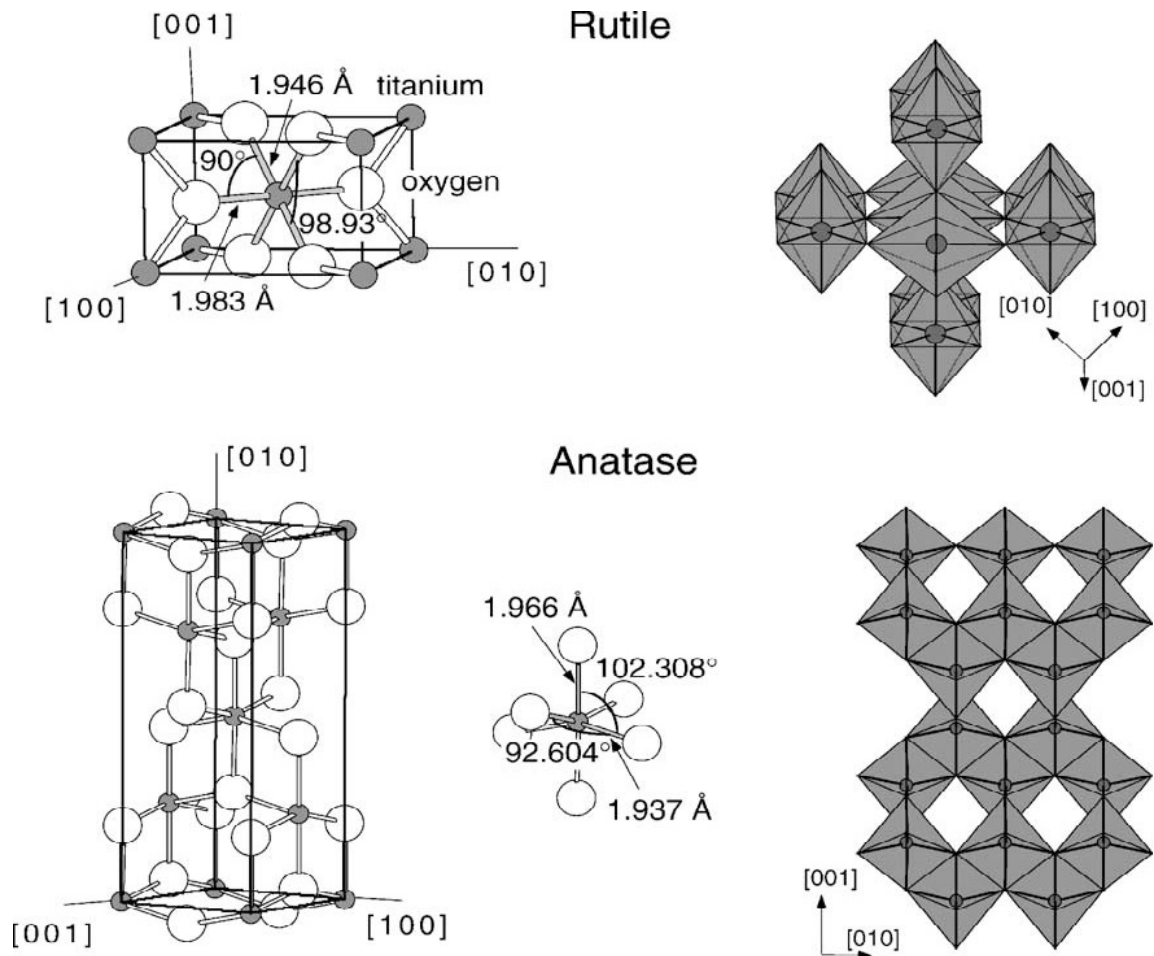
## **2.2 Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>). Ένας “καλός” φωτοκαταλύτης**

Η χρήση του TiO<sub>2</sub> ως φωτοκαταλύτη είναι μια ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη επιλογή, με βάση τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των ημιαγωγών. Η φωτοκαταλυτική του δράση εκτείνεται σε περιβαλλοντικές και ενεργειακές εφαρμογές, είτε πρόκειται για οξείδωση και αποικοδόμηση ρύπων, σε υγρή ή αέρια μορφή, είτε για παραγωγή χρήσιμων αερίων καυσίμων.

### **2.2.1 Παρουσίαση του TiO<sub>2</sub>**

Το TiO<sub>2</sub> είναι ένας n-τύπου ημιαγωγός και αυτό οφείλεται στον αριθμό των κενών θέσεων οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Είναι ένα από τα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης και οι κρυσταλλικές δομές με τις οποίες απαντάται συνήθως είναι το ρουτήλιο (rutile) και ο ανατάσης (anatase) που είναι τετραγωνικής μορφής καθώς και ο μπρουκίτης (brookite), με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Ο μπρουκίτης είναι μια όχι και τόσο συνηθισμένη και σταθερή δομή, σε θερμοκρασία δωματίου. Η πιο σταθερή δομή του TiO<sub>2</sub> είναι το ρουτήλιο, όμως η χρήση της δομής του ανατάσης οδηγεί σε περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες. Οι δομές των δυο περισσότερο συνηθισμένων κρυσταλλικών μορφών, του ρουτηλίου και του ανατάσης, απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1. Οι διαφορές στη δομή των δυο αυτών μορφών οδηγούν σε ουσιαστικές διαφορές στη συμπεριφορά τους κατά τη φωτοκατάλυση.





**Σχήμα 2.1** Οι κρυσταλλικές μορφές του  $\text{TiO}_2$ , ρουτήλιο και ανατάσης. Οι τετραγωνικές μονάδες του ρουτηλίου έχουν διαστάσεις  $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.953 \text{ \AA}$  και της δομής ανατάση  $a=b=3.782 \text{ \AA}$ ,  $c=9.502 \text{ \AA}$ . Και στις δυο δομές, οι δομικές μονάδες είναι ελαφρώς ανεστραμμένα οκτάεδρα. Σε κάθε περίπτωση αναφέρονται τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των ατόμων.

Η δομή του ανατάση είναι η περισσότερο ενεργή και αποδοτική από τις δυο. Αυτό οφείλεται κυρίως σε διαφορές που υπάρχουν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της κάθε δομής, που επηρεάζουν τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα του  $\text{TiO}_2$ . Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η κρυσταλλική δομή, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το πορώδες και η επιφανειακή πυκνότητα των ριζών υδροξυλίου. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζευγών ηλεκτρονίων και οπών κατά τη διέγερση του ημιαγωγού αλλά και την επιφανειακή προσρόφηση και εκρόφηση οργανικών μορίων στον ημιαγωγό. Η μεγάλη δραστηριότητα του ανατάση σε σχέση με αυτή του ρουτηλίου οφείλεται και στο επίπεδο Fermi του ανατάση, που είναι μεγαλύτερο κατά 0.1eV από αυτό του ρουτηλίου.

Το ενεργειακό χάσμα του ρουτηλίου είναι 3.02 eV, ενώ του ανατάση είναι 3.23 eV. Από τις τιμές αυτές, προκύπτουν και τα κατώφλια του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, στα οποία απορροφούν που είναι στα 410nm και 384nm, αντίστοιχα. Τα σχετικά υψηλά ενεργειακά χάσματα που παρατηρούνται και στις δυο μορφές του  $\text{TiO}_2$  αποτελούν σημαντικό μειονέκτημα για τη χρήση τους ως φωτοκαταλύτες, αφού η ακτινοβολία που απαιτείται για να ενεργοποιήσει το  $\text{TiO}_2$  πρέπει να είναι στο Εγγύς υπεριώδες φάσμα της και όχι στο ορατό. Δηλαδή, για την περίπτωση που χρησιμοποιείται η ηλιακή ακτινοβολία σαν φωτεινή πηγή, μόνο ένα μικρό ποσοστό της ενέργειας που φτάνει στη γη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

Σε πολλές φωτοκαταλυτικές διεργασίες χρησιμοποιείται το  $\text{TiO}_2$  σε εμπορικά διαθέσιμη μορφή, τη Degussa P25. Το προϊόν αυτό σχηματίζεται μετά από υδρόλυση του  $\text{TiCl}_4$  με ανάφλεξη και είναι σε μορφή σκόνης. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του, στα οποία οφείλεται η υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 50 και 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , ενώ η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από μίγμα ανατάση/ρουτηλίου σε αναλογία 4/1. Ένα πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τη χρήση του  $\text{TiO}_2$  σε μορφή σκόνης είναι η δυσκολία στην πρακτική εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Η σκόνη διαχωρίζεται δύσκολα από την υγρή φάση και ανακτάται με πολύπλοκες μεθόδους, επιβαρύνοντας οικονομικά και τεχνολογικά τις προσπάθειες που γίνονται για βιομηχανικές εφαρμογές των φωτοκαταλυτικών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, επιδιώκεται η εναπόθεση της τιτάνιας σε στερεά υποστρώματα, με τη μορφή υμενίων, τα οποία μπορούν εύκολα να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

Ενα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα απαιτείται η πλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων για τον ημιαγωγό :

(α) Υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή (καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και του ηλιακού φάσματος,).

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1.1	SiC	3.0
WSe <sub>2</sub>	1.2	TiO <sub>2</sub> (ρουτήλιο)	3.02
GaAs	1.4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1
CdSe	1.7	TiO <sub>2</sub> (ανατάσης)	3.23
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	ZnO	3.2
CdS	2.4	SrTiO <sub>3</sub>	3.4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.7	SnO <sub>2</sub>	3.5
WO <sub>3</sub>	2.8	ZnS	3.7

**Πίνακας 2.2** Ενεργειακά χάσματα ημιαγωγών χρησιμοποιούμενοι ως φωτοκαταλύτες

Πολλοί ημιαγωγοί όπως ZnO, ZrO<sub>2</sub>, CdS, MoS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> και το TiO<sub>2</sub> καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Τα ενεργειακά χάσματα μερικών ημιαγωγών καταγράφονται στο πίνακα 2.2. Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων όπως το CdS και το CdSe έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα να απορροφούν στο ορατό. Παρόλα αυτά η φωτοδιάβρωση και η τοξικότητά τους, που αποτελούν εξίσου σημαντικά κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη, κάνουν τη χρήση αυτών των ημιαγωγών προβληματική. Είναι μάλιστα απαραίτητο σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνει προσθήκη σουλφιδίων ή αλάτων θειώδους οξέος στο διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή ο ημιαγωγός. Τέτοια όμως προσθήκη έχει και το αναμενόμενο σχετικό κόστος ή και τη δημιουργία νέων ρύπων. Επίσης και ο αιματίτης (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) απορροφά στο ορατό (λ<sub>g</sub>=560 nm) αλλά έχει πολύ μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από το TiO<sub>2</sub>

**(β)** Ημιαγωγός με υψηλή φωτοσταθερότητα, αναγεννήσιμος και μη τοξικός. Όπως ήδη αναφέρθηκε ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, σταθερός, μη τοξικός στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (μεταβολή θερμοκρασίας, επαφή με άλλες φάσεις) και να είναι το ίδιο φωτοενεργός όταν επαναχρησιμοποιείται στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μετά από αναγέννηση του. Το  $\text{TiO}_2$  είναι ένας φωτοκαταλύτης που πληρεί τα παραπάνω κριτήρια.

## **2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν το ρυθμό της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης**

Όταν ενεργοποιείται ο φωτοκαταλύτης, πραγματοποιείται η αντίδραση αλλά η ταχύτητά της εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη στο διάλυμα και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, η θερμοκρασία και το pH του διαλύματος. Η εξάρτηση του ρυθμού έχει να κάνει με αυτές τις παραμέτρους.

- Συγκέντρωση των αντιδρώντων
- Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη
- pH του διαλύματος
- Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

### **2.3.1 Συγκέντρωση των αντιδρώντων**

Λόγω της γρήγορης επανασύνδεσης των ηλεκτρονίων και οπών, πρέπει να πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων στη διεπιφάνεια μεταξύ του φωτοκαταλύτη και της περιβάλλουσας συνεχούς φάσης. Η διεργασία αυτή είναι περισσότερο αποδοτική όταν το ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα είναι προσροφημένο στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Από πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει, διαπιστώθηκε ότι αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων προκαλεί αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή της συγκέντρωσης ενώ με περαιτέρω αύξηση της, ο ρυθμός μειώνεται. Η προσρόφηση των συστατικών οδηγεί στην κάλυψη της επιφάνειας του  $\text{TiO}_2$  και σχετίζεται με τη συγκέντρωση του διαλύματος,. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση, τόσο περισσότερη ουσία προσροφάται πάνω στο φωτοκαταλύτη και κατά συνέπεια αυξάνει το ποσοστό κάλυψης. Όταν

όμως η συγκέντρωση αυξηθεί πολύ και ξεπεράσει μια συγκεκριμένη τιμή, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι τα μόρια της προσροφημένης ουσίας εμποδίζουν τα φωτόνια να φθάσουν στον καταλύτη (screening effect). Επίσης, σε μεγάλες συγκεντρώσεις προσροφημένης ουσίας, ο αριθμός των παραγόμενων ριζών υδροξυλίου (OH $\cdot$ ) μειώνεται αφού στις ενεργές θέσεις του TiO $_2$  προσροφώνται μόρια της ουσίας ανταγωνιστικά με τα μόρια του νερού και κατά συνέπεια μειώνεται και η πιθανότητα οξειδωσης της ουσίας.

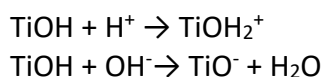
### 2.3.2 Συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη

Είναι λογικό και αναμενόμενο το γεγονός ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει συνεχώς με αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη, λόγω της μεγαλύτερης ενεργής επιφάνειας και των περισσότερων κενών ενεργών κέντρων που υπάρχουν, με αποτέλεσμα την προσρόφηση περισσότερης ουσίας πάνω στο TiO $_2$ . Παρόλα αυτά όμως, οι πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι για μεγαλύτερες από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση του φωτοκαταλύτη, ο ρυθμός της ταχύτητας παραμένει σταθερός ή/και μειώνεται. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στη βιβλιογραφία, που αναφέρονται σε φωτοκαταλύτη σε μορφή σκόνης, διεσπαρμένης μέσα σε διάλυμα, αλλά και ακινητοποιημένου πάνω σε στερεά υποστρώματα. Οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει ότι για αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοκαταλύτη μέχρι την τιμή 0.9 mg/L ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται ενώ για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτή και μέχρι την τιμή 4.0 mg/L, πραγματοποιείται μείωση του ρυθμού. Είναι γνωστό ότι όσο αυξάνει η ποσότητα του φωτοκαταλύτη, αυξάνει και ο αριθμός των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνειά του και κατά συνέπεια, περισσότερη ουσία μπορεί να προσροφηθεί. Όταν όμως η ποσότητα αυτή είναι πολύ μεγάλη, μεταξύ 1.0 και 4.0 mg/L, είναι πιθανό να μειώνεται ο αριθμός των καταλυτικών ενεργών κέντρων, λόγω της αδυναμίας διείσδυσης του φωτός μέσα στο διάλυμα, με αποτέλεσμα το διασκορπισμό του σε αυτό. Η συγκέντρωση αυτή είναι μια ενδεικτική τιμή και μπορεί να ισχύει για πειραματικές μετρήσεις που έχουν γίνει με συγκεκριμένο τρόπο. Η κρίσιμη τιμή, πάνω από την οποία ο ρυθμός αρχίζει να μειώνεται εξαρτάται από το φωτοκαταλυτικό σύστημα που πρόκειται να μελετηθεί, το είδος του φωτοαντιδραστήρα που χρησιμοποιείται καθώς και τη φύση της ακτινοβολίας. Από την άλλη, η μεταβολή της μάζας του φωτοκαταλύτη στην περίπτωση χρήσης ακινητοποιημένου TiO $_2$  σε μορφή υμενίων, πραγματοποιείται με αύξηση του πάχους των υμενίων αυτών, δηλαδή του αριθμού των στρώσεων φωτοκαταλύτη πάνω στη στερεή επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή, στη φωτοκαταλυτική αντίδραση συμμετέχει όλη η μάζα του φωτοκαταλύτη, δηλαδή η εξωτερική επιφάνεια αλλά και η εσωτερική μάζα. Μέχρι έναν αριθμό στρώσεων του φωτοκαταλύτη, η ταχύτητα αντίδρασης αυξάνει λόγω της αύξησης της πιθανότητας απορρόφησης των φωτονίων [99] ενώ σε

περιπτώσεις μεγάλου αριθμού στρώσεων, δηλαδή αύξησης του πάχους του φωτοκαταλύτη, η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του υλικού μειώνεται. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση του αριθμού ενεργών καταλυτικών κέντρων που πραγματοποιείται λόγω της συσσωμάτωσης πάνω στη στερεή επιφάνεια. Και στην περίπτωση του ακινητοποιημένου φωτοκαταλύτη, ο ορισμός του βέλτιστου πάχους εξαρτάται από το είδος του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται και το είδος της ακτινοβολίας, καθώς και τα χαρακτηριστικά της, όπως είναι το βάθος διείσδυσης μέσα στο υλικό.

### 2.3.3 pH του διαλύματος

Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι το pH του διαλύματος. Αυτό συμβαίνει γιατί το pH επηρεάζει τις ενεργειακές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, δηλαδή η μεταβολή του ρυθμού λόγω της αύξησης ή μείωσης του pH του διαλύματος αφορά κυρίως στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Η επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει αμφοτερικά χαρακτηριστικά, ανάλογα με το περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται. Το pH του διαλύματος επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση του  $\text{TiO}_2$ , όπως παρατηρείται και από τις αντιδράσεις:



Και στην περίπτωση αυτή, η επιφανειακή φόρτιση του  $\text{TiO}_2$  επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση των αντιδρώντων, δηλαδή το απαραίτητο στάδιο εκκίνησης κάθε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Το επιφανειακό φορτίο του  $\text{TiO}_2$  μεταβάλλεται σε μια συγκεκριμένη τιμή του pH και αυτή η τιμή καθορίζεται από το ισοηλεκτρικό σημείο του  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται. Η τιμή του ισοηλεκτρικού σημείου ποικίλλει ανάλογα με τον τρόπο και τις συνθήκες παρασκευής των καταλυτών. Έχει αναφερθεί ότι σε σκόνες φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  μεγάλου μεγέθους σωματιδίων, το ισοηλεκτρικό σημείο κυμαίνεται μεταξύ 3.5 και 6.8.

Στην περίπτωση του εμπορικού φωτοκαταλύτη  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) το ισοηλεκτρικό σημείο έχει βρεθεί ότι είναι 6.5. Αυτό σημαίνει ότι όταν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 6.5, η επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  φορτίζεται θετικά, οπότε ευνοείται η προσρόφηση των αρνητικά φορτισμένων μορίων πάνω σ'αυτήν. Ενώ όταν οι τιμές του pH του διαλύματος ξεπερνούν την τιμή 6.5, η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση των θετικά φορτισμένων μορίων, ενώ οι αρνητικά φορτισμένες οντότητες δεν μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Ανάλογα με το φορτίο της ουσίας που πρόκειται να φωτοκαταλυθεί και να προσροφηθεί στην επιφάνεια, η φωτοκαταλυτική αντίδραση ευνοείται

σε όξινο ή βασικό pH του διαλύματος, λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού προσρόφησης. Με τον τρόπο αυτό, αυξάνει και η φωτοκαταλυτική ενεργότητα του  $\text{TiO}_2$ .

Το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει και το σχηματισμό των ριζών υδροξυλίου ( $\text{OH}\cdot$ ) εκτός από τις επιφανειακές ιδιότητες του  $\text{TiO}_2$ . Οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζονται από την αντίδραση των φωτοπαραγόμενων οπών με ιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ). Όπως είναι αναμενόμενο, σε χαμηλές τιμές του pH δεν σχηματίζονται εύκολα οι ρίζες υδροξυλίου. Σε αλκαλικά διαλύματα και επειδή η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου ( $\text{OH}^-$ ) στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  είναι σαφώς μεγαλύτερη, σχηματίζονται πολλές ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

#### **2.3.4 Ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας**

Σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την εξάρτηση του ρυθμού των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, έχει αποδειχτεί ότι για χαμηλές εντάσεις της ακτινοβολίας (έως  $20 \text{ mW/cm}^2$ ) ο ρυθμός εξαρτάται γραμμικά από την ένταση. Σε ενδιάμεσες τιμές της έντασης ( $20\text{-}25 \text{ mW/cm}^2$ ) ο ρυθμός είναι ανάλογος προς την τετραγωνική ρίζα της έντασης του φωτός ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο ρυθμός παραμένει ανεξάρτητος από αυτή. Αυτό οφείλεται στην ανταγωνιστική δράση της πιθανότητας επανασύνδεσης των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών έναντι στο σχηματισμό τους. Για παράδειγμα, σε χαμηλές τιμές έντασης, επικρατεί ο σχηματισμός των ζευγών ηλεκτρονίων – οπών. Σε μεγαλύτερες τιμές έντασης, ο σχηματισμός αυτός ανταγωνίζεται την επανασύνδεση των φορέων φορτίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης.

## 2.4 Βιβλιογραφία

- 1) Stephanie L. Hume et al Acta Biomaterialia 8 (2012) 2193–2202. Alignment of multi-layered muscle cells within three-dimensional hydrogel macrochannels.
- 2) Hila Epstein-Barash, et. al Kohane Acta Biomaterialia 8 (2012) 1703–1709. An in situ cross-linking hybrid hydrogel for controlled release of proteins.
- 3) L. Sorochynska et al Journal of Applied Polymer Science in press. Energy Transfer and Photoactivity of Photozymes Included in Polyacrylate Hydrogels.
- 4) Lily Jeng et al Acta Biomaterialia 8 (2012) 2203–2212 Engineering endostatin-expressing cartilaginous constructs using injectable biopolymer hydrogels.
- 5) Μ.Στυλίδη, *“Φωτοκαταλυτική διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα”* Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004.
- 6) Π.Μπούρας, *“Μελέτη Νέων Φωτοενεργών Υλικών με Περιβαλλοντικές εφαρμογές”* Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2007.
- 7) Ν. Στρατάκη *“ Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγικών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτωηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος.”* Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
- 8) OMER BARIS UZUM, ERDENER KARADAG Wiley Periodicals, Inc. Adv Polym Techn 31: 141–153, 2012 Engineering endostatin-expressing cartilaginous constructs using injectable biopolymer hydrogels.
- 9) Andrea Weeks et al. JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH A | MONTH 2012, in press. Photocrosslinkable hyaluronic acid as an internal wetting agent in model conventional and silicone hydrogel contact lenses.
- 10) Iris Mironi-Harpaz et al. Acta Biomaterialia 8 (2012) 1838–1848. Photopolymerization of cell-encapsulating hydrogels: Crosslinking efficiency versus cytotoxicity.
- 11) Tripti Singh, Reena Singhal Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app in press. Poly(acrylic acid/acrylamide/sodium humate). Superabsorbent Hydrogels for Metal Ion/Dye Adsorption: Effect of Sodium Humate Concentration.
- 12) Zhanqing Liu et al. POLYMER COMPOSITES—2012 in press. Swelling, pH Sensitivity, and Mechanical Properties of Poly(acrylamide-co-sodium methacrylate). Nanocomposite Hydrogels Impregnated With Carboxyl-Functionalized Carbon Nanotubes.
- 13) Ling-Min Zhang et. al. Carbohydrate Polymers 88 (2012) 1445– 1452. Synthesis and characterization of a degradable composite agarose/HA hydrogel.
- 14) R. Das et al. Springer Science+Business Media B.V. 2012 in press. Synthesis and characterization of a novel polymeric hydrogel based on hydroxypropyl methyl cellulose grafted with polyacrylamide.



- 15) Mehrdad Hamidi et al. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 4686–4693 (2012).  
Valproate-Loaded Hydrogel Nanoparticles: Preparation and Characterization.
- 16) Junli Hu et al. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 1730–1738 . Visible light crosslinkable chitosan hydrogels for tissue engineering.
- 17) Rameshwar R. Rao, et al. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 1560–1565. Exogenous mineralization of cell-seeded and unseeded collagen–chitosan hydrogels using modified culture medium.
- 18) Eunhee Cho et al. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2223–2232. Formulation and characterization of poloxamine-based hydrogels as tissue sealants.
- 19) Szu-Hsien Chen et al. *Carbohydrate Polymers* 88 (2012) 1483– 1487. Synthesis and characterization of thermal-responsive chitin-based polyurethane copolymer as a smart material.
- 20) Hai Lin et al. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 2753–2761, 2012. The Water State in Crosslinked Poly(vinyl alcohol)–Collagen Hydrogel and Its Swelling Behavior.
- 21) Rohini Dharela, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, (2012) in press. Synthesis, Characterization, and Swelling Studies of Guar Gum-Based pH, Temperature, and Salt Responsive Hydrogels.
- 22) Andrew Mills *Applied Catalysis B: Environmental* (2012) in press. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films.
- 23) Sadia Ameen, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 136–142. Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/SiO<sub>2</sub> and poly(1-naphthylamine)/TiO<sub>2</sub>: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye.
- 24) *Mohammad Vaez, et al.* *Process Safety and Environmental Protection* 90 ( 2 0 1 2 ) 56–64. Decolorization and degradation of acid dye with immobilized titania nanoparticles.
- 25) S. Afshar et. al. *Scientia Iranica F* (2011) 18 (3), 772–779. Degradation of malachite green oxalate by UV and visible lights irradiation using Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst.
- 26) Vladimira Petrovic et al. *Ceramics International* 38 (2012) 1611–1616. Determination of the photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> coatings on ceramic tiles by monitoring the photodegradation of organic dyes.
- 27) Chih-Chung Mao and Hung-Shan Weng. *Environmental Progress & Sustainable Energy* (Vol.31, No.2). Effect of Heat Treatment on Photocatalytic Activity of Titania Incorporated with Carbon Black for Degradation of Methyl Orange.

- 28) Masood Hamadani et al. *Fibers and Polymers* 2011, Vol.12, No.7, 880-885. Electrospun Titanium Dioxide Nanofibers: Fabrication, Properties and Its Application in Photo-Oxidative Degradation of Methyl Orange (MO).
- 29) P.P. Hankare, et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 333– 339. Enhanced photocatalytic degradation of methyl red and thymol blue using titania–alumina–zinc ferrite nanocomposite.
- 30) Konstantinos C. Christoforidis et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 117– 118 (2012) 310– 316. Iron–sulfur codoped TiO<sub>2</sub> anatase nano-materials: UV and sunlight activity for toluene degradation.
- 31) V. Elias et al. *Catalysis Today* 172 (2011) 58– 65. MCM-41-based materials for the photocatalytic degradation of Acid Orange 7.
- 32) Y.J. Acosta-Silva et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 108– 117. Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15.
- 33) Xiaojun Shen et al. *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 651– 657. Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photocatalytic properties of crystalline titania with controllable phases of anatase and rutile.
- 34) Michal Baudys et al. Notes on heterogeneous photocatalysis in press . Notes on heterogeneous photocatalysis with the model azo dye acid orange 7 on TiO<sub>2</sub>.
- 35) Vinodkumar Etacheri et al. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 3744–3752. Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst.
- 36) SHI Huixian et al. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, Vol. 29, No. 8, Aug. 2011, P. 746. Preparation and photocatalytic activity of La<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue.
- 37) R. Ramakrishnan et al. *Applied Surface Science* 258 (2012) 2515– 2521. Photocatalytic activity of multielement doped TiO<sub>2</sub> in the degradation of congo red.
- 38) Hinda Lachheb et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 226 (2011) 1– 8. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>–SBA-15 under UV and visible light.
- 39) Katsuki Kusakabe et al. *Chemical Engineering Journal* 180 (2012) 245– 249. Photocatalytic behaviors of silica-loaded mesoporous titania.
- 40) Yao-Hsuan Tseng, Chien-Hung Kuo. *Catalysis Today* 174 (2011) 114– 120. Photocatalytic degradation of dye and NO<sub>x</sub> using visible-light-responsive carbon-containing TiO<sub>2</sub>.
- 41) Dangguo Gong et al. *Journal of Solid State Chemistry* 189 (2012) 117–122. Silver decorated titanate/titania nanostructures for efficient solar driven photocatalysis.

42) C. Adan et al. Applied Catalysis B: Environmental 108– 109 (2011) 168– 176. Solar light assisted photodegradation of phenol with hydrogen peroxide over iron-doped titania catalysts: Role of iron leached/readsorbed species.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

### 3.1 Προσρόφηση

Με τον όρο προσρόφηση εννοούμε τη διαδικασία που εμφανίζεται όταν ένα αέριο ή ένα υγρό σε διαλυμένη μορφή συσσωρεύεται στην επιφάνεια ενός στερεού ή ενός υγρού (προσροφητικό), διαμορφώνοντας μια ταινία των μορίων ή των ατόμων (προσροφημένη ουσία). Η συγκεκριμένη διαδικασία είναι διαφορετική από την απορρόφηση κατά την οποία μία ουσία διασκορπίζεται σε ένα υγρό ή ένα στερεό για να δημιουργήσει ένα διάλυμα. Ο όρος προσρόφηση καλύπτει την πρώτη διαδικασία, ενώ εκρόφηση είναι η αντίστροφη διαδικασία .

Η προσρόφηση είναι παρούσα σε πολλά φυσικά, βιολογικά, και χημικά συστήματα, και χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανικές εφαρμογές όπως ο ενεργοποιημένος ξυλάνθρακας, οι συνθετικές ρητίνες, και ο καθαρισμός ύδατος. Προσρόφηση, ιονική ανταλλαγή, και χρωματογραφία είναι διαδικασίες προσρόφησης στις οποίες ορισμένες προσροφημένες ουσίες μεταφέρονται επιλεκτικά από τη ρευστή φάση στην επιφάνεια των αδιάλυτων, άκαμπτων μορίων που συσκευάζονται σε μια στήλη.

Η προσρόφηση εξαρτάται σημαντικά από την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και το είδος των προσροφούμενων μορίων ή ατόμων. Υπάρχουν δύο είδη προσρόφησης: η φυσική προσρόφηση και η χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση οφείλεται σε δυνάμεις van der Waals (διασποράς-άπωσης) και σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις πόλωσης δίπολου. Οι δυνάμεις van der Waals εμφανίζονται σε κάθε περίπτωση που υπάρχει φυσική προσρόφηση ενώ οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις υπάρχουν μόνο στην περίπτωση όπου οι προσροφητές έχουν ιονική δύναμη. Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και της επιφάνειας του προσροφητή και μπορεί να λάβει χώρα με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς: α) ανταλλαγή ιόντων, β) πρωτονίωση στην επιφάνεια των πυριτικών αλάτων, στην επιφάνεια των κολλοειδών με αντίδραση της βασικής ουσίας με τα υδρογονοκατιόντα στη θέση ανταλλαγής, γ) πρωτονίωση της ουσίας μέσα στην υδατική φάση ακολουθώντας προσρόφηση του μορίου μέσω ανταλλαγής ιόντων και δ) όταν το σύστημα έχει νερό ενυδάτωσης, τότε λαμβάνει χώρα αντίδραση μεταξύ της ουσίας και των πρωτονίων που

προέρχονται από τη διάσταση του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια, ή των πρωτονίων του νερού τα οποία έχουν σχηματίσει σύμπλοκα με τα κατιόντα ανταλλαγής.

## **3.2 Συνήθη προσροφητικά υλικά**

### **3.2.1 Ενεργός Άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας προέρχεται από ξυλοκάρβουνο (charcoal), φλοιό καρύδας (coconut carbon) ή από ορυκτό άνθρακα (bituminous coal) και διατίθεται στις εξής μορφές:

κοκκώδη (granular), κυλινδρική (extruded / pellet) και σκόνη (powder) [3-5].

Κύριες εφαρμογές του είναι:

- Απόσμηση και αποχρωματισμός υγρών
- Αποχλωρίωση, κατακράτηση βαρέων μετάλλων και οργανικών υλών του νερού
- Παραγωγή φαρμάκων και χημικών
- Επεξεργασία αερίων
- Επεξεργασία λυμάτων

Οι διάφοροι τύποι ενεργού άνθρακα, εκτός από την προέλευσή τους διακρίνονται με βάση τις ιδιότητες και τις προδιαγραφές τους. Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή των πόρων του και προσδιορίζεται με συγκεκριμένες μεθόδους. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω οι σημαντικότερες:

#### ***ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ (particle size)***

Η σωστή κατανομή της διαμέτρου των πόρων είναι απαραίτητη προκειμένου να διευκολύνει τη διαδικασία προσρόφησης παρέχοντας χώρο και τα απαραίτητα κανάλια μεταφοράς της προσροφώμενης ουσίας.

#### ***ΒΑΘΜΟΣ ΙΩΔΙΝΗΣ (iodine number)***

Αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο απόδοσης του ενεργού άνθρακα. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες μετράται η ποσότητα της προσροφημένης ιωδίνης δίνοντας μια ιδέα για τον αριθμό των μικροπόρων και τη συσχέτιση με την εσωτερική επιφάνεια του υλικού.

### ***METHYLENE BLUE number***

Το Methylene Blue αποτελεί όπως θα δούμε και παρακάτω μία οργανική χρωστική η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα ως πρότυπος ρύπος σε διάφορες μελέτες χαρακτηρισμού και απόδοσης προσροφητικών υλικών. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες μετράται η προσροφούμενη ποσότητα Methylene blue η οποία προσδιορίζει τον αριθμό των μεσο και μακρο πόρων του άνθρακα. Έτσι ορίζεται η ικανότητα κατακράτησης μεγάλων μορίων (χρώματα, χουμικά οξέα, απορρυπαντικά). Ένας μέσος όρος γύρω στα 200mg/g υποδηλώνει καλή ποιότητα άνθρακα.

### ***ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (BET surface)***

Η ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα είναι ανάλογη της εσωτερικής του επιφάνειας η οποία καθορίζεται από την «ενεργοποίηση» (θερμική κατεργασία) του υλικού. Η εσωτερική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα μετράται με τη μέθοδο που ανακάλυψαν οι Brunauer, Emmett & Teller. Εμποτίζοντας τον άνθρακα με υγρό άζωτο (-196°C), δημιουργείται στην επιφάνεια μια στρώση πάχους 1 μορίου αζώτου που καθιστά δυνατή τη μέτρηση της επιφάνειας μετρήσιμη. Σε καλής ποιότητας άνθρακα, η μέση τιμή είναι τα 1000m<sup>2</sup>/gr.

### ***ΥΓΡΑΣΙΑ (moisture content)***

Είναι η ποσότητα νερού που ενυπάρχει στον άνθρακα σε κανονικές συνθήκες. Η φυσιολογική της τιμή κυμαίνεται μεταξύ 1 και 5 %.

### ***DECHLORINATION HALF VALUE***

Έτσι ορίζεται η δυνατότητα κατακράτησης χλωρίου και μετρά το ύψος της στρώσης ενεργού άνθρακα (εκφρασμένο σε cm) που απαιτείται προκειμένου να μειωθεί στο μισό (από 5ppm σε 2,5ppm) η περιεκτικότητα σε Cl<sub>2</sub> ενός διαλύματος, με ροή 36m/h κατά τη διάρκεια μισής ώρας.

Άλλες ιδιότητες που προσδιορίζουν την ποιότητα του άνθρακα είναι: η πυκνότητα, η περιεκτικότητά του σε στάχτη, και η σκληρότητά του. Στα Σχήματα 3.1 και 3.2 που ακολουθούν παρουσιάζεται η μορφή του ενεργού άνθρακα και η δομή του.



**Σχήμα 3.1.** Ενεργός Άνθρακας.



**Σχήμα 3.2.** Δομή ενεργού άνθρακα.

### 3.2.2 Οξείδιο του Πυριτίου(SiO<sub>2</sub>)

Το **οξείδιο του πυριτίου** (SiO<sub>2</sub>) είναι μία ένωση του πυριτίου πολύ διαδεδομένη στη φύση σε κρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Η κοινή θαλάσσια άμμος αποτελείται κυρίως από οξείδιο πυριτίου. Η κρυσταλλική μορφή αναφέρεται σαν "χαλαζίας", ενώ η άμορφη σαν άμμος. Υπάρχει και η παρασκευασμένη τεχνητά μορφή "πηκτή πυριτίου" (silica gel): πρόκειται για οξείδιο πυριτίου σε μικροσπογγώδη μορφή, το οποίο λόγω της δομής του, έχει την ιδιότητα να απορροφά - προσροφά διάφορες ουσίες.

Το **silica gel** είναι μια κοκκώδης ,πορώδης κρυσταλλική μορφή του οξειδίου του πυριτίου(SiO<sub>2</sub>). Παρά το όνομα "gel" (δηλ. "ζελέ"),είναι ένα στερεό, το οποίο παρουσιάζει εξαιτίας της πορώδους μορφής του πολύ υψηλό λόγο επιφάνειας προς μάζα, ο οποίος υπολογίζεται μέχρι και 800m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας προσροφά το νερό εύκολα και έτσι μπορεί να λειτουργεί ως αφυγραντικό με εξαιρετικές ιδιότητες για την προσρόφηση υγρασίας από τον περιβάλλοντα αέρα. Η ύπαρξη του υλικού αυτού και των ιδιοτήτων του είχε καταγραφεί ήδη από τον 17<sup>ο</sup> αιώνα ως επιστημονικό παράδοξο.

Χρησιμοποιήθηκε στον Α΄ Παγκόσμιο πόλεμο για την προσρόφηση δηλητηριωδών αερίων και ατμών στις μάσκες χημικού πολέμου. Η συνθετική του παρασκευή κατοχυρώθηκε από τον καθηγητή **Walter A. Patrick** στο Πανεπιστήμιο John Hopkins στη Βαλτιμόρη του Maryland το 1919.

Το **silica gel** παράγεται σήμερα πρακτικά μόνο συνθετικά κυρίως σε μορφή μικροσφαιριδίων με γενικά ακανόνιστη εξωτερική επιφάνεια. Στην καθημερινή πράξη silica gel χρησιμοποιείται ως απορροφητής της υγρασίας και για αυτό το σκοπό τοποθετείται στο εσωτερικό της συσκευασίας προϊόντων ή εξαρτημάτων ευπαθών σε υγρασία, σε ικανές ποσότητες μέσα σε διαπερατούς από τον αέρα πλαστικούς φακέλους.

Το **silicagel** χρησιμοποιείται επίσης για να ξηράνει τον αέρα στα βιομηχανικά συστήματα συμπιεσμένου αέρα. Ο αέρας από την έξοδο των συμπιεστών διατρέχει μια πλάκα καλυμμένη με silica gel το οποίο προσροφά την υγρασία από τον αέρα, αποτρέποντας ζημιές στα όργανα που χρησιμοποιούν τον συμπιεσμένο αέρα λόγω της συμπύκνωσης ή της υγρασίας. Επίσης χρησιμοποιείται αρκετές φορές για τον έλεγχο της σχετικής υγρασίας στον εσωτερικό χώρο ενός μουσείου ή μιας βιβλιοθήκης. Αφού έχει απορροφήσει υγρασία, μπορεί να αναγεννηθεί με θέρμανση στους 150<sup>ο</sup>C για τουλάχιστον 3 ώρες. Το silica gel ως υλικό δεν είναι τοξικό, ούτε εύφλεκτο και γενικά είναι χημικά αδρανές.



Παρόλα αυτά ,συνηθίζεται να εμποτίζεται με άλλες τοξικές χημικές προσμίξεις οποίες λειτουργούν ως δείκτης ποσοστού προσρόφησης υγρασίας. Ένας τέτοιος δείκτης σε ποσοστό 2% κ.μ. είναι το χλωριούχο κοβάλτιο. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων μελετάται η χρήση του και στην προσρόφηση ρύπων από υδάτινα συστήματα. Στο Σχήμα 3.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μορφή του silica gel.

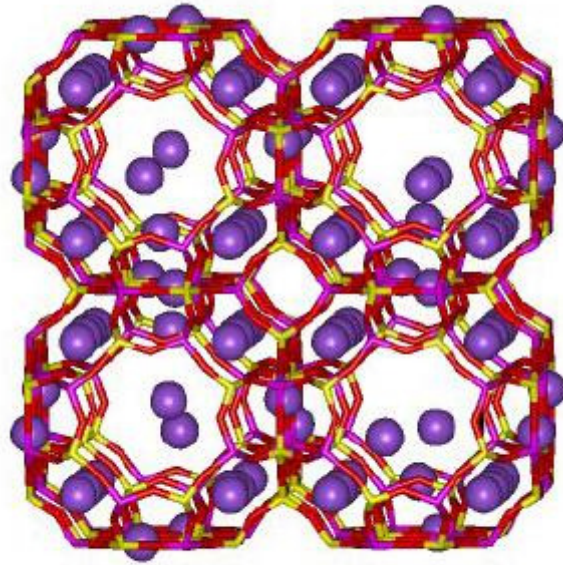


**Σχήμα 3.3.** Silica gel.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν εφαρμογές του υλικού αυτού στην απορρόπηση υδάτινων συστημάτων.

### **3.2.3 Ζεόλιθοι**

Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά μικροπορώδη υλικά αποτελούμενα κυρίως από πυρίτιο και αργίλιο και χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα στη βιομηχανία σε συστήματα καθαρισμού του νερού αλλά και σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες [9,10]. Η μεγαλύτερη χρήση τους βρίσκεται στην παραγωγή απορρυπαντικών αλλά χρησιμοποιούνται επίσης στην ιατρική και τη γεωργία. Η πορώδης δομή των ζεολίθων μπορεί να προσροφήσει μία μεγάλη ποικιλία από κατιόντα όπως  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  και άλλα. Ιδιαίτερη αναφορά αξίζει και στη χρήση τους στα ενυδρεία ως προσροφητικά υλικά για την αμμωνία, τα νιτρικά και τα νιτρώδη. Στο Σχήμα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται η δομή ενός ζεολίθου.



Πηγή (Καψάλη, 2005)



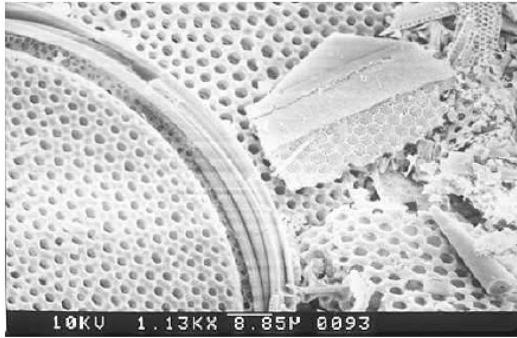
Κρυσταλλική δομή 2 SEM image, Yucca Mountain, Nevada Barbara Carlos, (LANL)

3

**Σχήμα 3.4.** Δομή ζεολίθου

### 3.2.4 Διάτομα

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων στη βιβλιογραφία εμφανίζεται συχνά η χρήση διατόμων σε μελέτες καθαρισμού υδάτινων συστημάτων από ρύπους [11, 12]. Στο Σχήμα 3.5 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα τέτοιο υλικό.



**Σχήμα 3.5.** Διάτομα ως προσροφητικό υλικό.

### 3.3 Βιβλιογραφία

- 1)Πασχαλίδης Ι., 'Βαθμονόμηση Δοχείων Με προσροφητικά Υλικά Για την Μέτρηση Συγκεντρώσεων Ραδόνιου Στην Ατμόσφαιρα Σε Διάφορα Επίπεδα Σχετικής Υγρασίας', Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2008.
- 2)Παπαγεωργίου Σ., ' Μελέτη της τύχης της ζιζανιοκτόνου ουσίας Πεντιμεθαλίνης (Pendimethalin) σε εδαφικούς και υδατικούς αποδέκτες'. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών, 2006.
- 3)M. J. Ruhl, Chemical Engineering Progress, 89 (1993) 37.
- 4)G. Newcombe, M Drikas and R. Hayes, Water Research, 31 (1997) 1065.
- 5)A.R. Khan, T.A. Al-Bahri and A. Al-Haddad, Water Research, 31 (1997) 2102.
- 6)D. E. Hirsch, R. L. Hopkins, H. J. Coleman, F. O. Cotton, C. J. Thompson, Analytical Chemistry, 44 (1972) 915.
- 7)O. Leal, C. Bolivar, C. Ovalles, J.J. Garcia and Y. Espidel, Inorganica Chimica Acta, 240 (1995) 183.
- 8)A.G.S. Prado and C. Airoidi, Analytica Chimica Acta, 432 (2001) 201.
- 9)C. F. Zhou and J. H. Zhu, Chemosphere, 58 (2005) 109.
- 10) X. Liu and J. K. Thomas, Chem. Mater., 6 (1994) 2303.
- 11) A. Gélabert, O.S. Pokrovsky, C. Reguant, J. Schott and A. Boudou, Journal of Geochemical Exploration, 88 (2006) 110.
- 12) Melchor Gonzalez-Davila, J. Magdalena Santana-Casiano and Luis M. Laglera, Marine Chemistry, 70 (2000) 161.
- 13) Πτυχιακή εργασία Γεωργίας Μανιά και Ελένης Κυπίρτογλου «Ελεγχόμενο απο το pH υδροπυκτώματα ως πιθανά μαλακά υλικά για τον καθαρισμό του νερού απο ιοντικές τοξικές ουσίες.

#### Ηλεκτρονικές Σελίδες.

- 1) [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΜΕΛΕΤΗ της ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΙΟΝΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΥΔΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟ ΑΡΝΗΤΙΚΑ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ**

### **4.1. Εισαγωγή**

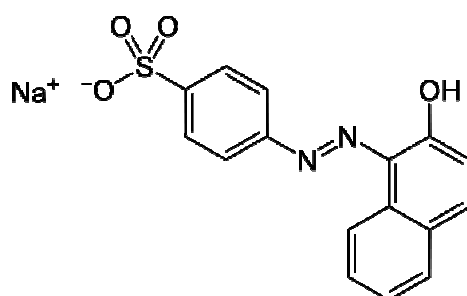
Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων η μελέτη διαφόρων προσροφητικών υλικών σε διεργασίες καθαρισμού υδατικών συστημάτων από οργανικές χρωστικές ενώσεις αποτελεί ένα σημαντικό πεδίο διεπιστημονικής έρευνας. Εκτός από τα κλασσικά χρησιμοποιούμενα υλικά που παρουσιάσθηκαν στην προηγούμενη ενότητα διάφοροι τύποι άλλων υλικών έχουν αναπτυχθεί, όπως για παράδειγμα σύνθετα οργανικά/ανόργανα υλικά και υδροπηκτώματα. Τα υδροπηκτώματα είναι υδρόφιλα τρισδιάστατα πολυμερικά δίκτυα αδιάλυτα στο νερό αλλά ικανά να προσροφούν νερό και να διογκώνονται, αυξάνοντας το αρχικό τους μέγεθος κατά αρκετές φορές. Τα υλικά αυτά εξετάζονται ερευνητικά ως προς τη δυνατότητα να βρουν εφαρμογή σε διαδικασίες καθαρισμού υδάτινων συστημάτων καθώς μπορούν να προσροφούν αποτελεσματικά μία μεγάλη ποικιλία ρύπων, ανάλογα με τη φύση των μονομερών στοιχείων που τα δομούν. Για παράδειγμα, υδροπηκτώματα που προκύπτουν από το μονομερές χλωριούχο μεθακρυλαμιδοτρυμιεθυλοπροπυλαμμώνιο (ΜΑΡΤΑC) είναι ισχυρά κατιονικά με αποτέλεσμα να μπορούν να έλκουν εκλεκτικά από το υδατικό διάλυμα αρνητικά φορτισμένες οργανικές χρωστικές.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού για να διερευνηθεί η προσρόφηση της αρνητικά φορτισμένης χρωστικής Acid Orange-7 από υδροπηκτώματα βασισμένα στο χλωριούχο μεθακρυλαμιδοτρυμιεθυλοπροπυλαμμώνιο (ΜΑΡΤΑC). Στην περίπτωση των υδροπηκτωμάτων αυτών ο συνδυασμός των ηλεκτροστατικών έλξεων με τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως η κινητήρια δύναμη για την περίπτωση προσρόφησης των αρνητικά φορτισμένων οργανικών χρωστικών. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων της χρωστικής Acid Orange-7 πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού (UV-vis absorption spectrophotometry).

## 4.2. Πειραματικό μέρος

### 4.2.1 Αντιδραστήρια-Υλικά

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υδροπηκτωμάτων είναι τα χλωριούχο μεθακρυλαμιδοτριμεθυλοπροπυλαμμώνιο (ΜΑΡΤΑC), Ν,Ν,Ν,Ν-τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη και μεθυλενο-δισακρυλαμίδιο προερχόμενα από την Aldrich, καθώς και το υπερθειικό αμμώνιο από τη Serva. Η αρνητικά φορτισμένη χρωστική που μελετήθηκε είναι: Acid Orange 7 (ΑΟ7) και προέρχεται από την Aldrich. Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθησαν χωρίς άλλη επεξεργασία. Η χημική δομή της χρωστικής παρουσιάζεται στο Σχήμα 1 που ακολουθεί.

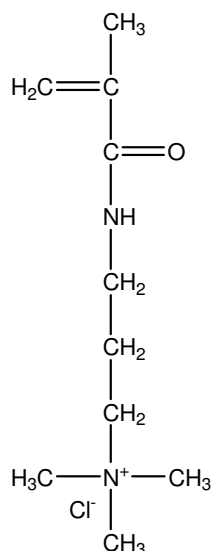


**Acid Orange-7**

**Σχήμα 4.1.** Χημική δομή της αρνητικά φορτισμένης οργανικής χρωστικής που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία.

### 4.2.2 Σύνθεση των υδροπηκτωμάτων

Η σύνθεση του χημικού υδροπηκτωμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: 0.05 mol μονομερούς και 0.002 mol μεθυλενο-δισακρυλαμίδιου (4mol% σε σχέση με την ολική συγκέντρωση του μονομερούς) (4% διασυνδετής) διαλύθηκαν σε 40 mL νερό υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την αποξυγόνωση του διαλύματος προστέθηκαν 0.1g υπερθειικό αμμώνιο και 0.1g Ν,Ν,Ν,Ν-τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη. Ο σχηματισμός του πηκτώματος ήταν σχεδόν άμεσος. Μετά από 24 h, για πλήρη ολοκλήρωση της αντίδρασης, το υδροπήκτωμα εμβαπτίσθηκε σε καθαρό νερό για μία εβδομάδα. Το νερό άλλαζε καθημερινά. Τέλος, τα διογκωμένα πηκτώματα κόπηκαν σε κομμάτια και ξηράνθηκαν με λυοφιλίωση. Στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται η χημική δομή του μονομερούς που δομεί το υδροπήκτωμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.



PMAPTAC

Ισχυρό πολυκατιόν

**Σχήμα 4.2.** Χημική δομή των μονομερούς που δομεί το υδροπηκτώματα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

#### 4.2.3 Πειράματα προσρόφησης

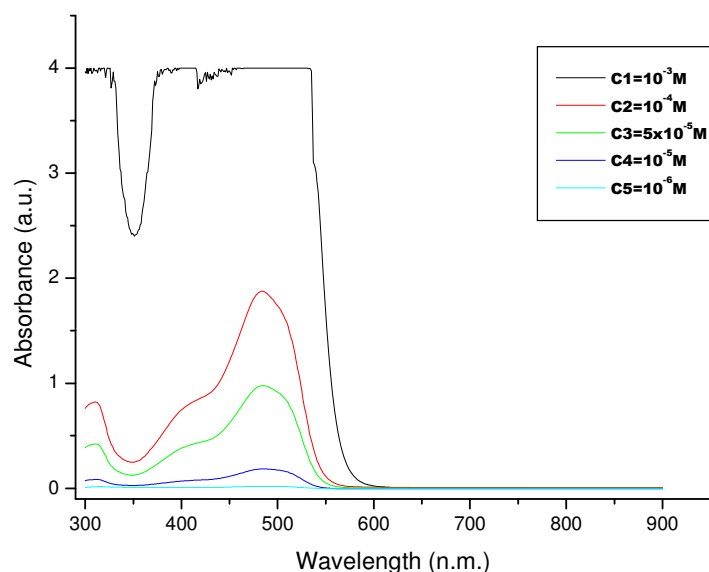
Η προσρόφηση της οργανικής χρωστικής μελετήθηκε με την ακόλουθη διαδικασία: ~0.1 g ξηρού υδροπηκτώματος τοποθετήθηκαν σε 25 mL υδατικού διαλύματος οργανικού ή ανόργανου ιόντος γνωστής συγκέντρωσης και αφέθηκαν να προσροφήσουν για 24 h. Μετά το πήκτωμα αφαιρέθηκε από το διάλυμα και η εναπομείνασα ποσότητα της χρωστικής προσδιορίστηκε με φασματοφωτομετρία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για πέντε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικής. Η περιοχή συγκεντρώσεων ήταν από 1 μM έως 1 mM. Το pH ήταν το φυσικό pH του διαλύματος.

#### 4.2.4 Μέθοδοι

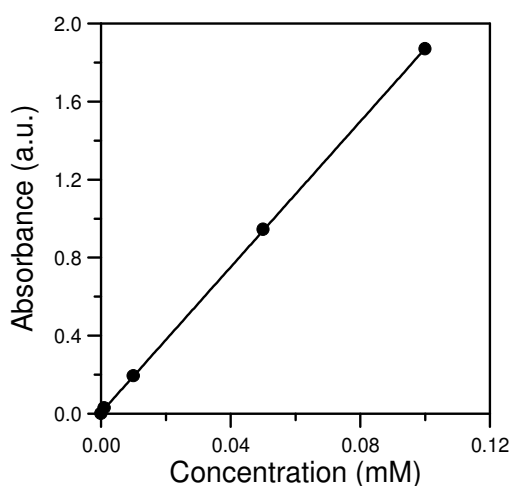
Οι μετρήσεις απορρόφησης υπεριώδους-ορατού πραγματοποιήθηκαν με ένα φασματοφωτόμετρο Shimadzu. Οι ισόθερμες Langmuir προέκυψαν διατηρώντας σταθερή την ποσότητα του προσροφητικού υλικού και μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του ιόντος. Η συγκέντρωση προέκυπτε από τις καμπύλες βαθμονόμησης της απορρόφησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση που κατασκευάστηκαν για κάθε μία από τις μελετούμενες ουσίες.

### 4.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Η χρωστική που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε με κύριο κριτήριο την σημαντική απορρόφηση φωτός που παρουσιάζει στην περιοχή υπεριώδους-ορατού. Τα φάσματα απορρόφησης της χρωστικής για τις υπό μελέτη συγκεντώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.3 που ακολουθεί. Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση για τις ίδιες έγχρωμη ένωση.



**Σχήμα 4.3.** Φάσματα απορρόφησης υδατικών διαλυμάτων Acid Orange-7 στην υπό μελέτη περιοχή συγκεντρώσεων



**Σχήμα 4.4.** Καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση για τη χρωστική Acid Orange -7 Cu<sup>2+</sup> στα 496 nm.



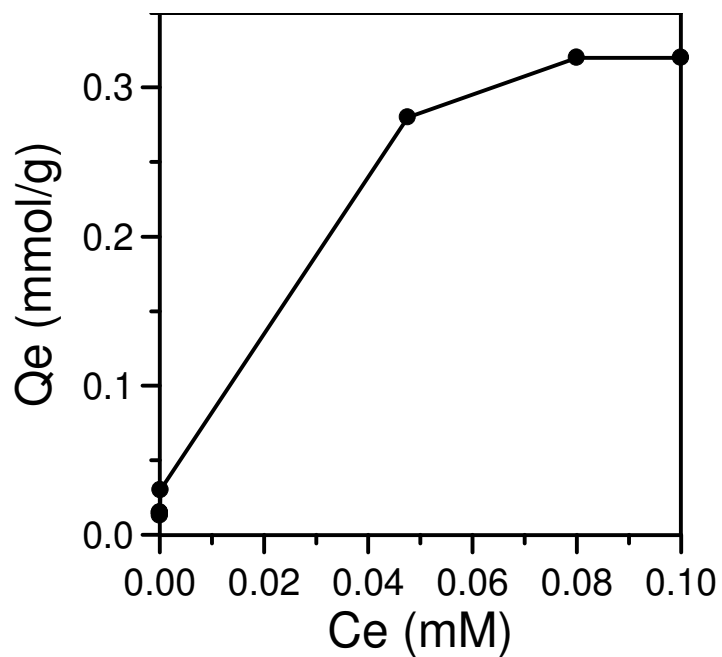
Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η ισόθερμος Langmuir για την προσρόφηση της χρωστικής Acid Orange-7 από το υδροπύκτωμα PMAPTAC, η οποία προκύπτει εάν παραστήσουμε γραφικά την ποσότητα  $Q_e$  σε συνάρτηση με την ποσότητα  $C_e$ . Η ποσότητα  $Q_e$  εκφράζει το ποσό της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, ενώ το  $C_e$  αντιπροσωπεύει την εναπομείνασα συγκέντρωση στο διάλυμα της κάθε φορά μελετούμενης έγχρωμης ουσίας. Το  $Q_e$  υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m}$$

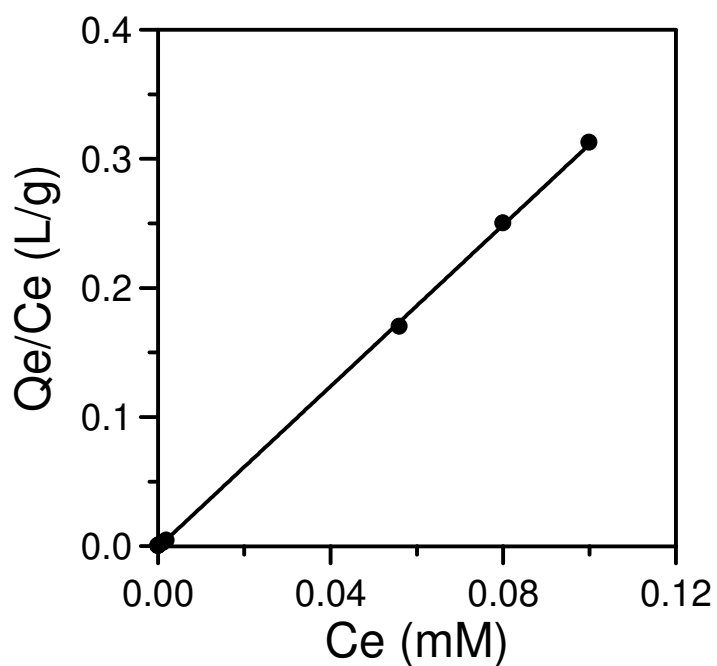
όπου  $C_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση (mmol/L) της μελετούμενης ουσίας,  $V$  (L) ο όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση και  $m$  (g) είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού. Στο Σχήμα 4.6 παριστάνεται γραφικά ο λόγος  $C_e/Q_e$  σε συνάρτηση με το  $C_e$ . Στην περίπτωση της ισόθερμης Langmuir τα μεγέθη αυτά συνδέονται μεταξύ τους από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \left( \frac{\alpha_L}{K_L} \right) C_e \quad (4.4)$$

όπου  $K_L$  είναι η σταθερά προσρόφησης εκφρασμένη σε L/g και  $\alpha_L$  είναι η σταθερά Langmuir. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι τα ιόντα  $Cu^{2+}$  προσροφώνται ισχυρά από το συγκεκριμένο υλικό σε ποσοστό προσρόφησης που φτάνει σχεδόν το 100% στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν. Οι τιμές των παραμέτρων προσρόφησης υπολογίστηκαν σε  $Q_{e,max}=0.38$  mmol/g και  $K_L=541.3$  L/g, τιμές συγκρίσιμες με προηγούμενα δημοσιευμένα αποτελέσματα για ισχυρή προσρόφηση.



**Σχήμα 4.5.** Γραφική απεικόνιση της ποσότητας  $Q_e$  της προσροφημένης χρωστικής Acid Orange -7 σε συνάρτηση με την εναπομείνασα συγκέντρωση  $C_e$  της χρωστικής στο διάλυμα.



**Σχήμα 4.5.** Γραφική της σταθεράς  $K_L$  σε συνάρτηση με την εναπομείνασα συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα.

#### **4.4 Συμπεράσματα**

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα χρήσης του ισχυρά κατιονικού υδροπηκτώματος PMAPTAC ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση της αρνητικά φορτισμένης χρωστικής Acid Orange-7 από υδάτινα συστήματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το συγκεκριμένο ανιονικό υδροπήκτωμα εμφανίζει ισχυρή προσροφητική ικανότητα για τις αρνητικά φορτισμένες χρωστικές που φτάνει κοντά στο 95% για την υψηλότερη μελετηθείσα συγκέντρωση της χρωστικής.

## 4.5 Βιβλιογραφία

1. A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, *Chem Mater.* 17 (2005) 212.
2. V. Bekiari, P. Lianos, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4142.
3. C-C. Chu, N. Ueno, T. Imae, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2669.
4. M. Arkas, D. Tsiourvas, C. Paleos, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2844.
5. M. Arkas, D. Tsiourvas, C. Paleos, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3439
6. P. Kofinas, D.R. Koussis, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 423.
7. V. Bekiari, M. Sotiropoulou, G. Bokias, P. Lianos, *Colloids Surf. A*, 312 (2008) 214.
8. S. Cavus, G. Gurdag, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2652.
9. S. Ray, A.K. Das, A. Banerjee, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1633.
10. H. Chen, A. Wang, *J. Haz. Mater.* 165 (2009) 223.
11. H. P. Gregor, L.B. Luttinger and E. Loeb, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 34.
12. Y. Ikeda, M. Beer, M. Schmidt and K. Huber, *Macromolecules* 31 (1998) 728.
13. G.A. Mun, Z.S. Nurkeeva, V. V. Khutoryanskiy, G.S. Sarybayeva and A.V. Dubolazov, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1687.
14. H. Yokoi, S. Kawata and M. Iwaizumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3361
15. S. Duran, D. Solpan, O. Guven, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 151 (1999) 196.
16. Y. Xun, Z. Shu-Ping, X. Wei, C. Hong-You, D. Xiao-Dong, L. Xin-Mei, Y. Zi-Feng, *J. Colloid Interf. Sci.* 310 (2007) 83.
17. E.N. Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, *Chem. Eng. J.* 124 (2006) 103.
18. Z. Iatridi, G. Bokias and J.K. Kallitsis, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 769.
19. V. Bekiari, M. Sotiropoulou, G. Bokias and P. Lianos, *Colloids and Surfaces A* 312 (2008) 214.
20. V. Bekiari and P. Lianos, *Global Nest Journal*, 3 (2010) 262.